

УДК 548.736.4

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-2-8>

Андрій СТЕЦЬКІВ

доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії, фармацевтичного аналізу та післядипломної освіти, Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

ORCID: 0000-0001-5166-5633

Scopus Author ID: 6506514434

Ірина ІВАНЧУК

кандидат фармацевтичних наук, доцент, доцент кафедри хімії, фармацевтичного аналізу та післядипломної освіти, Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

ORCID: 0009-0006-4335-8119

Scopus Author ID: 57204935082

Володимир ПАВЛЮК

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

ORCID: 0000-0003-1893-2706

Scopus Author ID: 7005030450

Бібліографічний опис статті: Стецьків, А., Іванчук, І., Павлюк, В. (2025). Дослідження фазових перетворень у системі Nd-Li-Ge за температури 400 °С. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 57–67, doi: DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-2-8>

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У СИСТЕМІ ND-LI-GE ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400 °С

У даній роботі побудовано ізотермічний переріз фазової діаграми стану системи Nd-Li-Ge на основі рентгенівського фазового, мікроструктурного та локального рентгеноспектрального аналізів при температурі 400 °С в діапазоні 30–100 ат. % Ge.

Для синтезу сплавів шматки чистих металів певного стехіометричного складу пресували в таблетки, які поміщали в танталовий тигель і нагрівали до 400 °С. При цій температурі сплави витримували дві доби, потім температуру підвищували до 800 °С протягом однієї години. Зразки, отримані в ході експерименту, піддавалися відпалу при заданій температурі протягом шести годин. Гомогенізуючий відпал для всіх зразків проводили при температурі 400 °С упродовж 480 годин.

Фазовий аналіз сплавів проводили за масивом даних дифракції X-випромінювання, одержаних за допомогою порошкових автоматизованих дифрактометрів ДРОН-2.0М (Fe K α -випромінювання) та STOE STADI P (Cu K α -випромінювання). Кількісне визначення вмісту Літію здійснювалося методом полуменевої фотометрії з використанням приладу Flapho-4. Фазовий склад окремих зразків системи був підтверджений методом енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДХС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU. Ідентифікацію, розрахунок та індексування дифрактограм, уточнення параметрів елементарних комірок виконували з використанням пакетів програм LATCON, POWDER CELL-2.3. та WinCSD. Визначення та уточнення кристалічної структури методом порошку виконували за допомогою програми FullProf 98.

Результати експериментального дослідження обраної ділянки показали утворення нової тернарної сполуки Nd₂LiGe₆ (структурний тип Pr₂LiGe₆, символ Пірсона oS18, просторова група C₂mm, $a = 0.41657(1)$, $b = 2.11079(5)$, $c = 0.43723(2)$ нм). Встановлено формування твердого розчину Nd₅Li_xGe₃ ($x = 0-0.4$) за рахунок часткового включення (до $x = 0.4$) атомів Літію в октаедричні порожнечи вихідної бінарної фази Nd₅Ge₃. За умов експерименту підтверджено літературні дані щодо утворення семи потрібних сполук та для всіх уточнено параметри їх елементарних комірок. Не підтверджено існування сполук NdLi₂Ge та Nd₂LiGe₅ при температурі запропонованого нами відпалу.

Розглянуто особливості фазових взаємодій потрібної системи Nd-Li-Ge та інших споріднених систем, що містять рідкісноземельні метали, Li та Ge. Встановлено, що більшість фаз, які синтезовані у них, кристалі-

зуються у орторомбічній симетрії з відомими структурними типами CaLiSi_2 , ZrNiAl , $\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$, Tm_4LiGe_4 та $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$.

Ключові слова: Неодим, Літій, Германій, фазові рівноваги, синтез, кристалічна структура, потрійна сполука, твердий розчин.

Andrij STETSKIV

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry, Pharmaceutical Analysis and Postgraduate Education, Ivano-Frankivsk National Medical University, 2 Halytska str., Ivano-Frankivsk, Ukraine, 76018

ORCID: 0000-0001-5166-5633

Scopus Author ID: 6506514434

Iryna IVANCHUK

Candidate of Pharmaceutical Science, Associate Professor, Associate Professor at the Department of Chemistry, Pharmaceutical Analysis and Postgraduate Education, Ivano-Frankivsk National Medical University, 2 Halytska str., Ivano-Frankivsk, Ukraine, 76018

ORCID: 0009-0006-4335-8119

Scopus Author ID: 57204935082

Volodymyr PAVLYUK

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 1 University str., Lviv, Ukraine, 79000

ORCID: 0000-0003-1893-2706

Scopus Author ID: 7005030450

To site this article: Stetskiv, A., Ivanchuk, I., Pavlyuk, V. (2025). Studies of phase transformations in the Nd-Li-Ge system at a temperature of 400 °C [Phazovi rivnovagi v pochetvirmij systemi La-Li-Ni-Ge za temperaturi 400 °C]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 57–67, doi: DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-2-8>

STUDIES OF PHASE TRANSFORMATIONS IN THE ND-LI-GE SYSTEM AT A TEMPERATURE OF 400 °C

In this work, an isothermal section of the phase diagram of the state of the Nd-Li-Ge system was built on the basis of X-ray phase, microstructural and local X-ray spectral analyzes at a temperature of 400 °C in the range of 30–100 at.% Ge.

For the synthesis of alloys, pieces of pure metals of a certain stoichiometric composition were compressed into tablets, which were placed in a tantalum crucible and heated to 400 °C. At this temperature, the alloys were held for two days, then the temperature was raised to 800 °C for one hour. Samples obtained during the experiment were annealed at a given temperature for six hours. Homogenizing annealing for all samples was carried out at 400 °C for 480 hours.

Phase analysis of alloys was carried out by an array of X-ray diffraction data obtained using powder automated diffractometers DRON-2.0M (Fe K α -radiation) and STOE STADI P (Cu K α_1 -radiation). Quantitative determination of Lithium content was carried out by flame photometry using a Flapho-4 device. The phase composition of individual samples of the system was confirmed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) in combination with a raster electron microscope Tescan Vega 3 LMU. Identification, calculation and indexing of diffractograms, refinement of parameters of elementary cells was carried out using packages of LATSON, POWDER CELL-2.3 programs and WinCSD. Determination and refinement of the crystal structure by the powder method was performed using the FullProf 98 program.

