

УДК 546:548.736.4

## ПОТРІЙНА СИСТЕМА Er–Cu–Ge ПРИ 870 К

М. Коник, А. Горинь, Р. Серкіз

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

Методами рентгенівського фазового та частково локального рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів у системі Er–Cu–Ge, для якої побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 870 К. Підтверджено існування шести тернарних сполук:  $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$  (структурний тип (СТ)  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ , просторова група (ПГ)  $I4/mmm$ ),  $\text{Er}_2\text{CuGe}_6$  (СТ  $\text{Ce}_2\text{CuGe}_6$ , ПГ  $Amm2$ ),  $\text{Er}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$  (СТ  $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ , ПГ  $Immm$ ),  $\text{ErCu}_{0,39}\text{Ge}_2$  (СТ  $\text{CeNiSi}_2$ , ПГ  $Stct$ ),  $\text{ErCuGe}$  (СТ  $\text{CaIn}_2$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ),  $\text{ErCu}_{0,67}\text{Ge}_{1,33}$  (СТ  $\text{AlB}_2$ , ПГ  $P6/mmm$ ). На основі бінарного германіду  $\text{Er}_5\text{Ge}_3$  (СТ  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ) виявлено існування твердого розчину заміщення з розчинністю Купруму до 0,1 ат. частки. Виміряно електричні властивості сполук  $\text{ErCuGe}$  і  $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$  в інтервалі температур 80–380 К. Залежності питомого електроопору та диференціальної термо-е.р.с. від температури свідчать про металічний тип електропровідності цих сполук.

*Ключові слова:* потрійна система, кристалічна структура, питомий електроопір, диференціальна термо-е.р.с.

Систематичні дослідження взаємодії германію з рідкісноземельними (РЗМ) та перехідними металами четвертого періоду є теоретичною основою для пошуку і створення нових матеріалів на основі інтерметалевих сполук з цінними властивостями. Особливий інтерес становлять системи за участю  $3d$ -елементів тріади феруму, мангану і купруму. Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Er–{Fe,Co,Ni}–Ge при 1 070 К та Er–Mn–Ge при 870 К побудовано раніше [1, 2], діаграму фазових рівноваг системи Er–Cu–Ge систематично не досліджували.

Аналіз літературних даних засвідчив, що потрійні системи {Y, La, Gd, Ho, Er, Lu}–Cu–Ge досліджували лише стосовно утворення інтерметалевих сполук. Низка праць присвячена визначенню кристалічної структури і деяких фізичних характеристик (переважно магнітних) таких серій ізотипних германідів:  $\text{RCu}_2\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Y, La, Ce–Yb}$ ) (СТ  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ ) [3, 4],  $\text{RCuGe}$  ( $R = \text{Y, Ce, Tb–Lu}$ ) (СТ  $\text{CaIn}_2$ ) [5, 6],  $\text{R}_2\text{CuGe}_6$  ( $R = \text{Y, La, Ce–Sm, Gd–Yb}$ ) (СТ  $\text{Ce}_2\text{CuGe}_6$ ) [7, 8],  $\text{RCu}_{1-x}\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Y, La, Ce–Lu}$ ) (СТ  $\text{CeNiSi}_2$ ) [9, 10],  $\text{R}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$  ( $R = \text{Y, Pr, Nd, Sm, Gd–Lu}$ ) (СТ  $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ ) [11],  $\text{R}(\text{Cu,Ge})_2$  ( $R = \text{Y, La, Ce–Sm, Gd–Tm, Lu}$ ) (СТ  $\text{AlB}_2$ ) [12], серед яких є шість сполук Ербію  $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{ErCuGe}$ ,  $\text{Er}_2\text{CuGe}_6$ ,  $\text{ErCu}_{0,39}\text{Ge}_2$ ,  $\text{Er}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ ,  $\text{ErCu}_{0,67}\text{Ge}_{1,33}$ . Зазначимо, що гомогенізацію їх проводили за різних температур.

Наша мета – побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Cu–Ge при 870 К з використанням літературних даних і результатів експериментальних досліджень.

