

## СИСТЕМА Gd-Mn-Ge ПРИ 800° С

*Кони́к М. Б., Ромака Л. П., Стадник Ю. В.*

Львівський національний університет імені Івана Франка, [mariya.konyk@lnu.edu.ua](mailto:mariya.konyk@lnu.edu.ua)

Наша робота є продовженням систематичних досліджень потрійних систем за участю рідкісноземельних металів (R), перехідних металів (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) і германію, які проводяться на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету.

Проведений аналіз вивченості потрійних систем R–Mn–Ge (R = Ce, Nd, Gd, Y, Tb, Er, Yb), для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг, засвідчив що досліджені системи характеризуються утворенням переважно 3-4 тернарних сполук за винятком системи Gd–Mn–Ge [1-4]. У системі Gd–Mn–Ge за температури відпалювання 700° С встановлено існування дев'яти тернарних сполук [3]. Кристалографічні характеристики приведено для семи тернарних германідів, які належать до відомих структурних типів: GdMn<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> (СТ MgFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>), GdMn<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> (СТ ZrFe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>), GdMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (СТ CeGa<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>), GdMn<sub>1-x</sub>Ge<sub>2</sub> (СТ CeNiSi<sub>2</sub>), Gd<sub>6</sub>Mn<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub> (СТ Gd<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub>), GdMnGe (СТ TiNiSi), GdMn<sub>0,64</sub>Ge<sub>7</sub> (СТ SmCo<sub>0,64</sub>Ge<sub>7</sub>). Кристалічна структура двох тернарних сполук ~ GdMn<sub>6</sub>Ge<sub>3</sub> і ~ Gd<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub> не була встановлена, у зв'язку із чим окремі фазові поля потребують уточнення.

Також зазначається, що для окремих сполук гомогенізація сплавів проводилась за вищих температур, зокрема сполуку GdMn<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> (СТ MgFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>) підтверджено при 800° С, GdMn<sub>1-x</sub>Ge<sub>2</sub> (СТ CeNiSi<sub>2</sub>) – при 900° С. Враховуючи літературні дані, наша мета – дослідити взаємодію компонентів і побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Mn–Ge в повному інтервалі концентрацій при 800° С.

Для побудови діаграми фазових рівноваг потрійної системи Gd–Mn–Ge виготовлено 44 потрійних і подвійних сплавів, гомогенізованих при температурі 800° С впродовж 700 годин. Контроль сплавів після відпалювання проводили методами рентгенівського фазового (ДРОН-2.0М, FeK $\alpha$  – випромінювання) та рентгеноспектрального (електронний мікроскоп TESKAN VEGA 3 LMU, оснащений рентгенівським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією) аналізів.

У подвійних системах Gd–Mn і Mn–Ge згідно з діаграмами стану [5] підтверджено існування шести бінарних сполук за температури відпалювання: GdMn<sub>2</sub> (СТ MgCu<sub>2</sub>), Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub> (СТ Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>), GdMn<sub>12</sub> (СТ ThMn<sub>12</sub>), Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> (СТ Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), Mn<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub> (СТ Mg<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>), Mn<sub>3</sub>Ge (СТ Mg<sub>3</sub>Cd). Подвійна система Gd–Ge за використаної температури відпалювання характеризується утворенням семи бінарних германідів гадолінію. Згідно із наведеною діаграмою стану підтверджено існування п'яти бінарних сполук Gd<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> (СТ Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), Gd<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> (СТ Sm<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>), GdGe (СТ TII), GdGe<sub>1,5</sub> (СТ AlB<sub>2</sub>), GdGe<sub>1,63</sub> (СТ ThSi<sub>2</sub>) [5]. Оскільки в літературних джерелах містяться відомості про сполуки Gd<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub> і Gd<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub> [6, 7], які відсутні на діаграмі стану системи Gd–Ge, в ході дослідження були додатково виготовлені зразки відповідних стехіометричних складів. Рентгенофазовий та рентгеноспектральний аналізи виготовлених та відпалених при 800°С сплавів засвідчили утворення сполук Gd<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub> (СТ Er<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>) та Gd<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub> (СТ Ho<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>) за вибраної температури дослідження.

Кристалографічні характеристики шести тернарних сполук системи Gd–Mn–Ge наведено в табл. 2. За температури 800° С не було підтверджено утворення трьох сполук: ~ GdMn<sub>6</sub>Ge<sub>3</sub>, ~ Gd<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>, для яких кристалічна структура не встановлена, і GdMn<sub>0,64</sub>Ge<sub>7</sub> (СТ SmCo<sub>0,64</sub>Ge<sub>7</sub>).

