

**Система Zr–Al–Ge: ізотермічний переріз діаграми стану
при 600°C та кристалічна структура сполук**

ЗМІСТ

ВСТУП	3
ОБГРУНТУВАННЯ ТЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ	4
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
1.1 Характеристика компонентів потрійної системи Zr–Al–Ge	5
1.2 Подвійні системи, що обмежують досліджувану потрійну	6
1.2.1 Система Zr–Al.....	6
1.2.2 Система Zr–Ge.....	6
1.2.3 Система Al–Ge.....	7
1.3 Споріднені потрійні системи.....	7
1.4 Висновки з літературного огляду	9
2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ	10
2.1 Приготування зразків	10
2.1.1 Вихідні матеріали.....	10
2.1.2 Виготовлення та термічна обробка сплавів	10
2.2 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи.....	10
2.2.1 Рентгенофазове та рентгеноструктурне дослідження зразків методом порошку.....	12
2.3 Рентгеноспектральний аналіз	12
2.3 Кристалохімічний аналіз структур	13
3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	14
3.1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Ge при 600°C.....	14
3.2 Кристалічна структура тернарних сполук	16
3.2.1 Сполуки $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ і $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$	16
3.2.2 Сполука $Zr_{11}Al_4Ge_6$	20
3.2.3 Сполука $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$	22
3.2.4 Сполука $ZrAl_{2,8}Ge_{0,2}$	24
4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	26
ВИСНОВКИ.....	30
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	31
ДОДАТКИ.....	34

ВСТУП

Перед наукою стоїть завдання пошуку та впровадження в промисловість широкого кола синтетичних, композиційних та інших матеріалів з необхідними фізичними, хімічними, механічними властивостями, а також покращення їхніх техніко-економічних, міцнісних, антикорозійних та інших характеристик. Кристалохімічні параметри є важливими для встановлення оптимальних умов синтезу сплавів та інтерметалічних сполук. Вони є основою для розвитку теоретичних уявлень про взаємодію компонентів. Більше того, дослідження кристалічної структури та властивостей сполук дає можливість встановити взаємозв'язок між складом, структурою та властивостями речовин, що в свою чергу дозволяє вести цілеспрямований пошук функціональних матеріалів.

Цирконій часто застосовують для надання міцності сплавам. Завдяки малому поперечному перетину захоплення нейтронів і високій стійкості проти корозії його сплави використовують як конструкційний матеріал в атомній техніці. Алюміній є основою конструкційних матеріалів, володіє високою теплопровідністю та електропровідністю. Германій широко використовують в електротехнічній промисловості, завдяки напівпровідниковим властивостям.

Мета дослідження. Дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Zr–Al–Ge при 600°C, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану цієї системи, визначення кристалічної структури синтезованих тернарних сполук та їхній кристалохімічний аналіз.

Об'єкт дослідження: ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Zr–Al–Ge при 600°C.

Предмет дослідження: взаємодія компонентів у системі Zr–Al–Ge, кристалічна структура тернарних сполук та їхні кристалохімічні особливості.

Методи дослідження: електродугове сплавлення для виготовлення зразків, термічний відпал для гомогенізації сплавів; локальний рентгеноспектральний аналіз для визначення хімічного складу індивідуальних фаз; рентгенівський фазовий аналіз для встановлення фазових рівноваг; рентгеноструктурний аналіз для визначення кристалічної структури сполук.

ОБГРУНТУВАННЯ ТЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем за участю перехідних металів та *p*-елементів, зокрема Al та Ge, привертає до себе увагу значним практичним використанням. Аналіз взаємодії двох *p*-елементів в межах існування однотипних структур, протяжності областей гомогенності тернарних сполук і твердих розчинів на основі бінарних сполук дає змогу правильно вводити певні модифікуючі добавки до різних сплавів, а також проводити цілеспрямований пошук металічних матеріалів із наперед заданими фізико-хімічними властивостями.

За останні десятиліття різко зріс інтерес до сполук з Цирконієм. Дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем за участю цирконію привертає увагу в зв'язку з використанням цього металу як модифікуючої композиційної добавки до різних металів і сплавів, а також пошуком металічних матеріалів із специфічними фізико-хімічними властивостями [1]. Цирконій часто застосовують для надання міцності сплавам. Алюміній, завдяки невеликій масі і високій міцності, є основою багатьох конструкційних матеріалів. Важливе значення у радіоелектронній та ядерній техніці мають сполуки Германію. Завдяки напівпровідниковим властивостям германій широко використовують при виготовленні мікроелектронних приладів.

Поєднання фізико-хімічних властивостей компонентів досліджуваної системи дасть можливість розробляти сплави з особливими характеристиками. Дослідження кристалічної структури та властивостей сполук дає можливість встановити взаємозв'язок між складом, структурою та властивостями речовин і дозволяє вести цілеспрямований пошук перспективних матеріалів.

Дослідження фазових рівноваг і кристалічної структури сполук у потрібних системах T -Al-Ge (T – перехідний метал) дасть можливість з'ясувати особливості хімічної взаємодії компонентів у системах такого типу, умови утворення та існування фаз, що буде цінною інформацією для розробки новітніх матеріалів.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Перед дослідженням потрібної системи Zr–Al–Ge ми систематизували літературні відомості про метали-компоненти, подвійні системи, що обмежують досліджувану потрібну, а також споріднені потрібні системи. Під час написання цього розділу ми використали пошукові програми та бази даних Pauling File [2], Pearson's Crystal Data [3], ICSD [4], а також монографії, довідники [5,] та оригінальні статті.

1.1 Характеристика компонентів потрібної системи Zr–Al–Ge [7, 8]

Цирконій (Zr) – блискучий метал сріблясто-сірого кольору. Вміст Цирконію в земній корі складає $(1,7-2,0) \cdot 10^{-2}$ %. Зустрічається найчастіше у вигляді мінералів циркону ZrSiO_4 та бадделеїду ZrO_2 . В природі існує п'ять стабільних ізотопів з масовими числами: 90 (51,46 %), 91 (11,23 %), 92 (17,11 %), 94 (17,4 %), 96 (2,8 %). Порядковий номер – 40; атомна маса – 91,2242 а.о.м., атомний радіус – 1,6 Å; $t_{\text{топ.}}$ – 1855°C; $t_{\text{кип.}}$ – 4409°C. Для Цирконію характерними є 2 алотропні модифікації: α -Zr (просторова група (ПГ) $R\bar{6}_3/mmc$, символ Пірсона (СП) $hP2$), і при температурі 863°C відбувається фазовий перехід $\alpha \leftrightarrow \beta$ (β -Zr, ПГ $Im-3m$, СП $cI2$).

Алюміній (Al) – сріблясто-білий метал. Типовий амфотерний елемент. Вміст Алюмінію в земній корі займає третє місце (після O і S). В природі існує один стабільний ізотоп ^{27}Al . Володіє високою теплопровідністю та електропровідністю. Важливим мінералом для добування алюмінію вважається боксид $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; також зустрічається в природі мінерал корунд Al_2O_3 . Порядковий номер – 27; атомна маса 26,98 а.о.м.; атомний радіус – 1,18 Å; $t_{\text{топ.}}$ – 660°C; $t_{\text{кип.}}$ – 2500°C. Кристалічна структура Al належить до структурного типу (СТ) Cu (ПГ $Fm-3m$, СП $cF4$).

Германій (Ge) – типовий напівпровідник сіро-білого кольору з металічним блиском. Вміст Германію в земній корі становить $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ %. У природі він зустрічається у вигляді сульфосолей: германіт $\text{Cu}_2(\text{Cu,Fe,Ge,Zn})_2(\text{S,As})_4$ (6-10 % Ge), аргіродит Ag_8GeS_6 (3,6-7 % Ge).

Порядковий номер – 32; атомна маса – 72,6308 а.о.м.; атомний радіус – 1,225 Å; $t_{\text{топ.}} - 967,45^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип.}} - 2830^{\circ}\text{C}$. Природний Германій складається з п'яти ізотопів з такими масовими числами: 70 (20,55 %), 72(27,37 %), 73(7,67 %), 74(36,74 %), 76 (7,67 %). Для Германію є характерною лише одна модифікація зі СТ алмазу (ПГ $Fd-3m$, СП $cF8$).

1.2 Подвійні системи, що обмежують досліджувану потрійну

1.2.1 Система Zr–Al

Згідно з діаграмою стану (рис. А1) у системі Zr–Al утворюється 10 бінарних сполук постійного складу: ZrAl_3 , ZrAl_2 , Zr_2Al_3 , ZrAl , Zr_4Al_3 , Zr_5Al_4 , Zr_3Al_2 , Zr_5Al_3 , Zr_2Al , Zr_3Al . [3]. Діаграма стану Zr–Al належить до діаграм стану конгруентного та інконгруентного плавлення. Компоненти системи Zr–Al необмежено розчинні у рідкому стані та частково у твердому. Al практично не розчиняє Zr, тоді як розчинність Al в Zr досягає 25,5 ат.% Al при температурі 1350°C . У системі відбуваються такі нонваріантні перетворення:

- 1) при температурі 1490°C – евтектичне $L \leftrightarrow \text{ZrAl}_3 + \text{ZrAl}_2$;
- 2) при температурі 1485°C – евтектичне $L \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Al}_3 + \text{Zr}_5\text{Al}_4$;
- 3) при температурі 1350°C – евтектичне $L \leftrightarrow \text{Zr}_5\text{Al}_3 + \beta\text{-Zr}$.

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Al–Zr наведені в табл. А1.

1.2.2 Система Zr–Ge

Діаграма стану системи Zr–Ge зображена на рис. А2. В ній утворюється 5 бінарних сполук постійного складу: ZrGe_2 , ZrGe , Zr_5Ge_4 , Zr_5Ge_3 , Zr_3Ge [3].

Діаграма стану Zr–Ge належить до діаграм стану конгруентного та інконгруентного плавлення. Компоненти системи Zr–Ge необмежено розчинні у рідкому стані та частково у твердому. Максимальна розчинність Ge в Zr становить 1,4 ат.%, тоді як Zr в Ge практично не розчиняється.

У системі відбуваються такі нонваріантні перетворення:

- 1) при температурі 934°C та вмісті Zr 1,5 ат.% – евтектичне перетворення

$$L \leftrightarrow Ge + ZrGe_2;$$
- 2) при температурі 1537°C та вмісті Zr 90,6 ат.% – евтектичне перетворення

$$L \leftrightarrow Zr_3Ge + \beta\text{-Zr}.$$

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Ge–Zr наведені в табл. А2.

1.2.3 Система Al–Ge

Діаграма стану системи Al–Ge, зображена на рис. А3. Вона характеризується відсутністю бінарних сполук і незначною розчинністю компонентів у твердому стані (розчинність Al в Ge становить 1,8 ат.% при температурі 420°C, Ge в Al становить 2,1 ат.% при температурі 420°C) [3]. У системі спостерігається евтектичне перетворення при 28,2 ат.% Ge та температурі 420°C.

1.3 Споріднені потрійні системи

Про діаграму стану та кристалічні структури тернарних сполук системи Zr–Al–Ge у літературі відомостей немає. Серед систем {Ti,Zr,Hf}–Al–{Si,Ge} лише для двох побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі (Ti–Al–Si та Zr–Al–Si). Деякі інші системи вивчали на предмет утворення сполук. Кристалографічні характеристики тернарних фаз систем {Ti,Zr,Hf}–Al–{Si,Ge} [9-13] наведено в табл. А3.

Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ti–Al–Si у повному концентраційному інтервалі при 700 та 1200°C представлені на рис. 1.1 [9]. Максимальною розчинністю третього компонента характеризується бінарна сполука $TiAl_3$. Знайдено сполуки змінного складу $(Ti_{1-x}Al_x)_8(Al_ySi_{1-y})_{16}$ ($x = 0,12, 0,06 \leq y \leq 0,25$) та $Ti(Al_xSi_{1-x})_2$ ($0,15 \leq x \leq 0,30$). Встановлено, що тернарна фаза $(Ti_{1-x}Al_x)_8(Al_ySi_{1-y})_{16}$ існує до 900°C. Крім того, у роботі [14] повідомлено про утворення фази $Ti_5Al_xSi_3$.

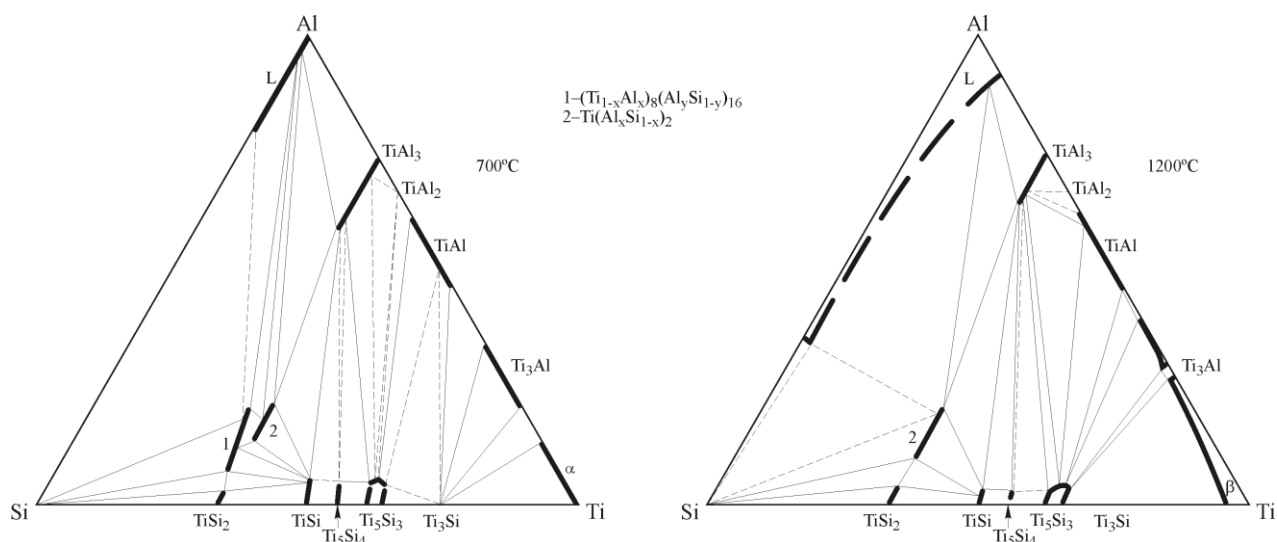


Рис. 1.1 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ti–Al–Si при 700 і 1200°C.

Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Zr–Al–Si при 700 та 1200°C зображено на рис. 1.2 [10]. На основі бінарних силіцидів цирконію $ZrSi_2$, $ZrSi$ та Zr_5Si_4 при 700°C утворюються протяжні тверді розчини. При 1200°C утворюється обмежений твердий розчин заміщення великої протяжності на основі бінарного алюмініду Zr_5Al_3 та неперервний ряд твердих розчинів між ізоструктурними бінарними сполуками Zr_2Al і Zr_2Si (СТ $CuAl_2$). У системі знайдено три тернарні сполуки: Zr_2Al_5Si , $Zr_3Al_4Si_5$ та $Zr(Al_xSi_{1-x})$ ($0,20 \leq x \leq 0,25$).

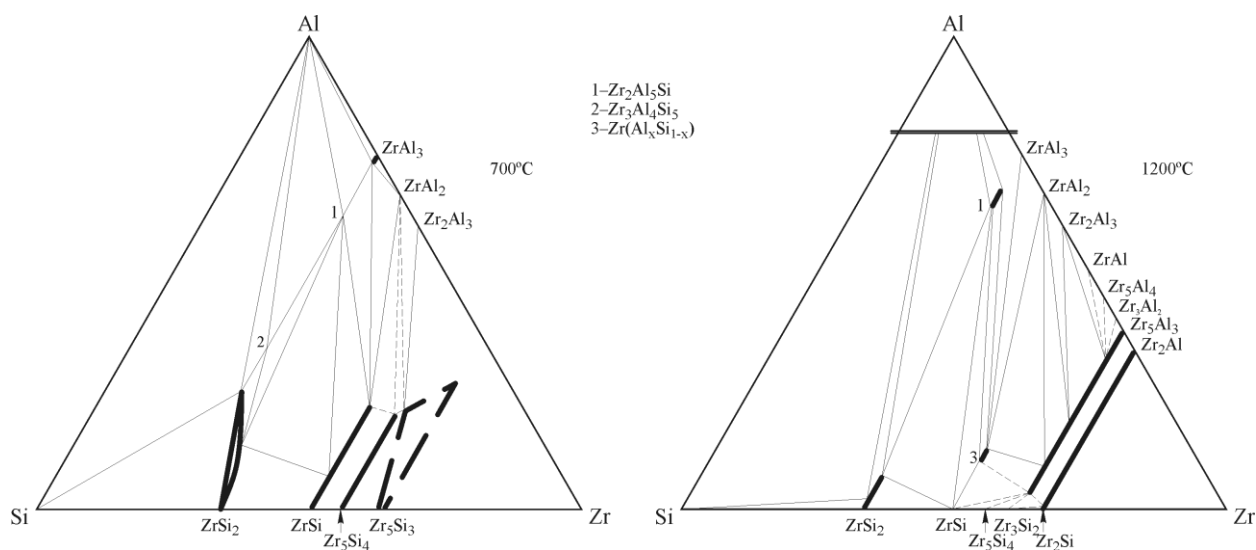


Рис. 1.2 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Zr–Al–Si при 700 і 1200°C.

1.4 Висновки з літературного огляду

Подвійні системи Zr–Al, Zr–Ge та Al–Ge, що обмежують досліджувану потрійну систему Zr–Al–Ge, вивчені досить повно. Для цих систем побудовані діаграми стану, кристалічні структури бінарних сполук встановлені.

Системи відрізняються за кількістю сполук: у системі Zr–Al утворюється 10, а системі Zr–Ge – 5; система Al–Ge характеризується відсутністю бінарних сполук і незначною розчинністю компонентів у твердому стані. Серед бінарних сполук є п'ять пар ізостехіометричних алюмінідів і германідів (зі стехіометріями 1:2, 1:1, 5:4, 5:3, 3:1), однак ізоструктурних сполук немає. Таким чином, утворення неперервних рядів твердих розчинів у потрійній системі Zr–Al–Ge ми не очікуємо. Слід зазначити, що всі бінарні сполуки систем Zr–Al і Zr–Ge характеризуються сталим складом. Можна припустити, що у системі Zr–Al–Ge тверді розчини заміщення атомів Алюмінію на атоми Германію і навпаки на основі бінарних сполук будуть мати невелику протяжність, або такі тверді розчини не утворюватимуться. Тернарні сполуки можуть мати як змінний, так і постійний склад. У структурах тернарних фаз можемо очікувати утворення статистичних сумішей атомів Al і Ge.

2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Приготування зразків

2.1.1. Вихідні матеріали

Для синтезу сплавів використовували компактні метали з таким вмістом основного компоненту (в мас.%): цирконій – 99,95; алюміній Ал0 – 99,99; германій (ч.д.а) – 99,9.

2.1.2. Виготовлення і термічна обробка сплавів

Зразки для досліджень готували сплавлянням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували пористий титан) під тиском 1 атм. Контроль складу проводили шляхом порівняння маси вихідної шихти з масою сплаву. Якщо втрати при плавленні не перевищували 1 % від маси шихти, склад сплаву приймали рівним складу шихти.

Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 600°C протягом 720 год. Термічну обробку проводили в муфельних печах опору з автоматичним регулюванням температури (точність $\pm 5^{\circ}\text{C}$). Відпалені сплави гартували у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Контроль гомогенності та рівноважності здійснювали рентгенографічно. Температуру відпалу вибрано з огляду на температури плавлення компонентів та межі ліквідусів у подвійних системах.

2.2 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи

Основним методом дослідження був рентгенівський аналіз – метод вивчення внутрішньої будови твердих тіл за допомогою рентгенівського проміння. Цей метод дає можливість не тільки встановити наявність тих чи інших фаз, але і визначити їхню кристалічну структуру [15].

В основі рентгеноструктурного методу аналізу лежать дві особливості рентгенівських променів:

- 1) здатність проникати в речовину;
- 2) здатність дифрагувати від структурних одиниць кристалу (атомів, іонів, молекул), що періодично повторюються в просторі і з яких складається речовина.

Основним рентгенівським методом дослідження був рентгенофазовий аналіз – метод якісного та кількісного аналізу фазового складу полікристалічних матеріалів, що ґрунтується на вивченні дифракційної картини від порошків.

Дифракцію рентгенівських променів можна розглядати як їхнє відбиття від атомних площин кристала і описати рівнянням Вульфа-Брегга:

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

де n – ціле число (1, 2, 3, ...), яке називається порядком відбиття;

λ – довжина хвилі рентгенівських променів;

d – міжплощинна віддаль;

θ – кут відбиття.

Якщо рівняння Вульфа-Брегга виконується, то відбиті промені поширюються в одній фазі та їхня інтерференція приводить до виникнення максимуму на дифракційній картині, в іншому випадку промені гасяться. Оскільки кожна фаза полікристалічного зразка має кристалічну ґратку з характерним набором відстаней d між паралельними кристалографічними площинами, рентгенівські промені відбиваються від цих площин і дифрагують з характерним тільки для даної фази набором бреггівських кутів θ і відносних інтенсивностей дифракційних відбиттів. Останні реєструють за допомогою детектора дифрактометра. Дифракційна картина зразка є результатом накладання дифракційних картин окремих фаз. За положеннями дифракційних максимумів (піків на рентгенограмі) визначають кути θ , потім значення d розраховують за рівнянням Вульфа-Брегга.

2.2.1 Рентгенофазове та рентгеноструктурне дослідження зразків методом порошку

Порошкові рентгенограми отримували на дифрактометрі ДРОН-2,0М (проміння Fe K α) та STOE Stadi P (проміння Cu K α_1). Рентгенівський фазовий аналіз проводили шляхом порівняння дифрактограм синтезованих сплавів з теоретично розрахованими дифрактограмами відомих бінарних та тернарних сполук і чистих компонентів з використанням програми WinXPow [16].

Уточнення параметрів профілю та структури здійснювали методом Рітвельда за допомогою комплексу програм FullProf Suite [17]. Уточнювали фактори шкали, параметри комірки, параметри функції профілю псевдо-Войта, параметри зміщення атомів і параметри заповнення позицій. Фон уточнювали за допомогою поліномних функцій з використанням алгоритму фільтрування Фур'є. Оцінка достовірності вибраної моделі проводилась за значеннями факторів розбіжності:

$$R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum y_{oi}} - \text{профільний фактор розбіжності};$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})} \right\}^{1/2} - \text{зважений профільний фактор розбіжності};$$

$$R_B = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0} - \text{бреггівський фактор розбіжності};$$

$$\chi^2 = \left\{ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right\}^2 - \text{фактор добротності опису профілю},$$

де y_{oi} та y_{ci} – спостережувана та розрахована інтенсивність на i -му кроці, відповідно, I_0 та I_c – спостережувані та розраховані інтенсивності відбить.

Структура вважалась правильно визначеною при значенні $R_B \leq 0,10$.

2.3 Рентгеноспектральний аналіз

Визначення хімічного складу полікристалічних зразків проводили методом локального рентгеноспектрального аналізу на растровому електронному мікроскопі REMMA-102-02 з енергодисперсійним

рентгенівським спектрометром ЕДАР. Сплави для аналізу заправляли в металічні кільця сплавом Вуда, після чого шліфували та полірували до дзеркальної поверхні, застосовуючи наждачний папір з різною величиною зерен, а також дрібнодисперсний порошок Cr_2O_3 . Загальний склад сплавів отримували на плоскій ділянці ($1 \times 1 \text{ мм}^2$). Локальний хімічний склад одержували усередненням точкових складів 4-5 зерен.

2.4 Кристалохімічний аналіз структур

Перераховані вище фактори розбіжності не є єдиними критеріями оцінки достовірності вибраної моделі та добротності уточнення структурних параметрів. Важливими при аналізі кристалічних структур також є значення міжатомних відстаней, координаційних чисел і многогранників атомів. При описі структур використано систематику структурних типів, запропоновану П.І. Крип'якевичем [18]. В її основі лежить координація атомів меншого розміру, а саме їхні координаційні числа та типи координаційних многогранників.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Ge при 600°C

Для встановлення фазових рівноваг у системі Zr–Al–Ge було виготовлено 45 подвійних та потрійних сплавів. В результаті рентгенофазового аналізу цих сплавів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Ge при 600°C в усьому концентраційному інтервалі (рис. 3.1).

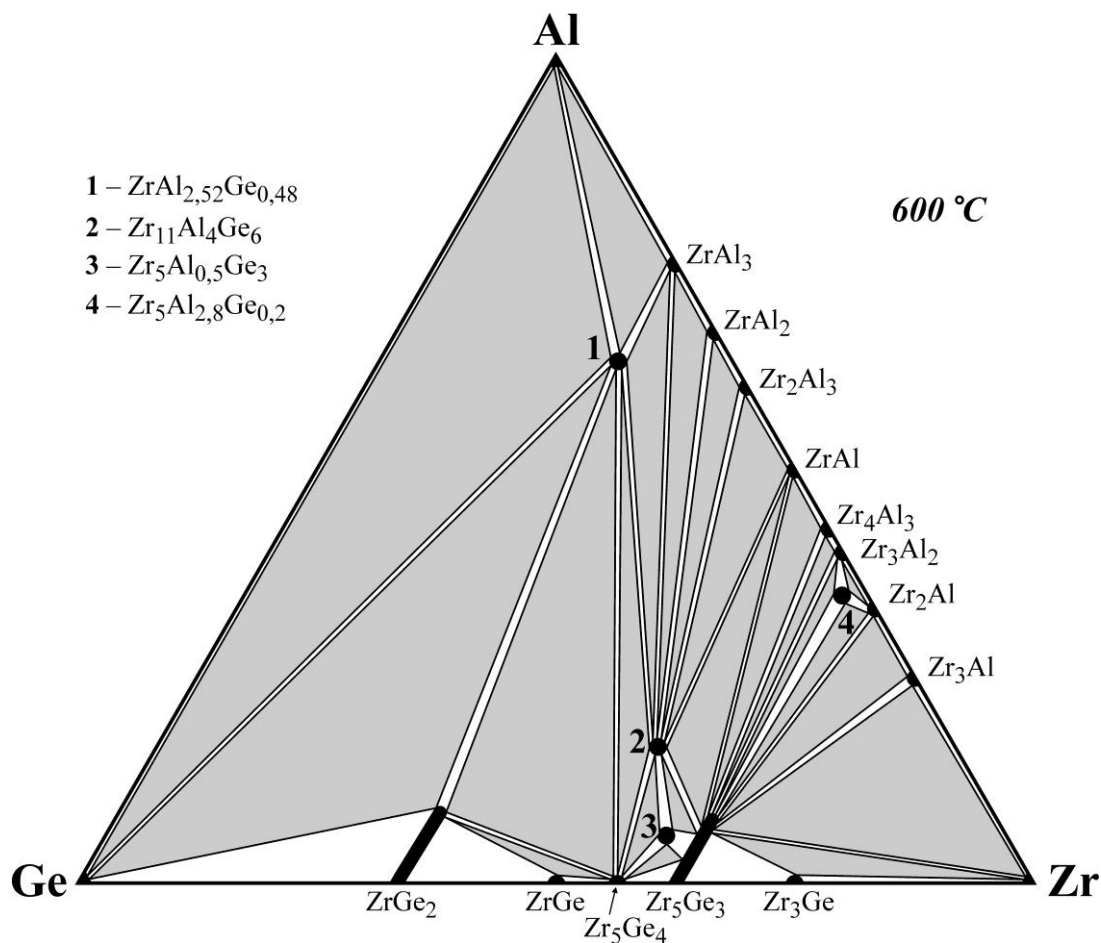


Рисунок 3.1 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Ge при 600°C.

