

УДК 548.736.4

¹Стецьків А.О., д.х.н., проф.  0000-0001-5166-5633;²Павлюк В.В., д.х.н., проф.  0000-0003-1893-2706.

УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ГЕРМАНІДУ Nd_2LiGe_6 МОНОКРИСТАЛІЧНИМ ДИФРАКЦІЙНИМ МЕТОДОМ

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: andrijstetskiv69@gmail.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

В епоху інноваційних технологій рідкісноземельні метали стали ключовими компонентами високотехнологічного виробництва та стратегічно важливою сировиною. Їх дослідження, а також вивчення їхніх сплавів і сполук, має велике значення як для науки, так і для практики, оскільки матеріали на їх основі володіють унікальними властивостями, що забезпечують їх широке застосування в сучасній техніці. Особливу увагу привертає потенціал сплавів рідкісноземельних металів для створення передових систем зберігання водню та металогібридних акумуляторів.

Дана робота присвячена повному структурному дослідженню монокристалу відомої тернарної сполуки Nd_2LiGe_6 , що належить до структурного типу Pr_2LiGe_6 , символ Пірсона $oS18$, просторова група $Sm\bar{3}$ і для неї встановлено періоди елементарної комірки. Синтез сплавів включав наступні етапи: пресування чистих металів у таблетки; нагрівання таблеток у танталовому тиглі до 400 °С (48 годин); підвищення температури до 800 °С (1 година); відпал зразків при заданій температурі (6 годин); гомогенізуючий відпал при 400 °С (480 годин).

Рентгенодифракційне дослідження зразка при кімнатній температурі було виконано за допомогою автоматичного монокристалічного дифрактометра XCALIBUR. Методика передбачала використання Мо Ка-випромінювання, графітового монохроматора та w-методу сканування для отримання масивів дифракційних даних. Фазовий склад був підтверджений методом енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії (ЕДХС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU.

Ключові слова: Неодим; Літій; Германій; інтерметалічна сполука; метод монокристалу; кристалічна структура.

Вступ

Сплави на основі Літію, Германію та рідкісноземельних металів є предметом активних наукових досліджень через їхній значний потенціал у різних високотехнологічних галузях. Зокрема, комбінація Літію (для високої ємності), Германію (для покращення швидкості заряджання) та рідкісноземельних металів (для стабільності та довговічності) може призвести до створення нових поколінь акумуляторів з покращеними характеристиками. Неодим у поєднанні з Літієм та Германієм може бути використаний для створення нових магнітних матеріалів для

електромоторів, генераторів та інших магнітних пристроїв. Сплави на основі цих елементів можуть мати унікальні електричні властивості, які можуть бути використані для створення нових напівпровідникових матеріалів. Оптимізація складу та мікроструктури сплавів є ключовим фактором для досягнення бажаних характеристик.

Таким чином, потенціал цих матеріалів є значним, і вони можуть відіграти важливу роль у розвитку майбутніх технологій. Відповідно, досягнення експериментальної хімії в дослідженні інтерметалідів є основою для розвитку сучасного хімічного виробництва та матеріалознавства. Тому з метою прогнозування фізико-хімічних

властивостей нових синтезованих фаз, необхідно здійснити комплексне дослідження їх кристалічної структури.

Незважаючи на значну кількість опублікованих та отриманих експериментальних даних, повна картина фазових рівноваг у потрійних системах R-Li-Ge (де R – рідкісноземельний елемент) залишається не встановленою для всіх випадків. Крім того, кристалічна структура багатьох сполук була визначена за допомогою порошкових дифрактограм і вимагає уточнення.

Дослідження взаємодії рідкісноземельних елементів (R) з Літієм та Германієм, що призводить до утворення цілого ряду сполук ізоструктурних рядів, було детально вивчено в серії робіт, опублікованих авторами у період з 1986 по 1993 роки [1–6]. При цьому були виявлені тернарні сполуки наступних складів: RLiGe_2 , $\text{R}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$, R_4LiGe_4 , RLiGe та $\text{R}_3\text{Li}_2\text{Ge}_3$. Згодом, автори [7] уточнили структуру фаз RLiGe_2 , $\text{R}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$ та R_4LiGe_4 , використовуючи інші рідкісноземельні метали. Крім того, було відкрито широкий спектр нових з'єднань із Лантаном: $\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$ (*Immm*, структурний тип $\text{Ce}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$) [8, 9], $\text{La}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$ (*Cmmm*, новий структурний тип) [7, 9] та $\text{La}_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$ (*Immm*, структурний тип $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$) [7]. Для дослідження кристалічної структури фази $\text{La}_2\text{LiGe}_{6-x}$ (просторова група *Cmmm*, структурний тип Pr_2LiGe_6) було застосовано метод монокристалу, результати якого відображені у публікації [10].

Вивчення подвійних систем, що формують Nd-Li-Ge, є необхідним кроком, адже їх діаграми стану надають інформацію про стабільність фаз при різних температурах і концентраціях. Знання фазових станів подвійних систем дає можливість прогнозувати поведінку потрійної системи шляхом інтерполяції та екстраполяції даних.

У роботах [11, 12] представлено експериментально побудовану діаграму стану системи Li-Ge в діапазоні концентрацій 0-4,5 % та 42-100 % (ат.) Ge. Сплави були синтезовані у залізних тиглях в атмосфері аргону, а їх аналіз проводився методами диференційного термічного аналізу, металографії та рентгенівської дифракції.

