

М. Коник¹, Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹, В.В. Ромака², Р. Серкіз³, А. Горинь¹

Потрійна система Er-Cr-Ge

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, Україна, maria.konyk@lnu.edu.ua,

²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, vromaka@gmail.com

³Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень, Львівський національний університет імені І. Франка, Львів, Україна, e-mail: rserkiz@gmail.com

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Er-Cr-Ge побудований за температури 1070 К в повному концентраційному інтервалі методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і мікроструктурного аналізів. Взаємодія компонентів у системі Er-Cr-Ge за температури дослідження характеризується утворенням двох тернарних сполук ErCr_6Ge_6 (структурний тип MgFe_6Ge_6 , просторова група $R\bar{6}/mmm$, символ Пірсона $hP13$; $a = 5,15149(3)$, $c = 8,26250(7)$ Å; $R_{\text{Bragg}} = 0,0493$, $R_{\text{F}} = 0,0574$) і $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$ (структурний тип CeNiSi_2 , просторова група Smm , символ Пірсона $oS16$, $a = 4,10271(5)$, $b = 15,6652(1)$, $c = 3,99017(4)$ Å; $R_{\text{Bragg}} = 0,0473$, $R_{\text{F}} = 0,0433$). Для сполуки $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$ визначена область гомогенності ($\text{ErCr}_{0,28-0,38}\text{Ge}_2$; $a = 4,10271(5)-4,1418(9)$, $b = 15,6652(1)-15,7581(4)$, $c = 3,99017(4)-3,9291(1)$ Å).

Ключові слова: інтерметаліди, потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура.

Стаття постуила до редакції 15.08.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

Вступ

Фундаментальні дослідження взаємодії компонентів у металевих системах на основі рідкісноземельних металів (R) за участю перехідних металів (M) і *p*-елементів, зокрема германію, дозволяють отримати важливу інформацію стосовно утворення, температурної і концентраційної стабільності сполук для пошуку нових матеріалів із цінними властивостями.

Проведений огляд літературних відомостей показав, що системи R-M-Ge за участі хрому у порівнянні з іншими *3d*-елементами IV періоду (манганом, ферумом, кобальтом, нікелем, купрумом) вивчені недостатньо. Ізотермічний переріз діаграми стану, побудований для системи Y-Cr-Ge при 870 К, засвідчив, що за температури дослідження тернарних сполук не виявлено [1]. У наступних працях наведено результати дослідження кристалічної структури і магнітних властивостей двох серій ізоструктурних германідів: RCr_6Ge_6 (R = Y, Tb-Er) [2, 3] та RCr_xGe_2 (R = Sm, Y, Gd-Er) [4, 5]. Зразки відповідних складів для обох серій сполук відпалювались при

температурі 1070 К. При дослідженні системи Y-Cr-Ge за температури 1070 К підтверджено утворення двох тернарних сполук: YCr_6Ge_6 (структурний тип MgFe_6Ge_6) і $\text{YCr}_{0,23}\text{Ge}_2$ (структурний тип CeNiSi_2), для яких рентгенівським дифракційним методом порошку проведено уточнення кристалічної структури [6].

В цій праці ми подаємо результати дослідження потрійної системи Er-Cr-Ge (1070 К), а також аналіз впливу *d*-елемента на взаємодію компонентів у системах R-M-Ge.

I. Методики дослідження

Сплави для дослідження виготовлені методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону з титановим гетером на мідному водоохолоджуваному поді. Для кращої гомогенізації зразки переплавлялись двічі. Втрати вихідної шихти після плавки не перевищували 1%. Термічна обробка

сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні при 1070 К у вакуумованих кварцових ампулах впродовж місяця. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули. Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за дифрактограмами, знятими на порошковому дифрактометрі ДРОН-4,0 (Fe $K\alpha$ -випромінювання) методом порівняння з теоретичними дифрактограмами відомих тернарних, бінарних сполук і чистих компонентів. Хімічний і фазовий склад виготовлених зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02 (використані K - і L -спектральні лінії). Для розрахунку кристалічної структури використані експериментальні масиви даних, отримані у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Розрахунок кристалографічних параметрів і теоретичних дифрактограм проводився з використанням комплексу програм WinCSD [7]. Для розрахунку методом Рітвельда використовували комплекс програм Fullprof Suite [8].

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) проведено на термоаналізаторі LINSEIS STA RT 1600 в атмосфері аргону при швидкості нагрівання 10 К/хв. Втрати ваги в процесі нагрівання практично

відсутні (менше 0,3 %).

II. Результати

2.1. Діаграма фазових рівноваг системи Er-Cr-Ge.