The results of the experimental study of the selected site showed the formation of a new ternary compound Nd_2LiGe_6 (structural type Pr_2LiGe_6 , the Pearson symbol oS18, the space group Cmmm, $a = 0.41657(1)$, $b = 2.11079(5)$, $c = 0.43723(2)$ nm).

The formation of a solid solution of $\text{Nd}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$ ($x = 0-0.4$) was established due to the partial inclusion (up to $x = 0.4$) of Lithium atoms in the octahedral voids of the initial binary phase of the Nd_5Ge_3 . Under the conditions of the experiment, the literature data on the formation of seven triple compounds were confirmed and the parameters of their elementary cells were clarified for all. The existence of NdLi_2Ge and Nd_2LiGe_5 compounds at the temperature of the annealing proposed by us is not confirmed.

The features of phase interactions of the triple system Nd-Li-Ge and other related systems containing rare earth metals, Li and Ge are considered. It is established that most of the phases synthesized in them crystallize in orthorhombic symmetry with known structural types of CaLiSi_2 , ZrNiAl , $\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$, Tm_4LiGe_4 and $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$.

Key words: Neodymium, Lithium, Germanium, phase equilibria, synthesis, crystal structure, ternary compound, solid solution.

Актуальність проблеми. Завдяки своїм унікальним властивостям, сплави на основі Літію знайшли широке застосування в багатьох галузях промисловості, зокрема у виробництві легких конструкційних матеріалів та електродів для акумуляторів (Scrosati, 2010; Pavlyuk 2013). Цілий ряд таких сполук мають корисні фізичні та хімічні властивості. Для створення нових літєвих матеріалів необхідно ретельно досліджувати взаємодію між елементами в системах різної складності, будувати фазові діаграми та визначати кристалічну структуру отриманих фаз.

Неодим – це рідкісноземельний метал, який має широкий спектр застосування в різних галузях промисловості, зокрема у виробництві надзвичайно потужних постійних магнітів, твердотільних лазерів, його додають в якості добавок до сплавів для покращення їх механічних властивостей, таких як міцність і термостійкість. Він є надзвичайно важливим для багатьох сучасних технологій, особливо для виробництва електромобілів та відновлюваних джерел енергії.

Германій має критично важливе значення для розвитку сучасних телекомунікаційних технологій, оптоелектроніки та інфрачервоної техніки. Використовується у виробництві багатошарових сонячних батарей, які мають високу ефективність перетворення сонячного світла в електроенергію. Основний напрям використання Літію на даному етапі – це літій-йонні акумулятори – найпоширеніший тип акумуляторів, що використовуються в сучасних електронних пристроях (смартфони, ноутбуки, планшети) та електромобілях. Вони вирізняються високою енергетичною щільністю, тривалим терміном служби та швидкою зарядкою. Зважаючи на широкий спектр потенційного застосування, ми зацікавилися вивченням взаємодії компонентів в потрібних системах R-Li-X (де R – рідкісноземельний елемент, X – р-елементи IVA групи, такі як Si, Ge і Sn).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вивчення взаємодії рідкісноземельних елементів з Літієм і Германієм з утворенням сполук

ізоструктурних рядів наступних складів проводилося в роботах: RLiGe_2 (Павлюк, 1986), $\text{R}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$ (Павлюк, 1989), R_4LiGe_4 (Павлюк, 1990), RLiGe (Павлюк, 1991), $\text{R}_3\text{Li}_2\text{Ge}_3$ (Павлюк, 1993). Кристалічну структуру тернарної фази $\text{La}_2\text{LiGe}_{6-x}$ (просторова група $Cmmm$, структурний тип Pr_2LiGe_6) було досліджено методом монокристалу і описано в працях (Павлюк, 1992; Stetskiv, 2012). Цю сполуку можна розглядати як представника нового гомологічного ряду на основі структурних типів CaF_2 , ZrSi_2 та AlB_2 . Пізніше, фази RLiGe_2 , $\text{R}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$ та R_4LiGe_4 були уточнені із іншими рідкісноземельними металами авторами (Fornasini, 2012), а також знайдені нові сполуки: $\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$ ($Immm$, CT $\text{Ce}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$) (Jung, 2012; Guo, 2012), $\text{La}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$ ($Cmmm$, новий структурний тип) (Fornasini, 2012; Guo, 2012) і $\text{La}_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$ ($Immm$, CT $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$) (Fornasini, 2012).

При дослідженні системи Nd-Li-Ge за температури 200 °C (Павлюк, 1992) за допомогою методів рентгеноструктурного аналізу виявлено існування 5 германідів, які характеризуються наступними параметрами: NdLi_2Ge ($P6_3/mmc$, CT Cr_2AlC), NdLiGe_2 ($Pnma$, CT CaLiSi_2), Nd_2LiGe_5 ($Ammm$, CT Ce_2MnGe_5), $\text{Nd}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$ ($Cmcm$, CT $\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$), NdLiGe ($P-62m$, CT ZrNiAl). На відміну від систем з Церієм і Празеодимом у даному дослідженні не було знайдено сполуки Nd_2LiGe_6 . Авторами (Fornasini, 2012; Guo, 2012) досліджувались окремі зразки на предмет утворення потрібних сполук і при цьому встановлено існування наступних: $\text{Nd}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$ ($Immm$, CT $\text{Ce}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$), Nd_4LiGe_4 ($Pnma$, CT Tm_4LiGe_4), $\text{Nd}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$ ($Cmmm$, CT $\text{La}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$) та $\text{Nd}_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$ ($Immm$, CT $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$). Спостерігалася область незмішування в потрібній системі до 17 ат. % Ge.

Ознайомлення з діаграмами стану та сполуками подвійних систем, що входять до потрібної Nd-Li-Ge, було одним з ключових етапів, оскільки графіки стабільності фаз показують, за яких температур і концентрацій утворюються різні тверді розчини, хімічні сполуки, рідини. Інформованість про фазові стани подвійних систем дозволяє інтерполювати та

екстраполювати дані для прогнозування поведінки потрійної системи.

Експериментальна діаграма стану системи Li-Ge побудована в інтервалі концентрацій 0–4,5 % (ат.) Ge и 42–100 % (ат.) Ge у роботах (Dadd, 1981; Menges, 1969). В якості вихідних матеріалів було використано Li чистотою 99.8 % (за масою) і Ge чистотою 99.99 % (за масою). Сплави готували в залізних тиглях в атмосфері Ar і досліджували методами диференційного термічного аналізу, металографії та рентгенівської дифракції. В праці (Dadd, 1981) вказано на існування бінарної фази $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ (18.5 % (ат.) Ge). Кристалічна структура і параметри ґратки для $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ (21 % (ат.) Ge) описано авторами (Johnson, 1965).

