

УДК 548.736.5

Р.С. Козак, Р.Є. Гладішевський

СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК СИСТЕМИ $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ ПРИ 873 К

У системі Pr—Ag—Al—Ge на перерізі $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ при 873 К на основі рентгенівських порошкових дифракційних даних встановлено фазові рівноваги. Виявлено існування неперервного ряду твердих розчинів $\text{PrAg}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}\text{—PrAl}_{1.55\text{—}1.48}\text{Ge}_{0.45\text{—}0.52}$ із структурою типу AlB_2 та обмежених твердих розчинів на основі тернарних сполук $\text{PrAg}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$, PrAgGe , $\text{PrAl}_{1.42\text{—}0.98}\text{Ge}_{0.58\text{—}1.02}$ із структурами типів Fe_2P , LiGaGe , $\alpha\text{-ThSi}_2$ відповідно. Для твердих розчинів визначено параметри елементарних комірок і показано, що кожна із структур реалізується при певному значенні концентрації валентних електронів на один атом статистичної суміші Ag/Al/Ge .

ВСТУП. Подвійні та потрійні системи, що містять рідкісноземельний метал (РЗМ, R), Ag та p-елементи, а саме Al і Ge, вже досліджені, тоді як чотирикомпонентні R—Ag—Al—Ge ще не вивчалися. Присутність трьох елементів, атоми яких мають малий розмір, але різну кількість валентних електронів, може привести до утворення тетрамерних сполук і/або твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук. Мета нашої праці — дослідити взаємодію компонентів на перерізі $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ при 873 К.

Систематичні дослідження фазових рівноваг у подвійних і потрійних системах, що обмежують чотирикомпонентні системи R—Ag—Al—Ge , вказали на утворення великої кількості сполук [1]. Зокрема, у системах R—Al—Ge на перетинах $\text{RAl}_2\text{—RGe}_2$ знайдено 33 тернарні алюмогерманіди (у кожній системі від однієї до чотирьох сполук). Їхні кристалічні структури належать до семи структурних типів. Сполукам із РЗМ церієвої підгрупи притаманні кристалічні структури типів AlB_2 (за винятком Gd), $\alpha\text{-ThSi}_2$ (надструктура LaPtSi для еквіатомного складу) з протяжними областями гомогенності вздовж ізоконцентрації 0.333 ат. частки R та $\text{PrGe}_{1.91}$ (за винятком Eu та Gd). Із РЗМ ітрієвої підгрупи реалізуються структури типів YAlGe (також із Gd, за винятком Yb), Y_2AlGe_3 (також із Sm, за винятком Lu) та ZrSi_2 (лише з Tb і Dy). У системах R—Ag—Ge при вмісті 0.333 ат. частки R утворюється 25 сполук (у кожній системі від однієї до чотирьох сполук), кристалічні структури яких належать до шести структурних типів. Сполуки із структурою типу Fe_2P описуються складом $\text{RAg}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$ (R = La, Ce, Pr, Sm) і $\text{NdAg}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$. При еквіатомному складі з La, Ce та Pr реалізується структурний тип LiGaGe (надструктура до CaIn_2), тоді як з Sm, Gd та РЗМ

ітрієвої підгрупи — ZrNiAl (надструктура до Fe_2P). У системах із РЗМ церієвої підгрупи утворюються також сполуки із структурою типу AlB_2 (за винятком Sm). У системах Ce—Ag—Ge та Eu—Ag—Ge відомі сполуки із структурами типів $\alpha\text{-ThSi}_2$ та KHg_2 відповідно. У системах R—Ag—Al при вмісті 0.333 ат. частки R сполуки із структурою типу KHg_2 реалізуються з Sm, Gd, Tb та Dy, а із структурою типу AlB_2 — із Pr. На інших перетинах $\text{RAg}_2\text{—RAl}_2$ із РЗМ церієвої підгрупи утворюються обмежені тверді розчини на основі бінарних сполук.

У табл. 1 подано кристалографічні характеристики тернарних сполук, які відомі в системах Pr—Ag—Al [2], Pr—Ag—Ge [3, 4] та Pr—Al—Ge [5, 6]. Ці системи характеризуються утворенням ізостехіометричних (наприклад, 1:2:2, 1:1:1) та ізоструктурних (тип AlB_2) сполук. Тому важливо встановити вплив взаємозаміщення аргентуму, алюмінію та германію на утворення та кристалічні структури багатокомпонентних фаз при сталому вмісті рідкісноземельного елемента.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для дослідження перерізу $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ системи Pr—Ag—Al—Ge нами методом електродугової плавки полікристалічних металів високої чистоти (вміст основного компонента: $\text{Pr} \geq 99.83\%$, $\text{Al} \geq 99.985\%$, Ag та $\text{Ge} \geq 99.999\%$) виготовлено 57 сплавів і гомогенізовано їх при 873 К впродовж 720 год. Масиви рентгенівських дифракційних даних одержано на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння $\text{FeK}\alpha$). Уточнення профільних і структурних параметрів здійснено методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [7]. У табл. 2 наведено фазовий склад досліджених зразків і визначені параметри елементарних комірок для індивідуальних фаз. Склад синте-

