

рован  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  і изучена его структура. Получен ряд твердых растворов на основе  $\text{M}^I\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^I$  — Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{III}}$  — Fe, Cr, Mn), установлен их состав и границы гомогенности. Исследована ионная проводимость твердых растворов  $\text{Na}^I\text{In}_x\text{Mn}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ .

SUMMARY. The double diphosphate of sodium and indium  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  was obtained by using the method of spontaneous crystallization from the melt of system  $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{In}_2\text{O}_3$ . The crystal structure of  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  was investigated. The series of solid solutions on the base of  $\text{M}^I\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^I$  — Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{III}}$  — Fe, Cr, Mn) were obtained, their chemical compositions and homogeneous region were determined. Ionic conductivity for solid solutions with general formula  $\text{Na}^I\text{In}_x\text{Mn}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  was investigated.

1. Gabelica-Robert M., Tarte P. // Solid State Chemistry Proc. 2 Eur. Conf. Veldhoven. -Amsterdam,

1983. -P. 475—478.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 07.12.2004

УДК 548.736.4

**С.Я. Пукас, В.В. Куприсюк, А.Л. Мельник, Н.З. Семусь, Р.Є. Гладішевський**

### **СПОЛУКИ $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$ (R = Tb, Dy, Ho) ІЗ РОМБІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ ТИПУ $\text{ZrSi}_2$**

Синтезовано нові тернарні сполуки  $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$  з R — Tb, Dy і Ho. Методами рентгеноструктурного аналізу полікристалічних зразків встановлено, що ці сполуки кристалізуються в ромбічному структурному типі  $\text{ZrSi}_2$  (символ Пірсона  $oS12$ , просторова група  $Cmcm$ ,  $a=0.41402$  (3),  $b=1.6312$  (1),  $c=0.39657$  (4) нм для R — Tb). Сплави такого ж складу з R — Er, Tm і Lu відповідають твердим розчинам Al у бінарних дигерманідах із структурою типу  $\text{ZrSi}_2$ .

У кожній з подвійних систем R—Ge (R — рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи) утворюється декілька сполук  $\text{RGe}_{2-x}$  у залежності від ступеня дефектності по германію [1]. Їхні структури належать до різних, але близькоспоріднених типів. Окремі сполуки характеризуються незначними областями гомогенності; при певних складах і температурах вакансії впорядковуються, що приводить до реалізації надструктур і поліморфних переходів. Дефектні дигерманіди рідкісноземельних металів привертають увагу дослідників у зв'язку з цікавими електричними та магнітними властивостями [2]. Для їх синтезу все частіше застосовується взаємодія компонентів під флюсом алюмінію, галію або індію. Однак на сьогодні відсутні систематичні дос-

2. Генкина Е.А. // Журн. структур. химии . -1990. -31, № 6. -С. 92—96.
3. Нагорний П.Г. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1988. -№ 5. -С. 142—146.
4. Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Корнієнко З.І., Бойко Р.С. // Доп. НАН України. Сер. Б. -2002. -№ 1. -С. 48—51.
5. Sheldrick G.M. SHELXS-93. A system of computer programs for X-ray structure determination. Univ. Gettinden. -1993.
6. Alkemper J., Paulus H., Fuess H. // Z. fuer Kristall. -1994. -209. -P. 616.
7. Leclair A., Benmoussa A., Borel M.M. et al. // J. Solid State Chem. -1988. -77. -P. 299—305.
8. Wang Y.P., Lii K.H., Wang S.L. // Acta Crystall. -1989. -45. -P. 1417, 1418.
9. Bohaty L., Liebertz J., Froehlich R. // Z. fuer Kristall. -1982. -161. -P. 53—59.
10. Moya-Pizarro T., Salmon R., Fournes L. et al. // J. Solid State Chem. -1984. -53. -P. 387—397.
11. Leclair A., Borel M.M., Grandin A., Raveau B. // Ibid. -1988. -76. -P. 131—135.

