

УДК 546:548.3

СИСТЕМА ТЬ–HF–AL–SI (600 °C)

Н. Муць, І. Маланчук, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Сплави системи ТЬ–HF–AL–SI, відпалені за температури 600 °C, досліджено методами рентгенівських фазового та структурного аналізів і флюоресцентної та енергодисперсійної спектроскопій. Визначено існування тетравної фази складу $(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$ з ромбічною структурою типу ТІІ: символ Пірсона *oS8*, просторова група *Smcm*, $a = 4,312(1)$, $b = 10,793(3)$, $c = 3,973(1)$ Å. У системі ТЬ–HF–AL–SI також утворюються тверді розчини заміщення на основі окремих бінарних і тернарних фаз. Розчинність інших двох компонентів у бінарній сполуці Hf_5Si_3 (структурний тип Mn_5Si_3 , символ Пірсона *hP16*, просторова група *P6₃/mcm*) становить 10 ат. % ТЬ та 7 ат. % AL ($(\text{Tb}_{0,16}\text{Hf}_{0,84})(\text{Al}_{0,19}\text{Si}_{0,81})_3$). Тербій діалюмінід TbAl_2 (MgCu_2 , *cF24*, *Fd-3m*) максимально розчиняє 7 ат. % Si ($(\text{Tb}_{0,94}\text{Hf}_{0,06})(\text{Al}_{0,90}\text{Si}_{0,10})_2$). Сполука еквіатомного складу ТЬAL (DyAl , *oP16*, *Pbcm*) розчиняє до 8 ат. % HF та 5 ат. % Si ($(\text{Tb}_{0,85}\text{Hf}_{0,15})(\text{Al}_{0,89}\text{Si}_{0,11})$), а гафній силіцид HfSi зі структурою типу FeV (*oP8*, *Pnma*) розчиняє до 9 ат. % ТЬ та 7 ат. % AL ($(\text{Tb}_{0,17}\text{Hf}_{0,83})(\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,85})$). Максимальна розчинність алюмінію в тернарній сполуці $\text{Tb}_2\text{Hf}_3\text{Si}_4$ ($\text{Sc}_2\text{Re}_3\text{Si}_4$, *tP36*, $P4_12_12$) становить 18 ат. % $(\text{Tb}_{2,4}\text{Hf}_{2,6}(\text{Al}_{0,42}\text{Si}_{0,58})_4)$.

Ключові слова: система ТЬ–HF–AL–SI, рентгенофазовий аналіз, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, тверді розчини, структурний тип ТІІ.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.041>

1. Вступ

Однією з актуальних проблем сучасної техніки є створення нових металічних матеріалів, що здатні працювати в екстремальних умовах (за низьких і високих температур, в умовах високого тиску, в агресивних середовищах тощо). Зразки системи ТЬ–HF–AL–SI є перспективними для створення нових функціональних матеріалів: конструкційних (з огляду на присутність у зразках AL), жароміцних (HF), напівпровідникових (SI), магнітних, надпровідних, каталітичних чи сорбційних (ТЬ).

Інформацію про подвійні системи, що обмежують систему ТЬ–HF–AL–SI, зібрано у працях [1–3]. Діаграми стану в повному концентраційному інтервалі побудовано для п'яти систем: ТЬ–AL, ТЬ–SI, HF–AL, HF–SI, AL–SI. Згідно з діаграмами стану у цих системах існують 22 бінарні сполуки [4]: п'ять алюмінідів тербію, п'ять силіцидів тербію, сім алюмінідів гафнію та п'ять силіцидів гафнію. Усі сполуки, за винятком TbSi_{2-x} ($x = 0,33-\delta$, структурний тип AlB_2 , символ Пірсона *hP3*, просторова група *P6/mmm*), мають точкові склади. Ізоструктурні сполуки утворюються у системах HF–AL і HF–SI: сполуки Hf_2Al і Hf_2Si мають структуру типу CuAl_2 (*tI12*, *I4/mcm*); у системах ТЬ–SI і HF–SI: моносиліциди TbSi та HfSi мають структуру типу FeV (*oP8*, *Pnma*), а за співвідношення компонентів 5:3 реалізується гексагональна структура типу Mn_5Si_3 (*hP16*, *P6₃/mcm*); у системах ТЬ–AL та HF–AL: сполуки Tb_3Al_2 та Hf_3Al_2 мають структуру типу Zr_3Al_2 (*tP20*, *P4₂/mmm*).

У потрійних системах Tb–Hf–Al [5], Tb–Hf–Si [6], Tb–Al–Si [7] та Hf–Al–Si [4], що обмежують досліджувану систему Tb–Hf–Al–Si, існують 18 тернарних сполук. Сполуки системи Tb–Al–Si ($TbAl_{2,76-2,60}Si_{0,24-0,40}$ і $TbAl_{1,05-0,99}Si_{0,95-1,01}$) мають області гомогенності. Ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано для потрійних систем Tb–Hf–Al при 500 °C (в області 66,7–100 ат. % Al); Tb–Hf–Si – при 600 °C; Tb–Al–Si – при 400 °C (в області 0–33,3 ат. % Tb).

Мета нашої статті – визначення фазового складу сплавів у чотириккомпонентній системі Tb–Hf–Al–Si при 600 °C, пошук тетрарних фаз та визначення їхньої кристалічної структури.

2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження взаємодії компонентів у системі Tb–Hf–Al–Si ми синтезували 25 зразків методом електродугового сплавлення чистих компонентів (Tb із вмістом основного компоненту не менше 99,89 мас. %, Hf – 99,9 мас. %, Al – 99,9 мас. %, Si – 99,999 мас. %). Гомогенізацію зразків виконували за температури 600 °C впродовж семи місяців у вакуумованих кварцових ампулах. Після гомогенізаційного відпалу зразки гартували у холодній воді без розбивання ампул.

Рентгенофлюоресцентний аналіз проведено на спектрометрі ElvaX Pro. Визначили елементний склад синтезованих зразків та кількісне співвідношення важких елементів (Tb та Hf). З метою визначення складу індивідуальних фаз у зразках $Tb_{22,2}Hf_{33,3}Al_{11,1}Si_{33,4}$, $Tb_{25,0}Hf_{25,0}Al_{12,5}Si_{37,5}$, $Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al_{20}Si_{40}$, $Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al_{33,3}Si_{26,7}$, $Tb_{33,3}Hf_{13,3}Al_{33,4}Si_{20}$ та $Tb_{33,3}Hf_{26,7}Al_{20}Si_{20}$ виконали енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз (ЕДРС) на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU. Зображення поверхонь шліфів зразків $Tb_{22,2}Hf_{33,3}Al_{11,1}Si_{33,4}$, $Tb_{25,0}Hf_{25,0}Al_{12,5}Si_{37,5}$, $Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al_{33,3}Si_{26,7}$, $Tb_{33,3}Hf_{13,3}Al_{33,4}Si_{20}$ подано на рис. 1.

