

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

БАБІЖЕЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР СТАНІСЛАВОВИЧ

УДК 546:548.3:[546.65'27'26+546.65'27'28]

**КРИСТАЛОХІМІЯ БОРОКАРБІДІВ ТА БОРОСИЛІЦИДІВ
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук



Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор **Гладишевський Роман Євгенович**, Львівський національний університет імені Івана Франка, проректор з наукової роботи.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор **Барчій Ігор Євгенович**, Ужгородський національний університет МОН України, завідувач кафедри неорганічної хімії;

доктор хімічних наук, професор **Буланова Марина Вадимівна**, Інститут проблем матеріалознавства, ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ, провідний науковий співробітник;

доктор хімічних наук, професор **Зінченко Віктор Федосійович**, Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, м. Одеса, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів.

Захист відбудеться “3” липня 2018 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий “ ” травня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
д.х.н., професор



З. М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Створення нових хімічних речовин – основи сучасних матеріалів – вимагає системного підходу до їхнього синтезу і вивчення структури та властивостей. Елементи Бор, Карбон та Силіцій, сусіди у Періодичній системі, надзвичайно перспективні з точки зору утворення значної кількості сполук зі складними структурами, незвичайними фізичними властивостями та хімічною стійкістю або навпаки – реакційною здатністю, знайшли своє застосування у багатьох галузях промисловості, науки і техніки. Бориди, карбіди і силіциди металів часто мають високі температури топлення, характеризуються жаростійкістю чи стійкістю до окиснення, твердістю, завдяки чому використовуються як конструкційні матеріали. Матеріали на основі боросиліциду B_nSi ефективно захоплюють сонячну енергію та використовуються для її акумулювання. Композитні матеріали з волокон бору та борокарбіду – основа сучасних конструкційних матеріалів. Пластини з B_4C – легкого і водночас твердого матеріалу – використовуються для захисту від куль і для виготовлення бронезилетів, а збагачений ізотопом $^{10}_5B$ борокарбід B_4C – ефективний абсорбент нейтронів у ядерних реакторах на швидких нейтронах. Бориди металів, як покриття, широко використовуються для захисту поверхонь механізмів, що перебувають під значними механічними навантаженнями. Рідкісноземельні метали (R , $R3M$) ефективно застосовуються для підвищення якості продукції у виробництві карбоновмісних сталей та чавуну. Монокристали LaB_6 широко використовуються у вакуумній електроніці, електронно-променевої літографії. Надпровідні властивості MgB_2 застосовуються при виготовленні матеріалу у вигляді дроту для томографів. Силіциди металів WSi_2 , $CoSi_2$, Ni_2Si , які мають високі значення електричної провідності, знайшли широке застосування у напівпровідниковій електроніці, а $ErSi_{2-x}$ є потенційним матеріалом для сенсорів. Сполуки з високим вмістом Бору зарекомендували себе як термоелектричні матеріали, особливо для застосування при високих температурах. Широкий спектр застосування та потенціал використання нових боридів, карбідів, силіцидів, борокарбідів, боросиліцидів вимагає критичного перегляду їхніх кристалічних структур, закономірностей утворення та залежності їхніх властивостей від структури і складу. На теперішній час, навіть питання існування кількості доведених модифікацій елементарного бору не має однозначної відповіді. Проходить дискусія щодо існування 16 алотропних видозмін Бору, причому на основі більш точних, сучасних методів дослідження і розрахунків встановлена стабілізація деяких форм “чужими” атомами. Дослідження діаграм стану, кристалічних структур, вивчення умов утворення сполук та дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей утворює експериментальну і теоретичну базу створення нових матеріалів. Систематизація та узагальнення накопичених відомостей про кристалічні структури тернарних борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів дасть можливість провести критичну оцінку відомих кристалічних структур, а виявлені кристалохімічні закономірності їхньої будови – встановити залежність між складом, структурою та властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. В дисертаційній роботі представлені результати досліджень, які автор проводив за час його роботи на кафедрах неорганічної та аналітичної хімії Львівського

національного університету імені Івана Франка, Спільної лабораторії хімії твердого тіла та неорганічних сполук національного центру наукових досліджень та Інституту хімії Університету м. Ренн (Франція), Інституту досліджень твердого тіла товариства Макса Планка м. Штутгарт (Німеччина).

Частина робіт виконана згідно з державними науково-технічними програмами Міністерства освіти і науки України з пріоритетного напрямку “Хімія” у рамках держбюджетних тем, які входили до тематичного плану Львівського національного університету імені Івана Франка:

1. “Гідриди інтерметалічних сполук на основі РЗМ, Цирконію та Гафнію: синтез, структура, властивості” (державний реєстраційний номер 0109U002072 (2009–2011 рр.)).

2. “Інтерметалічні сполуки – нові надпровідники з нецентросиметричною кристалічною структурою” (державний реєстраційний номер 0112U003752 (01.2012–12.2012 р.)) – в рамках українсько-австрійського науково-технічного співробітництва.

3. “Вплив Бору та Карбону на структуру, властивості сплавів на основі РЗЕ, *d*-елементів та їхніх гідридів” (державний реєстраційний номер 0112U001281 (2012–2014 рр.)).

4. “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (державний реєстраційний номер 0115U003257 (2015–2017 рр.)).

5. “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (державний реєстраційний номер 0118U003609 (2018 р.)).

Мета і задачі дослідження. Встановити фізико-хімічні закономірності взаємодії компонентів, особливості кристалічних структур та властивостей сполук у системах $R-B-C$ та $R-B-Si$ на основі аналізу літературних даних та результатів власних експериментальних досліджень.

Для досягнення мети в роботі необхідно було виконати завдання:

- побудувати ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг потрійних систем $R-B-C$ та $R-B-Si$;
- синтезувати нові бінарні і тернарні бориди, силіциди, карбіди, борокарбіди, боросиліциди РЗМ у вигляді чистих порошків, сплавів чи монокристалів, встановити їхні склад і кристалічну структуру;
- дослідити фізичні властивості сполук, зокрема, магнітну сприйнятливність, теплоємність, електричний опір;
- провести квантово-хімічні розрахунки для досліджуваних сполук для визначення природи зв'язку у сполуках та його впливу на фізичні властивості;
- на основі кристалохімічного аналізу встановити основні закономірності структур бінарних та тернарних сполук.

Об'єкт дослідження: взаємодія компонентів у потрійних системах за участю рідкісноземельних металів, Бору, Карбону і Силіцію і кристалохімічні особливості структур сполук цих систем.

Предмет дослідження: ізотермічні перерізи діаграм стану систем $R-B-C$ та $R-B-Si$; кристалічні структури сполук, що утворюються в цих системах; фізичні властивості сполук, кристалохімічні закономірності.

Методи дослідження: електродугове, індукційне сплавлення компонентів з наступним термічним відпалюванням для синтезу гомогенних зразків, синтез сполук реакцією компонентів під флюсом; рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи для встановлення фазових рівноваг; уточнення кристалічної структури сполук: рентгеноструктурний аналіз порошків та монокристалів і, в окремих випадках, дифракція синхротронного випромінювання та нейтронів для визначення кристалічної структури сполук; енергодисперсійна або дисперсійна рентгенівська спектроскопія за довжиною хвилі (EDX, WDS) для визначення складів сполук; волюметричне визначення густини сплавів для підтвердження їхнього складу; кристалохімічний аналіз для виявлення закономірностей будови бінарних і тернарних сполук; розрахунок електронної структури сполук; дослідження питомого електроопору потенціометричним методом, магнітної сприйнятливості, намагніченості та питомої теплоємності.

Наукова новизна одержаних результатів:

- Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану 15 потрійних систем, що містять рідкісноземельний метал, Бор, Карбон та Силіцій.

- Синтезовано 4 нові бінарні сполуки та 116 нових тернарних борокарбідів та боросиліцидів, для 98 з них визначено кристалічну структуру. Розшифровано і описано 20 нових структурних типів.

- Уперше досліджено фізичні властивості окремих сполук: LaC_2 , La_2C_3 , CeB_4 , Nd_2BC , GdSi_{2-x} , Gd_2Si_3 , GdSi , Gd_5Si_4 , $\text{Tb}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$, TmB_2C , $\text{Tm}_4\text{B}_3\text{C}_4$, та рядів ізоструктурних сполук: $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$, $R\text{BC}$, $R_5\text{B}_4\text{C}_5$, $R_{15}\text{B}_6\text{C}_{20}$, $R_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$, $R\text{B}_{2-x}\text{Si}_x$, $R_5\text{B}_8\text{Si}_2$, $R_5\text{BSi}_3$, $R_5\text{Si}_3$.

- Проведено систематику і кристалохімічний аналіз структур та показано взаємозв'язок між структурними типами на основі кількості валентних електронів (VEC) та взаємозв'язку аристотип-гетотип і група-підгрупа просторових груп структурних типів кристалічних структур досліджених та споріднених систем.

- Показано взаємозв'язок між кристалічною і електронною структурою сполук та їхніми фізичними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених досліджень розширюють фундаментальні знання про хімію інтерметалічних сполук з участю неметалів. Вони дають змогу прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не вивчених системах з участю РЗМ, Бору, Карбону та Силіцію. Виявлені закономірності зв'язку областей існування та умов синтезу борокарбідів та боросиліцидів РЗМ дають можливість оптимізувати шляхи направлено пошуку нових сполук для сучасних матеріалів. Удосконалено методики синтезу окремих сполук, як бінарних, так і тернарних, що є цінною інформацією для синтезу однофазних зразків. Кристалографічні характеристики 44 досліджених структур занесені в базу ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum, Karlsruhe), 100 занесені в базу сполук Pearson's Crystal Data (ASM International). Дані про кристалічні структури досліджених сполук та встановлені узагальнення можуть бути використані для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів і як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі матеріалознавства, хімії, фізики твердого тіла, використовуватись у навчальних курсах з кристалохімії та фізико-хімічного аналізу.

Особистий внесок здобувача. Постановка задачі, вибір наукового напрямку, вибір об'єктів дослідження, синтез та рентгенофазовий аналіз полікристалічних зразків, проведення експериментів з порошкової рентгенівської та нейтронної дифракції, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану, розшифрування кристалічної структури (метод порошку та монокристалу) EDX та WDS аналізи складу сполук, а також інтерпретація, аналіз та узагальнення результатів складає особистий внесок здобувача. Дослідження окремих систем та кристалічних структур сполук проведені спільно з асп. Р. Жарданом, Ж. Рожером, співроб. С. Депутьєр, д-ром Й. Бауером та проф. Р. Гераном (Лабораторія ЦНРС Інституту хімії Університету 1, м. Ренн, Франція), проф. Ю. Б. Кузьмою (Львівський національний університет імені Івана Франка). Експерименти з EDX та WDS аналізів дослідження складу сполук проводилися також спільно з М. Боном (Західний центр мікрозонду, м. Плузане, Франція) та В. Дюппель (Інститут Макса Планка досліджень твердого тіла, м. Штуттгарт, Німеччина). Експерименти з використанням нейтронного випромінювання були заплановані та проведені здобувачем у відповідності з оригінальними дослідницькими проектами, які були прийняті на конкурсній основі в Інститут Лауе-Ланжевена (м. Гренобль, Франція). У підготовці проектів брав участь д-р Р. К. Кремер (Інститут Макса Планка досліджень твердого тіла, м. Штуттгарт, Німеччина).

Вимірювання фізичних властивостей проводили спільно з проф. К. Гіблем (Інститут фізичної хімії Університету Відня, Австрія) та д-ром Р. К. Кремером (Інститут Макса Планка досліджень твердого тіла, м. Штуттгарт, Німеччина). Розрахунки електронних структур проводили та інтерпретували спільно з д-ром О. Єспенем, проф. Ю. Кьолером (Інститут Макса Планка досліджень твердого тіла, м. Штуттгарт, Німеччина), проф. Ж.-Ф. Гале, проф. Р. Гарт'є (Інститут хімії Університету 1, м. Ренн, Франція) та проф. Ч. Ченгом (Північний Іллінойський університет, м. Декалб, США).

Масиви експериментальних інтенсивностей відбить для монокристалів отримані на автоматичних дифрактометрах спільно з д-ром К. Гохом, Г. Гертлінгом (Інститут Макса Планка досліджень твердого тіла, м. Штуттгарт, Німеччина) та співроб. Т. Руанелем (Центр дифракції Університету 1 м. Ренн, Франція).

Інтерпретація та узагальнення одержаних результатів проводилися спільно з професорами Львівського національного університету імені Івана Франка Р. Є. Гладішевським, Ю. Б. Кузьмою, Б. Я. Котуром, д-ром Й. Бауером (Лабораторія ЦНРС Інституту хімії Університету 1, м. Ренн, Франція) та проф. А. Сімоном (Інститут Макса Планка досліджень твердого тіла, м. Штуттгарт, Німеччина).

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи викладені на XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds (Saint-Petersburg, Russia, 2002; Hamburg, Germany, 2005; Matsue, Shimane, Japan, 2008; Istanbul, Turkey, 2011; Honolulu, Hawai'i, USA, 2014; Freiburg, Germany, 2017); Third International Conference on Inorganic Materials (Konstanz, Germany, 2002); XIV, XVI, XVIII International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Linz, Austria, 2003; Dresden, Germany, 2008; Lisboa, Portugal, 2012); IX European Conference on Solid State Chemistry (Stuttgart, Germany, 2003); IX, X, XI, XII, XIII International Conference on Crystal Chemistry of

Intermetallic Compounds (Lviv, Ukraine, 2005, 2007, 2010, 2013, 2016); Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft (Dresden, Germany, 2006); XII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, Ukraine, 2006); Gesellschaft deutscher Chemiker. Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, 13 Vortragstagung (Aachen, Germany, 2006); March Meeting (Denver, USA, 2007); XII, XII European Conference on Solid State Chemistry (Caen, France, 2007; Muenster, Germany, 2009); III International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (Stuttgart, Germany, 2010); XVIII Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry (Kharkiv, Ukraine, 2011); IV International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (Bordeaux, France, 2012); XIII, XV Науково-практичних конференціях “Львівські хімічні читання” (Львів, 2013, 2017); XXIII Conference Applied Crystallography (Krynica-Zdrój, Poland, 2015).

Публікації: Результати представлених у роботі досліджень опубліковані у 95 наукових працях, у тому числі 56 статтях та тезах 39 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, шести розділів, висновків, переліку літературних посилань та трьох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 491 сторінку, у тому числі основний текст – 357 сторінок. Робота містить 207 таблиць, 187 рисунків та 3 додатки. Список використаних літературних джерел нараховує 369 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено мету і завдання, об'єкт та предмет, методи дослідження, відображено зв'язок теми з існуючими науковими розробками, висвітлено наукову новизну і практичну значущість отриманих результатів, відомості про їхню апробацію та публікацію результатів дисертації.