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні характеристики сполук систем Pr—Ag—Al, Pr—Ag—Ge та Pr—Al—Ge

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
PrAg _{5,9} Al _{5,1}	BaCd ₁₁	<i>tI48</i>	<i>I4₁/amd</i>	1.10262	—	0.70979
Pr _{1,6} Ag _{8,8-7,3} Al _{8,2-9,7} (Pr _{1,6} Ag _{7,5} Al _{9,5})	Th ₂ Ni ₁₇	<i>hP38</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0.9357	—	0.9102
Pr ₂ Ag _{11,6-9,7} Al _{5,4-7,3} (Pr ₂ Ag _{11,4} Al _{5,6})	Th ₂ Zn ₁₇	<i>hR57</i>	<i>R-3m</i>	0.94129	—	1.3660
PrAg _{3,5} Al _{1,5}	SmAg _{3,5} Al _{1,5}	<i>hP12</i>	<i>P-62m</i>	0.54498	—	0.9332
PrAg ₃ Al ₂	DyAg _{2,4} Al _{2,6}	<i>hP42</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0.9321	—	0.9582
PrAg _{2,8-2,3} Al _{2,2-2,8} (PrAg _{2,4} Al _{2,6})	CaCu ₅	<i>hP6</i>	<i>P6/mmm</i>	0.5506	—	0.4417
PrAg _{0,9-0,8} Al _{3,1-3,2} (PrAg _{0,9} Al _{3,1})	BaAl ₄	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	0.4315	—	1.0865
PrAgAl ₂	PuNi ₃	<i>hR36</i>	<i>R-3m</i>	0.56292	—	2.6915
Pr ₆ Ag ₁₃ Al ₁₀ *	Th ₆ Mn ₂₃	<i>cF116</i>	<i>Fm-3m</i>	1.3271	—	—
PrAg _{0,52} Al _{1,48} *	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	0.4216	—	0.42128
PrAg ₂ Ge ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	0.42801	—	1.09977
Pr ₂ AgGe ₆	Ce ₂ CuGe ₆	<i>oS18</i>	<i>Amm2</i>	0.42887	0.41295	2.161
Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	<i>oI22</i>	<i>Immm</i>	0.44342	0.71124	1.47306
PrAg _{1,4} Ge _{0,6}	Fe ₂ P	<i>hP9</i>	<i>P-62m</i>	0.72989	—	0.4334
PrAgGe	LiGaGe	<i>hP6</i>	<i>P6₃mc</i>	0.45276	—	0.76357
PrAg _{0,8} Ge _{1,2}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	0.43793	—	0.40903
PrAl ₂ Ge ₂	CaAl ₂ Si ₂	<i>hP5</i>	<i>P-3m1</i>	0.4264	—	0.6896
Pr ₂ Al ₃ Ge ₄	Hf ₂ Ni ₃ Si ₄	<i>oS36</i>	<i>Cmca</i>	0.6056	1.5000	0.7920
Pr ₂ Al _{1,6} Ge _{5,4}	La ₂ AlGe ₆	<i>mS36</i>	<i>C2/m</i>	0.8244	0.8630	1.0711
					β = 101.09°	
PrAl _{0,15-0,10} Ge _{1,76-1,81}	PrGe _{1,91}	<i>oS36</i>	<i>Cmmm</i>	0.42682–0.42735	3.0696–3.0701	0.41446–0.41436
PrAl _{1,55-1,48} Ge _{0,45-0,52}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	0.4328–0.4327	—	0.4267–0.4255
PrAl _{1,42-0,98} Ge _{0,58-1,02}	α-ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	0.4291–0.4254	—	1.4929–1.4624
PrAlGe	LaPtSi	<i>tI12</i>	<i>I4₁md</i>	0.42534	—	1.4641
Pr ₄ Al _{3,34-2,94} Ge _{2,66-3,06}	Pr ₄ Al ₃ Ge ₃	<i>oS20</i>	<i>Cmcm</i>	0.4159–0.4163	2.6303–2.6237	0.4384–0.4364

* Сполука не існує при 873 К.

