

Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹, В.В. Ромака^{2,3}, А. Горпенюк²

Фазові рівноваги в потрійній системі Ho-Fe-Sn при 670 К

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, Україна, lyubov.romaka@gmail.com

²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, lygecka@i.ua

³Інститут дослідження твердого тіла, Дрезден, Німеччина, vromaka@gmail.com

Взаємодія компонентів у потрійній системі Ho-Fe-Sn досліджена методами рентгенівської дифракції, металографічного і рентгеноспектрального аналізів. Ізотермічний переріз діаграми стану системи побудований за температури 670 К в повному інтервалі концентрацій. Взаємодія компонентів у системі Ho-Fe-Sn при 670 К характеризується існуванням однієї тернарної сполуки HoFe₆Sn₆ (структурний тип YCo₆Ge₆, просторова група *R6/mmm*, *a* = 0,53797(2), *c* = 0,44446(2) нм). На основі бінарної сполуки HoSn₂ (структурний тип ZrSi₂) встановлено утворення твердого розчину включення HoFe_xSn₂ (до вмісту 8 ат. % Fe). Розчинність Sn в бінарній сполуці HoFe₂ (структурний тип MgCu₂) сягає до 5 ат. %.

Ключові слова: інтерметаліди; станіди; фазові діаграми; кристалічна структура; рентгенівська дифракція.

Подано до редакції 22.01.2020; прийнято до друку 15.06.2020.

Вступ

Інтерметалічні фази, які містять рідкісноземельні метали (R), ферум і *p*-елементи, проявляють цікаві фізичні властивості. Згідно досліджень магнітних властивостей станідів рідкісноземельних металів і феруму високими температурами магнітного впорядкування характеризуються сполуки Pr₆Fe₁₃Sn, Nd₆Fe₁₃Sn і Sm₆Fe₁₃Sn (структурний тип Pr₆Fe₁₃Ge) [1, 2]. За результатами вимірювання намагніченості та спектроскопії Месбауера поведінка магнітних властивостей сполук RFe₆Sn₆ (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) характеризується антиферомагнітним впорядкуванням нижче температури Нееля ~ 400 К [3]. Дані нейтронографічних досліджень станідів RFe₆Sn₆ вказали на різне магнітне впорядкування підгруп атомів феруму і рідкісноземельного металу за різних температур [4].

Фізичні властивості (магнітні, електричні, механічні) інтерметалідів у більшості випадків сильно залежать від методів синтезу, мікроструктури сплавів, температури гомогенізуючого відпалювання, областей гомогенності і структурного розупорядкування проміжних фаз. В цьому контексті

важливим етапом є дослідження систем R-Fe-Sn за вибраних температур для отримання інформації з методів приготування сплавів, впливу температури на стабільність проміжних фаз, визначення складів і особливостей кристалічної структури сполук. Діаграми фазових рівноваг потрійних систем R-Fe-Sn побудовані для Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy і Er [2, 5-9], попередні дослідження проведені також для систем La-Fe-Sn і Lu-Fe-Sn [10]. Дослідження системи Er-Fe-Sn за температур 670 і 770 К [9] засвідчили вплив температури відпалювання на стабільність тернарної фази при високому вмісті Sn. Для інших рідкісноземельних металів досліджувались тільки окремі сплави з метою пошуку ізоструктурних сполук для вимірювання фізичних властивостей. Аналіз літературних даних показує, що для більшості систем R-Fe-Sn характерним є утворення тернарних сполук зі стехіометрією RFe₆Sn₆. Сполуки RFe₆Sn₆ кристалізуються в гексагональному структурному типі YCo₆Ge₆, або в різних надструктурах до нього [5-9]. В системі Dy-Fe-Sn (1070 К) сполука DyFe₆Sn₆ належить до структурного типу YFe₆Sn₆ (просторова група *Cmcm*), тоді як Dy_xFe₆Sn₆ (*x* = 0,32 і 0,5) є ізоструктурною до частково впорядкованого структурного типу SmMn₆Sn₆ (просторова група *R6/mmm*) [8]. За інших температур відпалювання для

сполуки DyFe_6Sn_6 реалізуються структурні типи DyFe_6Sn_6 (1123 К) [11] та TbFe_6Sn_6 (1273 К) з орторомбічною коміркою [12].