В публікації [13] представлена діаграма стану системи Nd-Ge, отримана в результаті

дослідження сплавів, синтезованих в електродуговій печі в інертній атмосфері та підданих гомогенізуючому відпалу. За допомогою диференційного термічного, мікроскопічного та рентгеноструктурного аналізів було проведено експериментальну частину, в результаті чого було виявлено 4 бінарні сполуки в системі.

Вперше, завдяки рентгеноструктурному аналізу, проведеному авторами публікації [6] при дослідженні системи Nd-Li-Ge при 200 °C, було встановлено існування 5 германідів з такими параметрами: Nd_2LiGe_5 (*Ammm*, *CT* Ce_2MnGe_5 , $a = 0,4297$; $b = 0,4152$; $c = 2,0378$ нм), $\text{Nd}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$ (*Cmcm*, *CT* $\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$, $a = 0,4414$; $b = 1,8621$; $c = 0,6892$ нм), NdLiGe (*P62m*, *CT* ZrNiAl , $a = 0,7267$; $c = 0,4351$ нм), NdLi_2Ge (*P63/mmc*, *CT* Cr_2AlC , $a = 0,4445(2)$; $c = 0,7455(7)$ нм), NdLiGe_2 (*Pnma*, *CT* CaLiSi_2 , $a = 0,7728(1)$; $b = 0,3915(1)$; $c = 1,0564(2)$ нм).

Згідно з експериментальними даними науковців [7, 9], які вивчали окремі зразки вищезгаданої системи в подальшому, було встановлено існування наступних нових потрійних сполук у ній: $\text{Nd}_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$ (*Immm*, *CT* $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$, $a = 0,4393(5)$; $b = 0,6811(1)$; $c = 1,4619(3)$ нм), $\text{Nd}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$ (*Cmmm*, *CT* $\text{La}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$, $a = 0,6869(5)$; $b = 3,348(3)$; $c = 0,4413(4)$ нм), Nd_4LiGe_4 (*Pnma*, *CT* Tm_4LiGe_4 , $a = 0,7367(1)$; $b = 1,5116(5)$; $c = 0,7947(3)$ нм) та $\text{Nd}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$ (*Immm*, *CT* $\text{Ce}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$, $a = 0,44139$; $b = 0,68688$; $c = 5,1973$ нм).

Оскільки температура суттєво впливає на фазові перетворення в матеріалах, можливе виявлення нових потрійних фаз і при цьому дозволяє контролювати процес синтезу для отримання бажаних властивостей, що може призвести до розвитку нових теоретичних моделей, нами було вирішено провести дослідження системи Nd-Li-Ge за температури 400 °C в діапазоні 30-100 ат. % Ge [14].

У результаті експерименту було встановлено, що сім потрійних сполук, згаданих в літературі, дійсно утворюються, і їхні параметри кристалічної решітки були уточнені. В той же час, сполуки NdLi_2Ge та Nd_2LiGe_5 не були зафіксовані при використаному нами режимі відпалу. Вперше експериментально доведено формування твердого розчину $\text{Nd}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$ ($x = 0-0,4$) внаслідок часткової інтеграції атомів Літію (до $x = 0,4$) в октаедричні порожнини вихідної

бінарної фази Nd_5Ge_3 . Крім того, знайдено нову тернарну сполуку Nd_2LiGe_6 (*Cmmm*, *CT Pr₂LiGe₆*) та визначено її кристалічну структуру методом порошкової дифракції.

Нещодавно ми отримали монокристали цього потрійного германіду і провели його повне структурне монокристалічне дослідження, результати якого наведено нижче.

Експериментальна частина

Для уточнення і перевірки літературних відомостей, проведення фазового аналізу нами синтезовано 12 потрійних сплавів. Вихідні компоненти: Неодим металічний з вмістом основного елемента не менше 99,8 мас. %, Літій (99,6 мас. %) та Германій (99,999 мас. %).

Шихту з подрібнених компонентів, яку важили з точністю до 0,001 г та загальною масою 1,000 г, ретельно перемішували і пресували в гранули. Втрати шихти під час їх виготовлення не перевищували 1 мас. %. Зразки помістили в тигель з танталу, нагріли в індукційній печі до 400 °C зі швидкістю 5 °C/хв і витримали протягом 48 годин. Наступний етап експерименту полягав у нагріванні зразків до 800 °C, їх відпалі протягом 6 годин з подальшим повільним охолодженням до кімнатної температури. Процедура гомогенізуючого відпалу для всіх 12 сплавів виконувалася при температурі 400 °C протягом трьох тижнів.

Для контролю гомогенності та рівноважності зразків застосовувався рентгенографічний метод. Фазовий аналіз отриманих сплавів здійснювався шляхом аналізу дифрактограм, отриманих на порошковому дифрактометрі URD-6 з використанням $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання.

Для підтвердження атомного співвідношення елементів у кожній фазі використовували метод енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДХС) у поєднанні зі скануючим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Si-detector X-Max N 60 LTE. Точність вимірювань ЕДХС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

Монокристали для структурного дослідження Nd_2LiGe_6 відбирали під мікроскопом з одержаного сплаву.

Початковий етап монокристального дослідження включав застосування фотографічних методів Лауе та обертання (з використанням камери PKB-86 та MoK -випромінювання), а також рентгенгонометричного еквінахиленого методу Вайсенберга (з використанням камери РГНС-2 та CuK -випромінювання) [15].

