

УДК 548.736.4

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Y–Sn–Bi (600 °C)

І. Огоновський^{*}, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
^{*}e-mail: Illia.Ohonovskyi@lnu.edu.ua

Методами рентгенівських фазового, структурного та спектрального аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Y–Sn–Bi за температури 600 °C у повному концентраційному інтервалі. Виявлено утворення обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних станідів Y₅Sn₃, Y₅Sn₄, Y₁₁Sn₁₀ та YSn₂ протяжністю 16, 5,4, 6,2 та 4,5 ат. % Bi, відповідно, і бінарних бісмутидів Y₅Bi₃ та YBi протяжністю 7 та 5 ат. % Sn, відповідно. Параметри елементарної комірки в межах твердого розчину заміщення Y₅Sn_{3-1.72}Bi_{0-1.28} (структурний тип Mn₅Si₃, символ Пірсона *hP16*, просторова група *P6₃/mcm*) змінюються анізотропно: за збільшення вмісту Bi параметр *a* елементарної комірки збільшується (*a* = 8,8935(4)–8,9718(3) Å), тоді як параметр *c* – зменшується (*c* = 6,5355(3)–6,4734(2) Å); об'єм елементарної комірки при цьому збільшується (*V* = 447,66(3)–451,25(2) Å³). Залежності параметра *a* та об'єму *V* елементарної комірки від вмісту Sn/Bi характеризуються від'ємними відхиленнями від лінійності, а параметра *c* – додатним відхиленням.

Ключові слова: ітрії, олово, бісмут, рентгенівська порошкова дифракція, діаграма стану, твердий розчин, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6701.033>

1. Вступ

Про дослідження діаграми стану і кристалічної структури фаз потрійної системи Y–Sn–Bi у літературі відомостей немає. У споріднених системах R–Sn–Bi (*R* – рідкісноземельний метал) виявлено існування п'яти тернарних фаз, кристалічні структури яких належать до чотирьох структурних типів [1]. Кристалографічні характеристики тернарних фаз систем R–Sn–Bi наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних фаз систем R–Sn–Bi

Table 1

Crystallographic characteristics for the ternary phases of the systems R–Sn–Bi

Сполука	СТ ¹	СП ²	ПГ ³	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
La ₄ SnBi ₂	Th ₃ P ₄	<i>cI28</i>	<i>I-43d</i>	9,779	–	–	[2]
Eu ₃ Sn _{3,99-3.39} × ×Bi _{1,01-1,61}	Tl ₄ PbTe ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	8,794–8,826	–	12,443–12,564	[3]
Eu ₁₁ Sn _{1,93} Bi _{8,07}	Sc ₁₁ Al ₂ Ge ₈	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	12,5369	–	18,124	[4]
Yb ₁₁ Sn ₂ Bi ₈	Sc ₁₁ Al ₂ Ge ₈	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	12,1080	–	17,516	[5]
Yb ₁₁ Sn _{4,8} Bi _{5,2}	Sm ₁₁ In ₆ Ge ₄	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	12,0183	–	17,413	[6]

¹ Структурний тип; ² символ Пірсона; ³ просторова група.

Подвійні системи Y–Sn, Y–Bi і Sn–Bi, що обмежують потрійну систему Y–Sn–Bi, досліджено достатньо повно, для всіх них побудовано діаграми стану у повних концентраційних інтервалах [7, 8]. Повідомлено про утворення та кристалічну структуру семи бінарних станідів у системі Y–Sn і двох бінарних бісмутидів у системі Y–Bi [1]. Їхні кристалографічні характеристики наведено у табл. 2. Система Sn–Bi характеризується евтектичною реакцією $L \leftrightarrow \beta\text{-Sn} + \text{Bi}$ за температури 129 °C і вмісту Bi 43 ат. %, бінарні сполуки у ній не утворюються. За температури дослідження (600 °C) олово і бісмут перебувають у рідкій фазі, а отже, область рідкого стану перебуватиме у відповідній частині ізотермічного перерізу діаграми стану потрійної системи Y–Sn–Bi (600 °C).

