

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. І.ФРАНКА

НА ПРАВАХ РУКОПИСУ

ДЗЯНИЙ РОСТИСЛАВ БОРИСОВИЧ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, КРИСТАЛІЧНІ
СТРУКТУРИ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СПОЛУК В СИСТЕМАХ
Yb - {Mn, Fe, Co, Ni, Cu} - Ge

02.00.01 - НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

АВТОРЕФЕРАТ

ДИСЕРТАЦІЇ НА ЗДОБУТТЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ

КАНДИДАТА ХІМІЧНИХ НАУК

Львів - 1995



00761551 (P)

Робота виконана на кафедрі органічної хімії Львівського
державного університету ім. І.Франка

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:

доктор хімічних наук, професор Бодак О.І.

Офіційні опоненти:

1. доктор хімічних наук, професор Олексеюк І.Д.
(Волинський державний університет ім. Л.Українки)
2. кандидат хімічних наук, доцент Січевич О.М.
(Український державний лісотехнічний університет)

Провідна установа: Чернівецький університет

Захист відбудеться *29 листопада 1995 р. о 15¹⁵ год.*

на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.04.03 по хімічних
науках у Львівському державному університеті ім. І.Франка за
адресою: 290005, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці
Львівського державного університету ім. І.Франка (вул.
Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано *24 листопада 1995 р.*

Вчений секретар
спеціалізованої ради

І.Р.Мокра

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток сучасної науки та нових технологій ставить перед матеріалознавством завдання пошуку нових конструкційних та інших матеріалів, що володіють якісно новими характеристиками. Особливе місце тут посідають сплави на основі інтерметалічних сполук

Завдяки рекордним магнітним характеристикам інтерметалічні сполуки знаходять застосування в електроніці, радіо- і електротехніці. Здатність поглинати великі кількості водню - відкриває перспективи в розвитку екологічно чистої водневої енергетики. Розвивається використання сплавів рідкісноземельних металів (РЗМ) на основі традиційних металів для одержання високоміцних, жаростійких і композиційних матеріалів.

Накопичення експериментальних даних про склад, структуру та властивості інтерметалідів дозволить проводити цілеспрямований пошук і прогнозування сполук з наперед заданим комплексом характеристик. Одним з важливих методів вивчення умов утворення сполук є побудова діаграм стану (або їх ізотермічних перерізів), що відображають характер взаємодії компонентів.

У складних композиціях часто використовуються перехідні метали четвертого періоду (3d-метали), елементи головних підгруп III та IV груп періодичної системи (Al, In, Ga, C, Si, Ge та ін.) і РЗМ. До цього часу ще не все ясно з участю 4f-електронів в утворенні хімічного зв'язку, їх внеском в магнітні і надпровідні властивості матеріалів, тому є зрозумілим значне зацікавлення дослідженням сплавів і сполук РЗМ.

Відкриття стану проміжної валентності атомів РЗМ і явища надпровідності по тяжких ферміонах - можливо стане новим напрямом розвитку техніки в майбутньому.

Ось чому синтез нових інтерметалічних сполук, вивчення їх фізико-хімічних властивостей - актуальна проблема сучасного матеріалознавства, що дасть змогу виявити і прогнозувати взаємодію компонентів з необхідними властивостями.

Мета роботи. Дослідження взаємодії компонентів в потрійних системах Yb-(Mn,Fe,Co,Ni,Cu)-Ge при 670 К, вивчення кристалічної структури синтезованих інтерметалічних сполук, дослідження їх властивостей та валентного стану компонентів.

Основні завдання роботи:

- побудова ізотермічних перерізів потрійних систем Yb-(Mn,Fe,Co,Ni,Cu)-Ge при 670 К та виявлення взаємозв'язку між характером взаємодії і природою компонентів;
- вивчення кристалічної структури отриманих сполук та їх кристалохімічний аналіз;
- вивчення деяких фізичних властивостей (спектральних, електричних, магнітних) та виявлення взаємозв'язку між структурою, властивостями і валентним станом Yb в сполуках.

Наукове і практичне значення. Одержані результати дозволяють виявити: загальні закономірності утворення нових сполук в системах з германієм; їх кристалохімічні особливості, сприяють поглибленню уявлень про характер взаємодії в системах, складених з металічних компонентів.

Результати досліджень умов утворення, структури і властивостей нових германідів дозволяють намітити раціональний підхід до розробки нових матеріалів і рекомендувати можливі області їх застосування.

Одержані результати можуть бути використані як довідниковий матеріал для спеціалістів у галузі матеріалознавства і кристалохімії.

Наукова новизна роботи. Вперше досліджено фазові рівноваги в потрійних системах Yb-{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}-Ge при 670 К, в повному концентраційному об'ємі, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану. Виявлено 32 тернарні сполуки, з них 12 вперше, для 3 визначено кристалічну структуру, для 20 сполук - підтверджено. Вивчено L_{III} -спектри, магнітну сприйнятливість, питомий опір деяких сполук. Виявлено взаємозв'язок структури, фізичних властивостей і валентного стану Yb в окремих сполуках.

Апробація роботи.

Основні результати роботи викладені на V нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Львів, 1992), Trilateral Workshop "Intermetallics synthesis, structure and properties" (Львів, 1994, 1995), наукових конференціях Львівського університету (Львів, 1993, 1994) та VI міжнародній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (Львів, 1995).

Публікації: По матеріалах дисертації опубліковано 9 робіт.

