

УДК 546:548.736.4

**ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ
Y–{V, Fe}–Ge ПРИ 870 К**

**М. Коник^{1*}, Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹, В. В. Ромака²,
Р. Серкіз¹**

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mariya.konyk@lnu.edu.ua;

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

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Y–{V, Fe}–Ge при 870 К в повному концентраційному інтервалі. В системі Y–V–Ge вперше виявлено тернарну сполуку $YV_{0,16}Ge_{1,54}$ і рентгенівським дифракційним методом порошку досліджено її структуру (структурний тип (СТ) CeNiSi₂, просторова група (ПГ) *Cmcm*, символ Пірсона (СП) *oS16*, $a = 0,40815(1)$, $b = 1,58775(5)$, $c = 0,39429(1)$ нм, $R_B = 0,0286$, $R_p = 0,0564$, $R_{wp} = 0,0759$). На основі бінарної сполуки Y₅Ge₃ (СТ Mn₅Si₃) встановлено утворення твердого розчину заміщення до вмісту 10 ат. % V. Бінарний германід V₃Ge (СТ Cr₃Si) розчиняє до 3 ат. % Y, що підтверджується зміною періодів ґратки: $a = 0,4784$ для V₃Ge, $a = 0,4789(2)$ нм для зразка складу Y₃V₇₂Ge₂₅. В системі Y–Fe–Ge за температури дослідження підтверджено утворення п'яти тернарних германідів: YFe₆Ge₆ (СТ TbFe₆Sn₆), YFe₂Ge₂ (СТ CeGa₂Al₂), YFe₄Ge₂ (СТ ZrFe₄Si₂), Y₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂ (СТ Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂) і YFe_{1-x}Ge₂ (СТ CeNiSi₂). Для фази YFe_{0,34}Ge₂ (СТ CeNiSi₂, ПГ *Cmcm*) проведено уточнення кристалічної структури ($a = 0,41172(2)$, $b = 1,58838(6)$, $c = 0,39989(2)$ нм, $R_I = 0,0193$). На основі бінарної сполуки Y₅Ge₃ (СТ Mn₅Si₃) встановлено утворення твердого розчину заміщення Y₅Fe_xGe_{3-x} до 5 ат. % Fe ($a = 0,8472(2)$; $c = 0,6347(2)$ нм – для Y₅Ge₃; $a = 0,8462(1)$; $c = 0,6378(2)$ нм – для Y_{62,5}Fe₅Ge_{32,5}).

Ключові слова: рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, ізотермічний переріз, тернарна сполука, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.011>

Дослідження фазових рівноваг систем Y–M–Ge ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) є частиною систематичного вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах на основі рідкісноземельних металів за участю 3*d*-елементів і германію з метою пошуку нових інтерметалевих сполук і дослідження їхніх фізичних властивостей.

Проведений огляд літератури показав, що системи з ванадієм майже не вивчали. Дослідження магнітних властивостей сполук $RVGe_3$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) зі структурою перовскіту вказали на антиферомагнітне впорядкування за низьких температур [1]. Ізотермічні перерізи побудовано для систем Y–Mn–Ge (870 К) [2] і Y–Ni–Ge (1070 К в області 0–33 ат. % Y і 670 К – в області 33–100 ат. % Y) [3].

В літературі є також відомості про кристалічну структуру окремих германідів ітрію з ферумом: YFe_2Ge_2 (СТ $CeGa_2Al_2$, ПГ $I4/mmm$, СП $tI10$), YFe_4Ge_2 (СТ $ZrFe_4Si_2$, ПГ $P4_2/mmm$, СП $tP14$), $YFe_{0,33}Ge_2$ (СТ $CeNiSi_2$, ПГ $Cmcm$, СП $oS16$), $Y_{117}Fe_{52}Ge_{112}$ (СТ $Tb_{117}Fe_{52}Ge_{112}$, ПГ $Fm-3m$, СП $cF1124$) і YFe_6Ge_6 , яка залежно від температури відпалу кристалізується у різних типах структур (при 1 173 К СТ $TbFe_6Sn_6$, ПГ $Cmcm$, СП $oS52$ і при 870 К СТ YCo_6Ge_6 , ПГ $P6/mmm$, СП $hP8$) [3].

Мета нашої праці – дослідити взаємодію компонентів у потрійних системах $Y-V-Ge$ та $Y-Fe-Ge$, що передбачало побудову ізотермічного перерізу, визначити розчинність третього компонента в бінарних сполуках подвійних систем, а також кристалічну структуру тернарних сполук з подальшим вивченням магнітних й електротранспортних властивостей.