Збір експериментальних масивів інтенсивностей для другого етапу досліджень проводився на автоматичному дифрактометрі Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE ($\text{Mo K}\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор та w-метод сканування).

Корекція абсорбції була проведена з використанням програми DIFABS [16]. За допомогою програми ABSEN проводився вибір можливих просторових груп [17]. Структуру визначили прямими методами в просторовій групі *Cmmm*, з використанням комплексу програм SHELX – 97 [18]. На заключних циклах було уточнено коефіцієнт екстинції та анізотропні теплові параметри для всіх атомів, при цьому різницевий синтез Фур'є не містив залишкових піків.

Розрахунок електронної структури виконано за допомогою програмного пакету TB-LMTO-ASA [19].

Результати та обговорення

Аналіз монокристаличних даних виявив, що фаза Nd_2LiGe_6 кристалізується в орторомбічній сингонії, просторова група *Cmmm*, з 18 атомами в елементарній комірці. У кристалічній структурі атоми Неодиму займають позицію $4i$, тоді як атоми Літію локалізуються в позиції $2a$, атоми Ge1 та Ge2 займають положення $4j$, в той час як атоми Ge3 розташовуються в позиції $4i$ (рис. 1).

Відповідно до атомного розміру, координаційний многогранник для найбільшого атома – Nd – це 17-вершинний многогранник. Оточення атома Літію є кубічним. Два атоми Ge1 та Ge2 укладені в тетрагональну призму з одним доданим атомом (дев'ятивершинний многогранник). Для атома Ge3 характерною є тригональна призматична координація з двома додатковими закриваючими атомами (координаційне число КЧ = 8)]

Результати уточнення структури сполуки, а також умови експерименту, представлені у таблиці 1. У таблицях 2 та 3,

відповідно, наведено атомні координати та параметри теплових коливань атомів в анізотропному наближенні.

Таблиця 1. Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполуки Nd₂LiGe₆ методом монокристалу.

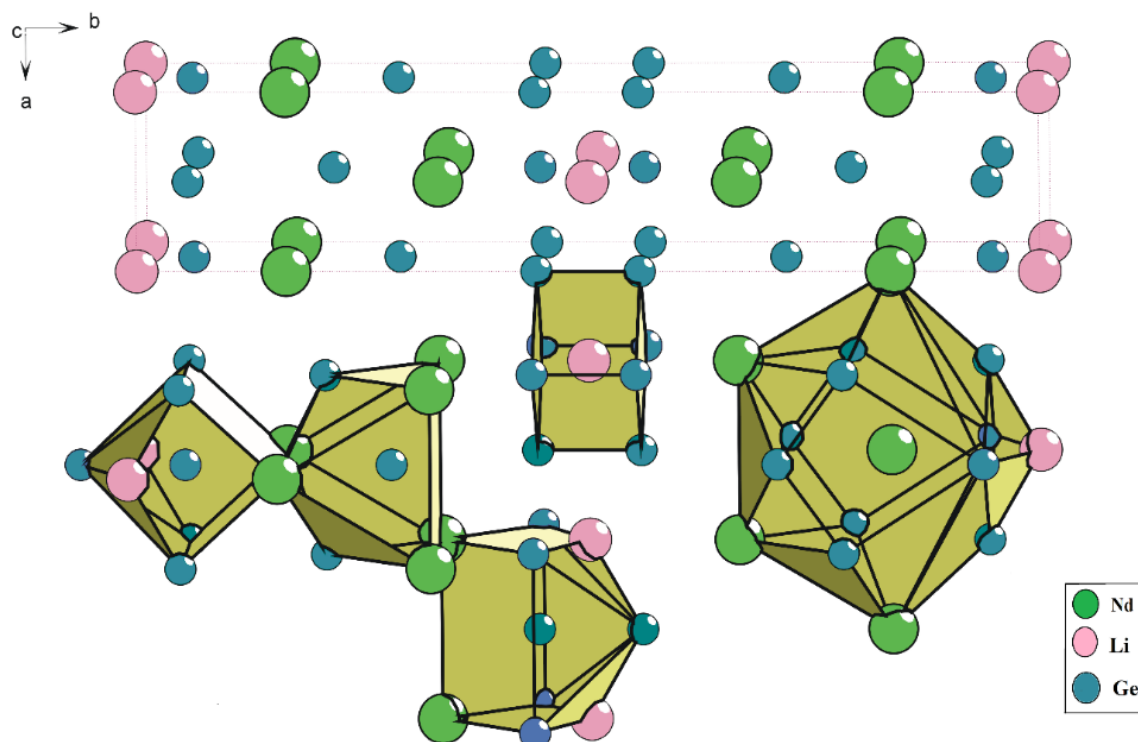
Емпірична формула	Nd ₂ LiGe ₆
Структурний тип	Pr ₂ LiGe ₆
Молярна маса (г/моль)	715,72
Симетрія	Орторомбічна
Просторова група	<i>Cmmm</i> (№65)
Символ Пірсона, Z	<i>oS18</i> , 2
Розміри кристалу (мм ³)	0,18×0,11×0,04
Параметри комірки:	
<i>a</i> , нм	0,41674(1)
<i>b</i> , нм	2,11087(7)
<i>c</i> , нм	0,43713(1)
<i>V</i> , нм ³	0,38454(2)
Розрах. густина (D _{розрах.} , г·см ⁻³)	6,181
Коеф. поглинання (μ, мм ⁻¹)	35,436
Тип сканування	ω
Межі θ при зйомці кристалу (°)	3,86 ÷ 27,65
<i>F</i> (000)	617
Межі <i>h k l</i>	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -5 ≤ <i>l</i> ≤ 5
Загальна кількість рефлексів	1770
Незалежні рефлекси	290 (<i>R</i> _{int} = 0,033)
Рефлекси з <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	289 (<i>R</i> _{sigma} = 0,026)
Вагова схема	1/[σ(<i>F</i> _o) ² + (0,0198× <i>P</i>) ² + 11,43× <i>P</i>]
Дані/параметри	289/21
Фактор добротності, <i>S</i>	1,32
<i>R</i> фактори [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0303
	w <i>R</i> ₂ = 0,0699
<i>R</i> фактори (всі <i>h k l</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0303
	w <i>R</i> ₂ = 0,0699
Найбільша/найменша залишкова електронна густина	1,61•10 ⁻³ та -1,42•10 ⁻³ е/нм ³