лідження впливу Al, Ga та In на структуру сполук  $\text{RGe}_{2-x}$ . Атоми цих елементів можуть частково замінювати атоми германію або включатися у порожнечні структури з утворенням твердих розчинів; не виключена також можливість формування тернарних сполук. Метою цієї роботи було встановлення фазового складу сплавів  $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$  де R — Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb і Lu, та кристалічної структури сполук, що в них утворюються.

Серед сполук  $\text{RGe}_{2-x}$  (табл. 1) значенням  $x=0$  характеризується дигерманід Tm, однак в його структурі типу  $\text{ZrSi}_2$  (символ Пірсона  $oS12$ , просторова група  $Cmcm$  [10]) виявлені вакансії в положенні атомів R. Дефектна структура типу  $\text{ZrSi}_2$ , але з вакансіями в положеннях менших за розміром атомів, утворюється в системі Lu—Ge,

© С.Я. Пукас, В.В. Куприсюк, А.Л. Мельник, Н.З. Семусь, Р.Є. Гладішевський, 2006

Т а б л и ц я 1

Структурні типи, способи утворення (*L* — безпосередньо з розплаву, *P* — за перитектичною реакцією, *T* — поліморфним перетворенням) і температури утворення (°C) бінарних сполук  $RGe_{2-x}$  (*R* — рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи)

<i>x</i>	Структурний тип	Tb [1,3]	Dy [1,4]	Ho [1,5]	Er [1,6]	Tm [1,7]	Yb [1,8]	Lu [1,9]
~0	ErGe <sub>2.16</sub> ZrSi <sub>2</sub>				ErGe <sub>2.16</sub> (?, ...-900)	Tm <sub>0.9</sub> Ge <sub>2</sub> ( <i>P</i> , 885)		LuGe <sub>1.8</sub> ( <i>P</i> , 1065)
~0.1	TbGe <sub>2</sub> (PrGe <sub>1.91</sub> ) TmGe <sub>1.9</sub>	TbGe <sub>2</sub> ( <i>P</i> , 940)	DyGe <sub>1.90</sub> (?, ...)			TmGe <sub>1.9</sub> ( <i>P</i> , 1022)		
~0.2	DyGe <sub>1.85</sub> YGe <sub>1.82</sub>		DyGe <sub>1.85</sub> ( <i>P</i> , 967)	HoGe <sub>1.85</sub> ( <i>P</i> , 1000)	ErGe <sub>1.83</sub> ( <i>T</i> , 907)	TmGe <sub>1.83</sub> ( <i>P</i> , 1040-950)		
~0.3	Y <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	Tb <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub> ( <i>T</i> , 890)	Dy <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub> ( <i>P</i> , 935)	Ho <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub> ( <i>T</i> , 940)				
~0.5	AlB <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	TbGe <sub>1.5</sub> ( <i>P</i> , 1420-860)	DyGe <sub>1.5</sub> ( <i>P</i> , 1403-1300)	HoGe <sub>1.5</sub> ( <i>P</i> , 1400-925)	ErGe <sub>1.5</sub> ( <i>P</i> , 1405-943)		YbGe <sub>1.5</sub> ( <i>L</i> , 1080-935)	LuGe <sub>1.5</sub> ( <i>P</i> , 1330-1030)
						Tm <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> ( <i>P</i> , 1272)		

тоді як у системі Er—Ge відома сполука з структурою включення додаткових атомів Ge (власний тип ErGe<sub>2.16</sub>, *oS12.64*, *Cmcm* [11]). Слід зауважити, що ця сполука існує лише при високій температурі (>900 °C) [11, 12]. Згідно з літературними даними, стехіометричним складом RGe<sub>2</sub> описується лише сполука TbGe<sub>2</sub> (структура власного типу, *oS24*, *Cmmm* [13]). Проте, ймовірно, що і у цьому випадку має місце дефектність по Ge, і, аналогічно системі Dy—Ge, реалізується тип PrGe<sub>1.91</sub> (*oS23.28*, *Cmmm* [14]). При збільшенні значення *x* у системах із Dy, Ho, Er і Tm утворюються дефектні дигерманіди зі структурою типу DyGe<sub>1.85</sub> (*oS22.80*, *Cm2<sub>1</sub>* [15]) або YGe<sub>1.82</sub> (*oS22.58*, *Cmcm* [16]). Сполука ErGe<sub>1.83</sub> при температурі 907 °C зазнає поліморфного перетворення (повідомляється про дві високотемпературні модифікації) і розкладається за перитектичною реакцією при 1037 °C. Не виключено, що одна з цих високотемпературних модифікацій відповідає сполуці ErGe<sub>2.16</sub>. Сполука TmGe<sub>1.83</sub> існує лише при високій температурі, тоді як при нижчій температурі та дещо меншому значенні *x* утворюється сполука TmGe<sub>1.9</sub>. Її структуру (власний тип, *oP20*, *Ptma* [17]) можна отримати зрощенням фрагментів типів ZrSi<sub>2</sub> та DyGe<sub>1.85</sub>. Ще більшою де-