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів. 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-2.0 (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. Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм виконували з використанням пакета програм WinCSD [4] (уточнення періодів ґратки). Визначення кристалічної структури сполук проводили методом порошку за експериментальними масивами даних, отриманих у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P ($Cu K\alpha_1$ -випромінювання). Уточнювали координати атомів, коефіцієнти заповнення правильних систем точок, ізотропні температурні поправки та розраховували теоретичні інтенсивності за допомогою комплексу програми FullProf [5], використовуючи алгоритм розрахунку Рітвельда [6].

Подвійні системи $Y-Ge$, $\{V, Fe\}-Ge$, $Y-\{V, Fe\}$ достатньо добре вивчені, для них побудовано діаграми стану в повному концентраційному інтервалі [7, 8]. В системі $Y-V$ проміжних фаз не виявлено. В системах $Y-Ge$, $Fe-Ge$, $Y-Fe$ і $V-Ge$ утворюються, відповідно, 9, 10, 6 і 5 бінарних сполук, для яких визначено області існування та кристалічні структури [9].

Для дослідження фазових рівноваг системи $Y-V-Ge$ синтезовано 17 подвійних і 46 потрійних сплавів. За результатами рентгенофазового (РФА) та ЕДРС аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y-V-Ge$ при 870 К, зображений на рис. 1. За температури відпалювання у подвійних системах $Y-Ge$ і $V-Ge$ підтверджено існування таких бінарних сполук: Y_3Ge_5 (СТ Y_3Ge_5); $YGe_{1,67}$ (СТ $YGe_{1,67}$); Y_3Ge_4 (СТ Er_3Ge_4); YGe (СТ TII); $Y_{11}Ge_{10}$ (СТ $Ho_{11}Ge_{10}$); Y_5Ge_4 (СТ Sm_5Ge_4); Y_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3); V_3Ge (СТ Cr_3Si); V_5Ge_3 (СТ W_5Si_3); $V_{11}Ge_8$ (СТ $Cr_{11}Ge_8$).

У системі $Y-V-Ge$ при 870 К утворюється тернарна сполука $YV_{0,16}Ge_{1,54}$, кристалічну структуру якої досліджено раніше (СТ $CeNiSi_2$, ПГ $Cmcm$, СП $oS16$, $a = 0,40815(1)$, $b = 1,58775(5)$, $c = 0,39429(1)$ нм, $R_B = 0,0286$, $R_p = 0,0564$, $R_{wp} = 0,0759$) [10]. На основі бінарного германіду Y_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3) утворюється твердий розчин заміщення. Склади сплавів й уточнені періоди ґратки в межах твердого розчину подано в табл. 1.

Бінарний германід V_3Ge (СТ Cr_3Si) розчиняє до 3 ат. % Y, що підтверджено зміною періодів ґратки: $a = 0,4784$ для V_3Ge , $a = 0,4789(2)$ нм для зразка складу $Y_3V_{72}Ge_{25}$. Інші бінарні сполуки подвійних систем, які обмежують досліджувану потрійну, третій компонент не розчиняють.

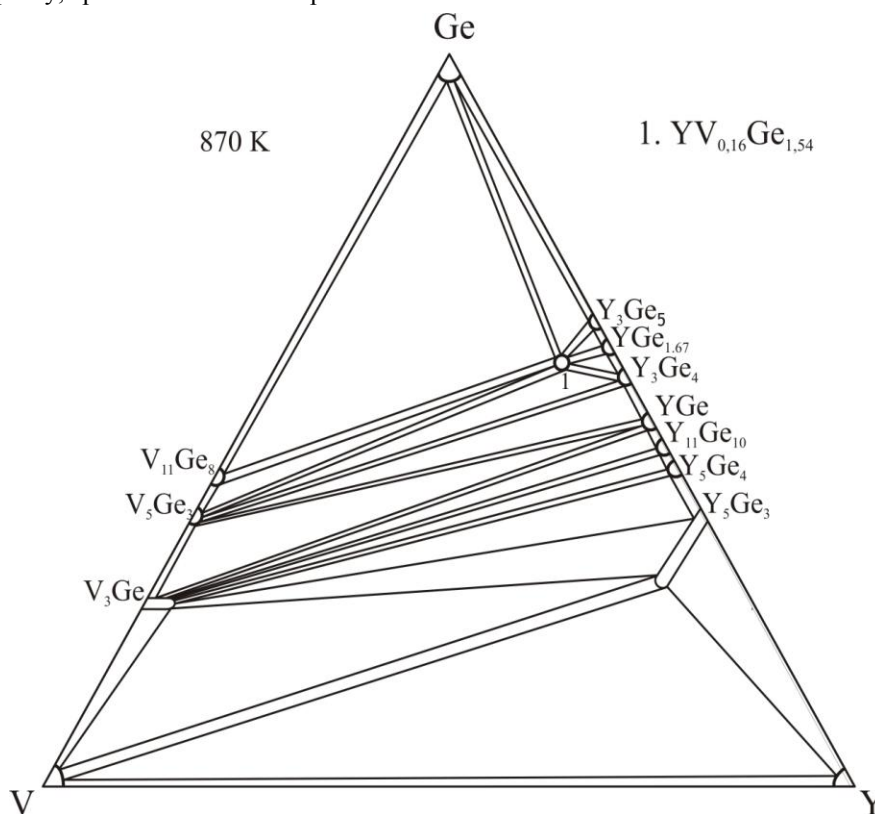


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–V–Ge при 870 K
 Fig. 1. Isothermal section at 870 K of the Y–V–Ge system

