

УДК 669.018.869.87.75

ДІАГРАМА ФАЗОВИХ РІВНОВАГ СИСТЕМИ Y-Ga-Sb ПРИ 500 °С© 2010 І. С. Антонішин, С. В. Орищин, О. В. Жак¹

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів уперше досліджено взаємодію компонентів у системі Y-Ga-Sb та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи при 500 °С. Виявлено існування твердого розчину значної протяжності на основі бінарного антимоніду Y_5Sb_3 із структурою типу Mn_5Si_3 . Вперше синтезовано нову тернарну сполуку $\sim Y_5GaSb_3$ та висловлено припущення про її ізоструктурність із сполукою Ho_5GaSb_3 (надструктура до типу Sm_5Ge_4).

Ключові слова: рентгенівський аналіз, діаграма фазових рівноваг, твердий розчин, інтерметалід, кристалічна структура.

Вступ. Серед систем R-Ga-Sb (R – рідкісноземельний метал) діаграма фазових рівноваг при 500 °С побудована лише для системи Ho-Ga-Sb, в якій виявили існування тернарної сполуки Ho_5GaSb_3 , кристалічна структура якої є впорядкованою надструктурою до бінарного типу Sm_5Ge_4 , та обмежений твердий розчин галію у бінарній фазі Ho_5Sb_3 (структура типу (СТ) Mn_5Si_3) [1, 2]. Інші системи вивчали лише з метою синтезу окремих тернарних сполук та дослідження їхніх кристалічних структур [3-6]. Мета нашої роботи – систематичне дослідження взаємодії компонентів у системі Y-Ga-Sb при 500 °С, синтез нових тернарних фаз та встановлення їхніх структур.

Огляд подвійних систем. Подвійні системи, які обмежують потрійну систему Y-Ga-Sb, детально вивчали раніше [7-9]. Для *системи Y-Ga* побудовано діаграму стану [8, 9] і виявлено існування шести бінарних сполук [7]. Галіди YGa_2 (СТ AlB_2) і YGa (СТ CrB) кристалізуються при охолодженні розплаву при 1350 і 1385 °С, відповідно. Сполуки YGa_6 (СТ $PuGa_6$) та Y_5Ga_3 (СТ Mn_5Si_3) утворюються за перитектичними реакціями, відповідно, при ~ 300 та 1295 °С. За даними праці [10] фаза Y_2Ga_3 [11] належить до типу Tm_3Ga_5 і має склад Y_3Ga_5 . Спосіб утворення бінарних галідів Y_3Ga_5 (Tm_3Ga_5) і Y_3Ga_2 (Gd_3Ga_2) невідомий, але за даними праць [10, 12] ці фази виявлено за температури 600 °С. Повідомляють про існування двох поліморфних модифікацій сполуки Y_5Ga_3 : з гексагональною структурою типу Mn_5Si_3 [7] і тетрагональною типу Ba_5Si_3 [13], проте температура поліморфного перетворення не визначена. Авторами праці [14] виявлено існування за температури вищої 1000 °С ще однієї поліморфної модифікації цієї сполуки, яка кристалізується у моноклінній структурі типу Sc_5Ga_3 .

Узагальнена діаграма стану подвійної *системи Y-Sb* наведена у [8-9]. Система характеризується існуванням п'яти сполук: YSb (СТ NaCl), Y_4Sb_3 (СТ Th_3P_4), Y_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3), YSb_2 (СТ $HoSb_2$) і Y_3Sb (СТ Ti_3P) [7]. Моноантимонід YSb плавиться конгруентно при 2310 °С, а сполуки Y_3Sb і Y_5Sb_3 утворюються перитектично при 1240 і 1690 °С, відповідно. У праці [15] повідомляють про фазовий перехід першого роду для сполуки YSb (зміна структури типу NaCl на CsCl), що відбувається за тиску 26 ГПа. Фаза Y_5Sb_3 має дві поліморфні модифікації, причому низькотемпературна має гексагональну структуру типу Mn_5Si_3 , а високотемпературна – ромбічну типу $\beta-Yb_5Sb_3$ та існує за температури вище 1260 °С [16]. Сполука Y_4Sb_3 утворюється за перитектичною реакцією при 2120 °С, а при 1660 °С евтектоїдно розкладається на YSb та Y_5Sb_3 . Антимонід YSb_2 стійкий лише за високих температур і високих тисків [7, 9], тому на діаграмі стану відсутній.