На відміну від систем R-Fe-Sn, де R – рідкісноземельні метали підгрупи Церію, у досліджених системах {Y, Gd, Dy}-Fe-Sn утворюється тільки одна тернарна сполука зі стехіометрією 1:6:6 [5, 8]. При дослідженні системи Er-Fe-Sn за температури 670 К [9], окрім станіду ErFe_6Sn_6 , встановлено утворення ще однієї сполуки $\text{Er}_5\text{Fe}_6\text{Sn}_{18}$ з кубічною структурою типу $\text{Tb}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$. Про нову тернарну сполуку в системі Lu-Fe-Sn за високого вмісту стануму $\sim\text{Lu}_4\text{Fe}_6\text{Sn}_{19}$, яку автори ідентифікували як кубічну фазу з періодом ґратки $a = 1,3537$ нм, повідомляється в праці [10]. Подальші структурні дослідження засвідчили, що фаза $\sim\text{Lu}_4\text{Fe}_6\text{Sn}_{19}$ відповідає сполуці $\text{Lu}_5\text{Fe}_6\text{Sn}_{18}$ зі структурою типу $\text{Tb}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ ($a = 1,3235$ нм) [13] і є ізоструктурною до сполуки $\text{Er}_5\text{Fe}_6\text{Sn}_{18}$.

Метою цієї праці є дослідження взаємодії компонентів у системі Ho-Fe-Sn при 670 К методами рентгенівської дифракції та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС).

I. Методика дослідження

Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів (гольмій, чистота 99,9 мас.%; ферум, чистота 99,99 мас.%; станум, чистота 99,999 мас.%) в атмосфері очищеного аргону (Ti в якості гетера) на мідному водоохолоджуваному поді. Після сплавлення загальна втрата маси сплавів не перевищувала 1 мас.%. Частинки синтезованих сплавів піддавались гомогенізуючому відпалюванню у вакуумованих кварцевих ампулах за температури 670 К впродовж місяця. Температура відпалювання вибрана з огляду на низьку температуру плавлення Sn (232°C) і бінарних сполук системи Ho-Sn з

високим вмістом Sn [14]. Після відпалювання ампули зі зразками гартували в холодній воді.

Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих і відпалених при 670 К сплавів проводили за дифрактограмами, отриманими на порошковому дифрактометрі ДРОН-4.0 (Fe K α випромінювання). Експериментальні дифракційні відбиття порівнювали з теоретичними дифрактограмами чистих елементів, бінарних і відомих тернарних сполук. Елементний і фазовий склади виготовлених зразків контролювали з використанням скануючої електронної мікроскопії (SEM) на скануючому електронному мікроскопі РЕММА-102-02. Кількісний мікрозондовий аналіз сплавів здійснювався енергодисперсійним рентгенівським аналізатором (ЕДРС) з чистими елементами в якості стандартів (прискорююча напруга 20 кВ; використані K- і L-смуги). Масив дифракційних даних для структурних розрахунків отриманий за кімнатної температури на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (графітовий монохроматор, Cu K α_1 випромінювання). Розрахунок кристалографічних параметрів проводився з використанням пакетів програм WinCSD і FullProof suite [15, 16].

II. Результати та обговорення

Подвійні системи Ho-Fe, Ho-Sn і Fe-Sn, які обмежують систему Ho-Fe-Sn, досліджені в повній мірі, відповідні діаграми стану і кристалографічні характеристики бінарних сполук приведені в літературних джерелах [14, 17-19]. В системі Fe-Sn при 670 К ми підтвердили існування бінарних сполук FeSn (структурний тип CoSn) і FeSn₂ (структурний тип CuAl₂) згідно даних праць [17, 18], інші дві фази Fe₃Sn і Fe₃Sn₂, які існують вище 870 К, за температури дослідження не спостерігались.

Діаграма стану системи Ho-Sn використана для нашого дослідження згідно літературних посилань

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Ho-Fe, Ho-Sn і Fe-Sn

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди ґратки, нм			Посилання
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Ho ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	<i>P6₃/mmc</i>	0,8433(4)	-	0,8306(5)	дані праці
Ho ₆ Fe ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	<i>Fm-3m</i>	1,2027(4)	-	-	дані праці
HoFe ₃	PuNi ₃	<i>R-3m</i>	0,5109(3)	-	2,4477(4)	дані праці
HoFe ₂	MgCu ₂	<i>Fd-3m</i>	0,7290(2)	-	-	дані праці
Ho ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>P6₃/mcm</i>	0,8845(3)	-	0,6446(3)	дані праці
Ho ₅ Sn ₄	Sm ₅ Ge ₄	<i>Pnma</i>	0,7963(3)	1,5302(5)	0,8053(2)	дані праці
Ho ₁₁ Sn ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	<i>I4/mmm</i>	1,1526		1,6768	[22]
HoSn ₂	ZrSi ₂	<i>Cmcm</i>	0,4381(2)	1,6190(5)	0,4288(2)	дані праці
Ho ₂ Sn ₅	Er ₂ Ge ₅	<i>Pmmn</i>	0,4307(2)	0,4387(3)	1,8907(5)	дані праці
HoSn ₃	GdSn _{2,75}	<i>Amm2</i>	0,4335	0,4373	2,1757	[14]
FeSn	CoSn	<i>P6/mmm</i>	0,5300		0,4450	[23]
FeSn ₂	CuAl ₂	<i>I4/mcm</i>	0,6531(3)		0,5326(3)	дані праці

