

УДК 546:548.736

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК СИСТЕМИ Pr–Cu–Ge

Л. О. ФЕДИНА¹, А. О. ФЕДОРЧУК², М. Ф. ФЕДИНА³

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка;

² Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
ім. С. З. Гжицького;

³ Національний лісотехнічний університет України, Львів

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і частково мікроструктурного аналізу досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі Pr–Cu–Ge, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану системи при 870 К (0...50 at.% Pr) та 670 К (50...100 at.% Pr). При 870 К встановлено існування семи тернарних сполук: PrCu₂Ge₂, Pr₂CuGe₆, Pr₂Cu₃Ge₃, PrCu_{0,817}Ge₂, Pr₆Cu₈Ge₈, PrCu_{1,25...0,95}Ge_{0,75...1,05}, PrCu_{0,77...0,5}Ge_{1,23...1,5}, при 670 К – однієї ~Pr_{0,6}Cu_{0,22}Ge_{0,18} з невизначеною кристалічною структурою. Всі тернарні германіди утворюються зі сталими складами, крім фаз зі структурою типу AlB₂. Помітної розчинності третього компонента у бінарних сполуках подвійних систем не спостерігали. Вивчено структурні параметри тернарних германідів: Pr₂CuGe₆ (структурний тип (СТ) Ce₂CuGe₆, символ Пірсона (СП) oS18, просторова група (ПГ) Amm2, $a = 4,19300(4)$ Å, $b = 4,05742(4)$ Å, $c = 21,4823(2)$ Å, $R_I = 0,0686$, $R_P = 0,0993$), PrCu_{1,25}Ge_{0,75} (СТ AlB₂, СП hP3, ПГ P6/mmm, $a = 4,2922(2)$ Å, $c = 3,9193(3)$ Å, $R_I = 0,0543$, $R_P = 0,1036$), PrCu_{0,72}Ge_{1,28} (СТ AlB₂, СП hP3, ПГ P6/mmm, $a = 4,19347(6)$ Å, $c = 4,1817(1)$ Å, $R_I = 0,0504$, $R_P = 0,0728$). Проаналізовано спорідненість дослідженої системи Pr–Cu–Ge з раніше вивченими R–Cu–Ge, особливість структур знайдених тернарних германідів купруму та празеодиму.

Ключові слова: празеодим, купрум, германій, потрійна система, фазові рівноваги, тернарна сполука, кристалічна структура, структурний тип.

Using X-ray diffractive phase and structural analysis and partially microstructural analysis methods the phase equilibria in the ternary system Pr–Cu–Ge were investigated and the isothermal sections of the phase diagram of the system at 870 K (0...50 at.% of Pr) and 670 K (50...100 at.% of Pr) were constructed. The existence of seven ternary compounds – PrCu₂Ge₂, Pr₂CuGe₆, Pr₂Cu₃Ge₃, PrCu_{0,817}Ge₂, Pr₆Cu₈Ge₈, PrCu_{1,25...0,95}Ge_{0,75...1,05}, PrCu_{0,77...0,5}Ge_{1,23...1,5} was established at 870 K. Only one ternary germanide ~Pr_{0,6}Cu_{0,22}Ge_{0,18} with undetermined crystal structure was found in R rich range at 670 K. All ternary germanides are formed at constant composition except phases with AlB₂ structure type. Appreciable solubility of the third component in the compounds of binary systems was not observed. The structure parameters were determined for ternary germanides: Pr₂CuGe₆ (structure type (ST) Ce₂CuGe₆, Pearson symbol (PS) oS18, space group (SG) Amm2, $a = 4.19300(4)$ Å, $b = 4.05742(4)$ Å, $c = 21.4823(2)$ Å, $R_I = 0.0686$, $R_P = 0.0993$), PrCu_{1,25}Ge_{0,75} (ST AlB₂, PS hP3, SG P6/mmm, $a = 4.2922(2)$ Å, $c = 3.9193(3)$ Å, $R_I = 0.0543$, $R_P = 0.1036$), PrCu_{0,72}Ge_{1,28} (ST AlB₂, PS hP3, SG P6/mmm, $a = 4.19347(6)$ Å, $c = 4.1817(1)$ Å, $R_I = 0.0504$, $R_P = 0.0728$). Relationships of investigated system Pr–Cu–Ge with previously studied R–Cu–Ge systems, and structure peculiarities of established ternary germanides of Cu and Pr were analyzed.