У **першому розділі** проведено огляд літературних відомостей щодо взаємодії компонентів у потрійних системах R - B - C , M - B - C , R - B - Si та M - B - Si (M – інший метал) станом на початок 2018 року. Більш детально розглянуті системи з РЗМ. Діаграми фазових рівноваг побудовані для 5 потрійних систем R - B - C , 16 систем M - B - C , 4 систем R - B - Si та 15 систем M - B - Si . Поряд з відомостями про потрійні системи наведено дані про дослідження і кристалічні структури значної кількості тернарних сполук систем M - B - C , що кристалізуються у 50 структурних типах (СТ), та M - B - Si , що кристалізуються у 14 СТ. Присутність у складі згаданих потрійних систем компонентів, що значно відрізняються між собою величинами електронегативностей (за Олредом-Роховим: $\chi_C = 2,5$, $\chi_B = 2,01$, $\chi_{Si} = 1,74$, $\chi_R \sim 1,1$), розмірами і електронною будовою атомів, сприяє утворенню тернарних сполук. З цієї ж причини можна прогнозувати відсутність у цих системах протяжних твердих розчинів на основі бінарних сполук і областей гомогенності тернарних борокарбідів та боросиліцидів.

Для тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ характерне утворення оригінальних структур, що не мають ізоструктурних представників серед інших класів неорганічних сполук. Кристалічні структури тернарних борокарбідів та боросиліцидів металів належать до 64 структурних типів, серед яких широко

розповсюдженими у системах з f -елементами є тільки такі, склад яких відповідає простим стехіометриям 1:1:1, 1:2:1 та 1:2:2. Решта кристалічних структур боросиліцидів та борокарбідів металів, що мають значну кількість представників серед інших класів неорганічних сполук належать до СТ AlB_2 , Cr_6C_{23} , Mn_5Si_3 , CaB_6 . Виходячи з подібності електронної будови, значень електронегативностей атомів РЗМ, передбачено утворення серед них рядів ізоструктурних сполук, що вже підтверджено для деяких відомих структурних типів. Разом з тим, відмінності розмірів атомів, ступеня заселеності електронами f -підрівня, здатність проявляти різні ступені окиснення приводять до утворення індивідуальних структур, особливо для Скандію, а також для окремих РЗМ. З літературних даних про кристалічні структури тернарних борокарбідів та боросиліцидів можна зробити висновки, що найбільша кількість сполук утворюється у системах R - B - C . Характерним для систем R - B - C та R - B - Si є утворення при високому вмісті Бору кристалічних структур з тривимірними бор-карбонними чи бор-силіцієвими каркасами, у порожнининах яких знаходяться атоми РЗМ, та які характеризуються низкою спільних структурних особливостей. Попередні дослідження, проведені методом WDX, показують, що у цих системах утворюється значна кількість сполук, синтез яких потребує спеціальних методів. Значний інтерес викликає встановлення кристалохімічних закономірностей будови борокарбідів та боросиліцидів металів, виявлення взаємозв'язку їхнього складу і структурних фрагментів. Виходячи із наявних відомостей, кристалічні структури у системах R - B - C та R - B - Si можна розділити на чотири окремі групи:

1. структури з каркасами ковалентно-зв'язаних атомів B , C , Si ;
2. структури з шарами ковалентно-зв'язаних атомів B , C , Si ;
3. структури з ланцюгами ковалентно-зв'язаних атомів B , C , Si ;
4. структури з ізольованими атомами B , C , Si .

Такий поділ дає можливість прогнозованого пошуку нових тернарних сполук у системах R - B - $\{C, Si\}$ і значно полегшує процес розшифрування їхніх кристалічних структур, виходячи з певної кількості вихідних даних. Розрізнені літературні відомості про фізичні властивості сполук цих груп вказують на їхню відмінність.

Різними дослідницькими лабораторіями ведуться роботи з удосконалення методів синтезу, дослідження кристалічних структур та фізичних властивостей тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ. Це зумовлено тим, що нові біологічні та хімічні сенсори на основі багатих на Бор сполук виявилися ефективними для використання у медицині та для виявлення різних хімічних речовин. Композитні речовини з борокарбідів та боросиліцидів на практиці зарекомендували себе як надійні матеріали для захисту від високих температур. Легкі та міцні матеріали на основі B_4C успішно використовуються для захисту від балістичного удару. Проте, на практиці значні складності полягають в отриманні сполук заданого стехіометричного складу у вигляді порошків, плівок і монокристалів. Суттєвим недоліком частини борокарбідів РЗМ є їхня хімічна активність, зокрема, висока здатність до гідролізу у вологій атмосфері. Це вимагає від дослідників дотримання певних умов синтезу та зберігання таких сполук і матеріалів на їхній основі.

Виходячи із наявних відомостей можна стверджувати, що борокарбіди та боросиліциди РЗМ слід виділити як окремий клас неорганічних сполук. Незначна

частина з них є сполуками перехідними між бінарними боридами та силіцидами РЗМ. Пошук взаємозв'язків між кристалічними структурами боридів і силіцидів РЗМ та доповнення відомостей про борокарбіди і боросиліциди РЗМ, виокремлення їх в окремий клас неорганічних сполук визначило їх об'єктом нашого дослідження. У зв'язку з цим у завдання роботи входить дослідження та уточнення діаграм стану трикомпонентних систем, встановлення умов утворення сполук, закономірностей їхніх кристалічних структур та властивостей.

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних речовин і описано методика експериментальних досліджень:

- синтезу і термічної обробки сплавів;
- синтезу монокристалів за оригінальною методикою під флюсом;
- локального аналізу зразків та монокристалів методами рентгенівської спектроскопії для встановлення їхнього якісного та кількісного складу;
- волюметричного визначення густини сплавів для підтвердження їхнього складу;
- рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів для встановлення фазових рівноваг у досліджуваних системах;
- рентгеноструктурного аналізу (РСА, методи порошку та монокристалу) для дослідження кристалічних структур сполук;
- розв'язання чи уточнення кристалічної структури здійснювали на основі рентгенівських дифракційних масивів порошків або монокристалів. За методом порошку розв'язання структури і повнопрофільне уточнення параметрів проводили за допомогою пакета програм WinCSD або FullProf. У методі монокристала для розрахунків використовували пакет програм WinGX, для уточнення кристалічних структур сполук – програми SHELXL-97, SHELXL-2013, JANA 2000 або WinCSD. Для опису та обговорення кристалічних структур нових сполук проводили стандартизацію кристалографічних параметрів за допомогою програми STRUCTURE TIDY. Для графічного представлення кристалічних структур використовували програму DIAMOND;
- дослідження магнітних властивостей;
- дослідження електротранспортних властивостей;
- дослідження питомої теплоємності;
- розрахунок електронних структур проводили з використанням програм CASAO, TB-LMTO-ASA47, YAeHMOP-Yet.

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження діаграм фазових рівноваг потрійних систем $R-B-\{C, Si\}$ та кристалічних структур бінарних і тернарних сполук, що утворюються в цих системах, описано нові структурні типи. Ми дослідили фазові рівноваги у 9 потрійних системах $R-B-C$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Lu$) та побудували ізотермічні перерізи їхніх діаграм стану. Ми також побудували ізотермічні перерізи діаграм стану систем $R-B-Si$ ($R = Y, Nd, Gd, Dy, Ho, Er$). У цих системах, а також в споріднених системах з іншими рідкісноземельними металами ми отримали 4 нові бінарні сполуки і 116 нових тернарних борокарбідів та боросиліцидів, для 98 з них визначили кристалічну структуру рентгенівськими методами порошку та монокристалу. До нових (власних) СТ встановлених методом монокристалу належать структури 20 сполук,

Кристалографічні характеристики нових структурних типів, виявлених у системах $R\text{-B-}\{C,Si\}$ (метод монокристала)

СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			R
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Pr ₂ B ₅	<i>C2/c</i>	15,1603(4)	7,2771(2) $\beta = 109,607(2)^\circ$	7,3137(2)	0,041
LaBC	<i>P2₁2₁2₁</i>	8,646(1)	8,691(1)	12,479(1)	0,021
Pr ₁₅ B ₆ C ₂₀	<i>P$\bar{1}$</i>	8,3431(8) $\alpha = 84,72(1)^\circ$	9,2492(9) $\beta = 89,68(1)^\circ$	8,3581(8) $\gamma = 84,23(1)^\circ$	0,041
Pr ₂₅ B ₁₄ C ₂₆	<i>P2₁/c</i>	8,4243(5)	8,4095(6) $\beta = 105,879(4)^\circ$	30,828(1)	0,048
Nd ₂₅ B ₁₂ C ₂₈	<i>P$\bar{1}$</i>	8,3209(7) $\alpha = 83,730(9)^\circ$	8,3231(6) $\beta = 83,294(9)^\circ$	29,888(2) $\gamma = 89,764(9)^\circ$	0,047
Nd ₂ BC	<i>C2/m</i>	12,732(2)	3,6848(4) $\beta = 130,43(1)^\circ$	9,398(2)	0,036
Tb ₂ B ₂ C ₃	<i>Cmmm</i>	3,412(1)	13,699(8)	3,669(1)	0,032
Tb ₁₀ B ₉ C ₁₀	<i>P2₁/c</i>	7,937(1)	23,786(2) $\beta = 133,74(1)^\circ$	11,172(1)	0,045
Tb ₁₀ B ₇ C ₁₀	<i>C2/c</i>	11,310(2)	11,276(1) $\beta = 98,28(1)^\circ$	23,583(4)	0,060
Tb ₁₅ B ₄ C ₁₄	<i>P4/mnc</i>	8,1251(5)	-	15,861(1)	0,041
Dy ₂ B ₄ C	<i>Immm</i>	3,2772(6)	6,567(2)	7,542(1)	0,035
LuB ₂ C	<i>Pbam</i>	6,7429(1)	6,7321(1)	3,5890(1)	0,024
SiB ₋₃₀	<i>R$\bar{3}m$</i>	11,0152(3)	-	23,8625(8)	0,038
DySi _{1,7}	<i>Imm2</i>	19,144(1)	8,2562(3)	6,6571(3)	0,030
Gd ₅ B ₈ Si ₂	<i>P4/mbm</i>	7,2665(3)	-	8,2229(7)	0,044
Ho ₂ BSi ₃	<i>Imm2</i>	19,0621(5)	8,2119(2)	6,6311(2)	0,063
Er ₈ B ₃ Si ₁₇	<i>Cmc2₁</i>	4,0128(2)	28,867(2)	3,8413(2)	0,029
Er ₁₈ B ₆ Si ₂₉	<i>R32</i>	6,5582(2)	-	24,5418(5)	0,024
Er ₂₇ B ₄ Si ₄₅	<i>R32</i>	6,5523(3)	-	36,794(1)	0,042
Yb ₉ B ₃ Si ₁₄	<i>R32</i>	6,5796(3)	-	12,2599(5)	0,053

кристалохімічні характеристики яких та фактор достовірності визначення структури (R) наведено у табл. 1.

Крім наведених у табл. 1 сполук та ізоструктурних з ними, отримані нами тернарні борокарбіди і боросиліциди кристалізуються ще у 8 раніше відомих структурних типах: Ce₁₀B₉C₁₂, Ce₅B₄C₅, DyB₂C₂, Sm₅B₂C₅, Gd₄B₃C₄, Sm₅Ge₄, Hf₅Sn₃Cu, AlB₂. Нами проведено рентгенівське дослідження структур методом монокристалу для більшості представників цих СТ. Відповідні сполуки у досліджених рядах: Pr₁₀B₉C₁₂ (СТ Ce₁₀B₉C₁₂, ПГ *P4₁2₁2*, *a* = 8,4365(3), *c* = 25,468(1) Å, R = 0,023), Nd₅B₄C₅ (СТ Ce₅B₄C₅, ПГ *Pna2₁*, *a* = 24,301(1), *b* = 8,3126(5), *c* = 8,3545(4) Å, R = 0,035), SmB₂C₂ (СТ DyB₂C₂, ПГ *P4/mbm*, *a* = 5,366(2), *c* = 3,690(1) Å, R = 0,010), Yb₅B₂C₅ (СТ Sm₅B₂C₅ ПГ *P4/ncc*, *a* = 7,872(1), *c* = 10,774(2) Å, R = 0,042),

$\text{Lu}_4\text{B}_3\text{C}_4$ (СТ $\text{Gd}_4\text{B}_3\text{C}_4$, ПГ $P\bar{1}$, $a = 3,4198(8)$, $b = 3,4740(9)$, $c = 11,730(3)$ Å, $\alpha = 92,63(3)$, $\beta = 96,22(3)$, $\gamma = 89,99(3)^\circ$, $R = 0,038$), $\text{Nd}_5\text{B}_x\text{Si}_{4-x}$ ($x < 0,2$) (СТ Sm_5Ge_4 , ПГ $Pnma$, $a = 7,6870(3)$, $b = 15,0835(5)$, $c = 7,8920(3)$ Å, $R = 0,037$), Ho_5BSi_3 (СТ $\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,3317(2)$, $c = 6,2392(2)$ Å, $R = 0,022$), $\text{CeB}_x\text{Si}_{2-x}$ ($x = 0,15$) (СТ AlB_2 , ПГ $P6/mmm$, $a = 3,9807(4)$, $c = 4,3005(3)$ Å, $R = 0,015$).

Для прикладу на рис. 1 наведено ізотермічні перерізи діаграм стану систем La-B-C та Gd-B-Si при 1270 К. При температурі дослідження у системі La-B-C ідентифіковано вісім тернарних сполук, для шести з яких встановлено кристалічну структуру. Для фази зі структурою типу $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ методами WDX, PCA та нейтронної дифракції визначено протяжну область гомогенності, яка описується формулою $\text{La}_5(\text{B,C})_x$ ($5,6 \leq x \leq 8,8$). Результати досліджень області гомогенності на основі уточнення кристалічної структури та інших методів аналізу, представлені у табл. 2. Встановлено утворення твердого розчину на основі бінарного сесквікарбіду La_2C_3 , що описується формулою $\text{La}_2\text{C}_{3-x}\text{B}_x$ ($x = 0-0,4$). Фаза $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ виявлена лише у литих зразках. Склади нових сполук $\sim\text{La}_4\text{B}_3\text{C}_{12}$ та $\sim\text{La}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$ визначено за допомогою WDX. У системі Gd-B-Si ідентифіковано 2 тернарні сполуки, для яких було визначено кристалічні структури. Фаза $\text{Gd}_5\text{B}_8\text{Si}_2$ утворюється за перитектичною реакцією між GdB_4 та розплавом, склад якого близький до складу Gd_5Si_3 . Сполука $\text{Gd}_5\text{B}_{0.64}\text{Si}_3$ досліджена методом монокристалу та утворена включенням атомів Бору у структуру бінарного силіциду Gd_5Si_3 , що належить до структурного типу Mn_5Si_3 . Сполуки GdB_2 та GdB_{66} , відомі з літератури, за умов нашого експерименту не отримані. Розчинність Бору у сполуках GdSi_{2-x} та $\alpha\text{-GdSi}_2$ не перевищує 3 ат. %.