При температурі дослідження знайдено існування 13 бінарних сполук та проведено їхню ідентифікацію:

- у системі Zr–Al: ZrAl_3 (CT ZrAl_3), ZrAl_2 (MgZn_2), Zr_2Al_3 (Zr_2Al_3), ZrAl (TII), Zr_4Al_3 (Zr_4Al_3), Zr_3Al_2 (Zr_3Al_2), Zr_2Al ($\text{Co}_{1,75}\text{Ge}$), Zr_3Al (Cu_3Au);
- у системі Zr–Ge: ZrGe_2 (CT ZrSi_2), ZrGe (FeB), Zr_5Ge_4 (Zr_5Si_4), Zr_5Ge_3 (Mn_5Si_3), Zr_3Ge (Ti_3P).

Бінарні германіди ZrGe_2 і Zr_5Ge_3 розчиняють Al з утворенням твердих розчинів заміщення протяжністю 9 і 8 ат.% Al вздовж ізоконцентрат 33,3 і 62,5 ат.% Zr, відповідно. Протяжність і кристалічну структуру цих твердих розчинів визначили за результатами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу зразків $\text{Zr}_{33,3}\text{Al}_{10}\text{Ge}_{56,3}$ і $\text{Zr}_{62,5}\text{Al}_{10}\text{Ge}_{27,5}$, відповідно. Уточнення кристалографічних параметрів фаз зі структурами типів ZrSi_2 і Mn_5Si_3 здійснено методом Рітвельда за дифрактограмами зразків, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2,0М (проміння Fe $K\alpha$). Уточнений граничний склад твердого розчину на основі цирконій дигерманіду – $\text{ZrAl}_{0,26(1)}\text{Ge}_{1,74(1)}$ (СТ ZrSi_2 , СП $oS12$, ПГ $Cmcm$, $a = 3,8137(2)$, $b = 14,9497(7)$, $c = 3,7857(2)$ Å, $R_B = 0,0654$, $R_p = 0,0452$). Заміщення атомів Ge на атоми Al у твердому розчині $\text{ZrAl}_{0-0,26}\text{Ge}_{2-1,74}$ приводить до збільшення параметра a елементарної комірки і зменшення параметра b ; параметр c при цьому майже не змінюється. Параметри a і b елементарної комірки в межах твердого розчину заміщення на основі сполуки Zr_5Ge_3 збільшуються при заміщенні атомів Ge на атоми Al: уточнений граничний склад твердого розчину – $\text{Zr}_5\text{Al}_{0,64(1)}\text{Ge}_{2,36(1)}$ (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,0703(10)$, $c = 5,6318(9)$ Å, $R_B = 0,0731$, $R_p = 0,0467$). На основі інших бінарних сполук розчинність третього компонента не спостерігається.

При 600°C у потрібній системі Zr–Al–Ge існує 4 тернарні інтерметаліди: $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ (СТ TiAl_3 , СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$, $a = 3,92395(11)$, $c = 9,0476(4)$ Å), $\text{Zr}_{11}\text{Al}_4\text{Ge}_6$ (СТ $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$, СП $tI84$, ПГ $I4/mmm$, $a = 10,3679(9)$, $c = 14,8529(18)$ Å), $\text{Zr}_5\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_3$ (СТ Hf_5CuSn_3 , СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,1094(8)$, $c = 5,6704(6)$ Å) та $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$ (СТ Nb_5SiSn_2 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 11,0132(8)$, $c = 5,3924(5)$ Å). Всі тернарні сполуки характеризуються постійними складами.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Al–Ge при 600°C характеризується 20 однофазними, 40 двофазними та 22 трифазними областями. Найбільшу кількість двофазних рівноваг (11) утворює твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки Zr_5Ge_3 , з огляду на її високу термодинамічну стабільність.

3.2 Кристалічна структура тернарних сполук

3.2.1 Сполуки $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ і $\text{HfAl}_{2,40}\text{Ge}_{0,60}$ [19-23]

Тернарна сполука $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ утворюється на ізоконцентраті 25 ат.% Zr при невеликому вмісті Ge. Для встановлення її складу і області гомогенності, а також для визначення розчинності Ge в бінарній сполуці ZrAl_3 , ми синтезували і дослідили 9 зразків в цій області. Встановлено, що збільшення вмісту Ge приводить до утворення нової тернарної сполуки постійного складу, яка в свою чергу перебуває у рівновазі з твердим розчином на основі цирконій дигерманіду. Подібний характер взаємодії компонентів ми спостерігали також у спорідненій потрійній системі Hf–Al–Ge на ізоконцентраті 25 ат.% Hf. Тому, дослідження кристалічної структури фаз ми здійснили для обох систем.

Кристалічні структури бінарних алюмінідів ZrAl_3 і HfAl_3 при 600°C належать до структурного типу ZrAl_3 (ПГ $I4/mmm$) з чотирма повністю зайнятими правильними системам точок: одна позиція (4e) для атомів Zr або Hf і три позиції (4e, 4d та 4c) для атомів Al. Кристалічну структуру обох бінарних алюмінідів уточнено рентгенівським дифракційним методом порошку (табл. А4 і 3.1).

Таблиця 3.1 – Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук ZrAl_3 та HfAl_3 (ПГ $I4/mmm$).

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
ZrAl ₃					
Zr	4 <i>e</i>	0	0	0,11846(16)	0,78(4)
Al1	4 <i>e</i>	0	0	0,3772(6)	1,20(6)
Al2	4 <i>d</i>	0	1/2	1/4	
Al3	4 <i>c</i>	0	1/2	0	
HfAl ₃					
Hf	4 <i>e</i>	0	0	0,11857(9)	0,58(3)
Al1	4 <i>e</i>	0	0	0,3777(6)	1,08(6)
Al2	4 <i>d</i>	0	1/2	1/4	
Al3	4 <i>c</i>	0	1/2	0	

Заміщення атомів Ge на атоми Al призводить до утворення тернарних сполук $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ і $\text{HfAl}_{2,40}\text{Ge}_{0,60}$, відповідно. Дифрактограми зразків вихідних складів $\text{Zr}_{25}\text{Al}_{72,5-65}\text{Ge}_{2,5-10}$ та $\text{Hf}_{25}\text{Al}_{72,5-65}\text{Ge}_{5-10}$ свідчать про існування двофазних областей між бінарними і тернарними сполуками. Сталі параметри комірок для однакових фаз у різних багатофазних зразках свідчать про відсутність значної розчинності Ge у бінарних алюмінідах ZrAl_3 та HfAl_3 і постійний склад тернарних сполук. Кристалічну структуру тернарних алюмогерманідів $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ і $\text{HfAl}_{2,40}\text{Ge}_{0,60}$ уточнено методом Рітвельда за дифрактограмами зразків $\text{Zr}_{25}\text{Al}_{62,5}\text{Ge}_{12,5}$ і $\text{Hf}_{25}\text{Al}_{60}\text{Ge}_{15}$, відповідно (рис. 3.2). Деталі експерименту і кристалографічні характеристики тернарних фаз приведено у табл. А5, координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 3.2.

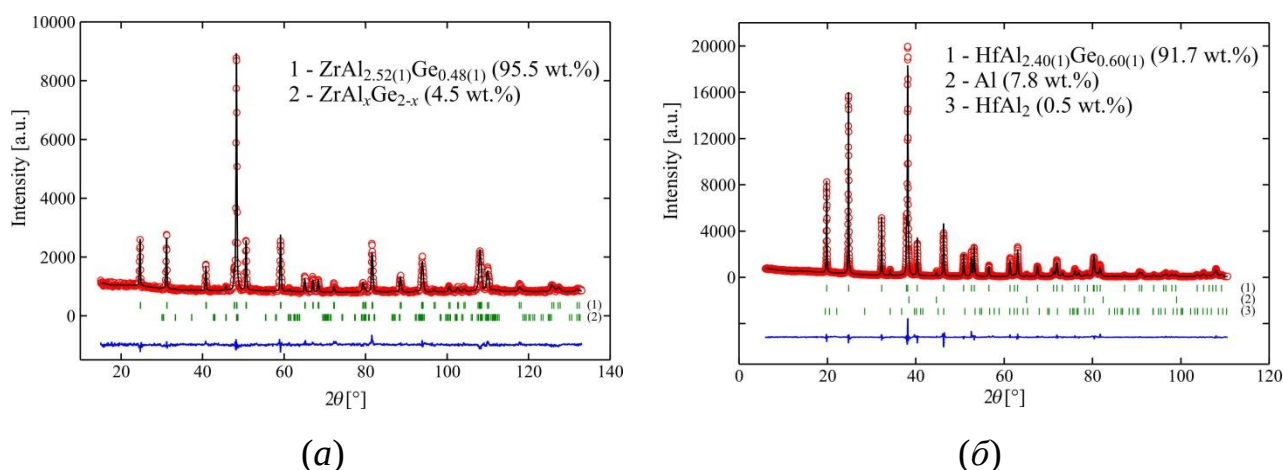
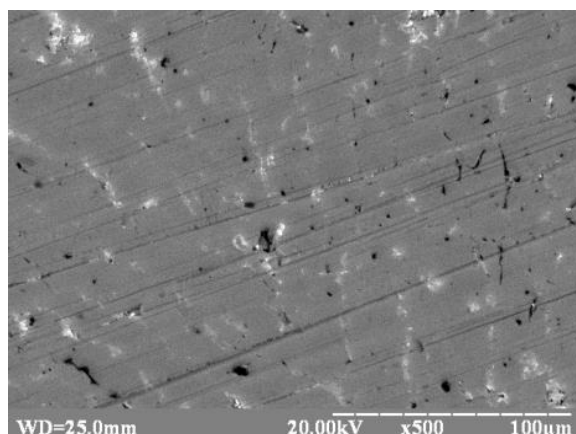


Рисунок 3.2 – Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразків $\text{Zr}_{25}\text{Al}_{62,5}\text{Ge}_{12,5}$ (проміння Fe $K\alpha$) (a) і $\text{Hf}_{25}\text{Al}_{60}\text{Ge}_{15}$ (проміння Cu $K\alpha_1$) (б). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

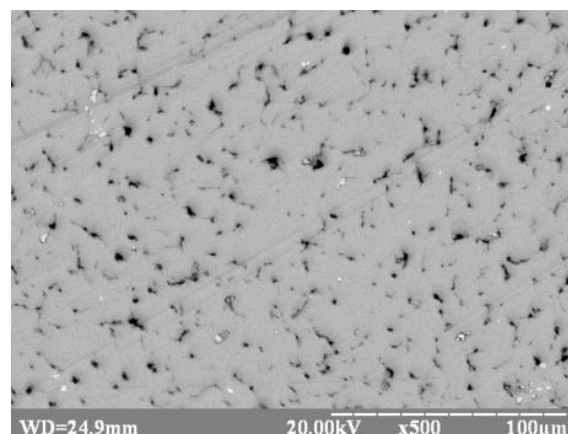
Хімічний склад фаз у зразках $\text{Zr}_{25}\text{Al}_{62,5}\text{Ge}_{12,5}$ і $\text{Hf}_{25}\text{Al}_{60}\text{Ge}_{15}$ додатково визначено локальним рентгеноспектральним аналізом шліфів сплавів (рис. 3.3). Визначені цим методом склади тернарних сполук відповідають складам, отриманим з дифракційного експерименту.

Таблиця 3.2 – Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ і $\text{HfAl}_{2,40}\text{Ge}_{0,60}$ (ПГ $I4/mmm$).

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{ZrAl}_{2,52(1)}\text{Ge}_{0,48(1)}$ ($M1 = 0,922(4)\text{Al} + 0,078(4)\text{Ge}$; $M2 = 0,675(6)\text{Al} + 0,325(6)\text{Ge}$)					
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)
$\text{HfAl}_{2,40(1)}\text{Ge}_{0,60(1)}$ ($M1 = 0,915(4)\text{Al} + 0,085(4)\text{Ge}$; $M2 = 0,570(6)\text{Al} + 0,430(6)\text{Ge}$)					
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)



(a)



(b)

Рисунок 3.3 – Фотографії у вторинних електронах поверхонь шліфів зразків $\text{Zr}_{25}\text{Al}_{62,5}\text{Ge}_{12,5}$ (a) та $\text{Hf}_{25}\text{Al}_{60}\text{Ge}_{15}$ (б).