Для усіх синтезованих сплавів ми одержали рентгенівські дифрактограми (дифрактометри ДРОН-2.0М з промінням Fe $K\alpha$, Panalytical X'Pert з промінням Cu $K\alpha$ та STOE Stadi P з промінням Cu $K\alpha_1$). На основі масивів рентгенівських дифракційних даних виконали рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, використовуючи метод Рітвельда, з описом профілю за Ле Бейлом, та комплекс програм FullProf Suite [8]. Для пошуку прототипів використали бази даних Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds [4] та TYPIC [9].

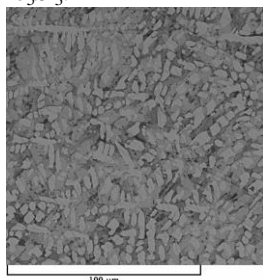
З огляду на близькі значення факторів розсіювання рентгенівського проміння атомами Al та Si, їхнє співвідношення у статистичних сумішах приймали такими, як визначено енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією.

3. Результати досліджень та їх обговорення

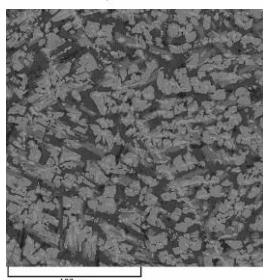
Фазовий склад окремих синтезованих зразків системи Tb–Hf–Al–Si, а також параметри елементарних комірок індивідуальних фаз подано у табл. 1, а дифрактограми окремих зразків зображено на рис. 2.

За результатами рентгенофазового аналізу зразок складу $Tb_{22,2}Hf_{33,3}Al_{11,1}Si_{33,4}$ містить дві фази з гексагональною структурою типу Mn_5Si_3 (символ Пірсона $hP16$, просторова група $P6_3/mcm$), що відповідають твердим розчинам заміщення на основі бінарних сполук Hf_5Si_3 та Tb_5Si_3 , фазу зі структурою типу $Sc_2Re_3Si_4$ ($tP36$, $P4_12_12$) та фазу з ромбічною структурою типу ТІІ ($oS8$, $Smcm$). Заміщення частини атомів Si на атоми Al у структурі сполуки $Tb_2Hf_3Si_4$ приводить до збільшення параметрів комірки.

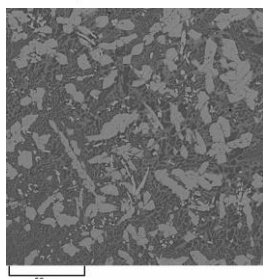
Зразок складу $Tb_{25,0}Hf_{25,0}Al_{12,5}Si_{37,5}$ виявився також чотирифазним, що містить: фазу з тетрагональною структурою типу $Sc_2Re_3Si_4$, тернарну сполуку Tb_6Al_3Si , що кристалізується у власному структурному типі ($I\bar{8}O$, $I4/mcm$), та дві фази зі структурою типу Mn_5Si_3 , що відповідають твердим розчинам на основі сполук Hf_5Si_3 і Tb_5Si_3 .



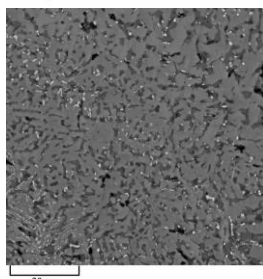
a) зразок $Tb_{22,2}Hf_{33,3}Al_{11,1}Si_{33,4}$
 сіра матриця – $[Tb_{3(1)}Hf_{50(1)}Al_{1,0(4)}Si_{46(1)}]$, Hf_5Si_3
 (СТ Mn_5Si_3)
 темно-сірі місця – $[Tb_{18,4(7)}Hf_{30,2(7)}Al_{12,0(6)}Si_{39,4(5)}]$,
 $Tb_2Hf_3Si_4$ (СТ $Sc_2Re_3Si_4$)
 світла матриця – Tb_5Si_3 (СТ Mn_5Si_3)
 темні плями – $[Tb_{47(1)}Hf_{3(1)}Al_{23(1)}Si_{27(1)}]$, $Tb(Al_{0,15}Si_{0,85})$
 (СТ ПІ)



б) зразок $Tb_{25,0}Hf_{25,0}Al_{12,5}Si_{37,5}$
 темно-сірі місця – $[Tb_{16,0(7)}Hf_{32(2)}Al_{1(1)}Si_{51(1)}]$,
 $Tb_2Hf_3Si_4$ (СТ $Sc_2Re_3Si_4$)
 сіра матриця – $[Tb_{4,6(7)}Hf_{49(1)}Al_{1,4(7)}Si_{45,0(7)}]$, Hf_5Si_3
 (СТ Mn_5Si_3)
 світло-сірі місця – Tb_6Al_3Si (СТ Tb_6Al_3Si)
 світла матриця – $[Tb_{38(2)}Hf_{16(1)}Al_{1(1)}Si_{45,0(7)}]$, Tb_5Si_3
 (СТ Mn_5Si_3)



в) зразок $Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al_{33,3}Si_{26,7}$
 темно-сіра матриця – $[Tb_{33(1)}Al_{64(1)}Si_{3(1)}]$, $TbAl_2$
 (СТ $MgCu_2$)
 сірі місця – $Tb_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ (СТ Mo_2FeB_2)
 білі вкраплення – $[Tb_{8(1)}Hf_{47(3)}Al_{7(2)}Si_{38(3)}]$
 світло-сірі місця – $[Tb_{17(1)}Hf_{32(3)}Al_{3(1)}Si_{48(2)}]$



з) зразок $Tb_{33,3}Hf_{13,3}Al_{33,4}Si_{20}$
 темно-сіра – $[Tb_{31}Hf_2Al_{60}Si_7]$, $TbAl_2$ (СТ $MgCu_2$)
 біла – $[Tb_{26}Hf_{30}Al_{18,5}Si_{25,5}]$, $Tb_2Hf_3Si_4$ (СТ $Sc_2Re_3Si_4$)
 світло-сіра – $[(Tb_{37}Hf_{13})(Al_{24}Si_{26})]$, $(Tb_{0,74}Hf_{0,26})(Al_{0,48}Si_{0,52})$
 (СТ ПІ)
 чорна матриця – $[Tb_{29(1)}(Hf,Si)_{14(2)}Al_{57(3)}]$

Рис. 1. Зображення поверхонь шліфів зразків $Tb_{22,2}Hf_{33,3}Al_{11,1}Si_{33,4}$ (*a*), $Tb_{25,0}Hf_{25,0}Al_{12,5}Si_{37,5}$ (*б*), $Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al_{33,3}Si_{26,7}$ (*в*) і $Tb_{33,3}Hf_{13,3}Al_{33,4}Si_{20}$ (*з*) у вторинних електронах (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU)