фектністю по Ge характеризуються сполуки RGe<sub>1.67</sub> (R<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>, структура типу Y<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>, *oF64*, *Fdd2* [18]). Сполуки Tb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> (890 °C) і Ho<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> (940 °C) зазнають поліморфного перетворення з реалізацією дефектної структури типу α-ThSi<sub>2</sub> (*tI12*, *I4<sub>1</sub>/amd* [19]) і розкладаються за перитектичними реакціями при 1380 і 1210 °C відповідно. В системах Dy—Ge та Ho—Ge відомі також сполуки Dy<sub>11</sub>Ge<sub>18</sub> і Ho<sub>14</sub>Ge<sub>23</sub> із структурами власних типів (*oF232*, *Fdd2* і *oS148*, *C222<sub>1</sub>* відповідно [20]), в яких вакансії по відношенню до типу α-ThSi<sub>2</sub> впорядковані. Структура типу AlB<sub>2</sub> (*hP3*, *P6/mmm* [21]) притаманна сполукам із максимальним значенням *x* і реалізується лише при високих температурах. При низьких температурах проходить впорядкування вакансій з утворенням (модульованих) надструктур гексагональної, ромбічної або моноклінної симетрії. Так, у системі Yb—Ge низькотемпературна модифікація описується складом YbGe<sub>1.43</sub> або Yb<sub>3</sub>Ge<sub>4.3</sub> (структура типу Th<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>, *hP8*, *P-62m* [22]). У структурі сполуки TmGe<sub>1.5</sub> (Tm<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>) спостерігається впорядкування вакансій, що відповідає власному типу (*mS20*, *C2/c* [23]). Можна відзначити, що при поступовому переході від Tb до Lu в окремих рядах ізоструктурних сполук простежується тенденція до збільшення

Т а б л и ц я 2

Результати уточнення індивідуальних фаз сплаву Tb<sub>32</sub>Al<sub>8</sub>Ge<sub>60</sub> (метод порошку, дифрактометр ДРОН-3, проміння CuK<sub>α</sub>)

Параметри	TbAl <sub>0.15</sub> Ge <sub>1.85</sub>	Tb <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	Tb <sub>2</sub> AlGe <sub>3</sub>
	<i>Cmcm</i>	<i>Fdd2</i>	<i>Pnma</i>
Параметри комірки, нм			
<i>a</i>	0.41402 (3)	0.5753 (3)	0.6787 (3)
<i>b</i>	1.6312 (1)	1.7284 (5)	0.4198 (2)
<i>c</i>	0.39657 (4)	1.3744 (2)	1.7690 (6)
Фактор достовірності $R_p$ ( $R_{wp}$ )		0.0273 (0.0357)	
$R_p = \frac{\sum  y_{\text{спост}} - y_{\text{розн}} }{\sum  y_{\text{спост}} }$			
$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w(y_{\text{спост}} - y_{\text{розн}})^2}{\sum (y_{\text{спост}})^2}}$			
Фактор добротності <i>S</i>		1.43	
$S = \sqrt{\frac{\sum w(y_{\text{спост}} - y_{\text{розн}})^2}{(n - p + c)}}$			
Нульове значення $2\theta$ (°)		-0.151 (5)	
Параметри ширини піків <i>U, V, W</i>		0.131 (9), -0.015 (9), 0.059 (1)	
$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$			
Параметр змішування $\eta$		0.49 (2)	
$\eta L + (1 - \eta)G$			
Параметр асиметрії піків $C_M$		-0.10 (2)	
Фактор шкали <i>SF</i>	0.298 (3) · 10 <sup>-3</sup>	0.282 (5) · 10 <sup>-5</sup>	0.102 (4) · 10 <sup>-4</sup>
Параметр текстури <i>G</i> [напрямок]	0.949 (3) [010]	0.68 (2) [011]	0.90 (3) [001]
$P = (\sqrt{G^2 \cos^2 \alpha + (1/G) \sin^3 \alpha})^{-3}$			
Фактор достовірності $R_B$	0.073	0.134	0.107
$R_B = \frac{\sum  I_{\text{спост}} - I_{\text{розн}} }{\sum  I_{\text{спост}} }$			
Об'єм комірки, нм <sup>3</sup>	0.26782 (4)	1.3665 (8)	0.5040 (4)
Густина, г·см <sup>-3</sup>	7.393	8.162	7.413
Вміст, %	72 (3)	19 (2)	9 (3)