Кристалічна структура тернарних сполук $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ і $\text{HfAl}_{2,40}\text{Ge}_{0,60}$ належать до тетрагонального структурного типу TiAl_3 (СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$). Ця структура 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 в положеннях $4d$ і $2b$ 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 % Ge для обох сполук).

Фаза $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ є тернарною сполукою у системі Zr-Al-Ge , тоді як фаза $\text{HfAl}_{2,60}\text{Ge}_{0,40}$, що існує при 600°C , ймовірно є частиною твердого розчину на основі високотемпературної модифікації бінарної сполуки HfAl_3 , стабілізованого атомами Ge при нижчих температурах. Подібні тернарні фази зі структурою типу TiAl_3 існують у споріднених системах $\{\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}\}-\text{Al}-\text{Si}$ [4]. Тут також фаза з Zr є тернарною сполукою, тоді як у системах з Ti та Hf утворюються тверді розчини на основі високотемпературних модифікацій бінарних сполук TiAl_3 і HfAl_3 зі структурою типу TiAl_3 . Структурні типи ZrAl_3 і TiAl_3 близькоспоріднені, оскільки обидві структури побудовані з щільноупакованих шарів, які укладаються вздовж кристалографічного напрямку $[111]$ псевдокубічних підкомірок, і належать до родини кубічних щільноупакованих структур. Координаційними многогранниками усіх атомів в обох структурах є кубооктаедри (рис. 3.4).

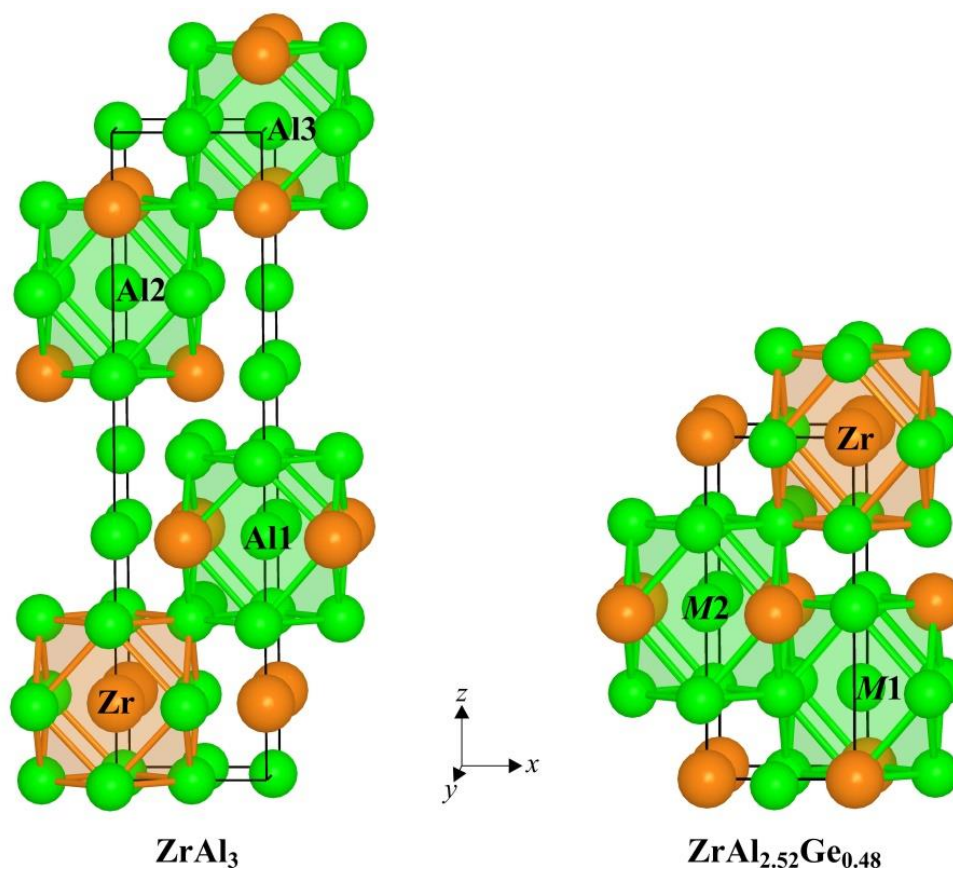


Рисунок 3.4 – Вміст елементарних комірок та координаційні многогранники атомів у структурах сполук ZrAl_3 і $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$.

Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурах типів $ZrAl_3$ і $TiAl_3$ приведені у табл. А6 і А7, відповідно. Найкоротші міжатомні відстані $Zr-Al$, $Hf-Al$, $Zr-M$, і $Hf-M$ є коротшими за відповідні суми атомних радіусів Zr , Hf , Al і Ge ($r_{ат.}(Zr) = 1,60 \text{ \AA}$, $r_{ат.}(Hf) = 1,56 \text{ \AA}$, $r_{ат.}(Al) = 1,43 \text{ \AA}$, $r_{ат.}(Ge) = 1,33 \text{ \AA}$ [7]). Це вказує на частково ковалентний зв'язок у структурах ($r_{ков.}(Zr) = 1,45 \text{ \AA}$, $r_{ков.}(Hf) = 1,44 \text{ \AA}$, $r_{ков.}(Al) = 1,25 \text{ \AA}$, $r_{ков.}(Ge) = 1,22 \text{ \AA}$ [7]).

3.2.2 Сполука $Zr_{11}Al_4Ge_6$

Рентгенівським дифракційним методом порошку визначено кристалічну структуру нової тернарної сполуки $Zr_{11}Al_4Ge_6$, що існує у системі $Zr-Al-Ge$ при $600^\circ C$. Уточнення параметрів профілю та структури здійснено методом Рітвельда за масивом рентгенівських дифракційних даних трифазного зразка $Zr_{54}Al_{10}Ge_{36}$, отриманим на дифрактометрі ДРОН-2,0М (проміння $Fe \text{ K}\alpha$). На рис. А4 зображено експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка. Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз приведено у табл. А8, координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 3.3. Хімічний склад нової тернарної сполуки у зразку $Zr_{54}Al_{10}Ge_{36}$ додатково визначено локальним рентгеноспектральним аналізом. Визначений цим методом склад сполуки – $Zr_{52(1)}Al_{19(1)}Ge_{29(1)}$, що відповідає стехіометрії $Zr_{11}Al_4Ge_6$.

Кристалічна структура тернарного алюмогерманіду $Zr_{11}Al_4Ge_6$ належить до структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$ і характеризується частково впорядкованим розташуванням атомів p -елементів у п'яти правильних системах точок (ПСТ): 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 $Ho_{11}Ge_{10}$ досі в літературі описано не було.

Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі $Zr_{11}Al_4Ge_6$ зображено на рис. 3.5. Координаційними многогранниками

атомів Zr є 15- і 17-вершинники (пентагональні призми з додатковими 5 чи 7 вершинами), атомів Al – ікосаедри, атомів Ge – тетрагональні антипризми, а статистичних сумішей атомів Al і Ge – тригональні призми з трьома додатковими атомами навпроти прямокутних граней (*M1*) і тетрагональні антипризми з двома додатковими атомами навпроти квадратних граней (*M2* і *M3*).

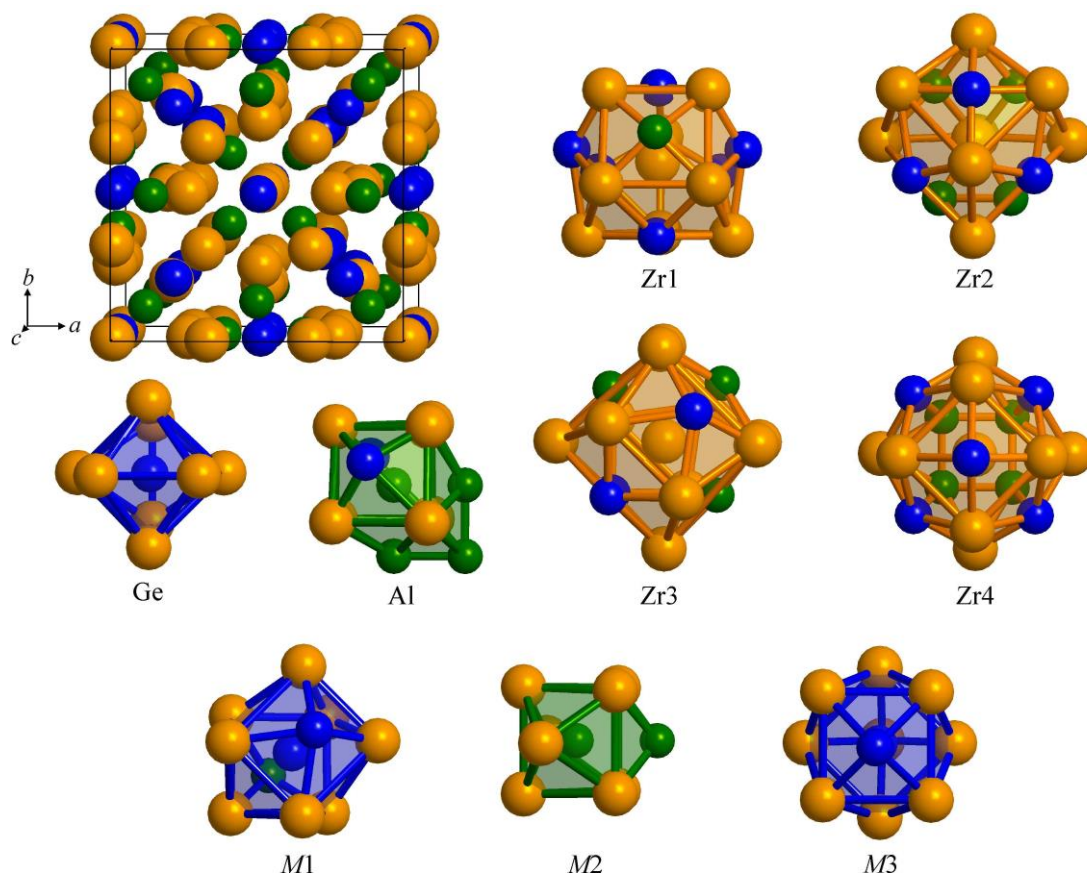


Рисунок 3.5 – Елементарна комірка сполуки $Zr_{11}Al_4Ge_6$ та координаційні многогранники атомів.

Таблиця 3.3 – Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Zr_{11}Al_4Ge_6$ (ПГ $I4/mmm$).

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{\AA}^2$
1	2	3	4	5	6
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)

Закінчення табл. 3.3.

1	2	3	4	5	6
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 = 0,81(2)Ge+0,19(2)Al; ² M2 = 0,63(2)Ge+0,37(2)Al;

³ M3 = 0,52(2)Ge+0,48(2)Al.

3.2.3 Сполука $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$

В результаті рентгенофазового аналізу зразків системи Zr–Al–Ge з вмістом 56-60 ат.% Zr і ~5 ат.% Ge знайдено тернарну фазу, дифрактограма якої є подібною до дифрактограм зразків, що містять твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки Zr_5Ge_3 зі структурою типу Mn_5Si_3 . Уточнені параметри елементарної комірки досліджуваної фази ($a = 8,1094(8)$, $c = 5,6704(6)$ Å) виявились більшими за відповідні параметри для граничного складу твердого розчину $Zr_5Al_xGe_{3-x}$ ($a = 8,0703(10)$, $c = 5,6318(9)$ Å), що вказало на існування нової тернарної сполуки зі структурою, спорідненою до структурного типу Mn_5Si_3 . Кристалічну структуру нової тернарної сполуки $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$ визначено рентгенівським дифракційним методом порошку в результаті уточнення параметрів профілю та структури методом Рітвельда за масивом рентгенівських дифракційних даних трифазного зразка $Zr_{56}Al_{10}Ge_{34}$ (дифрактометр ДРОН-2,0М, проміння Fe K α). Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка зображено на рис. А5. Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз приведено у табл. А9, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$ – у табл. 3.4. Склад тернарної сполуки, отриманий в результаті локального рентгеноспектрального аналізу ($Zr_{59(1)}Al_{6(1)}Ge_{35(1)}$) відповідає стехіометрії $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$, отриманий з уточнення кристалографічних параметрів структури.

Кристалічна структура нової тернарної сполуки $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$ належить до типу Hf_5CuSn_3 , що є тернарним впорядкованим варіантом СТ Ti_5Ga_4 , який в свою чергу є надструктурою включення до СТ Mn_5Si_3 . Атоми Al займають ПСТ $2b$, яка є вакантною у структурі типу Mn_5Si_3 . Неповна зайнятість цього положення (~50 %) привела до складу $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 3.6.

Таблиця 3.4 – Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$ (ПГ $P6_3/mcm$).

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Zr1	$6g$	0,2593(8)	0	1/4	0,59(7)
Zr2	$4d$	1/3	2/3	0	0,42(8)
Al ¹	$2b$	0	0	0	1,44(15)
Ge	$6g$	0,6073(10)	0	1/4	1,28(12)

Примітка: ¹ КЗП = 0,51(3)Al.

