

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

Взаємодія компонентів у системі Tm-Cr-Ge при 1070 К

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
lyubov.romaka@gmail.com

²Інститут дослідження твердого тіла, Гельмгольц штрассе, 20, 01069 Дрезден, Німеччина

Діаграму фазових рівноваг потрійної системи Tm–Cr–Ge побудовано при температурі 1070 К за результатами рентгенофазового, мікроструктурного аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії в повному концентраційному інтервалі. За температури дослідження в системі (структурний тип SmMn₆Sn₆, просторова група *P6/mmm*, $a = 0.51506(1)$, $c = 0.82645(2)$ нм) і Tm₄Cr₄Ge₇ (структурний тип Zr₄Co₄Ge₇, просторова група *I4/mmm*, $a = 1.39005(9)$, $c = 0.54441(1)$ нм). Включення атомів Cr в структуру бінарного германіду TmGe₂ (структурний тип ZrSi₂) до вмісту 10 ат. % Cr приводить до утворення твердого розчину TmCr_xGe₂ ($x = 0-0.33$).

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

Подано до редакції 30.08.2022; прийнято до друку 09.10.2022.

Вступ

Вивчення багатокомпонентних металевих систем є передумовою для пошуку та створення нових функціональних матеріалів з важливими для практичного застосування властивостями. Експериментальні дослідження взаємодії компонентів у металевих системах дають важливу інформацію про умови утворення, температурну стабільність, склад і кристалічну структуру інтерметалічних фаз, які слугують основою для пошуку нових матеріалів. Потрійні системи R–M–Ge (R – рідкісноземельний елемент, M – d-метал) характеризуються значною кількістю тернарних сполук та структурних типів, в яких вони кристалізуються [1]. Менш дослідженими серед систем R–M–Ge є потрійні системи R–Cr–Ge, для яких діаграми фазових рівноваг побудовані тільки для Y, Nd, Gd і Er [2-5]. Досліджені системи R–Cr–Ge характеризуються невеликою кількістю сполук, серед яких найбільш вивченими є ряди сполук RCrGe₃, RCr₆Ge₆ і RCr_xGe₂.

Вивчення фізичних властивостей окремих серій сполук систем R–Cr–Ge, зокрема RCrGe₃ (R=La–Nd,

Sm) зі структурою перовскіту, показало, що ці германіди впорядковуються феромагнітно з досить високими температурами Кюрі (від 60 до 155 К) [6]. Сполуки R₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ (R=Nd, Sm, Gd) з гігантською елементарною коміркою (структурний тип Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂, $a \sim 2.9$ нм) є перспективними термомагнітними матеріалами, оскільки складність кристалічної структури забезпечує низьку теплопровідність [3, 7]. Аналіз літературних даних засвідчує, що з рідкісноземельними металами підгрупи ітрію утворюються тернарні сполуки RCr₆Ge₆ (R = Y, Tb–Er) [8, 9], які належать до структурного типу HfFe₆Ge₆ (або MgFe₆Ge₆). За вимірюваннями магнітних властивостей для германідів RCr₆Ge₆ (R=Tb, Dy, Er) встановлено наявність магнітного впорядкування за низьких температур, підгратки рідкісноземельного елемента і хрому характеризуються різним направленням магнітних моментів атомів [8, 10].

Відомості про дослідження системи Tm–Cr–Ge та тернарні германіди тулію і хрому в літературі відсутні. Беручи до уваги відсутність результатів стосовно діаграми фазових рівноваг та утворення тернарних сполук, у цій праці приведено

експериментальні результати вивчення взаємодії компонентів у системі Tm-Cr-Ge при 1070 К. [13].

I. Методики дослідження

Для дослідження взаємодії тулію з хромом і германієм сплави виготовляли методом електродугового сплавлення наважок вихідних металів в атмосфері аргону (в якості геттеру використовували губчатий титан). Чистота використаних металів становила не менше 99.9 мас.% вмісту основного компонента. Для кращої гомогенізації зразки переплавлялись двічі. Для контролю втрат шихти в ході плавлення проводили повторне зважування сплавів. Для термічної обробки сплави поміщали у вакуумовані кварцеві ампули і відпалювали за температури 1070 К впродовж 700 год з подальшим гартуванням у холодній воді.

Рентгенофазовий аналіз проводили методом порівняння експериментально отриманих дифрактограм зразків (дифрактометр ДРОН-4.0, FeK_{α} -випромінювання) з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів, бінарних сполук і відомих тернарних германідів (програма PowderCell [11]). Для підтвердження результатів рентгенофазового аналізу з метою контролю хімічного складу синтезованих зразків і визначення точного вмісту компонентів у фазах використовували метод енергодисперсійної рентгеновської спектроскопії (ЕДПС) (електронний мікроскопом TESKAN VEGA 3 LMU, оснащений рентгеновським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією). Для отримання середнього значення для кожної фази в кожному зразку було зроблено щонайменше п'ять вимірювань.

