

Л. Ромака¹, М. Коник¹, Ю. Стадник¹, В.В. Ромака², Р. Серкіз³

Потрійні системи Lu-V-{Ge, Sn}

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: mariya.konyk@lnu.edu.ua

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна

³Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені І. Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна,

Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Lu-V-Ge і Lu-V-Sn побудовані за температури 870 К в повному концентраційному інтервалі методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і мікроструктурного аналізів. В системі Lu-V-Ge на основі бінарної сполуки Lu₅Ge₃ (структурний тип Mn₅Si₃) встановлено утворення твердого розчину заміщення Lu₅Ge_{3-x}V_x до вмісту 6 ат. % V. Включення атомів V в структуру бінарного германіду LuGe₂ (структурний тип ZrSi₂, до вмісту 5 ат. % V) приводить до утворення тернарної фази LuV_{0,15}Ge₂ (структурний тип CeNiSi₂, просторова група *Стт*, $a = 0,40210(4)$, $b = 1,5661(1)$, $c = 0,38876(3)$ нм), яка відповідає граничному складу твердого розчину включення LuV_xGe₂. Взаємодія компонентів у системі Lu-V-Sn за температури дослідження характеризується утворенням тернарної сполуки LuV₆Sn₆ (структурний тип SmMn₆Sn₆, просторова група *R6/mmm*, $a = 0,5503(2)$, $c = 0,9171(4)$ нм).

Ключові слова: інтерметаліди, потрійна система, фазові рівноваги, тверді розчини.

Стаття постуила до редакції 15.01.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Вивчення фазових діаграм металічних систем дозволяє отримати важливу інформацію стосовно утворення, температурної і концентраційної стабільності сполук для пошуку нових матеріалів. Серед систем R-M-{Ge, Sn} (M-d-метал) більшість систем досліджені з M=Mn, Fe, Co, Ni або Cu [1, 2]. Аналіз літературних даних показав, що найбільша кількість утворених проміжних тернарних фаз спостерігається в системах R-Ni-{Ge, Sn}. При переході від нікелю до кобальту, феруму і мангану кількість утворених тернарних сполук значно зменшується, і в системах {Y, Gd, Dy}-Fe-Sn встановлено утворення однієї сполуки [3, 4]. Системи R-V-Sn досліджені тільки для R=Gd, Er [5]. Обидві системи Gd-V-Sn і Er-V-Sn характеризуються утворенням однієї тернарної сполуки стехіометричного складу RV₆Sn₆ (структурний тип SmMn₆Sn₆). Ізоструктурні сполуки зі структурою типу SmMn₆Sn₆ були знайдені також з Dy, Ho, Tm і Lu, тоді як станід YV₆Sn₆ кристалізується в структурному типі HfFe₆Ge₆ [5]. Серед систем R-V-Ge діаграма фазових рівноваг побудована тільки для системи Y-V-Ge за температури 870 К [6]. Взаємодія

ітрію з ванадієм і германієм характеризується утворенням однієї тернарної сполуки зі структурою типу CeNiSi₂. Про дослідження кристалічної структури і магнітних властивостей інтерметалідів RVGe₃ (R=La, Ce, Pr, Nd) зі структурою типу перовскіту BaNiO₃ повідомляється у праці [7]. Аналіз літературних даних засвідчує, що у порівнянні з інтенсивним вивченням систем R-M-{Ge, Sn}, де M=Fe, Co, Ni і Cu, системи з ванадієм досліджені в значно меншій мірі.

В цій праці ми подаємо результати дослідження потрійних систем Lu-V-Ge (870 К) і Lu-V-Sn (870 К), а також аналіз впливу *p*-елемента на взаємодію компонентів.

I. Методики дослідження

Сплави для дослідження виготовлені методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону з титановим гетером на мідному водоохолоджуваному поді. Для кращої гомогенізації зразки переплавлялись двічі. Втрати вихідної шихти після плавки не перевищували 1%. Термічна обробка

сплавів полягала у гомогенізуючому відпалі при 870 К у вакуумованих кварцових ампулах впродовж місяця. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули. Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за дифрактограмами, знятими на порошковому дифрактометрі ДРОН-4,0 (Fe $K\alpha$ -випромінювання) методом порівняння з теоретичними дифрактограмами відомих тернарних, бінарних сполук і чистих компонентів. Хімічний і фазовий склад виготовлених зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним

мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02 (використані K - і L -спектральні лінії). Для розрахунку кристалічної структури використані експериментальні масиви даних, отримані у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Розрахунок кристалографічних параметрів і теоретичних дифрактограм проводився з використанням комплексу програм WinCSD [8]. Для розрахунку методом Рітвельда використовували комплекс програм Fullprof Suite [9].