[14, 19]. В ході дослідження було виготовлено зразки стехіометричних складів, що відповідають приведеним у літературі бінарним сполукам системи Ho-Sn. За результатами проведеного фазового аналізу підтверджено утворення бінарних сполук Ho₅Sn₃ (структурний тип Mn₅Si₃), Ho₅Sn₄ (структурний тип Sm₅Ge₄), Ho₁₁Sn₁₀ (структурний тип Ho₁₁Ge₁₀), HoSn₂ (структурний тип ZrSi₂), Ho₂Sn₅ (структурний тип Er₂Ge₅) і HoSn₃ (структурний тип GdSn_{2.75}). Сполуки Ho₄Sn₅ [19] і Ho₃Sn₇ [20] за температури відпалювання ідентифікувати не вдалось, відповідні зразки містили дві фази Ho₁₁Sn₁₀, HoSn₂ і Ho₂Sn₅, HoSn₂, відповідно.

Згідно [17, 21] діаграма стану подвійної системи Ho-Fe досліджена вище 970 К, в системі утворюються чотири бінарні сполуки Ho₂Fe₁₇ (структурний тип Th₂Ni₁₇), Ho₆Fe₂₃ (структурний тип Th₆Mn₂₃), HoFe₃ (структурний тип PuNi₃) і HoFe₂

(структурний тип MgCu₂). З метою перевірки літературних відомостей про утворення відповідних сполук за умов нашого дослідження виготовлено сплави, склади яких відповідають описаним у літературі бінарним сполукам. Фазовий аналіз відпалених за температури 670 К зразків засвідчив утворення сполук Ho₂Fe₁₇, Ho₆Fe₂₃, HoFe₃ і HoFe₂. Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Ho-Fe, Ho-Sn і Fe-Sn приведені в таблиці 1.

Розчинність Sn в бінарній сполуці HoFe₂ (структурний тип MgCu₂) сягає до 5 ат. % ($a = 0,7290(2)$ нм для HoFe₂ і $a = 0,73168(5)$ нм для зразка Ho₃₃Fe₆₀Sn₇). Розчинність Sn в інших сполуках системи Ho-Fe, а також третього компонента в бінарних сполуках систем Fe-Sn і Ho-Sn (за винятком HoSn₂) не перевищує 1-2 ат. %.

Для встановлення фазових рівноваг у потрійній системі Ho-Fe-Sn проведено рентгенофазовий і

Таблиця 2

Дані ЕДРС і кристалографічні характеристики окремих сплавів системи Ho-Fe-Sn відпалених при 670 К