Для розрахунків та індексування порошкових дифрактограм використовували пакет програм WinCSD [12] (уточнення періодів ґратки). Для розрахунку кристалічної структури методом порошку експериментальні масиви даних отримані на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K_{\alpha 1}$ -випромінювання, кроковий режим зйомки, графітовий монохроматор). Структурні розрахунки проводили з використанням програми FullProf Suite

II. Результати експерименту

Відомості про подвійні діаграми стану систем Tm-Cr, Tm-Ge і Cr-Ge, які обмежують систему Tm-Cr-Ge, використані з довідників [14, 15]. Діаграма стану системи Tm-Cr належить до монотектичного типу, бінарні сполуки в системі відсутні. В системі Cr-Ge, шляхом перитектичних перетворень, утворюються п'ять бінарних сполук: Cr_3Ge (структурний тип Cr_3Si), Cr_5Ge_3 (структурний тип W_5Si_3 для високотемпературної модифікації), $Cr_{11}Ge_8$ (структурний тип $Cr_{11}Ge_8$), $CrGe$ (структурний тип $FeSi$), $Cr_{11}Ge_{19}$ (структурний тип $Mn_{11}Si_{19}$). Сполука Cr_3Ge характеризується областю гомогенності. Для германіду Cr_5Ge_3 за температури 1275 К спостерігається поліморфне перетворення. Відомостей про кристалічну структуру низькотемпературної модифікації Cr_5Ge_3 в літературі немає. У ході нашого дослідження сполуку зі стехіометрією Cr_5Ge_3 за температури дослідження ідентифікувати не вдалося. Рентгенофазовий аналіз зразка відповідного складу засвідчив дві бінарні сполуки Cr_3Ge і $Cr_{11}Ge_8$ у рівновазі.

Згідно приведеної в літературі діаграми стану [14] за температури 1070 К в системі Tm-Ge утворюються сполуки Tm_5Ge_4 (структурний тип Tm_5Ge_4), $Tm_{11}Ge_{10}$ (структурний тип $Ho_{11}Ge_{10}$), $TmGe$ (структурний тип TlJ), Tm_3Ge_4 (структурний тип Er_3Ge_4), Tm_2Ge_3 (структурний тип Tm_2Ge_3), $TmGe_{1.9}$ (структурний тип $TmGe_{1.9}$), $TmGe_2$ (структурний тип $ZrSi_2$). Відомості про сполуку $TmCr_3$ (структурний тип $DyGe_3$), яка отримана за високої температури і тиску, і германід Tm_2Ge_5 (структурний тип Er_2Gr_5), синтезований методом індукційного плавлення, приведені в [16, 17]. За умов нашого дослідження сполуку $TmGe_{1.9}$ ідентифікувати не вдалося, для сполуки Tm_3Ge_4 реалізується структурний тип $Gd_{34}Ge_4$ [18]. Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Tm-Ge і Cr-Ge, які реалізуються за температури нашого дослідження, подані в табл. 1.

Діаграму фазових рівноваг системи Tm-Cr-Ge

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Tm-Ge і Cr-Ge.

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Літер.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$TmGe_2$	<i>Cmcm</i>	$ZrSi_2$	0.4004(2)	1.5708(6)	0.3907(1)	Дані праці
Tm_2Ge_3	<i>C12/c1</i>	Tm_2Ge_3	0.90577	0.66386 $\beta=115.678$	0.77596	[19]
Tm_3Ge_4	<i>Cmcm</i>	Gd_3Ge_4	0.3987(3)	1.0495(5)	1.4069(5)	Дані праці
$TmGe$	<i>Cmcm</i>	TlJ	0.4189(3)	1.0492(6)	0.3875(5)	Дані праці
$Tm_{11}Ge_{10}$	<i>I4/mmm</i>	$Ho_{11}Ge_{10}$	1.0554(5)		1.5899(6)	Дані праці
Tm_5Ge_4	<i>Pnma</i>	Sm_5Ge_4	0.7293(3)	1.4417(6)	0.7198(5)	Дані праці
Tm_5Ge_3	<i>P6_3/mcm</i>	Mn_5Si_3	0.8337(3)		0.6231(3)	Дані праці
Cr_3Ge	<i>Pm-3n</i>	Cr_3Si	0.4624(1)			Дані праці
$Cr_{11}Ge_8$	<i>Pnma</i>	$Cr_{11}Ge_8$	1.3171	0.4939	1.5775	[20]
$CrGe$	<i>P2_13</i>	$FeSi$	0.47971(3)			Дані праці
$Cr_{11}Ge_{19}$	<i>P-4n2</i>	$Mn_{11}Si_{19}$	0.5790		5.1870	[21]

Таблиця 2

Фазовий склад і дані ЕДРС аналізу окремих зразків системи Tm-Cr-Ge.

