

УДК 548.736.4

**КРИСТАЛОГРАФІЧНІ Й ЕЛЕКТРОТРАНСПОРТНІ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ СПОЛУК  $YM_{1-x}Ge_2$   
( $M = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$ )**

**М. Коник<sup>1</sup>, Л. Ромака<sup>1</sup>, В. Полянко<sup>1</sup>, А. Горинь<sup>1</sup>, В. В. Ромака<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна  
e-mail: m\_konyk@franko.lviv.ua

Рентгенівським дифракційним методом порошку досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  (структурний тип  $CeNiSi_2$ , просторова група  $Cmcm$ ,  $a = 4,0815(1)$ ,  $b = 15,8775(5)$ ,  $c = 3,9429(1)$  Å,  $R_B = 0,0286$ ,  $R_p = 0,0564$ ,  $R_{wp} = 0,0759$ ). Аналіз результатів вимірювання електротранспортних властивостей германіду  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  та ізоструктурних сполук  $YM_{1-x}Ge_2$  ( $M = Cr, Fe, Co, Ni, Cu$ ) засвідчив про металевий тип провідності.

*Ключові слова:* тернарна сполука, кристалічна структура, питомий електроопір, термо-ерс.

Під час дослідження фазових рівноваг потрійної системи  $Y-V-Ge$  ми виявили нову тернарну сполуку та провели вивчення її кристалічної структури. Результати рентгенівського фазового аналізу дали змогу припустити про належність цієї сполуки до структурного типу  $CeNiSi_2$  (символ Пірсона  $oS16$ , просторова група  $Cmcm$ ) [1], достатньо поширеного серед структур тернарних германідів рідкісноземельних ( $R$ ) і перехідних металів ( $M$ ) [2]. Попередні дослідження засвідчують, що для германідів досягнення стехіометричного складу  $RMGe_2$  є винятком із правила і простежується лише для РЗМ із максимальним розміром атома:  $Ce(La)Co(Ni)Ge_2$  та  $Nd(Eu)NiGe_2$ . Зазвичай, у системах  $R-M-Ge$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) склад цих сполук описують загальною формулою  $RM_{1-x}Ge_2$ . Такий склад передбачає або наявність дефектів по компоненту  $M$ , або статистичний розподіл частини атомів перехідного металу і германію [3, 4].

Сплави відповідних складів виготовляли методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента до 99,9 мас. %) з наступним гомогенізувальним відпалюванням при 870 К протягом 720 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2,0 М, Fe  $K_\alpha$ -випромінювання (Mn-фільтр). Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використанням програми PowderCell [7] (розрахунок теоретичних дифрактограм) та пакета програм WinCSD [8] (уточнення періодів ґратки).

Кристалічну структуру тернарної сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  визначили за масивом порошкових дифракційних даних зразка складу  $Y_{37}V_6Ge_{57}$ , одержаних на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu  $K_{\alpha}$ -випромінювання). Уточнення структури проводили методом Рітвельда за допомогою комплексу програм Full Prof Suite [9].

Питомий електроопір вимірювали двозондовим методом, диференціальну термоелектрорушійну силу – потенціометричним щодо міді, в інтервалі температур 80–380 К, за методиками, описаними в [10].

Обчислення кристалічної структури сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$ , яка згідно з рентгенофазовим аналізом є ізоструктурною до  $YMn_{0,30}Ge_2$  [5], дослідженої раніше, проводили з використанням масиву дифракційних даних зразка складу  $Y_{37}V_6Ge_{57}$ . Аналіз дифракційної картини показав, крім основної фази, незначний вміст домішкових фаз: Ge (16,8(4) мас. %, структура типу алмазу, просторова група (ПГ)  $Fd-3m$ ;  $a = 5,6516(2)$  Å та  $V_{11}Ge_8$  (13,03 мас. %, СТ  $Cr_{11}Ge_8$ , ПГ  $Pnma$ ;  $a = 13,3941(9)$ ;  $b = 5,0147(3)$ ;  $c = 16,122(1)$  Å). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення кристалічної структури сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  подано у табл. 1. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка складу  $Y_{37}V_6Ge_{57}$  зображені на рис. 1. Уточнені координати та ізотропні параметри теплових коливань атомів у структурі сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  наведено у табл. 2, а міжатомні віддалі ( $\delta$ ) та координаційні числа (КЧ) атомів – у табл. 3. Результати уточнення кристалічної структури германіду  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  підтвердили наші припущення про належність цієї сполуки до структурного типу  $CeNiSi_2$ .

