

Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАРИСКЕВИЧ ДАНИЛО ТАРАСОВИЧ

УДК 546+548.736.4

ДИСЕРТАЦІЯ
СИСТЕМИ {Zr,Hf}-Al-M (M = Si, Ge, Sn, Sb):
ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК

10 Природничі науки

102 Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Д. Т. Марискевич

Науковий керівник: Гладисhevський Роман Євгенович, академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор

Львів – 2023

АНОТАЦІЯ

Марискевич Д. Т. Системи $\{Zr,Hf\}-Al-M$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$): фазові рівноваги та кристалічна структура сполук. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 “Хімія” галузі знань 10 “Природничі науки”. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена експериментальному дослідженню хімічної взаємодії компонентів у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, встановленню фазових рівноваг та побудові ізотермічних перерізів діаграм стану при $600^{\circ}C$, синтезу та визначенню кристалічної структури сполук, які в них утворюються, і виведенню їхніх кристалохімічних закономірностей.

Дослідженню передував огляд та аналіз літературних відомостей про компоненти вибраних систем, діаграми стану подвійних систем $\{Zr,Hf\}-\{Al,Si,Ge,Sn,Sb\}$ і $Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ та потрійних систем $\{Ti,Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Pb,Sb,Bi\}$, $\{Ti,Zr,Hf\}-Ga-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ і $\{Nb,Ta\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, а також про кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Зроблено відповідні висновки і висунуто припущення про характер взаємодії компонентів у системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$.

Методом електродугового сплавлення з подальшим гомогенізуючим відпалом при $600^{\circ}C$ синтезовано 61 двокомпонентний і 357 трикомпонентних сплавів систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$. Вихідними компонентами слугували компактні прості речовини високої чистоти. Фазовий склад зразків визначено за допомогою рентгенівської дифракції і спектроскопії. Масиви рентгенівських дифракційних даних отримано на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння $Fe\ K\alpha$) та STOE Stadi P (проміння $Cu\ K\alpha_1$), а локальний рентгеноспектральний аналіз проведено на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02, оснащеному енергодисперсійним рентгенівським спектрометром

ЕДАР, та на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному двома детекторами (вторинних електронів і зворотно розсіяних електронів) та енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20. На основі результатів фазового аналізу, методом триангуляції побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} при 600°C. Кристалічну структуру тернарних фаз визначено рентгенівськими дифракційними методами порошку (дифрактометри ДРОН-2.0М і STOE Stadi P) і монокристалу (дифрактометр Rigaku AFC7, детектор Mercury CCD, проміння Mo K α).

За результатами експериментальних досліджень встановлено фазові рівноваги та вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} при 600°C у повних концентраційних інтервалах. Підтверджено існування при 600°C 56 бінарних сполук, встановлено існування 29 тернарних сполук, 22 з яких – відкрито вперше. Для всіх синтезованих тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур.

У системах {Zr,Hf}-Al-Si (600°C) встановлено утворення твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі бінарних силіцидів. Розчинність алюмінію (в ат.%) становить у: Zr₂Si – 9, Zr₅Si₃ – 15, Zr₃Si₂ – 7,5, Zr₅Si₄ – 6, ZrSi – 9,5, ZrSi₂ – 12, Hf₅Si₃ – 13,5, Hf₃Si₂ – 7, Hf₅Si₄ – 5,5, HfSi – 2,5 і HfSi₂ – 8. Між ізоструктурними бінарними сполуками Hf₂Al і Hf₂Si (структурний тип CuAl₂, символ Пірсона *tI12*, просторова група *I4/mcm*) утворюється неперервний ряд твердих розчинів Hf₂Al₁₋₀Si₀₋₁ ($a = 6,775(3)-6,553(2)$, $c = 5,3969(2)-5,186(2)$ Å). Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент. У системах {Zr,Hf}-Al-Si встановлено існування п'яти тернарних алюмосиліцидів постійних складів: ZrAl_{2,55}Si_{0,45} (TiAl₃, *tI8*, *I4/mmm*, $a = 3,91422(15)$, $c = 8,9753(3)$ Å), ZrAl_{0,33}Si_{1,67} (ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}, *tI32*, *I4₁/amd*, $a = 3,7095(2)$, $c = 29,345(3)$ Å), Zr₅Al_{2,44}Si_{0,56} (Nb₅SiSn₂, *tI32*, *I4/mcm*, $a = 11,0454(4)$, $c = 5,3942(2)$ Å), HfAl_{2,55}Si_{0,45} (TiAl₃, *tI8*, *I4/mmm*, $a = 3,89413(14)$, $c = 8,9386(3)$ Å) та Hf₅Al_{2,56}Si_{0,44} (Mn₅Si₃, *hP16*, *P6₃/mcm*, $a = 8,0321(3)$, $c = 5,6247(2)$ Å).

У системах {Zr,Hf}-Al-Ge (600°C) встановлено утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних германідів ZrGe₂, Zr₅Ge₃, HfGe₂, Hf₃Ge₂ та Hf₅Ge₃, які

розчиняють 4, 10, 9, 2,5 та 5 ат.% Al, відповідно. Між ізоструктурними бінарними сполуками Hf_2Al і Hf_2Ge (CuAl_2 , $tI12$, $I4/mcm$) утворюється неперервний ряд твердих розчинів $\text{Hf}_2\text{Al}_{1-0}\text{Ge}_{0-1}$ ($a = 6,775(3)$ - $6,596(2)$, $c = 5,3969(2)$ - $5,291(2)$ Å). Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент. У системах $\{\text{Zr},\text{Hf}\}\text{-Al-Ge}$ встановлено існування дев'яти тернарних алюмогерманідів постійних складів: $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ (TiAl_3 , $tI8$, $I4/mmm$, $a = 3,92395(11)$, $c = 9,0476(4)$ Å), $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$ ($\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$, $tI32$, $I4_1/amd$, $a = 3,8013(2)$, $c = 29,893(3)$ Å), $\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,34}\text{Ge}_{6,66}$ ($\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,34}\text{Ge}_{6,66}$, $tI84$, $I4/mmm$, $a = 10,3679(7)$, $c = 14,8529(11)$ Å), Zr_5AlGe_3 (Hf_5CuSn_3 , $hP18$, $P6_3/mcm$, $a = 8,104(3)$, $c = 5,654(2)$ Å), $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,70}\text{Ge}_{0,30}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 11,0145(7)$, $c = 5,3921(4)$ Å), $\text{HfAl}_{2,40}\text{Ge}_{0,60}$ (TiAl_3 , $tI8$, $I4/mmm$, $a = 3,9021(2)$, $c = 8,9549(8)$ Å), $\text{Hf}_{11}\text{Al}_{3,50}\text{Ge}_{6,50}$ ($\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,34}\text{Ge}_{6,66}$, $tI84$, $I4/mmm$, $a = 10,1764(8)$, $c = 14,1729(13)$ Å), Hf_5AlGe_3 (Hf_5CuSn_3 , $hP18$, $P6_3/mcm$, $a = 8,0641(3)$, $c = 5,5874(2)$ Å) та $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,56}\text{Si}_{0,44}$ (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8,0880(3)$, $c = 5,6511(2)$ Å).

У системах $\{\text{Zr},\text{Hf}\}\text{-Al-Sn}$ (600°C) встановлено утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних станідів Zr_5Sn_4 та Zr_5Sn_3 – 11,1 та 2,5 ат.% Al, відповідно, і твердий розчин включення на основі Hf_5Sn_3 протяжністю до 11,1 ат.% Al. Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент. У системах $\{\text{Zr},\text{Hf}\}\text{-Al-Sn}$ встановлено існування при 600°C шести тернарних алюмостанідів постійного та змінного складів: $\text{ZrAl}_{2,68}\text{Sn}_{0,32}$ (UCuAl_2 , $tI8$, $I4/mmm$, $a = 3,98855(18)$, $c = 9,0848(4)$ Å), $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,71}\text{Sn}_{0,29}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 11,0530(9)$, $c = 5,4071(5)$ Å), $\text{Zr}_5\text{Al}_{1,68-0,40}\text{Sn}_{1,32-2,60}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 11,1005(9)$ - $11,1829(12)$, $c = 5,4537(5)$ - $5,5449(6)$ Å), $\text{HfAl}_{2,64}\text{Sn}_{0,36}$ (UCuAl_2 , $tI8$, $I4/mmm$, $a = 3,95450(2)$, $c = 8,94451(12)$ Å), $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,70}\text{Sn}_{0,30}$ (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8,0910(4)$, $c = 5,6515(4)$ Å) та $\text{Hf}_5\text{Al}_{1,33-0,78}\text{Sn}_{1,67-2,22}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 10,9627(8)$ - $11,0291(9)$, $c = 5,4138(4)$ - $5,4913(5)$ Å).

У системах $\{\text{Zr},\text{Hf}\}\text{-Al-Sb}$ (600°C) встановлено утворення твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі бінарних антимонідів Zr_5Sb_4 , Zr_5Sb_3 та Hf_5Sb_3 протяжністю 11,1, 2,5 та 3 ат.% Al, відповідно. Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент. У системах $\{\text{Zr},\text{Hf}\}\text{-Al-Sb}$ встановлено існування

при 600°C дев'яти тернарних алюмоантимонідів постійного та змінного складів: $ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}$ ($UCuAl_2$, $tI8$, $I4/mmm$, $a = 3,9142(2)$, $c = 8,9753(4)$ Å), Zr_2AlSb_3 (Zr_2CuSb_3 , $tP6$, $P-4m2$, $a = 3,9826(2)$, $c = 8,7144(5)$ Å), $Zr_5Al_{2,55}Sb_{0,45}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 11,0120(9)$, $c = 5,3913(5)$ Å), $Zr_5Al_{1,55-0,65}Sb_{1,45-2,35}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 10,9810(9)-11,0731(12)$, $c = 5,4153(5)-5,4482(6)$ Å), $HfAl_{2,67}Sb_{0,33}$ ($UCuAl_2$, $tI8$, $I4/mmm$, $a = 3,94191(9)$, $c = 8,9078(2)$ Å), Hf_2AlSb_3 (Zr_2CuSb_3 , $tP6$, $P-4m2$, $a = 3,9021(2)$, $c = 8,6510(5)$ Å), Hf_5AlSb_3 (Hf_5CuSn_3 , $hP18$, $P6_3/mcm$, $a = 8,3572(3)$, $c = 5,6914(2)$ Å), $Hf_5Al_{2,49}Sb_{0,51}$ (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8,0934(5)$, $c = 5,6560(5)$ Å) та $Hf_5Al_{1,52-0,74}Sb_{1,48-2,26}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 10,8908(8)-10,9344(9)$, $c = 5,5114(4)-5,5403(5)$ Å).

На основі результатів експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії компонентів у системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, здійснено порівняльний аналіз систем між собою та зі спорідненими потрійними системами та встановлено кристалохімічні закономірності тернарних сполук. Спостерігається спорідненість систем з тим самим d -елементом (Zr чи Hf), а також попарна спорідненість систем з Zr та Hf і однакового p -елемента 14 (Si, Ge, Sn) чи 15 (Sb) групи періодичної системи. Найменшою кількістю тернарних сполук (2) характеризується система Hf–Al–Si, а найбільшою (по 5) – системи Zr–Al–Ge і Hf–Al–Sb. При переході від систем з Si до систем з Ge спостерігається ускладнення характеру взаємодії компонентів, що проявляється у збільшенні загальної кількості тернарних сполук від 5 у системах $\{Zr,Hf\}-Al-Si$ до 9 у системах $\{Zr,Hf\}-Al-Ge$. При переході до систем зі Sn кількість тернарних сполук зменшується до 6, а заміна Sn на Sb приводить до збільшення кількості тернарних інтерметалідів до 9. Кристалічні структури тернарних сполук систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ належать до семи структурних типів; для більшості з них простежується тенденція до впорядкування атомів різних хімічних елементів.

Структурні типи, що реалізуються у системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ на ізоконцентраціях 25 ат.% Zr і Hf при 600°C, належать до кубічних найщільніших упаковок атомів, які є впорядкованими похідними структурного типу Cu ($cF4$, $Fm-3m$) і побудовані з щільноупакованих шарів атомів виключно у кубічній

укладці – $ZrAl_3$ ($tI16$, $I4/mmm$), $TiAl_3$ ($tI8$, $I4/mmm$) і $UCuAl_2$ ($tI8$, $I4/mmm$). Розрахована компактність структур (співвідношення $V_{\text{атомів}}/V_{\text{комірки}}$) для бінарних і тернарних сполук є більшою, ніж компактність структури Al. Найбільше значення компактності (79,5 %) має тернарна сполука $ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}$. Новий структурний тип $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ ($tI32$, $I4_1/amd$) характеризується частковим впорядкуванням атомів Al і Ge, а також позиційним неупорядкуванням атомів Ge, яке було змодельовано розщепленням однієї кристалографічної позиції. Він належить до серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2 . Новий структурний тип $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ ($tI84$, $I4/mmm$) є тетрарним варіантом структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$, і характеризується частковим впорядкуванням атомів Al і Ge. Структура побудована укладкою тригональних призм і тетрагональних антипризм, центрованими атомами p -елементів. Кристалічні структури фаз з великим вмістом Zr чи Hf побудовані з колон многогранників: октаєдрів у структурах $Hf_5(Al_{1-x}M_x)_3$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$; структурний тип Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$) і T_5AlM_3 ($T = Zr, Hf$; $M = Ge, Sn, Sb$; структурний тип Hf_5CuSn_3 , $hP18$, $P6_3/mcm$) та тетрагональних антипризм і тетраєдрів у структурах $Zr_5(Al_{1-x}M_x)_3$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$) і $Hf_5(Al_{1-x}M_x)_3$ ($M = Sn, Sb$) (структурний тип Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$). Збільшення вмісту Zr чи Hf у сполуках (зменшення вмісту p -елементів) змінює координаційне оточення атомів p -елементів: від кубооктаєдричного (25 ат.% Zr(Hf)) до тригонально-призматичного і тетраєдричного (33,3 ат.% Zr(Hf)), тригонально-призматичного і тетрагонально-антипризматичного (52,4 ат.% Zr(Hf)), тригонально-призматичного і октаєдричного (55,5 ат.% Zr(Hf)) і тетрагонально-антипризматичного та ікосаєдричного (62,5 ат.% Zr(Hf)). Залежно від співвідношення компонентів у системах $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ можна цілеспрямовано змінювати координаційне оточення атомів і вимірність будови структури від тривимірної (кубічні найщільніші упаковки) до одновимірної (структури з колонами многогранників). Керування анізотропією структури має вплив на оптимізацію фізичних властивостей.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ при $600^{\circ}C$ у повних концентраційних інтервалах; встановлено області гомогенності тернарних сполук і межі твердих розчинів на основі бінарних сполук; знайдено два неперервні ряди твердих розчинів між бінарними сполуками, 21 обмежений твердий розчин заміщення і один твердий розчин включення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено існування при $600^{\circ}C$ 29 тернарних сполук (5 силіцидів, 9 германідів, 6 станідів і 9 антимонідів), 22 з яких – нові. Для всіх тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур; рентгенівськими дифракційними методами монокристалу та порошку розшифровано два нові структурні типи – $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$. На основі результатів експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії компонентів у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, здійснено їхній порівняльний аналіз між собою та із спорідненими; виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук; встановлено взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних фаз у досліджених системах.

Ключові слова: цирконій, гафній, алюміній, силіцій, германій, олово, стибій, рентгенівська дифракція, рентгенівська спектроскопія, фазові рівноваги, діаграма стану, твердий розчин, інтерметалічна сполука, кристалічна структура, координаційний поліедр.

SUMMARY

Maryskevych D. T. Systems {Zr,Hf}–Al–M (M = Si, Ge, Sn, Sb): phase equilibria and crystal structures of the compounds. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for the scientific degree of Doctor of Philosophy in the specialty 102 Chemistry of the field of knowledge 10 Natural Sciences. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to an experimental investigation of the chemical interaction of the components in the ternary systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, establishment of the phase equilibria and construction of the isothermal sections at 600°C of the phase diagrams, synthesis and determination of the crystal structures of the compounds that form in these systems. Based on the observations, crystal-chemical regularities are derived.

Before undertaking the experimental work, literature data on related chemical systems, phase diagrams of the binary systems {Zr,Hf}–{Al,Si,Ge,Sn,Sb} and Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, and the ternary systems {Ti, Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Pb,Sb,Bi}, {Ti,Zr,Hf}–Ga–{Si,Ge,Sn,Sb}, and {Nb,Ta}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, as well as on the crystal structures of compounds forming in these systems, were reviewed and analyzed. Conclusions were drawn, and assumptions about the interaction of the components in the {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} systems were made.

61 two-component and 357 three-component alloys of the systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} were synthesized by arc melting, followed by homogenizing annealing at 600°C. Compact elemental substances of high purity served as starting components. The phase compositions of the samples were determined using X-ray diffraction and spectroscopy. X-ray diffraction patterns were obtained on powder diffractometers DRON-2.0M (radiation Fe $K\alpha$) and STOE Stadi P (radiation Cu $K\alpha_1$), and local X-ray spectral analysis was performed on a raster electron microscope REMMA-102-02 equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer EDAR, and on a scanning

electron microscope Tescan Vega 3 LMU equipped with two detectors (secondary electrons and back-scattered electrons), and an energy-dispersive X-ray analyzer Oxford Instruments Aztec ONE with the detector X-Max^N20. Based on the results of the phase analysis, the isothermal sections of the phase diagrams of the ternary systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} at 600°C were constructed by the triangulation method. The crystal structures of the ternary phases were determined by X-ray powder (diffractometers DRON-2.0M and STOE Stadi P) and single-crystal (diffractometer Rigaku AFC7, detector Mercury CCD, radiation Mo $K\alpha$) diffraction.

Based on the experimental investigations, the phase equilibria were established, and the isothermal sections of the phase diagrams of the ternary systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} at 600°C were constructed in the whole concentration region, for the first time. The existence of 56 binary compounds at 600°C was confirmed, and 29 ternary compounds were observed, 22 of which were discovered for the first time. Crystallographic parameters were determined for all of the ternary compounds.

In the systems {Zr,Hf}–Al–Si (600°C) the formation of solid solutions of the substitution type based on the binary silicides was established, with the following extensions (at.% Al): Zr₂Si – 9, Zr₅Si₃ – 15, Zr₃Si₂ – 7.5, Zr₅Si₄ – 6, ZrSi – 9.5, ZrSi₂ – 12, Hf₅Si₃ – 13.5, Hf₃Si₂ – 7, Hf₅Si₄ – 5.5, HfSi – 2.5, and HfSi₂ – 8. A continuous solid solution Hf₂Al₁₋₀Si₀₋₁ ($a = 6.775(3)$ - $6.553(2)$, $c = 5.3969(2)$ - $5.186(2)$ Å) forms between the isostructural binary compounds Hf₂Al and Hf₂Si (structure type CuAl₂, Pearson symbol $tI12$, space group $I4/mcm$). The other binary compounds do not dissolve significant amounts of the third component. The existence of five ternary alumosilicides with approximately constant compositions was established in the systems {Zr,Hf}–Al–Si: ZrAl_{2.55}Si_{0.45} (TiAl₃, $tI8$, $I4/mmm$, $a = 3.91422(15)$, $c = 8.9753(3)$ Å), ZrAl_{0.33}Si_{1.67} (ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}, $tI32$, $I4_1/amd$, $a = 3.7095(2)$, $c = 29.345(3)$ Å), Zr₅Al_{2.44}Si_{0.56} (Nb₅SiSn₂, $tI32$, $I4/mcm$, $a = 11.0454(4)$, $c = 5.3942(2)$ Å), HfAl_{2.55}Si_{0.45} (TiAl₃, $tI8$, $I4/mmm$, $a = 3.89413(14)$, $c = 8.9386(3)$ Å), and Hf₅Al_{2.56}Si_{0.44} (Mn₅Si₃, $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8.0321(3)$, $c = 5.6247(2)$ Å).

In the systems {Zr,Hf}–Al–Ge (600°C) the formation of solid solutions of the substitution type based on the binary germanides ZrGe₂, Zr₅Ge₃, HfGe₂, Hf₃Ge₂, and

Hf₅Ge₃, which dissolve 4, 10, 9, 2.5, and 5 at.% Al, respectively, was established and a continuous solid solution Hf₂Al₁₋₀Ge₀₋₁ (6.775(3)-6.596(2), $c = 5.3969(2)$ - $5.291(2)$ Å) was observed between the isostructural binary compounds Hf₂Al and Hf₂Ge (CuAl₂, *tI*12, *4/mcm*). The other binary compounds do not dissolve the third component. The existence of nine ternary alumogermanides with point compositions was established in the systems {Zr,Hf}-Al-Ge: ZrAl_{2.52}Ge_{0.48} (TiAl₃, *tI*8, *I4/mmm*, $a = 3.92395(11)$, $c = 9.0476(4)$ Å), ZrAl_{0.23}Ge_{1.77} (ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}, *tI*32, *I4₁/amd*, $a = 3.8013(2)$, $c = 29.893(3)$ Å), Zr₁₁Al_{3.34}Ge_{6.66} (Zr₁₁Al_{3.34}Ge_{6.66}, *tI*84, *I4/mmm*, $a = 10.3679(7)$, $c = 14.8529(11)$ Å), Zr₅AlGe₃ (Hf₅CuSn₃, *hP*18, *P6₃/mcm*, $a = 8.104(3)$, $c = 5.654(2)$ Å), Zr₅Al_{2.70}Ge_{0.30} (Nb₅SiSn₂, *tI*32, *I4/mcm*, $a = 11.0145(7)$, $c = 5.3921(4)$ Å), HfAl_{2.40}Ge_{0.60} (TiAl₃, *tI*8, *I4/mmm*, $a = 3.9021(2)$, $c = 8.9549(8)$ Å), Hf₁₁Al_{3.50}Ge_{6.50} (Zr₁₁Al_{3.34}Ge_{6.66}, *tI*84, *I4/mmm*, $a = 10.1764(8)$, $c = 14.1729(13)$ Å), Hf₅AlGe₃ (Hf₅CuSn₃, *hP*18, *P6₃/mcm*, $a = 8.0641(3)$, $c = 5.5874(2)$ Å), and Hf₅Al_{2.56}Si_{0.44} (Mn₅Si₃, *hP*16, *P6₃/mcm*, $a = 8.0880(3)$, $c = 5.6511(2)$ Å).

In the systems {Zr,Hf}-Al-Sn (600°C) the formation of solid solutions of the substitution type based on the binary stannides Zr₅Sn₄ and Zr₅Sn₃ – 11.1 and 2.5 at.% Al, respectively, and a solid solution of the inclusion type based on Hf₅Sn₃ (up to 11.1 at.% Al) was established. Six ternary alumogermanides with constant or variable compositions were observed at 600°C: ZrAl_{2.68}Sn_{0.32} (UCuAl₂, *tI*8, *I4/mmm*, $a = 3.98855(18)$, $c = 9.0848(4)$ Å), Zr₅Al_{2.71}Sn_{0.29} (Nb₅SiSn₂, *tI*32, *I4/mcm*, $a = 11.0530(9)$, $c = 5.4071(5)$ Å), Zr₅Al_{1.68-0.40}Sn_{1.32-2.60} (Nb₅SiSn₂, *tI*32, *I4/mcm*, $a = 11.1005(9)$ - $11.1829(12)$, $c = 5.4537(5)$ - $5.5449(6)$ Å), HfAl_{2.64}Sn_{0.36} (UCuAl₂, *tI*8, *I4/mmm*, $a = 3.95450(2)$, $c = 8.94451(12)$ Å), Hf₅Al_{2.70}Sn_{0.30} (Mn₅Si₃, *hP*16, *P6₃/mcm*, $a = 8.0910(4)$, $c = 5.6515(4)$ Å), and Hf₅Al_{1.33-0.78}Sn_{1.67-2.22} (Nb₅SiSn₂, *tI*32, *I4/mcm*, $a = 10.9627(8)$ - $11.0291(9)$, $c = 5.4138(4)$ - $5.4913(5)$ Å).

In the systems {Zr,Hf}-Al-Sb (600°C) solid solutions of the substitution type based on the binary antimonides Zr₅Sb₄, Zr₅Sb₃, and Hf₅Sb₃, which dissolve 11.1, 2.5, and 3 at.% Al, respectively, were defined. The other binary compounds do not dissolve the third component. The existence of nine ternary alumoantimonides with constant or variable compositions was established at 600°C: ZrAl_{2.65}Sb_{0.35} (UCuAl₂, *tI*8, *I4/mmm*,

$a = 3.9142(2)$, $c = 8.9753(4)$ Å), Zr_2AlSb_3 (Zr_2CuSb_3 , $tP6$, $P-4m2$, $a = 3.9826(2)$, $c = 8.7144(5)$ Å), $Zr_5Al_{2.55}Sb_{0.45}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 11.0120(9)$, $c = 5.3913(5)$ Å), $Zr_5Al_{1.55-0.65}Sb_{1.45-2.35}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 10.9810(9)$ - $11.0731(12)$, $c = 5.4153(5)$ - $5.4482(6)$ Å), $HfAl_{2.67}Sb_{0.33}$ ($UCuAl_2$, $tI8$, $I4/mmm$, $a = 3.94191(9)$, $c = 8.9078(2)$ Å), Hf_2AlSb_3 (Zr_2CuSb_3 , $tP6$, $P-4m2$, $a = 3.9021(2)$, $c = 8.6510(5)$ Å), Hf_5AlSb_3 (Hf_5CuSn_3 , $hP18$, $P6_3/mcm$, $a = 8.3572(3)$, $c = 5.6914(2)$ Å), $Hf_5Al_{2.49}Sb_{0.51}$ (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8.0934(5)$, $c = 5.6560(5)$ Å), and $Hf_5Al_{1.52-0.74}Sb_{1.48-2.26}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$, $a = 10.8908(8)$ - $10.9344(9)$, $c = 5.5114(4)$ - $5.5403(5)$ Å).

Based on the experimental investigations, peculiarities of the interaction of the components in the systems $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ were pointed out. A comparative analysis of these and related ternary systems was carried out, and crystal-chemical regularities of the ternary compounds were deduced. Similarities were observed for systems with the same d -element (Zr or Hf), as well as between systems with Zr or Hf and the same p -element of group 14 (Si, Ge, Sn) or 15 (Sb) of the periodic system. The smallest number of ternary compounds (2) was found in the system Hf–Al–Si, and the largest number of ternary compounds (5 in each system) in the systems Zr–Al–Ge and Hf–Al–Sb. When moving from the systems with Si to the systems with Ge, the character of the interaction of the components becomes more complex, which is reflected in an increase of the total number of ternary compounds from 5 in the systems $\{Zr,Hf\}-Al-Si$ to 9 in the systems $\{Zr,Hf\}-Al-Ge$. When moving to the systems with Sn, the number of ternary compounds decreases to 6, but the replacement of Sn by Sb leads to an increase to 9. The crystal structures of the ternary compounds of the systems $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ belong to seven structure types; for most of them, a tendency to ordering of atoms of different chemical elements was observed.

The structure types that form at 25 at.% Zr or Hf in the systems $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ at 600°C are ordered derivatives of the structure type Cu ($cF4$, $Fm-3m$), and are built from close-packed atomic layers exclusively in cubic stacking – $ZrAl_3$ ($tI16$, $I4/mmm$), $TiAl_3$ ($tI8$, $I4/mmm$), and $UCuAl_2$ ($tI8$, $I4/mmm$). The compactness calculated for these structures (relation V_{atoms}/V_{cell}) for the binary and ternary compounds is larger

than for the structure of elementary Al. The largest value of compactness (79.5 %) was found for the ternary compound $\text{ZrAl}_{2.65}\text{Sb}_{0.35}$. The new structure type $\text{ZrAl}_{0.23}\text{Ge}_{1.77}$ ($tI32$, $I4_1/amd$) is characterized by partial ordering of the Al and Ge atoms, as well as positional disorder of Ge atoms, modeled by splitting one crystallographic position. It belongs to a series of linear intergrowth structures composed of fragments characteristic of the basic structure types AlB_2 and CaF_2 . The new structure type $\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3.34}\text{Ge}_{6.66}$ ($tI84$, $I4/mmm$) is a quaternary variant of the structure type $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ and is characterized by partial ordering of the Al and Ge atoms. The structure can be seen as a stacking of trigonal prisms and square antiprisms centered by atoms of the p -elements. The crystal structures of the phases with high Zr or Hf content are built from columns of polyhedra: octahedra in the structures $\text{Hf}_5(\text{Al}_{1-x}\text{M}_x)_3$ ($M = \text{Si, Ge, Sn, Sb}$; structure type Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$) and $T_5\text{AlM}_3$ ($T = \text{Zr, Hf}$; $M = \text{Ge, Sn, Sb}$; structure type Hf_5CuSn_3 $hP18$, $P6_3/mcm$), and square antiprisms and tetrahedra in the structures of $\text{Zr}_5(\text{Al}_{1-x}\text{M}_x)_3$ ($M = \text{Si, Ge, Sn, Sb}$) and $\text{Hf}_5(\text{Al}_{1-x}\text{M}_x)_3$ ($M = \text{Sn, Sb}$) (structure type Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$). Increasing the Zr or Hf content in the compounds (decrease of p -elements content) changes the coordination environments of the p -element atoms: from cuboctahedral (25 at.% Zr(Hf)) to trigonal-prismatic and tetrahedral (33.3 at.% Zr(Hf)), trigonal-prismatic and square-antiprismatic (52.4 at.% Zr(Hf)), trigonal-prismatic and octahedral (55.5 at.% Zr(Hf)), and square-antiprismatic and icosahedral (62.5 at.% Zr(Hf)). Depending on the ratio of the components in the $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ systems, it is possible to purposefully change the coordination environment of atoms and the dimensionality of the structure from three-dimensional (cubic close-packing) to one-dimensional (structures with columns of polyhedra). Managing the anisotropy of the structure has an influence on the optimization of physical properties.

The scientific novelty of the obtained results lies in the fact that for the first time the phase equilibria were determined and isothermal sections of the phase diagrams of the systems $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ at 600°C were constructed in the whole concentration range; the homogeneity ranges of the ternary compounds and solid solutions based on binary compounds were established; two continuous solid solutions between binary compounds, 21 limited solid solutions of the substitution type and one

solid solution of the inclusion type based on binary intermetallics were found. The existence of 29 ternary compounds (5 silicides, 9 germanides, 6 stannides, and 9 antimonides) at 600°C was established, 22 of which are new. For all of the ternary compounds the crystal structures were determined and, by means of X-ray single-crystal and powder diffraction, two new structure types, $ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}$ and $Zr_{11}Al_{3.34}Ge_{6.66}$, were determined. Based on the results of the experimental investigations, peculiarities of the interaction of the components in the ternary systems $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ were emphasized, and crystal-chemical regularities of the ternary compounds were deduced. Relationships between the chemical composition and the crystal structure of the ternary phases in the studied systems were established.

Keywords: zirconium, hafnium, aluminum, silicon, germanium, tin, antimony, X-ray diffraction, X-ray spectroscopy, phase equilibria, phase diagram, solid solution, intermetallic compound, crystal structure, coordination polyhedron.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = Zr, Hf$). *Solid State Phenom.* **2019**, 289, 71–76.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.289.71>
2. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk; Ya., Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of Zr_5AlGe_3 . *Chem. Met. Alloys* **2019**, 12 (1/2), 39–43.
<https://doi.org/10.30970/cma12.0393>
3. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Гладішевський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* **2020**, 61, 63–70.
<https://doi.org/10.30970/vch.6101.063>
4. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Zr–Al–Sn: isothermal section of the phase diagram at 600°C and crystal structures of the compounds. *Chem. Met. Alloys* **2022**, 15 (1/2), 1–7.
<https://doi.org/10.30970/cma15.0421>
5. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. The structure type $ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}$. *Phys. Chem. Solid State* **2023**, 24 (3), 448–452.
<https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.448-452>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = Zr, Hf$). Progr. Abstr. 21 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Vienna, Austria, March 25–29, 2018; p. 24.
2. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Кристалічна структура сполуки $HfAl_{2,7}Ge_{0,3}$. Зб. тез. допов. I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, м. Вінниця, Україна, 27–29 березня, 2018; с. 103.
3. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Тернарні алюмогерманіди $ZrAl_{2,5}Ge_{0,5}$ і $HfAl_{2,4}Ge_{0,6}$. Тези допов. X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2018”, м. Харків, Україна, 23–25 квітня, 2018; с. 35–36.
4. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$. Зб. наук. праць XVII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2019”, м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н39.
5. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the compound Zr_5AlGe_3 . Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 106.
6. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Аксельруд, Л.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура сполуки $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, м. Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н30.
7. **Maryskevych, D. T.**; Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound $Zr_5Al_{0,41}Sn_{2,59}$. Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 51.
8. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Тернарні сполуки системи $Zr-Al-Sn$ ($600^\circ C$). Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції

“Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 87–88.

9. **Maryshevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compounds $\text{HfAl}_{2.67}\text{Sb}_{0.33}$ and Hf_2AlSb_3 . Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 91.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	26
1.1. Характеристика компонентів потрійних систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}.....	26
1.2. Подвійні системи	28
1.2.1. Системи {Zr,Hf}–Al.....	28
1.2.2. Системи {Zr,Hf}–Si.....	31
1.2.3. Системи {Zr,Hf}–Ge	33
1.2.4. Системи {Zr,Hf}–Sn.....	36
1.2.5. Системи {Zr,Hf}–Sb.....	38
1.2.6. Системи Al–{Si,Ge,Sn,Sb}	39
1.3. Потрійні системи.....	42
1.3.1. Системи {Ti,Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Pb,Sb,Bi}	43
1.3.2. Системи {Ti,Zr,Hf}–Ga–{Si,Ge,Sn,Sb}	49
1.3.3. Системи {Nb,Ta}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}	54
1.4. Висновки з огляду літератури. Обґрунтування вибору об’єктів дослідження	57
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	63
2.1. Синтез зразків.....	63
2.1.1. Вихідні матеріали.....	63
2.1.2. Синтез та контроль складу сплавів	63
2.1.3. Термічна обробка сплавів	64
2.2. Рентгенівські методи дослідження.....	64
2.2.1. Рентгенівський дифракційний фазовий аналіз	64
2.2.2. Локальний енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз. 65	
2.2.3. Рентгеноструктурний аналіз методом монокристалу	66
2.2.4. Рентгеноструктурний аналіз методом порошку	67
2.3. Кристалохімічний аналіз структур.....	69
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	70
3.1. Фазові рівноваги в потрійних системах	70
3.1.1. Бінарні сполуки систем {Zr,Hf}–Al, {Zr,Hf}–{Si,Ge,Sn,Sb} та {Zr,Hf}–Sb	70

	18
3.1.2. Системи {Zr,Hf}–Al–Si.....	71
3.1.3. Системи {Zr,Hf}–Al–Ge	75
3.1.4. Системи {Zr,Hf}–Al–Sn.....	79
3.1.5. Системи {Zr,Hf}–Al–Sb.....	83
3.2. Кристалічні структури тернарних фаз.....	87
3.2.1. Сполуки $TAl_{3-x}M_x$ ($T = \text{Zr, Hf}; M = \text{Si, Ge, Sn, Sb}$) з структурами типів $TiAl_3$ і $UCuAl_2$	87
3.2.2. Новий структурний тип $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$	95
3.2.3. Сполуки T_2AlSb_3 ($T = \text{Zr, Hf}$) з структурою типу Zr_2CuSb_3	100
3.2.4. Новий структурний тип $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$	104
3.2.5. Фази T_5AlM_3 ($T = \text{Zr, Hf}; M = \text{Ge, Sn, Sb}$) з структурою типу Hf_5CuSn_3	109
3.2.6. Сполуки $Hf_5Al_{3-x}M_x$ ($M = \text{Si, Ge, Sn, Sb}$) з структурою типу Mn_5Si_3	113
3.2.7. Сполуки $Zr_5Al_{3-x}M_x$ ($M = \text{Si, Ge, Sn, Sb}$) і $Hf_5Al_{3-x}M_x$ ($M = \text{Sn, Sb}$) з структурою типу Nb_5SiSn_2	117
РОЗДІЛ 4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	130
4.1. Особливості взаємодії компонентів у системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}	130
4.2. Кристалохімічні закономірності тернарних фаз систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}	138
4.2.1. Найщільніші упаковки атомів	139
4.2.2. Представники серій лінійних неоднорідних структур.....	141
4.2.3. Впорядкування атомів у структурах сполук $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ і $Hf_{11}Al_{3,50}Ge_{6,50}$	146
4.2.4. Тернарні фази Новотного.....	149
4.2.5. Тетрагонально-антипризматична координація атомів Al/M у структурах тернарних сполук $T_5(Al,M)_3$	153
ВИСНОВКИ.....	157
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	160
ДОДАТОК.....	174

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ат.% – атомний відсоток;

ВТМ – висококатемпературна модифікація;

КЗП – коефіцієнт заповнення позиції;

КЧ – координаційне число;

Літ. – література;

мас.% – масовий відсоток;

НРТР – неперервний ряд твердих розчинів;

НТМ – низькотемпературна модифікація;

ПГ – просторова група;

ПСТ – правильна система точок;

СТ – структурний тип;

стаб. – стабілізована сполука;

СП – символ Пірсона;

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметри елементарної комірки;

$V_{\text{ізо}}$ – ізотропний параметр зміщення атомів;

L – область рідкого стану;

M – p -елемент;

$t_{\text{кип.}}$ – температура кипіння;

$t_{\text{топ.}}$ – температура топлення;

V – об'єм елементарної комірки;

x, y, z – координати атомів;

Z – кількість формульних одиниць в елементарній комірці;

δ – міжатомна віддаль;

\times – знак переносу хімічної формули;

... – дані відсутні.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження та її актуальність. Сучасні наукові дослідження в галузі хімії спрямовані насамперед на синтез нових сполук для розробки функціональних матеріалів з покращеними хімічними, фізичними, механічними властивостями. Важливе місце серед таких сполук займають інтерметалічні сполуки, а створені на основі них матеріали – конструкційні, термоелектричні та інші – здатні функціонувати в різних умовах, проявляючи при цьому унікальні властивості.

Алюміній характеризується високою теплопровідністю та електропровідністю і є основою великого різноманіття конструкційних матеріалів. Їх, завдяки малій густині, добрим ливарним властивостям, високій міцності та корозійній стійкості використовують у багатьох галузях промисловості, зокрема автомобіле-, судно- та авіабудівній, аерокосмічній, будівельній тощо. Експлуатаційні характеристики сплавів на основі алюмінію покращують, зокрема легуванням іншими металами, чи інтерметалічними сполуками.

Цирконій і гафній часто застосовують як легуючі і модифікуючі композиційні добавки до різних металів і сплавів для підвищення їхньої міцності, твердості, жаростійкості та корозійної стійкості. Завдяки малому поперечному перетину захоплення нейтронів і високій стійкості проти корозії сплави на основі цирконію та гафнію використовують як конструкційні матеріали в атомній техніці, зокрема для сворення стрижнів ядерних реакторів. Фізико-хімічні властивості цирконію та гафнію, як наприклад міцність, твердість і жаростійкість, зумовлюють використання їхніх сплавів для створення деталей турбореактивних двигунів з покращеними експлуатаційними характеристиками для літальних апаратів і ракет.

Неорганічні сполуки силіцію та германію широко використовують у радіоелектронній та ядерній техніці, зокрема для виготовлення мікроелектронних приладів, завдяки їхнім напівпровідниковим властивостям. Крім того, їх часто використовують як легуючі добавки для підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів, зокрема для підвищення стійкості до

корозії. Олово та стибій також володіють високою корозійною стійкістю і їх широко використовують в різних галузях промисловості, в основному, як легуючі добавки для підвищення техніко-експлуатаційних характеристик матеріалів і для створення нових термоелектричних, термометричних і напівпровідникових матеріалів.

Основою створення новітніх матеріалів є встановлення взаємозв'язку між хімічним складом речовини та її будовою на атомному рівні. Тому фундаментальні дослідження взаємодії компонентів у металічних системах, встановлення фазових рівноваг, побудова діаграм стану, прецизійне визначення параметрів кристалічної структури сполук і їхніх кристалохімічних закономірностей сьогодні є актуальними.

Встановлення фазових рівноваг, областей гомогенності і кристалічної структури інтерметалічних сполук у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ дозволить з'ясувати особливості хімічної взаємодії компонентів у цих системах, умови утворення та існування фаз і закономірності їхньої кристалічної будови, що буде використано для прогнозування взаємодії в інших металічних системах за участю перехідних *d*-металів і *p*-елементів 13-15 груп періодичної системи елементів, а також для синтезу нових сполук з метою розробки функціональних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України, зокрема за держбюджетними темами: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, номер державної реєстрації 0118U003609, “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів”, номер державної реєстрації 0121U109766, “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності”, номер державної реєстрації 0121U107937. Здобувач виконував експериментальні дослідження, пов'язані з синтезом зразків,

рентгенофазовим, рентгеноспектральним і рентгеноструктурним аналізами, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану, пошуком нових сполук і твердих розчинів, визначенням їхніх областей гомогенності і кристалічних структур. Частину експериментальних досліджень було здійснено здобувачем в Університеті Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща) під час наукового стажування в рамках програми Польського національного агентства з питань академічного обміну NAWA.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – встановлення особливостей хімічної взаємодії компонентів у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану систем при $600^{\circ}C$, визначення кристалічної структури тернарних сполук і виведення їхніх кристалохімічних закономірностей. Для досягнення мети необхідно було:

- здійснити огляд літературних відомостей за темою роботи;
- синтезувати сплави у системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, провести їхній фазовий і структурний аналізи;
- встановити межі розчинності третього компонента у бінарних сполуках та області гомогенності тернарних сполук;
- побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ при $600^{\circ}C$;
- визначити параметри кристалічної структури синтезованих сполук; здійснити їхній кристалохімічний аналіз;
- проаналізувати закономірності утворення тернарних сполук у досліджених системах; вивести загальні кристалохімічні закономірності.

Об'єкт дослідження: взаємодія компонентів у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$.

Предмет дослідження: фазові рівноваги у системах $Zr-Al-Si$, $Hf-Al-Si$, $Zr-Al-Ge$, $Hf-Al-Ge$, $Zr-Al-Sn$, $Hf-Al-Sn$, $Zr-Al-Sb$ і $Hf-Al-Sb$ при $600^{\circ}C$, кристалічні структури тернарних сполук і твердих розчинів.

Методи синтезу та дослідження: електродугове сплавлення і гомогенізуючий відпал, рентгенівський фазовий аналіз, рентгенівський

структурний аналіз методами монокристалу та порошку, скануюча електронна мікроскопія та локальний енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз, комп'ютерна обробка результатів експерименту, кристалохімічний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи (600°C) діаграм стану систем $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ у повних концентраційних інтервалах. Встановлено області гомогенності тернарних сполук і межі твердих розчинів на основі бінарних сполук; знайдено два неперервні ряди твердих розчинів між бінарними сполуками, 21 обмежений твердий розчин заміщення і один твердий розчин включення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено утворення 29 тернарних сполук (5 силіцидів, 9 германідів, 6 станідів і 9 антимонідів), 22 з яких – нові. Для всіх тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур. Рентгенівськими дифракційними методами монокристалу та порошку розшифровано два нові структурні типи – $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$ і $\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,34}\text{Ge}_{6,66}$.

На основі результатів експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії компонентів у потрійних системах $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$, здійснено їхній порівняльний аналіз між собою та із спорідненими, виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук d - і двох p -елементів, встановлено взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних фаз у досліджених системах.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані експериментальні відомості про характер взаємодії компонентів у потрійних системах $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ і кристалічні структури сполук, що утворюються в цих системах, є важливими для неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. На основі одержаних результатів можна прогнозувати взаємодію компонентів у ще не досліджених системах за участю перехідних d -металів з алюмінієм та p -елементами 14 і 15 груп періодичної системи елементів і здійснювати ідентифікацію фаз під час розробки матеріалів. Ізотермічні перерізи діаграм стану і кристалохімічні особливості структур тернарних сполук використовують під час викладання фахових навчальних дисциплін для бакалаврів і магістрів хімічного факультету

Львівського національного університету імені Івана Франка. Побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану будуть внесені в базу даних ASM Alloy Phase Diagram Database, США, Швейцарія, Японія. Кристалографічні параметри та масиви дифракційних даних тернарних сполук поповнили бази даних Pearson's Crystal Data, США, Швейцарія (8 сполук) і Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, США (9 сполук).

Особистий внесок здобувача. Формулювання та обґрунтування мети та завдань досліджень здійснено разом з науковим керівником акад. НАН України, проф. Гладишевським Р.Є. Здобувач самостійно, згідно з рекомендаціями наукового керівника, виконав пошук та аналіз літературних відомостей за темою роботи, експериментальну частину дослідження – синтез і термічну обробку сплавів систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, їхній фазовий аналіз, побудову ізотермічних перерізів діаграм стану, визначення параметрів кристалічних структур сполук, а також аналіз одержаних результатів. Визначення та уточнення кристалічних структур окремих тернарних фаз проведено спільно з пр.н.сп. Аксельрудом Л.Г., ст.н.сп. Токайчуком Я.О. і н.сп. Процем Ю.М. Обговорення результатів досліджень і формулювання висновків дисертаційної роботи здійснено з науковим керівником акад. НАН України, проф. Гладишевським Р.Є.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на науковому семінарі кафедри неорганічної хімії, Звітних наукових конференціях Львівського університету (м. Львів, 2020, 2021, 2022, 2023) та на дев'яти міжнародних та українських наукових конференціях: International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Vienna, Austria, 2018), Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання” (м. Харків, 2018), Міжнародних наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Вінниця, 2018, 2022), Наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2019, 2021), International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2019, 2023), VI Всеукраїнській науковій конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (м. Житомир, 2022).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей у фахових виданнях, у т.ч. 2 у міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, та тези 9 доповідей на конференціях, з них 5 – на міжнародних.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел і додатку. Дисертація викладена на 177 сторінках (з них 4 сторінки додатку), містить 49 таблиць та 78 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 155 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Першим кроком дослідження потрійних систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ був огляд та аналіз літературних відомостей. У розділі зібрано інформацію про компоненти, подвійні системи, що лімітують досліджувані потрійні системи, та найбільш споріднені потрійні системи, а також кристалографічні характеристики сполук, що в них утворюються. Для цього було використано наукові бази даних, ASM Alloy Phase Diagram Database [1], Pauling File [2], Binary Alloy Phase Diagrams [3], Pearson's Crystal Data [4], Handbook of Inorganic Substances [5], а також оригінальні статті. У випадку схожості відомостей в різних джерелах перевагу надавали вперше опублікованим та прецизійніше визначеним параметрам.

1.1. Характеристика компонентів потрійних систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ [6, 7]

У цьому розділі приведено основні характеристики простих речовин, які використовували для синтезу сплавів. Значення радіусів та електронегативностей для Zr, Hf, Al, Si, Ge, Sn та Sb подано у табл. 1.1.

Цирконій (Zr) – блискучий метал сріблясто-сірого кольору. $t_{\text{топ.}} = 1852^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 4377^{\circ}\text{C}$. Густина – $6,506 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). Існує дві температурні алотропні модифікації цирконію: НТМ Zr (СТ Mg, СП $hP2$, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 3,23$, $c = 5,14 \text{ \AA}$) [8] і ВТМ Zr (СТ W, СП $cI2$, ПГ $Im-3m$, $a = 3,59 \text{ \AA}$) [9]; температура фазового переходу НТМ Zr \leftrightarrow ВТМ Zr становить 863°C . При 600°C стабільною є модифікація зі структурою типу Mg.

Гафній (Hf) – блискучий метал сріблясто-сірого кольору. $t_{\text{топ.}} = 2230^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 5197^{\circ}\text{C}$. Густина – $13,310 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). Існує дві температурні алотропні модифікації цирконію: НТМ Hf (СТ Mg, СП $hP2$, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 3,32$, $c = 5,46 \text{ \AA}$) [10] і ВТМ Hf (СТ W, СП $cI2$, ПГ $Im-3m$, $a = 3,50 \text{ \AA}$) [11]; температура

фазового переходу НТМ Hf \leftrightarrow ВТМ Hf становить 1743°C. При 600°C стабільною є модифікація зі структурою типу Mg.

Таблиця 1.1

Радіуси та електронегативності компонентів систем {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb}

Елемент	Радіус, Å				Електро- негативність (за Полінгом)
	металічний	атомний	ковалентний	йонний	
Zr	1,60	1,60	1,45	1,09 (Zr ²⁺) 0,80 (Zr ⁴⁺)	1,33
Hf	1,58	1,56	1,44	0,81 (Hf ⁴⁺)	1,30
Al	1,43	1,43	1,18	0,50 (Al ⁴⁺)	1,61
Si	1,32	1,32	1,11	2,71 (Si ¹⁻) 0,41 (Si ⁴⁺)	1,90
Ge	1,37	1,37	1,22	0,93 (Ge ²⁺) 0,53 (Ge ⁴⁺)	2,01
Sn	1,55	1,62	1,41	1,12 (Sn ²⁺) 0,71 (Sn ⁴⁺)	1,96
Sb	1,59	1,59	1,40	2,45 (Sb ³⁻) 0,89 (Sb ³⁺) 0,62 (Sb ⁵⁺)	2,05

Алюміній (Al) – сріблясто-білий метал. $t_{\text{топ.}} = 660^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 2467^\circ\text{C}$. Густина – 2,698 г/см³ (при 20°C). Кристалічна структура Al належить до структурного типу Cu (СП *cF4*, ПГ *Fm-3m*, $a = 4,0501$ Å) [12].

Кремній (Si) – темно-сіра крихка речовина. $t_{\text{топ.}} = 1414^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 2355^\circ\text{C}$. Густина – 2,329 г/см³ (при 20°C). Стабільною є модифікація з кубічною гранецентрованою ґраткою (СТ С (алмаз), СП *cF8*, ПГ *Fd-3m*, $a = 5,431$ Å) [13].

Германій (Ge) – речовина сіро-білого кольору з металічним блиском. $t_{\text{топ.}} = 938^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 2830^\circ\text{C}$. Кристалічна структура Ge належить до структурного типу С (алмаз) (СП *cF8*, ПГ *Fd-3m*, $a = 5,658$ Å) [13].

Олово (Sn) – сріблясто-білий метал. $t_{\text{топ.}} = 232^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 2270^\circ\text{C}$. Густина – 5,750 г/см³ (при 20°C). Для олова характерні дві стабільні температурні алотропні

модифікації: НТМ Sn (СТ С (алмаз), СП *cF8*, ПГ *Fd-3m*, , $a = 6,489 \text{ \AA}$) [14] та ВТМ Sn з власним типом структури (СП *tI4*, ПГ *I4₁/amd*, $a = 5,84$, $c = 3,15 \text{ \AA}$) [15]; температура фазового переходу НТМ Sn \leftrightarrow ВТМ Sn становить 13°C .

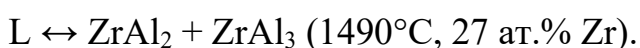
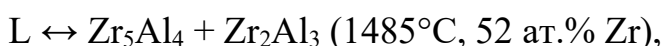
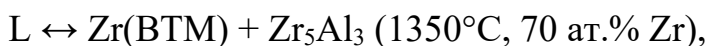
Стибій (Sb) – речовина сіро-білого кольору з металічним блиском. Густина – $6,691 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). $t_{\text{топ.}} = 630^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 1635^\circ\text{C}$. Стабільною є модифікація зі СТ As (СП *hR6*, ПГ *R-3m*, $a = 4,3084$, $c = 11,274 \text{ \AA}$) [16].

1.2. Подвійні системи

1.2.1. Системи {Zr,Hf}-Al

Діаграма стану системи Zr–Al (рис. 1.1) характеризується існуванням 10 сполук постійного складу [17, 18]. Сполуки Zr_5Al_4 , ZrAl_2 і ZrAl_3 утворюються безпосередньо з розплаву при 1530 , 1645 і 1580°C , відповідно. Сполуки Zr_5Al_3 , Zr_3Al_2 і Zr_2Al_3 утворюються в результаті перитектичних реакцій при 1395 , 1480 і 1595°C , відповідно. Сполуки Zr_3Al , Zr_2Al , Zr_4Al_3 і ZrAl утворюються за перитектоїдними реакціями при 988 , 1250 1023 і 1275°C , відповідно. Сполуки Zr_5Al_3 та Zr_5Al_4 існують в обмеженому температурному інтервалі: 1000 - 1395°C та 1003 - 1530°C , відповідно. Для Zr_2Al у літературі повідомлено два типи структури [19, 20], а також існування стабілізованої домішками фази Zr_5Al_3 [21] зі структурою типу Mn_5Si_3 . Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Zr–Al наведено у табл. 1.2.

У системі Zr–Al відбуваються три евтектичні перетворення:



У Zr розчиняється значна кількість Al: $11,5 \text{ ат.\%}$ у Zr(НТМ) при 940°C і 26 ат.\% у Zr(ВТМ) при 1350°C . При 600°C розчинність Al в Zr(НТМ) становить $1,3 \text{ ат.\%}$. Zr не розчиняється у Al.

Система Hf–Al (рис. 1.2) характеризується утворенням семи сполук постійного складу [17]. Сполуки Hf_3Al_2 , HfAl , HfAl_2 , і HfAl_3 утворюються

безпосередньо з розплаву при 1590, 1800, 1650 і 1590°C, відповідно. Алюмінід Hf_2Al_3 утворюється в результаті перитектичної реакції при 1640°C, а Hf_2Al і Hf_4Al_3 – в результаті перитектоїдних реакцій при 1150 і 1430°C, відповідно. Сполука HfAl_3 існує у двох поліморфних модифікаціях. Крім того, існують відомості про сполуку Hf_5Al_3 , яка утворюється при стабілізації домішками [22].

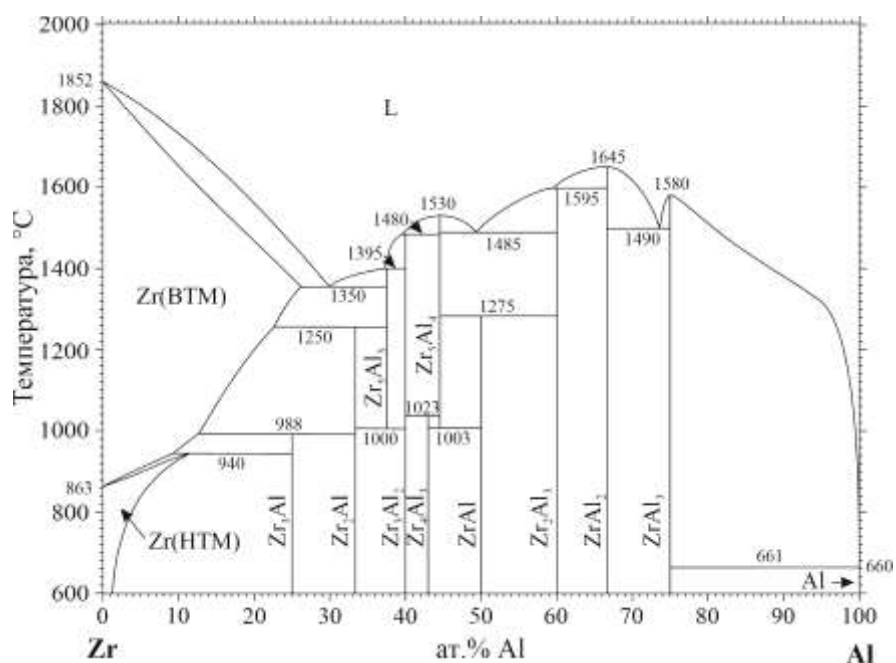


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Zr–Al.

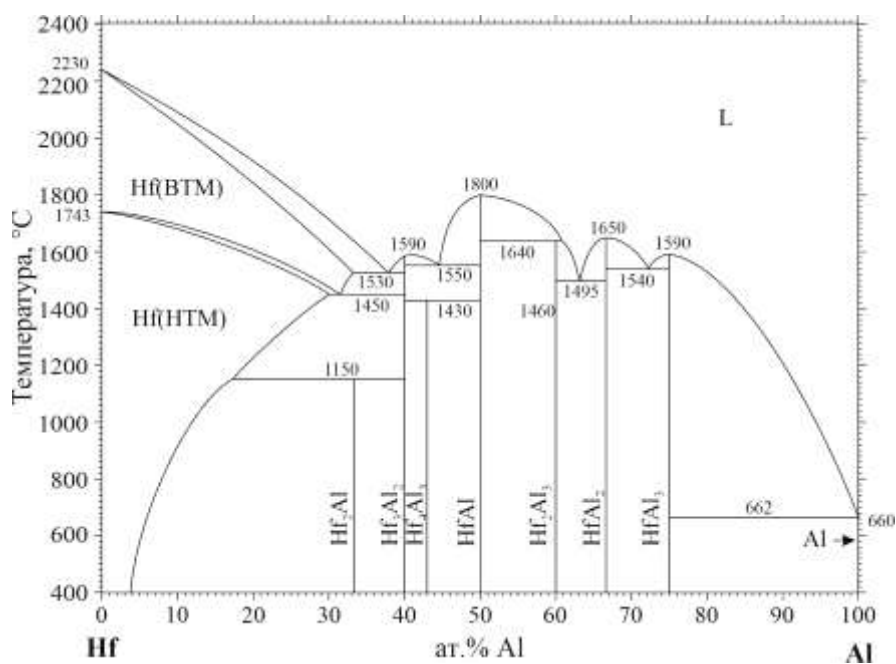
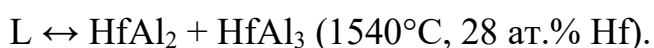
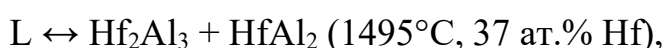
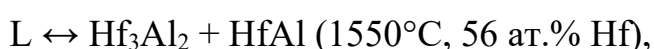
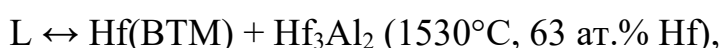


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Hf–Al.

Кристалографічні характеристики сполук систем Zr–Al та Hf–Al

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Zr ₃ Al	Cu ₃ Au	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	4,3917	–	–	[23]
Zr ₂ Al	CuAl ₂	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	6,854	–	5,501	[19]
	Co _{1,75} Ge	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,882	–	5,918	[20]
Zr ₅ Al ₃ (BTM)	W ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,049	–	5,396	[17]
Zr ₅ Al ₃ (стаб.)	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,184	–	5,702	[21]
Zr ₃ Al ₂	Zr ₃ Al ₂	<i>tP20</i>	<i>P4₂/mnm</i>	7,630	–	6,998	[24]
Zr ₄ Al ₃	Zr ₄ Al ₃	<i>hP7</i>	<i>P6/mmm</i>	5,433	–	5,390	[25]
Zr ₅ Al ₄	Ti ₅ Ga ₄	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,447	–	5,810	[26]
ZrAl	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	3,353	10,866	4,266	[18]
Zr ₂ Al ₃	Zr ₂ Al ₃	<i>oF40</i>	<i>Fdd2</i>	5,572	9,598	13,879	[20]
ZrAl ₂	MgZn ₂	<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	5,2824	–	8,7482	[27]
ZrAl ₃	ZrAl ₃	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	4,005	–	17,285	[28]
Hf ₂ Al	CuAl ₂	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	6,776	–	5,372	[19]
Hf ₅ Al ₃ (стаб.)	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,052	–	5,690	[22]
Hf ₃ Al ₂	Zr ₃ Al ₂	<i>tP20</i>	<i>P4₂/mnm</i>	7,535	–	6,906	[29]
Hf ₄ Al ₃	Zr ₄ Al ₃	<i>hP7</i>	<i>P6/mmm</i>	5,343	–	5,422	[20]
HfAl	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	3,253	10,831	4,282	[30]
Hf ₂ Al ₃	Zr ₂ Al ₃	<i>oF40</i>	<i>Fdd2</i>	9,529	13,763	5,522	[31]
HfAl ₂	MgZn ₂	<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	5,288	–	8,739	[17]
HfAl ₃ (BTM)	TiAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,893	–	8,925	[20]
HfAl ₃ (HTM)	ZrAl ₃	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	3,9849	–	17,1443	[20]

У системі Hf–Al відбуваються чотири евтектичні перетворення:



У Hf розчиняється велика кількість Al: 30,5 ат.% у Hf(HTM) при 1450°C, і 33 ат.% у Hf(BTM) при 1450°C. При 600°C розчинність Al в Hf(HTM) становить 5,1 ат.%. Hf не розчиняється в Al.

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Hf–Al наведено у табл. 1.2.

