

УДК 546:548.736.4

ЕЛЕКТРОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК RCr_6Ge_6 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Lu$)

М. Коник^{1*}, Л. Ромака¹, Б. Кужель¹, Ю. Стадник¹, В. В. Ромака^{2,3}

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна;

³Інститут досліджень твердого тіла, IFW-Dresden,
Гельмгольц штрассе, 20, 01069 Дрезден, Німеччина
e-mail: mariya.konyk@lnu.edu.ua

Електротранспортні властивості інтерметалідів RCr_6Ge_6 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Lu$), які належать до структурного типу $MgFe_6Ge_6$ (просторова група $P6/mmm$, символ Пірсона $hP13$), досліджено в інтервалі температур 11–300 К. За результатами вимірювання температурних залежностей питомого електроопору визначено, що досліджені сполуки характеризуються металічним типом провідності. Для германідів $GdCr_6Ge_6$ і $TbCr_6Ge_6$ проаналізовано зв'язок магнітних та електричних властивостей і підтверджено наявність магнітного впорядкування за низьких температур. Для сполуки $DyCr_6Ge_6$ зміни питомого електроопору, пов'язаної з магнітним упорядкуванням, не виявлено в дослідженому температурному інтервалі.

Ключові слова: інтерметаліди, питомий електроопір, рентгенівський аналіз, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.107>

1. Вступ

Під час дослідження потрійних систем $R-M-Ge$ (R – рідкісноземельний елемент; M – Cr, Mn, Fe, Co) визначено утворення тернарних сполук стехіометричного складу RM_6Ge_6 з гексагональною структурою, які найчастіше кристалізуються у двох структурних типах [1]. Структурний тип $MgFe_6Ge_6$ (або $HfFe_6Ge_6$) (просторова група $P6/mmm$, $hP13$) реалізується для ізоструктурних серій RCr_6Ge_6 ($R=Y, Tb-Er$), RMn_6Ge_6 ($R=Y, Gd-Lu$) і RFe_6Ge_6 ($R=Yb, Lu$), які переважно містять рідкісноземельні метали підгрупи ітрію. Структурний тип YCo_6Ge_6 (просторова група $P6/mmm$, $hP6$) характерний для окремих РЗМ підгрупи Ce та перехідних металів мангану і феруму, а у випадку кобальту – для металів ітрієвої підгрупи, про що свідчать відповідні ізоструктурні серії: RMn_6Ge_6 ($R=Nd, Sm$), RFe_6Ge_6 ($R=Y, Pr-Sm, Gd-Lu$), RCo_6Ge_6 ($R=Y, Gd-Lu$). Для германідів феруму в деяких випадках простежується поліморфізм, очевидно пов'язаний із температурою відпалювання зразків. Сполуки RFe_6Ge_6 ($R=Y, Gd-Tm, Lu$), відпалені при 870 К,

кристалізуються у структурному типі YCo_6Ge_6 , а підвищення температури відпалу до 1 170 К приводить до структурного типу $TbFe_6Sn_6$ [2]. Дослідження сполук RCr_6Ge_6 , де $R=Dy, Ho, Er, Y$, методом нейтронографії засвідчило, що досліджувані сполуки Y, Dy, Er можна розглядати як частково неупорядковані похідні структури типу $HfFe_6Ge_6$ ($MgFe_6Ge_6$) [3]. Повністю впорядкована структура типу $HfFe_6Ge_6$ простежувалася лише для $HoCr_6Ge_6$.

Результати вимірювання магнітних властивостей ізоструктурних германідів RCr_6Ge_6 ($R = Y, Tb-Er$) наведено у працях [3, 4]. З'ясовано, що $TbCr_6Ge_6$ впорядковується при 11 К за величини магнітного поля 0,1 Тл, для сполук з Dy і Er магнітне впорядкування простежується за температур $T_c = 3,0$ К і $T_c = 2,5$ К, відповідно, а моменти феромагнітних підгруп R та Cr мають різну спрямованість. Для сполук YCr_6Ge_6 і $HoCr_6Ge_6$ магнітного впорядкування не виявлено до температури 1,5 К.