Номинальний склад/склад за ЕДРС, ат. %	Фаза	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Дані ЕДРС, ат. %		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Tm	Cr	Ge
Tm ₅₅ Cr ₁₅ Ge ₃₀	Tm ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	0.8332(3)		0.6232(3)	62.88	1.16	35.96
Tm _{53.02} Cr _{15.14} Ge _{31.84}	(Cr)	W	0.2892(3)				100.0	
Tm ₅ Cr ₇₀ Ge ₂₅	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4632(3)					
	Tm ₁₁ Ge ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1.0556(5)		1.5922(4)			
Tm ₄₅ Cr ₂₅ Ge ₃₀	Tm ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	0.8330(4)		0.6234(4)	62.77		37.23
	Tm ₅ Ge ₄	Sm ₅ Ge ₄	0.7293(3)	1.4417(6)	0.7198(5)	56.14		43.86
	(Cr)	W	0.2888(3)				100.0	
Tm ₁₀ Cr ₅₅ Ge ₃₅	TmCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5150(3)		0.8263(4)	7.21	46.45	46.34
Tm _{11.12} Cr _{54.36} Ge _{34.52}	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4628(2)			2.74	72.65	24.61
	Tm ₄ Cr ₄ Ge ₇	Zr ₄ Co ₄ Ge ₇	1.3900(5)		0.5444(4)	25.67	26.84	47.49
Tm ₄₀ Cr ₂₀ Ge ₄₀	Tm ₁₁ Ge ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1.0554(5)		1.5899(6)	51.72	1.09	47.19
Tm _{40.49} Cr _{18.95} Ge _{40.56}	Tm ₅ Ge ₄	Sm ₅ Ge ₄	0.7489(5)	1.444(7)	0.7541(5)	55.66		44.34
	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4632(3)			3.95	71.60	24.45
Tm ₁₅ Cr ₄₅ Ge ₄₀	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4628(3)			1.87	73.76	24.37
Tm _{12.91} Cr _{45.60} Ge _{41.49}	TmCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5151(2)		0.8264(3)	7.48	47.26	45.26
	Tm ₄ Cr ₄ Ge ₇	Zr ₄ Co ₄ Ge ₇	1.3901(4)		0.5445(3)	25.53	26.97	47.50
Tm ₅ Cr ₅₀ Ge ₄₅	TmCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5150(3)		0.8264(3)	7.62	46.54	45.84
Tm _{4.93} Cr _{49.60} Ge _{45.47}	CrGe	FeSi	0.4794(3)				48.93	51.07
	Cr ₁₁ Ge ₈	Cr ₁₁ Ge ₈	не розраховані				56.89	43.11
Tm ₄₅ Cr ₁₀ Ge ₄₅	Tm ₁₁ Ge ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1.0555(5)		1.5903(6)		51.72	48.28
Tm _{44.60} Cr _{10.91} Ge _{44.49}	TmGe	TlJ	0.4191(3)	1.0491(6)	0.3874(4)	48.69		51.31
	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4630(4)			1.97	73.40	24.63
Tm ₂₅ Cr ₂₅ Ge ₅₀	TmCr _{1-x} Ge ₂	CeNiSi ₂	0.4094(7)	1.5600(7)	0.3982(5)	31.90	9.09	59.01
Tm _{25.13} Cr _{25.61} Ge _{49.26}	TmCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5150(2)		0.8265(2)	7.82	47.57	44.61
	Tm ₄ Cr ₄ Ge ₇	Zr ₄ Co ₄ Ge ₇	1.3899(4)		0.5444(4)	26.34	27.03	46.63
Tm ₄₀ Cr ₁₀ Ge ₅₀	Tm ₃ Ge ₄	Gd ₃ Ge ₄	0.3979(4)	1.0492(6)	1.4054(6)	43.59		56.41
Tm _{39.81} Cr _{11.04} Ge _{49.15}	TmGe	TlJ	0.4189(3)	1.0492(6)	0.3875(5)	49.33		50.67
	Tm ₄ Cr ₄ Ge ₇	Zr ₄ Co ₄ Ge ₇	1.3900(5)		0.5444(5)	26.90	26.27	46.83
Tm ₂₀ Cr ₂₅ Ge ₅₅	TmCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5150(2)		0.8265(2)	7.95	44.84	47.21
Tm _{18.87} Cr _{24.04} Ge _{57.09}	TmCr _{1-x} Ge ₂	CeNiSi ₂	0.4093(1)	1.5598(2)	0.3984(1)	29.63	10.51	59.86
	(Ge)	(C)	0.5649(4)					100.00
Tm ₂₀ Cr ₂₀ Ge ₆₀	TmCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5151(3)		0.8265(4)	7.53	45.36	47.11
Tm _{18.92} Cr _{21.03} Ge _{60.05}	TmCr _{1-x} Ge ₂	CeNiSi ₂	0.4091(6)	1.5600(6)	0.3983(5)	30.27	10.57	59.16
	(Ge)	(C)	0.5647(3)					100.0