Fig. 1. Polished surfaces of the samples $Tb_{22,2}Hf_{33,3}Al_{11,1}Si_{33,4}$, $Tb_{25,0}Hf_{25,0}Al_{12,5}Si_{37,5}$, $Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al_{33,3}Si_{26,7}$, and $Tb_{33,3}Hf_{13,3}Al_{33,4}Si_{20}$, secondary electron imaging (Tescan Vega 3 LMU scanning electron microscope)

Таблиця 1

Фазовий склад зразків системи Tb–Hf–Al–Si при 600 °C та параметри елементарних комірок індивідуальних фаз

Table 1

Phase composition of samples of the system Tb–Hf–Al–Si at 600 °C and unit cell parameters of the individual phases

Зразок	Фаза / склад з PCA [склад з ЕДПС, ат. %] СТ, СП, ПГ, вміст фази, мас. %	Параметри елементарної комірки, Å
1	2	3
Tb _{22,2} Hf _{33,3} Al _{11,1} Si _{33,4}	Hf ₅ Si ₃ / (Tb _{0,06} Hf _{0,94}) ₅ (Al _{0,02} Si _{0,98}) ₃ [Tb ₃₍₁₎ Hf ₅₀₍₁₎ Al _{1,0(4)} Si ₄₆₍₁₎] Mn ₅ Si ₃ , <i>hP16</i> , <i>P6₃/mcm</i> , 62,3(8)	<i>a</i> = 7,8308(3), <i>c</i> = 5,5178(2) (<i>a</i> = 7,800, <i>c</i> = 5,490 для Hf ₅ Si ₃ [4])
	Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ / Tb ₂ Hf ₃ (Al _{0,23} Si _{0,77}) ₄ [Tb _{18,4(7)} Hf _{30,2(7)} Al _{12,0(6)} Si _{39,4(5)}] Sc ₂ Re ₃ Si ₄ , <i>tP36</i> , <i>P4₁2₁2</i> , 18,8(6)	<i>a</i> = 7,257(1), <i>c</i> = 13,238(3) (<i>a</i> = 7,2057, <i>c</i> = 13,199 для Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ [6])
	Tb ₅ Si ₃ Mn ₅ Si ₃ , <i>hP16</i> , <i>P6₃/mcm</i> , 11,5(4)	<i>a</i> = 8,3394(1), <i>c</i> = 6,254(1) (<i>a</i> = 8,439, <i>c</i> = 6,336 для Tb ₅ Si ₃ [4])
	Tb(Al _{0,15} Si _{0,85}) / (Tb _{0,94} Hf _{0,03})(Al _{0,46} Si _{0,54}) [Tb ₄₇₍₁₎ Hf ₃₍₁₎ Al ₂₃₍₁₎ Si ₂₇₍₁₎] TII, <i>oS8</i> , <i>Cmcm</i> , 7,4(7)	<i>a</i> = 4,250(5), <i>b</i> = 10,52(1), <i>c</i> = 3,841(4) (<i>a</i> = 4,2715, <i>b</i> = 10,5595, <i>c</i> = 3,8393 для Tb(Al _{0,15} Si _{0,85}) [10])
Tb _{22,2} Hf _{33,4} Al _{22,2} Si _{22,2}	Hf ₅ Si ₃ Mn ₅ Si ₃ , <i>hP16</i> , <i>P6₃/mcm</i> , ~ 75	<i>a</i> = 7,8481(4), <i>c</i> = 5,5529(3) (<i>a</i> = 7,800, <i>c</i> = 5,490 для Hf ₅ Si ₃ [4])
	Tb ₆ Al ₃ Si, <i>tI80</i> , <i>I4/mcm</i> , ~ 17	<i>a</i> = 11,579(2), <i>c</i> = 15,009(3) (<i>a</i> = 11,581, <i>c</i> = 15,038 для Tb ₆ Al ₃ Si [7])
	TbAl ₂ MgCu ₂ , <i>cF24</i> , <i>Fd-3m</i> , ~ 8	<i>a</i> = 7,8481(8) (<i>a</i> = 7,864 для TbAl ₂ [4])
	неідентифіковані фази (сліди)	
Tb _{25,0} Hf _{25,0} Al _{12,5} Si _{37,5}	Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ / Tb ₂ Hf ₃ (Al _{0,02} Si _{0,98}) ₄ [Tb _{16,0(7)} Hf ₃₂₍₂₎ Al ₁₍₁₎ Si ₅₁₍₁₎] Sc ₂ Re ₃ Si ₄ , <i>tP36</i> , <i>P4₁2₁2</i> , 44(1)	<i>a</i> = 7,2226(5), <i>c</i> = 13,220(1) (<i>a</i> = 7,2057, <i>c</i> = 13,199 для Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ [6])
	Hf ₅ Si ₃ / (Tb _{0,09} Hf _{0,91}) ₅ (Al _{0,03} Si _{0,97}) ₃ [Tb _{4,6(7)} Hf ₄₉₍₁₎ Al _{1,4(7)} Si _{45,0(7)}] Mn ₅ Si ₃ , <i>hP16</i> , <i>P6₃/mcm</i> , 22,8(6)	<i>a</i> = 7,8118(8), <i>c</i> = 5,5147(8) (<i>a</i> = 7,800, <i>c</i> = 5,490 для Hf ₅ Si ₃ [4])
	Tb ₆ Al ₃ Si Tb ₆ Al ₃ Si, <i>tI80</i> , <i>I4/mcm</i> , 18(1)	<i>a</i> = 11,590(3), <i>c</i> = 15,111(7) (<i>a</i> = 11,581, <i>c</i> = 15,038 для Tb ₆ Al ₃ Si [7])
	Tb ₅ Si ₃ / (Tb _{0,7} Hf _{0,3}) ₅ Si ₃ [Tb ₃₈₍₂₎ Hf ₁₆₍₁₎ Al ₁₍₁₎ Si _{45,0(7)}] Mn ₅ Si ₃ , <i>hP16</i> , <i>P6₃/mcm</i> , 15,2(8)	<i>a</i> = 8,378(1), <i>c</i> = 6,229(1) (<i>a</i> = 8,439, <i>c</i> = 6,336 для Tb ₅ Si ₃ [4])
Tb ₂₅ Hf ₂₅ Al ₂₅ Si ₂₅	Hf ₅ Si ₃ Mn ₅ Si ₃ , <i>hP16</i> , <i>P6₃/mcm</i> , ~ 80	<i>a</i> = 7,8352(4), <i>c</i> = 5,5328(3) (<i>a</i> = 7,800, <i>c</i> = 5,490 для Hf ₅ Si ₃ [4])
	TbAl ₂ MgCu ₂ , <i>cF24</i> , <i>Fd-3m</i> , ~ 20	<i>a</i> = 7,8598(5) (<i>a</i> = 7,864 для TbAl ₂ [4])
	неідентифіковані фази (сліди)	