1.2.2. Системи {Zr,Hf}–Si

Система Zr–Si характеризується існуванням семи бінарних сполук постійного складу (рис. 1.3) [32]. Сполука Zr_5Si_4 утворюється безпосередньо з розплаву при 2250°C. Сполуки Zr_3Si , Zr_2Si , Zr_5Si_3 , Zr_3Si_2 , $ZrSi$ (BTM) та $ZrSi_2$ утворюються за перитектичними реакціями при 1650, 1925, 2180, 2215, 2210 та 1620°C, відповідно. Для сполук Zr_5Si_4 і $ZrSi$ характерний температурний поліморфізм з фазовими переходами Zr_5Si_4 (HTM) \leftrightarrow Zr_5Si_4 (BTM) при 1860°C та $ZrSi$ (HTM) \leftrightarrow $ZrSi$ (BTM) при 1460°C. Сполука Zr_5Si_3 існує в обмеженому температурному інтервалі 1745-2180°C. У системі відбуваються два евтектичні перетворення:

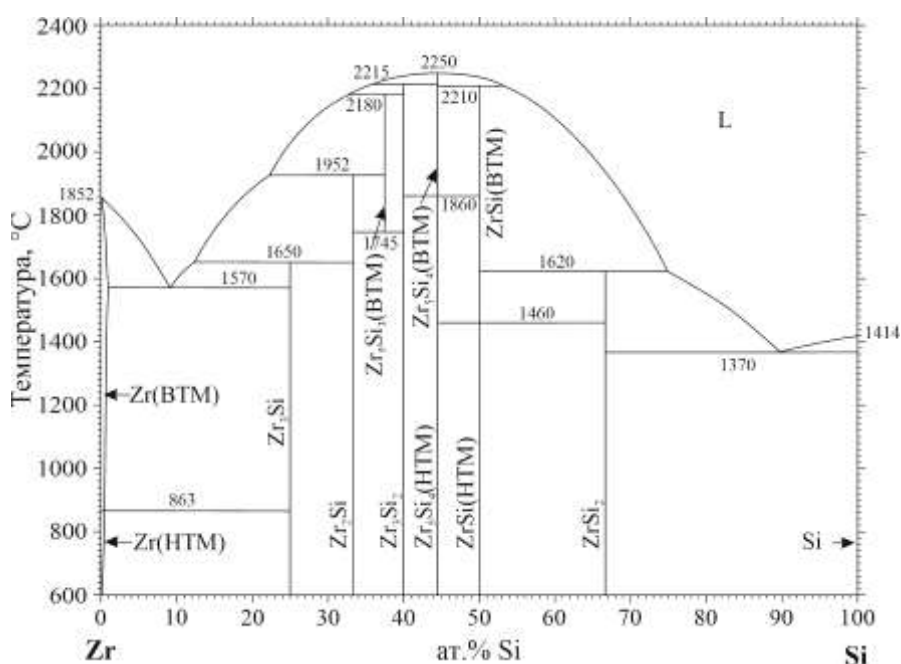
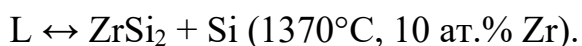
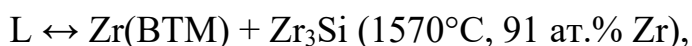
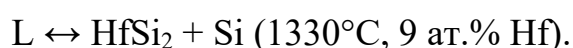
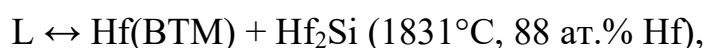


Рис. 1.3. Діаграма стану системи Zr–Si.

У Zr розчиняється невелика кількість Si: 0,5 ат.% у Zr(НТМ) при 863°C і 1 ат.% у Zr(ВТМ) при 1570°C. Zr не розчиняється у Si.

У системі Hf–Si (рис. 1.4) утворюється п'ять сполук постійного складу [33]. Сполука Hf_3Si_2 утворюється з розплаву при 2480°C. Сполуки Hf_2Si , Hf_5Si_4 , HfSi та HfSi_2 утворюються в результаті перитектичних реакцій при 2083, 2320, 2142 та 1543°C, відповідно. Також у літературі є відомості про існування сполуки Hf_5Si_3 [34]. Раніше вважалось, що ця сполука існує лише за умови її стабілізації атомами карбону, нітрогену та оксигену [35,36], однак пізніше було встановлено, що сполука Hf_5Si_3 є окремою бінарною сполукою [37].

У системі Hf–Si відбуваються два евтектичні перетворення:



У Hf розчиняється невелика кількість Si: 1,5 ат.% у Hf(НТМ) при 1770°C і 1 ат.% у Hf(ВТМ) при 1831°C. Hf не розчиняється у Si.

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Zr–Si і Hf–Si наведено в табл. 1.3.

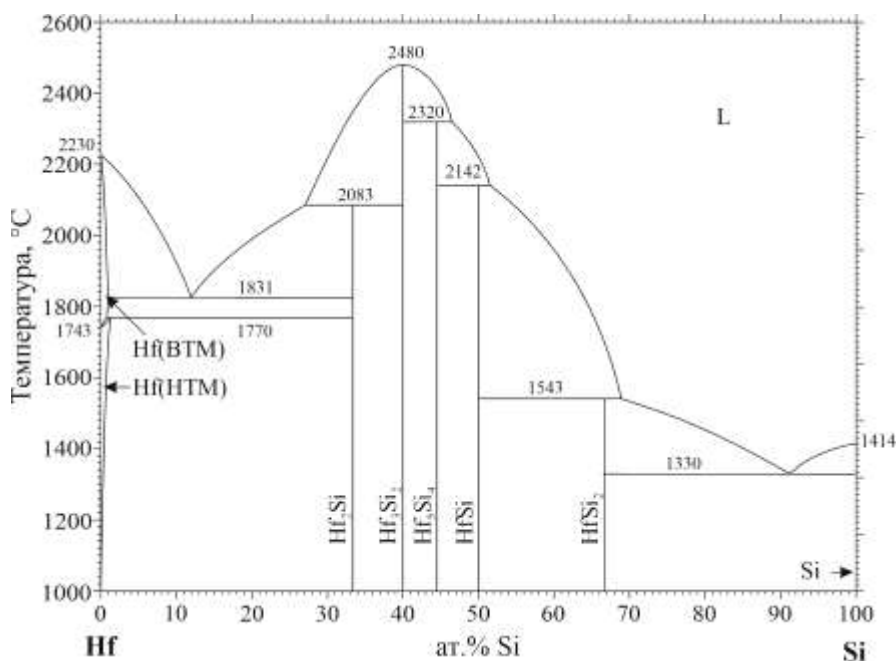


Рис. 1.4. Діаграма стану системи Hf–Si.

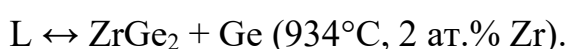
Кристалографічні характеристики сполук систем Zr–Si та Hf–Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Zr ₃ Si	Ti ₃ P	<i>tP32</i>	<i>P4₂/n</i>	11,01	–	5,45	[38]
Zr ₂ Si	CuAl ₂	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	6,581	–	5,372	[32]
Zr ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	7,886	–	5,558	[32]
Zr ₃ Si ₂	U ₃ Si ₂	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	7,087	–	3,7060	[39]
Zr ₅ Si ₄	Zr ₅ Si ₄	<i>tP36</i>	<i>P4₁2₁2</i>	7,1225	–	1,3000	[40]
ZrSi(HTM)	FeB	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	6,995	3,786	5,296	[41]
ZrSi(BTM)	TlI	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	3,764	9,917	3,748	[42]
ZrSi ₂	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,72	14,61	3,67	[43]
Hf ₂ Si	CuAl ₂	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	6,553	–	5,186	[44]
Hf ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	7,844	–	5,492	[34]
Hf ₃ Si ₂	U ₃ Si ₂	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	6,988	–	3,675	[34]
Hf ₅ Si ₄	Zr ₅ Si ₄	<i>tP36</i>	<i>P4₁2₁2</i>	7,039	–	12,83	[34]
HfSi	FeB	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	6,889	3,772	5,223	[34]
HfSi ₂	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,672	14,57	3,641	[34]

1.2.3. Системи {Zr,Hf}–Ge

Згідно з діаграмою стану системи Zr–Ge (рис. 1.5), у ній існує п'ять сполук постійного складу [45]. Сполука Zr₅Ge₃ утворюється безпосередньо з розплаву при 2330°C, тоді як сполуки Zr₃Ge, ZrGe та ZrGe₂ – за перитектичними реакціями при 1587, 2240 та 1522°C, відповідно. Спосіб і температура утворення сполуки Zr₅Ge₄ не встановлені.

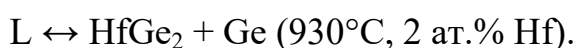
Система Zr–Ge характеризується наявністю двох евтектичних перетворень:



У Zr розчиняється невелика кількість Ge: 1,5 ат.% у Zr(HTM) при 896°C і 1,5 ат.% у Zr(BTM) при 1537°C. Zr не розчиняється у Ge.

На діаграмі стану системи Hf–Ge (рис. 1.6) відображено сім бінарних сполук постійного складу [46]. Сполука Hf_3Ge_3 утворюється безпосередньо з розплаву при 2200°C . Решта сполук, Hf_3Ge , Hf_2Ge , Hf_3Ge_2 , Hf_5Ge_4 , HfGe і HfGe_2 , утворюються за перитектичними реакціями при температурах 1960 , 2026 , 2160 , 2140 , 2100 і 1744°C , відповідно. Раніше важалося, що сполука Hf_3Ge_3 є стабільною лише в присутності в ній домішкових атомів карбону [47] чи атомів карбону та кисню [48]. Додатково, у літературі є інформація про існування сполуки приблизного складу Hf_6Ge_5 [46], а у праці [49] повідомлено, що ця сполука має еквіатомний склад HfGe . Попри згадки про її існування ще в низці праць [48,50], на сьогодні її кристалічна структура залишається не встановленою.

У системі Hf–Ge відбуваються два евтектичні перетворення:



У Hf розчиняється невелика кількість Ge: 1 ат.% у Hf(НТМ) при 1745°C і 1,5 ат.% у Hf(ВТМ) при 1775°C . Hf не розчиняється у Ge.

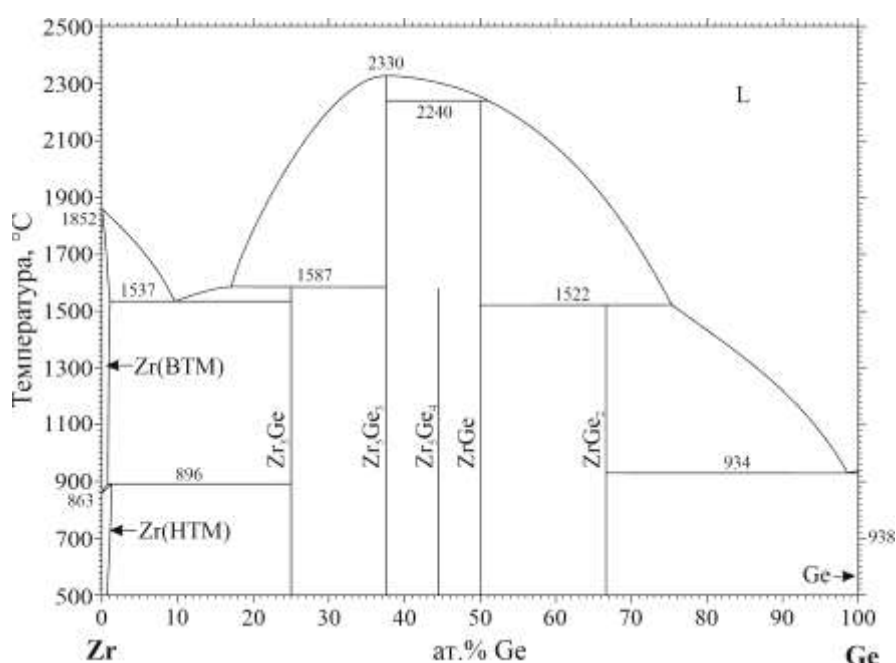


Рис. 1.5. Діаграма стану системи Zr–Ge.

Кристаліграфічні характеристики бінарних сполук систем Zr–Ge і Hf–Ge наведено в табл. 1.4.

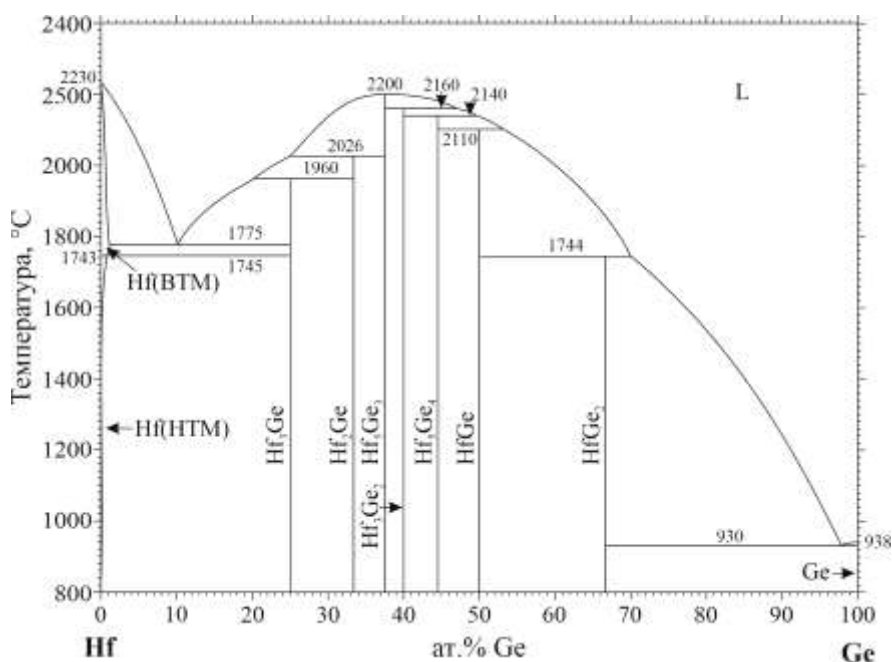


Рис. 1.6. Діаграма стану системи Hf–Ge.

Таблиця 1.4

Кристалографічні характеристики сполук систем Zr–Ge та Hf–Ge

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Zr ₃ Ge	Ti ₃ P	<i>tP32</i>	<i>P4₂/n</i>	11,08	–	5,48	[38]
Zr ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	7,99	–	5,54	[45]
Zr ₅ Ge ₄	Zr ₅ Si ₄	<i>tP36</i>	<i>P4₁₂2</i>	7,24	–	13,16	[46]
ZrGe	FeB	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	7,075	3,904	5,396	[51]
ZrGe ₂	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,76	14,97	3,79	[45]
Hf ₃ Ge	Ti ₃ P	<i>tP32</i>	<i>P4₂/n</i>	10,901	–	5,410	[52]
Hf ₂ Ge	CuAl ₂	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	6,577	–	5,274	[52]
Hf ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	7,938	–	5,549	[52]
Hf ₃ Ge ₂	U ₃ Si ₂	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	7,06	–	3,72	[46]
Hf ₅ Ge ₄	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	6,995	13,389	7,077	[52]
HfGe	FeB	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	7,066	3,905	5,355	[53]
HfGe ₂	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,791	14,863	3,754	[52]

1.2.4. Системи {Zr,Hf}–Sn

Система Zr–Sn (рис. 1.7) характеризується існуванням трьох сполук [54]. Сполука змінного складу, позначена на діаграмі стану як $Zr_5Sn_{3,2}$, утворюється безпосередньо з розплаву при 1983°C , сполука постійного складу $ZrSn_2$ – у результаті перитектичної реакції при 1143°C , а $Zr_{3,2}Sn_{0,8}$ – у результаті перитектоїдної реакції при 1333°C . При температурах, нижчих за 1500°C фаза $Zr_5Sn_{3,2}$ розпадається на дві сполуки постійного складу – Zr_5Sn_3 і Zr_5Sn_4 .

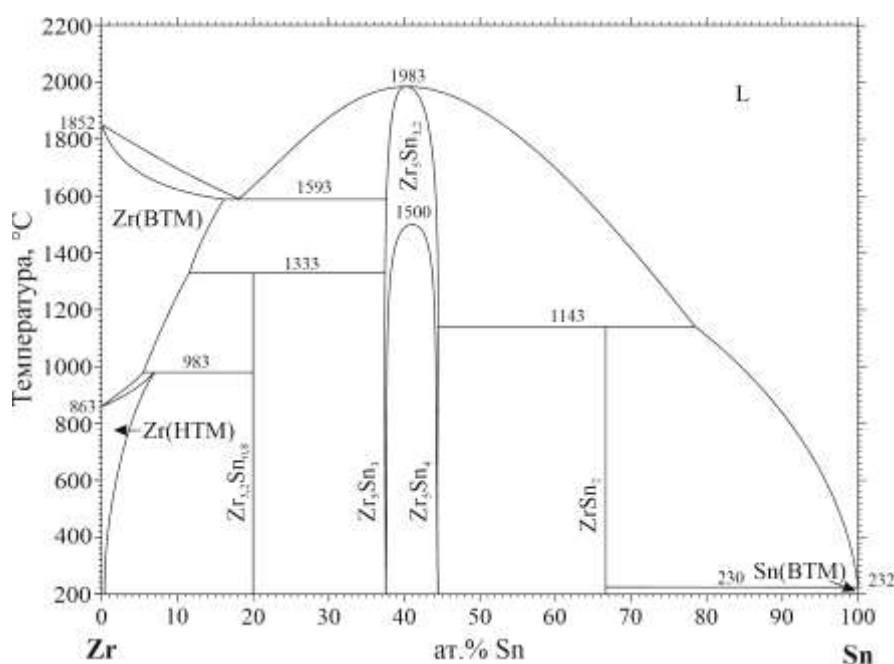
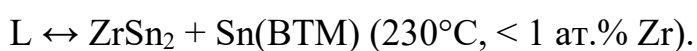
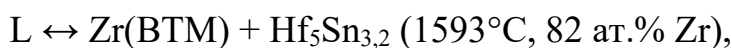


Рис. 1.7. Діаграма стану системи Zr–Sn.

У системі Zr–Sn відбувається два евтектичні перетворення:



Система Zr–Sn характеризується значною розчинністю Sn в Zr: 7 ат.% у Zr(HTM) при 983°C і 16 ат.% у Zr(BTM) при 1593°C . При 600°C розчинність Sn в Zr(HTM) становить 1,9 ат.%. Zr не розчиняється у Sn.

У системі Hf–Sn (рис. 1.8) утворюється чотири сполуки постійного складу [55]. Сполука Hf_5Sn_3 утворюється з розплаву при 1900°C , а HfSn_2 – за перитектичною реакцією при 1530°C . У літературі відсутні відомості про способи утворення та температурні інтервали існування бінарних станідів HfSn та Hf_5Sn_4 .

У системі Hf–Sn відбуваються два евтектичні перетворення:

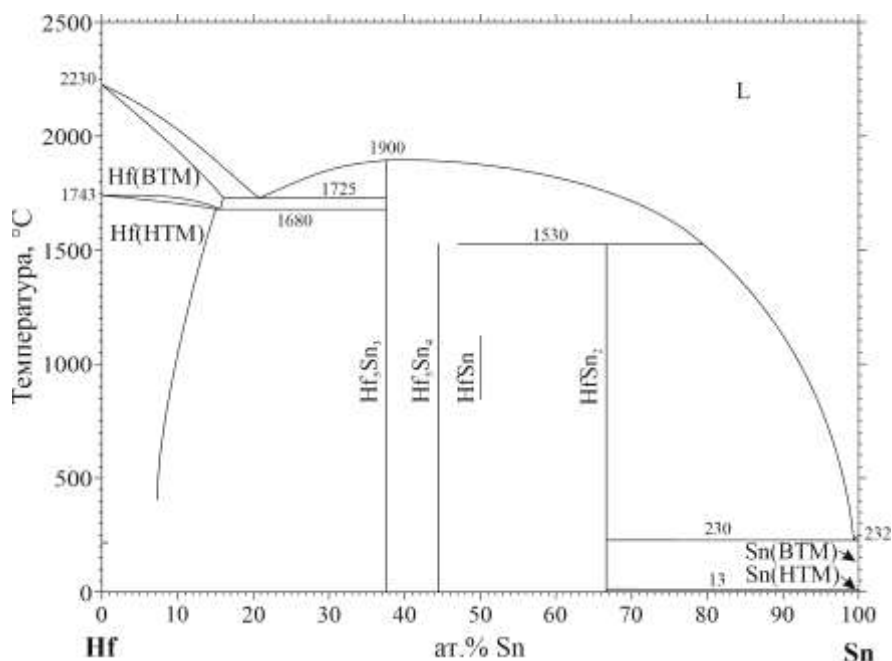
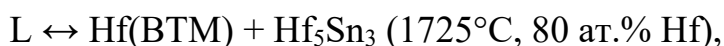


Рис. 1.8. Діаграма стану системи Hf–Sn.

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Zr–Sn і Hf–Sn наведено в табл. 1.5.

Таблиця 1.5

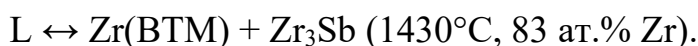
Кристалографічні характеристики сполук систем Zr–Sn та Hf–Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Zr _{3,2} Sn _{0,8}	Cr ₃ Si	<i>cP8</i>	<i>Pm-3n</i>	5,625	–	–	[54]
Zr ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,4576	–	5,7797	[56]
Zr ₅ Sn ₄	Ti ₅ Ga ₄	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,5036	–	5,820	[57]
ZrSn ₂	TiSi ₂	<i>oF24</i>	<i>Fddd</i>	9,573	5,644	9,927	[58]
Hf ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,385	–	5,723	[59]
Hf ₅ Sn ₄	Ti ₅ Ga ₄	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,695	–	5,875	[60]
HfSn	FeSi	<i>cP8</i>	<i>P2₁3</i>	5,594	–	–	[61]
HfSn ₂	CrSi ₂	<i>hP9</i>	<i>P6₂22</i>	5,47	–	7,60	[62]

1.2.5. Системи {Zr,Hf}-Sb

Діаграма стану системи Zr-Sb (рис. 1.9) побудована частково і на ній відображено чотири бінарні сполуки. Антимонід Zr_5Sb_3 утворюється з розплаву при 1900°C . Способи утворення та температурні межі існування решти сполук не відомі. Крім того, у літературі є відомості про існування та кристалічну структуру сполук Zr_7Sb_4 , Zr_5Sb_4 , $ZrSb$ (НТМ і ВТМ), Zr_2Sb_3 , $Zr_{11}Sb_{18}$ і поліморфної модифікації $ZrSb_2$ (ВТМ).

У системі Zr-Sb відбувається одне евтектичне перетворення:



Система Zr-Sb характеризується значною розчинністю Sb в Zr: 1,5 ат.% у Zr(НТМ) при 875°C і 17,5 ат.% у Zr(ВТМ) при 1430°C . Zr не розчиняється у Sb.

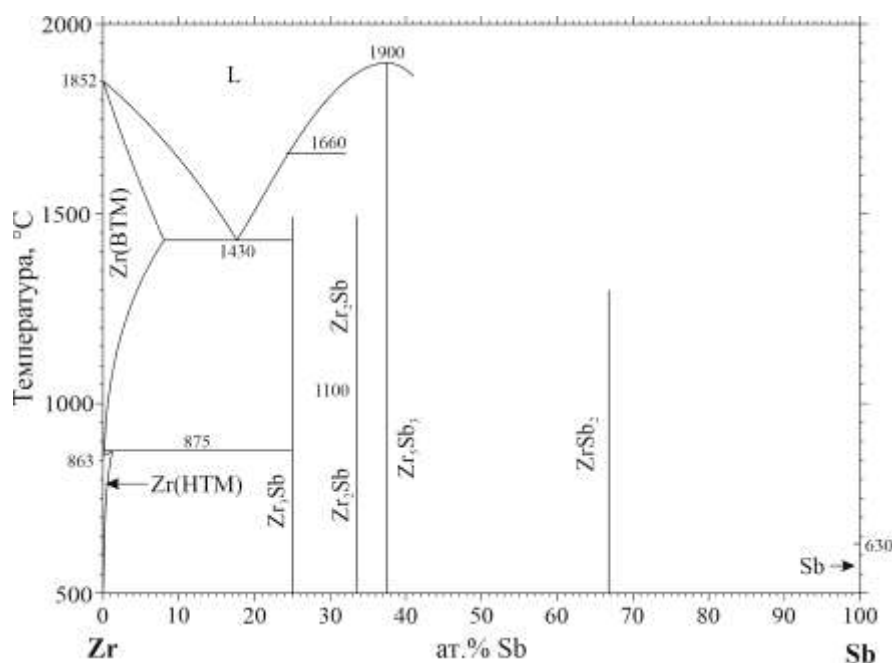


Рис. 1.9. Діаграма стану системи Zr-Sb.

Діаграма стану системи Hf-Sb не побудована. У літературі є відомості про існування п'яти бінарних сполук: Hf_3Sb , Hf_5Sb_3 , $HfSb$, Hf_5Sb_9 та $HfSb_2$. Для $HfSb$ та $HfSb_2$ характерний температурний поліморфізм.

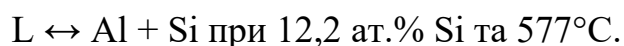
Кристаліграфічні характеристики бінарних сполук систем Zr-Sb і Hf-Sb приведено у табл. 1.6.

Кристалографічні характеристики сполук систем Zr–Sb та Hf–Sb

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Zr ₃ Sb	Ni ₃ P	<i>tI32</i>	<i>I-4</i>	11,35	–	5,67	[38]
Zr ₂ Sb(HTM)	La ₂ Sb	<i>tI12</i>	<i>I4/mmm</i>	4,1172	–	15,771	[63]
Zr ₂ Sb(BTM)	...	<i>tP*</i>	<i>P4</i>	6,497	–	7,871	[64]
Zr ₇ Sb ₄	(Hf _{0,86} Ti _{0,14}) ₇ Sb ₄	<i>mP44</i>	<i>P2₁/c</i>	8,4905	11,1557	11,1217	[65]
				$\beta = 111,443^\circ$			
Zr ₅ Sb ₃ (HTM)	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,465	–	5,806	[66]
Zr ₅ Sb ₃ (BTM)	Y ₅ Bi ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	7,465	8,801	10,865	[67]
Zr ₅ Sb ₄	Ti ₅ Ga ₄	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,603	–	5,912	[68]
ZrSb(HTM)	ZrSb	<i>oS24</i>	<i>Cmcm</i>	3,827	10,426	14,007	[69]
ZrSb(BTM)	FeSi	<i>cP8</i>	<i>P2₁3</i>	5,6358	–	–	[63]
Zr ₂ Sb ₃	...	<i>tP*</i>	...	9,567	–	5,294	[63]
Zr ₁₁ Sb ₁₈	Zr ₁₁ Sb ₁₈	<i>tI116</i>	<i>I-42d</i>	6,7694	–	6,0073	[70]
ZrSb ₂ (HTM)	PbCl ₂	<i>oP12</i>	<i>Pnma</i>	7,393	3,9870	9,581	[63]
ZrSb ₂ (BTM)	TiAs ₂	<i>oP24</i>	<i>Pnnm</i>	14,98	9,94	3,86	[71]
Hf ₃ Sb	Ni ₃ P	<i>tI32</i>	<i>I-4</i>	11,23	–	5,65	[72]
Hf ₅ Sb ₃	Y ₅ Bi ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	7,4075	8,718	10,736	[73]
HfSb(HTM)	ZrSb	<i>oS24</i>	<i>Cmcm</i>	3,779	10,338	13,842	[74]
HfSb(BTM)	FeSi	<i>cP8</i>	<i>P2₁3</i>	5,59	–	–	[75]
Hf ₅ Sb ₉	Hf ₅ Sb ₉	<i>tP28</i>	<i>P4/n</i>	8,7483	–	8,6646	[76]
HfSb ₂ (HTM)	TiAs ₂	<i>oP24</i>	<i>Pnnm</i>	14,96	9,86	3,85	[71]
HfSb ₂ (BTM)	UAs ₂	<i>tP6</i>	<i>P4/nmm</i>	3,916	–	8,678	[77]

1.2.6. Системи Al–{Si,Ge,Sn,Sb}

Система Al–Si (рис. 1.10) характеризується відсутністю бінарних сполук і незначною розчинністю Si в Al: 2 ат.% при 577°C. Al не розчиняється у Si. У системі відбувається одне евтектичне перетворення:



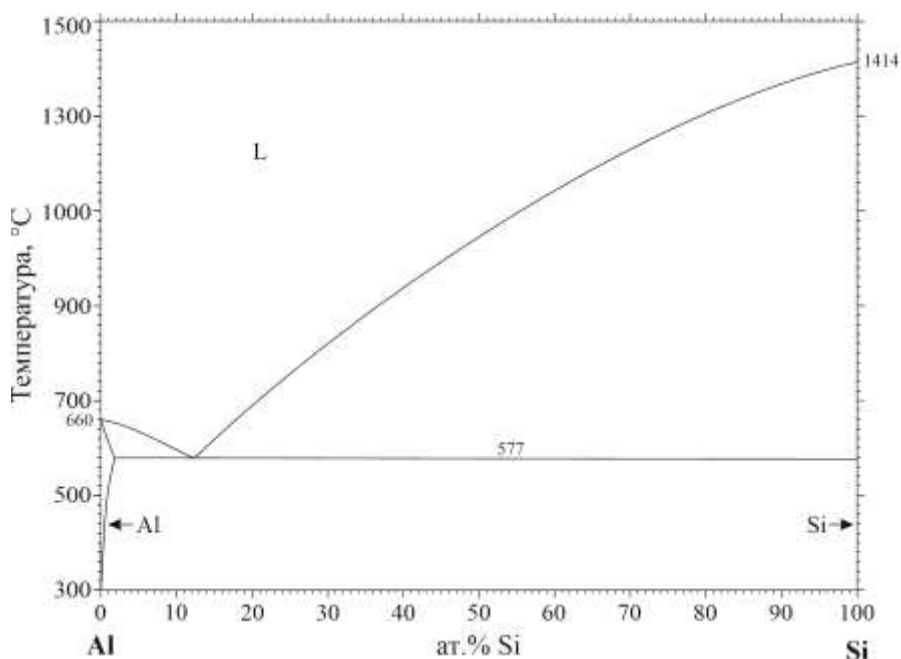


Рис. 1.10. Діаграма стану системи Al-Si.

Діаграма стану системи Al-Ge (рис. 1.11) характеризується відсутністю бінарних сполук, а також незначною розчинністю Ge в Al: 2 ат.% та Al в Ge: 1,8 ат.% при 420°C. У літературі також є відомості про існування метастабільних бінарних фаз Al_6Ge_5 , $Al_{2,7}Ge_{0,3}$ і $AlGe$, кристалографічні характеристики яких приведено у таблиці 1.7. У системі відбувається одне евтектичне перетворення:

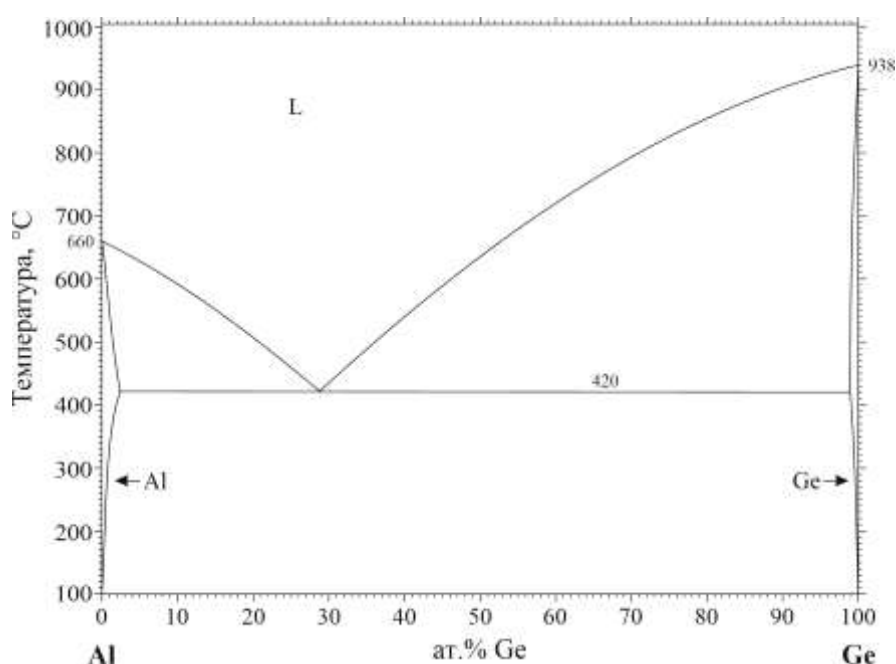
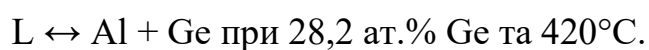


Рис. 1.11. Діаграма стану системи Al-Ge.

Діаграма стуну системи Al–Sn (рис. 1.12) характеризується відсутністю бінарних сполук і незначною розчинністю Al в Sn: 1,5 ат.% при 220°C, тоді як Sn в Al не розчиняється. У літературі є відомості про існування метастабільної фази $Al_{0,5}Sn_{0,5}$ [78], її кристалографічні характеристики подано у таблиці 1.7. У системі відбувається одне евтектичне перетворення:

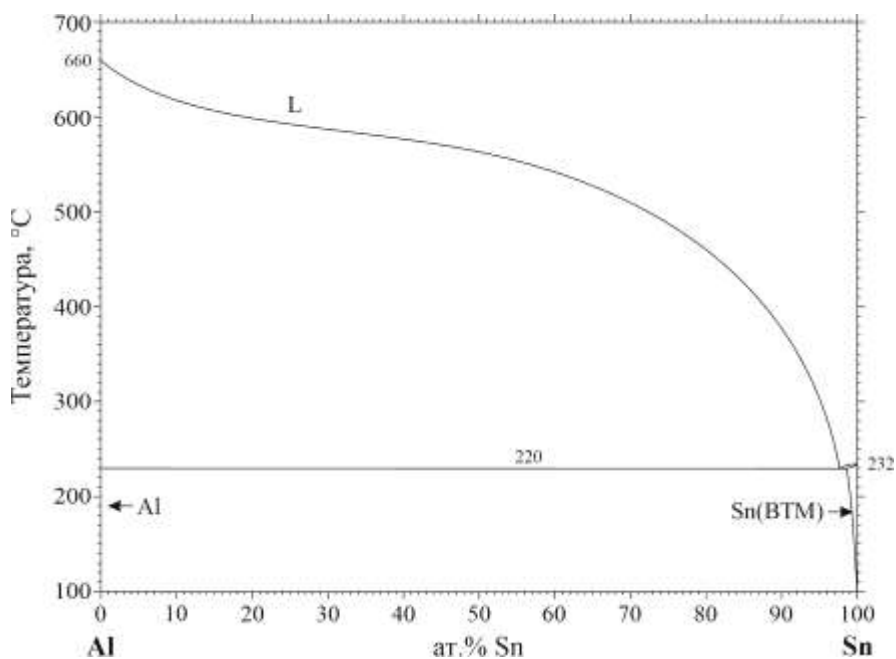


Рис. 1.12. Діаграма стану системи Al–Sn.

Таблиця 1.7

Кристалографічні характеристики сполук системи Al–{Ge,Sn,Sb}

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Al_6Ge_5	$Zn_{5,38}Sb_5$	<i>hR66</i>	<i>R-3c</i>	11,45	–	11,67	[79]
$Al_{2,7}Ge_{0,3}$	$CuAl_2$	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	6,13	–	4,92	[80]
AlGe	AlGe	<i>mP8</i>	<i>P2₁/c</i>	6,7305	5,8173	8,0427	[81]
				$\beta = 147,853^\circ$			
$Al_{0,5}Sn_{0,5}$	$Hg_{0,1}Sn_{0,9}$	<i>hP1</i>	<i>P6/mmm</i>	3,181	–	2,980	[78]
AlSb(hp1)	ZnTe	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	5,036	5,397	4,818	[82]
AlSb(hp2)	TlF	<i>oF8</i>	<i>Fmmm</i>	5,391	5,142	5,894	[83]
AlSb	ZnS	<i>cF8</i>	<i>F-43m</i>	6,091	–	–	[84]

У системі Al–Sb (рис. 1.13) існує одна стабільна бінарна сполука AlSb зі СТ ZnS. Вона утворюється безпосередньо з розплаву при 1058°C. Слід зазначити, що у літературі є відомості про існування двох високотискових модифікацій цієї сполуки (hp1 і hp2). Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Al–Sb приведено у табл. 1.7. У системі відбуваються два евтектичні перетворення:

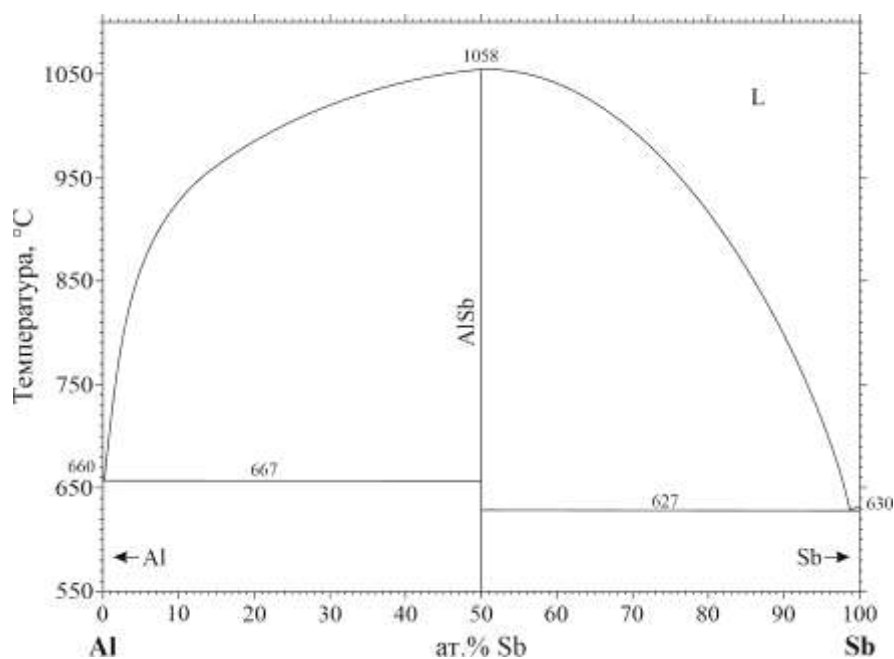
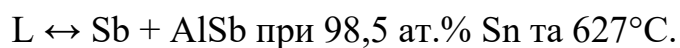
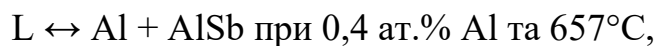


Рис. 1.13. Діаграма стану системи Al–Sb.

1.3. Потрійні системи

У цьому розділі приведено відомості про фазові рівноваги і кристалічну структуру тернарних фаз систем $\{Ti, Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, а також споріднених до них систем $\{Ti, Zr, Hf\}-Al-\{Pb, Bi\}$ (ізовалентна заміна p -елементів 14 і 15 груп періодичної системи елементів), $\{Ti, Zr, Hf\}-Ga-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ (ізовалентна заміна p -елементів 13 групи періодичної системи елементів) та $\{Nb, Ta\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ (заміна d -елементів 4 групи на d -елементи 5 групи періодичної системи елементів).

1.3.1. Системи {Ti,Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Pb,Sb,Bi}

З-поміж потрійних систем {Ti,Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Pb,Sb,Bi} лише для систем Ti-Al-Si та Zr-Al-Si побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі. Системи Ti-Al-{Ge,Sn,Sb} досліджені в обмеженому концентраційному інтервалі. Решту систем досліджували лише на предмет утворення тернарних сполук окремих складів. Відомостей про діаграми стану систем Ti-Al-Bi, Zr-Al-{Ge,Sn,Sb,Bi} і Hf-Al-{Si,Ge,Sn,Sb,Bi} у літературі немає.

Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ti-Al-Si побудовано у повних концентраційних інтервалах при 700 та 1200°C (рис. 1.14) [85]. Вони характеризуються незначною розчинністю Al в бінарних силіцидах титану, тоді як бінаний алюмінід $TiAl_3$ розчиняє до 15 ат.% Si. Знайдено дві тернарні сполуки змінного складу: $(Ti_{0,82-0,87}Al_{0,18-0,13})(Al_{0,12-0,50}Si_{0,88-1,50})$ зі СТ $Zr_{0,75}AlSi_{1,25}$ і $TiAl_{0,3-0,6}Si_{1,7-1,4}$ зі СТ $ZrSi_2$. Відомо, що тернарна фаза $(Ti_{0,82-0,87}Al_{0,18-0,13}) \times (Al_{0,12-0,50}Si_{0,88-1,50})$ існує нижче 900°C. Для фази зі структурою типу $Zr_{0,75}AlSi_{1,25}$ також повідомлено склад $TiAl_{0,24}Si_{1,76}$ при 900°C [86]. Додатково, у праці [87] повідомлено про утворення фази $Ti_5Al_xSi_3$.

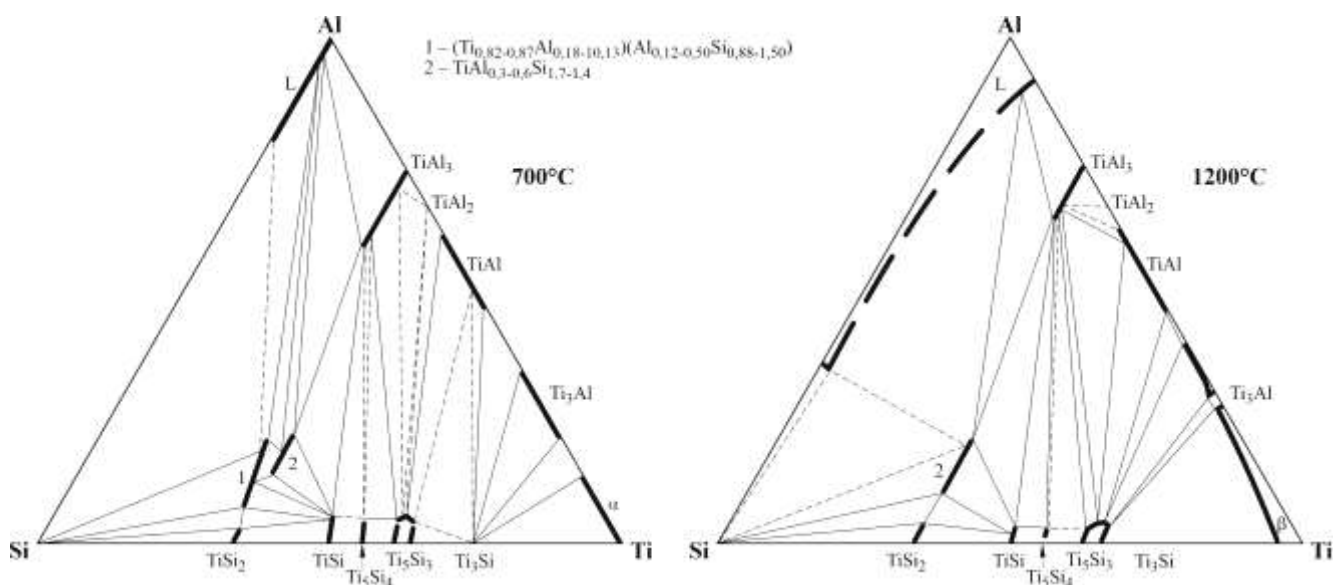


Рис. 1.14. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ti-Al-Si при 700 і 1200°C.

Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Zr–Al–Si побудовано у повних концентраційних інтервалах при 700 та 1200°C (рис. 1.15) [88]. Повідомлено про існування трьох тернарних сполук: $ZrAl_{2,7-2,4}Si_{0,3-0,6}$ [89,90], $Zr_{0,75}AlSi_{1,25}$ [90] і $ZrAl_{0,20-0,25}Si_{0,80-0,75}$ [89]. При 700°C утворюються протяжні тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук $ZrSi_2$, $ZrSi$ та Zr_5Si_4 , а при 1200°C на основі сполуки Zr_5Al_3 . Також при 1200°C між ізоструктурними сполуками Zr_2Al і Zr_2Si (СТ $CuAl_2$) утворюється НРТР.

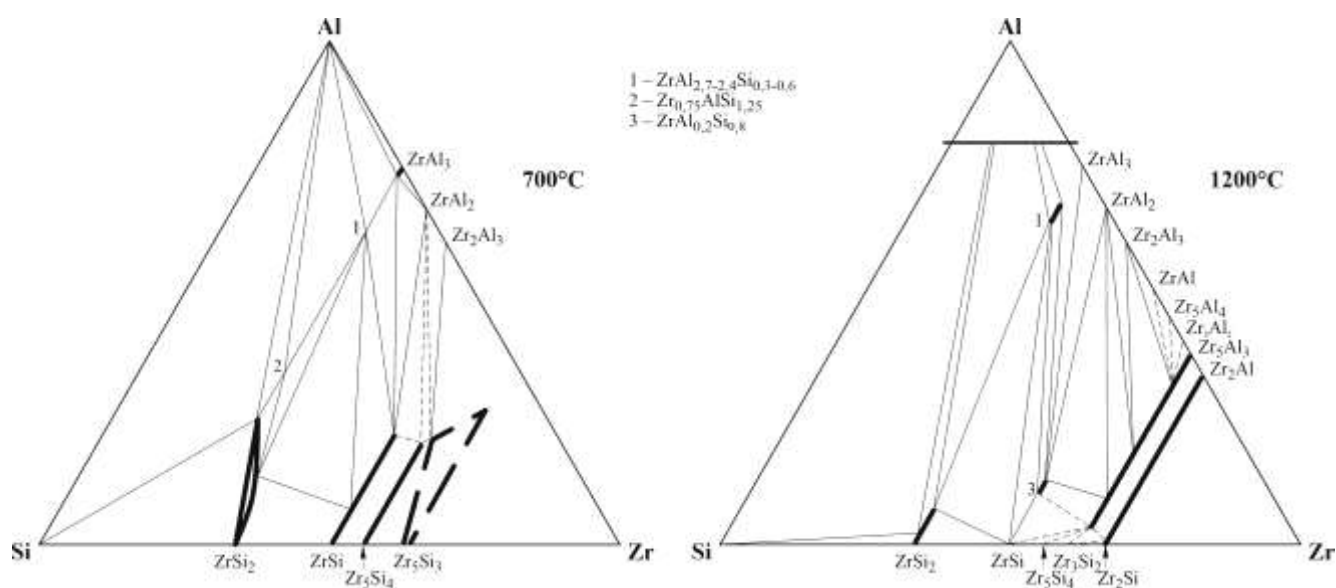


Рис. 1.15. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Zr–Al–Si при 700 і 1200°C.

Систему Hf–Al–Si досліджували лише на предмет утворення окремих тернарних сполук і твердих розчинів на основі бінарних фаз. Встановлено існування двох тернарних сполук, $Hf_5Al_{2,55-1,5}Si_{0,45-1,5}$ та $HfAl_{0,5}Si_{0,5}$, НРТР $Hf_2Al_{1-0}Si_{0-1}$ і твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук $HfAl_3$, Hf_3Si_2 і $HfSi_2$ при 1200°C.

Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ti–Al–Ge при 400, 520 та 1000°C представлені на рис. 1.16 [91]. На основі бінарних сполук $TiAl_3$ та $TiGe_2$ утворюються тверді розчини заміщення, протяжністю до 13 ат.% Ge і 4 ат.% Al, відповідно. При 400 і 520°C існує три тернарні сполуки: $TiAl_3Ge$, $TiAl_{0,27-0,39}Ge_{1,73-1,61}$ і $TiAl_{0,41-0,64}Ge_{1,59-1,36}$. На ізотермічному перерізі діаграми стану при 1000°C тернарні сполуки відсутні.

Про діаграму стану чи кристалічні структури тернарних сполук у системі Zr–Al–Ge відомості відсутні, а у системі Hf–Al–Ge знайдено тернарну сполуку $\text{HfAl}_{0,33}\text{Ge}_{1,67}$ [92].

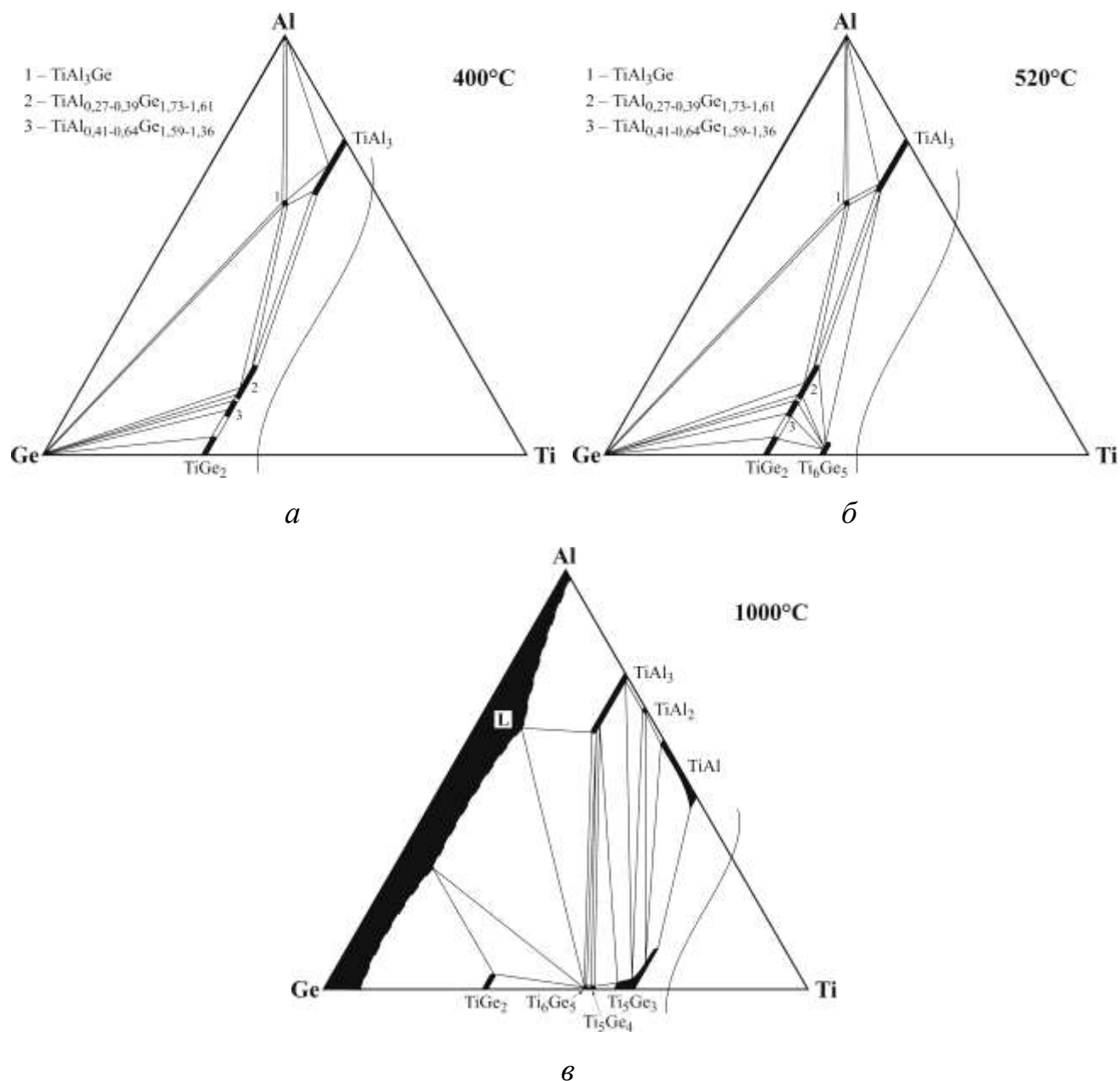


Рис. 1.16. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ti–Al–Ge при 400°C (*a*), 520°C (*б*) і 1000°C (*в*).

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ti–Al–Sn побудовано при 900°C в області 33,3-100 ат.% Ti [93] (рис. 1.17). Повідомлено про існування і кристалічну структуру однієї тернарної сполуки, Ti_5AlSn_2 [94]. Встановлено утворення твердих

розчинів заміщення на основі бінарних сполук Ti_6Sn_5 і Ti_5Sn_3 та НРТР між ізоструктурними бінарними сполуками Ti_3Sn та Ti_3Al (СТ Mg_3Cd).

У системах $\{Zr,Hf\}-Al-Sn$ повідомлено про існування та кристалічну структуру тернарних фаз Zr_5AlSn_3 [95], Zr_5AlSn_2 та Hf_5AlSn_2 [94].

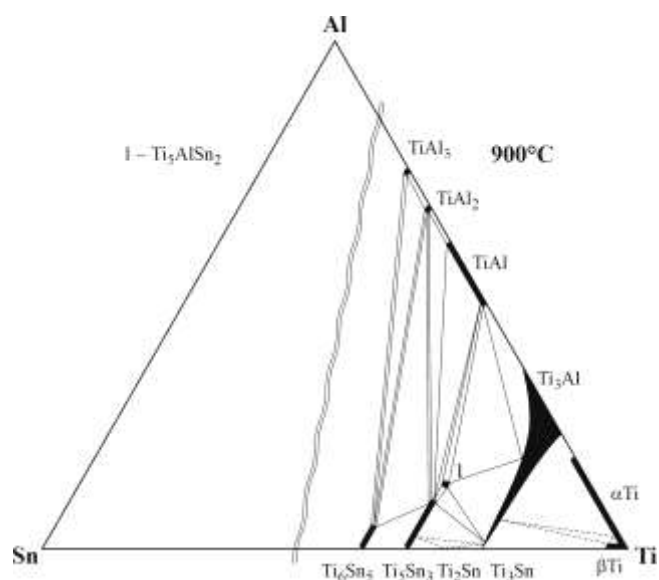


Рис. 1.17. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Ti-Al-Sn$ при $900^\circ C$.

У системах $\{Ti,Zr,Hf\}-Al-Pb$ повідомлено про існування ізоструктурних тернарних сполук T_5AlPb_2 ($T = Ti, Zr, Hf$) [94].

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $Ti-Al-Sb$ побудовано при $1100^\circ C$ в багатій на Ti області (> 50 ат.%) (рис. 1.18) [96]. Повідомлено про існування однієї тернарної сполуки змінного складу $Ti_5(Al,Sb)_3$, однак область гомогенності для неї не встановлено. У системі $Zr-Al-Sb$ повідомлено про існування тернарних фаз Zr_5AlSb_3 [97] та $Zr_5Al_{0,8}Sb_{2,2}$ [98], а у системі $Hf-Al-Sb$ – тернарних сполук $Hf_5Al_{1,56-0,86}Sb_{1,44-2,14}$ та $Hf_5Al_{2,30}Sb_{0,70}$ [99].

У літературі відсутні відомості про діаграми стану чи кристалічні структури тернарних фаз систем $\{Ti,Zr,Hf\}-Al-Bi$.

Кристаліграфічні характеристики тернарних фаз систем $\{Ti,Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Pb,Sb\}$ наведено в табл. 1.8.

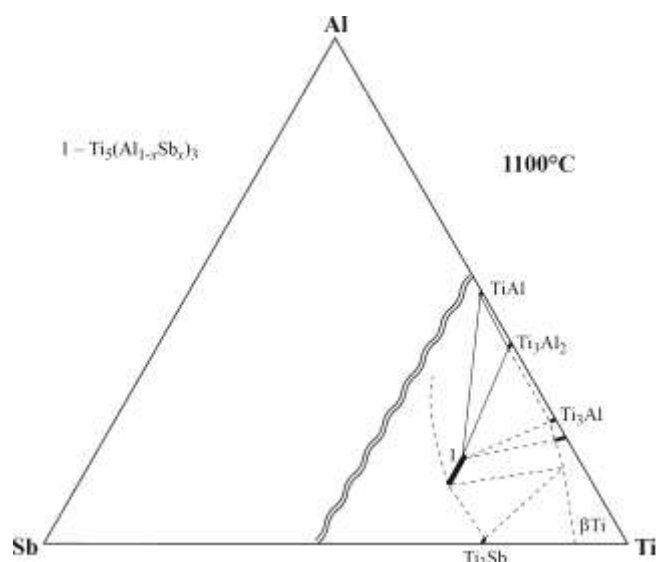


Рис. 1.18. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ti–Al–Sb при 1100°C.

Таблиця 1.8

Кристалографічні характеристики тернарних фаз
систем {Ti,Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Pb,Sb}
(виділено тверді розчини на основі бінарних сполук)

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>I</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
TiAl _{2,4} Si _{0,6}	TiAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,78	–	8,52	[85]
Ti _{0,87} Al _{0,63} Si _{1,5}	Zr _{0,75} AlSi _{1,25}	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	3,57	–	27,15	[85]
TiAl _{0,24} Si _{1,76}	Zr _{0,75} AlSi _{1,25}	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	3,5788	–	27,132	[86]
TiAl _{0,5} Si _{1,5}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,18	13,52	3,618	[85]
Ti ₅ Al _{<i>x</i>} Si ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	7,628 ¹	–	5,271 ¹	[87]
ZrAl _{2,7-2,4} Si _{0,3-0,6}	TiAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,904- 3,920	–	9,008- 8,938	[89, 90]
Zr _{0,75} AlSi _{1,25}	Zr _{0,75} AlSi _{1,25}	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	3,71	–	29,35	[90]
ZrAl _{0,2} Si _{0,8}	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	3,762	9,912	3,754	[89]
Zr ₅ Al _{2,4} Si _{0,6}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,146	–	5,671	[88]
Zr ₅ Al _{1,5} Si _{1,5}				8,076	–	5,664	[100]
Zr _{2,1} Al _{0,3} Si _{0,6}	CuAl ₂	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	6,665	–	5,397	[19]

1	2	3	4	5	6	7	8
HfAl _{2,55} Si _{0,45}	TiAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	5,508	–	8,939	[100]
HfAl _{0,3} Si _{1,7}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,711	–	3,667	[100]
HfAl _{0,5} Si _{0,5}	TiI	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	3,714	9,89	3,754	[89]
Hf ₃ Al _{0,5} Si _{1,5}	U ₃ Si ₂	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	7,072	–	3,636	[100]
Hf ₅ Al _{1,5} Si _{1,5}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	7,957	–	5,559	[100]
Hf _{1,95} Al _{0,9} Si _{0,15}	CuAl ₂	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	6,587	–	5,198	[19]
TiAl ₃ Ge	TiAl ₃ Ge	<i>tP10</i>	<i>P4/nmm</i>	3,8713	–	10,8830	[91]
TiAl _{2,7} Ge _{0,3}	TiAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,8390	–	8,6305	[91]
TiAl _{0,41} Ge _{1,59}	ScCo _{0,25} Si _{1,75}	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,6912	14,0550	3,6990	[91]
TiAl _{0,29} Ge _{1,71}	TiAl _{0,29} Ge _{1,71}	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	3,6959	–	28,345	[91]
TiAl _{0,13} Ge _{1,87}	TiSi ₂	<i>oF24</i>	<i>Fddd</i>	5,031	8,615	8,804	[91]
Ti _{1,07} Al _{0,89} Ge _{0,04}	CuAu	<i>tP2</i>	<i>P4/mmm</i>	2,8087	–	4,0398	[91]
Ti ₆ Al _{0,27} Ge _{4,73}	V ₆ Si ₅	<i>oI44</i>	<i>Ibam</i>	7,9470	16,9323	5,2336	[91]
Ti ₅ Al _{0,76} Ge _{2,24}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	7,5886	–	5,2390	[91]
HfAl _{0,33} Ge _{1,67}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,7935	14,879	3,7558	[92]
Ti ₅ AlSn ₂	W ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,549	–	5,242	[94]
Zr ₅ AlSn ₃	Hf ₅ CuSn ₃	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,655	–	5,871	[95]
Zr ₅ AlSn ₂	W ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,181	–	5,538	[94]
Hf ₅ AlSn ₂	W ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,014	–	5,542	[94]
Ti ₅ AlPb ₂	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,659	–	5,318	[94]
Zr ₅ AlPb ₂	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,209	–	5,524	[94]
Hf ₅ AlPb ₂	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,045	–	5,543	[94]
Ti ₅ Al _{1,3} Sb _{1,7}	W ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,346	–	5,152	[96]
Zr ₅ AlSb ₃	Hf ₅ CuSn ₃	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,5802	–	5,8465	[97]
Zr ₅ Al _{0,8} Sb _{2,2}	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,100	–	5,553	[98]
Zr ₅ Al _{0-2,61} Sb _{3-0,39}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,378 ²	–	5,730 ²	[101]
Hf ₅ Al _{2,30} Sb _{0,70}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,1442	–	5,6566	[99]
Hf ₅ Al _{1,56-0,86} × ×Sb _{1,44-2,14}	W ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,8955 ³	–	5,5101 ³	[99]

Примітки: ¹ в літературі не вказаний склад, для якого визначені параметри комірки;

² для складу Zr₅Al_{1,5}Sb_{1,5}; ³ для складу Hf₅Al_{1,56}Sb_{1,44}.

1.3.2. Системи {Ti,Zr,Hf}-Ga-{Si,Ge,Sn,Sb}

Серед систем {Ti,Zr,Hf}-Ga-{Si,Ge,Sn,Sb} лише для систем Hf-Ga-{Si,Ge,Sn,Sb} побудовані діаграми стану в повних концентраційних інтервалах, {Ti,Zr,Hf}-Ga-Si – в часткових інтервалах.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ti-Ga-Si побудовано в області 33,3-100 ат.% Ti при 800°C (рис. 1.19а) [102]. Встановлено існування однієї тернарної сполуки, $TiGa_{0,68-0,20}Si_{1,32-1,80}$, та твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки Ti_5Si_3 . Крім того, у працях [103-105] приведено ізотермічний переріз діаграми стану в області 62,5-100 ат.% Ti при 1350°C (рис. 1.19б).

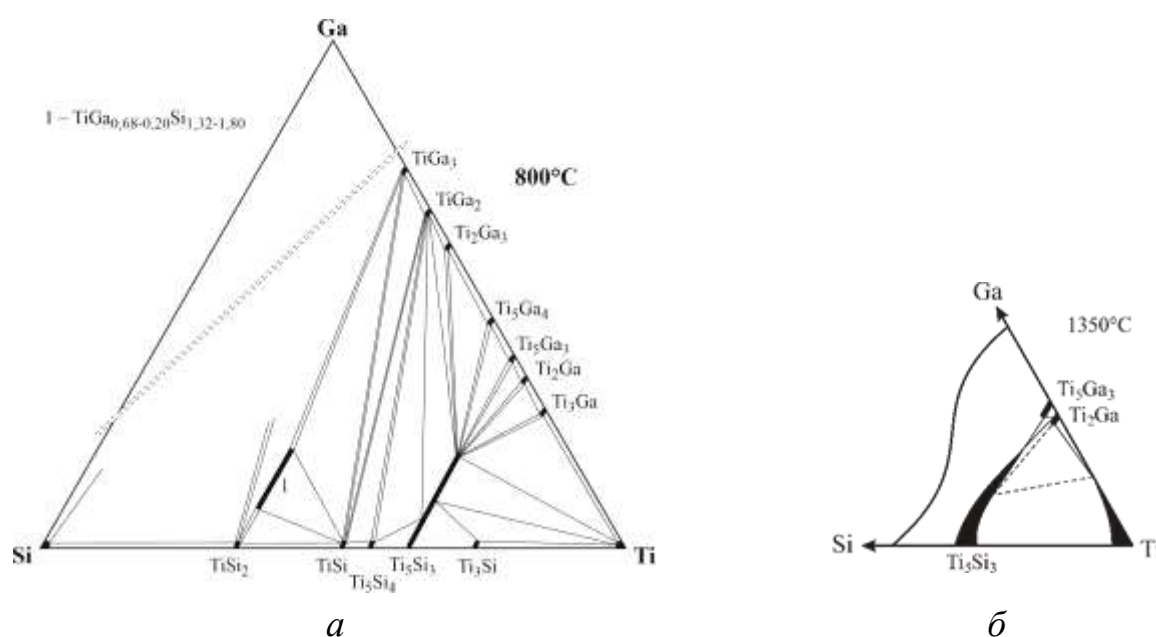


Рис. 1.19. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ti-Ga-Si: в області 33,3-100 ат.% Ti при 800°C (а) та в області 62,5-100 ат.% Ti при 1350°C (б).