побудовано при 1070 К за результатами рентгенівського фазового, мікроструктурного та рентгеноспектрального аналізів виготовлених зразків (рис. 1). Фазовий склад окремих сплавів системи

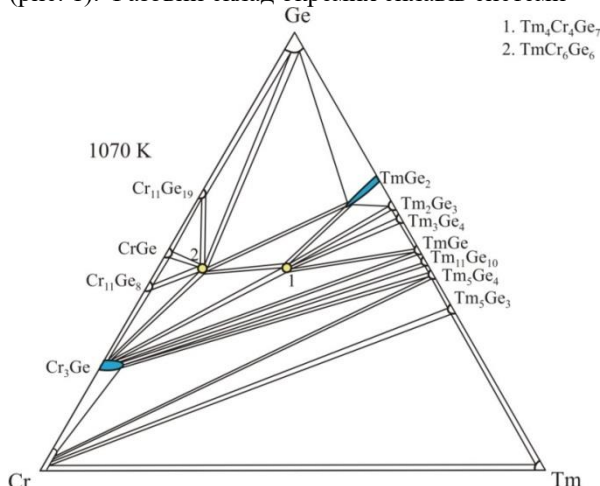


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tm-Cr-Ge при 1070 К.

Tm-Cr-Ge наведено в табл. 2. Для підтвердження хімічного та фазового складу зразків використано мікроструктурний та рентгеноспектральний аналізи, фотографії мікросліфів для деяких зразків

За результатами рентгенівського фазового і рентгеноспектрального аналізів за температури 1070 К в системі Tm-Cr-Ge встановлено утворення двох нових тернарних германідів TmCr₆Ge₆ і Tm₄Cr₄Ge₇, кристалографічні характеристики яких подані в табл. 3.

Аналіз дифрактограми зразка Tm₈Cr₄₆Ge₄₆ засвідчив утворення сполуки TmCr₆Ge₆, яка є ізоструктурною до раніше вивчених германідів RCr₆Ge₆ (R=Y, Gd-Er) [8, 9]. Розрахунок кристалічної структури сполуки TmCr₆Ge₆ вказав на її належність до структурного типу SmMn₆Sn₆ (просторова група *P6/mmm*), який є розупорядкованим варіантом структурного типу HfFe₆Ge₆ [22]. Розраховані координати атомів у структурі TmCr₆Ge₆ приведені в табл. 4. В моделі структурного типу SmMn₆Sn₆ для структури TmCr₆Ge₆, як і для дослідженої методом

нейтронографії $TbCr_6Ge_6$ [10], властивий частковий розподіл атомів Tm і атомів Ge1 в двох кристалографічних позиціях:

$Tm1(1a, 0, 0, 0)/Tm11(1b, 0, 0, 1/2)$;

$Ge1(2e, 0, 0, 0.3474(4))/Ge11(2e, 0, 0, 0.1386(2))$.

Експериментальна, розрахована і різницева дифрактограми зразка $Tm_8Cr_{46}Ge_{46}$ зображені на рис. 3, а.

У ході дослідження системи при температурі 1070 К встановлено утворення нової тернарної сполуки при складі $\sim Tm_{27}Cr_{27}Ge_{46}$. Склад сполуки за даними ЕДРС аналізу $Tm_{26.45}Cr_{27.22}Ge_{46.33}$. Аналіз дифрактограми зразка $Tm_{27}Cr_{27}Ge_{46}$ та розраховані періоди ґратки ($a = 1.39005(9)$, $c = 0.54441(1)$ нм) вказали на належність сполуки до структурного типу . Зразок $Tm_{10}Cr_{55}Ge_{35}$ містить сполуки $TmCr_6Ge_6$, $Tm_4Cr_4Ge_7$ і бінарну сполуку Cr_3Ge у рівновазі (рис. 2б).

