

УДК 546.882

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕРМАНІДІВ $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ ($\text{R} - \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm}$)

З. Шпирка*, І. Волошин, Л. Ромака, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: zinoviya.shpyrka@lnu.edu.ua

Синтезовано сполуки складу $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ ($\text{R} - \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm}$). Методом порошкової рентгенівської дифракції (дифрактометр ДРОН-4-07, Fe $K\alpha$ -проміння) досліджено кристалічну структуру сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$: структурний тип CrB, символ Пірсона oS8, просторова група *Стт*, $a = 0,44676(7)$, $b = 1,067(1)$, $c = 0,40499(6)$ нм, $V = 0,20024$ нм³. Ізоструктурні сполуки утворюються з Dy, Ho, Er, Tm.

Досліджено магнітну сприйнятливість, диференціальну термо-е.р.с. та L_{III} спектри сполук $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$. Валентний стан атомів церію в германідах $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ близький до Ce^{+3} .

Ключові слова: рентгенівський фазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, кристалічна структура, інтерметаліди.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.111>

1. Вступ

Дослідження тернарних інтерметалідів, у яких рідкісноземельний елемент (церій, європій, ітербій) є у стані проміжної валентності, дає змогу пояснити чимало їхніх аномальних фізичних властивостей. Зокрема, для сполук на основі церію (змішаний валентний стан атомів церію) простежують явища надпровідності або поведінки важких ферміонів, ефект Кондо тощо. Германіди церію Ce_2CoGe_3 , $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Ge}_x$, CeRhGe , CePdGe та CePtGe є магнітно впорядкованими за низьких температур і демонструють поведінку Кондо [1–3]. Виявлено, що церій у сполуці CeIrGe перебуває у проміжному валентному стані [3]. Важкоферміонну систему $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$ досліджено в праці [4]. Для Кондо-системи $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ge}_2$ досліджено питомий електроопір, питому теплоємність та магнітну сприйнятливість [5]. Антиферромагнітне впорядкування сполук CeScSi та CeScGe при $T_N = 26$ та 46 К, відповідно, описано у праці [6]. Про наявність флуктуаційного переходу “стан проміжної валентності–система Кондо” для сполуки Ce_2ScSi_3 повідомляють автори [7].

Потрійні системи, що містять церій, германій та інший рідкісноземельний метал, досліджували автори праць [8–13]. У системі $\text{Ce}-\text{Y}-\text{Ge}$ при 870 К [13] утворюються сполуки $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ge}$ та $\text{Ce}_{3,66}\text{Y}_{0,86}\text{Ge}_4$. У структурі фази $\text{Ce}_{3,66}\text{Y}_{0,86}\text{Ge}_4$ [14] простежується впорядковане заміщення атомів церію атомами ітрію в області твердого розчину на основі сполуки Ce_3Ge_4 (структурний тип Sm_3Ge_4). Таке саме впорядкування простежуємо у системі $\text{Ce}-\text{Y}-\text{Si}$ при складі $\text{Ce}_3\text{Y}_2\text{Si}_4$ (структурний тип $\text{Sc}_3\text{Ce}_2\text{Si}_4$) [15].

У праці наведено результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ge}$ та деякі фізичні властивості синтезованих зразків.

2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження сплави виготовляли методом електродугового сплавляння шихти з компактних металів високої чистоти (вміст основного компонента > 99,7 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Для кращої гомогенізації зразки переплавляли двічі. Для контролю втрат шихти під час плавлення проводили повторне зважування сплавів. Сплави відпалювали за температури 870 К у вакуумованих кварцових ампулах упродовж 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 з характеристичним відфільтрованим промінням $\text{Fe } K_\alpha$. Ідентифікували фази порівнянням дифрактограм досліджуваних зразків з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів, бінарних сполук і відомих тернарних германідів (програма PowderCell [16]).