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr-Ga-Si побудовано при 800°C в області 33,3-100 ат.% Zr (рис. 1.20) [102]. Встановлено утворення твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі бінарних сполук Zr_3Ga_2 , Zr_5Ga_3 , Zr_2Ga , $ZrSi_2$, $ZrSi$, Zr_5Si_4 , Zr_3Si_2 , Zr_5Si_3 і Zr_2Si . У системі знайдено одну тернарну сполуку змінного складу, $ZrGa_{0,90-0,66}Si_{0,10-0,34}$. У праці [106] повідомлено, що ця тернарна сполука є частиною твердого розчину на основі високотемпературної модифікації бінарної сполуки ZrGa (СТ ІІІ).

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Ga–Si побудовано в повному концентраційному інтервалі при 600°C (рис. 1.21) [107]. У системі утворюється одна тернарна сполука постійного складу $\text{HfGa}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ [108]. Особливістю системи є утворення НРТР на основі бінарних сполук Hf_5Ga_3 і Hf_5Si_3 (СТ Mn_5Si_3) та Hf_2Ga і Hf_2Si (СТ CuAl_2).

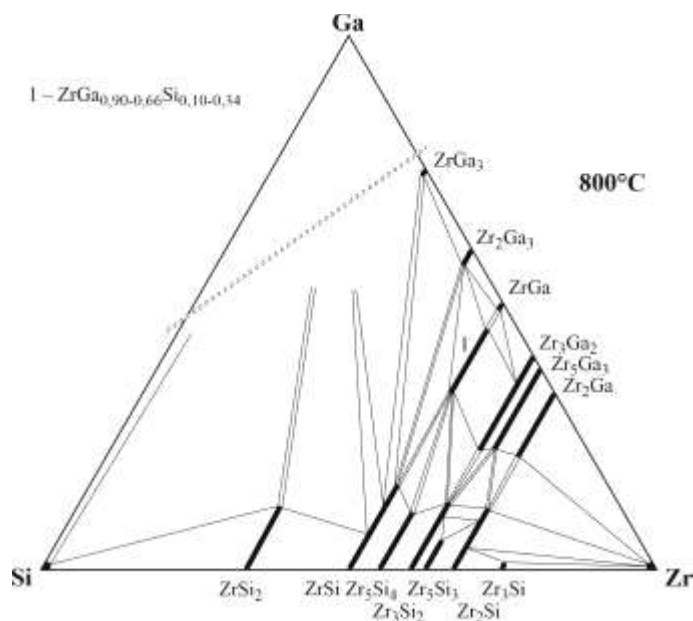


Рис. 1.20. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Ga–Si при 800°C.

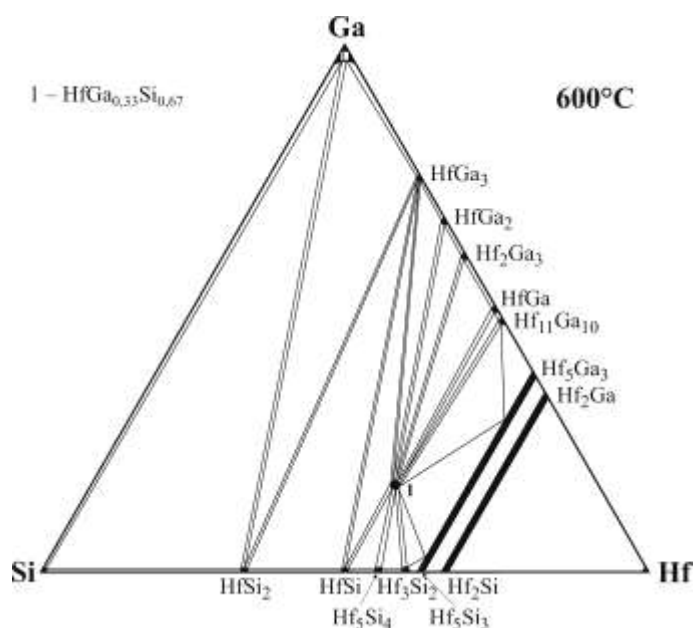


Рис. 1.21. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Ga–Si при 600°C.

У системі Ti–Ga–Ge відомо про існування та кристалічну структуру тернарних фаз $\text{TiGa}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}$ та $\text{Ti}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Ge}_{1,5}$ [109]. Друга фаза, мабуть, є частиною твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки Ti_5Ge_3 .

У системі Zr–Ga–Ge повідомлено про існування тернарних фаз $\text{ZrGa}_{2,75}\text{Ge}_{0,25}$ [109], $\text{Zr}_{0,75}\text{Ga}_{0,9}\text{Ge}_{1,35}$ [109], $\text{ZrGa}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}$ [18] і $\text{ZrGa}_{0,1}\text{Ge}_{0,9}$ [5]. $\text{Zr}_{0,75}\text{Ga}_{0,9}\text{Ge}_{1,35}$ і $\text{ZrGa}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}$, мабуть, належать до області гомогенності однієї фази.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Hf–Ga–Ge побудовано при 600°C в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.22) [110]. У системі утворюється одна тернарна сполука змінного складу $\text{HfGa}_{0,82-0,67}\text{Ge}_{1,18-1,33}$. Між ізоструктурними бінарними сполуками Hf_5Ga_3 і Hf_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3) та Hf_2Ga і Hf_2Ge (СТ CuAl_2) утворюються НРТР [110,111].

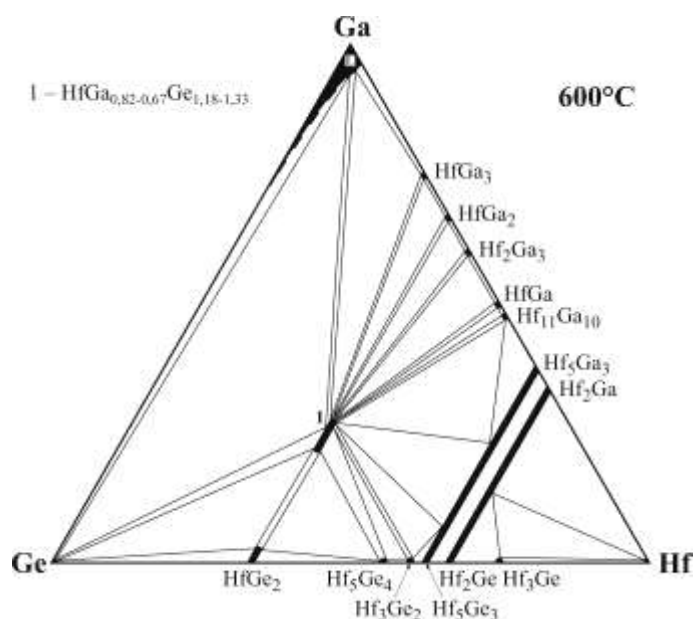


Рис. 1.22. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Ga–Ge при 600°C .

У системі Zr–Ga–Sn відомо про існування двох тернарних фаз з визначеними кристалічними структурами $\text{Zr}_5\text{Ga}_{0,52}\text{Sn}_{2,48}$ [112] і Zr_5GaSn_3 [95]. Фаза $\text{Zr}_5\text{Ga}_{0,52}\text{Sn}_{2,48}$ є індивідуальною тернарною сполукою, тоді як природу фази складу Zr_5GaSn_3 не встановлено.

Система Hf–Ga–Sn досліджена в повному концентраційному інтервалі при 600°C (рис. 1.23) [113]. У системі утворюється одна тернарна сполука змінного

складу $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,24-0,52}\text{Sn}_{1,76-2,48}$. На основі бінарних сполук HfGa (СТ ThIn) та Hf_5Ga_3 (СТ Mn_5Si_3) утворюються тверді розчини заміщення, а на основі бінарної сполуки Hf_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3) утворюється твердий розчин включення $\text{Hf}_5\text{Ga}_x\text{Sn}_3$ ($x = 0-1$) [114].

Для системи Ti-Ga-Sb є повідомлено про утворення тернарної сполуки Ti_5GaSb_2 [98], а також твердого розчину заміщення на основі бінарного галіду Ti_5Ga_3 зі структурою типу Mn_5Si_3 [101].

У системі Zr-Ga-Sb знайдено тернарну сполуку $\text{Zr}_5\text{Ga}_{0,8}\text{Sb}_{2,2}$ при 400°C [98], а також встановлено утворення НРТП $\text{Zr}_5\text{Ga}_{0,3}\text{Sb}_{3,0}$ при 1000°C [101].

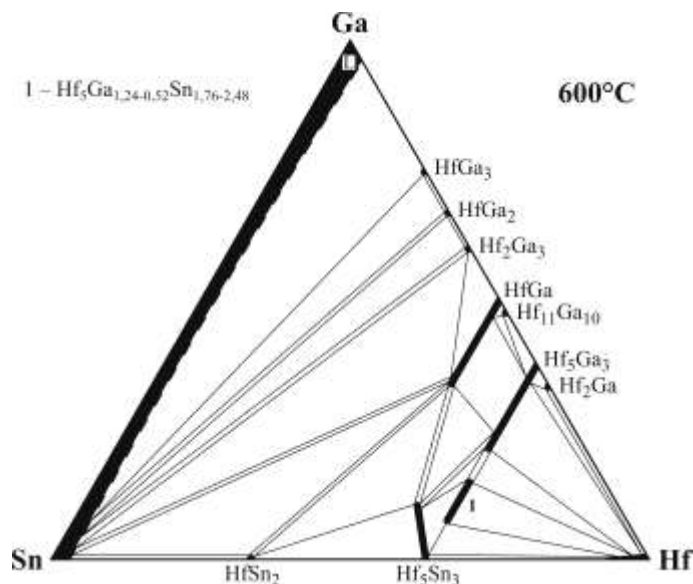


Рис. 1.23. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf-Ga-Sn при 600°C .

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf-Ga-Sb побудований при 600°C (рис. 1.24) [115]. У системі утворюються чотири тернарні сполуки: Hf_2GaSb_3 , $\text{HfGa}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$, Hf_5GaSb_3 , $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,84-0,72}\text{Sb}_{1,16-2,28}$. На основі бінарних сполук HfGa (СТ ThIn), Hf_5Ga_3 (СТ Mn_5Si_3) та Hf_5Sb_3 (СТ Y_5Bi_3) утворюються тверді розчини заміщення різної протяжності.

Кристалографічні характеристики тернарних фаз систем $\{\text{Ti,Zr,Hf}\}-\text{Ga}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ наведено в табл. 1.9.

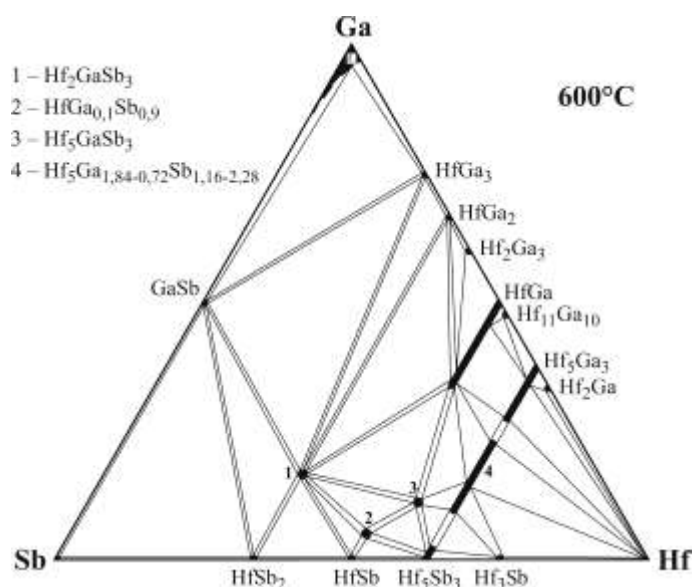


Рис. 1.24. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Ga–Sb при 600°C.

Таблиця 1.9

Кристалографічні характеристики тернарних сполук
систем {Ti,Zr,Hf}–Ga–{Si,Ge,Sn,Sb}
(виділено тверді розчини на основі бінарних сполук)

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
$\text{TiGa}_{0,68-0,20} \times \text{Si}_{1,32-1,80}$	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,584 ¹	13,606 ¹	3,584 ¹	[102]
$\text{Ti}_5\text{Ga}_{0-1,90} \times \text{Si}_{3-1,10}$	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	7,505 ²	–	5,1942 ²	[105]
$\text{ZrGa}_{0,90-0,66} \times \text{Si}_{0,10-0,34}$	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	3,908 ³	10,197 ³	3,824 ³	[102]
HfGa _{0,33} Si _{0,67}	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	3,7338	9,889	3,7441	[108]
TiGa _{0,5} Ge _{1,5}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,69	14,09	3,67	[109]
Ti ₅ Ga _{1,5} Ge _{1,5}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	7,5	–	5,2	[109]
ZrGa _{2,75} Ge _{0,25}	TiAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,89	–	9,1	[109]
Zr _{0,75} Ga _{0,9} Ge _{1,35}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,82	14,98	3,79	[109]
ZrGa _{0,5} Ge _{1,5}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,804	14,975	3,765	[18]
ZrGa _{0,1} Ge _{0,9}	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	3,83	10,12	3,83	[38]

Закінчення таблиці 1.9

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{HfGa}_{0,82-0,67} \times \text{Ge}_{1,18-1,33}$	ZrSi_2	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,8071 ⁴	14,6270 ⁴	3,7850 ⁴	[110]
Zr_5GaSn_3	Hf_5CuSn_3	<i>hP18</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,6599	–	5,8794	[95]
$\text{Zr}_5\text{Ga}_{0,52}\text{Sn}_{2,48}$	$\text{Nb}_5\text{Sn}_2\text{Si}$	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,1656	–	5,5545	[112]
$\text{Hf}_3\text{Ga}_{1,97}\text{Sn}_{1,03}$	$\text{Hf}_3\text{Ga}_2\text{Sn}$	<i>oP24</i>	<i>Pbcm</i>	9,337	8,692	5,665	[116]
Hf_5GaSn_3	Hf_5CuSn_3	<i>hP18</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,5564	–	5,7859	[114]
$\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,24-0,52} \times \text{Sn}_{1,76-2,48}$	Nb_5SiSn_2	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,0042 ⁵	–	5,55987 ⁵	[113]
$\text{Ti}_5\text{Ga}_{3-1,5}\text{Sb}_{0-1,5}$	Mn_5Si_3	<i>hP16</i>	<i>P6_3/mcm</i>	7,783 ⁶	–	5,345 ⁶	[101]
Ti_5GaSb_2	W_5Si_3	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,642	–	5,327	[98]
$\text{Zr}_5\text{Ga}_{0,8}\text{Sb}_{2,2}$	Nb_5SiSn_2	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,073	–	5,541	[98]
$\text{Zr}_5\text{Ga}_{0-3}\text{Sb}_{3-0}$	Mn_5Si_3	<i>hP16</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,248 ⁷	–	5,696 ⁷	[101]
Hf_2GaSb_3	Zr_2CuSb_3	<i>tP6</i>	<i>P-4m2</i>	3,89841	–	8,62650	[117]
$\text{HfGa}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$	FeSi	<i>cP8</i>	<i>P2_13</i>	5,5752	–	–	[115]
Hf_5GaSb_3	Hf_5CuSn_3	<i>hP18</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,4747	–	5,7190	[115]
$\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,84-0,72} \times \text{Sb}_{1,16-2,28}$	Nb_5SiSn_2	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,84972 ⁸	–	5,50154 ⁸	[115]

Примітки: ¹ для складу $\text{TiGa}_{0,3}\text{Si}_{1,7}$; ² для складу $\text{Ti}_5\text{Ga}_{1,25}\text{Si}_{1,75}$; ³ для складу $\text{ZrGa}_{0,8}\text{Si}_{0,2}$; ⁴ для складу $\text{HfGa}_{0,67}\text{Ge}_{1,33}$; ⁵ для складу $\text{Hf}_5\text{Ga}_{0,60}\text{Sn}_{2,40}$; ⁶ для складу $\text{Ti}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$; ⁷ для складу $\text{Zr}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$; ⁸ для складу $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$.

1.3.3. Системи $\{\text{Nb,Ta}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$

Серед систем $\{\text{Nb,Ta}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ лише для систем $\text{Nb}-\text{Al}-\text{Si}$ та $\text{Ta}-\text{Al}-\text{Si}$ побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану при 1400°C. Системи $\text{Nb}-\text{Al}-\{\text{Ge,Sn,Sb}\}$ досліджували на предмет утворення тернарних сполук і твердих розчинів на основі бінарних сполук. У літературі відсутні відомості про взаємодію компонентів у системах $\text{Ta}-\text{Al}-\{\text{Ge,Sn,Sb}\}$.

У потрійній системі $\text{Nb}-\text{Al}-\text{Si}$ при 1400°C (рис. 1.25) [118] встановлено існування двох тернарних сполук: $\text{NbAl}_{0,6}\text{Si}_{1,4}$ [119] і $\text{Nb}_5\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{1,5}$ [118].

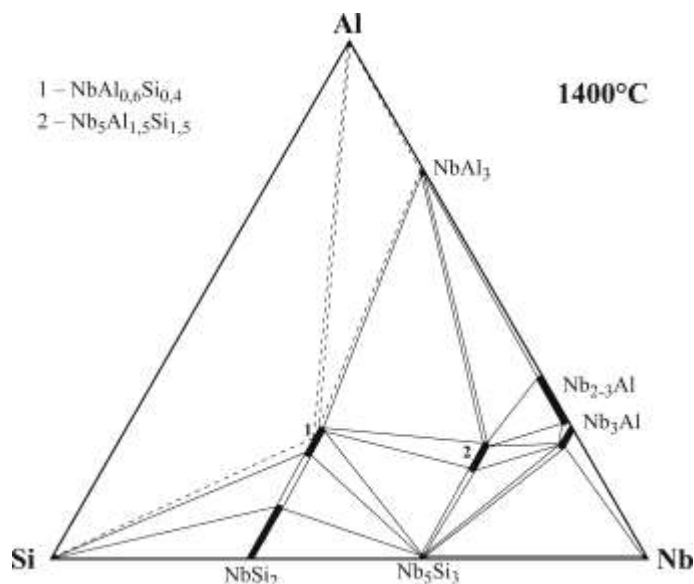


Рис. 1.25. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Nb–Al–Si при 1400°C.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Ta–Al–Si побудовано при 1400°C в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.26) [120]. Встановлено утворення твердих розчинів на основі трьох бінарних сполук: TaSi₂ (СТ CrSi₂), Ta₅Si₃ (СТ Cr₅B₃) і Ta₂Si (СТ CuAl₂) протяжністю 21, 17 і 10 ат.% Al, відповідно. Тернарних сполук не знайдено.

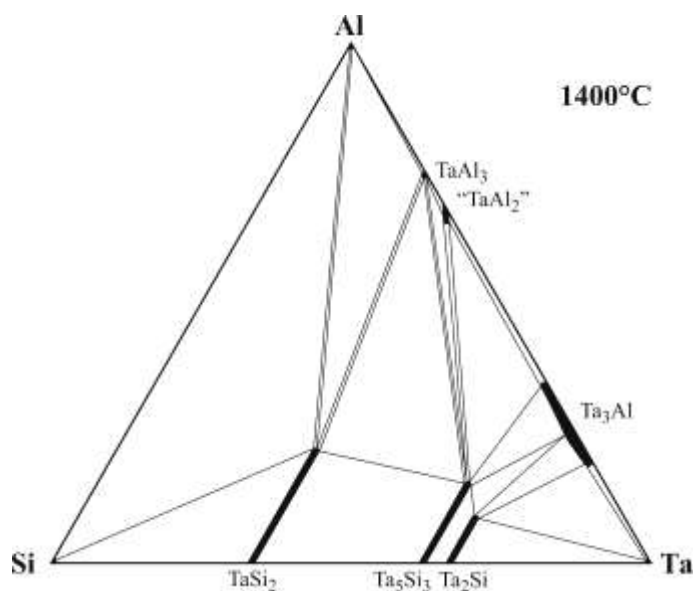


Рис. 1.26. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ta–Al–Si при 1400°C.

У системі Nb–Al–Ge повідомлено про існування і кристалічну структуру тернарної фази сполуки Nb₃Al_{0,5}Ge_{0,5} [121].

У системі Nb–Al–Sn встановлено утворення НРТР між ізоструктурними бінарними сполуками Nb₃Al та Nb₃Sn (СТ Cr₃Si) [122] і тернарної сполуки сполуки Nb₅AlSn₂ [94]. НРТР зі структурою типу Cr₃Si також утворюється між ізоструктурними бінарними сполуками Nb₃Al та Nb₃Sb у системі Nb–Al–Sb [101].

Кристалографічні характеристики тернарних фаз систем {Nb,Ta}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} наведено в табл. 1.10.

Таблиця 1.10

Кристалографічні характеристики тернарних сполук
систем {Nb,Ta}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}
(виділено тверді розчини на основі бінарних сполук)

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
NbAl _{0-0,28} Si _{2-1,72}	CrSi ₂	<i>hP9</i>	<i>P6₂22</i>	4,81 ¹	–	6,64 ¹	[119]
NbAl _{0,6} Si _{1,4}	TiSi ₂	<i>oF24</i>	<i>Fddd</i>	8,403	4,901	8,794	[119]
Nb ₅ Al _{1,5} Si _{1,5}	W ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,160	–	5,081	[118]
Nb ₃ Al _{1-0,5} Si _{0-0,5}	Cr ₃ Si	<i>cP8</i>	<i>Pm-3n</i>	5,17 ²	–	–	[123]
TaAl _{0-0,9} Si _{2-1,1}	CrSi ₂	<i>hP9</i>	<i>P6₂22</i>	4,810 ³	–	6,648 ³	[120]
Ta ₅ Al _{0-1,41} Si _{3-1,59}	Cr ₅ B ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	6,563 ⁴	–	11,991 ⁴	[120]
Ta ₂ Al _{0-0,3} Si _{1-0,7}	CuAl ₂	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	6,190 ⁵	–	5,058 ⁵	[120]
Nb ₃ Al _{0,5} Ge _{0,5}	Cr ₃ Si	<i>cP8</i>	<i>Pm-3n</i>	5,173	–	–	[121]
Nb ₅ AlSn ₂	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,629	–	5,216	[94]
Nb ₃ Al ₀₋₁ Sn ₁₋₀	Cr ₃ Si	<i>cP8</i>	<i>Pm-3n</i>	5,255 ⁶	–	–	[122]
Nb ₃ Al ₁₋₀ Sb ₀₋₁	Cr ₃ Si	<i>cP8</i>	<i>Pm-3n</i>	5,223 ⁷	–	–	[101]

Примітки: ¹ для складу NbAl_{0,3}Si_{1,7}; ² для складу Nb₃Al_{0,5}Si_{0,5}; ³ для складу TaAl_{0,9}Si_{1,1}; ⁴ для складу Ta₅Al_{1,59}Si_{1,41}; ⁵ Ta₂Al_{0,3}Si_{0,7}; ⁶ для складу Nb₃Al_{0,5}Sn_{0,5}; ⁷ для складу Nb₃Al_{0,5}Sb_{0,5}.

1.4. Висновки з огляду літератури. Обґрунтування вибору об'єктів дослідження

Компоненти потрійних систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ відрізняються за фізико-хімічними властивостями (температури топлення і кипіння, густина речовин, розміри, електронегативність атомів), що, очевидно, матиме вплив на їхню взаємодію. Цирконій і гафній є *d*-металами 4 групи періодичної системи елементів і характеризуються однаковою будовою зовнішнього електронного рівня ($4d^25s^2$ і $5d^26s^2$, відповідно), що, мабуть, проявиться у подібності діаграм стану систем за участю Zr і Hf та однаковими парами *p*-елементів. Si, Ge і Sn є *p*-елементами 14 групи і, відповідно, також характеризуються однаковою будовою зовнішнього електронного рівня ($3s^23p^2$, $4s^24p^2$ і $5s^25p^2$, відповідно), однак відрізняються за електронегативністю, розмірами атомів, густиною, температурами топлення і кипіння. Таким чином, дослідження різних потрійних систем за участю цих компонентів дасть можливість прослідкувати зміну характеру взаємодії компонентів при переході від Si (металоїд) до Sn (метал). Заміна Sn на Sb у потрійних системах уможливить аналіз зміни характеру фазових рівноваг у відповідних потрійних системах при переході від *p*-елемента 14 групи (Sn) до *p*-елемента 15 групи (Sb) періодичної системи елементів, тобто при зміні конфігурації зовнішнього електронного рівня третього компонента від $5s^25p^2$ до $5s^25p^3$. З огляду на кристалографічні характеристики компонентів потрійних систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ простежується як їхня закономірна схожість так і деякі характерні особливості. Так, при температурі 600°C кристалічні структури цирконію та гафнію належать до структурного типу Mg, алюмінію – до СТ Cu, кремнію та германію – до СТ C(алмаз), олова – до власного типу структури, а стибію – до СТ As. Це дозволяє зробити припущення, що характер взаємодії компонентів у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ з Si та Ge буде найбільш схожим між собою і в той же час буде відмінним від характеру взаємодії компонентів у системах з Sn та Sb. Системи з різними *d*-металами, очевидно, будуть попарно подібними між собою.

Подвійні системи, що обмежують досліджувані потрійні системи, вивчені досить повно. Для більшості з них побудовані діаграми стану, кристалічні структури бінарних сполук встановлені. В результаті аналізу взаємодії компонентів у подвійних системах, видно, що є суттєва відмінність діаграм стану систем з *d*-елементами, {Zr,Hf}–{Al,Si,Ge,Sn,Sb}, від систем, які містять лише *p*-елементи, Al–{Si,Ge,Sn,Sb}. Для першої групи подвійних систем характерним є утворення різної кількості бінарних сполук (від 3 у системі Zr–Sn до 10 у системі Zr–Al), тоді як серед чотирьох систем другої групи лише у системі зі Sb утворюється бінарна сполука. Така відмінність, вочевидь, призведе до відмінностей у характері взаємодії трьох компонентів.

У результаті узагальнення та систематизації літературних відомостей про кристалічні структури бінарних сполук, встановлено, що структури більшості сполук *d*-елементів з Al належать до гексагональної та тетрагональної сингоній (по вісім сполук у системах Zr–Al і Hf–Al, відповідно), структури чотирьох сполук до ромбічної та однієї сполуки – до кубічної сингоній. У системах *d*-елементів з Si, Ge, Sn та Sb структури найбільшої кількості сполук належать до ромбічної сингонії (18 сполук), а також 12 сполук – до тетрагональної, 11 сполук – до гексагональної, чотирьох сполук – до кубічної та однієї сполуки – до моноклінної сингонії. Кристалічна структура єдиної бінарної сполуки з двома *p*-елементами, AlSb, належить до кубічної сингонії. При температурі 600°C всі бінарні сполуки характеризуються постійними складами. Для деяких бінарних сполук характерний температурний поліморфізм. Це може привести до утворення тернарних фаз у досліджуваних системах при 600°C, шляхом стабілізації третім компонентом поліморфних модифікацій бінарних сполук, що існують при температурах, відмінних від температури дослідження.

У кожній з потрійних систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} серед бінарних сполук цирконію чи гафнію є пари ізостехіометричних сполук, однак ізоструктурними є лише пари сполук Hf₂Al–Hf₂Si і Hf₂Al–Hf₂Ge (СТ CuAl₂). Отже, очікувати утворення НРТР можна лише у системах Hf–Al–Si і Hf–Al–Ge між зазначеними сполуками. З огляду на постійний склад бінарних сполук систем

$\{Zr, Hf\}-\{Al, Si, Ge, Sn, Sb\}$, а також взаємну розчинність *p*-елементів у подвійних системах $Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, можна спрогнозувати утворення обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук при сталому вмісті Zr чи Hf. Тернарні сполуки систем $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ характеризуватимуться постійним складом чи невеликими областями гомогенності вздовж ізоконцентрат Zr і Hf.

Аналізуючи літературні відомості про взаємодію компонентів у споріднених до досліджуваних потрійних системах, ми розглянули такі групи систем: $\{Ti, Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ – досліджувані у дисертаційній роботі системи і споріднені до них системи з титаном; $\{Ti, Zr, Hf\}-Al-\{Pb, Bi\}$ – системи *d*-металів групи титану з алюмінієм і *p*-елементами 14 і 15 груп періодичної системи елементів – для визначення впливу ізовалентної заміни *p*-елементів на характер взаємодії компонентів; $\{Ti, Zr, Hf\}-Ga-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ – системи *d*-металів підгрупи титану з галієм і *p*-елементами 14 і 15 груп – для визначення впливу ізовалентної заміни *p*-елементів 13 групи на характер взаємодії компонентів; $\{Nb, Ta\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ – для визначення впливу заміни *d*-елемента на характер взаємодії компонентів.

Із літературних відомостей про взаємодію компонентів у потрійних системах $\{Ti, Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi\}$ можна зробити низку висновків. З-поміж досліджуваних у дисертаційній роботі систем, лише для системи $Zr-Al-Si$ побудовано ізотермічний переріз діаграми стану, однак при інших температурах – 700 і 1200°C. Слід зазначити, що відповідні перерізи суттєво відрізняються між собою як за кількістю та стехіометрією тернарних сполук, протяжностями твердих розчинів на основі бінарних сполук, так і за фазовими рівновагами, що вказує на суттєвий вплив температури на характер взаємодії компонентів. Таким чином, можна констатувати, що з огляду на існування бінарних сполук з різною стехіометрією, чи кристалічною структурою при різних температурах, здійснення систематичних досліджень взаємодії компонентів у різних системах при одній температурі є необхідною умовою коректності аналізу і висновків щодо взаємодії компонентів. Загалом, у системах $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ встановлено існування 11 тернарних сполук і 9 твердих розчинів на основі бінарних сполук при різних

температурах. Для більшості цих фаз не визначено параметрів кристалічної структури, а лише встановлено структурний тип і параметри елементарної комірки. Крім того, для окремих фаз не визначено їхню природу (індивідуальні тернарні сполуки чи склади з областей твердих розчинів заміщення чи включення на основі бінарних сполук). В результаті аналізу кристалічних структур усіх тернарних фаз (22 сполуки і 16 твердих розчинів) у системах $\{Ti, Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi\}$, спостережено, що більшість з них належить до тетрагональної сингонії (22 фаз), а також до ромбічної (8 фаз) та гексагональної (8 фаз) сингоній. Найбільшою кількістю представників характеризується структурний тип W_5Si_3 (п'ять сполук) і його тернарний варіант Nb_5SiSn_2 (чотири сполуки).

Серед систем $\{Ti, Zr, Hf\}-Ga-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ ізотермічні перерізи діаграм стану побудовані в повних концентраційних інтервалах для систем $Hf-Ga-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ і в часткових – для систем $\{Ti, Zr\}-Ga-Si$. Решта систем досліджували лише на предмет утворення тернарних сполук окремих складів, або або відомості про такі системи у літературі відсутні.

На ізотермічних перерізах діаграм стану систем $Hf-Ga-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ при $600^\circ C$ можна виділити області, подібні за характером взаємодії компонентів. Область з вмістом від 0 до 50 ат.% Hf характеризується відсутністю значної розчинності третього компонента в бінарних сполуках. В області з вмістом від 50 до 100 ат.% Hf спостерігається утворення твердих розчинів різної протяжності на основі бінарних сполук, в тому числі НРТР між ізоструктурними бінарними сполуками. Системи $Hf-Ga-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ подібні попарно. У системах $Hf-Ga-\{Si, Ge\}$ утворюється по одній тернарній сполуці та по два НРТР. Кожна тернарна сполука домінує в утворенні рівноваг. У системах $Hf-Ga-\{Sn, Sb\}$ подібності спостерігаються в області великого вмісту Hf. Перерізи $Hf_5Ga_3-Hf_5Sn_3$ та $Hf_5Ga_3-Hf_5Sb_3$ є квазібінарними системами з твердими розчинами заміщення значної протяжності на основі сполуки Hf_5Ga_3 (СТ Mn_5Si_3) та тернарними сполуками зі СТ Nb_5SiSn_2 з великими областями гомогенності вздовж ізоконцентрат 62,5 ат.% Hf. У системі $Hf-Ga-Sn$ на основі сполуки Hf_5Sn_3 утворюється твердий розчин включення, який простягається до складу Hf_5GaSn_3 , а

у системі Hf–Ga–Sb на основі сполуки Hf_5Sb_3 існує твердий розчин заміщення незначної протяжності, а при складі Hf_5GaSb_3 утворюється тернарна сполука, ізоструктурна до Hf_5GaSn_3 (СТ Hf_5CuSn_3).

У системах $\{\text{Ti,Zr,Hf}\}\text{--Ga--}\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ утворюється відносно невелика кількість сполук, максимально – чотири у системі Hf–Ga–Sb. Кристалічні структури тернарних фаз належать до ромбічної (9), тетрагональної (7), гексагональної (7) та кубічної (1) сингоній. Найчастіше реалізуються структурні типи ZrSi_2 (для 5 фаз), Nb_5SiSn_2 (4), Mn_5Si_3 (4), ТІІ (3) та Hf_5CuSn_3 (3). Спостерігається подібність з кристалічними структурами тернарних фаз з алюмінієм, для яких одним з найчастіше реалізованих типів структур є СТ W_5Si_3 і Nb_5SiSn_2 .

Ряд систем $\{\text{Nb,Ta}\}\text{--Al--}\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ на сьогодні є недостатньо вивченим. Лише для систем Nb–Al–Si та Ta–Al–Si побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при 1400°C . Інші системи досліджували на предмет утворення тернарних сполук і твердих розчинів на основі бінарних сполук. Відомостей про взаємодію компонентів у системах Ta–Al–{Ge,Sn,Sb} у літературі немає. Для систем з кремнієм спільним є утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних силіцидів зі СТ CrSi_2 . Для всіх систем Nb–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} характерним є існування тернарних фаз зі СТ Cr_3Si – твердого розчину заміщення на основі Nb_3Al у системі з Si, тернарної сполуки у системі з Ge, НРТР між відповідними ізоструктурними бінарними сполуками у системах зі Sn та Sb. Загалом, кристалічні структури тернарних фаз систем $\{\text{Nb,Ta}\}\text{--Al--}\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ належать до тетрагональної та кубічної (по 4 фази), гексагональної (2) та ромбічної (1) сингоній.

У табл. 1.11 узагальнено відомості про дослідження діаграм стану потрійних систем з алюмінієм та кількість тернарних сполук, що в них утворюються.

З огляду на ступінь дослідженості споріднених потрійних систем, особливості фазових рівноваг і кристалографічні характеристики тернарних фаз, можна стверджувати, що систематичне дослідження фазових рівноваг і кристалічної структури тернарних сполук і твердих розчинів у потрійних системах $\{\text{Zr,Hf}\}\text{--Al--}\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ при однакових умовах є актуальним і своєчасним.

Можна спрогнозувати:

- у системах будуть утворюватись тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук і тернарні сполуки як постійних, так і змінних складів вздовж ізоконцентрат *d*-елементів;
- між ізоструктурними бінарними сполуками утворюватимуться неперервні ряди твердих розчинів;
- у структурах тернарних сполук можуть утворюватись статистичні суміші атомів *p*-елементів, однак повинна проявитись тенденція до впорядкування атомів *i*, можливо, реалізація повністю впорядкованих тернарних структур;
- домінуватиме тетрагональна та гексагональна симетрія структур, можлива стехіометрія тернарних сполук – $T(Al_{1-x}M_x)_3$, T_5AlM_3 , $T_5(Al_{1-x}M_x)_3$, що відповідатимуть структурним типам $TiAl_3$, Hf_5CuSn_3 , W_5Si_3 (Nb_5SiSn_2);
- порівняння досліджених систем з іншими системами, які містять *d*-елемент та два *p*-елементи, дасть змогу виявити закономірності взаємодії компонентів і у подальшому спрогнозувати практичне застосування нових фаз.

Таблиця 1.11

Дослідженість потрійних систем {Ti,Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}

<i>p</i> -елемент	<i>d</i> -елемент				
	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta
Si	▲ 2	▲ 3	2	▲ 2	▲ 0
Ge	△ 3		1	1	
Sn	△ 1	2	1	1	
Sb	△ 1	2	2		

Примітки: ▲ – ізотермічні перерізи діаграм стану побудовані в повному концентраційному інтервалі;

△ – ізотермічні перерізи діаграм стану побудовані в частковому концентраційному інтервалі;

число – кількість тернарних сполук;

сірим кольором виділено системи {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ застосували класичні методи, розроблені методики дослідження і обладнання, які використовують науковці кафедри неорганічної хімії. Сплави синтезували в електродуговій печі безпосереднім сплавленням компонентів і подальшим гомогенізаційним відпалюванням. Фазові рівноваги і кристалічну структуру тернарних фаз систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ визначали за допомогою рентгенівських дифракційних методів порошку (рентгенівський фазовий і структурний аналізи) і монокристалу (структурний аналіз). Кількісний елементний склад індивідуальних фаз встановлювали методом локального рентгеноспектрального аналізу.

2.1. Синтез зразків

2.1.1. Вихідні матеріали

Вихідними компонентами для виготовлення сплавів для досліджень були компактні речовини з таким вмістом основного компонента: цирконій – 99,95 мас.%; гафній – 99,95 мас.%; алюміній – 99,99 мас.%; кремній – 99,999 мас.%; германій – 99,999 мас.%, олово – 99,99 мас.%; стибій – 99,97 мас.%.

2.1.2. Синтез та контроль складу сплавів

Зразки масою до 1 г синтезували сплавленням суміші вихідних компонентів (зважених з точністю до 0,001 г) в електродуговій печі, що оснащена мідним подом, який охолоджується потоком води. Експеримент проводили в атмосфері очищеного аргону при тиску 1 атм. Для додаткового очищення газової атмосфери перед сплавленням кожної партії зразків (максимум 11) першим сплавили пористий титан, що слугував гетером. Електричну дугу отримували між мідним

подом і вольфрамовим електродом. Для досягнення однорідності сплавів, їх перевертали та повторно переплавляли. Для компенсації неконтрольованої втрати стибію під час сплавляння, його зважували у надлишку 3 мас. %.

Контроль складу забезпечували порівнянням маси вихідних компонентів з масою сплаву. Склад сплаву приймали рівним складу вихідної суміші компонентів, якщо втрати маси після сплавляння були меншими за 1 %. Крім того, склади синтезованих зразків перевіряли методом рентгенфлуоресцентної спектроскопії за допомогою аналізатора ElvaX Pro [124].

2.1.3. Термічна обробка сплавів

Гомогенізацію сплавів здійснювали шляхом їхнього відпалювання при температурі 600°C впродовж 1 місяця у кварцових ампулах під вакуумом. Перед запаюванням в ампули сплави загортали в танталову фольгу для запобігання контакту між ними. Термічну обробку проводили в муфельній електропечі VULCAN A-550 з автоматичним регулюванням температури з точністю $\pm 5^\circ\text{C}$. Запаєні в ампулах відпалені сплави загартувували у холодній воді. Температуру відпалу 600°C було обрано, опираючись на діаграми стану подвійних систем що обмежують досліджувані потрійні, а саме на температури плавлення вихідних компонентів та границь ліквідусів. Крім цього, згідно з діаграмами стану подвійних систем, при вибраній температурі відпалу існує переважна більшість бінарних сполук, а отже існує ймовірність утворення більшої кількості тернарних сполук. Гомогенність та рівноважність синтезованих зразків контролювали рентгенографічно.

2.2. Рентгенівські методи дослідження

2.2.1. Рентгенівський дифракційний фазовий аналіз

Основним методом для побудови ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем був рентгенівський дифракційний фазовий аналіз. Цей метод заснований на фундаментальних особливостях рентгенівського проміння –

здатності проникати у речовину і дифрагувати від структурних одиниць кристалічної речовини, які повторюються періодично в просторі. Він дає можливість встановити присутність у зразках тих чи інших кристалічних фаз і визначити їхню структуру [125]. Рентгенівський дифракційний фазовий аналіз здійснювали шляхом порівняння експериментальних порошкових дифрактограм синтезованих зразків між собою, а також із розрахованими за допомогою пакету програм WinXPow [126], дифрактограмами простих речовин, бінарних і тернарних сполук досліджуваних і споріднених систем.

Досліджувані сплави подрібнювали та розтирали в порошок в агатовій ступці, наносили на кювети, які поміщали на гоніометри дифрактометрів для експозиції. Порошкові рентгенограми отримували в кроковому режимі сканування на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$, мангановий фільтр для відсіювання β -відбиттів, крок сканування $0,05^\circ 2\theta$, інтервал сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 100-140^\circ$, геометрія Бреґга-Брентано) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$, увігнутий Ge[111] монохроматор типу Іоганна, крок детектора $0,015^\circ 2\theta$, інтервал сканування $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, модифікована геометрія Гіньє).

На основі здійсненого дифракційного рентгенофазового аналізу зразків встановлено фазові рівноваги у системах, і методом триангуляції були побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}.

2.2.2. Локальний енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз

Локальний рентгеноспектральний аналіз використовували для визначення хімічного складу фаз у сплавах систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, а також для підтвердження фазових рівноваг, визначених фазовим аналізом за допомогою рентгенівської дифракції.

Локальний рентгеноспектральний аналіз полікристалічних зразків проводили на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02, оснащеному енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР та на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному двома детекторами

(вторинних електронів і зворотно розсіяних електронів) та енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20. Сплави для аналізу запаяювали у струмопровідні металічні кільця за допомогою сплаву Вуда, шліфували та полірували за допомогою шліфувального паперу з різною абразивністю, а на фінальних стадіях підготовки – з дрібнодисперсним порошком Cr₂O₃. Загальний склад сплавів отримували на плоских ділянках площею 1 × 1 мм², а локальний хімічний склад індивідуальних фаз – на основі усереднення 4-5 точкових складів однакових зерен.

2.2.3. Рентгеноструктурний аналіз методом монокристалу

Монокристали правильної форми для прецизійного визначення кристалічної структури тернарних сполук ZrAl_{0,23}Ge_{1,77} і Zr₅AlGe₃ відбирали за допомогою оптичного мікроскопа з гомогенізованих зразків Zr_{33,3}Al₁₀Ge_{56,7} і Zr_{55,6}Al_{11,1}Ge_{33,3}, відповідно.

Дифракційні дані від монокристалів отримували при кімнатній температурі на монокристальному дифрактометрі Rigaku AFC7, оснащеному детектором Mercury CCD (проміння Mo K α , графітовий монохроматор). Корекцію експериментальних даних на поглинання здійснювали за допомогою процедури “*multi-scan*” (кількаразове сканування вибраних бреггівських відбиттів в різних напрямках кристалу). Для обробки дифракційних даних, у тому числі корегування на поглинання, використовували програмне забезпечення d*TREK, що керує роботою дифрактометра.

Визначення та уточнення кристалічних структур проводили за допомогою пакету програм WinCSD [127]. Кристалічні структури сполук визначали прямими методами, а координати, ізотропні та анізотропні параметри зміщення атомів уточнювали методом найменших квадратів. Одним із критеріїв достовірності моделі структури є відсутність максимумів чи мінімумів на різницевих синтезах Фур’є та значення факторів розбіжності та добротності:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad \text{– фактор розбіжності;}$$

$$wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2} \quad \text{– зважений фактор розбіжності;}$$

$$S = \left\{ \frac{[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2} \quad \text{– фактор добротності,}$$

де F_o та F_c – спостережувані та розраховані структурні фактори; w – ваговий коефіцієнт; n – кількість відбиттів; p – кількість уточнюваних параметрів.

2.2.4. Рентгеноструктурний аналіз методом порошку

Метод полягає в уточненні кристалічних структур сполук в результаті математичної обробки експериментальних масивів рентгенівських дифракційних даних від порошкових (полікристалічних) зразків, отриманих на дифрактометрах [125, 128].

Експериментальні дифрактограми отримували при кімнатній температурі на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$, мангановий β -фільтр, крок сканування $0,05^\circ 2\theta$, інтервал сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 100-140^\circ$, геометрія Бреґга-Брентано) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$, увігнутий Ge[111] монохроматор типу Іоганна, крок детектора $0,015^\circ 2\theta$, інтервал сканування $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, модифікована геометрія Гіньє).

Під час підготовки зразків, їх розтирали до дрібнодисперсного порошку в агатовій ступці, в окремих випадках отримані порошки просійювали через сита, наносили на кювети, які поміщали на гоніометри дифрактометрів для експозиції.

Параметри профілю та структури уточнювали, використовуючи алгоритм Рітвельда [129], за допомогою пакету програм FullProf Suite [130]. Цей метод передбачає наявність вихідної моделі структури для уточнення і ґрунтується на математичному методі найменших квадратів. Як вихідні моделі структур використовували координати атомів у прототипах (структурних типах) чи параметри структур споріднених сполук. Параметри профілю включають в себе

такі параметри як відносне зміщення зразка (геометрія Бреґга-Брентано) або товщину зразка (для масивів даних знятих на проходження), параметри елементарної комірки, параметри форми піків дифрактограми (функція профілю псевдо-Войта), параметр змішування піків та параметри асиметрії піків дифрактограми. Поміж уточнюваних параметрів структури були координати атомів, коефіцієнти заповнення кристалографічних позицій, ізотропні параметри зміщення (теплого коливання) атомів та параметри домінуючої орієнтації кристалічних зерен (текстурованості). Використовуючи поліномні функції з задіянням алгоритму фільтрування Фур'є уточнювали фон усього профілю експериментальних дифрактограм.

Правильність обраної моделі оцінювали за значеннями факторів розбіжності та добротності:

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k - I_{k,c}|}{\sum_k |I_k|} \quad \text{– бреґгівський структурний фактор розбіжності;}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{c,i}|}{\sum_i |y_i|} \quad \text{– профільний фактор розбіжності;}$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{– зважений профільний фактор розбіжності;}$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad \text{– фактор добротності опису профілю;}$$

$$R_{\text{exp}} = \left(\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{– очікуваний фактор розбіжності,}$$

де y_i та $y_{c,i}$ – спостережувана та розрахована інтенсивність відбиття на i -му кроці;

$w_i = \frac{1}{y_i}$; I_k та $I_{k,c}$ – спостережувана та розрахована інтенсивність відбиттів;

N – кількість вимірних точок; P – кількість параметрів, які уточнювали; C – кількість пов'язаних параметрів. Структуру вважали достовірно визначеною при значенні бреґгівського фактора менше 0,1.

2.3. Кристалохімічний аналіз структур

Під час аналізу та опису кристалічних структур тернарних сполук систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ використовували фундаментальні засади кристалографії [131], а також кристалохімічні параметри, такі як міжатомні віддалі, координаційні числа і многогранники атомів. Для аналізу кристалохімічних особливостей структур, експериментально визначені параметри були стандартизовані за допомогою програми STRUCTURE TIDY [132] та Міжнародних кристалографічних таблиць [133]. Під час опису координаційного оточення атомів у структурах тернарних інтерметалідів використовували систематику структурних типів П.І. Крип'якевича [134], в основі якої лежить координація атомів малого розміру. Під час встановлення взаємозв'язків між структурами бінарних і тернарних сполук також аналізували особливості їхньої побудови, як зрощення сіток атомів, шарів поліедрів чи фрагментів простіших структурних типів інтерметалічних сполук [135].

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Фазові рівноваги в потрійних системах

Ізотермічні перерізи при 600°C діаграм стану потрійних систем {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} побудовано в повних концентраційних інтервалах з використанням методів рентгенівського фазового, структурного та локального спектрального аналізів.

3.1.1. Бінарні сполуки систем {Zr,Hf}-Al, {Zr,Hf}-{Si,Ge,Sn,Sb} та {Zr,Hf}-Sb

З огляду на те, що подвійні системи {Zr,Hf}-Al, {Zr,Hf}-{Si,Ge,Sn,Sb} та {Zr,Hf}-Sb досліджені достатньо ґрунтовно, то під час виконання роботи двокомпонентні сплави синтезували з метою підтвердження існування при 600°C бінарних сполук та їхніх кристалічних структур. Загалом синтезовано та досліджено фазовий склад 61 двокомпонентного зразка.

Рентгенівськими дифракційним та спектральним методами при температурі дослідження (600°C) підтверджено існування та типи структур:

- 15 бінарних алюмінідів: Zr_3Al (СТ Cu_3Al), Zr_2Al (СТ $Co_{1,75}Ge$), Zr_3Al_2 (СТ Zr_3Al_2), Zr_4Al_3 (СТ Zr_4Al_3), $ZrAl$ (СТ TII), Zr_2Al_3 (СТ Zr_2Al_3), $ZrAl_2$ (СТ $MgZn_2$), $ZrAl_3$ (СТ $ZrAl_3$), Hf_2Al (СТ $CuAl_2$), Hf_3Al_2 (СТ Zr_3Al_2), Hf_4Al_3 (СТ Zr_4Al_3), $HfAl$ (СТ TII), Hf_2Al_3 (СТ Zr_2Al_3), $HfAl_2$ (СТ $MgZn_2$), $HfAl_3$ (СТ $ZrAl_3$);
- 13 бінарних силіцидів: Zr_3Si (СТ Ti_3P), Zr_2Si (СТ $CuAl_2$), Zr_5Si_3 (СТ Mn_5Si_3), Zr_3Si_2 (СТ U_3Si_2), Zr_5Si_4 (СТ Zr_5Si_4), $ZrSi$ (СТ FeB), $ZrSi_2$ (СТ $ZrSi_2$), Hf_2Si (СТ $CuAl_2$), Hf_5Si_3 (СТ Mn_5Si_3), Hf_3Si_2 (СТ U_3Si_2), Hf_5Si_4 (СТ Zr_5Si_4), $HfSi$ (СТ FeB), $HfSi_2$ (СТ $ZrSi_2$);

- 11 бінарних германідів: Zr_3Ge (СТ Ti_3P), Zr_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3), Zr_5Ge_4 (СТ Zr_5Si_4), $ZrGe$ (СТ FeB), $ZrGe_2$ (СТ $ZrSi_2$), Hf_3Ge (СТ Ti_3P), Hf_2Ge (СТ $CuAl_2$), Hf_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3), Hf_3Ge_2 (СТ U_3Si_2), Hf_5Ge_4 (СТ Sm_5Ge_4), $HfGe_2$ (СТ $ZrSi_2$);
- 6 бінарних станідів: $Zr_{3,2}Sn_{0,8}$ (СТ Cr_3Si), Zr_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3), Zr_5Sn_4 (СТ Ti_5Ga_4), $ZrSn_2$ (СТ $TiSi_2$), Hf_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3), $HfSn_2$ (СТ $CrSi_2$);
- 11 бінарних антимонідів: Zr_3Sb (СТ Ni_3P), Zr_2Sb (СТ La_2Sb), Zr_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3), Zr_5Sb_4 (СТ Ti_5Ga_4), $ZrSb$ (СТ $ZrSb$), $ZrSb_2$ (СТ $PbCl_2$), Hf_3Sb (СТ Ni_3P), Hf_5Sb_3 (СТ Y_5Bi_3), $HfSb$ (СТ $ZrSb$), $HfSb_2$ (СТ $TiAs_2$), $AlSb$ (СТ ZnS).

3.1.2. Системи {Zr,Hf}-Al-Si

Для встановлення фазових рівноваг у системі Zr-Al-Si було виготовлено 17 двокомпонентних та 45 трикомпонентних сплавів, хімічний склад яких зображено на рис. 3.1.

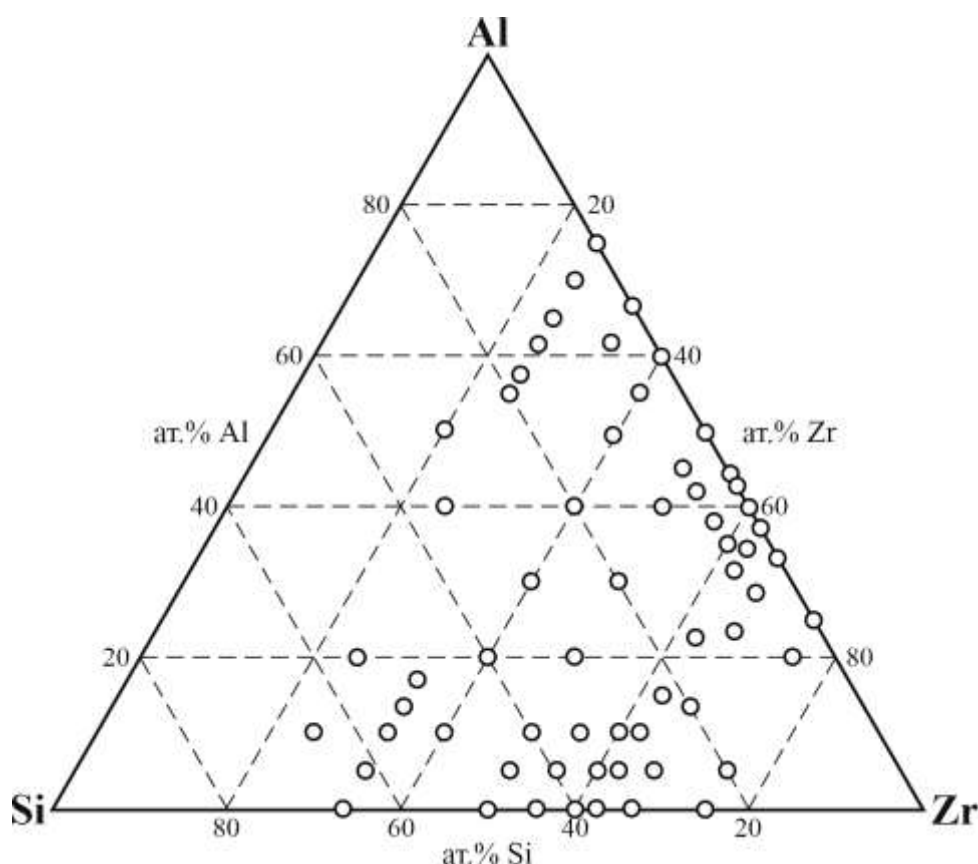


Рис. 3.1. Склад сплавів системи Zr-Al-Si.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Zr–Al–Si при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.2). Він містить 21 одно-, 42 дво- та 22 трифазних областей. Бінарні алюмініди цирконію не розчиняють помітної кількості Si, тоді як бінарні силіциди цирконію розчиняють алюміній з утворенням обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності: Zr_2Si – 9 ат.% Al, Zr_5Si_3 – 15 ат.% Al, Zr_3Si_2 – 7,5 ат.% Al, Zr_5Si_4 – 6 ат.% Al, $ZrSi$ – 9,5 ат.% Al та $ZrSi_2$ – 12 ат.% Al. У системі Zr–Al–Si при 600°C встановлено існування трьох тернарних сполук постійного складу: $ZrAl_{2,55}Si_{0,45}$, $ZrAl_{0,33}Si_{1,67}$ і $Zr_5Al_{2,44}Si_{0,56}$ (табл. 3.1). Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (7) характеризується твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки Zr_5Si_3 .

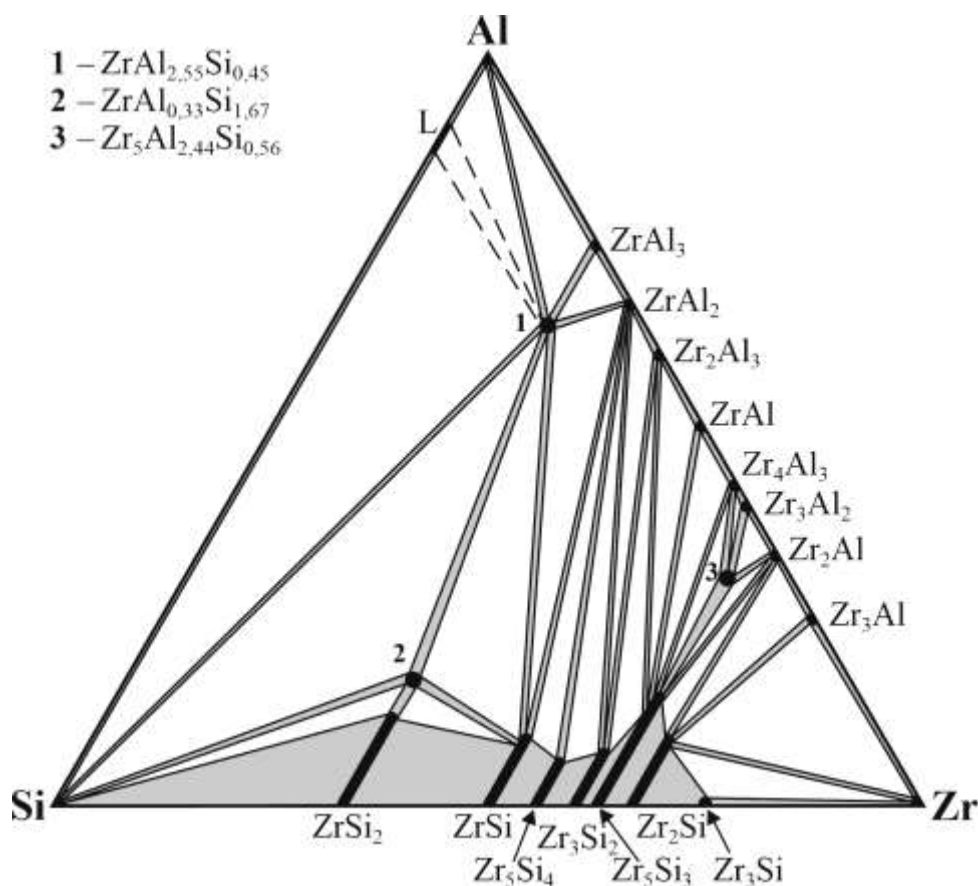


Рис. 3.2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Si при 600°C.

Для дослідження фазових рівноваг у системі Hf–Al–Si було виготовлено 14 двокомпонентних та 39 трикомпонентних сплавів, хімічний склад яких зображено на рис. 3.3.

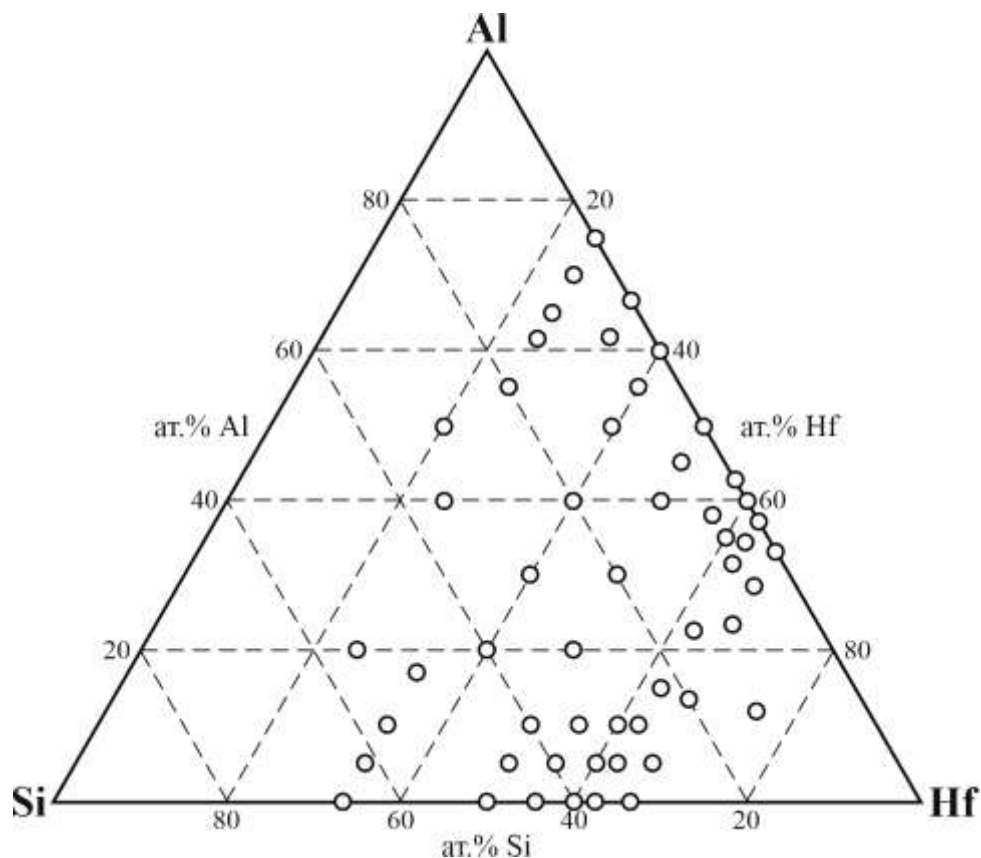


Рис. 3.3. Склад сплавів системи Hf–Al–Si.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Hf–Al–Si при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.4). Він містить 17 одно-, 32 дво- та 16 трифазних областей. Між ізоструктурними бінарними сполуками Hf_2Al і Hf_2Si (СТ CuAl_2 , СП $tI12$, ПГ $I4/mcm$) утворюється НРТР. Параметри елементарної комірки зменшуються при заміщенні атомів Al на атоми Si ($a = 6,775(3)\text{--}6,553(2)$, $c = 5,3969(2)\text{--}5,186(2)$ Å, $V = 246,46(6)\text{--}222,65(4)$ Å³). На відповідних графіках (рис. 3.5) спостерігається незначне від'ємне відхилення від лінійності (правила Вегарда), зумовлене, очевидно, сильнішою взаємодією між атомами. Інші бінарні алюмініди гафнію практично не розчиняють Si, а бінарні силіциди гафнію розчиняють алюміній з утворенням відповідних обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності: Hf_5Si_3 – 13,5 ат.% Al, Hf_3Si_2 – 7 ат.% Al, Hf_5Si_4 – 5,5 ат.% Al, HfSi – 2,5 ат.% Al, HfSi_2 – 8 ат.% Al. У системі Hf–Al–Si при 600°C знайдено дві тернарні сполуки постійного складу, $\text{HfAl}_{2,55}\text{Si}_{0,45}$ та $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,56}\text{Si}_{0,44}$, кристалографічні характеристики яких приведено у табл. 3.1. Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (7 і 6)

характеризуються тернарна сполука $\text{HfAl}_{2,55}\text{Si}_{0,45}$ і твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки Hf_5Si_3 . Границі рідини у системі Al–Si зображено згідно з її діаграмою стану.