Згідно літературних даних [23] для рідкісноземельних елементів R=Sm, Gd-Er з хромом встановлено існування тернарних германідів RCr_xGe_2 зі структурою типу $CeNiSi_2$. У випадку системи Tm–Cr–Ge бінарний германід $TmGe_2$ кристалізується у структурному типі $ZrSi_2$ і, відповідно, в потрібній області системи на основі $TmGe_2$ встановлено утворення твердого розчину включення $TmCr_xGe_2$ до

вмісту ~ 10 ат. % Cr. Межа розчинності Cr в бінарному германіді $TmGe_2$ визначена за зміною періодів ґратки ($a = 0.4004(2)$ - $0.4095(7)$ нм, $b = 1.5708(6)$ - $1.5601(1)$ нм, $c = 0.3907(1)$ - $0.3983(5)$ нм) і даними ЕДРС аналізу ($Tm_{29.96}Cr_{10.19}Ge_{59.85}$). Збільшення об'єму елементарної комірки зі збільшенням вмісту Cr підтверджує утворення твердого розчину включення ($V = 0.2457$ нм³ для $TmGe_2$, $V = 0.2544$ нм³ для зразка $Tm_{30}Cr_{10}Ge_{60}$). Виконані структурні розрахунки для зразка $Tm_{30}Cr_{10}Ge_{60}$ (рис. 3, б) показали, що включення атомів Cr в тетрагонально-призматичні пустоти структури (кристалографічна позиція $4c$ 0 у $1/4$) бінарного германіду $TmGe_2$ зі структурою типу $ZrSi_2$ відповідає структурі типу $CeNiSi_2$ (просторова група $Cmcm$, Tm $4c$, $y = 0.3948(5)$; Cr $4c$, $y = 0.1683(1)$; Ge1 $4c$, $y = 0.0467(1)$; Ge2 $4c$, $y = 0.7598(7)$). Зразок складу $Tm_{20}Cr_{25}Ge_{55}$ містить основну фазу $TmCr_xGe_2$ у рівновазі з сполукою $TmCr_6Ge_6$ і Ge (рис. 2а).

Аналіз розчинності третього компоненту в бінарних сполуках систем Tm-Ge і Cr-Ge засвідчив, що бінарний германід Cr_3Ge (стр. тип Cr_3Si) розчиняє до ~ 4 ат. % Tm, що підтверджується результатами ЕДРС аналізу та зміною періодів ґратки: $a = 0.4624(1)$ нм для Cr_3Ge , $a = 0.4632(2)$ нм для зразка складу $Tm_4Cr_{71}Ge_{25}$. Розчинність третього

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Tm–Cr–Ge.

№	Сполуки	Структурний тип	Просторова група	Періоди ґратки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
			<i>mmm</i>		–	
	T	$SmMn_6Sn_6$	<i>/mmm</i>	.	–	.