Розрахунок та індексування дифрактограм, уточнення параметрів елементарних комірок виконували з використанням пакета програми WinCSD [17]. Визначення кристалічної структури методом порошку виконували за допомогою програми *FullProf* [18]. Якісний і кількісний склад фаз визначали за допомогою спектральних методів: рентгенфлуоресцентного аналізу на спектрометрі ElvaX Pro, скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU із системою Oxford Instruments Aztec ONE і детектором X-MaxN 20 та на електронному мікроскопі-мікроаналізаторі REMMA-102-02. Магнітну сприйнятливість вимірювали методом Фарадея в інтервалі температур 80–300 К, диференціальну термо-е.р.с. – стосовно міді за температур 10–300 К.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Кристалічна структура

У праці [13] повідомляють про існування тернарної сполуки $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ge}$ зі структурою типу CrB , але не наводять результатів уточнення кристалічної структури. Зі зразка складу $\text{Ce}_{0,40}\text{Y}_{0,10}\text{Ge}_{0,50}$, відпаленого при 870 К, отримано дифрактограму. Кристалічну структуру сполуки $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ge}$ визначили рентгенівським дифракційним методом порошку (рис. 1).

Уточнено склад сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$. Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$ наведено в табл. 1.

Сполука $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$ кристалізується в ромбічній структурі типу CrB . Одне з двох положень $4c$ зайняте атомами германію, інше – статистичною сумішшю (R) атомів Ce та Y у співвідношенні 3:1. Координати атомів, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$ наведено у табл. 2.

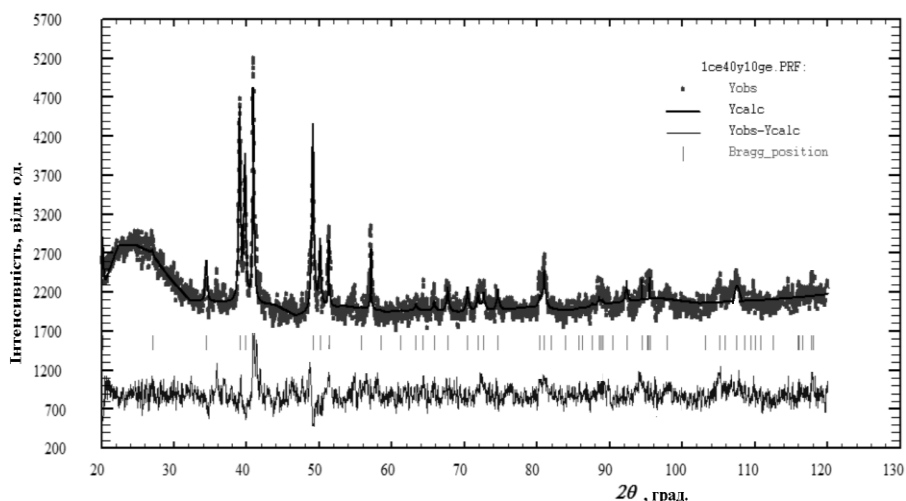


Рис. 1. Теоретична (суцільна лінія), експериментальна (точки) та різницева (внизу) дифрактограми зразка $\text{Ce}_{0,40}\text{Y}_{0,10}\text{Ge}_{0,50}$

Fig. 1. The observed, calculated and difference X-ray patterns of $\text{Ce}_{0,40}\text{Y}_{0,10}\text{Ge}_{0,50}$ sample

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$

Table 1

Experimental conditions and results of the refinement of the crystal structures of $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$ compound

Уточнений склад фази	$\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$
Структурний тип	CrB
Символ Пірсона	<i>oS8</i>
Просторова група	<i>Cmcm</i>
Параметри елементарної комірки, нм	$a = 0,44676(7)$ $b = 1,1067(1)$ $c = 0,40499(6)$
Об'єм V , нм ³	0,20024
Кількість формульних одиниць Z	4
Дифрактометр	ДРОН-4-07
Проміння, довжина хвилі λ , нм	Fe $K\alpha$, $\lambda = 1,93736 \text{ \AA}$
Метод сканування	$\theta-2\theta$
Інтервал 2θ , град	20–120
Крок сканування, град	0,05
Час сканування у точці, с	3–5
Тип уточнення	<i>Full profile</i>
Параметри ширини піків U, V, W	-0,10706; 0,02634; 0,10714
Параметр змішування η	0,26(4)
Параметр асиметрії піків C_M	-0,13(2)
Фактори достовірності	$R_B = 0,119$, $R_p = 0,0424$, $R_{wp} = 0,0582$, $R_{exp} = 0,0213$
Кількість уточнених параметрів	15

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$

Table 2

Atomic coordinates, isotropic displacement parameters and site occupancies for $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$ compound