Основні результати, що представлені до захисту:

ізотермічні перерізи діаграм стану систем Yb-{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}-Ge при 670 К і встановлені на їх основі закономірності взаємодії Yb з 3d-металами та германієм, кристалічні структури 22 сполук, що належать до 10 відомих структурних типів і кристалохімічні особливості досліджених сполук Yb; деякі фізичні властивості окремих сполук (магнітна сприйнятливість, електроопір, L_{III} -спектри поглинання) і валентний стан Yb в синтезованих сполуках.

Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню взаємодії компонентів в потрійних системах Yb-{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}-Ge, визначення кристалічної структури та

обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно згідно з вказівками наукового керівника.

Вивчення фізичних властивостей, досліди по поміру магнітної сприйнятливості і електроопору виконані автором в Технічному університеті (м.Відень) в лабораторії проф. Е.Граца. Результати обговорювались спільно.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, 4 розділів, висновків та списку використаних в роботі літературних джерел і додатку. Дисертація викладена на 138 сторінках, містить 37 таблиць, 54 малюнки. Список використаних літературних джерел нараховує 133 назви.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обговорюється актуальність теми, ставиться мета і визначаються завдання дослідження.

У другому розділі зібрано літературні дані про діаграми стану подвійних систем Yb-{Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Ge}, {Mn,Fe,Co,Ni,Cu}-Ge, кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Приведено ізотермічні перерізи діаграм стану вивчених раніше потрійних систем РЗМ-М-Х (РЗМ - Tm,Yb,Lu, М - d-метал, Х - Al,Ga,In, Ge). Проведено аналіз взаємодії Yb з іншими компонентами у подвійних та потрійних системах, складів і кристалічних структур бінарних і тернарних сполук у цих системах.

У третьому розділі описана методика експериментальних досліджень.

Для виготовлення сплавів використовувались метали з таким вмістом основного компонента: ітербій - 0.998, германій - 0.9999, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь - 0.999 мас. частки.

Зразки виготовлялись сплавленням шихти компактних металів у електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал проводився в нікелевих контейнерах, які поміщали в евакуйовані кварцеві ампули, в муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 670 ± 10 К. Тривалість відпалу - 20 діб (480 год).

Основним методом при побудові ізотермічних перерізів діаграм стану досліджуваних систем був рентгенівський фазовий аналіз (камери РКД-57.3, СтК-випромінювання). Вивчення структури сполук проводилось методами порошку (дифрактометри ДРОН-2.0 (FeK_α -, CuK_α -випромінювання), ДРОН-3.0, ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання), HZG-4a (FeK_α -, CoK_α -випромінювання), Siemens-500 (CoK_α -випромінювання) та методом монокристалу (камера РКВ-86). Дифрактометричне вивчення монокристалів виконано на автоматичному дифрактометрі КМ-4/V (MoK_α -випромінювання).

Розрахунки проводились з використанням пакетів програм "LATCOM", "PULVERIX", "CSD" на IBM PC/AT 286/287 та IBM PC/AT 486.

Вивчення залежності магнітної сприйнятливості від температури проводилось методом Фарадея; питомий електроопір вимірювався чотирьохконтактним методом.

Ефективна валентність ітербію визначалась методом L_{III} - адсорбційної спектроскопії. L_{III} -спектри поглинання від досліджених зразків отримані на рентгенівському спектрографі ДРС-2М.

В експериментальній частині роботи (розділ 4) подано результати досліджень потрійних систем Yb-{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}-Ge при 670 К, вивчення кристалічних структур сполук, знайдених у

цих системах, дослідження деяких фізичних властивостей сполук і валентного стану Yb.

Діаграми фазових рівноваг

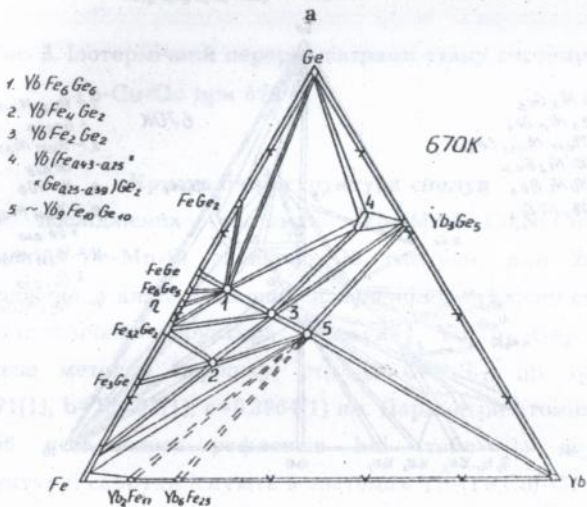
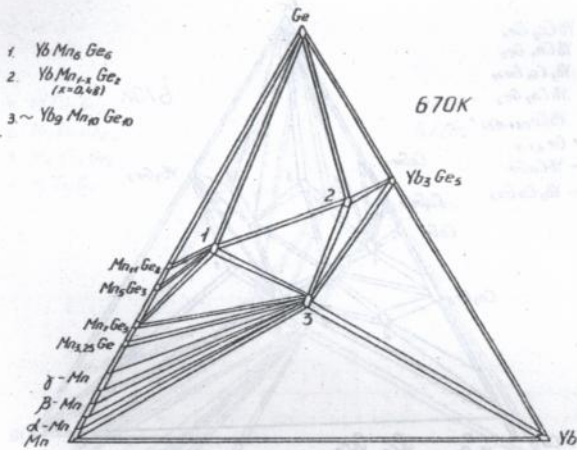
Система Yb-Mn-Ge досліджена на 84 сплавах (рис. 1). Підтверджено існування сполуки YbMn_6Ge_8 (табл. 6) і виявлено ще 2 тернарні сполуки, для одної визначена кристалічна структура (табл. 1).

