

УДК 543.428.3: 546.289

СИСТЕМА Y–Mn–Ge ПРИ 870 К

М. Коник, Л. Ромака, А. Горинь, Н. Герман, Р. Серкіз

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: m_konyk@franko.lviv.ua*

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Mn–Ge при 870 К. За температури відпаду в системі утворюються чотири тернарні сполуки: YMn_6Ge_6 (структурний тип $MgFe_6Ge_6$, просторова група $P6/mmm$), YMn_2Ge_2 (структурний тип $CeAl_2Ga_2$, просторова група $I4/mmm$), $YMnGe$ (структурний тип $TiNiSi$, просторова група $Pnma$), $YMn_{0,3}Ge_2$ (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група $Smct$). На основі бінарного германіду Y_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3) визначено існування твердого розчину заміщення $Y_5Mn_xGe_{3-x}$ з розчинністю Мангану до 7 атомних часток. Виміряно електричні властивості сполуки $YMn_{0,3}Ge_2$ в інтервалі температур 80–380 К. Залежності питомого електроопору та диференціальної термо-е.р.с. від температури свідчать про металічний тип електропровідності цієї сполуки.

Ключові слова: потрійна система, рентгенофазовий аналіз, твердий розчин заміщення, питомий електроопір, диференціальна термо-е.р.с.

Дослідження трикомпонентної системи Y–Mn–Ge є частиною систематичного вивчення потрійних систем R–M–Ge (R–рідкісноземельний метал (РЗМ), M – 3d-елемент) з метою пошуку нових сполук, уточнення їхніх кристалічних структур та дослідження фізичних властивостей.

Систему Y–Mn–Ge у повному концентраційному інтервалі раніше не досліджували. У літературі повідомлено про існування трьох сполук: YMn_6Ge_6 [1], $YMnGe$ [2], YMn_2Ge_2 [3]. У попередній праці ми визначили кристалічну структуру нового германіду $YMn_{0,3}Ge_2$ [4]. Наша мета – побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Mn–Ge при 870 К.

Зразки для дослідження системи синтезували в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з використанням губчастого титану як гетера. Втрати шихти під час плавлення контролювали повторним зважуванням і, якщо маса зразка не відхилялась від маси шихти більше ніж на 1–2 %, склад сплаву вважали таким, що дорівнює складу шихти. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання при 870 К протягом 720 год з гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз виконували за дифрактограмами зразків, одержаних на дифрактометрі ДРОН-4,0 (FeK_{α} -випромінювання). Хімічний склад фаз у синтезованих зразках контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з

растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02. Для дослідження зразки заправляли в алюмінієві кільця сплавом Вуда та полірували за допомогою абразивного матеріалу. Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використанням програми PowderCell [5] (розрахунок теоретичних дифрактограм) та пакета програм WinCSD [6] (уточнення періодів ґратки). Питомий електроопір вимірювали двозондовим методом, а диференціальну термоелектрорушійну силу – потенціометричним щодо міді в інтервалі температур 80–380 К за методикою, описаною в [7].

Подвійні системи Y–Ge, Mn–Ge, Y–Mn достатньо добре вивчені, для них побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук [8–20].

Для уточнення і перевірки літературних відомостей і проведення фазового аналізу синтезовано 40 потрійних і 11 подвійних сплавів. За результатами рентгенофазового та ЕДРС аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Mn–Ge при 870 К, зображений на рис. 1. За температури відпалу підтверджено існування бінарних сполук: YMn_{12} (структурний тип (СТ) $ThMn_{12}$), Y_6Mn_{23} (СТ Th_6Mn_{23}), YMn_2 (СТ $MgCu_2$), $Mn_{11}Ge_8$ (СТ $Cr_{11}Ge_8$), Mn_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3), Mn_5Ge_2 (нТМ) (СТ Mg_5Ga_2), $Mn_{3,25}Ge$ (СТ Ni_3Sn), $YGe_{1,67}$ (СТ $YGe_{1,67}$), Y_3Ge_4 (СТ Er_3Ge_4), YGe (СТ ПІІ), $Y_{11}Ge_{10}$ (СТ $Ho_{11}Ge_{10}$), Y_5Ge_4 (СТ Sm_5Ge_4), Y_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3).

З метою визначення якісного і кількісного складу сплавів досліджено мікроструктури деяких зразків. Фотографії мікрошліфів чотирьох сплавів і їхній фазовий склад показані на рис. 2, 3. У системі Y–Mn–Ge за температури дослідження виявлено існування чотирьох тернарних германідів, кристалографічні характеристики яких наведено в табл. 1. Параметри елементарної комірки уточнено за порошковими даними. З'ясовано, що інтерметалід Y_5Ge_3 розчиняє до 7 ат. % Mn. Склади сплавів і уточнені періоди ґратки в межах твердого розчину наведено в табл. 2. Інші бінарні сполуки не розчиняють помітних кількостей третього компонента.