Сплави виготовляли 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 гомогенізувальний відпал при 870 К протягом 720 год з гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз виконували за дифрактограмами зразків (дифрактометр ДРОН-2,0М,  $\text{FeK}_\alpha$ -випромінювання, Мп-фільтр). Хімічний склад фаз у синтезованих зразках контролювали за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02. Для дослідження зразки заплавляли в алюмінієві кільця сплавом Вуда та полірували за допомогою абразивного матеріалу. Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використанням програми PowderCell [13] (розрахунок теоретичних дифрактограм) та пакета програм WinCSD [14] (уточнення періодів ґратки).

Диференціальну термоелектрорушійну силу (щодо міді) і питомий електроопір вимірювали в інтервалі температур 80–380 К [15].

Подвійні системи Er–Ge, Cu–Ge, Er–Cu достатньо добре вивчені, для них побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук [16–21].

Для уточнення і перевірки літературних даних та вивчення фазових рівноваг у системі Er–Cu–Ge було виготовлено 42 потрійні і 4 подвійні сплави. Для всіх зразків отримано дифрактограми, на підставі яких виконано фазовий аналіз. З метою визначення якісного і кількісного складу сплавів досліджено мікроструктури деяких зразків. Фотографії мікрошліфів чотирьох сплавів і їхній фазовий склад показані на рис. 1, 2. Дані рентгенофазового та металографічного досліджень добре узгоджуються між собою. Згідно з цими відомостями, за температури відпалу 870 К у подвійних системах виявлено існування таких бінарних сполук:  $\text{ErCu}_5$  (СТ  $\text{Be}_5\text{Au}$ ),  $\text{ErCu}_2$  (СТ  $\text{KHg}_2$ ),  $\text{ErCu}$  (СТ  $\text{CsCl}$ ),  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  (моноклінна),  $\text{ErGe}_{2,83}$  (СТ  $\text{DyGe}_3$ ),  $\text{Er}_2\text{Ge}_5$  (СТ  $\text{Er}_2\text{Ge}_5$ ),  $\text{ErGe}_{1,83}$  (СТ  $\text{DyGe}_{1,85}$ ),  $\text{ErGe}_{1,5}$  (СТ  $\text{AlB}_2$ ),  $\text{Er}_3\text{Ge}_4$  (СТ  $\text{Er}_3\text{Ge}_4$ ),  $\text{ErGe}$  (СТ  $\text{CrB}$ ),  $\text{Er}_{11}\text{Ge}_{10}$  (СТ  $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ ),  $\text{Er}_5\text{Ge}_4$  (СТ  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$ ),  $\text{Er}_5\text{Ge}_3$  (СТ  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ). Ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Cu–Ge при 870 К зображено на рис. 3. Для системи Er–Cu–Ge характерне утворення шести тернарних германідів, кристалографічні характеристики яких наведено в табл. 1. На основі бінарного германіду  $\text{Er}_5\text{Ge}_3$  (СТ  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ) виявлено існування твердого розчину заміщення до 0,1 ат. частки Купруму. Склади сплавів і уточнені періоди ґратки в межах твердого розчину наведено в табл. 2.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Er–Cu–Ge\*

Сполука	СТ	СП	ПГ	Періоди ґратки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$	$\text{CeGa}_2\text{Al}_2$	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	0,4003(1)	–	1,0317(2)
2. $\text{Er}_2\text{CuGe}_6$	$\text{Ce}_2\text{CuGe}_6$	<i>oS18</i>	<i>Amm2</i>	0,3977(2)	0,4080(6)	2,0837(3)
3. $\text{Er}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$	$\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$	<i>oI22</i>	<i>Immm</i>	1,3790(1)	0,6617(2)	0,4153(1)
4. $\text{ErCu}_{0,39}\text{Ge}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4066(3)	1,602(1)	0,3941(6)
5. $\text{ErCu}_{0,67}\text{Ge}_{1,33}$	$\text{AlB}_2$	<i>hP3</i>	<i>P6/mmc</i>	0,4001(1)	–	0,4003(2)
6. $\text{ErCuGe}$	$\text{CaIn}_2$	<i>hP6</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmm</i>	0,4227(1)	–	0,7108(2)