Система Yb-Fe-Ge досліджена на 90 сплавах (рис. 1). Підтверджено існування трьох сполук (табл. 6) і виявлено 2 нові сполуки. Для сполуки YbFe_4Ge_2 визначена кристалічна структура (табл. 4).

Система Yb-Co-Ge досліджена на 99 сплавах (рис. 2). Підтверджено існування 5 сполук (табл. 6) і виявлено дві нових сполуки. Визначено область гомогенності сполуки $\text{YbCo}_{0.67-0.32} \times \text{Ge}_{1.7-2}$.

Система Yb-Ni-Ge досліджена на 110 сплавах (рис. 2). Підтверджено існування 7 сполук (табл. 6) і виявлено п'ять нових тернарних сполук. Бінарні сполуки YbNi_5 і $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$ розчиняють до 0.15 ат.част. Ge. Сполука $\text{Yb}_2(\text{Ni},\text{Ge})_3$ має область гомогенності в межах 0.10 ат.част. Ni на ізоцентраті 0.40 ат. част. Yb.

Система Yb-Cu-Ge досліджена на 93 сплавах (рис. 3). Підтверджено існування 3 тернарних сполук (таб. 6) і виявлено одну нову сполуку, для якої визначено кристалічну структуру (табл. 5).



6

Рис. 1. Изотермичні перерізи діаграм стану систем при 670 К:

а) Yb-Mn-Ge; б) Yb-Fe-Ge.

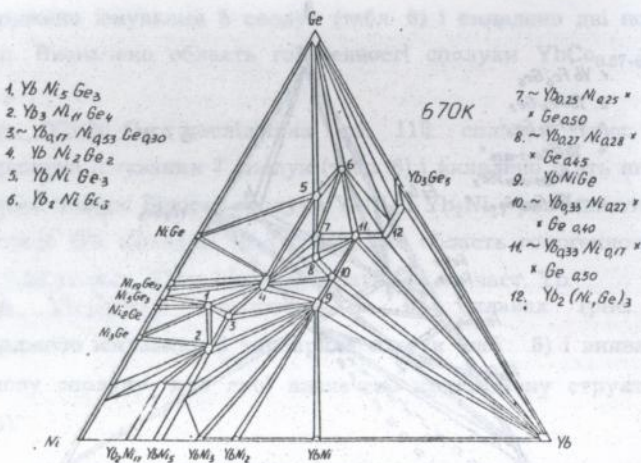
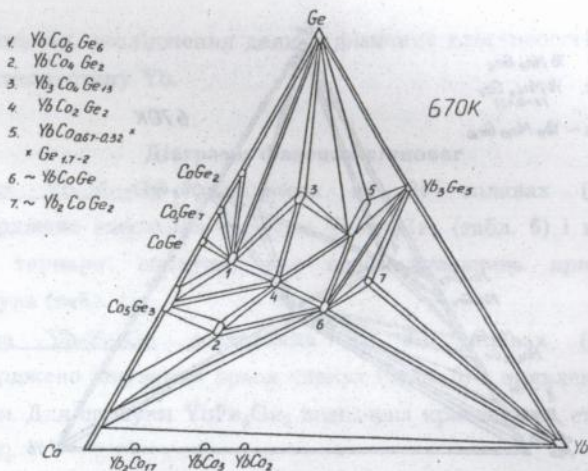


Рис. 2. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 670 К.

а) Yb-Co-Ge; б) Yb-Ni-Ge.

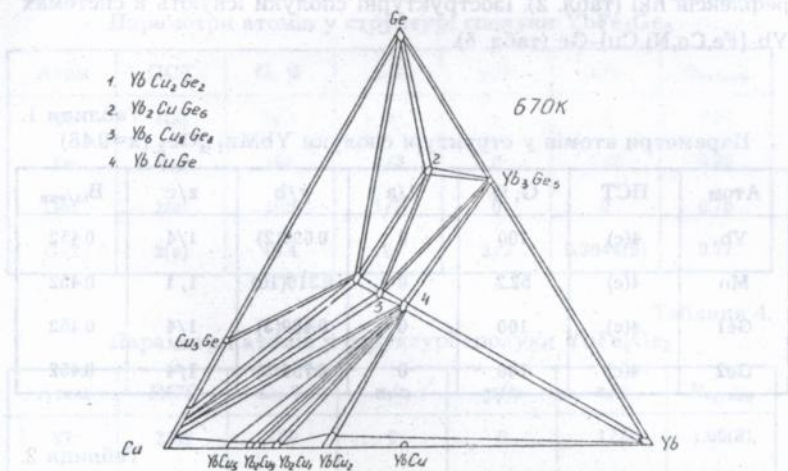


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Yb-Cu-Ge при 670 К.

Кристалічна структура сполук

В досліджених системах Yb-(Mn,Fe,Co,Ni,Cu)-Ge та спорідненій Yb-Mn-Si знайдено 32 сполуки, для 20 з них підтверджено, а для 3 - вперше визначено кристалічну структуру.