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Y–Sn та Y–Bi

Table 2

Crystallographic characteristics of the binary compounds of the systems Y–Sn and Y–Bi

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Y ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,902	–	6,536	[9]
Y ₅ Sn ₄	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	8,050	15,290	8,050	[10]
Y ₁₁ Sn ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	11,530	–	16,910	[10]
YSn ₂	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,332	16,052	4,235	[11]
	YSn ₂	<i>oS12</i>	<i>Ama2</i>	4,3034	16,296	4,3408	[11]
Y _{0,94} Sn ₂	Y _{0,94} Sn ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmc2₁</i>	4,332	16,052	4,235	[11]
Y ₂ Sn ₅	Er ₂ Ge ₅	<i>oP14</i>	<i>Pmmm</i>	4,322	4,409	19,089	[12]
YSn ₃	GdSn _{2,75}	<i>oS16</i>	<i>Amm2</i>	4,345	4,391	21,937	[12]
hp-YSn ₃ ¹	Cu ₃ Au	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	4,666	–	–	[13]
Y ₃ Bi ₃	Y ₃ Bi ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	8,179	9,401	11,957	[14]
YBi	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	6,2609	–	–	[15]

¹ Високотискова модифікація.

Мета цієї праці – експериментальне визначення фазових рівноваг у системі Y–Sn–Bi, виявлення розчинності третього компонента у бінарних станідах і бісмутидах ітрію і побудова ізотермічного перерізу діаграми стану потрійної системи Y–Sn–Bi за температури 600 °C.

2. Матеріали та методика експерименту

Для синтезу сплавів використали компактні метали з таким вмістом основного компонента (в мас. %): ітрій $\geq 99,99$; бісмут $\geq 99,99$; олово $\geq 99,9$. Зразки для дослідження синтезували сплавленням компонентів в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода в атмосфері аргону. Як гетер використали пористий титан. Для гомогенізації сплави відпалили у вакуумованих кварцових ампулах за температури 600 °C у муфельній електропечі VULKAN A-550 впродовж 720 год і загартували у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Контроль складу проводили порівнянням маси вихідної шихти з масою сплаву. Якщо втрати під час синтезу не перевищували 2 мас. %, склад сплаву приймали рівним складу шихти. В окремих випадках відповідність складів синтезованих сплавів вихідним складам підтверджували рентгенівським флуоресцентним спектральним аналізом на аналізаторі ElvaX Pro. Загалом синтезовано 11 дво- та 20 трикомпонентних сплавів.

Двокомпонентні сплави синтезували з метою встановлення існування бінарних сполук при 600 °С та підтвердження типу їхньої структури.

Рентгенофазовий аналіз зразків і рентгеноструктурний аналіз сполук провели за масивами рентгенівських дифракційних даних, отриманих на порошковому дифрактометрі PROTO AXRD Banchtop (проміння Cu K α). Фазовий аналіз виконували порівнянням експериментальних дифрактограм сплавів з розрахованими дифрактограмами бінарних та тернарних сполук і чистих компонентів з використанням пакета програм WinXPow [16], а параметри профілю рентгенограм та параметри кристалічної структури фаз уточнювали методом Рітвельда з використанням пакета програм FullProf Suite [17]. Уточнювали фактори шкали, параметри елементарних комірок, параметри форми піків (функція профілю псевдо-Войт), координати і параметри зміщення атомів, а також параметри заповнення їхніх позицій. Фон уточнювали за допомогою поліномних функцій з використанням алгоритму фільтрування Фур'є. Оцінку достовірності вибраної моделі здійснювали за значеннями факторів розбіжності. Межі твердих розчинів на основі бінарних сполук встановлено за допомогою локального рентгеноспектрального аналізу, виконаному на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детекторами вторинних електронів (SE) і зворотно розсіяних електронів (BSE), та енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE, оснащеним детектором X-Max^N20.

3. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенофазного аналізу двокомпонентних сплавів у подвійних системах Y–Sn та Y–Bi за температури 600 °С виявлено існування шести бінарних сполук: Y₃Sn₃ (СТ Mn₅Si₃), Y₅Sn₄ (СТ Sm₅Ge₄), Y₁₁Sn₁₀ (СТ Ho₁₁Ge₁₀), YSn₂ (СТ ZrSi₂), Y₅Bi₃ (СТ Y₅Bi₃) та YBi (СТ NaCl). Повідомлені у літературі бінарні станіди Y₂Sn₅ та YSn₃ за температури дослідження не існують. Отримані результати узгоджуються з діаграмами стану подвійних систем Y–Sn та Y–Bi [7, 8]. На основі бінарних сполук утворюються обмежені тверді розчини заміщення. Найбільшою розчинністю третього компонента характеризується бінарна сполука Y₅Sn₃ – 16 ат. % Bi. Бінарні станіди Y₅Sn₄, Y₁₁Sn₁₀ та YSn₂ розчиняють 5,4, 6,2 та 4,5 ат. % Bi, відповідно, а бінарні бісмутиди Y₅Bi₃ та YBi – 7 та 5 ат. % Sn, відповідно. Протяжності усіх твердих розчинів визначено за результатами рентгенівського дифракційного та енергодисперсійного спектрального аналізів багатофазних сплавів (рис. 1, табл. 3).

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Y–Sn–Bi за температури 600 °С побудовано у повному концентраційному інтервалі і зображено на рис. 2. Він характеризується 8-ма одно-, 13-ма дво- і 6-ма трифазними областями. Найбільшу кількість подвійних рівноваг (6) утворює твердий розчин заміщення на основі монобісмутиду ітрію YBi. За температури 600 °С сплави подвійної системи Sn–Bi перебувають у рідкому стані. Межі рідкої фази у потрійній системі було екстрапольовано, виходячи з її меж у подвійних системах: 3,0 ат. % Y у системі Y–Sn і 1,2 ат. % Y у системі Y–Bi. У рівновазі з рідиною перебувають дві фази – тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук YSn₂ та YBi.

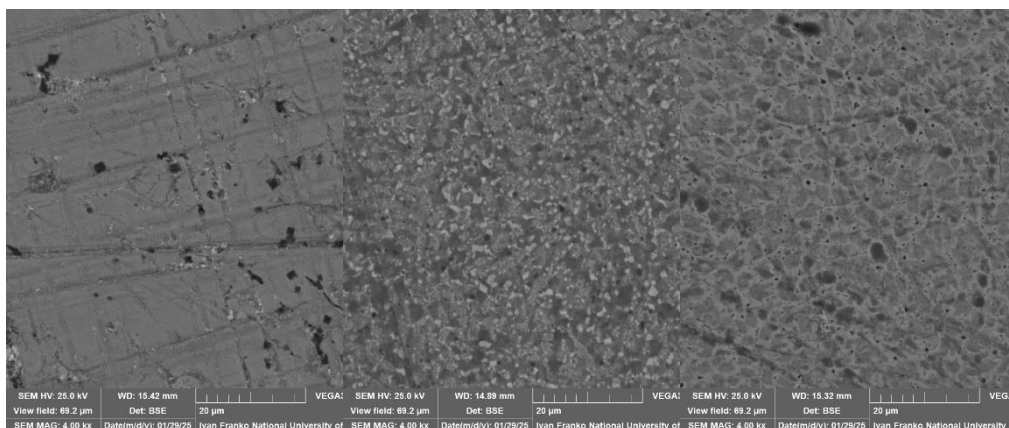


Рис. 1. Фотографії у вторинних електронах шліфів поверхонь зразків:
 $a - Y_{33,3}Sn_{61,7}Bi_5$; $b - Y_{52,4}Sn_{37,6}Bi_{10}$; $c - Y_{25}Sn_{10}Bi_{65}$ (Tescan Vega 3 LMU)
 Fig. 1. Secondary electron image of polished surfaces of the samples:
 $a - Y_{33,3}Sn_{61,7}Bi_5$; $b - Y_{52,4}Sn_{37,6}Bi_{10}$; $c - Y_{25}Sn_{10}Bi_{65}$ (Tescan Vega 3 LMU)

Таблиця 3

Результати енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплавів системи Y–Sn–Bi (рис. 1)

Table 3

Results of EDXS analysis of the alloys of the system Y–Sn–Bi (Fig. 1)