Подвійні системи Er-Ge, Er-Cr і Cr-Ge, які обмежують досліджувану потрійну систему Er-Cr-Ge, вивчені в повній мірі, відомості про відповідні діаграми стану приведені в літературі [9, 10]. В подвійних системах Cr-Ge і Er-Ge за температури дослідження підтверджено існування 4 і 9 бінарних сполук відповідно: $Cr_{11}Ge_{19}$, CrGe, $Cr_{11}Ge_8$, Cr_3Ge , $ErGe_{2,83}$, Er_2Ge_5 , $ErGe_{1,83}$, $ErGe_{1,5}$, Er_3Ge_4 , ErGe, $Er_{11}Ge_{10}$, Er_5Ge_4 , Er_5Ge_3 , кристалографічні характеристики яких приведені в таблиці 1. Бінарний германід Cr_5Ge_3 (структурний тип W_5Si_3) за температури дослідження ідентифікувати не вдалося. Згідно рентгенофазового аналізу зразок відповідного складу містив дві бінарні фази у рівновазі: Cr_3Ge і $Cr_{11}Ge_8$. Відповідно до літературних відомостей фаза Cr_5Ge_3 стабільна лише при підвищених температурах; утворюється за перитектичною реакцією при 1262°C і розкладається евтектоїдно при 996°C. Нижче цієї температури Cr_3Ge знаходиться в рівновазі з $Cr_{11}Ge_8$ [21].

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних фаз систем Er-Ge і Cr-Ge при 1070 К

Фаза	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, Å			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
ErGe _{2,83}	<i>Cmcm</i>	DyGe ₃	3,997	2,0605	3,887	[11]
Er ₂ Ge ₅	<i>Pmnn</i>	Er ₂ Ge ₅	3,872	3,993	18,125	[11]
			3,879(4)	4,005(4)	18,128(5)	Дані праці
ErGe _{1,83}	<i>Cmcm</i>	DyGe _{1,85}	4,068	2,957	3,900	[12]
ErGe _{1,5}	<i>P6/mmm</i>	AlB ₂	3,89		4,09	[14]
			3,886(2)		4,088(3)	Дані праці
Er ₃ Ge ₄	<i>Cmcm</i>	Er ₃ Ge ₄	4,005	10,542	14,137	[13]
			4,005(3)	10,541(5)	14,134(4)	Дані праці
ErGe	<i>Cmcm</i>	CrB	4,2199	10,581	3,906	[17]
			4,220(2)	10,581(4)	3,896(3)	Дані праці
Er ₁₁ Ge ₁₀	<i>I4/mmm</i>	Ho ₁₁ Ge ₁₀	10,76		16,09	[16]
			10,763(3)		16,089(5)	Дані праці
Er ₅ Ge ₄	<i>Pnma</i>	Sm ₅ Ge ₄	7,54	14,49	7,57	[15]
			7,549(3)	14,496(6)	7,576(4)	Дані праці
Er ₅ Ge ₃	<i>P6₃/mcm</i>	Mn ₅ Si ₃	8,35		6,27	[15]
			8,317(3)		6,297(3)	Дані праці
Cr ₁₁ Ge ₁₉	<i>P-4n2</i>	Mn ₁₁ Si ₁₉	5,79		51,87	[18]
CrGe	<i>P2₁3</i>	FeSi	4,797			[20]
			4,796(3)			Дані праці
Cr ₁₁ Ge ₈	<i>Pnam</i>	Cr ₁₁ Ge ₈	1,315	4,94	15,75	[19]
			1,3079(5)	4,954(4)	15,721(5)	Дані праці
Cr ₃ Ge	<i>Pm-3n</i>	Cr ₃ Si	4,631			[18]
			4,6303(1)			Дані праці

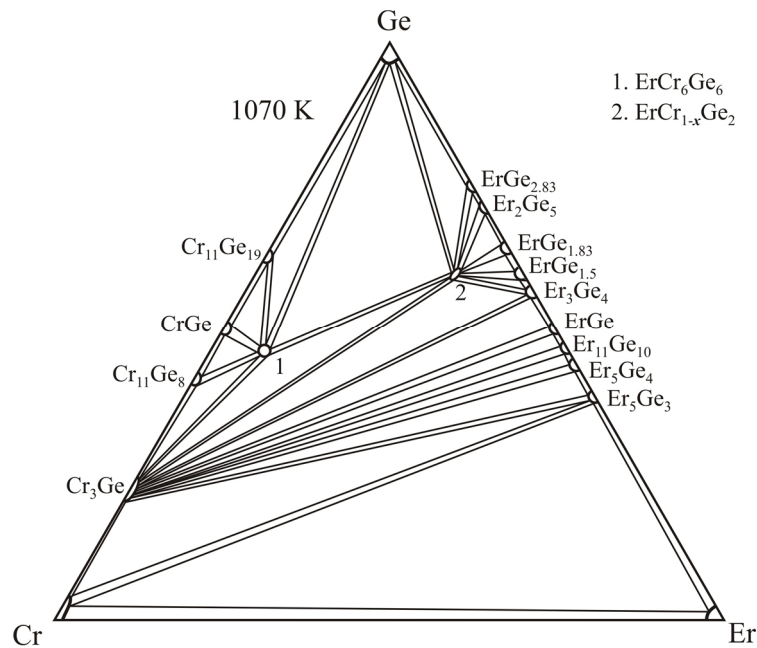


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Cr–Ge при 1070 К.