зованих сплавів і фазові рівноваги в системі PrAg₂—PrAl₂—PrGe₂ при 873 К представлено на рис. 1.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. На основі рентгенофазового аналізу трикомпонентних сплавів у відповідних потрійних системах при 873 К підтверджено фазові рівноваги та існування тернарних сполук Pr₃Ag₄Ge₄, PrAg_{0,8}Ge_{1,2}, PrAgGe, PrAg_{1,4}Ge_{0,6}, PrAl_{0,15-0,10}Ge_{1,76-1,81}, PrAl_{1,42-0,98}Ge_{0,58-1,02}, PrAl_{1,55-1,48}Ge_{0,45-0,52} і твердих розчинів на основі бінарних сполук Pr₁₄Ag₅₁ (структурний тип Gd₁₄Ag₅₁, просторова група *P6/m*), PrAg₂ (KHg₂, *Imma*), PrAl₂ (MgCu₂, *Fd-3m*), PrGe_{2-x} (α-ThSi₂, *I4₁/amd*). Уточнені параметри елементарних комірок для цих сполук добре узгоджуються з літературними відомостями.

У результаті дослідження чотирикомпонентних сплавів у системі Pr—Ag—Al—Ge (0.333 ат. частки Pr) при 873 К виділено чотири однофазні області: неперервний ряд твердих розчинів PrAg_{0,8}Ge_{1,2}—PrAl_{1,55-1,48}Ge_{0,45-0,52} (III) із структурою типу AlB₂ (просторова група *P6/mmm*) та обмежені тверді розчини на основі тернарних сполук PrAg_{1,4}Ge_{0,6} (I), PrAgGe (II) та PrAl_{1,42-0,98}Ge_{0,58-1,02} (IV) із структурами типів Fe₂P (*P-62m*), LiGaGe (*P6₃mc*) та α-ThSi₂ (*I4₁/amd*) відповідно. Кристалічні структури цих твердих розчинів належать до типів із тригонально-призматичною координацією атомів малого розміру [8].

На рис. 2, а зображено залежність параметрів елементарної комірки для неперервного ряду твер-

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад сплавів системи Pr—Ag—Al—Ge при 873 К

Сплав, ат. частки	Фаза*	Структур-ний тип	Параметри комірки, нм			V, нм ³
			a	b	c	
Pr _{0.333} Ag _{0.467} Ge _{0.200}	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2849(6)	—	0.9458(5)	1.352(1)
	PrAg _{1.4} Ge _{0.6}	Fe ₂ P	0.7379(3)	—	0.4306(2)	0.2030(2)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4849(4)	0.6967(5)	0.8146(1)	0.2752(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.434} Ge _{0.233}	PrAg _{1.4} Ge _{0.6}	Fe ₂ P	0.7306(2)	—	0.4326(1)	0.2000(1)
	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2825(5)	—	0.9441(5)	1.345(1)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4821(8)	0.6917(9)	0.8250(4)	0.2751(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.400} Ge _{0.267}	PrAg _{1.4} Ge _{0.6}	Fe ₂ P	0.7302(1)	—	0.43319(8)	0.20002(6)
	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2836(4)	—	0.9434(4)	1.3461(8)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Ge _{0.334}	PrAgGe	LiGaGe	0.45250(6)	—	0.7634(1)	0.13537(4)
	PrAg _{0.8} Ge _{1.2}	AlB ₂	0.43752(9)	—	0.4092(1)	0.06784(3)
	Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0.4435(1)	0.7130(3)	1.4746(6)	0.4663(3)
Pr _{0.333} Ag _{0.267} Ge _{0.400}	PrAg _{0.8} Ge _{1.2}	AlB ₂	0.43408(8)	—	0.41329(9)	0.06744(3)
	Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0.4436(2)	0.7120(3)	1.4740(6)	0.4655(3)
	PrAg _{0.8} Ge _{1.2}	AlB ₂	0.43423(4)	—	0.41367(5)	0.06755(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.233} Ge _{0.434}	Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0.4438(2)	0.7123(3)	1.4720(5)	0.4654(3)
	I	Fe ₂ P	0.7344(2)	—	0.4314(1)	0.20149(1)
	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2812(3)	—	0.9429(3)	1.3402(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.400} Al _{0.033} Ge _{0.234}	I	Fe ₂ P	0.7306(2)	—	0.4333(1)	0.20027(9)
Pr _{0.333} Ag _{0.334} Al _{0.033} Ge _{0.300}	I	Fe ₂ P	0.72987(9)	—	0.43341(6)	0.19995(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.300} Al _{0.033} Ge _{0.334}	II	LiGaGe	0.45018(9)	—	0.77495(8)	0.13596(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.133} Al _{0.034} Ge _{0.500}	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.42241(5)	—	1.4396(2)	0.25688(5)
	Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0.4449(1)	0.7106(2)	1.4691(3)	0.4644(2)
	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4251(1)	—	1.3989(4)	0.2527(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.034} Ge _{0.600}	PrGe _{1.91}	PrGe _{1.91}	0.4269(2)	3.068(1)	0.4144(1)	0.5428(3)
	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2808(5)	—	0.9395(5)	1.335(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.533} Al _{0.067} Ge _{0.067}	PrAg ₂	KHg ₂	0.4740(2)	0.7196(4)	0.8091(4)	0.2759(2)
	I	Fe ₂ P	0.73162(9)	—	0.43352(7)	0.20096(5)
	I	Fe ₂ P	0.72842(9)	—	0.43426(7)	0.19952(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.300} Al _{0.067} Ge _{0.300}	III	AlB ₂	0.43722(6)	—	0.40981(7)	0.06785(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.233} Al _{0.067} Ge _{0.367}	III	AlB ₂	0.43526(4)	—	0.41360(5)	0.06786(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.200} Al _{0.067} Ge _{0.400}	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4238(1)	—	1.4227(4)	0.2555(1)
	PrGe _{1.91}	PrGe _{1.91}	0.4272(4)	2.990(4)	0.4200(4)	0.537(1)
	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4245(2)	—	1.4105(5)	0.2541(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.067} Ge _{0.567}	I	Fe ₂ P	0.7286(2)	—	0.4350(1)	0.19998(9)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.084} Ge _{0.250}	II	LiGaGe	0.4471(1)	—	0.7828(4)	0.1355(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.250} Al _{0.084} Ge _{0.333}	III	AlB ₂	0.4387(1)	—	0.4081(2)	0.06801(4)
	I	Fe ₂ P	0.7332(2)	—	0.4325(1)	0.2014(1)
	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2797(4)	—	0.9413(3)	1.3350(7)
Pr _{0.333} Ag _{0.467} Al _{0.100} Ge _{0.100}	PrAg ₂	KHg ₂	0.4887(2)	0.7126(3)	0.7953(3)	0.2769(2)
	I	Fe ₂ P	0.7300(2)	—	0.4348(2)	0.20067(9)
Pr _{0.333} Ag _{0.400} Al _{0.100} Ge _{0.167}	I	Fe ₂ P	0.7286(1)	—	0.43596(8)	0.20045(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.111} Ge _{0.223}	I	Fe ₂ P	0.72771(9)	—	0.43689(7)	0.20036(5)

