

М. Коник<sup>1</sup>, Л. Ромака<sup>1</sup>, Ю. Стадник<sup>1</sup>, В.В. Ромака<sup>2</sup>, Р. Серкіз<sup>3</sup>, А. Горинь<sup>1</sup>

## Потрійна система Er-Cr-Ge

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, Україна, [maria.konyk@lnu.edu.ua](mailto:maria.konyk@lnu.edu.ua),

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, [vromaka@gmail.com](mailto:vromaka@gmail.com)

<sup>3</sup>Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень, Львівський національний університет імені І. Франка, Львів, Україна, e-mail: [rserkiz@gmail.com](mailto:rserkiz@gmail.com)

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Er-Cr-Ge побудований за температури 1070 К в повному концентраційному інтервалі методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і мікроструктурного аналізів. Взаємодія компонентів у системі Er-Cr-Ge за температури дослідження характеризується утворенням двох тернарних сполук  $\text{ErCr}_6\text{Ge}_6$  (структурний тип  $\text{MgFe}_6\text{Ge}_6$ , просторова група  $R\bar{6}/mmm$ , символ Пірсона  $hP13$ ;  $a = 5,15149(3)$ ,  $c = 8,26250(7)$  Å;  $R_{\text{Bragg}} = 0,0493$ ,  $R_{\text{F}} = 0,0574$ ) і  $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$  (структурний тип  $\text{CeNiSi}_2$ , просторова група  $Smm$ , символ Пірсона  $oS16$ ,  $a = 4,10271(5)$ ,  $b = 15,6652(1)$ ,  $c = 3,99017(4)$  Å;  $R_{\text{Bragg}} = 0,0473$ ,  $R_{\text{F}} = 0,0433$ ). Для сполуки  $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$  визначена область гомогенності ( $\text{ErCr}_{0,28-0,38}\text{Ge}_2$ ;  $a = 4,10271(5)-4,1418(9)$ ,  $b = 15,6652(1)-15,7581(4)$ ,  $c = 3,99017(4)-3,9291(1)$  Å).

**Ключові слова:** інтерметаліди, потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура.

Стаття поступила до редакції 15.08.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

## Вступ

Фундаментальні дослідження взаємодії компонентів у металевих системах на основі рідкісноземельних металів (R) за участю перехідних металів (M) і *p*-елементів, зокрема германію, дозволяють отримати важливу інформацію стосовно утворення, температурної і концентраційної стабільності сполук для пошуку нових матеріалів із цінними властивостями.

Проведений огляд літературних відомостей показав, що системи R-M-Ge за участі хрому у порівнянні з іншими 3*d*-елементами IV періоду (манганом, ферумом, кобальтом, нікелем, купрумом) вивчені недостатньо. Ізотермічний переріз діаграми стану, побудований для системи Y-Cr-Ge при 870 К, засвідчив, що за температури дослідження тернарних сполук не виявлено [1]. У наступних працях наведено результати дослідження кристалічної структури і магнітних властивостей двох серій ізоструктурних германідів:  $\text{RCr}_6\text{Ge}_6$  (R = Y, Tb-Er) [2, 3] та  $\text{RCr}_x\text{Ge}_2$  (R = Sm, Y, Gd-Er) [4, 5]. Зразки відповідних складів для обох серій сполук відпалювались при

температурі 1070 К. При дослідженні системи Y-Cr-Ge за температури 1070 К підтверджено утворення двох тернарних сполук:  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$  (структурний тип  $\text{MgFe}_6\text{Ge}_6$ ) і  $\text{YCr}_{0,23}\text{Ge}_2$  (структурний тип  $\text{CeNiSi}_2$ ), для яких рентгенівським дифракційним методом порошку проведено уточнення кристалічної структури [6].

В цій праці ми подаємо результати дослідження потрійної системи Er-Cr-Ge (1070 К), а також аналіз впливу *d*-елемента на взаємодію компонентів у системах R-M-Ge.

## I. Методики дослідження

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

сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні при 1070 К у вакуумованих кварцових ампулах впродовж місяця. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули. Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за дифрактограмами, знятими на порошковому дифрактометрі ДРОН-4,0 (Fe  $K\alpha$ -випромінювання) методом порівняння з теоретичними дифрактограмами відомих тернарних, бінарних сполук і чистих компонентів. Хімічний і фазовий склад виготовлених зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02 (використані  $K$ - і  $L$ -спектральні лінії). Для розрахунку кристалічної структури використані експериментальні масиви даних, отримані у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu  $K\alpha_1$ -випромінювання). Розрахунок кристалографічних параметрів і теоретичних дифрактограм проводився з використанням комплексу програм WinCSD [7]. Для розрахунку методом Рітвельда використовували комплекс програм Fullprof Suite [8].

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) проведено на термоаналізаторі LINSEIS STA RT 1600 в атмосфері аргону при швидкості нагрівання 10 К/хв. Втрати ваги в процесі нагрівання практично

відсутні (менше 0,3 %).