\*Номер у таблиці відповідає номеру сполуки на рис. 3

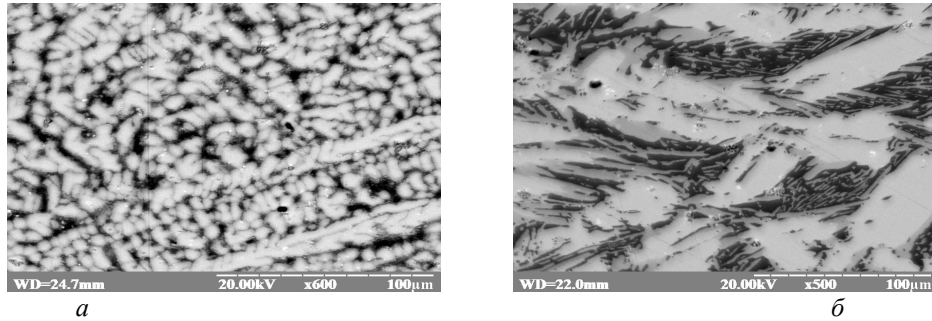


Рис. 1. Фотографії мікрошліфів сплавів: *a* –  $\text{Er}_{20}\text{Cu}_{60}\text{Ge}_{20}$  (світла (основна) фаза –  $\text{ErCuGe}$ , темна фаза –  $\text{Cu}$ );  $\times 600$ ; *б* –  $\text{Er}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ge}_{50}$  (світло-сіра (основна) фаза –  $\text{Er}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ , сіра фаза –  $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$ , темна фаза –  $\text{Ge}$ );  $\times 500$

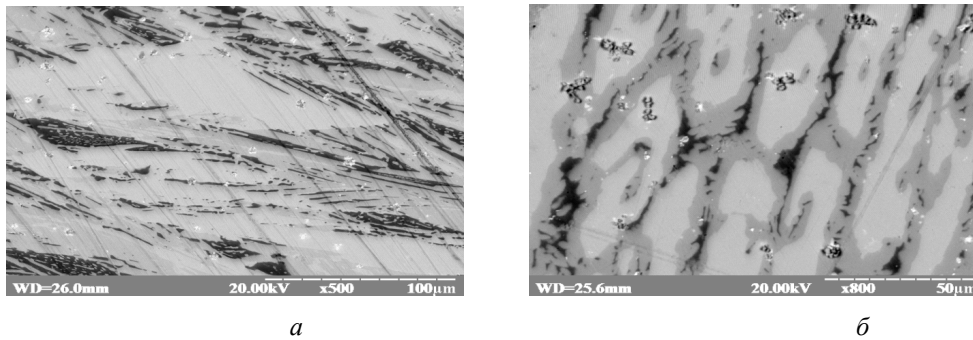


Рис. 2. Фотографії мікрошліфів сплавів: *a* –  $\text{Er}_{21}\text{Cu}_{19}\text{Ge}_{60}$  (світло-сіра (основна) фаза  $\text{Er}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ , сіра фаза –  $\text{Er}_2\text{CuGe}_6$ , темна фаза –  $\text{Ge}$ ); збільшення  $\times 500$ ; *б* –  $\text{Er}_{22,7}\text{Cu}_{42,3}\text{Ge}_{35}$  (світло-сіра (основна) фаза –  $\text{Er}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ , сіра фаза –  $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$ , темна фаза –  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ ),  $\times 800$ .