Сплав, ат. частки	Фаза*	Структурний тип	Параметри комірки, нм			V, нм ³
			a	b	c	
Pr _{0.333} Ag _{0.233} Al _{0.134} Ge _{0.300}	I	Fe ₂ P	0.7279(2)	—	0.4364(1)	0.20025(9)
	III	AlB ₂	0.4325(1)	—	0.4198(2)	0.06799(4)
Pr _{0.333} Ag _{0.133} Al _{0.134} Ge _{0.400}	IV	α-ThSi ₂	0.42434(5)	—	1.4718(2)	0.26501(6)
	III	AlB ₂	0.43222(7)	—	0.4172(1)	0.06750(3)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.133} Ge _{0.467}	IV	α-ThSi ₂	0.4250(2)	—	1.4777(6)	0.2669(2)
	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4251(1)	—	1.4315(5)	0.2587(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.267} Al _{0.160} Ge _{0.240}	I	Fe ₂ P	0.7247(1)	—	0.4389(1)	0.19961(7)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.167} Ge _{0.167}	I	Fe ₂ P	0.7253(2)	—	0.4391(2)	0.2001(1)
	I	Fe ₂ P	0.7258(1)	—	0.4382(1)	0.19993(8)
Pr _{0.333} Ag _{0.233} Al _{0.167} Ge _{0.267}	IV	α-ThSi ₂	0.4275(1)	—	1.4817(6)	0.2708(2)
	III	AlB ₂	0.4321(1)	—	0.4204(4)	0.06798(7)
Pr _{0.333} Ag _{0.167} Al _{0.167} Ge _{0.333}	III	AlB ₂	0.43415(6)	—	0.41652(8)	0.06799(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.334} Al _{0.200} Ge _{0.133}	I	Fe ₂ P	0.7250(3)	—	0.4402(2)	0.2004(2)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4814(6)	0.7381(8)	0.8040(6)	0.2856(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.267} Al _{0.200} Ge _{0.200}	I	Fe ₂ P	0.7232(1)	—	0.44076(9)	0.19963(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.200} Al _{0.200} Ge _{0.267}	I	Fe ₂ P	0.7244(1)	—	0.4392(1)	0.19958(7)
	IV	α-ThSi ₂	0.4276(1)	—	1.4823(4)	0.2710(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.133} Al _{0.200} Ge _{0.334}	III	AlB ₂	0.4323(2)	—	0.4206(3)	0.06807(6)
	III	AlB ₂	0.43215(8)	—	0.41858(9)	0.06769(3)
Pr _{0.333} Ag _{0.100} Al _{0.200} Ge _{0.367}	IV	α-ThSi ₂	0.42687(4)	—	1.4826(1)	0.27016(4)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.200} Ge _{0.400}	IV	α-ThSi ₂	0.42612(8)	—	1.4754(3)	0.26790(8)
	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4244(1)	—	1.4285(4)	0.2573(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.222} Al _{0.222} Ge _{0.223}	I	Fe ₂ P	0.7234(1)	—	0.44097(9)	0.19984(7)
	IV	α-ThSi ₂	0.4279(1)	—	1.4824(7)	0.2714(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.25} Ge _{0.084}	I	Fe ₂ P	0.7283(2)	—	0.4367(2)	0.2006(1)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4730(2)	0.7378(4)	0.8012(3)	0.2796(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.233} Ge _{0.367}	IV	α-ThSi ₂	0.42656(4)	—	1.4751(2)	0.26840(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.084} Al _{0.250} Ge _{0.333}	IV	α-ThSi ₂	0.42752(5)	—	1.4837(2)	0.27118(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.127} Al _{0.267} Ge _{0.273}	III	AlB ₂	0.43368(5)	—	0.41929(7)	0.06830(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.267} Ge _{0.267}	IV	α-ThSi ₂	0.42648(4)	—	1.4715(2)	0.26765(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.300} Al _{0.300} Ge _{0.067}	PrAg ₂	KHg ₂	0.4731(2)	0.7383(3)	0.7996(3)	0.2793(2)
	I	Fe ₂ P	0.7279(2)	—	0.4365(1)	0.2003(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.300} Ge _{0.334}	PrAl ₂	MgCu ₂	0.8019(3)	—	—	0.5158(3)
	IV	α-ThSi ₂	0.42667(4)	—	1.4729(2)	0.26813(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.334}	PrAg ₂	KHg ₂	0.4670(2)	0.7448(3)	0.7899(3)	0.2748(2)
	PrAl ₂	MgCu ₂	0.8020(2)	—	—	0.5157(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.250} Al _{0.333} Ge _{0.084}	I	Fe ₂ P	0.7260(2)	—	0.4384(1)	0.2001(1)
	PrAl ₂	MgCu ₂	8.024(2)	—	—	0.5167(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.167} Al _{0.333} Ge _{0.167}	I	Fe ₂ P	0.7278(2)	—	0.4342(1)	0.1992(1)
	PrAl ₂	MgCu ₂	8.0250(1)	—	—	0.5168(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.084} Al _{0.333} Ge _{0.250}	III	AlB ₂	0.432(7)	—	0.417(1)	0.067(3)
	III	AlB ₂	0.43253(6)	—	0.42244(7)	0.06844(2)