Номинальний склад	Фаза	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Дані ЕДРС, ат. %		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Ho	Fe	Sn
Ho ₃₃ Fe ₆₀ Sn ₇	HoFe _x Sn _{2-x}	MgCu ₂	0,7316(6)					
	HoFe ₃	PuNi ₃	0,5091(3)		2,4479(6)			
	Ho ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	0,8841(2)		0,6452(3)			
Ho ₃₀ Fe ₆₀ Sn ₁₀	Ho ₆ Fe ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	1,2043(5)					
	HoFe ₃	PuNi ₃	0,5089(4)		2,4482(6)			
	Ho ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	0,8846(3)		0,6453(4)	62,37		37,63
Ho ₅₅ Fe ₃₀ Sn ₁₅	HoFe ₂	MgCu ₂	0,7296(4)			33,11	66,89	
	Ho ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	0,8848(4)		0,6456(3)	62,37		37,63
	(Ho)	Mg	0,3579(3)		0,5596(4)	99,98		
Ho ₂₀ Fe ₆₀ Sn ₂₀	Ho ₁₁ Sn ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1,1526(5)		1,6768(6)			
	(Fe)	W	0,2873(2)					
Ho ₁₅ Fe ₅₅ Sn ₃₀	(Fe)	W	0,2872(3)				99,99	
	HoFe _x Sn ₂	ZrSi ₂	0,4403(3)	1,6221(6)	0,4338(5)	30,29	7,63	62,08
Ho ₅₀ Fe ₁₀ Sn ₄₀	Ho ₁₁ Sn ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1,1525(5)		1,6770(7)			
	Ho ₅ Sn ₄	Sm ₅ Ge ₄	0,7963(3)	1,5302(5)	0,8054(3)			
	(Fe)	W	0,2873(3)					
Ho ₂₀ Fe ₄₀ Sn ₄₀	HoFe _x Sn ₂	ZrSi ₂	0,4403(3)	1,6222(5)	0,4337(4)	29,59	7,76	62,65
	(Fe)	W	0,2874(2)				99,97	
Ho ₃₀ Fe ₂₅ Sn ₄₅	HoFe _x Sn ₂	ZrSi ₂	0,4402(4)	1,6223(5)	0,4336(4)	30,46	7,77	61,77
	Ho ₁₁ Sn ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1,1525(5)		1,6767(7)	52,48		47,52
	(Fe)	W	0,2873(3)				99,98	
Ho ₅ Fe ₄₅ Sn ₅₀	FeSn	CoSn	0,5298(3)		0,4446(3)			
	HoFe ₆ Sn ₆	YCo ₆ Ge ₆	0,5380(4)		0,4445(4)			
	FeSn ₂	CuAl ₂	0,6532(3)		0,5318(3)			
Ho ₂₀ Fe ₃₀ Sn ₅₀	HoFe _x Sn ₂	ZrSi ₂	0,4404(4)	1,6224(5)	0,4335(3)	29,78	8,02	62,20
	HoFe ₆ Sn ₆	YCo ₆ Ge ₆	0,5379(4)		0,4444(4)	6,09	47,08	46,83
	(Fe)	W	0,2872(4)				100,0	
Ho ₁₅ Fe ₂₅ Sn ₆₀	HoFe _x Sn ₂	ZrSi ₂	0,4401(4)	1,6221(6)	0,4338(4)			
	FeSn ₂	CuAl ₂	0,6531(4)		0,5319(3)			
	HoFe ₆ Sn ₆	YCo ₆ Ge ₆	0,5380(5)		0,4445(4)			
Ho ₁₅ Fe ₂₀ Sn ₆₅	FeSn ₂	CuAl ₂	0,6533(4)		0,5321(3)		32,88	67,12
	HoFe _x Sn ₂	ZrSi ₂	0,4406(3)	1,6207(6)	0,4309(4)	30,24	7,39	62,20
Ho ₂₇ Fe ₁₃ Sn ₆₀	HoFe _x Sn ₂	ZrSi ₂	0,4401(3)	1,6222(6)	0,4335(3)	30,84	6,79	62,47
	HoFe ₆ Sn ₆	YCo ₆ Ge ₆	0,5380(4)		0,4444(4)	6,23	47,49	46,28
Ho ₂₀ Fe ₁₃ Sn ₆₇	FeSn ₂	CuAl ₂	0,6532(4)		0,5323(4)			
	HoFe _x Sn ₂	ZrSi ₂	0,4405(3)	1,6223(6)	0,4336(4)			
	Ho ₂ Sn ₅	Er ₂ Ge ₅	0,4305(3)	0,4392(4)	1,8925(5)			

Фазові рівноваги в потрійній системі Ho-Fe-Sn при 670 К

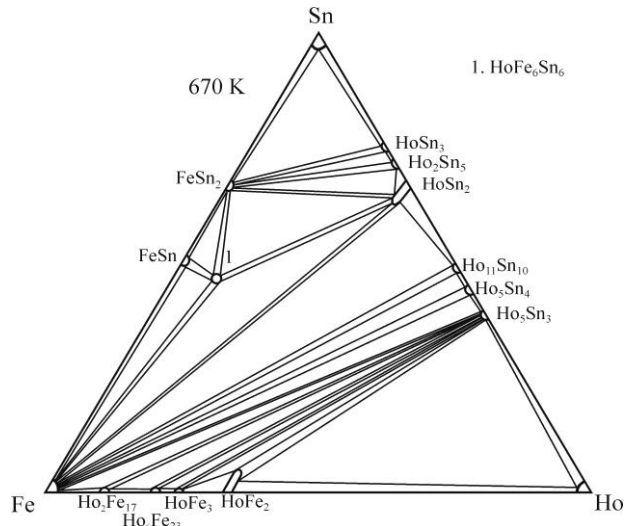


Рис. 1. Изотермічний переріз діаграми стану системи Ho-Fe-Sn при 670 К.