## II. Результати

### 2.1. Діаграма фазових рівноваг системи Er-Cr-Ge.

Подвійні системи Er-Ge, Er-Cr і Cr-Ge, які обмежують досліджувану потрійну систему Er-Cr-Ge, вивчені в повній мірі, відомості про відповідні діаграми стану приведені в літературі [9, 10]. В подвійних системах Cr-Ge і Er-Ge за температури дослідження підтверджено існування 4 і 9 бінарних сполук відповідно:  $Cr_{11}Ge_{19}$ , CrGe,  $Cr_{11}Ge_8$ ,  $Cr_3Ge$ ,  $ErGe_{2,83}$ ,  $Er_2Ge_5$ ,  $ErGe_{1,83}$ ,  $ErGe_{1,5}$ ,  $Er_3Ge_4$ , ErGe,  $Er_{11}Ge_{10}$ ,  $Er_5Ge_4$ ,  $Er_5Ge_3$ , кристалографічні характеристики яких приведені в таблиці 1. Бінарний германід  $Cr_5Ge_3$  (структурний тип  $W_5Si_3$ ) за температури дослідження ідентифікувати не вдалося. Згідно рентгенофазового аналізу зразок відповідного складу містив дві бінарні фази у рівновазі:  $Cr_3Ge$  і  $Cr_{11}Ge_8$ . Відповідно до літературних відомостей фаза  $Cr_5Ge_3$  стабільна лише при підвищених температурах; утворюється за перитектичною реакцією при 1262°C і розкладається евтектично при 996°C. Нижче цієї температури  $Cr_3Ge$  знаходиться в рівновазі з  $Cr_{11}Ge_8$  [21].

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних фаз систем Er-Ge і Cr-Ge при 1070 К

Фаза	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, Å			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
ErGe <sub>2,83</sub>	<i>Cmcm</i>	DyGe <sub>3</sub>	3,997	2,0605	3,887	[11]
Er <sub>2</sub> Ge <sub>5</sub>	<i>Pmnm</i>	Er <sub>2</sub> Ge <sub>5</sub>	3,872	3,993	18,125	[11]
			3,879(4)	4,005(4)	18,128(5)	Дані праці
ErGe <sub>1,83</sub>	<i>Cmcm</i>	DyGe <sub>1,85</sub>	4,068	2,957	3,900	[12]
ErGe <sub>1,5</sub>	<i>P6/mmm</i>	AlB <sub>2</sub>	3,89		4,09	[14]
			3,886(2)		4,088(3)	Дані праці
Er <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub>	<i>Cmcm</i>	Er <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub>	4,005	10,542	14,137	[13]
			4,005(3)	10,541(5)	14,134(4)	Дані праці
ErGe	<i>Cmcm</i>	CrB	4,2199	10,581	3,906	[17]
			4,220(2)	10,581(4)	3,896(3)	Дані праці
Er <sub>11</sub> Ge <sub>10</sub>	<i>I4/mmm</i>	Ho <sub>11</sub> Ge <sub>10</sub>	10,76		16,09	[16]
			10,763(3)		16,089(5)	Дані праці
Er <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	Sm <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	7,54	14,49	7,57	[15]
			7,549(3)	14,496(6)	7,576(4)	Дані праці
Er <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	8,35		6,27	[15]
			8,317(3)		6,297(3)	Дані праці
Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>	<i>P-4n2</i>	Mn <sub>11</sub> Si <sub>19</sub>	5,79		51,87	[18]
CrGe	<i>P2<sub>1</sub>3</i>	FeSi	4,797			[20]
			4,796(3)			Дані праці
Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	<i>Pnam</i>	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	1,315	4,94	15,75	[19]
			1,3079(5)	4,954(4)	15,721(5)	Дані праці
Cr <sub>3</sub> Ge	<i>Pm-3n</i>	Cr <sub>3</sub> Si	4,631			[18]
			4,6303(1)			Дані праці

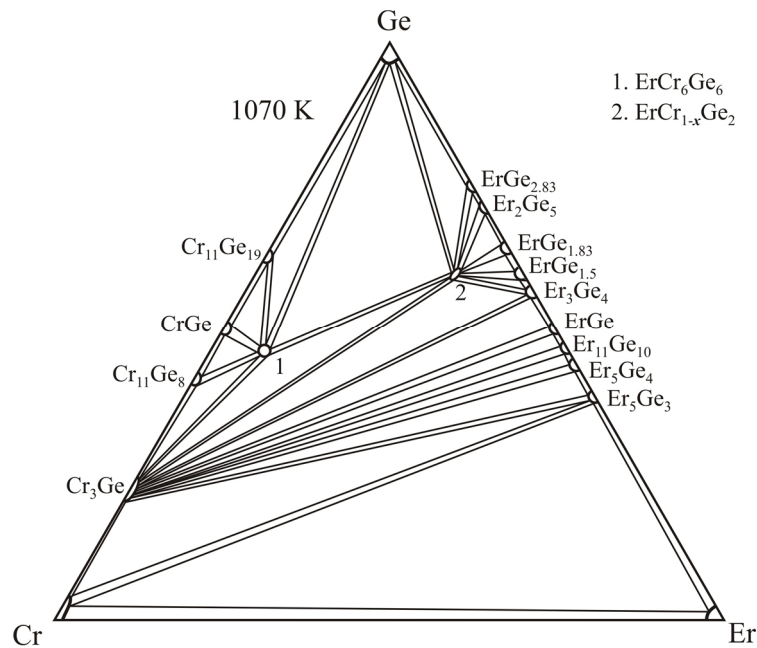


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Cr–Ge при 1070 К.