Таблиця 2. Атомні координати та параметри теплового коливання атомів.

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{iso} , (нм ² × 10)	G
Nd1	4i	0,0000	0,16552(4)	0,0000	0,0116(3)	1
Ge1	4j	0,0000	0,05804(9)	0,5000	0,0201(4)	1
Ge2	4j	0,0000	0,44260(7)	0,0000	0,0120(4)	1
Ge3	4i	0,0000	0,28626(8)	0,5000	0,0124(4)	1
Li1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,015(7)	1

Таблиця 3. Анізотропні параметри теплового коливання атомів.

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd1	0,0097(4)	0,0132(4)	0,0120(4)	0,000	0,000	0,000
Ge1	0,0186(8)	0,0227(9)	0,0191(9)	0,000	0,000	0,000
Ge2	0,0100(7)	0,0153(7)	0,0109(7)	0,000	0,000	0,000
Ge3	0,0103(7)	0,0160(8)	0,0109(7)	0,000	0,000	0,000
Li1	0,018(18)	0,011(16)	0,016(18)	0,000	0,000	0,000

**Рис. 1.** Проекція структури Nd_2LiGe_6 та координаційні многогранники атомів.

Ця сполука належить до гомологічного ряду, що формується на основі трьох відомих структурних типів: CaF_2 , ZrSi_2 та AlB_2 . Загальна формула для неї буде мати вигляд $\text{Nd}_{m+n}\text{Li}_k\text{Ge}_{2(k+m+n)}$ (де m = число фрагментів типу AlB_2 - тригональні призми; n = число фрагментів типу ZrSi_2 - пусті тетрагональні антипризми; k = число фрагментів типу CaF_2 - пусті та заповнені куби).

Результати розрахунку електронних структур показують, що атоми Nd і Li є донорами електронів для атомів Ge. Як наслідок, навколо Неодиму та Літію спостерігається позитивний заряд, а навколо Германію в досліджуваній тернарній фазі - негативний (рис. 2, А). Ізоповерхня функції електронної локалізації навколо атомів наведена на рис. 2, В.

Основний тип зв'язку - металічний, з додатковими зв'язками Ge-Ge, що утворюють

так звані "ковалентні гантелі". У структурах $\text{La}_4\text{Mg}_5\text{Ge}_6$ [20], $\text{Gd}_4\text{Zn}_5\text{Ge}_6$ [21] і $\text{Tb}_4\text{Zn}_5\text{Ge}_6$ [22] також спостерігаються схожі ковалентні гантелі.

Аналіз повної та часткових густин електронних станів (DOS) для досліджуваної тернарної сполуки (рис. 3) в області нижче рівня Фермі (E_F) показує, що у ній існує значне змішування станів Nd і Ge.

Якщо розглядати область енергій вище рівня Фермі, то, в основному, там знаходяться 5d-орбіталі Неодиму та р-орбіталі Германію. s-стани для Ge, в свою чергу, здебільшого, знаходяться в нижній валентній зоні (від -12,0 eV до < -7,5 eV). Спостерігається дещо вище заповнення електронних станів на рівні Фермі для Nd_2LiGe_6 у порівнянні з спорідненими тетрарними фазами, що свідчить про більш металічний характер зв'язку у тернарній сполуці.