Сплав, ат. частки	Фаза*	Структурний тип	Параметри комірки, нм			V, нм ³
			a	b	c	
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.333} Ge _{0.267}	IV	α-ThSi ₂	0.42801(6)	—	1.4878(2)	0.27257(7)
	III	AlB ₂	0.43254(6)	—	0.4227(1)	0.06849(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.334} Ge _{0.300}	IV	α-ThSi ₂	0.42656(6)	—	1.4740(2)	0.26820(7)
Pr _{0.333} Al _{0.333} Ge _{0.334}	PrAlGe	α-ThSi ₂	0.42528(5)	—	1.4639(2)	0.26477(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.387} Ge _{0.247}	IV	α-ThSi ₂	0.42818(8)	—	1.4892(3)	0.27304(9)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.434} Ge _{0.200}	III	AlB ₂	0.43288(9)	—	0.42389(9)	0.06880(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.467} Ge _{0.133}	III	AlB ₂	0.43401(7)	—	0.4225(1)	0.06892(2)
	PrAl ₂	MgCu ₂	8.030(1)	—	—	0.5178(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.533} Ge _{0.067}	PrAl ₂	MgCu ₂	8.023(1)	—	—	0.5164(1)
	I	Fe ₂ P	0.7288(3)	—	0.4339(1)	0.1995(1)
	III	AlB ₂	0.4393(2)	—	0.4169(2)	0.06967(6)

* I — твердий розчин на основі PrAg_{1.4}Ge_{0.6}; II — на основі PrAgGe; III — неперервний ряд твердих розчинів PrAg_{0.8}Ge_{1.2}—PrAl_{1.55–1.48}Ge_{0.45–0.52}; IV — твердий розчин на основі PrAl_{1.42–0.98}Ge_{0.58–1.02}.