Сполука Li_3Ge плавиться конгруентно (Pell, 1957). В системі існує дві евтектики: при вмісті 50 % (ат.) Ge і температурі 528 ± 10 °C та на стороні Li з температурою, близькою до точки плавлення Li. У роботі (Grüttner, 1981) повідомлено про утворення одразу трьох нових германідів Літію: $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ та $\text{Li}_{14}\text{Ge}_6$.

У працях (Frank, 1975) та (Goward, 2001) відповідно авторами встановлено існування сполук складу $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ та $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$, які кристалізуються в просторових групах $Cmcm$ та

$F43m$ відповідно. Аналіз літературних джерел (Menges, 1969; Evers, 1997) підтверджує факт утворення сполуки LiGe , для якої є характерною просторова група $I4_1/a$. Розчинність Li в (Ge) при температурі 800 °C складає $1.7 \cdot 10^{-2}$ % (ат.).

Діаграма стану системи Nd-Ge була побудована у роботі (Еременко, 1974). Дослідження сплавів включало їх отримання в електродуговій печі в інертній атмосфері та наступний гомогенізуючий відпал. Експериментальну частину виконували методами диференційного термічного, мікроскопічного і рентгеноструктурного аналізів. У системі було виявлено 4 бінарні сполуки. Фази Nd_5Ge_3 та NdGe_{2-x} плавляться конгруентно відповідно при 1580 і 1487 °C. Для всіх германідів Неодиму виявлено незначні області гомогенності, які включають стехіометричні склади. Взаємна розчинність компонентів при евтектичних температурах складає менше 2 % (ат.).

У таблиці 1 приведено відомості про кристалічну структуру подвійних сполук систем Li-Ge та Nd-Ge.

Основна мета цього дослідження полягає в тому, щоб з'ясувати, як взаємодіють компоненти в системі Nd-Li-Ge у концентраційному діапазоні 30–100 ат. % Ge при температурі

Таблиця 1

Кристалічна структура подвійних сполук систем Li-Ge та Nd-Ge

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки, нм			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$	$\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$	cF432	$F43m$	1.886	1.886	1.886	Dadd, 1981
Li_7Ge_2	Li_7Ge_2	oC36	$Cmmm$	0.924(2)	1.321(2)	0.463(1)	Hopf, 1972
$\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$	$\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$	oC68	$Cmcm$	0.438(1)	2.455(5)	1.064(2)	Frank, 1975
$\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$	—	—	—	0.8055	1.1583	1.5418	Grüttner, 1981
Li_9Ge_4	Li_9Ge_4	oS52	$Cmcm$	0.449(1)	0.787(2)	2.444(6)	Hopf, 1970
$\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$	$\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$	mP78	$P12/c1$	1.1527(5)	$\begin{matrix} 0.8031(1) \\ \beta = 90.0(1)^\circ \end{matrix}$	1.5354(2)	Grüttner, 1981
$\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$	$\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$	cF436	$F43m$	1.8756(2)	1.8756(2)	1.8756(2)	Goward, 1981
$\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$	$\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$	cI76	$I43d$	1.0783(2)	1.0783(2)	1.0783(2)	Johnson, 1965
LiGe	LiGe	tI32	$I4_1/a$	0.9764(3)	0.9764(3)	0.5784(3)	Menges, 1969; Czybulka, 1990 Evers, 1997
NdGe	II	oS8	$Cmcm$	0.4482(1)	1.1102(2)	0.4065(1)	Schobinger Papamantellos, 1985
$\text{NdGe}_{1.66}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	tI12	$I4_1/amd$	0.4180(1)	0.4180(1)	1.3980(3)	Salamakha, 2001
$\text{NdGe}_{1.6}$	$\alpha\text{-GdSi}_2$	oI12	$Imma$	0.422(1)	0.417(1)	1.403(1)	Eremenko, 1974
Nd_3Ge_5	Y_3Ge_5	oF64	$Fdd2$	0.5907(3)	1.7720(1)	1.4024(1)	Schobinger Papamantellos, 1989
Nd_4Ge_7	Nd_4Ge_7	oS44	$C22_1$	0.5958(2)	1.3857(2)	1.1919(4)	Venturini, 1999
Nd_5Ge_3	Mn_5Si_3	hP16	$P6_3/mcm$	0.8743(2)	0.8743(2)	0.6625(1)	Zeng, 2000
Nd_5Ge_4	Sm_5Ge_4	oP36	$Pnma$	0.7863(1)	1.5116(3)	0.7956(1)	Yang, 2002

400 °C; уточнити кристалічну структуру та параметри ґратки відомих тернарних сполук, а також встановити кристалографічні характеристики для нових фаз і твердих розчинів, які утворюються в процесі експерименту.

Виклад основного матеріалу дослідження.

Для дослідження фазових рівноваг нами було підготовлено 52 сплави, використовуючи метали з номінальною чистотою більше 99,9 мас. % (Nd, Li, Ge). Під час першого етапу шматочки із наважок чистих компонентів пресували в гранули, які потім розміщували у танталовому тиглі і нагрівали в індукційній печі до температури 400 °C із швидкістю нагрівання 5 °C/хв. та витримували на протязі 48 годин.

Другий етапу полягав у нагріванні зразків до температури 800 °C та відпалюванні протягом 6 годин, після чого повільно охолодили до кімнатної температури. У зв'язку з тим, що тигель був герметично запаений, що гарантувало відсутність втрат матеріалу, не було необхідності проводити контроль маси шляхом порівняння маси шихти з масою отриманого сплаву. Гомогенізуючий відпал для всіх 52 зразків проводили при температурі 400 °C протягом трьох тижнів. Термічна обробка зразків здійснювалася в муфельній печі МП-60, обладнаній автоматичним регулятором температури з точністю ± 5 °C. Термічно оброблені сплави загартовували в вазеліновій оливі при кімнатній температурі, не порушуючи герметичність ампул. Структурний аналіз зразків, спрямований на визначення їх однорідності та стабільності, проводився за допомогою рентгенографії. Сплави зберігалися під шаром інертної оливи, яка була попередньо підготовлена шляхом очищення та видалення вологи.