Таблиця 2

Фазовий склад окремих сплавів системи Er–Cr–Ge за результатами ЕДРС аналізу

Фаза/Вміст компонента	Er, ат.%	Cr, ат.%	Ge, ат.%
Er ₁₀ Cr ₆₀ Ge ₃₀			
Cr ₃ Ge		75,34	24,66
Er ₃ Ge ₄	43,18		56,82
Er ₂₀ Cr ₂₀ Ge ₆₀			
ErCr ₆ Ge ₆	8,74	45,52	45,74
ErCr _{1-x} Ge ₂	31,75	6,45	51,80
(Ge)			99,96
Er ₂₈ Cr ₉ Ge ₆₃			
ErCr _{1-x} Ge ₂	30,28	9,12	60,60
ErGe _{2,83}	28,30		71,70
(Ge)			99,96
Er ₅₀ Cr ₂₅ Ge ₂₅			
Er ₅ Ge ₃	62,50		37,50
(Cr)		99,98	
(Er)			99,98
Er ₅₀ Cr ₁₃ Ge ₃₇			
Er ₅ Ge ₄	55,67		44,33
Er ₅ Ge ₃	62,50		37,50
Cr ₃ Ge		72,57	27,43
Er ₁₄ Cr ₄₄ Ge ₄₂			
ErCr ₆ Ge ₆	8,91	45,23	45,86
ErCr _{1-x} Ge ₂	29,98	11,84	58,18
Cr ₃ Ge		72,57	27,43

Фазові рівноваги в потрійній системі Er–Cr–Ge встановлені при 1070 К за результатами рентгенофазового і локального енергодисперсійного рентгеновського спектрального (ЕДРС) аналізу синтезованих 14 подвійних і 33 потрійних сплавів. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Cr–Ge за відповідної температури показаний на рис. 1. Результати ЕДРС аналізу окремих потрійних

сплавів приведені в таблиці 2. Фотографії мікроструктур окремих сплавів показані на рис. 2.

Згідно літературних даних в системі Er–Cr бінарні сполуки не утворюються [10]. В потрійній області Er–Er₅Ge₃–Cr системи Er–Cr–Ge відповідні потрійні сплави містять в рівновазі Er₅Ge₃, Er і Cr. Отриманий результат підтверджений даними рентгеноспектрального аналізу (рис. 2, г).

