

С.Я. Пукас, Р.Є. Гладишевський

Нова сполука із структурою типу Er_3Ge_4 у системі Gd-Ge

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна
e-mail: s_pukas@franko.lviv.ua

Синтезовано нову бінарну сполуку Gd_3Ge_4 та рентгенівським методом порошку встановлено, що вона кристалізується в ромбічному структурному типі Er_3Ge_4 , просторова група Cmcm , $a = 4,0968(6)$, $b = 10,745(2)$, $c = 14,352(2)$ Å при 1070 К. Ця сполука доповнює ряд ізоструктурних сполук, які утворюються в системах {Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}-Ge. Для сполуки Tb_3Ge_4 визначено параметри елементарної комірки при 1170 К: $a = 4,0633(5)$, $b = 10,675(1)$, $c = 14,266(2)$ Å.

Ключові слова: германід, рідкісноземельний метал, рентгенівський метод порошку, кристалічна структура.

Стаття постуила до редакції 03.06.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Багато наукових праць присвячено дослідженню взаємодії германію з рідкісноземельними металами, побудові відповідних діаграм стану, визначенню кристалічної структури та фізичних властивостей сполук. В одній з перших робіт по системі Er-Ge зазначено, що в області багатій на Ge утворюється п'ять сполук [1]. Автори роботи [2] уточнили склад сполуки " Er_4Ge_5 " до Er_3Ge_4 та встановили, що вона кристалізується у власному структурному типі. Ізоструктурні сполуки існують у системах із Ho, Tm та Lu при 1070 К. Згодом, у роботах [3,4], присвячених дослідженню антиферомагнітного впорядкування, встановлено утворення сполук Tb_3Ge_4 і Dy_3Ge_4 та наведено їхні кристалографічні характеристики при температурах 1,4, 20,4 та 45 К. Таким чином, в усіх подвійних системах R-Ge, де R – рідкісноземельний метал (РЗМ) ітрієвої підгрупи, за винятком Yb, утворюється германід складу R_3Ge_4 . Відомості про утворення сполуки цього складу для РЗМ церієвої підгрупи відсутні. Тим не менше, цікаво було б провести дослідження на предмет утворення ізоструктурної сполуки принаймні із Gd, оскільки Gd є на межі поділу церієвої та ітрієвої підгруп, що і стало метою нашої роботи.

I. Методика експерименту

Нами проведено дослідження системи Gd-Ge при 1070 та 1170 К в області 0,40-0,43 ат. частки Gd та окремих сплавів із невеликим вмістом (до 0,05 ат. частки) Al при 1070 К. Досліджено також сплав

$\text{Tb}_{42,8}\text{Ge}_{57,2}$.

Зразки для дослідження готували сплавленням шихти з компактних металів із вмістом основного компоненту Tb $\geq 99,83\%$, Gd $\geq 99,86\%$, Al $\geq 99,985\%$, Ge $\geq 99,999\%$ в електродуговій печі в атмосфері аргону під тиском ~ 50 кПа. Для приведення сплавів у рівноважний стан проводили гомогенізуючий відпал при 1070 К впродовж 350 год. або при 1170 К впродовж 4 год. в евакуйованих кварцових ампулах у печі Vulcan A-550 з автоматичним регулюванням температури $\pm 1-2$ К. Відпалені сплави гартували в холодній воді. Рентгенограми полікристалічних зразків одержували на дифрактометрі ДРОН-2,0 (проміння Fe K α). Для індексування порошкограм використовували теоретичні дифрактограми, розраховані програмою POWDER CELL-2.4 [5]. Параметри елементарних комірок уточнювали методом найменших квадратів за допомогою програми LATCON [6]. Масиви дифракційних даних для зразків складу $\text{Gd}_{42,8}\text{Ge}_{57,2}$, $\text{Tb}_{42,8}\text{Ge}_{57,2}$ та $\text{Gd}_{40}\text{Al}_5\text{Ge}_{55}$ були також отримані на автоматичному дифрактометрі Philips PW1820 (проміння Cu K α) в діапазоні кутів $10 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ з кроком $0,03^\circ$, час сканування 10 с. Уточнення структурних параметрів здійснювали методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [7].