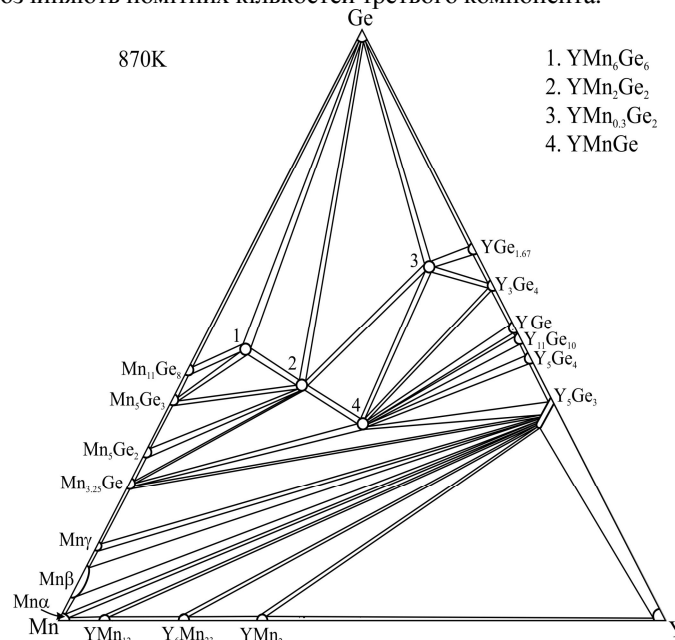
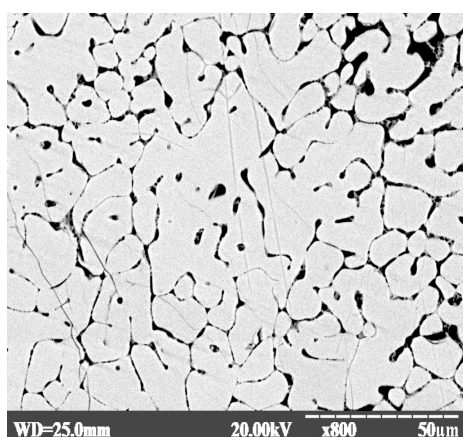


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Mn–Ge при 870 К.

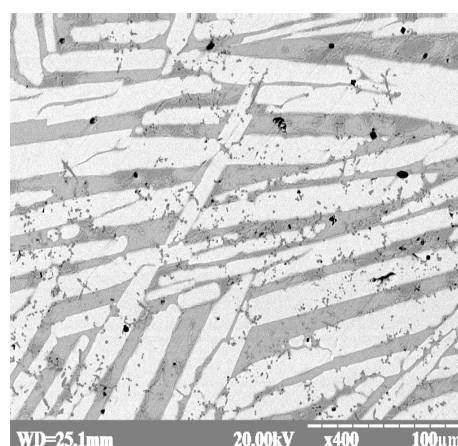
Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук системи Y–Mn–Ge

Сполука	СТ	СП	ПГ	Періоди ґратки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
YMn ₆ Ge ₆	MgFe ₆ Ge ₆	<i>hP13</i>	<i>P6/mmm</i>	0,5233(3)	–	0,8153(2)
YMn ₂ Ge ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	0,3995(1)	–	1,0886(3)
YMn _{0,3} Ge ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4116(3)	1,5897(2)	0,3995(3)
YMnGe	TiNiSi	<i>hP12</i>	<i>Pnma</i>	0,7016(1)	0,4106(3)	0,8132(8)