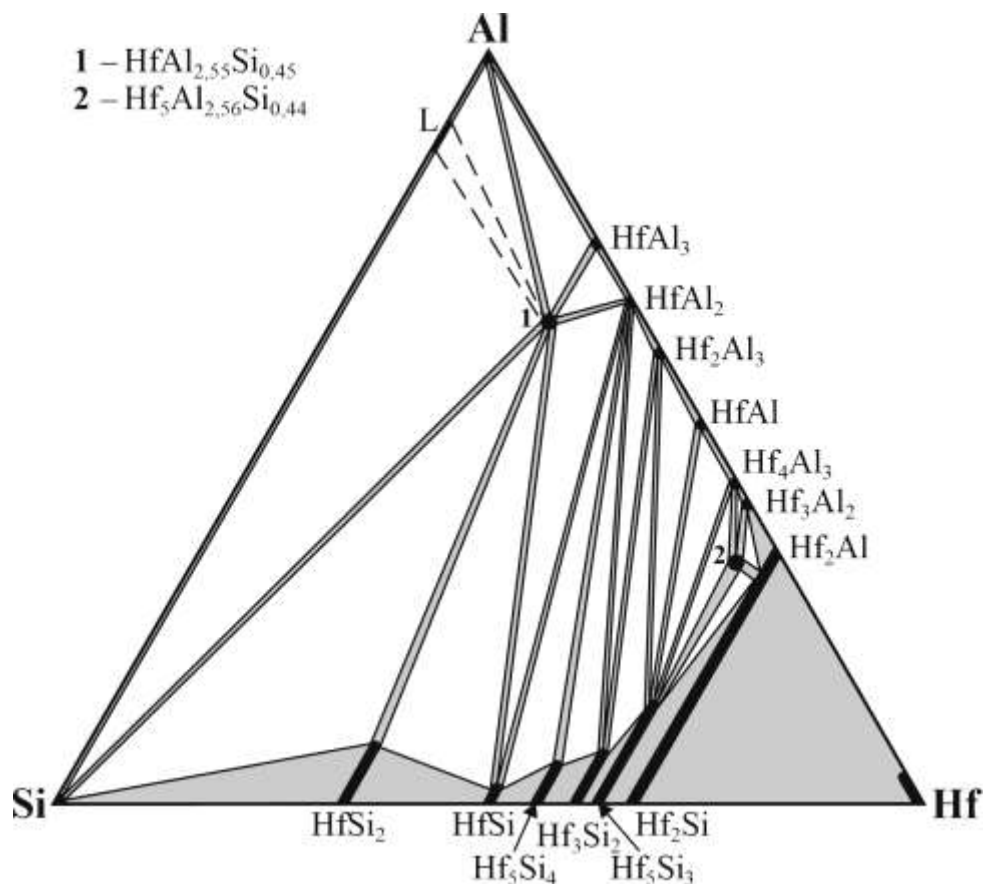


Рис. 3.4. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Al–Si при 600°C.

Таблиця 3.1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем {Zr,Hf}–Al–Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{ZrAl}_{2,55}\text{Si}_{0,45}$	TiAl_3	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,91422(15)	–	8,9753(3)
$\text{ZrAl}_{0,33}\text{Si}_{1,67}$	$\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$	<i>tI32</i>	<i>I41/amd</i>	3,7095(2)	–	29,345(3)
$\text{Zr}_5\text{Al}_{2,44}\text{Si}_{0,56}$	Nb_5SiSn_2	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,0454(4)	–	5,3942(2)
$\text{HfAl}_{2,55}\text{Si}_{0,45}$	TiAl_3	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,89413(14)	–	8,9386(3)
$\text{Hf}_5\text{Al}_{2,54}\text{Si}_{0,46}$	Mn_5Si_3	<i>hP16</i>	<i>P63/mcm</i>	8,0321(3)	–	5,6247(2)

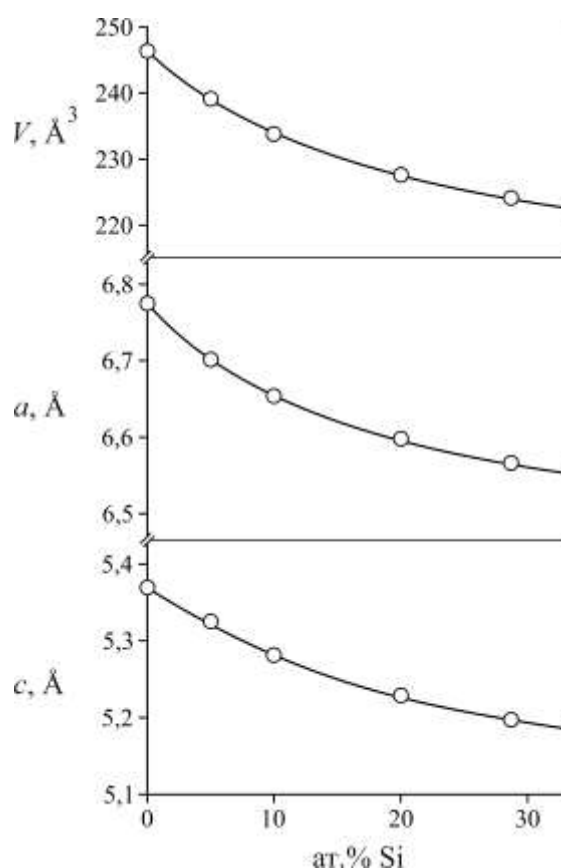


Рис. 3.5. Параметри елементарної комірки в області гомогенності
НРTP $\text{Hf}_2\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

3.1.3. Системи {Zr,Hf}–Al–Ge

Для дослідження діаграми стану системи Zr–Al–Ge було виготовлено 15 двокомпонентних та 52 трикомпонентні сплави. Хімічний склад синтезованих сплавів системи Zr–Al–Ge зображено на рис. 3.6.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Zr–Al–Ge при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.7). Він містить 21 одно-, 43 дво- та 24 трифазних областей. Бінарні алюмініди цирконію не розчиняють помітної кількості германію. Бінарні германіди цирконію ZrGe_2 та Zr_5Ge_3 розчиняють 4 і 10 і ат.% Al, відповідно, тоді як Zr_5Ge_4 та ZrGe практично не розчиняють алюміній. У системі Zr–Al–Ge при 600°C встановлено існування п'яти тернарних сполук постійного складу: $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$, $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$, $\text{Zr}_{11}\text{Al}_4\text{Ge}_6$, Zr_5AlGe_3 та $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,70}\text{Ge}_{0,30}$ (табл. 3.2). Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (10) характеризується твердий розчин заміщення на основі германіду Zr_5Ge_3 .

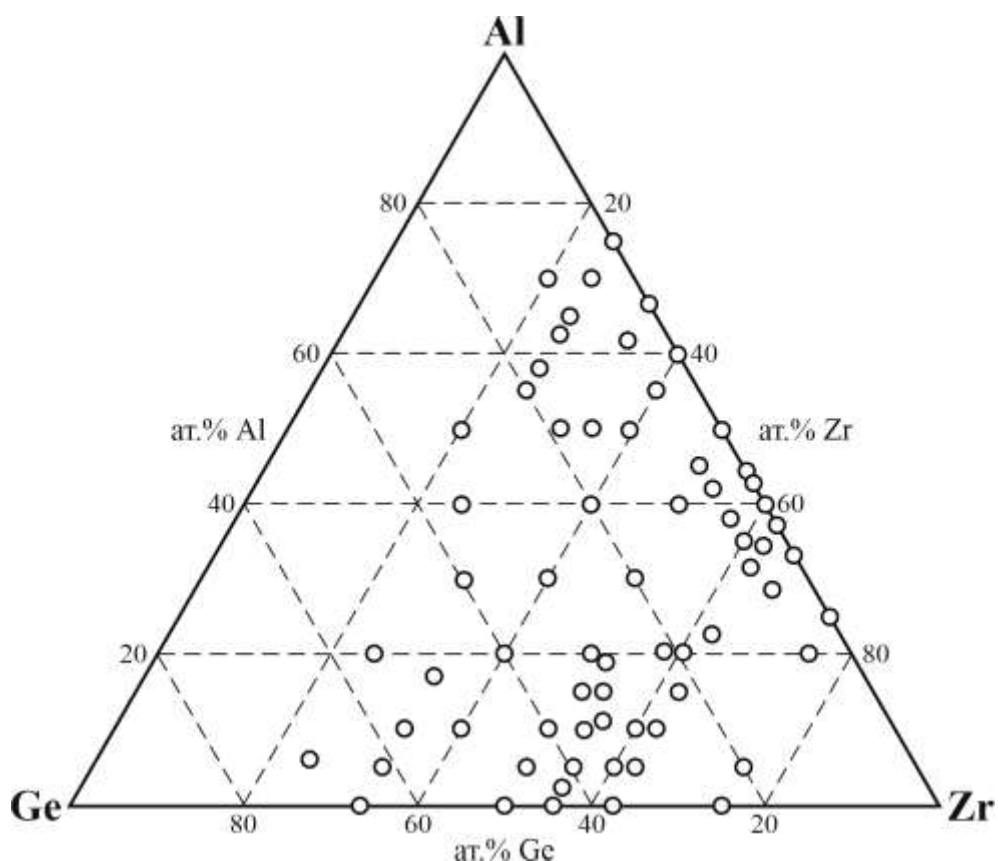


Рис. 3.6. Склад сплавів системи Zr–Al–Ge.

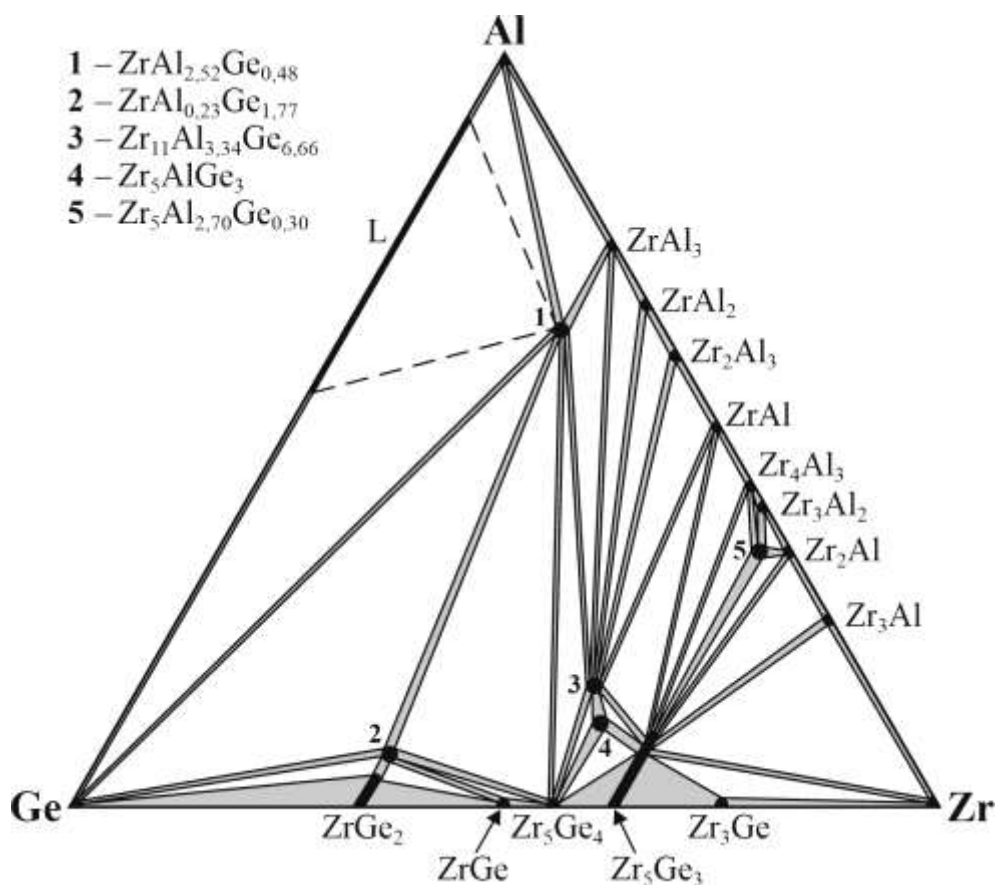


Рис. 3.7. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Ge при 600°C.

Для дослідження діаграми стану системи Hf–Al–Ge було виготовлено 13 двокомпонентних та 47 трикомпонентних сплавів. Хімічний склад синтезованих сплавів системи Hf–Al–Ge зображено на рис. 3.8.

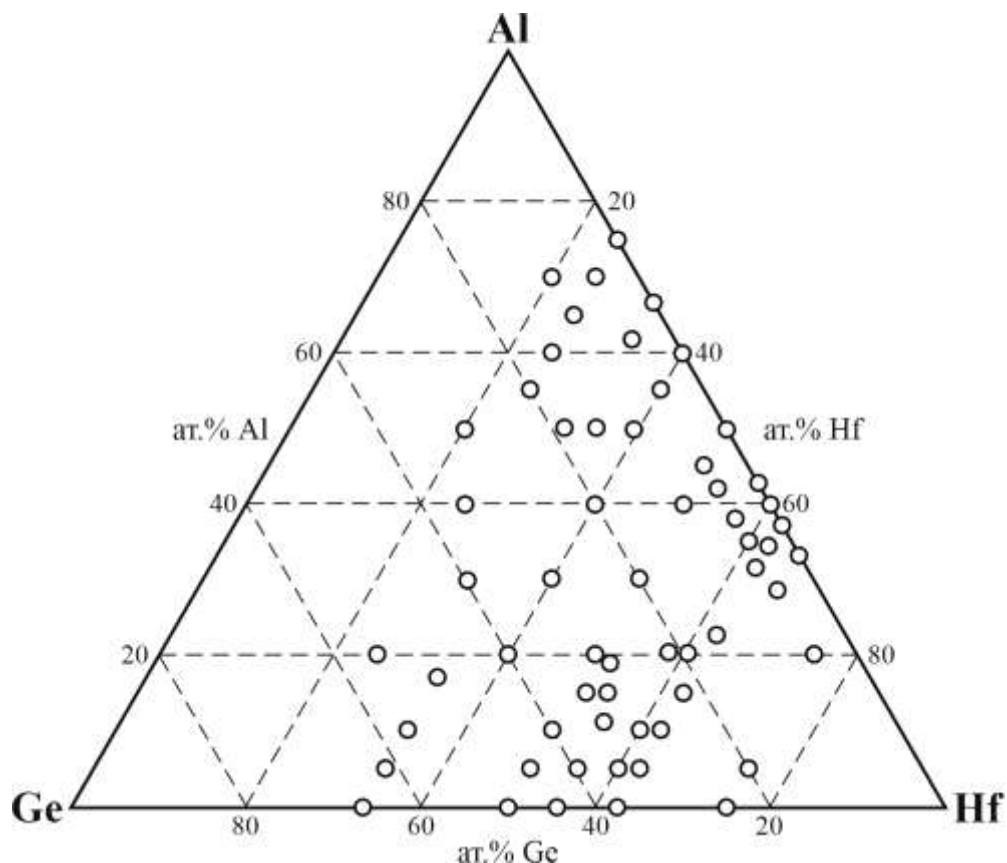


Рис. 3.8. Склад сплавів системи Hf–Al–Ge.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Hf–Al–Ge при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.9). Він містить 19 одно-, 37 дво- та 20 трифазних областей. Між ізоструктурними бінарними сполуками Hf_2Al і Hf_2Ge (СТ CuAl_2 , СП $tI12$, ПГ $I4/mcm$) утворюється НРТР. Параметри елементарної комірки зменшуються при заміщенні атомів Al на атоми Ge ($a = 6,775(3)\text{-}6,596(2)$, $c = 5,3969(2)\text{-}5,291(2)$ Å, $V = 246,46(6)\text{-}230,19(4)$ Å³). Подібно до НРТР $\text{Hf}_2\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0\text{-}1$) у системі Hf–Al–Si, графіки зміни параметрів елементарної комірки для НРТР $\text{Hf}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0\text{-}1$) (рис. 3.10) характеризуються від’ємним відхиленням від лінійності (правила Вегарда), зумовлене, очевидно, сильнішою взаємодією атомів.

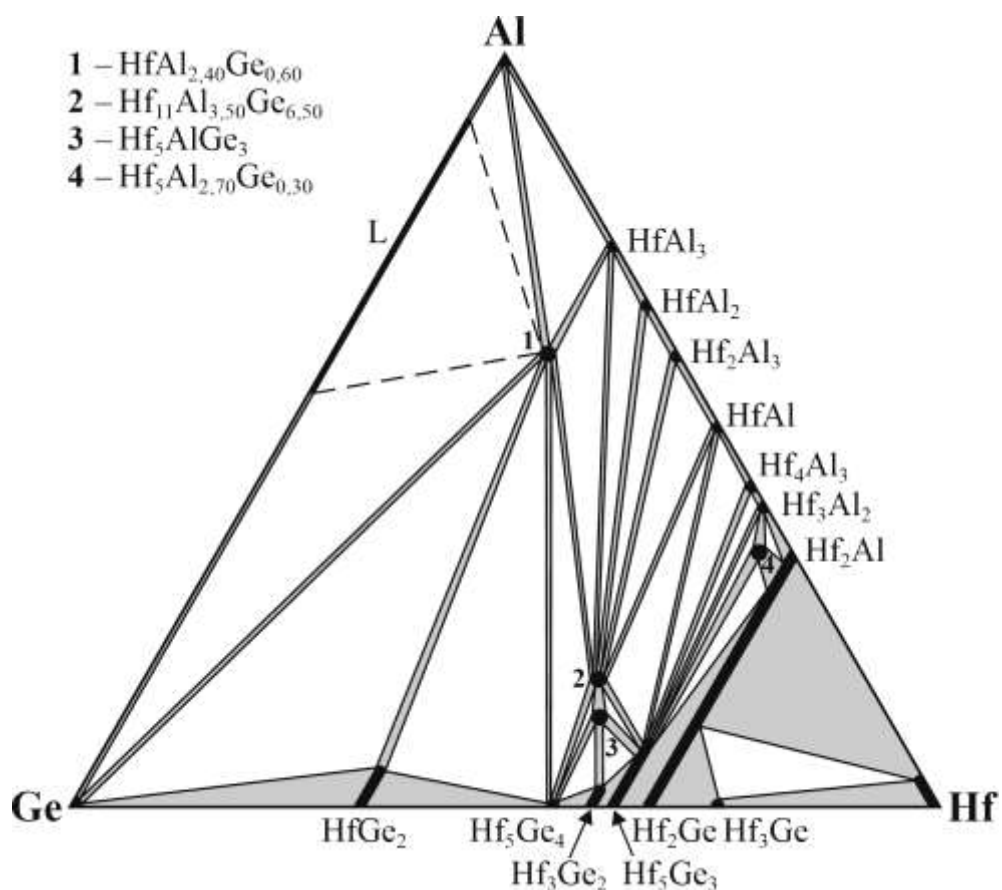


Рис. 3.9. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Al–Ge при 600°C.

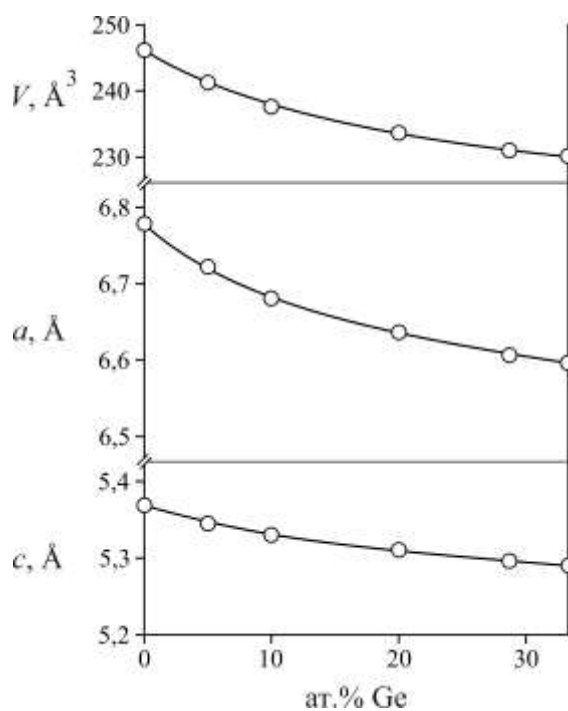


Рис. 3.10. Параметри елементарної комірки в області гомогенності
 НРТР $\text{Hf}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

Бінарні алюмініди гафнію не розчиняють помітної кількості германію. Бінарні германіди гафнію HfGe_2 , Hf_3Ge_2 та Hf_5Ge_3 розчиняють 9, 2,5 та 5 ат.% Al, відповідно, тоді як HfGe та Hf_5Ge_4 практично не розчиняють алюміній. У системі Hf-Al-Ge при 600°C існує чотири тернарні сполуки постійного складу: $\text{HfAl}_{2,40}\text{Ge}_{0,60}$, $\text{Hf}_{11}\text{Al}_4\text{Ge}_6$, Hf_5AlGe_3 та $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,70}\text{Ge}_{0,30}$ (табл. 3.2). Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (по 8) характеризуються твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки Hf_5Ge_3 та тернарна сполука $\text{Hf}_{11}\text{Al}_{3,5}\text{Ge}_{6,50}$. Границі рідини у системі Al-Ge зображено згідно з її діаграмою стану.

Таблиця 3.2

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al-Ge}$

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$	TiAl_3	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,92395(11)	–	9,0476(4)
$\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$	$\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$	<i>tI32</i>	<i>I4_1/amd</i>	3,8013(2)	–	29,893(3)
$\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,34}\text{Ge}_{3,66}$	$\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,34}\text{Ge}_{3,66}$	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	10,3679(7)	–	14,8529(11)
Zr_5AlGe_3	Hf_5CuSn_3	<i>hP18</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,104(3)	–	5,654(2)
$\text{Zr}_5\text{Al}_{2,70}\text{Ge}_{0,30}$	Nb_5SiSn_2	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,0145(7)	–	5,3921(4)
$\text{HfAl}_{2,40}\text{Ge}_{0,60}$	TiAl_3	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,9021(2)	–	8,9549(8)
$\text{Hf}_{11}\text{Al}_{3,50}\text{Ge}_{6,50}$	$\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,34}\text{Ge}_{3,66}$	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	10,1764(8)	–	14,1729(13)
Hf_5AlGe_3	Hf_5CuSn_3	<i>hP18</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,0641(3)	–	5,5874(2)
$\text{Hf}_5\text{Al}_{2,70}\text{Ge}_{0,30}$	Mn_5Si_3	<i>hP16</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,0880(3)	–	5,6511(2)

3.1.4. Системи $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al-Sn}$

Для дослідження діаграми стану системи Zr-Al-Sn було виготовлено 15 двокомпонентних та 44 трикомпонентних сплавів, хімічний склад яких зображено на рис. 3.11.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Zr-Al-Sn при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.12) [136]. Він містить 18 одно-, 36 дво- та 19 трифазних областей.

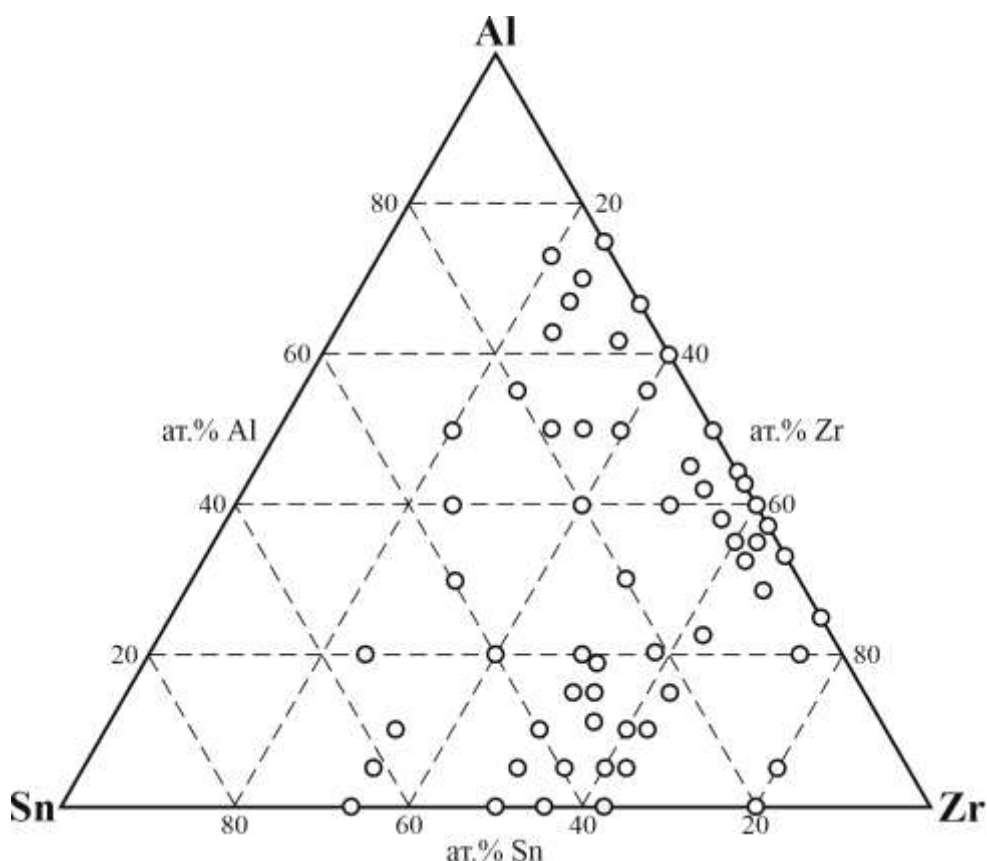


Рис. 3.11. Склад сплавів системи Zr–Al–Sn.

При 600°C олово і, відповідно, частина подвійної системи Al–Sn (до 80 ат.% Al) перебувають у рідкому стані. Межі рідкої фази у потрійній області системи Zr–Al–Sn екстрапольовано, виходячи з меж рідини у подвійних системах: 3,5 ат.% Zr у системі Zr–Sn і 80 ат.% Al у системі Al–Sn. При 600°C у рівновазі з рідиною перебувають три фази: Al, $ZrSn_2$ і $ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$. Бінарні сполуки Zr_5Sn_4 та Zr_5Sn_3 розчиняють 11,1 і 2,5 ат.% Al, відповідно, що супроводжується утворенням твердих розчинів заміщення вздовж ізоконцентрат 55,5 і 62,5 ат.% Zr, відповідно. Інші бінарні станіди цирконію, а також всі алюмініди цирконію не розчиняють помітної кількості третього компонента. У системі Zr–Al–Sn при 600°C знайдено три тернарні сполуки: $ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$, $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ і $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$ (табл. 3.3). Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (по 8) характеризуються твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки Zr_5Sn_4 та тернарна сполука $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$.

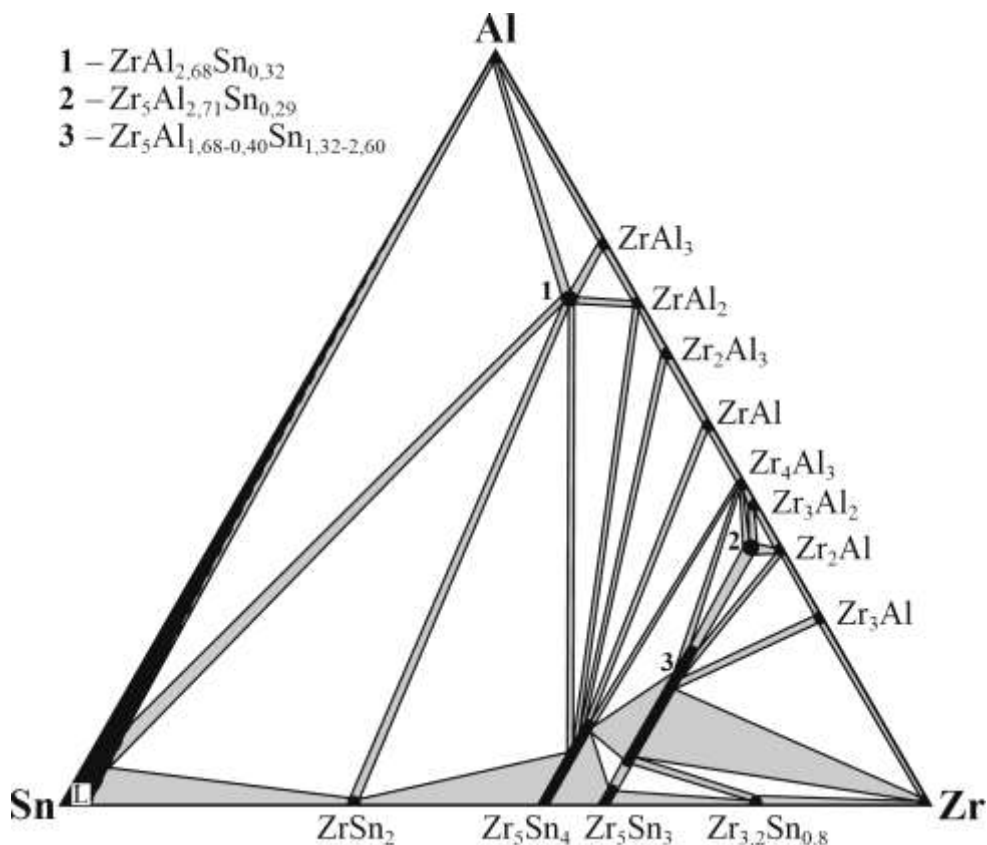


Рис. 3.12. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Sn при 600°C.

Для дослідження діаграми стану системи Hf–Al–Sn було виготовлено 12 двокомпонентних та 42 трикомпонентних сплавів, хімічний склад яких зображено на рис. 3.13.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Hf–Al–Sn при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.14). Він містить 15 одно-, 30 дво- та 16 трифазних областей. Межі рідкої фази у багатій на Sn частині системи Hf–Al–Sn екстрапольовано, виходячи з меж рідини у подвійних системах: 3 ат.% Hf у системі Hf–Sn і 80 ат.% Al у системі Al–Sn. При 600°C у рівновазі з рідиною перебувають три фази: Al, $HfSn_2$ і $ZrAl_{2,64}Sn_{0,36}$. Бінарні сполуки не розчиняють помітної кількості третього компонента, окрім станіду Hf_5Sn_3 , на основі якого утворюється твердий розчин включення протяжністю до 11,1 ат.% Al. У системі Hf–Al–Sn при 600°C знайдено три тернарні сполуки: $HfAl_{2,64}Sn_{0,36}$, $Hf_5Al_{2,70}Sn_{0,30}$ і $Hf_5Al_{1,33-0,78}Sn_{1,67-2,22}$ (табл. 3.3). Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (6) характеризується твердий розчин на основі бінарної сполуки Hf_5Sn_3 .

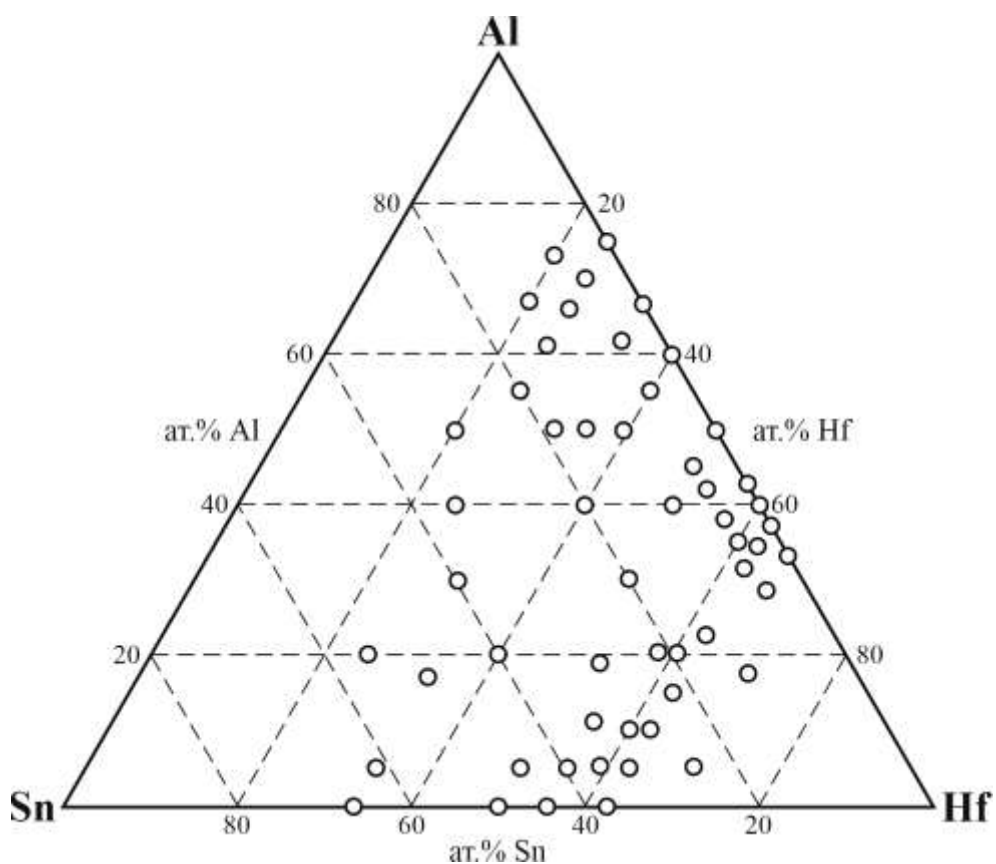


Рис. 3.13. Склад сплавів системи Hf–Al–Sn.

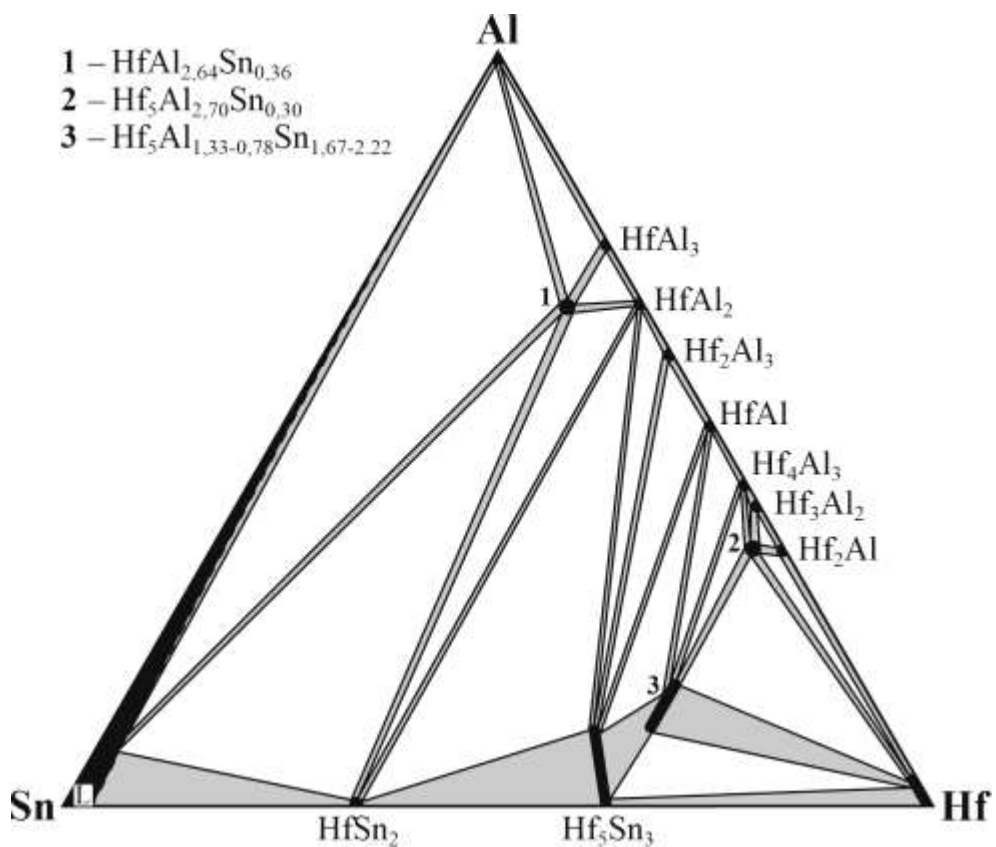


Рис. 3.14. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Al–Sn при 600°C.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем {Zr,Hf}–Al–Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ZrAl _{2,68} Sn _{0,32}	UCuAl ₂	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,98855(18)	–	9,0848(4)
Zr ₅ Al _{2,71} Sn _{0,29}	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,0530(9)	–	5,4071(5)
Zr ₅ Al _{1,68-0,40} × ×Sn _{1,32-2,60}	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,1005(9)- 11,1829(12)	–	5,4537(5)- 5,5449(6)
HfAl _{2,64} Sn _{0,36}	UCuAl ₂	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,95450(2)	–	8,94451(12)
Hf ₅ Al _{2,70} Sn _{0,30}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,0910(4)	–	5,6515(4)
Hf ₅ Al _{1,33-0,78} × ×Sn _{1,67-2,22}	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,9627(8)- 11,0291(9)	–	5,4138(4)- 5,4913(5)

3.1.5. Системи {Zr,Hf}–Al–Sb

Для дослідження діаграми стану системи Zr–Al–Sb було виготовлено 16 двокомпонентних та 45 трикомпонентних сплавів, хімічний склад яких зображено на рис. 3.15.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Zr–Al–Sb при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.16). Він містить 22 одно-, 45 дво- та 24 трифазних областей. Бінарні сполуки не розчиняють помітної кількості третього компонента, окрім антимонідів цирконію Zr₅Sb₄ та Zr₅Sb₃, на основі яких утворюються тверді розчини заміщення протяжністю 11,1 та 2,5 ат.% Al, відповідно. У системі Zr–Al–Sb при 600°C встановлено існування трьох тернарних сполук сталого складу – ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}, Zr₅AlSb₃ та Zr₅Al_{2,55}Sb_{0,45}, та однієї тернарної сполуки змінного складу – Zr₅Al_{1,55-0,65}Sb_{1,45-2,35} (табл. 3.4). Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (по 9) характеризуються твердий розчин на основі бінарної сполуки Zr₅Sb₄ та тернарна сполука Zr₅Al_{1,55-0,65}Sb_{1,45-2,35}.

Для дослідження діаграми стану системи Hf–Al–Sb було виготовлено 13 двокомпонентних та 43 трикомпонентні сплави, хімічний склад яких зображено на рис. 3.17.

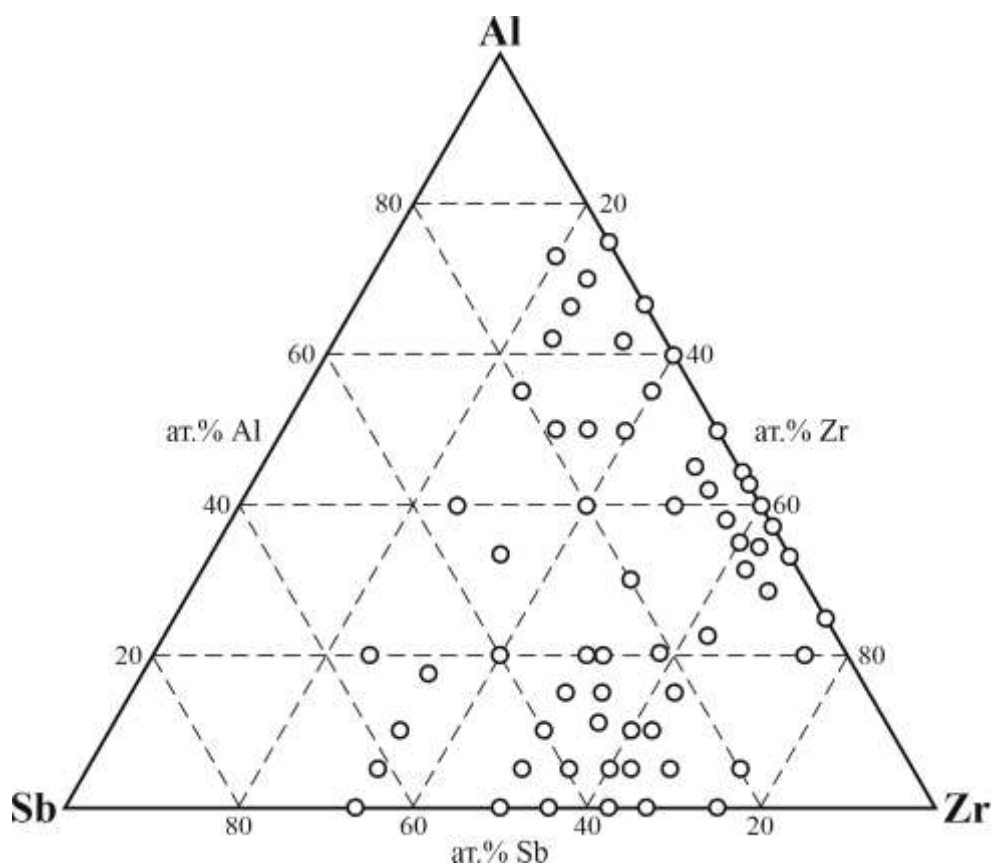


Рис. 3.15. Склад сплавів системи Zr–Al–Sb.

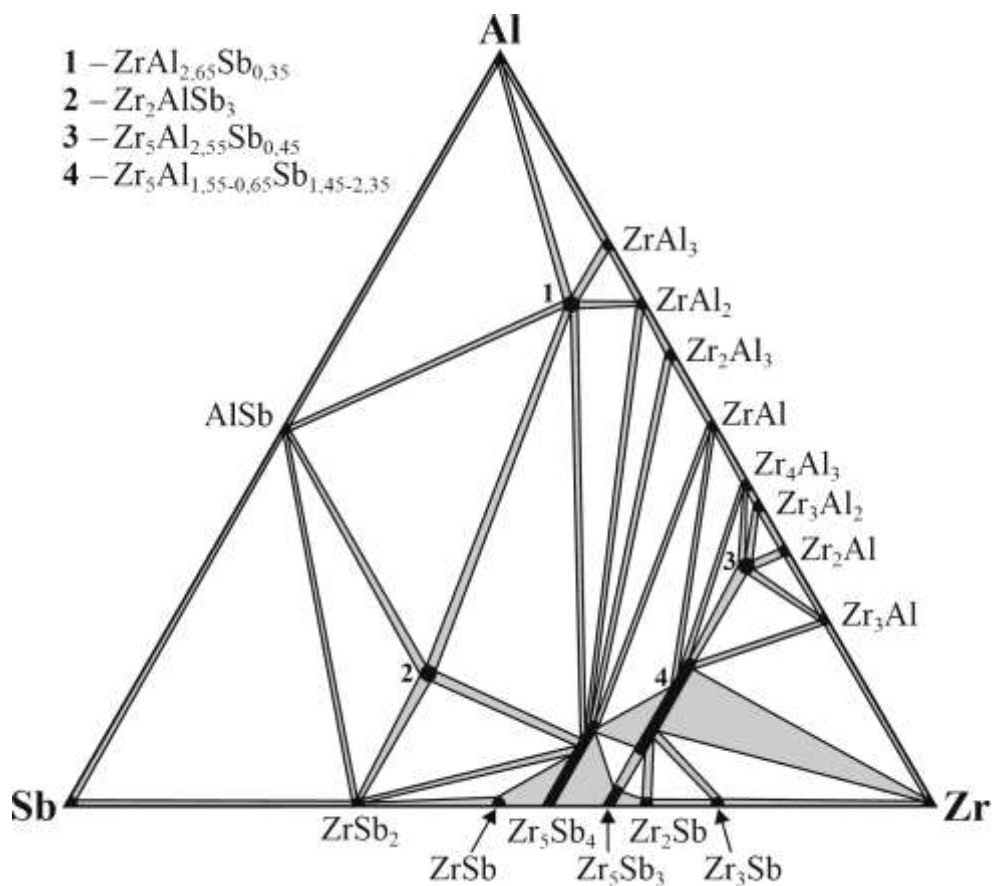


Рис. 3.16. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Sb при 600°C.

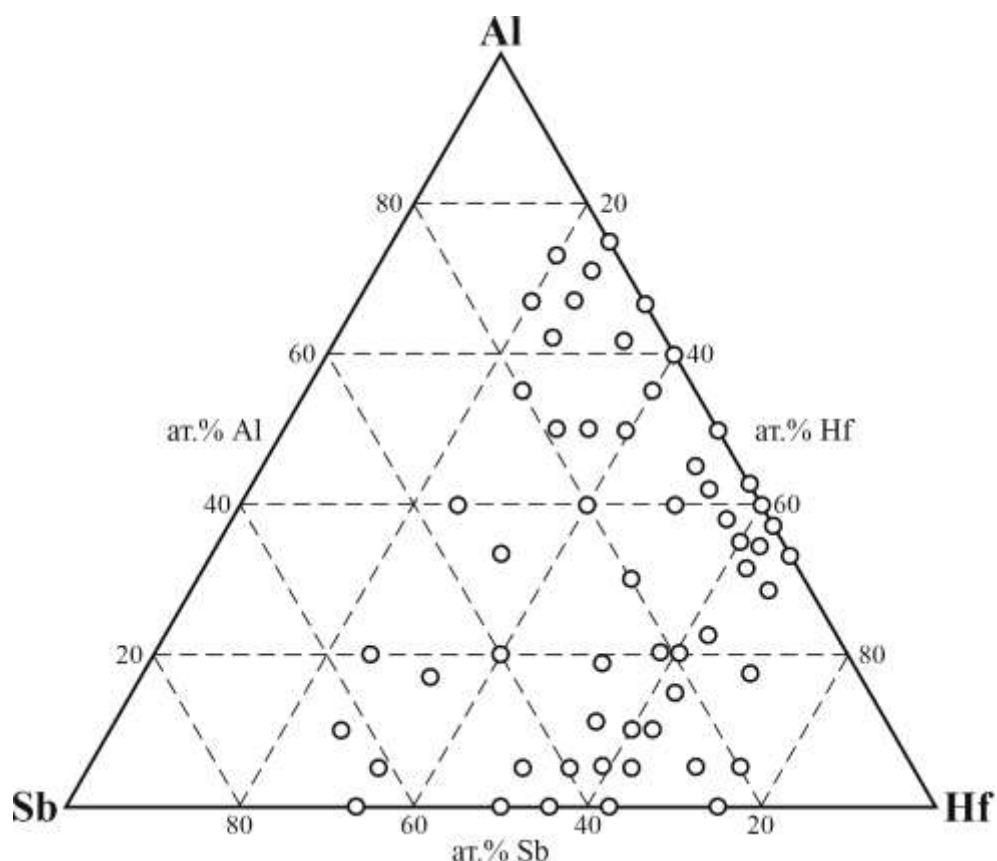


Рис. 3.17. Склад сплавів системи Hf–Al–Sb.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Hf–Al–Sb при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.18). Він містить 20 одно-, 41 дво- та 23 трифазних областей. Бінарна сполука Hf_5Sb_3 розчиняє 3 ат.% Al з утворенням твердого розчину заміщення вздовж ізоконцентрати 62,5 ат.% Hf. Інші бінарні сполуки не розчиняють помітної кількості третього компонента. У системі Hf–Al–Sb при 600°C встановлено існування п'яти тернарних сполук: $\text{HfAl}_{2,67}\text{Sb}_{0,33}$, Hf_2AlSb_3 , Hf_5AlSb_3 , $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,48}\text{Sb}_{0,52}$ та $\text{Hf}_5\text{Al}_{1,52-0,74}\text{Sb}_{1,48-2,26}$ (табл. 3.4).

Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (по 8) характеризуються тернарні сполуки Hf_5AlSb_3 та $\text{Hf}_5\text{Al}_{1,52-0,74}\text{Sb}_{1,48-2,26}$.

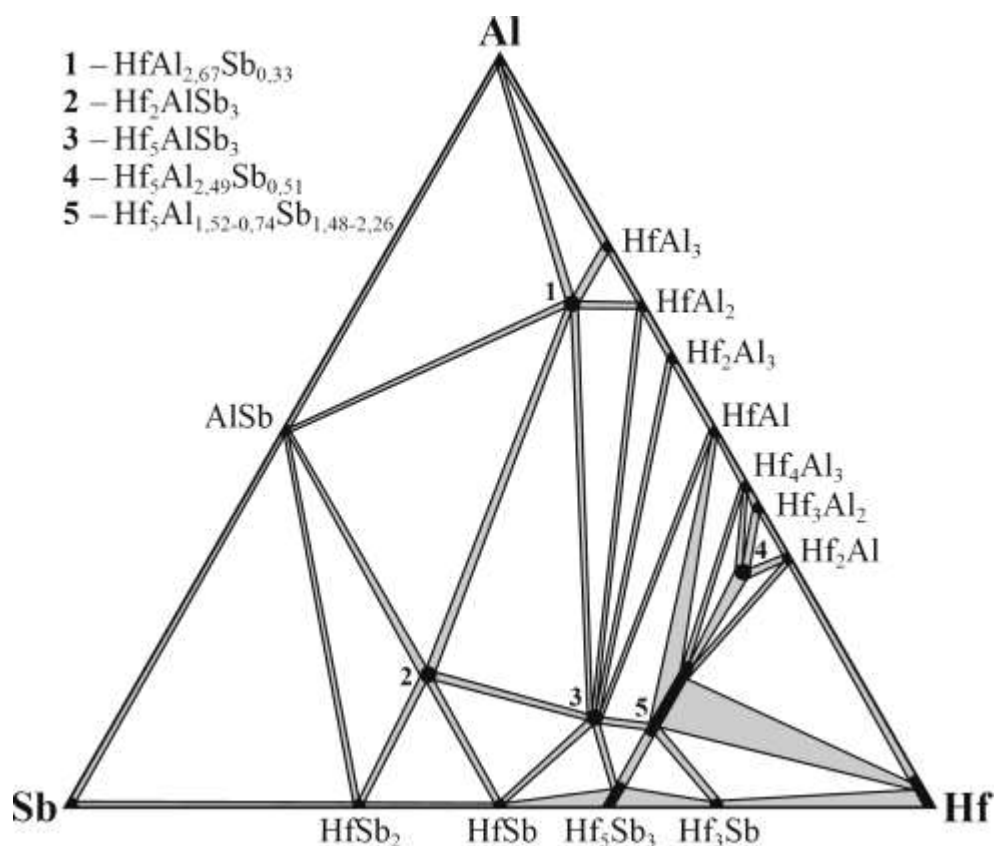


Рис. 3.18. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Al–Sb при 600°C.

Таблиця 3.4

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем {Zr,Hf}–Al–Sb

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{ZrAl}_{2,65}\text{Sb}_{0,35}$	UCuAl ₂	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,9142(2)	–	8,9753(4)
Zr_2AlSb_3	Zr ₂ CuSb ₃	<i>tP6</i>	<i>P-4m2</i>	3,9826(2)	–	8,7144(5)
$\text{Zr}_5\text{Al}_{2,55}\text{Sb}_{0,45}$	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	11,0120(9)	–	5,3913(5)
$\text{Zr}_5\text{Al}_{1,55-0,65}\times$ $\times\text{Sb}_{1,45-2,35}$	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,9810(9)- 11,0731(12)	–	5,4153(5)- 5,4482(6)
$\text{HfAl}_{2,67}\text{Sb}_{0,33}$	UCuAl ₂	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	3,94191(9)	–	8,9078(2)
Hf_2AlSb_3	Zr ₂ CuSb ₃	<i>tP6</i>	<i>P-4m2</i>	3,9021(2)	–	8,6510(5)
Hf_5AlSb_3	Hf ₅ CuSn ₃	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,3572(3)	–	5,6914(2)
$\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49}\text{Sb}_{0,51}$	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,0934(5)	–	5,6560(5)
$\text{Hf}_5\text{Al}_{1,52-0,74}\times$ $\times\text{Sb}_{1,48-2,26}$	Nb ₅ SiSn ₂	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	10,8908(8)- 10,9344(9)	–	5,5114(4)- 5,5403(5)

3.2. Кристалічні структури тернарних фаз

У системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ при $600^{\circ}C$ встановлено існування 29 тернарних сполук (див. табл. 3.1-3.4), з них 22 сполуки синтезовано вперше. У цьому розділі приведено результати визначення параметрів кристалічної структури тернарних сполук та деяких твердих розчинів на основі бінарних сполук рентгенівськими дифракційними методами монокристалу та порошку.

3.2.1. Сполуки $TAl_{3-x}M_x$ ($T = Zr, Hf; M = Si, Ge, Sn, Sb$) з структурами типів $TiAl_3$ і $UCuAl_2$

В усіх потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ при $600^{\circ}C$ на ізоконцентрах 25 ат.% Zr чи Hf та при великому вмісті Al (63-67 ат.%) існують тернарні сполуки постійного складу загальної формули $TAl_{3-x}M_x$ ($T = Zr, Hf; M = Si, Ge, Sn, Sb$). Їхні кристалічні структури визначено рентгенівським дифракційним методом порошку. На прикладі систем $\{Zr,Hf\}-Al-Ge$ було досліджено фазовий склад сплавів, встановлено фазові рівноваги, визначено області гомогенності і параметри структури бінарних і тернарних фаз на розрізах $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = Zr, Hf; x = 0-0,8$) [137-140].

Кристалічні структури бінарних алюмінідів $ZrAl_3$ і $HfAl_3$ при $600^{\circ}C$ належать до типу $ZrAl_3$ (СП $tI16$, ПГ $I4/mmm$) з чотирма повністю зайнятими правильними системам точок: одна позиція ($4e$) – для атомів Zr чи Hf і три позиції ($4e$, $4d$ та $4c$) для атомів Al. Параметри їхніх кристалічних структур уточнено методом Рітвельда за дифрактограмами двокомпонентних сплавів $Zr_{25}Al_{75}$ і $Hf_{25}Al_{75}$, відповідно. Деталі експерименту і кристалографічні характеристики сполук приведено у табл. 3.5, а координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 3.6. Часткова заміна атомів Al на атоми Ge приводить до утворення тернарних сполук $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ і $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$. Дифрактограми зразків $Zr_{25}Al_{72,5-65}Ge_{2,5-10}$ та $Hf_{25}Al_{72,5-65}Ge_{2,5-10}$ свідчать про існування двофазних областей між відповідними бінарними і тернарними сполуками. Однакові значення параметрів елементарних комірок для фаз у різних багатофазних зразках свідчать про відсутність значної розчинності Ge в $ZrAl_3$ та $HfAl_3$ і про сталий склад тернарних сполук.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики для $ZrAl_3$ та $HfAl_3$
(СТ $ZrAl_3$, СП $tI16$, ПГ $I4/mmm$, $Z = 4$)

Сполука	$ZrAl_3$	$HfAl_3$
Параметри елементарної комірки: $a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	4,00930(11) 17,2718(7)	3,9849(3) 17,1443(15)
Об'єм елементарної комірки $V, \text{Å}^3$	277,636(16)	272,24(3)
Густина $D_X, \text{г см}^{-3}$	4,118	6,332
Параметр текстури / [напряг]	0,965(3) / [001]	0,931(3) / [110]
Дифрактометр	ДРОН-2.0М	STOE Stadi P
Інтервал $2\theta, ^\circ$; крок, $^\circ$	15-132; 0,05	6-110; 0,015
Параметри профілю: U V W	0,274(16) -0,28(2) 0,119(7)	0,036(3) 0,026(5) 0,006(10)
Параметр змішування η	0,906(18)	0,857(11)
Фактори розбіжності: R_B R_p, R_{wp} χ^2	0,0552 0,0335, 0,0422 1,20	0,0500 0,0346, 0,0931 1,23

Таблиця 3.6

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук $ZrAl_3$ та $HfAl_3$ (СТ $ZrAl_3$, СП $tI16$, ПГ $I4/mmm$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
$ZrAl_3$					
Zr	$4e$	0	0	0,11846(16)	0,78(4)
Al1	$4e$	0	0	0,3772(6)	1,20(6)
Al2	$4d$	0	1/2	1/4	
Al3	$4c$	0	1/2	0	
$HfAl_3$					
Hf	$4e$	0	0	0,11857(9)	0,58(3)
Al1	$4e$	0	0	0,3777(6)	1,08(6)
Al2	$4d$	0	1/2	1/4	
Al3	$4c$	0	1/2	0	

Кристалічну структуру тернарних алюмогерманідів $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ і $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$ уточнено методом Рітвельда за дифрактограмами зразків $Zr_{25}Al_{62,5}Ge_{12,5}$ і $Hf_{25}Al_{60}Ge_{15}$, відповідно (рис. 3.19). Деталі експерименту і кристалографічні характеристики для тернарних фаз приведено у табл. 3.7, координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 3.8. Хімічний склад фаз у зразках $Zr_{25}Al_{62,5}Ge_{12,5}$ і $Hf_{25}Al_{60}Ge_{15}$ додатково визначено локальним рентгеноспектральним аналізом шліфів сплавів (рис. 3.20). Визначені цим методом склади тернарних сполук ($Zr_{1,01(3)}Al_{2,53(4)}Ge_{0,46(4)}$ і $Hf_{1,01(3)}Al_{2,40(4)}Ge_{0,59(4)}$) відповідають складам, отриманим з дифракційного експерименту.

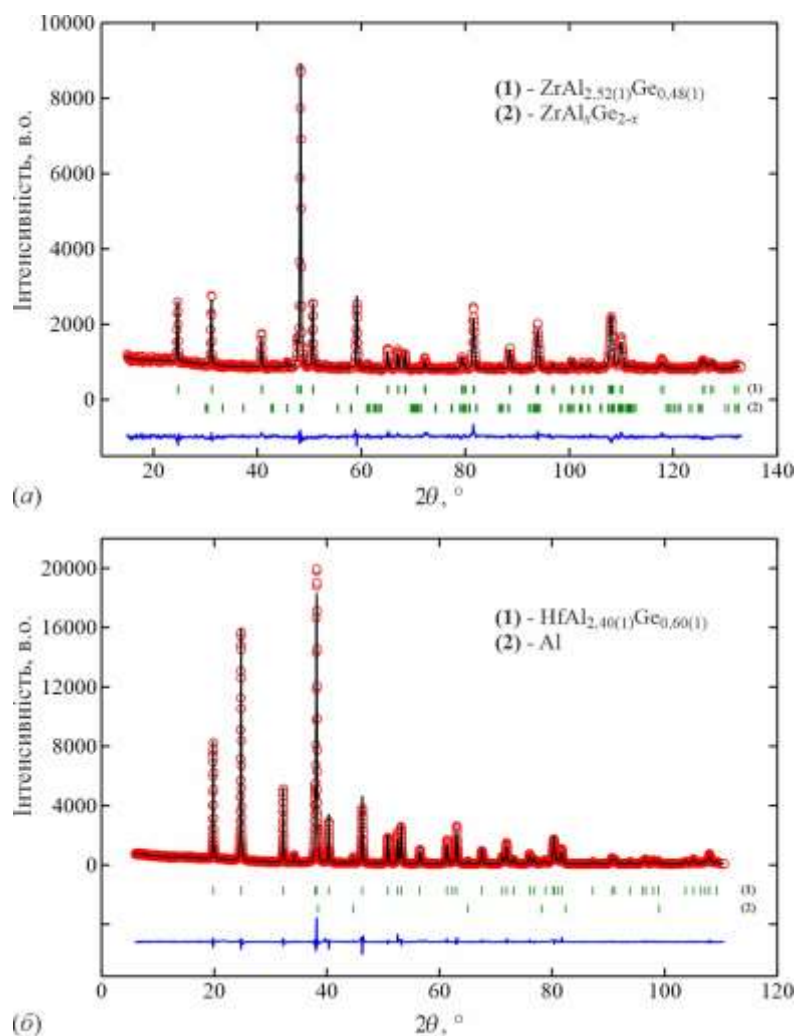


Рис. 3.19. Експериментальні (точки), розраховані (лінії) та різницеві (внизу рисунків) дифрактограми зразків: *a* – $Zr_{25}Al_{62,5}Ge_{12,5}$ (проміння Fe $K\alpha$) і *b* – $Hf_{25}Al_{60}Ge_{15}$ (проміння Cu $K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики для $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ і $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$ (СТ $TiAl_3$, СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$, $Z = 2$)

Уточнений склад сполуки	$ZrAl_{2,52(1)}Ge_{0,48(1)}$	$HfAl_{2,40(1)}Ge_{0,60(1)}$
Параметри елементарної комірки: a , Å c , Å	3,92395(11) 9,0476(4)	3,9021(2) 8,9549(8)
Об'єм елементарної комірки V , Å ³	139,309(8)	136,351(8)
Густина D_x , г см ⁻³	4,628	6,988
Параметр текстури / [напрям]	0,9873(18) / [001]	0,927(2) / [110]
Дифрактометр	ДРОН-2.0М	STOE Stadi P
Інтервал 2θ , °; крок, °	15-130; 0,05	6-106; 0,015
Параметри профілю: U V W	0,221(13) -0,218(18) 0,118(6)	0,220(2) -0,046(4) 0,0201(8)
Параметр змішування η	0,602(16)	0,689(5)
Фактори розбіжності: R_B R_p, R_{wp} χ^2	0,0630 0,0263, 0,0341 1,12	0,0383 0,0365, 0,0410 1,27

Таблиця 3.8

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах сполук $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ і $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$ (СТ $TiAl_3$, СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{ізо}$, Å ²
$ZrAl_{2,52(1)}Ge_{0,48(1)}$ ($M1 = 0,922(4)Al + 0,078(4)Ge$; $M2 = 0,675(6)Al + 0,325(6)Ge$)					
Zr	$2a$	0	0	0	0,86(3)
$M1$	$4d$	0	1/2	1/4	1,29(3)
$M2$	$2b$	0	0	1/2	1,20(3)
$HfAl_{2,40(1)}Ge_{0,60(1)}$ ($M1 = 0,915(4)Al + 0,085(4)Ge$; $M2 = 0,570(6)Al + 0,430(6)Ge$)					
Hf	$2a$	0	0	0	0,584(13)
$M1$	$4d$	0	1/2	1/4	1,23(8)
$M2$	$2b$	0	0	1/2	1,17(8)

Кристалічні структури тернарних сполук $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ і $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$ належать до тетрагонального структурного типу $TiAl_3$ (СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$) і описується таким набором правильних систем точок: $2a$ для атомів Zr або Hf, $4d$ і $2b$ для статистичних сумішей атомів Al і Ge. Встановлено, що у структурах обох сполук склади статистичних сумішей відрізняються між собою: переважаюче заміщення атомів Al на атоми Ge відбувається у положенні $2b$ (32,5 і 43 % для Zr- і Hf-вмісної сполуки, відповідно), на відміну від положення $4d$ (~8 % для обох сполук).