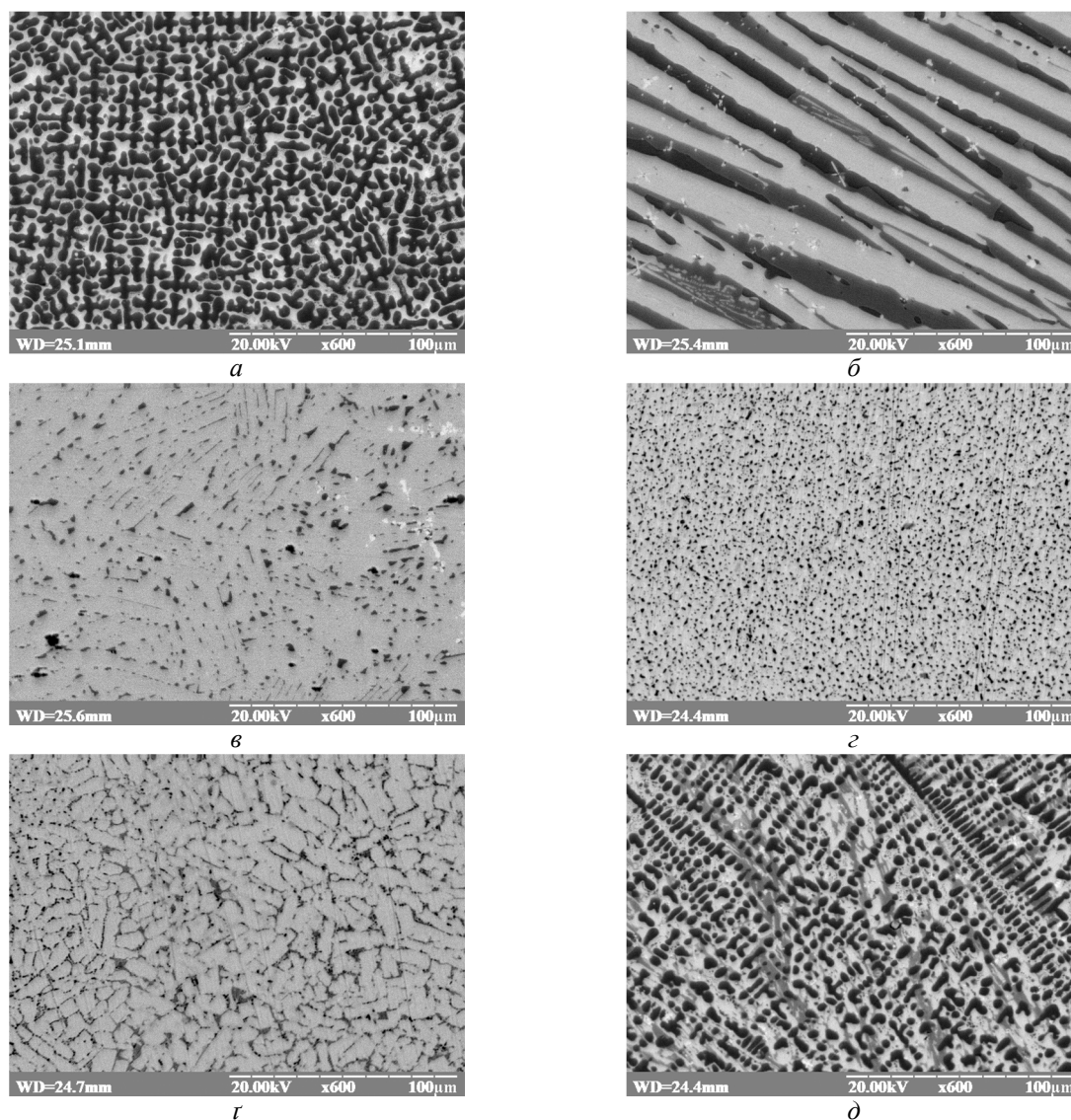


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів системи Er-Cr-Ge: а) $\text{Er}_{10}\text{Cr}_{60}\text{Ge}_{30} - \text{Cr}_3\text{Ge}$ (темна фаза); Er_3Ge_4 (світла фаза); б) $\text{Er}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ge}_{60} - \text{ErCr}_6\text{Ge}_6$ (сіра фаза); $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$ (світло-сіра фаза); (Ge) (темна фаза); в) $\text{Er}_{28}\text{Cr}_9\text{Ge}_{63} - \text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$ (сіра фаза); $\text{ErGe}_{2,83}$ (світла фаза); (Ge) (темна фаза); г) $\text{Er}_{50}\text{Cr}_{25}\text{Ge}_{25} - \text{Er}_5\text{Ge}_3$ (сіра фаза); (Cr) (світла фаза); (Er) (темна фаза); р) $\text{Er}_{50}\text{Cr}_{13}\text{Ge}_{37} - \text{Er}_5\text{Ge}_4$ (сіра фаза); Er_5Ge_3 (світла фаза); Cr_3Ge (темна фаза); д) $\text{Er}_{14}\text{Cr}_{44}\text{Ge}_{42} - \text{ErCr}_6\text{Ge}_6$ (сіра фаза); $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$ (світла фаза); Cr_3Ge (темна фаза).

Розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Cr-Ge і Er-Ge не перевищує 1-2 ат.% за умов дослідження.

2.2. Кристалічна структура

За результатами рентгенівського фазового аналізу у системі Er-Cr-Ge при 1070 К утворюються дві тернарні сполуки. Розрахунок кристалічної структури тернарних сполук проведено за масивом порошкових дифракційних даних зразків складів $\text{Er}_{10}\text{Cr}_{45}\text{Ge}_{45}$ і $\text{Er}_{30,3}\text{Cr}_{9,1}\text{Ge}_{60,6}$ (рис. 3, 4). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати розрахунку структур наведено в табл. 3, координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри коливання атомів – в табл. 4.

Згідно результатів рентгенофазового аналізу сполука $\text{ErCr}_{1-x}\text{Ge}_2$ характеризується невеликою областю гомогенності, яка включає і склад $\text{ErCr}_{0,3}\text{Ge}_2$,

приведений у працях [4, 5]. Періоди ґратки змінюються в межах $a = 4,10271(5) - 4,1418(9)$, $b = 15,6652(1) - 15,7581(4)$, $c = 3,99017(4) - 3,9291(1)$ Å, а склад сполуки відповідає формулі $\text{ErCr}_{0,28-0,38}\text{Ge}_2$. Отримані результати узгоджуються з даними ЕДРС аналізу (табл. 2).