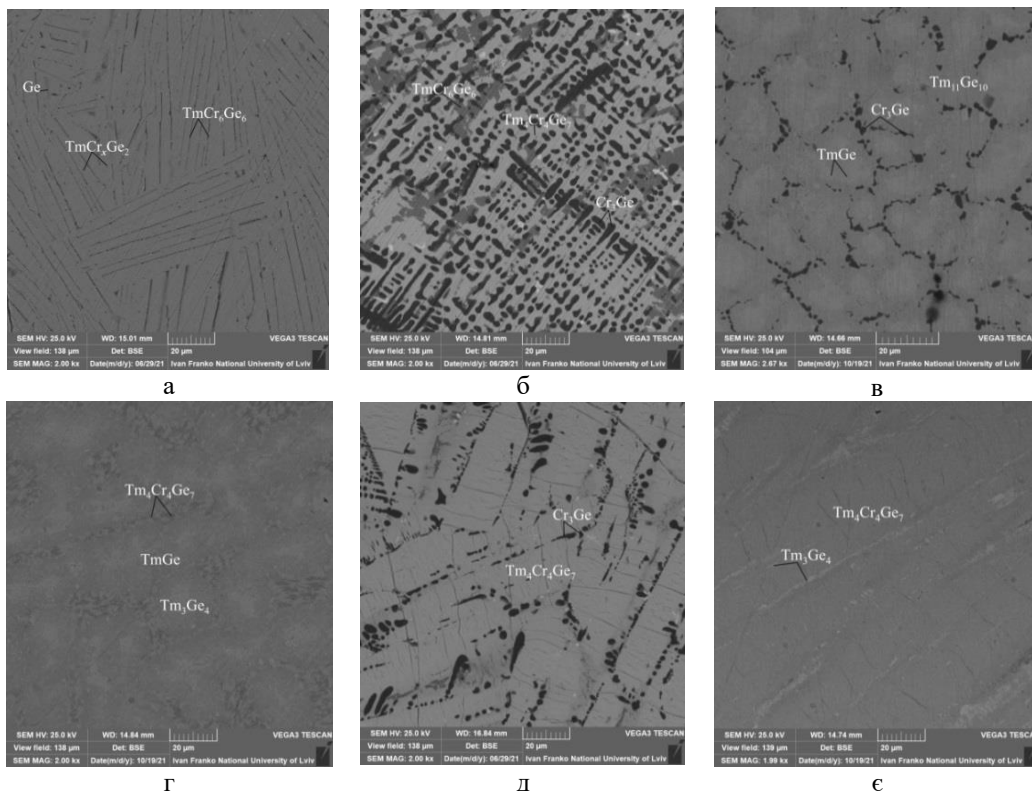


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів $Tm_{20}Cr_{25}Ge_{55}$ (а), $Tm_{10}Cr_{55}Ge_{35}$ (б), $Tm_{45}Cr_{10}Ge_{45}$ (в), $Tm_{40}Cr_{10}Ge_{50}$ (г), $Tm_{20}Cr_{40}Ge_{40}$ (д), $Tm_{37}Cr_{10}Ge_{53}$ (е).

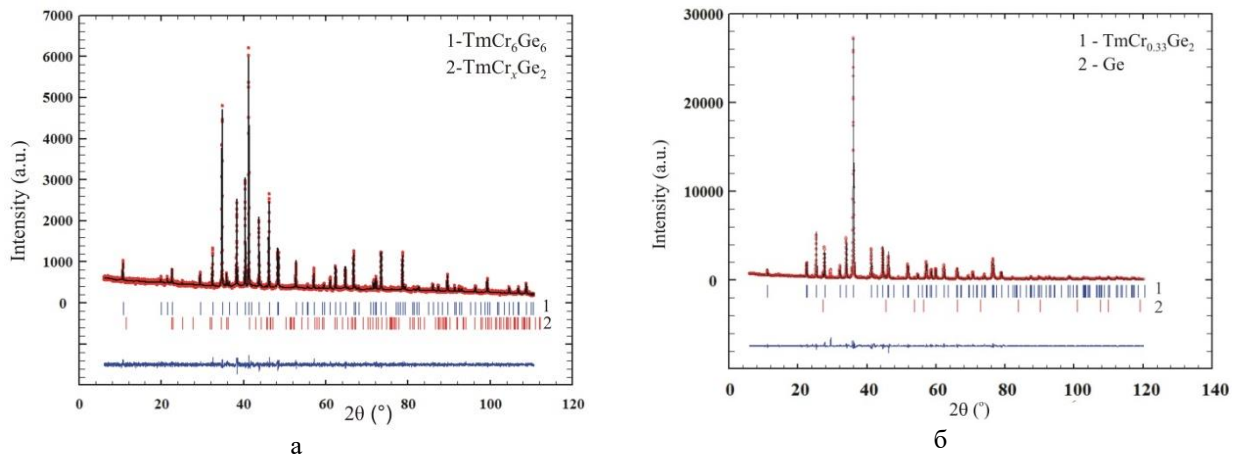


Рис. 3. Спостережувані (кружки), розраховані (лінія) і різниці (внизу рисунка) дифрактограми зразків $Tm_8Cr_{46}Ge_{46}$ (а) і $Tm_{30}Cr_{10}Ge_{60}$ (б).

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі $TmCr_6Ge_6$.

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \cdot 10^2$ (нм ²)	КЗП
Tm1	1a	0	0	0	0.92(1)	0.929(4)
Tm11	1b	0	0	1/2	0.92(1)	0.053(3)
Cr	6i	1/2	0	0.2506(2)	0.74(5)	1
Ge1	2e	0	0	0.3474(4)	0.58(6)	1.894(6)
Ge11	2e	0	0	0.1386(2)	0.58(6)	0.071(4)
Ge2	2c	1/3	2/3	1/2	0.86(5)	1
Ge3	2d	1/3	2/3	0	0.52(7)	1

компонента в інших бінарних сполуках системи Cr-Ge і в більшості бінарних сполук системи Tm-Ge є менша ніж 2 ат. % за умов дослідження. За даними рентгенофазового аналізу потрійні сплави в області Tm-Tm₅Ge₃-Cr системи Tm-Cr-Ge містять бінарну сполуку Tm₅Ge₃, Tm і Cr, що узгоджується з діаграмою стану системи Tm-Cr [15].