Кристалічна структура сполуки $\text{YbMn}_{1-x}\text{Ge}_2$ ($x=0.48$) визначена методом порошку: стр.тип CeNiSi_2 , пр. гр. Cmcm , $a=0.4071(1)$, $b=1.5503(1)$, $c=0.3964(1)$ нм. Параметри атомів уточнені для 56 незалежних рефлексів hkl (табл. 1) до $R=0.15$. Ізоструктурні сполуки існують в системах Yb-{Fe,Co}-Ge (табл. 6).

Кристалічна структура сполуки YbMn_2Si_2 досліджена методом монокристалу: стр.тип CeGa_2Al_2 , пр. гр. $I4/mmm$, $a=0.38690(10)$, $c=1.0371(2)$ нм. Параметри атомів уточнено в ізотропному наближенні до $R=0.038$ для 380 незалежних

рефлексів hkl (табл. 2). Ізоструктурні сполуки існують в системах Yb-{Fe,Co,Ni,Cu}-Ge (табл. 6).

Таблиця 1.
Параметри атомів у структурі сполуки $\text{YbMn}_{1-x}\text{Ge}_2$ ($x=0.48$)

| Атом | ПСТ | G, % | x/a | y/b | z/c | $V_{\text{із/екв}}$ |
|------|------|------|-----|-----------|-----|---------------------|
| Yb | 4(c) | 100 | 0 | 0.096(2) | 1/4 | 0.452 |
| Mn | 4(c) | 52.2 | 0 | 0.316(10) | 1/4 | 0.452 |
| Ge1 | 4(c) | 100 | 0 | 0.469(3) | 1/4 | 0.452 |
| Ge2 | 4(c) | 100 | 0 | 0.759(3) | 1/4 | 0.452 |

Таблиця 2.
Параметри атомів у структурі сполуки YbMn_2Si_2

| Атом | ПСТ | G, % | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{екв}}$ |
|------|------|------|-----|-----|-----------|------------------|
| Yb | 2(a) | 100 | 0 | 0 | 0 | 11(1) |
| Mn | 4(d) | 100 | 0 | 0.5 | 0.25 | 11(1) |
| Si | 4(e) | 100 | 0 | 0 | 0.3846(2) | 11(1) |

Кристалічна структура сполуки YbFe_6Ge_6 (стр.тип. YCo_6Ge_6 , пр. гр. $R\bar{6}/m\bar{m}m$, $a=0.5098(1)$, $c=0.4049(6)$ нм) вивчена методом порошку. Параметри атомів уточнені по 37 незалежних відбиттях hkl до $R=0.068$ (табл. 3). Ізоструктурні сполуки існують в системі Yb-Co-Ge (табл. 6).

Кристалічна структура сполуки YbFe_4Ge_2 (стр.тип. ZrFe_4Si_2 , пр. гр. $R4_2/m\bar{m}m$, $a=0.72279(4)$, $c=0.38764(3)$) вивчена методом порошку. Параметри атомів уточнені по 79 незалежних рефлексів hkl до $R=0.1037$ (табл. 4). Ізоструктурна сполука існує в системі Yb-Co-Ge (табл. 6).

Таблиця 3.

Параметри атомів у структурі сполуки YbFe_6Ge_6

| Атом | ПСТ | G, % | x/a | y/b | z/c | $V_{\text{із/екв}}$ |
|------|------|------|-----|-----|-----------|---------------------|
| Yb | 1(a) | 50.1 | 0 | 0 | 0 | 0.97 |
| Fe | 3(g) | 100 | 1/2 | 0 | 1/2 | 0.96 |
| Ge1 | 2(c) | 100 | 1/3 | 0 | 0 | 0.75 |
| Ge2 | 2(e) | 49.4 | 0 | 2/3 | 0.3044(5) | 0.77 |

Таблиця 4.

Параметри атомів у структурі сполуки YbFe_4Ge_2

| Атом | ПСТ | G, % | x/a | y/b | z/c | $V_{\text{із/екв}}$ |
|------|------|------|-----------|-----------|-----|---------------------|
| Yb | 2(b) | 100 | 0 | 0 | 1/2 | 1.00(9) |
| Fe | 8(l) | 100 | 0.0920(8) | 0.3580(7) | 0 | 0.7(2) |
| Ge | 4(g) | 100 | 0.2146(5) | 0.7854(5) | 0 | 0.76(15) |

Кристалічна структура сполуки YbCuGe визначена методом порошку: стр.тип. CaIn_2 , пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, $a=0.41860(3)$, $c=0.69880(8)$ нм. Параметри атомів уточнені по 20 незалежних рефлексів hkl до $R=0.12$ (табл. 5).

Таблиця 5.

Параметри атомів у структурі сполуки YbCuGe

| Атом | ПСТ | G, % | x/a | y/b | z/c | $V_{\text{із/екв}}$ |
|------|------|------|-----|-----|----------|---------------------|
| Yb | 2(b) | 100 | 0 | 0 | 1/4 | 0.6 |
| Cu | 4(f) | 50 | 1/3 | 2/3 | 0.468(6) | 0.6 |
| Ge | 4(f) | 50 | 1/3 | 2/3 | 0.468(6) | 0.6 |

Структури інших знайдених в даній роботі сполук були відомі раніше, однак для них проведено уточнення періодів ґраток і складів. Їх кристалографічні характеристики приведені в табл. 6.