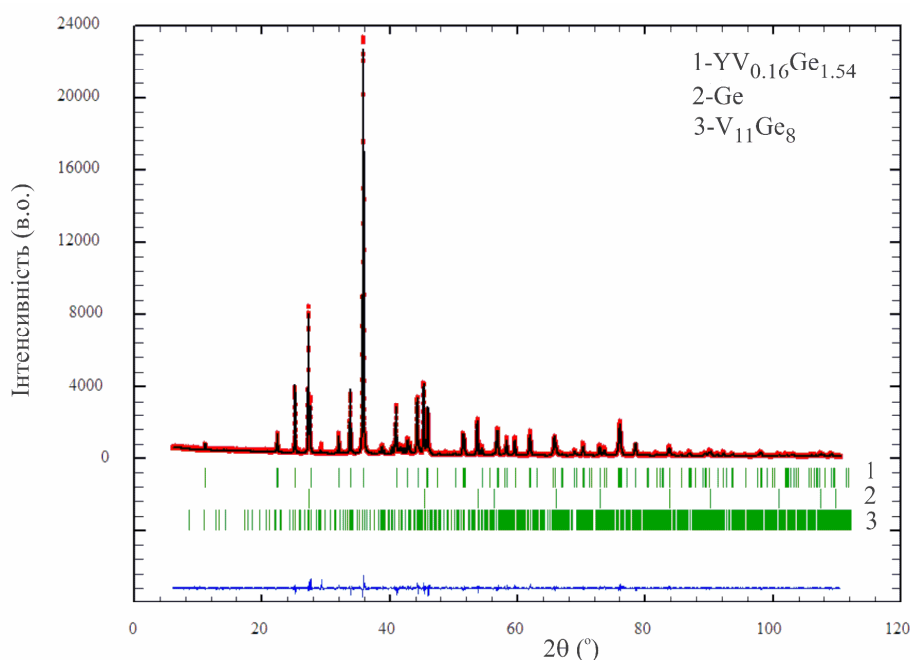


Рис. 1. Теоретична (суцільна лінія), експериментальна (точки) та різницева (внизу) дифрактограма сплаву складу  $Y_{37}V_6Ge_{57}$

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$ 

Склад зразка	$Y_{37}V_6Ge_{57}$	
Уточнений склад сполуки	$YV_{0,16(1)}Ge_{1,54(1)}$	
Структурний тип, просторова група	$CeNiSi_2$ , <i>Cmcm</i>	
Символ Пірсона	oS16	
Параметр комірки:	$a$ , Å	4,0815(1)
	$b$ , Å	15,8775(5)
	$c$ , Å	3,9429(1)
Об'єм комірки	$V$ , Å <sup>3</sup>	255,51(1)
Кількість формульних одиниць	4	
Кількість атомів у комірці	10,8	
Густина $D_x$ , г·см <sup>-3</sup>	6,3647(2)	
Дифрактометр порошковий	STOE STADI P	
Випромінювання, $\lambda$	Cu $K_{\alpha}$ , 1,54056	
Метод сканування	$\theta 2\theta$	
Інтервал $2\theta$ , °	6–110	
Крок сканування, °	0,015	
Час сканування в точці, с	300	
Спосіб уточнення	Повнопрофільний	
Параметр змішування, $\eta$	0,516(7)	
Параметр асиметрії піків, $P$	0,0137(26)	
Фактори достовірності:	$R_B$	0,0286
	$R_f$	0,0180
	$R_p$	0,0564
	$R_{wp}$	0,0759
Фактор добротності	$\chi^2$	2,39

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$ 

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	КЗП	$B_{iso}$ , Å <sup>2</sup>
Y	4c	0	0,39617(9)	1/4	1	0,67(1)
V	4c	0	0,1866(12)	1/4	0,16(1)	1,91(3)
Ge1	4c	0	0,0521(2)	1/4	0,78	0,78(1)
Ge2	4c	0	0,7525(2)	1/4	0,76	1,53(1)

Таблиця 3

Міжатомні віддалі ( $\delta$ ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$

Атоми	$\delta$ , Å	КЧ	Атоми	$\delta$ , Å	КЧ
Y–4Ge1	2,954(1)		2Ge2	2,293(9)	9
2Ge2	3,061(2)		4Y	3,127(8)	
2Ge2	3,075(2)		Ge1–V	2,136(19)	9
4V	3,127(8)		2Ge1	2,574(2)	
2Ge1	3,208(2)	4Y	2,954(1)		
V	3,327(19)	21	2Y	3,208(2)	12
2Y	3,842(2)		Ge2–2V	2,196(8)	
2Y	3,943(1)		2V	2,293(9)	
2Y	4,082(0)		4Ge2	2,839(0)	
V–1Ge1	2,136(19)	2Y	3,061(2)		
2Ge2	2,196(8)	2Y	3,075(2)		