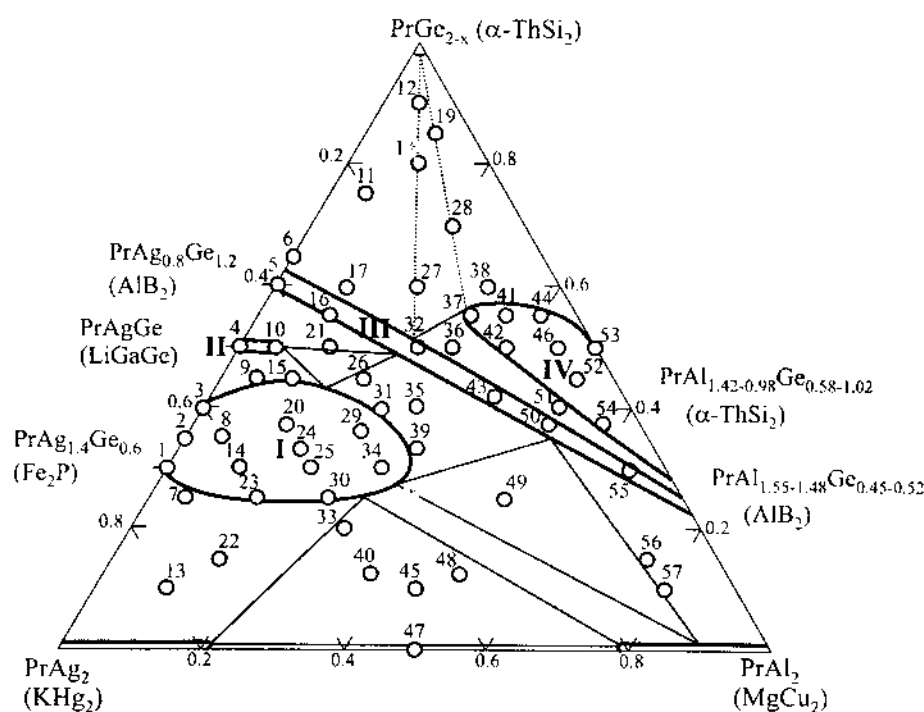


Рис. 1. Фазові рівноваги в системі PrAg₂—PrAl₂—PrGe₂ при 873 К.

дих розчинів PrAg_{0.8}Ge_{1.2}—PrAl_{1.55–1.48}Ge_{0.45–0.52} (III) з гексагональною структурою типу AlB₂ від концентрації валентних електронів на один атом статистичної суміші Ag/Al/Ge (VEC_A [9]). У межах твердого розчину при зменшенні вмісту Ag

(0.267–0 ат. частки) і Ge (0.400–0.150 ат. частки) та збільшенні вмісту Al (0–0.517 ат. частки) параметр *a* зменшується, тоді як параметр *c* збільшується. Параметр *a* структури типу AlB₂ відображає контактні відстані між атомами малого розміру в гексагональних сітках ($d = a/\sqrt{3}$). Зменшення відстаней можна пояснити зменшенням усередненого радіусу атомів статистичної суміші Ag/Al/Ge, що є результатом заміщення атомів Ag (ковалентний радіус *r* дорівнює 0.134 нм) та Ge (*r* = 0.122 нм) на дещо менші атоми Al (*r* = 0.118 нм). Збільшення значення VEC_A досягається заміщенням атомів Ag з одним валентним електроном і атомів Ge з чотирма валентними електронами, взятих у співвідношенні приблизно 1:1, на атоми Al, які мають три електрони на зовнішньому рівні.

Аналіз значень параметрів елементарної комірки в області твердого розчину на основі сполуки PrAg_{1.4}Ge_{0.6} (I) із гексагональною структурою