Таблиця 2

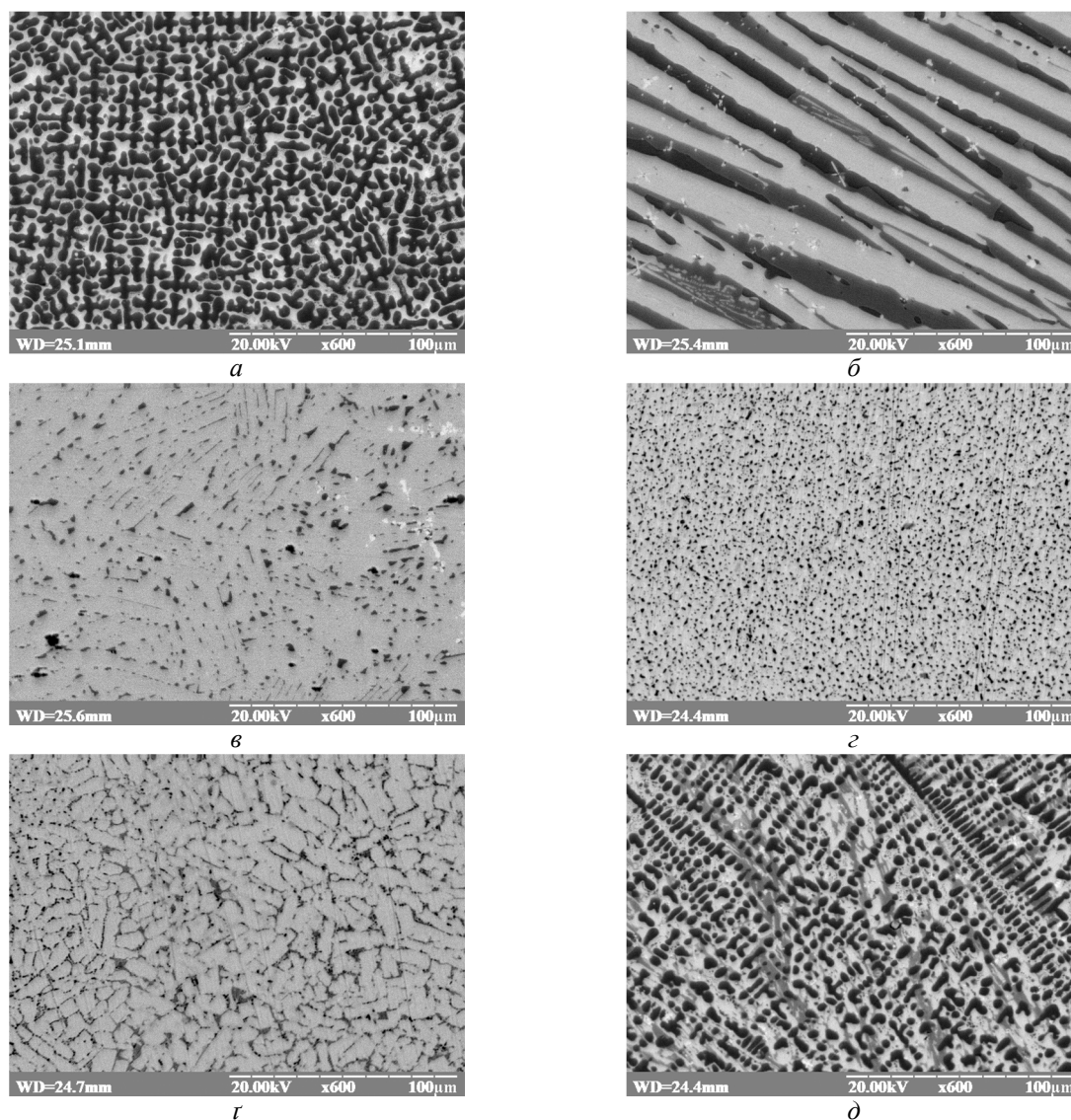
Фазовий склад окремих сплавів системи Er–Cr–Ge за результатами ЕДРС аналізу

