

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. І. ФРАНКА

На правах рукопису

ДЕРКАЧ ВОЛОДИМИР ОЛЕКСІЙОВИЧ

**ПОТРІЙНІ СИСТЕМИ S.-Co(Ni,Cu)-Sn
(ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТА ФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК)**

02.00.01.- неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1997



00751047 (0)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І.Франка.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, доц. Котур Б.Я.

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук професор Кузьма Юрій Богданович (Львівський державний університет ім. І.Франка, м. Львів).
2. Кандидат хімічних наук, доцент Рихаль Роман Михайлович (Державний університет "Львівська політехніка, м. Львів).

Провідна установа:

Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, м. Львів.

Захист відбудеться " 16 " вересня 1997 р. о 15²⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.04.04.03 з хімічних наук у Львівському державному університеті ім. І.Франка за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія № 2.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. І.Франка (вул. Драгоманова, 5)

Автореферат розіслано " н " серпня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук

Мокра І.Р.

ВСТУП

Актуальність теми. Створення нових і вдосконалення відомих пристроїв, приладів і виробів вимагає розробки і освоєння нових прецизійних сплавів з спеціальними фізичними і фізико-хімічними властивостями, а також вдосконалення вже існуючих. Важливим завданням сучасної хімії та матеріалознавства є цілеспрямована робота по створенню матеріалів з якісно новими фізико-хімічними властивостями. Перспективним джерелом таких матеріалів є інтерметалічні сполуки. Деякі інтерметаліди наділені унікальними властивостями, які дозволяють розробляти на їх основі нові матеріали. Особливе місце тут займають сплави на основі перехідних металів, легованих рідкісноземельними металами (РЗМ).

Теоретичною основою для пошуку і створення нових матеріалів є дослідження діаграм стану, які відображають взаємодію компонентів, вивчення структури синтезованих сполук, умов їх утворення, а також фізичних властивостей. Накопичення експериментальних даних про умови утворення, структуру і властивості нових сполук дозволить зробити процес створення матеріалів на їх основі цілеспрямованим.

Відомості про кристалічну структуру досліджуваних сполук важливі, як з практичної, так і з теоретичної сторони. Визначення структури дозволяє встановити особливості взаємодії хімічних елементів та нові кристалохімічні закономірності. З кристалічною структурою сполук пов'язані електричні, магнітні та інші властивості сполук.

В ряду РЗМ Скандій займає особливе місце. У нього відсутня 4f-електронна оболонка та значно менший атомний радіус (0,164 нм) у порівнянні з іншими РЗМ (6,202 - 0,175 нм). Проте такі його характеристики як мала густина (2,989 г/см³), висока температура плавлення (1814 К), висока корозійно-захисна дія на РЗМ, що легко окислюються дають підстави вважати Скандій досить перспективним металом для розробки на його основі нових матеріалів для космічної, радіоелектронної та інших галузей техніки.



Серед елементів періодичної системи важливе місце займають перехідні метали, наявність в яких незаповнених d -підшківків приводить до специфічних хімічних та фізичних властивостей, чим пояснюється підвищений інтерес до них та їх сполук, які утворюються як між d -елементами, так і з p -елементами (серед яких Si, Ge, Sn). На даний момент в літературі нема відомостей про систематичне дослідження потрібних систем Скандію і Стануму з перехідними металами. Дослідження фазових рівноваг і кристалічної структури сполук в системах Sc-Co(Ni,Cu)-Sn дасть можливість з'ясувати природу хімічної взаємодії компонентів у системах даного типу і умови утворення та існування фаз, що буде цінною інформацією для пошуку нових перспективних матеріалів.

Мета роботи: Дослідження фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах Sc-Co(Ni,Cu)-Sn, встановлення кристалічної структури тернарних інтерметалічних сполук, що утворюються, їх кристалохімічний аналіз та дослідження деяких фізичних властивостей цих сполук.

Наукова новизна роботи. Вперше досліджено фазові рівноваги в системах Sc-Co(Ni)-Sn при 870 К та Sc-Cu-Sn при 670 К і побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану. Підтверджено літературні дані про існування 8 тернарних сполук. Знайдено ще 11 тернарних сполук і для 2 з них встановлено кристалічну структуру. Методом монокристалу досліджено структуру однієї бінарної та однієї тернарної сполук. Досліджено магнітні та електричні властивості сполук $ScCo_6Sn_6$, $ScCoSn$, $ScCo_{2-x}Sn$, $ScNi_2Sn$, $ScNiSn$ та Sc_2Ni_2Sn . Методами термічного і магнетронного наплення отримано тонкі плівки, а методом швидкого охолодження з розплаву - стрічку сполуки $ScCu_4$ та досліджено їх транспортні властивості.

Наукова і практична цінність. Результати даного дослідження мають фундаментальне і прикладне значення. Отримані експериментальні результати дають можливість встановити певні особливості утворення фаз в системах Sc-M-Sn. Вони можуть бути використані як довідниковий матеріал для спеціалістів у галузі кристалохімії і матеріалознавства,

металургії і хімічної технології та як база даних для встановлення закономірностей утворення інтерметалічних сполук і пошуку нових матеріалів.

Апробація роботи. І симпозиум хімічної комісії НТШ, присвячений пам'яті академіка Романа Кучера, Львів 1993р.; Наукова конференція, присвячена 70-річчю від дня народження доктора хімічних наук, професора Львівського університету Є.І.Гладишевського, Львів 1994р.; Трьохстороння українсько-австрійсько-швейцарська школа "Інтерметалічні сполуки. Синтез, структура і властивості", Львів 1994р.; Звітна наукова конференція Львівського державного університету ім.І.Франка, Львів, 1995р.; Трьохстороння українсько-австрійсько-швейцарська школа "Інтерметалічні сполуки. Синтез, структура і властивості", Львів 1995р.; VI Міжнародна конференція про кристалохімію інтерметалічних сполук, Львів 1995 р.; V Інтернаціональна школа "Фазові діаграми в матеріалознавстві", присвячена пам'яті академіка В.Н.Єременка, Кацивелі, Крим, Україна, 1996р.