Елементарна комірка сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 2. Координаційний многогранник ітрію – 21-вершинник  $[YGe_{10}V_5Y_6]$ , атомів ванадію – дев'ятивершинник  $[VGe_5Y_4]$  у вигляді тетрагональних антипризм  $Y_4Ge_4$  з додатковим атомом Ge навпроти однієї з прямокутних граней. Координаційні многогранники атомів Ge1 та Ge2 – деформовані тригональні призми з трьома додатковими атомами  $[Ge1VGe_2Y_6]$  та деформовані кубооктаедри  $[Ge2V_4Ge_4Y_4]$ , відповідно.

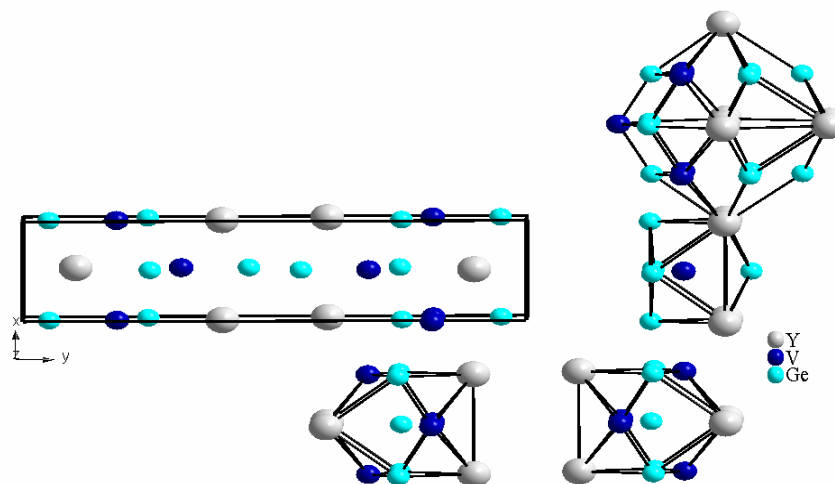


Рис. 2. Елементарна комірка структури сполуки  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  та координаційні многогранники атомів

Для вимірювання електричних властивостей та вивчення впливу перехідного елемента на провідність синтезовано ряд ізоструктурних сполук  $YM_{1-x}Ge_2$ , для  $M = Fe, Co, Ni$  – за літературними даними [3], для  $M = Cr, Cu$  – на основі цього дослідження. Параметри елементарної комірки та електротранспортні характеристики сполук  $YM_{1-x}Ge_2$  ( $M = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$ ) наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Параметри елементарних комірок та електротранспортні характеристики сполук  $YM_{1-x}Ge_2$  ( $M = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$ )

Сполука	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$ (380 K)	$S, \text{мкВ/K}$ (380 K)	Літ.
$YV_{0,16}Ge_{1,54}$	4,0815(1)	15,8775(5)	3,9429(1)	3,01	8,82	*
$YCr_{0,3}Ge_2$	4,136(4)	15,892(5)	4,003(4)	3,12	-2,87	*
$YFe_{0,33}Ge_2$	4,118	15,903	4,002			[3]
$YFe_{0,30}Ge_2$	4,119(1)	15,892(3)	3,999(1)	3,64	-9,25	*
$YCo_{1-x}Ge_2$ , $0,2 < x < 0,9$	4,067– 4,115	15,840– 16,080	3,946– 4,019			[3]
$YCo_{0,3}Ge_2$	4,100(3)	15,959(5)	3,996(3)	2,64	-6,79	*
$YNi_{1-x}Ge_2$ , $0,4 \leq x \leq 0,7$	4,090– 4,101	16,070– 16,290	3,969– 4,012			[3]
$YNi_{0,3}Ge_2$	4,084(3)	16,105(6)	3,995(9)	3,28	-1,65	*
$YCu_{0,3}Ge_2$	4,090(4)	16,241(6)	3,975(4)	1,15	0,34	*

\* Дані нашого дослідження.