Keywords: praseodymium, copper, germanium, ternary system, phase equilibria, ternary compound, crystal structure, structure type.

Вступ. Потрійні системи R–Cu–Ge та тернарні германіди, які в них утворюються, привертала увагу багатьох дослідників: у повному концентраційному інтервалі побудовані ізотермічні перерізи для систем {Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Yb}–Cu–Ge [1–6], інші системи вивчали щодо утворення окремих сполук відомих структурних типів [7]. Систему Pr–Cu–Ge досі систематично не досліджували. Раніше вивчали [8–11] магнетні властивості тернарних германідів PrCu₂Ge₂, PrCuGe та Pr₂CuGe₆, для сполук PrCu₂Ge₂, PrCuGe – структурні параметри. У праці [8] повідомили про антиферромагнетне впорядкування для PrCu₂Ge₂ при 16 К, а для Pr₂CuGe₆ – нижче 20 К [9, 10]. Встановлено, що для тернарної сполуки Pr₂Cu_{0,8}Ge₃ (структурний тип (СТ) α-ThSi₂) магнетна сприйнятливість відповідає закону Кюрі–Вейса в діапазоні температур 20...300 К [12]. Досліджували теплове розширення кристалічної ґратки цієї сполуки методом високотемпературної порошкової рентгенівської дифракції від 293 до 803 К.

Оскільки системи з рідкісноземельними металами (РЗМ) церієвої підгрупи недостатньо досліджені та є цікавими фізичні властивості цих сполук, систематичне вивчення потрійної системи Pr–Cu–Ge актуальне.

Методики експериментальних досліджень. Зразки масою 1 г виплавляли і декілька разів переплавляли для досягнення їхньої однорідності в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Як гетер використовували губчастий титан. Вихідні компоненти шихти зважували на електронній вазі RADWAG (WPS 60/C/2) з точністю до 0,001 г. Перед зважуванням поверхню празеодиму очищали від оксидів механічним способом. Для наважок використовували метали високої чистоти (mass%): 99,75 Pr, 99,99 Cu та 99,99 Ge. Склад сплавів контролювали, порівнюючи маси шихти та готових зразків: за відхилення маси > 1% зразки виготовляли повторно. Сплави гомогенізували при 870 К (до 50 at.% Pr) та 670 К (> 50 at.% Pr) упродовж 750 h у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних електропечах VULCAN A-550 з автоматичним регулюванням температури з точністю ±5°C. Температуру відпалу вибирали, враховуючи діаграми стану для подвійних систем Pr–Ge, Pr–Cu та Cu–Ge та згідно з літературними даними для відомих тернарних сполук. Зразки після відпалу гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Рентгенівський фазовий аналіз виконували за дифрактограмами порошку, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2М (FeK_α-випромінювання, 20 ≤ 2θ ≤ 90°, крок сканування 0,05°, тривалість сканування в точці 10 s). Уточнення структурних параметрів порошоків отримали на дифрактометрах Guinier Huber G 670 за методом Гінье на проходження (CuK_{α1}-випромінювання) та ДРОН-3.М (CuK_α-випромінювання, 2θ інтервал 10...120°, крок сканування 0,02°, тривалість сканування – 20 s у точці). Межі твердих розчинів на основі бінарних сполук та області гомогенності тернарних фаз визначали за зміною періодів кристалічних ґраток, розрахованих за дифрактометричними результатами, а для фаз зі структурою типу AlB₂ та α-ThSi₂ ще й за допомогою результатів мікроструктурних досліджень. Кусочки зразків для мікроструктурних досліджень заплавляли сплавом Вуда у металеві кільця, механічно шліфували і полірували за допомогою суспензії Cr₂O₃ у воді. Одержані поверхні протравлювали розведеними розчинами хлоридної та нітратної кислот різних концентрацій. Готові шліфи вивчали візуально за допомогою метал-мікроскопа “NEOPHOT 30” у відбитому світлі.