Фаза/Вміст компонента	Er, ат.%	Cr, ат.%	Ge, ат.%
Er <sub>10</sub> Cr <sub>60</sub> Ge <sub>30</sub>			
Cr <sub>3</sub> Ge		75,34	24,66
Er <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub>	43,18		56,82
Er <sub>20</sub> Cr <sub>20</sub> Ge <sub>60</sub>			
ErCr <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub>	8,74	45,52	45,74
ErCr <sub>1-x</sub> Ge <sub>2</sub>	31,75	6,45	51,80
(Ge)			99,96
Er <sub>28</sub> Cr <sub>9</sub> Ge <sub>63</sub>			
ErCr <sub>1-x</sub> Ge <sub>2</sub>	30,28	9,12	60,60
ErGe <sub>2,83</sub>	28,30		71,70
(Ge)			99,96
Er <sub>50</sub> Cr <sub>25</sub> Ge <sub>25</sub>			
Er <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	62,50		37,50
(Cr)		99,98	
(Er)			99,98
Er <sub>50</sub> Cr <sub>13</sub> Ge <sub>37</sub>			
Er <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	55,67		44,33
Er <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	62,50		37,50
Cr <sub>3</sub> Ge		72,57	27,43
Er <sub>14</sub> Cr <sub>44</sub> Ge <sub>42</sub>			
ErCr <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub>	8,91	45,23	45,86
ErCr <sub>1-x</sub> Ge <sub>2</sub>	29,98	11,84	58,18
Cr <sub>3</sub> Ge		72,57	27,43

Фазові рівноваги в потрійній системі Er–Cr–Ge встановлені при 1070 К за результатами рентгенофазового і локального енергодисперсійного рентгеновського спектрального (ЕДРС) аналізу синтезованих 14 подвійних і 33 потрійних сплавів. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Cr–Ge за відповідної температури показаний на рис. 1. Результати ЕДРС аналізу окремих потрійних

сплавів приведені в таблиці 2. Фотографії мікроструктур окремих сплавів показані на рис. 2.

Згідно літературних даних в системі Er–Cr бінарні сполуки не утворюються [10]. В потрійній області Er–Er<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>–Cr системи Er–Cr–Ge відповідні потрійні сплави містять в рівновазі Er<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Er і Cr. Отриманий результат підтверджений даними рентгеноспектрального аналізу (рис. 2, г).



**Рис. 2.** Фотографії мікроструктур сплавів системи Er-Cr-Ge: а)  $\text{Er}_{10}\text{Cr}_{60}\text{Ge}_{30}$  –  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  (темна фаза);  $\text{Er}_3\text{Ge}_4$  (світла фаза); б)  $\text{Er}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ge}_{60}$  –  $\text{ErCr}_6\text{Ge}_6$  (сіра фаза);  $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$  (світло-сіра фаза); (Ge) (темна фаза); в)  $\text{Er}_{28}\text{Cr}_9\text{Ge}_{63}$  –  $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$  (сіра фаза);  $\text{ErGe}_{2,83}$  (світла фаза); (Ge) (темна фаза); г)  $\text{Er}_{50}\text{Cr}_{25}\text{Ge}_{25}$  –  $\text{Er}_5\text{Ge}_3$  (сіра фаза); (Cr) (світла фаза); (Er) (темна фаза); р)  $\text{Er}_{50}\text{Cr}_{13}\text{Ge}_{37}$  –  $\text{Er}_5\text{Ge}_4$  (сіра фаза);  $\text{Er}_5\text{Ge}_3$  (світла фаза);  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  (темна фаза); д)  $\text{Er}_{14}\text{Cr}_{44}\text{Ge}_{42}$  –  $\text{ErCr}_6\text{Ge}_6$  (сіра фаза);  $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$  (світла фаза);  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  (темна фаза).

Розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Cr-Ge і Er-Ge не перевищує 1-2 ат.% за умов дослідження.

## 2.2. Кристалічна структура

За результатами рентгенівського фазового аналізу у системі Er-Cr-Ge при 1070 К утворюються дві тернарні сполуки. Розрахунок кристалічної структури тернарних сполук проведено за масивом порошкових дифракційних даних зразків складів  $\text{Er}_{10}\text{Cr}_{45}\text{Ge}_{45}$  і  $\text{Er}_{30,3}\text{Cr}_{9,1}\text{Ge}_{60,6}$  (рис. 3, 4). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати розрахунку структур наведено в табл. 3, координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри коливання атомів – в табл. 4.

Згідно результатів рентгенофазового аналізу сполука  $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$  характеризується невеликою областю гомогенності, яка включає і склад  $\text{ErCr}_{0,3}\text{Ge}_2$ ,

приведений у працях [4, 5]. Періоди ґратки змінюються в межах  $a = 4,10271(5)$ - $4,1418(9)$ ,  $b = 15,6652(1)$ - $15,7581(4)$ ,  $c = 3,99017(4)$ - $3,9291(1)$  Å, а склад сполуки відповідає формулі  $\text{ErCr}_{0,28-0,38}\text{Ge}_2$ . Отримані результати узгоджуються з даними ЕДРС аналізу (табл. 2).