На електричних властивостях сполук рідкісноземельних металів проявляються особливості їхнього магнітного стану, тому дослідження температурних залежностей питомого електроопору інтерметалідів дає інформацію про магнітний стан компонентів у сполуках.

У цій праці наведено результати дослідження електричних властивостей германідів RCr_6Ge_6 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Lu$) в температурному інтервалі 11–300 К та проаналізовано їхній зв'язок з поведінкою магнітних властивостей.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки складу $R_8Cr_{46}Ge_{46}$, де $R = Y, Gd, Tb, Dy, Lu$, готували шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Сплави запаювали в вакуумовані кварцові ампули та відпалювали за температури 1 070 К протягом 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами зразків, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2,0М (FeK_{α} -випромінювання). Хімічний і фазовий склад зразків контролювали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (електронний скануючий мікроскоп РЕММА 102-02). Для розрахунку періодів ґратки використовували комплекс програм WinCSD [5]. Масиви дифракційних даних отримано у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (CuK_{α_1} -випромінювання). Для розрахунків використовували комплекс програми FullProf [6], використовуючи алгоритм розрахунку Рітвельда [7].

Для вимірювання електричних властивостей використовували зразки правильної геометричної форми, виготовлені із застосуванням електроіскрової різки. Температурні дослідження питомого електроопору проводили двозондовим методом з використанням криостатної системи (Advanced Research Systems, США) для оптичних та електрофізичних досліджень на базі гелієвого рефрижератора із замкнутим циклом з робочим діапазоном температур 11–300 К.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Згідно з проведеним рентгенофазовим аналізом синтезовані сполуки RCr_6Ge_6 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Lu$) належать до структурного типу $MgFe_6Ge_6$ (просторова група $R\bar{6}/mmm$). Розраховані періоди ґратки і дані ЕДРС аналізу сполук RCr_6Ge_6 наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Періоди ґратки і дані ЕДРС аналізу сполук RCr_6Ge_6

Table 1

Lattice parameters and the results of EDX analysis for compounds RCr_6Ge_6

Сполука	Дані ЕДРС, ат. %	Періоди ґратки, Å	
		<i>a</i>	<i>c</i>
YCr_6Ge_6	$\text{Y}_{8,01}\text{Cr}_{45,88}\text{Ge}_{46,11}$	5,1692(2)	8,2649(9)
GdCr_6Ge_6	$\text{Gd}_{7,89}\text{Cr}_{46,34}\text{Ge}_{45,77}$	5,1774(7)	8,283(2)
TbCr_6Ge_6	$\text{Tb}_{7,65}\text{Cr}_{45,78}\text{Ge}_{46,57}$	5,166(1)	8,278(3)
DyCr_6Ge_6	$\text{Dy}_{8,11}\text{Cr}_{46,22}\text{Ge}_{45,67}$	5,163(1)	8,264(3)
LuCr_6Ge_6	$\text{Lu}_{5,18}\text{Cr}_{48,54}\text{Ge}_{46,28}$	5,1617(1)	8,2745(1)

Для германіду лютетцію, який ми отримали вперше, проведено розрахунок кристалічної структури. Експериментальні умови одержання дифракційних даних та результати розрахунку структури сполуки LuCr_6Ge_6 наведено в табл. 2, координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри коливання атомів – в табл. 3. Для атомів Lu і Ge3 характерне часткове заповнення відповідних кристалографічних позицій, що може бути пов'язане з областю гомогенності сполуки LuCr_6Ge_6 . Подібна дефектність характерна для станіду $\text{Dy}_x\text{Fe}_6\text{Sn}_6$ (тип MgFe_6Ge_6), для якого під час дослідження ізотермічного перерізу системи Dy–Fe–Sn при 1 070 К виявлено значну область гомогенності ($0,32 < x \leq 1$) [8].