Вихідний склад сплаву – $Y_{33,3}Sn_{61,7}Bi_5$ (рис. 1, а), визначений склад сплаву – $Y_{33,8}Sn_{60,9}Bi_{5,3}$	
Сіра фаза (основна)	$Y_{33,5(3)}Sn_{62,0(2)}Bi_{4,5(2)}$ ($Y_{1,00(1)}Sn_{1,86(1)}Bi_{0,14(1)}$)
Темна фаза	$Y_{50,2(3)}Sn_{5,1(3)}Bi_{44,7(2)}$ ($Y_{1,00(1)}Sn_{0,10(1)}Bi_{0,90(1)}$)
Вихідний склад сплаву – $Y_{52,4}Sn_{37,6}Bi_{10}$ (рис. 1, б), визначений склад сплаву – $Y_{52,6}Sn_{37,9}Bi_{9,5}$	
Темно-сіра фаза (основна)	$Y_{52,3(3)}Sn_{41,5(2)}Bi_{6,2(3)}$ ($Y_{11,00(6)}Sn_{8,70(4)}Bi_{1,30(6)}$)
Сіра фаза	$Y_{55,7(3)}Sn_{38,9(2)}Bi_{5,4(3)}$ ($Y_{5,00(3)}Sn_{3,51(2)}Bi_{0,49(3)}$)
Світла фаза	$Y_{50,4(4)}Sn_{5,0(4)}Bi_{44,6(3)}$ ($Y_{1,01(1)}Sn_{0,10(1)}Bi_{0,89(1)}$)
Вихідний склад сплаву – $Y_{62,5}Sn_{12,5}Bi_{25}$ (рис. 1, в), визначений склад сплаву – $Y_{62,1}Sn_{13,7}Bi_{24,2}$	
Сіра фаза (основна)	$Y_{62,3(3)}Sn_{21,7(3)}Bi_{16,0(3)}$ ($Y_{5,0(2)}Sn_{1,7(2)}Bi_{1,3(2)}$)
Світла фаза	$Y_{49,9(4)}Sn_{5,0(4)}Bi_{45,1(3)}$ ($Y_{1,00(1)}Sn_{0,10(1)}Bi_{0,90(1)}$)
Темна фаза	$Y_{62,6(3)}Sn_{7,0(4)}Bi_{30,4(3)}$ ($Y_{5,0(2)}Sn_{0,6(3)}Bi_{2,4(2)}$)

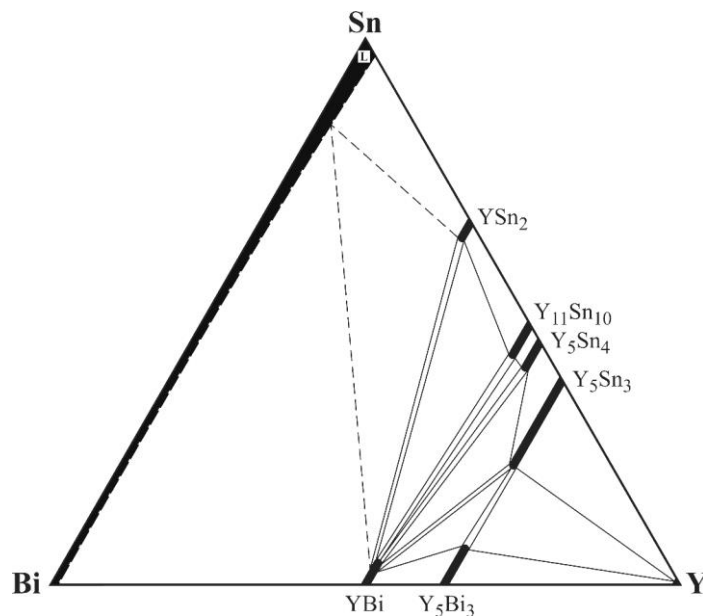


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Y–Sn–Bi за температури 600 °C
 Fig. 2. Isothermal section of the phase diagram of the ternary system Y–Sn–Bi at 600 °C