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 5 статей і 3 тез.

Основні результати, представлені до захисту:

- результати дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах Sc-Co-Sn та Sc-Ni-Sn при 870 К і Sc-Cu-Sn при 670 К;
- встановлені особливості кристалічної структури тернарних інтерметалідів зі Скандієм та Станумом;
- кристалохімічні закономірності структури досліджених інтерметалічних сполук Скандію;
- деякі фізичні властивості сполук (намагнічення, магнітна сприйнятливність, електропровідність та термoe.p.c.)

Особистий внесок дисертації та. Постановка задачі досліджень виконувалась при безпосередній участі дисертанта. Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню взаємодії компонентів в потрійних системах Sc-Co(Ni,Cu)-Sn, дослідження мікроструктури, визначення кристалічної структури сполук, поміри магнітних та електричних властивостей сполук $ScCo_{2,3}Sn$, $ScNi_2Sn$, $ScCoSn$, $ScNiSn$ та обговорення результатів проведені автором самостійно згідно з

вказівками наукового керівника. Поміри магнітних властивостей зразків ScCo_6Sn_6 та $\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ (виготовлених автором) проводились н.сп. Л.Ферейра в університеті міста Коїмбра (Португалія). Зйомка масиву інтенсивностей монокристалів Sc_3Sn_3 та $\text{Sc}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$ та перевірка їх складу виконувались д.х.н. Б. Я. Котуром та н.сп. В. Пачеко в лабораторії кристалографії Женевського університету (Швейцарія). Дослідження мікроструктури сполуки ScCu_4 за допомогою емісійного мікроскопа Philips CM300 проводились дисертантом спільно з д-ром Л.Понтонієр в лабораторії кристалографії центру національних наукових досліджень Франції (м. Гренобль). Стрічки ScCu_4 одержувались шляхом швидкого охолодження з розплаву д.х.н. Б. Я. Котуром та д-ром Х. Сасіком в Технічному університеті (м. Відень, Австрія). Тонкі шівки ScCu_4 одержувались шляхом термічного та магнетронного напылення дисертантом спільно з к.ф.-м.н І. С. Дуцьком та м.н.с. А.З. Павловичим на кафедрі рентгенометалофізики Львівського державного університету ім. І.Франка.

Об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел. Вона викладена на 134 сторінках, містить 32 таблиці, 69 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 158 назв.

Зміст роботи.

У вступі обґрунтовується актуальність теми, ставиться мета і визначаються завдання досліджень.

В другому розділі представлено літературні дані про діаграми стану подвійних систем $\text{Sc}-\{\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Sn}\}$, $\text{Sn}-\{\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}\}$ і кристалічні структури б'нарних сполук, які утворюються в цих системах. Також приведено відомості про дослідженість потрійних систем типу $\text{R}-\text{Co}(\text{Ni}, \text{Cu})-\text{Sn}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Ti}, \text{Zr}$). Описано структурні типи, в яких кристалізуються відомі тернарні станіди скандію, деякі фізичні властивості полук, шляхи одержання аморфних матеріалів.

У третьому розділі описано методику експерименту. Для приготування сплавів використовували компактні метали з таким вмістом основного компоненту: скандій (Sc) - 99,86, кобальт (Co) - 99,99, нікель (Ni) - 99,99, мідь (Cu) - 99,99, олово (Sn) - 99,99 мас. %.

Зразки готувались сплавленням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону (в якості гетера використовували губчатий титан) при тиску, близькому до атмосферного. Зважування проводили з точністю $\pm 0,002$ г. Для гомогенізації сплави відналювали у вакуумованих кварцевих ампулах при температурі 870 К та 670 К на протязі 720 год. У деяких випадках контроль хімічного складу зразків проводили за допомогою мікроаналізатора CAMEBAX.

Рентгенівський фазовий аналіз був основним методом побудови ізотермічного перерізу діаграми стану досліджуваних систем. Рентгенограми виготовляли в камерах РКД-57,3 (апарати УРС-55) на хромовому невідфільтрованому випромінюванні з використанням асиметричної закладки плівки. Уточнення періодів ґраток сполук, що відносяться до відомих структурних типів, проводили з використанням даних, отриманих на дифрактометрі ДРОН-2.0 (FeK_{α} -випромінювання) по схемі Бреґґа-Брентано з врахуванням поправок за внутрішнім сталеном (Si, $a=0,5433(4)$ нм або Ge, $a=0,5657(2)$ нм). Для вивчення і уточнення кристалічної структури сполук використовували масив експериментальних інтенсивностей, отриманих від полікристалічних зразків на дифрактометрі ДРОН-4.07 (CuK_{α} -випромінювання) з покроковою ресстрацією дифракційної картини. Первинну обробку даних, а також всі розрахунки, зв'язані з визначенням і уточненням координат і теплових параметрів проводили на ПЕОМ IBM PC/AT з допомогою програм DBWS 3.2. Періоди кристалічної ґратки уточнені за допомогою програми LATCON. Попередні дослідження монокристалів (визначення якості кристалу, дифракційного класу, періодів) проводили методами Лауе і обертання (камера РКВ-86, MoK_{α} , CuK -випромінювання). Для розшифровки структури сполук методом мо-

поякристиану вкористовували експериментальні масиви інтенсивностей відбить, отримані на автоматичному дифрактометрі Philips PW1100. Обробку даних виконували з використанням комплексу програм XТAL 3.2.

Для підтвердження даних рентгенофазового аналізу з метою визначення кількості фаз проводили мікроструктурні дослідження (растровий електронний мікроскоп Tesla-300).

Стрічку ScCu_4 одержано шляхом виливання розплаву ScCu_4 на обертовий диск із великою швидкістю охолодження 10^6 град/сек⁻¹. Тонкі плівки ScCu_4 отримувались на скляних та керамічних підкладках, які знаходились при $T_n = 300...500$ К. певну серію зразків виготовляли з застосуванням методу "вибуху" в вакуумі 10^{-3} Па при розпиленні монодисперсної шихти ScCu_4 . Інша серія зразків осаджувалась на підкладки магнетронним розпиленням мішені з ScCu_4 в аргонівій плазмі при залишковому тиску 10^{-1} Па в системі.