Продовження табл. 1

1	2	3
Tb _{33,3} Hf _{3,3} Al _{3,4} Si ₆₀	TbSi ₂ GdSi _{1,4} , <i>oI12</i> , <i>Imma</i> , (основна фаза)	$a = 3,9688(3)$, $b = 4,0553(4)$, $c = 13,421(1)$ ($a = 3,98$, $b = 4,07$, $c = 13,37$ для TbSi ₂ [4])
	неідентифіковані фази (сліди)	
Tb _{33,3} Hf _{6,7} Al _{6,7} Si _{53,3}	TbSi _{1,67-δ} AlB ₂ , <i>hP3</i> , <i>P6/mmm</i> , (основна фаза)	$a = 3,863(2)$, $c = 4,143(3)$ ($a = 3,846$, $c = 4,154$ для TbSi _{1,67} [4])
	Hf ₃ Al ₂ Zr ₃ Al ₂ , <i>tP20</i> , <i>P4₂/mmm</i> , (сліди)	
Tb _{33,3} Hf _{6,7} Al ₂₀ Si ₄₀	Tb(Al _{0,53-0,49} Si _{0,47-0,51}) / Tb(Al _{0,47} Si _{0,53}) [Tb ₃₄₍₁₎ Al ₃₁₍₁₎ Si ₃₅₍₁₎] α -TbSi ₂ , <i>tI12</i> , <i>I4₁/amd</i> , 52(2)	$a = 4,0863(6)$, $c = 14,363(3)$ ($a = 4,102-4,092$, $c = 14,385-14,338$ для TbAl _{1,05-0,99} Si _{0,95-1,01} [11])
	TbSi ₂ GdSi _{1,4} , <i>oI12</i> , <i>Imma</i> , 40(1)	$a = 3,991(1)$, $b = 4,067(1)$ $c = 13,616(4)$ ($a = 3,98$, $b = 4,07$, $c = 13,37$ для TbSi ₂ [4])
	TbAl ₂ Si ₂ CaAl ₂ Si ₂ , <i>hP5</i> , <i>P-3m1</i> , 3,5(5)	$a = 4,357(4)$, $c = 6,82(1)$ ($a = 4,1827$, $c = 6,6041$ для TbAl ₂ Si ₂ [11])
	Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ / Tb ₂ Hf ₃ (Al _{0,13} Si _{0,87}) ₄ [Tb ₂₀ Hf ₃₃ Al ₆ Si ₄₁] Sc ₂ Re ₃ Si ₄ , <i>tP36</i> , <i>P4₁2₁2</i> , 4,5(5)	$a = 7,216(7)$, $c = 13,49(2)$ ($a = 7,2057$, $c = 13,199$ для Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ [6])
Tb _{33,3} Hf _{6,7} Al _{33,3} Si _{26,7}	TbAl ₂ / Tb(Al _{0,96} Si _{0,04}) ₂ [Tb ₃₃₍₁₎ Al ₆₄₍₁₎ Si ₃₍₁₎] MgCu ₂ , <i>cF24</i> , <i>Fd-3m</i> , ~ 35	$a = 7,843(1)$ ($a = 7,864$ для TbAl ₂ [4])
	Tb ₂ Al _{1,5} Si _{1,5} Mo ₂ FeB ₂ , <i>tP10</i> , <i>P4/mbm</i> , ~ 65	$a = 6,9008(7)$, $c = 4,3023(6)$ ($a = 6,9008$, $c = 4,2949$ для Tb ₂ Al _{1,5} Si _{1,5} [7])
	[Tb ₈₍₁₎ Hf ₄₇₍₃₎ Al ₇₍₂₎ Si ₃₈₍₃₎] (сліди)	
	[Tb ₁₇₍₁₎ Hf ₃₂₍₃₎ Al ₃₍₁₎ Si ₄₈₍₂₎] (сліди)	
Tb _{33,3} Hf _{6,7} Al _{53,3} Si _{6,7}	TbAl ₂ MgCu ₂ , <i>cF24</i> , <i>Fd-3m</i> , 86(1)	$a = 7,8705(5)$ ($a = 7,864$ для TbAl ₂ [4])
	Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ Sc ₂ Re ₃ Si ₄ , <i>tP36</i> , <i>P4₁2₁2</i> , 14(1)	$a = 7,260(1)$, $c = 13,325(7)$ ($a = 7,2057$, $c = 13,199$ для Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ [6])
Tb _{33,3} Hf _{13,3} Al _{33,4} Si ₂₀	TbAl ₂ / (Tb _{0,94} Hf _{0,06})(Al _{0,90} Si _{0,10}) ₂ [Tb ₃₁ Hf ₂ Al ₆₀ Si ₇] MgCu ₂ , <i>cF24</i> , <i>Fd-3m</i> , 43,9(5)	$a = 7,8665(8)$ ($a = 7,864$ для TbAl ₂ [4])
	Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ / Tb _{2,4} Hf _{2,6} (Al _{0,42} Si _{0,58}) ₄ [Tb ₂₆ Hf ₃₀ Al _{18,5} Si _{25,5}] Sc ₂ Re ₃ Si ₄ , <i>tP36</i> , <i>P4₁2₁2</i> , 29,4(4)	$a = 7,241(1)$, $c = 13,188(4)$ ($a = 7,2057$, $c = 13,199$ для Tb ₂ Hf ₃ Si ₄ [6])
	(Tb _{0,74} Hf _{0,26})(Al _{0,48} Si _{0,52}) [Tb ₃₇ Hf ₁₃ Al ₂₄ Si ₂₆] Tl, <i>oS8</i> , <i>Cmcm</i> , 26,7(4)	$a = 4,312(1)$, $b = 10,793(3)$ $c = 3,973(1)$
	~Tb ₂₈ Hf ₂₄ Al ₄₈ [Tb ₂₉₍₁₎ (Hf, Si) ₁₄₍₂₎ Al ₅₇₍₃₎] (сліди)	