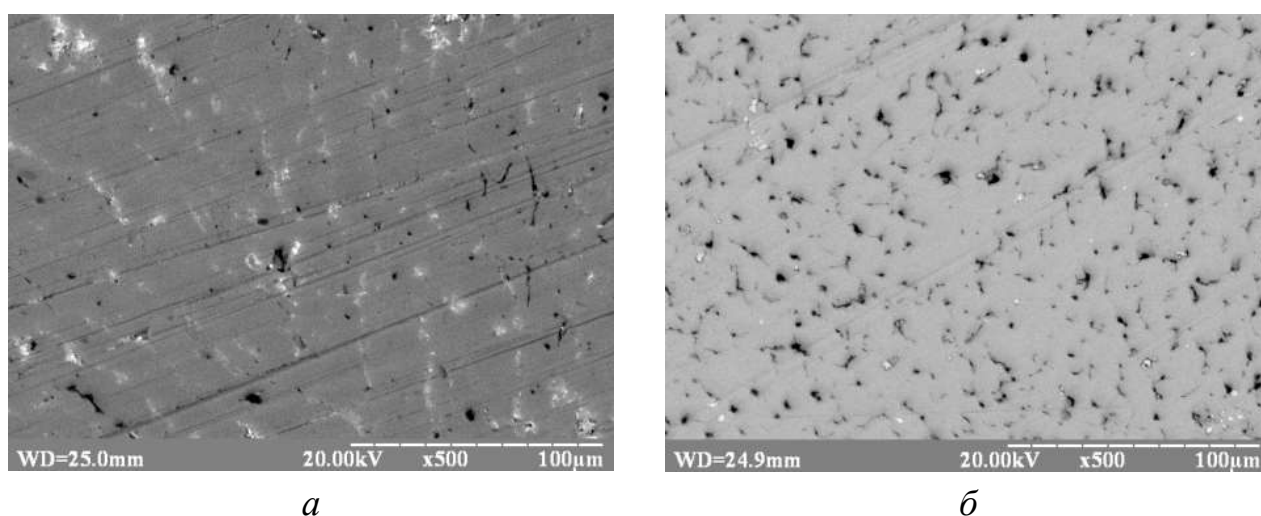


Рис. 3.20. Зображення поверхонь шліфів зразків

$a - Zr_{25}Al_{62,5}Ge_{12,5}$ і $b - Hf_{25}Al_{60}Ge_{15}$ у вторинних електронах

(електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Світлі вкраплення – сплав Вуда, темні ділянки – тріщини і пори у зразках.

Структури сполук $ZrAl_3$ і $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ близькоспорідені і належать до родини кубічних щільноупакованих структур. За систематикою П.І. Крип'якевича [134], структурні типи $ZrAl_3$ та $TiAl_3$ належать до класу 1 (структури з кубооктаедричним оточенням атомів малого розміру), а координаційними многогранниками усіх атомів в обох структурах є кубооктаедри (рис. 3.21). Міжатомні віддалі і координаційні числа атомів приведені у табл. 3.9 і 3.10. Міжатомні віддалі корелюють з сумами атомних і металічних радіусів відповідних елементів.

Для тернарних алюмосиліцидів $ZrAl_{2,55}Si_{0,45}$ та $HfAl_{2,55}Si_{0,45}$ склади статистичних сумішей атомів Al та Si приймали рівними співвідношенням цих елементів, отриманим у результаті локального рентгеноспектрального аналізу сплавів та не уточнювали, з огляду на подібні значення факторів розсіювання рентгенівського проміння атомами Al і Si.

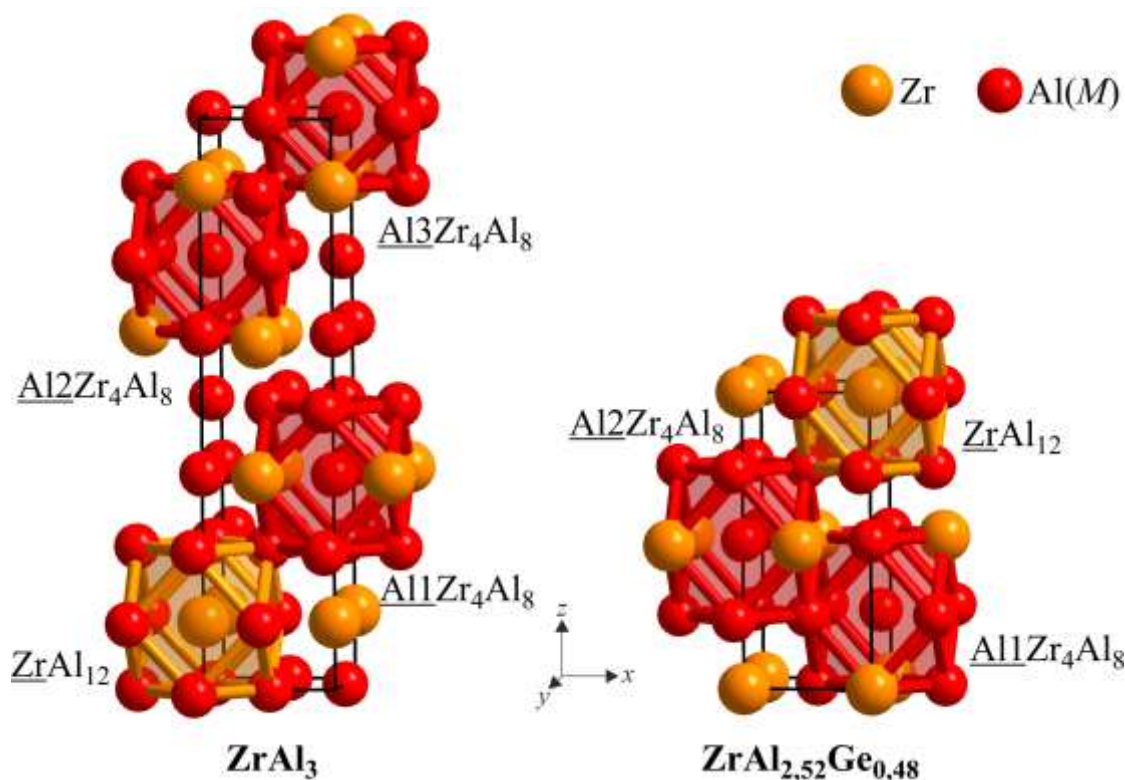


Рис. 3.21. Елементарні комірки та координаційні многогранники атомів у структурах сполук $ZrAl_3$ і $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$.

У структурах тернарних сполук з більшими за розміром атомів Sn і Sb спостерігається тенденція до впорядкування атомів Al і Sn чи Sb у двох ПСТ ($4d$ і $2b$) просторової групи $I4/mmm$. Слід зазначити, що повне впорядкування атомів p -елементів привело б до реалізації надструктури типу $UCuAl_2$ (СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$), яка є тернарним варіантом структурного типу $TiAl_3$. Нижче приведено результати уточнення кристалічної структури тернарного алюмостаніду $ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$ [136,141] методом Рітвельда за дифрактограмою однофазного зразка $Zr_{25}Al_{67}Sn_8$ (рис. 3.22).

Таблиця 3.9

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах
сполук $ZrAl_3$ та $HfAl_3$ (стандартні відхилення $< 0,01 \text{ \AA}$).

Атоми		$\delta, \text{ \AA}$		КЧ
		$ZrAl_3$	$HfAl_3$	
$T (Zr/Hf)$	– 4 Al1	2,836	2,820	12
	– 4 Al3	2,864	2,847	
	– 4 Al2	3,030	3,008	
Al1	– 4 T	2,836	2,820	12
	– 4 Al2	2,974	2,961	
	– 4 Al3	2,918	2,893	
Al2	– 4 Al2	2,835	2,819	12
	– 4 Al1	2,974	2,961	
	– 4 T	3,030	3,008	
Al3	– 4 Al3	2,835	2,819	12
	– 4 T	2,864	2,847	
	– 4 Al1	2,918	2,893	

Таблиця 3.10

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах
сполук $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ та $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$ (стандартні відхилення $< 0,01 \text{ \AA}$).

Атоми		$\delta, \text{ \AA}$		КЧ
		$ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$	$HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$	
$T (Zr/Hf)$	– 4 $M2$	2,775	2,770	12
	– 8 $M1$	2,994	2,971	
$M1$	– 4 $M1$	2,775	2,770	12
	– 4 $M2$	2,994	2,971	
	– 4 T	2,994	2,971	
$M2$	– 4 T	2,775	2,770	12
	– 8 $M1$	2,994	2,971	

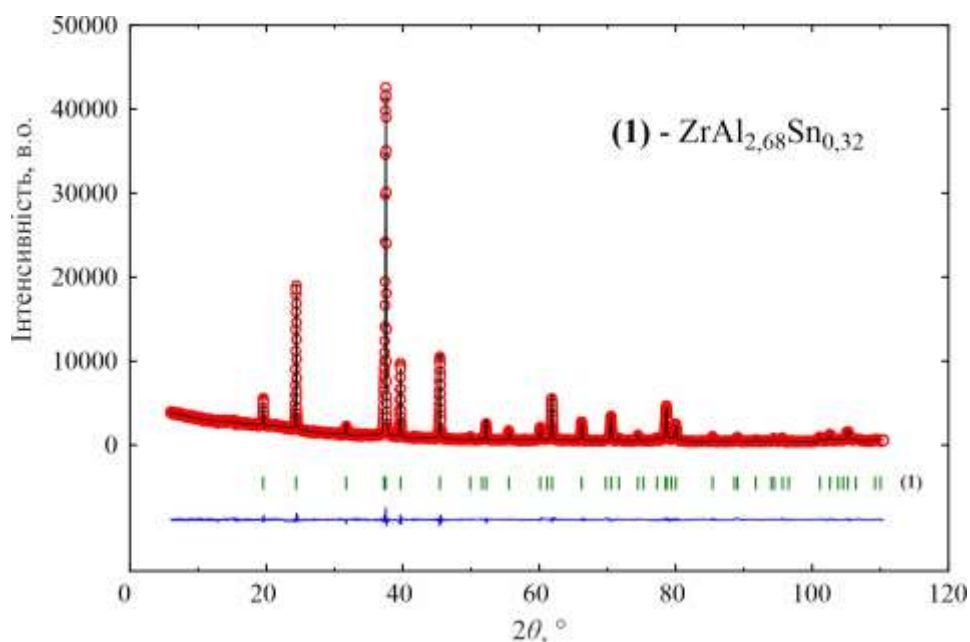


Рис. 3.22. Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограма зразка $Zr_{25}Al_{67}Sn_8$ (проміння $Cu K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів сполуки $ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики для $ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$ приведено у табл. 3.11, координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 3.12. Хімічний склад фази, визначений локальним рентгеноспектральним аналізом ($Zr_{1,00(2)}Al_{2,68(2)}Sn_{0,32(2)}$) відповідає складу, отриманому з дифракційного експерименту.

Подібне часткове впорядкування атомів Al і Sn чи Sb, тобто статистичне заміщення атомів Al на атоми Sn чи Sb виключно у позиції $2b$, спостерігається і у структурах тернарних сполук $HfAl_{2,64}Sn_{0,36}$, $ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}$ і $HfAl_{2,67}Sb_{0,33}$.

У потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ при $600^\circ C$ тернарні фази зі структурами типів $TiAl_3$ і $UCuAl_2$ з цирконієм є індивідуальними тернарними сполуками, тоді як фази з гафнієм, що існують при $600^\circ C$ як тернарні сполуки, можуть бути частинами твердих розчинів на основі високотемпературної модифікації бінарної сполуки $HfAl_3$ (СТ $TiAl_3$), стабілізованих атомами Si, Ge, Sn чи Sb при нижчих температурах.

Таблиця 3.11

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики для $ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$
(СТ $UCuAl_2$, СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$, $Z = 2$)

Уточнений склад сполуки	$ZrAl_{2,682(4)}Sn_{0,318(4)}$	
Параметри елементарної комірки: $a, c, \text{Å}$	3,98855(18), 9,0848(4)	
Об'єм елементарної комірки $V, \text{Å}^3$	144,526(12)	
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$	4,426	
Параметр текстури / [напрямок]	0,981(4) / [110]	
Дифрактометр	STOE Stadi P	
Інтервал $2\theta, ^\circ$; крок, $^\circ$	6-106; 0,015	
Параметри профілю: U, V, W	0,116(7), 0,018(6), 0,0227(13)	
Параметр змішування η	0,343(7)	
Параметри асиметрії P_1, P_2	0,064(5), 0,0174(16)	
Фактори розбіжності: R_B	0,0380	
R_p, R_{wp}, χ^2	0,0327, 0,0461, 1,53	

Таблиця 3.12

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки
 $ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$ (СТ $UCuAl_2$, СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Zr	$2a$	0	0	0	0,69(5)
Al	$4d$	0	1/2	1/4	1,27(14)
M^1	$2b$	0	0	1/2	1,23(8)

Примітка: $^1 M = 0,841(2)Al + 0,159(2)Sn$.

3.2.2. Новий структурний тип $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$

У потрійних системах $Zr-Al-\{Si, Ge\}$ на ізоконцентраціях 33,3 ат.% Zr знайдено тернарні сполуки постійного складу $ZrAl_{0,33}Si_{1,67}$ і $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$. Подібність дифрактограм відповідних зразків між собою свідчила про їхню ізоструктурність. З огляду на близькі значення факторів розсіювання рентгенівського проміння атомами Al і Si, і, відповідно, утрудненість прецизійного

визначення їхнього розподілу у структурі, кристалічну структуру було визначено для алюмогерманіду $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ [142,143].

Параметри структури $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ визначено рентгенівським дифракційним методом монокристалу. Кристал у формі пластинки було відібрано зі зразка $Zr_{33,3}Al_{10}Ge_{56,7}$, а масив дифракційних даних отримано на дифрактометрі Rigaku AFC7. Після корекції експериментальних даних на поглинання, кристалічну структуру сполуки було визначено прямими методами у просторовій групі $I4_1/amd$ та уточнено методом найменших квадратів за допомогою пакету програм WinCSD (табл. 3.13). Склад тернарної сполуки ($Zr_{0,99(2)}Al_{0,25(3)}Ge_{1,75(3)}$) було незалежно визначено за допомогою енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу (рис. 3.23).

Таблиця 3.13

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики для $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$

Уточнений склад сполуки	$ZrAl_{0,230(5)}Ge_{1,770(5)}$
СТ	$ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$
СП	<i>tI32-8</i>
ПГ	<i>I4₁/amd</i>
Параметри елементарної комірки: $a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	3,8013(2) 29,893(3)
Об'єм елементарної комірки $V, \text{Å}^3$	431,95(9)
Кількість формульних одиниць Z	8
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$	6,950
Коефіцієнт поглинання $\mu, \text{мм}^{-1}$	30,16
Кількість відбиттів: вимірних незалежних ($z F > 3\sigma(F)$)	1474 254
Фактор розбіжності $R_{\text{екв}}$	0,0392
Інтервал h, k, l	$-5 \leq h \leq 2, -5 \leq k \leq 5, -43 \leq l \leq 43$
Граничний кут вимірювання $\theta, ^\circ$	33,2
Фактори розбіжності: R wR S	0,0311 0,0320 1,01

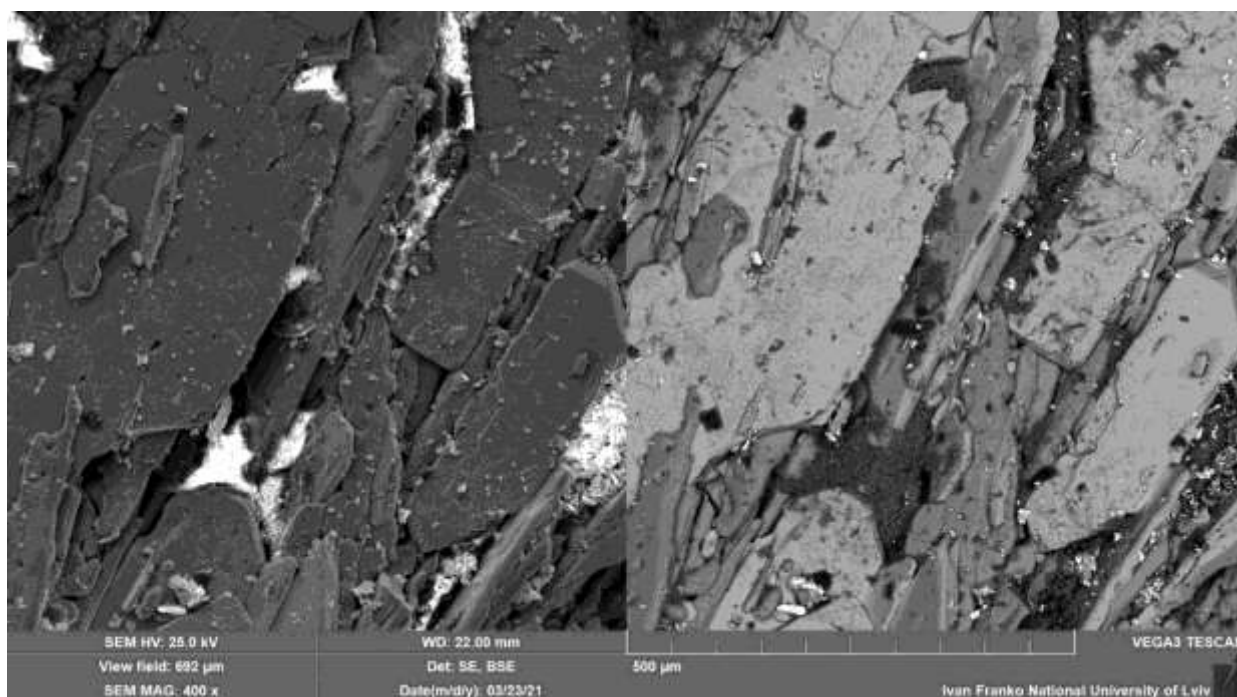


Рис. 3.23. Зображення поверхні зразка $Zr_{33,3}Al_{10}Ge_{56,7}$ у вторинних електронах (зліва) і у зворотно розсіяних електронах (справа).

Кристалічна структура тернарного алюмогерманіду $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ є першим представником нового структурного типу (СП $tI32-8$, ПГ $I4_1/amd$), який характеризується частково впорядкованим розміщенням атомів Al і Ge. Координати та параметри зміщення атомів у структурі $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ приведено у табл. 3.14.

На початковому етапі було визначено координати атомів, які відповідали моделі структурного типу $TiAl_{0,29}Ge_{1,71}$ (СП $tI24$, ПГ $I4_1/amd$, $a = 3,6959$, $c = 28,345$ Å [91]). Однак, уточнені ізотропні параметри зміщення атомів Ge у ПСТ $8e$ у цій моделі були у кілька разів більшими за інші, а відповідні еліпсоїди були витягнутими вздовж кристалографічного напрямку $[001]$. Це вказало на можливість позиційного неупорядкування атомів Ge навколо ПСТ $8e$. Це неупорядкування атомів було успішно змодельовано розщепленням позиції $8e$ на дві позиції $8e$ вздовж $[001]$ – положення $Ge1A$ та $Ge1B$. Після попередніх уточнень КЗП обох цих положень було зафіксовано як 0,5. Віддаль між сусідніми ПСТ $8e$ ($\delta_{Ge1A-Ge1B}$) становить $0,254(3)$ Å.

Таблиця 3.14

Координати та параметри зміщення атомів (\AA^2) у структурі сполуки

$\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$ (СТ $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$ СП $tI32-8$, ПГ $I4_1/amd$,

$a = 3,8013(2)$, $c = 29,893(3)$ \AA)

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{i30}
Zr	$8e$	0	1/4	0,19867(4)	0,47(3)
M^1	$4b$	0	1/4	3/8	0,67(4)
Ge1A^2	$8e$	0	1/4	0,02789(6)	0,35(4)
Ge1B^2	$8e$	0	1/4	0,0364(1)	0,26(12)
Ge2	$4a$	0	3/4	1/8	0,69(3)

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Zr	0,34(5)	0,27(5)	0,81(4)	0	0	0
M^1	0,50(6)	0,50(6)	1,02(9)	0	0	0
Ge1A^2	0,39(8)	0,31(8)	0,36(6)	0	0	0
Ge1B^2	0,3(2)	0,2(2)	0,24(12)	0	0	0
Ge2	0,51(4)	0,51(4)	1,05(7)	0	0	0

Примітки: $^1 M = 0,461(9)\text{Al} + 0,539(9)\text{Ge}$; $^2 \text{КЗП}(\text{Ge1A}) = \text{КЗП}(\text{Ge1B}) = 0,5$.

У структурі сполуки $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$, як і у структурі $\text{TiAl}_{0,29}\text{Ge}_{1,71}$, атоми перехідного металу займають одне положення $8e$, тоді як атоми p -елементів (Al і Ge) частково впорядковано займають інші ПСТ: статистична суміш атомів Al і Ge – ПСТ $4b$, а атоми Ge – ПСТ $8e$ і $4a$. Структурні типи $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$ і $\text{TiAl}_{0,29}\text{Ge}_{1,71}$ є тернарними частково впорядкованими варіантами псевдо-бінарного структурного типу $\text{Zr}_{0,75}\text{AlSi}_{1,25}$ ($(\text{Zr}_{0,75}\text{Al}_{0,25})(\text{Al}_{0,38}\text{Si}_{0,62})_2$, СП $tI24$, ПГ $I4_1/amd$, $a = 3,71$, $c = 29,35$ \AA [90]), у якому всі ПСТ зайняті статистичними сумішами атомів.

Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$ зображено на рис. 3.24, а міжатомні віддалі приведено у табл. 3.15. Значення міжатомних віддалей корелюють з сумами атомних радіусів відповідних компонентів, за винятком атомів Ge, які утворюють у структурі зигзагоподібні ланцюги.

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів
у структурі сполуки $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$

Атоми		δ , Å	КМ
Zr	– 4 Ge1B ^a (4 Ge1A ¹)	2,725(1) (2,778(1))	16
	– 2 Ge2	2,909(1)	
	– 2 M ²	2,909(1)	
	– 2 Ge1A (2 Ge1B ¹)	3,037(2) (3,239(3))	
	– 2 Zr	3,610(1)	
	– 4 Zr	3,801(1)	
M ^b	– 4 Ge2	2,688(1)	8
	– 4 Zr	2,909(1)	
Ge1A	(1 Ge1B ¹)	(0,254(3))	8
	– 2 Ge1A ¹ (2 Ge1B ¹)	2,528(2) (2,703(2))	
	– 4 Zr	2,778(1)	
	– 2 Zr	3,037(2)	
Ge1B	(1 Ge1A ¹)	(0,254(3))	8
	– 2 Ge1A (2 Ge1B ¹)	2,703(2) (2,889(3))	
	– 4 Zr	2,725(1)	
	– 2 Zr	3,239(3)	
Ge2	– 4 M ²	2,688(1)	8
	– 4 Zr	2,909(1)	

Примітки: ¹M = 0,461(9)Al + 0,539(9)Ge; ²КЗП (Ge1A) = КЗП (Ge1B) = 0,5.

Атоми Zr координовані 16 атомами, які утворюють поліедр складу $ZrM_2Ge_8Zr_6$. Його можна описати як кубооктаедр $M_2Ge_8Zr_2$ з чотирма додатковими атомами Zr. Атоми найближчого координаційного оточення статистичної суміші атомів Al і Ge (M) і атомів Ge2 утворюють 8-вершинники MGe_4Zr_4 і $Ge_2M_4Zr_4$, відповідно, які побудовані з двох тригональних призм, зрощених взаємноперпендикулярно через прямокутну грань (*gyrobifastigium*) – комбінація тетраедра T_4 і квадрата M_4 . Координаційним многогранником атомів Ge1A є

тригональна призма Zr_6 з двома додатковими атомами Ge навпроти прямокутних граней. Навколо атомів Ge1B утворюється подібний поліедр, але з іншим розподілом міжатомних віддалей.

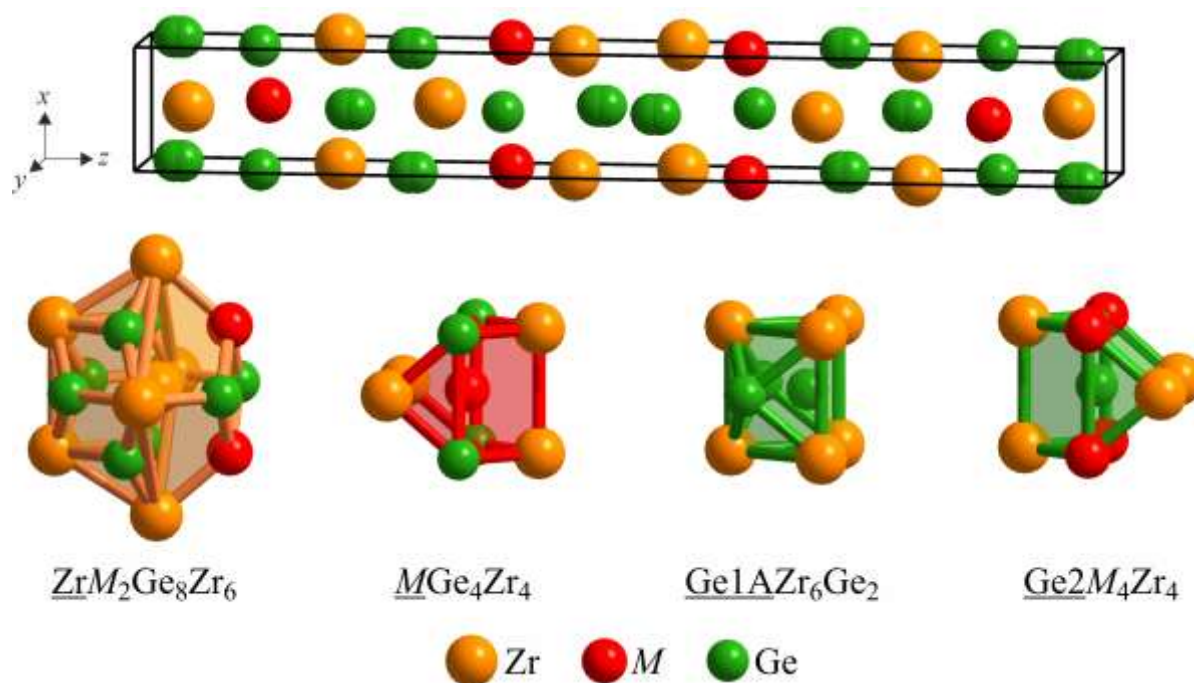


Рис. 3.24. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$.

Згідно з систематикою структурних типів П.І. Крип'якевича, структура $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ належить до класів структур з тригонально-призматичною чи тетраедричною координацією атомів малого розміру.

3.2.3. Сполуки T_2AlSb_3 ($T = Zr, Hf$) з структурою типу Zr_2CuSb_3

У системах $\{Zr, Hf\}-Al-Sb$ на ізоконцентраціях 33,3 ат.% Zr та Hf встановлено існування тернарних сполук постійного складу Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 . Подібність дифрактограм відповідних зразків між собою свідчила про їхню ізоструктурність. Нижче приведено деталі визначення кристалічної структури на прикладі сполуки Hf_2AlSb_3 [144].

Характер розташування та інтенсивність відбиттів на дифрактограмі зразка $Hf_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ вказали на можливу реалізацію структурного типу UAs_2 , до якого належить структура високотемпературної модифікації бінарного антимоніду $HfSb_2$

(СТ UAs_2 , СП $tP6$, ПГ $P4/nmm$, $a = 3,916$, $c = 8,678$ Å [77]). Крім того, з літератури відомо про існування у спорідненій системі Hf–Ga–Sb ізостехіометричної тернарної сполуки Hf_2GaSb_3 зі структурою типу Zr_2CuSb_3 [145]: СП $tP6$, ПГ $P-4m2$, $a = 3,89841$, $c = 8,62650$ Å для Hf_2GaSb_3 [117]. Структурний тип Zr_2CuSb_3 є тернарним впорядкованим варіантом бінарного структурного типу UAs_2 . Кристалічну структуру тернарної сполуки Hf_2AlSb_3 уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою однофазного зразка $Hf_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$, виходячи з координат атомів у структурі сполуки Hf_2GaSb_3 .

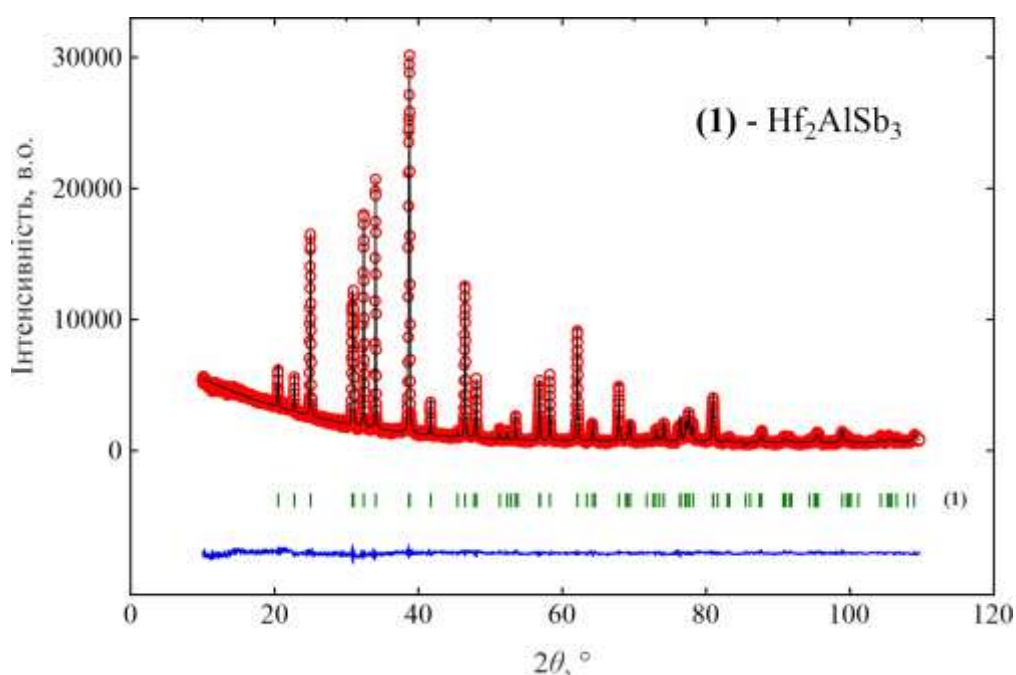


Рис. 3.25. Експериментальна (точки), розрахована (лінії) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка $Hf_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ (проміння $Cu K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів сполуки Hf_2AlSb_3 .

Встановлено, що кристалічна структура тернарної сполуки Hf_2AlSb_3 належить до структурного типу Zr_2CuSb_3 . Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка складу $Hf_{33}Ga_{16,5}Sb_{49,5}$ представлені на рис. 3.25. Деталі експерименту та результати уточнення структури сполуки Hf_2AlSb_3 подано у табл. 3.16. Склад сполуки було підтверджено локальним рентгеноспектральним аналізом.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики для Hf_2AlSb_3

Склад сполуки	Hf_2AlSb_3	
СТ	Zr_2CuSb_3	
СП	$tP6$	
ПГ	$P-4m2$	
Параметри елементарної комірки: $a, c, \text{Å}$	3,9021(2), 8,6510(5)	
Об'єм елементарної комірки $V, \text{Å}^3$	131,74(2)	
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$	9,443	
Параметр текстури / [напрям]	0,977(4) / [110]	
Дифрактометр	STOE Stadi P	
Інтервал $2\theta, ^\circ$; крок, $^\circ$	6-106; 0,015	
Параметри профілю: U, V, W	0,110(8), -0,036(6), 0,0162(16)	
Параметр змішування η	0,441(13)	
Параметри асиметрії P_1, P_2	0,061(9), 0,0057(15)	
Фактори розбіжності: R_B	0,0382	
R_p, R_{wp}, χ^2	0,0436, 0,0491, 1,73	

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Hf_2AlSb_3 приведено у табл. 3.17. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 3.26. Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки Hf_2AlSb_3 подано у табл. 3.18.

Таблиця 3.17

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Hf_2AlSb_3

(СТ Zr_2CuSb_3 , СП $tP6$, ПГ $P-4m2$, $a = 3,9021(2)$, $c = 8,6510(5) \text{Å}$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Hf	$2g$	0	1/2	0,2636(2)	0,43(2)
Al	$1b$	1/2	1/2	0	1,08(10)
Sb1	$2g$	0	1/2	0,6157(3)	0,74(7)
Sb2	$1a$	0	0	0	0,82(8)

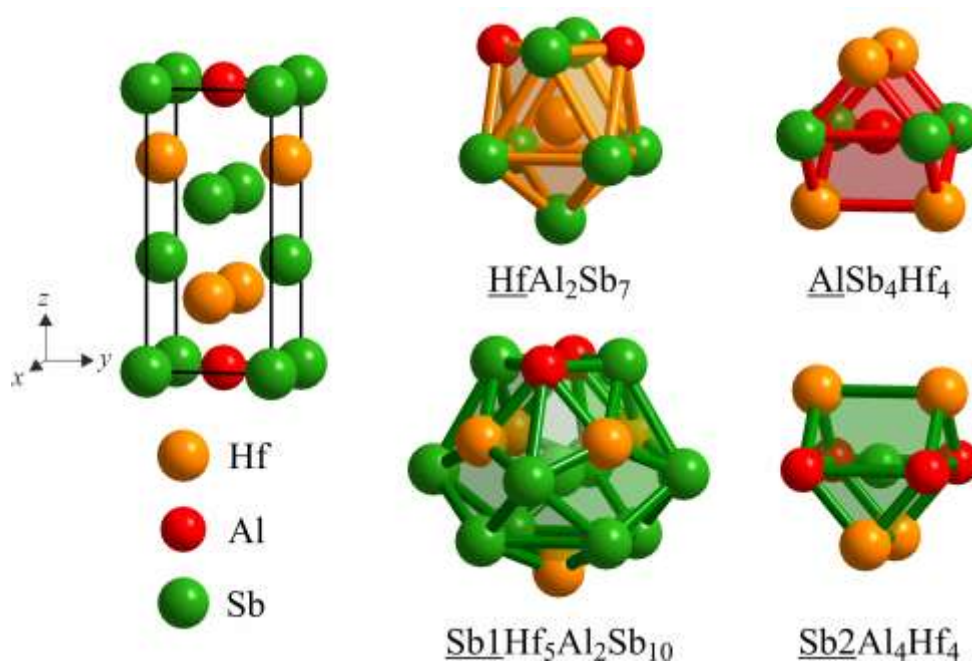


Рис. 3.26. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Hf_2AlSb_3 .

Таблиця 3.18

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки Hf_2AlSb_3

Атоми		$\delta, \text{Å}$	КЧ
Hf	– 4 Sb1	2,950(1)	9
	– 2 Al	3,001(1)	
	– 2 Sb2	3,001(1)	
	– 1 Sb1	3,046(3)	
Al	– 4 Sb2	2,759(1)	8
	– 4 Hf	3,001(1)	
Sb1	– 4 Hf	2,950(1)	17
	– 1 Hf	3,046(3)	
	(– 4 Sb2)	3,409(2)	
	(– 2 Al)	3,855(2)	
	(– 2 Sb1)	3,855(2)	
	(– 4 Sb2)	3,902(1)	
Sb2	– 4 Al	2,759(1)	8
	– 4 Hf	3,001(1)	

Атоми Hf оточені сімома атомами Sb та двома атомами Al, які утворюють тришаркові тригональні призми (чи тетрагональні антипризми з одним додатковим атомом) складу Al_2Sb_7 . Координаційні многогранники атомів Al та Sb2 утворені з восьми атомів у вигляді зрощених через прямокутну грань двох тригональних призм (взаємноперпендикулярні осі призм), утворюючи фігури *gyrobifastigium* складів Hf_4Sb_4 і Hf_4Al_4 , відповідно. Найближче оточення атомів Sb1 складається з п'яти атомів Hf, які утворюють тетрагональну піраміду, а координаційним многогранником є 17-вершинники $Sb1Hf_5Al_2Sb_{10}$, які можна представити як пентагональні призми з сімома додатковими атомами.

Найкоротшими міжатомними віддальми у структурі сполуки Hf_2AlSb_3 є віддалі Al–Sb2 (2,759(1) Å) і Hf–Sb1 (2,950(1) Å). Ці значення є меншими за суми атомних радіусів Al та Sb ($r_{Al} + r_{Sb} = 1,43 + 1,59 = 3,02$ Å) і Hf та Sb ($r_{Hf} + r_{Sb} = 1,56 + 1,59 = 3,15$ Å), відповідно, і може вказувати на частку ковалентності у зв'язках Al–Sb (сума ковалентних радіусів Al і Sb: $r_{Al} + r_{Sb} = 1,18 + 1,40 = 2,58$ Å) і Hf–Sb (сума ковалентних радіусів Hf і Sb: $r_{Hf} + r_{Sb} = 1,44 + 1,40 = 2,84$ Å).

З огляду на існування ВТМ бінарної сполуки $HfSb_2$ (СТ UAs_2 , СП $tP6$, ПГ $P4/nmm$), можна припустити, що Hf_2AlSb_3 утворюється шляхом стабілізації атомами Al бінарної сполуки $HfSb_2$ до нижчих температур, а впорядкування атомів Al і Sb приводить до реалізації тернарної надструктури – СТ Zr_2CuSb_3 . Слід зазначити, що у системі Zr–Sb бінарної сполуки з такою структурою знайдено не було.

3.2.4. Новий структурний тип $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$

У системах {Zr,Hf}–Al–Ge при 600°C при вмісті 52,4 ат.% Zr і Hf встановлено існування тернарних сполук точкових складів $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ і $Hf_{11}Al_{3,50}Ge_{6,50}$. Їхні кристалічні структури визначено рентгенівським дифракційним методом порошку. Нижче приведено експериментальні результати для $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$.

Склад тернарної сполуки у системі Zr–Al–Ge ($Zr_{11,0(1)}Al_{3,3(2)}Ge_{6,7(2)}$), визначений локальним рентгенівським спектральним аналізом (рис. 3.27), а також характер розташування та інтенсивність її відбиттів на дифрактограмах низки

зразків дозволили припустити реалізацію структурного типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ (СП $tI84$, ПГ $I4/mmm$) [146], чи однієї з його чисельних тернарних впорядкованих похідних.

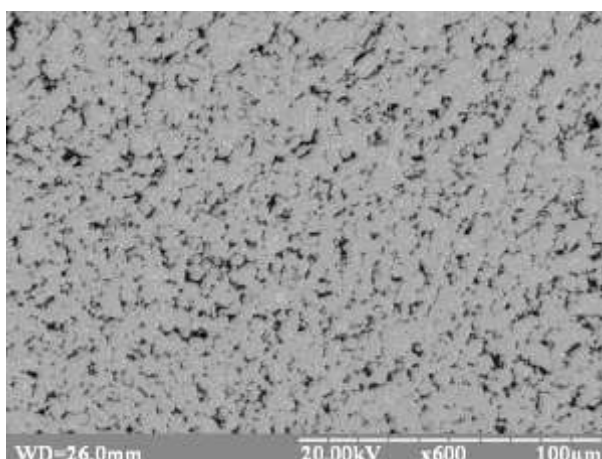


Рис. 3.27. Зображення поверхні шліфа зразка $\text{Zr}_{54}\text{Al}_{10}\text{Ge}_{36}$ у вторинних електронах (електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Основна фаза (світло-сіра) – $\text{Zr}_{11,0(1)}\text{Al}_{3,3(2)}\text{Ge}_{6,7(2)}$, темні ділянки – пори у зразку.

Уточнення параметрів профілю та структури здійснено методом Рітвельда за масивом рентгенівських дифракційних даних трифазного зразка $\text{Zr}_{54}\text{Al}_{10}\text{Ge}_{36}$, отриманих на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння $\text{Fe } K\alpha$). Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка зображено на рис. 3.28. Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз приведено у табл. 3.19, а координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 3.20.

Кристалічна структура тернарного алюмогерманіду з уточненим складом $\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,34(3)}\text{Ge}_{6,66(3)}$ належить до структурного типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ і характеризується частково впорядкованим розташуванням атомів p -елементів у п'яти правильних системах точок: атоми Al займають положення $8h$, атоми Ge – положення $4d$, тоді як три інші ПСТ ($16m$, $8j$ і $4e$) зайняті статистичними сумішами атомів Al і Ge. Слід зазначити, що склади статистичних сумішей є різними. Надструктури з таким заповненням ПСТ структурного типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ досі в літературі описано не було.

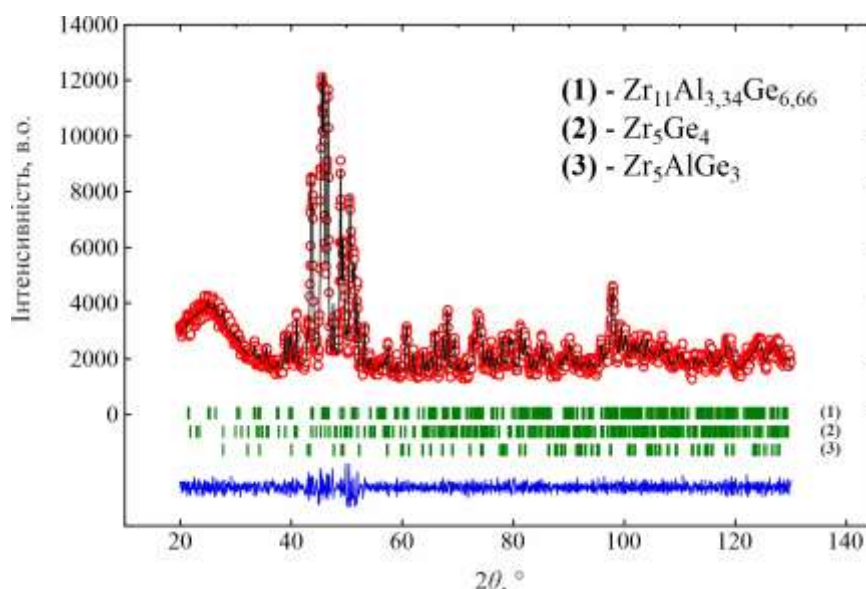


Рис. 3.28. Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка $Zr_{54}Al_{10}Ge_{36}$ (проміння $Fe\ K\alpha$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

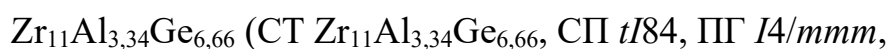
Таблиця 3.19

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $Zr_{54}Al_{10}Ge_{36}$ (дифрактометр ДРОН-2.0М, проміння $Fe\ K\alpha$)

Склад сполуки	$Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$	Zr_5Ge_4	Zr_5AlGe_3
Вміст (мас.%)	61,0(9)	32,7(7)	6,3(1)
СТ	$Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$	Zr_5Si_4	Hf_5CuSn_3
СП	$tI84$	$tP36$	$hP18$
ПГ	$I4/mmm$	$P4_12_12$	$P6_3/mcm$
Параметри елементарної комірки:			
$a, \text{Å}$	10,3679(9)	7,2473(8)	8,1037(19)
$c, \text{Å}$	14,8529(18)	13,1524(19)	5,567(2)
Об'єм елементарної комірки $V, \text{Å}^3$	1596,6(3)	690,81(14)	321,64(18)
Кількість формульних одиниць Z	4	4	2
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$	6,564	7,181	7,240
Параметр текстури / [напрямок]	0,976(10) / [001]	—	—
Фактор розбіжності R_B	0,0798	0,0960	0,0845
Параметри профілю: U, V, W	0,21(5), -0,22(7), 0,12(2)		
Параметр змішування η	0,74(3)		
Фактори розбіжності: R_p, R_{wp}, χ^2	0,0460, 0,0510, 4,92		

Таблиця 3.20

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки



$$a = 10,3679(9), c = 14,8529(18) \text{ \AA)}$$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{ \AA}^2$
Zr1	16n	0	0,2512(10)	0,3131(16)	0,53(7)
Zr2	16n	0	0,3374(13)	0,1008(8)	0,48(8)
Zr3	8h	0,3181(11)	0,3181(11)	0	0,56(6)
Zr4	4e	0	0	0,1701(16)	0,50(7)
Al	8h	0,147(3)	0,147(3)	0	1,16(8)
M1 ¹	16m	0,2098(12)	0,2098(12)	0,1786(13)	1,10(8)
M2 ²	8j	0,144(2)	1/2	0	1,12(8)
M3 ³	4e	0	0	0,3873(19)	1,03(9)
Ge	4d	0	1/2	1/4	0,95(7)

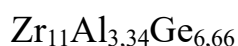
Примітки: ¹ M1 = 0,19(2)Al+0,81(2)Ge; ² M2 = 0,37(2)Al+0,63(2)Ge;

³ M3 = 0,48(2)Al+0,52(2)Ge.

Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,34}\text{Ge}_{6,66}$ зображено на рис. 3.29. Координаційними многогранниками атомів Zr є 15- і 17-вершинники $\underline{\text{Zr1M}_6\text{GeZr}_8}$, $\underline{\text{Zr2Al}_2\text{M}_4\text{GeZr}_8}$, $\underline{\text{Zr3AlM}_6\text{Zr}_{10}}$ і $\underline{\text{Zr4Al}_4\text{M}_5\text{Zr}_8}$ (пентагональні призми з додатковими 5 чи 7 вершинами), атомів Al – тетрагональні антипризми з трьома додатковими атомами $\underline{\text{AlM}_2\text{Zr}_7\text{Al}_2}$, атомів Ge – тетрагональні антипризми $\underline{\text{GeZr}_8}$, а статистичних сумішей атомів Al і Ge – тригональні призми з трьома додатковими атомами навпроти прямокутних граней $\underline{\text{M2Zr}_8\text{M}}$ і тетрагональні антипризми з двома додатковими атомами навпроти квадратних граней – $\underline{\text{M1Zr}_8\text{AlM}}$ і $\underline{\text{M3Zr}_9\text{M}}$. Міжатомні віддалі в межах координаційних многогранників приведено у табл. 3.21.

Кристалічна структура тернарного алюмогерманіду $\text{Hf}_{11}\text{Al}_{3,50}\text{Ge}_{6,50}$ ($a = 10,1764(8)$, $c = 14,1729(13) \text{ \AA}$) характеризується подібним заповненням ПСТ просторової групи $I4/mmm$ атомами Hf, Al і Ge.

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки



Атоми		δ , Å	КЧ	Атоми		δ , Å	КЧ			
Zr1	– 1 Ge	2,745(13)	15	Al	– 1 Zr3	2,51(3)	11			
	– 1 $M3^3$	2,828(17)			– 2 $M1^1$	2,81(2)				
	– 2 $M2^2$	2,981(19)			– 4 Zr2	2,91(3)				
	– 2 $M1^1$	2,984(19)			– 2 Al	3,05(4)				
	– 1 $M1^1$	3,038(13)			– 2 Zr4	3,32(3)				
	– 1 Zr2	3,277(19)		$M1^1$	– 1 $M1^1$	2,43(2)	10			
	– 2 Zr2	3,336(15)			– 2 Zr2	2,796(16)				
	– 1 Zr4	3,361(19)			– 1 Al	2,81(2)				
	– 2 Zr3	3,342(19)			– 2 Zr1	2,984(19)				
	– 2 Zr1	3,683(10)			– 2 Zr1	3,038(13)				
Zr2	– 2 $M2^2$	2,704(16)	15	– 1 Zr4	3,079(12)	9				
	– 1 Ge	2,784(12)		– 1 Zr3	3,092(19)					
	– 2 $M1^1$	2,796(16)		$M2^2$	– 2 Zr3		2,611(18)	10		
	– 2 Al	2,91(3)			– 4 Zr2		2,704(16)			
	– 1 Zr2	2,994(17)			– 2 Zr1		2,981(19)			
	– 1 Zr1	3,277(19)		– 1 $M2^2$	2,99(3)		$M3^3$	– 4 Zr1	2,828(17)	10
	– 2 Zr1	3,336(15)		– 4 Zr3	3,149(18)					
	– 1 Zr2	3,372(19)		– 1 Zr4	3,23(4)					
	– 2 Zr3	3,627(12)		– 1 $M3^3$	3,35(4)					
– 1 Zr4	3,646(15)	Zr3	– 1 Al	2,51(3)	8					
– 2 $M2^2$	2,611(18)		– 4 Zr1	2,745(13)						
Zr3	– 2 $M1^1$	3,092(19)	17	– 4 Zr2	2,784(12)					
	– 2 $M3^3$	3,149(18)								
	– 4 Zr1	3,342(19)								
	– 4 Zr2	3,627(12)								
	– 2 Zr3	3,772(16)								
	Zr4	– 4 $M1^1$		3,079(12)	17	Примітки:				
– 1 $M3^3$		3,23(4)	¹ $M1 = 0,19(2)Al + 0,81(2)Ge$;							
– 4 Al		3,32(3)	² $M2 = 0,37(2)Al + 0,63(2)Ge$;							
– 4 Zr1		3,361(19)	³ $M3 = 0,48(2)Al + 0,52(2)Ge$.							
– 4 Zr2		3,646(15)								

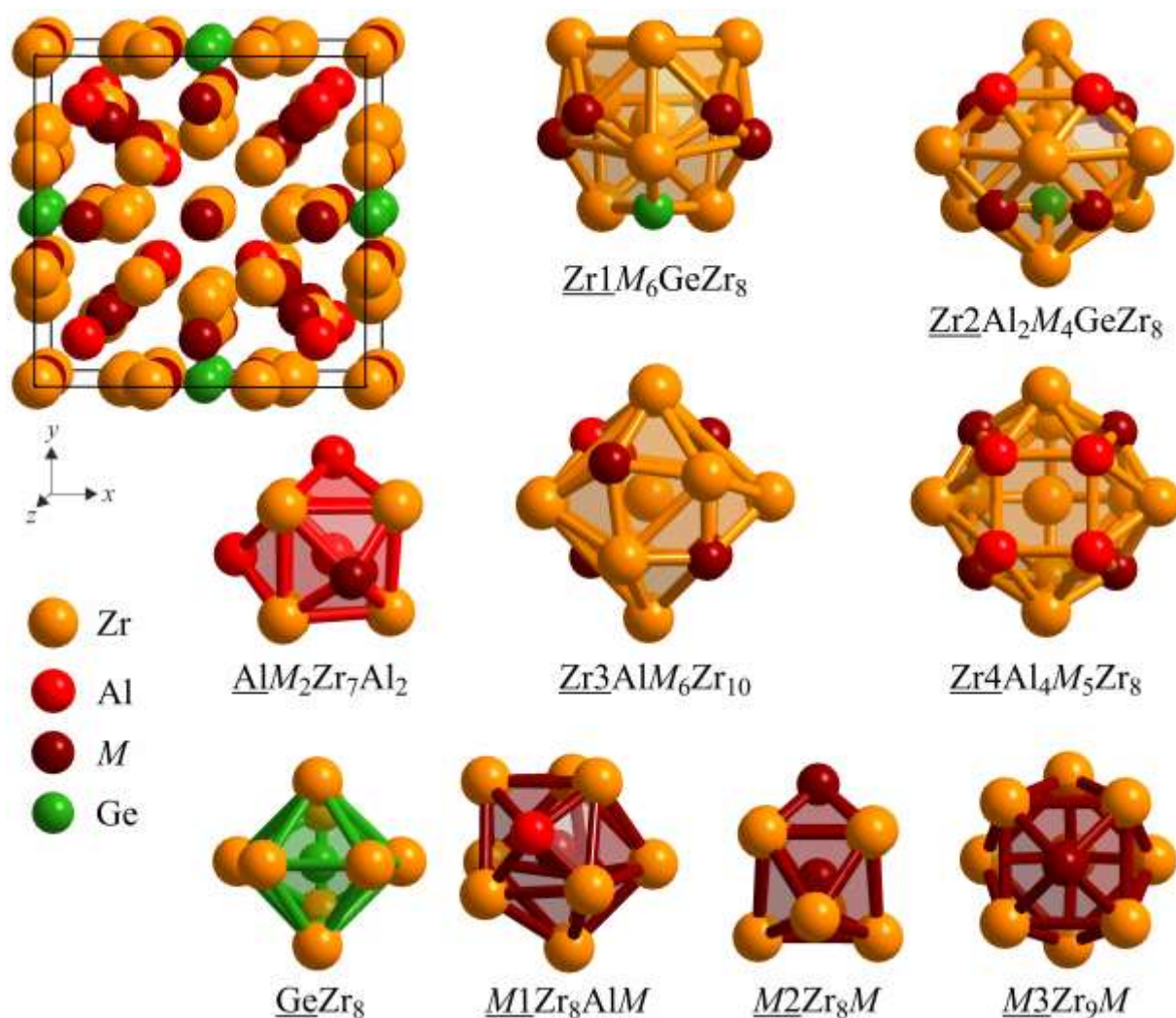


Рис. 3.29. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Zr_{11}Al_{3.34}Ge_{6.66}$.

Згідно з систематикою структурних типів П.І. Крип'якевича, структури $Zr_{11}Al_{3.34}Ge_{6.66}$ і $Hf_{11}Al_{3.50}Ge_{6.50}$ слід віднести до класів структур з тригонально-призматичною та тетрагонально-антипризматичною координацією атомів малого розміру.

3.2.5. Фази T_5AlM_3 ($T = Zr, Hf$; $M = Ge, Sn, Sb$) з структурою типу Hf_5CuSn_3

У системах $\{Zr, Hf\}-Al-\{Ge, Sn, Sb\}$ при $600^\circ C$ існують тернарні фази складу T_5AlM_3 ($T = Zr, Hf$; $M = Ge, Sn, Sb$) зі структурою типу Hf_5CuSn_3 (СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$). Фази Zr_5AlGe_3 ($a = 8,104(3)$, $c = 5,654(2)$ Å) [147,148], Hf_5AlGe_3 ($a = 8,0641(3)$, $c = 5,5874(2)$ Å) і Hf_5AlSb_3 ($a = 8,4983(4)$, $c = 5,7459(2)$ Å) є

індивідуальними тернарними сполуками, тоді як Zr_5AlSn_3 ($a = 8,6184(19)$, $c = 5,8656(14)$ Å) [136] і Zr_5AlSb_3 ($a = 8,6234(17)$, $c = 5,8802(12)$ Å) – граничними складами твердих розчинів заміщення $Zr_5Al_xM_{4-x}$ ($M = Sn, Sb$), а Hf_5AlSn_3 ($a = 8,6105(15)$, $c = 5,8337(11)$ Å) – граничним складом твердого розчину включення $Hf_5Al_xSb_3$. Нижче приведено експериментальні результати визначення параметрів структури тернарної сполуки Zr_5AlGe_3 рентгенівським дифракційним методом монокристалу.

Кристал у формі призми було відібрано зі зразка $Zr_{55,6}Al_{11,1}Ge_{33,3}$, а масив дифракційних даних отримано на дифрактометрі Rigaku AFC7. Після корекції експериментальних даних на поглинання, кристалічну структуру сполуки було визначено прямими методами у просторовій групі $P6_3/mcm$ та уточнено методом найменших квадратів за допомогою пакету програм WinCSD (табл. 3.22). Склад тернарної сполуки ($Zr_{4,99(2)}Al_{1,01(3)}Ge_{3,00(3)}$) було незалежно визначено за допомогою енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу (рис. 3.30).

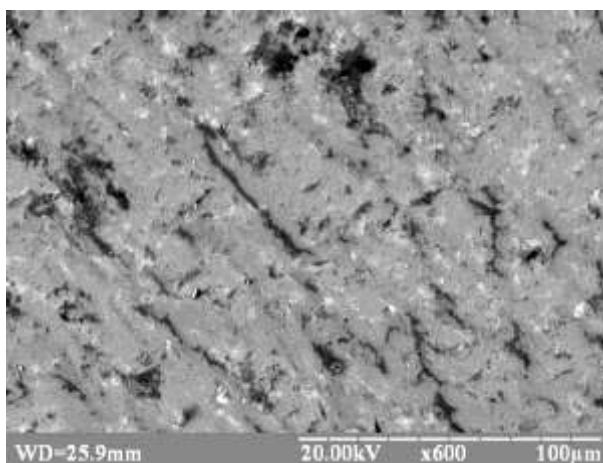


Рис. 3.30. Зображення поверхні шліфа зразка $Zr_{55,6}Al_{11,1}Ge_{33,3}$ у вторинних електронах (електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Основна фаза (сіра) – Zr_5AlGe_3 , світлі вкраплення – сплав Вуда, темні ділянки – пори у зразку.

Кристалічна структура тернарного алюмогерманіду Zr_5AlGe_3 належить до структурного типу Hf_5CuSn_3 (СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$) і характеризується впорядкованим розміщенням атомів Zr, Al і Ge. СТ Hf_5CuSn_3 є тернарним впорядкованим варіантом СТ Ti_5Ga_4 (СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$), який у свою чергу є

структурою включення до СТ Mn_5Si_3 (СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$). Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки Zr_5AlGe_5 приведено у табл. 3.23.

Таблиця 3.22

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики для Zr_5AlGe_3

Склад сполуки	Zr_5AlGe_3
СТ	Hf_5CuSn_3
СП	$hP18$
ПГ	$P6_3/mcm$
Параметри елементарної комірки: $a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	8,104(3) 5,564(2)
Об'єм елементарної комірки $V, \text{Å}^3$	321,62(18)
Кількість формульних одиниць Z	2
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$	7,241
Коефіцієнт поглинання $\mu, \text{мм}^{-1}$	22,2
Кількість відбиттів: вимірних незалежних ($3 F > 3\sigma(F)$)	1558 248
Фактор розбіжності $R_{\text{екв}}$	0,0392
Інтервал h, k, l	$-10 \leq h \leq 9, -6 \leq k \leq 12, -8 \leq l \leq 8$
Граничний кут вимірювання $\theta, ^\circ$	33,4
Фактори розбіжності: R wR S	0,0357 0,0375 1,01

Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Zr_5AlGe_3 зображено на рис. 3.31. Навколо атомів Zr утворюються 11- і 14-вершинники $Zr_1Al_2Ge_5Zr_4$ і $Zr_2Ge_6Zr_8$, відповідно. Дефектний антикубооктаедр $Zr_1Al_2Ge_5Zr_4$ можна також описати як деформовану пентагональну дипіраміду складу Ge_5Al_2 з чотирма додатковими атомами Zr, чи як тришаркову тригональну призму складу Ge_5Zr_4 з двома додатковими атомами Al. Многогранник Франка-Каспера $Zr_2Ge_6Zr_8$ можна описати як деформовану гексагональну призму складу Ge_6Zr_6 з двома додатковими атомами Zr навпроти

шестикутних граней. Атоми найближчого координаційного оточення атомів Al також утворюють 14-вершинник Франка-Каспера $\underline{\text{AlGe}_6\text{Al}_2\text{Zr}_6}$, який можна описати як ромбододекаедр, утворений кубом складу Ge_6Al_2 та октаедром складу Zr_6 . Атоми Ge координовані дев'ятьма атомами Zr, двома атомами Al і двома атомами Ge, які утворюють 13-вершинник Франка-Каспера $\underline{\text{GeAl}_2\text{Ge}_2\text{Zr}_9}$. Його можна описати як деформований антикубооктаедр з одним додатковим атомом, чи як тришаркову тригональну призму складу Zr_9 з чотирма додатковими атомами.

Таблиця 3.23

Координати та параметри зміщення атомів (\AA^2) у структурі сполуки Zr_5AlGe_3 (СТ Hf_5CuSn_3 , СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,104(3)$, $c = 5,564(2)$ \AA)

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso}
Zr1	6g	0,2567(2)	0	1/4	1,21(4)
Zr2	4d	1/3	2/3	0	0,87(3)
Al	2b	0	0	0	1,27(14)
Ge	6g	0,6100(2)	0	1/4	1,05(4)

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Zr1	1,25(4)	0,87(5)	1,09(5)	0,43(2)	0	0
Zr2	0,86(3)	0,86(3)	0,59(5)	0,43(2)	0	0
Al	1,4(2)	1,4(2)	0,6(2)	0,69(9)	0	0
Ge	0,96(4)	0,94(5)	0,94(5)	0,47(3)	0	0

Міжатомні віддалі у структурі сполуки Zr_5AlGe_3 приведено у табл. 3.24. Їхні значення корелюють з сумами атомних радіусів компонентів і узгоджуються з міжатомними віддальми у структурах бінарних алюмінідів і германідів цирконію. Найкоротшими віддальми у структурі є віддалі між атомами Zr1 і Al (2,5151(8) \AA), значення яких є меншими за суми атомних радіусів Zr і Al. Іншою особливістю структури сполуки Zr_5AlGe_3 є екстримально короткі віддалі Zr2-Zr2 (2,8270(8) \AA), що вказує на сильну взаємодію між атомами цирконію.