Згідно з діаграмою стану *системи Ga-Sb* [8-9] в ній утворюється лише одна бінарна сполука $GaSb$ [7], яка залежно від умов синтезу кристалізується у різних структурних типах. За кімнатної температури й тиску 6-9 ГПа $GaSb$ зазнає фазового перетворення у тетрагональну фазу $\beta-GaSb$ (СТ $\beta-Sn$). Гексагональна фаза $GaSb$ (СТ BiIn) утворюється за дуже високих тисків (27.8-70 ГПа).

Взаємної розчинності компонентів у описаних вище подвійних системах не спостерігали.

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

Методика дослідження. Для вивчення фазових рівноваг у системі Y-Ga-Sb нами синтезовано 91 сплав. Для приготування зразків використовували компактні ітрій, галій та стибій, чистотою не менше 99,995 % мас. основного компонента. Суміш вихідних компонентів плавилі в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал проводили у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 500 °C не менше 1000 год з наступним гартуванням у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Рентгенофазовий аналіз проводили шляхом порівняння рентгенограм досліджуваних зразків з відомими рентгенограмами бінарних сполук та чистих компонентів, а також з теоретично розрахованими рентгенограмами. Дифрактограми порошку одержували на порошкових дифрактометрах ДРОН-3М та HZG-4а (CuK α -випромінювання, кроковий режим зйомки, $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$, час сканування 10-20 с у кожній точці, інтервал поміру $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$), а також на Huber Image Plate Guinier camera G670 (CuK α -випромінювання, інтервал поміру брегівських кутів $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$). Фазовий аналіз зразків за одержаними дифрактограмами здійснювали за допомогою програми WinXPOW [17], а обчислення, пов'язані з уточненням параметрів елементарних комірок ідентифікованих фаз, а також координат та теплових параметрів атомів у кристалічних структурах сполук проводили за допомогою комплексу програм для структурного аналізу CSD [18].

Мікроструктурне дослідження деяких сплавів проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа Philips XL 30. Підготовку зразків для проведення даного аналізу проводили механічним шліфуванням сплавів, поміщених в електропровідну полімерну матрицю (Polyfast/Bakelit), з кінцевим поліруванням суспензією технічних алмазів з розміром зерна 10-0.1 мкм.

Результати та обговорення. За результатами рентгенофазового та мікроструктурного аналізу 91 сплаву, в тому числі 11 двохкомпонентних, уперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Y-Ga-Sb при 500 °C (рис.).