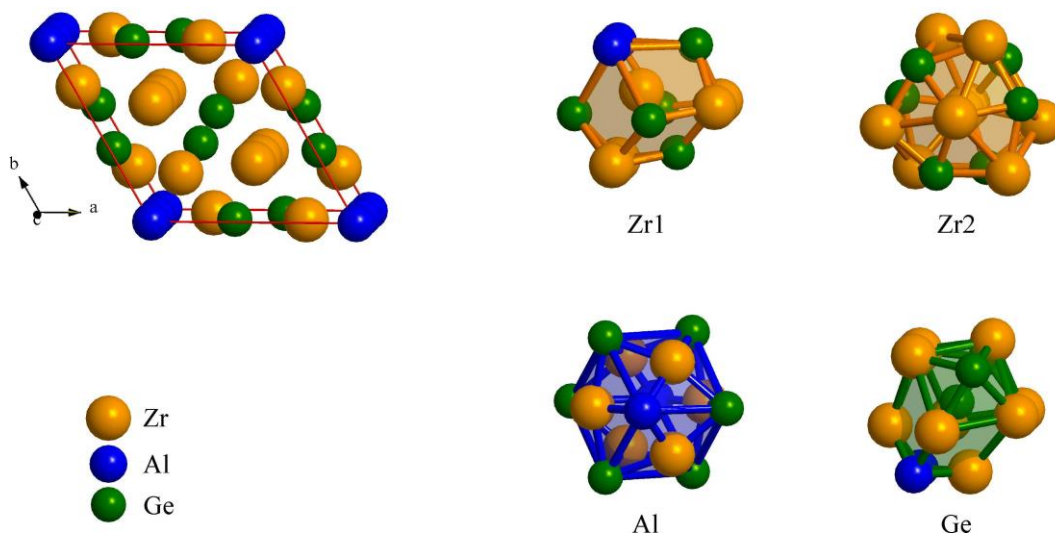


Рисунок 3.6 – Елементарна комірка сполуки $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$ та координаційні многогранники атомів.

Атоми положення Zr1 координовані 11 атомами, які утворюють дефектний антикубооктаедр $Zr1Al_2Ge_5Zr_4$. Поліедрами навколо атомів положення Zr2 та Al є многогранники Франка-Каспера, які складаються з

14 атомів, $\text{Zr}_2\text{Ge}_6\text{Zr}_8$ та $\text{AlZr}_6\text{Al}_2\text{Ge}_6$, відповідно. Поліедр $\text{Zr}_2\text{Ge}_6\text{Zr}_8$ можна розглядати, як гексагональну призму складу Zr_6Ge_6 з двома додатковими атомами Zr навпроти шестикутних граней. Поліедр $\text{AlZr}_6\text{Al}_2\text{Ge}_6$ є деформованим ромбододекаедром, утвореним кубом Al_2Ge_6 та октаедром Zr_6 . Атоми Ge координовані 9 атомами Zr, двома атомами Al і двома атомами Ge, що формують 13-вершинник Франка-Каспера $\text{GeZr}_9\text{Al}_2\text{Ge}_2$. Його можна представити як тригональну призму Zr_9 з чотирма додатковими атомами.

3.2.4 Сполука $\text{ZrAl}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$

На ізоконцентраті 62,5 ат.% Zr системи Zr–Al–Ge при 600°C при малому вмісті Ge (~3 ат.%) встановлено існування нової тернарної сполуки $\text{ZrAl}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$. Її кристалічну структуру визначено методом порошку за масивом рентгенівських дифракційних даних зразка $\text{Zr}_{62,5}\text{Al}_{34,5}\text{Ge}_3$, отриманим на дифрактометрі ДРОН-2,0М (проміння Fe $K\alpha$). Зразок виявився трифазним і, окрім основної фази, містив ще дві додаткові – бінарну сполуку Zr_2Al і твердий розчин на основі германіду Zr_5Ge_3 , вказуючи на існування відповідної трифазної області. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка зображено на рис. А6. Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз приведено у табл. А10, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{ZrAl}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$ – у табл. 3.5. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 3.7. Слід зазначити, що склад тернарної сполуки, отриманий в результаті локального рентгеноспектрального аналізу ($\text{Zr}_{63(1)}\text{Al}_{34(1)}\text{Ge}_{3(1)}$), відповідає стехіометрії $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$, що узгоджується з результатами дифракційного експерименту.

Кристалічна структура сполуки $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$ належить до типу Nb_5SiSn_2 , що є тернарною впорядкованою надструктурою до бінарного структурного типу W_5Si_3 . З літератури відомо про існування бінарного алюмініду Zr_5Al_3 з цією структурою, однак він є стабільним при температурах, вищих за 1000°C. Таким чином, фаза $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$ при 600°C є індивідуальною тернарною

сполукою, що можливо утворюється шляхом стабілізації атомами Ge твердого розчину заміщення на основі Zr_5Al_3 до нижчих температур.

Таблиця 3.5 – Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Zr_5Al_{2,8}Ge_{0,2}$ (ПГ $I4/mcm$).

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Zr1	$16k$	0,0775(3)	0,2196(3)	0	0,41(9)
Zr2	$4b$	0	1/2	1/4	0,46(10)
M^1	$8h$	0,1600(8)	0,6600(8)	0	1,2(6)
Al	$4a$	0	0	1/4	1,3(7)

Примітка: $^1 M = 0,89(2)Al + 0,11(2)Ge$.

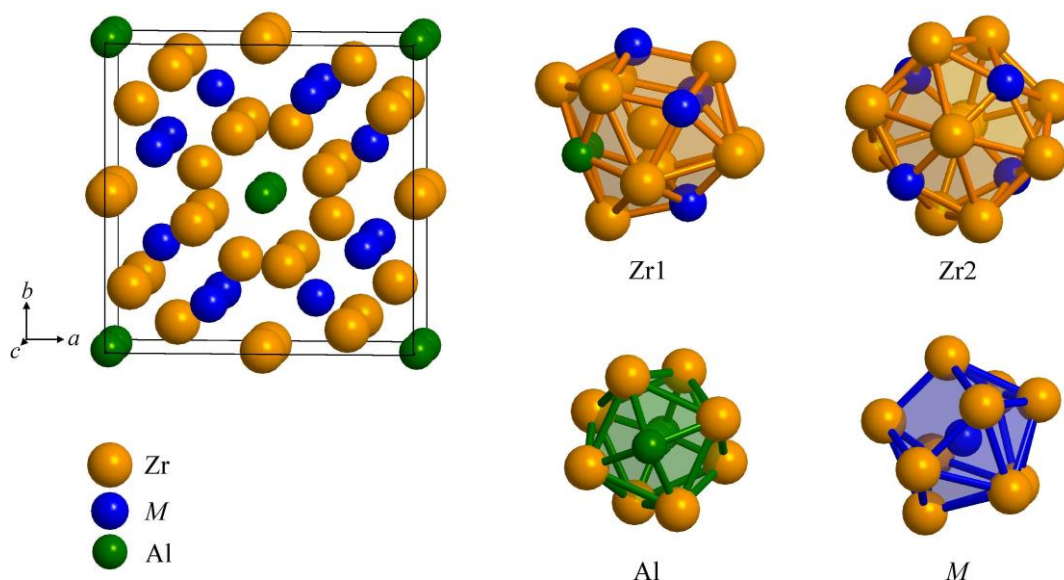


Рисунок 3.7 – Елементарна комірка сполуки $Zr_5Al_{2,8}Ge_{0,2}$ та координаційні многогранники атомів.

У структурі сполуки $Zr_5Al_{2,8}Ge_{0,2}$ атоми Zr оточені 15 і 14 атомами, які формують 15- та 14-вершинники Франка-Каспера $Zr1Al_2M_4Zr_9$ і $Zr2M_4Zr_{10}$, відповідно. Атоми статистичної суміші M оточені десятьма атомами Zr, які утворюють поліедри MZr_{10} , які можна представити як дефектний ікосаедр. Навколо атомів Al утворюється двошاپкова тетрагональна антипризма $AlZr_8Al_2$.

4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Проведені нами дослідження потрійної системи Zr-Al-Ge є продовженням систематичних досліджень систем $R-M-M'$, де R – перехідний d - чи f -метал, M , M' – p -елементи III та IV груп, які проводять на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Досліджена нами система Zr-Al-Ge характеризується доволі складним характером взаємодії компонентів. У ній при 600°C існують чотири тернарні сполуки. При температурі дослідження розчинність третього компонента спостерігається на основі двох бінарних германідів, тоді як бінарні алюмініди не розчиняють Ge. Очевидно, це можна пояснити особливостями кристалічної будови бінарних сполук систем Zr-Al і Zr-Ge .

Система Zr-Al-Ge має як подібні, так і відмінні риси з раніше дослідженою системою Zr-Al-Si , для якої побудовано ізотермічні перерізи її діаграми стану при двох температурах [10]. Спільним для цих систем є існування тернарних сполук зі структурами, що належать до найщільніших упаковок атомів – структурних типів, похідних від кубічного типу Cu , а також існування твердого розчину заміщення на основі бінарної фази зі структурою типу Mn_5Si_3 , як і її надструктури включення. Відмінним є існування у системі Zr-Al-Ge тернарних сполук зі структурами, похідними структурних типів $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ і W_5Si_3 . Загалом можна стверджувати про утворення більшої кількості тернарних сполук у системі з Ge, порівняно з системою з Si.

Кристалічні структури тернарних сполук системи Zr-Al-Ge належать до бінарних структурних типів, чи їхніх тернарних впорядкованих надструктур. Збільшення вмісту Zr у сполуках (зменшення вмісту p -елементів) змінює координаційне оточення атомів Al і Ge: від кубооктаедричного ($\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$) до ікосаедричного, тетрагонально-антипризматичного і тригонально-призматичного ($\text{Zr}_{11}\text{Al}_4\text{Ge}_6$) та ікосаедричного і тетрагонально-антипризматичного ($\text{Zr}_5\text{Al}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$). Кристалічні структури відрізняються між собою, однак для всіх тернарних сполук простежується тенденція до впорядкування атомів p -елементів.

На ізоконцентраті 25 ат.% Zr реалізуються структурні типи, що належать до родини кубічних щільноупакованих структур, що є типовим для систем за участю *d*-металів і *p*-елементів III і IV груп Періодичної системи [4]. Такі структури побудовані укладкою щільноупакованих шарів атомів виключно у кубічній укладці. Відповідно, координаційними многогранниками усіх атомів є кубооктаедри різного складу і з різним ступенем деформації.

Кристалічна структура тернарної сполуки $Zr_{11}Al_4Ge_6$ належить до частково впорядкованої похідної структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$. На сьогодні відомо кілька впорядкованих надструктур до типу $Ho_{11}Ge_{10}$, що характеризуються аналогічною симетрією і співмірними елементарними комірками (табл. 4.1). Слід зазначити, що структурний тип $Ho_{11}Ge_{10}$ є типовим для бінарних сполук рідкісноземельних металів і *p*-елементів IV групи (Ge, Sn, Pb). Розташування атомів у структурі сполуки $Zr_{11}Al_4Ge_6$ не відповідає жодному з приведених типів. Найбільш подібним до структури $Zr_{11}Al_4Ge_6$ є тип $Sc_{11}Al_2Ge_8$, однак в останньому положення $16m$, $8j$ і $4e$ зайняті виключно атомами Ge, тоді як у структурі $Zr_{11}Al_4Ge_6$ у зазначених положеннях відбувається часткове заміщення атомів Ge на атоми Al. Таким чином, не виключена можливість реалізації нових впорядкованих похідних до відомого бінарного структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$.

У структурах тернарних сполук з великим вмістом Zr – $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$ і $Zr_5Al_{2,8}Ge_{0,2}$ – можна виділити колони з многогранників. Так, у структурі сполуки $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$ деформовані октаедри $ZrGe_6$ сполучені ребрами в площині (001), утворюючи пустоти в яких розміщені октаедри $AlZr_6$ (рис. 4.1). Вздовж кристалографічного напрямку [001] октаедри $ZrGe_6$ та $AlZr_6$ з'єднані між собою спільними гранями та утворюють тривимірний каркас та одновимірні колони, відповідно. Слід зазначити, що атоми *d*-елемента (Zr) центрують октаедри утворені атомами *p*-елемента (Ge) і, відповідно, атоми Al (*p*-елемент) центрують октаедри утворені атомами Zr (*d*-елемент). Структура сполуки $Zr_5Al_{2,8}Ge_{0,2}$ побудована з двох типів ізольованих колон, що простягаються нескінченно вздовж кристалографічного напрямку [001]. Колони побудовані з

центрованих тетрагональних антипризм $\underline{\text{GeHf}}_8$ (атоми Zr з правильної системи точок $16k$) та тетрадрів $\underline{\text{ZrM}}_4$ (атоми Zr з ПСТ $4b$). Тетрагональні антипризми з'єднані між собою гранями, тоді як тетраедри – ребрами (рис. 4.2)

Таблиця 4.1 – Розподіл атомів у правильних системах точок просторової групи $I4/mmm$ у структурах типів $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$, $\text{Sc}_{11}\text{Al}_2\text{Ge}_8$, $\text{Sm}_{11}\text{Ga}_{2,3}\text{Sn}_{7,7}$, $\text{Sm}_{11}\text{In}_6\text{Ge}_4$ і $\text{Sc}_7\text{Cr}_4(\text{Cr}_{0,4}\text{Si}_{0,6})_2\text{Si}_8$.