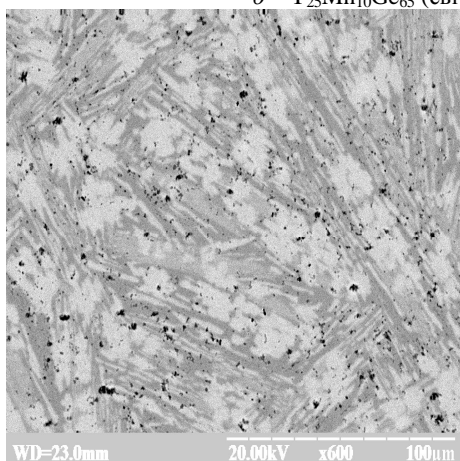


a

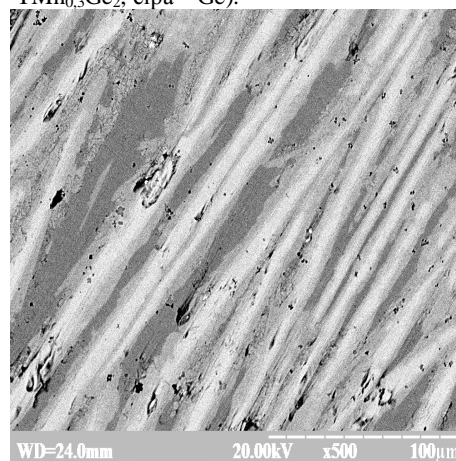


б

Рис. 2. Фотографії мікрошліфів сплавів:
a – Y₅₅Mn₁₀Ge₃₅ (світла (основна) фаза – Y₅Ge₃, темна фаза – YMnGe);
б – Y₂₅Mn₁₀Ge₆₅ (світла – YMn_{0,3}Ge₂, сіра – Ge).



a



б

Рис. 3. Фотографії мікрошліфів сплавів:
a – Y₂₇Mn₂₃Ge₅₀ (сіра – YMn_{0,3}Ge₂, світла – YMn₂Ge₂, темна – YMnGe);
б – Y₁₀Mn₅₀Ge₄₀ (світла – YMn₂Ge₂, сіра – YMn₆Ge₆, темна – Mn₅Ge₃).

Таблиця 2

Склад і періоди ґратки сплавів твердого розчину $Y_5Mn_xGe_{3-x}$

Склад	Періоди ґратки, нм		V, нм ³
	a	c	
Y_5Ge_3	0,8492(9)	0,6354(5)	0,3968
$Y_{62,5}Mn_2Ge_{35,5}$	0,8471(6)	0,6362(7)	0,3954
$Y_{62,5}Mn_3Ge_{34,5}$	0,8488(3)	0,6326(9)	0,3947
$Y_{62,5}Mn_5Ge_{32,5}$	0,8488(3)	0,6323(7)	0,3945
$Y_{62,5}Mn_7Ge_{30,5}$	0,8484(3)	0,6320(6)	0,3940
$Y_{62,5}Mn_{10}Ge_{27,5}$	0,8486(2)	0,6320(6)	0,3941

Для германіду $YMn_{0,3}Ge_2$ виконано дослідження електрокінетичних властивостей. Залежності питомого електроопору і диференціальної термоелектрорушійної сили вимірювали в інтервалі температур 80–380 К. Значення питомого електроопору змінюється в межах 2,26–4,0 мкОм·м, а диференціальна термо-е.р.с. має невеликі від'ємні значення від -7,3 до -10,1 мкВ/К. Температурна залежність питомого електроопору (рис. 4) та невеликі від'ємні значення диференціальної термо-е.р.с. (рис. 5) свідчать про металічний тип провідності сполуки $YMn_{0,3}Ge_2$, що підтверджує розрахунок зонної структури цього германіду, наведений у праці [4].

Досліджена нами система Y–Mn–Ge найбільше подібна до системи Er–Mn–Ge [21] за характером фазових рівноваг та за кількістю і типом кристалічної структури тернарних сполук. Усі чотири тернарні сполуки, які утворюються в цих системах, є ізоструктурними. Значна подібність виявлена також з системою Tb–Mn–Ge [22], у якій за складу, близького до еквіатомного, утворюється тернарний германід $Tb_9Mn_{10}Ge_{10}$ (СТ $Tm_9Fe_{10}Ge_{10}$), а решта три сполуки є ізоструктурними з германідами Ітрію та Ербію.

Відмінності у розмірах атомів Y, M (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) і Ge, їхній електронній будові приводять до певної специфіки діаграм фазових рівноваг систем Y–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–Ge, а також сприяють утворенню значної кількості тернарних сполук. У разі заміни M-компонента зі зростанням протонного числа 3d-металу ускладнюється взаємодія в потрійних системах Y–M–Ge. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Y–{Mn, Ni}–Ge побудовано в повному концентраційному інтервалі при 870 К [23]. Системи Y–{Fe, Co, Cu}–Ge досліджено лише щодо існування ізоструктурних сполук. У випадку заміни Mn на Fe, Co і Ni кількість тернарних германідів значно зростає: 4→5→9→10, а в разі переходу до купруму – зменшується до п'яти. У системі з нікелем виявлено десять тернарних сполук, проте кристалічну структуру визначено для восьми з них.