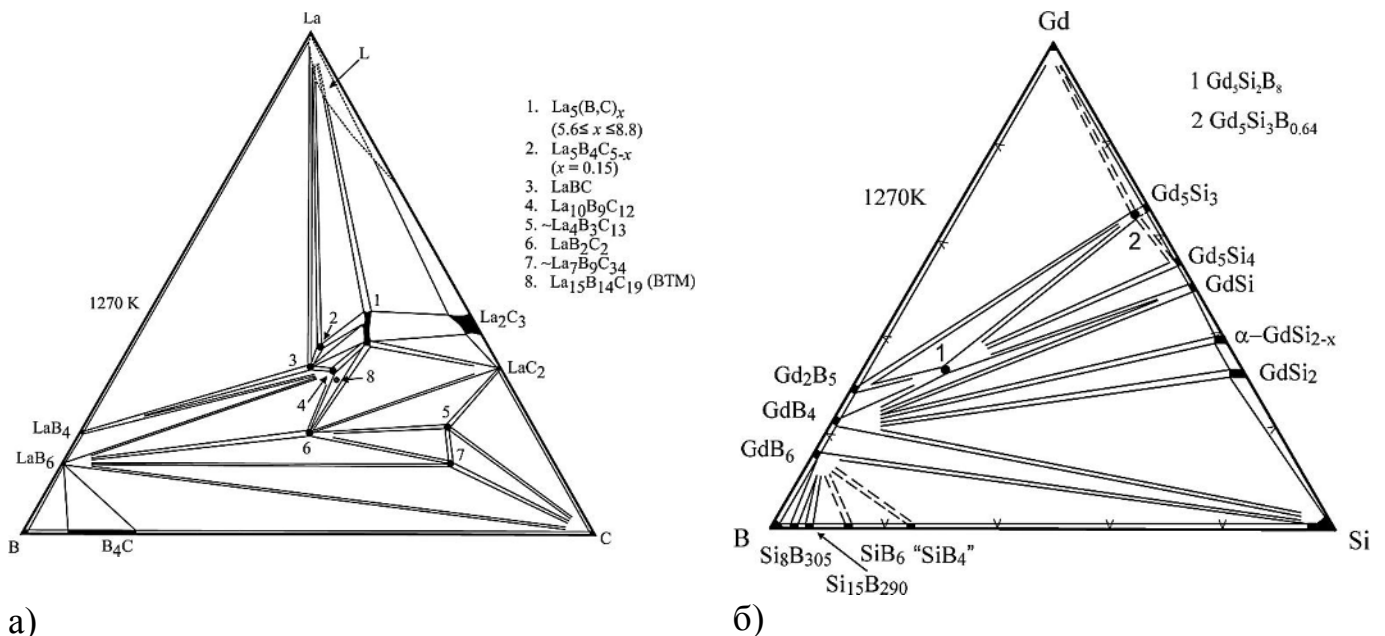


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем La-B-C (а) та Gd-B-Si (б) при 1270 К.

Кристалічні структури деяких потрійних борокарбідів РЗМ залишаються невідомими, що пов'язано зі складністю отримання монокристалів доброї якості. У системах R-B-C не знайдено помітних твердих розчинів на основі бінарних сполук і областей гомогенності тернарних сполук. Винятком тут є сполуки СТ $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ та

Кристалографічні параметри в області гомогенності сполуки $\text{La}_5(\text{B,C})_x$ ($5,6 \leq x \leq 8,8$)

Склад	B, ат. % ¹⁾	Параметри комірки $a, c, \text{Å}$	c/a	$V, (\text{Å}^3)$	КЗП (C1-C2/B2)	КЗП C3
$\text{La}_5\text{B}_{2,8}\text{C}_6$	21(1)	8,622(1) 12,843(4)	1,489	955,0(4)	1	1
$\text{La}_5\text{B}_{2,8}\text{C}_{5,7}$	20(1)	8,5837(1) 12,7632(2)	1,487	940,39(4)	1	0,75(4)
$\text{La}_5\text{B}_{2,4}\text{C}_{5,3}$ ²⁾	19(1)	8,5807(1) 12,6539(3)	1,474	931,70(4)	0,8(1)	0,50(4)
$\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_{4,6}$ ³⁾	17(1)	8,5810(1) 12,5140(2)	1,458	921,44(4)	0,8(1)	0,20(3)
$\text{La}_5\text{B}_{1,8}\text{C}_{3,9}$	16(1)	8,5746(4) 12,437(1)	1,450	914,4(2)	0,7(2)	0,10(5)
$\text{La}_5\text{B}_{1,75}\text{C}_{3,8}$ ⁴⁾	16(1)	8,578(1) 12,342(2)	1,438	908,3(3)	0,7(2)	0
$\text{La}_5\text{B}_{1,5}\text{C}_{4,1}$	15(1)	8,584(1) 12,315(2)	1,434	907,5(4)	0,7(2)	0

¹⁾WDX; ²⁾адсорбційна спектроскопія, у ат. %: La-38,1, B-19,0, C-42,9; ³⁾нейтронна дифракція, ⁴⁾дифракція синхротронного випромінювання монокристала.

твердий розчин $\text{La}_2\text{C}_{3-x}\text{B}_x$ ($x = 0,4$). Для систем R-B-Si характерне утворення твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі дибориду $\text{RB}_{2-x}\text{Si}_x$.

У **четвертому розділі** викладено огляд основних закономірностей взаємодії компонентів у потрійних системах за участі металів, Бору, Карбону і Силіцію. На даний час побудовано діаграми фазових рівноваг 29 потрійних систем M-B-C, з них 9 – нами. Інші системи досліджували з метою отримання тернарних сполук певних складів і структурних типів. Підвищений інтерес до цих систем викликаний пошуком нових стійких до термічних та механічних навантажень матеріалів та складним характером взаємодії і великою кількістю і різноманітністю сполук, що утворюються з *f*-елементами. У табл. 3 приведено відомості про кількість сполук, виявлених на даний час у системах M-B-{C,Si}, та відповідні побудовані діаграми фазових рівноваг. При аналізі даних про діаграми стану потрійних систем взята до уваги здатність металів утворювати як бінарні сполуки: карбіди, бориди, так і тернарні борокарбіди. Результатом такого аналізу є виокремлення чотирьох груп потрійних систем M-B-C (I-IV), сформованих залежно від здатності до утворення сполук та складності фазових рівноваг, зображених на рис. 2. Для деяких потрійних систем, віднесених до цих груп, не побудовані ізотермічні перерізи (частково або окремо у повному концентраційному інтервалі).

До групи I належать потрійні системи M-B-C, де $M = \text{Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po}$. У цій групі компоненти не утворюють як бінарних боридів і карбідів, так і тернарних борокарбідів та перебувають на ізотермічних перерізах діаграм стану у рівновазі з борокарбідом B_4C . Відповідні елементи знахо-

Таблиця 3

Ступінь вивченості систем $M-B-\{C, Si\}$. Виділено системи для яких побудовані ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг. Цифри показують кількість відомих у системі тернарних сполук за даними РСА, виявлених при дослідженні ізотермічних перерізів діаграм фазових рівноваг. У дужках наведена загальна кількість відомих сполук.

M	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn									
C			1															
Si	1	2	1	1	3	1	2											
M	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd									
C		4	1															
Si	1	2	1															
M	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg									
C																		
Si		2	1															
M	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba								
C	3	1	1			1	6	3										
Si	1		1				1											
M	Al	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	P	As	Sb	Bi	S	Se	Te	Po			
C	5																	
Si																		
M	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
C	7	7	7(8)	9	9(11)	9(12)		5	2	9(11)	12	11	13	10(12)	7(8)	5	5	
Si	1	3		1		2		1		2	2	2	1(4)	(3)		2	1	
M			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
C				4		3	2	2										
Si																		

дяться безпосередньо ліворуч від лінії Цинтля періодичної системи. Необхідно відзначити, як виняток, особливу поведінку Al, який утворює як бінарні, так і тернарні сполуки з Бором і Карбоном. У групі II прослідковується більша спорідненість металів до Бору, ніж до Карбону. Це виражається в утворенні бінарних боридів металів MB_x . До групи II належать метали платинової групи: Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Pt, а також Tc і Re. Ізотермічні перерізи діаграм стану характеризуються фазовими рівновагами між бінарними боридами і Карбоном. Рівновага $M-B_4C$, яка характерна для систем групи I, відсутня. У групі II фазові рівноваги MB_x-B_4C характерні для бінарних боридів з більшим вмістом Бору. При дослідженні цих систем виявлено, що розчинення Карбону металом у рідкому стані знижує їхню хімічну активність. Групу III потрійних систем $M-B-C$ утворюють метали Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W. Для цих елементів характерне утворення бінарних боридів і карбідів, однак, вони не утворюють тернарних сполук з Бором і Карбоном. Системи групи III охоплюють найбільш тугоплавкі метали (за винятком Mo) та їхні бориди і карбіди. У цій групі також відсутні фазові рівноваги $M-B_4C$, які характерні для групи I. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем групи III характеризуються фазовими рівновагами між бінарними боридами металів і Карбоном та бінарними боридами і карбідами металів. Для Ніобію виявлені 4 тернарні сполуки (Nb_3B_3C , $Nb_4B_3C_2$, $Nb_7B_6C_3$ та $Nb_7B_4C_4$) при використанні методу “auxiliary bath technique” –

синтезу з використанням як розчинника розплаву суміші металів. У випадку з Nb, В та С це – суміш Cu/Al. Ці сполуки не виявлені при дослідженні потрійної системи Nb-B-C прямою взаємодією компонентів у розплаві. Таким чином, очевидно, що прямі методи синтезу мають кінетичні бар'єри при утворенні тернарних сполук, які можуть бути успішно усунуті з відповідно підібраним реакційним середовищем.

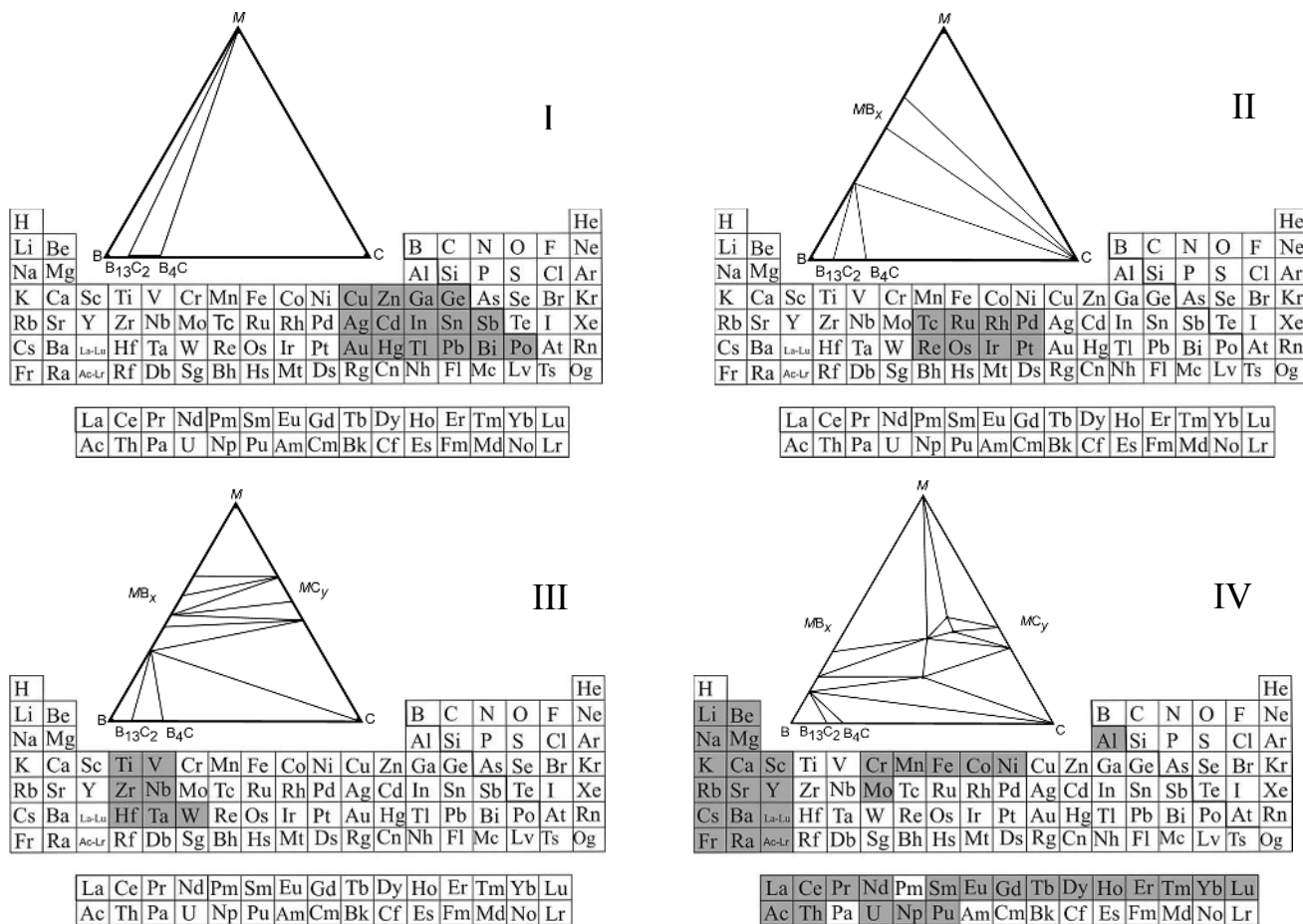


Рис. 2. Чотири групи (I-IV) ізотермічних перерізів діаграм фазових рівноваг потрійних систем M - B - C . Типові фазові рівноваги схематично зображено на трикутнику для кожної групи елементів, виділених у періодичній системі.

Група IV потрійних систем M - B - C характеризується утворенням тернарних борокарбідів різних складів $M_xV_yC_z$. Лужні, лужноземельні метали, алюміній, а також лантаноїди та актиноїди проявляють найбільшу здатність утворювати тернарні борокарбіди. У потрійних системах $\{Cr, Mn, Fe\}$ - B - C утворюються протяжні тверді розчини $M_{23}(B,C)_6$, $M_7(B,C)_3$ та $M_3(B,C)$ на основі бінарних карбідів. При зниженні температури відпалу у цих системах відбувається розрив областей гомогенності з утворенням тернарних фаз. Сполука $Cr_3(B,C)C_{1-x}$ існує у вузькому температурному інтервалі $1920 < T < 2020$ К. У потрійних системах $\{Co, Ni\}$ - B - C виявлено існування борокарбіду $M_{23}(B,C)_6$ (СТ $Cr_{23}C_6$). Ізотермічні перерізи діаграм стану систем R - B - C подібні між собою. Як і очікувалося, виходячи з кількості бінарних сполук, найбільш багатими на тернарні сполуки є системи з Nd, Gd, Tb. Проте, як видно із результатів дослідження системи Gd-B-C методом WDS, залежно від зафіксованої рівноважної температури, збільшується можливість утворення

температурах відпалу. Подібним чином поводяться і тернарні сполуки інших систем R-B-Si. При застосуванні нами синтезів тернарних сполук з використанням олова, виявлено нові СТ тернарних боросиліцидів РЗМ: Ho_2BSi_3 , $\text{Er}_8\text{B}_3\text{Si}_{17}$, $\text{Yb}_9\text{B}_3\text{Si}_{14}$, $\text{Er}_{18}\text{B}_6\text{Si}_{29}$, $\text{Er}_{27}\text{B}_4\text{Si}_{45}$ та ізоструктурні сполуки, які існують лише у певному температурному інтервалі.