Для твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки Y_5Sn_3 уточнено кристалографічні параметри, використовуючи масиви рентгенівських дифракційних даних п'яти сплавів з ізоконцентрації 62,5 ат. % Y і різним вмістом Sn і Bi (табл. 4). Зразки складів $Y_{62,5}Sn_{37,5}$, $Y_{62,5}Sn_{33,5}Bi_{14}$, $Y_{62,5}Sn_{28,5}Bi_9$ та $Y_{62,5}Sn_{25,5}Bi_{12}$ виявилися однофазними, тоді як зразок складу $Y_{62,5}Sn_{12,5}Bi_{25}$ – трифазним. У результаті рентгеноструктурного аналізу багатокомпонентного сплаву уточнено параметри комірки для граничних складів трьох твердих розчинів: $Y_5Sn_{1,72(4)}Bi_{1,28(4)}$ (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $R6_3/mcm$, $a = 8,9718(3)$, $c = 6,4734(2)$ Å), $Y_5Sn_{0,56}Bi_{2,44}$ (СТ Y_5Bi_3 , СП $oP32$, ПГ $Pnma$, $a = 8,1632(8)$, $b = 9,3982(9)$, $c = 11,9501(12)$ Å) та $YSn_{0,1}Bi_{0,9}$ (СТ NaCl, СП $cF8$, ПГ $Fm-3m$, $a = 6,2521(4)$ Å).

Найкоротшими віддальми у структурі твердого розчину $Y_5Sn_{3-1,7}Bi_{0-1,3}$ є віддалі між атомами Y1 і статистичною сумішшю атомів M ($\delta_{Y1-M} = 3,08-3,09$ Å, $\delta_{Y2-M} = 3,18-3,20$ Å), а також між атомами Y ($\delta_{Y2-Y2} = 3,24-3,27$ Å). Ці віддалі є меншими за суму атомних радіусів компонентів ($r_{ат.}(Y) = 1,78$, $r_{ат.}(Sn) = 1,62$, $r_{ат.}(Bi) = 1,70$ Å [18]), що свідчить про сильну взаємодію між відповідними атомами і значну частку ковалентності зв'язків ($r_{ков.}(Y) = 1,62$, $r_{ков.}(Sn) = 1,41$, $r_{ков.}(Bi) = 1,46$ Å [18]). Значення інших міжатомних віддалей корелюють з відповідними сумами атомних радіусів компонентів. Варто зазначити, що у структурі твердого розчину $Y_5Sn_{3-1,7}Bi_{0-1,3}$ немає гомоатомних зв'язків між атомами p-елементів (найкоротша віддаль $\delta_{M-M} = 3,75$ Å).

Таблиця 4

Умови експерименту та результати уточнення
кристалічної структури тернарної фази $Y_5Sn_{3-1,7}Bi_{0-1,3}$

Table 4

Experimental conditions and results of the refinement
of the crystal structures of the ternary phase $Y_5Sn_{3-1,7}Bi_{0-1,3}$