Як повідомлялося вище, при дослідженні системи Y-Cr-Ge за температури 870 К існування сполуки  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$  авторами не встановлено [1]. Подальше дослідження системи Y-Cr-Ge при 1070 К [6] засвідчило утворення сполуки  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$ , а ДТА вказав на її існування в доволі широкому температурному інтервалі до 1120 К. В працях [2, 3] досліджено ряд германідів  $\text{RCr}_6\text{Ge}_6$ , отриманих за температури відпалювання 1070 К. Для вивчення температурного інтервалу стабільності сполуки  $\text{ErCr}_6\text{Ge}_6$  проведено диференціальний термічний аналіз (синхронний термоаналізатор LINSEIS STA



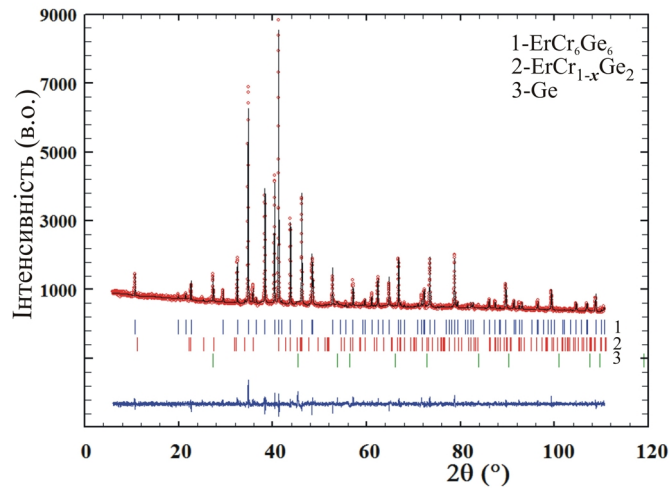


Рис. 3. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сплаву  $\text{Er}_{10}\text{Cr}_{45}\text{Ge}_{45}$ .

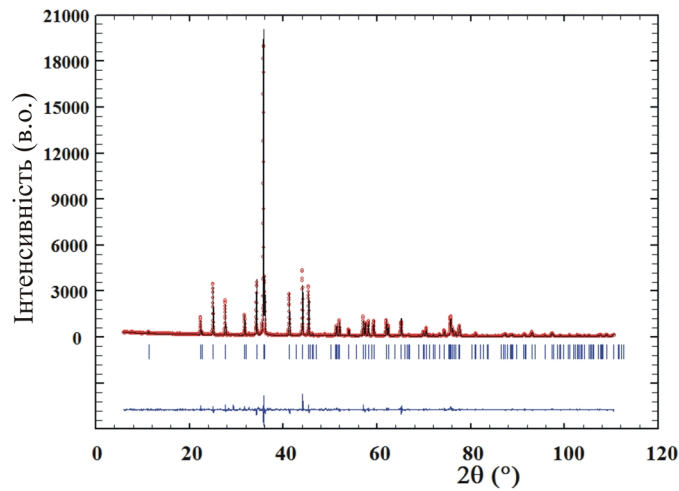


Рис. 4. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сполуки  $\text{ErCr}_{0,28}\text{Ge}_2$ .

Таблиця 3

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполук  $\text{ErCr}_6\text{Ge}_6$  і  $\text{ErCr}_{0,28}\text{Ge}_2$

Склад зразка	$\text{Er}_{10}\text{Cr}_{45}\text{Ge}_{45}$	$\text{Er}_{30,3}\text{Cr}_{9,1}\text{Ge}_{60,6}$
Уточнений склад сполуки	$\text{ErCr}_6\text{Ge}_6$	$\text{ErCr}_{0,28(1)}\text{Ge}_2$
Склад за ЕДРС	$\text{Er}_{8,74}\text{Cr}_{45,52}\text{Ge}_{45,74}$	$\text{Er}_{30,28}\text{Cr}_{9,12}\text{Ge}_{60,60}$
Структурний тип	$\text{MgFe}_6\text{Ge}_6$	$\text{CeNiSi}_2$
Символ Пірсона	$hP13$	$oS16$
Просторова група, Z	$P6/mmm; 2$	$Cmcm, 4$
Параметр комірки: a, b, c, Å	5,15149(3); 8,26250(7)	4,10271(5); 15,6652(1); 3,99017(4)
Об'єм комірки V, Å <sup>3</sup>	189,892	256,448
Густина D <sub>x</sub> , г·см <sup>-3</sup>	8,000	8,474
Дифрактометр порошковий	STOE STADI P	
Випромінювання, λ	Cu K <sub>α</sub> , 1,54056	
Метод сканування	θ/2θ	
Інтервал 2θ,° / крок,° / час витримки в точці, с	6,000-110,625 / 0,015 / 220	6,000-110,625 / 0,015 / 250
Спосіб уточнення	Повно профільний	
Параметр змішування, η	-0,33(1)	0,428(8)
Параметри профілю: U, V, W	0,003(1), -0,006(2), 0,006(2)	0,081(4), -0,028(4), 0,0152(8)
Параметри асиметрії піків	0,0076(0), 0,0154(0)	0,043(3), 0,014(1)
Фактори достовірності: R <sub>Bragg</sub> ; R <sub>F</sub>	0,0493; 0,0574	0,0473; 0,0433
Вміст фаз $\text{ErCr}_6\text{Ge}_6$ / $\text{ErCr}_{0,38}\text{Ge}_2$ / Ge (мас. %)	93,48 / 2,55 / 3,97	