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних фаз систем Lu-Ge і V-Ge при 870 К

Фаза	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LuGe ₂	<i>Cmcm</i>	ZrSi ₂	0,3987	1,5558	0,3851	[14]
			0,3997(2)	1,5599(5)	0,3878(3)	Дані праці
LuGe _{1,5}	<i>P6/mmm</i>	AlB ₂	0,383		0,405	[15]
			0,3819(2)		0,4042(3)	Дані праці
Lu ₃ Ge ₄	<i>Cmcm</i>	Er ₃ Ge ₄	0,3968	1,0438	1,4040	[16]
			0,3964(3)	1,0441(5)	1,4049(7)	Дані праці
Lu ₁₁ Ge ₁₀	<i>I4/mmm</i>	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1,0668		1,5980	[14]
			1,0651(8)		1,5967(7)	Дані праці
Lu ₅ Ge ₃	<i>P6₃/mcm</i>	Mn ₅ Si ₃	0,8216		0,6158	[17]
			0,8233(1)		0,6161(2)	Дані праці
V ₁₁ Ge ₈	<i>Pnam</i>	Cr ₁₁ Ge ₈	1,3398	1,6135	0,5017	[18]
			1,3395(4)	1,6096(8)	0,4999(2)	Дані праці
V ₅ Ge ₃	<i>I4/mcm</i>	W ₅ Si ₃	0,9565		0,4867	[19]
			0,9569(4)		0,4861(3)	Дані праці
V ₃ Ge	<i>Pm-3n</i>	Cr ₃ Si	0,4783			[20]
			0,4967(1)			Дані праці

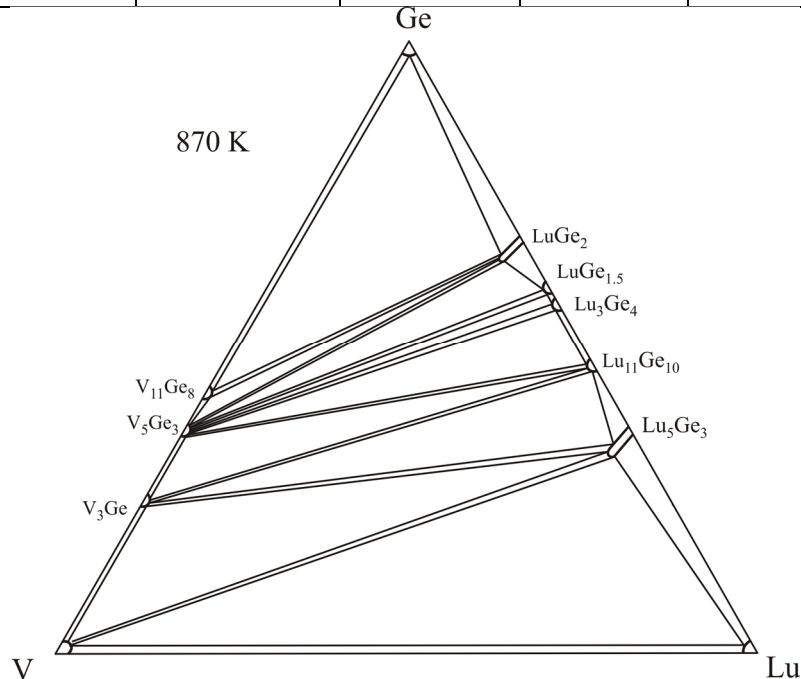


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu-V-Ge при 870 К.

Фазовий склад окремих сплавів системи Lu-V-Ge за результатами ЕДРС аналізу

Фаза/Вміст компонента	Lu, ат.%	V, ат.%	Ge, ат.%
Lu₅V₇₀Ge₂₅			
V ₃ Ge		76,17	23,83
Lu ₅ V _x Ge _{3-x}	63,23	4,02	32,75
Lu₆₀V₁₀Ge₃₀			
Lu ₅ V _x Ge _{3-x}	62,55	5,74	31,71
(V)		99,98	
(Lu)	99,96		
Lu₃₀V₃₀Ge₄₀			
Lu ₁₁ Ge ₁₀	54,87		45,13
Lu ₅ V _x Ge _{3-x}	62,45	3,78	33,77
V ₃ Ge		74,77	25,23
Lu₉V₄₄Ge₄₇			
V ₁₁ Ge ₈		56,97	43,03
V ₅ Ge ₃		63,56	36,44
LuV _x Ge ₂	31,87	4,86	63,27
Lu₂₅V₂₅Ge₅₀			
LuV _x Ge ₂	31,61	4,94	63,45
LuGe _{1,5}	58,21		41,79
V ₅ Ge ₃		64,03	35,97
Lu₃₂V₁₀Ge₅₈			
LuV _x Ge ₂	31,74	4,88	63,38
LuGe _{1,5}	58,25		41,75
V ₅ Ge ₃		63,83	36,17
Lu₂₀V₂₀Ge₆₀			
LuV _x Ge ₂	31,62	4,91	63,47
V ₁₁ Ge ₈		56,83	43,17
(Ge)			99,98