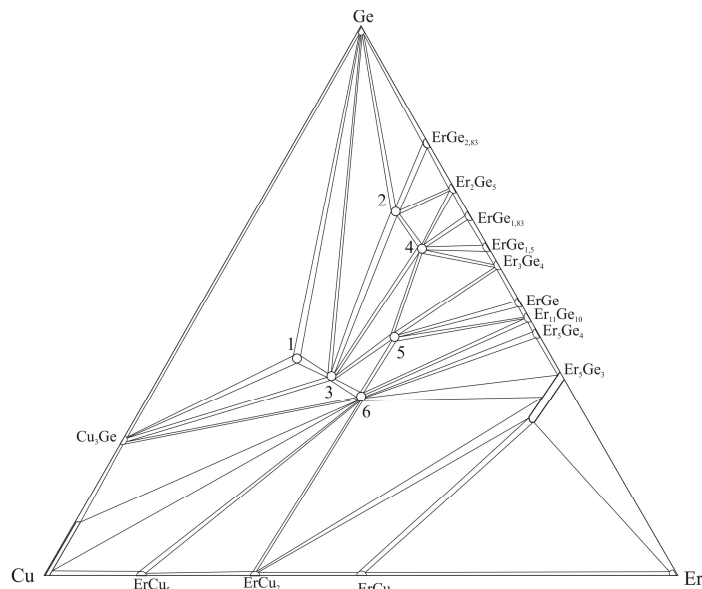


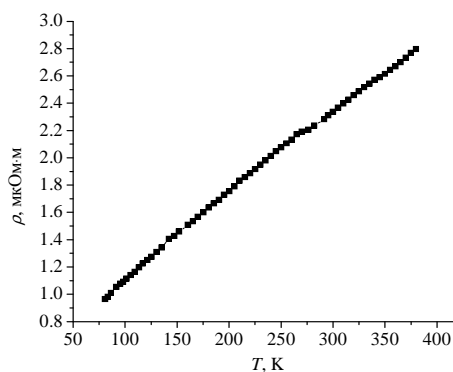
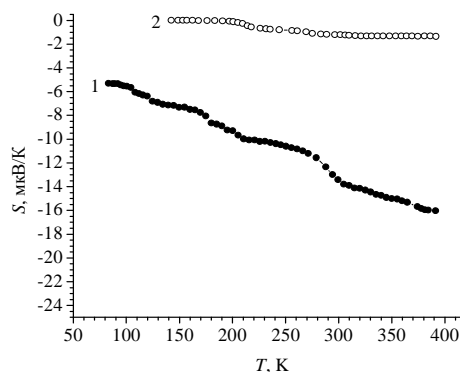
Рис. 3. Ізотермічний переріз системи  $\text{Er} - \text{Cu} - \text{Ge}$  при 870 К

Таблиця 2

Склад і періоди ґратки сплавів твердого розчину  $\text{Er}_5\text{Cu}_x\text{Ge}_{3-x}$ 

Склад сплаву	Періоди ґратки, нм		V, нм <sup>3</sup>
	a	c	
$\text{Er}_5\text{Ge}_3$	0,835	0,627	0,3803
$\text{Er}_{62,5}\text{Cu}_{2,5}\text{Ge}_{35}$	0,8317(3)	0,6297(3)	0,3789
$\text{Er}_{62,5}\text{Cu}_5\text{Ge}_{32,5}$	0,8339(3)	0,6246(1)	0,3778
$\text{Er}_{62,5}\text{Cu}_7\text{Ge}_{30,5}$	0,8321(2)	0,62305(1)	0,3753
$\text{Er}_{62,5}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{27,5}$	0,8298(9)	0,62166(2)	0,3724
$\text{Er}_{62,5}\text{Cu}_{12}\text{Ge}_{25,5}$	0,8292(5)	0,62154(2)	0,3718

Для сполук  $\text{ErCuGe}$  та  $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$  досліджено електричні властивості. Залежність питомого електроопору від температури вимірювали в інтервалі 80–380 К. Для германіду  $\text{ErCuGe}$  питомий електроопір змінюється в межах 0,965–2,796 мкОм·м, а для диференціальної термо-е.р.с. характерні невеликі від'ємні значення від –4,9 до –15,7 мкВ/К. Диференціальна термо-е.р.с. для  $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$  в інтервалі температур 140–380К змінюється від –0,02 до –1,37 мкВ/К. Питомий електроопір для цієї сполуки виміряний за кімнатної температури і становить 9,27 мкОм·м.