Як повідомлялося вище, при дослідженні системи Y-Cr-Ge за температури 870 К існування сполуки YCr_6Ge_6 авторами не встановлено [1]. Подальше дослідження системи Y-Cr-Ge при 1070 К [6] засвідчило утворення сполуки YCr_6Ge_6 , а ДТА вказав на її існування в доволі широкому температурному інтервалі до 1120 К. В працях [2, 3] досліджено ряд германідів RCr_6Ge_6 , отриманих за температури відпалювання 1070 К. Для вивчення температурного інтервалу стабільності сполуки ErCr_6Ge_6 проведено диференціальний термічний аналіз (синхронний термоаналізатор LINSEIS STA

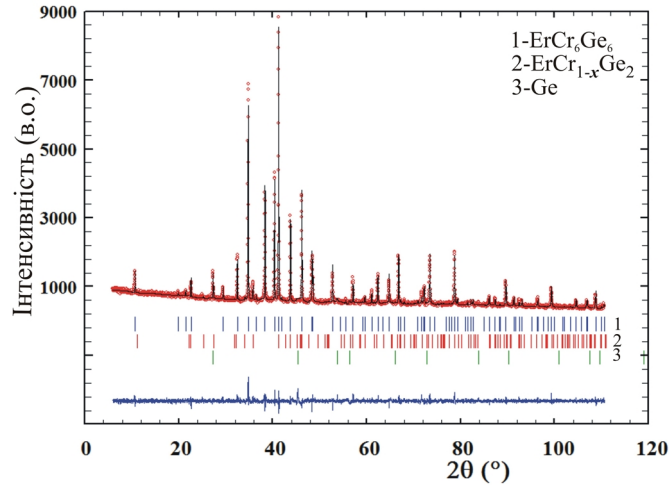


Рис. 3. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сплаву $\text{Er}_{10}\text{Cr}_{45}\text{Ge}_{45}$.

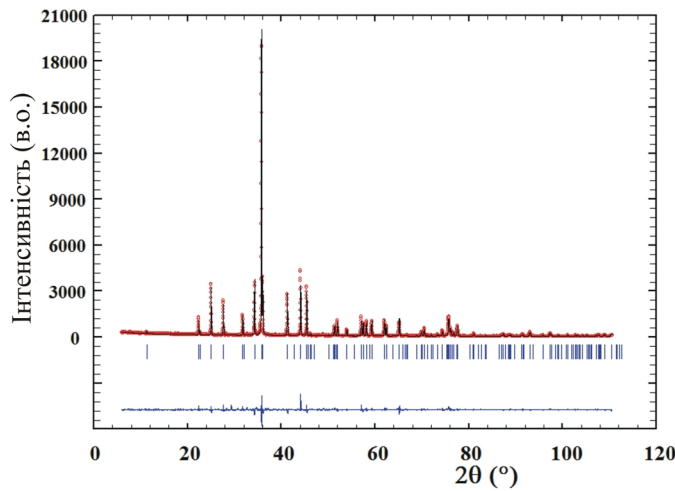


Рис. 4. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сполуки $\text{ErCr}_{0,28}\text{Ge}_2$.

Таблиця 3

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполук ErCr_6Ge_6 і $\text{ErCr}_{0,28}\text{Ge}_2$

Склад зразка	$\text{Er}_{10}\text{Cr}_{45}\text{Ge}_{45}$	$\text{Er}_{30,3}\text{Cr}_{9,1}\text{Ge}_{60,6}$
Уточнений склад сполуки	ErCr_6Ge_6	$\text{ErCr}_{0,28(1)}\text{Ge}_2$
Склад за ЕДРС	$\text{Er}_{8,74}\text{Cr}_{45,52}\text{Ge}_{45,74}$	$\text{Er}_{30,28}\text{Cr}_{9,12}\text{Ge}_{60,60}$
Структурний тип	MgFe_6Ge_6	CeNiSi_2
Символ Пірсона	$hP13$	$oS16$
Просторова група, Z	$P6/mmm; 2$	$Cmcm, 4$
Параметр комірки: $a, b, c, \text{Å}$	5,15149(3); 8,26250(7)	4,10271(5); 15,6652(1); 3,99017(4)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	189,892	256,448
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	8,000	8,474
Дифрактометр порошковий	STOE STADI P	
Випромінювання, λ	$\text{Cu } K_{\alpha}, 1,54056$	
Метод сканування	$\theta/2\theta$	
Інтервал $2\theta, ^\circ$ / крок, $^\circ$ / час витримки в точці, с	6,000-110,625 / 0,015 / 220	6,000-110,625 / 0,015 / 250
Спосіб уточнення	Повно профільний	
Параметр змішування, η	-0,33(1)	0,428(8)
Параметри профілю: U, V, W	0,003(1), -0,006(2), 0,006(2)	0,081(4), -0,028(4), 0,0152(8)
Параметри асиметрії піків	0,0076(0), 0,0154(0)	0,043(3), 0,014(1)
Фактори достовірності: $R_{\text{Bragg}}; R_F$	0,0493; 0,0574	0,0473; 0,0433
Вміст фаз $\text{ErCr}_6\text{Ge}_6 / \text{ErCr}_{0,38}\text{Ge}_2 / \text{Ge}$ (мас. %)	93,48 / 2,55 / 3,97	