Таблиця 6.
Кристалографічні характеристики тернарних сполук ітербію

| Сполука | Структурний тип | Просторова група | Періоди комірки, нм | | |
|---|--|----------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| | | | a | b | c |
| YbMn ₆ Ge ₆ | HfFe ₆ Ge ₆ | P6/mmm | 0.5193(2) | - | 0.8100(2) |
| YbFe ₂ Ge ₂ | CeGa ₂ Al ₂ | I4/mmm | 0.3906(4) | - | 1.0448(5) |
| Yb(Fe _{0.43-0.25} × ×Ge _{0.25-0.39})Ge ₂ | CeNiSi ₂ | Cmcm | 0.4070(3) | 1.5475(9) | 0.3961(9) |
| YbCo ₆ Ge ₆ | YCo ₆ Ge ₆ | P6/mmm | 0.5085(1) | - | 0.3889(7) |
| YbCo ₄ Ge ₂ | ZrFe ₄ Si ₂ | P4 ₂ /mnm | 0.7178(9) | - | 0.3705(1) |
| Yb ₃ Co ₄ Ge ₁₃ | Y ₃ Co ₄ Ge ₁₃ | Pm3n | 0.8738(5) | - | - |
| YbCo ₂ Ge ₂ | CeGa ₂ Al ₂ | I4/mmm | 0.3996(2) | - | 1.0123(3) |
| YbCo _{0.67-0.32} × ×Ge _{1.7-2} | CeNiSi ₂ | Cmcm | 0.4131- 0.4091 | 1.5596- 1.5530 | 0.3955- 0.3940 |
| YbNi ₃ Ge ₃ | YNi ₃ Si ₃ | Pnma | 1.8892(5) | 0.3830(2) | 0.6779(3) |
| Yb ₃ Ni ₁₁ Ge ₄ | Sc ₃ Ni ₁₁ Ge ₄ | P6 ₃ /mmc | 0.8259(3) | - | 0.8648(2) |
| YbNi ₂ Ge ₂ | CeGa ₂ Al ₂ | I4/mmm | 0.4001(1) | - | 0.9733(2) |
| YbNiGe ₃ | SmNiGe ₃ | Cmmm | 0.4067(3) | 2.1548(6) | 0.4067(4) |
| Yb ₂ NiGe ₆ | Ce ₂ CuGe ₆ | Cm2m | 0.3948(2) | 2.100(5) | 0.3960(3) |
| YbNiGe | TiNiSi | Pnma | 0.6740(5) | 0.4162(4) | 0.7217(6) |
| Yb ₂ (Ni,Ge) ₃ | AlB ₂ | P6/mmm | 0.3405(7)- 0.3764(4) | - | 0.3942(5)- 0.4009(3) |
| YbCu ₂ Ge ₂ | CeGa ₂ Al ₂ | I4/mmm | 0.4045(2) | - | 1.0278(3) |
| Yb ₂ CuGe ₆ | Ce ₂ CuGe ₆ | Amm2 | 0.3994(2) | 0.4082(1) | 2.1018(3) |
| Yb ₆ Cu ₈ Ge ₈ | Gd ₆ Cu ₈ Ge ₈ | Immm | 1.414(4) | 0.6637(1) | 0.4201(9) |

Фізичні властивості потрійних сполук

Порівняння об'ємів елементарних комірок тернарних германідів в рядах ізоструктурних сполук ітрієвої підгрупи дало змогу якісно оцінити валентний стан атомів Yb. Наявність максимуму для сполук ітербію може свідчити про змінну валентність Yb (2-3), що добре узгоджується як з даними L_{III} -спектроскопії, так і магнітними та електричними дослідженнями.

L_{III} -абсорбційні спектри Yb для сполук $YbFe_4Ge_2$, $YbMn_6Ge_6$, $YbFe_6Ge_6$, $Yb(Fe_{0.43-0.25}Ge_{0.5-0.39})Ge_2$, $YbMn_{1-x}Ge_2$ ($x=0.48$) приведено на рис. 4. Наявність додаткового, в сторону менших енергій від основного, максимуму свідчить про те, що іони Yb перебувають у стані перемінної валентності.

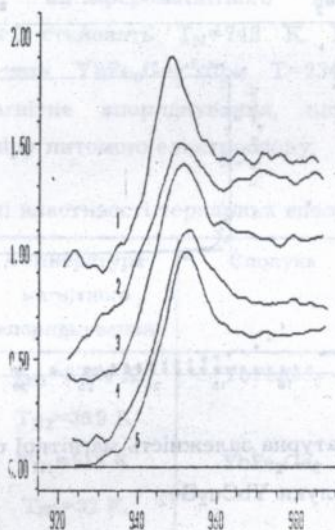


Рис. 4. Рентгенівські L_{III} -абсорбційні спектри атомів Yb в сполуках: 1- $YbFe_4Ge_2$, 2- $YbMn_6Ge_6$, 3- $YbFe_6Ge_6$, 4- $YbMn_{1-x}Ge_2$ ($x=0.48$), 5- $Yb(Fe_{0.43-0.25}Ge_{0.25-0.39})Ge_2$

Температурна залежність магнітної сприйнятливості для сполук YbCo_2Ge_2 , $\text{YbCo}_{0.67-0.32}\text{Ge}_{1.7-2}$, YbNi_2Ge_2 , Yb_2NiGe_6 в області температур 4-300 К має Кюрі-Вейсівський характер.