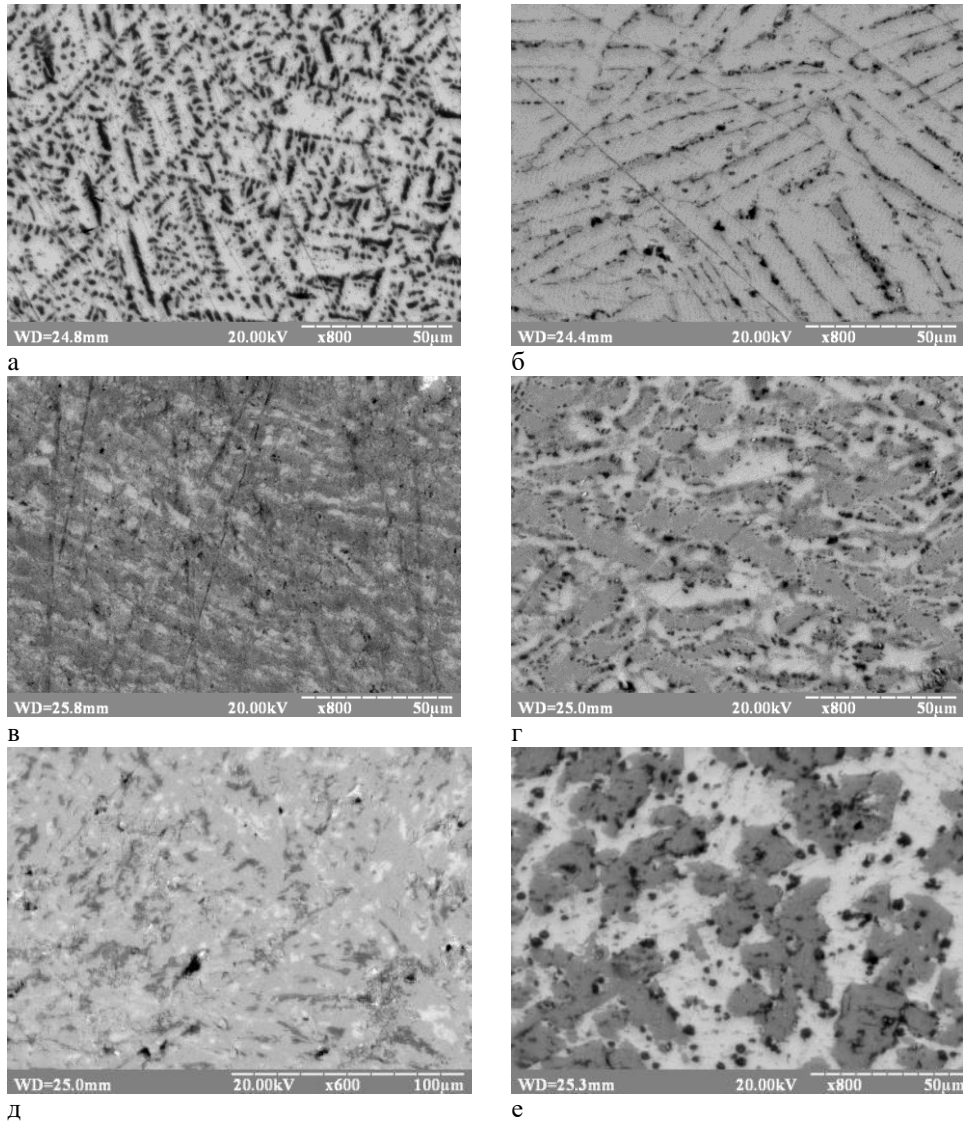


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів системи Ho-Fe-Sn (670 К): а) $\text{Ho}_{20}\text{Fe}_{40}\text{Sn}_{40}$ (HoFe_xSn_2 – світла фаза, (Fe) – темна фаза); б) $\text{Ho}_{27}\text{Fe}_{13}\text{Sn}_{60}$ (HoFe_xSn_2 ($\text{Ho}_{31,6}\text{Fe}_{5,3}\text{Sn}_{63,1}$) – світла фаза, HoFe_6Sn_6 – темна фаза); в) $\text{Ho}_{20}\text{Fe}_{13}\text{Sn}_{67}$ (HoFe_xSn_2 – сіра фаза, FeSn_2 – темна фаза, Ho_2Sn_5 – світла фаза); г) $\text{Ho}_{20}\text{Fe}_{30}\text{Sn}_{50}$ (HoFe_6Sn_6 – сіра фаза, HoFe_xSn_2 – світла фаза, (Fe) – темна фаза); д) $\text{Ho}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Sn}_{60}$ (HoFe_xSn_2 – світла фаза, HoFe_6Sn_6 – сіра фаза, FeSn_2 – темна фаза); е) $\text{Ho}_{30}\text{Fe}_{25}\text{Sn}_{45}$ (HoFe_xSn_2 – світла фаза, $\text{Ho}_{11}\text{Sn}_{10}$ – сіра фаза, (Fe) – темна фаза).

рентгеноспектральний аналізи виготовлених подвійних і потрійних сплавів. За результатами проведеного аналізу побудований ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho-Fe-Sn при 670 К в повному концентраційному інтервалі (рис. 1). Фазовий склад і дані ЕДРС для окремих сплавів приведені в таблиці 2, фотографії мікроструктур деяких сплавів показані на рис. 2.