Закінчення табл. 1

1	2	3
Tb _{33,3} Hf _{26,7} Al ₂₀ Si ₂₀	Hf ₅ Si ₃ / (Tb _{0,16} Hf _{0,84}) ₅ (Al _{0,19} Si _{0,81}) ₃ [Tb ₁₀₍₁₎ (Hf,Si) ₈₃₍₃₎ Al ₇₍₁₎] Mn ₅ Si ₃ , <i>hP16</i> , <i>P6₃/mcm</i> , 46(1)	$a = 7,892(1)$, $c = 5,527(1)$ ($a = 7,800$, $c = 5,490$ для Hf ₅ Si ₃ [4])
	TbAl / (Tb _{0,85} Hf _{0,15})(Al _{0,89} Si _{0,11}) [Tb ₄₄₍₁₎ Hf ₈₍₁₎ Al ₄₃₍₂₎ Si ₅₍₁₎] DyAl, <i>oP16</i> , <i>Pbcm</i> , 26(1)	$a = 5,792(3)$, $b = 11,414(7)$, $c = 5,641(3)$ ($a = 5,834$, $b = 11,370$, $c = 5,621$ для TbAl [4])
	Tb(Al _{0,15} Si _{0,85}) / (Tb _{0,86} Hf _{0,14})(Al _{0,63} Si _{0,37}) [Tb ₄₉₍₃₎ Hf ₈₍₂₎ Al ₂₇₍₄₎ Si ₁₆₍₄₎] TII, <i>oS8</i> , <i>Cmcm</i> , 16,7(9)	$a = 4,279(2)$, $b = 10,489(7)$, $c = 3,846(2)$ ($a = 4,2715$, $b = 10,5595$, $c = 3,8393$ для Tb(Al _{0,15} Si _{0,85}) [10])
	HfSi / (Tb _{0,17} Hf _{0,83})(Al _{0,15} Si _{0,85}) [Tb ₉₍₂₎ Hf ₄₅₍₁₎ Al ₇₍₁₎ Si ₃₉₍₁₎] FeB, <i>oP8</i> , <i>Pnma</i> , 11,3(7)	$a = 6,875(4)$, $b = 3,747(2)$, $c = 5,221(3)$ ($a = 6,855$, $b = 3,700$, $c = 5,220$ для HfSi [13])

Зразки складів Tb_{33,3}Hf_{3,3}Al_{3,4}Si₆₀ і Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al_{53,3}Si_{6,7} синтезували з метою визначення розчинності гафнію та алюмінію у тербій дисиліциді і гафнію та силіцію – в тербій диалюмініді. Обидва зразки є багатофазні: зразок складу Tb_{33,3}Hf_{3,3}Al_{3,4}Si₆₀ містить TbSi₂ (GdSi_{1,4}, *oI12*, *Imma*) та слідові кількості неідентифікованих фаз; зразок Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al_{53,3}Si_{6,7} містить, головню, (86 мас. %) фазу з кубічною структурою типу MgCu₂ (*cF24*, *Fd-3m*) та фазу зі структурою типу Sc₂Re₃Si₄.

Визначені параметри елементарної комірки для фази зі структурою типу α-ThSi₂ (*tI12*, *I4₁/amd*) у зразку складу Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al₂₀Si₄₀ добре узгоджуються зі значеннями параметрів, поданих у літературі [11] для сполуки з областю гомогенності TbAl_{1,05-0,99}Si_{0,95-1,01}.

За результатами рентгенофазового аналізу зразок складу Tb_{33,3}Hf_{6,7}Al_{33,3}Si_{26,7} містить бінарну фазу TbAl₂ з кубічною структурою типу MgCu₂ та тернарну сполуку Tb₂Al_{1,5}Si_{1,5} (Mo₂FeB₂, *tP10*, *P4/mbm*). Дифрактограма цього зразка також містить відбиття фаз приблизних складів Tb₈₍₁₎Hf₄₇₍₃₎Al₇₍₂₎Si₃₈₍₃₎ та Tb₁₇₍₁₎Hf₃₂₍₃₎Al₃₍₁₎Si₄₈₍₂₎, які не вдалося приписати жодній відомій фазі систем, що обмежують досліджувану чотирьохкомпонентну систему.

На основі результатів рентгенофлюоресцентної спектроскопії та ЕДРС нам вдалося визначити склад чотирьох фаз, наявних у зразку Tb_{33,3}Hf_{13,3}Al_{33,4}Si₂₀, а на основі рентгеноструктурного аналізу – їхню належність до певних структурних типів. Зразок виявився чотирьохфазним і містить: фазу з кубічною структурою типу MgCu₂, фазу з тетрагональною структурою типу Sc₂Re₃Si₄ та тернарну фазу (Tb_{0,74}Hf_{0,26})(Al_{0,48}Si_{0,52}) зі структурою типу TII (*oS8*, *Cmcm*). Крім того, на дифрактограмі зразка наявні відбиття, які нам не вдалося ідентифікувати. Результати ЕДРС аналізу свідчать про склад невідомої фази (Tb₂₉₍₁₎(Hf,Si)₁₄₍₂₎Al₅₇₍₃₎), що, ймовірно, відповідає новій тернарній сполуці складу ~Tb₂₈Hf₂₄Al₄₈ з невеликою розчинністю Si (результати дослідження кристалічної структури цієї фази опублікуватимуть в окремій праці). Для фази з тетрагональною структурою типу Sc₂Re₃Si₄ простежуємо збільшення параметрів елементарної комірки порівняно з літературними відомостями для Tb₂Hf₃Si₄ [6] внаслідок часткового заміщення атомів Tb на атоми Hf і атомів Si на атоми Al.