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполук $ErCr_6Ge_6$ і $ErCr_{0,28}Ge_2$

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$B_{iso}, \text{Å}^2$
$ErCr_6Ge_6$						
Er	1a	0	0	0	1	1,21(7)
Cr	6i	1/2	0	0,2510(2)	1	0,51(5)
Ge1	2e	0	0	0,3503(3)	1	1,12(7)
Ge2	2d	1/3	2/3	1/2	1	0,28(7)
Ge3	2c	1/3	2/3	0	1	0,11(7)
$ErCr_{0,28}Ge_2$						
Er	4c	0	0,3969(8)	1/4	1	0,24(4)
Cr	4c	0	0,2034(7)	1/4	0,28(1)	0,51(0)
Ge1	4c	0	0,0534(1)	1/4	1	0,56(2)
Ge2	4c	0	0,7518(1)	1/4	1	1,72(5)

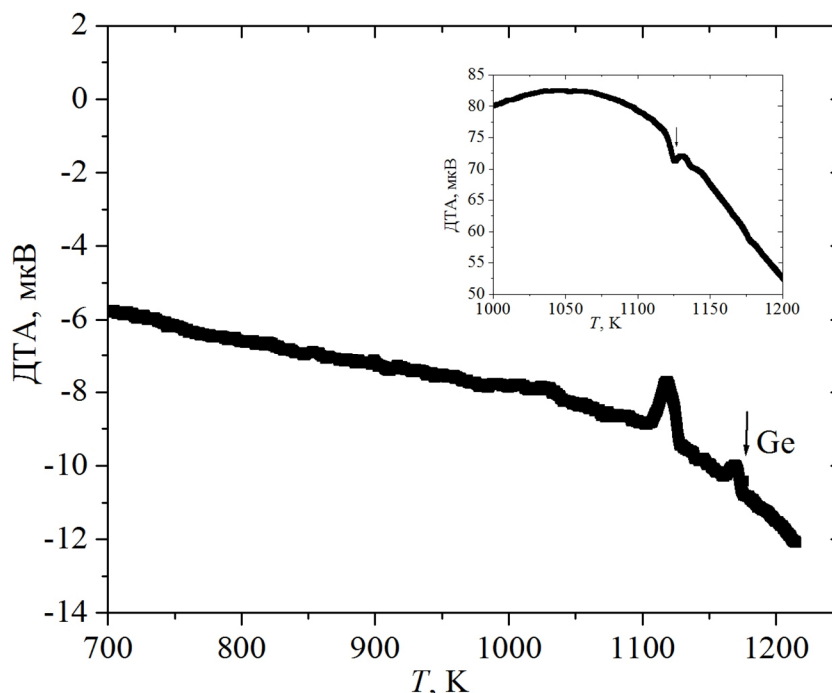


Рис. 5. Крива ДТА сполуки $ErCr_6Ge_6$ (плавлення (вставка) і кристалізації).

PT 1600), згідно результатів якого сполука $ErCr_6Ge_6$ існує до температури 1126 K, вище якої розпадається (рис. 5).

Висновки

Проведене експериментальне дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Er-Cr-Ge за температури 1070 K підтвердило утворення тернарних германідів $ErCr_6Ge_6$ і $ErCr_{1-x}Ge_2$, про які повідомлялось раніше. Сполука $ErCr_6Ge_6$ характеризується точковим складом, а для сполуки зі структурою $CeNiSi_2$ властива невелика область гомогенності. Автори праці [4] уточнили структуру германіду при складі $ErCr_{0,30}Ge_2$, який вкладається у область гомогенності, визначену нами. Досліджена система за характером фазових рівноваг, кількістю тернарних сполук та їхньою кристалічною структурою подібна до системи Y-Cr-Ge (1070 K) [6]. Аналогічну взаємодію компонентів можна

передбачити для систем із іншими рідкісноземельними металами, зокрема гадолінієм, тербієм, диспрозієм, для яких відомі сполуки RCr_6Ge_6 і $RCr_{1-x}Ge_2$. Не виключено утворення ізоструктурних сполук RCr_6Ge_6 і $RCr_{1-x}Ge_2$ також з Tm, Yb, Lu.

На відміну від германідів RCr_6Ge_6 і $RCr_{1-x}Ge_2$, які утворюються з рідкісноземельними елементами підгрупи Ітрію, для РЗМ церієвої підгрупи реалізується ізоструктурна серія сполук $RCrGe_3$ (R = La-Nd, Sm, структурний тип $BaNiO_3$, просторова група $P6_3/mmc$) [31]. Аналогічні сполуки із структурою перовскіту утворюються також за участі ванадію $RVGe_3$ (R = La-Nd, Sm) [32]. Цей тип кристалічної структури не притаманний для германідів інших перехідних металів. Сполуки $R_{117}Cr_{52}Ge_{112}$ з кубічною структурою типу $Tb_{117}Fe_{52}Ge_{112}$ утворюються з Nd і Sm [33, 34].