Фазовий аналіз сплавів проводили за масивом даних дифракції X-випромінювання, одержаних за допомогою порошкових автоматизованих дифрактометрів ДРОН-2,0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання) та STOE STADI P (Cu $K\alpha$ 1-випромінювання). Зйомку даних проводили покроково. Для визначення фазового складу отримані дифрактограми порівнювалися з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів та сполук, які можуть існувати у відповідних подвійних та потрійних системах. Для цього використовували програми LATCON (Schwarzenbach, 1966) та PowderCell (Kraus, 1999).

Кристалічну структуру сполук уточнювали методом порошку з використанням пакетів програм WinCSD (Akselrud, 2014) та FullProf (Rodriguez-Carvajal, 1998). Для підтвердження атомного співвідношення елементів у кожній фазі використовували метод енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДХС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Instruments Aztec ONE X-MaxN 20. Точність вимірювань ЕДПС аналізу становить 1 ат.% визначуваного елемента.

Через обмеження класичних рентгенівських методів, вміст Літію в сплавах визначали за допомогою емісійної полуменевої фотометрії. Для цього використовували полуменевий фотометр Carl Zeiss Flapho-4. Розчини досліджуваних та стандартних зразків вводили у полум'я пропан-повітря. Інтерференційний світлофільтр використовували для виділення характерної лінії Літію ($\lambda = 768$ нм). Концентрацію лужного металу визначали за інтенсивністю цієї лінії, це дозволило розрахувати вміст Літію. З відпалених сплавів, маса яких не перевищувала 0,15 г, готували розчини, розчиняючи їх у 20 см³ хлоридної кислоти з концентрацією 1 моль/дм³. Отримані дані щодо вмісту даного елемента в досліджуваних розчинах, виражені в мг/дм³, були використані для розрахунку масової частки лужного металу в сплавах.

Діаграму фазових рівноваг системи Nd-Li-Ge в області 30–100 ат. % Ge побудовано при 400 °C за результатами рентгенівського фазового, мікроструктурного та локального рентгеноспектрального аналізів виготовлених зразків (рис. 1), фотографії мікрошліфів для визначення елементного складу деяких зразків зображено на рис. 2.

Дослідження системи Nd-Li-Ge при 400 °C підтвердило наявність семи раніше описаних сполук (Czybulka, 1990; Павлюк, 1992; Fornasini, 2012; Guo, 2012) та дозволило уточнити параметри їхніх елементарних комірок. Крім того, ідентифіковано існування бінарних фаз подвійних систем Nd-Ge та Li-Ge. При експериментальному вивченні зразків не було виявлено утворення сполук NdLi₂Ge та Nd₂LiGe₅ при температурі запропонованого нами відпалу. Це суперечить даним, отриманим при температурі 200 °C, де ці фази були зафіксовані (Павлюк, 1992). Таблиця 2 містить

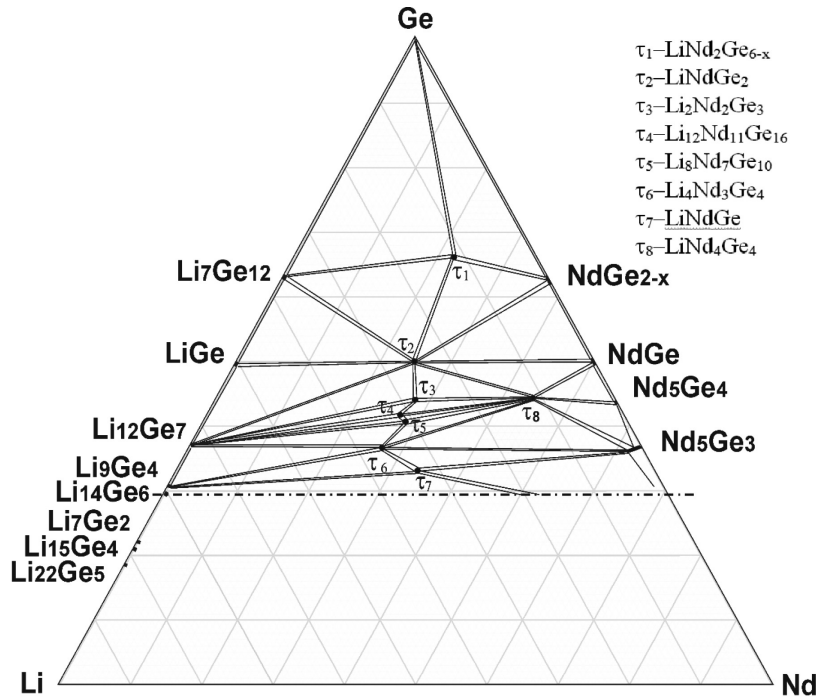


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи NdLiGe при 400 °C

кристалографічні характеристики тернарних сполук даної системи.

При температурі 400 °C у системі було встановлено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Nd_5Ge_3 , утвореного шляхом часткового (до $x = 0.4$) введення атомів Літію в октаедричні пустоти її кристалічної решітки. Кристалографічні параметри для сплавів з діапазоном гомогенності цієї фази визначено та уточнено за допомогою даних порошкової дифракції. Розміри кристалічної комірки, отримані при розрахунках вказують на

тенденцію до збільшення об'єму ґратки з підвищенням вмісту Li.

Аналіз хімічних зв'язків та розподілу електронної густини, зокрема за допомогою функції локалізації електронів (ELF), дозволив розкрити механізм формування фази $\text{Nd}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$, утвореної внаслідок впровадження йонів Li^+ . При вивченні розподілу електронної густини в октаедричній структурі вихідної бінарної фази Nd_5Ge_3 , виявлено залишки електронної густини в центрі октаєдрів. Ці залишки можна інтерпретувати як «хвости» електронів, що

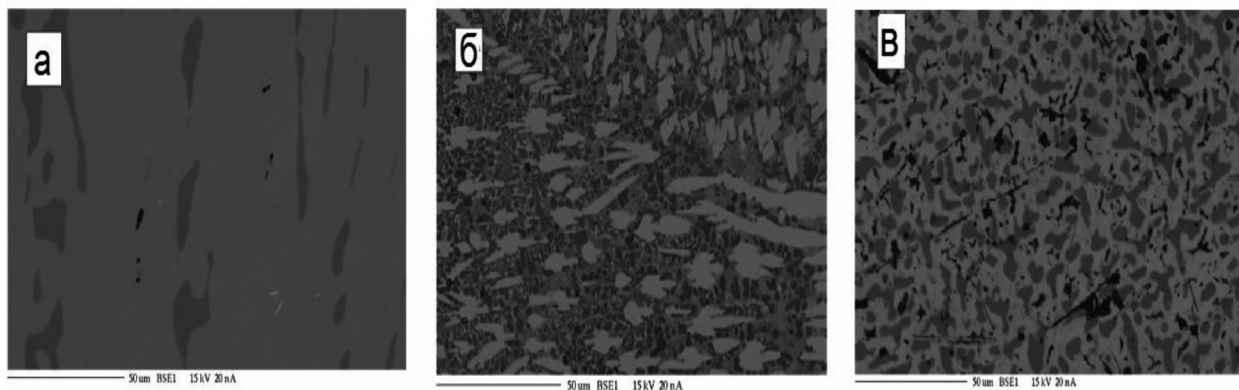


Рис. 2. Фотографії мікроструктури сплавів:

- (a) $\text{Nd}_{20}\text{Li}_{15}\text{Ge}_{65}$ (сіра фаза – τ_1 , склад згідно EPMA $\text{Nd}_{22,6}\text{Li}_{11,3}\text{Ge}_{66,1}$, темна фаза – Ge);
- (б) $\text{Nd}_{60}\text{Li}_{10}\text{Ge}_{30}$ (сіра фаза – $\text{Nd}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$, склад згідно EPMA $\text{Nd}_{59,6}\text{Li}_{4,1}\text{Ge}_{36,3}$; темно-сіра фаза – τ_7 , склад згідно EPMA $\text{Nd}_{33,8}\text{Li}_{33}\text{Ge}_{33,2}$; темна фаза – τ_6);
- (в) $\text{Nd}_{40}\text{Li}_{10}\text{Ge}_{50}$ (сіра фаза – NdGe_3 , темно-сіра фаза – τ_2 , склад згідно EPMA $\text{Nd}_{24,8}\text{Li}_{25}\text{Ge}_{50,2}$)

Структурні особливості потрійних сполук системи Nd-Li-Ge

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Nd}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$ ($x = 0-0,4$)	Hf_5CuSn_3	hP18	$P6_3/mcm$	0.88206(2)	0.88206(2)	0.67802(1)
$\tau_1 - \text{Nd}_2\text{LiGe}_6$	Pr_2LiGe_6	oS18	$Cmmm$	0.41657(1)	2.11079(5)	0.43723(2)
$\tau_2 - \text{NdLiGe}_2$	CaLiSi_2	oP16	$Pnma$	0.77301(1)	0.39181(1)	1.0566(2)
$\tau_3 - \text{Nd}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$	$\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$	oS28	$Cmcm$	0.44153(1)	1.8632(3)	0.6899(1)
$\tau_4 - \text{Nd}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$	$\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$	oI78	$Immm$	0.44136(1)	0.68691(1)	5.1988(7)
$\tau_5 - \text{Nd}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$	$\text{La}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$	oS50	$Cmmm$	0.68672(1)	3.3484(7)	0.44156(1)
$\tau_6 - \text{Nd}_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$	$\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	oI22	$Immm$	0.43927(1)	0.68141(1)	1.46201(6)
$\tau_7 - \text{NdLiGe}$	ZrNiAl	hP9	$P-62m$	0.72669(3)	0.72669(3)	0.45514(2)
$\tau_8 - \text{Nd}_4\text{LiGe}_4$	Tm_4LiGe_4	oP36	$Pnma$	0.73684(2)	1.5118(1)	0.79496(3)

походять від атомів рідкісноземельних металів, які його формують.

Таким чином, існує очевидний факт, що під час термічної або електрохімічної йонізації атома Літію йони Li^+ в основному будуть займати саме ці положення, щоб компенсувати свій позитивний заряд (рис. 3). Аналогічне явище спостерігалось при утворенні твердих розчинів включення $\text{La}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$, $\text{Gd}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$, $\text{La}_5\text{Li}_x\text{Sn}_3$ та $\text{Gd}_5\text{Li}_x\text{Sn}_3$ (Stetskiv, 2014).

У рамках комплексного аналізу потрійних сплавів системи Nd-Li-Ge, що містять значну кількість германію, було отримано та охарактеризовано нову тернарну фазу Nd_2LiGe_6 , яка кристалізується в орторомбічній сингонії з просторовою групою $Cmmm$ з 18 атомами в елементарній комірці. Рентгенівський дифракційний аналіз цієї сполуки продемонстрував її схожість з фазами R_2LiGe_6 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) (Павлюк, 1992; Stetskiv, 2012). Атоми Неодиму у цій структурі заселяють позицію $4i$, атоми Літію розташовуються в $2a$ позиції. Всі атоми Германію розташовуються у положенні $4j$.

Висновки. У результаті проведення серії експериментів з використанням різноманітних методик було отримано діаграму фазових рівноваг трьохкомпонентної системи Nd-Li-Ge в межах концентрацій 30–100 ат. % Ge при 400 °C. Константовано існування бінарних фаз подвійних систем Nd-Ge та Li-Ge. Отримані дані корелюють з попередніми дослідженнями, підтверджуючи наявність семи описаних раніше потрійних сполук. Виявлено існування нового тернарного германіду Nd_2LiGe_6 (структурний тип Pr_2LiGe_6). Спостерігається формування твердого розчину $\text{Nd}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$, яке відбувається за рахунок того, що атоми Літію частково (до $x = 0,4$) входять в октаедричні порожнини кристалічної решітки вихідної фази Nd_5Ge_3 . Кристалічна структура даного розчину характеризується впорядкованістю та належить до структурного типу, що відповідає сполуці Hf_5CuSn_3 .

Незважаючи на значний обсяг літературних та отриманих нами даних щодо потрійних систем R-Li-{Si, Ge, Sn}, повний характер фазових

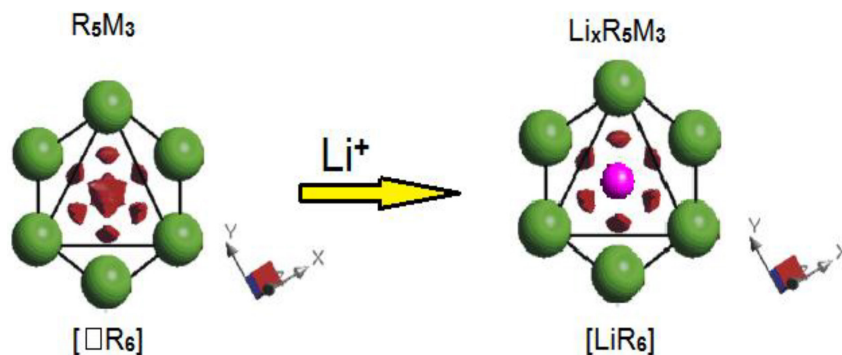


Рис. 3. 3D-ізоповерхня функції електронної локалізації (ELF) у зовнішньому просторі октаедра для вихідної фази R_5M_3 та інтеркальованої $\text{R}_5\text{Li}_x\text{M}_3$