Профільні і структурні параметри уточнювали методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними за допомогою комплексу програм WinCSD [13].

Результати досліджень. У системі Pr–Cu–Ge виготовили та дослідили 27 подвійних та 134 потрійні сплави. Результати дослідження методами рентгенофа-

зового, рентгеноструктурного і частково мікроструктурного аналізу подані у вигляді ізотермічних перерізів діаграм стану системи Pr–Cu–Ge при 870 К (0...50 at.% Pr) та 670 К (50...100 at.% Pr) (рис. 1).

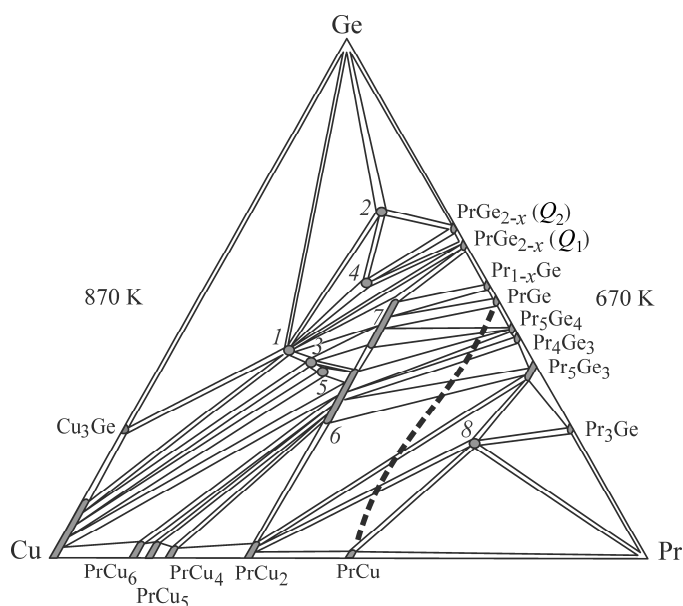


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану системи Pr–Cu–Ge при 870 К (0...50 at.% Pr) та 670 К (50...100 at.% Pr): 1 – PrCu₂Ge₂; 2 – Pr₂CuGe₆; 3 – Pr₂Cu₃Ge₃; 4 – PrCu_{0,817}Ge₂; 5 – Pr₆Cu₈Ge₈; 6 – PrCu_{1,25...0,95}Ge_{0,75...1,05}; 7 – PrCu_{0,77...0,5}Ge_{1,23...1,5}; 8 – Pr_{0,6}Cu_{0,22}Ge_{0,18}.

Fig. 1. Isothermal sections of the phase diagram of Pr–Cu–Ge system at 870 K (0...50 at.% of Pr) and 670 K (50...100 at.% of Pr): 1 – PrCu₂Ge₂; 2 – Pr₂CuGe₆; 3 – Pr₂Cu₃Ge₃; 4 – PrCu_{0,817}Ge₂; 5 – Pr₆Cu₈Ge₈; 6 – PrCu_{1,25...0,95}Ge_{0,75...1,05}; 7 – PrCu_{0,77...0,5}Ge_{1,23...1,5}; 8 – Pr_{0,6}Cu_{0,22}Ge_{0,18}.