Рис. 4. Залежність питомого електроопору від температури для сполуки  $\text{ErCuGe}$ Рис. 5. Залежність диференціальної термо-е.р.с. від температури для сполук  $\text{ErCuGe}$  (1) та  $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$  (2)

Температурні залежності питомого електроопору (рис. 4) та малі від'ємні значення диференціальної термо-е.р.с. (рис. 5) сполук  $\text{ErCuGe}$  і  $\text{ErCu}_2\text{Ge}_2$  свідчать про те, що для них характерний металічний тип провідності.

З метою виявлення особливостей взаємодії Ербію з Купрумом і Германієм ми виконали порівняльний аналіз результатів систематичного вивчення потрійних систем  $\text{P3M-Cu-Ge}$  і  $\text{P3M-M-Ge}$  ( $M$  – перехідний метал: Mn, Fe, Co, Ni, Cu) щодо впливу на характер взаємодії як  $R$ -, так і  $M$ - компонента. На сьогодні ізотермічні перерізи діаграм стану побудовані для десяти систем  $\text{P3M-Cu-Ge}$  ( $\text{P3M} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Tm та Yb}$ ), у тім числі з нашим дослідженням (табл. 3).

Таблиця 3

Ступінь дослідженості потрійних систем РЗМ–Cu–Ge

РЗМ	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
n	5	6	<u>8</u>	<u>8</u>	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>4</u>	5
РЗМ	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
n	<u>4</u>	<u>6</u>	6	<u>6</u>	<u>4</u>	<u>4</u>	4	

n – ізотермічний переріз діаграми стану побудовано.

n – ізотермічний переріз діаграми стану не побудовано.

Системи РЗМ–Cu–Ge вирізняються утворенням значної кількості тернарних сполук, невеликою вибірковою розчинністю третього компонента в бінарних сполуках подвійних систем, що обмежують потрійні. Найпротяжніші тверді розчини ~0,1 ат. частки третього компонента виявлені в системах Ce–Cu–Ge і Tb–Cu–Ge на основі сполук  $\text{CeGe}_{2-x}$  (СТ  $\alpha\text{-ThSi}_2$ ) і  $\text{TbCu}_2$  (СТ  $\text{KHg}_2$ ) [22, 24]. Твердий розчин Cu в  $\text{TbGe}_{1,5}$  (СТ  $\text{AlB}_2$ ) складної форми утворюється частково по типу включення атомів Купруму у дефекти вихідної структури типу  $\text{AlB}_2$ , переходячи у твердий розчин заміщення атомів Ge на Cu [24]. Переважна більшість тернарних германідів у системах РЗМ–Cu–Ge утворюється в разі точкового складу. Області гомогенності різної протяжності мають у більшості систем інтерметаліди зі структурою типу  $\text{AlB}_2$  [29]. У випадку з Європієм значна область гомогенності властива і сполуці зі структурою типу  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  [27]. Щодо концентраційного складу тернарних сполук, які виявлені в досліджених системах, то головно вони утворюються за вмісту 0,20–0,33 ат. частки РЗМ. Стосовно складів і типів кристалічних структур тернарних германідів, то найповніше представлені ізоструктурні ряди  $\text{RCu}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{RCu}_{1-x}\text{Ge}_2$ ,  $\text{R}_2\text{CuGe}_6$ . Сполуки зі структурою типу  $\text{AlB}_2$  виявлені практично для всіх РЗМ, крім Європію та Ітербію [12]. Причому у системах з РЗМ церієвої підгрупи Церієм, Празеодимом, Неодимом і Самарієм на квазібінарному розрізі  $\text{RCu}_2\text{-RGe}_2$  утворюються по два тернарні інтерметаліди, які кристалізуються у СТ  $\text{AlB}_2$  [23, 29]. Перехід до ітрієвої підгрупи приводить спочатку до утворення фази  $\text{TbCu}_{1,0-1,2}\text{Ge}_{1,0-0,8}$ , яка включає і еквіатомний склад [25]. У системах Dy–Cu–Ge і Er–Cu–Ge простежується утворення дефектних фаз  $\text{DyCu}_{0,31-0,13}\text{Ge}_{1,31-1,49}$  і  $\text{ErCu}_{0,67}\text{Ge}_{1,33}$ , бідніших на Купрум, а в системах {Tm, Yb}–Cu–Ge [26, 23] сполука зі СТ  $\text{AlB}_2$  зникає. Германіди  $\text{DyCu}_{1,24}\text{Ge}_{0,76}$ ,  $\text{ErCuGe}$ ,  $\text{TmCu}_{1,24}\text{Ge}_{0,76}$  (при 870 K) і  $\text{YbCuGe}$  (при 670 K) кристалізуються у СТ  $\text{CaIn}_2$  [29, 23]. Одночасне існування германідів зі структурами обох типів у випадку Dy і Er свідчить про морфотропний структурний перехід  $\text{AlB}_2 \rightarrow \text{CaIn}_2$ . Водночас у літературі є відомості про реалізацію СТ  $\text{CaIn}_2$  для сполук  $\text{CeCuGe}$ ,  $\text{EuCuGe}$ , які виявлені за іншої температури, ніж температура відпаду відповідних потрійних систем, а саме – при 1 173 K [30]. Тому можна зробити висновок, що область утворення сполук складів  $\text{R}(\text{Cu, Ge})_2$  і  $\text{RCuGe}$  залежить не тільки від природи рідкісноземельних металів, а й від температури гомогенізації. З виконаного аналізу випливає, що досліджена система Er–Cu–Ge найбільш подібна до системи Dy–Cu–Ge.