Атоми	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}}, 10^2 \text{нм}^2$
Ge	4c	1,0	0	0,0765(1)	0,25000	1,6(1)
R	4c	0,75Ce+0,25Y	0	0,3631(3)	0,25000	1,06(2)

Ми також з'ясували, що ізоструктурні сполуки утворюються з Dy, Ho, Er, Tm. На рис. 2 наведено спостережувані дифрактограми цих сполук. У табл. 3 подано параметри та об'єм елементарних комірок, а на рис. 3 – графік зміни параметрів та об'єму елементарних комірок у ряді ізоструктурних сполук $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ (R – Y, Dy, Ho, Er, Tm).

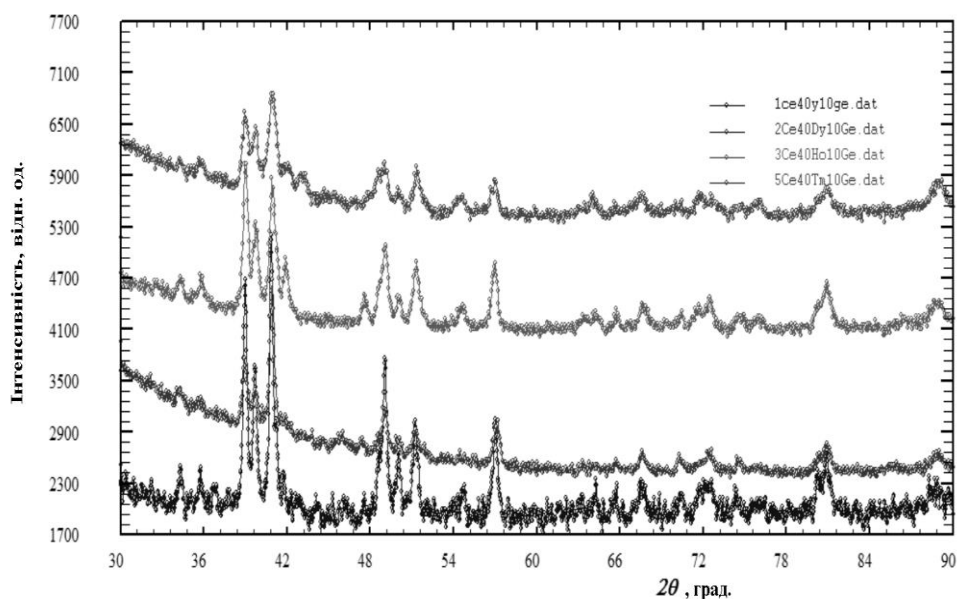


Рис. 2. Спостережувані дифрактограми сполук $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ (R – Y, Dy, Ho, Tm)
Fig. 2. Observed X-ray powder diffraction of the $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ (R – Y, Dy, Ho, Tm) compounds

Таблиця 3

Параметри та об'єм елементарних комірок сполук
 $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ ($R - \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm}$)

Table 3

Unit-cell parameters and magnetic characteristics of $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$
 ($R - \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm}$) compounds

Сполука	Параметри комірки, нм			V, нм ³	$\mu_{\text{eff}}/\text{Ce}$, μ_B	θ_p , К
	a	b	c			
$\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$	0,44676(7)	1,1067(1)	0,40499(6)	0,2002	2,22(4)	15,0(8)
$\text{Ce}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Ge}$	0,4465(3)	1,1064(4)	0,4050(2)	0,2001	1,81(5)	24,8(3)
$\text{Ce}_{0,75}\text{Ho}_{0,25}\text{Ge}$	0,4475(4)	1,1093(5)	0,4063(2)	0,2017	2,93(4)	14,5(2)
$\text{Ce}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{Ge}$	0,4470(4)	1,1104(6)	0,4072(3)	0,2021	2,04(6)	4,6(6)
$\text{Ce}_{0,75}\text{Tm}_{0,25}\text{Ge}$	0,4485(2)	1,1110(2)	0,4073(1)	0,2030	2,68(3)	8,2(2)