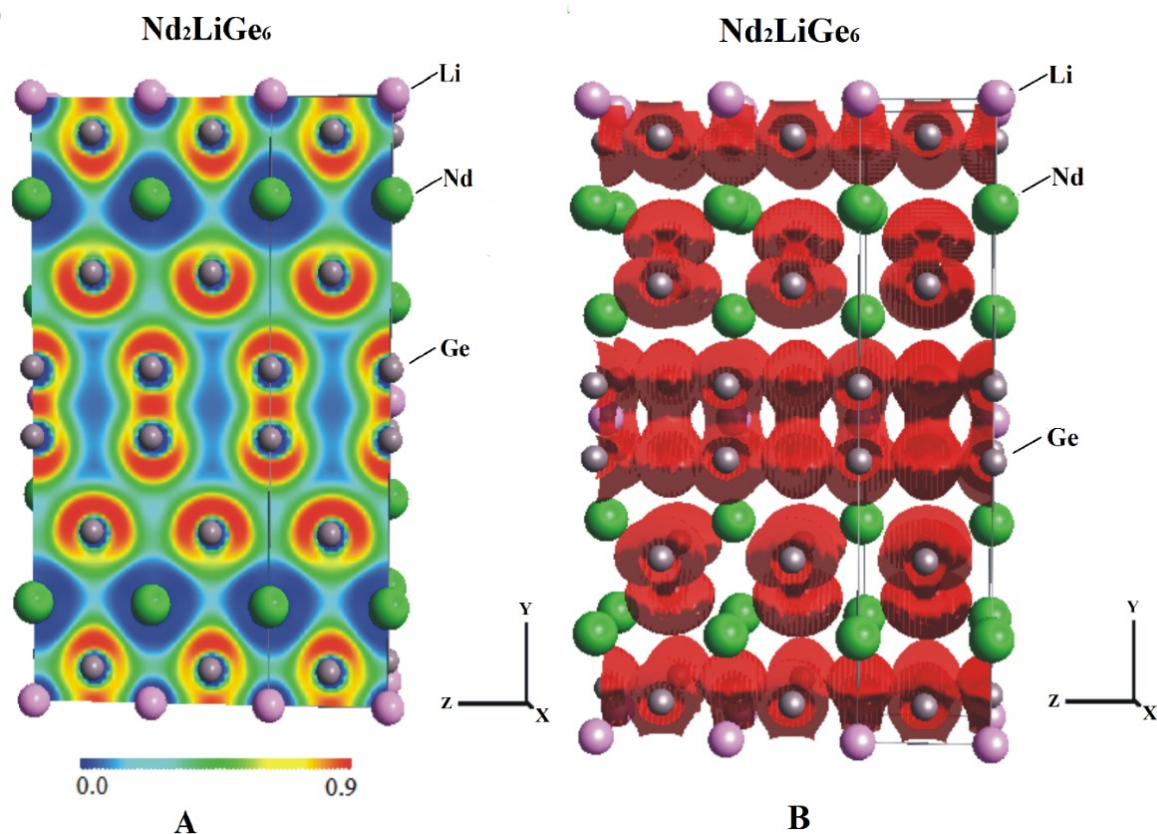


Рис. 2. Розподіл функції електронної локалізації (ELF) (А) та ізоповерхня функції ELF (В) навколо атомів у структурі Nd_2LiGe_6 .

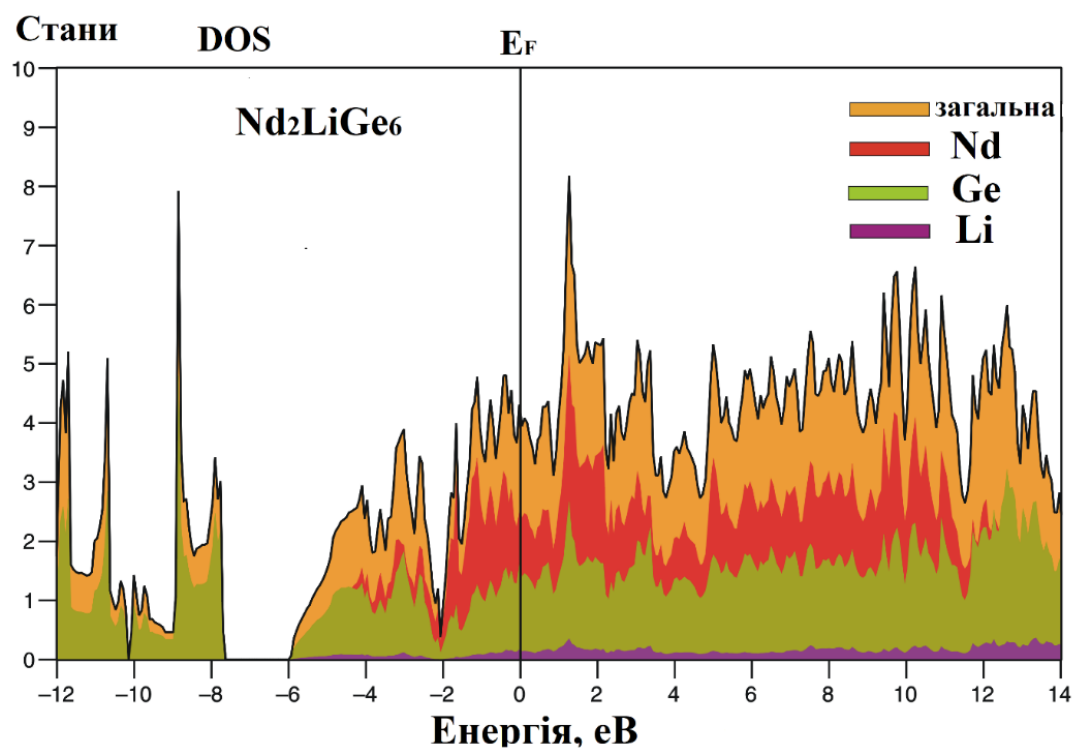


Рис. 3. Повний і частковий розподіл густини станів (DOS) для Nd_2LiGe_6 .

З метою кількісної оцінки міцності зв'язку між атомами різних типів були використані параметри заселеності електронних орбіталей. З кривих СОНР (рис. 4 А, В) можна зробити висновок про те, що сильні взаємодії присутні між атомами Ge1-Ge1 ($\delta = 0,2451$ нм, $-i\text{COHP} = 3,425$ eV) і між атомами Ge2-Ge2 ($\delta = 0,2423$ нм, $-i\text{COHP} = 3,441$ eV). Ці атоми в досліджуваній структурі укладені в тетрагональних призмах. Для Ge3-Ge3 ($\delta = 0,2594$ нм, $-i\text{COHP} = 2,060$ eV), які

знаходяться у тригональних призмах, спостерігаються значно слабші взаємодії. Ці результати вказують на те, що міцність Ge-Ge ковалентних взаємодій істотно залежить від типу координації. Міжатомні відстані знаходяться в межах, характерних для інтерметалічних сполук, і незначно відрізняються від суми атомних радіусів, що також підтверджує наявність ковалентної складової зв'язку.