За температур дослідження підтверджено існування бінарних сполук: у системі Pr–Ge – Q₂ (PrGe_{1,81...1,8}, СТ α-ThSi₂), Q₁ (PrGe_{1,62...1,5}, СТ α-ThSi₂), Pr_{1-x}Ge (СТ FeB), PrGe (СТ CrB), Pr₅Ge₄ (СТ Sm₅Ge₄), Pr₄Ge₃ (СТ Th₃P₄), Pr₅Ge₃ (СТ Mn₅Si₃) та Pr₃Ge (СТ Ti₃P); в системі Pr–Cu – PrCu₆ (СТ CeCu₆), PrCu₅ (СТ CaCu₅), PrCu₄ (СТ CeCu₄), PrCu₂ (СТ KHg₂) та PrCu (СТ FeB). Система Cu–Ge при 870 К характеризується невеликою розчинністю (~11 at.%) Ge в Cu та утворенням бінарної сполуки Cu₃Ge (моноклінно деформована похідна СТ Mg).

При 870 К у системі утворюються сім тернарних германідів (існування трьох з них (PrCu₂Ge₂, Pr₂CuGe₆, Pr₂Cu₃Ge₃) підтвердили, для двох (PrCu_{0,817}Ge₂ та PrCu_{1,25...0,95}Ge_{0,75...1,05}) уточнили область існування за температури дослідження і знайшли дві нові сполуки (Pr₆Cu₈Ge₈ та PrCu_{0,77...0,5}Ge_{1,23...1,5})). В області системи з вмістом Pr > 50 at.% знайдено ще один новий інтерметалід складу ~Pr_{0,6}Cu_{0,22}Ge_{0,18} з невідомою кристалічною структурою. Дифрактограма цієї сполуки є досить складною і достовірно проіндексувати її не вдалося. Не дали позитивного результату і неодноразові спроби виростити монокристали достатньої якості для структурного дослідження. Кристалографічні характеристики тернарних сполук, які знайдені в системі Pr–Cu–Ge, наведені у табл. 1.

Шість тернарних сполук характеризуються вузькими областями гомогенності і тільки германіди зі структурою типу AlB₂, які утворюються на розрізі 33 at.% Pr, мають області гомогенності значної протяжності вздовж ізоконцентрати РЗМ. Зміну параметрів елементарних комірок для фаз PrCu_{1,25...0,95}Ge_{0,75...1,05} та PrCu_{0,77...0,5}Ge_{1,23...1,5} у межах областей гомогенності подано на рис. 2. Тільки Pr₅Ge₃ розчиняє 5 at.% Cu; PrCu₆, PrCu₅ та PrCu₂ – 5 at.% Ge. Розчинність третьо-

го компонента в інших бінарних сполуках подвійних систем, які обмежують досліджувану потрійну, менша.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Pr–Cu–Ge

№ сп.	Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки, Å		
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	PrCu ₂ Ge ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	4,14892(10)	–	10,20495(2)
2	Pr ₂ CuGe ₆	Ce ₂ CuGe ₆	<i>oS18</i>	<i>Amm2</i>	4,19300(4)	4,05742(4)	21,4823(2)
3	Pr ₂ Cu ₃ Ge ₃	Ce ₂ Cu ₃ Ge ₃	<i>oS16</i>	<i>Cm2m</i>	4,14347(7)	17,3708(3)	4,19455(7)
4	PrCu _{0,817} Ge ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	4,2501(2)	17,2534(7)	4,1148(2)
5	Pr ₆ Cu ₈ Ge ₈	Gd ₆ Cu ₈ Ge ₈	<i>oI22</i>	<i>Immm</i>	14,21(2)	6,697(7)	4,292(3)
6	PrCu _{1,25...0,95} Ge _{0,75...1,05}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	4,2922(1)– 4,2859(1)	–	3,9193(2) 3,9342(2)
7	PrCu _{0,77...0,5} Ge _{1,23...1,5}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	4,19349(6)– 4,1827(3)	–	4,1817(1)– 4,2161(7)
8	~Pr _{0,6} Cu _{0,22} Ge _{0,18}	структура невідома					

Примітка: Номер у таблиці відповідає позиціям на рис. 1.