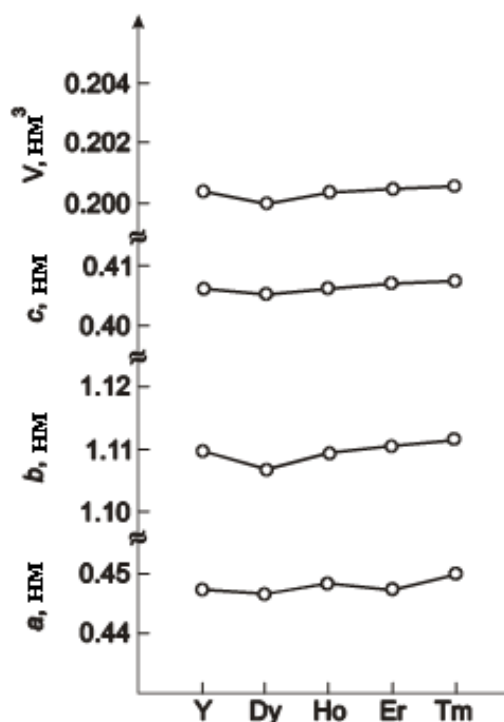


Рис. 3. Зміна параметрів та об'єму елементарних комірок у ряді ізоструктурних сполук
 $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ ($R - \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm}$)

Fig. 3. Variation of the unit-cell parameters of the isostructural $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$
 ($R - \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm}$) compounds

Ітербій та лютецій не утворюють ізоструктурних сполук, отримані дифрактограми неодноразні, містять основну фазу зі структурною типу α -ThSi₂ (просторова група $I4_1/amd$, символ Пірсона $tI12$). Уточнено параметри комірки основної фази для сплавів Ce_{0,40}Yb_{0,10}Ge_{0,50}: $a = 0,4225(2)$, $c = 1,4173(1)$ нм, $V = 0,253$ нм³ та Ce_{0,40}Lu_{0,10}Ge_{0,50}: $a = 0,4221(6)$, $c = 1,4089(3)$ нм, $V = 0,251,02$ нм³. Зразок Ce_{0,40}Yb_{0,10}Ge_{0,50}, крім основної фази, містить фазу зі структурою типу FeB, зразок Ce_{0,40}Lu_{0,10}Ge_{0,50} містить фази зі структурою типу Th₃P₄ та Sm₅Ge₄, що добре узгоджується з фазовими рівновагами у системі Ce–Lu–Ge [12].

Для підтвердження результатів рентгенівського фазового аналізу та визначення елементного складу фаз використано мікроструктурний та рентгеноспектральний аналізи, фотографії мікрошліфів для деяких зразків зображено на рис. 4.