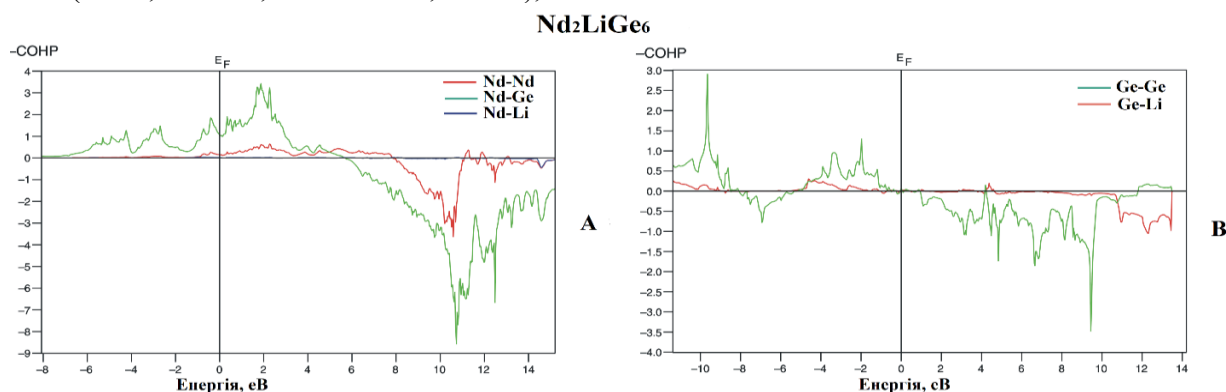


Рис. 4. Криві -COHP для Nd_2LiGe_6 .

Висновки

Внаслідок послідовних експериментальних дій для сполуки Nd_2LiGe_6 отримано монокристали неправильної форми, які протестовано методом Лауе і визначено їхню орторомбічну сингонію. Кристалічну структуру досліджували, використовуючи метод монокристалічної дифракції рентгенівських променів. Експеримент проводився на дифрактометрі Xcalibur від Oxford Diffraction, оснащеному детектором Sapphire2 CCD та джерелом Мо Ка-випромінювання ENHANCE. Структуру уточнено в рамках просторової групи $Cmmm$ з використанням комплексу програм SHELX-97 із наступними значеннями періодів ґратки: $a = 0,41674(1)$ нм, $b = 2,11087(7)$ нм, $c = 0,43713(1)$ нм.

Вперше, завдяки поєднанню кристалохімічного аналізу та розрахунків електронної структури, було встановлено, що у синтезованій інтерметалічній сполуці, окрім основного металічного зв'язку, присутній також інші типи зв'язку. Зокрема, для сполук з підвищеним вмістом p -елементів характерна

наявність ковалентного зв'язку, що доповнює металічний.

На основі розрахунків електронних структур виявлено, що атоми Неодиму та Літію передають електрони атомам Германію. Аналіз заселеності електронних орбіталей показує наявність сильних взаємодій між атомами Ge1-Ge1 та Ge2-Ge2, які в досліджуваній структурі розташовані в тетрагональних призмах. Значно слабші взаємодії характерні для атомів Ge3-Ge3, розміщених у тригональних призмах.

Список використаних джерел

1. Павлюк В.В., Печарський В.К., Бодак О.І. Кристалічна структура сполук RLiGe_2 ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}$). *Доп. АН УРСР. Сер. А.* 1986, 7. 76–80.
2. Павлюк В.В., Печарський В.К., Бодак О.І. Ізотермічний переріз діаграм стану систем Ce-Li-Si, Ge при 470 К. *Доп. АН УРСР. Сер. Б.* 1989, 2. 51–54.
3. Павлюк В.В., Заводник В.Є. Кристалічна структура сполук R_4LiGe_4 ($R = \text{Y, Gd, Er, Tm, Lu}$). *Доп. АН УРСР. Сер. Б.* 1990, 12. 29–31.
4. Павлюк В.В., Бодак О.І., Брусков В.А. Кристалічна структура сполук RLiGe ($R = \text{Sm, Er, Tm, Lu}$). *Доп. АН УРСР. Сер. Б.* 1991, 1. 112–114.