Аналіз досліджених систем R-Cr-Ge (R = Nd, Y, Gd, Er, Tm) та літературних відомостей про окремі тернарні германіди рідкісноземельних елементів і хрому засвідчує вплив рідкісноземельного металу на кількість утворених тернарних сполук і тип їхньої кристалічної структури. Для рідкісноземельних металів підгрупи Ітрю характерним є утворення сполук стехіометрії RCr₆Ge₆, які кристалізуються в структурних типах HfFe₆Ge₆ та SmMn₆Sn₆. Сполуку TmCr₆Ge₆ виявлено і при дослідженні системи Tm-Cr-Ge. Германіди RCrGe₃ зі структурою перовскіту BaNiO₃ реалізуються тільки з рідкісноземельними металами підгрупи Церію. Для R=Nd, Sm, Gd встановлено існування сполук R₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ (структурний тип Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂) з гігантською елементарною коміркою ($a \sim 2.9$ нм). Утворення сполуки Tm₄Cr₄Ge₇ спостерігається тільки в дослідженій системі Tm-Cr-Ge.

На відміну від систем R-Cr-Ge (R = Y, Gd, Er), для яких характерним є утворення тернарних фаз RCr_{1-x}Ge₂ зі структурою типу CeNiSi₂ з дефектністю по перехідному металу, в дослідженій системі Tm-Cr-Ge утворюється твердий розчин включення TmCr_xGe₂ на основі бінарного германіду TmGe₂ зі

структурою типу ZrSi₂.

Висновки

Діаграма фазових рівноваг потрійної системи Tm-Cr-Ge побудована за температури 1070 К. На основі результатів експериментального дослідження взаємодії компонентів у системі Tm-Cr-Ge за температури 1070 К встановлено утворення двох нових тернарних германідів TmCr₆Ge₆ і Tm₄Cr₄Ge₇. Дослідження кристалічної структури сполуки TmCr₆Ge₆ вказали на її приналежність до структурного типу SmMn₆Sn₆, який є частково розупорядкованим варіантом структурного типу HfFe₆Ge₆. На основі бінарного германіду TmGe₂ (структурний тип ZrSi₂) утворюється твердий розчин включення TmCr_xGe₂ до граничного складу TmCr_{0.33}Ge₂.

Робота виконана в рамках гранту МОН України № 0121U109766.

Ромака Любов – к.х.н., провідний науковий співробітник ЛНУ ім. І. Франка;
Стадник Юрій – к.х.н., провідний науковий співробітник ЛНУ ім. І. Франка;
Ромака Віталій – д.т.н., к.х.н., доктор фізики Інституту дослідження твердого тіла м. Дрезден, Німеччина;
Коник Марія – к.х.н., доцент ЛНУ ім. І. Франка.