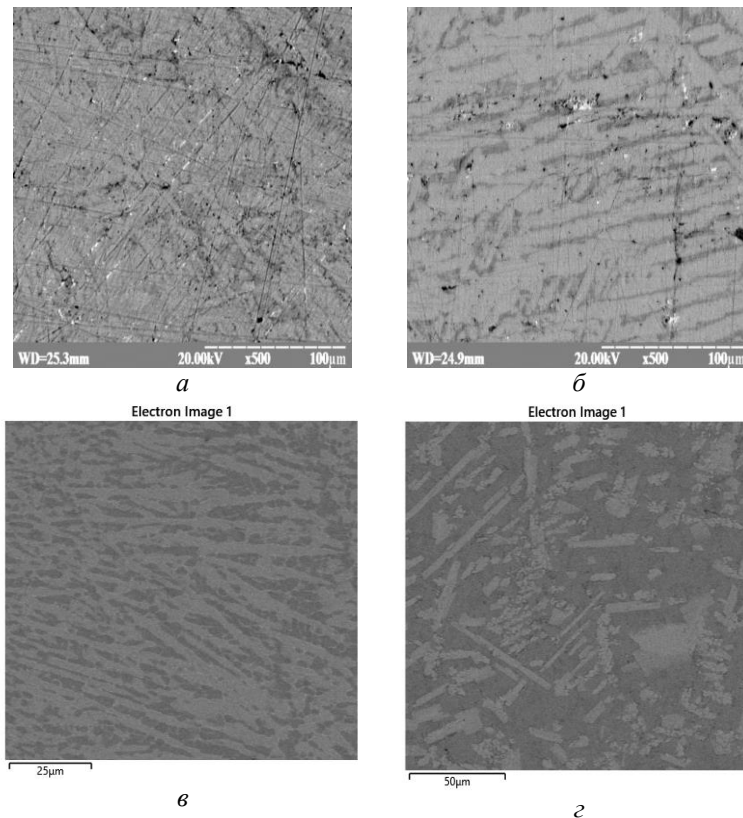


Рис. 4. Фотографії поверхонь мікрошліфів сплавів: *a* – Ce_{0,40}Y_{0,10}Ge_{0,50} (сіра фаза – (Ce,Y)Ge; темна фаза – (Ce,Y)Ge_{2-x}); *б* – Ce_{0,40}Dy_{0,10}Ge_{0,50} (сіра фаза – (Ce,Dy)Ge; темна фаза – (Ce,Dy)Ge_{2-x}); *в* – Ce_{0,40}Yb_{0,10}Ge_{0,50} (сіра фаза – (Ce,Yb)Ge_{2-x}; темна фаза – (Ce,Yb)Ge); *г* – Ce_{0,40}Lu_{0,10}Ge_{0,50} (світло-сіра фаза – (Ce,Lu)₄Ge₃; сіра фаза – (Ce,Lu)₅Ge₄; темна фаза – (Ce,Lu)Ge_{2-x})

Fig. 4. Photographs and phase compositions of the alloys:
a – Ce_{0,40}Y_{0,10}Ge_{0,50} (gray phase – (Ce,Y)Ge; dark phase – (Ce,Y)Ge_{2-x}); *b* – Ce_{0,40}Dy_{0,10}Ge_{0,50} (gray phase – (Ce,Dy)Ge; dark phase – (Ce,Dy)Ge_{2-x}); *c* – Ce_{0,40}Yb_{0,10}Ge_{0,50} (gray phase – (Ce,Yb)Ge_{2-x}; dark phase – (Ce,Yb)Ge); *d* – Ce_{0,40}Lu_{0,10}Ge_{0,50} (light-gray phase – (Ce,Lu)₄Ge₃; gray phase – (Ce,Lu)₅Ge₄; dark phase – (Ce,Lu)Ge_{2-x})

Фізичні властивості

Диференціальну термо-е.р.с. германідів $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ досліджено в інтервалі температур $10\div 300$ К (рис. 5). Сполуки характеризуються невеликими від'ємними значеннями термо-е.р.с., що свідчить про металічний тип провідності у заданому температурному інтервалі. Загальна зміна коефіцієнта Зеебека незначна (~ 8 $\mu\text{V}/\text{K}$), що узгоджується з металічним характером провідності усіх досліджених германідів.

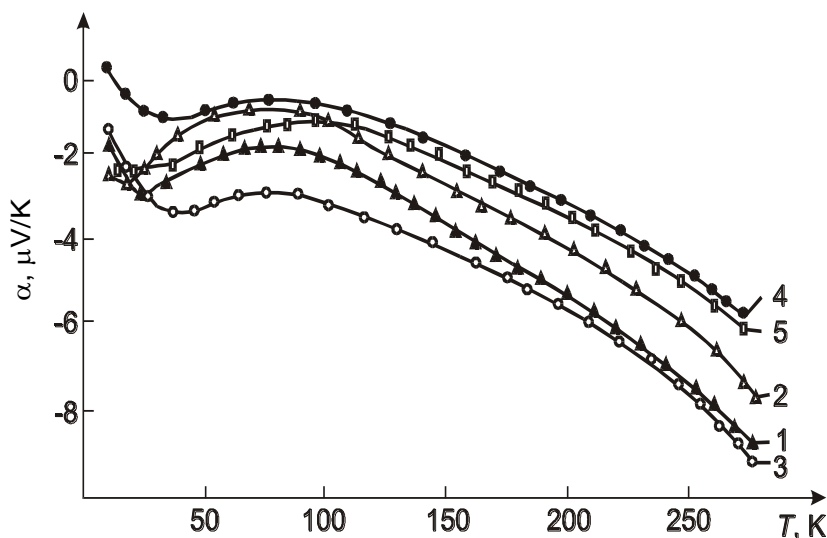


Рис. 5. Залежність диференціальної термо-е.р.с. від температури для сполук: $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$ (1); $\text{Ce}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Ge}$ (2); $\text{Ce}_{0,75}\text{Ho}_{0,25}\text{Ge}$ (3); $\text{Ce}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{Ge}$ (4); $\text{Ce}_{0,75}\text{Tm}_{0,25}\text{Ge}$ (5)
Fig. 5. Temperature dependence $\alpha(T)$ for compounds: $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$ (1); $\text{Ce}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Ge}$ (2); $\text{Ce}_{0,75}\text{Ho}_{0,25}\text{Ge}$ (3); $\text{Ce}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{Ge}$ (4); $\text{Ce}_{0,75}\text{Tm}_{0,25}\text{Ge}$ (5)