Таблиця 1

Фазовий склад окремих сплавів системи Gd–Mn–Ge при 800°C  
(дані РФА та ЕДРС аналізу)

Номінальний склад, ат. %	Фаза	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Дані ЕДРС, ат. %		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Gd	Mn	Ge
Gd <sub>62</sub> Mn <sub>33</sub> Ge <sub>5</sub>	Gd <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0.8542(3)		0.6436(4)	65.52		34.48
	GdMn <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	0.7770(2)			32.54	67.46	
	(Gd)	Mg	0.3559(3)		0.5696(3)	100.0		
Gd <sub>60</sub> Mn <sub>13</sub> Ge <sub>27</sub>	Gd <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0.8567(9)		0.6442(2)	66.52	0.35	33.13
	GdMn <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	0.7769(2)			31.98	68.02	
	(Gd)	Mg	0.3568(3)		0.5774(5)	100.0		
Gd <sub>15</sub> Mn <sub>55</sub> Ge <sub>30</sub>	GdMn <sub>2</sub> Ge	CeAl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	0.4029(2)		1.0885(3)			
	GdMn <sub>4</sub> Ge	ZrFe <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	0.7643(3)		0.3958(4)			
	Gd <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> Ge	Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	1.4017(7)	0.7121(4)	0.4209(4)			
Gd <sub>13</sub> Mn <sub>54</sub> Ge <sub>33</sub>	GdMn <sub>2</sub> Ge	CeAl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	0.4030(3)		1.0883(4)	20.28	40.77	38.95
	GdMn <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub>	ZrFe <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	0.7686(4)		0.3957(4)	14.08	57.97	27.95
	Mn <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub>	Mn <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub>	0.7195(4)		1.3073(5)	1.34	68.95	29.71
Gd <sub>50</sub> Mn <sub>15</sub> Ge <sub>35</sub>	Gd <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0.8567(6)		0.6443(3)	64.91		35.09
	GdMnGe	TiNiSi	0.7124(4)	0.4166(3)	0.8188(4)	32.44	33.29	34.27
Gd <sub>45</sub> Mn <sub>15</sub> Ge <sub>40</sub>	GdMnGe	TiNiSi	0.7121(4)	0.4168(3)	0.8188(5)	32.59	32.92	34.49
	Gd <sub>11</sub> Ge <sub>10</sub>	Ho <sub>11</sub> Ge <sub>10</sub>	1.0964(5)		1.6675(6)	53.53		46.47
Gd <sub>30</sub> Mn <sub>25</sub> Ge <sub>45</sub>	GdMn <sub>2</sub> Ge	CeAl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	0.4030(3)		1.0885(4)	19.82	40.57	39.61
	GdGe	ТІІ	0.4328(3)	1.0781(6)	0.3976(4)	49.34		50.66
	Gd <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub>	Er <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub>	0.4102(2)	1.0741(5)	1.4343(5)	41.68	1.30	57.02

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Mn–Ge

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
GdMn <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub>	<i>P6/mmm</i>	MgFe <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub>	0,5240(1)	–	0,8186(2)
GdMn <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	ZrFe <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	0,7644(4)	–	0,3957(3)
GdMnGe	<i>Pnma</i>	TiNiSi	0,7123(3)	0,4169(2)	0,8202(3)
Gd <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	<i>Immm</i>	Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	0,4474(2)	–	0,7155(3)
GdMn <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	<i>I4/mmm</i>	CeAl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	1,4017(7)	0,7121(4)	0,4209(4)
GdMn <sub>1-x</sub> Ge <sub>2</sub>	<i>Cmcm</i>	CeNiSi <sub>2</sub>	0,4165(2)	1,6220(3)	0,4035(3)

1. Salamakha P. S., Sologub O. L., Bodak O. I. In: Cschneider K. A. et al (Eds.) – Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – Amsterdam. – The Netherlands // Elsevier. – 1999. – Vol. 27. – P. 1–223.

2. Konyk M. B., Bodak O. I. Isothermal section of the Ce–Mn–Ge ternary system at 670 K // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 387. – P. 243–245.

3. Коник М., Ромака Л., Горинь А., Герман Н., Серкіз Р. Система Y–Mn–Ge при 870 К // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56. – С. 25–

4. Коник М. Б., Ромака Л. П., Ромака В. В. Взаємодія компонентів у потрійній системі Er–Mn–Ge при 870 К // Фіз. хім. тверд. тіла – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 956–963.

5. Massalski T. B. Binary Alloys Phase Diagrams / T. B. Massalski // ASM International, Metals Park, Ohio, 1990.

6. Pukas S. Y., Gladyshevskii R. E. Novel compound with Er<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub> crystal structure in the Gd–Ge system // Phys. Chem. Solid State. – 2007. – Vol. 8. – P. 347–351.

7. Tharp A. G., Smith G. S., Johnson Q. Structure of the rare earth germanides at or near equiatomic proportions // Acta Crystallogr. – 1966. – Vol. 20. – P. 583–585.