- [1] P. S. Salamakha, Crystal structures and crystal chemistry of ternary rare-earth germanides, in: K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, 27, North-Holland, Amsterdam, 1999, pp. 225–338.
- [2] M. Konyk, L. Romaka, L. Orovčik, V.V. Romaka, Yu. Stadnyk, Y-Cr-Ge ternary system at 1070 K, Visnyk Lviv. univ. Ser. Chem. 60(1), 38 (2019); <https://doi.org/10.30970/vch.6001.038>.
- [3] P.S. Salamakha, Y.M. Prots, The neodymium-(vanadium, chromium, manganese)-germanium systems, J. Alloys Compd. 215, 51 (1994); [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90817-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90817-6).
- [4] M. Konyk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, Isothermal section of the Gd-Cr-Ge system at 1070 K, XVIII scient. Conf. “Lviv chemical reading-2021”, Lviv, 31 may-2 julay, 2021. H9 (2021).
- [5] M. Konyk, L. Romaka, V.V. Romaka, Yu. Stadnyk, P. Demchenko, A. Horyn, Isothermal section at 8000C of the phase diagram of the Er-Cr-Ge ternary system, Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Intern. Compd. September 22-26, 2019. Lviv, Ukraine, 61 (2019).
- [6] H. Bie, O.Ya. Zelinska, A.V. Tkachuk, A. Mar, Structure and physical properties of rare-earth chromium germanides RECrGe₃ (RE=La-Na, Sm), Chem. Mater. 19, 4613 (2007); <https://doi.org/10.1021/cm071276+>.
- [7] A.V. Morozkin, Y.D. Seropegin, V.K. Portnov, I.A. Sviridov, A.V. Leonov, New ternary compounds R₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂ (R=Gd, Dy, Ho, Er, Tm) and Sm₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ of the Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂-type structure, Mater. Res. Bull. 33, 903 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00051-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00051-8).
- [8] J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Magnetic properties of RCr₆Ge₆ compounds, J. Alloys Compd. 77, 205 (1994); [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90769-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90769-2).
- [9] P. Schobinger-Papamantellisa, J. Rodriguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, Ferrimagnetism and disorder in the RCr₆Ge₆ compounds (R=Dy, Ho, Er, Y): a neutron study, J. Alloys Compd. 92, 256 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03109-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03109-X).
- [10] P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodriguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, Atomic disorder and canted ferrimagnetism in the TbCr₆Ge₆ compound. A neutron study, J. Alloys Compd. 67, 255 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02872-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02872-1).
- [11] W. Kraus, G. Nolze, POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, J. Appl. Crystallogr. 29, 301 (1996); <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>.
- [12] L. Akselrud, Yu. Grin. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Crystallogr. 47, 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
- [13] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Mater. Sci. Forum, 378–381, 118 (2001); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
- [14] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, Ohio (1990).
- [15] H Okamoto. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, Materials Park (OH): ASM (2000).
- [16] H. Fukuoka, M. Yoshikawa, K. Baba, S. Yamanaka, Preparation and structures of lanthanoid germanides, PrGe_{3.36}, NdGe_{3.25}, and TmGe₃ with double square Ge mesh structures, Bull. Chem. Soc. Jpn., 83, 323 (2010); <https://doi.org/10.1246/bcsj.20090310>.
- [17] G. Venturini, Orthorhombic TmGe_{≈1.9}, with a ZrSi₂-ErGe_{1.83} intergrowth structure, J. Alloys Compd., 308, 200 (2000); [doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00895-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00895-1).
- [18] P.H. Tobash, G. DiFilippo, S. Bobev, N. Hur, J.D. Thompson, J.L. Sarrao, Structure and properties of Gd₃Ge₄. The orthorhombic RE₃Ge₄ structures revisited (RE=Y, Tb-Tm), Inorg. Chem., 46, 8690 (2007); <https://doi.org/10.1021/ic7009034>.
- [19] G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, Vacancy ordering in AlB₂-type RGe_{2-x} compounds (R=Y, Nd, Sm, Gd-Lu), J. Alloys Compd., 284, 262 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00958-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00958-X).
- [20] P. Israiloff, H. Vollenkle, A. Wittmann, The crystal structure of the compounds V₁₁Ge₈, Cr₁₁Ge₈, and Mn₁₁Ge₈, Monatsh. Chem., 105, 1387 (1974); <https://doi.org/10.1007/BF00909876>.
- [21] M. Kolenda, J. Stoch, A. Szytula, Esca and magnetic studies of the Cr-Ge system, J. Magn. Magn. Mater., 20, 99 (1980); [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(80\)90532-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(80)90532-6).
- [22] B. Malaman, G. Venturini, B. Chafik El Idrissi, E. Ressouche, Magnetic properties of NdMn₆Sn₆ and SmMn₆Sn₆ compounds from susceptibility measurements and neutron diffraction study, J. Alloys Compd., 252, 41 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02717-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02717-X).
- [23] H. Bie, A.V. Tkachuk, A. Mar, Structure and magnetic properties of rare-earth chromium germanides RECr_xGe₂ (RE=Sm, Gd-Er), J. Solid State Chem. 182, 122 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.10.013>.

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

Interaction between the components in Tm-Cr-Ge system at 1070 K

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 79005 Lviv, Ukraine*

lyubov.romaka@gmail.com

²*Institute for Solid State Research, IFW-Dresden, Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden, Germany*

The phase equilibrium diagram of the Tm–Cr–Ge ternary system was constructed at a temperature 1070 K based on the results of X-ray phase, microstructural analyzes and energy-dispersive X-ray spectroscopy in the whole concentration range. At the temperature of investigation, two new ternary compounds are realized in the system: TmCr₆Ge₆ (SmMn₆Sn₆ structure type, space group *P6/mmm*, $a=0.51506(1)$, $c=0.82645(2)$ nm) and Tm₄Cr₄Ge₇ (Zr₄Co₄Ge₇ structure type, space group *I4/mmm*, $a=1.39005(9)$, $c=0.54441(1)$ nm). Inclusion of Cr atoms in the structure of the binary germanide TmGe₂ (structure type ZrSi₂) up to 10 at. % Cr leads to the formation of a solid solution TmCr_xGe₂ ($x = 0-0.33$).

Keywords: intermetallics, ternary system, phase equilibria, crystal structure.