У потрійних системах Er–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–Ge у разі заміни M-компонента зі зростанням протонного числа 3d-металу кількість тернарних германідів при переході  $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$  спочатку значно зростає, а потім дещо зменшується  $4 \rightarrow 8 \rightarrow 16 \rightarrow 14 \rightarrow 6$ . Такий вплив перехідних металів на характер взаємодії зумовлений, найімовірніше, відмінностями в електронній будові перехідних металів, а саме – заповненістю 3d-електронного підрівня. Зазначимо, що стехіометричні склади сполук

$ErM_2Ge_2$  (Mn, Fe, Co, Ni) зі структурою типу  $CeGa_2Al_2$ ,  $ErM_xGe_{2-x}$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ) і  $ErNiGe_2$  (СТ  $CeNiSi_2$ ) та  $ErMGe$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) (СТ  $TiNiSi$ ) утворюються і в цих системах. Область існування тернарних сполук, особливо у системі  $Er-Ni-Ge$ , зміщується в бік збільшення вмісту Ербію до 0,5 ат. частки. На основі бінарного германіду  $Er_5Ge_3$  простежується розчинність Нікелю до 0,1 ат. частки.

З виконаного аналізу можна зробити висновок, що заміна РЗМ у системах  $РЗМ-M-Ge$  менше впливає на характер взаємодії компонентів, ніж заміна перехідного металу.