II. Результати та обговорення

На основі дифрактометричного дослідження полікристалічних зразків складу $\text{Gd}_{42,8}\text{Ge}_{57,2}$ і $\text{Gd}_{40}\text{Al}_5\text{Ge}_{55}$ можна стверджувати, що в системі Gd-Ge утворюється нова сполука Gd_3Ge_4 , структура якої

Таблиця 1

Результати структурного уточнення індивідуальних фаз для сплаву $Gd_{40}Al_5Ge_{55}$
(метод порошку, дифрактометр Philips PW1820, проміння Cu K α)

Фаза	Gd_3Ge_4	$GdAl_{0,22(2)}Ge_{1,33(2)}$	$GdGe$
Просторова група	Cmcm	P6/mmm	Cmcm
Параметри комірки	$a, \text{Å}$	4,1025(3)	4,0176(3)
	$b, \text{Å}$	10,7444(8)	-
	$c, \text{Å}$	14,3121(10)	4,1685(3)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	630,86(8)	58,271(7)	185,34(11)
Число формульних одиниць в комірці Z	4	1	4
Густина, $г\ см^{-3}$	8,022	7,400	8,235
Вміст, мас. %	57	37	6
Фактор достовірності R_B	0,086	0,071	0,126
Фактори достовірності/добротності R_p, R_{wp}, S	0,0089, 0,0114, 0,40		

належить до ромбічного типу Er_3Ge_4 (символ Пірсона oS28, просторова група Cmcm). Вказані зразки виявилися неоднофазними. Сплав $Gd_{42,8}Ge_{57,2}$,

Таблиця 2

Координати та параметри теплового колювання атомів у структурі сполуки Gd_3Ge_4 (структурний тип Er_3Ge_4 , символ Пірсона oS28, просторова група Cmcm, $a = 4,1025(3)$, $b = 0,7444(8)$, $c = 14,3121(10) \text{Å}$, $Z = 4$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Gd(1)	8(f)	0	0,3286(4)	0,0956(5)	0,19(5)
Gd(2)	4(c)	0	0,0439(8)	1/4	0,19(5)
Ge(1)	8(f)	0	0,6159(10)	0,1064(7)	0,40(15)
Ge(2)	4(c)	0	0,7721(13)	1/4	0,40(15)
Ge(3)	4(a)	0	0	0	0,40(15)

Примітка. ПСТ – правильна система точок

відпалений при 1170 К, містив 37 % фази Gd_3Ge_4 та 63% фази $GdGe_{1,50(2)}$ із структурою типу AlB_2 . Сплав $Gd_{40}Al_5Ge_{55}$, відпалений при 1070 К, виявився трифазним: крім основної фази Gd_3Ge_4 (57%), він містив ще фазу $GdAl_{0,22(2)}Ge_{1,33(2)}$ (37%), яка кристалізується із структурою типу AlB_2 , та фазу $GdGe$ (6%), структура якої належить до типу CrB. Результати структурних уточнень по дифракційних даних зразка $Gd_{40}Al_5Ge_{55}$ наведені в табл. 1. Для опису дифракційного профілю використано функцію псевдо-Войта, незалежних уточнюваних параметрів було 31. Уточнений склад зразка – $Gd_{42}Al_3Ge_{55}$; координати та параметри теплового колювання атомів у структурі Gd_3Ge_4 , а також міжатомні відстані подані в табл. 2 та 3. Графічний результат уточнення структури представлено на рис. 1, де зображені експериментальна, теоретичні та різницева дифрактограми.

Таким чином, у потрійній системі Gd-Ge-Al існує трифазна ділянка, обмежена новою сполукою Gd_3Ge_4 , германідом $GdGe$ та твердим розчином Al

Таблиця 3

Окремі міжатомні відстані в структурі сполуки Gd_3Ge_4 (тип Er_3Ge_4)