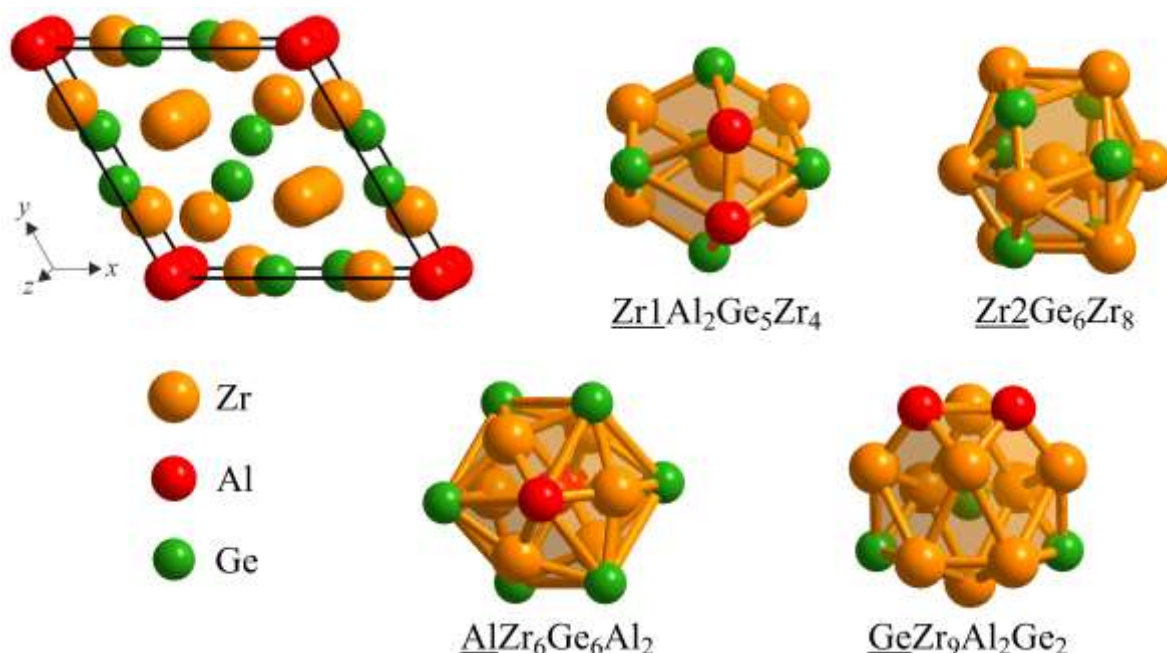


Рис. 3.31. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Zr_5AlGe_3 .

Таблиця 3.24

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки Zr_5AlGe_3

Атоми			δ , Å	КЧ	Атоми			δ , Å	КЧ
Zr1	– 2 Al		2,5151(8)	11	Al	– 6 Zr1		2,5151(8)	14
	– 2 Ge		2,782(1)			– 2 Al		2,8270(8)	
	– 1 Ge		2,864(1)			– 6 Ge		3,4616(9)	
	– 2 Ge		3,0261(8)		Ge	– 2 Zr1		2,782(1)	13
	– 4 Zr2		3,3702(9)			– 2 Zr1		2,864(1)	
Zr2	– 2 Zr2		2,8270(8)	– 4 Zr2			2,8752(8)		
	– 6 Ge		2,8752(8)	– 1 Zr1			3,0261(8)		
	– 6 Zr1		3,3702(9)	– 2 Ge			3,3430(9)		
				– 2 Al		3,4616(9)			

3.2.6. Сполуки $Hf_5Al_{3-x}M_x$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$) з структурою типу Mn_5Si_3

У системах $Hf-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ при $600^\circ C$ на ізоконцентрах 62,5 ат.% Hf і при невеликому вмісті Si, Ge, Sn чи Sb (до 5 ат.%) існують тернарні сполуки $Hf_5Al_{3-x}M_x$ зі структурою типу Mn_5Si_3 (СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$). Результати

уточнення кристалічної структури приведено нижче на прикладі сполуки $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49}\text{Sb}_{0,51}$.

Кристалічну структуру тернарної сполуки $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49}\text{Sb}_{0,51}$ уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою двофазного зразка $\text{Hf}_{60}\text{Al}_{35}\text{Sb}_5$, який, крім основної фази, містив 12,4(5) мас.% бінарної сполуки Hf_4Al_3 . Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка складу $\text{Hf}_{60}\text{Al}_{35}\text{Sb}_5$ представлені на рис. 3.32. Деталі експерименту та результати уточнення структури сполуки $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,48}\text{Sb}_{0,52}$ подано у табл. 3.25. Склад сполуки було підтверджено локальним рентгеноспектральним аналізом ($\text{Hf}_{5,05(6)}\text{Al}_{2,52(6)}\text{Sb}_{0,48(6)}$).

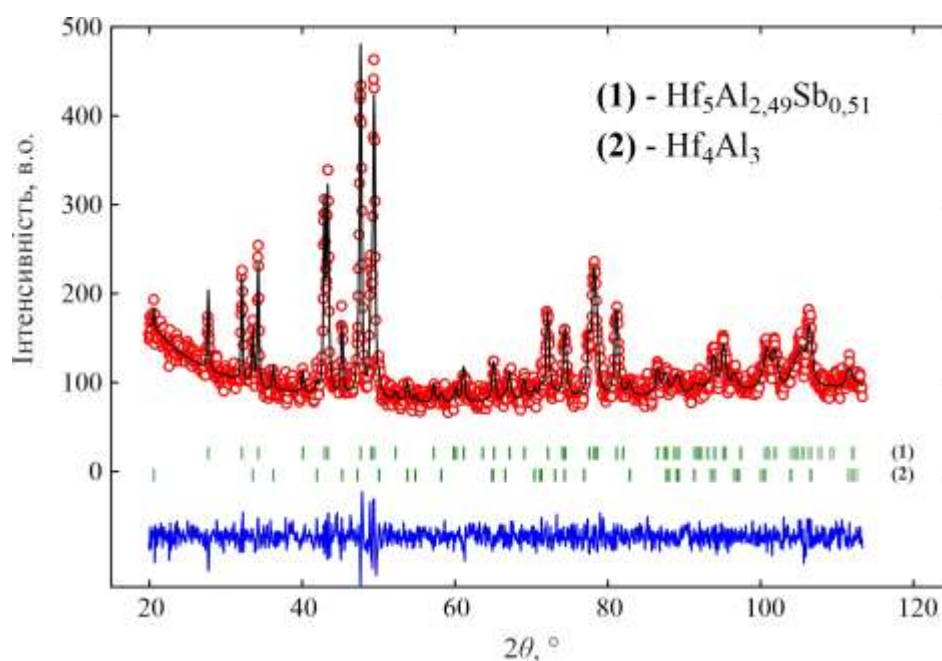


Рис. 3.32. Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка $\text{Hf}_{60}\text{Al}_{35}\text{Sb}_5$ (проміння $\text{Fe } K\alpha$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Кристалічна структура тернарної сполуки з уточненим складом $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49(6)}\text{Sb}_{0,51(6)}$ належить до структурного типу Mn_5Si_3 (ПГ $P6_3/mcm$) і характеризується неупорядкованим розташуванням атомів p -елементів: атоми Hf займають положення $6g$ і $4d$, а статистична суміш атомів Al і Sb – положення $6g$. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів приведено у табл. 3.26.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $\text{Hf}_{60}\text{Al}_{35}\text{Sb}_5$ (дифрактометр ДРОН-2.0М, проміння Fe $K\alpha$)

Склад сполуки		$\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49}\text{Sb}_{0,51}$	Hf_4Al_3
Вміст, мас.%		87,6(7)	12,4(5)
СТ		Mn_5Si_3	Zr_4Al_3
СП		$hP16$	$hP7$
ПГ		$P6_3/mcm$	$P6/mmm$
Параметри елементарної комірки: $a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$		8,0934(5) 5,6560(5)	5,335(2) 5,428(2)
Об'єм елементарної комірки $V, \text{Å}^3$		320,85(4)	133,8(3)
Кількість формульних одиниць Z		2	1
Густина $D_X, \text{г см}^{-3}$		10,580	9,869
Параметр текстури / [напрямок]		0,873(11) / [110]	–
Фактор розбіжності R_B		0,0682	–
Параметри профілю:	U	0,231(4)	
	V	0,056(8)	
	W	0,021(3)	
Параметр змішування η		0,826(4)	
Фактори розбіжності:	R_p	0,0509	
	R_{wp}	0,0574	
	χ^2	1,18	

Таблиця 3.26

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49}\text{Sb}_{0,51}$ (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,0934(5)$, $c = 5,6560(5) \text{Å}$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Hf1	6g	0,2413(2)	0	1/4	0,49(8)
Hf2	4d	1/3	2/3	0	0,53(8)
M^1	6g	0,6157(3)	0	1/4	0,94(9)

Примітка: $^1 M = 0,83(2)\text{Al} + 0,17(2)\text{Sb}$.

Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49}\text{Sb}_{0,51}$ зображено на рис. 3.33. Координаційними многогранниками атомів Hf1 є 15-вершинники $\underline{\text{Hf1M}_5\text{Hf}_{10}}$, які можна описати як пентагональні призми складу Hf_{10} з п'ятьма додатковими атомами статистичної суміші M . Навколо атомів Hf2 формуються 14-вершинники, які можна описати як деформовані гексагональні призми складу Hf_6M_6 з двома додатковими атомами Hf навпроти шестикутних граней. Координаційними многогранниками атомів статистичної суміші M є дефектні ікосаедри складу $M_2\text{Hf}_9$. Їх також можна описати як тришпалькові тригональні призми складу Hf_9 з двома додатковими атомами. Міжатомні віддалі у структурі сполуки $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49}\text{Sb}_{0,51}$ приведено у табл. 3.27. Найкоротшими віддальми у структурі є віддалі між атомами Hf1 і статистичною сумішшю атомів M ($\delta_{\text{Hf1-M}} = 2,723(2) \text{ \AA}$), а також між атомами Hf ($\delta_{\text{Hf2-Hf2}} = 2,8270(8) \text{ \AA}$), що вказує на сильну взаємодію. Значення інших міжатомних віддалей корелюють з відповідними сумами атомних радіусів компонентів.

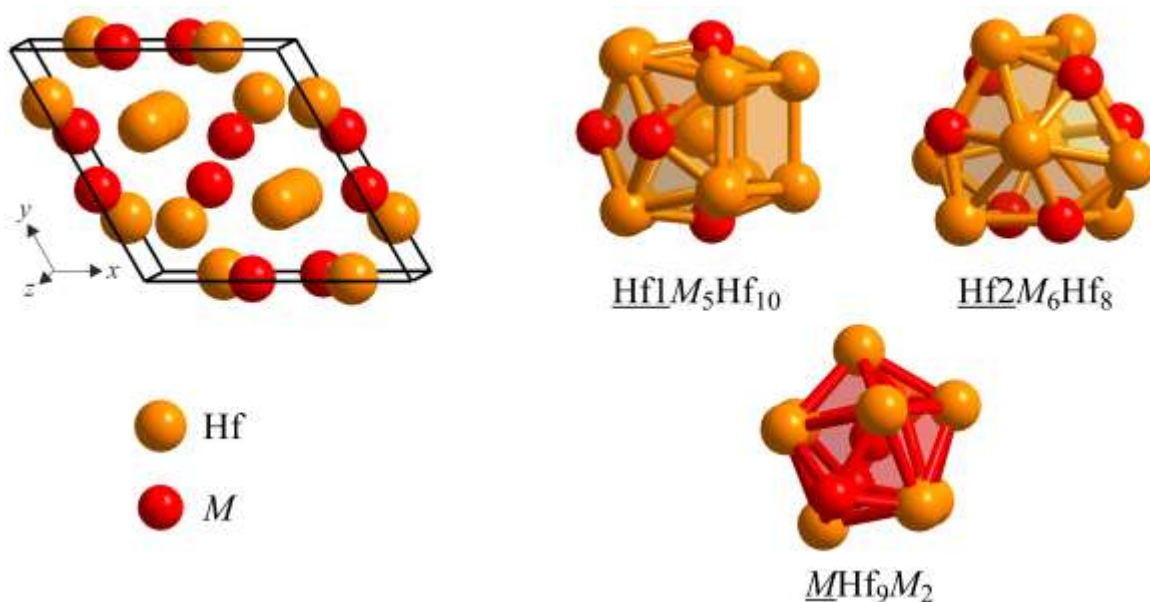
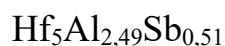


Рис. 3.33. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49}\text{Sb}_{0,51}$.

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки



Атоми		δ , Å	КЧ	Атоми		δ , Å	КЧ
Hf1	– 2 M^1	2,723(2)	15	M^1	– 2 Hf1	2,723(2)	11
	– 1 M^1	3,030(3)			– 4 Hf2	2,887(1)	
	– 2 M^1	3,056(1)			– 1 Hf1	3,030(3)	
	– 2 Hf1	3,383(2)			– 2 Hf1	3,056(1)	
	– 4 Hf1	3,437(1)			– 2 M^1	3,392(2)	
	– 4 Hf2	3,441(1)					
Hf2	– 2 Hf2	2,828(1)	14				
	– 6 M^1	2,887(1)					
	– 6 Hf1	3,441(1)					

Примітка: $^1 M = 0,83(2)\text{Al} + 0,17(2)\text{Sb}$.

Кристалічні структури ізоструктурних сполук $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,54}\text{Si}_{0,46}$ ($a = 8,0321(3)$, $c = 5,6247(2)$ Å), $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,70}\text{Ge}_{0,30}$ ($a = 8,0880(3)$, $c = 5,6511(2)$ Å) і $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,70}\text{Sn}_{0,30}$ ($a = 8,0910(4)$, $c = 5,6515(4)$ Å) характеризуються подібним розташуванням атомів у ПСТ просторової групи $P6_3/mcm$, і подібними координаційними многогранниками атомів.

Згідно з систематикою структурних типів П.І. Крип'якевича, структурний тип Mn_5Si_3 слід віднести до структур з тригонально-призматичною координацією атомів малого розміру.

3.2.7. Сполуки $\text{Zr}_5\text{Al}_{3-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$) і $\text{Hf}_5\text{Al}_{3-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Sn}, \text{Sb}$) з структурою типу Nb_5SiSn_2

У системах $\text{Zr-Al}\{-\text{Si, Ge, Sn, Sb}\}$ при 600°C на ізоконцентрах 62,5 ат.% Zr і при невеликому вмісті Si, Ge, Sn чи Sb (до 7 ат.%) існують тернарні сполуки постійного складу $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,44}\text{Si}_{0,56}$, $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,70}\text{Ge}_{0,30}$, $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,71}\text{Sn}_{0,29}$ і $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,55}\text{Sb}_{0,45}$ зі структурою типу Nb_5SiSn_2 (СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$).

Кристалічну структуру тернарної сполуки $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ визначено рентгенівським дифракційним методом порошку за дифрактограмою зразка $Zr_{62,5}Al_{35}Ge_{2,5}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння $Cu K\alpha_1$, інтервал $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, крок сканування $0,015^\circ$) [149,150]. Положення та інтенсивності відбиттів основної фази засвідчили реалізацію структурного типу W_5Si_3 , чи його похідного. Уточнення кристалографічних параметрів тернарної фази $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ провели методом Рітвельда, виходячи з координат атомів високотемпературної модифікації сполуки Zr_5Al_3 (СТ W_5Si_3 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 11,049$, $c = 5,396$ Å [17]), які було взято за початкову модель. Крім основної фази, зразок містив 4,3(2) мас.% алюмініду Zr_2Al та 4,0(2) мас.% алюмогерманіду $Zr_5Al_{0,8}Ge_{2,2}$, склад якого відповідає граничному складу твердого розчину заміщення на основі германіду Zr_5Ge_3 . Склад тернарної сполуки ($Zr_{4,96(8)}Al_{2,72(8)}Ge_{0,32(8)}$) попередньо було визначено локальним енергодисперсійним рентгенівським спектральним аналізом (рис. 3.34).

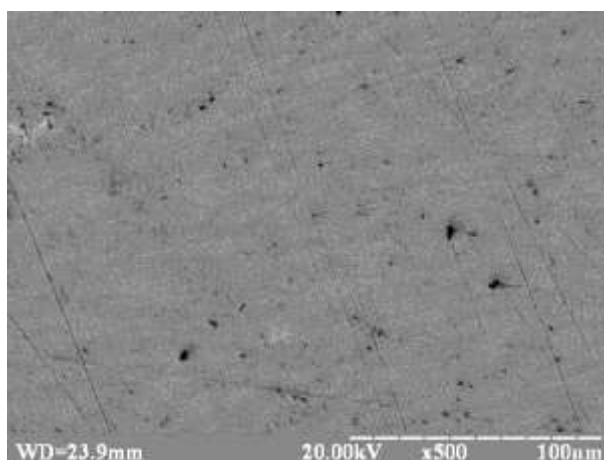


Рис. 3.34. Зображення поверхні шліфа зразка $Zr_{62,5}Al_{35}Ge_{2,5}$ у вторинних електронах (електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Основна фаза – тернарна сполука $Zr_{4,96(8)}Al_{2,72(8)}Ge_{0,32(8)}$, темні ділянки – пори у зразку.

Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка складу $Zr_{62,5}Al_{35}Ge_{2,5}$ зображені на рис. 3.35. Деталі експерименту та результати уточнення структури сполуки $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ наведено у табл. 3.28.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $Zr_{62,5}Al_{35}Ge_{2,5}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння $Cu K\alpha_1$)

Фаза	$Zr_5Al_{2,70(2)}Ge_{0,30(2)}$	Zr_2Al	$Zr_5Al_{0,8}Ge_{2,2}$
Вміст фази, мас. %	91,7(6)	4,3(2)	4,0(2)
СТ	Nb_5SiSn_2	$Co_{1,75}Ge$	Mn_5Si_3
СП	$tI32$	$hP6$	$hP16$
ПГ	$I4/mcm$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mcm$
Параметри елементарної комірки:			
$a, \text{Å}$	11,0145(7)	4,8936(5)	8,1561(11)
$c, \text{Å}$	5,3921(4)	5,9284(9)	5,6841(10)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	654,17(8)	122,95(3)	327,46(9)
Кількість формульних одиниць Z	4	2	2
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	5,591	5,657	6,696
Параметр текстури G [напря́м]	0,885(2) [001]	–	–
Фактор розбіжності R_B	0,0603	0,0901	0,0986
Параметри профілю:			
U		0,095(9)	
V		0,029(9)	
W		0,0075(19)	
Параметр змішування		0,908(9)	
Параметри асиметрії $P1, P2$		0,015(6), -0,0048(13)	
Фактори розбіжності:			
R_p		0,0369	
R_{wp}		0,0401	
χ^2		1,82	

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $ZrAl_{2,70}Ge_{0,30}$ наведено у табл. 3.29. Кристалічна структура сполуки $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ (ПГ $I4/mcm$) характеризуються двома ПСТ, зайнятими атомами Zr, та двома ПСТ, зайнятими атомами p -елементів, причому положення $4a$ зайняте виключно атомами Al, тоді як положення $8h$ – статистичною сумішшю атомів Al і Ge. Часткове впорядкування атомів p -елементів зумовлює утворення тернарної надструктури до бінарного структурного типу W_5Si_3 – СТ Nb_5SiSn_2 . Вміст

елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ зображено на рис. 3.36.

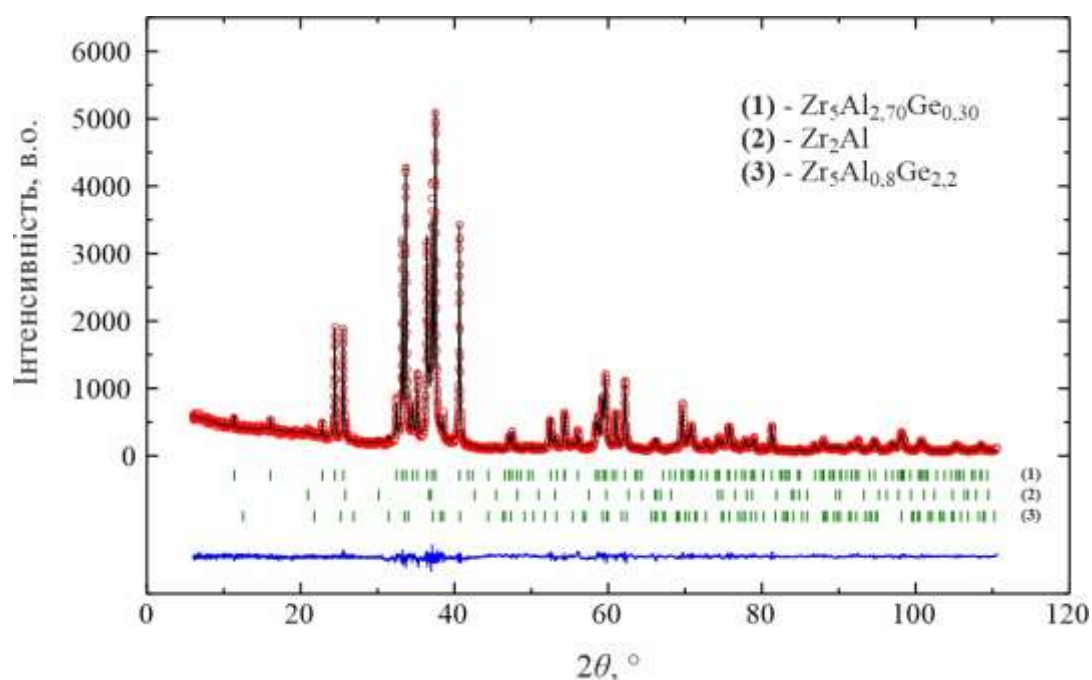


Рис. 3.35. Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка $Zr_{62,5}Al_{35}Ge_{2,5}$ (проміння $Cu K\alpha_1$). Вертикальні риси вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Таблиця 3.29

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки

$Zr_5Al_{2,70(2)}Ge_{0,30(2)}$ (СТ Nb_5SiSn_2 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$,

$$a = 11,0145(7), c = 5,3921(4) \text{ \AA}$$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{ \AA}^2$
Zr1	$16k$	0,08050(12)	0,21911(13)	0	0,61(3)
Zr2	$4b$	0	1/2	1/4	0,49(7)
M^1	$8h$	0,1663(3)	0,6663(3)	0	1,28(19)
Al	$4a$	0	0	1/4	1,01(7)

Примітка: $^1 M = 0,851(8)Al + 0,149(8)Ge$.

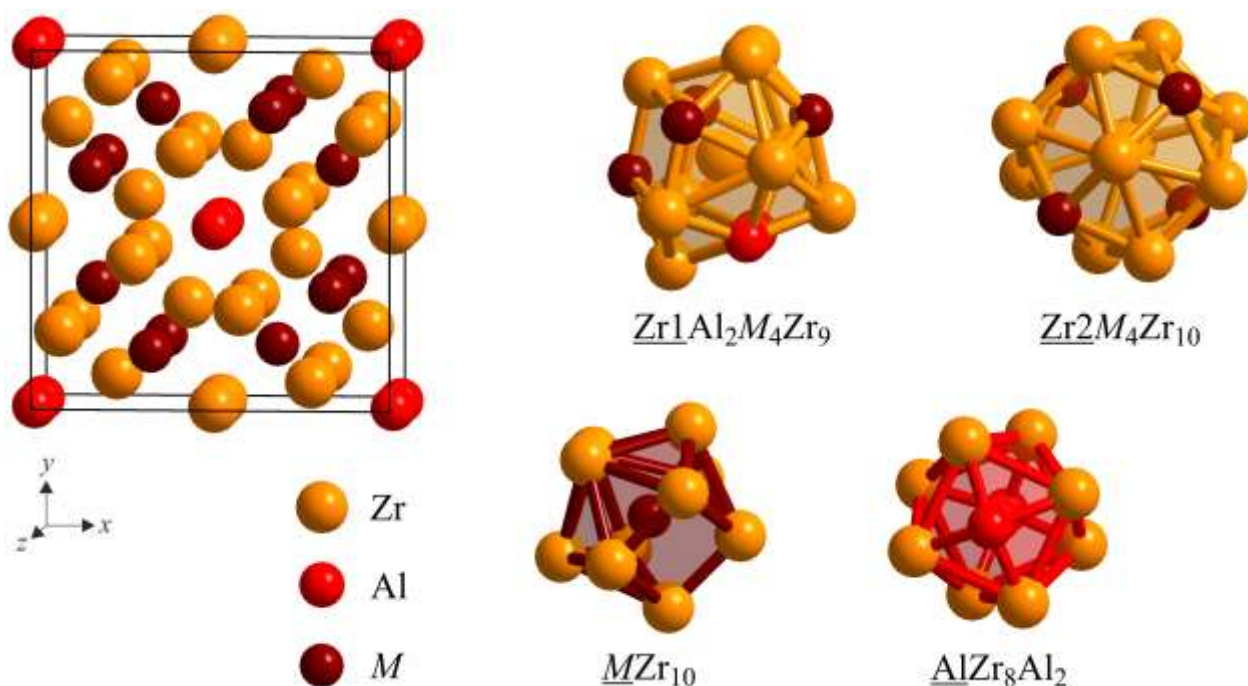


Рис. 3.36. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Zr_5Al_{2.70}Ge_{0.30}$.

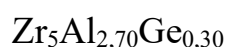
У структурі сполуки $Zr_5Al_{2.70}Ge_{0.30}$ атоми Zr оточені 15 і 14 атомами, які формують 15- та 14-вершинники Франка-Каспера $Zr_1Al_2M_4Zr_9$ і $Zr_2M_4Zr_{10}$, відповідно. Атоми статистичної суміші M оточені десятьма атомами Zr, які утворюють поліедри MZr_{10} , які можна описати як дефектний ікосаедр. Навколо атомів Al утворюється двошаркова тетрагональна антипризма. Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки $Zr_5Al_{2.70}Ge_{0.30}$ наведено у табл. 3.30. Міжатомні віддалі корелюють з сумами атомних і металічних радіусів компонентів і відповідними віддальми у структурах бінарних алюмінідів і германідів цирконію. Особливістю структури є коротка віддаль між атомами Zr ($\delta_{Zr_2-Zr_2} = 2,6961(2) \text{ \AA}$), засвідчуючи сильну взаємодію між ними.

Кристалічні структури ізоструктурних сполук $Zr_5Al_{2.44}Si_{0.56}$ ($a = 11,0454(4)$, $c = 5,3942(2) \text{ \AA}$), $Zr_5Al_{2.71}Sn_{0.29}$ ($a = 11,0530(9)$, $c = 5,4071(5) \text{ \AA}$) і $Zr_5Al_{2.55}Sb_{0.45}$ ($a = 11,0120(9)$, $c = 5,3913(5) \text{ \AA}$) характеризуються подібним розташуванням атомів у ПСТ просторової групи $I4/mcm$ і подібними координаційними многогранниками атомів. Отже, кристалічна структура сполук $Zr_5Al_{2.44}Si_{0.56}$, $Zr_5Al_{2.70}Ge_{0.30}$, $Zr_5Al_{2.71}Sn_{0.29}$ і $Zr_5Al_{2.55}Sb_{0.45}$ належить до типу Nb_5SiSn_2 , що є тернарним

впорядкованим варіантом бінарного структурного типу W_5Si_3 . Оскільки, згідно з літературними відомостями, бінарний алюмінід Zr_5Al_3 з цією структурою стабільний за вищих температур, і, згідно з результатами нашого дослідження, він не існує при $600^\circ C$, ці фази можна вважати індивідуальними тернарними сполуками при $600^\circ C$, що, можливо, утворюються шляхом стабілізації атомами Si, Ge, Sn чи Sb твердих розчинів заміщення на основі Zr_5Al_3 до нижчих температур.

Таблиця 3.30

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки



Атоми		δ , Å	КЧ	Атоми		δ , Å	КЧ
Zr1	– 1 M^1	2,849(5)	15	Zr2	– 2 Zr2	2,6961(2)	14
	– 2 Al	2,9031(13)			– 4 M^1	2,920(4)	
	– 1 M^1	2,997(5)			– 8 Zr1	3,4893(13)	
	– 1 Zr1	3,121(2)		M^1	– 2 Zr1	2,849(5)	10
	– 2 M^1	3,123(2)			– 2 Zr2	2,920(4)	
	– 2 Zr1	3,2270(11)			– 2 Zr1	2,997(5)	
	– 2 Zr1	3,4540(13)			– 4 Zr1	3,123(2)	
	– 2 Zr2	3,4893(13)		Al	– 2 Al	2,6961(2)	10
	– 2 Zr1	3,636(2)			– 8 Zr1	2,9031(13)	

Примітка: $^1 M = 0,851(8)Al + 0,149(8)Ge$.

Якщо у системах Zr–Al–{Si,Ge} вищеописані тернарні сполуки зі структурою типу Nb_5SiSn_2 є єдиними тернарними сполуками, що існують на ізоконцентрах 62,5 ат.% Zr, то у системах Zr–Al–{Sn,Sb}, окрім таких сполук, при меншому вмісті Al існує ще по одній тернарній сполуці з такою ж кристалічною структурою – $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$ і $Zr_5Al_{1,55-0,65}Sb_{1,45-2,35}$, відповідно. Ізоструктурні тернарні сполуки також були знайдені у системах з Hf: $Hf_5Al_{1,33-0,78}Sn_{1,67-2,22}$ і $Hf_5Al_{1,52-0,74}Sb_{1,48-2,26}$. Нижче приведено результати детального визначення кристалічних структур тернарних сполук системи Zr–Al–Sn, що існують на ізоконцентрації 62,5 ат.% Zr при $600^\circ C$ [136,141,151].

Кристалічні структури тернарних сполук $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ і $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$ визначено рентгенівським дифракційним методом порошку за масивами даних, отриманих на дифрактометрі STOE Stadi P від зразків $Zr_{62,5}Al_{32,5}Sn_5$ і $Zr_{62,5}Al_5Sn_{32,5}$. Сплав $Zr_{62,5}Al_{32,5}Sn_5$ містив три фази: дві тернарні фази, $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ і $Zr_5Al_{1,68}Sn_{1,32}$ (багатий на алюміній граничний склад області гомогенності тернарної сполуки $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$) зі структурами, похідними від СТ W_5Si_3 , і бінарний алюмінід Zr_2Al (СТ $Co_{1,75}Ge$). Однофазний зразок $Zr_{62,5}Al_5Sn_{32,5}$ містив тернарну фазу $Zr_5Al_{0,40}Sn_{2,60}$ (багатий на олово граничний склад області гомогенності тернарної сполуки $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$). Таким чином було визначено параметри структури для тернарної сполуки постійного складу $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ і для граничних складів області гомогенності тернарної сполуки $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$. Параметри профілів дифрактограм і структури індивідуальних фаз уточнено методом Рітвельда (рис. 3.37). Деталі експерименту та результати уточнення структури індивідуальних фаз у зразках $Zr_{62,5}Al_{32,5}Sn_5$ і $Zr_{62,5}Al_5Sn_{32,5}$ наведено у табл. 3.31. Склади тернарних фаз, визначені локальним енергодисперсійним рентгенівським спектральним аналізом ($Zr_{5,01(4)}Al_{2,69(5)}Sn_{0,31(6)}$, $Zr_{5,04(4)}Al_{1,66(6)}Sn_{1,37(6)}$ і $Zr_{4,97(8)}Al_{0,43(7)}Sn_{2,60(9)}$) (рис. 3.38) узгоджуються зі складами, отриманими в результаті уточнення параметрів структур.

Кристалічні структури тернарних сполук $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ і $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$ належать до тетрагонального структурного типу Nb_5SiSn_2 (СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$) і характеризуються чотирма ПСТ (табл. 3.32). В обох структурах ПСТ $16k$ і $4b$ зайняті атомами Zr, тоді як заповнення ПСТ $8h$ і $4a$ атомами *p*-елементів є різним в залежності від складу фази. У структурі багатій на Al тернарної сполуки точкового складу $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ ПСТ $8h$ зайнята статистичною сумішшю атомів Al і Sn, а ПСТ $4a$ – виключно атомами Al, подібно до структури тернарної сполуки $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$, описаної вище. Розподіл атомів *p*-елементів у структурі тернарної сполуки з областю гомогенності $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$ змінюється в залежності від вмісту Al і Sn: у структурі багатого на Al граничного складу області гомогенності сполуки обидві ПСТ $8h$ і $4a$ зайняті статистичними сумішами атомів Al і Sn, тоді як у структурі багатого на Sn граничного складу області гомогенності сполуки

ПСТ $8h$ зайнята виключно атомами Sn а ПСТ $4a$ – статистичною сумішшю атомів Al і Sn.

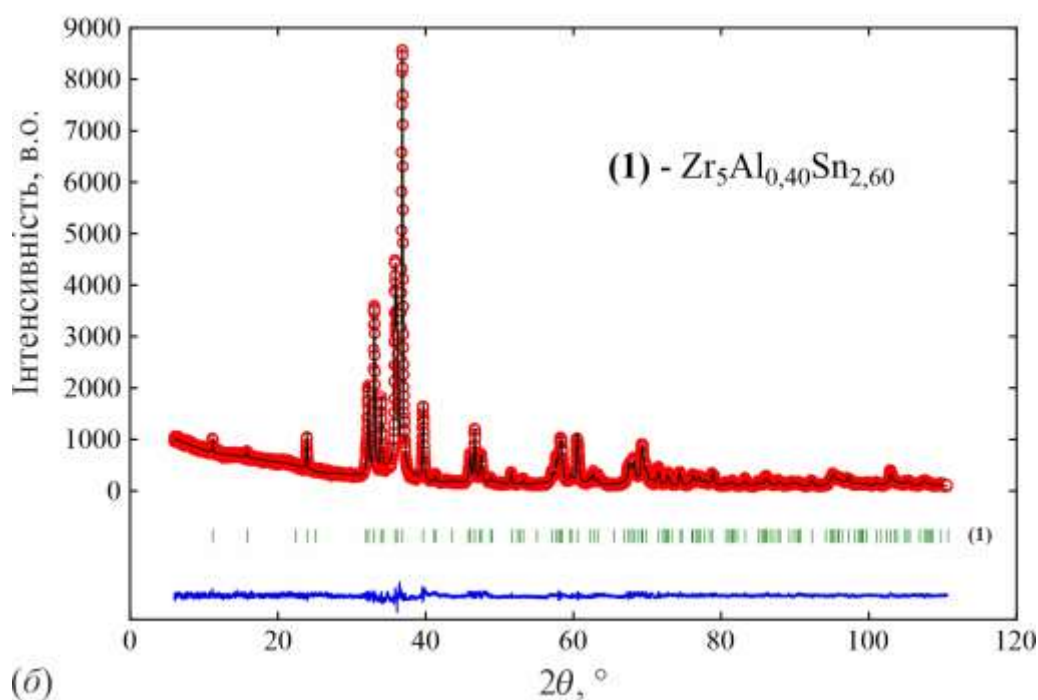
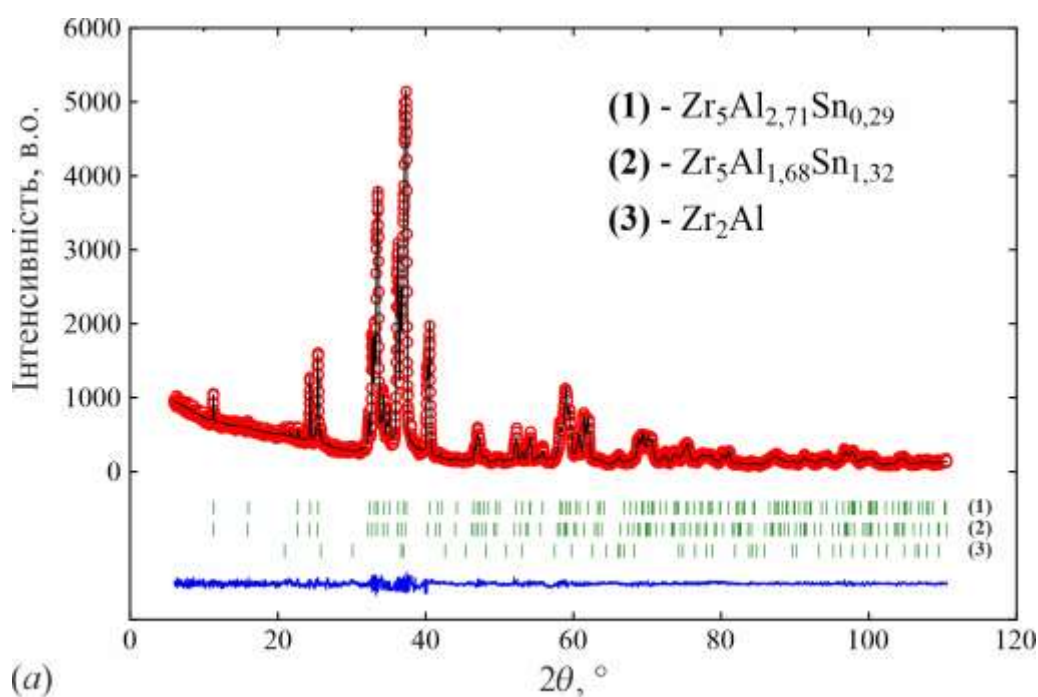


Рис. 3.37. Експериментальні (точки), розраховані (лінії) та різниці (внизу рисунків) дифрактограми зразків $Zr_{62,5}Al_{32,5}Sn_5$ (а) і $Zr_{62,5}Al_5Sn_{32,5}$ (б) (проміння $Cu K\alpha_1$). Вертикальні риси вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразках $Zr_{62,5}Al_{32,5}Sn_5$ і $Zr_{62,5}Al_5Sn_{32,5}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння $Cu K\alpha_1$)

Склад зразка	$Zr_{62,5}Al_{32,5}Sn_5$			$Zr_{62,5}Al_5Sn_{32,5}$
Уточнений склад фази	$Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$	$Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$	Zr_2Al	$Zr_5Al_{0,40(1)}Sn_{2,60(1)}$
Вміст фази, мас.%	54,4(5)	38,5(6)	7,1(1)	100
СТ	Nb_5SiSn_2	W_5Si_3	$Co_{1,75}Ge$	Nb_5SiSn_2
СП	$tI32$	$tI32$	$hP6$	$tI32$
ПГ	$I4/mcm$	$I4/mcm$	$P6_3/mmc$	$I4/mcm$
Параметри елементарної комірки: $a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	11,0530(9) 5,4071(5)	11,1005(9) 5,4537(5)	4,8842(8) 5,9186(10)	11,1829(12) 5,5449(6)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	660,58(10)	672,01(10)	330,23(11)	693,43(13)
Кількість формульних одиниць Z	4	4	2	4
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	5,670	6,503	5,656	7,257
Параметр текстури G [напрямок]	0,933(3) / [001]	0,888(4) / [110]	–	0,971(3) / [110]
Фактор розбіжності R_B	0,0500	0,0362	–	0,0581
Параметри профілю: U V W		0,253(17) 0,055(14) 0,007(3)		0,075(19) 0,107(18) 0,008(3)
Параметр змішування η		0,727(10)		0,742(11)
Параметри асиметрії: $P1$ $P2$		0,056(10) 0,008(3)		0,022(8) 0,0037(18)
Фактори розбіжності: R_p R_{wp} χ^2		0,0314 0,0416 1,53		0,0366 0,0421 1,62

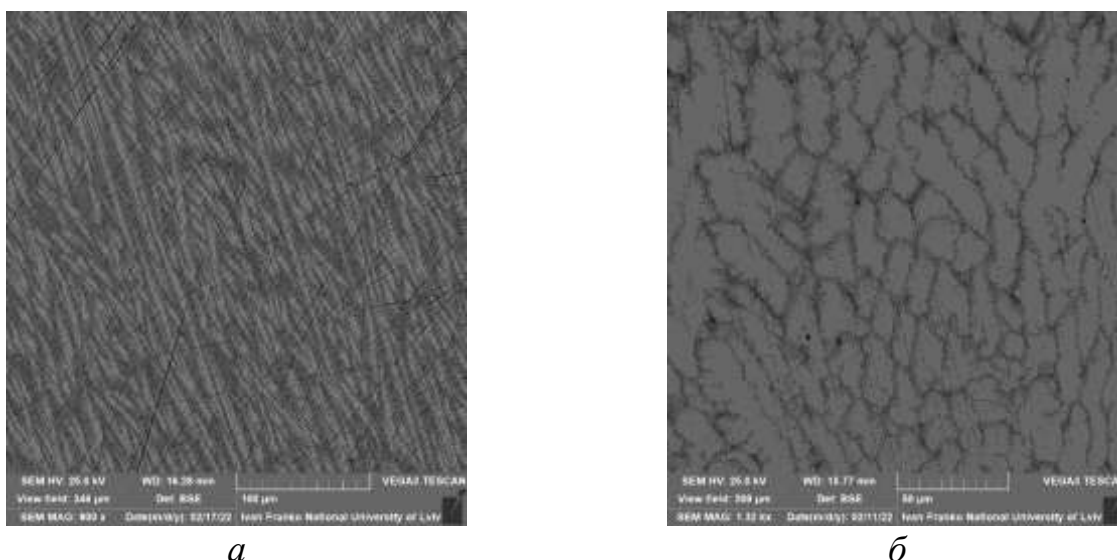


Рис. 3.38. Зображення поверхонь шліфів зразків *a* – $Zr_{62,5}Al_{32,5}Sn_5$ (темна фаза – $Zr_{5,01(4)}Al_{2,69(5)}Sn_{0,31(6)}$, світла фаза – $Zr_{5,04(4)}Al_{1,66(6)}Sn_{1,37(6)}$) і *б* – $Zr_{62,5}Al_5Sn_{32,5}$ (світла фаза – $Zr_{4,97(8)}Al_{0,43(7)}Sn_{2,60(9)}$) у вторинних електронах (електронний мікроскоп TESCAN Vega 3 LMU).

Таблиця 3.32

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурах сполук $Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$ і $Zr_5Al_{1,68(3)-0,40(1)}Sn_{1,32(3)-2,60(1)}$

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
$Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$					
Zr1	16 <i>k</i>	0,08003(17)	0,21966(16)	0	0,59(5)
Zr2	4 <i>b</i>	0	1/2	1/4	0,61(9)
0,854(5)Al + 0,146(5)Sn	8 <i>h</i>	0,1666(4)	0,6666(4)	1/4	1,1(2)
Al	4 <i>a</i>	0	0	1/4	0,9(3)
$Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$					
Zr1	16 <i>k</i>	0,0792(2)	0,2172(3)	0	0,63(7)
Zr2	4 <i>b</i>	0	1/2	1/4	0,45(12)
0,427(16)Al + 0,573(16)Sn	8 <i>h</i>	0,1643(3)	0,6643(3)	1/4	1,4(2)
0,827(15)Al + 0,173(15)Sn	4 <i>a</i>	0	0	1/4	1,5(3)
$Zr_5Al_{0,40(1)}Sn_{2,60(1)}$					
Zr1	16 <i>k</i>	0,07826(19)	0,21869(18)	0	0,31(4)
Zr2	4 <i>b</i>	0	1/2	1/4	0,54(9)
Sn	8 <i>h</i>	0,16467(14)	0,66467(14)	1/4	1,03(6)
0,596(10)Al + 0,404(10)Sn	4 <i>a</i>	0	0	1/4	1,1(2)

Координаційні многогранники у структурі сполуки $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ є подібними до поліедрів у структурі сполуки $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ (див. рис. 3.36), тоді як у структурі $Zr_5Al_{0,40}Sn_{2,60}$, внаслідок перерозподілу атомів p -елементів у ПСТ $8h$ і $4a$, їхні склади зазнають змін (рис. 3.39). Міжатомні віддалі у структурі $Zr_5Al_{0,40}Sn_{2,60}$ приведено у табл. 3.33. Їхні значення корелюють з відповідними сумами атомних радіусів, за винятком дещо коротших віддалей між атомами Zr ($\delta_{(Zr2-Zr2)} = 2,772(1) \text{ \AA}$), Zr і Sn ($\delta_{(Zr1-Sn)} = 2,938(3)$ і $3,014(3)$, $\delta_{(Zr2-Sn)} = 2,950(1) \text{ \AA}$) і атомами статистичної суміші M ($\delta_{(M-M)} = 2,772(1) \text{ \AA}$), що вказує на значну взаємодію між відповідними атомами.

Чотири ізоструктурні тернарні фази (СТ Nb_5SiSn_2) у системах $\{Zr, Hf\}-Al-\{Sn, Sb\}$ характеризуються областями гомогенності вздовж ізоконцентрат 62,5 ат.% Zr чи Hf. Їхні протяжності було встановлено за допомогою рентгенівського дифракційного (фазового та структурного) і рентгенівського спектрального аналізів. Параметри елементарної комірки в межах областей гомогенності тернарних сполук змінюються практично лінійно, відповідно до розмірів атомів p -елементів (табл. 3.34).

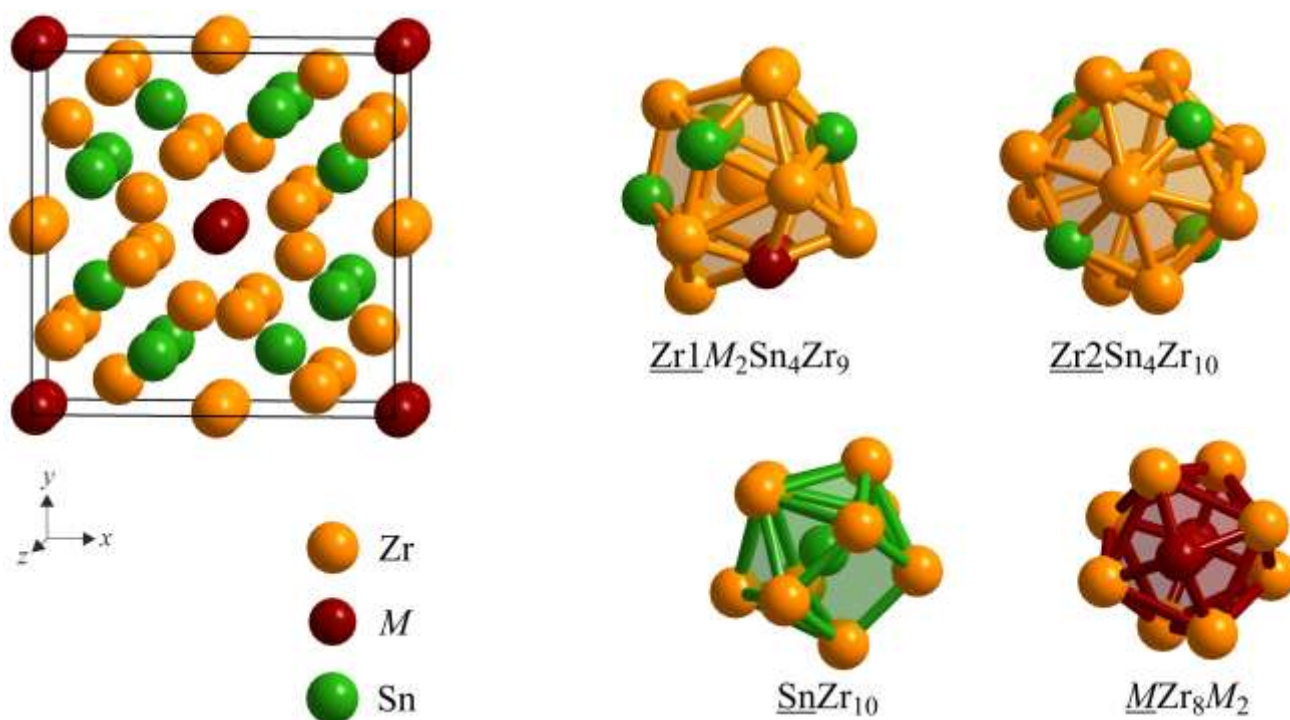
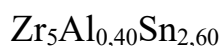


Рис. 3.39. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Zr_5Al_{0,40}Sn_{2,60}$.

Таблиця 3.33

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки



Атоми		δ , Å	КЧ	Атоми		δ , Å	КЧ
Zr1	– 1 Sn	2,938(3)	15	Zr2	– 2 Zr2	2,772(1)	14
	– 2 M^1	2,944(2)			– 4 Sn	2,950(1)	
	– 1 Sn	3,014(3)			– 8 Zr1	3,547(2)	
	– 1 Zr1	3,211(3)		Sn	– 2 Zr1	2,938(3)	10
	– 2 Sn	3,213(1)			– 2 Zr2	2,950(1)	
	– 2 Zr1	3,279(2)			– 2 Zr1	3,014(3)	
	– 2 Zr1	3,547(2)			– 4 Zr1	3,213(1)	
	– 2 Zr2	3,552(2)		M^1	– 2 M^1	2,772(1)	10
	– 2 Zr1	3,673(3)			– 8 Zr1	2,944(2)	

Примітка: $^1 M = 0,596(10)\text{Al} + 0,404(10)\text{Sn}$.

Таблиця 3.34

Параметри елементарної комірки для сполук



Склад	a , Å	c , Å	V , Å ³
1	2	3	4
$\text{Zr}_5\text{Al}_{1,68-0,40}\text{Sn}_{1,32-2,60}$			
$\text{Zr}_5\text{Al}_{1,68}\text{Sn}_{1,32}$	11,1005(9)	5,4537(5)	672,01(10)
$\text{Zr}_5\text{Al}_{1,20}\text{Sn}_{1,80}$	11,1271(2)	5,4829(12)	678,9(3)
$\text{Zr}_5\text{Al}_{0,80}\text{Sn}_{2,20}$	11,1553(2)	5,5133(12)	686,1(3)
$\text{Zr}_5\text{Al}_{0,40}\text{Sn}_{2,60}$	11,1829(12)	5,5449(6)	693,43(13)
$\text{Hf}_5\text{Al}_{1,33-0,78}\text{Sn}_{1,67-2,22}$			
$\text{Hf}_5\text{Al}_{1,33}\text{Sn}_{1,67}$	10,9627(8)	5,4138(4)	650,63(9)
$\text{Hf}_5\text{Al}_{1,20}\text{Sn}_{1,80}$	10,9684(9)	5,4195(5)	652,00(11)
$\text{Hf}_5\text{Al}_{0,78}\text{Sn}_{2,22}$	11,0291(9)	5,4913(5)	667,98(10)

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
$Zr_5Al_{1,55-0,65}Sb_{1,45-2,35}$			
$Zr_5Al_{1,55}Sb_{1,45}$	10,9810(9)	5,4153(5)	652,99(10)
$Zr_5Al_{1,20}Sb_{1,80}$	11,012(2)	5,4247(13)	657,8(3)
$Zr_5Al_{0,80}Sb_{2,20}$	11,044(2)	5,4361(12)	663,0(3)
$Zr_5Al_{0,65}Sb_{2,35}$	11,0731(12)	5,4482(6)	668,02(12)
$Hf_5Al_{1,52-0,74}Sb_{1,48-2,26}$			
$Hf_5Al_{1,52}Sb_{1,48}$	10,8908(8)	5,5114(4)	653,70(9)
$Hf_5Al_{1,20}Sb_{1,80}$	10,9081(19)	5,5243(12)	657,3(3)
$Hf_5Al_{0,74}Sb_{2,26}$	10,9344(9)	5,5403(5)	662,40(10)

Згідно з систематикою структурних типів П.І. Крип'якевича, структурні типи W_5Si_3 і Nb_5SiSn_2 належать до структур з тетрагонально-антипризматичною координацією атомів малого розміру.

РОЗДІЛ 4

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

4.1. Особливості взаємодії компонентів у системах {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb}

Проведені нами дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} є частиною систематичних досліджень металічних систем за участю перехідних *d*-металів та *p*-елементів 13-15 груп періодичної системи, які здійснюються на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Ізотермічні перерізи (600°C) діаграм стану потрійних систем {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} побудовано вперше. Лише для системи Zr-Al-Si у літературі є відомості про ізотермічні перерізи її діаграми стану при інших температурах – 700 і 1200°C [88]. Порівнюючи характер взаємодії компонентів у системі Zr-Al-Si при 600, 700 і 1200°C можна виділити як певні подібності, так і відмінності. Так, при всіх температурах встановлено існування тернарної сполуки $ZrAl_{3-x}Si_x$ ($ZrAl_{2,55}Si_{0,45}$ при 600°C, $ZrAl_{2,7-2,4}Si_{0,3-0,6}$ при 1200°C) зі структурою типу $TiAl_3$, яка перебуває у рівновазі з Al і бінарним цирконій триалюмінідом. Для тернарної сполуки на ізотермічному перерізі діаграми стану при 1200°C зображено невелику область гомогенності вздовж ізоконцентрати 25 ат.% Zr. При всіх зазначених температурах бінарні алюмініди цирконію не розчиняють помітної кількості Si, за винятком Zr_5Al_3 і Zr_2Al при 1200°C, на основі яких утворюються протяжний обмежений твердий розчин заміщення $Zr_5Al_{3-x}Si_x$ ($x = 0-2,8$) і НРТР $Zr_2Al_{1-x}Si_x$ ($x = 0-1$). У літературі повідомлено, що бінарна сполука Zr_5Al_3 зі СТ Mn_5Si_3 утворюється при стабілізації домішками третього компонента і, згідно з результатами нашого дослідження, при 600°C не існує. Натомість, при температурах, вищих за 1000°C існує бінарний алюмінід з такою стехіометрією, однак відмінною кристалічною структурою (СТ W_5Si_3). Утворення ж НРТР між бінарними

сполуками Zr_2Al і Zr_2Si при $1200^\circ C$ зумовлено їхньою ізоструктурністю при цій температурі (СТ Cu_2Al), тоді як при 600 і $700^\circ C$ для бінарного алюмініду Zr_2Al характерною є модифікація зі СТ $Co_{1,75}Ge$. Подібність діаграм стану системи $Zr-Al-Si$ при 600 і $700^\circ C$ проявляється також в існуванні обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних силіцидів $ZrSi_2$, $ZrSi$, Zr_5Si_4 і Zr_5Si_3 , однак протяжність цих твердих розчинів при різних температурах є різною. Діаграми стану відрізняються також за стехіометрією і кристалічною структурою деяких бінарних і тернарних сполук, що зумовлює відмінність у фазових рівновагах. Так, при $600^\circ C$ на ізоконцентраті $33,3$ ат. % Zr встановлено існування тернарної сполуки $ZrAl_{0,33}Si_{1,67}$ зі СТ $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$, тоді як при $700^\circ C$ сполуку з подібною структурою (СТ $Zr_{0,75}AlSi_{1,25}$) виявлено на ізоконцентраті 25 ат. % Zr . Крім того, лише при $1200^\circ C$ встановлено існування тернарного алюмосиліциду $ZrAl_{0,2}Si_{0,8}$ зі СТ ПІІ.

Однакова температура ізотермічних перерізів ($600^\circ C$) діаграм стану потрійних систем $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ дозволяє провести пряме порівняння систем між собою і виділити певні особливості взаємодії компонентів. Усі системи (рис. 4.1 і 4.2) характеризуються доволі складним характером взаємодії компонентів, що проявляється в утворенні різної кількості тернарних сполук та різній розчинності третього компонента в бінарних сполуках. Загалом, у системах з Ge утворюється більша кількість тернарних сполук у порівнянні з системами з Si , а у системах зі Sb – більше тернарних сполук, порівняно з системами зі Sn . Спільним для усіх систем є існування тернарних сполук на ізоконцентратах 25 ат. % Zr чи Hf при великому вмісті Al . Іншою спільною ознакою усіх досліджених систем є відсутність розчинності третього компонента у бінарних алюмінідах цирконію і гафнію. Однак, для систем $Hf-Al-\{Si, Ge\}$ характерним є утворення НРТР на ізоконцентратах $66,7$ ат. % Hf , що зумовлено, першочергово, ізоструктурністю бінарних сполук Hf_2Al , Hf_2Si і Hf_2Ge (СТ $CuAl_2$). Слід зазначити, що інших пар ізоструктурних бінарних сполук у досліджених системах немає. У всіх системах з Zr та у двох системах з Hf ($Hf-Al-\{Si, Ge\}$) на основі бінарних силіцидів, германідів, станідів чи антимонідів зі СТ Mn_5Si_3 утворюються тверді розчини заміщення вздовж ізоконцентрат $62,5$ ат. % Zr чи Hf . Спостерігається тенденція до зменшення

протяжності твердих розчинів заміщення на Al у відповідних сполуках при переході від Si до Ge, Sn і Sb. У системі Hf–Al–Sn на основі бінарної сполуки Hf_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3) при 600°C утворюється твердий розчин включення атомів Al, який простягається до складу Hf_5AlSn_3 , тоді як кристалічна структура бінарного антимоніду Hf_5Sb_3 належить до іншого структурного типу (Y_5Bi_3). У всіх системах, за винятком систем з Si, для тернарних фаз реалізується СТ Hf_5CuSn_3 : для індивідуальних тернарних сполук Zr_5AlGe_3 , Hf_5AlGe_3 і Zr_5AlSb_3 , для граничних складів твердих розчинів заміщення $\text{Zr}_5\text{Al}_x\text{Sn}_{4-x}$ і $\text{Zr}_5\text{Al}_x\text{Sb}_{4-x}$ ($x = 0-1$) і для граничного складу вищезгаданого твердого розчину включення $\text{Hf}_5\text{Al}_x\text{Sn}_3$ ($x = 0-1$).

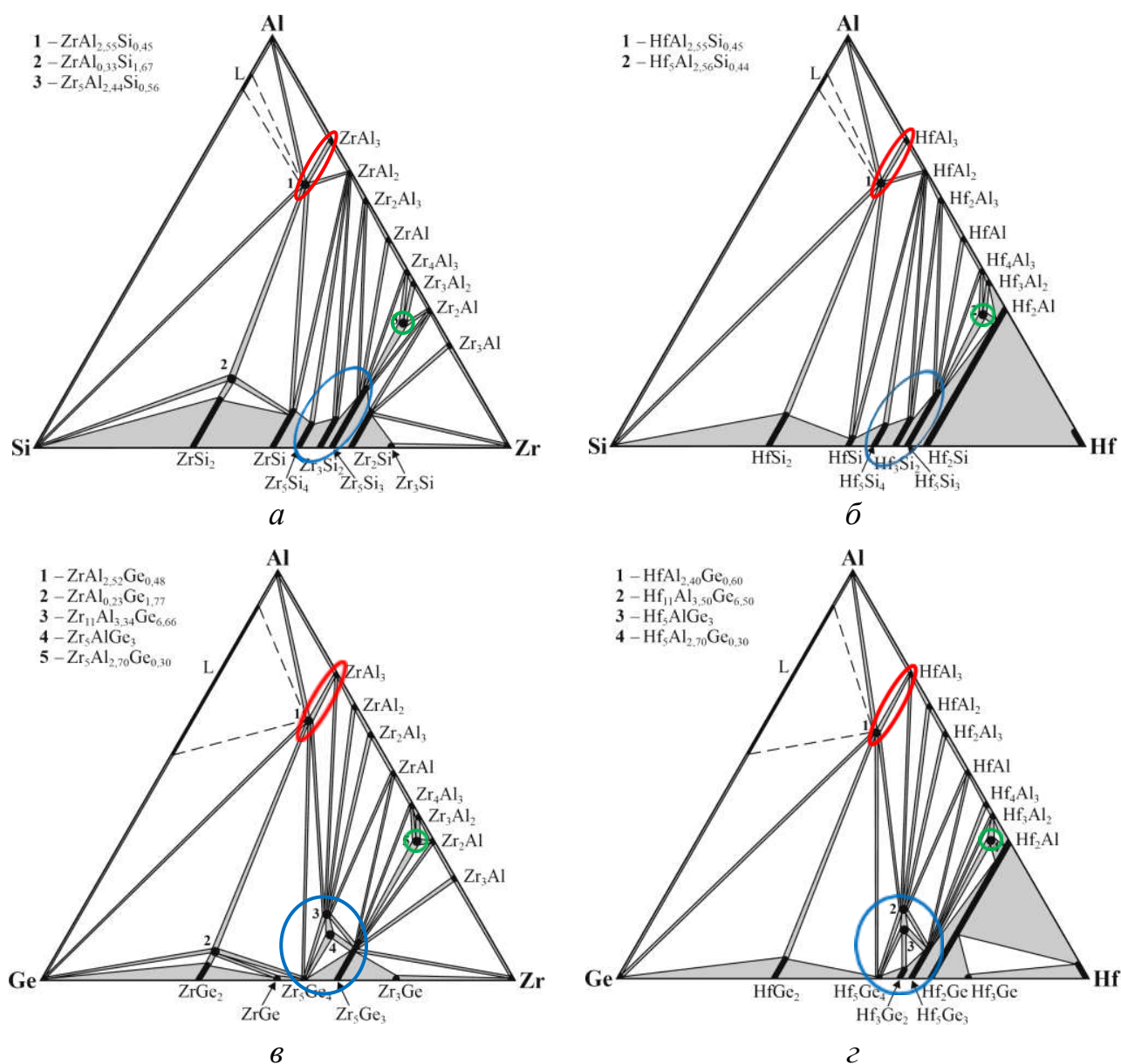


Рис. 4.1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{\text{Zr}, \text{Hf}\}-\text{Al}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$ при 600°C .