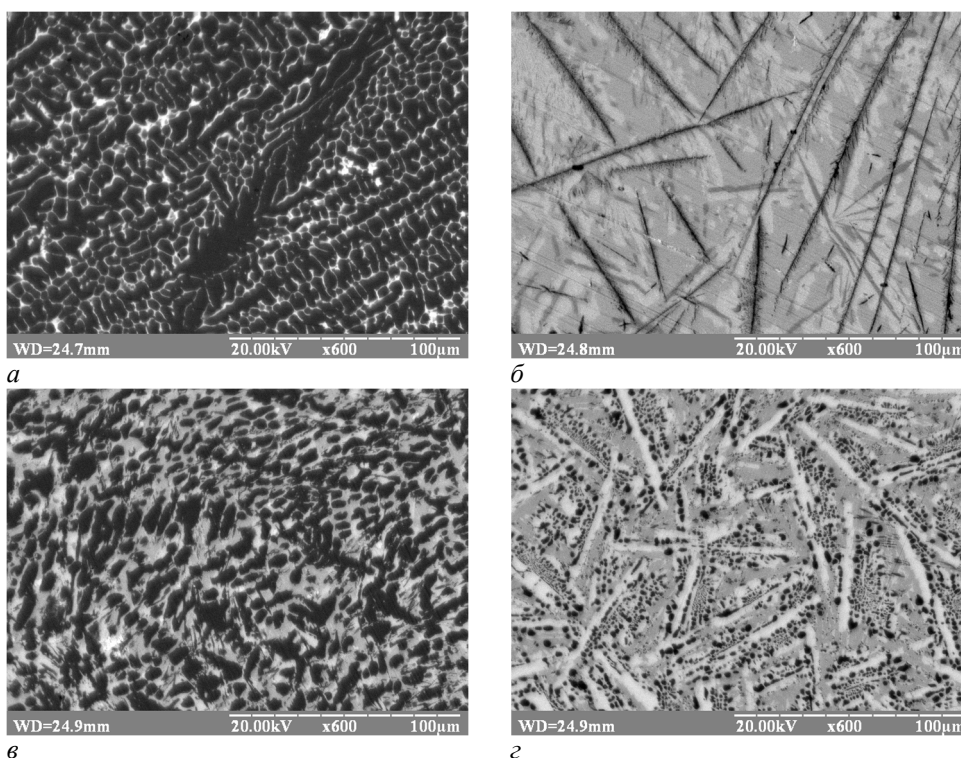
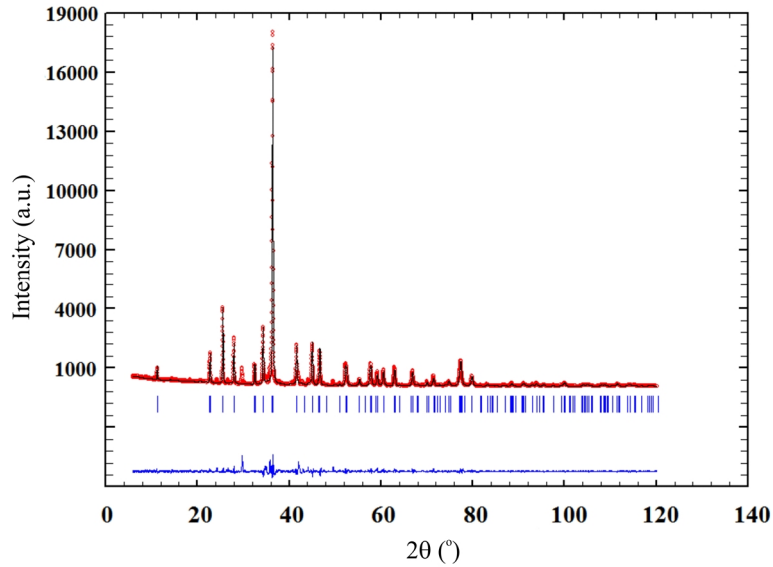


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів системи Lu-V-Ge:
 а) Lu₅V₇₀Ge₂₅ – V₃Ge (темна фаза); Lu₅V_xGe_{3-x} (світла фаза);
 б) Lu₃₂V₁₀Ge₅₈ – LuV_xGe₂ (сіра фаза); LuGe_{1,5} (світлосіра фаза); V₅Ge₃ (темна фаза);
 в) Lu₉V₄₄Ge₄₇ – V₁₁Ge₈ (темносіра фаза); LuV_xGe₂ (світла фаза); V₅Ge₃ (сіра фаза);
 г) Lu₃₀V₃₀Ge₄₀ – V₃Ge (темна фаза); Lu₁₁Ge₁₀ (сіра фаза); Lu₅V_xGe_{3-x} (світла фаза).