Таблиця 3

Характеристика потрійних систем складу
R–Li–Ge

Система	Наявність ізотермічного перерізу	Кількість інтерметалічних сполук
Y–Li–Ge	–	2
La–Li–Ge	+	7
Ce–Li–Ge	+	10
Pr–Li–Ge	+	10
Nd–Li–Ge	+	8
Sm–Li–Ge	+	7
Eu–Li–Ge	–	2
Gd–Li–Ge	+	3
Tb–Li–Ge	–	3
Dy–Li–Ge	–	3
Ho–Li–Ge	+	7
Er–Li–Ge	+	4
Tm–Li–Ge	+	4
Yb–Li–Ge	+	5
Lu–Li–Ge	+	4

рівноваг визначено не для всіх з них. Варто відзначити, що системи R–Li–Ge досліджені найгрунтовніше, про що свідчить побудова ізотермічних перерізів діаграм стану для 11 з них.

У табл. 3. приведено ступінь їх вивченості з урахуванням нашого дослідження.

На основі аналізу літературних та експериментальних даних щодо потрійних систем R–Li–{Si, Ge, Sn} та R–T–{Si, Ge, Sn} (де T = Co, Ni, Cu, Zn) встановлено, що взаємодія з Літієм характеризується більшою простотою порівняно з перехідними елементами, що зумовлено незмішуваністю лужного металу з рідкісноземельними.

Найбільш поширеними складами тернарних сполук у системах R–Li–Ge є наступні: $RLiX_2$, $RLiX$, $R_2Li_2X_3$, $R_3Li_4X_4$, R_4LiX_4 . Необхідно зауважити, що усі фази, які синтезовані у них, кристалізуються у орторомбічній симетрії з відомими структурними типами $CaLiSi_2$, $ZrNiAl$, $Ce_2Li_2Ge_3$, Tm_4LiGe_4 та $Gd_3Cu_4Ge_4$. Вказані системи характеризуються обмеженням формування тернарних сполук (максимальна кількість – 10) та наявністю зон незмішування, що походять з бінарних систем R–Li. Аналіз системи Nd–Li–Ge у порівнянні з іншими системами R–Li–Ge демонструє, що природа рідкісноземельного металу відіграє ключову роль у визначенні фазових рівноваг, кількості та структури утворених у них складних речовин.

ЛІТЕРАТУРА:

- Scrosati B., Garche J. Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *J. of Pow. Sources*. 2010. 195. 2419–2430. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
- Pavlyuk V., Dmytriv G., Chumak I., Gutfleisch O., Lindemann I., Ehrenberg H. High hydrogen content superlightweight intermetallics from the Li–Mg–Si system. *International journal of hydrogen energy*. 2013. 38(14). 5724–5737. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.078>
- Павлюк В. В., Печарський В. К., Бодак О. І. Кристалічна структура сполук $RLiGe_2$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu). *Дон. АН УРСР. Сер. А*. 1986. 7. 76–80.
- Павлюк В. В., Печарський В. К., Бодак О. І. Ізотермічний переріз діаграм стану систем Ce–Li–{Si, Ge} при 470 К. *Дон. АН УРСР. Сер. Б*. 1989. 2. 51–54.
- Павлюк В. В., Заводник В. Є. Кристалічна структура сполук R_4LiGe_4 (R = Y, Gd, Er, Tm, Lu). *Дон. АН УРСР. Сер. Б*. 1990. 12. 29–31.
- Павлюк В. В., Бодак О. І., Брусков В. А. Кристалічна структура сполук $RLiGe$ (R = Sm, Er, Tm, Lu). *Дон. АН УРСР. Сер. Б*. 1991. 1. 112–114.
- Павлюк В. В. Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію. *Автореф. дис. д-ра хім. наук. Львів*, 1993. 38 с.
- Павлюк В. В., Бодак О. І. Фазові рівноваги в системі Pr–Li–Ge. *Дон. АН УРСР. Сер. Б*. 1992. 2. 78–80.
- Stetskiv A., Misztal R., Pavlyuk V. Crystal and electronic structures of La_2LiGe_{6-x} (x = 0.21) and $La_2LiGe_4Si_2$. *Acta Crystallographica*. 2012. C68. i60–i64. DOI: 10.1107/S0108270112031526
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.06.011>
- Jung Y., Nam G., Jeon J., Kim Y., You T.S. Crystal structure and chemical bonding of novel Li-containing polar intermetallic compound $La_{11}Li_{12}Ge_{16}$. *J. of Solid State Chemistry*. 2012. 196. 543–549. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.07.034
- Guo S. P., You T. S., Juang Y. H., Bobev S. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties of $RE_7Li_8Ge_{10}$ and $RE_{11}Li_{12}Ge_{16}$ (RE = La–Nd, Sm): New members of the $[REGe_2]_n[RELi_2Ge]_m$ homologous series. *Inorg. Chem*. 2012. 51. 6821–6829. DOI: 10.1021/ic300566x
- Павлюк В. В., Бодак О. І. Дослідження систем {Nd, Sm}–Li–Ge. *Дон. АН УРСР. Сер. Б*. 1992. 3. 106–108.