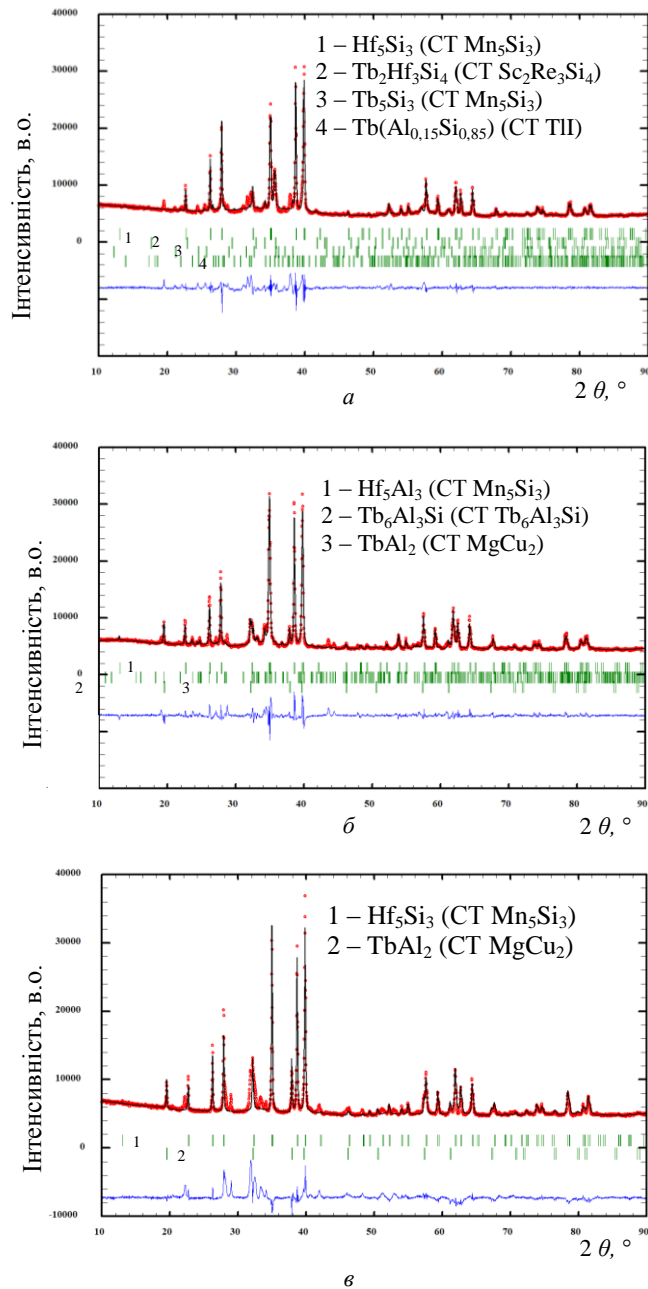


Рис. 2. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми зразків $\text{Tb}_{22,2}\text{Hf}_{33,3}\text{Al}_{11,1}\text{Si}_{33,4}$ (a), $\text{Tb}_{22,2}\text{Hf}_{33,4}\text{Al}_{22,2}\text{Si}_{22,2}$ (б) та $\text{Tb}_{25}\text{Hf}_{25}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$ (в) (проміння $\text{Cu K}\alpha$)
Fig. 2. Observed, calculated and difference X-ray powder diffraction patterns for the samples $\text{Tb}_{22,2}\text{Hf}_{33,3}\text{Al}_{11,1}\text{Si}_{33,4}$, $\text{Tb}_{22,2}\text{Hf}_{33,4}\text{Al}_{22,2}\text{Si}_{22,2}$ and $\text{Tb}_{25}\text{Hf}_{25}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$ (radiation $\text{Cu K}\alpha$)

За результатами рентгенофазового аналізу зразок $Tb_{33,3}Hf_{26,7}Al_{20}Si_{20}$ містить фазу з гексагональною структурою типу Mn_5Si_3 , яка, очевидно, є частиною твердого розчину на основі Hf_5Si_3 , твердий розчин на основі $TbAl$ ($DyAl$, *oP16*, *Pbcm*), фазу з ромбічною структурою типу TlI та твердий розчин на основі $HfSi$ (FeB , *oP8*, *Pnma*). Порівняння параметрів елементарної комірки для фази зі структурою типу Mn_5Si_3 з літературними відомостями для бінарної сполуки Hf_5Si_3 , а також результати ЕДРС і рентгенофлюоресцентного аналізу засвідчили розчинність тербію та алюмінію в сполуці Hf_5Si_3 . Очевидно, положення атомів мангану структурного типу Mn_5Si_3 займає статистична суміш атомів тербію та гафнію, а положення атомів силіцію – статистична суміш атомів алюмінію та силіцію. Під час заміщення атомів гафнію на більші за розміром атоми тербію, а також під час заміщення атомів силіцію на більші за розміром атоми алюмінію параметри елементарної комірки закономірно збільшуються. Також простежується розчинність гафнію (до 8 ат. %) та силіцію (до 5 ат. %) у бінарній сполуці $TbAl$. Параметри ромбічної елементарної комірки закономірно зменшуються при заміщенні атомів Tb на атоми Hf , а також атомів Al на атоми Si . Згідно з літературними відомостями у потрійній системі $Tb-Al-Si$ утворюється тернарна сполука $Tb(Al_{0,15}Si_{0,85})$ з ромбічною структурою типу TlI [10]. За результатами ЕДРС склад цієї фази у зразку $Tb_{33,3}Hf_{26,7}Al_{20}Si_{20}$ становить $(Tb_{0,86}Hf_{0,14})(Al_{0,63}Si_{0,37})$, що свідчить про існування області гомогенності тернарної сполуки $Tb(Al_{0,15}Si_{0,85})$ у чотирикомпонентній системі $Tb-Hf-Al-Si$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

На основі рентгенофазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії зразка $Tb_{33,3}Hf_{13,3}Al_{33,4}Si_{20}$ виявлено існування тетравної фази складу $(Tb_{0,74}Hf_{0,26})(Al_{0,48}Si_{0,52})$. Її кристалічну структуру визначено методом Рітвельда за масивом рентгенівських дифракційних даних, отриманих на дифрактометрі STOE Stadi P (інтервал $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, крок сканування $0,015^\circ$) (рис. 3, табл. 2). Вона належить до ромбічного структурного типу TlI [9] (символ Пірсона *oS8*, просторова група *Stcm*) зі статистичною сумішшю атомів тербію та гафнію в положеннях атомів I та статистичною сумішшю атомів малого розміру алюмінію та силіцію в положеннях атомів TI (табл. 3).

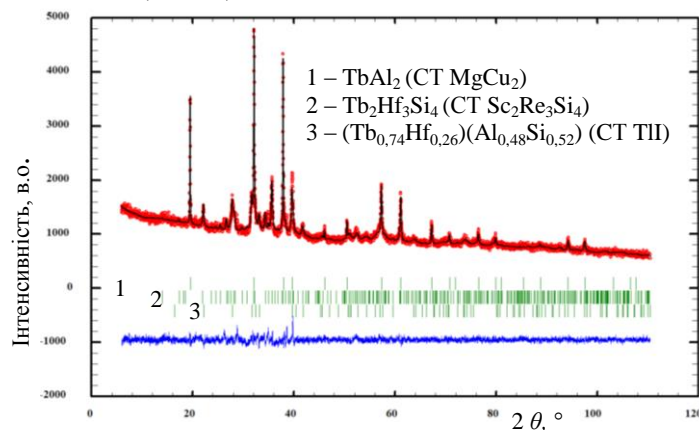


Рис. 3. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Tb_{33,3}Hf_{13,3}Al_{33,4}Si_{20}$ ($Cu\ K\alpha_1$ проміння, $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$)

Fig. 3. Observed, calculated and difference X-ray diffraction powder patterns for the sample $Tb_{33,3}Hf_{13,3}Al_{33,4}Si_{20}$ ($Cu\ K\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$)

У чотирикомпонентній системі Tb–Hf–Al–Si структурний тип ТП реалізується для бінарного моноалюмініду гафнію HfAl та тернарних сполук $(\text{Tb}_{0,7}\text{Hf}_{0,3})\text{Si}$ та $\text{Tb}(\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,85})$. Порівнюючи склади цих сполук та параметри їхніх елементарних комірок з нашими результатами (табл. 4), можемо припустити, що фаза $(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$ є частиною твердого розчину на основі HfAl, $(\text{Tb}_{0,7}\text{Hf}_{0,3})\text{Si}$ та / або $\text{Tb}(\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,85})$.

За практично однакового співвідношення атомів тербію та гафнію у сполуках $(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$ та $(\text{Tb}_{0,7}\text{Hf}_{0,3})\text{Si}$ положення атомів силіцію наполовину займають атоми алюмінію, причому параметри елементарної комірки закономірно збільшуються. Аналіз міжатомних відстаней (табл. 4) у структурах цих сполук показав, що за часткового заміщення атомів Si на атоми Al відповідні відстані збільшуються. У досліджуваній системі Tb–Hf–Al–Si за утворення твердих розчинів простежується тенденція до компенсаційного гетеровалентного заміщення: заміщення атомів Tb (3 e) на атоми Hf (4 e) супроводжується заміщенням атомів Si (4 e) на атоми Al (3 e) або навпаки.