Рис. 3. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми зразка $\text{Lu}_{33}\text{V}_5\text{Ge}_{62}$.

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики бінарних фаз систем Lu-Sn і V-Sn при 870 К

Фаза	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LuSn_2	<i>Cmcm</i>	ZrSi_2	0,4343	1,5997	0,4273	[22]
			0,4341(2)	1,5990(4)	0,4269(3)	Дані праці
$\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$	<i>I4/mmm</i>	$\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$	1,12953		1,6424	[21]
			1,1291(2)		1,6389(4)	Дані праці
Lu_5Sn_3	<i>P6_3/mcm</i>	Mn_5Si_3	0,8700		0,6355	[23]
			0,8678(3)		0,6351(3)	Дані праці
VSn_2	<i>Fddd</i>	CuMg_2	0,9488	0,5485	1,8667	[24]
			0,9487(4)	0,5486(1)	1,8675(3)	Дані праці
V_3Sn	<i>Pm-3n</i>	Cr_3Si	0,4980			[25]
			0,4967(1)			Дані праці

II. Результати

2.1. Система Lu-V-Ge

Подвійні системи Lu-Ge, Lu-V і V-Ge, які обмежують досліджувану потрійну систему Lu-V-Ge, вивчені в повній мірі, відомості про відповідні діаграми стану приведені в літературі [10-13]. В подвійній системі V-Ge ми підтвердили утворення сполук V_3Ge (структурний тип Cr_3Si), V_5Ge_3 (структурний тип W_5Si_3) і V_{11}Ge_8 (структурний тип $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$). Фазовий аналіз зразка, який відповідає сполуці $\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$, вказав на існування двох фаз у рівновазі: V_{11}Ge_8 і Ge. В подвійній системі Lu-Ge в ході дослідження підтверджено утворення сполук LuGe_2 , $\text{LuGe}_{1,5}$, Lu_3Ge_4 , $\text{Lu}_{11}\text{Ge}_{10}$ і Lu_5Ge_3 . Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Lu-Ge і V-Ge, які реалізуються за

температури 870 К, приведені в таблиці 1. Розраховані періоди ґратки для бінарних сполук узгоджуються з літературними даними.

Фазові рівноваги в потрійній системі Lu-V-Ge встановлені при 870 К за результатами рентгенофазового і металографічного аналізів синтезованих подвійних і потрійних сплавів. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu-V-Ge за відповідної температури показаний на рис. 1. Результати ЕДРС аналізу окремих потрійних сплавів приведені в таблиці 2. Фотографії мікроструктур деяких сплавів показані на рис. 2.

Згідно літературних даних в системі Lu-V бінарні сполуки не утворюються [11]. В потрійній області Lu-Lu₅Ge₃-V системи Lu-V-Ge відповідні потрійні сплави містять в рівновазі $\text{Lu}_5\text{Ge}_{3-x}\text{V}_x$, Lu і V.

Потрійні системи Lu-V-{Ge, Sn}

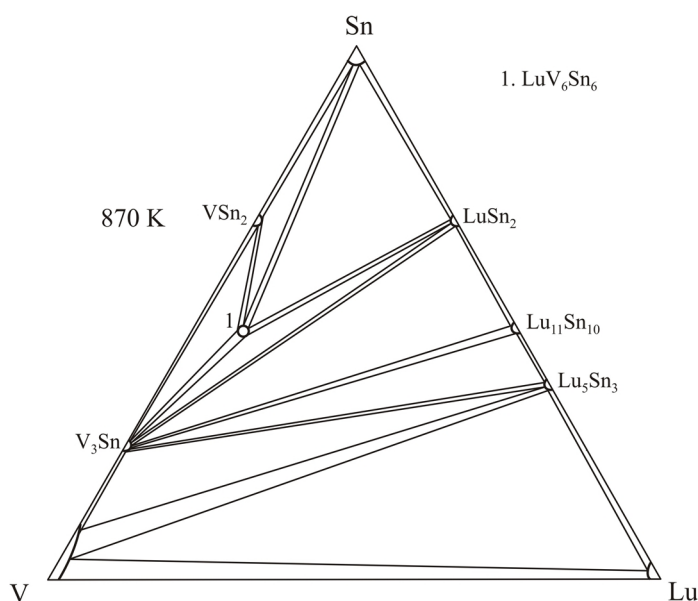


Рис. 4. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu-V-Sn при 870 К.