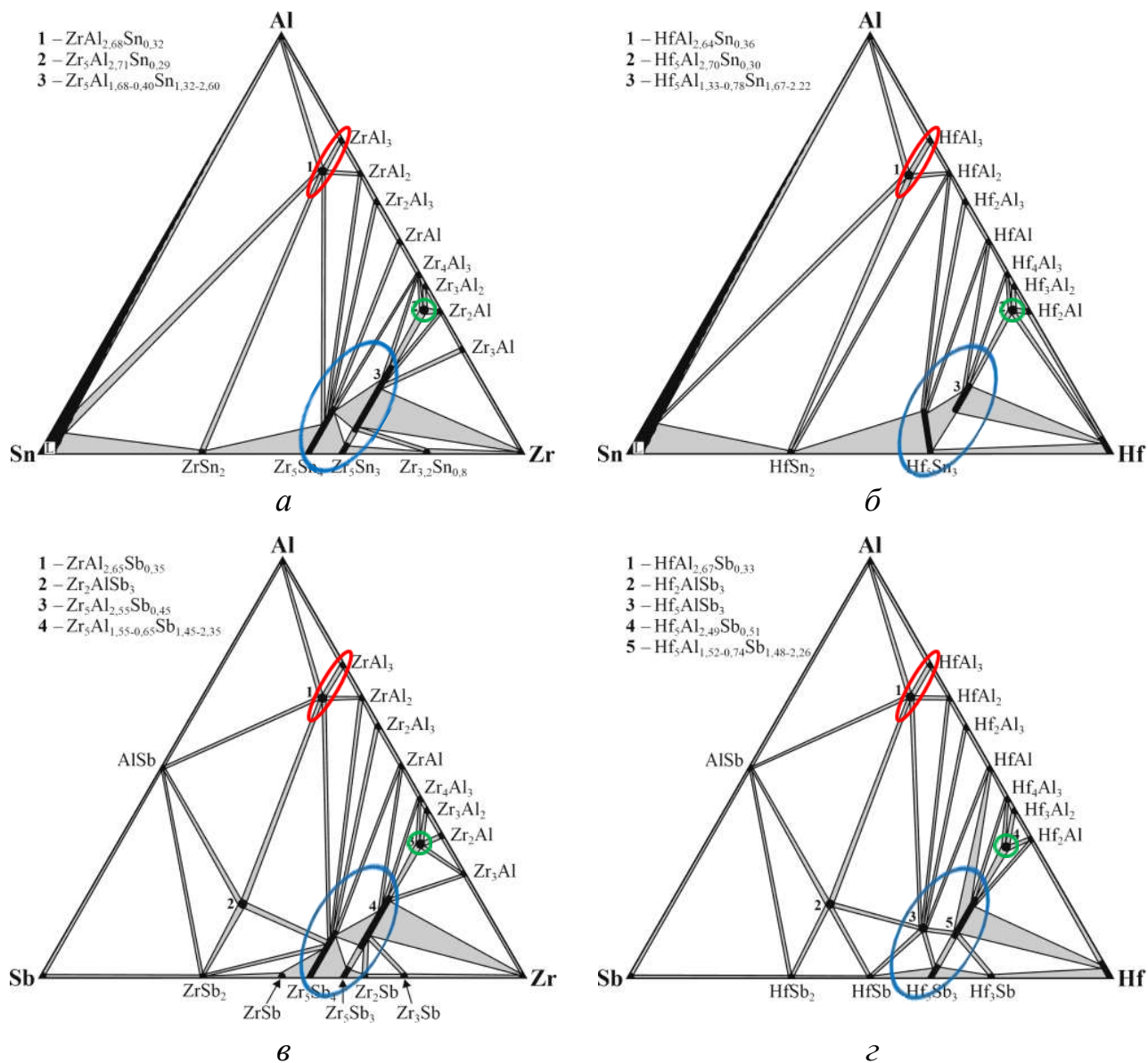


Рис. 4.2. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{Zr, Hf\}-Al-\{Sn, Sb\}$ при $600^\circ C$.

Загалом, можна зауважити спорідненість систем з тим самим d -елементом (Zr чи Hf), а також попарну спорідненість систем з Zr та Hf і одного p -елемента 14 чи 15 групи періодичної системи. Так, у системах з Zr на ізоконцентраціях 62,5 ат.% Zr при невеликому вмісті Si, Ge, Sn чи Sb (до 7 ат.%) тернарні сполуки сталого складу зі СТ Nb_5SiSn_2 (тернарна надструктура до СТ W_5Si_3), що, можливо, утворюються шляхом стабілізації атомами Si, Ge, Sn чи Sb твердих розчинів заміщення на основі Zr_5Al_3 , яка існує при температурах вищих за $1000^\circ C$, до нижчих температур. У системах з Hf при подібних складах також існують тернарні сполуки точкового

складу, однак з відмінною структурою – СТ Mn_5Si_3 , до якої належить структура бінарного алюмініду Hf_5Al_3 , який, згідно з літературними відомостями, утворюється шляхом стабілізації третім компонентом і, згідно з результатами нашого дослідження, при $600^\circ C$ не існує.

Подібність систем $Zr-Al-\{Si,Ge\}$ проявляється також в існуванні ізоструктурних тернарних сполук $ZrAl_{0,33}Si_{1,67}$ і $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ на ізоконцентрах 33,3 ат.% Zr. Слід зазначити, що у відповідних системах з Hf тернарні сполуки на ізоконцентрах 33,3 ат.% Hf не утворюються. Особливістю пари систем $Zr-Al-Ge$ і $Hf-Al-Ge$ є, зокрема, існування тернарних сполук $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ і $Hf_{11}Al_{3,50}Ge_{6,50}$ зі структурою, похідною бінарного типу $Ho_{11}Ge_{10}$. Особливістю ж систем з важкими *p*-елементами Sn і Sb є існування на ізоконцентрах 62,5 ат.% Zr і Hf тернарних сполук зі структурою типу Nb_5SiSn_2 , що мають змінний склад. Слід зазначити, що області гомогенності тернарних сполук з цирконієм, $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$ (16 ат.% Al/Sn) і $Zr_5Al_{1,55-0,65}Sb_{1,45-2,35}$ (11,4 ат.% Al/Sb), є більшими за області гомогенності відповідних тернарних сполук з гафнієм – $Hf_5Al_{1,33-0,78}Sn_{1,67-2,22}$ (6,9 ат.% Al/Sn) і $Hf_5Al_{1,52-0,74}Sb_{1,48-2,26}$ (9,8 ат.% Al/Sb). Як наслідок, особливістю пари потрійних систем $Zr-Al-Sn$ і $Zr-Al-Sb$ є одночасне існування двох ізоструктурних тернарних сполук (СТ Nb_5SiSn_2) на ізоконцентрах 62,5 ат.% Zr.

Порівнюючи системи $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ з відомими з літератури спорідненими системами також можна виділити певні подібності. У системах $Ti-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ утворюється порівняно невелика кількість тернарних сполук (від 1 до 3) як постійного, так і змінного складу, причому, у системах з Si і Ge сполуки утворюються в областях систем з малим вмістом Ti, тоді як у системах зі Sn і Sb – в областях, багатих на Ti. Подібно до бінарних алюмінідів цирконію та гафнію, бінарні сполуки системи $Ti-Al$ не розчиняють третій компонент, за винятком алюмініду $TiAl_3$, який розчиняє до 15 ат.% Si (при 700 та $1200^\circ C$) [85] і до 15 ат.% Ge (при 400 , 520 і $1000^\circ C$) [91]. У системах $Ti-Al-\{Si,Ge\}$ знайдено тернарні сполуки $Ti_{0,87}Al_{0,63}Si_{1,5}$ і $TiAl_{0,29}Ge_{1,71}$ зі структурами, подібними до структури $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$, описаної у цій дисертаційній роботі. Для систем $Ti-Al-\{Sn,Sb\}$ при 900 і $1100^\circ C$, відповідно, повідомлено про існування тернарних

сполук Ti_5AlSn_2 і $Ti_5Al_{1,3}Sb_{1,7}$ зі СТ Nb_5SiSn_2 , який також реалізується для тернарних сполук систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Sn,Sb\}$.

Вплив заміни перехідних d -металів 4 групи на d -метали 5 групи періодичної системи можна проаналізувати на прикладі систем $\{Nb,Ta\}-Al-Si$, для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при $1400^\circ C$ [118,120]. У системі з Nb встановлено утворення обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук Nb_3Al і $NbSi_2$, а також існування двох тернарних сполук, $NbAl_{0,6}Si_{1,4}$ (СТ $TiSi_2$) і $Nb_5Al_{1,5}Si_{1,5}$ (СТ W_5Si_3). У досліджених нами потрійних системах структурний тип $TiSi_2$ представлений бінарною сполукою $ZrSn_2$, а структурний тип W_5Si_3 (або його тернарний варіант – СТ Nb_5SiSn_2) реалізується для восьми тернарних сполук, і ізоструктурну тернарну фазу Nb_5AlSn_2 [94] також було знайдено у системі Nb–Al–Sn.

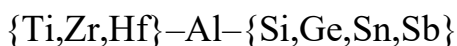
Вплив на характер взаємодії компонентів при заміні Al на Ga можна проаналізувати на прикладі систем $\{Ti,Zr\}-Ga-Si$ і $Hf-Ga-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану.

У системі Ti–Ga–Si при $800^\circ C$ існує одна тернарна сполука зі структурою типу $ZrSi_2$, яка є спорідненою до структури типу $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$, що реалізується для тернарних сполук систем $Zr-Al-\{Si,Ge\}$ при $600^\circ C$. Крім того, при 800 і $1350^\circ C$ встановлено утворення протяжного твердого розчину заміщення на основі бінарного силіциду Ti_5Si_3 зі СТ Mn_5Si_3 , подібно до розчинності Al у бінарних сполуках Zr_5Si_3 , Hf_5Si_3 , Zr_5Ge_3 і Hf_5Ge_3 у досліджених нами системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge\}$ при $600^\circ C$. Система Zr–Ga–Si при $800^\circ C$ відрізняється від системи Zr–Al–Si при $600^\circ C$ як за протяжностями твердих розчинів на основі бінарних сполук, так і за стехіометрією та кристалічними структурами тернарних сполук. Структура єдиної тернарної сполуки змінного складу $ZrGa_{0,90-0,66}Si_{0,10-0,34}$ належить до СТ II, який у досліджених нами системах реалізується лише для бінарних алюмінідів ZrAl і HfAl.

Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем $Hf-Ga-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ побудовано в повних концентраційних інтервалах при $600^\circ C$, як і для систем $Hf-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, що дозволяє провести їхнє повноцінне порівняння.

У системах Hf–Ga–{Si,Ge} утворюється по одній тернарній сполуці та по два НРТР між ізоструктурними бінарними сполуками зі СТ Mn_5Si_3 та СТ $CuAl_2$ в обох системах. Утворення НРТР $Hf_2Ga_{1-x}Si_x$ і $Hf_2Ga_{1-x}Ge_x$ ($x = 0-1$) робить системи Hf–Ga–{Si,Ge} подібними до систем Hf–Al–{Si,Ge}, у яких також утворюються НРТР з цією структурою між відповідними бінарними сполуками зі СТ $CuAl_2$. Подібність систем Hf–Ga–{Sn,Sb} до систем Hf–Al–{Sn,Sb} проявляється у багатьох на Hf областях, де існують тернарні сполуки змінного складу зі структурою типу Nb_5SiSn_2 . Кожна з цих систем характеризується реалізацією СТ Hf_5CuSn_3 для відповідних тернарних фаз: у системах зі станумом – Hf_5AlSn_3 і Hf_5GaSn_3 – граничні склади твердих розчинів включення на основі бінарного станіду Hf_5Sn_3 , а у системах зі стибієм – Hf_5AlSb_3 і Hf_5GaSb_3 – склади індивідуальних тернарних антимонідів. Відмінність систем з Al від систем з Ga полягає у стехіометрії та кристалічній структурі деяких бінарних і тернарних сполук, а також розчинності третього компонента в окремих бінарних сполуках. Так, у системах з Al на ізоконцентраціях 62,5 ат.% Hf існують тернарні сполуки зі СТ Mn_5Si_3 , а бінарна сполука Hf_5Al_3 за умов дослідження не існує, тоді як у системах з Ga при 600°C стабільним є бінарний галід Hf_5Ga_3 з цією структурою, а на його основі у системах Hf–Ga–{Si,Ge} утворюються НРТР, а у системах Hf–Ga–{Sn,Sb} – обмежені тверді розчини заміщення. Кристалічні структури тернарних сполук систем Hf–Ga–{Si,Ge} відрізняються від структур тернарних сполук систем Hf–Al–{Si,Ge}. Відомості про типи структур тернарних сполук систем {Ti,Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} і {Ti,Zr,Hf}–Ga–{Si,Ge,Sn,Sb} узагальнено у табл. 4.1 і 4.2, відповідно.

Структурні типи тернарних сполук у системах



(виділено сполуки, існування яких встановлено нами при 600°C)

Структурний тип (СП, ПГ)	Ti–Al–				Zr–Al–				Hf–Al–			
	Si	Ge	Sn	Sb	Si	Ge	Sn	Sb	Si	Ge	Sn	Sb
TiAl ₃ Ge (<i>tP10, P4/nmm</i>)		+										
TiAl ₃ (<i>tI8, I4/mmm</i>)					+	+	+	+	+	+	+	+
ZrSi ₂ (<i>oS12, Cmcm</i>)	+									+		
ScCo _{0,25} Si _{1,75} (<i>oS12, Cmcm</i>)												
ZrAl _{0,23} Ge _{1,77} (<i>tI32, I4₁/amd</i>)		+			+	+						
TiAl _{0,29} Ge _{1,71} (<i>tI24, I4₁/amd</i>)	+	+										
Zr _{0,75} AlSi _{1,25} (<i>tI24, I4₁/amd</i>)	+				+							
Zr ₂ CuSb ₃ (<i>tP6, P-4m2</i>)								+				+
TII (<i>oS8, Cmcm</i>)					+				+			
Ho ₁₁ Ge ₁₀ (<i>tI84, I4/mmm</i>)						+				+		
Hf ₅ CuSn ₃ (<i>hP18, P6₃/mcm</i>)						+				+		+
Mn ₅ Si ₃ (<i>hP16, P6₃/mcm</i>)									+	+	+	+
Nb ₅ SiSn ₂ (<i>tI32, I4/mcm</i>)			+	+	+	+	++	++			+	+

Таблиця 4.2

Структурні типи тернарних сполук у системах $\{\text{Ti,Zr,Hf}\}-\text{Ga}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$

Структурний тип (СП, ПГ)	Ti–Ga–				Zr–Ga–				Hf–Ga–			
	Si	Ge	Sn	Sb	Si	Ge	Sn	Sb	Si	Ge	Sn	Sb
ZrSi ₂ (<i>oS12, Cmcm</i>)	+	+								+		
Zr ₂ CuSb ₃ (<i>tP6, P-4m2</i>)												+
TII (<i>oS8, Cmcm</i>)					+	+			+			
FeSi (<i>cP8, P2₁₃</i>)												+
Hf ₅ CuSn ₃ (<i>hP18, P6₃/mcm</i>)												+
Nb ₅ SiSn ₂ (<i>tI32, I4/mcm</i>)				+			+	+			+	+

4.2. Кристалохімічні закономірності тернарних фаз систем

{Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb}

У потрійних системах {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} при 600°C встановлено існування 29 тернарних сполук. Їхні склади охоплюють широкий концентраційний інтервал – 25-62,5 ат.% Zr чи Hf, а їхні кристалічні структури належать до семи структурних типів. Слід зазначити, що для тернарних сполук систем {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} характерною є реалізація бінарних структурних типів, чи їхніх тернарних впорядкованих похідних (надструктур). Найменшою кількістю тернарних сполук (2) характеризується система Hf-Al-Si, а найбільшою (по 5) – системи Zr-Al-Ge і Hf-Al-Sb. При переході від систем з Si до систем з Ge спостерігається ускладнення характеру взаємодії компонентів, що проявляється у збільшенні кількості тернарних сполук від 5 (сумарно) у системах {Zr,Hf}-Al-Si до 9 у системах {Zr,Hf}-Al-Ge. При переході до систем зі Sn кількість тернарних сполук зменшується до 6, а заміна Sn на Sb приводить до збільшення кількості тернарних інтерметалідів до 9. Збільшення вмісту Zr чи Hf у сполуках (зменшення вмісту *p*-елементів) змінює координаційне оточення атомів *p*-елементів: від кубооктаедричного (25 ат.% Zr(Hf): $ZrAl_{2,55}Si_{0,45}$, $HfAl_{2,55}Si_{0,45}$, $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$, $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$, $ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$, $HfAl_{2,64}Sn_{0,36}$, $ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}$ і $HfAl_{2,67}Sb_{0,33}$) до тригонально-призматичного і тетраедричного (33,3 ат.% Zr(Hf): $ZrAl_{0,33}Si_{1,67}$, $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$, Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3), тригонально-призматичного і тетрагонально-антипризматичного (52,4 ат.% Zr(Hf): $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{63,66}$ і $Hf_{11}Al_{3,50}Ge_{6,50}$), тригонально-призматичного і октаедричного (55,5 ат.% Zr(Hf): Zr_5AlGe_3 , Hf_5AlGe_3 і Hf_5AlSb_3), ікосаедричного (62,5 ат.% Hf: $Hf_5Al_{2,54}Si_{0,46}$, $Hf_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$, $Hf_5Al_{2,70}Sn_{0,30}$ і $Hf_5Al_{2,49}Sb_{0,51}$) і тетрагонально-антипризматичного та ікосаедричного (62,5 ат.% Zr(Hf): $Zr_5Al_{2,44}Si_{0,56}$, $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$, $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$, $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$, $Hf_5Al_{1,33-0,78}Sn_{1,67-2,22}$, $Zr_5Al_{2,55}Sb_{0,45}$, $Zr_5Al_{1,55-0,65}Sb_{1,45-2,35}$ і $Hf_5Al_{1,52-0,74}Sb_{1,48-2,26}$). Кристалічні структури тернарних сполук систем {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} належать виключно до тетрагональної чи гексагональної сингонії, і для більшості з них простежується тенденція до впорядкування атомів.

4.2.1. Найщільніші упаковки атомів

У кожній з досліджених систем $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ на ізоконцентрах 25 ат.% Zr чи Hf при 600°C існують тернарні сполуки зі структурою типу $TiAl_3$ ($ZrAl_{2,55}Si_{0,45}$, $HfAl_{2,55}Si_{0,45}$, $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$, $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$) чи її тернарного варіанту – СТ $UCuAl_2$ ($ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$, $HfAl_{2,64}Sn_{0,36}$, $ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}$, $HfAl_{2,67}Sb_{0,33}$). Ці структурні типи, як і структура бінарних сполук $ZrAl_3$ і $HfAl_3$ (СТ $ZrAl_3$) належать до кубічних найщільніших упаковок атомів, які є похідними структурного типу Cu (СП $cF4$, ПГ $Fm-3m$) і побудовані з щільноупакованих шарів атомів виключно у кубічній укладці. Відповідно, координаційними многогранниками усіх атомів є кубооктаедри різного складу і з певним ступенем деформації. На рис. 4.3 зображено укладку кубооктаедрів навколо атомів Al у структурі Al і навколо атомів Zr у структурах сполук $ZrAl_3$ і $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$.

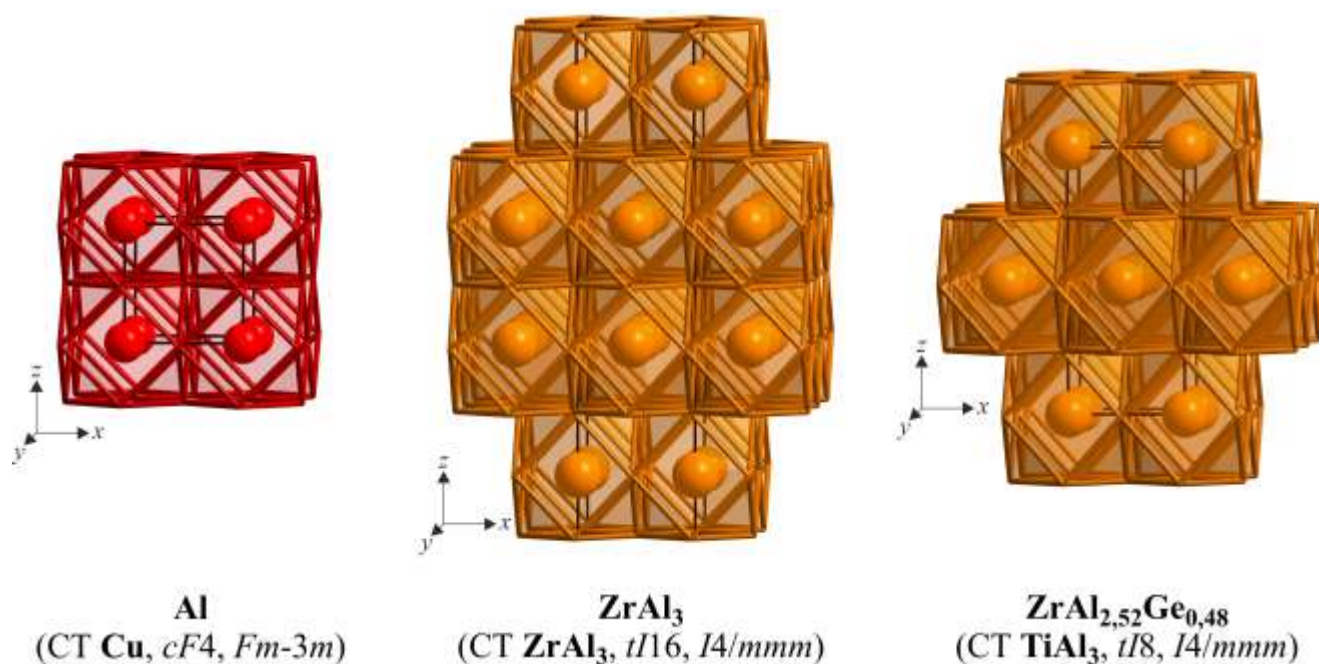


Рис. 4.3. Укладка кубооктаедрів у структурах Al, $ZrAl_3$ і $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$.

Слід зазначити, що три зазначені фази – тернарні сполуки зі СТ $TiAl_3$ ($UCuAl_2$), бінарні сполуки зі СТ $ZrAl_3$ і проста речовина Al – у всіх досліджених нами потрійних системах перебувають у рівновазі при 600°C.

Для структур Al (СТ Cu), бінарних алюмінідів $ZrAl_3$ і $HfAl_3$ (СТ $ZrAl_3$) та тернарних сполук зі структурами типів $TiAl_3$ і $UCuAl_2$ у системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ розраховано компактність структури (співвідношення $V_{\text{атомів}}/V_{\text{комірки}}$) і рентгенівську густину (табл. 4.3). Для Al значення компактності структури 73,7 % (ідеальне значення 74 %) відповідає значенню компактності для кубічної щільноупакованої структури, сформованої сферичними атомами одного розміру. Компактність структур бінарних і тернарних сполук є більшою, ніж компактність структури Al, що можна пояснити присутністю у структурах атомів різних розмірів. Найвищим значенням цього параметра (79,5 %) характеризується тернарний алюмоантимонід цирконію $ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}$. Значення розрахованої густини D_x закономірно збільшується при переході від простої речовини Al ($D_x = 2,698 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) до фаз з Zr ($D_x = 4,118-4,961 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) і до фаз з Hf ($D_x = 6,332-6,988 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Нелінійність зміни густини і компактності структур при заміні *p*-елементів 14 і 15 груп періодичної системи пояснюється, в певній мірі, різною стехіометрією відповідних тернарних фаз. Враховуючи те, що бінарні алюмініди $ZrAl_3$ і $HfAl_3$, а також тернарні сполуки зі СТ $TiAl_3$ ($UCuAl_2$) перебувають у рівновазі з Al, їх можна рекомендувати для подальшого дослідження властивостей, зокрема механічних, для подальшого практичного застосування. Такі сполуки можна використовувати як легуючі домішки під час створення нових функціональних матеріалів на основі Al, зокрема конструкційних, для підвищення їхніх функціональних характеристик (міцності, твердості тощо), зокрема шляхом створення внутрішнього хімічного тиску в металічній матриці Al – так зване дисперсійне твердіння.

Співмірність міжатомних віддалей у структурах бінарних алюмінідів $ZrAl_3$ і $HfAl_3$ (СТ $ZrAl_3$) та тернарних сполук зі структурами типів $TiAl_3$ і $UCuAl_2$, що існують у системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, з сумами атомних і металічних радіусів відповідних елементів вказує на металічний тип зв'язку. Відповідно, можна зробити висновок про те, що важливим чинником формування структур з кубічними найщільнішими упаковками атомів є розмірний фактор.

Рентгенівська густина і компактність структур Al та сполук на ізоконцентрах 25 ат.% Zr та Hf систем {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} при 600°C

Речовина/сполука	Вміст Al, ат.%	СТ	Густина D_X , г·см ⁻³	Компактність, %
Al	100	Cu	2,698	73,7
ZrAl ₃	75,0	ZrAl ₃	4,118	77,7
ZrAl _{2,55} Si _{0,45}	63,8	TiAl ₃	4,172	76,6
ZrAl _{2,52} Ge _{0,48}	63,0	TiAl ₃	4,628	76,3
ZrAl _{2,68} Sn _{0,32}	67,0	UCuAl ₂	4,426	75,7
ZrAl _{2,65} Sb _{0,35}	66,3	UCuAl ₂	4,961	79,5
HfAl ₃	75,0	ZrAl ₃	6,332	77,5
HfAl _{2,55} Si _{0,45}	63,8	TiAl ₃	6,372	75,7
HfAl _{2,40} Ge _{0,60}	60,0	TiAl ₃	6,988	75,9
HfAl _{2,64} Sn _{0,36}	66,0	UCuAl ₂	6,947	76,6
HfAl _{2,67} Sb _{0,33}	66,8	UCuAl ₂	6,978	76,7

4.2.2. Представники серій лінійних неоднорідних структур

У системах Zr-Al-{Si,Ge} на ізоконцентрах 33,3 ат.% Zr існують тернарні сполуки ZrAl_{0,33}Si_{1,67} і ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}. Параметри їхньої кристалічної структури прецизійно визначено на прикладі алюмогерманіду у просторовій групі $I4_1/amd$. Встановлено, що структура сполуки ZrAl_{0,23}Ge_{1,77} є близькоспорідненою зі структурними типами TiAl_{0,29}Ge_{1,71} і Zr_{0,75}AlSi_{1,25}, а її особливістю є позиційне невпорядкування атомів Ge, яке було змодельовано розщепленням однієї ПСТ 8e (Ge1) у СТ TiAl_{0,29}Ge_{1,71} на дві ПСТ 8e (Ge1A і Ge1B) у структурі ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}. Атоми положень Ge1A і Ge1B розташовані в тригональних призмах Zr₆, а значення відповідних віддалей між ними ($\delta_{\text{Ge1A-Ge1A}} = 2,528(2)$, $\delta_{\text{Ge1A-Ge1B}} = 2,703(2)$, $\delta_{\text{Ge1B-Ge1B}} = 2,889(3)$ Å) вказують на сильну взаємодію між атомами Ge – присутність ковалентної складової зв'язку (рис. 4.4a,b). Слід зазначити, що контакти Ge-Ge є єдиними гомоатомними контактами у структурі ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}. Ці атоми утворюють нескінченні зигзагоподібні ланцюги вздовж кристалографічних напрямів [100] і

[010], а найкоротша можлива віддаль між атомами Ge ($\delta_{\text{Ge1A-Ge1A}}$) є лише дещо більшою за віддаль між атомами Ge у структурі простої речовини ($\delta_{\text{Ge-Ge}} = 2,450 \text{ \AA}$ [13]). Атоми положення Ge2 і атоми статистичної суміші M ($0,461(9)\text{Al} + 0,539(9)\text{Ge}$) формують плоскі сітки з квадратів у площині (001) з міжатомними віддальми $\delta_{\text{Ge2-M}} = 2,688(1) \text{ \AA}$, співмірними з віддальми $\delta_{\text{Ge1A-Ge1B}}$ (рис. 4.4в).

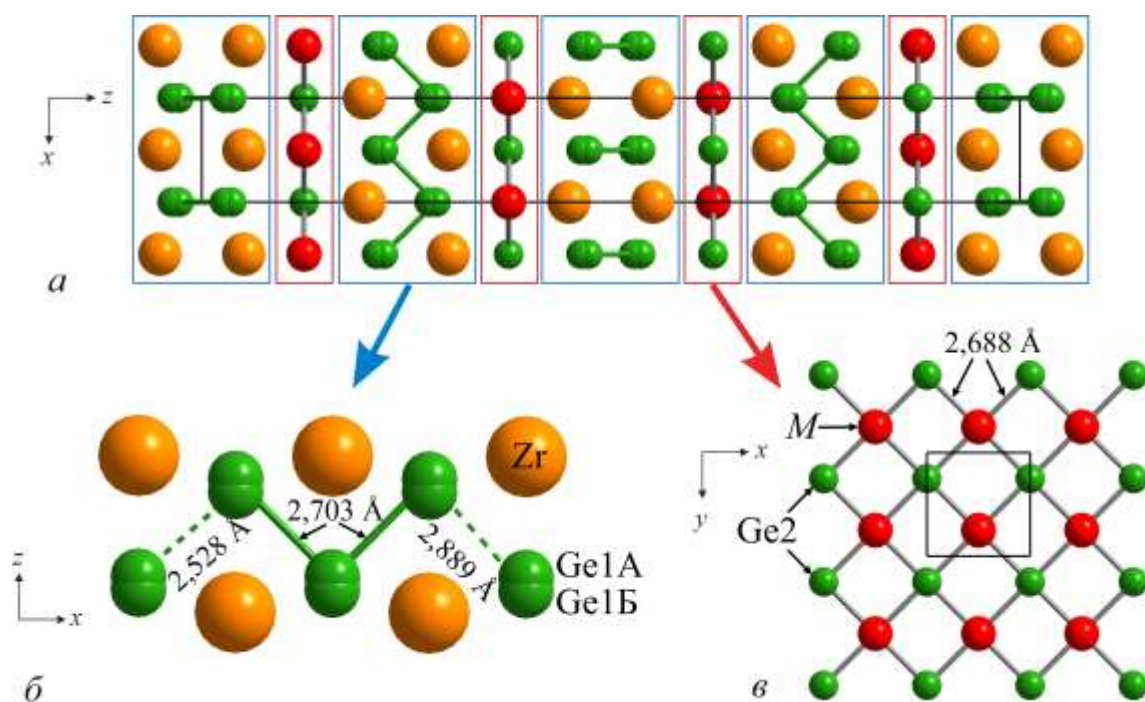


Рис. 4.4. – Проекція структури $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$ на площину (010) з виділеними зигзагоподібними ланцюгами з атомів Ge і сіток з квадратів, утворених атомами Al і Ge (а), збільшена проекція зигзагоподібного ланцюга з атомів Ge на площину (010) (б) і проекція сітки з квадратів, утворених атомами Al і Ge на площину (001) (в).

Структурні типи $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$, $\text{TiAl}_{0,29}\text{Ge}_{1,71}$ і $\text{Zr}_{0,75}\text{AlSi}_{1,25}$ належать до структур зрощення, а саме серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2 вздовж одного напрямку [135]. Фрагменти СТ AlB_2 представлені шарами тригональних призм Zr_6 , центрованих атомами Ge, а фрагменти СТ CaF_2 – шарами пустих “пів-октаедрів”, утворених атомами Ge і атомами статистичної суміші M . У структурі $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$ шари тригональних призм (фрагмент СТ AlB_2) чергуються з двома шарами пустих

“пів-октаедрів” (фрагмент СТ CaF_2) вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ (рис. 4.5). Кожен шар тригональних призм розвернутий на 90° навколо $[001]$ відносно попереднього та наступного, тоді як шари “пів-октаедрів” у здвоєних шарах фрагментів СТ CaF_2 зміщені один відносно другого у площині (001) , що приводить до появи площини ковзного відбиття.

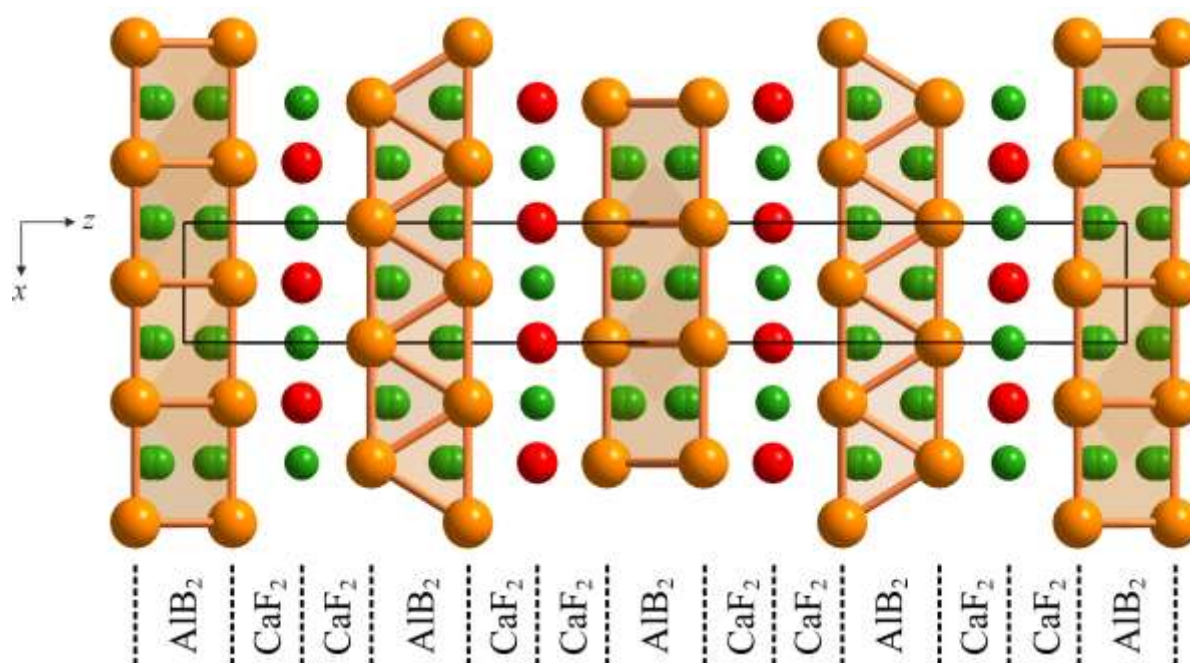
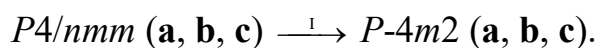


Рис. 4.5. Зрощення фрагментів структурних типів AlB_2 і CaF_2 у структурі $\text{ZrAl}_{0,23}\text{Ge}_{1,77}$ вздовж кристалографічного напрямку $[001]$.

Кристалічні структури тернарних антимонідів Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 належать до СТ Zr_2CuSb_3 і характеризуються впорядкованим розташуванням атомів у чотирьох ПСТ просторової групи $P-4m2$. Структурний тип Zr_2CuSb_3 є тернарним впорядкованим варіантом СТ UAs_2 . Правильна система точок $2a$ у структурі типу UAs_2 (ПГ $P4/nmm$) розділяється на дві ПСТ $1b$ і $1a$ у СТ Zr_2CuSb_3 (ПГ $P-4m2$), які у структурах сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 зайняті атомами Al та Sb , відповідно. При цьому відбувається пониження симетрії тетрагональної структури від центросиметричної до нецентросиметричної. Перехід група-підгрупа для відповідних просторових груп має вигляд [133]:



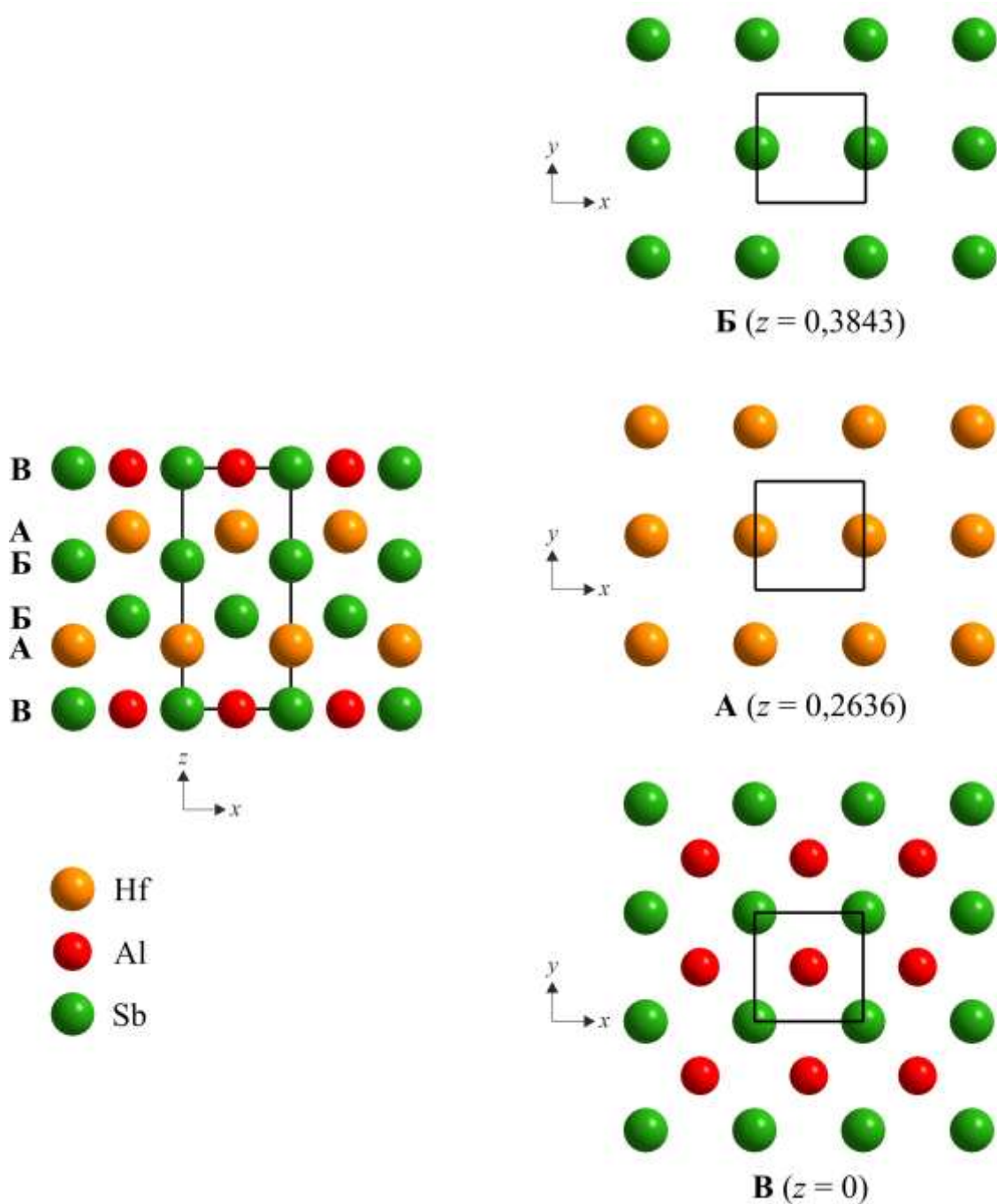


Рис. 4.6. Проекція структури сполуки Hf_2AlSb_3 вздовж $[010]$, а також сіток з атомів Hf (А при $z = 0,2636$), Sb (Б при $z = 0,3843$) та Al і Sb (В при $z = 0$) вздовж $[001]$.

Кристалохімічною особливістю структур сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 є відсутність у них гомоатомних контактів у найближчому координаційному оточенні атомів. Атоми одного сорту утворюють нескінченні гомоатомні ряди $-\text{Zr}-\text{Zr}-$ ($-\text{Hf}-\text{Hf}-$), $-\text{Al}-\text{Al}-$ і $-\text{Sb}-\text{Sb}-$ вздовж кристалографічних напрямів $[100]$ та

[010] з міжатомними віддальми 3,9826(2) і 3,9021(2) Å, що відповідають величинам параметра a елементарних комірок для Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 , відповідно. На прикладі сполуки Hf_2AlSb_3 показано (рис. 4.6), що її структуру можна також розглядати як укладку сіток з атомів одного сорту Hf (А) та Sb (Б), а також сіток з атомів Al та Sb (В) перпендикулярно до кристалографічного напрямку [001]. Дві постіловні сітки з атомів Sb (Б) ($z \sim 0,38$ $z \sim 0,62$) оточені сітками з атомів Hf (А) при $z \sim 0,26$ і $z \sim 0,74$. Ці чотири сітки знаходяться між сітками з атомів Al і Sb (В), розташованих при $z = 0$ і $z = 1$.

Структурний тип Zr_2CuSb_3 належить до серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів $BaAl_4$ та W [135]. Фрагменти СТ $BaAl_4$ представлені шарами тетрагональних антипризм Al_2Sb_6 , центрованих атомами Hf, а фрагменти СТ W – шарами пустих “пів-октаєдрів”, утворених атомами Sb. У структурі Hf_2AlSb_3 (СТ Zr_2CuSb_3) здвоєні шари тетрагональних антипризм (фрагмент СТ $BaAl_4$) чергуються з шарами пустих “пів-октаєдрів” (фрагмент СТ W) вздовж кристалографічного напрямку [001] (рис. 4.7).

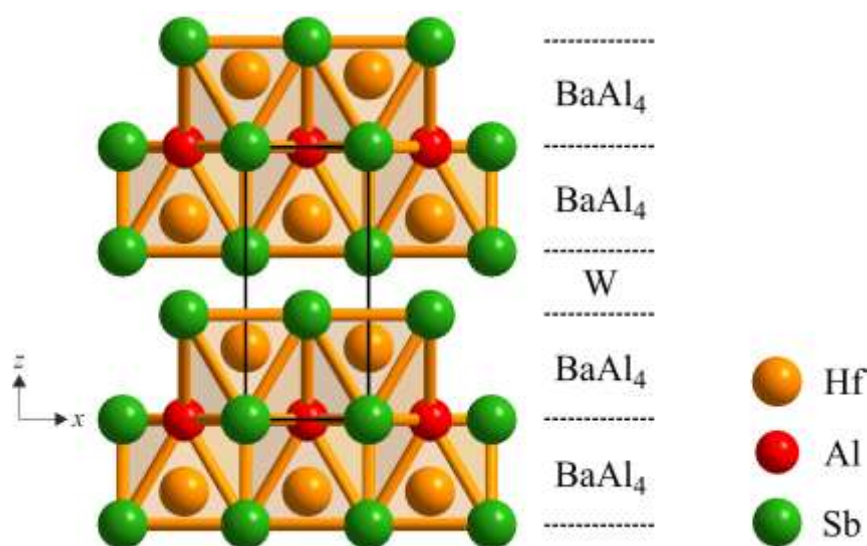


Рис. 4.7. Зрощення фрагментів структурних типів $BaAl_4$ і W у структурі сполуки Hf_2AlSb_3 вздовж кристалографічного напрямку [001].

4.2.3. Впорядкування атомів у структурах сполук $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ і

$Hf_{11}Al_{3,50}Ge_{6,50}$

Кристалічна структура тернарних сполук $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ і $Hf_{11}Al_{3,50}Ge_{6,50}$ є частково впорядкованою похідною структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$ (СП $tI84$, ПГ $I4/mmm$, $a = 10,79$, $c = 16,23$ Å) [146]. На сьогодні відомо кілька впорядкованих надструктур до типу $Ho_{11}Ge_{10}$, що характеризуються аналогічною просторовою групою і співмірними елементарними комірками (табл. 4.4): $Sc_{11}Al_2Ge_8$ ($a = 10,419$, $c = 14,974$ Å) [152], $Sm_{11}Ga_{2,3}Sn_{7,7}$ ($a = 11,5876$, $c = 17,3089$ Å) [153], $Sm_{11}In_6Ge_4$ ($a = 11,540$, $c = 16,325$ Å) [154] і $Sc_7Cr_{4,8}Si_{9,2}$ ($a = 9,757$, $c = 13,884$ Å) [155].

Таблиця 4.4

Розподіл атомів у правильних системах точок просторової групи $I4/mmm$
у структурах типів $Ho_{11}Ge_{10}$, $Sc_{11}Al_2Ge_8$, $Sm_{11}Ga_{2,3}Sn_{7,7}$, $Sm_{11}In_6Ge_4$,
 $Sc_7Cr_{4,8}Si_{9,2}$ і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$

ПСТ	Структурний тип					
	$Ho_{11}Ge_{10}$	$Sc_{11}Al_2Ge_8$	$Sm_{11}Ga_{2,3}Sn_{7,7}$	$Sm_{11}In_6Ge_4$	$Sc_7Cr_{4,8}Si_{9,2}$	$Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$
$16n$ ($0yz$)	Ho $y = 0,2518$ $z = 0,3103$	Sc $y = 0,2507$ $z = 0,3102$	Sm $y = 0,2512$ $z = 0,3109$	Sm $y = 0,2516$ $z = 0,3110$	Sc $y = 0,2536$ $z = 0,3117$	Zr $y = 0,2512$ $z = 0,3131$
$16n$ ($0yz$)	Ho $y = 0,3241$ $z = 0,1025$	Sc $y = 0,3356$ $z = 0,1024$	Sm $y = 0,3244$ $z = 0,0993$	Sm $y = 0,3418$ $z = 0,1003$	Cr $y = 0,3231$ $z = 0,1005$	Zr $y = 0,3374$ $z = 0,1008$
$16m$ (xxz)	Ge $x = 0,2097$ $z = 0,1814$	Ge $x = 0,2047$ $z = 0,1711$	Sn $x = 0,2076$ $z = 0,1795$	In $x = 0,2071$ $z = 0,1708$	Si $x = 0,2062$ $z = 0,1672$	Al/Ge $x = 0,2098$ $z = 0,1786$
$8j$ ($x\frac{1}{2}0$)	Ge $x = 0,1370$	Ge $x = 0,1470$	Ga/Sn $x = 0,1380$	Ge $x = 0,1519$	Si $x = 0,1214$	Al/Ge $x = 0,144$
$8h$ ($xx0$)	Ge $x = 0,1197$	Al $x = 0,1270$	Ga/Sn $x = 0,1202$	In $x = 0,1272$	Si/Cr $x = 0,1221$	Al $x = 0,147$
$8h$ ($xx0$)	Ho $x = 0,3214$	Sc $x = 0,3272$	Sm $x = 0,3174$	Sm $x = 0,3305$	Sc $x = 0,3212$	Zr $x = 0,3181$
$4e$ ($00z$)	Ho $z = 0,1606$	Sc $z = 0,1688$	Sm $z = 0,1598$	Sm $z = 0,1643$	Sc $z = 0,1625$	Zr $z = 0,1701$
$4e$ ($00z$)	Ge $z = 0,3871$	Ge $z = 0,3815$	Ga $z = 0,3940$	Ge $z = 0,3797$	Si $z = 0,3920$	Al/Ge $z = 0,3873$
$4d$ ($0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$)	Ge	Ge	Ga	Ge	Si	Ge

Розташування атомів у структурі сполуки $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ є оригінальним. Найбільш подібним до структури $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ є СТ $Sc_{11}Al_2Ge_8$, однак для нього положення $16m$, $8j$ і $4e$ зайняті виключно атомами Ge, тоді як у структурі $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ у цих положеннях спостерігається часткове заміщення атомів Ge на атоми Al. Не виключена можливість реалізації нових впорядкованих похідних до бінарного структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$.

Кристалохімічною особливістю структурних типів $Sc_{11}Al_2Ge_8$, $Sm_{11}Ga_{2,3}Sn_{7,7}$, $Sm_{11}In_6Ge_4$ є те, що атоми p -елементів 13 групи (Al, Ga, In) займають положення у ПСТ $8h$, яке формує ізольовані квадрати навколо початку системи координат тетрагональної об'ємноцентрованої елементарної комірки: $\delta_{Al-Al} = 2,647 \text{ \AA}$ у $Sc_{11}Al_2Ge_8$, $\delta_{M2-M2} = 2,786 \text{ \AA}$ у $Sm_{11}Ga_{2,3}Sn_{7,7}$, $\delta_{In-In} = 2,936 \text{ \AA}$ у $Sm_{11}In_6Ge_4$, а атоми, що займають положення у ПСТ $16m$ утворюють пари: $\delta_{Ge-Ge} = 2,714 \text{ \AA}$ у $Sc_{11}Al_2Ge_8$, $\delta_{Sn-Sn} = 2,920 \text{ \AA}$ у $Sm_{11}Ga_{2,3}Sn_{7,7}$, $\delta_{In-In} = 2,941 \text{ \AA}$ у $Sm_{11}In_6Ge_4$. У структурі тернарної сполуки $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ ПСТ $8h$ зайняте атомами Al, які формують ізольовані квадрати ($\delta_{Al-Al} = 3,05(4) \text{ \AA}$), ПСТ $16m$ зайняте статистичною сумішшю атомів Al і Ge ($M1 = 0,19(2)Al + 0,81(2)Ge$), які утворюють пари ($\delta_{M2-M2} = 2,43(4) \text{ \AA}$).

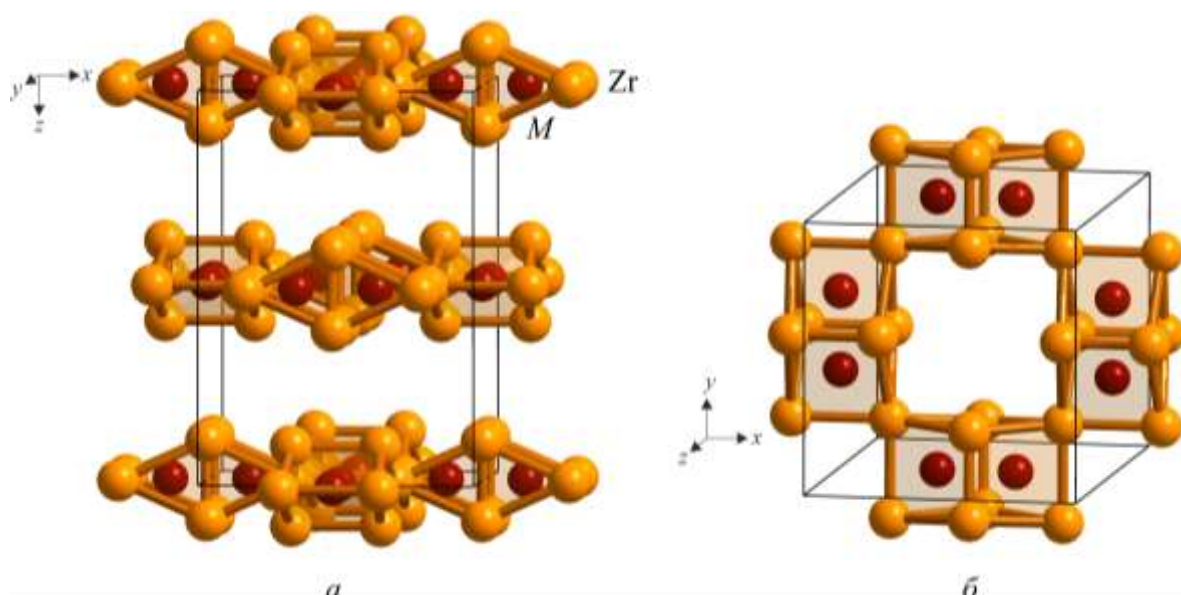


Рис. 4.8. Шари з тригональних призм навколо атомів положення $M2$ ($8j$) у структурі сполуки $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ (а) та один шар призм при $z = 1/2$ (б).

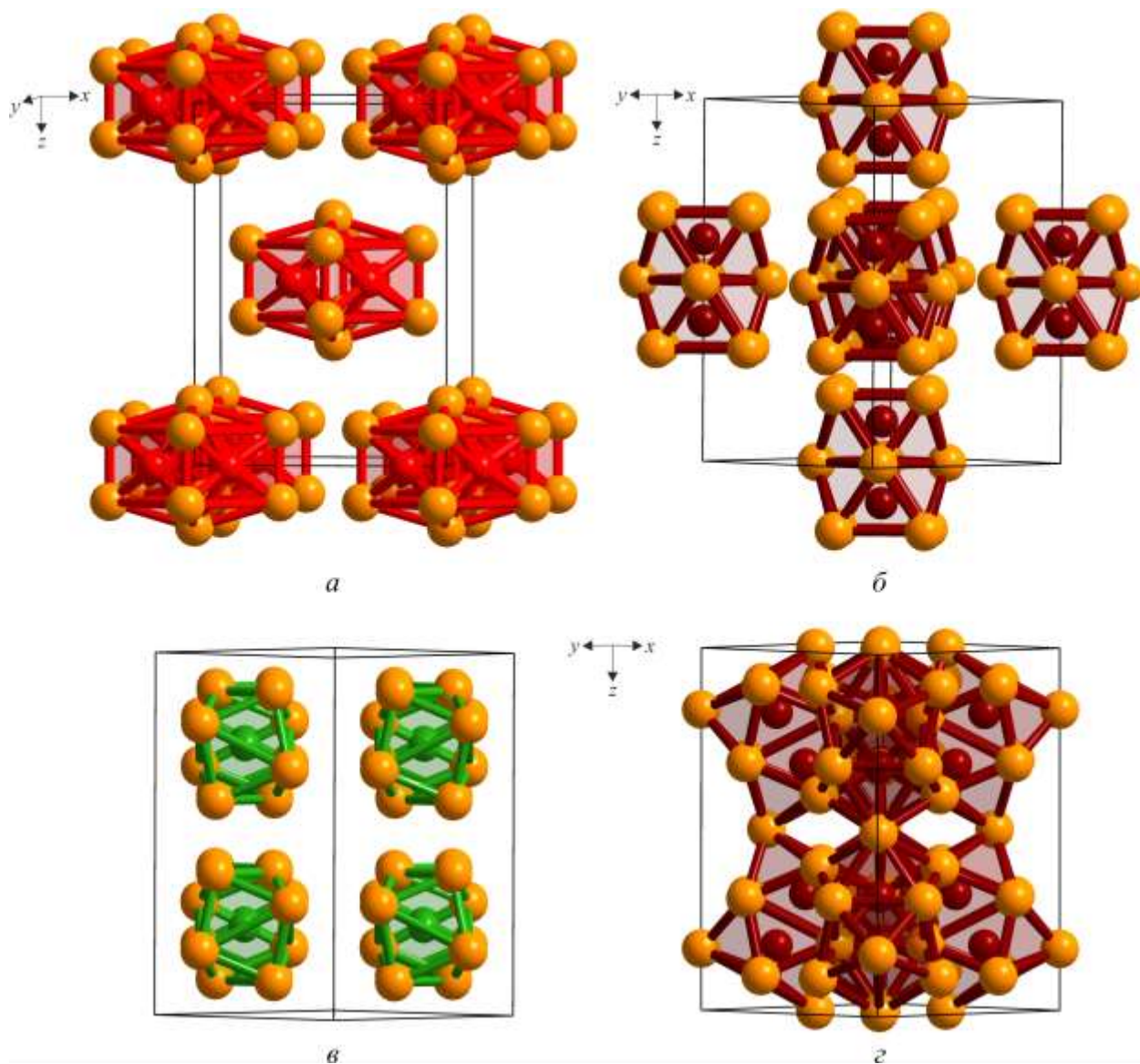


Рис. 4.9. Ізольовані групи поліедрів з чотирьох тетрагональних антипризм навколо атомів Al (а), ізольовані пари тетрагональних антипризм навколо положення $M3$ (б) та ізольовані тетрагональні антипризми навколо атомів Ge (в), каркас з попарно з'єднаних тетрагональних антипризм навколо положення $M1$ (г) у структурі сполуки $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$.

У структурі сполуки $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ атоми p -елементів характеризуються тригонально-призматичною та тетрагонально-антипризматичною координацією атомів. Тригональні призми з атомів Zr навколо положення $M2$ зрощені попарно через прямокутні грані (осі призм паралельні), і ці пари призм, з'єднуючись через вершини, утворюють шари при $z = 0$ і $1/2$ (рис. 4.8). Чотири тетрагональні антипризми складу Zr_6Al_2 навколо атомів Al (ПСТ $8h$) утворюють ізольовані

групи (рис. 4.9а). Розташування тетрагональних антипризм з атомів Zr навколо атомів Ge і статистичних сумішей атомів Al і Ge зображено на рис. 4.9б-г. Антипризми навколо положення $M3$ (ПСТ 4e) зрощені попарно квадратними гранями, утворюючи ізольовані сильно деформовані кубооктаедри (рис. 4.9б). Навколо атомів Ge (ПСТ 4d) формуються деформовані ізольовані тетрагональні антипризми (рис. 4.9в). Навколо положення статистичної суміші атомів $M1$ (ПСТ 16m) антипризми зрощені попарно через квадратні грані. Зрощені антипризми з'єднуюються вершинами, утворюючи каркас (рис. 4.9г).

4.2.4. Тернарні фази Новотного

Фази Новотного – представники структурного типу Mn_5Si_3 (СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$) і його похідних – реалізуються в усіх потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ при $600^\circ C$. Кристалічні структури бінарних сполук T_5M_3 ($T = Zr, Hf$; $M = Si, Ge, Sn, Sb$), за винятком антимоніду Hf_5Sb_3 належать до СТ Mn_5Si_3 . До цього ж типу належать структури чотирьох тернарних сполук, що існують у системах $Hf-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ на ізоконцентраціях 62,5 ат.% Hf при невеликому вмісті Si, Ge, Sn і Sb. Крім цього, у досліджених потрійних системах реалізуються структурні типи Ti_5Ga_4 і Hf_5CuSn_3 (СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$), які є похідними СТ Mn_5Si_3 . Тип Ti_5Ga_4 характерний для бінарних сполук Zr_5Sn_4 і Zr_5Sb_4 , а СТ Hf_5CuSn_3 – для тернарних сполук Zr_5AlGe_3 , Hf_5AlGe_3 і Hf_5AlSb_3 . Більше того, встановлено утворення твердих розчинів заміщення на основі Zr_5Sn_4 і Zr_5Sb_4 (СТ Ti_5Ga_4), а також твердого розчину включення на основі Hf_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3) протяжністю до 11,1 ат.% Al. Кристалічні структури граничних складів цих твердих розчинів, Zr_5AlSn_3 , Zr_5AlSb_3 і Hf_5AlSn_3 , також належать до СТ Hf_5CuSn_3 .

Структурний тип Ti_5Ga_4 є бінарною похідною включення до СТ Mn_5Si_3 . Він формується шляхом включення додаткових однойменних атомів p -елемента в октаедричні порожнечі СТ Mn_5Si_3 (ПСТ 2b просторової групи $P6_3/mcm$). Структурний тип Hf_5CuSn_3 є тернарним впорядкованим варіантом СТ Ti_5Ga_4 , і, відповідно, тернарною надструктурою включення до СТ Mn_5Si_3 . Тернарні фази зі СТ Hf_5CuSn_3 у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ при $600^\circ C$ формуються у три

способи: як індивідуальні тернарні сполуки постійного складу у системах $\{Zr, Hf\}-Al-Ge$ і $Hf-Al-Sb$, заміщенням атомів Sn і Sb у ПСТ 2b на атоми Al в межах твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук Zr_5Sn_4 і Zr_5Sb_4 у системах $Zr-Al-\{Sn, Sb\}$, і включенням атомів Al в октаедричні пустоти (ПСТ 2b) структури бінарного антимоніду Hf_5Sn_3 зі структурою типу Mn_5Si_3 в межах відповідного твердого розчину включення у системі $Hf-Al-Sn$.

Кристалохімічно, структурні типи Mn_5Si_3 і Hf_5CuSn_3 є близькоспорідненими і відрізняються лише додатковою ПСТ 2b у початку системи координат гексагональної елементарної комірки (ПГ $P6_3/mcm$). Атоми характеризуються подібним координаційним оточенням, однак деякі поліедри зазнають змін при переході від СТ Mn_5Si_3 до СТ Hf_5CuSn_3 . Так, у структурі тернарної сполуки $Hf_5Al_{2,49}Sb_{0,51}$ (СТ Mn_5Si_3) координаційним многогранником для атомів в положенні Hf1 є 15-вершинник $\underline{Hf1M_5Hf_{10}}$ (деформована пентагональна призма складу Hf_{10} з п'ятьма додатковими атомами статистичної суміші M навпроти двох базових і трьох бокових граней), тоді як у структурі сполуки Zr_5AlGe_3 поліедром навколо тотожного атома Zr1 є 11-вершинник $\underline{Zr1Al_2Ge_5Zr_4}$, який можна описати як деформовану пентагональну дипіраміду складу Ge_5Al_2 з чотирма додатковими атомами Zr, або як тригональну призму складу Zr_4Al_2 з усіма гранями, центрованими атомами Ge (рис. 4.10a,б). Також змінюється координаційний многогранник атомів p -елементів у ПСТ 6g: від дефектного ікосаедра складу M_2Hf_9 для атомів статистичної суміші M у структурі сполуки $Hf_5Al_{2,49}Sb_{0,51}$ до 13-вершинника Франка-Каспера, або тришпалкової тригональної призми Zr_9 з сотирма додатковими атомами $\underline{GeAl_2Ge_2Zr_9}$ для атомів Ge у структурі сполуки Zr_5AlGe_3 (рис. 4.10в,г). Координаційні числа та многогранники для атомів Hf2 і Zr2 в обох структурах є однаковими.

Структуру сполуки Zr_5AlGe_3 можна також описати як укладку двох типів моноатомних сіток: **A** при $z = 0$ і $z = 1/2$ і **B** (**B'**) при $z = 1/4$ і $z = 3/4$, які чергуються вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ з послідовністю **АБАБ'** (рис. 4.11). Слід зазначити, що сітки **B** та **B'** складу Zr_3Ge_3 є ідентичними, однак сітка **B'** повернута на 60° (гвинтова вісь 6_3) у площині (001) відносно сітки **B**. Атоми Zr у сітці **A**

(складу Zr_2Al) утворюють правильні шестикутники, центри яких зайняті атомами Al (символ сітки: 3^6). Сітка **Б** побудована з деформованих шестикутників з атомів Zr і Ge (символ сітки: 6^3). Атоми сіток **Б** та **Б'** утворюють октаедри навколо атомів сітки **А**: деформовані октаедри $ZrGe_6$, з'єднуючись ребрами, утворюють канали вздовж $[001]$, в яких розміщені октаедри $AlZr_6$ (рис. 4.12). Вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ октаедри $ZrGe_6$, як і октаедри $AlZr_6$, з'єднані між собою спільними гранями та утворюють тривимірний каркас та одновимірні колони, відповідно. Слід зазначити, що у структурі сполуки Zr_5AlGe_3 атоми d -елемента (Zr) центрують октаедри, утворені атомами p -елемента 14 групи (Ge), а атоми p -елемента 13 групи (Al) центрують октаедри, утворені атомами d -елемента (Zr).