Таблиця 2

Експериментальні умови одержання дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки LuCr_6Ge_6 (СТ MgFe_6Ge_6 ; ПГ $P6/mmm$; $Z = 1$)

Table 2

Experimental details and crystallographic data for LuCr_6Ge_6
 (ST MgFe_6Ge_6 ; SG $P6/mmm$; $Z = 1$)

Склад зразка	$\text{Lu}_8\text{Cr}_{46}\text{Ge}_{46}$
Уточнений склад сполуки	$\text{Lu}_{0,64}\text{Cr}_6\text{Ge}_{5,72}$
Символ Пірсона	$hP13$
Параметр комірки:	5,1617(1)
<i>a</i> , Å	8,2745(1)
<i>c</i> , Å	190,925(7)
Об'єм комірки	11,345
<i>V</i> , Å ³	11,345
Густина D_x , г·см ⁻³	STOE STADI P
Дифрактометр порошковий	Si $K\alpha_1$, 1,54056
Випромінювання, λ, Å	$\theta/2\theta$; 6–110
Метод сканування; Інтервал 2θ , град.	0,015
Крок сканування, град.	180
Час сканування в точці, с	Повнопрофільний
Спосіб уточнення	0,35(3)
Параметр змішування, η	0,06155(0)
Параметри профілю:	-0,04353(0)
<i>U</i>	0,0189(1)
<i>V</i>	0,046(9), 0,010(1)
<i>W</i>	0,0660, 0,0590
Параметри асиметрії піків A_1 , A_2	
Фактори достовірності: R_{Bragg} , R_f	

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі LuCr_6Ge_6

Table 3

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for LuCr_6Ge_6

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Lu	1a	0	0	0	0,64(4)	0,6(0)
Cr	6i	1/2	0	0,2518(3)	1	0,6(0)
Ge1	2d	1/3	2/3	1/2	1	0,6(0)
Ge2	2c	1/3	2/3	0	1	0,6(0)
Ge3	2e	0	0	0,3491(4)	0,86(1)	0,6(0)