У п'ятому розділі проаналізовано структурні типи до яких належать бориди, силіциди, борокарбіди та боросиліциди РЗМ, та проведена їхня класифікація. У розділі розглядаються взаємозв'язки між окремими структурними типами та їхні кристалографічні особливості.

Систематизація СТ боридів, борокарбідів, боросиліцидів, заснована на координації атомів найменшого розміру, утруднюється побудовою координаційних многогранників (КМ) при досягненні певного вмісту неметалу. Ми запропонували систематизацію СТ за концентрацією валентних електронів на атом неметалу (VEC) та взаємозв'язки аристотип-гетотип із застосуванням співвідношення група-підгрупа (формалізм Бернігаузена). Враховуючи значення концентрації валентних електронів усі структури аналізованих нами сполук розділені на 4 групи. У першій групі структур з високим вмістом металів та $\text{VEC} > 6,5$ окремі атоми неметалів заповнюють порожнини у підгратці, утвореній атомами металів. Такі сполуки можна розглядати як сполуки включення. КМ окремих атомів Бору, Карбону та Силіцію є октаедр, тригональна призма чи тетрагональна антипризма. Наявність ізольованих атомів неметалів, результати дослідження фізичних властивостей і розрахунків електронних структур свідчать про переважаючий металічний характер зв'язку у цих сполуках. У другій групі збільшення вмісту атомів неметалів та зменшення концентрації валентних електронів до меж від 6,5 до 5,0, приводить спочатку до утворення ковалентно-з'єднаних пар атомів неметалів B_2 , C_2 чи Si_2 та бор-карбонівих груп різного складу, що нараховують від 3 до 13 атомів. Серед борокарбідів РЗМ та актиноїдів в інтервалі VEC від 5,61 до 5,0 у структурах сполук другої групи, поряд з окремими атомами Карбону та групами BC_2 , існують одновимірні зигзагоподібні ланцюги з атомів Бору, до яких приєднані атоми Карбону. Двовимірні сітки з атомів неметалів у структурах сполук третьої групи утворюються при збільшенні вмісту атомів неметалів та зменшенні концентрації валентних електронів до інтервалу 4,80 - 4,25. У сполуках четвертої групи ковалентно-зв'язані атоми неметалів утворюють тривимірний каркас із сіток чи кластерів, порожнини в якому заповнені атомами металів. Тернарні борокарбіди і боросиліциди металів, в яких елементом тривимірного каркасу з атомів неметалів є ікосаедр B_{12} , існують у вузькому інтервалі VEC від 3,28 до 3,10.

У багатих на Бор борокарбідах та боросиліцидах ковалентно-зв'язані атоми неметалів утворюють тривимірні каркаси, в яких можна виділити сітки чи кластери і порожнини що, як правило, заповнені атомами металів. Кластери у цих сполуках утворені атомами Бору у формі октаедра, ікосаедра чи кубооктаедра і з'єднані між собою безпосередньо або через додаткові атоми. Тернарні борокарбіди і боросиліциди металів з найбільшим вмістом Бору мають елементом тривимірного каркасу ікосаедр B_{12} . Вони існують у вузькому інтервалі VEC від 3,10 до 3,28 та співвідношенні $M/X \leq 1/8$ ($X = \text{B}, \text{C}$), що зумовлено лише певною кількістю електронів, необхідних для стабілізації каркасу з легких атомів. Досліджена нами

кристалічна структура $\text{SiB}_{\sim 30}$ може бути розглянута як структура включення атомів Si у структуру ромбоєдричної модифікації бору ($\beta\text{-B}$). Атоми Бору у кристалічній структурі $\text{SiB}_{\sim 30}$, як і у структурі $\beta\text{-B}$, формують напівікосаедри B_6 та ікосаедри B_{12} , зв'язані додатковими атомами Бору (рис. 4). Дванадцять напівікосаедрів B_6 формують сферичний каркас B_{72} , центрований ікосаедром B_{12} . Три, конденсовані через спільні 10 атомів, ікосаедри B_{12} утворюють групу B_{28} . Порожнини у каркасі з атомів Бору заповнені атомами Силіцію. Групи B_{28} та B_{84} вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ утворюють канали $-\text{B}_{84}\text{-B}_{28}\text{-B}_{28}-$. У кристалічних структурах бінарних боридів металів і Силіцію, похідних від $\beta\text{-B}$, можна виділити кристалографічні позиції $A1, A2, D, E, F, G, H$. Так, структури $\text{SiB}_{\sim 30}$ та $\text{SiB}_{\sim 36}$, відрізняються від $\beta\text{-B}$ відсутністю заповнення позиції G . У кристалічній структурі $\text{SiB}_{\sim 30}$ на відміну від $\text{SiB}_{\sim 36}$ додатково частково заповнені кристалографічні позиції D (0,205, 0,411, 0,174) та H (0,158, 0, 0,5). Атоми Si у $\text{SiB}_{\sim 30}$ частково заповнюють позиції $A1$ і D , які зайняті атомами Хрому і Феруму у структурах $\text{CrB}_{\sim 41}$ і $\text{FeB}_{\sim 49}$. Максимальний вміст металу у сполуках з ікосаедричним каркасом становить 12,5 ат. %. При збільшенні вмісту металу і при $\text{VEC} \sim 3,0$ утворюються бінарні бориди РЗМ RB_6, RB_4 та R_2B_5 . У СТ Pr_2B_5 атоми Бору утворюють октаедри B_6 , які з'єднані у тривимірний каркас через дві пари B_2 . Октаедри B_6 мають майже ідеальну форму з локальною симетрією O_h і зарядом 2-. Дві пари B_2 і B_2' з різними віддалями 1,84 та 1,54 Å мають різну кратність зв'язку. Атоми Бору у парах B_2 , з довгими віддалями, зв'язують октаедри B_6 уздовж осі z , sp^2 гібридизовані та утворюють по 3 зв'язки і мають заряд $(\text{B}_2)^{4-}$. Атоми у парах B_2 з коротшими відстанями утворюють по 2 зв'язки і зв'язують октаедри уздовж осі x $\text{B}_6\text{-(B-B)-B}_6$ та мають заряд $(\text{B}_2)^{6-}$.

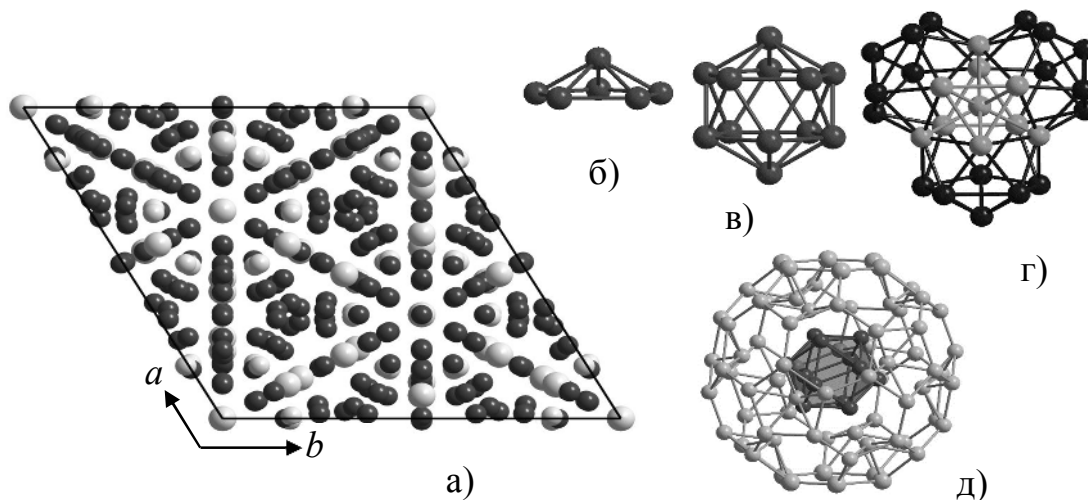


Рис. 4. Проекція кристалічної структури сполуки $\text{SiB}_{\sim 30}$ на площину xy (а) напівікосаедри B_6 (б), ікосаедри B_{12} (в), три конденсовані ікосаедри B_{28} (г) та сферичний каркас B_{72} , центрований ікосаедром B_{12} (д).

У структурах тернарних борокарбідів і боросиліцидів металів з вмістом РЗМ 20-35 ат. % можна виділити двовимірні моноатомні шари з ковалентно з'єднаних атомів Бор-Карбон або Бор-Силіцій різного складу та катіони РЗМ, розташовані між цими шарами. Борокарбіди РЗМ існують у вузькому інтервалі VEC від 4,25 до 4,80, що зумовлено лише певною кількістю електронів, необхідних для стабілізації каркасу з легких атомів. Досліджені нами уперше методом монокристалу сполуки

RB_2C_2 (Sm, Yb) відносяться до СТ DyB_2C_2 . Проведений аналіз результатів структурних досліджень попередніх років інших моделей кристалічних структур, запропонованих для борокарбідів RB_2C_2 , виявив два питання, на які досі не було однозначної відповіді: 1) чи атоми Бору та Карбону утворюють В-В та С-С зв'язки між собою у шарах? 2) чи атоми одного сорту у різних шарах знаходяться один над одним? Моделі кристалічних структур борокарбідів MB_2C_2 можна вивести з аристотипу CaB_6 . За допомогою зв'язку група-підгрупа просторових груп можливий систематичний аналіз розподілу атомів В та С у 4.8^2 сітці, яка формується у структурах MB_2C_2 (рис. 5). При *translationsgleiche* пониженні симетрії з індексом t_3 до ПГ $P4/mmm$ утворюється гіпотетична структура “ MB_4 ”. При цьому ПСТ $6f$ (ПГ $P4\bar{3}2$) атомів Бору трансформується на ПСТ $4o$ ($x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), що відповідають “екваторіальним” атомам в октаедрі B_6 аристотипу і ПСТ $2h$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x$), що відповідають полярним атомам, положення яких стають незаповненими у “ MB_4 ”. Таким чином, тривимірний каркас з октаедрів B_6 трансформується у 4.8^2 двовимірні сітки. Кристалічна структура гетотипу DyB_2C_2 виводиться за допомогою зв'язку група-підгрупа просторових груп з гіпотетичної “ MB_4 ” при *klassengleiche* трансляції k_2 та трансформації ПСТ $4o$ на $4h$. Подвоєння векторів a та b комірки “ MB_4 ” приводить до ПГ $C4/mmm$ і при заміні однієї з дзеркальних площин площиною ковзного відбиття, трансформує ПГ до нестандартної установки $C4/mmd$, яку можна привести до стандартної установки ПГ $P4/mbm$, що підтвердили наші розрахунки кристалічної структури. Для моделі кристалічної структури “ MB_2C_2 ” представники ще не знайдені.

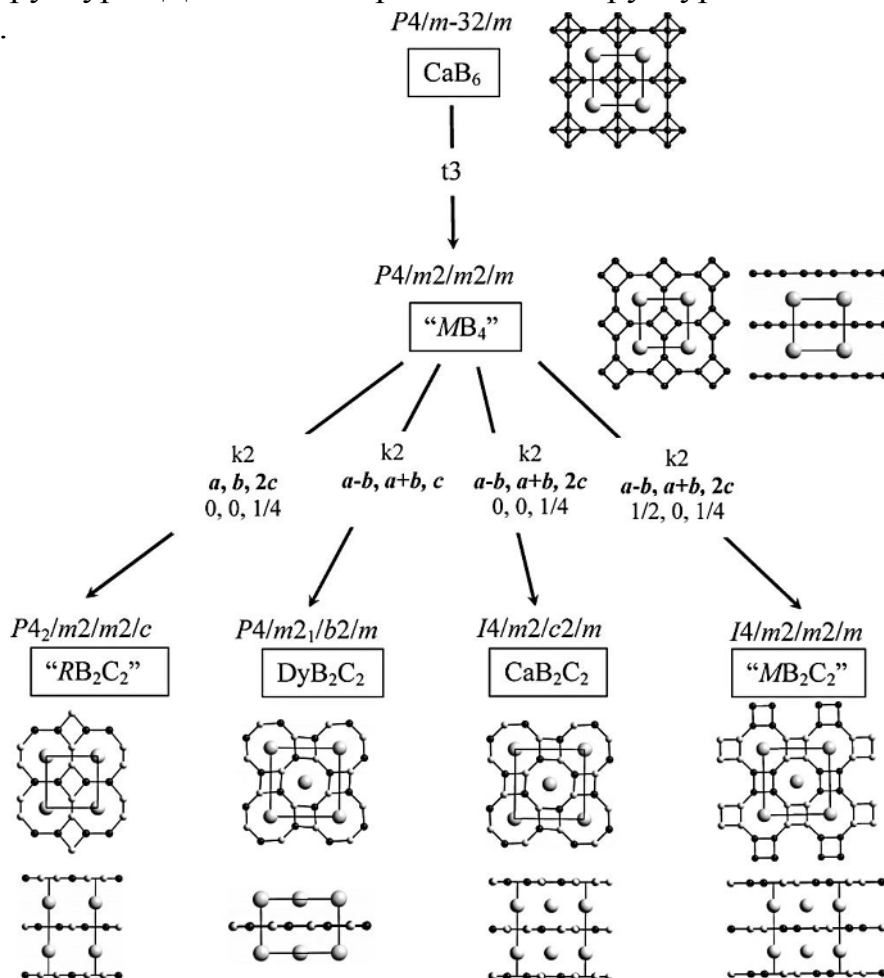


Рис. 5. Зв'язок група-підгрупа між аристотипом CaB_6 і гетотипами складу MB_2C_2 .