ПСТ	Структурний тип				
	$\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$	$\text{Sc}_{11}\text{Al}_2\text{Ge}_8$	$\text{Sm}_{11}\text{Ga}_{2,3}\text{Sn}_{7,7}$	$\text{Sm}_{11}\text{In}_6\text{Ge}_4$	$\text{Sc}_7\text{Cr}_4 \times (\text{Cr}_{0,4}\text{Si}_{0,6})_2\text{Si}_8$
$16n$ (0 y z)	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 $y = 0,2536$ $z = 0,3117$
$16n$ (0 y z)	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 $y = 0,3231$ $z = 0,1005$
$16m$ (x x z)	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 $x = 0,2062$ $z = 0,1672$
$8j$ (x 1/2 0)	Ge $x = 0,1370$	Ge $x = 0,1470$	Ga/Sn $x = 0,1380$	Ge $x = 0,1519$	Si $x = 0,1214$
$8h$ (x x 0)	Ge $x = 0,1197$	Al $x = 0,1270$	Ga/Sn $x = 0,1202$	In $x = 0,1272$	Si/Cr $x = 0,1221$
$8h$ (x x 0)	Ho $x = 0,3214$	Sc $x = 0,3272$	Sm $x = 0,3174$	Sm $x = 0,3305$	Sc $x = 0,3212$
$4e$ (0 0 z)	Ho $z = 0,1606$	Sc $z = 0,1688$	Sm $z = 0,1598$	Sm $z = 0,1643$	Sc $z = 0,1625$
$4e$ (0 0 z)	Ge $z = 0,3871$	Ge $z = 0,3815$	Ga $z = 0,3940$	Ge $z = 0,3797$	Si $z = 0,3920$
$4d$ (0 1/2 1/4)	Ge	Ge	Ga	Ge	Si

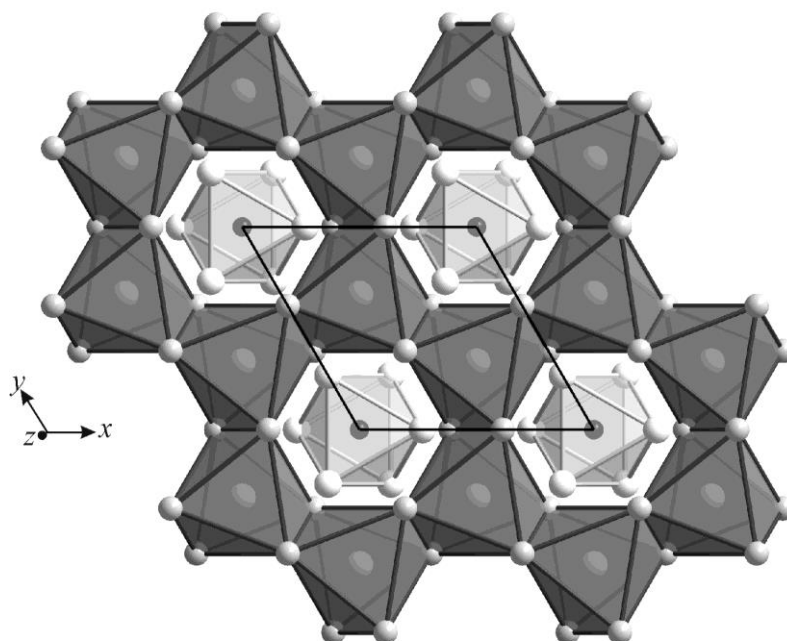


Рисунок 4.1 – Проекція структури сполуки $\text{Zr}_5\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_3$ вздовж $[001]$.

Октаедри $\underline{\text{Zr}}\text{Ge}_6$ – темні, $\underline{\text{Al}}\text{Zr}_6$ – світлі.

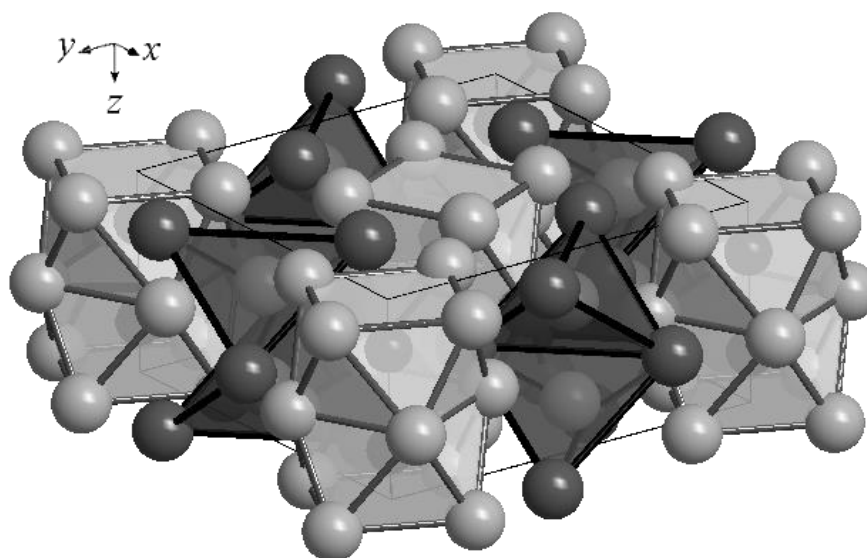


Рисунок 4.2 – Укладка тетрагональних антипризм і тетраедрів у структурі сполуки $\text{Zr}_5\text{Al}_{2.8}\text{Ge}_{0.2}$.

ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу вперше досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі Zr–Al–Ge та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи при 600°C. Бінарні германіди ZrGe_2 і Zr_5Ge_3 розчиняють 9 і 8 ат.% Al, відповідно. Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент.
2. У системі Zr–Al–Ge синтезовані чотири нові тернарні інтерметаліди, кристалічну структуру яких визначено рентгенівським дифракційним методом порошку. Структури сполук належать до структурних типів бінарних сполук, або їхніх впорядкованих надструктур; спостерігається тенденція до впорядкування атомів *p*-елементів:
 - $\text{ZrAl}_{2,52}\text{Ge}_{0,48}$ (СТ TiAl_3 , СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$, $a = 3,92395(11)$, $c = 9,0476(4)$ Å); структура належить до кубічних найщільніших упаковок атомів і характеризується кубооктаедричним оточенням усіх атомів; синтезовано і визначено кристалографічні параметри ізоструктурної сполуки $\text{HfAl}_{2,40}\text{Ge}_{0,60}$ ($a = 3,9021(2)$, $c = 8,9549(8)$ Å);
 - $\text{Zr}_{11}\text{Al}_4\text{Ge}_6$ (СТ $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$, СП $tI84$, ПГ $I4/mmm$, $a = 10,3679(9)$, $c = 14,8529(18)$ Å); атоми Al характеризуються ікосаедричною координацією, а атоми Ge і статистичні суміші атомів Al і Ge – тригонально-призматичною і тетрагонально-антипризматичною;
 - $\text{Zr}_5\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_3$ (СТ Hf_5CuSn_3 , СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,1094(8)$, $c = 5,6704(6)$ Å); атоми Al характеризуються ромбододекаедричною координацією, а атоми Ge – тригонально-призматичною;
 - $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$ (СТ Nb_5SiSn_2 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 11,0132(8)$, $c = 5,3924(5)$ Å); атоми Al характеризуються тетрагонально-антипризматичною координацією, а статистична суміш атомів Al і Ge – ікосаедричною;
3. Структури тернарних сполук з великим вмістом Zr побудовані з колон многогранників: октаєдрів ZrGe_6 та AlZr_6 у структурі сполуки $\text{Zr}_5\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_3$ і тетрагональних антипризм GeHf_8 та тетраєдрів ZrM_4 у $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$.
4. Залежно від складу сполуки у системі Zr–Al–Ge можна цілеспрямовано змінювати координаційне оточення атомів і вимірність структури від 3D (кубічні найщільніші упаковки) до 1D (структури з ізольованими колонами многогранників). Управління анізотропією структури буде мати визначальний вплив на оптимізацію фізичних властивостей.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Популярная библиотека химических элементов. – М.: Наука, 1983, кн. 1,2. – 1145 с.
2. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition. CD version 1.0 / Ed. T. B. Massalski. – Materials Park (Ohio): ASM International, 1996.
3. Pauling File. Binaries Edition / Eds. P. Villars, K. Cenzual, J. L. C. Daams, F. Hulliger, T. B. Massalski, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince. – Materials Park (Ohio) : ASM International, 2002.
4. Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (Release 2017/18) / Eds. P. Villars, K. Cenzual. – Materials Park (Ohio) : ASM International, 2017.
5. Гладышевский Е. И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов / Е. И. Гладышевский, О. И. Бодак. – Львов: Вища школа, 1982. – 255 с.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в трёх томах / Под. ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1996. – 200 с.
7. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
8. Химическая энциклопедия: в пяти томах / Под. ред. Кнунянца И.Л. – М.: Большая российская энциклопедия, 1989 – 1994 с.
9. Perrot P. Aluminium–silicon–titanium / P. Perrot // Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams / Eds. G. Petzow, G. Effenberg. – Weinheim : VCH Publishers. – 1993. – Vol. 8. – P. 283–290.
10. Harmelin M. Aluminium–silicon–zirconium / M. Harmelin, K. Girgis A. Prince // Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams / Eds. G. Petzow, G. Effenberg. – Weinheim : VCH Publishers. – 1993. – Vol. 8. – P. 354–358.

11. Harmelin M. Aluminium–silicon–zirconium / M. Harmelin, K. Girgis A. Prince // Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams / Eds. G. Petzow, G. Effenberg. – Weinheim : VCH Publishers. – 1993. – Vol. 8. – P. 354–358.
12. Nowotny H. Die kristallstruktur von Zr_2Al und Hf_2Al / H. Nowotny, O. Schob, F. Benesovsky // Monatsh. Chem. – 1961. – Vol. 92. – P. 1300–1303.
13. Zhao J. T. Aluminium substitution on specific germanium sites in $HfGe_2$ with $ZrSi_2$ type / J. T. Zhao, E. Parthé // J. Less-Common Met. – 1990. – Vol. 162. – P. L39–L43.
14. Guan Z. Q. Phase formation during ball milling and subsequent thermal decomposition of Ti–Al–Si powder blends / Z. Q. Guan, Th. Pfullmann, M. Oehring, R. Bormann // J. Alloys Compd. – 1997. – Vol. 252. – P. 245–251.
15. Gladyshevskii R. E. Methods to Determine Crystal Structures. Видання друге / R. E. Gladyshevskii. – Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2015. – 135 с.
16. STOE WinXPow (Version 2.21). – Darmstadt : Stoe & Cie, 2005.
17. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the Program *FULLPROF* / J. Rodriguez-Carvajal // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. – 2001. – Vol. 26. – P. 12–19.
18. Крипякевич П. И. Структурные типы интерметаллических соединений / П. И. Крипякевич. – М. : Наука, 1977. – 290 с.
19. Maryshevych D. Crystal structure of the new ternary compound $ZrAl_{2.5}Ge_{0.5}$ / D. Maryshevych, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. (September 25–29, 2016). – Lviv, 2016. – P. 99.
20. Maryshevych D. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = Zr, Hf$) / D. Maryshevych, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Progr. Abs. 21 Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elements (March 25–29, 2018). – Vienna, Austria, 2018. – P. 24.
21. Марискевич Д. Т. Кристалічна структура сполуки $HfAl_{2.7}Ge_{0.3}$ / Д. Т. Марискевич, Я. О. Токайчук, Р. Є. Гладишевський // Зб. тез. допов.

- I Міжн. (XI Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (27–29 березня 2018 р.). – Вінниця, 2018. – С. 103.
22. Марискевич Д. Т. Тернарні алюмогерманіди $ZrAl_{2,5}Ge_{0,5}$ і $HfAl_{2,4}Ge_{0,6}$ / Д. Т. Марискевич, Я. О. Токайчук, Р. Є. Гладисhevський // Тези допов. X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2018” (23–25 квітня 2018 р.). – Харків, 2018. – С. 35–36.
23. Maryskevych D. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = Zr, Hf$) / D. Maryskevych, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Solid State Phenom. – 2018.

ДОДАТКИ

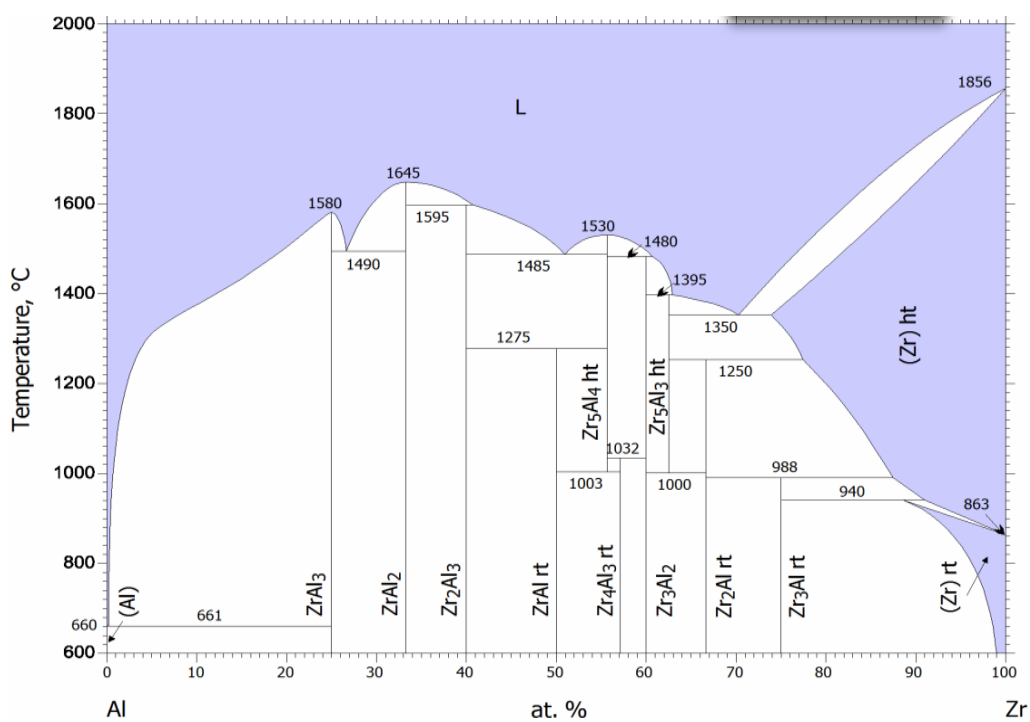


Рисунок А1 – Діаграма стану системи Zr–Al.