Під час дослідження встановлено, що інтеркаляція атомів феруму в тетрагонально-антипризматичні порожнечі структури бінарної сполуки HoSn₂ (структурний тип ZrSi₂, просторова група *Cmcm*) приводить до утворення твердого розчину включення HoFe_xSn₂ (до 8 ат. % Fe), що узгоджується з працями [24, 25]. Граничний склад даного твердого розчину встановлений за систематичним аналізом зміни періодів ґратки зразків ($a = 0,4403(3)$, $b = 1,6223(5)$, $c = 0,4337(4)$ нм для зразка Ho₃₁Fe₈Sn₆₁) і за результатами рентгеноспектрального аналізу (Ho_{30,29}Fe_{7,63}Sn_{62,08}). Збільшення об'єму елементарної комірки зі збільшенням вмісту Fe ($V = 0,3041$ нм³ для HoSn₂, $V = 0,3098$ нм³ для зразка Ho₃₁Fe₈Sn₆₁) підтверджує утворення твердого розчину включення. Зразок Ho₂₇Fe₁₃Sn₆₀ містить дві фази в рівновазі - HoFe_xSn₂ і HoFe₆Sn₆ (рис. 2,б).

Згідно результатів рентгенофазового і рентгеноспектрального аналізів система Ho-Fe-Sn

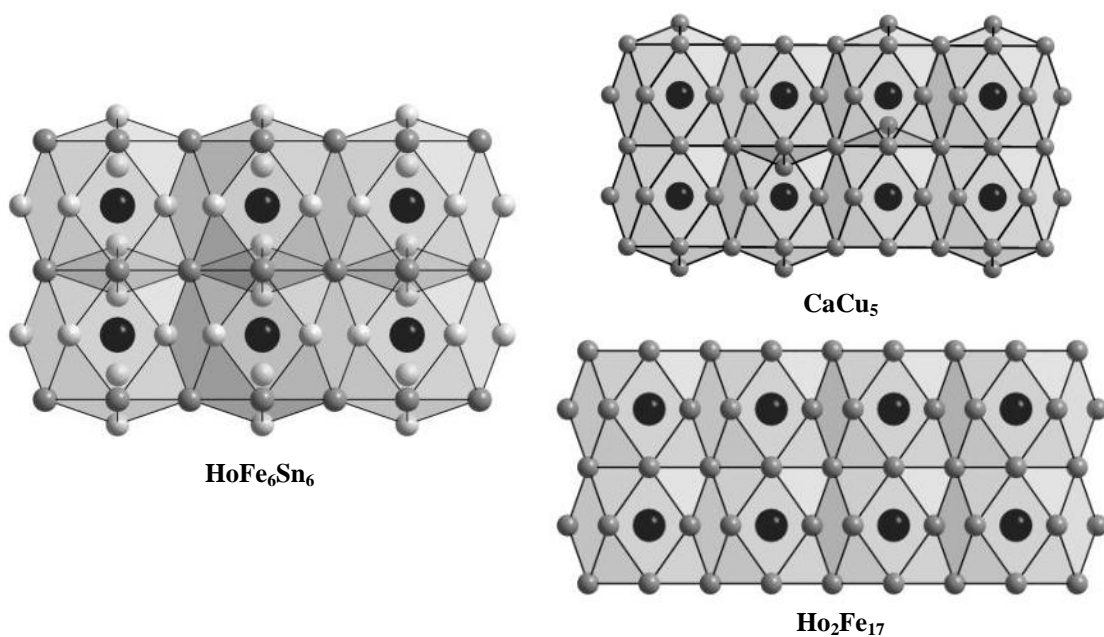
при 670 К характеризується утворенням однієї тернарної сполуки HoFe₆Sn₆. Розрахунок кристалічної структури сполуки HoFe₆Sn₆ засвідчив, що за використаних у нашій праці умов реалізується структурний тип YCo₆Ge₆ (просторова група *P6/mmm*, $a = 0,53797(2)$, $c = 0,44446(2)$ нм) [26]. Уточнені координати атомів для станіду HoFe₆Sn₆ приведені в табл. 3. Згідно виконаних розрахунків спостерігається неповне заповнення позицій *1a* для атомів Ho та *2e* для атомів Sn₂ (табл. 3). Отриманий результат узгоджується з даними праці [26].

Структурний тип YCo₆Ge₆ (просторова група *P6/mmm*) можна розглядати як похідний від структурного типу CoSn (просторова група *P6/mmm*), який утворюється шляхом включення атомів рідкісноземельного металу в гексагональні порожнечі структури CoSn [26]. Структурні дослідження станідів RFe₆Sn₆ показали, що при реалізації структурного типу YCo₆Ge₆ для сполук RFe₆Sn₆ характерною є неповна зайнятість позицій *1a* для атомів R і *2e* для атомів Sn₂ [9, 10, 26], що може бути обумовлено невеликим значенням періоду *c*. Збільшення періоду *c* приводить до впорядкування структури і реалізації серії структурних типів YFe₆Sn₆, TbFe₆Sn₆, DyFe₆Sn₆, HoFe₆Sn₆, ErFe₆Sn₆ з орторомбічною коміркою [27]. Згідно праці [11] сполука HoFe₆Sn₆ за температури відпалювання 1123