Склад зразка	$Y_{62,5}Sn_{37,5}$	$Y_{62,5}Sn_{33,5}Bi_4$	$Y_{62,5}Sn_{28,5}Bi_9$	$Y_{62,5}Sn_{25,5}Bi_{12}$	$Y_{62,5}Sn_{12,5}Bi_{25}$ ¹
Уточнений склад фази	Y_5Sn_3	$Y_5Sn_{2,68(2)}Bi_{0,32(2)}$	$Y_5Sn_{2,28(2)}Bi_{0,72(2)}$	$Y_5Sn_{2,05(3)}Bi_{0,95(3)}$	$Y_5Sn_{1,72(4)}Bi_{1,28(4)}$
Структурний тип	Mn_5Si_3				
Символ Пірсона	$hP16$				
Просторова група	$P6_3/mcm$				
Параметри елементарної комірки: $a, \text{Å}$	8,8935(4)	8,9052(4)	8,9256(3)	8,9426(6)	8,9718(3)
$c, \text{Å}$	6,5355(3)	6,5306(3)	6,5173(2)	6,5035(5)	6,4734(2)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	447,66(3)	448,50(3)	449,65(3)	450,41(6)	451,25(2)
Кількість формульних одиниць Z	2				
Густина $D_x, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	5,940	6,143	6,394	6,536	6,743
Параметр текстури $G /$ [напря́м]	0,9029(19)/ [001]	0,984(2) / [001]	0,925(5) / [001]	0,988(7) [001]	0,981(3) [001]
Параметри профілю:	0,273(11) 0,105(10) 0,022(4)	0,308(7) 0,104(9) 0,026(3)	0,261(7) 0,114(7) 0,0250(16)	0,290(9) 0,121(9) 0,028(4)	0,211(4) 0,103(4) 0,055(6)
Параметр змішування η	0,516(15)	0,692(8)	0,712(14)	0,520(18)	0,381(18)
Параметри асиметрії:	0,110(19) 0,060(3)	0,103(19) 0,053(4)	0,102(18) 0,032(2)	0,114(17) 0,041(3)	0,104(11) 0,031(4)
Фактори розбіжності:	0,0471 0,0254 0,0331 1,27	0,0428 0,0325 0,0427 1,32	0,0435 0,0291 0,0383 1,14	0,0614 0,0399 0,0525 1,63	0,0536 0,0413 0,0527 1,49
Координати атомів ² :	0,2395(2) 0,6036(2)	0,2396(3) 0,6037(2)	0,2397(2) 0,60384(18)	0,2393(3) 0,6043(3)	0,2391(4) 0,6056(3)
Склад статистичної суміші M	Sn	0,893(8)Sn + 0,107(8)Bi	0,758(7)Sn + 0,242(7)Bi	0,682(10)Sn + 0,318(10)Bi	0,573(13)Sn + 0,427(13)Bi
Ізотропні параметри зміщення атомів:	0,98(6) 1,16(7) 0,85(4)	0,94(7) 1,13(7) 0,72(5)	0,89(3) 1,06(3) 0,68(3)	0,83(4) 1,01(4) 0,65(3)	0,87(4) 1,05(4) 0,62(3)
Найкоротші міжатомні віддалі:	3,075(2) 3,1796(5) 3,689(2) 3,825(2) 3,2678(3) 3,7515(12)	3,079(2) 3,1822(5) 3,696(3) 3,828(2) 3,2651(3) 3,7511(12)	3,085(2) 3,1863(5) 3,706(4) 3,833(2) 3,2587(2) 3,7490(12)	3,087(2) 3,1902(8) 3,707(5) 3,840(3) 3,2518(5) 3,7488(12)	3,087(5) 3,1976(8) 3,716(4) 3,848(2) 3,2367(2) 3,7506(19)

¹Трифазний зразок: $Y_5Sn_{1,72(4)}Bi_{1,28(4)}$ (65,4(8) мас. %), $Y_5Sn_{0,56}Bi_{2,44}$ (26,7(4) мас. %), $YSn_{0,1}Bi_{0,9}$ (7,9(2) мас. %);²Y1 (6g) x 0 1/4, Y2 (4d) 1/3 2/3 0, M ((6g) x 0 1/4).

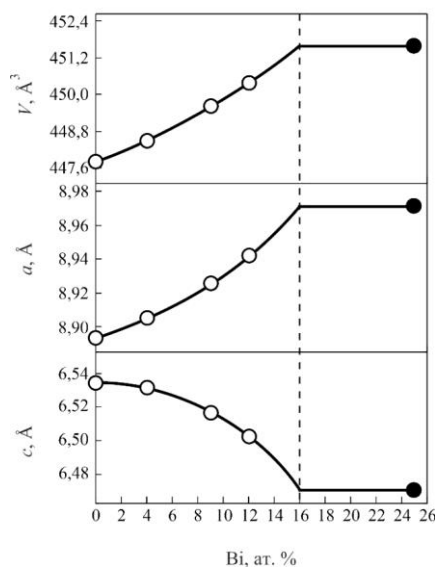


Рис. 3. Залежність параметрів елементарної комірки від вмісту Bi в області гомогенності твердого розчину $Y_5Sn_{3-1.72}Bi_{0-1.28}$
 Fig. 3. Dependence of the unit-cell parameters on the Bi content within the homogeneity range of the solid solution $Y_5Sn_{3-1.72}Bi_{0-1.28}$