5. Павлюк В.В. Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію. Автореф. дис. д-ра хім. наук. Львів, 1993. 38 с.
6. Павлюк В.В., Бодак О.І. Фазові рівноваги в системі Pr-Li-Ge. *Доп. АН УРСР. Сер. Б.* 1992, 2. 78–80.
7. Fornasini M.L., Palenzona A., Pani M. Crystal chemical features of ternary phases in the R–Li–Ge (R – rare earth element) systems. *Intermetallics*. 2012, 31. 114–119. Doi: 10.1016/j.intermet.2012.06.011.
8. Jung Y., Nam G., Jeon J., Kim Y., You T.S. Crystal structure and chemical bonding of novel Li-containing polar intermetallic compound $\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$. *J. of Solid State Chemistry*. 2012, 196. 543–549. Doi: 10.1016/j.jssc.2012.07.034.
9. Guo S.P., You T.S., Juang Y.H., Bobev S. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties of $\text{RE}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$ and $\text{RE}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$ (RE= La–Nd, Sm): New members of the $[\text{REGe}_2]_n[\text{RELi}_2\text{Ge}]_m$ homologous series. *Inorg. Chem.* 2012, 51. 6821–6829. Doi: 10.1021/ic300566x.
10. Stetskiy A., Misztal R., Pavlyuk V. Crystal and electronic structures of $\text{La}_2\text{LiGe}_{6-x}$ ($x = 0.21$) and $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$. *Acta Crystallographica*. 2012, 68. i60–i64. Doi: 10.1107/S0108270112031526.
11. Menges E., Hopf V., Schafer H., Weiss A. Die Kristallstruktur von LiGe-ein neuartiger, dreidimensionaler Verband von Element(IV)-atomen. *Z. Naturforsch.* 1969, 24(10). 1351–1352.
12. Dadd A.T., Hubberstey P. Solubilities of silicon and of germanium in liquid lithium. Lithium–germanium partial phase diagram. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1981, 77. 1865–1870. Doi: 10.1039/F19817701865.
13. Eremenko V.N., Batalin V.G., Buyanov Y.I. Phase diagram of the system Nd–Ge. *Inorg. Mater.* 1974, 10. 1188–1192.
14. Стецьків А., Іванчук І., Павлюк В. Дослідження фазових перетворень у системі Nd-Li-Ge за температури 400 °C // Проблеми хімії та сталого розвитку. 2025, 2. 57–67. Doi: 10.32782/pcsd-2025-2-8.
15. Hahn T. Space-group symmetry. *International Tables for Crystallography. Dordrecht: Reidel*. 1983. A. 450 p.
16. Walker N., Stewart O. Program DIFABS. *Acta Cryst. A*. 1983, 39. 158–160.
17. McArdle P. ABSEN – Systematic absences and space group possibilities. *J. Applied Cryst.* 1995, 28. 65–68.
18. Sheldrick G.M. SHELXL–97, Program for crystal structure refinement, SHELXS–97, Program for the solution of crystal structures. *University of Göttingen. Germany*, 1997.
19. Krier G., Jepsen O., Burkhardt A., Andersen O.K. The TBLMTO-ASA program, version 4.7 *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung. Stuttgart, Germany*, 2000.
20. Solokha P.G., Saccone A., De Negri S., Skrobańska M., Pavlyuk V.V., Proserpio D.M. New ternary germanides $\text{La}_4\text{Mg}_5\text{Ge}_6$ and $\text{La}_4\text{Mg}_7\text{Ge}_6$: Crystal structure and chemical bonding. *Inorg. Chem.* 2012, 51. 207–214. Doi: 10.1021/ic2014732.
21. Kranenberg C., Johrendt D., Mewis A. New Ternary Germanides: The Compounds $\text{Ln}_4\text{Zn}_5\text{Ge}_6$ (Ln: Gd, Tm, Lu). *ChemInform.* 2010, 32 (26). Doi: 10.1002/chin.200126003.
22. Chumak I., Pavlyuk V., Davydov V. Crystal structure of the new ternary germanide $\text{Tb}_4\text{Zn}_5\text{Ge}_6$. *J. Alloys Compd.* 2006, 407. 232–234. Doi: 10.1016/j.jallcom.2005.06.056.

Стаття надійшла до редакції: 30.09.2025 р.

REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF Nd_2LiGe_6 GERMANIDE BY SINGLE CRYSTAL DIFFRACTION METHOD

¹ Stetskiy A., ² Pavlyuk V.

¹Ivano-Frankivsk National Medical University,
Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

²Ivan Franko National University of Lviv,
Gladyshevskii Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

This work is devoted to a complete structural study of the single crystal of the known ternary compound Nd_2LiGe_6 , belonging to the structural type Pr_2LiGe_6 , the Pearson symbol oS18, the spatial

group *Cmmm* and for it the periods of the elementary cell are established ($a = 0,41674(1)$, $b = 2,11087(7)$, $c = 0,43713(1)$ nm).

The experiment was conducted on the Xcalibur diffractometer from Oxford Diffraction, equipped with a CCD detector Sapphire2 and Mo $K\alpha$ -radiation source ENHANCE. The structure of the compound was solved by a direct method. The program was SHELX-97 used to clarify the coordinates of atoms and their thermal parameters.

The mixture of crushed components, which was weighed to an accuracy of 0.001 g and a total weight of 1,000 g, was thoroughly mixed and pressed into granules. The samples were placed in a tantalum crucible, heated in an induction furnace to 400 °C at a rate of 5 °C per minute and held for 48 hours. The next stage of the experiment was to heat the samples to 800 °C, anneal them for 6 hours, followed by slow cooling to room temperature. The homogenizing annealing procedure for all 12 alloys was performed at 400 °C for three weeks.

Analysis of single crystal data showed that the Nd_2LiGe_6 phase crystallizes in orthorhombic syngony, the spatial group *Cmmm*, with 18 atoms in the unit cell. In the crystal structure, neodymium atoms occupy position $4i$, while lithium atoms are localized in position $2a$, Ge1 and Ge2 atoms occupy position $4j$, while Ge3 atoms are located in position $4i$. The results of the calculation of electron structures show that Nd and Li atoms are electron donors for Ge atoms. As a result, around neodymium and lithium there is a positive charge, and around Germanium atoms in the studied triple phase – negative. There is a slightly higher filling of electronic states at the Fermi level for Nd_2LiGe_6 compared to related tetra phases. It was found that in the synthesized intermetallic compound, in addition to the main metal bond, there are also covalent bonds.