Три структурні типи утворюються при складі RB_2C , у структурах яких є двовимірні моноатомні шари ковалентно з'єднаних бор-карбонівих кілець: LuB_2C , ThB_2C та $\alpha-UB_2C$. У досліджених нами структурах DyB_2C та LuB_2C сітки з чотири- (B_2C_2) та семиатомних (B_5C_2) кілець розташовані безпосередньо одна над одною без подвоєння параметра c елементарної комірки. Чотириатомні кільця B_2C_2 розміщені на осях другого порядку, а семиатомні кільця B_5C_2 не мають внутрішньої осьової симетрії. Атоми Лютецію розміщені між шарами, утвореними цими кільцями. СТ LuB_2C утворюється при *translationsgleiche* трансляції з індексом t_2 та трансформацією ПСТ аристотипу ThB_4 (ПГ $P4/mbm$). Позиції поляричних атомів ВЗ (ПСТ $4e$) СТ ThB_4 стають незаповненими при трансформації у СТ LuB_2C і, таким чином, утворюють перехід від тривимірного каркасу з атомів Бору у ThB_4 до двовимірної бор-карбонівих сітки у LuB_2C . ПСТ екваторіальних атомів Бору $8i$ у СТ ThB_4 при розщепленні утворює дві ПСТ $4g$, одна з яких зайнята атомами Бору, а інша – атомами Карбону. Невелика різниця у радіусах атомів В та С приводить до незначної ромбічної деформації структури. Дослідження сполуки методами нейтронного магнітного резонансу та обчислення величини енергії ґратки підтвердили розподіл атомів за аналізом група-підгрупа. Сполуки СТ Dy_2V_4C утворюються при більшому вмісті РЗМ від попередньо згаданих, що складає 28,6 ат. % та $VEC = 4,4$. У структурі Dy_2V_4C плоскі сітки з шести- (B_6) та восьмиатомних (B_6C_2) кілець чергуються одна з одною вздовж напрямку z . У СТ $Tb_2V_2C_3$ плоскі сітки з кілець атомів легких елементів складу B_6C_6 чергуються одна з одною у напрямку x . На час наших досліджень 12-атомні кільця B_6C_6 є найбільшими серед кристалічних структур борокарбідів металів. У кристалічній структурі $Tb_2V_2C_3$ атоми Бору, що центрують ряди тригональних призм Tb_6 , утворюють уздовж напрямку z зигзагоподібні ланцюги. На відміну від структури Dy_2V_4C ці ланцюги не конденсовані у гексагональні кільця з атомів Бору, а зв'язані між собою групами C_3 , орієнтовані паралельно напрямку $[010]$, і утворюють сітку $2/\infty-[B_6C_6]$. При збільшенні вмісту металу до 33,3 ат. % серед кристалічних структур борокарбідів та боросиліцидів РЗМ спостерігається як утворення плоских двовимірних сіток чи тривимірних каркасів атомами неметалів, так і їхнє часткове “руйнування”. Кристалічну структуру $Gd_5B_8Si_2$ (рис. 6) можна описати як зрощення шарів від структур ThB_4 та U_3Si_2 з, відповідно, складами Gd_2B_8 та Gd_3Si_2 (рис. 6 а-в). На рис. 6 г показано розподіл густини функції локалізації електронів. Максимуми на зв'язках пари $(B1)_2$, групи $B1-B2$ і квадрата $(B2)_4$ та у центрі квадрата вказують на надлишок електронів. Розрахунки спин-поляризованої густини станів (рис. 6 д) показали, що у зв'язках метал-неметал беруть участь d -орбіталі атомів РЗМ. Значна участь у зв'язках орбіталей атомів Бору та Силіцію вказує на суттєву ковалентну взаємодію між атомами РЗМ та атомами неметалів. Інтегрування значень густин валентних електронів підтвердило ступінь окиснення атомів Gd, також визначений за вимірами магнітної сприйнятливості та електротранспортних властивостей металічного провідника, а також дало змогу розрахувати електронну формулу сполуки: $(Gd^{2,8+})_5(Si_2^{6-})(B_6^{4-})(B_2^{4-})$. На відміну від тетрабориду GdB_4 , де розрахований заряд пари B_2^{2-} , у боросиліцидах $R_5B_8Si_2$ ці пари мають заряд 4-.

При дослідженні тернарних боросиліцидів потрійних систем $R-B-Si$ нами виявлено існування трьох структурних гетотипів від аристотипу AlB_2 : $Yb_9B_3Si_{14}$,

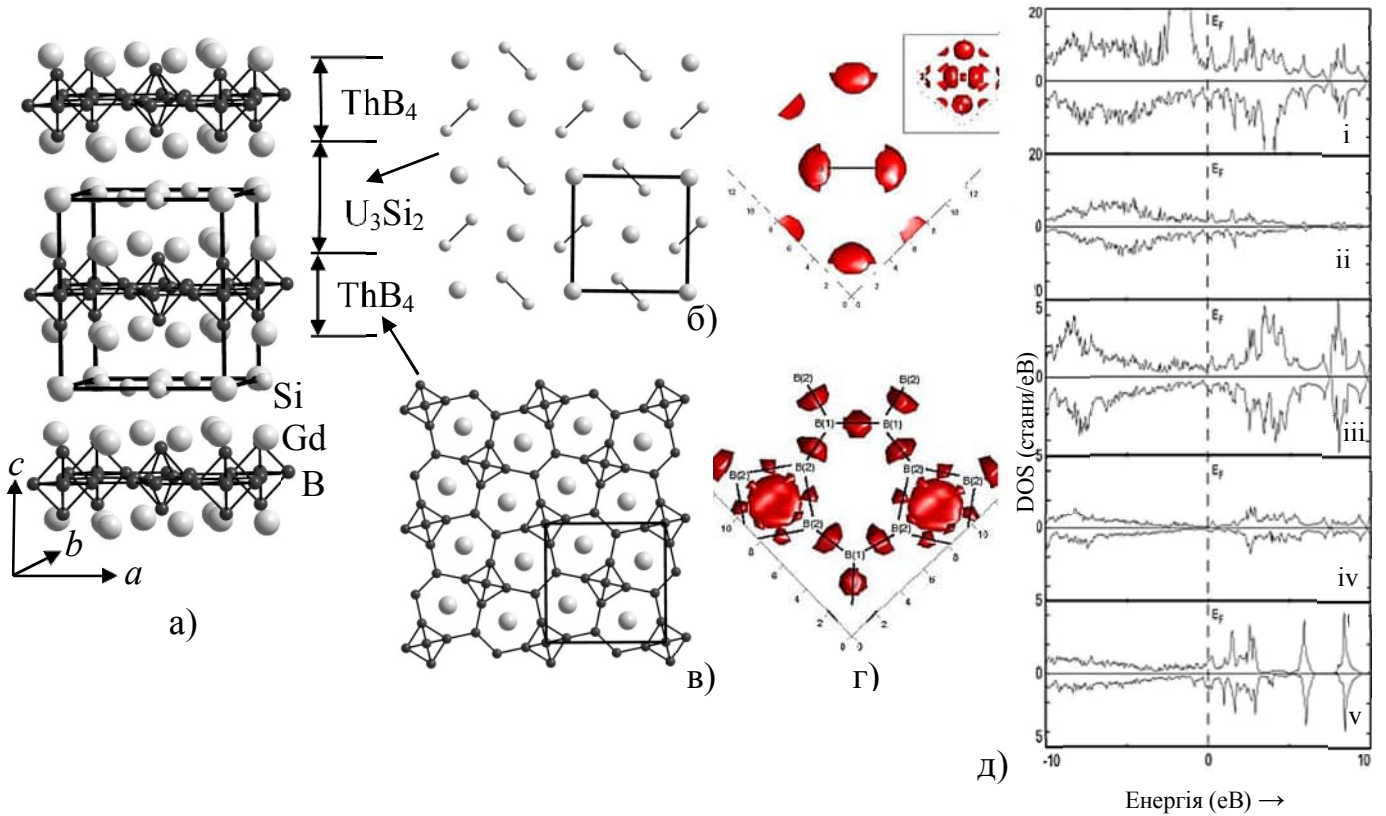


Рис. 6. Кристалічна структура $Gd_5B_8Si_2$ (а). Проекція на площину xy структурних шарів зі СТ U_3Si_2 (б) та ThB_4 (в), складових СТ $Gd_5B_8Si_2$. Контурні лінії ELF при значенні $0,7 \text{ \AA}^3$ для пар Si-Si і сітки з атомів Бору (г) та розрахунок густини електронних станів spin-up та spin-down DOS для $Gd_5B_8Si_2$ (д): (i) загальний, (ii) Gd d -орбіталі, (iii) октаедри B_6 , (iv) групи B_2 , (v) пари Si_2 .

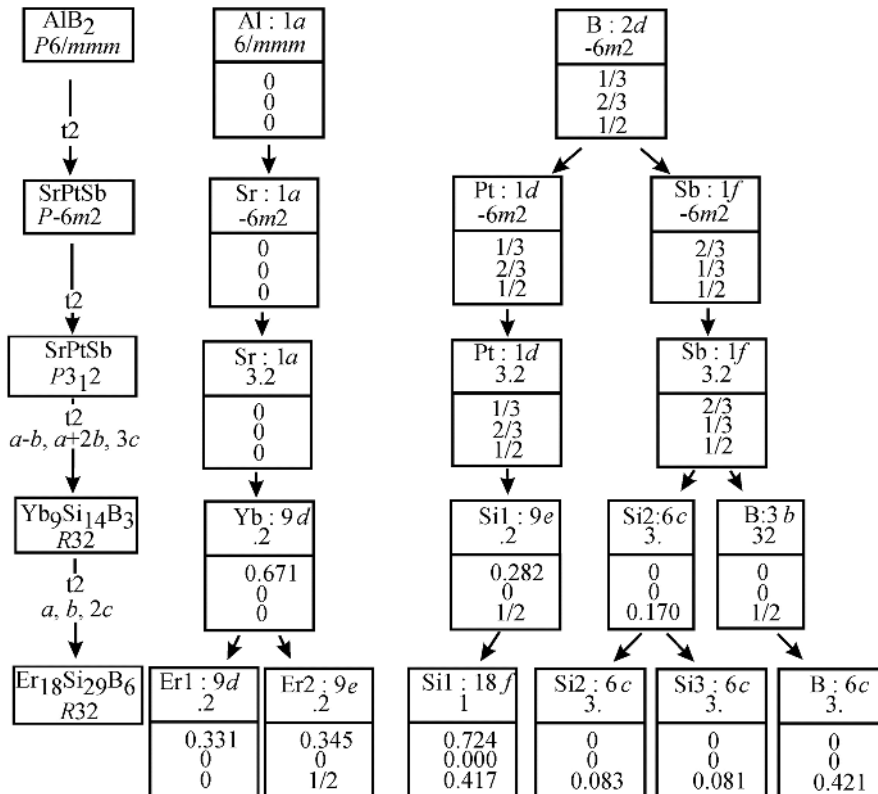


Рис. 7. Взаємозв'язок група-підгрупа для структурних типів AIB_2 , $SrPtSb$, $Yb_9B_3Si_{14}$ та $Er_{18}B_6Si_{39}$.

$\text{Er}_{18}\text{B}_6\text{Si}_{29}$ та $\text{Er}_{27}\text{B}_4\text{Si}_{45}$, що кристалізуються у ПГ $R32$. Пониження симетрії від аристотипу AlB_2 у цих структурних типах можна представити у два етапи. Проміжним після AlB_2 структурним типом виступає SrPtSb та його тригональна установка через *translationsgleiche* трансляцію з індексом t_2 . Схема співвідношень група-підгрупа та еволюція координат атомів для СТ $\text{AlB}_2 \rightarrow \text{SrPtSb} \rightarrow \text{Yb}_9\text{B}_3\text{Si}_{14} \rightarrow \text{Er}_{18}\text{B}_6\text{Si}_{29}$ представлена на рис. 7. В елементарній комірці СТ $\text{Yb}_9\text{B}_3\text{Si}_{14}$ три гексагональні сітки, утворені атомами Силіцію та Бору, чергуються у напрямку $[001]$, тоді як в елементарній комірці СТ $\text{Er}_{27}\text{B}_4\text{Si}_{45}$ дев'ять гексагональних сіток, утворених атомами Силіцію та Бору, чергуються у напрямку $[001]$ (рис. 8). У гексагональних сітках СТ $\text{Er}_{27}\text{B}_4\text{Si}_{45}$ уздовж осі z спостерігається чергування легких атомів $\text{B1-Si1-Si2-Si3-B2-B2-Si3-Si2-Si2}$. Параметри комірки кристалічної структури $\text{Er}_{27}\text{B}_4\text{Si}_{45}$ співвідносяться до параметрів Yb_3Si_5 (СТ Th_3Pd_5) як $a = a'$, $c = 9c'$ (для $\text{Yb}_9\text{B}_3\text{Si}_{14}$: $a = a'$, $c = 3c'$; для $\text{Er}_{18}\text{B}_6\text{Si}_{29}$: $a = a'$, $c = 6c'$; де a' і c' параметри комірки Yb_3Si_5). Аналіз кристалічної структури СТ $\text{Er}_{27}\text{B}_4\text{Si}_{45}$ показує, що шість з дев'яти гексагональних сіток містять вакансії (Er_3Si_5), а три гексагональні сітки містять повністю заповнені позиції ($\text{Er}_3\text{S}_5\text{B}$). Внаслідок неповного заповнення ПСТ $3a$ та $6c$ атомами Бору, сумарна формула сполуки відрізняється від теоретично можливої " $\text{Er}_{27}\text{B}_9\text{Si}_{45}$ ".

Таблиця 4

Структурні типи борокарбідів РЗМ з одновимірними бор-карбонowymi ланцюгами

Структурний тип	VEC	Бор-карбонoві групи	Вміст РЗМ, ат. %	Співвідношення В/С
YBC	5,00	$1/\infty$ - $[\text{B}_2\text{C}_2]$	33,3	1,0
ThBC	5,00	$1/\infty$ - $[\text{B}_2\text{C}_2]$	33,3	1,0
UBC	5,00 (5,50) ¹	$1/\infty$ - $[\text{B}_2\text{C}_2]$	33,3	1,0
$\text{UB}_{0,78}\text{C}_{1,22}$	5,11 (5,61) ¹	$1/\infty$ - $[\text{B}_2\text{C}_2]$	33,3	0,64
$\text{Th}_3\text{B}_2\text{C}_3$	5,00 (5,50) ¹	$1/\infty$ - $[\text{B}_2\text{C}_2]$, [C]	37,5	0,66
$\text{Tb}_{10}\text{B}_9\text{C}_{10}$	5,10	$1/\infty$ - $[\text{B}_9\text{C}_9]$, [C]	34,5	0,90
$\text{Gd}_4\text{B}_3\text{C}_4$	5,29	$1/\infty$ - $[\text{B}_2\text{C}_2]$, $[\text{BC}_2]$	36,4	0,75
$\text{Tb}_{10}\text{B}_7\text{C}_{10}$	5,35	$1/\infty$ - $[\text{B}_2\text{C}_2]$, $[\text{BC}_2]$ [C]	34,4	0,90

¹ M^{4+}

Атоми РЗМ у цих СТ розміщені між шарами, що утворені кільцями BSi_5 та утворюють тригональні призми, в яких розміщені атоми легких елементів. Тернарні борокарбіди металів з вмістом РЗМ 33,3-37,5 ат. % утворюють одновимірні моноатомні ланцюги ковалентно зв'язаних атомів Бору та Карбону. Борокарбіди металів цього типу існують в інтервалі VEC від 5,00 до 5,61, що зумовлено лише певною кількістю електронів, необхідних для стабілізації ланцюгів з атомів В і С (табл. 4). При збільшенні вмісту металу до 37,5 ат. % та VEC до 5,5, окрім лише одновимірних бор-карбонoвих ланцюгів, формуються й інші фрагменти (бор-карбонoві групи). У кристалічній структурі $\text{Tb}_{10}\text{B}_7\text{C}_{10}$, окрім одновимірних бор-карбонoвих ланцюгів $(\text{BC})_\infty$, характерних для СТ UBC, YBC та $\text{Gd}_4\text{B}_3\text{C}_4$, виявлені також два інші структурні фрагменти, характерні для цієї групи структур: атоми Карбону в октаедричному оточенні з атомів R , які притаманні для СТ $\text{Th}_3\text{B}_2\text{C}_3$, та