Стехіометрія і тип кристалічної структури тернарних германідів Ітрію і перехідних металів (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) досить різноманітні. Спільною є реалізація сполук складу YM_2Ge_2 зі структурою типу $CeGa_2Al_2$ для всіх перелічених металів і $YM_{1-x}Ge_2$ (СТ $CeNiSi_2$) у системах з манганом, ферумом, кобальтом і нікелем. Такий вплив перехідних металів на характер взаємодії зумовлений, найімовірніше, відмінностями в електронній будові, а саме – заповненням 3d-електронного підрівня.

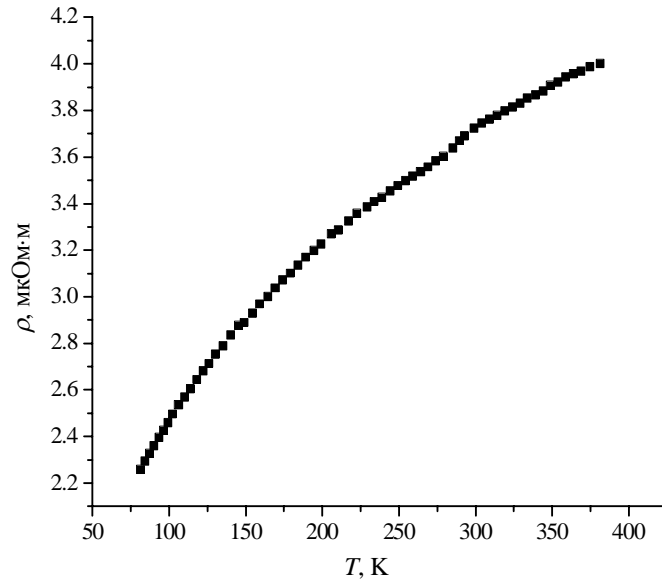


Рис. 4. Залежність питомого електроопору від температури для сполуки $\text{YMn}_{0.3}\text{Ge}_2$.

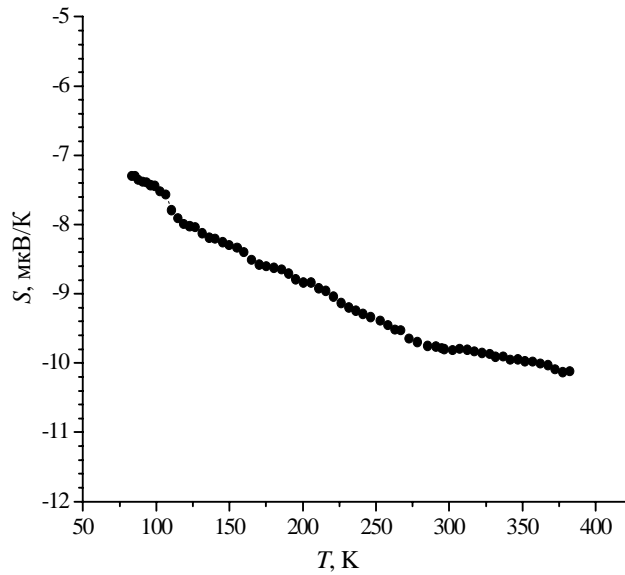


Рис. 5. Залежність диференціальної термо-е.р.с. від температури для сполуки $\text{YMn}_{0.3}\text{Ge}_2$.