Тернарні сполуки $RM_{1-x}Ge_2$, які належать до структурного типу $CeNiSi_2$ найчастіше реалізуються у системах R-M-Ge, на що вказують ізоструктурні серії $RCr_{1-x}Ge_2$ (R = Y, Sm, Gd-Er), $RMn_{1-x}Ge_2$ (R = Y,

Nd, Sm, Gd-Tm, Lu), $RFe_{1-x}Ge_2$ ($R=Y, La-Sm, Gd-Lu$), $RCo_{1-x}Ge_2$ ($R = Y, La-Sm, Gd-Lu$), $RNi_{1-x}Ge_2$ ($R = Y, La-Lu$), $RCu_{1-x}Ge_2$ ($R = La-Sm, Gd-Tm, Lu$) [25-28].

Порівняння дослідженої системи $Er-Cr-Ge$ із системами $Er-M-Ge$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) [22-24]. вказує, що характер фазових рівноваг, кількість тернарних сполук і тип їхньої кристалічної структури перебуває в залежності від М-компоненту. При переході від хрому до металів тріади феруму ускладнюється взаємодія компонентів, зростає число тернарних сполук. У системі $Er-Mn-Ge$ (870 К) утворюються 4 тернарні сполуки, у системах $Er-\{Fe, Co, Ni\}-Ge$ (1070 К) за температури відпалювання реалізуються 8, 16, 14 тернарних германідів, відповідно. Заміна перехідного металу на Cu приводить до зменшення кількості тернарних сполук і в системі $Er-Cu-Ge$ за температури 870 К утворюється 6 тернарних сполук [23]. Подібна закономірність спостерігається і для систем $R-M-Ge$. Наприклад, для ітрію досліджено взаємодію компонентів у повному концентраційному інтервалі у

системах $Y-\{V, Cr, Mn, Fe, Ni\}-Ge$ [6, 24, 29, 30]. Системи $Y-\{Co, Cu\}-Ge$ досліджувались на предмет існування ізоструктурних сполук [24]. При заміні V на Cr, Mn, Fe, Co і Ni число тернарних германідів значно зростає $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 7 \rightarrow 10$, а при переході до купруму – зменшується до 6.

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0118U003609.

Коник М.Б. – к.х.н., доцент;
Ромака Л.П. – к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю.В. – к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.В. – д.т.н., к.х.н., доцент;
Серкіз Р.Я. – інженер;
Горинь А.М. – к.х.н., старший науковий співробітник.

- [1] О.И. Бодак, Е.И. Гладышевский, Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы (Вища школа, Львов, 1985).
- [2] J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, J. Alloys Compd. 77, 205 (1994) (DOI: 10.1016/0925-8388(94)90769-2).
- [3] P. Schobinger-Papamantelljsa, J. Rodriguez-Carvajalb, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 92, 256 (1997) (doi.org/S0925-8388(96)03109-X).
- [4] H. Bie, A. Tkachuk, A. Mar, J. Solid State Chemistry. 122, 182 (2009) (doi.org/10.1016/j.jssc.2008.10.013).
- [5] A. Gil, D. Kaczorowski, B. Penc, A. Hoser, A. Szytula, J. Solid State Chem. 227, 184(2) (2011) (doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.026/).
- [6] М. Коник, Л. Ромака, Л. Оговчик, В.В. Ромака, Ю. Стадник, Вісн. Львів. унів. Сер. хім. 38, 60(1) (2019) (doi.org/10.30970/vch.6001.038).
- [7] L. Akselrud, Yu. Grin. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Cryst. 47, 803 (2014) (doi.org/10.1107/S1600576714001058).
- [8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. Mater. Sci. Forum. 378, 118 (2001).
- [9] T.B. Massalski, in: Binary Alloy Phase Diagrams (ASM, Metals Park, Ohio, 1990).
- [10] Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, Materials Park (OH): American Society for Metals (2000).
- [11] G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, J. Alloys Compd. 183, 288 (1999) (doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00088-2).
- [12] O. Oleksyn, P. Schobinger-Papamantellos, C. Ritter, C. H. Groot, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 53, 252 (1997) (doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02714-4).
- [13] O.Ya. Oleksyn, O.I. Bodak, J. Alloys Compd. 19, 210 (1994) (doi.org/10.1016/0925-8388(94)90108-2).
- [14] G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, J. Alloys Compd. 262, 284 (1999) (doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00958-X).
- [15] G.S. Smith, A.G. Tharp, Q. Johnson, J. Acta Crystallogr. 940, 22 (1967). (doi.org/10.1107/S0363110X67001902).
- [16] V.N. Eremenko, I. M. Obuschenko, Sov. Non-Ferrous Met. Res. 216, 9 (1981).
- [17] P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow, J. Less Common Met. 117, 111 (1985) (doi.org/10.1016/0022-5088(85)90177-8).
- [18] M. Kolenda, J. Stoch, A. Szytula, J. Magn. Magn. Mater. 99, 20 (1980) (doi.org/10.1016/0304-8853(80)90532-6).
- [19] B. Rawal, K.P. Gupta, J. Less Common Met. 65, 27 (1972) (doi.org/10.1016/0022-5088(72)90105-1).
- [20] T. Sato, E. Ohta, M. Sakata, J. Magn. Magn. Mater. 205, 61 (1986) (doi.org/10.1016/0304-8853(86)90085-5).
- [21] I. Jandl, K.W. Richter, J. Alloys Compd. L6, 500 (2010) (DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.200).
- [22] М.Б. Коник, Л.П. Ромака, В.В. Ромака, Р.Я. Серкіз, Фізика і хімія твердого тіла 13(4), 956 (2012).
- [23] М. Коник, А. Горинь, Р. Серкіз, Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 42, 53 (2012).