Для визначення впливу R -компоненти на валентний стан церію для сполук $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ (R – Tb, Ho, Er, Tm) отримано L_{III} спектри поглинання (рис. 6). Незважаючи на деякі відмінності у спектрах, основний максимум поглинання відповідає енергетичним характеристикам іона Ce^{3+} . Подальша заміна R -компонента приводить до суттєвої зміни валентного стану Ce і для сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{Ge}$ з'являється додатковий максимум Ce^{f0} з V_{eff} , що дорівнює 3,24(5).

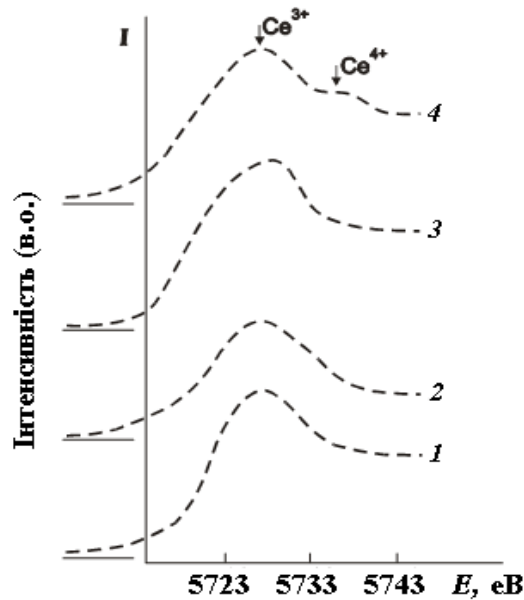


Рис. 6. L_{III} абсорбційні спектри поглинання сполук: $Ce_{0,75}Tb_{0,25}Ge$ (1); $Ce_{0,75}Tm_{0,25}Ge$ (2); $Ce_{0,75}Ho_{0,25}Ge$ (3); $Ce_{0,75}Er_{0,25}Ge$ (4)
Fig. 6. L_{III} absorption spectra for the compounds $Ce_{0,75}Tb_{0,25}Ge$ (1); $Ce_{0,75}Tm_{0,25}Ge$ (2); $Ce_{0,75}Ho_{0,25}Ge$ (3); $Ce_{0,75}Er_{0,25}Ge$ (4)

У потрійних германідах $Ce_{0,75}R_{0,25}Ge$ ефективна валентність Ce за результатами L_{III} спектроскопії близька до +3 і лише для сполуки з ербієм трохи вища. Тому піки, які простежуються на температурній залежності термо-е.р.с. при 20...30 К, очевидно, зумовлені Кондо-поведінкою іонів Ce; як наслідок, за низької температури виникає додаткове до фононного розсіювання носіїв заряду, і на температурній залежності $\alpha(T)$ виникає низькотемпературний пік. Для з'ясування можливості кореляції між температурним піком термо-е.р.с. і параметрами структури виміряно магнітну сприйнятливості $Ce_{0,75}R_{0,25}Ge$ в діапазоні температур від 80 до 300 К. Усі досліджені сполуки в цій області температур є парамагнетиками і характеризуються лінійною залежністю $\chi^{-1}(T)$.

Значення ефективних магнітних моментів на атом Ce та парамагнітних температур Кюрі θ_{II} , розрахованих із залежності $\chi^{-1}(T)$, наведено в табл. 3. Для $Ce_{0,75}Y_{0,25}Ge$ $\mu_{\text{еф}}$ близький до магнітного моменту іона Ce^{3+} , що свідчить про немагнітний стан атомів Y і Ge. Для германідів $Ce_{0,75}Dy_{0,25}Ge$ і $Ce_{0,75}Er_{0,25}Ge$ властиві менші значення $\mu_{\text{еф}}$ атомів Ce, ніж магнітний момент іонів Ce^{3+} . Як відомо, Ce в інтерметалічних сполуках деколи виявляє проміжну валентність, яка залежить від наявності немагнітного Ce^{4+} (1S_0) та магнітного Ce^{3+} ($^2F_{5/2}$, $\mu=2,54 \mu_B$), що зумовлено розширенням 4f-рівня, на якому атом Ce містить один електрон [19]. Отже, домішка немагнітних станів Ce^{4+} у сполуках $Ce_{0,75}Dy_{0,25}Ge$ і $Ce_{0,75}Er_{0,25}Ge$ призводить до зменшення магнітного моменту Ce, що добре узгоджується з даними L_{III} спектрів поглинання, розрахована ефективна валентність для $Ce_{0,75}Er_{0,25}Ge$ становить 3,24(5).