Таблиця 4

Фазовий склад окремих сплавів системи Lu-V-Sn за результатами ЕДРС аналізу

Фаза/Вміст компонента	Lu, ат. %	V, ат. %	Sn, ат. %
$\text{Lu}_{40}\text{V}_{40}\text{Sn}_{20}$			
Lu_5Sn_3	63,23		36,77
(Lu)	99,98		
(V)		99,99	
$\text{Lu}_{30}\text{V}_{35}\text{Sn}_{35}$			
$\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$	53,19		46,81
Lu_5Sn_3	62,45		37,55
V_3Sn		74,26	25,74
$\text{Lu}_{20}\text{V}_{40}\text{Sn}_{40}$			
$\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$	54,08		45,92
V_3Sn		76,56	23,44
LuSn_2	34,47		65,53
$\text{Lu}_5\text{V}_{50}\text{Sn}_{45}$			
V_3Sn		73,47	26,53
LuV_6Sn_6	8,21	45,43	46,36
VSn_2		34,23	65,77
$\text{Lu}_{30}\text{V}_5\text{Sn}_{65}$			
LuSn_2	34,66		65,34
V_3Sn		73,30	26,70
LuV_6Sn_6	7,87	45,57	46,56
$\text{Lu}_{20}\text{V}_{20}\text{Sn}_{60}$			
LuSn_2	33,87		66,13
LuV_6Sn_6	8,18	46,06	45,76
(Sn)			99,97

Розчинність третього компонента в бінарних сполуках системи V-Ge і в більшості бінарних сполук системи Lu-Ge є менша ніж 1 - 2 ат. % за умов дослідження. На основі бінарного германіду Lu_5Ge_3 (структурний тип Mn_5Si_3) встановлено утворення твердого розчину заміщення вздовж ізоконцентрати 62 ат. % Lu до вмісту 6 ат. % V ($a = 0,82522(9)$, $c = 0,6171(2)$ нм для зразка $\text{Lu}_{62}\text{V}_6\text{Ge}_{32}$).

За результатами рентгенівського фазового

аналізу на основі бінарного германіду LuGe_2 (структурний тип ZrSi_2) встановлено утворення твердого розчину включення LuV_xGe_2 до вмісту 5 ат. % V. Граничний склад твердого розчину визначений за аналізом зміни періодів ґратки і даними рентгеноспектрального аналізу (таблиця 2, рис. 2, б, в). Розрахунок кристалічної структури зразка $\text{Lu}_{33}\text{V}_5\text{Ge}_{62}$ показав, що включення атомів V в тетрагонально-антипризматичні порожнини структури

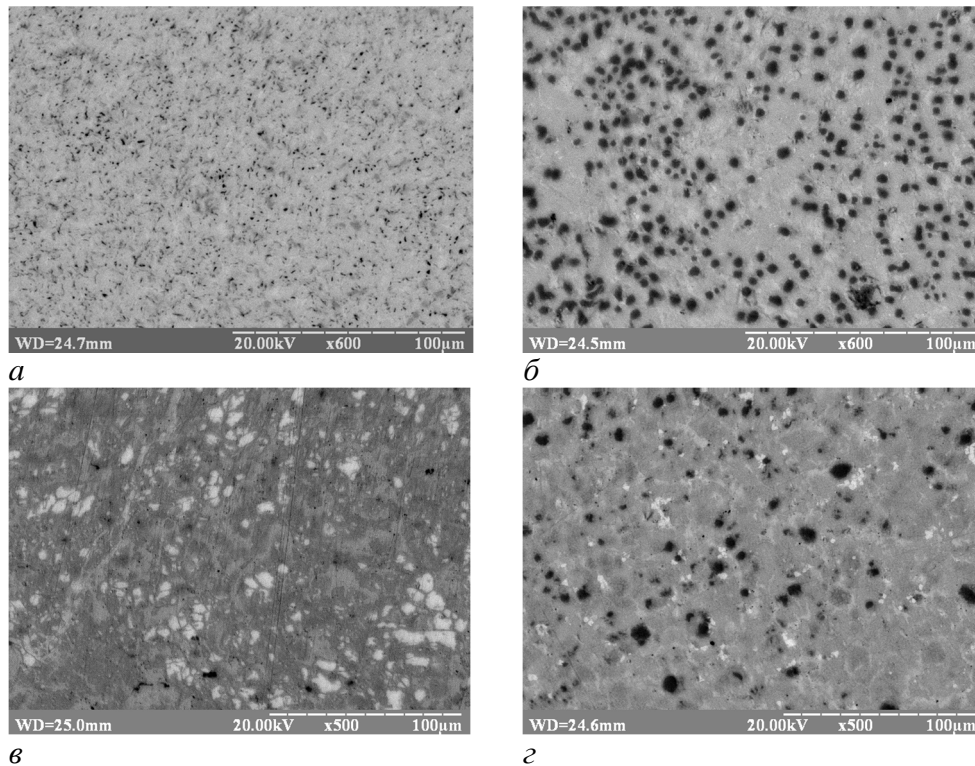


Рис. 5. Фотографії мікроструктур сплавів системи Lu-V-Sn:

- а) $\text{Lu}_{40}\text{V}_{40}\text{Sn}_{20}$ – Lu_5Sn_3 (сіра фаза); (Lu) (світла фаза); (V) (темна фаза);
 б) $\text{Lu}_{20}\text{V}_{40}\text{Sn}_{40}$ – $\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$ (сіра фаза); V_3Sn (темна фаза); LuSn_2 (світла фаза);
 в) $\text{Lu}_{20}\text{V}_{20}\text{Sn}_{60}$ – LuV_6Sn_6 (темносіра фаза); LuSn_2 (світла фаза); Sn (сіра фаза);
 г) $\text{Lu}_{30}\text{V}_{35}\text{Sn}_{35}$ – $\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$ (сіра фаза); V_3Sn (темна фаза); Lu_5Sn_3 (світла фаза).

бінарного германіду LuGe_2 (структурний тип ZrSi_2 , кристалографічна позиція 4(c) 0 y 1/4) приводить до реалізації структурного типу CeNiSi_2 (просторова група Cmcm , $a = 0,40210(4)$, $b = 1,5661(1)$, $c = 0,38876(3)$ нм; Lu в 4(c) $y = 0,3965(1)$; V в 4(c) $y = 0,190(2)$, $G = 0,149(2)$; Ge1 в 4(c) $y = 0,0525(2)$; Ge2 в 4(c) $y = 0,7532(2)$; $R_{\text{Bragg}} = 0,0348$, $R_F = 0,0234$). Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми зразка $\text{Lu}_{33}\text{V}_5\text{Ge}_{62}$ показані на рис. 3.

2.2. Система Lu-V-Sn

З метою перевірки літературних відомостей про сполуки подвійних систем Lu-Sn і V-Sn [10, 12], які обмежують досліджувану систему Lu-V-Sn, було виготовлено сплави, склади яких відповідають описаним у літературі бінарним сполукам. В системі V-Sn підтверджено існування бінарних сполук V_3Sn (структурний тип Cr_3Si) і VSn_2 (структурний тип Mg_2Cu) згідно даних [10]. Дані стосовно системи Lu-Sn використані з літературних джерел [10, 21]. В ході нашого дослідження підтверджено утворення бінарних сполук LuSn_2 (структурний тип ZrSi_2), Lu_5Sn_3 (структурний тип Mn_5Si_3) і $\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$ (структурний тип $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$). Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Lu-Sn і V-Sn, які реалізуються за температури 870 K, приведені в таблиці 3. За умов дослідження розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Lu-Sn і V-Sn не перевищує 1-2 ат. %.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu-V-Sn при 870 K, показаний на рис. 4, побудований на основі рентгенофазового і мікроструктурного

аналізів виготовлених подвійних і потрійних сплавів. Результати ЕДРС аналізу окремих сплавів приведені в таблиці 4. Фотографії мікроструктур деяких сплавів показані на рис. 5.

Згідно приведених в літературі діаграмі стану [11] бінарні сполуки в системі Lu-V не утворюються. Проведений фазовий аналіз потрійних зразків в області Lu- Lu_5Sn_3 -V засвідчив три фази в рівновазі – Lu_5Sn_3 , Lu і V. Отриманий результат підтверджений результатами рентгеноспектрального аналізу (рис. 5, а).

За використаних у нашій роботі умов дослідження в системі утворюється одна тернарна сполука LuV_6Sn_6 , яка кристалізується в структурному типі SmMn_6Sn_6 (просторова група $P6/mmm$, $a = 0,5503(2)$, $c = 0,9171(4)$ нм) [5].

Висновки

Аналіз виконаного експериментального дослідження систем Lu-V-Ge і Lu-V-Sn за температури 870 K засвідчив значний вплив природи р-елемента на взаємодію з лютетієм і ванадієм. Подібно до систем R-M-Sn, де M = Mn, Fe і Co, системи R-V-Sn (R=Gd, Er, Lu) характеризуються утворенням тернарних інтерметалідів RV_6Sn_6 , які кристалізуються в структурних типах SmMn_6Sn_6 (просторова група $P6/mmm$, R=Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) і HfFe_6Ge_6 (просторова група $P6/mmm$, R=Y) [5]. На відміну від систем зі Sn германіди

стехіометричного складу RM_6Ge_6 утворюються в системах з $M=Cr, Mn, Fe$ і Co , тоді як у системах $R-V-Ge$ не виявлені.