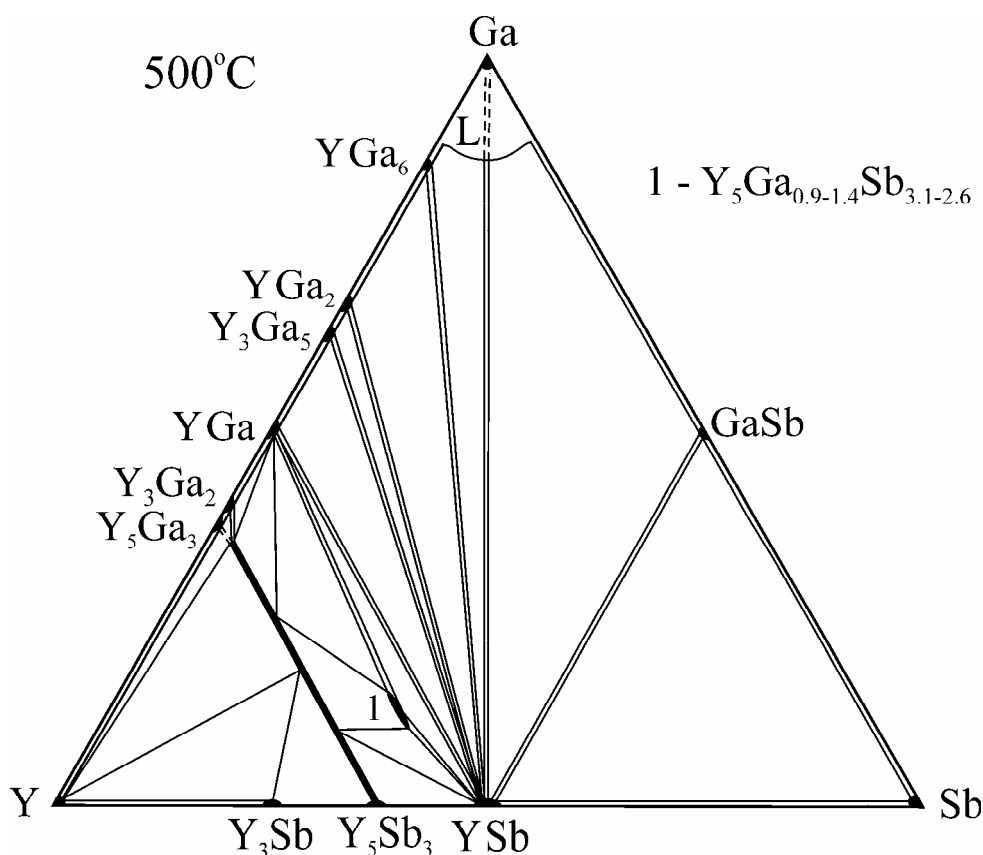


Рис. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Ga-Sb при 500 °C

При 500 °С нами підтверджено існування усіх бінарних сполук, що наведені на рисунку, в тому числі й галідів Y_3Ga_5 й Y_3Ga_2 , які були виявлені авторами праць [10, 12] при 600 °С та у литих зразках. Слід зазначити, що найбагатша галієм бінарна сполука YGa_6 [7] була ідентифікована лише у трикомпонентних зразках.

Сполука Y_4Sb_3 за температури дослідження не виявлена, що пояснюється обмеженим температурним інтервалом її існування (1660-2120 °С) [8-9], проте дифрактограми деяких литих зразків системи Y-Sb містили відбиття цієї фази. Оскільки бінарний антимонід YSb_2 існує лише за умови високих температур і тисків [7, 9], то при 500 °С цю сполуку ми не отримали. Високотемпературну модифікацію фази Y_5Sb_3 (СТ β - Yb_5Sb_3) виявили у литих зразках, а дифрактограми зразків відповідного складу, які були відпалені при 500 °С, успішно проіндексували у гексагональній сингонії, що засвідчило існування за умов дослідження низькотемпературної модифікації із структурою типу Mn_5Si_3 . Обчислені значення параметрів комірок ідентифікованих бінарних сполук наведені у табл. 1 разом з літературними даними.

На розрізі 62.5 ат. % Y нами виявлено утворення твердого розчину значної протяжності на основі бінарної фази Y_5Sb_3 із структурою типу Mn_5Si_3 . Дифрактограми зразків $Y_{62.5}Ga_7Sb_{30.5}$, $Y_{62.5}Ga_{12.5}Sb_{25}$, $Y_{62.5}Ga_{18}Sb_{19.5}$, $Y_{62.5}Ga_{25}Sb_{12.5}$ і $Y_{62.5}Ga_{30}Sb_{7.5}$ проіндексовано в гексагональній сингонії з параметрами елементарних комірок, наведеними у табл. 2.

Таблиця 1. Значення параметрів елементарних комірок ідентифікованих бінарних сполук систем Y-Ga, Y-Sb та Ga-Sb