4. Висновки

Методом порошкової рентгенівської дифракції (дифрактометр ДРОН-4-07, Fe *K α* -проміння) досліджено кристалічну структуру сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$: структурний тип CrB, символ Пірсона *oS8*, просторова група *Cmcm*, $a = 0,44676(7)$, $b = 1,067(1)$, $c = 0,40499(6)$ нм, $V = 0,20024$ нм³. З'ясовано, що ізоструктурні сполуки утворюються з Ду, Но, Ер, Тм.

Сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$, $\text{Ce}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Ge}$, $\text{Ce}_{0,75}\text{Ho}_{0,25}\text{Ge}$, $\text{Ce}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{Ge}$, $\text{Ce}_{0,75}\text{Tm}_{0,25}\text{Ge}$ характеризуються малими від'ємними значеннями термо-е.р.с., що свідчить про металічний тип провідності у температурному інтервалі 10÷300 К. Валентний стан атомів церію в германідах $\text{Ce}_{0,75}\text{R}_{0,25}\text{Ge}$ за результатами L_{III} спектроскопії близький до Ce^{+3} .

5. Подяка

З. Шпирка, Л. Ромака, В. Павлюк висловлюють подяку за часткову підтримку Фонду Сімонса ("Presidential Discretionary-Ukraine Support Grants"; Award Number: 1290588).

Z. Shpyrka, L. Romaka, V. Pavlyuk acknowledge the Simons Foundation (Award Number: 1290588) for its support.

1. Soudé A., Pikul A. P., Wi'sniewski P. et al. Magnetic, electric and thermoelectric properties of ternary intermetallics from the Ce–Co–Ge system // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 1201–1206. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.033>
2. Tchoula Tchokonté M. B., P. de V. du Plessis, Kaczorowski D. et al. Magnetic and electrical transport studies of $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Ge}_x$ // *Physica B: Condens. Matter*. 2005. Vol. 359–361. P. 290–292. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.01.110>
3. Chevalier B., Rogl P., Etourneau J. et al. Valence of cerium and physical properties in ternary germanides CeMGe (M = Rh, Ir, Pd, Pt) and $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{Ge}$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. Vol. 83. P. 303–305. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90525-U](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90525-U)
4. Song Y. Y., Lee K. E., Hong J. B. et al. Dramatic change of optical properties at a quantum critical point in the heavy fermion system $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$ // *Infrared Phys. Techn.* 2008. Vol. 51, Iss. 5. P. 485–487. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2007.12.020>
5. Mori H., Yashima H., Sato N. A new dense Kondo system: $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ge}_2$. Resistivity, specific heat, and susceptibility studies // *J. Low Temp. Phys.* 1985. Vol. 58. P. 513–531.
6. Surjeet Singh, Dhar S. K., Mitra C., Paulose P. et al. The nature of magnetism in CeScSi and CeScGe // *J. Phys. Condens. Matter*. 2001. Vol. 13, No. 16. P. 3753. DOI: [10.1088/0953-8984/13/16/306](https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/16/306)
7. Shcherba I. D., Antonov V. N., Uskokovic D. et al. Electronic structure and X-ray spectra of the Ce_2ScSi_2 compound // *Phys. Stud.* 2020. Vol. 24, No. 4. 2020. P. 4702. DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.24.4702>
8. Kokhan Z. M., Bodak O. I. The investigation of the Ce–Sc–Ge system // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1983. Vol. 19, No. 7. P. 1094–1097 (in russian).