Таблиця 1

Склад, періоди й об'єми ґратки сплавів твердого розчину $Y_5V_xGe_{3-x}$

Table 1

Compositions and lattice parameters of $Y_5V_xGe_{3-x}$ solid solution

Склад	Періоди ґратки, нм		$V, \text{нм}^3$
	a	c	
Y_5Ge_3	0,8493(2)	0,6398(2)	0,3997
$Y_{62,5}V_5Ge_{32,5}$	0,8488(1)	0,6391(2)	0,3987
$Y_{62,5}V_{10}Ge_{27,5}$	0,8465(1)	0,6389(3)	0,3965

Для підтвердження результатів РФА виготовлено шліфи окремих зразків та досліджено їхні мікроструктури і склади методом ЕДРС. Порівняння даних, одержаних обома методами, свідчать про їхнє повне узгодження. Фотографії мікрощліфів окремих сплавів та їхній фазовий склад показано на рис. 2, 3.

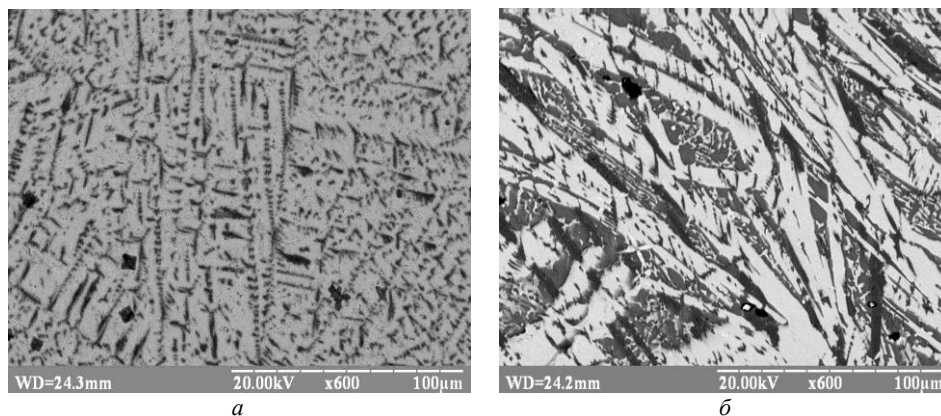


Рис. 2. Фотографії мікрошліфів і фазовий склад сплавів:

$a - Y_{35}V_5Ge_{60}$ (світла фаза – Y_3Ge_5 ; темна фаза – $YV_{0,16}Ge_{1,54}$);

$b - Y_{25}V_{15}Ge_{60}$ (сіра фаза – Ge; світла фаза – $YV_{0,16}Ge_{1,54}$; темна фаза – $V_{11}Ge_8$)

Fig. 2. Electron microphotographs of the alloys:

$a - Y_{35}V_5Ge_{60}$ (light phase – Y_3Ge_5 ; dark phase – $YV_{0,16}Ge_{1,54}$); $b - Y_{25}V_{15}Ge_{60}$ (grey phase – Ge; light phase – $YV_{0,16}Ge_{1,54}$; dark phase – $V_{11}Ge_8$)

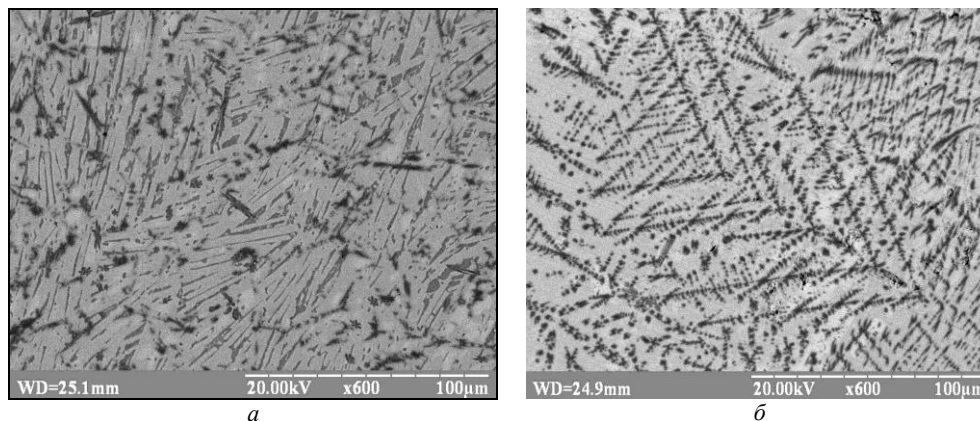


Рис. 3. Фотографії мікрошліфів і фазовий склад сплавів:

$a - Y_{25}V_{10}Ge_{65}$ (сіра фаза – Ge; світло-сіра фаза – $YV_{0,16}Ge_{1,54}$; темна фаза – $V_{11}Ge_8$);

$b - Y_{35}V_{15}Ge_{50}$ (темна фаза – V_5Ge_3 ; світло-сіра фаза – Y_3Ge_4 ; сіра фаза – YGe)

Fig. 3. Electron microphotographs of the alloys:

$a - Y_{25}V_{10}Ge_{65}$ (grey phase – Ge; grey light phase – $YV_{0,16}Ge_{1,54}$; dark phase – $V_{11}Ge_8$);

$b - Y_{35}V_{15}Ge_{50}$ (dark phase – V_5Ge_3 ; grey light phase – Y_3Ge_4 ; grey phase – YGe)

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Fe–Ge при 870 К побудовано на основі даних РФА 40 потрійних і 18 подвійних сплавів (рис. 4). У подвійній системі Y–Fe за температури відпалювання підтверджено існування чотирьох бінарних сполук: Y_2Fe_{17} (СТ Th_2Zn_{17}), Y_6Fe_{23} (СТ Th_6Mn_{23}), YFe_3 (СТ $PuNi_3$), YFe_2 (СТ $MgCu_2$), а в системі Fe–Ge – семи: $Fe_{13}Ge_3$ (СТ $Fe_{13}Ge_3$), Fe_3Ge (СТ Mg_3Gd), $Fe_{1,7}Ge$ (СТ Ni_2In), $Fe_{6,5}Ge_4$ (СТ $Fe_{6,5}Ge_4$), Fe_6Ge_5 (СТ Fe_6Ge_5), $FeGe$ (СТ $CoSn$), $FeGe_2$ (СТ $CuAl_2$).

У системі Y–Fe–Ge за температури відпалювання підтверджено існування п’яти тернарних сполук, уточнені періоди ґратки яких наведено в табл. 2. Для германіду зі структурою типу CeNiSi₂ проведено уточнення кристалічної структури за масивом порошкових дифракційних даних зразка складу Y₃₀Fe₁₀Ge₆₀ (рис. 5). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати розрахунку структури наведено в табл. 3, координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри коливання атомів – в табл. 4. На основі бінарної сполуки Y₅Ge₃ (СТ Mn₅Si₃) утворюється твердий розчин заміщення Y₅Fe_xGe_{3-x} до 5 ат. % Fe (*a* = 0,8472(2); *c* = 0,6347(2) нм – для Y₅Ge₃; *a* = 0,8462(1); *c* = 0,6378(2) нм – для Y_{62,5}Fe₅Ge_{32,5}).