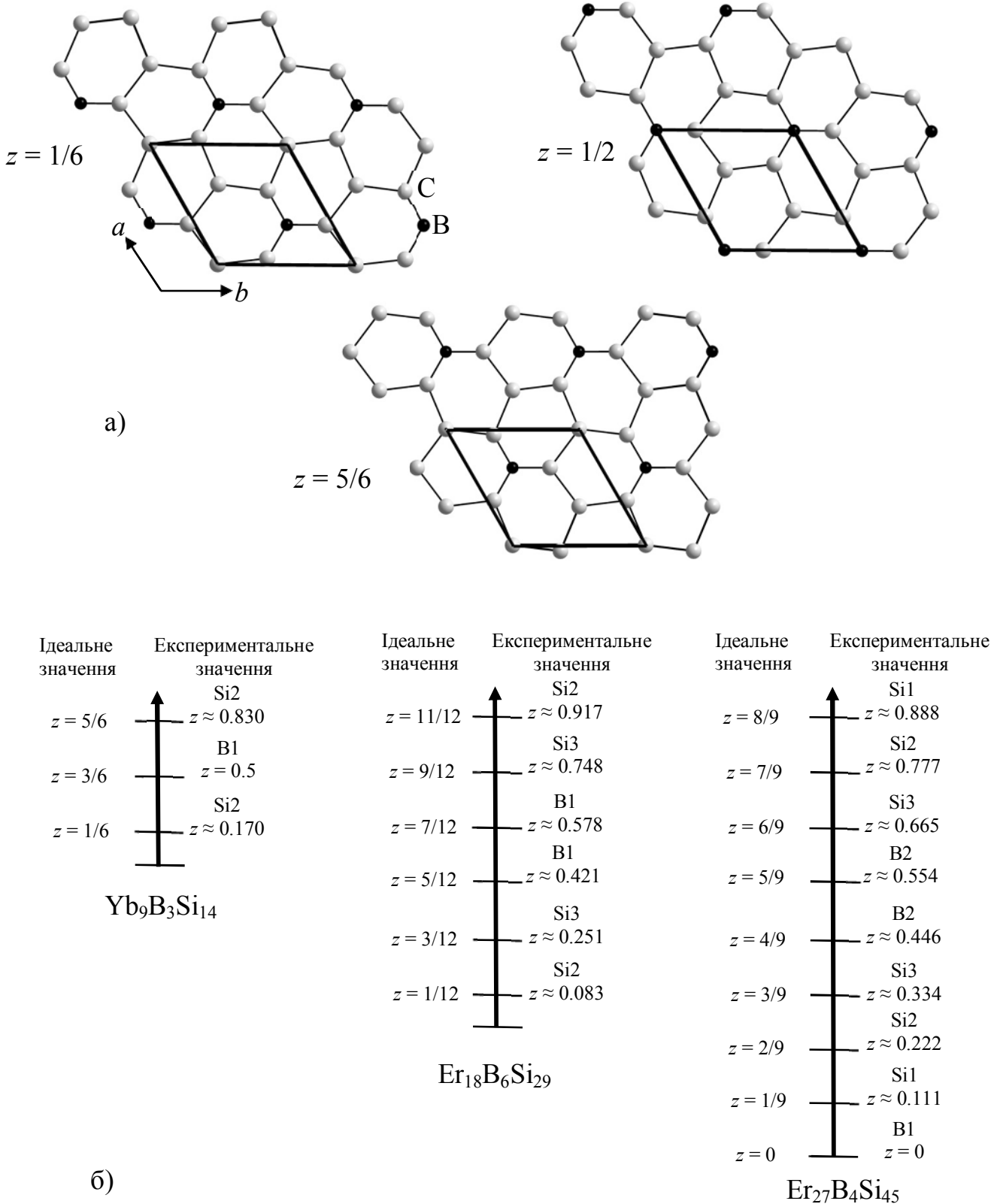


Рис. 8. Проекція трьох сіток з атомів В та Si на площину xy СТ $Yb_9B_3Si_{14}$ (а) та чергування атомів Бору та Карбону у напрямку $[001]$ бор-карбонівих сіток СТ $Yb_9B_3Si_{14}$, $Er_{18}B_6Si_{29}$ та $Er_{27}B_4Si_{45}$ (б).

групи СВС – характерні для кристалічної структури $Gd_4B_3C_4$. Лише невелике відхилення кута С-В-С від 180° вказує на заряд групи $(СВС)^{5-}$, яка є ізоелектронною до CO_2 . Враховуючи різні заряди аніонної групи, електронна формула сполуки

$(\text{Tb}^{3+})_{10}((\text{BC})_{\infty}^{3-})_5((\text{CBC})^{5-})_2(\text{C}^{4-}) \cdot \bar{e}$ вказує на металічні властивості цього борокарбїду та його ізоструктурних сполук. У кристалічній структурі $\text{Tb}_{10}\text{B}_9\text{C}_{10}$ уперше виявлено існування бор-карбонових груп $\text{B}_{18}\text{C}_{18}$. Враховуючи визначений на основі дослідження магнітних властивостей ступінь окиснення атомів Tb^{3+} , запропонована модель розподілу електронів у структурі $\text{Tb}_{10}\text{B}_9\text{C}_{10}$: $(\text{Tb}^{3+})_{20}(\text{B}_{18}\text{C}_{18})^{40-}(\text{C}^{4-})_2 \cdot 12\bar{e}$.

При збільшенні вмісту металу до 31,0-50,0 ат. % у структурах тернарних борокарбїдів РЗМ одновимірні ланцюги ковалентно з'єднаних атомів Бору та Карбону розриваються і спостерігається утворення бор-карбонових груп різного складу. Борокарбїди металів цього типу існують в інтервалі VEC від 4,9 до 6,5. Кількість атомів неметалів у бор-карбонових групах змінюється від 3 до 13 (табл. 5). Для утворення структур з окремими бор-карбовими групами для значень VEC 4,9-5,5 визначальним є також і розмір атома металу. Структурні типи з окремими бор-карбовими групами при цих значеннях VEC характерні лише для РЗМ церієвої групи.

Таблиця 5

Структурні типи борокарбїдів РЗМ із бор-карбовими групами

СТ	VEC	Бор-карбові групи	Вміст РЗМ, ат. %
$\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$	4,94	$[\text{B}_4\text{C}_7]$, $[\text{B}_5\text{C}_6]$	31,0
$\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$	5,00	$[\text{B}_5\text{C}_8]$, $[\text{B}_4\text{C}_4]$	32,2
LaBC	5,00	$[\text{B}_5\text{C}_5]$	33,3
$\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$	5,22	$[\text{B}_4\text{C}_4]$, $[\text{B}_3\text{C}_3]$, $[\text{BC}_2]$, $[\text{C}]$	35,7
$\text{Pr}_{25}\text{B}_{14}\text{C}_{26}$	5,50	$[\text{B}_2\text{C}_4]$, $[\text{B}_3\text{C}_3]$, $[\text{BC}_2]$, $[\text{BC}_3]$	38,5
$\text{Nd}_{25}\text{B}_{12}\text{C}_{28}$	5,57	$[\text{B}_2\text{C}_4]$, $[\text{B}_3\text{C}_3]$, $[\text{BC}_2]$, $[\text{BC}_3]$	38,4
$\text{Pr}_{15}\text{B}_6\text{C}_{20}$	5,62	$[\text{B}_2\text{C}_4]$, $[\text{C}_3]$, $[\text{C}]$	38,4
$\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$	5,63	$[\text{BC}_3]$, $[\text{C}]$	38,4
Sc_2BC_2	5,67	$[\text{BC}_2]$	40,0
$\text{Sm}_5\text{B}_2\text{C}_5$	5,86	$[\text{BC}_2]$, $[\text{C}]$	41,6
Lu_3BC_3	6,00	$[\text{BC}_2]$, $[\text{C}]$	42,8
$\text{Sc}_3\text{B}_{0,75}\text{C}_3$	6,20	$[\text{BC}_2]$, $[\text{C}]$	44,5
$\text{Tb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$	6,27	$[\text{BC}_2]$, $[\text{C}]$	45,5
Nd_2BC	6,50	$[\text{B}_2\text{C}_2]$	50,0

У цій групі атоми металу утворюють дещо деформовані у площині квадратні сітки, що повернуті та дещо зсунуті одна відносно іншої, формуючи таким чином тривимірну ґратку, у якій є різні типи порожнин, що заповнені певними за складом бор-карбовими групами (рис. 9). У СТ $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$, із найменшим значенням VEC у цій групі, є два типи порожнин, що заповнені двома типами бор-карбонових груп, B_4C_7 та B_5C_6 . Іншим прикладом є досліджені нами сполуки еквіатомного складу RBC ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), що відносяться до СТ LaBC , структура якого відмінна від СТ еквіатомних складів сполук інших f -елементів. У підґратці з атомів металу утворюються двадцятидвохатомні поліедри з чотирьох конденсованих, деформованих тетрагональних антипризм з двома додатковими атомами Лантану на вершинах, що формують порожнини, в яких розміщені бор-карбові групи $(\text{B}_5\text{C}_5)^{9-}$ з двома неподіленими парами електронів на двох граничних атомах Карбону і негативному заряді на атомах Бору (рис. 9 д). Таким чином, для утворення групи

B_5C_5 не потрібно повного окиснення атомів РЗМ, а розраховані методом DFT формальні заряди у сполуці становлять: $(La^{1,8+})_5(B_5C_5)^{9-}$, що передбачає металічний характер її властивостей. У СТ $Pr_{15}B_6C_{20}$ можна виділити три типи порожнин: октаедричні – заповнені атомами Карбону; тетрагонально-антипризматичні із додатковими атомами РЗМ у вершинах – заповнені групами C_3 ; подвійні тетрагонально-антипризматичні із додатковими атомами РЗМ у вершинах – заповнені групами B_2C_4 . Спін-поляризовані *ab initio* розрахунки, проведені з метою розгляду різних можливостей розподілу атомів Бору та Карбону, у вперше знайдених групах B_2C_4 підтвердили порядок чергування атомів С-В-С-С-В-С. Такий розподіл має на 0,12 еВ/ел. ком. меншу енергію, ніж гіпотетичний С-С-В-В-С-С; електронна формула сполуки: $(Pr^{3+})_{15}((B_2C_4)^{6-})_3(C_3)^{4-}_2(C^4)^2 \cdot 11\bar{e}$. Для сполуки $Tb_{15}B_4C_{14}$ запропонований розподіл зарядів $(Tb^{3+})_{15}(C^{4-})_6((CVC)^{5-})_4 \cdot \bar{e}$. За проведеними розрахунками електронної структури розширеним методом Хюкеля розподіл зарядів у групі $(CVC)^{5-}$ становить: $C^{2-}=V=C^{2-}$, а вільний електрон делокалізований між $5d$ -орбіталями атомів Tb, утворюючи зв'язок Tb-Tb. Додавання дещо більшої кількості електронів у зв'язок Tb-Tb посилює його, а зменшення негативного заряду аніонної частини структури, наприклад, заміна В на С у групах BC_2 – дестабілізує її.

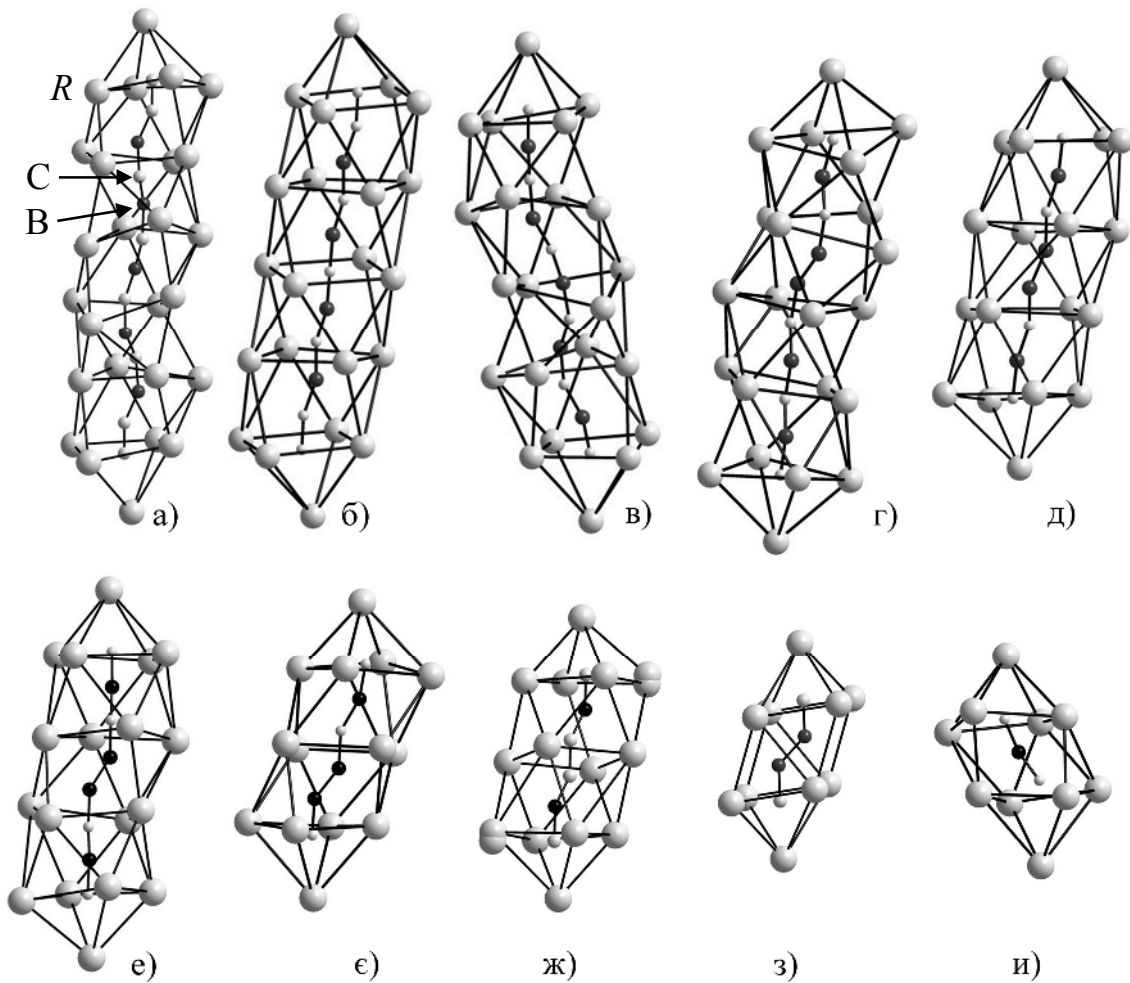


Рис. 9. Оточення з атомів металів бор-карбоних груп у структурах: $Ce_{10}B_9C_{12} - B_5C_8, B_4C_4$ (а, д); $La_{15}B_4C_{14} - B_4C_7, B_5C_6$ (б, в); $LaBC - B_5C_5$ (д); $Ce_5B_4C_5 - B_4C_4, B_3C_3, BC_2$ (е, є, и); $Pr_{15}B_6C_{20} - B_2C_4$ (ж); $Nd_2BC - B_2C_2$ (з).