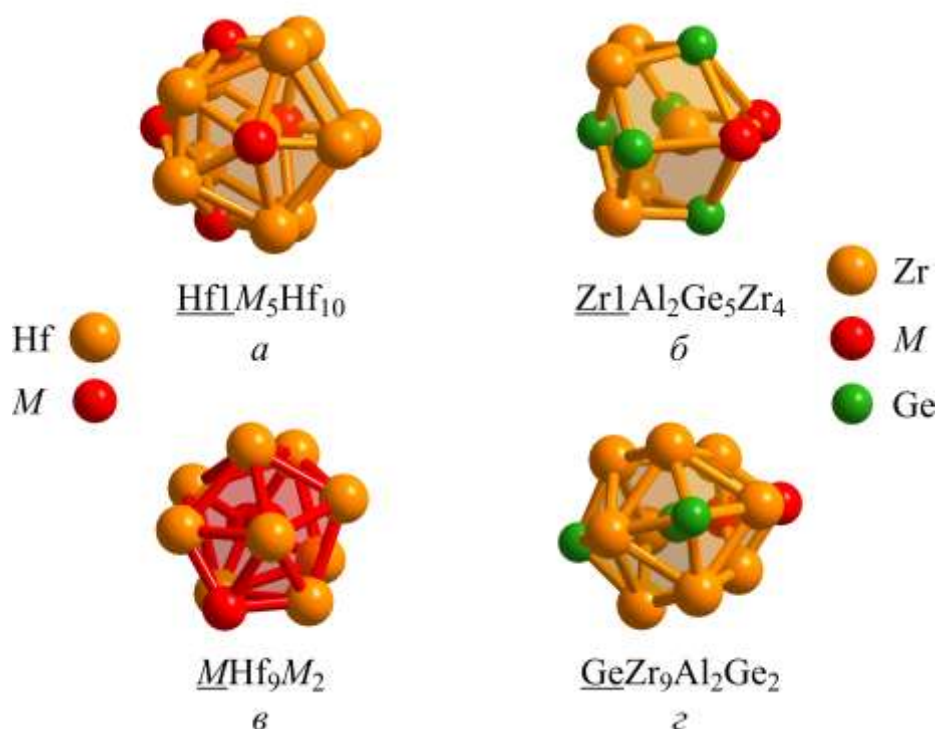


Рис. 4.10. Координаційні многогранники атомів Hf1 і M у структурі сполуки $Hf_5Al_{2,49}Sb_{0,51}$ (а,в) та Zr1 і Ge у структурі сполуки Zr_5AlGe_3 (б,г).

Кристалічну структуру сполуки $Hf_5Al_{2,49}Sb_{0,51}$ (СТ Mn_5Si_3), як і ізоструктурних до неї сполук, також можна описати укладкою моноатомних сіток, подібних до сіток атомів у структурі сполуки Zr_5AlGe_3 (СТ Hf_5CuSn_3). Відмінність

полягає у складі сіток А (у структурі $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,49}\text{Sb}_{0,51}$ сітки А побудовані з незаповнених гексагонів), і, відповідно, октаедри з атомів d -елементів навколо вузлів елементарної комірки є незаповненими.

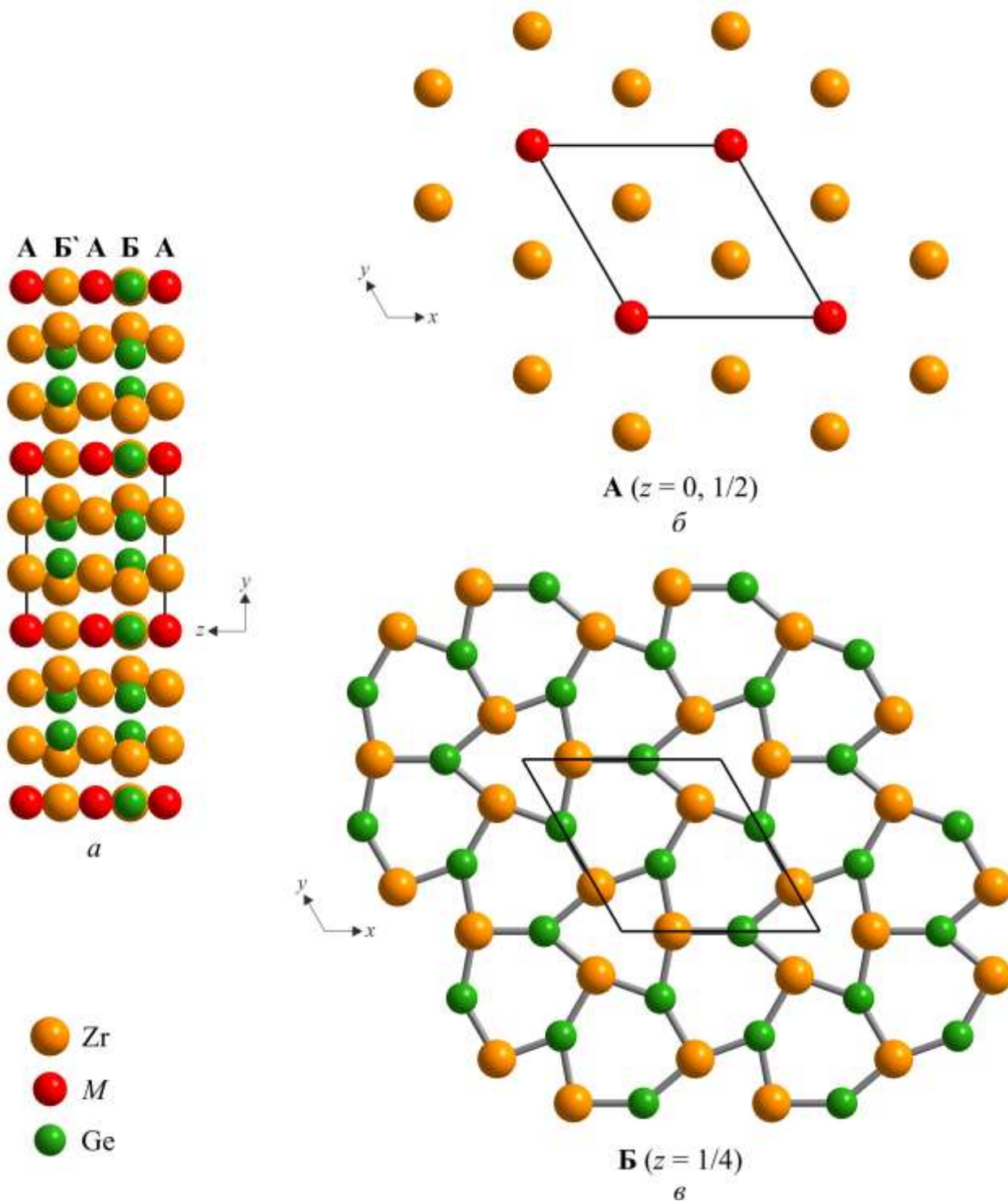


Рис. 4.11. Проекція структури сполуки Zr_5AlGe_3 вздовж кристалографічного напрямку $[100]$ (а) і моноатомних шарів А (б) та Б (в) вздовж кристалографічного напрямку $[001]$.

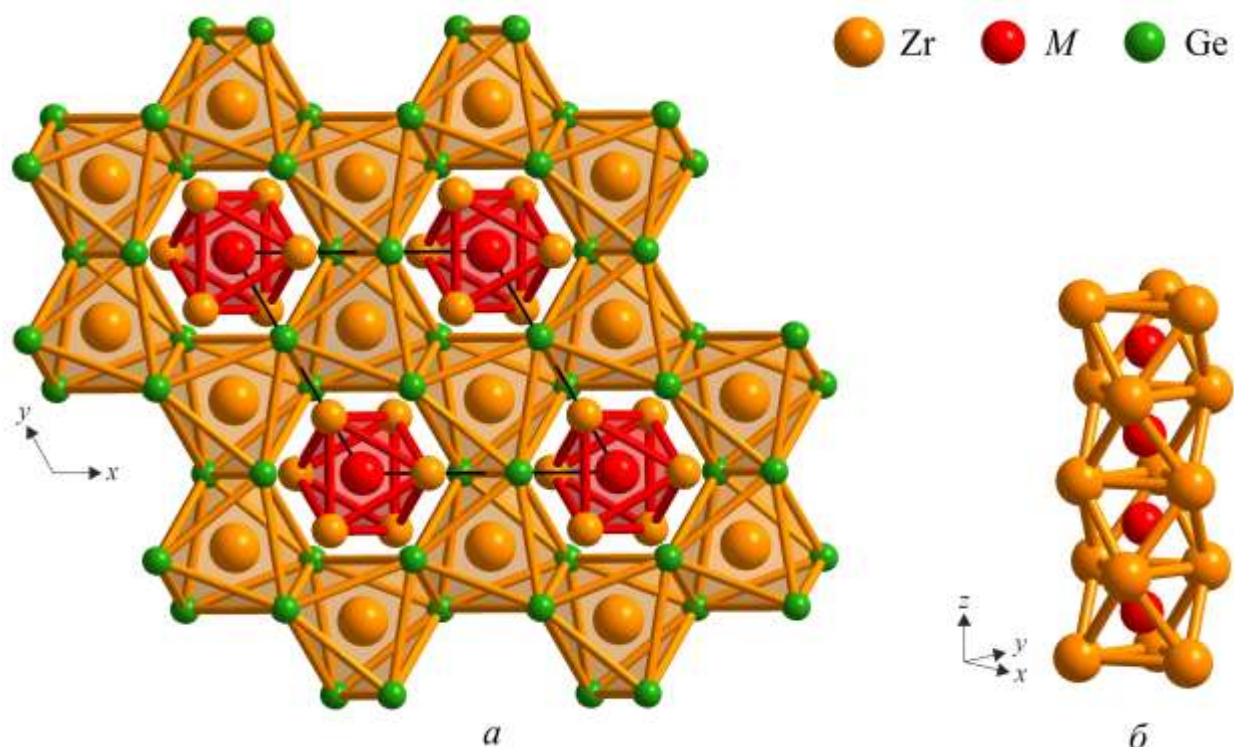


Рис. 4.12. Проекція структури сполуки Zr_5AlGe_3 вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ (а) і колона октаедрів \underline{AlZr}_6 вздовж $[001]$ (б).

4.3.5. Тетрагонально-антипризматична координація атомів Al/M у структурах тернарних сполук $T_5(Al,M)_3$

У потрійних системах $Zr-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ при $600^\circ C$ на ізоконцентрах 62,5 ат.% Zr при невеликому вмісті Si, Ge, Sn і Sb існують тернарні сполуки постійного складу з загальною стехіометрією $Zr_5(Al_{1-x}M_x)_3$ (M – p -елементи 14 і 15 групи). Їхня кристалічна структура належить до СТ Nb_5SiSn_2 (СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$) – тернарного впорядкованого варіанту СТ W_5Si (СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$). Встановлено, що у структурах сполук $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$, $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ і $Zr_5Al_{2,55}Sb_{0,45}$ атоми p -елементів частково впорядковано займають дві ПСТ ($8h$ і $4a$): атоми Al – повністю займають ПСТ $4a$, а статистичні суміші атомів M – ПСТ $8h$. Якщо припустити, що згадані тернарні фази, які при $600^\circ C$ є індивідуальними тернарними сполуками, є частинами твердих розчинів заміщення на основі високотемпературного бінарного алюмініду зі СТ W_5Si_3 (існує в інтервалі $1000-1395^\circ C$), стабілізованими при $600^\circ C$, тоді можна зробити висновок, що атоми

p-елементів 14 і 15 груп періодичної системи елементів (Ge, Sn і Sb) заміщують атоми Al лише в положенні *8h*. Це приводить до часткового впорядкування атомів і, відповідно, реалізації тернарної надструктури. Крім цього, у потрійних системах {Zr,Hf}–Al–{Sn,Sb} встановлено існування ще чотирьох тернарних сполук при відносно великому вмісті Sn чи Sb. Їхні кристалічні структури також належать до СТ Nb₅SiSn₂. Цікавим є співіснування у системах Zr–Al–{Sn,Sb} двох тернарних сполук з однаковими кристалічними структурами, які при 600°C перебувають у рівновазі. На прикладі сполуки змінного складу Zr₅Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60} показано, що часткове впорядкування атомів Al і Sn відбувається в такий спосіб: при складі Zr₅Al_{0,40}Sn_{2,60} ПСТ *8h* зайнята виключно атомами Sn, тоді як ПСТ *4a* – статистичною сумішшю атомів Al і Sn, а при складі Zr₅Al_{1,68}Sn_{1,32} – обидва положення зайняті статистичними сумішами в різних співвідношеннях: *8h* – 43 % Al / 57 % Sn, *4a* – 83 % Al / 17 % Sn. Крім того, можна вважати, що тип структури змінюється в межах області гомогенності сполуки від СТ W₅Si₃ при складі Zr₅Al_{1,68}Sn_{1,32} до СТ Nb₅SiSn₂ при складі Zr₅Al_{0,40}Sn_{2,60}.

Кристалохімічний аналіз цих структур здійснено на прикладі структури тернарного алюмогерманіду Zr₅Al_{2,70}Ge_{0,30} [149]. Її можна описати як укладку двох типів моноатомних шарів: **A** і **A'** при $z = 0$ і $z = 1/2$, **B** при $z = 1/4$ і $z = 3/4$, які чергуються вздовж кристалографічного напрямку [001] з послідовністю **АБА'Б** (рис. 4.13). Шари **A** та **A'** є ідентичними, однак шар **A'** зміщена у площині (001) відносно сітки **A** (площина ковзного відбиття n). Атоми Zr та статистичної суміші атомів Zr і Al у шарі **A** утворюють плоску сітку з трикутників, квадратів і гексагонів (символ сітки: 3².4.3.6 для вузла Zr, 3³.6 для вузла *M*). Шар **B** утворений атомами Zr і Al, що чергуються вздовж кристалографічних напрямів [100] і [010], формуючи плоску сітку з квадратів (символ сітки: 4⁴ вузлів Zr і Al). Атоми шарів **A** та **A'** утворюють тетрагональні антипризми Zr₈, у центрах яких знаходяться атоми Al з шару **B** і гексагональні антипризми M₄Zr₈, у центрах яких знаходяться атоми Zr з шару **B**.

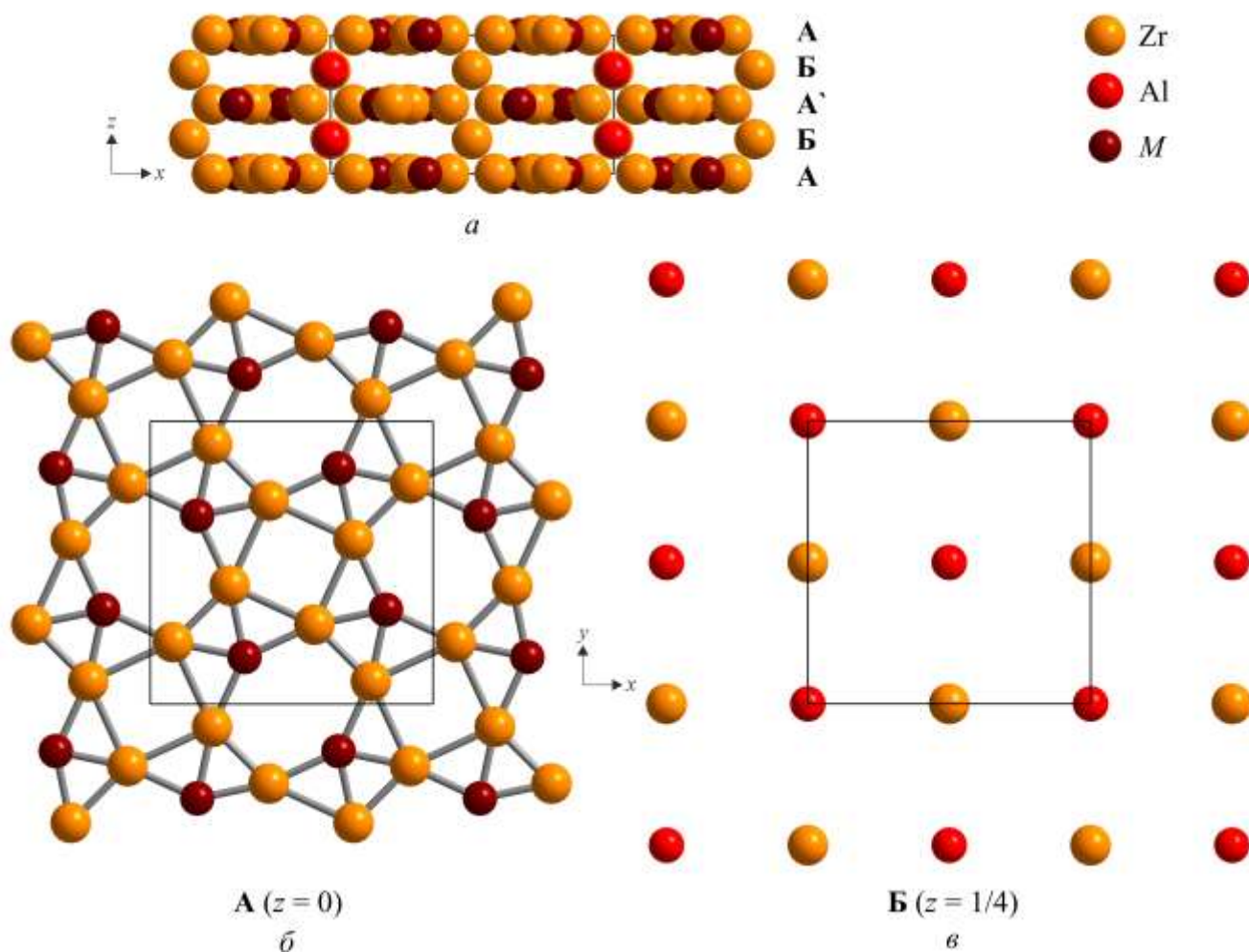


Рис. 4.13. Проекції структури сполуки $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ вздовж кристалографічного напрямку $[010]$ (a) і моноатомних шарів А (б) та Б (в) вздовж кристалографічного напрямку $[001]$.

Віднімаючи від гексагональних антипризм $\underline{Zr}M_4Zr_8$ атоми Zr можна виділити тетраедри з атомів статистичної суміші M, у центрах яких знаходяться атоми Zr. Таким чином структура сполуки $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ побудована з двох типів ізольованих колон, що простягаються нескінченно вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ (рис. 4.14). Колони побудовано з центрованих тетрагональних антипризм $\underline{Al}Zr_8$ (атоми Zr з ПСТ $16k$) та тетраедрів $\underline{Zr}M_4$ (атоми Zr з ПСТ $4b$). Тетрагональні антипризми з'єднані між собою квадратними гранями, тоді як тетраедри – ребрами.

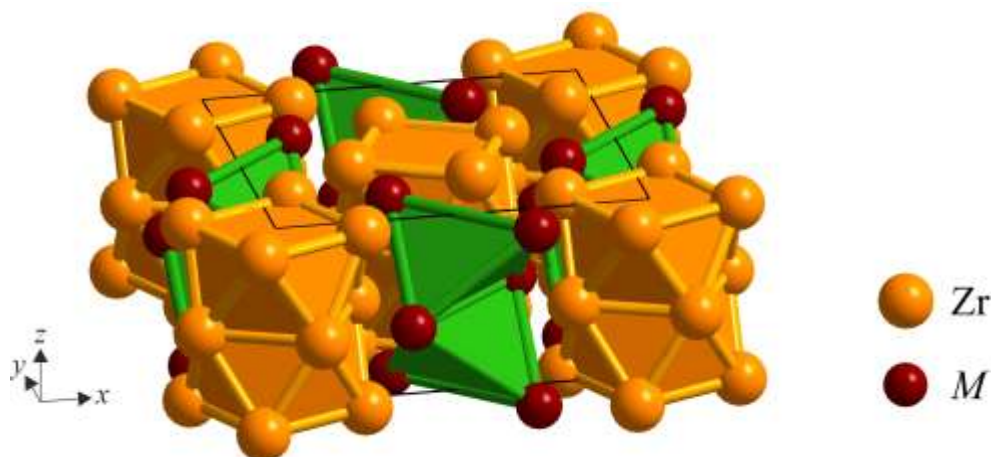


Рис. 4.14. Укладка тетрагональних антипризм $\underline{\text{AlZr}}_8$ і тетраедрів $\underline{\text{ZrM}}_4$ у структурі сполуки $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,70}\text{Ge}_{0,30}$ вздовж кристалографічного напрямку [001].

Таким чином, структури тернарних сполук систем $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ належать виключно до гексагональної та тетрагональної сингоній. Атоми p -елементів характеризуються шістьма типами координаційних многогранників:

- кубооктаедрами,
- тетраедрами,
- тригональними призмами,
- тригональними антипризмами (октаедрами),
- тетрагональними антипризмами,
- ікосаедрами.

Кубооктаедри формуються в структурах сполук із вмістом 25 ат.% Zr(Hf), тетраедри (*gyrobifastigium*) – 33,3 ат.% Zr(Hf), тригональні призми – 33,3 і 52,4 ат.% Zr(Hf), октаедри – 55,5 ат.% Zr(Hf), тетрагональні антипризми – 52,4 і 62,5 ат.% Zr(Hf). ікосаедри – 62,5 ат.% Zr(Hf). Залежно від співвідношення компонентів у системах $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ можна цілеспрямовано змінювати координаційне оточення атомів і вимірність будови структури від 3D (кубічні найщільніші упаковки) до 1D (структури з ізольованими колонами многогранників). Керування анізотропією кристалічної структури має визначальний вплив на оптимізацію фізичних властивостей.

ВИСНОВКИ

Методами рентгенівської дифракції (порошку та монокристалу), скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вперше визначено фазові рівноваги та параметри кристалічних структур сполук у потрійних системах $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ при $600^\circ C$.

1. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ при $600^\circ C$ у повних концентраційних інтервалах. Встановлено існування 29 тернарних сполук, 22 з яких – відкриті вперше. Кристалічні структури синтезованих сполук належать до семи структурних типів, два з яких є новими: $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ (символ Пірсона $tI32$, просторова група $I4_1/amd$, $a = 3,8013(2)$, $c = 29,893(3)$ Å) і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ ($tI84$, $I4/mmm$, $a = 10,3679(9)$, $c = 14,8529(18)$ Å). Системи $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ подібні попарно. У системах з Ge утворюється більша кількість тернарних сполук (9) у порівнянні з системами з Si (5), а у системах зі Sb – більше тернарних сполук (9), порівняно з системами зі Sn (6).

2. У системах $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge\}$ бінарні силіциди і германіди розчиняють Al з утворенням твердих розчинів заміщення; розчинність Al (ат.%) становить у: $Zr_2Si - 9$, $Zr_5Si_3 - 15$, $Zr_3Si_2 - 7,5$, $Zr_5Si_4 - 6$, $ZrSi - 9,5$, $ZrSi_2 - 12$, $ZrGe_2 - 4$, $Zr_5Ge_3 - 10$, $Hf_5Si_3 - 13,5$, $Hf_3Si_2 - 7$, $Hf_5Si_4 - 5,5$, $HfSi - 2,5$, $HfSi_2 - 8$, $HfGe_2 - 9$, $Hf_3Ge_2 - 2,5$, $Hf_5Ge_3 - 5$. Більшість бінарних алюмінідів Zr і Hf не розчиняють третій компонент. У системах $Hf-Al-\{Si, Ge\}$ існують неперервні ряди твердих розчинів Hf_2Al-Hf_2Si і Hf_2Al-Hf_2Ge (структурний тип $CuAl_2$, $tI12$, $I4/mcm$). Спільним для систем $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge\}$ є існування тернарних сполук на ізоконцентраціях 25 ат.% Zr(Hf) зі структурою типу $TiAl_3$ ($tI8$, $I4/mmm$). У системах $Zr-Al-\{Si, Ge\}$ також існують дві пари ізоструктурних тернарних сполук: $ZrAl_{0,33}Si_{1,67}$ і $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ (тип $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$) та $Zr_5Al_{2,44}Si_{0,56}$ і $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ (Nb_5SiSn_2 , $tI32$, $I4/mcm$), а у системах $Hf-Al-\{Si, Ge\}$ – $Hf_5Al_{2,54}Si_{0,46}$ і $Hf_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$). У системах $\{Zr, Hf\}-Al-Ge$ утворюються ще дві пари ізоструктурних сполук: $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ і $Hf_{11}Al_{3,50}Ge_{6,50}$ (тип $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$) та Zr_5AlGe_3 і Hf_5AlGe_3 (Hf_5CuSn_3 , $hP18$,

$P6_3/mcm$). Тернарні сполуки систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge\}$ характеризуються точковими складами.

3. У системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Sn,Sb\}$ обмежені тверді розчини заміщення утворюються на основі бінарних сполук Zr_5Sn_4 (11,1 ат.% Al), Zr_5Sn_3 (2,5 ат.% Al), Zr_5Sb_4 (11,1 ат.% Al), Zr_5Sb_3 (2,5 ат.% Al) і Hf_5Sb_3 (3 ат.% Al). На основі Hf_5Sn_3 утворюється твердий розчин включення протяжністю до 11,1 ат.% Al. Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент. Спільним для систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Sn,Sb\}$ є існування тернарних сполук постійного складу на ізоконцентрах 25 ат.% Zr(Hf) зі структурою типу $UCuAl_2$ ($tI8$, $I4/mmm$) і сполук змінного складу на ізоконцентрах 62,5 ат.% Zr(Hf) зі структурою типу Nb_5SiSn_2 . Крім того, у системах $Zr-Al-\{Sn,Sb\}$ існують ізоструктурні сполуки $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ і $Zr_5Al_{2,55}Sb_{0,45}$ (Nb_5SiSn_2), а у системах $Hf-Al-\{Sn,Sb\}$ – $Hf_5Al_{2,70}Sn_{0,30}$ і $Hf_5Al_{2,49}Sb_{0,51}$ (Mn_5Si_3). У системах $\{Zr,Hf\}-Al-Sb$ утворюються ізоструктурні тернарні сполуки Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 (тип Zr_2CuSb_3 , $tP6$, $P-4m2$). У всіх системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Sn,Sb\}$ реалізується структурний тип Hf_5CuSn_3 : для тернарної сполуки Hf_5AlSb_3 , для граничних складів твердих розчинів заміщення на основі Zr_5Sn_4 і Zr_5Sb_4 і для граничного складу твердого розчину включення на основі Hf_5Sn_3 .

4. Структурні типи, що реалізуються у системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ на ізоконцентрах 25 ат.% Zr(Hf) належать до кубічних найщільніших упаковок атомів. Розрахована компактність структур для бінарних і тернарних сполук є більшою, ніж компактність структури Al; найбільше значення компактності (79,5 %) має $ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}$.

5. Новий структурний тип $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ характеризується частковим впорядкуванням атомів Al і Ge, а також позиційним невпорядкуванням атомів Ge. Він належить серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2 . Новий тип $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ є тетрарним варіантом структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$, і також характеризується частковим впорядкуванням атомів Al і Ge. Структура побудована укладкою тригональних призм і тетрагональних антипризм, центрованих атомами p -елементів.

6. Збільшення вмісту Zr чи Hf у сполуках (зменшення вмісту *p*-елементів) змінює координаційне оточення атомів *p*-елементів: від кубооктаедричного (25 ат.% Zr(Hf)) до тетраедричного і тригонально-призматичного (33,3 ат.% Zr(Hf)), тригонально-призматичного і тетрагонально-антипризматичного (52,4 ат.% Zr(Hf)), тригонально-призматичного і октаедричного (55,5 ат.% Zr(Hf)) і тетрагонально-антипризматичного та ікосаедричного (62,5 ат.% Zr(Hf)). Залежно від співвідношення компонентів можна цілеспрямовано змінювати координаційне оточення атомів і вимірність будови структури від тривимірної (кубічні найщільніші упаковки) до одновимірної (структури з ізольованими колонами многогранників).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. ASM Alloy Phase Diagram Database (Release 2006/2022); Villars, P.; Okamoto, H.; Savvysyuk, I.; Cenzual, K., Eds. ASM International: Materials Park (Ohio), 2022.
2. Pauling File. Binaries Edition; Villars, P.; Cenzual, K.; Daams, J. L. C.; Hulliger, F.; Massalski, T. B.; Okamoto, H.; Osaki, K.; Prince, A., Eds. ASM International: Materials Park (Ohio), 2002.
3. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition. CD version 1.0; Massalski, T. B., Ed. ASM International: Materials Park (Ohio), 1996.
4. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD), Release 2022/23; Villars, P.; Cenzual, K., Eds. ASM International: Materials Park (Ohio), 2023.
5. Villars, P.; Cenzual, K.; Gladyshevskii, R. *Handbook of Inorganic Substances 2017*, Walter de Gruyter: Berlin, 2017, 1955 p.
6. Emsley, J. *The Elements, 2nd ed.*; Clarendon Press: Oxford, 1991; 251 p.
7. Гладишевський, Р. Є.; Пукас, С. Я. *Прикладна Кристалохімія. Практикум. Видання четверте, доповнене*; Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка: Львів, 2022; 126 с.
8. Hull, A. W. Crystal structure of titanium, zirconium, cerium, thorium and osmium. *Phys. Rev.* 1921, 18, 88–89.
9. Rogers, B. A.; Atkins, D. F. Zirconium-columbium diagram. *Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng.* 1955, 203, 1034–1041.
10. Noethling, W.; Tolksdorf, S. Die kristallstruktur des hafniums. *Z. Kristallogr.* 1925, 62, 255–259.
11. Duwez, P. E. The allotropic transformation of hafnium. *J. Appl. Phys.* 1951, 22, 1174–1175.

12. Weitzer, F.; Remschnig, K.; Schuster, J. C.; Rogl, P. Phase equilibria and structural chemistry in the ternary systems M -Si-N and M -B-N ($M = \text{Al, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Au, Tl, Pb, Bi}$). *J. Mater. Res.* 1990, 5, 2152–2159.
13. Stadelmaier, H. H.; Hofer, G. Phasen mit diamant-unterstruktur in ternären beryllium-legierungen. *Monatsh. Chem.* 1967, 98, 45–48.
14. Swanson, H. E.; Fuyat, R. K. Standard X-ray diffraction powder patterns: alpha-tin, α -Sn (cubic). *Natl. Bur. Stand. Circ. (U.S.)* 1953, 539, 2, 12–13.
15. Mark, H.; Polanyi, M. Die gitterstruktur, gleitrichtungen und gleitebenen des weissen zinns. *Z. Phys.* 1923, 18, 75–96.
16. Barrett, C. S.; Cucka, P.; Haefner, K. The crystal structure of antimony at 4.2, 78 and 298 K. *Acta Crystallogr.* 1963, 16, 451–453.
17. Edshammar, L. E.; Andersson, S. Studies on the zirconium-aluminium and hafnium-aluminium systems. *Acta Chem. Scand.* 1960, 14, 223–224.
18. Potzschke, M.; Schubert, K.; Zum aufbau einiger zu T^4 - B^3 homologer und quasihomologer systeme. II. Crystal structure of titanium titan-aluminium, zirkonium-aluminium, hafnium-aluminium, molybdan-aluminium und einige ternäre systeme. *Z. Metallkd.* 1962, 53, 548–560.
19. Nowotny, H.; Schob, O.; Benesovsky, F. Die kristallstruktur von Zr_2Al und Hf_2Al . *Monatsh. Chem.* 1961, 92, 1300–1303.
20. Schubert, K.; Anantharaman, T. R.; Ata, H. O. K.; Meissner, H. G.; Potzschke, M.; Rossteutscher, W.; Stolz, E. Einige strukturelle ergebnisse an metallischen phasen (6). *Naturwissenschaften* 1960, 47, 512.
21. Wilson, C. G.; Sams, D.; Renouf, T. J. The crystal structure of Zr_5Al_3 . *Acta Crystallogr.* 1959, 12, 947–948.
22. Boller, H.; Nowotny, H.; Wittmann, A. Die kristallstruktur einiger hafnium-haltiger Phasen. *Monatsh. Chem.* 1960, 91, 1174–1184.
23. Meng, W. J.; Faber, J. Jr.; Okamoto, P. R.; Rehn, L. E.; Kestel, B. J.; Hitterman, R. L. Neutron diffraction and transmission electron microscopy study of

- hydrogen-induced phase transformations in Zr_3Al . *J. Appl. Phys.* 1990, 67, 1312–1319.
24. Wilson, C. G.; Spooner, F. J. The crystal structure of Zr_3Al_2 . *Acta Crystallogr.* 1960, 13, 358–359.
 25. Cenozual, K.; Gelato, L. M.; Penzo, M.; Parthe, E. Inorganic Structure Types with Revised Space Groups. I. *Acta Crystallogr. B* 1991, 47, 433–439.
 26. Nandedkar, R. V.; Delavignette, P. On the formation of a new superstructure in the zirconium–aluminium system. *Phys. Status Solidi A* 1982, 73, K157–K160.
 27. Wilson, C. G. The crystal structure of $ZrAl_2$. *Acta Crystallogr.* 1959, 12, 660–662.
 28. Brauer G. Über die kristallstruktur von $TiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$ und $ZrAl_3$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1939, 242, 1–22.
 29. Edshammar, L. E. The crystal structures of Hf_3Al_2 and of $Hf_5Al_3O_x$. *Acta Chem. Scand.* 1960, 14, 1220.
 30. Edshammar, L. E. The crystal structure of $HfAl$. *Acta Chem. Scand.* 1961, 15, 403–406.
 31. Edshammar, L. E. The crystal structure of Hf_2Al_3 . *Acta Chem. Scand.* 1960, 14, 2244.
 32. Schachner, H.; Nowotny, H.; Machenschalk, R. Zum aufbau des systems: zirkonium–silizium. *Monatsh. Chem.* 1953, 84, 677–685.
 33. Gokhale, A. B; Abbaschian, G. J. The Hf–Si (hafnium-silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1989, 10, 4, 390–393.
 34. Karpinskii, O. G; Evseyev, B. A. X-ray investigation of the Hf–Si system from 37 to 65 at.% Si. *Russ. Metall. (Engl. Transl.)*. 1969, 3, 128–130.
 35. Nowotny, H. A; Laube, E.; Kieffer, T.; Benesovsky, F. Contribution to the structure of refractory hafnium phases: HfC – UC , Hf_2Si , $HfSi$, and $Hf_5Si_3(C)$. *Monatsh. Chem.* 1958, 89, 701–707.

36. Brukl, E. Ternary phase equilibria in transition metal–B–C–S systems. Part I. Binary systems. The Zr–Si and Hf–Si systems. *Tech. Rep. AFML-TR-65-2, Air Force Materials Lab., WPAFB, OH.* 1968.
37. Bewlay, B. P.; Sutliff, J. A.; Bishop, R. R. Evidence for the existence of Hf_5Si_3 . *Phase Equilib.* 1999, 20, 2, 109–112.
38. Schubert, K.; Raman, A.; Rossteutscher, W. Einige Strukturdaten metallischer Phasen (10). *Naturwissenschaften* 1964, 51, 506–507.
39. Boyko, M. O.; Muts, N. M.; Muts, I. R.; Gladyshevskii, R. E. Structure refinements of the compounds Pr_5Si_3 and Zr_3Si_2 . *Chem. Met. Alloys* 2014, 7, 56–62.
40. Pfeifer, H. U.; Schubert, K. Kristallstruktur von Zr_5Si_4 . *Z. Metallkd.* 1966, 57, 884–888.
41. Karpinskii, O. G.; Evseev, B. A. Crystal structure of the compound ZrSi. *Inorg. Mater.* 1965, 1, 312–314.
42. Karpinskii, O. G.; Shamrai, V. F. The crystal structure of the compound ZrSi (type CrB). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.* 1969, 4, 209–210.
43. Naray Szabo, S.V. Die struktur des zirkoniumsilicids ZrSi_2 . *Z. Kristallogr.* 1937, 97, 223–228.
44. Havinga, E. E.; Philips, N. V.; Damsma, H.; Hokkeling, P. Compounds and pseudo-binary alloys with the $\text{CuAl}_2(\text{C16})$ -type structure. I. Preparation and X-ray results. *Less-Common Met.* 1972, 27, 169–186.
45. Carlson, O. N.; Armstrong, P. E.; Wilhelm, H. A. Zirconium-germanium alloy system. *Trans. Am. Soc. Met.* 1956, 48, 843–854.
46. Rossteutscher W.; Schubert, K. Strukturuntersuchungen in einigen $T^{4...5}\text{--}B^{4...5}$ -systemen. *Z. Metallkd.* 1965, 56, 813–822.
47. Parthé, E. The crystal structure of YSi and $\text{Hf}_5\text{Ge}_3(\text{C})$. *Acta. Crystallogr.* 1959, 12, 559–560.
48. Nowotny, H.; Benesovsky, F.; Schob, O. A Contribution to the system hafnium-germanium. *Monatsch. Chem.* 1960, 91, 270–275.

49. Gokhale, A. B.; Abbaschian, R. The Ge–Hf (germanium–hafnium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1990, *11*, 3, 253–256.
50. Nowotny, H.; Braun, H.; Benesovsky, F. On the binary systems with hafnium. *Radex Rundsch.* 1960, *6*, 367–372.
51. Schubert, K.; Meissner, H. G.; Raman, A.; Rossteutscher, W. Einige strukturdaten metallischer phasen (9). *Naturwissenschaften* 1964, *51*, 287.
52. Kotur, B. Y.; The Sc–Hf–Ge phase diagram for 1070 K. *Metall.* 1991, *3*, 211–214.
53. Seropegin, Y. D.; Rudometkina, M. V. Physicochemical study of hafnium–vanadium–germanium alloys. *Chem. Bull.* 1999, *54*, 1, 32–41.
54. Jerlerud Perez, R.; Toffolon Masclet, C.; Joubert, J. M.; Sundman, B. The Zr–Sn binary system: New experimental results and thermodynamic assessment. *CALPHAD* 2008, *32*, 593–601.
55. Okamoto, H. The Hf–Sn (hafnium–tin) system. *J. Phase Equilib.* 1991, *12*, 4, 472–474.
56. Balinska, A.; Kordan, V.; Misztal, R.; Pavlyuk, V. Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr_5Sn_3 . *J. Solid State Electrochem.* 2015, *19*, 2481–2499.
57. Kwon, Y. U.; Corbett, J. D. The zirconium–tin system, with particular attention to the Zr_5Sn_3 – Zr_5Sn_4 region and Zr_4Sn . *Chem. Mater.* 1990, *2*, 27–33.
58. Nowotny, H.; Schachner, H. Röntgenographische untersuchungen in den systemen: zirkonium–zinn und zirkonium–blei. *Monatsh. Chem.* 1953, *84*, 169–180.
59. Romaka, L. P.; Stadnyk, Yu. V.; Bodak, O. I. Ternary Hf–Co–Sn system. *J. Alloys Compd.* 2001, *317/318*, 347–349.
60. Rieger, W.; Nowotny, H.; Benesovsky, F. Phasen mit oktaedrischen bauelementen des ubergangsmetalls. *Monatsh. Chem.* 1965, *96*, 232–241.
61. Schob, O.; Parthé, E. The structure of HfSn. *Acta Crystallogr.* 1964, *17*, 452–453.
62. Schubert, K.; Meissner, H. G.; Pötzschke, M.; Rossteutscher, W.; Stolz, E. Einige strukturdaten metallischer phasen (7). *Naturwissenschaften.* 1962, *49*, 57.

63. Garcia E.; Corbett, J. D. A synthetic and structural study of the zirconium–antimony system. *J. Solid State Chem.* 1988, 73, 440–451.
64. Morozkin, A. V.; Sviridov, I. A.; Leonov, A. V. Phase equilibria in the Dy–Zr–Sb system at 1070 K. *J. Alloys Compd.* 2002, 335, 139–141.
65. Tkachuk, A. V.; Mar, A. Zr₇Sb₄: A New Binary Zirconium-Rich Antimonide. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 4400–4405.
66. Boller, H.; Parthe, E. Die bildung von D₈-phasen zwischen 4a-metallen und Al, Ga, In und Sb. *Monatsh. Chem.* 1963, 94, 225–226.
67. Garcia, E.; Corbett, J. D. Chemistry of polar intermetallic compounds. Study of two Zr₅Sb₃ phases, hosts for a diverse interstitial chemistry. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 2353–2359.
68. Kozlov, A. Y.; Pavlyuk, V. V. Solid solutions based on the M₅X₃ binary compounds in the M–(Si,Ge)–Sb ternary systems (M = Ti, Zr, Y; X= Si, Ge, Sb). *Pr. Nauk. - Wyzsza Szk. Pedagog. Czestochowa, Chem. Ochr. Srodowiska* 2003, 8, 23–28.
69. Garcia, E.; Corbett, J. D. Study of the crystal structures of ZrSb and β-ZrSb₂ and of the bonding in the two ZrSb₂ structures. *J. Solid State Chem.* 1988, 73, 452–467.
70. Elder, I.; Lee, C. S.; Kleinke, H. Zr₁₁Sb₁₈: A new binary antimonide exhibiting an unusual Sb atom network with nonclassical Sb-Sb bonding. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 538–545.
71. Eberle, D.; Schubert, K. Strukturuntersuchungen im system zirkonium-wismut und einigen quasihomologen legierungen. *Z. Metallkd.* 1968, 59, 306–308.
72. Willerström, J. O.; Rundqvist, S. Coordination and bonding in Fe₃P–Ti₃P–V₃S–Ta₃As-type compounds: the crystal structures of Hf₃Sb and h-Ta₃Ge. *J. Solid State Chem.* 1981, 39, 128–132.
73. Kleinke, H.; Felser, C. New binary antimonide Hf₅Sb₃. Differences and similarities to the Zr antimonides. *J. Alloys Compd.* 1999, 291, 73–79.
74. Haase, M. G.; Block, H.; Jeitschko, W. Preparation and crystal structures of some binary pnictides of scandium, zirconium, and hafnium: Sc₅Bi₃, ZrBi, α-HfBi, HfBi₂,

- and the compounds $Zr_5Bi_3X_{1-x}$, possibly stabilized by an impurity (X). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 1941–1948.
75. Schubert, K.; Meissner, H. G.; Rossteutscher, W. Einige strukturdaten metallischer phasen (11). *Naturwissenschaften.* 1964, 51, 507.
 76. Assoud, A.; Kleinke, K. M.; Soheilnia, N.; Kleinke, H. T-shaped nets of antimony atoms in the binary antimonide Hf_5Sb_9 . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5260–5262.
 77. Schubert K.; Frank, K.; Gohle, R.; Maldonado, A.; Meissner, H. G.; Raman, A.; Rossteutscher, W. Einige strukturdaten metallischer phasen (8). *Naturwissenschaften.* 1963, 50, 41.
 78. Kane, R. H.; Giessen, B. C.; Grant, N. J. New metastable phases in binary tin alloy systems. *Acta Metall.* 1966, 14, 605–609.
 79. Vincent, R.; Exelby, D. R. Structure determination of a rhombohedral Al–Ge phase by CBED and X-ray powder diffraction. *Acta Crystallogr. A* 1995 51, 801–809.
 80. Vincent, R.; Exelby, D. R. Structure of a metastable Al–Ge phase determined from large angle CBED patterns. *Philos. Mag. B* 1993, 68, 513–528.
 81. Viennois, R.; Esmilaire, R.; Perriere, L.; Haidoux, A.; Alleno, E.; Beaudhuin, M. Crystal structure, stability, and physical properties of metastable electron-poor narrow-gap AlGe semiconductor. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 11591–11602.
 82. Hirano, H.; Uehara, S.; Mori, A.; Onodera, A.; Takemura, K.; Shimomura, O.; Akahama, Y.; Kawamura, H. High-pressure phase transitions in AlSb. *J. Phys. Chem. Solids* 2001, 62, 941–949.
 83. Baublitz, M. Jr.; Ruoff, A. L. X-ray diffraction data from the high pressure phase of AlSb. *J. Appl. Phys.* 1983, 54, 2109–2110.
 84. Goldschmidt, V. M. Untersuchungen uber bau und eigenschaften von krystallen. *Skr. Nor. Vidensk.-Akad., Kl. 1: Mat.-Naturvidensk. Kl.* 1926, 8, 1–156.

85. Perrot, P. *Aluminium–silicon–titanium. Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, Petzow, G.; Effenberg, G. Eds. VCH Publishers: Weinheim, 1993, 8, 283–290.
86. Liu, S.; Weitzer, F.; Schuster, J. C.; Krendelsberger, N.; Du, Y. On the reaction scheme and liquidus surface in the ternary system Al–Si–Ti. *Int. J. Mater. Res.* 2008, 99, 705–711.
87. Guan, Z. Q.; Pfullmann, Th.; Oehring, M.; Bormann, R. Phase formation during ball milling and subsequent thermal decomposition of Ti–Al–Si powder blends. *J. Alloys Compd.* 1997, 252, 245–251.
88. Harmelin, M.; Girgis, K.; Prince, A. *Aluminium–silicon–zirconium. Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, Eds. G. Petzow, G. Effenberg. – VCH Publishers: Weinheim, 1993, 8, 354–358.
89. Schob, O.; Nowotny, H.; Benesovsky, F. Strukturbestimmung an einigen Phasen in den Systemen Zr–Al–Si und Hf–Al–Si. *Monatsh. Chem.* 1961, 92, 1218–1226.
90. Raman, A.; Schubert, K. Über den Aufbau einiger zu $TiAl_3$ verwandter Legierungsreihen. II. Untersuchungen in einigen T–Al–Si- und $T^{4...6}$ –In-Systemen. *Z. Metallkd.* 1965, 56, 44–52.
91. Bittner, W.; Gürth, M.; Duarte, I.; Leinenbach, C.; Effenberger, S.; Richter, W. Al–Ge–Ti: Phase equilibria and structural characterization of new ternary compounds. *Intermetallics*. 2014, 53, 157–168.
92. Zhao, J. T.; Parthé, E. Aluminium substitution on specific germanium sites in $HfGe_2$ with $ZrSi_2$ type. *J. Less-Common Met.* 1990, 162, L39–L43.
93. Pietzka, M. A.; Schuster, J. C. Phase equilibria of the quaternary system Ti–Al–Sn–N at 900°C. *J. Alloys Compd.* 1997, 247, 198–201.
94. Pietzka, M. A.; Schuster, J. C. New ternary aluminides T_5M_2Al having W_5Si_3 -type structure. *J. Alloys Compd.* 1995, 230, L10–L12.

95. Kwon, K.; Corbett, J. D. Chemistry in polar intermetallic compounds. The interstitial chemistry of zirconium-tin (Zr_5Sn_3). *Chem. Mater.* 1992, 4, 6, 1348–1355.
96. Kimura, T.; Doi, H.; Hashimoto, K.; Abe, E.; Isoda, Y. Phase equilibria in the TiAl-rich portion of Ti–Al–Sb system at 1373 and 1573 K. *J. Jpn. Inst. Metals.* 1997, 61, 5, 385–390.
97. Garcia, E.; Corbett, J. D. Chemistry in the polar intermetallic host Zr_5Sb_3 . Fifteen interstitial compounds. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3274–3282.
98. Козлов, А. Ю. Системи стибію з 3d-металами (Ti, Zr, Y) та силіцієм і германієм та деякі споріднені. Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Львів. унів., Львів, 2004. – 20 с.
99. Huang, W. H.; Chung, M. Y.; Lee, C. S. Syntheses, crystal structures, resistivities and electronic structures of $Hf_5Al_{3-x}Sb_x$ ($x = 0.70, 1.44, 2.14$). *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* 2013, 60, 942–948.
100. Schob, O.; Nowotny, H.; Benesovsky, F. Die dreistoffe (titan, tirkonium, hafnium)–aluminium–silizium. *Planseeber. Pulvermetall.* 1962, 10, 65–71.
101. Boller, H.; Parthé, E. On the possibility of forming “pseudosilicides”. *Acta Crystallogr.* 1963, 16, 830–833.
102. Заводяний, В. В. Кристалічна структура сплавів і характер взаємодії металів в системах {Ti,La,Ho}–Al–Ga, {Ti,Zr}–Si–Ga. : Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук, Київ, 1997, 20 с.
103. Antonova, N. V.; Tretyachenko, L. A.; Galadzy, O. Ph.; Velikanova, T. Ya. Isothermal section of the Ti–Si–Ga system in the Ti-rich corner at 1350°C. *J. Alloys Compd.* 1998, 267, 167–170.
104. Antonova, N. V.; Ban'kovsky, O. I.; Firstov, S. A.; Kulak, L. D.; Tretyachenko, L. A.; Velikanova, T. Ya. Structure and mechanical properties of the Ti–Si–Ga alloys in the Ti-rich corner. *J. Mater. Sci.* 1999, 34, 3413–3416.

105. Tretyachenko, L. A.; Antonova, N. V.; Martsenyuk, P. S.; Velikanova, T. Ya. Phase equilibria in the Ti-rich corner of the Ti–Si–Ga system. *J. Phase Equilib.* 1999, 20, 6, 581–592.
106. Заводяний, В. В.; Марків, В. Я.; Белявіна, Н. М.; Макара, В. А. Фазові рівноваги в системі Zr–Si–Ga при 800°C. *Доп. НАН України.* 1997, 3, 122–126.
107. Tokaychuk, I.; Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. The ternary system Hf–Ga–Si at 600 °C. *Chem. Met. Alloys* 2012, 5, 84–89.
108. Возняк, І.; Токайчук, Я.; Глухий, В.; Фесслер, Т.; Гладішевський, Р. Тернарна сполука зі структурою типу CrB у системі Hf–Ga–Si. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2011, 52, 78–83.
109. Raman, A.; Schubert, K. Über den aufbau einiger zu $TiAl_3$ verwandter legierungsreihen. I. Untersuchungen in einigen T^4 –Zn–Al-, T^4 –Zn–Ga- und T^4 –Ga–Ge-systemen. *Z. Metallkd.* 1965, 56, 40–43.
110. Токайчук, І. В. *Системи Hf–Ga–{Si, Ge, Sn, Sb}: фазові рівноваги та кристалічні структури сполук.* Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Львів. унів., Львів, 2012. – 20 с.
111. Возняк, І.; Токайчук, Я.; Демченко, П.; Гладішевський, Р. Системи Hf_5Ga_3 – Hf_5M_3 ($M = Ge, Sn, Sb$) при 600°C. Зб. наук. праць XIII Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2011”, Львів, Україна, 28 травня – 1 червня 2011; с. Н12.
112. Voznyak, I. V.; Tokaychuk, Y. O.; Gladyshevskii, R. E. W_5Si_3 -type compounds in the (Zr,Hf)-Ga-Sn systems. Coll. Abstr. 11th International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, 2010, p. 135.
113. Voznyak, I.; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The system Hf–Ga–Sn at 600°C and the crystal structure of $Hf_5Ga_{1.24-0.52}Sn_{1.76-2.48}$. *Chem. Met. Alloys.* 2011, 4 (3/4), 175–187.
114. Voznyak, I. V.; Tokaychuk, Ya.; Hlukhyu, V.; Fässler, T. F.; Gladyshevskii, R. Interstitial solid solution $Hf_5Ga_xSn_3$ ($x = 0-1$). *J. Alloys Compd.* 2012, 512, 246–251.

115. Tokaychuk, I.; Tokaychuk, Y. O.; Gladyshevskii, R. E. The ternary system Hf–Ga–Sb at 600 °C. *Chem. Met. Alloys* 2013, 6, 75–80.
116. Voznyak, I. V.; Tokaychuk, Y. O.; Hlukhyy, V. H.; Fassler, T. F.; Gladyshevskii, R. E. $\text{Hf}_3\text{Ga}_{1.97(2)}\text{Sn}_{1.03(2)}$, a ternary derivative of the ThIn type. *Chem. Met. Alloys* 2011, 4, 166–174.
117. Tokaychuk, I. V.; Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of Hf_2GaSb_3 . *Solid State Phenomena* 2012, 194, 1–4.
118. Brukl, C. E.; Nowotny, H.; Benesovsky, F. Untersuchungen in den dreistoffsystemen: V–Al–Si, Nb–Al–Si, Cr–Al–Si, Mo–Al–Si bzw. Cr(Mo)–Al–Si. *Monatsh. Chem.* 1961, 92, 967–980.
119. Nowotny, H.; Benesovsky, F.; Brukl, C. E. Der dreistoff: niob–aluminium–silicium. *Monatsh. Chem.* 1961, 92, 193–196.
120. Nowotny, H.; Brukl, C. E.; Benesovsky, F. Untersuchungen in den systemen tantal–aluminium–silicium und wolfram–aluminium–silicium. *Monatsh. Chem.* 1961, 92, 116–127.
121. Otto, G. Zur Supraleitung einiger mischsysteme von verbindungen mit A15-struktur auf niobbasis. *Z. Phys.* 1968, 215, 323–334.
122. Bachner, F. J.; Goodenough, J. B.; Gatos, H. C. Superconducting transition temperature and electronic structure in the pseudobinaries Nb_3Al – Nb_3Sn and Nb_3Sn – Nb_3Sb . *J. Phys. Chem. Solids* 1967, 28, 889–895.
123. Muller, P. Supraleitung in quasibinaren legierungsreihen vom typ A_3B – Nb_3Si mit A15-struktur. *Z. Metallkd.* 1977, 68, 421–427.
124. <http://mattersciimc.lnu.edu.ua/equipment/x-ray-fluorescent-spectrometer/>
125. Gladyshevskii, R. E. *Methods to Determine Crystal Structures. Textbook*, Publishing Centre of Ivan Franko National University of Lviv: Lviv, 2015; 135 p.
126. STOE *WinXPow* (Version 2.21). STOE & CIE GmbH: Darmstadt, 2005.
127. Akselrud, L.; Grin, Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014, 47.

128. Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*, Springer New York, 2008, 744 p.
129. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2, 65–71.
130. Rodriguez-Carvajal, J. Recent developments of the program *FULLPROF*. *Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter*. 2001, 26, 12–19.
131. *International Tables for Crystallography. Vol. C*. Ed. T. Hahn, Dordrecht (The Netherlands): Kluwer, 2002.
132. Gelato, L. M.; Parthé, E. STRUCTURE TIDY – a computer program to standardize crystal structure data. *J. Appl. Crystallogr.* 1987, 20, 139–143.
133. *International Tables for Crystallography. Vol. A*. Ed. T. Hahn, Dordrecht (The Netherlands): Kluwer, 2002.
134. Крип'якевич, П. І. Структурні типи інтерметалічних сполук. *Наука*, 1977, 290 с.
135. Parthé, E.; Gelato, L.; Chabot, B.; Penzo, M.; Cenxual, K.; Gladyshevskii, R. *TYPIX Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
136. Maryskevych, D.; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Zr–Al–Sn: isothermal section of the phase diagram at 600°C and crystal structures of the compounds. *Chem. Met. Alloys* 2022, 15 (1/2), 1–7.
137. Maryskevych, D.; Tokaychuk, Y.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = \text{Zr, Hf}$). *Solid State Phenom.* 2019, 289, 71–76.
138. Maryskevych, D.; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = \text{Zr, Hf}$). *Progr. Abstr. 21 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, Vienna, Austria, March 25–29, 2018; p. 24.
139. Марискевич, Д. Т.; Токайчук, Я. О.; Гладішевський, Р. Є. Кристалічна структура сполуки $HfAl_{2,7}Ge_{0,3}$. Зб. тез. допов. I Міжнародної (XI Української)

- наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, м. Вінниця, Україна, 27–29 березня, 2018; с. 103.
140. Марискевич, Д. Т.; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Тернарні алюмогерманіди $ZrAl_{2,5}Ge_{0,5}$ і $HfAl_{2,4}Ge_{0,6}$. Тези допов. X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2018”, м. Харків, Україна, 23–25 квітня, 2018; с. 35–36.
141. Марискевич, Д. Т.; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Тернарні сполуки системи Zr–Al–Sn (600°C). Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 87–88.
142. Maryskevych, D.; Tokaychuk, Ya.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. The structure type $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$. *Phys. Chem. Solid State* 2023, 24 (3), 448–452.
143. Марискевич, Д.; Токайчук, Я.; Аксельруд, Л.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура сполуки $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н30.
144. Maryskevych, D.; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compounds $HfAl_{2,67}Sb_{0,33}$ and Hf_2AlSb_3 . Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 91.
145. Kobluyk, N. A.; Melnyk, G. A.; Romaka, L. P.; Bodak, O. I.; Fruchart, D. Crystal structure of Zr_2CuSb_3 and related compounds. *J. Alloys Compd.* 2001, 317/318, 284–286.
146. Smith, G. S.; Johnson, Q. C.; Tharp, A. G. The Crystal Structure of $Ho_{11}Ge_{10}$. *Acta Crystallogr.* 1967, 23, 640–644.
147. Maryskevych, D.; Tokaychuk, Ya.; Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of Zr_5AlGe_3 . *Chem. Met. Alloys* 2019, 12 (1/2), 39–43.

148. Maryshevych, D.; Tokaychuk, Ya.; Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the compound Zr_5AlGe_3 . Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 106.
149. Марискевич, Д.; Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2020, 61, 63–70.
150. Марискевич, Д.; Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$. Зб. наук. праць XVII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2019”, м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н39.
151. Maryshevych, D. T.; Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound $Zr_5Al_{0,41}Sn_{2,59}$. Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 51.
152. Zhao, J. T.; Parthé, E. $Sc_{11}Al_2Ge_8$, a ternary substitution variant of the tetragonal $Ho_{11}Ge_{10}$ type. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1991, 47, 4–6.
153. Tokaychuk Ya. The ternary system Sm–Ga–Sn: isothermal section of the phase diagram at 600°C and crystal structures of the compounds. *Chem. Met. Alloys* 2015, 8, 112–122.
154. Тиванчук, Ю. Б.; Міліянчук, Х. Ю.; Заремба, В. І.; Степень-Дамм, Ю.; Каличак, Я. М. Взаємодія компонентів в системах Sm–{Si, Ge}–In при 870 К. *Укр. хім. журн.* 2001, 67, 11, 15–18.
155. Kotur, B. Ya.; Vodak, O. I.; Zavodnik, V. E.; Kotur, B. Ya. The silicide $Sc_7Cr_{4+x}Si_{10-x}$ ($x = 0.8$): the first representative of a superlattice structure of the $Ho_{11}Ge_{10}$ type. *Crystallogr.* 1985, 30, 521–523.

ДОДАТОК

Список публікацій та відомості про апробацію основних результатів дослідження здобувача за темою дисертаційної роботи

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = Zr, Hf$). *Solid State Phenom.* **2019**, 289, 71–76.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.289.71>
Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу і підготовка статті до друку.
2. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk; Ya., Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of Zr_5AlGe_3 . *Chem. Met. Alloys* **2019**, 12 (1/2), 39–43.
<https://doi.org/10.30970/cma12.0393>
Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразка, пошук монокристала, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку.
3. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Гладішевський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* **2020**, 61, 63–70.
<https://doi.org/10.30970/vch.6101.063>
Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку.
4. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Zr–Al–Sn: isothermal section of the phase diagram at 600°C and crystal structures of the compounds. *Chem. Met. Alloys* **2022**, 15 (1/2), 1–7.
<https://doi.org/10.30970/cma15.0421>

Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, уточнення кристалічної структури сполук і підготовка статті до друку.

5. **Maryshevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. The structure type $ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}$. *Phys. Chem. Solid State* **2023**, 24 (3), 448–452.

<https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.448-452>

Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразка, пошук монокристала, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку.

Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо:

1. **Maryshevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = Zr, Hf$). Progr. Abstr. 21 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Vienna, Austria, March 25–29, 2018; p. 24 (*очна участь, стендова доповідь*).
2. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладішевський, Р. Є. Кристалічна структура сполуки $HfAl_{2.7}Ge_{0.3}$. Зб. тез. допов. I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, м. Вінниця, Україна, 27–29 березня, 2018; с. 103 (*заочна участь*).
3. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладішевський, Р. Є. Тернарні алюмогерманіди $ZrAl_{2.5}Ge_{0.5}$ і $HfAl_{2.4}Ge_{0.6}$. Тези допов. X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2018”, м. Харків, Україна, 23–25 квітня, 2018; с. 35–36 (*заочна участь*).

4. **Марискевич, Д.;** Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$. Зб. наук. праць XVII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2019”, м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н39 (очна участь).
5. **Maryskevych, D.;** Tokaychuk, Ya.; Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the compound Zr_5AlGe_3 . Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 106 (очна участь, стендова доповідь).
6. **Марискевич, Д.;** Токайчук, Я.; Аксельруд, Л.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура сполуки $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, м. Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н30 (очна участь, стендова доповідь).
7. **Maryskevych, D. T.;** Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound $Zr_5Al_{0,41}Sn_{2,59}$. Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 51 (дистанційна участь, стендова доповідь).
8. **Марискевич, Д. Т.;** Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Тернарні сполуки системи Zr–Al–Sn (600°C). Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 87–88 (дистанційна участь, стендова доповідь).
9. **Maryskevych, D.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compounds $HfAl_{2,67}Sb_{0,33}$ and Hf_2AlSb_3 . Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 91 (дистанційна участь, стендова доповідь).
10. **Марискевич, Д. Т.;** Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Кристалічна структура тернарних сполук системи Zr–Al–Ge. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2019 рік (очна участь, усна доповідь).
11. **Марискевич, Д. Т.;** Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Фазові рівноваги та кристалічна структура тернарних сполук у системі Zr–Al–Ge за 600°C.

Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2020 рік
(дистанційна участь, усна доповідь).

12. **Марискевич, Д. Т.;** Токайчук, Я. О.; Гладишевський, Р. Є. Система Zr–Al–Sn за 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2021 рік (дистанційна участь, усна доповідь).
13. **Марискевич, Д. Т.;** Токайчук, Я. О.; Гладишевський, Р. Є. Система Hf–Al–Sb при 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2022 рік (очна участь, усна доповідь на пленарному засіданні).