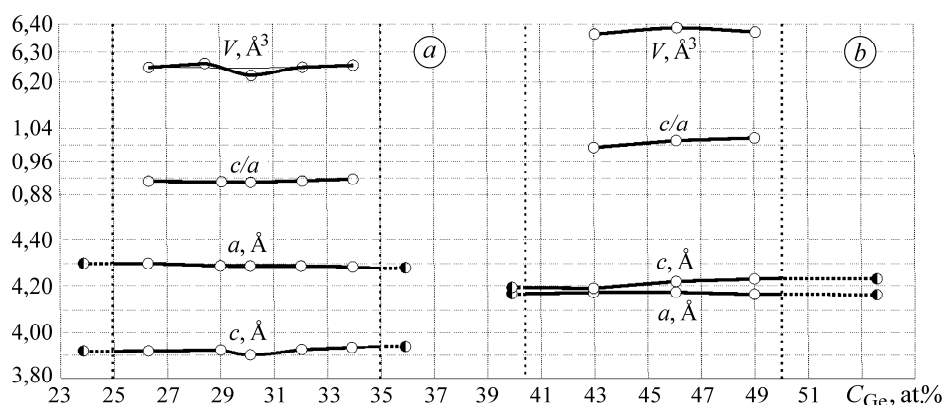


Рис. 2. Зміна параметрів елементарних комірок для фаз PrCu_{1,25...0,95}Ge_{0,75...1,05} (а) та PrCu_{0,77...0,5}Ge_{1,23...1,5} (б) у межах областей гомогенності.

Fig. 2. Change of the unit-cell parameters for the phases PrCu_{1.25...0.95}Ge_{0.75...1.05} (a) and PrCu_{0.77...0.5}Ge_{1.23...1.5} (b) within homogeneity range.

Раніше повідомили [12] про існування тернарного германіду Pr₂Cu_{0,8}Ge₃ зі структурою типу α-ThSi₂ в області температур 293...803 К, при 870 К сплав складу Pr₃₄Cu₁₄Ge₅₂ виявився трифазним і містив: PrCu_{0,5}Ge_{1,5} (СТ AlB₂), PrGe_{1,62...1,5} (СТ α-ThSi₂) та Pr_{1-x}Ge (СТ FeB). Повністю вивчили [14–16] кристалічну структуру для тернарних германідів празеодиму і купруму PrCu₂Ge₂, Pr₂Cu₃Ge₃, PrCu_{0,817}Ge₂, Pr₆Cu₈Ge₈. Встановили [9, 10] утворення тернарного германіду Pr₂CuGe₆ зі структурою відомого СТ Ce₂CuGe₆, для якого виконали тільки перший етап структурних досліджень. Методом порошку повністю вивчили його кристалічну структуру та структурні параметри тернарних германідів PrCu_{1,25}Ge_{0,75} і PrCu_{0,72}Ge_{1,28} (з областей гомогенності фаз PrCu_{1,25...0,95}Ge_{0,75...1,05} і PrCu_{0,77...0,5}Ge_{1,23...1,5}). Масиви дифракційних даних полікристалічних зразків складів Pr₂₂Cu₁₁Ge₆₇, Pr₂₂Cu₁₁Ge₆₇ і Pr₂₂Cu₁₁Ge₆₇, одержані на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гін'є на проходження (CuK_{α1}-випромінювання), вивчено рентгенівським методом та вста-

новлено структурні параметри тернарних германідів. Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук наведено в табл. 2, координати та ізотропні параметри коливання атомів – у табл. 3. Скорочення міжатомних віддалей ($\Delta = (\delta - \sum r) / \sum r \cdot 100\%$, $r(\text{Pr}) = 1,828 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}) = 1,278 \text{ \AA}$, $r(\text{Ge}) = 1,225 \text{ \AA}$ [17]) є у межах допустимих для інтерметалічних сполук. Найбільше скорочення спостерігаємо між атомами купруму і германію (Cu–Ge6 – 8,59%, Cu–Ge4 – 8,51%, Cu–Ge1 – 7,51%), що свідчить про часткову локалізацію електронної густини та частку ковалентного зв'язку.