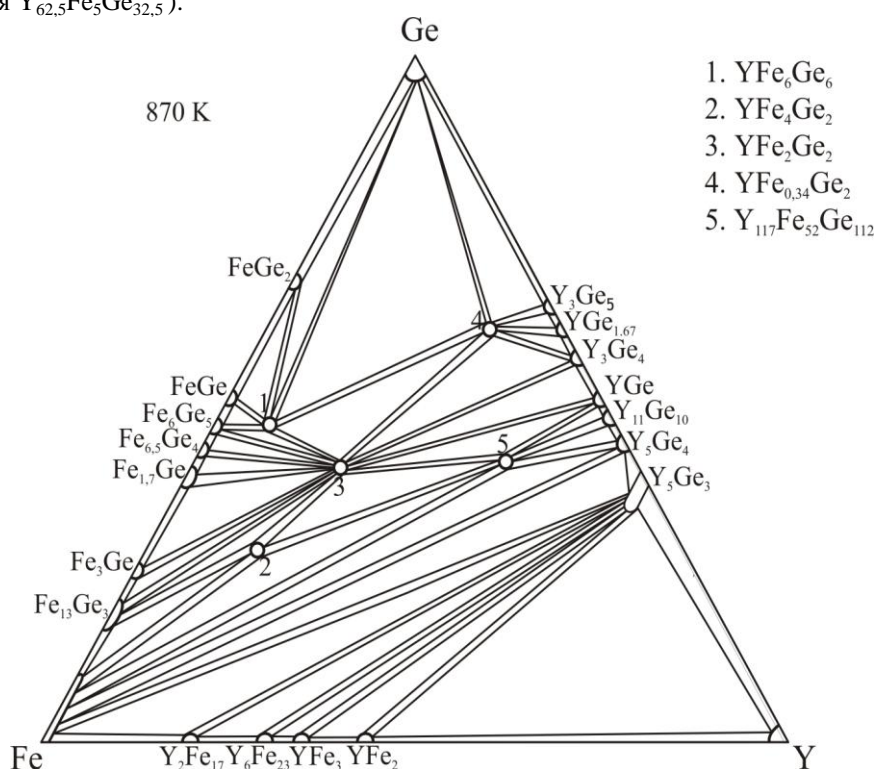


Рис. 4. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Fe–Ge при 870 K
 Fig. 4. Isothermal section at 870 K of the Y–Fe–Ge system

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики сполук системи Y–Fe–Ge

Table 2

Crystallographic data of the ternary compounds in the Y–Fe–Ge system

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
YFe ₆ Ge ₆	TbFe ₆ Sn ₆	<i>Cmcm</i>	0,8123(2)	1,7701(6)	0,5073(4)
YFe ₂ Ge ₂	CeGa ₂ Al ₂	<i>I4/mmm</i>	0,39672(6)	–	1,0456(2)
YFe ₄ Ge ₂	ZrFe ₄ Si ₂	<i>P4₂/mmm</i>	0,7311(2)	–	0,3857(2)
YFe _{0,34} Ge ₂	CeNiSi ₂	<i>Cmcm</i>	0,41172(2)	1,58838(6)	0,39989(2)
Y ₁₁₇ Fe ₅₂ Ge ₁₁₂	Tb ₁₁₇ Fe ₅₂ Ge ₁₁₂	<i>Fm-3m</i>	2,8587(9)	–	–

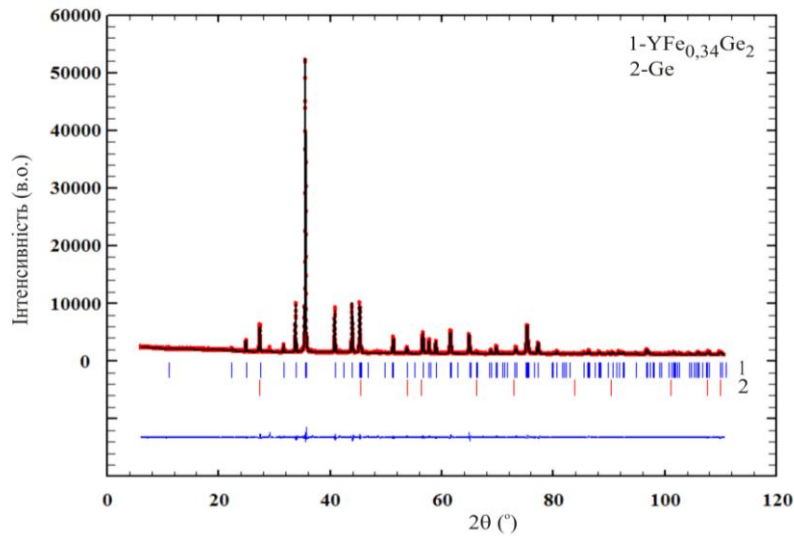


Рис. 5. Спостережувана (кружки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми сплаву $Y_{30}Fe_{10}Ge_{60}$ (проміння $Cu K\alpha_1$)

Fig. 5. The observed (circles), calculated (solid line through the circles), and difference (bottom solid line) X-ray patterns for the $Y_{30}Fe_{10}Ge_{60}$ alloy

Для визначення елементного складу сплавів та уточнення меж фазових полів досліджено мікроструктури деяких зразків, фотографії мікрошліфів яких зображено на рис. 6, 7.

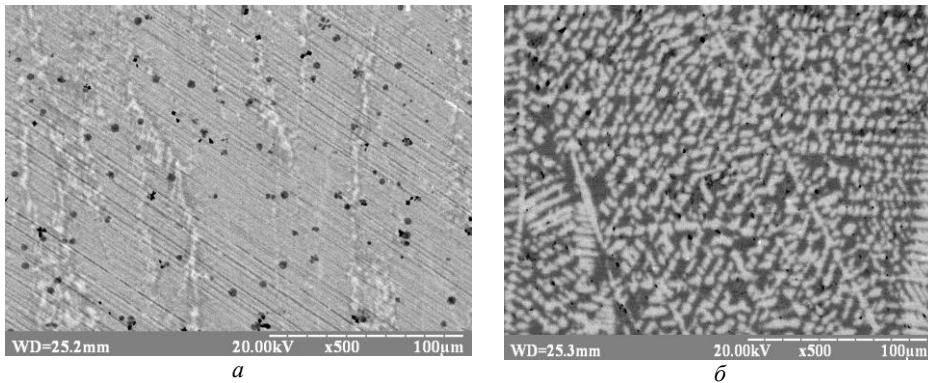


Рис. 6. Фотографії мікрошліфів і фазовий склад сплавів:

$a - Y_{38}Fe_{25}Ge_{37}$ (сіра фаза (основна) – YFe_2Ge_2 ; світла фаза – $Y_{117}Fe_{52}Ge_{112}$; темна фаза – YFe_4Ge_2); $b - Y_{55}Fe_{28}Ge_{17}$ (світла фаза – Y_5Ge_3 ; темна фаза – YFe_2)

Fig. 6. Electron microphotographs of the alloys:

$a - Y_{38}Fe_{25}Ge_{37}$ (grey phase – YFe_2Ge_2 ; light phase – $Y_{117}Fe_{52}Ge_{112}$; dark phase – YFe_4Ge_2); $b - Y_{55}Fe_{28}Ge_{17}$ (light phase – Y_5Ge_3 ; dark phase – YFe_2)

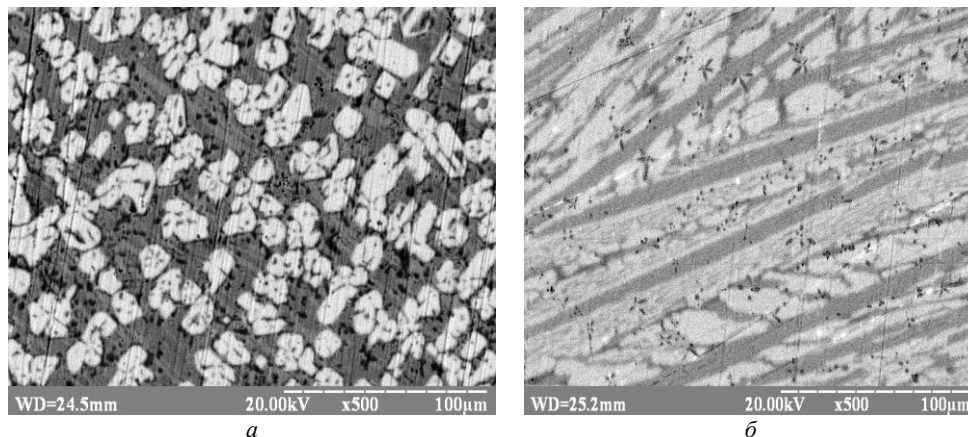


Рис. 7. Фотографії мікрошліфів і фазовий склад сплавів:

a – $Y_{30}Fe_{42}Ge_{28}$ (сіра фаза – YFe_4Ge_2 ; чорна фаза – Fe; світла фаза – Y_5Ge_4);

б – $Y_{26}Fe_{22}Ge_{52}$ (світла фаза – $YFe_{0,34}Ge_2$; темна фаза – YFe_2Ge_2)

Fig. 7. Electron microphotographs of the alloys:

a – $Y_{30}Fe_{42}Ge_{28}$ (grey phase – YFe_4Ge_2 ; dark phase – Fe; light phase – Y_5Ge_4);

б – $Y_{26}Fe_{22}Ge_{52}$ (light phase – $YFe_{0,34}Ge_2$; dark phase – YFe_2Ge_2)

Таблиця 3

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки $YFe_{0,34}Ge_2$ (СТ CeNiSi₂; ПГ *Cmcm*; Z = 4)

Table 3

Experimental details and crystallographic data for $YFe_{0,34}Ge_2$ (ST CeNiSi₂; SG *Cmcm*; Z = 4)

Склад зразка	$Y_{30}Fe_{10}Ge_{60}$
Уточнений склад зразка	$YFe_{0,34(1)}Ge_2$
Символ Пірсона	<i>oS16</i>
Параметри комірки:	
<i>a</i> , нм	0,41172(2)
<i>b</i> , нм	1,58838(6)
<i>c</i> , нм	0,39989(2)
Об'єм комірки V , нм ³	$261,51(2) \cdot 10^{-3}$
Густина D_x , г·см ⁻³	6,427
Дифрактометр	STOE STADI P
Випромінювання λ (Å)	Cu $K\alpha_1$, 1,540598
Інтервал 2θ , °	$6,000 \leq 2\theta \leq 110,625$
Крок сканування, °	0,015
Час сканування в точці, с	350,0
Параметри профілю:	
<i>U</i>	0,127(6)
<i>V</i>	-0,023(6)
<i>W</i>	0,015(1)
Параметр змішування	η 0,440(6)
Параметри асиметрії піків	
P_1	-0,0004(47)
P_2	-0,008(1)
Фактори достовірності	
R_1	0,0193
R_F	0,0180
Вміст фаз $YFe_{0,34}Ge_2$ / Ge (мас. %)	97,8(5) / 2,2(1)