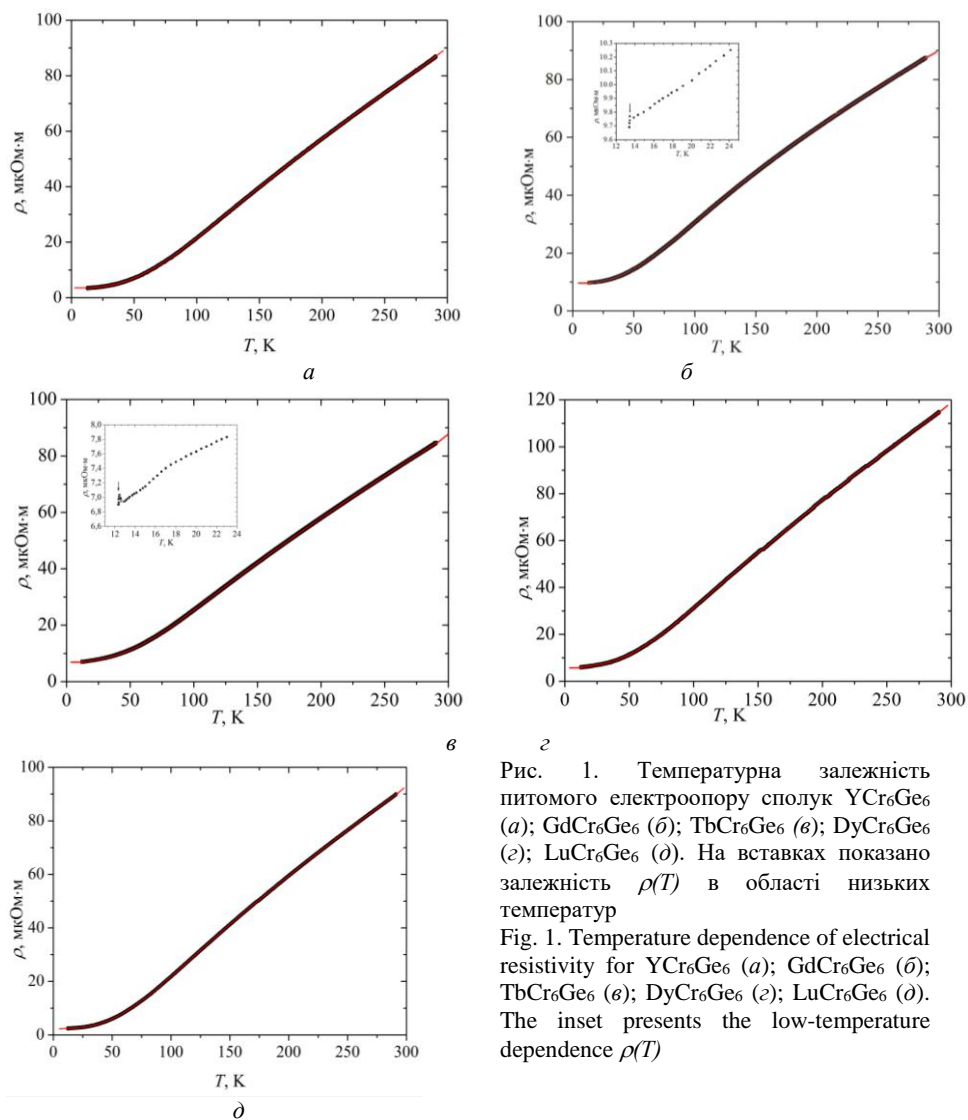


Рис. 1. Температурна залежність питомого електроопору сполук YCr_6Ge_6 (a); GdCr_6Ge_6 (б); TbCr_6Ge_6 (в); DyCr_6Ge_6 (г); LuCr_6Ge_6 (д). На вставках показано залежність $\rho(T)$ в області низьких температур

Fig. 1. Temperature dependence of electrical resistivity for YCr_6Ge_6 (a); GdCr_6Ge_6 (б); TbCr_6Ge_6 (в); DyCr_6Ge_6 (г); LuCr_6Ge_6 (д). The inset presents the low-temperature dependence $\rho(T)$

Хід температурних залежностей $\rho(T)$ та невеликі значення питомого електроопору (2,5–114,5 мкОм·см) доводять, що для всіх досліджених германідів RCr_6Ge_6 характерний металічний тип провідності в заданому температурному інтервалі (рис. 1, а–д).

Аналіз температурних залежностей питомого електроопору сполук GdCr_6Ge_6 і TbCr_6Ge_6 (рис. 1, б, в, вставки) засвідчив наявність переходу в області низьких температур, який підтверджує магнітне впорядкування сполук за температур 13,5 і 12,3 К, відповідно [4, 9].

Використаний у нашій праці температурний інтервал вимірювання не дав можливості підтвердити наявність переходу, пов'язаного з магнітним упорядкуванням, для сполуки DyCr_6Ge_6 . Відсутність зміни питомого електроопору на залежностях $\rho(T)$ сполук YCr_6Ge_6 і LuCr_6Ge_6 підтверджує дані поведінки магнітних властивостей германіду ітрію [4] та передбачає відсутність магнітного впорядкування для сполуки лютецію, оскільки вклад у магнетизм сполук RCr_6Ge_6 вносять тільки атоми рідкісноземельних елементів з локалізованими магнітними моментами.

Таблиця 4

Параметри температурних залежностей питомого електроопору сполук RCr_6Ge_6 (R = Y, Gd, Tb, Dy, Lu)

Table 4

Parameters of the temperature dependencies of electrical resistivity of the RCr_6Ge_6 (R = Y, Gd, Tb, Dy, Lu)

Сполука	$\rho_{290\text{ К}}$, мкОм·см	$\rho_{11\text{ К}}$, мкОм·см	$T_{\text{впор.}}$, К	
			R*	M**
YCr_6Ge_6	86,7	3,5	–	–
GdCr_6Ge_6	87,5	9,8	13,5	15
TbCr_6Ge_6	84,4	7,0	12,4	11
DyCr_6Ge_6	114,5	5,8	–	3,0
LuCr_6Ge_6	89,3	2,5	–	–

R* – дані вимірювання електричних властивостей.