14. 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. <https://doi.org/10.1039/F19817701865>
15. 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.
16. Johnson Q., Smith G.S., Wood D. The crystal structure of $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$. *Acta Crystallogr.* 1965. 18. 131–132.
17. Pell E. M. Solubility of Lithium in germanium. *J. Phys. Chem. Solids.* 1957. 3. 74–76.
18. Grüttner A., Nesper R., Von Schnering H.G. New phases in the Li-Ge System: $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Ge}_6$. *Acta Crystallogr. A.* 1981. 37. 161d. DOI: 10.1107/S0108767381094713
19. Frank U., Muller W. $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ -eine Phase mit isolierten, ebenen Ge-Fünfringen. *Z. Naturforsch.* 1975. 30(3). 313–315.
20. Goward G. R., Taylor N. J., Souza D. C. S., Nazar L. F. The true crystal structure of Li_{17}M_4 (M = Ge, Sn, Pb) – revised from Li_{22}M_5 . *J. Alloys Compd.* 2001. 329. 82–91. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01567-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01567-5)
21. Evers J., Oehlinger G., SEXTL G. LiSi, a unique Zintl phase—although stable, it long evaded synthesis. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1997. 34. 773–784. <https://doi.org/10.1002/chin.199813026>
22. Hopf V., Muller W., Schafer H. Die Struktur der Phase Li_7Ge_2 . *Z. Naturforsch.* 1972. 27. 1157–1160.
23. Hopf V., Muller W., Schafer H. Die Kristallstruktur der Phase Li_9Ge_4 . *Z. Naturforsch. B.* 1970. 25. 653–655.
24. Eremenko V. N., Batalin V. G., Buyanov Y. I. Phase diagram of the system Nd-Ge. *Inorg. Mater.* 1974. 10. 1188–1192.
25. Schobinger Papamantellos P., Buschow K. H. J. Ferromagnetism of NdGe and PrGe studied by neutron diffraction and magnetic measurements. *J. Less-Common Met.* 1985. 111. 125–138. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90178-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90178-X)
26. Salamakha P., Sologub O., Demchenko P., Righi L., Bocelli G. Crystal structure of the $\text{NdGe}_{1.66}$ compound. *J. Alloys Compd.* 2001. 315. L1–L3. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01296-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01296-2)
27. Schobinger Papamantellos P., Buschow K.H.J. Modulated structure and weak ferromagnetism in Nd_3Ge_5 studied by neutron diffraction and magnetic measurements. *J. Magn. Magn. Mater.* 1989. 82. 99–108. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(89\)90069-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(89)90069-3)
28. Venturini G., Ijjaali I., Malaman B. New ordered ThSi_2 -type derivatives in the light rare earths germanides. Crystal structure of Nd_4Ge_7 . *J. Alloys Compd.* 1999. 289. 168–177. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00178-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00178-4)
29. Zeng L., Franzen H. F. Refinement of the crystal structure of Ge_3Nd_5 . *J. Alloys Compd.* 2000. 313. 75–76. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00923-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00923-3)
30. Yang H. F., Rao G. H., Liu G. Y., Ouyang Z. W., Liu W. F. Feng X. M., Chu W. G., Liang J. K. Crystal structure and phase relationships in the pseudobinary system Nd_5Si_4 - Nd_5Ge_4 . *J. Alloys Compd.* 2002. 346. 190–196. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00524-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00524-8)
31. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters. *Lausanne: University of Lausanne*, 1966.
32. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. *Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing*, 1999.
33. Akselrud L. G., Grin Yu. N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Fppl Crystallogr.* 2014. 47. 803–805. DOI: 10.1107/S1600576714001058
34. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France*, 1998.
35. Czybulka A., Schauerte W., Schuster H.U. Neue ternäre Germanide des Lithium mit Lanthanoiden im Fe_2P -Typ: LiErGe , LiHoGe , LiNdGe , und LiSmGe . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990. 580. 45–49. <https://doi.org/10.1002/zaac.19905800106>
36. Stetskiv A., Kordan V., Tarasiuk I., Zelinska O., Pavlyuk V. Structural peculiarities and electrochemical properties of R_5M_3 ($R = \text{La, Gd}$; $M = \text{Ge, Sn}$) doped by lithium. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2014. 7(1/2). 106–111. DOI: 10.30970/cma7.0282

REFERENCES:

1. Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *J. of Pow. Sources*. 195, 2419–2430. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
2. Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Chumak, I., Gutfleisch, O., Lindemann, I., & Ehrenberg, H. (2013). High hydrogen content super-lightweight intermetallics from the Li–Mg–Si system. *International journal of hydrogen energy*. 38(14), 5724–5737. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.078>
3. Pavlyuk, V. V., Pecharsky, V. K., & Bodak, O. I. (1986). Krystalichna struktura spoluk RLiGe_2 ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}$) [Crystal structure of RLiGe_2 compounds ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}$)]. *Dop. AN URSSR. Ser. A – Reports of the Academy of Sciences USSR. Ser. A*, 7, 76–80. [in Ukrainian].
4. Pavlyuk, V. V., Pecharsky, V. K., & Bodak, O. I. (1989). Izotermichniy pereriz diahrami stanu systemi Ce-Li-{Si, Ge} pry 470 K [Isothermal section of phase diagrams of Ce-Li-{Si, Ge} systems at 470 K]. *Dop. AN URSSR. Ser. B. – Reports of the Academy of Sciences USSR. Ser. B*, 2, 51–54. [in Ukrainian].