Таблиця 2. Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук Pr_2CuGe_6 , $\text{PrCu}_{1,25}\text{Ge}_{0,75}$ та $\text{PrCu}_{0,72}\text{Ge}_{1,28}$

Склад зразка	$\text{Pr}_{22}\text{Cu}_{11}\text{Ge}_{67}$	$\text{Pr}_{33}\text{Cu}_{41}\text{Ge}_{26}$	$\text{Pr}_{33}\text{Cu}_{24}\text{Ge}_{43}$
Склад сполуки	Pr_2CuGe_6	$\text{PrCu}_{1,25}\text{Ge}_{0,75}$	$\text{PrCu}_{0,72}\text{Ge}_{1,28}$
Структурний тип	Ce_2CuGe_6	AlB_2	AlB_2
Просторова група	$\text{Amm}2$	$P6/mmm$	$P6/mmm$
Символ Пірсона	$oS18$	$hP3$	$hP3$
Параметри комірки, Å :			
a	4,19300(4)	4,2922(2)	4,19347(6)
b	4,05742(4)	–	–
c	21,4823(2)	3,9193(3)	4,1817(1)
Об'єм комірки V , Å^3	365,47(1)	62,532(8)	63,684(4)
Густина D_x , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7,0955(2)	7,4042(9)	7,2852(4)
Інтервал 2θ , degree	5...100	5...120	5...120
Крок сканування, degree	0,005	0,05	0,05
Параметр текстури G , [напрямок]	1,14(2), [111]	3,6 (3), [011]	0,7(1), [111]
Фактори достовірності:			
R_I	0,0686	0,0543	0,0504
R_p	0,0993	0,1036	0,0728

Таблиця 3. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах сполук Pr_2CuGe_6 , $\text{PrCu}_{1,25}\text{Ge}_{0,75}$ та $\text{PrCu}_{0,72}\text{Ge}_{1,28}$

Атом	Правильна система точок	x	y	z	B_{iso} , Å^2
1	2	3	4	5	6
Pr_2CuGe_6					
Pr1	$2a$	0	0	0,00026(4)	0,66(3)
Pr2	$2a$	0	0	0,66676(4)	0,81(3)
Cu	$2b$	1/2	0	0,22720(10)	1,14(8)
Ge1	$2a$	0	0	0,27284(8)	1,39(7)
Ge2	$2a$	0	0	0,38350(8)	1,89(7)
Ge3	$2b$	1/2	0	0,55098(8)	0,69(6)

Продовження таблиці 3					
1	2	3	4	5	6
Ge4	2b	1/2	0	0,12055(8)	0,88(6)
Ge5	2b	1/2	0	0,88967(9)	2,02(7)
Ge6	2b	1/2	0	0,77643(9)	2,01(7)
PrCu _{1,25} Ge _{0,75}					
Pr	1a	0	0	0	0,79(9)
M	2d	1/3	2/3	0	1,70(9)
PrCu _{0,72} Ge _{1,28}					
Pr	1a	0	0	0	0,93(6)
M'	2d	1/3	2/3	1/2	1,06(10)

Примітка: $M = 0,60(4)\text{Ge} + 0,40(4)\text{Cu}$, $M' = 0,63(4)\text{Ge} + 0,37(4)\text{Cu}$.

Обговорення результатів. За характером фазових рівноваг, областями і складами тернарних сполук та їхніми кристалічними структурами досліджена система Pr–Cu–Ge найподібніша до системи із церієм: в обох системах утворюється по вісім германідів, проте з церієм не реалізується СТ $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ і натомість існує фаза з невідомою структурою складу $\sim\text{Ce}_{0,6}\text{Cu}_{0,05}\text{Ge}_{0,35}$. Особливим також є суттєва розчинність купруму (до 10 at.%) у бінарному германіді CeGe_{2-x} зі структурою типу $\alpha\text{-ThSi}_2$. У системі La–Cu–Ge знайдені германіди зі структурами типів Hf_5CuSn_3 та $\text{La}_{15}\text{FeGe}_9$, які досі невідомі з іншими РЗМ, що виявляє особливість *d*-природи лантану. У системі з неодимом утворюється менша кількість сполук (6), яка ще зменшується до європію (4), крім того, всі вони існують при 870 К в областях систем з вмістом РЗМ до 33,3 at.%. При переході до лантанодів ітрієвої підгрупи характер фазових рівноваг спрощується і зменшується кількість тернарних германідів до чотирьох. У всіх системах реалізуються структурні типи CeGa_2Al_2 , Ce_2CuGe_6 та AlB_2 . Не знайдені тернарні германіди $R_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ (R – рідкісноземельний метал церієвої підгрупи) (СТ $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$) при 870 К з неодимом та церієм, однак вони утворюються з цими лантанодідами за інших температур відпалу.