Таблиця 3

Координати атомів та ізотропні параметри атомного зміщення сполуки HoFe₆Sn₆
(просторова група *P6/mmm*, $a = 0,53797(2)$, $c = 0,44446(2)$ нм, $R_p = 0,0569$, $R_{wp} = 0,0741$, $R_{Bragg} = 0,0668$)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \cdot 10^2$ (нм ²)	КЗП
Ho	1a	0	0	0	0,60(1)	0,4(4)
Fe	3g	1/2	0	1/2	0,60(1)	1
Sn1	2c	1/3	2/3	0	0,59(8)	1
Sn2	2e	0	0	0,3329(8)	0,58(1)	0,47(3)

Рис. 3. Сполуки HoFe₆Sn₆ і Ho₂Fe₁₇ похідні структурного типу CaCu₅.

К кристалізується в структурному типі HoFe_6Sn_6 (просторова група *Immm*), в той час як використання нижчої температури гомогенізуючого відпалювання (670 К, 870 К) приводить до реалізації структурного типу YCo_6Ge_6 з частковим заповненням кристалографічних позицій для атомів Ho і Sn2.

Структура сполуки HoFe_6Sn_6 (стр. тип YCo_6Ge_6) побудована з фрагментів структурного типу CaCu_5 . В обох структурах основним структурним фрагментом є гексагональна призма з шістьма додатковими атомами (рис. 3). Схожі фрагменти спостерігаються і для бінарної сполуки $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (просторова група *P6₃/mmc*).

Як повідомлялось в праці [9] в системі Er-Fe-Sn при 670 К встановлено утворення сполуки $\text{Er}_5\text{Fe}_6\text{Sn}_{18}$ з кубичною структурою типу $\text{Tb}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$. Існування ізоструктурної сполуки встановлено і для Lu [13]. Наші спроби отримати аналогічну фазу в системі Ho-Fe-Sn не дали позитивного результату. Результати рентгенофазового і рентгеноспектрального аналізів зразка $\text{Ho}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Sn}_{60}$ вказали на присутність трьох фаз у рівновазі - HoFe_xSn_2 , FeSn_2 і HoFe_6Sn_6 (рис. 1, рис. 2, д). Фазовий аналіз зразків з вищим вмістом Sn показав, що відповідні зразки належать до дво- чи три-фазних областей: $\text{Ho}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{65}$ - FeSn_2 + HoSn_2 ; $\text{Ho}_{20}\text{Fe}_{13}\text{Sn}_{67}$ - HoFe_xSn_2 + FeSn_2 + Ho_2Sn_5 (рис. 2, в).

Висновки

Аналіз виконаного дослідження показав, що

взаємодія гольмію з ферумом і станумом при 670 К характеризується утворенням однієї тернарної сполуки HoFe_6Sn_6 , яка належить до структурного типу YCo_6Ge_6 . Варто зазначити, що утворення тільки однієї сполуки в системі Ho-Fe-Sn аналогічне як і для раніше вивчених споріднених систем {Y, Gd, Dy}-Fe-Sn та Er-Fe-Sn при 770 К. Для систем R-Fe-Sn з рідкісноземельними металами ітрієвої підгрупи характерним є утворення сполук RFe_6Sn_6 , які, в залежності від температури відпалювання, кристалізуються в гексагональному структурному типі YCo_6Ge_6 (просторова група *P6₃/mmc*), або в орторомбічних надструктурах до типу YCo_6Ge_6 . Особливістю систем R-Fe-Sn (R-рідкісноземельний елемент підгрупи ітрію) є утворення твердих розчинів включення RFe_xSn_2 на основі відповідних бінарних сполук RSn_2 зі структурою типу ZrSi_2 .

Подяка

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0118U003609.

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.В. - д.т.н., к.х.н., доцент;
Горпенюк А.А. - к.т.н., доцент.