Визначення залежності магнітної сприйнятливості від температури проводилось методом Фарадея на полікристалічних зразках в інтервалі температур 78-1100 К. Поміри проводились на термогравіметричній установці з електронною вагою EM-5-3МП в магнітних полях до 1,3 Тл. Для вивчення властивостей магнітнотворпорядкованих сплавів вкористовувався вібраційний магнітометр (магнітне поле напруженістю до 0,9 МА/м).

Залежність питомого електроопору від температури визначалась двохзондовим методом. Термоелектрорушійну силу вимірювали відносно міді в інтервалі температур 78-370 К.

У четвертому розділі подано результати дослідження потрійних систем Sc-Co(Ni)-Sn при 870 К та Sc-Cu-Sn при 670 К, вивчення кристалічної структури сполук, дослідження деяких фізичних властивостей сполук в цих системах.

Результати експерименту.

Система Sc-Co-Sn (рис. 1) вивчена на 163 подвійних та потрійних сплавах. При 870 К в системі підтверджено існування сполук $\text{Sc}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$, ScCo_2Sn , ScCoSn та виявлено існування ще п'яти тернарних сполук

(табл.1). Область гомогенності тернарних сполук і розчинність компонентів в бінарних сполуках: незначна (менше 1 ат.%) за винятком сполуки $\text{ScCo}_{2-1,8}\text{Sn}$.

Система Sc-Ni-Sn (рис.2) вивчена на 118 подвійних та потрійних сплавах. При 870 К підтверджено існування сполук ScNi_4Sn , ScNi_2Sn , ScNiSn та виявлено існування ще п'яти тернарних сполук (табл.1). Область гомогенності тернарних сполук і розчинність компонентів в бінарних сполуках менше 1 ат.%

Система Sc-Cu-Sn (рис.3) вивчена на 83 подвійних та потрійних сплавах. При 670 К в системі підтверджено існування сполук ScCu_4Sn та ScCuSn та встановлено існування ще однієї сполуки (табл.1). Область гомогенності тернарних сполук і розчинність компонентів в бінарних сполуках менше 1 ат.%

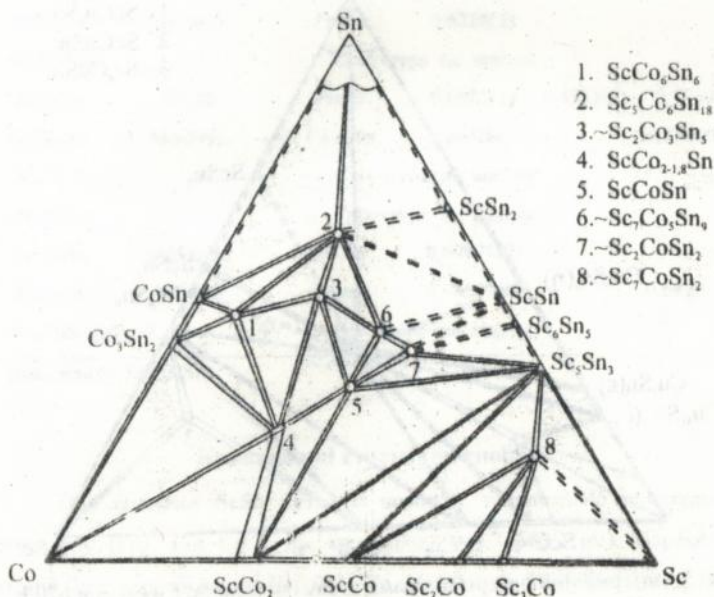


Рис. 1. Изотермичний переріз діаграми стану системи Sc-Co-Sn при 870 К.

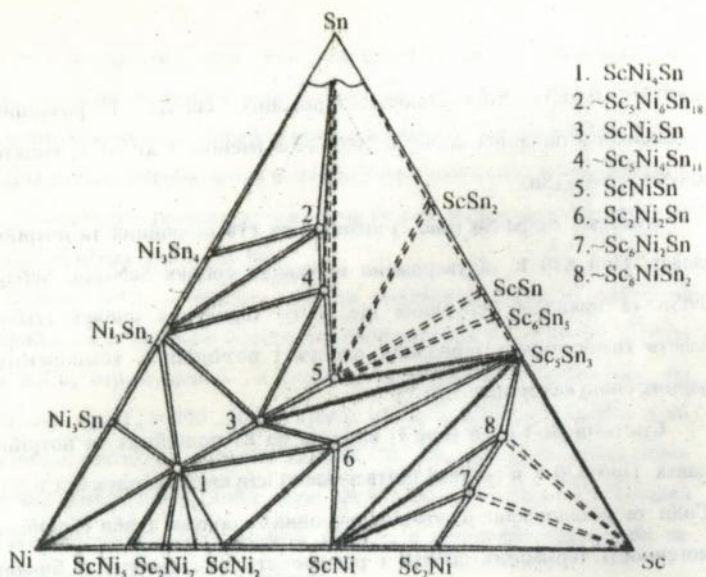


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sc-Ni-Sn при 870 К.

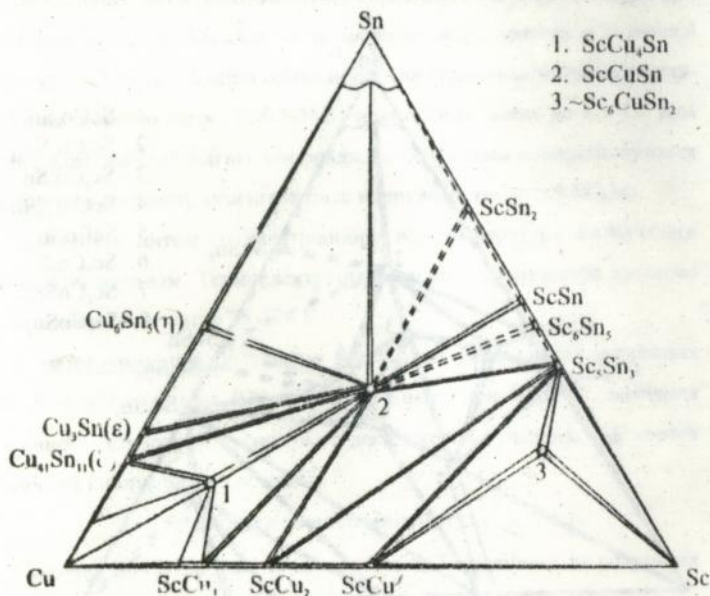


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sc-Cu-Sn при 670 К.