Таблиця 4

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $\text{YFe}_{0,34}\text{Ge}_2$

Table 4

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for $\text{YFe}_{0,34}\text{Ge}_2$

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2 \text{ \AA}^2$
Y	4c	0	0,3967(1)	1/4	1	0,31(4)
Fe	4c	0	0,1956(4)	1/4	0,343(14)	1,018(0)
Ge1	4c	0	0,5193(10)	1/4	1	1,25(7)
Ge2	4c	0	0,7522(1)	1/4	1	2,11(8)

Аналіз досліджених систем $\text{Y}-M-\text{Ge}$ ($M = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$), для яких побудовано ізотермічні перерізи у повному концентраційному інтервалі, а також відомостей про окремі тернарні германіди хрому, кобальту і купруму свідчить про ускладнення взаємодії між компонентами відповідно до зростання протонного числа перехідного металу. Під час заміни V на $\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ і Ni число тернарних германідів ітрію значно зростає $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 9 \rightarrow 10$, а під час переходу до купруму – спадає до 5. Подібна тенденція простежується для більшості потрійних систем $\text{R}-M-\text{Ge}$ [3]. Для досліджених систем $\text{Y}-\{\text{V}, \text{Fe}\}-\text{Ge}$ та систем $\text{R}-\{\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}\}-\text{Ge}$ характерним є утворення сполук $\text{RM}_{1-x}\text{Ge}_2$ [11, 12], склад яких передбачає або наявність дефектів за компонентом M , або статистичний розподіл частини атомів M і Ge через зміщення складів фаз від ідеального RMGe_2 в сторону зменшення вмісту компонента M . Атоми перехідного металу у структурі типу CeNiSi_2 розташовані у центрах тетрагональних антипризм (ТА) $[\text{MR}_4\text{Ge}_4]$, заповненість яких пов'язана як із розмірним чинником, так і з електронною концентрацією [13]. Розрахунок валентних електронів на один атом у формульній одиниці для германідів $\text{YMn}_{0,30}\text{Ge}_2$ [14] і $\text{YFe}_{0,34}\text{Ge}_2$ підтверджують закономірність зростання ступеня заповнення ТА зі зменшенням числа валентних електронів, яку виявлено стосовно сполук $\text{RM}_{1-x}\text{Ge}_2$ для перехідних металів тріади феруму [11]. Тут ураховують неспарені d -електрони, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку. Під час переходу $\text{V} \rightarrow \text{Mn}$ кількість валентних електронів зростає від 5 до 7, а під час переходу $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}$ – спадає від 6 до 4. У випадку сполуки з ванадієм ураховують також розмірний чинник, оскільки $r_{\text{V}} = 0,1346$ нм, що значно відрізняється від розмірів атомів інших перехідних металів ($r_{\text{Mn}} = 0,1304$, $r_{\text{Fe}} = 0,1274$, $r_{\text{Co}} = 0,1252$, $r_{\text{Ni}} = 0,1246$ нм) [15]. Розрахунок структури $\text{YV}_{0,16}\text{Ge}_{1,54}$ свідчить про дефектність як по перехідному металу, так і по германію. Подібні дефекти структури характерні для тернарних станідів РЗМ та перехідних металів загального складу $\text{RM}_{1-x}\text{Sn}_{2-y}$, які також належать до СТ CeNiSi_2 [16].

1. Bie H., Mar A. Structure and magnetic properties of hexagonal perovskite-type rare-earth vanadium germanides REVGe_3 ($\text{RE}=\text{La}-\text{Nd}$) // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 6225–6230. DOI: <https://dx.doi.org/10.1039/B908781H>
2. Konyk M., Romaka L., Horyn A., German N., Serkiz R. Ternary $\text{Y}-\text{Mn}-\text{Ge}$ at 870 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2015. Vol. 56. P. 25–31 (in Ukrainian).
3. 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. // The Netherlands, Amsterdam. 1999. Elsevier 27, P. 1–223.