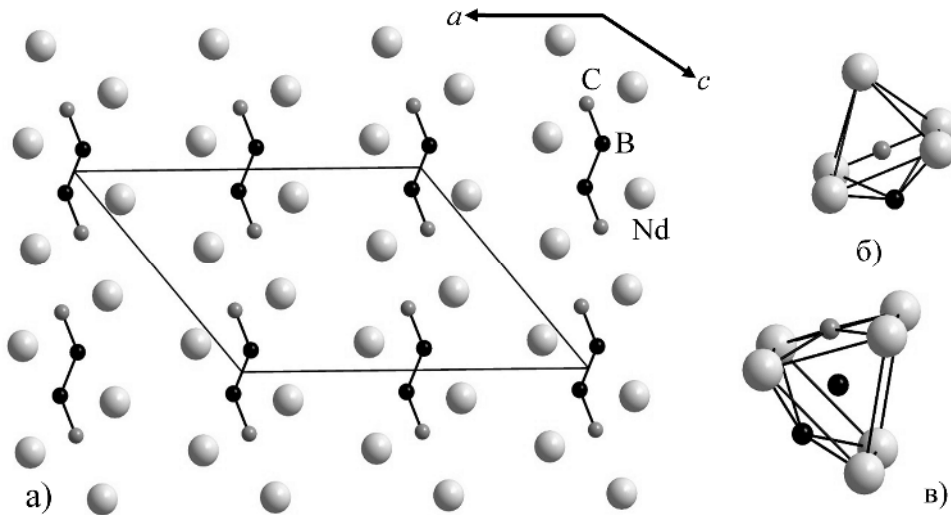


Рис. 10. Проекція кристалічної структури сполуки Nd_2BC на площину xz (а) та КМ атомів Карбону (б) і Бору (в).

Досліджені нами сполуки $R_2\text{BC}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) мають найбільше значення $\text{VEC} = 6,50$, досягнуте серед борокарбідів РЗМ. Кристалічна структура сполуки Nd_2BC (рис. 10) містить чотириатомні групи з атомів неметалу С-В-В-С. Проведені розрахунки DOS та LMTO показали, що 8 електронів необхідні для утворення аніонної групи $(\text{C-B-B-C})^{8-}$, яка ізоелектронна до транс-(1,3)-бутадієну. Отримана ізоелектронна формула для Nd_2BC : $(\text{Nd}^{3+})_4(\text{CBBC})^{8-} \cdot 4\bar{e}$. У групі B_2C_2 можливі два варіанти розподілу заряду: $\text{C}^{3-}-\text{B}^--\text{B}^--\text{C}^{3-} \leftrightarrow \text{C}^{2-}=\text{B}^{2-}-\text{B}^{2-}=\text{C}^{2-}$.

Зміна вмісту атомів неметалів та наближення VEC до меж від 5,0 до 6,5 приводить до утворення ковалентно-зв'язаних пар атомів неметалів B_2 , C_2 чи Si_2 у кристалічних структурах досліджених сполук. У бінарних карбідах РЗМ наявність надпровідності пов'язують із присутністю у кристалічній структурі груп C_2 , які відсутні у борокарбідах РЗМ. У сполуках з малим вмістом Карбону, де присутні лише іони C^{4-} , надпровідність не виявлена. Для того, щоб зв'язати відстань С-С у парі C_2 з T_c і заповненням станів $\text{C}_2\pi^*$, необхідно оцінити відстані С-С у надпровідних карбідах, кристалічні структури яких містять пари C_2 . Коливання значень T_c для великої кількості карбідних фаз рідкісноземельних металів показує максимум температури надпровідного переходу в області, близькій до повного заповнення π^* -стану, тобто, для передачі чотирьох електронів на C_2 (рис. 11 а). Проаналізована нами загальна тенденція вказує, що максимальна температура переходу у надпровідний стан відповідає віддалі С-С, близькій до 1,30 Å (рис. 11 б). Оскільки пари C_2 у сполуках $(R_{1-x}M_x)_{2/y}\text{C}_2$ можуть мати також різний заряд залежно від кількості електронів, перенесених від атомів металів до C_2 , то для величини критичної температури важливим є заряд аніону C_2^{n-} . Наприклад, значення $n = 2$ для Са, $n = 3$ для R та Th. У випадках $n \geq 6$ надпровідність не буде спостерігатися, оскільки кількість електронів, переданих у пару C_2 , достатньо велика, щоб заповнити незв'язуючі молекулярні орбіталі, і тому у структурі будуть дозволені лише ізолювані атоми С (C^{4-}). Як видно з рис. 11, при значеннях $\Sigma n_i/\text{C}_2 \approx 4$ величина T_c є найбільшою. Сполуки з найбільшими T_c належать до СТ Pu_2C_3 .

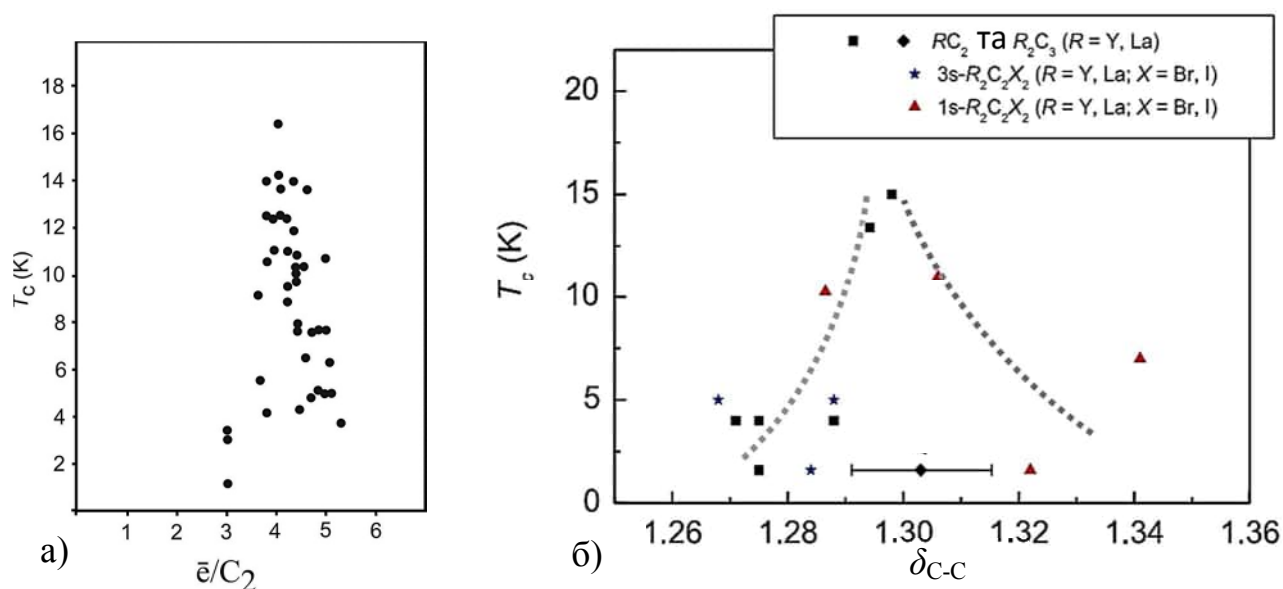


Рис. 11. Залежності температури переходу у надпровідний стан T_c від кількості електронів, що можуть бути надані атомами металів парі C_2 у карбідах $(R_{1-x}M_x)_{2/y}C_2$ (а), від відстаней С–С у фрагментах C_2 бінарних карбідів та тернарних карбидогалогенідів Y та La (б).

Проведений нами аналіз міжатомних віддалей і кратності зв'язку у боросиліцидах та борокарбідах металів показав, що за значеннями міжатомних віддалей у кристалічних структурах присутні одинарні, подвійні та потрійні зв'язки між атомами неметалів. Необхідно відзначити, що на сьогоднішній час потрійний зв'язок $B \equiv Si$ та $Si \equiv Si$ серед неорганічних сполук не відомий. На противагу до Силіцію для атомів Бору величина потрійного зв'язку $B \equiv B$, знайдена у групах B_4 кристалічної структури Li_5B_4 , становить $1,416 \text{ \AA}$, а для атомів Карбону величина $C \equiv C$, знайдена у парах C_2 кристалічної структури BaC_2 і становить $1,18 \text{ \AA}$. Розподіл атомів С–В–С–В–С знайдених груп B_2C_4 у СТ $Pr_{15}B_6C_{20}$ виявили найкоротші віддалі $\delta_{C-C} = 1,25 \text{ \AA}$ серед відомих кристалічних структур сполук $R_xB_yC_z$. У значній частині кристалічних структур борокарбідів РЗМ зв'язки В–В та В–С за значеннями віддалей близькі до подвійного і знаходяться для δ_{B-B} в межах $1,52$ - $1,56 \text{ \AA}$ (СТ Pr_2B_5 , $LaBC$, $Ce_{10}B_9C_{12}$) та δ_{B-C} - від $1,41$ до $1,51 \text{ \AA}$ (СТ $Ce_5B_4C_5$, $Pr_{15}B_6C_{20}$, $Tb_{15}B_4C_{14}$). Аналіз міжатомних віддалей і кратності зв'язку у боросиліцидах РЗМ показав, що значення міжатомних віддалей між атомами Силіцію у кристалічних структурах боросиліцидів РЗМ змінюється від $\delta_{Si-Si} = 2,29 \text{ \AA}$ у СТ Ho_2BSi_3 до $\delta_{Si-Si} = 2,40 \text{ \AA}$ у СТ $Er_{27}B_4Si_{45}$, що вказує на одинарний зв'язок між цими атомами. Найкоротші віддалі В–Si відомі для боросиліцидів РЗМ становлять $1,81 \text{ \AA}$ (СТ $Er_{18}B_6Si_{29}$) і є близькими до величини подвійного зв'язку $B=Si$.

У шостому розділі описані фізичні властивості деяких бінарних і тернарних сполук, що утворюються у системах $R-B-\{C, Si\}$. Існують групи сполук, інтерес до яких є особливим: це, зокрема, сполуки за участю валентно-нестабільних елементів. Досліджені фізичні властивості борокарбідів складу RB_2C , у структурах яких присутні двовимірні сітки з атомів неметалів, характеризуються переходами у ферромагнітний стан для сполук $R = Dy, Ho$. Сполуки RB_2C ($R = Dy, Ho$) проявляють, подібно до RB_2C_2 , квадрополяру взаємодію між спінами R^{3+} . Для сполук RB_2C

($R = \text{Ce, Er, Tm}$) виявлені антиферромагнітні упорядкування при, відповідно, $T_N = 1,5, 16,3$ та $12,0$ К, які підтверджені вимірюваннями електроопору.

Борокарбіди РЗМ, кристалічні структури яких містять одновимірні ланцюги з атомів неметалів, чи групи B_xC_y , проявляють металічні властивості. У більшості досліджених нами та наведених у літературі даних щодо рядів ізоструктурних сполук $R_x\text{B}_y\text{C}_z$ спостерігаються ферромагнітні упорядкування при низьких температурах. Найвищі значення температури Кюрі T_C встановлені для $\text{Gd}_5\text{B}_2\text{C}_5$ (130,0 К) та $R_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$ ($R = \text{Gd, Tb, Dy}$; із 159 К, 145 К та 120 К, відповідно) (рис. 12).

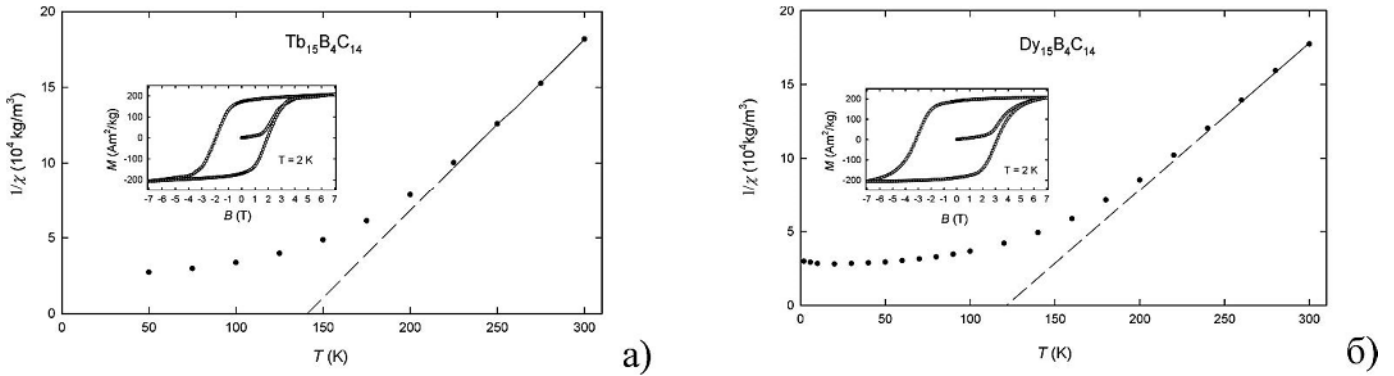


Рис. 12. Залежність значень розрахованої та вимірної оберненої магнітної сприйнятливості від температури сполук $\text{Tb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$ (а), $\text{Dy}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$ (б). Вставки: значення ізотермічної намагніченості сполук при $T = 2$ К.

Лише для чотирьох тернарних сполук виявлено перехід в антиферромагнітний стан: $\text{Gd}_5\text{B}_2\text{C}_6$ ($T_N = 26,9$ К), $\text{Pr}_{15}\text{B}_6\text{C}_{20}$ (8,0 К), $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ (5,0 К) та $\text{Tm}_4\text{B}_3\text{C}_4$ (3,0 К). Проведені нами дослідження надпровідності сполуки $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ заперечили наведені в літературі дані про перехід цього борокарбіду у надпровідний стан. Наявні у літературі значення T_c , що базувались на вимірюваннях магнітної сприйнятливості, зумовлені присутністю у зразках невеликих кількостей $\beta\text{-La}$ та бінарного карбіду $\text{La}_2\text{C}_{3-\delta}$. Значення магнітних упорядкувань для борокарбідів та боросиліцидів РЗМ, основним складовим фрагментом кристалічної структури яких є ікосаедри атомів Бору – B_{12} , вказують на те, що ці сполуки також характеризуються складною магнітною поведінкою та магнітними перетвореннями нижче 20 К. Так, для сполук складу $R\text{B}_{50}$ встановлені температури антиферромагнітних упорядкувань нижче 17,5 К. Заміна атомів Бору на атоми Силіцію до складу $R\text{B}_{44}\text{Si}_2$ не приводить до суттєвих змін магнітної поведінки сполук. Сполуки $R\text{B}_{12}\text{Si}_{3,3}$ ($R = \text{Y, Gd-Lu}$) проявляють парамагнітні властивості до 2,0 К. Зменшення вмісту РЗМ у складі такого типу сполук веде до утворення фаз складу $R\text{B}_{18}\text{Si}_5$, які не упорядковуються магнітно до температур 1,8 К, за винятком $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$ ($T_N = 3,2$ К). Тернарні борокарбіди $R\text{B}_{28,5}\text{C}_4$ ($R = \text{Ho, Er}$) за температур, нижчих ніж $T_f = 19,3$ та 4,5 К, відповідно, переходять у стан спінового скла.