ступеня дефектності по германію.

Зразки для дослідження готували сплавлянням шихти з компактних металів (чистота рідкісноземельних металів >99.82 %, Al — 99.985 %, Ge — 99.999 %) в електродуговій печі в атмосфері аргону під тиском ~50 кПа. Сплави гомогенізували у вакуумованих кварцевих ампулах при 600 °С впродовж 350 год і гартували в холодній воді. Рентгенограми полікристалічних зразків одержували в камерах РКД-57.3 (проміння CrK) і на дифрактометрі ДРОН-2.0 (FeK<sub>α</sub>). Масив дифракційних даних для зразка складу Tb<sub>32</sub>Al<sub>8</sub>Ge<sub>60</sub> був отриманий на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3 (CuK<sub>α</sub>) у діапазоні кутів  $20 \leq 2\theta \leq 100^\circ$  з кроком  $0.02^\circ$ . Розрахунки та індексування порошкограм проводили з використанням програми POWDER CELL-2.4 [24]. Параметри елементарних комірок уточнювали за допомогою

програми LATCON [25], а структурне уточнення здійснювали методом Рітвельда, програма DBWS-9807 [26].

У роботах [27, 28], в яких наведені результати дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Tb—Al—Ge при 400 °С, ми повідомляли про існування на ізоконцентраті 33.3 % ат. Tb при невеликому вмісті Al (5 % ат.) тернарної сполуки TbAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub>. На основі дифрактометричного дослідження полікристалічного зразка складу Tb<sub>32</sub>Al<sub>8</sub>Ge<sub>60</sub>, відпаленого при 600 °С, можна стверджувати, що структура сполуки TbAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub> належить до ромбічного типу ZrSi<sub>2</sub> (*oS12*, *Cmcm*, *a*=0.41168 (5), *b*=1.6320 (1), *c*=0.39527 (3) нм) (табл. 2). Досліджений зразок виявився трифазним — крім основної фази, він містив 8 % мол. фази Tb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> зі структурою типу Y<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> і 5 % мол. Tb<sub>2</sub>AlGe<sub>3</sub> (структура типу Y<sub>2</sub>AlGe<sub>3</sub>). Для опису

дифракційного профілю використано функцію псевдо-Войта, незалежних уточнюваних параметрів було 28. Отримані результати узгоджуються з ізотермічним перерізом діаграми стану системи Tb—Al—Ge при 400 °С, згідно з яким сполука TbAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub> вступає у двофазні рівноваги з Ge, бінарними сполуками TbGe<sub>2</sub> (власний структурний тип) [13] і TbGe<sub>1.67</sub> (Tb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>) [20], а також тернарними сполуками Tb<sub>2</sub>AlGe<sub>3</sub> [29] і Tb<sub>2</sub>Al<sub>1.6</sub>Ge<sub>5.4</sub> (структура типу La<sub>2</sub>AlGe<sub>6</sub>) [30]. Уточнений склад зразка — Tb<sub>34</sub>Al<sub>5</sub>Ge<sub>61</sub>; координати та параметри теплового коливання атомів у структурі TbAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub> наведені в табл. 3. Як видно, вакансії в структурі відсутні, а атоми Al утворюють статистичну суміш з атомами Ge в одному з двох положень атомів меншого розміру.