1. *Salamakha P.S., Sologub O.L., Bodak O.I.* Ternary rare-earth germanium systems. In: Gschneidner K.A. et al. (eds.). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. Elsevier, 1999. Vol. 27. P. 1–223.
2. *Коник М.Б., Ромака Л.П., Гореленко Ю.К., Корда В.Б.* Ізотермічний переріз діаграми стану  $Er-Mn-Ge$  при 870 K // XII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2009”. Львів, 2009. С. Н27.
3. *Rieger W., Parthe E.* Ternäre alkali- und Seltene Erd-Silicide und Germanide mit  $ThCr_2Si_2$ -Struktur // Monatsch. Chem. 1969. Bd. 100. N 2. S. 439–443.
4. *Kotsanidis P.A., Yakinthos J.* К Susceptibilite magnetique des composes ternaires  $RCu_2Ge_2$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ ) // Solid State Comm. Vol. 40. P. 1041–1043.
5. *Iandelli A.* Structure of  $RCuGe$  compounds // J. Alloys Compd. 1993. Vol. 198. P. 141–142.
6. *Baran S., Szytula A., Leciejewicz J.* et al. Magnetic structures of  $RCuGe$  ( $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho$  and  $Er$ ) compounds from neutron diffraction and magnetic measurements // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 243. P. 112–119.
7. *Коньк М.Б. Саламаха П.С., Бодак О.И., Печарский В.К.* Кристаллическая структура  $Ce_2CuGe_6$  // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 4. С. 838–840.
8. *Konyk M.B., Romaka L.P., Gorelenko Yu.K., Bodak O.I.* Magnetic and electrical properties of  $R_2CuGe_6$  compounds ( $R = Y, Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$ ) // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 311. P. 120–123.
9. *Francois M., Venturini G., Malaman B., Rogues B.* Nouveaux isotopes de  $CeNiSi_2$  dans les systemes  $R-M-X$  ( $R = La-Lu, M =$  metaux des groupes 7 a 11 et  $X = Ge, Sn$ ). I. Compositions et parameters cristallins // J. Less-Common Met. 1990. Vol. 160. P. 197–213.
10. *Gil A., Kaczorowski D., Hernandez-Velasko J.* et al. Magnetic structures of  $RCu_xGe_2$  ( $R = Ho, Er$ ) compounds // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 384. L4–L6.
11. *Rieger W.* Die Kristallstruktur von  $Gd_6Gu_8Ge_8$  und isotypes Phases // Monatsch. Chem. 1970. Bd. 101. S. 449–462.
12. *Rieger W., Parthe E.* Ternäre Erdalkali – und Seltene Erd – Silicide und – Germanide mit  $AlB_2$ -Struktur // Monatsch. Chem. 1969. Bd. 100. S. 439–443.
13. *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.
14. *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.

15. *Гореленко Ю.К., Гладішевський Р.Є., 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.
16. *Massalski T.B.* Binary Alloys Diagrams. American Society for Metals. Mttals Park OH 44073. 1986. Vol. 1, 2.
17. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys // ASM International. 2000.
18. *Buschow K.H.J.* The Erbium–Copper system // Philips Res. Rep.1970. Vol. 25. P. 227–230.
19. *Gupta S.K., Gupta K.P.* Phase equilibria in the manganese–germanium system // J. Less-Common Metals. 1970. Vol. 20. P. 1–6.
20. *Oleksyn O.Ya., Bodak O.I.* Crystal structure of  $R_3\text{Ge}_4$  compounds ( $R = \text{Er, Ho, Tm, Lu}$ ) // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 210. P. 19–21.
21. *Venturini G., Ijjaali I., Malaman B.* Orthorhombic  $\text{Er}_2\text{Ge}_5$  with  $\text{ZrSi}_2$ – $\text{DyGe}_3$  intergrowth structure // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 288. P. 183–187.
22. *Oleksyn O., Schobinger-Papamantellos P., Ritter C.* et al. Structure and Magnetic Ordering in Defect Compound  $\text{ErGe}_{1.83}$  // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 252. P. 53–58.
23. *Salamakha P.S., Konyk M.B., Dzyanyi R.* et al. Systematics of Rare Earth–Copper–Germanium Systems // Polish. J. Chem. 1996. Vol. 70. P. 270–274.
24. *Федина Л.О.* Взаємодія Празеодиму, Самарію, Диспрозію і Тулію з Купрумом та Германієм або Стибієм: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01/ Львів. нац. ун-т. Львів, 2006.
25. *Starodub P.K.* Phase equilibria, crystal structures and some physical properties of the ternary compounds in the systems Tb–{Fe, Co, Ni, Cu}–Ge, Ph.D. Chemistry Thesis Lviv State University. Lvov, 1988.
26. *Fedyna L.O., Bodak O.I., Tokaychuk Ya.O.* et al. Ternary system Tm–Cu–Ge isothermal section of the phase diagram at 870 K and crystal structures of the compounds // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 367. P. 70–75.
27. *Белан Б.Д.* Фазовые равновесия, кристаллические структуры и свойства соединений в тройных системах Eu–{Fe, Co, Ni, Cu}–{Si, Ge}: Автореф. дисс. ... канд. хім. наук. Львов. гос. ун-т. Львов, 1988.
28. *Олексин О.Я.* Взаимодействие компонентов в системах Er–{Fe, Co, Ni}–Ge (Фазовые равновесия, кристаллическая структура и некоторые физико- химические свойства соединений): Автореф. дисс. ... канд. хім. наук. Львов. гос. ун-т. Львов, 1990.
29. *Федина М., Федина Л., Федорчук А.* та ін. Тернарні сполуки зі структурою  $\text{AlB}_2$  у системах  $R$ –Cu–Ge // XII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2009”. Львів, 2009. С. Н13.
30. *Yang F., Kuang J.P., Li J.* et al. Magnetic properties of CeCuX compounds // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. P. 4705–4707.