- [24] P.S. Salamakha, O.L. Sologub, O.I. Bodak, In: Gschneidner K. A. et al (Eds.), Ternary rare-earth germanium systems, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 27 (The Netherlands, Amsterdam, 1999).
- [25] V.K. Pecharsky, O.Ya. Mruz, M.B. Konyk, P.S. Salamakha, P.K. Starodub, M.F. Fedyna, O.I. Bodak, J. Struct. Chem. 96, 30(5) (1989) (in Russian).
- [26] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. Less-Common Met. 160, 197 (1990) (doi.org/10.1016/0022-5088(90)90381-S).
- [27] R. Duraj, M. Konyk, J. Przewoznik, L. Romaka, A. Szytula, Solid State Sci. 11, 25 (2013) (dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.07.019)
- [28] Л. Ромака, М. Коник, Ю. Стадник, В.В. Ромака, Р. Серкіз, Фізика і хімія твердого тіла 20(1), 64 (2019). (DOI: 10.15330/pcss.20.1.69-76).
- [29] M. Konyk, L. Romaka, A. Horyn, N. German, R. Serkiz, Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 25, 56 (2015).
- [30] M. Konyk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, R. Serkiz, Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 11, 59(1) (2018) (doi.org/10.30970/vch.5901.011).
- [31] H. Bie, O.Ya. Zelinska, A.V. Tkachuk, A. Mar, J. Mater. Chem. 4613, 19(18) (2007) (doi.org/10.1021/cm0727+).
- [32] H. Bie, A. Mar, J. Mater. Chem. 6225, 19 (2009) (doi.org/10.1039/B908781H).
- [33] A.V. Morozkin, Y.D. Seropegin, V.K. Portnoy, I.A. Sviridov, A.V. Leonov, Mater. Res. Bull. 903, 33 (1998) (doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00051-8).
- [34] P.S. Salamakha, Yu.M. Prots, O.L. Sologub, O.I. Bodak, J. Alloys Compd. 51, 215(1994) (doi.org/10.1016/0925-8388(94)908817-6).

M. Konyk¹, L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹, V. V. Romaka², R. Serkiz³, A. Horyn¹

Er-Cr-Ge Ternary System

¹Ivan Franko Lviv National University, Lviv, Ukraine, mariya.konyk@lnu.edu.ua

²Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, vromaka@gmail.com

³Scientific-technical and Educational Centre of low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, rserkiz@gmail.com

The isothermal section of the phase diagram of the Er–Cr–Ge ternary system was constructed at 1070 K over the whole concentration range using X-ray diffractometry, metallography and electron microprobe (EPM) analysis. The interaction between the elements in the Er–Cr–Ge system results in the formation of two ternary compounds: ErCr₆Ge₆ (MgFe₆Ge₆-type, space group *P6/mmm*, Pearson symbol *hP13*; $a = 5.15149(3)$, $c = 8.26250(7)$ Å; $R_{\text{Bragg}} = 0.0493$, $R_{\text{F}} = 0.0574$) and ErCr_{1-x}Ge₂ (CeNiSi₂-type, space group *Cmcm*, Pearson symbol *oS16*, $a = 4.10271(5)$, $b = 15.66525(17)$, $c = 3.99017(4)$ Å; $R_{\text{Bragg}} = 0.0473$, $R_{\text{F}} = 0.0433$) at investigated temperature. For the ErCr_{1-x}Ge₂ compound, the homogeneity region was determined (ErCr_{0.28-0.38}Ge₂; $a = 4.10271(5)$ - $4.1418(9)$, $b = 15.6652(1)$ - $15.7581(4)$, $c = 3.99017(4)$ - $3.9291(1)$ Å).

Keywords: intermetallics; ternary system; phase equilibria; crystal structure.