Атоми	$\delta, \text{Å}$	
Gd(1)	-1 Ge(1)	2,952
	-2 Ge(1)	3,075
	-2 Ge(2)	3,076
	-2Ge(3)	3,078
	-1 Ge(1)	3,091
	-1 Gd(2)	3,774
	-1 Ge(3)	3,786
	-2 Gd(2)	3,800
	-2 Gd(1)	3,814
	-2 Gd(1)	4,102
	-1 Gd(1)	4,420
Gd(2)	-1 Ge(2)	2,920
	-4 Ge(1)	3,005
	-2 Ge(2)	3,197
	-2 Ge(3)	3,609
	-2 Gd(1)	3,774
	-4 Gd(1)	3,800
	-2 Gd(2)	4,102
Атоми	$\delta, \text{Å}$	
Ge(1)	-1 Ge(2)	2,653
	-2 Ge(3)	2,842
	-1 Gd(1)	2,952
	-2 Gd(2)	3,005
	-2 Gd(1)	3,075
	-1 Gd(1)	3,091
Ge(2)	-2 Ge(1)	2,653
	-1 Gd(2)	2,920
	-4 Gd(1)	3,076
	-2 Gd(2)	3,197
Ge(3)	-4 Ge(1)	2,842
	-4 Gd(1)	3,078
	-2 Gd(2)	3,609
	-2 Gd(1)	3,786

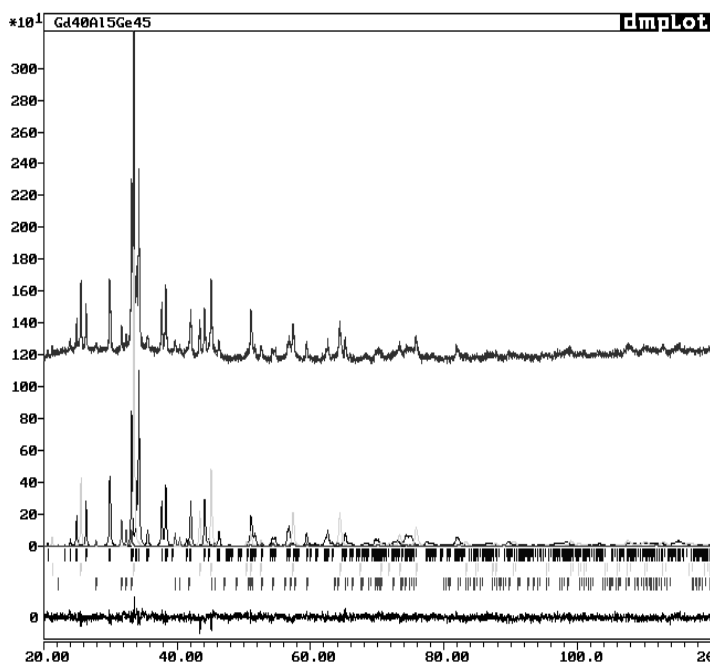


Рис. 1. Спостережувана (точки), розраховані (лінії) та різницєва (внизу) дифрактограми зразка $\text{Gd}_{40}\text{Al}_5\text{Ge}_{55}$; штрихи вказують положення піків для сполуки Gd_3Ge_4 (1), $\text{GdAl}_{0,22(2)}\text{Ge}_{1,33(2)}$ (2) та GdGe (3); проміння $\text{Cu K}\alpha$.

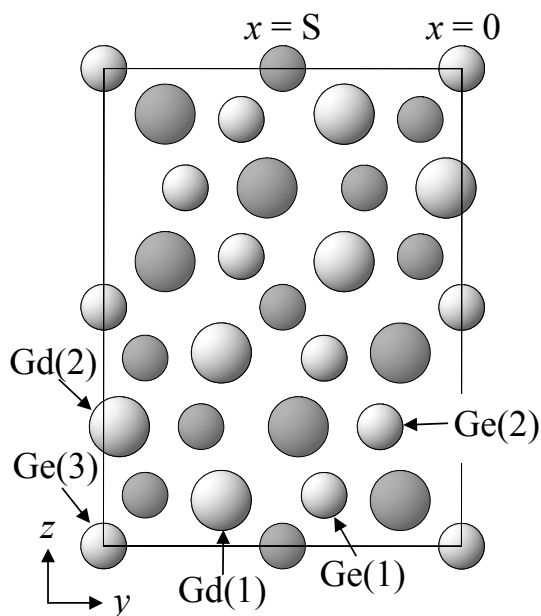


Рис. 2. Розміщення атомів у структурі сполуки Gd_3Ge_4 (проекція на площину yz : атоми Gd - великі кулі, Ge - малі кулі).

