

ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ Dy–Ga–Ge (0–33,3 ат. % Dy, 600 °C)

Деленко Т. О., Токайчук Я. О., Гладішевський Р. Є.

Кафедра неорганічної хімії

Львівського національного університету імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

tarasdelenko@gmail.com

Для встановлення фазових рівноваг і визначення кристалічної структури сполук у системі Dy–Ga–Ge в області 0–33,3 ат.% Dy ми виготовили 62 дво- та трикомпонентні сплави електродуговим сплавлянням металів високої чистоти в атмосфері аргону. Гомогенізуючий відпал зразків здійснили у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 600 °C впродовж 1 місяця. Фазовий аналіз зразків провели за рентгенівськими порошковими дифрактограмами, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$). Кристалічну структуру тернарних сполук визначили рентгенівським дифракційним методом порошку за дифрактограмами, отриманими на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Уточнення параметрів профілю рентгенограми та параметрів кристалічної структури ідентифікованих фаз здійснили методом Рітвельда з використанням пакету програм FullProf Suite.

У системі Dy–Ga–Ge при 600°C на ізоконцентраті 22 ат.% Dy існує тернарна сполука змінного складу $Dy_2(Ga_{0,32-0,13}Ge_{0,68-0,87})_7$. Її кристалічну структуру визначено методом порошку для складу $Dy_2(Ga_{0,26}Ge_{0,74})_7$: структурний тип (СТ) $Sm_2(Ga_{0,26}Ge_{0,74})_7$, символ Пірсона (СП) $oS80-8$, просторова група (ПГ) $Cmce$, $a = 8,3284(6)$, $b = 8,0320(6)$, $c = 20,9167(15)$ Å. Структура сполуки належить до гомологічної серії структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів AlB_2 (шари тригональних призм), $BaAl_4$ (шари тетрагональних антипризм) і α -Po (шари кубів).

Заміщення атомів Ga на атоми Ge у бінарній сполуці $DyGa_3$ (СТ $Ta(Rh_{0,33}Pd_{0,67})_3$, СП $hP40$, ПГ $P6_3/mmc$) при 600 °C приводить до утворення сполуки змінного складу $Dy(Ga_{0,97-0,84}Ge_{0,03-0,16})_3$ з відмінною структурою (СТ Mg_3In , СП $hR48$, ПГ $R-3m$, $a = 6,1707(3)-6,22374(10)$, $c = 27,7297(15)-28,1185(5)$ Å). Подальше збільшення вмісту Ge приводить до утворення ще однієї тернарної сполуки на ізоконцентраті 25 ат.% Dy – $Dy(Ga_{0,77-0,73}Ge_{0,23-0,27})_3$ (СТ $PuAl_3$, СП $hP24$, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 6,0970(3)-6,1091(6)$, $c = 14,3153(8)-14,3528(14)$ Å). Структурні типи $Ta(Rh_{0,33}Pd_{0,67})_3$, Mg_3In і $PuAl_3$ є представниками найщільніших упаковок атомів і відрізняються кількістю і способом укладки щільноупакованих шарів атомів. Збільшення вмісту Ge у сполуках системи Dy–Ga–Ge на ізоконцентраті 25 ат.% Dy приводить до реалізації щільноупакованих структур з меншим ступенем гексагональності.

Заміщення атомів Ga на атоми Ge у бінарній сполуці $DyGa_2$ (СТ AlB_2 , СП $hP3$, ПГ $P6/mmm$) приводить до утворення твердого розчину заміщення $Dy(Ga_{1-0,78}Ge_{0-0,22})_2$ вздовж ізоконцентрати 33,3 ат.% Dy. Встановлено, що збільшення вмісту Ge у ньому супроводжується збільшенням ковалентності у зв'язках між атомами p -елементів, і відповідно, зменшенням параметра a елементарної комірки і збільшенням параметра c ($a = 4,199-4,17600(13)$, $c = 4,066-4,0951(2)$ Å). Подальше збільшення вмісту Ge приводить до утворення тернарної сполуки змінного складу $Dy(Ga_{0,70-0,63}Ge_{0,30-0,37})_2$ (СТ α - $ThSi_2$, СП $IT12$, ПГ $I4_1/amd$, $a = 4,16411(9)$, $c = 14,4832(3)$ Å для складу $Dy(Ga_{0,70}Ge_{0,30})_2$). Структурні типи AlB_2 і α - $ThSi_2$ належать до гомологічної серії структур, побудованих зрощенням одного типу фрагменту (шар тригональних призм), але в різній орієнтації.