Key words: Neodymium; Lithium; Germanium; an intermetallic compound; single crystal method; crystal structure.

References

1. Pavlyuk V.V., Pecharsky V.K., Bodak O.I. Crystal structure of RLiGe_2 compounds ($R=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}$). Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Ser. A. 1986, 7. 76–80.
2. Pavlyuk V.V., Pecharsky V.K., Bodak O.I. Isothermal section of phase diagrams of $\text{Ce-Li-}\{\text{Si, Ge}\}$ systems at 470 K. Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Ser. B. 1989, 2, 51–54.
3. Pavlyuk V.V., Zavodnik V.E. Crystal structure of compounds R_4LiGe_4 ($R = \text{Y, Gd, Er, Tm, Lu}$). Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Ser. B. 1990, 12. 29–31.
4. Pavlyuk V.V., Bodak O.I., Bruskov V.A. Crystal structure of RLiGe compounds ($R = \text{Sm, Er, Tm, Lu}$). Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Ser. B. 1991, 1. 112–114.
5. Pavlyuk V.V. Synthesis and crystal chemistry of intermetallic lithium compounds. Abstract of the dissertation of Dr. Chem. Sciences. Lviv, 1993.
6. Pavlyuk V.V., Bodak O.I. Phase equilibria in the Pr-Li-Ge system. Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Ser. B. 1992, 2. 78–80.
7. Fornasini M.L., Palenzona A., Pani M. Crystal chemical features of ternary phases in the R-Li-Ge (R – rare earth element) systems. *Intermetallics*. 2012, 31. 114–119. Doi: 10.1016/j.intermet.2012.06.011.
8. Jung Y., Nam G., Jeon J., Kim Y., You T.S. Crystal structure and chemical bonding of novel Li-containing polar intermetallic compound $\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$. *J. of Solid State Chemistry*. 2012, 196. 543–549. Doi: 10.1016/j.jssc.2012.07.034.
9. Guo S.P., You T.S., Juang Y.H., Bobev S. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties of $\text{RE}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$ and $\text{RE}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$ ($\text{RE} = \text{La-Nd, Sm}$): New members of the $[\text{REGe}_2]_n[\text{RELi}_2\text{Ge}]_m$ homologous series. *Inorg. Chem.* 2012, 51. 6821–6829. Doi: 10.1021/ic300566x.
10. Stetskiy A., Misztal R., Pavlyuk V. Crystal and electronic structures of $\text{La}_2\text{LiGe}_{6-x}$ ($x = 0.21$) and $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$. *Acta Crystallographica*. 2012, C68. i60–i64. Doi: 10.1107/S0108270112031526.
11. Menges E., Hopf V., Schafer H., Weiss A. Die Kristallstruktur von LiGe -ein neuartiger, dreidimensionaler Verband von Element(IV)-atomen. *Z. Naturforsch.* 1969, 24(10). 1351–1352.

12. Dadd A.T., Hubberstey P. Solubilities of silicon and of germanium in liquid lithium. Lithium–germanium partial phase diagram. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1981, 77. 1865–1870. Doi: 10.1039/F19817701865.
13. Eremenko V.N., Batalin V.G., Buyanov Y.I. Phase diagram of the system Nd-Ge. *Inorg. Mater.* 1974, 10. 1188–1192.
14. Stetskiv A., Ivanchuk I., Pavlyuk V. Studies of phase transformations in the Nd-Li-Ge system at a temperature of 400 °C. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*. 2025, 2. 57–67. Doi: 10.32782/pcsd-2025-2-8.
15. Hahn T. Space-group symmetry. *International Tables for Crystallography. Dordrecht: Reidel*. 1983. A. 450 p.
16. Walker N., Stewart O. Program DIFABS. *Acta Cryst. A*. 1983, 39. 158–160.
17. McArdle P. ABSEN – Systematic absences and space group possibilities. *J. Applied Cryst.* 1995, 28. 65–68.
18. Sheldrick G.M. SHELXL–97, Program for crystal structure refinement, SHELXS–97, Program for the solution of crystal structures. *University of Göttingen. Germany*, 1997.
19. Krier G., Jepsen O., Burkhardt A., Andersen O.K. The TBLMTO-ASA program, version 4.7 *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung*. Stuttgart, Germany, 2000.
20. Solokha P.G., Saccone A., De Negri S., Skrobańska M., Pavlyuk V.V., Proserpio D.M. New ternary germanides $\text{La}_4\text{Mg}_5\text{Ge}_6$ and $\text{La}_4\text{Mg}_7\text{Ge}_6$: Crystal structure and chemical bonding. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 207–214. Doi: 10.1021/ic2014732
21. Kranenberg C., Johrendt D., Mewis A. New Ternary Germanides: The Compounds $\text{Ln}_4\text{Zn}_5\text{Ge}_6$ (Ln: Gd, Tm, Lu). *ChemInform*. 2010, 32 (26). Doi: 10.1002/chin.200126003
22. Chumak I., Pavlyuk V., Davydov V. Crystal structure of the new ternary germanide $\text{Tb}_4\text{Zn}_5\text{Ge}_6$. *J. Alloys Compd.* 2006, 407, 232–234. Doi: 10.1016/j.jallcom.2005.06.056.