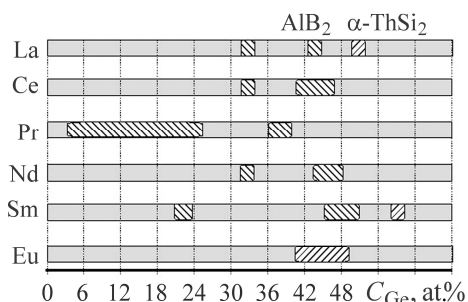


Рис. 3. Области утворення тернарних германідів зі структурою типу AlB_2 та $\alpha\text{-ThSi}_2$ у системах {La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}–Cu–Ge при 870 К.

Fig. 3. Formation regions of ternary germanides with AlB_2 and $\alpha\text{-ThSi}_2$ structures in the systems {La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}–Cu–Ge at 870 К.

Найцікавішим і багатшим на сполуки виявився квазібінарний переріз $\text{RCu}_2\text{-RGe}_2$ (рис. 3). У всіх системах з РЗМ церієвої підгрупи, крім європію, існують по дві фази, що належать до СТ AlB_2 , причому одна з них утворюється за еквіатомного складу, а друга – за більшого вмісту германію. У системі з європієм для сполуки EuCuGe відбувається морфотропний перехід до СТ TiNiSi . Також від природи РЗМ та температури достатньо сильно залежить утворення тернарних германідів зі структурою типу $\alpha\text{-ThSi}_2$: при 870 К існують сполуки $\text{LaCu}_{0,4}\text{Ge}_{1,5}$ [18], $\text{SmCu}_{0,27}\text{Ge}_{1,73}$ [3] та твердий розчин $\text{CeCu}_{0,0,14}\text{Ge}_{1,71}$ [1], а $\text{Pr}_2\text{Cu}_{0,8}\text{Ge}_3$ – в області температур 293...803 К [12]. У системах $R\text{-Cu-Ge}$ бінарні дигерманіди

РЗМ також кристалізуються у СТ α -ThSi₂, тому залежно від температури можна вважати, що тернарні сполуки є частиною обмеженого твердого розчину на основі бінарних.

ВИСНОВКИ

У потрійній системі Pr–Cu–Ge при 870 К утворюються сім тернарних германідів: п'ять сталого складу PrCu₂Ge₂, Pr₂CuGe₆, Pr₂Cu₃Ge₃, PrCu_{0,817}Ge₂, Pr₆Cu₈Ge₈ та два зі значними областями гомогенності – PrCu_{1,25...0,95}Ge_{0,75...1,05} і PrCu_{0,77...0,5}Ge_{1,23...1,5}. В області системи з вмістом Pr > 50 at.% знайдено новий інтерметалід складу ~Pr_{0,6}Cu_{0,22}Ge_{0,18}. Бінарні сполуки подвійних систем Pr–Cu, Pr–Ge розчиняють до 5 at.% Ge або Cu, відповідно. Вивчено структурні параметри трьох тернарних германідів: Pr₂CuGe₆, PrCu_{1,25}Ge_{0,75} та PrCu_{0,72}Ge_{1,28}. За характером фазових рівноваг, областями та складами тернарних сполук, їхніми кристалічними структурами досліджена система Pr–Cu–Ge найподібніша до системи Ce–Cu–Ge.