Таблиця А1 – Кристалографічні характеристики сполук системи Zr–Al [4].

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ZrAl ₃	ZrAl ₃	<i>tI</i> 16	<i>I4/mmm</i>	3,998	—	17,276
ZrAl ₂	MgZn ₂	<i>hP</i> 12	<i>P6₃/mmc</i>	5,281	—	8,742
Zr ₂ Al ₃	Zr ₂ Al ₃	<i>oF</i> 40	<i>Fdd</i> 2	9,601	13,906	5,574
ZrAl	TlI	<i>oS</i> 8	<i>Cmcm</i>	3,353	10,866	4,266
Zr ₅ Al ₄	Ti ₅ Ga ₄	<i>hP</i> 18	<i>P6₃/mcm</i>	8,447	—	5,81
Zr ₄ Al ₃	Zr ₄ Al ₃	<i>hP</i> 7	<i>P6/mmm</i>	5,433	—	5,39
Zr ₃ Al ₂	Zr ₃ Al ₂	<i>hP</i> 20	<i>P4₂/mnm</i>	7,63	—	6,998
Zr ₅ Al ₃	W ₅ Si ₃	<i>tI</i> 32	<i>I4/mmc</i>	11,049	—	5,396
Zr ₂ Al	Co _{1,75} Ge	<i>cF</i> 4	<i>P6₃/mmc</i>	4,913	—	5,914
Zr ₃ Al	Cu ₃ Au	<i>hP</i> 2	<i>Pm-3m</i>	4,38	—	—

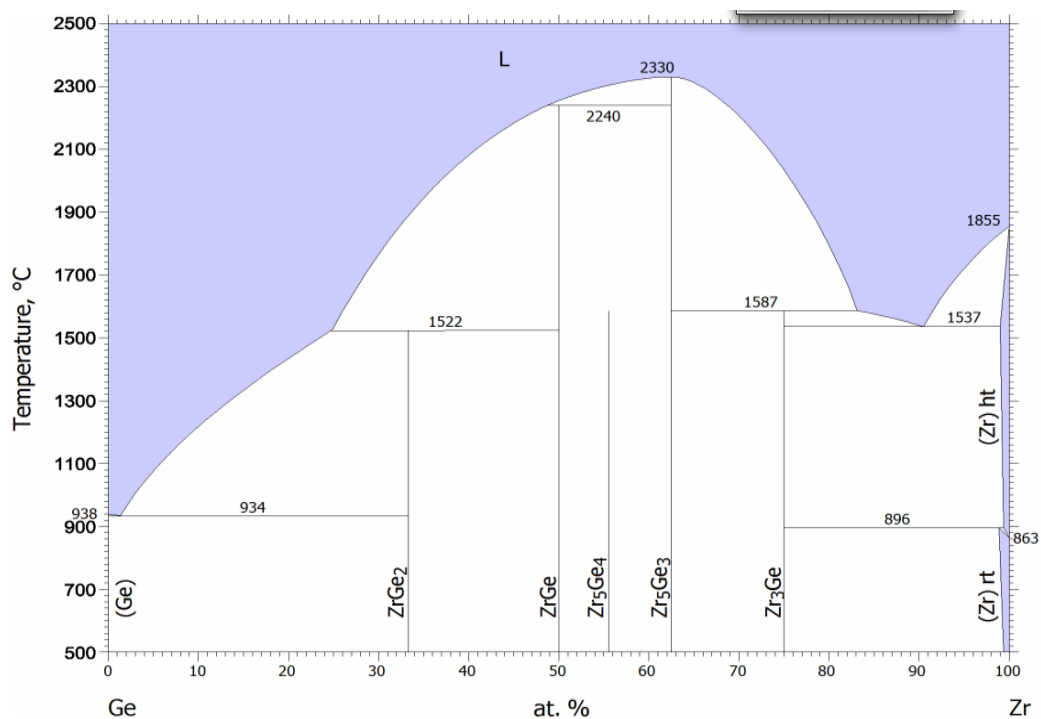


Рисунок А2– Діаграма стану системи Zr–Ge.

Таблиця А2 – Кристалографічні характеристики сполук системи Ge–Zr [4].

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ZrGe ₂	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,7893	14,975	3,7606
ZrGe	FeB	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	7,068	3,899	5,396
Zr ₅ Ge ₄	Zr ₅ Ge ₄	<i>tP36</i>	<i>P4₁2₁2</i>	7,23	—	13,15
Zr ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,029	—	5,594
Zr ₃ Ge	Ti ₃ P	<i>tP32</i>	<i>P4₂/n</i>	11,073	—	5,474

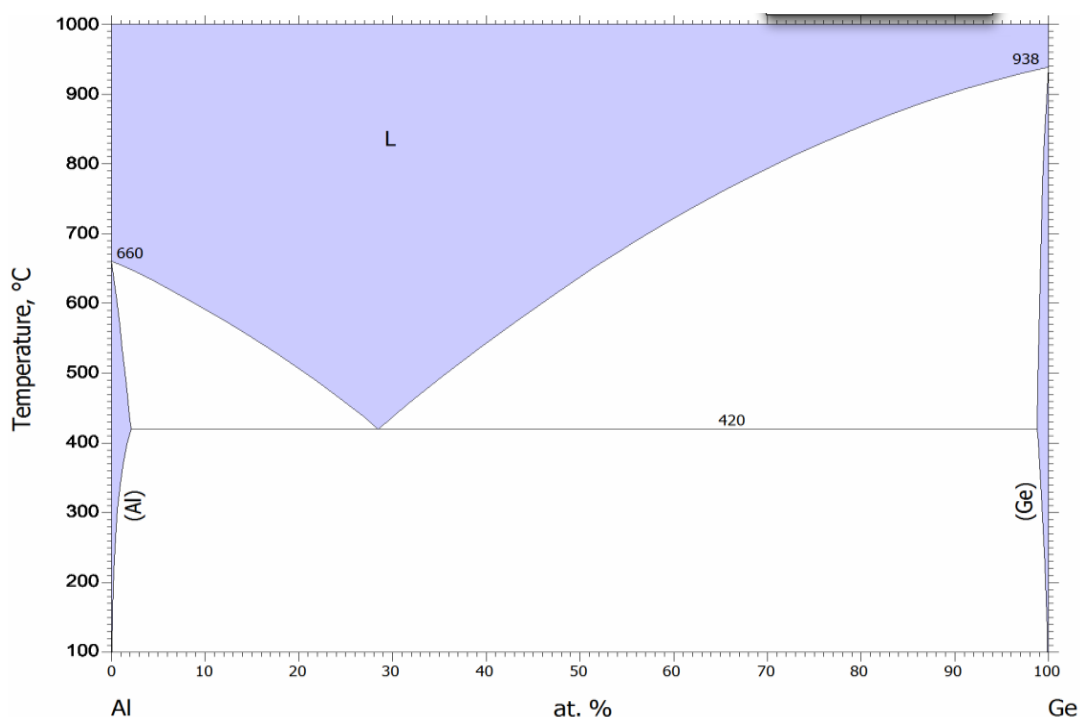


Рисунок А3 – Діаграма стану системи Al–Ge.

Таблиця А3 – Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем
{Ti,Zr,Hf}–Al–{Si,Ge}.

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Ti ₃ Al ₄ Si ₅	Zr ₃ Al ₄ Si ₅	<i>tI</i> 24	<i>I</i> 4 ₁ / <i>amd</i>	3,576	–	27,15	9
TiAl _{0,5} Si _{1,5}	ZrSi ₂	<i>oS</i> 12	<i>Cmcm</i>	3,18	13,52	3,618	9
ZrAl _{2,5} Si _{0,5}	TiAl ₃	<i>tI</i> 8	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	4,00	–	8,96	10
Zr ₃ Al ₄ Si ₅	Zr ₃ Al ₄ Si ₅	<i>tI</i> 24	<i>I</i> 4 ₁ / <i>amd</i>	3,713	–	29,35	10
ZrAl _{0,2} Si _{0,8}	TII	<i>oS</i> 8	<i>Cmcm</i>	3,762	9,912	3,754	10
HfAl _{0,5} Si _{0,5}	TII	<i>oS</i> 8	<i>Cmcm</i>	3,714	9,89	3,754	11
Hf _{1,95} Al _{0,9} × ×Si _{0,15}	CuAl ₂	<i>tI</i> 12	<i>I</i> 4/ <i>mcm</i>	6,587	–	5,198	12
HfAl _{0,33} Ge _{1,67}	ZrSi ₂	<i>oS</i> 12	<i>Cmcm</i>	3,7935	14,879	3,7558	13

Таблиця А4 – 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 , Å c , Å	4,00930(11) 17,2718(7)	3,9849(3) 17,1443(15)
Об'єм елементарної комірки V , Å ³	277,636(16)	272,24(3)
Параметр текстури / [напрям]	0,965(3) / [001]	0,931(3) / [110]
Дифрактометр	ДРОН-2,0М	STOE Stadi P
Інтервал 2θ , °; крок, °	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	0,906(18)	0,857(11)
Фактори розбіжності: R_B, R_F R_p, R_{wp} χ^2	0,0552, 0,0534 0,0335, 0,0422 1,20	0,0500, 0,0465 0,0346, 0,0931 1,23

Таблиця А5 – 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)
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	0,602(16)	0,689(5)
Фактори розбіжності: R_B, R_F R_p, R_{wp} χ^2	0,0630, 0,0664 0,0263, 0,0341 1,12	0,0383, 0,0320 0,0365, 0,0410 1,27

Таблиця А6 – Міжатомні відстані та координаційні числа (КЧ) атомів у структурах сполук $ZrAl_3$ та $HfAl_3$ (стандартні відхилення $< 0,010 \text{ \AA}$).

Атоми		$\delta, \text{ \AA}$		КЧ (многогранник)
		$ZrAl_3$	$HfAl_3$	
$T (Zr/Hf)$	– 4 Al1	2,836	2,820	12 ($\underline{T}Al_{12}$)
	– 4 Al3	2,864	2,847	
	– 4 Al2	3,030	3,008	
Al1	– 4 T	2,836	2,820	12 ($\underline{Al1}T_4Al_8$)
	– 4 Al2	2,974	2,961	
	– 4 Al3	2,918	2,893	
Al2	– 4 Al2	2,835	2,819	12 ($\underline{Al2}T_4Al_8$)
	– 4 Al1	2,974	2,961	
	– 4 T	3,030	3,008	
Al3	– 4 Al3	2,835	2,819	12 ($\underline{Al3}T_4Al_8$)
	– 4 T	2,864	2,847	
	– 4 Al1	2,918	2,893	

Таблиця А7 – Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурах сполук $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ та $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$ (стандартні відхилення $< 0,010 \text{ \AA}$).

Атоми		$\delta, \text{ \AA}$		КЧ (многогранник)
		$ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$	$HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$	
$T (Zr/Hf)$	– 4 $M2$	2,775	2,770	12 ($\underline{T}M_{12}$)
	– 8 $M1$	2,994	2,971	
$M1$	– 4 $M1$	2,775	2,770	12 ($\underline{M1}T_4M_8$)
	– 4 $M2$	2,994	2,971	
	– 4 T	2,994	2,971	
$M2$	– 4 T	2,775	2,770	12 ($\underline{M2}T_4M_8$)
	– 8 $M1$	2,994	2,971	

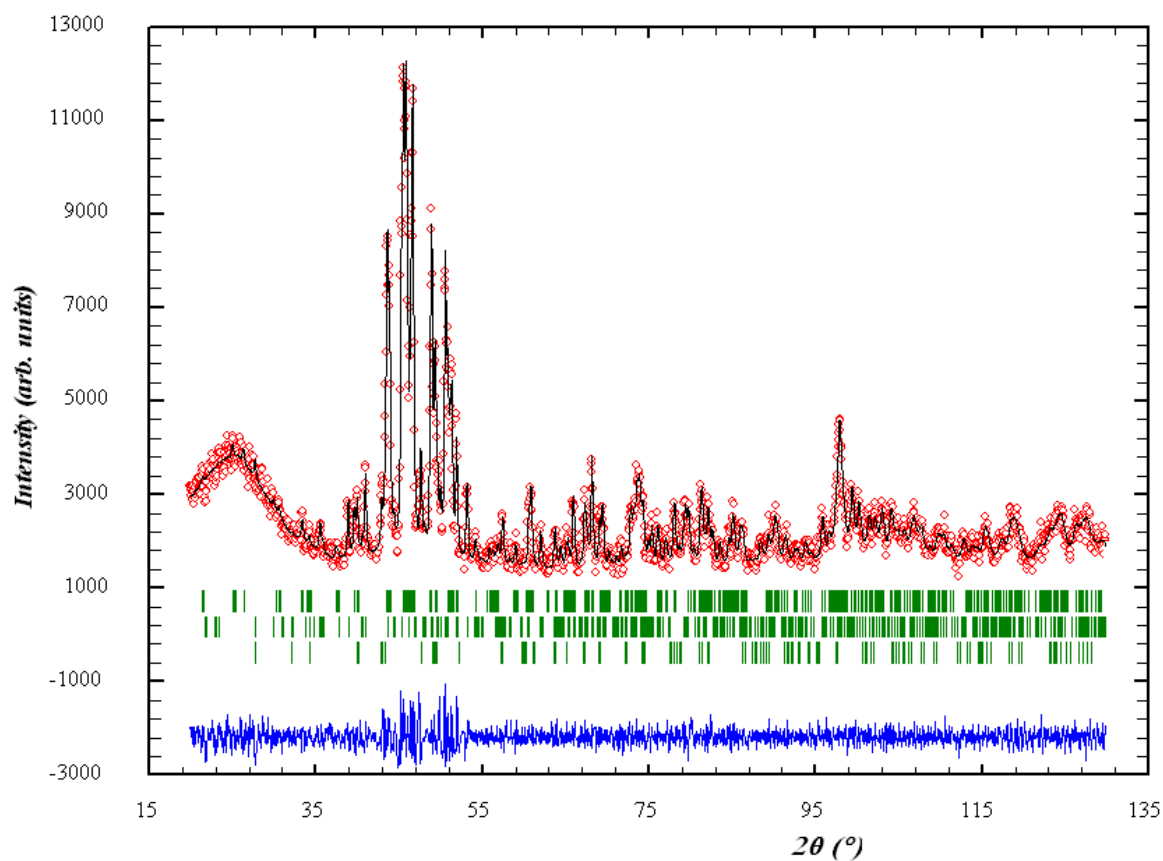


Рисунок А4 – Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка $Zr_{54}Al_{10}Ge_{36}$. Вертикальні риски вказують на положення відбиттів сполук $Zr_{11}Al_4Ge_6$, Zr_5Ge_4 і $Zr_5Al_{0,5}Ge_3$ (проміння $Fe\ K\alpha$).