5. Pavlyuk, V. V., & Zavodnik, V. Ye. (1990). Krystalichna struktura spoluk R_4LiGe_4 ($R = Y, Gd, Er, Tm, Lu$) [Crystal structure of the compound R_4LiGe_4 ($R = Y, Gd, Er, Tm, Lu$)]. *Dop. AN URSSR. Ser. B. – Reports of the Academy of Sciences USSR. Ser. B*, 12, 29–31. [in Ukrainian].
6. Pavlyuk, V. V., Bodak, O. I., & Bruskov, V. A. (1991). Krystalichna struktura spoluk $RLiGe$ ($R = Sm, Er, Tm, Lu$) [Crystal structure of $RLiGe$ compounds ($R = Sm, Er, Tm, Lu$)]. *Dop. AN URSSR. Ser. B. – Reports of the Academy of Sciences USSR. Ser. B*, 1, 112–114. [in Ukrainian].
7. Pavlyuk, V. V. (1993). Syntez i krystalokhimiya intermetalychnykh spoluk litiyu: avtoref. dys. d-ra khim. nauk. [Synthesis and crystal chemistry of intermetallic compounds of lithium]: abstract of the dissertation of Dr. in Chemistry, Lviv, 38 [in Ukrainian].
8. Pavlyuk, V. V., & Bodak, O. I. (1992). Fazovi rivnovahy v systemi Pr-Li-Ge [Phase equilibria in the Pr-Li-Ge system]. *Dop. AN URSSR. Ser. B. – Reports of the Academy of Sciences USSR. Ser. B*, 2, 78–80 [in Ukrainian].
9. Stetskiv, A., Misztal, R., & Pavlyuk, V. (2012). Crystal and electronic structures of La_2LiGe_{6-x} ($x = 0.21$) and $La_2LiGe_4Si_2$. *Acta Crystallographica*. C68, i60–i64. DOI: 10.1107/S0108270112031526
10. Fornasini, M. L., Palenzona, A., & Pani, M. (2012). Crystal chemical features of ternary phases in the R–Li–Ge (R – rare earth element) systems. *Intermetallics*. 31, 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.06.011>
11. Jung, Y., Nam, G., Jeon, J., Kim, Y., & You, T.S. (2012). Crystal structure and chemical bonding of novel Li-containing polar intermetallic compound $La_{11}Li_{12}Ge_{16}$. *J. of Solid State Chemistry*. 196, 543–549. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.07.034
12. Guo, S. P., You, T. S., Juang, Y. H., & Bobev, S. (2012). Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties of $RE_7Li_8Ge_{10}$ and $RE_{11}Li_{12}Ge_{16}$ ($RE = La-Nd, Sm$): New members of the $[REGe_2]_m[RELi_2Ge]_m$ homologous series. *Inorg. Chem*. 51, 6821–6829. DOI: 10.1021/ic300566x
13. Pavlyuk, V. V., & Bodak, O. I. (1992). Doslidzhennya system $\{Nd, Sm\}$ -Li-Ge [Investigation of the $\{Nd, Sm\}$ -Li-Ge systems]. *Dop. AN URSSR. Ser. B. – Reports of the Academy of Sciences USSR. Ser. B*, 3, 106–108 [in Ukrainian].
14. Dadd, A.T., & Hubberstey, P. (1981). Solubilities of silicon and of germanium in liquid lithium. Lithium–germanium partial phase diagram. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 77, 1865–1870. <https://doi.org/10.1039/F19817701865>
15. Menges, E., Hopf, V., Schafer, H., & Weiss, A. (1969). Die Kristallstruktur von LiGe-ein neuartiger, dreidimensionaler Verband von Element(IV)-atomen. *Z. Naturforsch.* 24 (10), 1351–1352.
16. Johnson, Q., Smith, G.S., & Wood, D. (1965). The crystal structure of $Li_{15}Ge_4$. *Acta Crystallogr.* 18, 131–132.
17. Pell, E. M. (1957). Solubility of Lithium in germanium. *J. Phys. Chem. Solids*. 3, 74–76.
18. Grüttner, A., Nesper, R., & Von Schnering, H. G. (1981). New phases in the Li-Ge System: Li_7Ge_{12} , $Li_{12}Ge_7$, $Li_{14}Ge_6$. *Acta Crystallogr. A*. 37, 161d. DOI: 10.1107/S0108767381094713
19. Frank, U., & Muller, W. (1975). $Li_{11}Ge_6$ -eine Phase mit isolierten, ebenen Ge-Fünfringen. *Z. Naturforsch.* 30(3), 313–315.
20. Goward, G. R., Taylor, N. J., Souza, D. C. S., & Nazar, L. F. (2001). The true crystal structure of $Li_{17}M_4$ ($M = Ge, Sn, Pb$) – revised from $Li_{22}M_5$. *J. Alloys Compd.* 329, 82–91. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01567-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01567-5)
21. Evers, J., Oehlinger, G., & Sextl, G. (1997). $LiSi$, a unique Zintl phase—although stable, it long evaded synthesis. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 34, 773–784. <https://doi.org/10.1002/chin.199813026>
22. Hopf, V., Muller, W., & Schafer, H. (1972). Die Struktur der Phase Li_7Ge_2 . *Z. Naturforsch.* 27, 1157–1160.
23. Hopf, V., Muller, W., & Schafer, H. (1970). Die Kristallstruktur der Phase Li_9Ge_4 . *Z. Naturforsch. B*. 25, 653–655.
24. Eremenko, V. N., Batalin, V. G., & Buyanov, Y. I. (1974). Phase diagram of the system Nd-Ge. *Inorg. Mater.* 10, 1188–1192.
25. Schobinger Papamantellos, P., & Buschow, K. H. J. (1985). Ferromagnetism of NdGe and PrGe studied by neutron diffraction and magnetic measurements. *J. Less-Common Met.* 111, 125–138. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90178-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90178-X)
26. Salamakha, P., Sologub, O., Demchenko, P., Righi, L., & Bocelli, G. (2001). Crystal structure of the $NdGe_{1.66}$ compound. *J. Alloys Compd.* 315, L1–L3. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01296-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01296-2)
27. Schobinger Papamantellos, P., & Buschow, K.H.J. (1989). Modulated structure and weak ferromagnetism in Nd_3Ge_5 studied by neutron diffraction and magnetic measurements. *J. Magn. Magn. Mater.* 82, 99–108. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(89\)90069-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(89)90069-3)
28. Venturini, G., Ijjaali, I., & Malaman, B. (1999). New ordered $ThSi_2$ -type derivatives in the light rare earths germanides. Crystal structure of Nd_4Ge_7 . *J. Alloys Compd.* 289, 168–177. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00178-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00178-4)
29. Zeng, L., & Franzen, H.F. (2000). Refinement of the crystal structure of Ge_3Nd_5 . *J. Alloys Compd.* 313, 75–76. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00923-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00923-3)
30. Yang, H. F., Rao, G. H., Liu, G. Y., Ouyang, Z. W., Liu, W. F., Feng, X. M., Chu, W. G., & Liang, J. K. (2002). Crystal structure and phase relationships in the pseudobinary system Nd_5Si_4 - Nd_5Ge_4 . *J. Alloys Compd.* 346, 190–196. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00524-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00524-8)

31. Schwarzenbach, D. (1966). Program LATCON: refine lattice parameters. *Lausanne: University of Lausanne*.
32. Kraus, W., & Nolze, G. (1999). PowderCell for Windows. *Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing*.
33. Akselrud, L. G., & Grin, Yu. N. (2014). WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl Crystallogr.* 47, 803–805. DOI: 10.1107/S1600576714001058
34. Rodriguez-Carvajal, J. (1998). FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; *Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France*.
35. Czybulka, A., Schauerte, W., & Schuster, H.U. (1990). Neue ternäre Germanide des Lithium mit Lanthanoiden im Fe_2P –Typ: LiErGe , LiHoGe , LiNdGe , und LiSmGe . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 580, 45–49. <https://doi.org/10.1002/zaac.19905800106>
36. Stetskiv, A., Kordan, V., Tarasiuk, I., Zelinska, O., & Pavlyuk, V. (2014). Structural peculiarities and electrochemical properties of R_5M_3 ($R = \text{La, Gd}$; $M = \text{Ge, Sn}$) doped by lithium. *Chemistry of Metals and Alloys.* 7 (1/2), 106–111. DOI: 10.30970/cma7.0282