З іншого боку, особливістю систем $R-\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}-Ge$ є утворення сполук $RM_{1-x}Ge_2$. Германіди загального складу $RM_{1-x}Ge_2$ (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група $Cmcm$) досліджені зі значною кількістю перехідних d -металів [26]. Структура типу $CeNiSi_2$ може бути описана як результат включення d -металу в тетрагонально-антипризматичні порожнини структури бінарних сполук RGe_2 , які належать до структурного типу $ZrSi_2$. Включення M -елемента в структуру бінарних сполук приводить до утворення додаткової кристалографічної позиції $4c$, що відповідає тернарному структурному типу $CeNiSi_2$. Таке включення залежить від розміру атомів перехідного металу, що виявляється у відхиленні від стехіометрії з вакансіями в положенні d -металу або в наявності статистичної суміші атомів перехідного металу і p -елемента. Оскільки більшість бінарних германідів RGe_2 кристалізуються в інших структурних типах ($ThSi_2, TbGe_2, ZrGa_2$), в потрійній області систем $R-M-Ge$ реалізуються тернарні сполуки структурного типу $CeNiSi_2$. Тернарна сполука $YV_{0,16}Ge_{1,54}$ зі структурою типу $CeNiSi_2$ виявлена і в ході дослідження системи $Y-V-Ge$ [6]. У випадку дослідженої системи $Lu-V-Ge$ бінарний германід

$LuGe_2$ належить до структурного типу $ZrSi_2$ і, відповідно, в потрійній області системи включення атомів V приводить до утворення частково дефектної фази $LuV_{0,15}Ge$ структурного типу $CeNiSi_2$, яка є граничним складом твердого розчину включення LuV_xGe_2 .

Аналогічно до системи $Lu-V-Ge$ утворення твердих розчинів включення на основі бінарних сполук RSn_2 ($R= Gd-Lu$) зі структурою типу $ZrSi_2$ спостерігається для більшості вивчених систем $R-M-Sn$, де $M= Fe, Co, Ni$ і Cu [27-30]. У випадку систем $R-V-Sn$ розчинність V в бінарних сполуках RSn_2 сягає до ~ 2 ат. %, що може бути обумовлено більшим атомним радіусом V ($r_v = 0,134$ нм) порівняно з Fe, Co, Ni або Cu .

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0118U003609.

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Коник М.Б. - к.х.н., доцент;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.В. - д.т.н., к.х.н., доцент;
Серкіз Р.Я. - інженер.

- [1] P.S. Salamakha, O.L. Sologub, O.I. Bodak, In: Gschneidner K. A. et al (Eds.), Ternary rare-earth germanium systems, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol 27 (The Netherlands, Amsterdam, 1999).
- [2] R.V. Skolozdra, in: K.A. Gschneidner, Jr., L.Eyring (Eds.), Stannides of rare-earth and transition metals, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, Vol. 24 (North-Holland, Amsterdam, 1997).
- [3] Ya. Mudryk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, O. Bodak, D. Fruchart, J. Alloys Compd. 383, 162 (2004). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.040).
- [4] L.C.J. Pereira, D.P. Rojas, J.C. Waerenborgh, J. Alloys Compd. 396, 108 (2005). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.061).
- [5] L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, P. Demchenko, M. Stadnyshyn, M. Konyk, J. Alloys Compd. 509, 8862 (2011). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.095).
- [6] М. Коник, Л. Ромака, Ю. Стадник, В.В. Ромака, Р. Серкіз, Вісник Львів. унів. Серія хім. 59 (1), 11 (2018). (doi.org/10.30970/vch.5901.011).
- [7] H. Bie, A. Mar, J. Mater. Chem. 19, 6225 (2009). (doi.org/10.1039/B908781H).
- [8] L. Akselrud, Yu. Grin. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Cryst. 47, 803 (2014). (DOI:doi.org/10.1107/S1600576714001058).
- [9] J. Rodriguez-Carvajal. Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction. IUCr Newsletter. 26, 12 (2001).
- [10] T.B. Massalski, in: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, Ohio (1990).
- [11] Smith J. F., Lee K. J. Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys, ASM International, Metals Park, OH. (1989).
- [12] P. Villars, L.D. Calvert, in: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, Metals Park, OH (1991).
- [13] K. Achdar, N. Selhaoui, A. Iddaoudi, R. Tamim, H. Azza, L. Bouirden, Calphad 62, 18 (2018). (doi.org/10.1016/j.calphad.2018.05.001).
- [14] V.N. Eremenko, K.A. Meleshevich, Y.I. Buyanov, V.M. Petyukh, Dop. AN URSS Ser. A 5, 76 (1987).
- [15] E.I. Hladyshvskii, Dop. AN URSS Ser. A 42, 91 (1980).
- [16] O.Y. Oleksyn, O.I. Bodak, J. Alloys Compd. 210, 19 (1994). (doi.org/10.1016/0925-8388(94)90108-2).
- [17] Y.B. Tyvanchuk, Y.M. Kalychak, V.I. Zaremba, L.D. Gulay, Pol. J. Chem. 76, 491 (2002).
- [18] P. Israiloff, H. Vollenkle, A. Witmann, Monatsh. Chem. 105, 1387 (1974).