Таблиця 1.

Кристалографічні характеристики сполук систем Sc-Co(Ni,Cu)-Sn

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди решітки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ScCo ₆ Sn ₆	YCo ₆ Ge ₆	<i>P6/mmm</i>	0,53048(6)		0,42734(3)
Sc ₃ Co ₆ Sn ₁₈	Tb ₃ Rh ₆ Sn ₁₈	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	1,3342(5)		
-Sc ₂ Co ₃ Sn ₅		тетрагональна	0,4195		0,8744
ScCo _{2-1,8} Sn	MnCu ₂ Al	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	0,6189(5)*		
ScCoSn	TiNiSi	<i>Pnma</i>	0,6773(2)	0,4402(2)	0,7339(4)
-Sc ₇ Co ₅ Sn ₉		Структура не відома			
-Sc ₂ CoSn ₂		Структура не відома			
-Sc ₇ CoSn ₂		Структура не відома			
ScNi ₄ Sn	MgCu ₄ Sn	<i>F$\bar{4}3m$</i>	0,6897(2)		
-Sc ₃ Ni ₆ Sn ₁₈		Структура не відома			
ScNi ₂ Sn	MnCu ₂ Al	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	0,6228(2)		
-Sc ₃ Ni ₄ Sn ₁₁		Структура не відома			
ScNiSn	TiNiSi	<i>Pnma</i>	0,6625(3)	0,4333(2)	0,7536(3)
Sc ₂ Ni ₂ Sn	Mo ₃ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,70928(4)		0,33800(3)
-Sc ₆ Ni ₂ Sn		Структура не відома			
-Sc ₆ NiSn ₂		Структура не відома			
ScCu ₄ Sn	MgCu ₄ Sn	<i>F$\bar{4}3m$</i>	0,69879(7)		
ScCuSn	LiGaGe	<i>P6₃mc</i>	0,43839(6)		0,68251(6)
-Sc ₆ CuSn ₂		Структура не відома			

* для складу ScCo₂Sn.

Кристалічні структури сполук

Для сполуки ScSn методом порошку встановлено кристалічну структуру (стр. тип CsCl; пр. гр. *Pm $\bar{3}m$* ; $a=0,3666(7)$ нм). Параметри атомів (індекс розбіжності $R=0,045$): Sc, $1(a)$, 0, 0, 0; Sn, $1(b)$, 1/2, 1/2, 1/2.

Для сполуки Sc₃Sn₃ вперше методом монокристалу підтверджено кристалічну структуру (стр. тип Mn₃Si₃; пр. гр. *P6₃/mct*; $a=0,8350(1)$,

$c=0,6055(2)$ нм). Параметри атомів ($R=0,048$): Sc(1), $4(d)$, $1/3$, $2/3$, 0 , $B=0,0010(1)$; Sc(2), $6(g)$, $0,2377(4)$, 0 , $1/4$, $B=0,0007(1)$; Sn, $6(g)$, $0,6049(2)$, 0 , $1/4$, $B=0,00129(5)$.

В системах Sc-Co(Ni,Cu)-Sn знайдено 19 тернарних сполук, 11 з них вперше.

Сполука ScCo_6Sn_6 (досліджено методом порошку), стр. тип YCo_6Ge_6 ; пр. гр $P6/mmm$; $a=0,53048(6)$, $c=0,42734(3)$ нм. Параметри атомів ($R=0,033$): Sc, $1(a)$, 0 , 0 , 0 , $G=46,1(7)\%$, $B=0,028(8)$; Co, $3(d)$, $1/2$, 0 , $1/2$, $G=100\%$, $B=0,012(2)$; Sn1, $2(c)$, $1/3$, $2/3$, 0 , $G=100\%$, $B=0,018(1)$; Sn2, $2(e)$, 0 , 0 , $0,3979(3)$, $G=49,2(9)\%$, $B=0,018(2)$.

Сполука $\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ (досліджено методом порошку), стр. тип Mo_2FeB_2 ; пр. гр $P4/mbm$; $a=0,70928(4)$, $c=0,33000(3)$ нм. Параметри атомів ($R=0,055$): Sc, $4(h)$, $0,1651(12)$, $1/2+x$, $1/2$, $B=0,031(4)$; Ni, $4(g)$, $0,3766(8)$, $1/2+x$, 0 , $B=0,017(3)$; Sn, $2(a)$, 0 , 0 , 0 , $B=0,013(2)$.

Сполука $\text{Sc}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$ (досліджено методом монокристалу), стр. тип $\text{Tb}_3\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$; пр. гр $Fm\bar{3}m$; $a=1,3342(5)$ нм. Параметри атомів ($R=0,031$): Sc1, $4(b)$, $1/2$, $1/2$, $1/2$, $G=100\%$, $B=0,0036(3)$; Sc2, $32(f)$, $0,1329(5)$, x , x , $G=50\%$, $B=0,0008(1)$; Co, $24(e)$, $0,2429(3)$, 0 , 0 , $G=100\%$, $B=0,0009(1)$; Sn1, $96(k)$, $0,1729(1)$, x , $0,499(2)$, $G=50\%$, $B=0,0018(5)$; Sn2, $32(f)$, $0,0897(2)$, x , x , $G=50\%$, $B=0,0011(6)$; Sn3, $8(c)$, $1/4$, $1/4$, $1/4$, $G=100\%$, $B=0,012(3)$.