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполук  $ErCr_6Ge_6$  і  $ErCr_{0,28}Ge_2$

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	КЗП	$B_{iso}, \text{Å}^2$
$ErCr_6Ge_6$						
Er	1a	0	0	0	1	1,21(7)
Cr	6i	1/2	0	0,2510(2)	1	0,51(5)
Ge1	2e	0	0	0,3503(3)	1	1,12(7)
Ge2	2d	1/3	2/3	1/2	1	0,28(7)
Ge3	2c	1/3	2/3	0	1	0,11(7)
$ErCr_{0,28}Ge_2$						
Er	4c	0	0,3969(8)	1/4	1	0,24(4)
Cr	4c	0	0,2034(7)	1/4	0,28(1)	0,51(0)
Ge1	4c	0	0,0534(1)	1/4	1	0,56(2)
Ge2	4c	0	0,7518(1)	1/4	1	1,72(5)

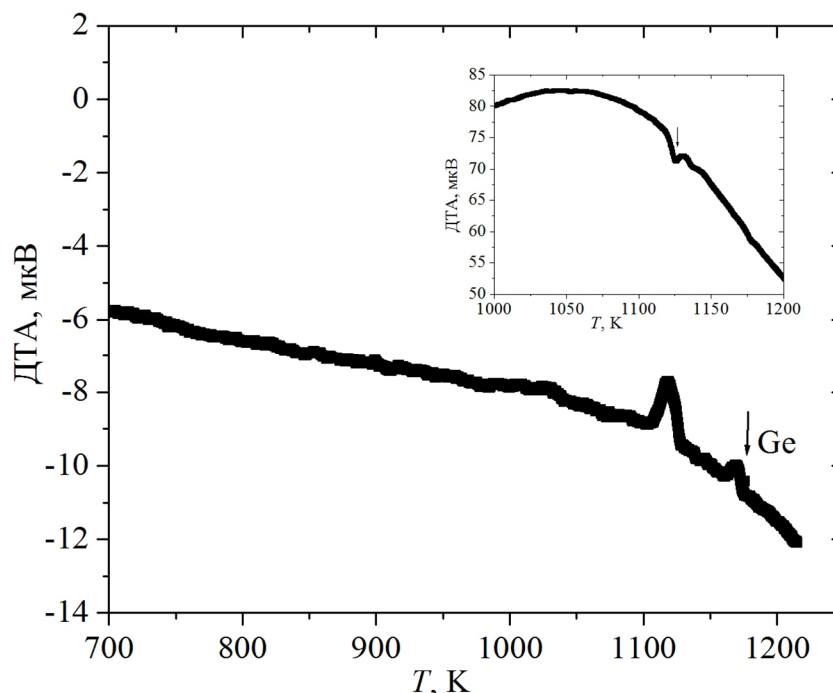


Рис. 5. Крива ДТА сполуки  $ErCr_6Ge_6$  (плавлення (вставка) і кристалізації).

PT 1600), згідно результатів якого сполука  $ErCr_6Ge_6$  існує до температури 1126 K, вище якої розпадається (рис. 5).

## Висновки

Проведене експериментальне дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Er-Cr-Ge за температури 1070 K підтвердило утворення тернарних германідів  $ErCr_6Ge_6$  і  $ErCr_{1-x}Ge_2$ , про які повідомлялось раніше. Сполука  $ErCr_6Ge_6$  характеризується точковим складом, а для сполуки зі структурою  $CeNiSi_2$  властива невелика область гомогенності. Автори праці [4] уточнили структуру германіду при складі  $ErCr_{0,30}Ge_2$ , який вкладається у область гомогенності, визначену нами. Досліджена система за характером фазових рівноваг, кількістю тернарних сполук та їхньою кристалічною структурою подібна до системи Y-Cr-Ge (1070 K) [6]. Аналогічну взаємодію компонентів можна

передбачити для систем із іншими рідкісноземельними металами, зокрема гадолінієм, тербієм, диспрозієм, для яких відомі сполуки  $RCr_6Ge_6$  і  $RCr_{1-x}Ge_2$ . Не виключено утворення ізоструктурних сполук  $RCr_6Ge_6$  і  $RCr_{1-x}Ge_2$  також з Tm, Yb, Lu.

На відміну від германідів  $RCr_6Ge_6$  і  $RCr_{1-x}Ge_2$ , які утворюються з рідкісноземельними елементами підгрупи Ітрію, для РЗМ церієвої підгрупи реалізується ізоструктурна серія сполук  $RCrGe_3$  (R = La-Nd, Sm, структурний тип  $BaNiO_3$ , просторова група  $P6_3/mmc$ ) [31]. Аналогічні сполуки із структурою перовскіту утворюються також за участі ванадію  $RVGe_3$  (R = La-Nd, Sm) [32]. Цей тип кристалічної структури не притаманний для германідів інших перехідних металів. Сполуки  $R_{117}Cr_{52}Ge_{112}$  з кубічною структурою типу  $Tb_{117}Fe_{52}Ge_{112}$  утворюються з Nd і Sm [33, 34].