($\sim 0,05$ ат. частки) на основі бінарної сполуки $\text{GdGe}_{1,5}$. На нашу думку, в межах цього твердого розчину поступова заміна атомів Ge на атоми Al супроводжується включенням додаткових атомів Al в порожнечі структури. При цьому концентрація валентних електронів не змінюється. Об'єм елементарної комірки для $\text{GdAl}_{0,22(2)}\text{Ge}_{1,33(2)}$ більший від об'єму комірки для $\text{GdGe}_{1,5}$ ($a = 3,973$, $c = 4,179$ Å, $V = 57,13$ Å³ [8]; $a = 3,972$, $c = 4,203$ Å, $V = 57,43$ Å³ [9]), причому більшим є лише параметр a , який відповідає за контактні

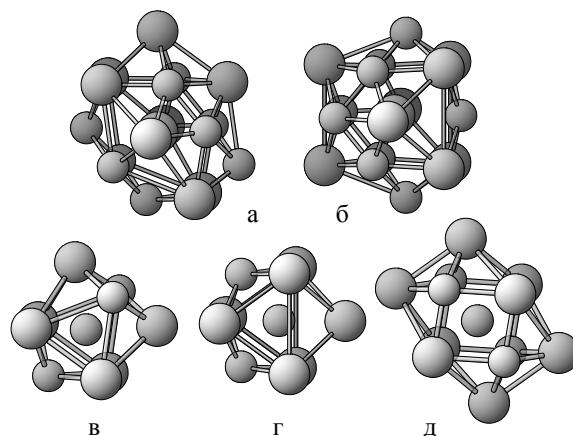


Рис. 3. Координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Gd_3Ge_4 (а - положення $\text{Gd}(1)$, б - $\text{Gd}(2)$, в - $\text{Ge}(1)$, г - $\text{Ge}(2)$, д - $\text{Ge}(3)$).

відстані між атомами $\text{Ge}(\text{Al})$ в плоских гексагональних сітках. Розчинність Al в сполуці Gd_3Ge_4 практично відсутня.

Слід зауважити, що фазові рівноваги у потрійній системі Gd-Ge-Al відомі лише в ділянці 0-0,33 ат. частки Gd при температурі 770 К [10].

Сполука, яку ми синтезували, доповнює ряд сполук із структурою типу Er_3Ge_4 . Параметри елементарних комірок цих германідів закономірно зменшуються при збільшенні порядкового номера РЗМ (табл. 4).

Нами також синтезовано зразок із сполукою Tb_3Ge_4 , який гомогенізовано при 1170 К. У роботі [3] подано її кристалографічні характеристики лише при 20,4 К. Як видно з табл. 4, де наведені параметри

елементарної комірки цієї сполуки при різних температурах, то, закономірно, при вищій температурі сполуці Tb₃Ge₄ характерні більші значення параметрів елементарної комірки.

На рис. 2 зображена проекція структури сполуки Gd₃Ge₄ (тип Er₃Ge₄) вздовж напрямку [100]. У цій структурі атоми Gd знаходяться у двох кристалографічно-незалежних положеннях і характеризуються координаційним оточенням із 17 атомів. Їхні координаційні многогранники, пентагональні призми з додатковими атомами навпроти усіх граней, можна описати загальною формулою Gd[Ge₉Gd₈] (рис. 3). Навколо атомів Ge, які займають три незалежні положення, можна виділити тетрагональні антипризми з одним

додатковим атомом (або тригональні призми з трьома додатковими атомами) Ge(1)[Ge₃Gd₆] і Ge(2)[Ge₂Gd₇], а також тетрагональну призму з чотирма додатковими атомами Ge(3)[Ge₄Gd₈].