Сполука ScCuSn (досліджено методом порошку), стр. тип LiGaGe ; пр. гр $P6_3mc$; $a=0,43839(6)$, $c=0,68251(6)$ нм. Параметри атомів ($R=0,048$): Sc, $2(a)$, 0 , 0 , 0 , $B=0,0018(5)$; Cu, $2(b)$, $1/3$, $2/3$, $0,319(3)$, $B=0,0017(3)$; Sn, $2(b)$, $1/3$, $2/3$, $0,724(2)$, $B=0,0014(1)$.

Сполука ScCu_4Sn (досліджено методом порошку), стр. тип MgCu_4Sn ; пр. гр $F\bar{4}3m$; $a=0,69879(7)$ нм. Параметри атомів ($R=0,045$): Sc1, $4(a)$, 0 , 0 , 0 , $G=62(5)\%$, $B=0,0092(6)$; Sn1, $4(a)$, 0 , 0 , 0 , $G=38(5)\%$, $B=0,0056(3)$; Cu, $16(e)$, $0,625$, $0,625$, $0,625$, $G=100\%$, $B=0,0061(3)$; Sc2, $4(c)$, $1/4$, $1/4$, $1/4$, $G=35(3)\%$, $B=0,0097(6)$; Sn2, $4(c)$, $1/4$, $1/4$, $1/4$, $G=65(3)\%$, $B=0,0062(5)$.

Сполука ScCu_4 (перший етап досліджень методом монокристалу), тетрагональна сингонія $a=0,698$, $c=2,753$ нм. Дослідження дифрактограм ScCu_4 показало високу чутливість сполуки до механічних навантажень. Рекристалізаційний відпал порошку ScCu_4 протягом двох тижнів при 670, 870, 1070, 1220 і 1270 К вказує на можливість високотемпературного фазового переходу в ScCu_4 . (рис. 4., криві 5,6).

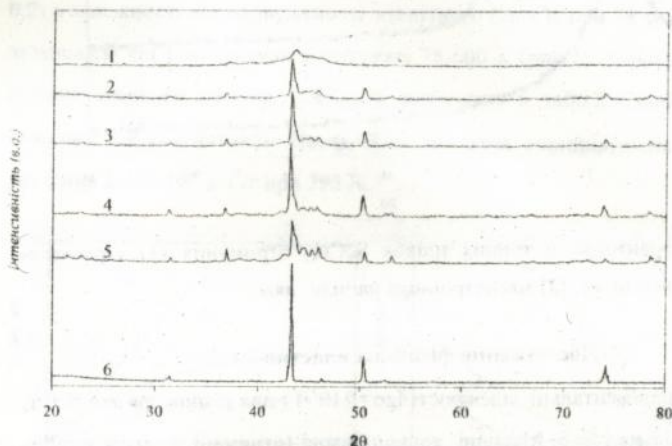


Рис. 4. Дифрактограми ScCu_4 , отримані від попередньо гомогенізованого при 670 К порошка (1000 год.), перетерті (1) і відпалені на протязі 2 тижнів при 670 К (2), 870 К (3), 1070 К (4), 1220 К (5) та 1270 К (6).

На дифрактограмах плівок, одержаних шляхом термічного наплення спостерігається один широкий максимум в низькокутовій області при $s=14,9$ nm^{-1} (рис.5, крива 1), що є типово для аморфного стану. Плівки, отримані шляхом магнетронного наплення теж мають аморфну структуру. Але дифрактограми цих зразків відрізняються від дифрактограм, отриманих термічним напленням. Пік невеликої інтенсивності з'являється на правій стороні широкого максимуму, центр якого знаходиться при $s=24,6$ nm^{-1} (рис.5, крива 2). Стрічка ScCu_4 , що була отримана шляхом швидкого охолодження з розплаву (градієнт рівний 10^6 К/с) була кристалічною.

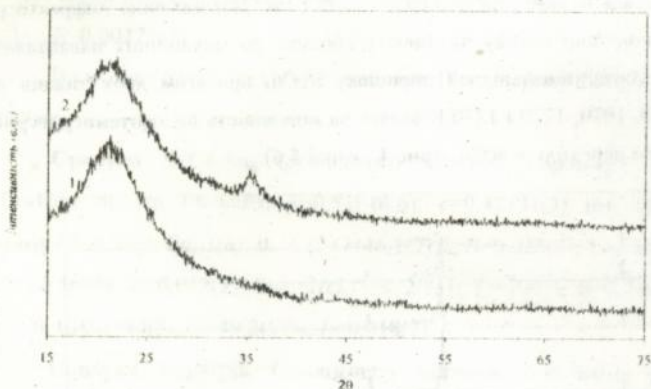


Рис.5. Дифрактограми тонких плівок ScCu_4 , отриманих (1) термічним напленням; (2) магнетронним напленням.

Дослідження фізичних властивостей

Експериментальні залежності $I_{\sigma} = f(10^3/T)$ для різних зразків ScCu_4 представлені на рис.6. Масивні, тонкоплівкові (отримані шляхом термічного наплення) зразки та стрічки ScCu_4 (криві 1,2,3) в інтервалі темпера-

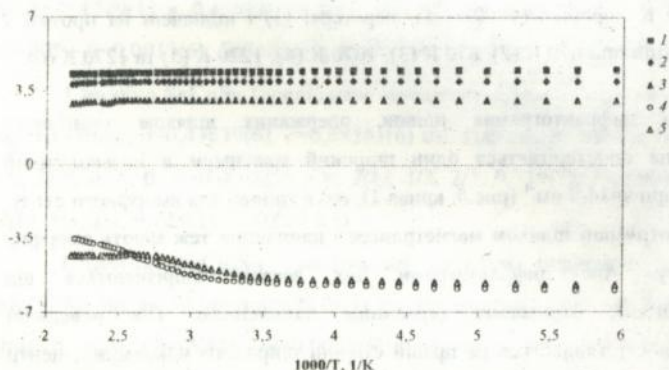


Рис.6. Залежність $I_{\sigma}(10^3/T)$ для зразків ScCu_4 : (1) масивний зразок; (2) тонка плівка, одержана шляхом термічного наплення; (3) стрічка, одержана шляхом швидкого охолодження; (4,5) тонкі плівки, одержані методом магнетронного наплення.