9. Shpyrka Z., Hrenyukh V., Herman N. et al. Refinement of phase equilibria and crystal structure of the compounds in Sc–Ce–Ge system // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58. P. 93–101 (in Ukrainian).
10. Shpyrka Z. System lanthanum–cerium–germanium // *Vestnik Lvov Univ. Ser. Khim.* 1988. Vol. 29. P. 53–56 (in russian).
11. Shpyrka Z. M., Kokhan O. M., Bodak O. I. et al. Isothermal section of the cerium–gadolinium–germanium system at 870 K // *Dop. Akad. Nauk USSR.* 1986. Vol. B, No. 5. P. 47–49 (in Ukrainian).
12. Shpyrka Z. M., Bodak O. I. System Ce–Lu–Ge // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.* 1994. Vol. 33. P. 60–63 (in Ukrainian).
13. Bodak O. I., Shpyrka Z. M., Mokra I. R. Peculiarities of the interaction of the components in the systems of two rare earth metals and germanium // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 247. P. 217–222.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02589-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02589-3)
14. Shpyrka Z. M., Bruskov V. A., Mokra I. R. et al. Crystal structure of the $R_{1.22}Sc_3Ge_4$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) and $Ce_{3.66}Y_{0.86}Ge_4$ ternary compounds // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1990. Vol. 26, No. 5. P. 969–972 (in russian).
15. Bodak O. I., Muratova L. O., Mokra I. R. et al. Ternary systems Y–{Ni, Co, Mo, Ce}–Si and Y–Ge–Si // *Phase structure, phase transformations and phase diagrams / Nauka.* 1974. P. 182–186.
16. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *J. Appl. Crystallogr.* 1996. Vol. 29. P. 301–303.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
17. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
18. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).
19. Singh S., Dhar S. K., Mitra C. et al. The nature of magnetism in CeScSi and CeScGe // *J. Phys. Condens. Matter.* 2001. Vol. 13, No. 16. P. 3753.
DOI: [10.1088/0953-8984/13/16/306](https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/16/306)

CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF $Ce_{0.75}R_{0.25}Ge$ ($R = Y, Dy, Ho, Er, Tm$) GERMANIDES

Z. Shpyrka*, I. Voloshyn, L. Romaka, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: zinoviya.shpyrka@lnu.edu.ua

The series of the $Ce_{0.75}R_{0.25}Ge$ ($R = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ and Lu) compounds for the investigation were synthesized by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent metals (purity of the elements higher than 99.9 wt. %) in an arc furnace under argon atmosphere. The alloys were annealed at 870 K in evacuated quartz tubes for 720 h, and subsequently quenched in ice water. For the characterization of the annealed samples X-ray powder diffraction on DRON-4-0.7 diffractometer with Fe $K\alpha$ -radiation was performed.

The chemical and phase compositions of the obtained samples were examined by Scanning Electron Microscopy (TESKAN VEGA 3 LMU and REMMA-102-02 electron microscopes). Crystal structure of the $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Ge}$ compound was determined by powder method: CrB-structure type, Pearson's symbol $oS8$, space group $Cmcm$, $a = 0.44676(7)$, $b = 1.067(1)$, $c = 0.40499(6)$ nm, $V = 0.20024$ nm³; $R_B = 0.119$, $R_p = 0.0424$, $R_{wp} = 0.0582$, $R_{exp} = 0.0213$). The isostructural $\text{Ce}_{0.75}\text{R}_{0.25}\text{Ge}$ ternary germanides are formed with Dy, Ho, Er and Tm.

The results of the investigation of magnetic susceptibility, differential thermopower and L_{III} spectra of the $\text{Ce}_{0.75}\text{R}_{0.25}\text{Ge}$ compounds are presented. All investigated compounds in the temperature range from 80 to 300 K are paramagnets and characterized by a linear dependence of $\chi^{-1}(T)$. Measurements of the thermopower coefficient showed that all the studied compounds $\text{Ce}_{0.75}\text{R}_{0.25}\text{Ge}$ are characterized by small negative values α , indicating a metallic type of conductivity in the temperature range 10–300 K. Valence state of cerium atoms in the $\text{Ce}_{0.75}\text{R}_{0.25}\text{Ge}$ germanides according to L_{III} spectroscopy is close to Ce^{+3} .

Keywords: X-ray structural analysis, scanning electron microscopy, crystal structure, intermetallic compounds.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2023

Прийнята до друку 09.09.2024