Хід залежності $\chi(T)$ для сполуки YbCu_2Ge_2 ($\text{Yb} < 3$) вказує, що дана сполука вище 10 К є парамагнетиком Паулі. Парамагнетизм Паулі можливий лише при двовалентному стані Yb, що узгоджується з максимумом об'єму елементарної комірки для цієї сполуки. Присутність максимуму на графіку залежності $\chi(T)$ (рис. 5) вказує на антиферромагнітне впорядкування в підрешітці Yb, що відбувається із зміною валентності $2 \rightarrow 3$.

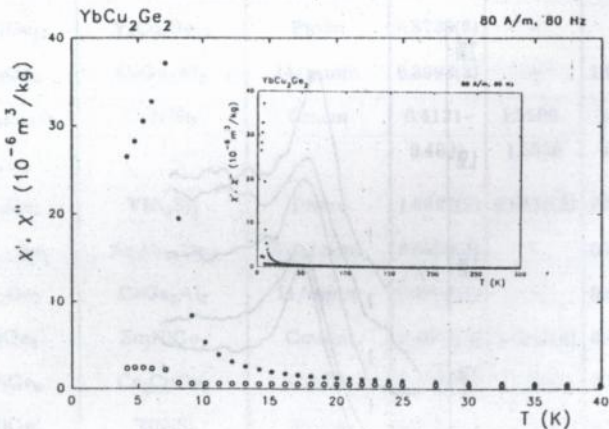


Рис. 5. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для сполуки YbCu_2Ge_2 .

Температурні залежності питомого опору і магнітної сприйнятливості для сполук YbMn_6Ge_6 , YbMn_2Si_2 , $\text{YbMn}_{1-x}\text{Ge}_2$ ($x=0.48$), YbFe_6Ge_6 , YbFe_2Ge_2 , $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.43-0.25}\text{Ge}_{0.15-0.39})\text{Ge}_2$, YbFe_4Ge_2

дають можливість стверджувати, що в області температур 4-300 К вони мають як феромагнітне, так і антиферомагнітне впорядкування (табл. 7). Поява другого (низькотемпературного) максимуму на залежності $\chi(T)$ для сполук з валентним станом $Yb < 3$ теж підтверджує присутність антиферомагнітного впорядкування в підґратці Yb, яка відбувається із зміною валентності 2→3. Для сполуки $YbFe_4Ge_2$, магнітний фазовий перехід при 35 К, співпадає із структурною деформацією (тетрагональна→ромбічна), що узгоджується з результатами поміру магнітної сприйнятливості, питомого електроопору та низькотемпературного вивчення періодів ґратки.

Температура антиферомагнітного впорядкування для сполуки $YbFe_6Ge_8$ становить $T_N=748$ К. Наявність піку на залежності $\chi(T)$ для $YbFe_6Ge_8$ при $T=234$ К свідчить про гелікоїдалне магнітне впорядкування, що узгоджується з результатами поміру питомого електроопору.

Таблиця 7.

Дані про магнітні властивості тернарних сполук $Yb-(Mn,Fe)-Ge$

| Сполука | Температура магнітного впорядкування | Сполука | Температура магнітного впорядкування |
|----------------------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| $YbMn_6Ge_8$ | $T_{N1}=277.4$ К $T_{N2}=36.9$ К | $YbFe_6Ge_8$ | $T_N=748$ К $T_H=234.2$ К |
| $YbMn_2Si_2$ | $T_{N1}=513$ К $T_{N2}=32$ К | $YbFe_2Ge_2$ | <4 К |
| $YbMn_{1-x}Ge_2$ ($x=0.48$) | $T_N=277.4$ К | $YbFe_{(0.43-0.25)} \times$ $\times Ge_{(0.25-0.39)} Ge_2$ | $T_{N1}=203$ К $T_{N2}=21.43$ К |
| | | $YbFe_4Ge_2$ | $T_N=35$ К |

практично постійний склад. Ці області гомогенності у всіх випадках розміщені вздовж ізоконцентрат Yb, тобто заміщаються атоми Ge і М-компоненту. Германід типу AlB_2 в системі Yb-Ni-Ge також реалізується з відхиленням від стехіометрії вихідного типу, тобто є дефектним по Х-компоненту (положення атомів В у вихідному типі).

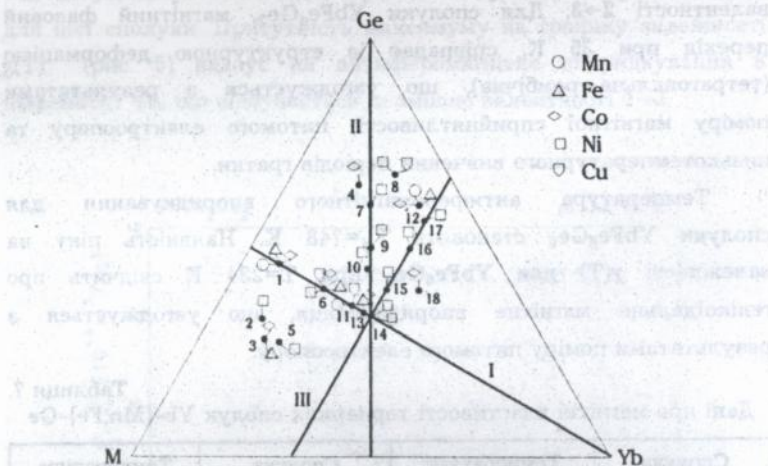


Рис. 6. Ізостехіометричні лінії тернарних фаз в системах

Yb-M-Ge (1 - YbM_6Ge_6 , 2 - $YbNi_5Ge_3$, 3 - YbM_4Ge_2 ,

4 - $Yb_3Co_4Ge_{13}$, 5 - $Yb_3Ni_{11}Ge_4$, 6 - YbM_2Ge_2 ,

7 - $YbNiGe_3$, 8 - Yb_2MGe_6 , 9 - $YbNiGe_2$,

10 - $Yb_{0.27}Ni_{0.28}Ge_{0.45}$, 11 - $YbCu_8Ge_8$, 12 - $YbMGe_2$,

13 - $Yb_9M_{10}Ge_{10}$, 14 - $YbMGe$, 15 - $Yb_{0.33}Ni_{0.27}Ge_{40}$,

16 - $Yb_{0.33}Ni_{0.17}Ge_{0.50}$, 17 - $Yb_2(Ni,Ge)_3$, 18 - Yb_2CoGe_2).