Таблиця 4

Параметри елементарних комірок бінарних сполук із структурою типу Er₃Ge₄

Сполука	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
Gd ₃ Ge ₄	4,0968(6)	10,745(2)	14,352(2)	631,8(2)
Tb ₃ Ge ₄	4,0633(5)	10,675(1)	14,266(2)	618,8(1)
Tb ₃ Ge ₄ (20,4 K) [3]	4,0454	10,633	14,218	611,6
Dy ₃ Ge ₄ (20 K) [4]	4,027	10,599	14,169	604,8
Ho ₃ Ge ₄ [2]	4,012	10,562	14,120	598,3
Er ₃ Ge ₄ [2]	4,00544	10,5426	14,1369	596,97
Er ₃ Ge ₄ [2]	3,998	10,523	14,082	592,4
Er ₃ Ge ₄ (7,5 K) [11]	3,9878	10,509	14,079	590,0
Tm ₃ Ge ₄ [2]	3,980	10,491	14,049	586,6
Lu ₃ Ge ₄ [2]	3,968	10,438	14,040	581,7

- [1] В.Н. Еременко, И.М. Обушенко. Диаграмма состояния системы Эрбий - Германий // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*, (3), сс. 59-62 (1981).
- [2] O.Y. Oleksyn, O.I. Bodak. Crystal Structure of R₃Ge₄ Compounds (R = Er, Ho, Tm, Lu) // *J. Alloys Compd.*, **210**, pp. 19-21 (1994).
- [3] O. Oleksyn, P. Schobinger Papamantellos, C. Ritter, Y. Janssen, E. Bruck, K.H.J. Buschow. Antiferromagnetic Ordering in the Novel Tb₃Ge₄ (Two-Step) and TbGe_{2-δ} (AlB₂-Type) Compounds Studied by Neutron Diffraction and Magnetic Measurements // *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, pp. 9993-10008 (1997).
- [4] O. Oleksyn, P. Schobinger Papamantellos, C. Ritter, C.H. De Groot, K.H.J. Buschow. Antiferromagnetic Ordering in the Novel Dy₃Ge₄ and DyGe_{1.3} Compounds Studied by Neutron Diffraction and Magnetic Measurements // *J. Alloys Compd.*, **262/263**, pp. 492-497 (1997).
- [5] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows // *Berlin, Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing*, (1999).
- [6] D. Schwarzenbach. LATCON: Refine Lattice Parameters // *Lausanne, Switzerland: University of Lausanne*, (1966).
- [7] R.A. Young, A.C. Larson, C.O. Paiva-Santos. Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // *Atlanta, GA: School of Physics. Georgia Institute of Technology*, (1998).
- [8] Е.И. Гладышевский, В.В. Бурнашова. Соединения Гадолия с Германием и их кристаллические структуры // *Неорганические материалы*, **1** (9), сс. 1508-1512 (1965).
- [9] В.Н. Еременко, В.Г. Баталин, Ю.И. Буянов, И.М. Обушенко. Диаграмма состояния системы Гадолий - Германий // *Порошковая металлургия*, (2), сс. 40-45 (1980).
- [10] О.С. Заречнюк, Т.И. Янсон, А.А. Муравьева. Системы Gd-Al-Si, Gd-Al-Ge в области 0...0,333 атомных долей гадолия // *Вестн. Львов. ун-та, сер. хим.*, **23**, сс. 64-67 (1981).
- [11] P. Schobinger Papamantellos, O. Oleksyn, C. Ritter, C.H. De Groot, K.H.J. Buschow. Canted Antiferromagnetic Structure of the Novel Compound Er₃Ge₄ by Neutron Diffraction and Magnetic Measurements // *J. Magn. Magn. Mater.*, **169**, pp. 253-260 (1997).

S.Ya. Pukas, R.E. Gladyshevskii

Novel Compound with Er_3Ge_4 Crystal Structure in the Gd-Ge System

*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya St., 6, UA-79005 Lviv, Ukraine
e-mail: s_pukas@franko.lviv.ua*

A new binary compound Gd_3Ge_4 was synthesized. It was established by X-ray powder diffraction that it crystallizes with the orthorhombic Er_3Ge_4 structure type (space group $Cmcm$, $a = 4.0968(6)$, $b = 10.745(2)$, $c = 14.352(2)$ Å). The isostructural compounds were early observed in the {Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}-Ge systems. For the compound Tb_3Ge_4 the cell parameters were determined at 1170 K: $a = 4.0633(5)$, $b = 10.675(1)$, $c = 14.266(2)$ Å.