Сполука	ПГ	СТ	Параметри комірки, нм			Літ-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
YGa_6	$P4/nbm$	$PuGa_6$	0.5947	–	0.7549	[7]
			0.5951(1)	–	0.7564(3)	*
YGa_2	$P6/mmm$	AlB_2	0.4198	–	0.4095	[7]
			0.4203(1)	–	0.4097(1)	*
Y_3Ga_5	$Pnma$	Tm_3Ga_5	1.143	0.9688	0.6091	[7]
			1.1419(2)	0.9651(2)	0.6095(1)	*
YGa	$Cmcm$	CrB	0.4302	1.086	0.4073	[7]
			0.4299(2)	1.0849(5)	0.4068(2)	*
Y_3Ga_2	$I4/mcm$	Gd_3Ga_2	1.162	–	1.486	[7]
			1.1602(2)	–	1.4833(4)	*
Y_5Ga_3	$P4/ncc$	Ba_5Si_3	0.76474	–	1.4147	[7]
			0.7649(1)	–	1.4150(2)	*
YSb	$Fm\bar{3}m$	$NaCl$	0.61645	–	–	[7]
			0.61653(3)	–	–	*
$Y_4Sb_3^{**}$	$I43d$	Th_4P_3	0.9139	–	–	[7]
			0.9140(1)	–	–	*
Y_5Sb_3	$P6_3/mcm$	Mn_5Si_3	0.89114	–	0.62960	[7]
			0.89097(1)	–	0.62983(2)	*
$Y_5Sb_3^{**}$	$Pnma$	β - Yb_5Sb_3	1.1867	0.9225	0.8098	[16]
			1.1872(1)	0.92293(3)	0.8105(1)	*
Y_3Sb	$P4_2/n$	Ti_3P	1.2361	–	0.6180	[7]
			1.2362(1)	–	0.6181(2)	*
$GaSb$	$F\bar{4}3m$	ZnS	0.60959	–	–	[7]
			0.60955(4)	–	–	*

* – результати нашої роботи;

** – ідентифіковано у литих зразках.

Характер розташування відбить на дифрактограмах та їхня інтенсивність засвідчили ізоstrukturність цих фаз з бінарною сполукою Y_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3). Оскільки ефективний радіус атома стибію в інтерметалідах ($r_{Sb} = 0.141$ нм) досить близький до радіуса атома галію ($r_{Ga} = 0.135$ нм) [19], то зміна параметрів елементарних комірок у межах існування твердого розчину на основі сполуки Y_5Sb_3 була незначною (див. табл. 2). Тому ми провели уточнення координат атомів та коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій атомами Стибію та Галію у структурі типу Mn_5Si_3 для зразків з різним кількісним співвідношенням галію і стибію

(табл. 2) та довели, що причиною утворення таких твердих розчинів є взаємне заміщення атомів Sb і Ga у позиції 6l.

Таблиця 2. Кристалографічні дані для структури типу Mn_5Si_3 у зразках з вмістом Y 62.5 ат. %

Склад зразка	*G, %	a, нм	c, нм	c/a
Y_5Sb_3	100% Sb	0.8846(3)	0.6336(2)	0.71630
$Y_5Ga_{0.56}Sb_{2.44}$	83(2)% Sb + 17(2)% Ga	0.88230(5)	0.63583(4)	0.72065
Y_5GaSb_2	70(2)% Sb + 30(2)% Ga	0.87514(6)	0.63888(5)	0.73000
$Y_5Ga_{1.44}Sb_{1.56}$	56(1)%Sb + 44(1)% Ga	0.87339(7)	0.64359(6)	0.73689
Y_5Ga_2Sb	43(1)% Sb + 57(1)% Ga	0.86896(9)	0.64951(7)	0.74750
$Y_5Ga_{2.40}Sb_{0.60}$	22(1)% Sb + 78(1)% Ga	0.86600(5)	0.65118(5)	0.75194

*G, % – ступінь зайнятості кристалографічної позиції 6l атомами стибію та галію.

Слід зазначити, що бінарна сполука Y_5Ga_3 за умов нашого дослідження кристалізується у тетрагональній структурі типу Ba_5Si_3 , тому між сполуками Y_5Sb_3 і Y_5Ga_3 не утворюється неперервний ряд твердих розчинів із структурою типу Mn_5Si_3 . Проте додавання навіть незначних кількостей стибію (2-3 ат. %) до фази Y_5Ga_3 спричиняє утворення тернарної фази із СТ Mn_5Si_3 , що засвідчили результати аналізу дифрактограм сплавів у цій області, а також дані мікроструктурного дослідження. Таким чином, встановлено, що бінарна сполука Y_5Sb_3 розчиняє до 34-35 ат. % Ga.

Інші бінарні сполуки помітних кількостей третього компонента не розчиняють.