Тернарні сполуки  $RM_{1-x}Ge_2$ , які належать до структурного типу  $CeNiSi_2$  найчастіше реалізуються у системах R-M-Ge, на що вказують ізоструктурні серії  $RCr_{1-x}Ge_2$  (R = Y, Sm, Gd-Er),  $RMn_{1-x}Ge_2$  (R = Y,

Nd, Sm, Gd-Tm, Lu),  $RFe_{1-x}Ge_2$  ( $R=Y, La-Sm, Gd-Lu$ ),  $RCo_{1-x}Ge_2$  ( $R = Y, La-Sm, Gd-Lu$ ),  $RNi_{1-x}Ge_2$  ( $R = Y, La-Lu$ ),  $RCu_{1-x}Ge_2$  ( $R = La-Sm, Gd-Tm, Lu$ ) [25-28].

Порівняння дослідженої системи  $Er-Cr-Ge$  із системами  $Er-M-Ge$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) [22-24]. вказує, що характер фазових рівноваг, кількість тернарних сполук і тип їхньої кристалічної структури перебуває в залежності від М-компоненту. При переході від хрому до металів тріади феруму ускладнюється взаємодія компонентів, зростає число тернарних сполук. У системі  $Er-Mn-Ge$  (870 К) утворюються 4 тернарні сполуки, у системах  $Er-\{Fe, Co, Ni\}-Ge$  (1070 К) за температури відпалювання реалізуються 8, 16, 14 тернарних германідів, відповідно. Заміна перехідного металу на  $Cu$  приводить до зменшення кількості тернарних сполук і в системі  $Er-Cu-Ge$  за температури 870 К утворюється 6 тернарних сполук [23]. Подібна закономірність спостерігається і для систем  $R-M-Ge$ . Наприклад, для ітрію досліджено взаємодію

компонентів у повному концентраційному інтервалі у системах  $Y-\{V, Cr, Mn, Fe, Ni\}-Ge$  [6, 24, 29, 30]. Системи  $Y-\{Co, Cu\}-Ge$  досліджувались на предмет існування ізоструктурних сполук [24]. При заміні  $V$  на  $Cr, Mn, Fe, Co$  і  $Ni$  число тернарних германідів значно зростає  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 7 \rightarrow 10$ , а при переході до купруму – зменшується до 6.

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

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

- [1] О.И. Бодак, Е.И. Гладышевский, Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы (Вища школа, Львов, 1985).
- [2] J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, J. Alloys Compd. 77, 205 (1994) (DOI: 10.1016/0925-8388(94)90769-2).
- [3] P. Schobinger-Papamantelljsa, J. Rodriguez-Carvajalb, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 92, 256 (1997) (doi.org/S0925-8388(96)03109-X).
- [4] H. Bie, A. Tkachuk, A. Mar, J. Solid State Chemistry. 122, 182 (2009) (doi.org/10.1016/j.jssc.2008.10.013).
- [5] A. Gil, D. Kaczorowski, B. Penc, A. Hoser, A. Szytula, J. Solid State Chem. 227, 184(2) (2011) (doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.026/).
- [6] М. Коник, Л. Ромака, Л. Оговчик, В.В. Ромака, Ю. Стадник, Вісн. Львів. унів. Сер. хім. 38, 60(1) (2019) (doi.org/10.30970/vch.6001.038).
- [7] L. Akselrud, Yu. Grin. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Cryst. 47, 803 (2014) (doi.org/10.1107/S1600576714001058).
- [8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. Mater. Sci. Forum. 378, 118 (2001).
- [9] T.B. Massalski, in: Binary Alloy Phase Diagrams (ASM, Metals Park, Ohio, 1990).
- [10] Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, Materials Park (OH): American Society for Metals (2000).
- [11] G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, J. Alloys Compd. 183, 288 (1999) (doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00088-2).
- [12] O. Oleksyn, P. Schobinger-Papamantellos, C. Ritter, C. H. Groot, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 53, 252 (1997) (doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02714-4).
- [13] O.Ya. Oleksyn, O.I. Bodak, J. Alloys Compd. 19, 210 (1994) (doi.org/10.1016/0925-8388(94)90108-2).
- [14] G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, J. Alloys Compd. 262, 284 (1999) (doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00958-X).
- [15] G.S. Smith, A.G. Tharp, Q. Johnson, J. Acta Crystallogr. 940, 22 (1967). (doi.org/10.1107/S0363110X67001902).
- [16] V.N. Eremenko, I. M. Obuschenko, Sov. Non-Ferrous Met. Res. 216, 9 (1981).
- [17] P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow, J. Less Common Met. 117, 111 (1985) (doi.org/10.1016/0022-5088(85)90177-8).
- [18] M. Kolenda, J. Stoch, A. Szytula, J. Magn. Magn. Mater. 99, 20 (1980) (doi.org/10.1016/0304-8853(80)90532-6)
- [19] B. Rawal, K.P. Gupta, J. Less Common Met. 65, 27 (1972) (doi.org/10.1016/0022-5088(72)90105-1).
- [20] T. Sato, E. Ohta, M. Sakata, J. Magn. Magn. Mater. 205, 61 (1986) (doi.org/10.1016/0304-8853(86)90085-5).
- [21] I. Jandl, K.W. Richter, J. Alloys Compd. L6, 500 (2010) (DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.200).
- [22] М.Б. Коник, Л.П. Ромака, В.В. Ромака, Р.Я. Серкіз, Фізика і хімія твердого тіла 956, 13(4) (2012).
- [23] М. Коник, А. Горинь, Р. Серкіз, Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 42, 53 (2012).