тур ($T=100...500$ К) характеризуються металічним ходом електропровідності з малим значенням ТКО. Для тонкоплівкових конденсатів ScSc_4 , отриманих магнетронним напыленням, залежності $\lg\sigma=f(10^3/T)$ є такими ж, як і в структурно неупорядкованих напівпровідниках (криві 4,5).

Досліджено сплави розрізу $\text{ScCo}_2\text{Sn} - \text{ScCoSn}$. Намагніченість вимірювалась для гомогенних сплавів твердого розчину $\text{ScCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) в залежності від напруженості магнітного поля H при 78 та 293 К, і в залежності від температури в інтервалі 78-600 К (рис.7). Характеристики сплавів твердого розчину $\text{ScCo}_{2-x}\text{Sn}$ приведено в табл.2. Станд ScCoSn виявився парамагнетиком Паулі, його магнітна сприйнятливість χ має значення $2,449 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ при 293 К.

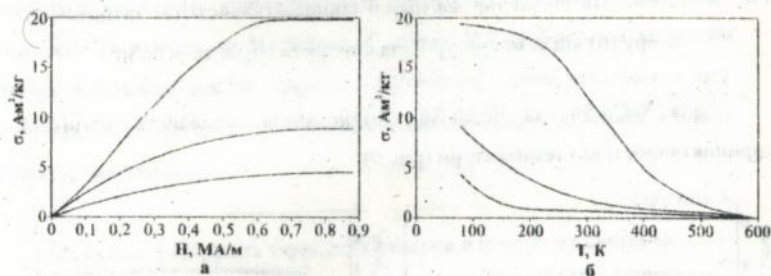


Рис. 7. Залежність намагніченості сплавів $\text{ScCo}_{2-x}\text{Sn}$ від напруженості магнітного поля при 78 К (а) та від температури (б): (1) $x=0$; (2) $x=0,1$; (3) $x=0,2$.

Таблиця 2.

Характеристики сплавів твердого розчину $\text{ScCo}_{2-x}\text{Sn}$

Зразок	a , нм	μ , μB_{Co}	$T_c \pm 5$, К	$\rho \cdot 10^9$, $\mu\Omega \cdot \text{см}$		α , мкВ/К	
				78 К	293 К	78 К	293 К
ScCo_2Sn	0,6189(5)	0,9 2,3	420	1,63	2,16	5,77	28,00
$\text{ScCo}_{1,9}\text{Sn}$	0,6184(7)	0,46	240	2,25	2,66	9,21	22,51
$\text{ScCo}_{1,8}\text{Sn}$	0,6183(1)	0,22	125	3,73	4,38	14,09	36,09

Для зразків ScNi_2Sn та ScNiSn вимірювались магнітна сприйнятливість та питомий електроопір (рис. 8).

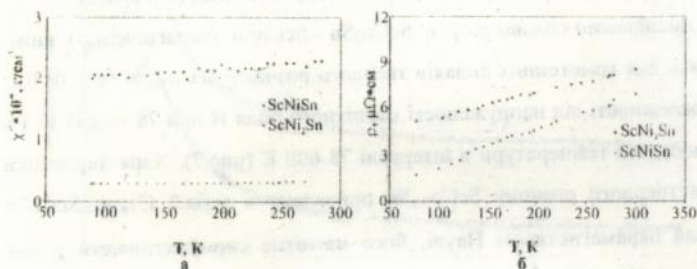


Рис. 8. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості (а) та питомого опору (б) від температури для сполук ScNi_2Sn та ScNiSn .

Для ScCo_6Sn_6 та $\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ вимірювалась залежність магнітної сприйнятливості від температури (рис. 9).

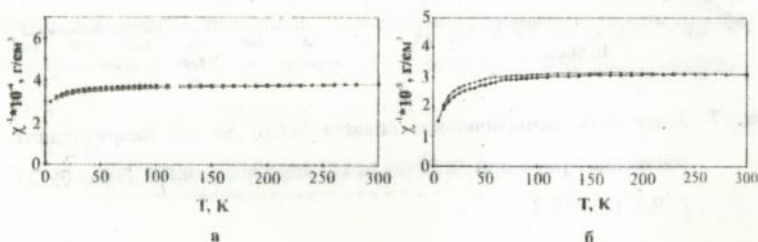


Рис. 9. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сполук ScCo_6Sn_6 (а) та $\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ (б)

У п'ятому розділі проведено порівняння вивчених систем між собою та із спорідненими системами, зроблено кристалохімічний аналіз сполук систем $\text{Sc-Co}(\text{Ni,Cu})\text{-Sn}$, інтерпретовано одержані результати pomірів фізичних властивостей окремих зразків.

Досліджені нами системи мають складний характер взаємодії, що проявляється у наявності значної кількості тернарних сполук різнома-

ітних стехіометричних складів. Кількість тернарних сполук досліджених систем не змінюється при заміні Кобальту на Нікол і різко зменшується при переході до Купруму. Різке зменшення кількості сполук в системі з Купрумом зумовлено, імовірно, заповненістю 3d-рівня атомів Купруму. Досліджені нами системи Sc-Co(Ni,Cu)-Sn за будовою фазових рівноваг, кількістю сполук та їх структурою виявились ближчими до споріднених систем з рідкісноземельними елементами, порівняно із системами елементів підгрупи Тітану (табл.3).

В межах групи систем Sc-Co(Ni,Cu)-X (X=C,Si,Ge,Sn) найбільш подібними між собою є системи з Силіцієм та Германієм. Системи з Вуглецем як за кількістю сполук, так і за їх складами та структурними типами, в яких вони кристалізуються різко відрізняються від систем з Силіцієм, Германієм та Станумом. Системи із Станумом за кількістю сполук наближаються до систем з Германієм, проте, сполуки в цих системах (за винятком фаз еквіатомного складу) кристалізуються в інших структурних типах.

Таблиця 3.