Структурні типи вивчених германідів по систематиці

П.І.Крип'якевича можна віднести до трьох класів: клас 5 (к.м.

ікосаедр, к.ч.=12), клас 9 (к.м. тетрагональна антипризма,

к.ч.=8-10), клас 10 (к.м. тригональна призма, к.ч.=6-11).

В заключному розділі обговорюються отримані результати. У ньому проведено порівняння вивчених систем між собою та із спорідненими, розглянуто кристалохімічні особливості тернарних інтерметалідів ітербію, інтерпретовано деякі фізичні властивості знайдених сполук і їх взаємозв'язок із структурою і валентним станом Yb.

Порівняння вивчених нами систем з R-M-Ge показало, що системи Yb-M-Ge найбільше подібні до систем Tm-M-Ge як по кількості, так і по кристалохімії отриманих сполук. Системи Yb-M-X (X - Al, Ga, In, Ge) відрізняються між собою по характеру взаємодії, що проявляється в числі, складах і структурах сполук.

Заміна M-компоненту значно змінює характер взаємодії елементів, що проявляється, в першу чергу, в кількості утворених сполук. При переході $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$ число сполук зростає від 3 до 12, при дальшому переході $Ni \rightarrow Cu$ воно зменщується до 4 (рис. 6).

Як видно, найбільш часто реалізуються склади та структури, які мають певні співвідношення компонентів: лінія I, яка з'єднує склад MGe з Yb, лінія II, яка з'єднує склад YbM з Ge, лінія III, яка з'єднує склади YbM_2 і $YbGe_2$. Тільки сім стехіометрій сполук не вкладаються на ці ізолінії: це $YbNi_5Ge_3$, YbM_4Ge_2 , $Yb_3Ni_{11}Ge_4$, $Yb_3Co_4Ge_{13}$, Yb_2MGe_6 , Yb_2CoGe_2 та $YbM_{1-x}Ge_2$. Окремо слід зупинитися на останній фазі, яка кристалізується в структурному типі $CeNiSi_2$. Стехіометрія структурного типу відповідає ізолінії II, на якій співвідношення Yb:M є рівне 1, а змінюється тільки кількість Ge. Однак у всіх досліджених системах ці сполуки є дефектними по M-компоненту, який займає положення Ni у вихідному типі.

Слід відзначити, що тільки германіди цієї структури та типу AlB_2 мають значні області гомогенності, для решти характерний

Зміна валентності Yb суттєво впливає на характер взаємодії елементів в системах, що проявляється в морфотропних, поліморфних переходах, або в обриві ізоструктурного ряду.

В свою чергу структура, зміна компоненту, температура, тиск - це фактори, що впливають на зміну валентного стану ітербію.

Наявність магнітного впорядкування при низьких температурах для сполук, в яких валентний стан $Yb < 3$, зв'язано, імовірно, з наявністю ФП (фазовий перехід) $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$, що підтверджується як кристалографічними, розмірними даними, так і проведеними магнітними, електричними і L_{III} -спектральними дослідженнями.

ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного аналізу вивчено взаємодію компонентів у потрійних системах Yb-(Mn, Fe, Co, Ni, Cu)-Ge. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при 670 К в повному концентраційному інтервалі. У досліджених системах виявлено існування 32 сполук, вперше - 12.
2. Методами монокристалу і порошку встановлена кристалічна структура 3 нових тернарних сполук. Їх структури належать до 3 відомих структурних типів: $CeNiSi_2$, $ZrFe_4Si_2$, $CaIn_2$.
3. Для окремих сполук ітербію: $YbMn_{1-x}Ge_2$ ($x=0.48$), $YbMn_6Ge_6$, $YbMn_2Si_2$, $YbFe_4Ge_2$, $YbFe_6Ge_6$, $YbFe_2Ge_2$, $Yb(Fe_{0.43-0.25} \times Ge_{0.25-0.39})Ge_2$, $YbCo_2Ge_2$, $YbCo_{0.87-0.32}Ge_{1.7-2}$, $YbNi_2Ge_2$, Yb_2NiGe_6 , $YbCu_2Ge_2$ вивчено температурну залежність питомого елек. роопору, магнітної сприйнятливості та L_{III} -спектри поглинання.

4. Порівняння діаграм стану систем Yb-(Mn, Fe, Co, Ni, Cu)-Ge приводить до висновку, що 3d-елементи в досліджуваних системах не є повними кристалохімічними аналогами і максимально проявляють свою індивідуальність по відношенню до РЗМ. На взаємодію компонентів в потрійних системах R-M-X найбільший вплив має заміна M- і X-компонентів, що проявляється в різній кількості, складах та структурах сполук.
5. Структурні типи тернарних сполук відносяться до трьох класів систематики структурних типів П.І.Крип'якевича, заснованій на координації менших по розміру атомів. Найбільш часто це є тригонально-призматичний та тетрагонально-антипризматичний класи.
6. Встановлено взаємозв'язок аномалій в кристалографічних характеристиках сполук (об'єм елементарної комірки) з їх фізичними властивостями, які можуть бути інтерпретовані за рахунок різних валентних станів атомів ітербію (+2, +3, IV).