За температури дослідження нами синтезовано нову тернарну сполуку складу $\sim Y_5GaSb_3$. Дифрактограму зразка складу $Y_{55}Ga_{15}Sb_{30}$ проіндексували у ромбічній сингонії з параметрами комірки $a = 0.8015(3) \text{ \AA}$, $b = 1.5202 \text{ \AA}$, $c = 0.8028(1) \text{ \AA}$. Характер розташування відбить на дифрактограмі вказував на можливу ізоструктурність нової сполуки з тернарною фазою Ho_5GaSb_3 [1]. Незначна зміна параметрів комірки сполуки $\sim Y_5GaSb_3$, яку спостерігали для зразків різного складу, засвідчила існування невеликої області гомогенності у цієї фази (межі області гомогенності на рисунку наведено за результатами фазового аналізу). Детальне вивчення кристалічної структури нової сполуки буде предметом наступних досліджень.

Отже, нами вперше систематично вивчено взаємодію компонентів у потрійній системі Y-Ga-Sb і побудовано діаграму фазових рівноваг цієї системи при 500 °C. Варто зазначити, що хоча ітрієвий є перехідним металом, усе ж його властивості дуже подібні до властивостей рідкісноземельних елементів. З цієї точки зору доцільно порівняти особливості взаємодії компонентів у системі Y-Ga-Sb як з системами R-Ga-Sb (R – рідкісноземельний метал), так і з системами типу M-Ga-Sb (M – перехідний метал). Як і в раніше дослідженій системі з гольмієм [2], так і в системі Y-Ga-Sb не виявлено утворення великої кількості тернарних фаз, що пов'язано з невеликою різницею електронегативностей компонентів, які утворюють ці системи. На сьогодні найбільше тернарних сполук синтезовано у системі La-Ga-Sb [3-4], проте, на відміну від систем з ітрієм та гольмієм, вони утворюються у області з високим вмістом стибію. Те, що нова сполука $\sim Y_5GaSb_3$ є ізоструктурною із тернарною фазою Ho_5GaSb_3 [1], вказує на близьку спорідненість системи Y-Ga-Sb з системами R-Ga-Sb, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи. Існування області гомогенності у сполуки $\sim Y_5GaSb_3$, очевидно, зумовлене невеликою різницею атомних радіусів галію і стибію [19] та їхніми подібними кристалохімічними характеристиками.

Системи {Ti, Zr, Nb}-Ga-Sb характеризуються утворенням обмежених, а система Sc-Ga-Sb – неперервних твердих розчинів на основі бінарних сполук із структурою типу Mn_5Si_3 [7, 20]. Таким чином, існування у системі Y-Ga-Sb твердого розчину значної протяжності на основі

бінарного антимоніду Y_5Sb_3 із структурою типу Mn_5Si_3 засвідчує деяку спорідненість цієї системи з системами M -Ga-Sb, де M – перехідний метал III-IV груп.

Подяка. Частина експериментальних досліджень виконана на обладнанні Макс Планк Інституту фізичної хімії твердих тіл (м. Дрезден, Німеччина) за фінансової підтримки фонду DAAD та Max Planck Society.