Для твердого розчину заміщення $Y_5Sn_{3-1.72}Bi_{0-1.28}$ (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$) спостерігається анізотропна зміна параметрів елементарної комірки: за збільшення вмісту Bi параметр a елементарної комірки збільшується ($a = 8,8935(4)–8,9718(3)$ Å), тоді як параметр c – зменшується ($c = 6,5355(3)–6,4734(2)$ Å); об'єм елементарної комірки при цьому збільшується ($V = 447,66(3)–451,25(2)$ Å³). Залежності параметрів та об'єму елементарної комірки є нелінійними: для параметра a та об'єму V елементарної комірки спостерігаються від'ємні відхилення від правила Вегарда, тоді як для параметра c – додатне відхилення від правила Вегарда (рис. 3).

4. Висновки

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Y–Sn–Bi за температури 600 °C характеризується існуванням обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук Y_5Sn_3 (16 ат. % Bi), Y_5Sn_4 (5,4 ат. % Bi), $Y_{11}Sn_{10}$ (6,2 ат. % Bi), YSn_2 (4,5 ат. % Bi), Y_5Bi_3 (7 ат. % Sn) та YBi (5 ат. % Sn). Заміщення атомів Sn на атоми Bi у бінарній сполуці Y_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$) супроводжується протилежною зміною параметрів елементарної комірки: параметр a елементарної комірки збільшується, тоді як параметр c – зменшується; об'єм елементарної комірки при цьому збільшується. Залежності параметра a та об'єму V елементарної комірки характеризуються від'ємними відхиленнями від правила Вегарда, а параметра c – додатним відхиленням від правила Вегарда.

5. Подяка

Роботу виконано за фінансової підтримки гранту від U.S. Office of Naval Research Global (ONRG) і U.S. National Academy of Sciences (NAS) за програмою “International Multilateral Partnerships for Resilient Education and Science System in Ukraine” (IMPRESS-U) в рамках гранту “Розділення структури та складу з поліморфами фаз Цинтля”, а також гранту Міністерства освіти і науки України № 0124U000989.

1. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson’s Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2023/24.
2. Hulliger F., Ott H. R. Superconductivity of lanthanum pnictides // *J. Less-Common Met.* 1977. Vol. 55. P. 103–113. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90266-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90266-1)
3. Ge M. H., Corbett J. D. Synthesis, structure, and bonding of $\text{Eu}_3\text{Bi}(\text{Sn},\text{Bi})_4$. A rare inverse- Cr_5B_3 -type structure with a new tin/bismuth network // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 6864–6870. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic070281c>
4. Choi W., Lee J., Lee Y., Ahn K., You T. S. Single and double-doping effects on the thermoelectric properties of two Zintl compounds: $\text{Eu}_{11}\text{Bi}_{8,07(2)}\text{Sn}_{1,93}$ and $\text{Eu}_{10,74(2)}\text{K}_{0,26}\text{Bi}_{9,14(2)}\text{Sn}_{0,86}$ // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 11840–11850. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7DT02410J>
5. Ge M. H., Corbett J. D. Crystal structure of hendecaytterbium ditin octabismuthide, $\text{Bi}_8\text{Sn}_2\text{Yb}_{11}$ // *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 2012. Vol. 227. P. 283–284. DOI: <https://doi.org/10.1524/ncrs.2012.0137>
6. Liang Y., Cardoso Gil R. H., Schnelle W., Zhao J. T., Grin Y. Synthesis, crystal structure and physical properties of $\text{Yb}_{11}\text{Bi}_{10-x}\text{Sn}_x$ // *Solid State Sci.* 2013. Vol. 18. P. 127–130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.01.010>
7. Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C., Hulliger F., Massalski T. B., Okamoto H., Osaki K., Prince A. (Eds.). Pauling File. Binaries Edition. Materials Park: ASM International (OH), 2002.
8. Massalski T. B. (Ed.). Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd Edition, Plus Updates, CD version 1.0. Materials Park: ASM International (OH), 1996.
9. Holmén S. A D8_8 -type phase in the yttrium-tin system // *Acta Chem. Scand.* 1964. Vol. 18. P. 2394.
10. Schmidt F. A., McMasters O. D. Yttrium-tin alloy system // *Less-Common Met.* 1968. Vol. 15. P. 1–11. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(68\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90002-7)
11. Zhu Y., Cao H., Fang Z., Weng H. et al. Multiple topologically nontrivial bands in noncentrosymmetric YSn_2 // *Phys. Rev. B.* 2018. Vol. 98. Art. 035117. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.035117>
12. Palenzona A., Manfrinetti P. The tin-rich side of the rare earth-tin systems ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ and Y) // *J. Alloys Compd.* 1993. Vol. 201. P. 43–47. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90859-L](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90859-L)
13. Miller K., Hall H. T. High-pressure synthesis of rare earth-tin compounds // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11. P. 1188–1191. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic50112a006>
14. Wang Y., Gabe E. J., Calvert L. D., Taylor J. B. The crystal structure of Y_5Bi_3 and its relation to the Mn_5Si_3 and the Yb_5Sb_3 type structures // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1976. Vol. 32. P. 1440–1445. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740876005529>