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз у зразку $\text{Tb}_{33,3}\text{Hf}_{13,3}\text{Al}_{33,4}\text{Si}_{20}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння Cu $K\alpha_1$)

Table 2

Results of the refinement of the crystal structures of the individual phases in the sample $\text{Tb}_{33,3}\text{Hf}_{13,3}\text{Al}_{33,4}\text{Si}_{20}$ (diffractometer STOE Stadi P, Cu $K\alpha_1$ radiation)

Фаза / склад	$\text{TbAl}_2 / (\text{Tb}_{0,94}\text{Hf}_{0,06}) \times (\text{Al}_{0,90}\text{Si}_{0,10})_2$	$\text{Tb}_2\text{Hf}_3\text{Si}_4 / \text{Tb}_{2,4}\text{Hf}_{2,6}(\text{Al}_{0,42}\text{Si}_{0,58})_4$	$(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26}) \times (\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$
Вміст фази, мас. %	43,9(5)	29,4(4)	26,7(4)
Структурний тип	MgCu_2	$\text{Sc}_2\text{Re}_3\text{Si}_4$	ТП
Символ Пірсона	<i>cF</i> 24	<i>tP</i> 36	<i>oS</i> 8
Просторова група	<i>Fd-3m</i>	<i>P4</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i>	<i>Cmcm</i>
Параметри елементарної комірки: <i>a</i> , Å	7,8665(8)	7,241(1)	4,312(1)
<i>b</i> , Å	–	–	10,793(3)
<i>c</i> , Å	–	13,188(4)	3,973(1)
Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³	486,79(9)	691,4(2)	184,89(8)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>	8	4	4
Густина <i>D_x</i> , г·см ⁻³	5,816	9,236	6,875
Параметр текстури <i>G</i> [напрямок]	–	0,624(5) [001]	0,945(9) [010]
Параметри профілю: <i>U</i> , <i>V</i> , <i>W</i>	0,087(14), 0,008(9), 0,0113(16)		
Параметр змішування	0,5527		
Параметри асиметрії: <i>P1</i> , <i>P2</i>	0,046(7), -0,013(2)		
Фактори достовірності:			
<i>R_B</i>	0,0319	0,1250	0,0579
<i>R_F</i>	0,0344	0,0772	0,0342
Фактори достовірності:			
<i>R_p</i>	0,0298		
<i>R_{wp}</i>	0,0387		
χ^2	1,47		

Таблиця 3

Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки $(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$
(структурний тип ПІІ, символ Пірсона $oS8$, просторова група $Cmcm$,
 $a = 4,312(1)$, $b = 10,793(3)$, $c = 3,973(1)$ Å)

Table 3

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the $(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$
phase (PII structure type, Pearson symbol $oS8$, space group $Cmcm$, unit cell parameters:
 $a = 4.312(1)$, $b = 10.793(3)$, $c = 3.973(1)$ Å)

Атом	ПСТ	Координати атомів			B_{iso} , Å ²
		x	y	z	
$(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})$	4c	0	0,3710(6)	1/4	0,66
$(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$	4c	0	0,083(2)	1/4	1,20

Таблиця 4

Окремі міжатомні відстані (Å) в структурах сполук $(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$, $(\text{Tb}_{0,7}\text{Hf}_{0,3})\text{Si}$ [6],
 $\text{Tb}(\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,85})$ [10] та HfAl [12] (структурний тип ПІІ, символ Пірсона $oS8$,
просторова група $Cmcm$)

Table 4

Interatomic distances in the structures of the compounds $(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$, $(\text{Tb}_{0,7}\text{Hf}_{0,3})\text{Si}$ [6],
 $\text{Tb}(\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,85})$ [10], and HfAl [12] (structure type PII, Pearson symbol $oS8$, space group $Cmcm$)

Атоми		$(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$ $a = 4,312(1)$, $b = 10,793(3)$ $c = 3,973(1)$ Å	$(\text{Tb}_{0,7}\text{Hf}_{0,3})\text{Si}$ $a = 4,2235$ $b = 10,485$ $c = 3,8221$ Å	$\text{Tb}(\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,85})$ $a = 4,2715$, $b = 10,5595$, $c = 3,8393$ Å	HfAl $a = 3,253$, $b = 10,82$, $c = 4,280(2)$ Å
T	- 4 M	2,974(4)	2,95	2,954	2,859
	- 1 M	3,12(2)	3,04	2,995	2,792
	- 2 M	3,133(16)	3,05	3,128	3,083
	- 2 T	3,413(7)	3,53	3,543	3,253
	- 4 T	3,932(6)	3,65	3,681	3,245
	- 2 T	3,973(1)	3,82	3,839	4,182
	- 2 T	4,312(1)	4,22	4,271	4,280
M	- 2 M	2,66(2)	2,40	2,494	2,699
	- 4 T	2,974(4)	2,95	2,954	2,859
	- 1 T	3,12(2)	3,04	2,995	2,792
	- 2 T	3,133(16)	3,05	3,128	3,083

Примітка:

$T = (\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})$ та $M = (\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$ для сполуки $(\text{Tb}_{0,74}\text{Hf}_{0,26})(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{0,52})$

$T = (\text{Tb}_{0,7}\text{Hf}_{0,3})$ та $M = \text{Si}$ для сполуки $(\text{Tb}_{0,7}\text{Hf}_{0,3})\text{Si}$

$T = \text{Tb}$ та $M = (\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,85})$ для сполуки $\text{Tb}(\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,85})$

$T = \text{Hf}$ та $M = \text{Al}$ для сполуки HfAl

4. Висновки

За результатами рентгенофазового, рентгеноструктурного, рентгенофлюоресцентного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії визначено фазовий склад чотириккомпонентних зразків системи Tb–Hf–Al–Si, відпалених за температури 600 °С. Виявлено існування тетрарної фази складу (Tb_{0,74}Hf_{0,26})(Al_{0,48}Si_{0,52}), структура якої належить до ромбічного типу ПІІ (символ Пірсона *oS8*, просторова група *Cmcm*, $a = 4,312(1)$, $b = 10,793(3)$, $c = 3,973(1)$ Å).