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Дзяный Р.Б., Бодак О.И., Павлюк В.В. Фазовые равновесия в системе Yb-Fe-Ge при 670 К // Металлы. 1995. №2. С.173-174.
2. Дзяный Р.Б., Бодак О.И., Павлюк В.В. Фазовые равновесия в системе Yb-Co-Ge при 670 К // Неорганические материалы. 1995. Т.31. №7. С.985-986.
3. Дзяный Р.Б., Бодак О.И., Павлюк В.В. Фазовые равновесия в системе Yb-Ni-Ge при 670 К // Металлы. 1995. №4. С.172-174.
4. Дзяный Р.Б., Бодак О.И., Аксельруд Л.Г., Павлюк В.В. О кристаллической структуре соединений состава YbM_6Ge_6 (M=Fe,Co,Mn) // Неорганические материалы. 1995. Т.31. №7. С.987.

5. Дзяний Р.Б., Бодак О.И., Аксельруд Л.Г. Кристалічна структура та фізичні властивості сполук YbFe_6Ge_8 // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 1995. Т.31. №2. С.126-127.
6. Дзяний Р.Б., Бодак О.И., Аксельруд Л.Г. Кристаллическая структура соединения YbFe_4Ge_2 // Неорганические материалы. 1995. Т.31. №7. С.988-989.
7. Дзяний Р.Б., Бодак О.И., Аксельруд Л.Г. Кристаллическая структура соединения YbCuGe // Неорганические материалы. 1995. Т.31. №7. С.990.
8. Дзяний Р.Б., Бодак О.И., Павлюк В.В., Потерейко И.М. Фазовые равновесия в системах Yb-Mn-(Si,Ge) при 670 К. Деп. в ТНТБ Украины: 11.05.95. №1188-ук.95.
9. Дзяний Р.Б., Бодак О.И., Павлюк В.В. Кристаллические структуры тернарных германидов в системе Yb-Fe-Ge // Тез. докл. VI Совец. кристаллохим. неорг. коорд. соед. Львов, 1992. С.175.

АННОТАЦІЯ

Дзяний Р.Б. Фазовые равновесия, кристаллическая структура и физические свойства соединений в системах $\text{Yb-(Mn,Fe,Co, Ni,Cu)-Ge}$.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия, Львовский государственный университет им. И.Франко, Львов, 1995.

Защищается 9 научных работ, которые содержат результаты исследований взаимодействия компонентов в тройных системах $\text{Yb-(Mn,Fe,Co,Ni,Cu)-Ge}$. Построены изотермические сечения диаграмм состояния тройных систем $\text{Yb-(Mn,Fe,Co,Ni, Cu)-Ge}$ при 670 К. Впервые синтезировано 12 новых германидов

иттербия. Определена кристаллическая структура 3 соединений. Исследована температурная зависимость удельного электро-сопротивления, магнитной восприимчивости, измерены L_{III} -абсорбционные спектры для 5 сплавов с Yb.

SUMMARY

Dzianii R.B. Phase equilibria, crystal structures and physical properties of compounds in system Yb-{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}-Ge.

Ph.D. Thesis on specialized field 02.00.01-inorganic chemistry, Lviv State University, Lviv, 1995.

9 scientific works that contain the results of the investigation of interaction of the components in the ternary systems Yb-{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}-Ge are defended. Isothermal sections of the phase diagrams of the ternary systems Yb-{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}-Ge at 670 K have been built. For the first time it was synthesized 12 new ternary germanides. Crystal structures of 3 compounds have been determined. It has been investigated temperature dependence of the specific resistivity, magnetic susceptibility. L_{III} -absorbting spectra for 5 alloys with Yb have been measured.

Ключові слова: ізотермічний переріз, структура, фізичні властивості, ітербій, германіди.



AB 33.481

an experiment 3 concerning
Nondimensional temperature distribution
composition, retaining composition, number
a geometric question for 3 cases: Y
of the system, H. O. Kawan, H. O. Kawan

SUMMARY

Daniel H. Phase equilibria, crystal structures and physical
properties of compounds in system Yb-(Mn,Fe,Cu)-Ge
Ph.D. Thesis on specialized field 02.00.01-inorganic chemistry,
0603.74 N. I. T. 0201

Yb state University, Iowa 1955
A scientific work that contains the results of the investigation
and a detailed study of the ternary systems
of interaction of the components in the ternary systems
Yb-(Mn,Fe,Cu)-Ge are extended (isothermal sections of the
phase diagrams of the ternary systems Yb-(Mn,Fe,Cu)-Ge at
500 K have been done for the first time it was synthesized 12 new
ternary intermetallics. Crystal structures of 3 compounds have been
determined. It has been investigated temperature dependence of the
specific resistivity, magnetic susceptibility, and density spectra
for 5 alloys with Yb have been measured.

for 5 alloys with Yb have been measured
ternary intermetallics
crystal structures of 3 compounds
determined
temperature dependence of the
specific resistivity, magnetic susceptibility,
and density spectra
for 5 alloys with Yb have been measured