Ряди ізоструктурних тернарних станідів в потрійних системах

R-Co(Ni,Cu)-Sn

Структур- ний тип	M	R-компонент																
		Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ti	Zr
TiNiSi	Co	+	+						+	+	+	+	+	+		+		
	Ni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
LiGaGe	Cu	+									+							
YCo ₆ Ge ₆	Co	+	+								+	+	+	+		+		
MnCu ₂ Al	Co	+																+
	Ni	+														+	+	+
MgCu ₃ Sn	Ni	+															+	
	Cu	+																
Mo ₂ FeB ₂	Ni	+																+
Tb ₅ Rh ₆ Sn ₁₃	Co	+	+									+	+	+	+		+	

Кристалохімічний аналіз структур сполук систем Sc-Co(Ni,Cu)-Sn показує, що деякі з них можна розглядати як структури включення атомів третього компонента у відомі типи структур бінарних сполук, а інші - як надструктури до відомих бінарних типів. Наприклад, структуру сполуки ScCo_6Sn_6 можна розглядати як таку, що утворюється внаслідок включення атомів Sc у порожнечі між атомами Sn структури CoSn , розміщеними на осі шостого порядку. Сполуки ScCo_2Sn та ScNi_2Sn кристалізуються у структурному типі MgCu_2Al , який є надструктурою до CsCl . Цю структуру можна розглядати також як похідну від найщільнішої упаковки, утвореної атомами найбільшого розміру (Sc), октаедричні порожнечі якої зайняті атомами Sn, а тетраедричні - атомами Co(Ni). При впорядкованому заміщенні позицій $8(b)$, що їх займають атоми Sc в структурі ScNi_2 атомами Sc та Sn утворюється сполука ScNi_4Sn (стр. тип MgCu_4Sn). У структурному типі TiNiSi , що є надструктурою до PbCl_2 кристалізуються сполуки ScCoSn та ScNiSn . Сполука $\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ кристалізується у структурному типі Mo_2FeB_2 , що є надструктурою до типу U_3Si_2 . Сполука ScCuSn кристалізується у структурному типі LiGaGe . Цей тип є надструктурою до CaIn_2 з впорядкованим розміщенням атомів Cu та Sn. У випадку сполуки ScCu_4Sn проявляється тенденція до часткового розупорядкування: ПСТ $4(a)$ і $4(c')$ на $2/3$ зайняті атомами Sc і Sn, а на $1/3$ атомами Sn і Sc відповідно.

Зменшення вмісту Кобальту в $\text{ScCo}_{2-x}\text{Sn}$ приводить до досить різкого зменшення магнітного моменту Кобальту, що свідчить про швидке заповнення $3d$ -зони Кобальту. При взаємодії Ni зі Sc та Sn (ScNi_2Sn та ScNiSn), очевидно, проходить дозаповнення d -підрівня Ni за рахунок валентних електронів Sc та Sn, що веде до зникнення у нього феромагнітних властивостей і появи парамагнетизму Паулі. ScCo_6Sn_6 є парамагнетиком Паулі. CoSn теж характеризується парамагнетизмом Паулі. Отже, введення скандію не приводить до зміни магнітного впоряд-

кування. На основі порівняння магнітних характеристик сполук ScM_nX_n ($M=Mn, Fe, Co$; $X=Ge, Sn$) можна зробити висновок, що магнітні властивості цих сполук визначаються, насамперед, $3d$ -перехідним металом. У обох випадках сполуки з Mn мають антиферромагнітне впорядкування. Сполуки з Co є парамагнетиками Паулі.

ВИСНОВКИ

1. На основі проведених рентгенофазових та рентгеноструктурних досліджень встановлено характер взаємодії компонентів в потрійних системах Sc-Co(Ni,Cu)-Sn, побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Sc-Cu-Sn та Sc-Ni-Sn при 870 K і Sc-Cu-Sn при 670 K.

2. В системах Sc-Co(Ni,Cu)-Sn знайдено 19 тернарних сполук, 11 з них вперше. Уточнено кристалічну структуру 2 бінарних сполук. Для 4 тернарних сполук автором встановлено кристалічну структуру та підтверджено кристалічну структуру 6 тернарних сполук. Тернарні сполуки систем Sc-Co(Ni,Cu)-Sn кристалізуються в 7 структурних типах.

3. Методом монокристалу підтверджено структуру бінарної сполуки Sc_3Sn_1 (стр. тип Mn_3Si_1 , пр. гр. $R\bar{6}um$, $a=0,8350(1)$, $c=0,6055(2)$ нм) та методом порошку встановлено кристалічну структуру сполуки $ScSn$ (стр. тип $CsCl$; пр. гр. $Pm\bar{3}m$; $a=0,3666(7)$ нм).

4. Методом порошку встановлено, що сполука $ScCo_6Sn_6$ належить до структурного типу YCo_6Ge_6 (пр. гр. $R\bar{6}mmm$, $a=0,53048(6)$, $c=0,42734(3)$ нм); сполука Sc_2Ni_2Sn належить до структурного типу Mo_2FeB_2 (пр. гр. $P4mbm$, $a=0,70928(4)$, $c=0,33800(3)$ нм); сполука $ScCuSn$ належить до структурного типу $LjGaGe$ (пр. гр. $R\bar{6}mc$, $a=0,43839(6)$, $c=0,68251(6)$ нм). Методом монокристалу встановлено, що сполука $Sc_2Co_6Sn_{18}$ належить до структурного типу $Tb_3Rh_6Sn_{18}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a=1,3342(5)$ нм).

5. Встановлено, що сполука ScCu_4 є дуже чутливою до механічних навантажень. Методом швидкого охолодження з розплаву одержано стрічки ScCu_4 , методами вакуумного та магнетронного напилення одержано тонкі плівки ScCu_4 . Масивний зразок та стрічки, одержані шляхом швидкого охолодження з розплаву та тонкі плівки, одержані шляхом вакуумного напилення, мають металічний тип провідності. Тонкі плівки, одержані шляхом магнетронного напилення, мають напівпровідниковий тип провідності.