Існування тернарної сполуки TbAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub> і бінарних дефектних дигерманідів Er, Tm та Lu із структурою типу ZrSi<sub>2</sub> (див. табл. 1) вказувало на можливість утворення ізоструктурних тернарних (або бінарних) сполук з Dy, Ho та Yb. З метою

Т а б л и ц я 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки TbAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub> (структурний тип ZrSi<sub>2</sub>, символ Пірсона oS12, просторова група *Smm*, *a*=0.41402 (3), *b*=1.6312 (1), *c*=0.39657 (4) нм, *Z*=4, ПСТ 4(*c*))

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>ізо</sub> · 10 <sup>-2</sup> , нм <sup>2</sup>
Tb	0	0.3970 (3)	¼	0.59 (8)
Ge	0	0.0489 (4)	¼	0.60 (1)
Ge <sub>0.87(2)</sub> Al <sub>0.13(2)</sub>	0	0.7513 (5)	¼	0.60 (1)

П р и м і т к а. ПСТ — правильна система точок.

Т а б л и ц я 4

Параметри елементарних комірок тернарних сполук або твердих розчинів із структурою типу ZrSi<sub>2</sub>, знайдених у сплавах RAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub>

R	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
	нм		
Tb	0.41402 (3)	1.6312 (1)	0.39657 (4)
Dy	0.40854 (5)	1.6206 (2)	0.39345 (4)
Ho	0.40767 (5)	1.6119 (1)	0.39307 (4)
Er	0.40600 (5)	1.6008 (1)	0.39165 (5)
Tm	0.40482 (5)	1.5890 (1)	0.39036 (3)
Lu	0.40172 (5)	1.5712 (1)	0.38820 (4)

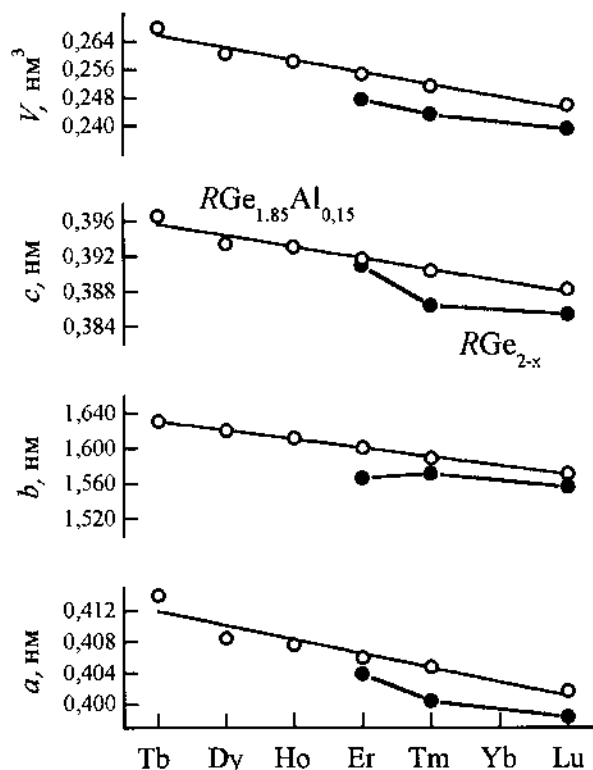


Рис. 1. Залежність параметрів елементарних комірок бінарних сполук (заповнені кружки), тернарних сполук або твердих розчинів Al на основі бінарних сполук (незаповнені кружки) із структурою типу ZrSi<sub>2</sub> (у випадку бінарного германіду ербію — тип ErGe<sub>2.16</sub>) від порядкового номера R.