Таблиця А8 – Деталі експерименту і кристалографічні характеристики
індивідуальних фаз у зразку $Zr_{54}Al_{10}Ge_{36}$
(дифрактометр ДРОН-2,0М, проміння Fe $K\alpha$).

Фаза	$Zr_{11}Al_4Ge_6$	Zr_5Ge_4	$Zr_5Al_{0,5}Ge_3$
Вміст, мас. %	61,0(9)	32,7(7)	6,3(1)
Структурний тип	$Ho_{11}Ge_{10}$	Zr_5Si_4	Hf_5CuSn_3
Символ Пірсона	$tI84$	$tP36$	$hP18$
Просторова група	$I4/mmm$	$P4_12_12$	$P6_3/mcm$
Параметри елементарної комірки:			
a , Å	10,3679(9)	7,2473(8)	8,0795(19)
c , Å	14,8529(18)	13,1524(19)	5,667(2)
Об'єм елементарної комірки V , Å ³	1596,6(3)	690,81(14)	320,36(18)
Кількість формульних одиниць Z	4	4	2
Параметр текстури / [напрямок]	0,976(10) / [001]	– / –	– / –
Фактори розбіжності:	R_B R_F	0,0798 0,0792	0,0845 0,0870
Параметри профілю:	U V W	0,21(5) -0,22(7) 0,12(2)	
Параметр змішування		0,74(3)	
Фактори розбіжності:	R_p R_{wp} χ^2	0,0460 0,0510 4,92	

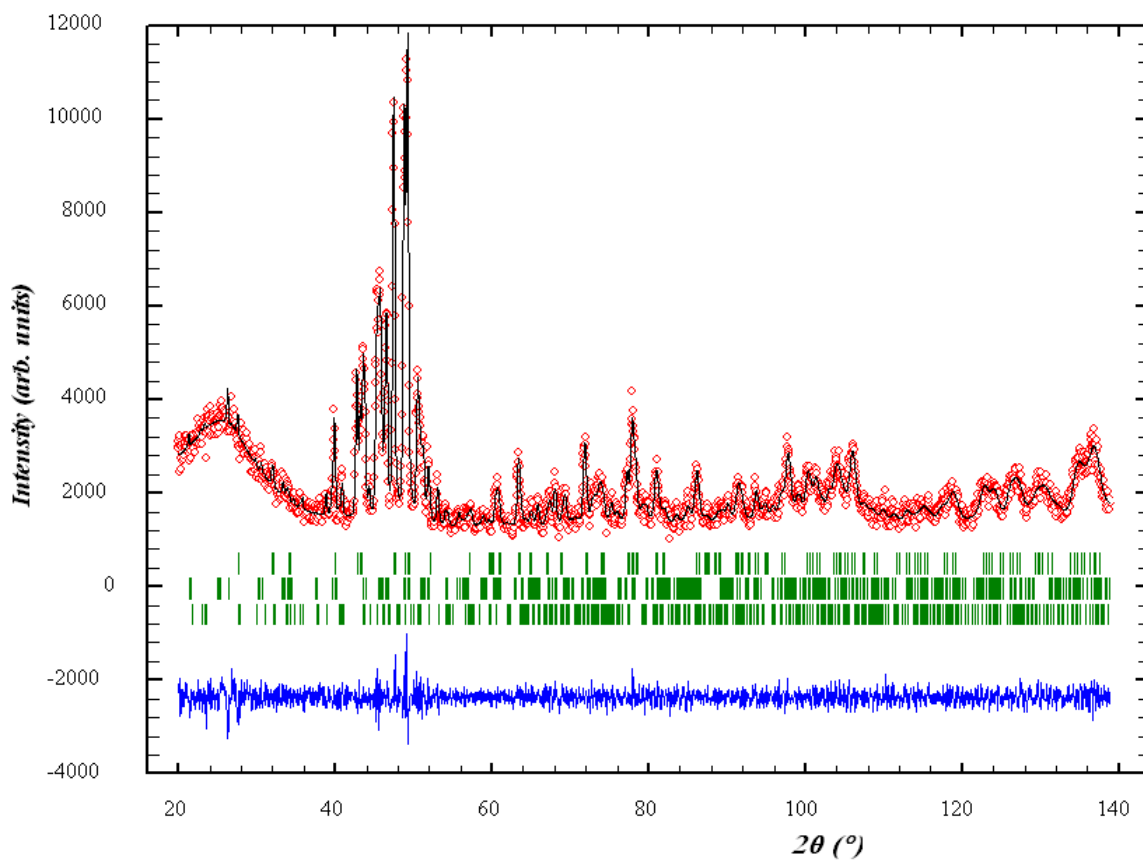


Рисунок А5 – Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка $\text{Zr}_{56}\text{Al}_{10}\text{Ge}_{34}$. Вертикальні риски вказують на положення відбиттів сполук $\text{Zr}_5\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_3$, $\text{Zr}_{11}\text{Al}_4\text{Ge}_6$ і Zr_5Ge_4 (проміння Fe $K\alpha$).

Таблиця А9 – Деталі експерименту і кристалографічні характеристики
індивідуальних фаз у зразку $Zr_{55}Al_{10}Ge_{35}$
(дифрактометр ДРОН-2,0М, проміння Fe $K\alpha$).

Фаза	$Zr_5Al_{0,5}Ge_3$	$Zr_{11}Al_4Ge_6$	Zr_5Ge_4
Вміст, мас. %	45,9(9)	32,2(8)	21,9(7)
Структурний тип	Hf_5CuSn_3	$Ho_{11}Ge_{10}$	Zr_5Si_4
Символ Пірсона	$hP18$	$tI84$	$tP36$
Просторова група	$P6_3/mcm$	$I4/mmm$	$P4_12_12$
Параметри елементарної комірки:			
$a, \text{\AA}$	8,1094(8)	10,3791(14)	7,2502(13)
$c, \text{\AA}$	5,6704(6)	14,862(3)	13,162(3)
Об'єм елементарної комірки $V, \text{\AA}^3$	322,94(6)	1601,0(5)	691,8(3)
Кількість формульних одиниць Z	2	4	4
Параметр текстури / [напрям]	0,977(8) / [110]	– / –	– / –
Фактори розбіжності:	R_B	0,0883	0,0993
	R_F	0,0721	0,0892
Параметри профілю:	U	0,18(3)	
	V	0,00(3)	
	W	0,124(10)	
Параметр змішування		0,68(3)	
Фактори розбіжності:	R_p	0,0361	
	R_{wp}	0,0445	
	χ^2	3,34	

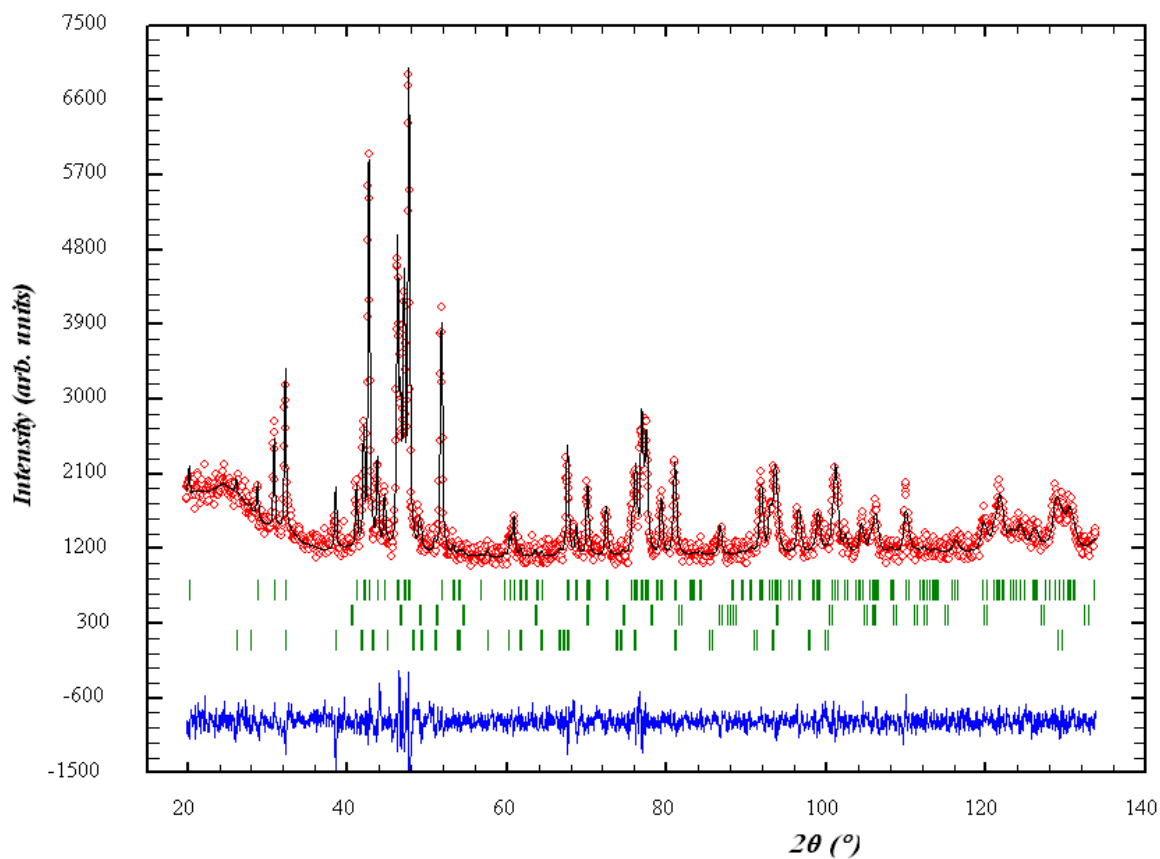


Рисунок А6 – Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка $\text{Zr}_{62,5}\text{Al}_{34,5}\text{Ge}_3$. Вертикальні риски вказують на положення відбиттів сполук $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$, $\text{Zr}_{11}\text{Al}_4\text{Ge}_6$ і Zr_5Ge_4 (проміння $\text{Fe K}\alpha$).

Таблиця А10 – Деталі експерименту і кристалографічні характеристики
індивідуальних фаз у зразку $\text{Zr}_{62,5}\text{Al}_{34,5}\text{Ge}_3$
(дифрактометр ДРОН-2,0М, проміння Fe $K\alpha$).

Фаза	$\text{Zr}_{5}\text{Al}_{2,8}\text{Ge}_{0,2}$	Zr_2Al	$\text{Zr}_5\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{2,2}$
Вміст, мас. %	85,6(5)	8,6(4)	5,8(5)
Структурний тип	Nb_5SiSn_2	$\text{Co}_{1,75}\text{Ge}$	Mn_5Si_3
Символ Пірсона	$tI32$	$hP6$	$hP16$
Просторова група	$I4/mcm$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mcm$
Параметри елементарної комірки:			
$a, \text{\AA}$	11,0132(8)	4,8949(11)	8,150(3)
$c, \text{\AA}$	5,3924(5)	5,922(2)	5,699(4)
Об'єм елементарної комірки $V, \text{\AA}^3$	654,05(9)	327,8(3)	122,89(6)
Кількість формульних одиниць Z	4	2	2
Фактори розбіжності:			
R_B	0,0692	0,0943	0,0986
R_F	0,0532	0,0865	0,0833
Параметри профілю:			
U	0,25(4)		
V	-0,22(5)		
W	0,135(17)		
Параметр змішування	0,71(4)		
Фактори розбіжності:			
R_p	0,0311		
R_{wp}	0,0451		
χ^2	3,26		