6. Досліджено магнітні та електричні властивості сполук: ScCo_6Sn_6 , $\text{ScCo}_{2-x}\text{Sn}$, ScCoSn , ScNi_2Sn , ScNiSn , $\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$. Сполука $\text{ScCo}_{2-x}\text{Sn}$ є феромагнетиком, встановлено також область її гомогенності ($0 \leq x \leq 0,2$). ScCo_6Sn_6 , ScCoSn , ScNi_2Sn та ScNiSn є парамагнетиками Паулі.

7. Проведено порівняння систем $\text{Sc-Co}(\text{Ni,Cu})\text{-Sn}$ із спорідненими системами $\text{R-Co}(\text{Ni,Cu})\text{-Sn}$ де R - РЗМ, або елемент підгрупи Ті. Встановлено, що досліджені нами системи $\text{Sc-Co}(\text{Ni,Cu})\text{-Sn}$ за будовою фазових рівноваг, кількістю сполук та їх структурою є близькими до систем з рідкісноземельними елементами, порівняно із системами елементів підгрупи Тітану.

8. Проведено порівняння споріднених систем $\text{Sc-Co}(\text{Ni,Cu})\text{-X}$ ($\text{X}=\text{C,Si,Ge,Sn}$). Найбільш подібними між собою є системи з Si та Ge. Системи з C як по кількості сполук, так і за їх складами та структурними типами, в яких вони кристалізуються, різко відрізняються від систем з Si, Ge та Sn. Системи із Sn за кількістю сполук наближаються до систем з Ge, проте, сполуки в цих системах (за винятком фаз еквіатомного складу) кристалізуються в інших структурних типах, що різко відрізняє системи з Sn від систем з C, Si, Ge.

9. Розглянуто зв'язок структурних типів тернарних станідів Скандію з іншими типами. Кристалохімічний аналіз структур сполук

систем Sc-Co(Ni,Cu)-Sn показує, що найчастіше їх можна розглядати як структури вкочнення атомів третього компоненту у відомі типи структур бінарних сполук або як надструктури до бінарних типів.

Роботи, опубліковані по темі дисертації:

1. Котур Б.Я., Деркач В.О. Система скандій-мідь-олово. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. Вип. 33. 1994. С. 38-41.
2. Деркач В.А., Котур Б.Я. Кристаллическая структура соединения $\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$. // Неорган. матер. 1994. Т. 30. № 7. С. 1001-1002.
3. Kotur B.Ya., Derkach V.O., Dutsyak I.S., Pavlyshyn A.Z. structure and electrical properties of ScCu_4 as bulk alloy and thin film. // J. Alloys Comp. 1996. V. 238. P. 81-85.
4. Деркач В.О., Котур Б.Я. Новий представник структурного типу YCo_6Ge_6 в системі Sc-Co-Sn. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. Вип. 36. 1996. С. 44-47.
5. Деркач В.А., Котур Б.Я., Гореленко Ю.К., Сколоздра Р.В. Магнитные свойства сплавов разреза $\text{ScCo}_2\text{Sn}-\text{ScCoSn}$. // Неорган. матер. 1997. Т. 33. № 7. С. 814-816.
6. Котур Б., Деркач В. Дослідження системи Sc-Cu-Sn при 400°C. // Тези доповідей I симпозіуму хімічної комісії НТШ "Теоретичні проблеми хімії", присвяченого пам'яті академіка Романа Кучера, 18-20 березня. 1993 р. Львів, 1993. С. 36.
8. Derkach V.O., Kotur B.Ya. Ternary systems Sc-Co(Ni)-Sn at 600°C. // Sixth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. September 26-29, 1995. L'viv, 1995. P.28.
8. Derkach V.O., Kotur B.Ya. Isothermal section of the Sc-Co-Sn phase diagram at 600°C and the crystal structure of new ternary stannides. // Fifth International School "Phase diagrams in materials science". September 23-29, 1996. Katsyvely, Crimea, Ukraine, 1996. P. 36.

Аннотация

Деркач В.А. Тройные системы Sc-Co(Ni,Cu)-Sn (фазовые равновесия, кристаллические структуры и физические свойства соединений).

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия, Львовский государственный университет им. И.Франко, Львов, 1997.

Защищается 8 научных работ, которые содержат результаты исследования взаимодействия компонентов в тройных системах Sc-Co(Ni)-Sn при 870 К и Sc-Cu-Sn при 670 К в полном концентрационном интервале. Найдено 19 тернарных соединений, 11 из них впервые. Для 10 установлено кристаллическую структуру. Эти соединения кристаллизуются в 7 структурных типах. Различными методами получены образцы ScCu_4 . Исследованы их транспортные свойства. Исследованы магнитны и электрические свойства соединений: ScCo_6Sn_6 , $\text{ScCo}_{7-8}\text{Sn}$, ScCoSn , ScNi_2Sn , ScNiSn , $\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$.

Summary

Derkach V.O. Ternary systems Sc-Co(Ni,Cu)-Sn (phase equilibria, crystal structures and physical properties of compounds).

Thesis for candidate degree on speciality 02.00.01 - inorganic chemistry, I.Franko Lviv State University, Lviv, 1997.

8 scientific works containing results of investigation of the Sc-Co(Ni)-Sn at 870 K and Sc-Cu-Sn at 670 K in whole concentration range are defended. 19 ternary compounds, 11 of which - for the first time, have been found. Crystal structure has been determined for 10 compounds. They crystallize in 7 structure types. Samples of ScCu_4 have been obtained by different methods. Their transport properties have been studied. Magnetic and electric properties of the

ScCo₆Sn₆, ScCo_{2-x}Sn, ScCoSn, ScNi₂Sn, ScNiSn, Sc₂Ni₂Sn compounds have been investigated.

Ключові слова: діаграма стану, ізотермічний переріз, кристалічна структура, структурний тип.



433655

Ав 38.316/6

Підписано до друку 01.06.97. Формат 60*84/16. Папір друк. N 1
Друк офсетн. Умовн. друк. арк. 1,5. Умовн. фарб. відб. 1,5.
Обл.-вид. арк. 1,7. Тираж 100. Замовлення 186.
Машинно - офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
ім. І.Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.