перевірки цього припущення нами було досліджено методами рентгеноструктурного аналізу полікристалічні зразки RAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub>, де R — Dy, Ho, Er, Tm, Yb і Lu. Основною фазою в усіх сплавах, за винятком сплаву з Yb, була сполука, кристалічна структура якої належить до типу ZrSi<sub>2</sub>. Склади RAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub> з R — Dy і Ho відповідають тернарним сполукам, тоді як R — Er, Tm і Lu — твердим розчинам Al у бінарних дигерманідах. Уточнені параметри елементарних комірок для цих сполук наведені в табл. 4. Об'єми елементарних комірок для твердих розчинів більші від об'ємів елементарних комірок відповідних бінарних сполук (рис. 1). Сплав YbAl<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub> є твердим розчином Al у бінарній сполуці YbGe<sub>2-x</sub> із дефектною структурою типу AlB<sub>2</sub> [31]. Слід зауважити, що бінарний дигерманід Er може також розчиняти Ga. Параметри елементарної комірки твердого розчину ErGa<sub>0.15</sub>Ge<sub>1.85</sub> такі: *a*=0.4044 (1), *b*=1.5931 (4), *c*=0.3902 (1) нм [32].

Усі структурні типи, в яких кристалізуються

сполуки  $RGe_{2-x}$ , близькоспоріднені. Характерною особливістю цих типів є присутність шарів тригональних призм, з'єднаних за рахунок спільних граней (фрагменти типу  $AlB_2$ ). Тригональні призми побудовані виключно атомами R, а атоми Ge розміщуються в центрах призм. Гексагональний структурний тип  $AlB_2$  та тетрагональний  $\alpha-ThSi_2$  повністю викладені із таких шарів. У структурах типу  $\alpha-ThSi_2$  осі призм у сусідніх шарах взаємноперпендикулярні. Ромбічний тип  $Y_3Ge_5$  можна вивести із типу  $\alpha-ThSi_2$  відніманням 1/6 частини атомів меншого розміру та впорядкуванням утворених вакансій.

У ромбічних структурах типів  $TbGe_2$  та  $PrGe_{1.91}$  блоки із трьох шарів тригональних призм (взаємне розміщення сусідніх шарів аналогічне типу  $\alpha-ThSi_2$ ) розділені двома шарами кубічного типу  $CaF_2$  (рис. 2). Тип  $PrGe_{1.91}$  відрізняється від типу  $TbGe_2$  зміщенням більшості атомів Ge з ідеальних положень, і утворенням неупорядкованих вакансій по Ge в середньому шарі тришарового блоку тригональних призм. Із фрагментів типів  $AlB_2$  та  $CaF_2$  у такому ж співвідношенні (3:2) побудовані ромбічні структури типів  $DyGe_{1.85}$  і  $YGe_{1.82}$ . Однак шари тригональних призм у цьому випадку зрощені, як у типі  $AlB_2$  (осі всіх призм паралельні). Ці два струк-

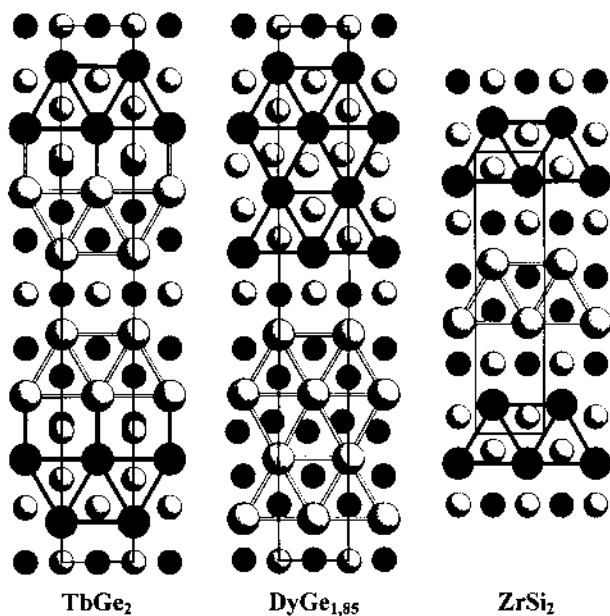


Рис. 2. Проекції кристалічних структур типів  $TbGe_2$  (просторова група  $Cmcm$ ),  $DyGe_{1.85}$  ( $Cm2_1$ ) та  $ZrSi_2$  ( $Cmcm$ ) вздовж напрямку  $[100]$ ; великі кулі — атоми Tb, Dy та Zr, малі — атоми Ge та Si.