- [24] P.S. Salamakha, O.L. Sologub, O.I. Bodak, In: Gschneidner K. A. et al (Eds.), Ternary rare-earth germanium systems, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 27 (The Netherlands, Amsterdam, 1999).
- [25] V.K. Pecharsky, O.Ya. Mruz, M.B. Konyk, P.S. Salamakha, P.K. Starodub, M.F. Fedyna, O.I. Bodak, J. Struct. Chem. 96, 30(5) (1989) (in Russian).
- [26] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. Less-Common Met. 160, 197 (1990) (doi.org/10.1016/0022-5088(90)90381-S).
- [27] R. Duraj, M. Konyk, J. Przewoznik, L. Romaka, A. Szytula, Solid State Sci. 11, 25 (2013) (dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.07.019)
- [28] Л. Ромака, М. Кони́к, Ю. Стадник, В.В. Ромака, Р. Серкіз, Фізика і хімія твердого тіла 64, 20(1) (2019). (DOI: 10.15330/pcss.20.1.69-76).
- [29] M. Konyk, L. Romaka, A. Horyn, N. German, R. Serkiz, Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 25, 56 (2015).
- [30] M. Konyk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, R. Serkiz, Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 11, 59(1) (2018) (doi.org/10.30970/vch.5901.011).
- [31] H. Bie, O.Ya. Zelinska, A.V. Tkachuk, A. Mar, J. Mater. Chem. 4613, 19(18) (2007) (doi.org/10.1021/cm0727+).
- [32] H. Bie, A. Mar, J. Mater. Chem. 6225, 19 (2009) (doi.org/10.1039/B908781H).
- [33] A.V. Morozkin, Y.D. Seropegin, V.K. Portnoy, I.A. Sviridov, A.V. Leonov, Mater. Res. Bull. 903, 33 (1998) (doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00051-8).
- [34] P.S. Salamakha, Yu.M. Prots, O.L. Sologub, O.I. Bodak, J. Alloys Compd. 51, 215(1994) (doi.org/10.1016/0925-8388(94)908817-6).

M. Konyk<sup>1</sup>, L. Romaka<sup>1</sup>, Yu. Stadnyk<sup>1</sup>, V. V. Romaka<sup>2</sup>, R. Serkiz<sup>3</sup>, A. Horyn<sup>1</sup>

## Er-Cr-Ge Ternary System

<sup>1</sup>Ivan Franko L'viv National University, L'viv, Ukraine, [mariya.konyk@lnu.edu.ua](mailto:mariya.konyk@lnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, [vromaka@gmail.com](mailto:vromaka@gmail.com)

<sup>3</sup>Scientific-technical and Educational Centre of low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, [rserkiz@gmail.com](mailto:rserkiz@gmail.com)

The isothermal section of the phase diagram of the Er–Cr–Ge ternary system was constructed at 1070 K over the whole concentration range using X-ray diffractometry, metallography and electron microprobe (EPM) analysis. The interaction between the elements in the Er–Cr–Ge system results in the formation of two ternary compounds: ErCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> (MgFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>-type, space group *P6/mmm*, Pearson symbol *hP13*;  $a = 5.15149(3)$ ,  $c = 8.26250(7)$  Å;  $R_{\text{Bragg}} = 0.0493$ ,  $R_{\text{F}} = 0.0574$ ) and ErCr<sub>1-x</sub>Ge<sub>2</sub> (CeNiSi<sub>2</sub>-type, space group *Cmcm*, Pearson symbol *oS16*,  $a = 4.10271(5)$ ,  $b = 15.66525(17)$ ,  $c = 3.99017(4)$  Å;  $R_{\text{Bragg}} = 0.0473$ ,  $R_{\text{F}} = 0.0433$ ) at investigated temperature. For the ErCr<sub>1-x</sub>Ge<sub>2</sub> compound, the homogeneity region was determined (ErCr<sub>0.28-0.38</sub>Ge<sub>2</sub>;  $a = 4.10271(5)$ - $4.1418(9)$ ,  $b = 15.6652(1)$ - $15.7581(4)$ ,  $c = 3.99017(4)$ - $3.9291(1)$  Å).

**Keywords:** intermetallics; ternary system; phase equilibria; crystal structure.