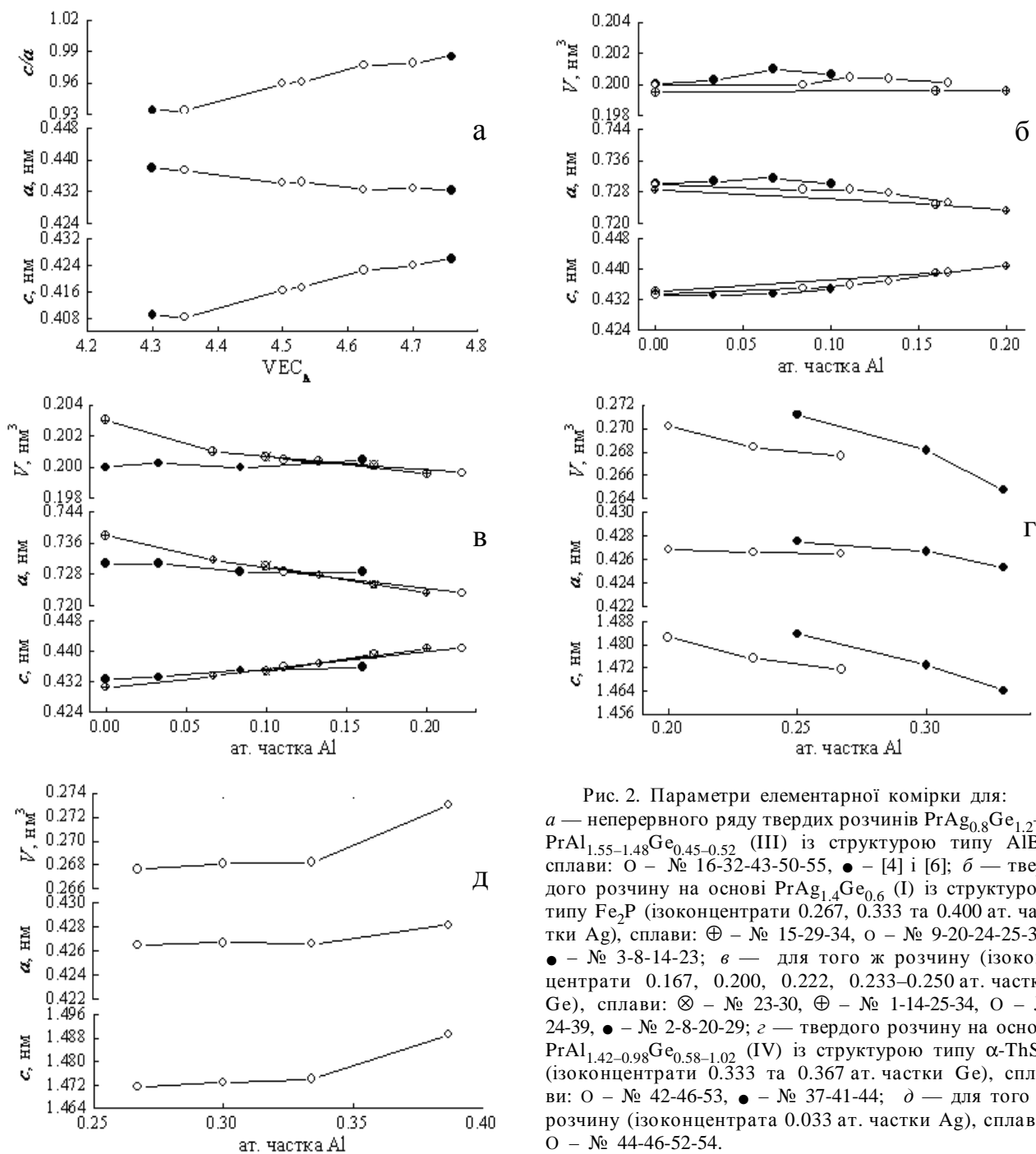


Рис. 2. Параметри елементарної комірки для:
a — неперервного ряду твердих розчинів $\text{PrAg}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}$ — $\text{PrAl}_{1.55-1.48}\text{Ge}_{0.45-0.52}$ (III) із структурою типу AlB_2 , сплави: \circ — № 16-32-43-50-55, \bullet — [4] і [6]; *б* — твердого розчину на основі $\text{PrAg}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$ (I) із структурою типу Fe_2P (ізоконцентрати 0.267, 0.333 та 0.400 ат. частки Ag), сплави: \oplus — № 15-29-34, \circ — № 9-20-24-25-30, \bullet — № 3-8-14-23; *в* — для того ж розчину (ізоконцентрати 0.167, 0.200, 0.222, 0.233–0.250 ат. частки Ge), сплави: \otimes — № 23-30, \oplus — № 1-14-25-34, \circ — № 24-39, \bullet — № 2-8-20-29; *г* — твердого розчину на основі $\text{PrAl}_{1.42-0.98}\text{Ge}_{0.58-1.02}$ (IV) із структурою типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ (ізоконцентрати 0.333 та 0.367 ат. частки Ge), сплави: \circ — № 42-46-53, \bullet — № 37-41-44; *д* — для того ж розчину (ізоконцентрата 0.033 ат. частки Ag), сплави: \circ — № 44-46-52-54.

типу Fe_2P (рис. 2, б) показав, що при збільшенні вмісту Al (0–0.222 ат. частки) та зменшенні вмісту Ge (0.300–0.167 ат. частки) і сталому вмісту Ag параметр a зменшується, тоді як параметр c збільшується. При зменшенні вмісту Ag (0.467–0.222 ат. частки) та збільшенні вмісту Al і сталому

вмісту Ge параметри елементарної комірки для твердого розчину змінюються аналогічно (рис. 2, в). Слід зауважити, що переважна більшість контактних відстаней між атомами малого розміру в структурі типу Fe_2P знаходиться в площині ab .

На основі сполуки PrAgGe (II) з гексагональною структурою типу LiGaGe утворюється твердий розчин заміщення атомів Ag на менші атоми Al, який простягається вздовж ізоконцентрати 0.500 ат. частки Ge до вмісту 0.033 ат. частки Al. Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0.45250$ і $c = 0.7634$ нм до $a = 0.45018$ і $c = 0.77495$ нм. Структурний тип LiGaGe є тернарною похідною від типу AlB_2 з подвоєним параметром c .