турні типи відрізняються зміщеннями атомів, що центрують призми в середньому шарі тришарового блоку тригональних призм.

Фрагменти типів  $AlB_2$  та  $CaF_2$  є також структурними деталями ромбічних типів  $ZrSi_2$  та  $ErGe_{2.16}$  (див. рис. 2). Співвідношення фрагментів у цьому випадку становить 1:2. Структура  $ErGe_{2.16}$  є варіантом включення додаткових атомів меншого розміру в типі  $ZrSi_2$ , які розміщуються у фрагментах типу  $CaF_2$ . Саме в цих фрагментах у структурі  $TbAl_{0.15}Ge_{1.85}$  знаходиться статистична суміш атомів Al і Ge.

Таким чином, ряд ізоструктурних сполук типу  $ZrSi_2$  для германідів рідкісноземельних металів простягається від Tb до Tm і Lu, однак сполуки стабілізуються невеликими кількостями Al (~5 % ат. при 600 °C). Цей тип реалізується також і в подвійних системах з Er, Tm або Lu, але за умови присутності структурних дефектів.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезированы новые тройные соединения  $RAl_{0.15}Ge_{1.85}$  (R — Tb, Dy и Ho). Методами рентгеноструктурного анализа поликристаллических образцов установлено, что эти соединения кристаллизуются в ромбическом структурном типе  $ZrSi_2$  (символ Пирсона  $oS12$ , пространственная группа  $Cmcm$ ,  $a=0.41402$  (3),  $b=1.6312$  (1),  $c=0.39657$  (4) нм для R — Tb). Сплавы такого же состава, где R — Er, Tm и Lu, соответствуют твердым растворам Al в двойных дигерманиде со структурой типа  $ZrSi_2$ .

**SUMMARY.** The new ternary compounds  $RAl_{0.15}Ge_{1.85}$ , R = Tb, Dy, Ho, have been synthesized. It was established by powder X-ray diffraction that they crystallize with the orthorhombic  $ZrSi_2$  structure type (Pearson symbol  $oS12$ , space group  $Cmcm$ ,  $a=0.41402$  (3),  $b=1.6312$  (1),  $c=0.39657$  (4) nm for R = Tb). Alloys of the same composition with R = Er, Tm and Lu also crystallize with  $ZrSi_2$ -type structures, however, for these elements the homogeneity ranges include the corresponding binary rare-earth digermanides.

1. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. -ASM International, 2000.
2. Netzer F.P. // J. Phys. Condens. Mater. -1995. -7. -P. 991—1022.
3. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Марценюк П.С. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 10. -С. 1019—1023.
4. Еременко В.Н., Баталін В.Г., Буянов Ю.И., Обушенко И.М. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1977. -№ 6. -С. 516—521.
5. Еременко В.Н., Обушенко И.М., Буянов Ю.И. // Там же. Сер. А. -1980. -№ 7. -С. 87—91.
6. Еременко В.Н., Обушенко И.М. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1981. -№ 3. -С. 59—62.
7. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И.,