1. *Systematics of rare earth-copper-germanium systems* / P. S. Salamakha, M. B. Konyk, R. Dzyanyi, O. L. Sologub, and O. I. Bodak // Polish J. Chem. – 1996. – **70**. – P. 270–274.
2. *Саламаха П. С. Система Nd–Cu–Ge* // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1988. – Вип. 29. – С. 62–63.
3. *Федина Л. О., Федина М. Ф., Федорчук А. О. Дослідження системи Sm–Cu–Ge при 870 К* // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2014. – Вип. 55. – Ч. 1. – С. 77–86.
4. *Белан Б. Д. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и свойства соединений в тройных системах Eu–{Fe,Co,Ni,Cu}–{Si,Ge}*: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Львів, 1988. – 18 с.
5. *Коник М., Горинь А., Серкіз Р. Потрійна система Er–Cu–Ge при 870 К* // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 42–50.
6. *Ternary system Tm–Cu–Ge: isothermal section of the phase diagram at 870 K and crystal structures of the compounds* / L. O. Fedyna, O. I. Bodak, Ya. O. Tokajchuk, M. F. Fedyna, and I. R. Mokra // J. Alloys Compd. – 2004. – **367**. – P. 70–75.
7. *Villars P. and Calvert L. D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. – Ohio: ASM. Metal Park, 1985. – **1–3**. – 3258 p.
8. *Phase transitions in PrCu₂Ge₂* / E. V. Sampathkumaran, I. Das, R. Vijayaraghavan, H. Yamamoto, and M. Ishikawa // Solid State Comm. – 1992. – **83**. – P. 609–613.
9. *Formation, crystal chemistry and magnetism of compounds RE₂TGe₆, RE = rare earth, T = Pd, Pt, Cu, Ag and Au* / O. Sologub, K. Hiebl, P. Rogl, and O. I. Bodak // J. Alloys Compd. – 1995. – **227**. – P. 37–39.
10. *Tien C., Lu J. J., and Wur C. S. Pr₂CuGe₆: A possible reentrant spin glass* // Phys. Rev. B. Covering Condensed Matter and Mat. Phys. – 1999. – **60**. – P. 6692–6697.
11. *Magnetic structures of RCuGe (R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho and Er) compounds from neutron diffraction and magnetic measurements* / S. Baran, A. Szytuła, J. Leciejewicz, N. Stüsser, A. Zygmunt, Z. Tomkowicz, and M. Guillot // J. Alloys Compd. – 1996. – **243**. – P. 112–119.
12. *Lu X., Zeng L., and Shih K. Crystal structure, thermal expansion and magnetic properties of Pr₂Cu_{0,8}Ge₃ compound* // Mat. Chem. and Phys. – 2011. – **130**. – P. 1336–1340.
13. *Akselrud L. and Grin. Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4)* // J. Appl. Crystallogr. – 2014. – **47**. – P. 803–805.
14. *Кристалічна структура сполуки Pr₂Cu₃Ge₃* / Л. Федина, О. Бодак, М. Федина, А. Федорчук, І. Мокра, Я. Токайчук // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2006. – Вип. 47. – С. 47–52.
15. *Нові представники структурного типу Gd₆Cu₈Ge₈ в системах R–{Fe,Cu}–Ge* / М. Ф. Федина, О. Я. Олексин, Н. С. Білоніжко, О. В. Гуляк // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1994. – Вип. 33. – С. 53–54.
16. *Сполуки зі структурою типу CeNiSi₂ у системах {Pr, Sm, Dy}–Cu–Ge* / Л. Федина, М. Федина, А. Федорчук, Я. Токайчук // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 60–68.
17. *Emsley J. Die Elemente*. – Berlin; New-York: Walter de Gruyter, 1994. – 248 p.
18. *Crystal structure and thermal expansion properties of new compound La₂Cu_{0,8}Ge₂* / J. Yan, X. Lu, W. Shen, L. Zeng, and L. Nong // J. Alloys Compd. – 2009. – **485**. – P. 739–742.

Одержано 09.09.2022