M** – дані вимірювання магнітних властивостей [3–4, 9].

З огляду на невелику нелінійність температурні залежності електроопору сполук RCr_6Ge_6 (R = Y, Gd, Tb, Dy, Lu) у парамагнітній області можуть бути задовільно описані за допомогою формули Блоха–Грюнайзена–Мотта [10]:

$$\rho(T) = \rho_0 + 4RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} - AT^3$$

де ρ_0 – температурно-незалежна складова опору, що містить розсіювання електронів провідності на дефектах кристалічної ґратки (залишковий опір) і розсіювання, пов'язане зі спіновим розупорядкуванням за наявності розупорядкованих магнітних моментів; параметр Θ_D – температура Дебая. У табл. 5 подано математичні параметри апроксимації температурних залежностей питомого електроопору за допомогою формули Блоха–Грюнайзена–Мотта та значення температури Дебая для сполук RCr_6Ge_6 .

Таблиця 5

Параметри апроксимації залежностей $\rho(T)$ сполук RCr_6Ge_6 за формулою Блоха–Грюнайзена–Мотта (K_0 – залишковий опір; K_1 – температурно-незалежна константа; K_2 – температура Дебая; K_3 – коефіцієнт Мотта)

Table 5

Approximation parameters of $\rho(T)$ dependencies of the RCr_6Ge_6 compounds (Bloch–Gruneissen–Mott formula, K_0 – residual resistivity; K_1 – temperature independent constant; K_2 – Debye temperature; K_3 – Mott coefficient)

Сполука	K_0 (ρ_0 , мкОм·см)	K_1 (С)	K_2 (Θ_D , К)	K_3 (A , мкОм·см/К ³)
YCr_6Ge_6	3,54	363,6	304,8	$-5,2 \cdot 10^{-8}$
GdCr_6Ge_6	9,78	316,0	260,2	$2,52 \cdot 10^{-7}$
TbCr_6Ge_6	7,50	351,0	303,4	$8,2 \cdot 10^{-8}$
DyCr_6Ge_6	5,40	510,0	310,8	$1,5 \cdot 10^{-7}$
LuCr_6Ge_6	2,69	444,6	330,1	$1,74 \cdot 10^{-7}$

3. Висновки

Поведінку питомого електроопору сполук RCr_6Ge_6 ($R=\text{Y, Gd, Tb, Dy, Lu}$) вивчено в інтервалі температур 11–300 К. Аналіз результатів вимірювання температурних залежностей електроопору для сполук RCr_6Ge_6 , які містять РЗМ з локалізованими магнітними моментами, підтвердив наявність магнітного впорядкування для сполук GdCr_6Ge_6 і TbCr_6Ge_6 , що узгоджується з поведінкою магнітних властивостей обох сполук.

1. *Salamakha P. S., Sologub O. L., Bodak O. I.* Ternary rare-earth germanium systems // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths // Eds. K. A. Gschneidner, Jr. L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 1999. Vol. 27. P. 1–223.
2. *Salamakha P. S.* Crystal structures and crystal chemistry of ternary rare-earth germanides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths // Eds. K. A. Gschneidner, Jr. L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 1999. Vol. 27. P. 225–338.
3. *Brabers J. H. V. J., Buschow K. H. J., de Boer F. R.* Magnetic properties of RCr_6Ge_6 compounds // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 205. P. 77–80.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90769-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90769-2)
4. *Schobinger-Papamantellos P., Rodriguez-Carvajal J., Buschow K. H. J.* Ferrimagnetism and disorder in the RCr_6Ge_6 compounds ($R=\text{Dy, Ho, Er, Y}$): A neutron study // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 256. P. 92–96.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)03109-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)03109-X)
5. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803–805.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
6. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction // IUCr Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
7. *Rietveld H. M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. P. 65–71. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
8. *Pereira L. C. J., Rojas D. P., Waerenborgh J. C.* Isothermal section of the Dy–Fe–Sn phase diagram at 800 °C // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 396. P. 108–113.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.061>

9. *Mulder F. M., Thiel R. S., Brabers J. H. V. J. et al.* ^{155}Gd Mössbauer effect and magnetic properties of $\text{GdMn}_{6-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_6$ // *J. Alloys Compd.* 1993. Vol. 198. P. L1–L3. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90130-F](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90130-F)
10. *Mott N. F., Jones H.* The Theory of the Properties of Metals and Alloys // Oxford University Press. 1958.

ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES OF RCr_6Ge_6 ($R = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Lu}$) COMPOUNDS

M. Konyk^{1*}, L. Romaka¹, B. Kuzhel¹, Yu. Stadnyk¹, V. V. Romaka^{2,3}

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*Lviv Polytechnic National University,
Ustyianovycha Str., 5, 79013 Lviv, Ukraine;*

³*Institute for Solid State Research, IFW-Dresden,
Helmholtz Str., 20, 01069 Dresden, Germany
e-mail: mariya.konyk@lnu.edu.ua*

Electrical transport properties of the RCr_6Ge_6 ($R = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Lu}$) compounds with the MgFe_6Ge_6 structure type (space group $P6/mmm$) were studied. Polycrystalline samples were prepared by arc melting of the stoichiometric amounts of the constituent elements (nominal purities: Y, Gd, Tb, Dy, Lu – 99.9 wt. %, Cr – 99.99 wt. %, Ge – 99.999 wt. %) on a water-cooled copper hearth under a protective Ti-gettered argon atmosphere. Subsequently the buttons were annealed at 1070 K for 720 h in evacuated silica tubes, followed by quenching in cold water. Quality of the prepared samples was tested by X-ray powder diffraction (diffractometer DRON-2.0M, $\text{FeK}\alpha$ -radiation) and Scanning Electron Microscopy (REMMA 102-02 electron microscope equipped with an energy-dispersive spectroscopy X-ray analyser). XRPD data were collected in the transmission mode on a STOE STADI P diffractometer, $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation. The crystal structure refinement of LuCr_6Ge_6 was performed using X-ray powder diffraction method (structure type MgFe_6Ge_6 , space group $P6/mmm$, Pearson symbol $hP13$, $a = 5.1617(1)$, $c = 8.2745(1)$ Å). The atomic parameters are: Lu in (1a): 0 0 0, $B_{\text{iso}} = 0.6(0)$ (hereafter Å²); site occupations $G = 0.64(4)$, Cr in (6i): 1/2 0 z, $z = 0.2518(3)$; $B_{\text{iso}} = 0.6(0)$; Ge1 in (2d): 1/3 2/3 1/2, $B_{\text{iso}} = 0.6(0)$; Ge2 in (2c): 1/3 2/3 0; $B_{\text{iso}} = 0.6(0)$; Ge3 in (2e): 0 0 z; $z = 0.3491(4)$; site occupations $G = 0.86(1)$, $R_{\text{Bragg}} = 0.0660$, $R_{\text{f}} = 0.0590$.

The temperature dependencies of electrical resistivity were measured in the temperature range 11–300 K employing two-probe method on millimeter-scale, well-shaped pieces cut by spark erosion from the polycrystalline samples using the helium cooler with closed cycle (Advanced Research systems, USA). Electrical resistivity measurements showed that the resistivity values of the all studied compounds increase with temperature indicating metallic type of conductivity. The slope change of the resistivity at low temperature part of $\rho(T)$ dependencies for the GdCr_6Ge_6 and TbCr_6Ge_6 compounds is connected with their magnetic ordering. Change of the resistivity caused by magnetic ordering was not observed for the DyCr_6Ge_6 compound in the studied temperature interval. In the paramagnetic region, the resistivity data of RCr_6Ge_6 can be approximated by the Bloch–Grüneisen–Mott (BGM) formula and values of the Debye temperature Θ_{D} were calculated.

Keywords: intermetallics, electrical resistivity, X-ray diffraction, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 22.10.2019

Прийнята до друку 14.01.2020