У межах твердого розчину на основі сполуки $PrAl_{1.42-0.98}Ge_{0.58-1.02}$ (IV) з тетрагональною структурою типу $\alpha-ThSi_2$ при зменшенні вмісту Ag (0.100–0 ат. частки) та збільшенні вмісту Al (0.200–0.473 ат. частки) і сталому вмісті Ge спостерігається зменшення параметрів комірки a та c (рис. 2, з). При збільшенні вмісту Al та зменшенні вмісту Ge (0.367–0.193 ат. частки) і сталому вмісті Ag параметри a та c дещо збільшуються (рис. 2, д). Структурний тип $\alpha-ThSi_2$ побудований із фрагментів структури типу AlB_2 , укладених у такий спосіб, що атоми малого розміру утворюють тривимірний каркас.

На перерізі $PrAg_2-PrAl_2-PrGe_2$ реалізація кожної із структур відбувається при іншому значенні концентрації валентних електронів на один атом статистичної суміші Ag/Al/Ge (VEC_A). Для структури типу AlB_2 (III) це значення знаходиться в межах 4.30–4.76, для Fe_2P (I) — 3.65–4.17, тоді як для $\alpha-ThSi_2$ (IV) — 4.77–5.00. Отже, беручи до уваги параметр VEC_A , можна передбачати існування сполук із заданою структурою в певній концентраційній області.

Таким чином, у чотирикомпонентній системі Pr—Ag—Al—Ge в області 0.333 ат. частки Pr при 873 К утворення тернарних сполук не спостерігається. Натомість реалізуються протяжні тверді розчини на основі тернарних сполук із статистичним розподілом атомів малого розміру.

РЕЗЮМЕ. В системі Pr—Ag—Al—Ge на сеченні $PrAg_2-PrAl_2-PrGe_2$ при 873 К на основі рентгеновських порошкових дифракційних даних установ-

лені фазові рівноваги. Обнаружено существование непрерывного ряда твердых растворов $PrAg_{0.8}Ge_{1.2}-PrAl_{1.55-1.48}Ge_{0.45-0.52}$ со структурой типа AlB_2 и ограниченных твердых растворов на основании тернарных соединений $PrAg_{1.4}Ge_{0.6}$, PrAgGe, $PrAl_{1.42-0.98}Ge_{0.58-1.02}$ со структурами типов Fe_2P , LiGaGe, $\alpha-ThSi_2$ соответственно. Для твердых растворов определены параметры элементарных ячеек и показано, что каждая из структур реализуется при определенном значении концентрации валентных электронов на один атом статистической смеси Ag/Al/Ge.

SUMMARY. The phase equilibria in the $PrAg_2-PrAl_2-PrGe_2$ cross-section of the system Pr—Ag—Al—Ge at 873 K were determined from X-ray powder diffraction data. The formation of a continuous solid solution $PrAg_{0.8}Ge_{1.2}-PrAl_{1.55-1.48}Ge_{0.45-0.52}$ with AlB_2 -type structure and limited solid solutions based on the ternary compounds $PrAg_{1.4}Ge_{0.6}$, PrAgGe, $PrAl_{1.42-0.98}Ge_{0.58-1.02}$ with Fe_2P -, LiGaGe-, $\alpha-ThSi_2$ -type structures, respectively, was established. The unit-cell parameters were determined for the solid solutions and it was shown that each structure is formed at a certain value of the valence electron concentration per atom of the statistical mixture Ag/Al/Ge.

1. Villars P., Cenzual K. // Pearson's Crystal Data. Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. -Materials Park (OH): ASM International, 2007.
2. Zhak O.V., Kuz'ma Yu.B. // J. Alloys Compd. -1999. -291. -P. 175—180.
3. Дзьоба М.М., Савицюк І.А., Щербан О.О., Гладисhevський Є.І. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -1996. -36. -С. 59—65.
4. Savysyuk I.A., Gladyshevskii E.I., Gladyshevskii R.E. // J. Alloys Compd. -2001. -314. -P. 167—169.
5. Melnyk I., Pikus S., Semus'o N., Gladyshevskii R. // Archivum nauki o materialach. -2004. -25, № 2. -S. 113—131.
6. Melnyk I., Pikus S., Kuprysyuk V. et al. // Archives of Materials Science. -2005. -26, № 4. -P. 279—301.
7. Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O. Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta (GA): School of Physics. Georgia Institute of Technology, 1998.
8. Крпнякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. -М.: Наука, 1977.
9. Parthe E. Elements of Inorganic Structural Chemistry. Petit-Lancy (Switzerland). -Sutter Parthe Publ., 1996.