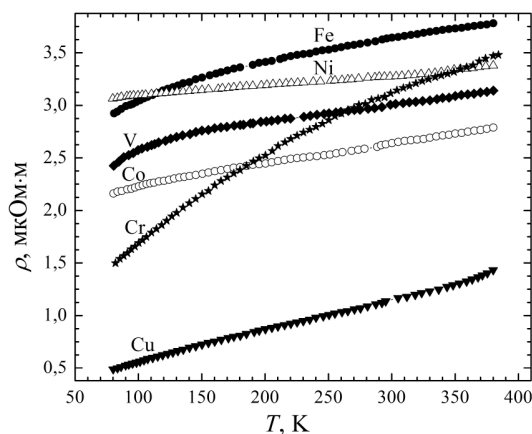


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору сполук  $YM_{1-x}Ge_2$  ( $M = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$ )

Електричні властивості сполук  $YM_{1-x}Ge_2$  досліджені шляхом вимірювань електричного опору ( $\rho$ ) та коефіцієнта Зеебека ( $S$ ) в діапазоні температур 80–380 К. Невеликі значення питомого електроопору, які характерні для інтерметалідів, та їхнє зростання з підвищенням температури свідчать про металевий тип провідності сполук  $YM_{1-x}Ge_2$  в дослідженому температурному інтервалі (рис. 3). Германіди з Fe, Co, Ni і Cr характеризуються малими від'ємними значеннями диференціальної термо-ерс, у той час як  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  проявляє додатні значення  $S$  (рис. 4). В процесі підвищення температури для  $YCu_{0,3}Ge_2$  простежувалась інверсія знака термо-ерс від негативного до позитивного.

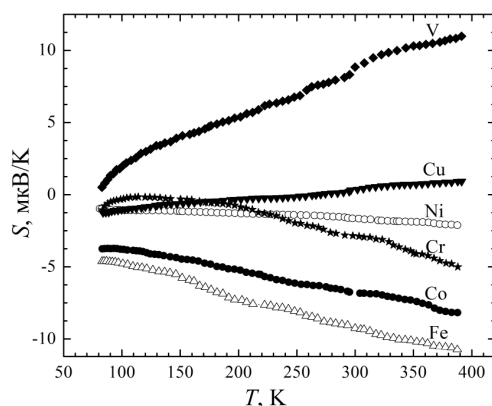


Рис. 4. Температурні залежності диференціальної термо-ерс сполук  $YM_{1-x}Ge_2$  ( $M = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$ )

Подібну поведінку температурних залежностей питомого електроопору та термо-ерс простежуємо для сполук, ізоструктурних до досліджуваних:  $YMn_{0,3}Ge_2$  [11],  $ErMn_{1-x}Ge_2$  [12], та для тернарних сполук рідкісноземельних металів з перехідними металами і германієм інших структурних типів:  $ErMnGe$  (СТ  $TiNiSi$ ) [12],  $ErCuGe$  (СТ  $CaIn_2$ ),  $ErCu_2Ge_2$  (СТ  $CeGa_2Al_2$ ) [13],  $R_2CuGe_6$  ( $R = Y, Ce, Nd, Gd-Yb$ ) (СТ  $Ce_2CuGe_6$ ) [14],  $R_2CoGe_6$  ( $R = Gd, Tb$ ) (СТ  $Ce_2CuGe_6$ ) [15], які мають металевий тип провідності та невеликі значення термо-ерс.

1. Бодак О. И., Гладышевский Е. И. Кристаллическая структура соединения  $CeNiSi_2$  и родственных соединений // Кристаллография, 1969. Т. 14. № 6. С. 990–994.
2. Salamakha P. S., Sologub O. L., Bodak O. I. Ternary rare-earth germanium systems. In: Gschneidner K. A. et al., editors. – Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. The Netherlands // Elsevier 27. P. 1–223 (1999).
3. Печарский В. К., Мруз О. Я., Коньк М. Б. и др. Кристаллохимия тернарных германидов  $RM_{1-x}Ge_2$  ( $1 > x > 0$ ) // Журнал структурн. химии. 1989. Т. 30. № 5. С. 96–101.