**TERNARY SYSTEM Er–Cu–Ge AT 870 K****M. Konyk, A. Horyn, R. Serkiz**

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

The ternary system Er–Cu–Ge was investigated and the isothermal section of the phase diagram was constructed at 870 K. The presence of six well-known ternary intermetallic compounds was confirmed: ErCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (ST CeGa<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, SG *I4/mmm*), Er<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> (ST Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, SG *Amm2*), Er<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub> (ST Gd<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub>, SG *Immm*), ErCu<sub>0.39</sub>Ge<sub>2</sub> (ST CeNiSi<sub>2</sub>, SG *Cmcm*), ErCuGe (ST CaIn<sub>2</sub>, SG *P6<sub>3</sub>/mmc*), ErCu<sub>0.67</sub>Ge<sub>1.33</sub> (ST AlB<sub>2</sub>, SG *P6/mmm*). The formation of the Er<sub>5</sub>Cu<sub>x</sub>Ge<sub>3-x</sub> solid solution formed by substitution of the germanium atoms by copper in the Er<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> compound (ST Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) up to 10 at. % Cu was found. Electrokinetic properties of the ErCuGe and ErCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> compounds were studied in the temperature range 80–380 K. Temperature dependencies of the electrical resistivity and differential thermopower indicated metallic type of conductivity of these compounds.

*Key words:* ternary system, crystal structure, germanides, resistivity, thermopower.

**ТРОЙНАЯ СИСТЕМА Er – Cu – Ge ПРИ 870 К****М. Ко́нык, А. Горынь, Р. Серкіз**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,  
e-mail: m\_konyk@franko.lviv.ua*

Исследовано тройную систему Er–Cu–Ge, для которой построено изотермическое сечение диаграммы состояния при 870 К. Подтверждено существование шести тройных соединений: ErCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (структурный тип (СТ) CeGa<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, пространственная группа (ПГ) *I4/mmm*), Er<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> (СТ Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, ПГ *Amm2*), Er<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub> (СТ Gd<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub>, ПГ *Immm*), ErCu<sub>0.39</sub>Ge<sub>2</sub> (СТ CeNiSi<sub>2</sub>, ПГ *Cmcm*), ErCuGe (СТ CaIn<sub>2</sub>, ПГ *P6<sub>3</sub>/mmc*), ErCu<sub>0.67</sub>Ge<sub>1.33</sub> (СТ AlB<sub>2</sub>, ПГ *P6/mmm*). На основе бинарного германида Er<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> (СТ Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) обнаружено существование твердого раствора замещения с растворимостью меди до 0,1 ат. доли. Измерение электрических свойств для соединений ErCuGe и ErCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> проведено в интервале температур 80–380 К. Температурные зависимости удельного электросопротивления и дифференциальной термо-э.д.с. указывают на металлический тип проводимости.

*Ключевые слова:* тройная система, кристаллическая структура, германиды, удельное электросопротивление, дифференциальная термо-э.д.с.

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011