- [1] F. Weitzer, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, K. Hiebl, H. Noel, G. Wiesinger, W. Steiner, *Solid State Chem.* 104, 368 (1993) (<https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1172>).
- [2] J. Stepien-Damm, E. Galdeska, O.I. Bodak, B.D. Belan, *J. Alloys Compd.* 298, 26 (2000) ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00626-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00626-X)).
- [3] X.-L. Rao, J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* 81, 5181 (1997) (<https://doi.org/10.1063/1.365164>).
- [4] J. M. Cadogan, D. H. Ryan, *J. Alloys Compd.* 326, 166 (2001) ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01242-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01242-7)).
- [5] Ya. Mudryk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, O. Bodak, D. Fruchart, *J. Alloys Compd.* 383, 162 (2004) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.040>).
- [6] J. Stepien-Damm, O.I. Bodak, B.D. Belan, E. Galdeska, *J. Alloys Compd.* 298, 169 (2000) ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00625-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00625-8)).
- [7] P. Salamakha, P. Demchenko, O. Sologub, O. Bodak, *J. Stepien-Damm, Polish J. Chem.* 71, 305 (1997).
- [8] L.C.J. Pereira, D.P. Rojas, J.C. Waerenborgh, *J. Alloys Compd.* 396, 108 (2005) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.061>).
- [9] L. Romaka, V.V. Romaka, P. Demchenko, R. Serkiz, *J. Alloys Compd.* 507, 67 (2010) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.137>).
- [10] R.V. Skolozdra, in: K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 24, (1997).
- [11] B. Chafik, E. Idrissi, G. Venturini, B. Malaman, *Mater. Res. Bull.* 26, 1331 (1991) ([https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90149-G](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90149-G)).
- [12] O.Y. Oleksyn, H. Böhm, *Z. Kristallogr.* 213, 270 (1998) (<https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.5.270>).
- [13] I. Shcherba, L. Romaka, A. Skoblik, B. Kuzel, H. Noga, L. Bekenov, Yu. Stadnyk, P. Demchenko, A. Horyn, *Acta Phys. Pol. A* 136, 158 (2019) (<https://10.12693/APhysPolA.136.158>).
- [14] A. Palenzona, P. Manfrinetti, *J. Alloys Compd.* 201, 43 (1993) ([https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90859-L](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90859-L)).
- [15] L. Akselrud, Yu. Grin, *WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4)*, *J. Appl. Crystallogr.* 47, 803 (2014) (<https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>).

- [16] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001) (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>).
- [17] T.B. Massalski, in: Binary Alloy Phase Diagr., ASM (Metals Park, Ohio, 1990).
- [18] P. Villars, L.D. Calvert, in: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM (Metals Park, OH, 1991).
- [19] M.V. Bulanova, V.N. Eremenko, V.M. Petjukh, V.R. Sidorko, J. Phase Equil. 19, 136 (1998) (<https://doi.org/10.1361/105497198770342599>).
- [20] K. Meier, L. Vasylechko, R. Cardoso-Gil, U. Burkardt, W. Schnelle, M. Schmidt, Yu. Grin, U. Schwarz, Z. Anorgan. Allg. Chem. 636(9-10), 1695 (2010).
- [21] G.J. Roe, T.J. O'Keefe, Metallurg. Transact. 1, 2565 (1970).
- [22] L. Romaka, I. Romaniv, V.V. Romaka, M. Konyk, A. Horyn, Yu. Stadnyk, Phys. chem. solid state 19(2), 139 (2018) (<https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.139-146>).
- [23] H. Noel, A.P. Goncalves, Intermetallics 9, 473 (2001) ([https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00026-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00026-7)).
- [24] G. Venturini, M. Francois, B. Malaman, B. Roques, J. Less-Common Met. 160, 215 (1990) ([https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90382-T](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90382-T)).
- [25] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. less-Common Met. 160, 197 (1990) ([https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90381-S](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90381-S)).
- [26] O.E. Koretskaya, R.V. Skolozdra, Inorg. Mater. 22, 690 (1986).
- [27] G. Venturini, H. Ihou-Mouko, C. Lefevre, S. Lidin, B. Malaman, T. Mazet, J. Tobola, A. Verniere, Chem. Met. Alloys. 1, 24 (2008).

L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹, V.V. Romaka^{2,3}, A. Horpenyuk²

Phase Equilibria in Ho-Fe-Sn Ternary System at 670 K

¹Ivan Franko L'viv National University, L'viv, Ukraine, lyubov.romaka@gmail.com

²Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, lygecka@i.ua

³Institute for Solid State Research, IFW-Dresden, Dresden, Germany, vromaka@gmail.com

Interaction between the components in the Ho-Fe-Sn ternary system was studied using X-ray diffractometry, metallography and electron microprobe analysis. Isothermal section of the phase diagram was constructed at 670 K over the whole concentration range. Component interaction in the Ho-Fe-Sn system at 670 K results in the existence of one ternary compound HoFe₆Sn₆ which crystallizes in the YCo₆Ge₆ structure type (space group *P6/mmm*, *a* = 0.53797(2), *c* = 0.44446(2) nm). The interstitial-type solid solution HoFe_xSn₂ (up to 8 at.% Fe) based on the HoSn₂ (ZrSi₂-type structure) binary compound was found. Solubility of Sn in the HoFe₂ binary (MgCu₂ structure type) extends up to 5 at. %.

Keywords: intermetallics; stannides; phase diagrams; crystal structure; X-ray diffraction.