1. Antonyshyn I., Zhak O., Oryshchyn S., Babizhetskyy V., Hoch C., Aksel'rud L. Crystal structure of the new ternary antimonide Ho_5GaSb_3 // *Z. Naturforsch.* 2009. Vol. 64b. P. 909–914.
2. Oryshchyn S.V., Zhak O.V., Midiana I.S., Babizhetskyy V.S., Akselrud L.G. New ternary phases in the Ho-Ga-Sb system and their crystal structures // *Book of Abstr. of 15th Intern. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE2006)* – Krakow (Poland), July 15-20, 2006. – P. 26.
3. Mills A.M., Mar A. Rare-earth gallium antimonides $La_{13}Ga_8Sb_{21}$ and $RE_{12}Ga_4Sb_{23}$ ($RE = La-Nd, Sm$): linking Sb ribbons by Ga_6 -rings and Ga_2 -pairs // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39. P. 4599–4607.
4. Mills A.M., Mar A. Layered rare-earth gallium antimonides $REGaSb_2$ ($RE = La-Nd, Sm$) // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 1151–1158.
5. Bobev S., Fritsch V., Thompson J.D. et al. Synthesis, structure and properties of the new rare-earth Zintl phase $Yb_{11}GaSb_9$ // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 1071–1079.
6. Park S.-M., Kim S.-J., Kanatzidis M.G. $Eu_7Ga_6Sb_8$: A Zintl phase with Ga–Ga bonds and polymeric gallium antimonide chains // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 2867–2874.
7. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Metals Park: Am. Soc. Met., 1997. Vol. 1-2. 2888 p.
8. Massalski T.B., Subramanian P.R., Okamoto H. et al. Binary Alloys Phase Diagrams. Ohio: ASM International, 1990. Vol. 1–2. 2223 p.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 2. 1024 с.
10. Yatsenko S.P., Hladyschewsky E.I., Tschuntonow K.A. et al. Kristallstruktur von Tm_3Ga_5 und analoger Verbindungen // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 91. P. 21–32.
11. Марків В.Я., Жунківська Т.Г., Белявіна Н.М. Рентгеноструктурне дослідження сплавів системи Y-Sc-Ga і $P_3M_2Ga_3$ ($P_3M = Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) // *Доп. АН УРСР* 1981. № 3. С. 84–86.
12. Yatsenko S.P., Hladyschewsky R.E., Sitschewitsch O.M. et al. Kristallstruktur von Gd_3Ga_2 und isotypen Verbindungen // *J. Less-Common Met.* 1986. Vol. 115. P. 17–22.
13. Zhao J.-T., Corbett J.D. R_5Ga_3 compounds of selected rare earth metals R: structures and properties // *J. Alloys Compd.* 1994. Vol. 210. P. 1–7.
14. Maggard P.A., Corbett J.D. Formation of gallium dimers in the intermetallic compounds R_5Ga_3 ($R = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Lu$). Deformation of the Mn_5Si_3 -type structure // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40. P. 1352–1357.
15. Hayashi J., Shirohara I., Hirano K. et al. Structural phase transition of ScSb and YSb with a NaCl-type structure at high pressures // *Solid State Commun.* 2003. Vol. 125. P. 543–546.
16. Mozharivskyy Yu., Franzen H.F. High-temperature modification of Y_5Sb_3 and its ternary analogue $Y_5Ni_xSb_{3-x}$ // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 319. P. 100–107.
17. WinXPOW (version 2.08). STOE and Cie GmbH, Darmstadt, 2003.
18. Aksel'rud L.G., Grin Yu.N., Pecharsky V.K., Zavalij P.Yu. CSD97 – Universal program package for single crystal and powder data treatment, Version N 7, 1997.
19. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1995. P. 1838–1840.
20. Maggard P.A., Knight D.A., Corbett J.D. Substitutional chemistry in Mn_5Si_3 -type scandium-main group compounds and the formation of quasibinary phases // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 315. P. 108–117.

Поступила в редакцію 22 марта 2010 г.

И. С. Антонишин, С. В. Орицин, О. В. Жак. Диаграмма фазовых равновесий системы Y-Ga-Sb при 500 °C.

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов впервые исследовано взаимодействие компонентов в системе Y-Ga-Sb и построено изотермическое сечение диаграммы состояния при 500 °C. Обнаружено существование протяженного ряда твердых растворов на основе бинарного антимонида Y_5Sb_3 со структурой типа Mn_5Si_3 . Впервые синтезировано новое тройное соединение $\sim Y_5GaSb_3$ и выдвинуто предположение о его изоструктурности с соединением Ho_5GaSb_3 (сверхструктура к типу Sm_5Ge_4).

Ключевые слова: рентгеновский анализ, диаграмма фазовых равновесий, твердый раствор, интерметаллид, кристаллическая структура.

I. S. Antonyshyn, S. V. Oryshchyn, O. V. Zhak. Solid state phase equilibria in the Y-Ga-Sb system at 500 °C.

The interaction of components of the ternary Y-Ga-Sb system at 500 °C has been studied for the first time using X-ray phase, structural and microstructural analysis. The isothermal section of its phase diagram at 500 °C has been constructed. The existence of extended series of solid solutions based on the binary antimonide Y_5Sb_3 with Mn_5Si_3 type structure has been observed. A new ternary compound $\sim Y_5GaSb_3$ has been synthesized and its crystal structure is admittedly isostructural with the compound Ho_5GaSb_3 (superstructure of Sm_5Ge_4 type).

Key words: X-ray analysis, phase diagram, solid solution, intermetallic compound, crystal structure.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).