На основі результатів енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, а також порівняння параметрів елементарних комірок індивідуальних фаз, виявлено розчинність інших компонентів у бінарних та тернарних сполуках системи Tb–Hf–Al–Si при 600 °С:

- ✓ бінарна сполука Hf₅Si₃ (структурний тип Mn₅Si₃, символ Пірсона *hP16*, просторова група *P6₃/mcm*) розчиняє до 10 ат. % Tb та до 7 ат. % Al);
- ✓ максимальна розчинність силіцію в бінарній сполуці TbAl₂ (MgCu₂, *cF24*, *Fd-3m*) становить 7 ат. %;
- ✓ бінарна сполука TbAl зі структурою типу DyAl (*oP16*, *Pbcm*) розчиняє до 8 ат. % Hf та до 5 ат. % Si;
- ✓ бінарна сполука HfSi зі структурою типу FeV (*oP8*, *Pnma*) розчиняє до 9 ат. % Tb та до 7 ат. % Al;
- ✓ розчинність алюмінію в тернарній сполуці Tb₂Hf₃Si₄ (Sc₂Re₃Si₄, *tP36*, *P4₁2₁2*) становить 18 ат. %.

У межах областей гомогенності сполук значення концентрації валентних електронів практично не змінюється.

-
1. Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C., Hulliger F., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Iwata S. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System // Crystal Impact (Distributor). Germany, 2001.
 2. Bulanova M. V., Mikolenko A. N., Meleshevich K. A., Effenberg G., Saltykov P. A. Terbium-silicon system // Z. Metallk. 1999. Bd. 90, No. 3. S. 216–222. DOI: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/336232>
 3. Gokhale A. B., Abbaschian G. J. Hf–Si (hafnium–silicon) system // Bull. Alloy Phase Diagr. 1989. Vol. 10, No. 3. P. 390–396. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02877595>
 4. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds // ASM International: Materials Park, OH, USA, Release 2019/20.
 5. Tyvanchuk A.T. The ternary systems Al–{La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu}–{Zr, Hf, Nb} in the range 66.7–100 at. % aluminum // Abstr. Cand. Sci. Thesis (Inorg. Chem.). Lviv, 1979. 24 p. (in Russian).
 6. Muts N., Manyako M., Lasocha W., Gladyshevskii R. The Tb–Hf–Si system at 873 K // Chem. Met. Alloys. 2009. Vol. 2. P. 187–193. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma2.0115>

7. *Melnyk I., Pikus S., Semus'о N., Gladyshevskii R.* Phase diagrams of the Ln–Al–{Si,Ge} systems // Arch. Nauki Mater. 2004. Vol. 25, No. 2. P. 113–131.
8. *Rodriguez–Carvajal J.* Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter, 2001. Vol. 26. P. 12–19.
9. *Parthé E., Gelato L., Chabot B., Penzo M., Cenzual K., Gladyshevskii R.* TYPIC Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. Vol. 1–4. Heidelberg : Springer–Verlag, 1993. P. 1596.
10. *Muts N., Gladyshevskii R.* CrB-type phases in the Tb–Zr–Al–Si system // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. Vol. 632. P. 2345–2349.
DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.200600193>
11. *Semus'о N. Z.* The ternary systems {Pr, Tb} –Al– {Si, Ge}. Phase equilibria, crystal structures and electrical properties of compounds // Abstr. Cand. Sci. Thesis (Inorg. Chem.). Lviv, 2001. 24 p. (in Ukrainian).
12. *Pöttschke M., Schubert K.* Zum Aufbau einiger zu T⁴–B³ homologer und quasihomologer Systeme. II. Die Systeme Titan–Aluminium, Zirkonium–Aluminium, Hafnium–Aluminium, Molybdän–Aluminium und einige ternäre Systeme // Z. Metallkd. 1962. Vol. 53. P. 548–560.
13. *Kotur B. Ya., Ratush G. M.* Isothermal cross section of the Sc–Hf–Si system at 1070 K // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1991. Vol. 27 (3). P. 513–516 (in Russian).

THE Tb–Hf–Al–Si SYSTEM (600 °C)

N. Muts, I. Malanchuk, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

Information about systematic investigations of quaternary intermetallic systems with rare-earth elements is scarce, therefore studies of such systems are relevant. Alloys of the Tb–Hf–Al–Si system are promising for the creation of new functional materials thanks to their mechanical (due to the presence of Al in the samples), heat-resistant (Hf), semiconductor (Si), magnetic, superconducting, catalytic, and sorption (Tb) properties.

The aim of this work was to investigate the Tb–Hf–Al–Si system: establish the phase composition of alloys, search for new phases and determine their crystal structures.

Samples of the Tb–Hf–Al–Si system were prepared by arc-melting the elements under a purified argon atmosphere. The alloys were annealed at 600 °C for 7 months in evacuated quartz ampoules, and subsequently quenched in cold water. X-ray powder diffraction data were recorded on a DRON 2.0M diffractometer, Fe K α radiation, a Panalytical X'Pert, Cu K α radiation, and a STOE Stadi P diffractometer, Cu K α_1 radiation. Energy-dispersive X-ray analyses were performed on a Tescan Vega 3 LMU scanning electron microscope.

During the investigation of the Tb–Hf–Al–Si system the formation of the quaternary phase (Tb_{0.74}Hf_{0.26})(Al_{0.48}Si_{0.52}) was established based on X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray analysis.

The crystal structure of this phase belongs to the TII type (Pearson symbol $oS8$, space group $Cmcm$, unit cell parameters: $a = 4.312(1)$, $b = 10.793(3)$, $c = 3.973(1)$ Å) with a statistical mixture of Tb and Hf atoms on the I site and a statistical mixture of Al and Si atoms on the Tl site. Based on the results obtained here, the existence in the quaternary system Tb–Hf–Al–Si of extended solid solutions based on other binary, Hf_5Si_3 (structure type Mn_5Si_3 , Pearson symbol $hP16$, space group $P6_3/mcm$, 10 at. % Tb and 7 at. % Al – $(Tb_{0.16}Hf_{0.84})_5(Al_{0.19}Si_{0.81})_3$), $TbAl_2$ ($MgCu_2$, $cF24$, $Fd-3m$, 7 at. % Si – $(Tb_{0.94}Hf_{0.06})(Al_{0.90}Si_{0.10})_2$), $TbAl$ ($DyAl$, $oP16$, $Pbcm$, 8 at. % Hf and 5 at. % Si – $(Tb_{0.85}Hf_{0.15})(Al_{0.89}Si_{0.11})$), $HfSi$ (FeB , $oP8$, $Pnma$, 9 at. % Tb and 7 at. % Al – $(Tb_{0.17}Hf_{0.83})(Al_{0.15}Si_{0.85})$), and ternary, $Tb_2Hf_3Si_4$ ($Sc_2Re_3Si_4$, $tP36$, $P4_12_12$, 18 at. % Al – $(Tb_{2.4}Hf_{2.6})(Al_{0.42}Si_{0.58})_4$), compounds was established. Within the homogeneity ranges of the solid solutions, the value of the valence electron concentration does practically not change.

Keywords: Tb–Hf–Al–Si system, X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray analysis, solid solution, TII structure type.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2021

Прийнята до друку 10.06.2022