4. *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>
5. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction // *IUCr Newsletter.* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
6. *Riedveld 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/S002188986900656X>
7. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys // *Materials Park (OH): American Society for Metals,* 2000. 828 p.
8. *Massalski T. B.* Binary Alloys Diagrams: 2nd Edition – Ohio: ASM International, Metals Park, 1992. Vol. 1–2. 223 p.
9. *Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C.* et al. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition – Materials Park (OH): ASM International, 2002.
10. *Konyk M., Romaka L., Polyanko V., Horyn A., Romaka V. V.* Crystal structure and electrical properties of the $YM_{1-x}Ge_2$ ($M = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$) compounds // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Vol. 58. Pt. 1. P. 131–138 (in Ukrainian).
11. *Pecharsky V. K., Mruz O. Ya., Konyk M. B., et al.* Crystal chemistry of ternary germanides $RM_{1-x}Ge_2$ ($1 > x > 0$) // *J. Structural Chemistry.* 1989. Vol. 30. No. 5. P. 96–101 (in Russian).
12. *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. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90381-S](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90381-S)
13. *Bodak O.I., Gladyshevskii E.I.* Crystal structure of $CeNiSi_2$ compound and related compounds // *Crystallography.* 1969. Vol. 14. No. 6. P. 990–994 (in Russian).
14. *Konyk M., Romaka L., Kulmatycka N.* Кристалічна та електронна структура і магнітні властивості сполуки $YMn_{0.30}Ge_2$ // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. 2013. Vol. 54. P. 98–104 (in Ukrainian).
15. *Emsley J.* The Elements. Oxford: Oxford University Press, 1997.
16. *Skolozdra R. V.,* in: Gschneidner K. A., Jr., Eyring L. (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, Vol. 24, North-Holland, Amsterdam, 1997, Chapt. 164.

INTERACTION OF THE COMPONENT IN Y–{V, Fe}–Ge SYSTEMS AT 870 K

M. Konyk^{1*}, L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹, V. V. Romaka², R. Serkiz¹

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mariya.konyk@lnu.edu.ua;

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

This paper is part of a systematic study of the interaction of rare earth metals with transition metals and germanium.

The interaction of components in Y–V–Ge and Y–Fe–Ge ternary systems was studied using X-ray diffraction and microstructure analyses. Isothermal sections of the systems have been constructed at 870 K. A new ternary compound $YV_{0.16}Ge_{1.54}$ was found in Y–V–Ge system at the temperature of study. The crystal structure refinement of $YV_{0.16}Ge_{1.54}$ was performed using X-ray powder diffraction method. It was indicated that the new compound belongs to CeNiSi₂ structure type (ST) (space group *Cmcm*, Pearson symbol *S16*, $a = 0.40815(1)$, $b = 1.58775(5)$, $c = 0.39429(1)$ nm, $R_B = 0.0286$, $R_p = 0.0564$, $R_{wp} = 0.0759$). The existence of substitutional solid solution based on Y₅Ge₃ binary compound (ST Mn₅Si₃) up to 10 at. % V was observed. V₃Ge (ST Cr₃Si) binary germanide dissolves up to 3 at. % Y as evidenced by changes in the lattice parameter $a = 0.4784$ for V₃Ge, $a = 0.4789(2)$ nm for Y₃V₇₂Ge₂₅ sample.

Existence of the following five ternary germanides: YFe₆Ge₆ (ST TbFe₆Sn₆), YFe₂Ge₂ (ST CeGa₂Al₂), YFe₄Ge₂ (ST ZrFe₄Si₂), Y₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂ (ST Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂) and YFe_{1-x}Ge₂ (ST CeNiSi₂), was confirmed in Y–Fe–Ge ternary system at the temperature of study. The refinement of crystal structure of YFe_{0.34}Ge₂ phase was performed by powder method (CeNiSi₂-type, $a = 0.41172(2)$, $b = 1.58838(6)$, $c = 0.39989(2)$ nm, $R_I = 0.0193$). On the basis of Y₅Ge₃ binary compound (Mn₅Si₃-type) the existence of substitutional solid solution Y₅Fe_xGe_{3-x} up to 5 at. % Fe ($a = 0.8472(2)$; $c = 0.6347(2)$ nm for Y₅Ge₃, $a = 0.8462(1)$; $c = 0.6378(2)$ nm for Y_{62.5}Fe₅Ge_{32.5}) was discovered.

The substitution of *M*-component produces the change of character of phase diagrams, number of compounds, their composition and crystal structure. The number of ternary germanides in Y–*M*–Ge systems increases from 1 to 10 at V → Cr → Mn → Fe → Co → Ni transition and decreases to 5 at the transition to Cu. In all studied Y*M*_{1-x}Ge₂ compound with CeNiSi₂-type is observed. Most of R–*M*–Ge ternary systems are characterized by similar component interaction. The formation of R*M*_{1-x}Ge₂ compounds is the feature of Y–{V, Fe}–Ge and R–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–Ge systems. These germanides are characterized by the presence of defects in the position of *M* component or statistical mixture (*M*, Ge), which causes deviation of their compositions from ideal R*M*Ge₂ towards lower content of *M* component.

Keywords: X-ray diffraction, EDX, phase equilibria, ternary compound, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018