- Марценюк П.С. // Порошковая металлургия. -1989. -№ 7. -С. 41—46.
8. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И. // Доп. АН УРСР. Сер. А. -1983. -№ 3. -С. 83—88.
  9. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Петюх В.М. // Там же. Сер. А. -1987. -№ 5. -С. 76—80.
  10. Schachner H., Nowotny H., Kudielka H. // Monat. Chem. -1954. -85. -S. 1140—1153.
  11. Venturini G., Ijjaali I., Malaman B. // J. Alloys Compd. -1999. -288. -P. 183—187.
  12. Пукас С., Гладышевський Р., Гладышевський Є. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2004. -45. -С. 84—90.
  13. Schobinger-Papamantellos P., de Mooij D.B., Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. -1988. -144. -P. 265—274.
  14. Savysyuk I.A., Gladyshevskii E.I., Gladyshevskii R.E. // VII Inter. Conf. Crystal Chem. Intermet. Comp., September 22—25, 1999. -Lviv: Coll. Abstr. -P. B17.
  15. Мокрая И.Р., Печарский В.К., Шнырка З.М. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 2. -С. 48—50.
  16. Ijjaali I., Venturini G., Malaman B. // J. Alloys Compd. -1999. -284. -P. 237—242.
  17. Venturini G. // Ibid. -2000. -308. -P. 200—204.
  18. Брусков В.А., Бодак О.И., Печарский В.К. и др. // Кристаллография. -1983. -28. -С. 260—263.
  19. Brauer G., Mitius A. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1942. -249. -S. 325—339.
  20. Venturini G., Ijjaali I., Malaman B. // J. Alloys Compd. -1999. -285. -P. 194—203.
  21. Felten E.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -78. -P. 5977, 5978.
  22. Thompson J.R. // Acta Crystallogr. -1963. -16. -P. 320, 321.
  23. Venturini G., Ijjaali I., Malaman B. // J. Alloys Compd. -1999. -284. -P. 262—269.
  24. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. -Berlin, Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
  25. Schwarzenbach D. LATCON: Refine Lattice Parameters. -Lausanne, Switzerland: University of Lausanne, 1966.
  26. Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O. Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta, GA: School of Physics. Georgia Institute of Technology, 1998.
  27. Наконечна Н., Мельник А., Сависюк І., Гладышевський Р. // 8 Наук. конф. "Львів. хім. читання", травень 24—25, 2001. -Львів: 36. наук. праць. -С. Н1.
  28. Kuprysiuk W., Babiuk W., Bodak O. et al. // VIII Kraj. Sem. Prof. St. Bretsznajdera, wrzesnia 19—20, 2002. -Plock, Polska: Mater. -S. 312—316.
  29. Mel'nyk I., Kuprysyuk V., Gladyshevskii R., Pikus S. // VIII Inter. Conf. Crystal Chem. Intermet. Comp., September 25—28, 2002. -Lviv: Coll. Abstr. -P. 97.
  30. Zhao J.T., Cenziel K., Parthe E. // Acta Crystallogr. -1991. -C47. -P. 1777—1781.
  31. Гладышевський Е.І. // Журн. структур. хімії. -1964. -5, № 4. -С. 568—575.
  32. Пукас С., Мельник А., Куприсюк В., Гладышевський Р. // 9 Наук. конф. "Львів. хім. читання", травень 21—23, 2003. -Львів: 36. наук. праць. -С. Н36.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 15.12.2004

УДК 621.315.592:54-185

А.Г. Белоус, А.И. Товстолыткин, О.И. Вьюнов, Ю.Д. Ступин, Л.Л. Коваленко

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$

Проведен сравнительный анализ электрофизических свойств пленок состава  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , полученных методами трафаретной печати и магнетронного напыления. Определены температурные режимы, при которых пленки, полученные методом трафаретной печати, обладают оптимальными электрофизическими свойствами. Было показано, что по некоторым техническим параметрам полученные пленки не уступают пленкам, нанесенным по методу магнетронного напыления.

Перовскитоподобные манганиты  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (где R и M — редкоземельный и щелочно-земельный элементы соответственно), обладающие эффектом гигантского магнитосопротивления, широко исследуются благодаря уникальному сочетанию структурных, электрических и магнитных свойств [1]. Перспективными для практического применения являются манганиты  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

с  $x=0.2—0.3$ , в которых этот эффект наблюдается в области комнатных температур [2, 3]. Магнитные и электрические свойства данных материалов чувствительны к режимам синтеза, микроструктурным особенностям (размер зерна, пористость и др.), а также к тому, в каком виде находится материал — объемном или пленочном [4, 5]. По сравнению с объемными образцами в пленках ман-

© А.Г. Белоус, А.И. Товстолыткин, О.И. Вьюнов, Ю.Д. Ступин, Л.Л. Коваленко, 2006