4. *Francois M. Venturini G., Malaman B., Rogues B.* Nouveaux isotopes de CeNiSi<sub>2</sub> 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.
5. *Коник М., Ромака Л., Кульматицька Н.* Кристалічна та електронна структура і магнітні властивості сполуки YMn<sub>0,30</sub>Ge<sub>2</sub> // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2013. Вип. 54. С. 98–104.
6. *Duraj R., Konyk M., Przewoznik J., Romaka L., Szytula A.* Magnetic properties of RE<sub>2</sub>MnGe<sub>6</sub> (R=La, Ce) and YMn<sub>0,3</sub>Ge<sub>2</sub> germanides // *Solid State Sciences.* 2013. Vol. 25. P. 11–14.
7. *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.
8. *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.
9. *Riedveld H. M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / *H. M. Riedveld* // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. Vol. 2. P. 65–71.
10. *Гореленко Ю. К., Гладішевський П. Є., Стадник Ю. В.* та ін. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсів “Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів” і “Сучасні неорганічні матеріали”. Львів: ВЦ ЛНУ ім. І. Франка, 2008. 30 с.
11. *Коник М., Ромака Л., Горинь А.* та ін. Система Y–Mn–Ge при 870 К // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2015. Вип. 56. С. 25–31.
12. *Коник М. Б., Ромака Л. П., Ромака В. В., Серкіз П. Я.* Взаємодія компонентів у потрійній системі Er–Mn–Ge при 870 К // *Фіз. хім. тверд. тіла.* 2012. Т. 13. № 4. С. 956–963.
13. *Коник М., Горинь А., Серкіз П.* Потрійна система Er–Cu–Ge при 870 К // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2012. Вип. 53. С. 42–49.
14. *Konyk M. B., Romaka L. P., Gorelenko Yu. K., Bodak O. I.* Magnetic and electrical properties of R<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> compounds (R = Y, Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 311. P. 120–123.
15. *Kaczorowski D., Konyk M., Romaka L.* Magnetic and electrical transport properties of Gd<sub>2</sub>CoGe<sub>6</sub> and Tb<sub>2</sub>CoGe<sub>6</sub> germanides // *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 526. P. 22–24.

**CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE  $YM_{1-x}Ge_2$  ( $M = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$ ) COMPOUNDS****M. Konyk<sup>1</sup>, L. Romaka<sup>1</sup>, V. Polyanko<sup>1</sup>, A. Horyn<sup>1</sup>, V. V. Romaka<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*<sup>2</sup> *Lviv Polytechnic National University,  
Ustyianovycha Str., 5, 79013 Lviv, Ukraine  
e-mail: m\_konyk@franko.lviv.ua*

A class of intermetallic  $RM_{1-x}Ge_2$  compounds ( $R$ -rare earths,  $M$ - $d$ -element) crystallized with CeNiSi<sub>2</sub>-type (space group  $Cmcm$ ) has been identified previously for the most rare earths and  $d$ -elements. The studied  $RM_{1-x}Ge_2$  germanides are characterized by non-stoichiometric compositions caused by a structure disorder in the  $M$  atomic position and some homogeneity range. The existence of the ternary  $YM_{1-x}Ge_2$  compounds where  $M$  is Mn, Fe, Co, and Ni was reported earlier. In our work new phases with the CeNiSi<sub>2</sub>-type were identified using X-ray powder diffraction (STOE STADI P, CuK $\alpha_1$  radiation) in the Y-{V, Cr, Cu}-Ge systems. Crystal structure investigation of YV<sub>1-x</sub>Ge<sub>2-y</sub> compound was performed using a model of the CeNiSi<sub>2</sub>-type ( $a = 4.0815(1)$ ,  $b = 15.8775(5)$ ,  $c = 3.9429(1)$  Å,  $R_B = 0.0286$ ,  $R_P = 0.0564$ ,  $R_{wp} = 0.0759$ ). The final atomic parameters ( $x$   $y$   $z$ ) are: Y (4c) 0 0.39617(9) ¼; V (4c) 0 0.1866(12) ¼; Ge1 (4c) 0 0.0521(2) ¼; Ge2 (4c) 0 0.7525(2) ¼. The refinements of the site occupancies showed that the atomic sites of V, Ge1 and Ge2 atoms are occupied incompletely (0.16(1), 0.78(1) and 0.78(1), respectively) resulting in the nonstoichiometric formula YV<sub>0.16</sub>Ge<sub>1.54</sub>. The electrical properties of the  $YM_{1-x}Ge_2$  compounds were investigated by means of electrical resistivity ( $\rho$ ) and Seebeck coefficient ( $S$ ) measurements in the 80–380 K temperature range and indicated metallic type of conductivity. The germanides with Fe, Co, Ni and Cr are characterized by small negative values of the differential thermopower, while YV<sub>0.16</sub>Ge<sub>1.54</sub> is characterized by a positive value  $S$ . For YCu<sub>1-x</sub>Ge<sub>2</sub> the change of the thermopower sign from negative to positive was observed with increasing temperature.

*Key words:* ternary compound, crystal structure, electrical resistivity, Seebeck coefficient.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017