15. *Yoshihara K., Taylor J. B., Calvert L. D., Despault G. J. G.* Rare-earth bismuthides // *J. Less-Common Met.* 1975. Vol. 41. P. 329–337.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90038-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90038-7)
16. *STOE WinXPow* (Version 2.21). Darmstadt: Stoe & Cie, 2005.
17. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent developments of the Program *FULLPROF* // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
18. *Gladyshevskii R. E., Pukas S. Ya.* Applied Crystal Chemistry. 4th Edition // Ivan Franko National University of Lviv. 2022. 126 p. (in Ukrainian).

ISOTHERMAL SECTION OF THE PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM Y–Sn–Bi (600 °C)

I. Ohonovskiy*, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: Illia.Ohonovskiy@lnu.edu.ua

The interaction of the components in the ternary system Y–Sn–Bi was studied by X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy, and the isothermal section of the phase diagram at 600 °C was constructed in the full concentration range. The compositions and crystal structures of four binary stannides in the system Y–Sn and two binary bismuthides in the system Y–Bi were confirmed. On the basis of binary compounds, limited substitutional solid solutions are formed. The binary compound Y_5Sn_3 exhibits the highest solubility of the third component, accommodating up to 16 at. % Bi. The binary stannides Y_5Sn_4 , $Y_{11}Sn_{10}$, and YSn_2 dissolve 5.4, 6.2, and 4.5 at. % Bi, respectively, whereas the binary bismuthides Y_5Bi_3 and YBi dissolve 7 and 5 at. % Sn, respectively.

Isothermal section of the phase diagram of the ternary system Y–Sn–Bi at 600 °C is characterized by eight single-phase, thirteen two-phase, and six three-phase regions. The substitutional solid solution based on yttrium monobismuthide (YBi) forms the largest number of binary equilibria (six). At 600 °C, alloys of the binary Sn–Bi system remain in the liquid state. Two phases are in equilibrium with the liquid – substitutional solid solutions based on the binary compounds YSn_2 and YBi.

For the substitutional solid solution $Y_5Sn_{3-1.72}Bi_{0-1.28}$ (structure type Mn_5Si_3 , Pearson symbol $hP16$, space group $P6_3/mcm$), an anisotropic variation of the unit-cell parameters is observed: with increasing Bi content, the cell parameter a increases ($a = 8.8935(4)–8.9718(3)$ Å), whereas the cell parameter c decreases ($c = 6.5355(3)–6.4734(2)$ Å). Consequently, the unit-cell volume increases ($V = 447.66(3)–451.25(2)$ Å³). The dependencies of the unit-cell parameters and volume are nonlinear: for parameter a and volume V , negative deviations from Vegard's law are observed, while for parameter c , a positive deviation from Vegard's law is evident.

Keywords: yttrium, tin, bismuth, X-ray powder diffraction, phase diagram, solid solution, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 12.11.2025

Після доопрацювання 12.02.2026

Прийнята до друку 05.03.2026

Оприлюднена онлайн 29.05.2026