1. *Venturini G., Welter R., Malaman B.* Crystallographic data and magnetic properties of RT_6Ge_6 compounds ($R = Sc, Y, Nd, Sm, Gd-Lu; T = Mn, Fe$) // *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 185. P. 99–107.
2. *Klosek V., Verniere A., Ouladdiaf B., Malaman B.* Crystal and magnetic structures of the $RMnGe$ ($R = Y, Dy-Tm$) compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. Vol. 256. P. 69–92.
3. *Siek S., Szytula A., Leciejewicz J.* Crystals and magnetic structure of RMn_2Si_2 ($R = Pr, Nd, Y$) and YMn_2Ge_2 // *Sol. State Commun.* 1981. Vol. 39. P. 863–866.
4. *Коник М., Ромака Л., Кульматицька Н.* Кристалічна та електронна структура і магнітні властивості сполуки $YMn_{0.3}Ge_2$ // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2013. Вип. 54. Ч. 1. С. 98–104.
5. *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. 301–304.
6. *Akselrud L. G., Zavalij P. Yu., Gryn Yu. N.* et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // *Mater. Sci. Forum.* 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
7. *Гореленко Ю. К., Гладішевський П. С., Стадник Ю. В.* та ін. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсу: “Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів” і “Сучасні неорганічні матеріали” Львів, 2008. 30 с.
8. *Massalski T. B.* Binary Alloys Diagrams: 2nd Edition – Ohio: // ASM International, Metals Park. 1992. Vol. 223. P. 1–2.
9. *Schmidt F. A., McMasters O. D., Carlson O. N.* The Yttrium – Germanium system // *J. Less-Common Met.* 1972. Vol. 26. P. 53–70.
10. *Schob O., Parthè E.* Digermanide des Scandiums und Yttriums // *Monatsh. Chem.* 1964. Vol. 95. P. 1466–1472.
11. *Bruskov V. A., Bodak O. I., Perechinskii S. I.* et al. The crystal structure of Y_3Ge_5 ($YGe_{1.7}$) // *Sov. Phys. Crystall.* 1983. Vol. 28. P. 151–153.
12. *Belyavina N. M., Markiv V. Y., Speka M. V.* Crystal structure of YGe_3 , $YGe_{1.9}$ and a novel Y_3Ge_4 compound // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 283. P. 162–168.
13. *Smith G. S., Tharp A. G., Johnson Q.* Rare earth – germanium and – silicon compounds at 5:4 and 5:3 compositions // *Acta Crystall.* 1967. Vol. 22. P. 940–943.
14. *Mayer I., Shidlovsky I.* M_5X_3 -type rare earth silicides and germanides and their ternary phases with carbon // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8. P. 1240–1243.
15. *Gupta S. K., Gupta K. P.* Phase equilibria in the manganese – germanium system // *J. Less-Common Met.* 1970. Vol. 20. P. 1–6.
16. *Henig E., Wachtel E.* Remarks on the phase equilibria in the manganese – germanium system // *J. Less-Common Met.* 1970. Vol. 21. P. 223–224.
17. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys // ASM International. 2000.
18. *Tagawa Y., Sakurai J., Komura Y.* et al. X-Ray study of crystal distortions in RMn_2 compounds ($R: Y, Pr, Nd, Sm$ and Gd) // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1985. Vol. 54. P. 591–597.
19. *Deportes J., Givord D.* Magnetic structure of YMn_{12} // *J. Sol. State Commun.* 1976. Vol. 19. P. 845–851.

20. James W. J., Van Schalkwyk T. G. D., Crowder C. E. The effect of stoichiometric variations on the magnetic structure of Y_6Mn_{23} // J. Less-Common Met. 1983. Vol. 94. P. 221–225.
21. Коник М. Б., Ромака Л. П., Ромака В. В., Серкіз Р. Я. Взаємодія компонентів у потрійній системі Ер–Мн–Ге при 870 К // Фізико-хімія тв. тіла. 2012. Т. 13. № 4. С. 956–962.
22. Стародуб П. К. Запотоцька Л. М., Бодак О. І. Система Ть–Мн–Ге // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 1996. Вип. 36. С. 57–59.
23. Salamakha P. S., Sologub O. L., Bodak O. I. Ternary Rare-Earth-Germanium system // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths / Eds. K. A. Gschneidner, Jr. L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 1999. Vol. 27. P. 1–223.

Y–Mn–Ge SYSTEM AT 870 K

М. Konyk, L. Romaka, A. Horyn, N. German, R. Serkiz

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: m_konyk@franko.lviv.ua*

The phase equilibria of the Y–Mn–Ge system have been studied in the whole concentration range using X-ray and EDX analyses at 870 K. The samples were prepared by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements under high purity Ti-gettered argon atmosphere on a water-cooled copper hearth. The alloys were then annealed at 870 K in evacuated quartz tubes for 4 weeks followed by quenching in cold water.

Four ternary compounds YMn_6Ge_6 (MgFe₆Ge₆-type, SG *P6/mmm*), YMn_2Ge_2 (CeAl₂Ga₂-type, SG *I4/mmm*), $YMnGe$ (TiNiSi-type, SG *Pnma*), $YMn_{0.3}Ge_2$ (CeNiSi₂-type, SG *Cmcm*) are found at the temperature of annealing. The formation of the $Y_5Mn_xGe_{3-x}$ solid solution formed by substitution of the germanium atoms by manganese in the Y_5Ge_3 binary germanide (Mn₅Si₃-type) up to 7 at. % Mn was found. The electrical transport properties were investigated by means of electrical resistivity and Seebeck coefficient measurements in the temperature range 80–380 K. Temperature dependencies of the electrical resistivity and differential thermopower indicated metallic type of conductivity for $YMn_{0.3}Ge_2$ compound.

Key words: ternary system, crystal structure, solid solution, electrical resistivity, differential thermopower.

Стаття надійшла до редколегії 18.10.2014
Прийнята до друку 30.12.2014