- [19] M.A. Rykova, A.V. Sabirzyanov, P.V. Gel'd, *Inorg. Mater.* 7, 765 (1971).
- [20] P.Chaddan, R.O. Simmons, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 27, 119 (1983). (doi.org/10.1103/PhysRevB.27.119).
- [21] C.-Y. Yue, F.-X. Zhou, M.-F. Wang, H.-P. Zhang, X.-W. Lei, *Chinese J. Struct. Chem.* 32(6), 857 (2013).
- [22] A. Jandelli, A. Palenzona, G.B. Bonino, *Atti. Accad. Naz. Lincei* 40, 623 (1966).
- [23] W. Jeitschko, E. Parté, *Acta Crystallogr.* 22, 551 (1967). (doi: 10.1107/S0365110X67001112).
- [24] T. Wolpl, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* 210, 185 (1994). (doi.org/10.1016/0925-8388(94)90136-8).
- [25] N. Morton, B.M. James, G.H. Wostenholm, N.A. Howard, *J. Less-Common Met.* 64, 69 (1979). (doi.org/10.1016/0022-5088(79)90133-4).
- [26] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, *J. Less-Common Met.* 160, 197 (1990). (doi.org/10.1016/0022-5088(90)90381-S).
- [27] L. Romaka, V.V. Romaka, P. Demchenko, R. Serkiz, *J. Alloys Compd.* 507, 67 (2010). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.137).
- [28] Л. Ромака, Ю. Стадник, Р. Серкіз, *Вісник Львів. унів. Серія хім.* 58, 27 (2017).
- [29] L. Romaka, I. Romaniv, V.V. Romaka, V. Pavlyuk, *J. Alloys Compd.* 631, 288 (2015). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.256).
- [30] Л. Ромака, І. Романів, В.В. Ромака, М. Кони́к, А. Горинь, Ю. Стадник, *Фіз. хім. тв. тіла* 19(2), 139 (2018). (DOI: 10.15330/pcss.19.2.139-146).

L. Romaka¹, M. Konyk¹, Yu. Stadnyk¹, V.V. Romaka², R. Serkiz³

Lu-V-{Ge, Sn} ternary systems

¹*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko L'viv National University, Kyryl&Mephody Str.6, 79005, L'viv, Ukraine*

²*Department of Materials Engineering and Applied Physics, Lviv Polytechnic National University, Ustyianovycha Str. 5, 79013, Lviv, Ukraine*

³*Scientific-technical and Educational Centre of low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv, Dragomanova Str. 50, 79005, Lviv, Ukraine,*

The isothermal sections of the phase diagrams of the Lu–V–Ge and Lu–V–Sn ternary systems were constructed at 870 K over the whole concentration range using X-ray diffraction and EPM analyses. In the Lu–V–Ge system a formation of the substitutional solid solution $\text{Lu}_5\text{Ge}_{3-x}\text{V}_x$ based on the Lu_5Ge_3 binary compound (Mn_5Si_3 structure type) was found up to 6 at. % V. Insertion of the V atoms in the structure of the LuGe_2 binary germanide (ZrSi_2 structure type, up to 5 at. % V) results in the formation of the $\text{LuV}_{0.15}\text{Ge}_2$ ternary phase (CeNiSi_2 structure type, space group *Cmcm*, $a = 0.40210(4)$, $b = 1.5661(1)$, $c = 0.38876(3)$ nm), which corresponds to the limit composition of the interstitial solid solution LuV_xGe_2 . The interaction between the elements in the Lu–V–Sn system results in the formation of one ternary compound LuV_6Sn_6 (SmMn_6Sn_6 -type, space group *P6/mmm*, $a = 0.5503(2)$, $c = 0.9171(4)$ nm) at investigated temperature.

Keywords: Intermetallics; Ternary system; Phase equilibria; Solid solution.