Досліджені нами магнітні властивості бінарних силіцидів $R_x\text{Si}_y$ на прикладі Гадолінію показали, що усі вони мають складну магнітну поведінку та магнітні перетворення нижче 100 К. Встановлені по два магнітних упорядкування для сполук GdSi_2 ($T_C = 14$ К, $T_N = 26$ К), GdSi_{2-x} ($T_C = 35$ К, $T_N = 54$ К), GdSi ($T_C = 78$ К, $T_N = 54$ К). Проведені нами дослідження заміщення атомів Бору на атоми Силіцію у бінарних борокарбідах $R\text{B}_2$ ($R = \text{Dy, Ho}$) показали, що збільшення вмісту Силіцію приводить до

зменшення значень T_C та посилення магніто-кристалічної анізотропії. При включенні атомів Бору у бінарні силіциди складу R_5Si_3 ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) з утворенням тернарних сполук $R_5B_xSi_3$ приводить до зміни антиферомагнітних переходів та зменшення значень θ_p , за винятком сполуки Er_5BSi_3 , для якої виявлений перехід у феромагнітний стан при 14 К. Максимуми на кривих магнітної сприйнятливості тернарних сполук $R_5B_8Si_2$ ($R = Tb, Dy$) при $T_N = 45$ та 28 К вказують також на антиферомагнітне неколінеарне упорядкування магнітних структур. Для $Gd_5B_8Si_2$ встановлений перехід у феромагнітний стан при $T_C = 70$ К. За даними досліджень магнітних властивостей ми встановили, що переважна більшість тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ при температурах вище 50 К є парамагнетиками Кюрі-Вайса. При нижчих температурах відбуваються феро-, фери- або антиферомагнітні упорядкування. Характер змін електроопору від температури підтверджує фазові переходи та вказує на домінуючий металічний тип провідності у досліджених фазах. Значення ρ спадають зі зменшенням температури, що вказує на електрон-фононну взаємодію у досліджених фазах. Втілення атомів Бору у бінарні фази приводить до збільшення питомого електроопору та пониження температур фазових переходів.

Розраховані ефективні магнітні моменти для атомів РЗМ вказують на їхній ступінь окиснення +3. Досліджені магнітні властивості боридів та борокарбідів Церію є типовими для сполук зі змінною валентністю. Така поведінка є результатом $4f/5d$ та d/p гібридизації, що включає в себе, окрім атомів Церію, й атоми Бору та Карбону. На графіках зменшення об'єму елементарної комірки рядів ізоструктурних сполук $R_xV_yC_z$ це підтверджується також негативним відхиленням значення для борокарбідів церію – $Ce_xV_yC_z$. Обернена магнітна сприйнятливості сполуки $Ce_{10}V_9C_{12}$ до 900 К не відповідає модифікованому закону Кюрі-Вайса та нижче 300 К є типовою для розщепленого $^2F_{5/2}$ основного стану кристалічного поля для іонів Ce^{3+} . Вище 300 К ріст оберненої магнітної сприйнятливості досягає значень, більших ніж $2,54 \mu_B/Ce$, що вказує на часткове заселення $^2F_{7/2}$ станів поряд з основним $^2F_{5/2}$. Залежність зміни питомого опору від температури сполуки $Ce_{10}V_9C_{12}$ вказує на металічний тип провідності та проявляє майже незалежний від температури характер внаслідок додаткових магнітних каналів розсіювання, які приводять до невеликих аномалій при низьких температурах. Магнітні властивості сполуки $Ce_5V_2C_6$ також є типовими для сполук зі змінною валентністю. Розрахована ступінь окиснення для іонів Церію спадає з +3,6 при 5 К до +3,16 при 900 К та при $T > 100$ К слідує закону Кюрі-Вайса з розрахованим $\mu_{ef} = 2,3 \mu_B$. Магнітна поведінка CeV_4 при $T > 150$ К добре описується моделлю міжконфігураційної флуктуації. Розраховані усереднені значення ступеня окиснення атомів Церію становлять +3,7 при 200 К і +3,4 при 900 К. Проведено дослідження питомої теплоємності, магнітних та електротранспортних властивостей сполук і проаналізовано їхні взаємозв'язки із кристалічними структурами. Для фаз $Ce_{10}V_9C_{12}$ та $Pr_{10}V_9C_{12}$ не виявлено аномалій, що вказують на дальнє магнітне впорядкування при зниженні температури до 2 К. На залежності $C_p(T)$ для сполуки $Pr_{10}V_9C_{12}$ виявлено вагомий внесок магнітної складової до питомої теплоємності при температурах до 100 К. У сполуці $Nd_{10}V_9C_{12}$ початок дальнього магнітного упорядкування зафіксований при 6 К. Для фази $Ce_{10}V_9C_{12}$ магнітна складова питомої теплоємності до 25 К відповідає

правилу $\propto T^{-1/2}$. При 100 К магнітна ентропія становить $3\ln 2$ і є типовою для $J = 5/2$ систем; виявлена її присутність при інших температурах, що є наслідком розщеплення кристалічного поля атомів Церію. Проведені дослідження надпровідності у карбідів РЗМ пов'язали її з присутністю в кристалічних структурах пар C_2 . У сполуках з малим вмістом Карбону, де присутні лише іони C^{4-} , надпровідність не виявлена. Уперше виявлена незначна область гомогенності сполуки $LaC_{2-\delta}$, що супроводжується зміною T_c від 1,6 до 1,8 К для складу з меншим вмістом Карбону. Аналіз електронних структур, віддалей С-С і значень T_c для бінарних і тернарних карбідів показує максимум температури переходу в надпровідний стан в області, близькій до повного заповнення π^* -стану, тобто, при передачі чотирьох електронів на пару атомів C_2 ($\sum n_i/C_2 \approx 4$). Максимальна температура $T_c = 13,4$ К встановленого нами переходу в надпровідний стан, яка виявлена серед таких структур, відповідає віддалі С-С у кристалічній структурі сполуки La_2C_3 , близькій до 1.30 Å. Проведені розрахунки густини станів для стехіометричного складу La_2C_3 та $La_2C_{3-\delta}$ ($\delta = 0,3$) показали зменшення $N(E_F)$ на 25 % для $La_2C_{3-\delta}$ ($\delta = 0,3$) по відношенню до стехіометричного складу, що суттєво впливає на властивості сполуки і зміну T_c від 13,4 К (для La_2C_3) до 7,0 К (для $La_2C_{2,7}$). Заміна атомів Карбону атомами Бору приводить до зменшення T_c від 13,4 К для La_2C_3 до 10,0 К для $La_2C_{2,8}B_{0,2}$ та від 5,6 К для $La_2C_{2,7}$ до 4,1 К для $La_2C_{2,6}B_{0,4}$.

ВИСНОВКИ

1. Методами дифракції рентгенівського, нейтронного та синхротронного випромінювання, дисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі вперше вивчено хімічну взаємодію компонентів і побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі для 15 потрійних систем, що містять рідкісноземельний метал, Бор, Карбон та Силіцій. Синтезовано 4 нових бінарних сполуки та 116 нових тернарних борокарбідів та боросиліцидів, для 98 з яких визначено кристалічну структуру. Розшифровано і описано 20 нових структурних типів.
2. На основі проведеного аналізу літературних відомостей і отриманих нами експериментальних результатів про взаємодію компонентів у потрійних системах R - B - C та R - B - Si виявлено закономірності і особливості будови ізотермічних перерізів діаграм стану: усі потрійні системи R - B - C поділені на чотири групи, залежно від здатності до утворення сполук та складності фазових рівноваг. Група I: елементи не утворюють як бінарних боридів і карбідів, так і тернарних борокарбідів; група II: елементи утворюють лише бінарні бориди металів MB_x ; група III: елементи утворюють лише бінарні бориди і карбіди; група IV: елементи утворюють як бінарні бориди і карбіди, так і тернарні борокарбіди $M_xB_yC_z$. Запропонована систематизація є основою пошуку борокарбідів із заданими властивостями.
3. Встановлено, що значні відмінності властивостей хімічних елементів у системах R - B - C (група IV) сприяють утворенню тернарних сполук та не сприяють утворенню твердих розчинів на основі бінарних сполук і протяжних областей гомогенності тернарних фаз. Винятком є сполуки $R_5(B,C)_x$ ($5,6 \leq x \leq 8,8$), що

належать до СТ $La_5B_2C_6$, для яких методами, нейтронної та рентгенівської дифракції та використанням синхротронного випромінювання встановлені області гомогенності з вмістом 15-21 ат. % В, що є результатом включення додаткових атомів Карбону у кристалічну структуру борокарбиду.

4. Потрійні системи $M-B-Si$, на противагу системам з Карбоном, характеризуються утворенням твердих розчинів значної протяжності (до 20 ат. % Si) та утворенням надструктур, що пов'язане з упорядкованим розподілом атомів В і Si. Тверді розчини заміщення в свою чергу свідчать про здатність атомів В та Si заміщувати один одного. При введенні 1 ат. % В отримано стабілізовані квазібінарні силіциди Nd_5Si_4 (СТ Sm_5Ge_4), RSi_2 ($R = Ce, Nd$; СТ AlB_2), які не відображені на відповідних діаграмах стану.
5. Встановлено, що наявність невеликої кількості тернарних сполук на ізотермічних перерізах діаграм стану $R-B-Si$ при 1270 К не свідчить про бідність цих систем на тернарні сполуки. При застосуванні інших методів синтезу тернарних сполук з використанням флюсу отримано нові СТ тернарних боросиліцидів РЗМ: Ho_2BSi_3 , $Er_8B_3Si_{17}$, $Yb_9B_3Si_{14}$, $Er_{18}B_6Si_{29}$, $Er_{27}B_4Si_{45}$, існування яких, ймовірно, можливе лише у певному температурному інтервалі.
6. Розроблена та застосована методика електрохімічного розчинення матриць Індію та Стануму у безводних розчинах може бути успішно використана для отримання монокристалів силіцидів і боросиліцидів РЗМ при синтезі їх під флюсом.
7. Проведено детальний кристалохімічний аналіз 82 структурних типів, в яких кристалізуються борокарбіди та боросиліциди металів. Встановлено взаємозв'язки між аристотипами і гетотипами структурних типів, враховуючи співвідношення група-підгрупа між просторовими групами. До аристотипу CaB_6 віднесено гетотипи кристалічних структур борокарбідів MB_2C_2 ; гетотип LuB_2C утворюється при *translationsgleiche* трансляції з аристотипу ThB_4 , а для гетотипів $Yb_9B_3Si_{14}$ та $Er_{18}B_6Si_{39}$ встановлений взаємозв'язок група-підгрупа із аристотипом AlB_2 (ПГ $P6/mmm \rightarrow P\bar{6}m2 \rightarrow P3_12 \rightarrow R32$).
8. Проведений аналіз структурних типів на основі величини концентрації валентних електронів на атом неметалу. Показано, що усі кристалічні структури тернарних борокарбідів і боросиліцидів металів діляться на чотири групи. У першій групі структур з високим вмістом металів та $VEC > 6,5$ окремі атоми неметалів заповнюють пустоти у підгратці, утвореній атомами металів. У другій групі структур зменшення VEC до меж від 6,5 до 5,0 приводить до утворення ковалентно-з'єднаних пар атомів неметалів C_2 чи Si_2 та бор-карбонових груп, що нараховують від 3 до 13 атомів. Серед борокарбідів лантаноїдів та актиноїдів у вузькому інтервалі VEC від 5,61 до 5,0 у структурах сполук другої групи, поряд з ізольованими атомами Карбону та групами BC_2 , існують одновимірні зигзагоподібні ланцюги з атомів Бору, до яких приєднані атоми Карбону. Двовимірні сітки, встановлені у структурах сполук третьої групи, що складаються з кілець утворених від 4 до 12 атомів неметалів, утворюються при зменшенні значень VEC до 4,80 - 4,25. У сполуках четвертої групи ковалентно-з'єднані атоми неметалів утворюють тривимірний каркас, пустоти в якому заповнені атомами металів. Тернарні борокарбіди і боросиліциди металів, у

структурах яких елементом тривимірного каркасу є ікосаедр B_{12} , існують лише у вузькому інтервалі VEC від 3,28 до 3,10. Запропонована систематизація дозволяє передбачити кристалічну структуру сполуки та шляхи впливу на її властивості.

9. Проведений аналіз міжатомних віддалей та кратності зв'язку у кристалічних структурах сполук систем $M-B-\{C, Si\}$ встановив, що як атоми Бору, так і атоми Карбону, утворюють між собою одинарні, подвійні і потрійні зв'язки. Для атомів Силіцію у структурах виявлені лише одинарні та подвійні зв'язки. На основі розрахунків електронних структур показано, що визначальним у процесі утворення ковалентних зв'язків більшої кратності між атомами неметалів є взаємодія p -електронів атомів неметалів з d -електронами атомів металів. При збільшенні вмісту металу і, відповідно, концентрації валентних електронів посилюється взаємодія p -електронів атомів неметалів з d -електронами атомів металів і послаблюється ковалентна взаємодія між атомами неметалів. При збільшенні VEC відбувається руйнування тривимірного каркасу з атомів неметалів, утворення двовимірних сіток, одновимірних ланцюгів та ізольованих груп з атомів неметалів. Сполуки з найбільшим значенням концентрації валентних електронів можна розглядати як сполуки втілення атомів неметалу у каркас із атомів металу.
10. Дослідження надпровідності карбідів РЗМ показали, що вона пов'язана з присутністю у кристалічній структурі пар C_2 . У сполуках з малим вмістом Карбону, де присутні лише іони C^{4-} , надпровідність не виявлена. Уперше виявлена незначна область гомогенності сполуки LaC_2 , що супроводжується зміною T_c з 1,69 до 1,80 К для складу з меншим вмістом Карбону. Аналіз електронних структур, віддалей C-C і значень T_c для бінарних і тернарних карбідів показує максимум температури переходу в надпровідний стан в області, близькій до повного заповнення π^* -стану, тобто при передачі чотирьох електронів на пари C_2 ($\sum n_i / C_2 \approx 4$). Максимальна температура $T_c = 13,3$ К встановленого нами переходу в надпровідний стан, яка виявлена серед таких структур, відповідає віддалі C-C у кристалічній структурі сполуки La_2C_3 близькій до 1,30 Å. Проведені розрахунки густини станів для стехіометричного складу La_2C_3 та $La_2C_{3-\delta}$ ($\delta = 0,3$) показали зменшення $N(E_F)$ на 25% для $La_2C_{3-\delta}$ ($\delta = 0,3$) по відношенню до стехіометричного складу, що суттєво впливає на властивості сполуки і зміну T_c від 13,4 К (для La_2C_3) до 7,0 К (для $La_2C_{2,7}$). Заміна атомів Карбону атомами Бору приводить до зменшення T_c від 13,4 К для La_2C_3 до 10,0 К для $La_2C_{2,8}B_{0,2}$ та від 5,6 К для $La_2C_{2,7}$ до 4,1 К для $La_2C_{2,6}B_{0,4}$.
11. За даними досліджень магнітних властивостей встановлено, що переважна більшість тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ при температурах вище 160 К є парамагнетиками Кюрі-Вайса. Борокарбіди $R_{15}B_4C_{14}$ ($R = Gd, Tb, Dy$) проявляють одні з найвищих температур феромагнітного впорядкування із значеннями $T_C = 159, 145$ та 120 К, відповідно. При нижчих температурах відбуваються феро-, фери- або антиферомагнітні упорядкування. Характер змін електроопору від температури підтверджує фазові переходи та вказує на домінуючий металічний тип провідності у досліджених фазах. Значення ρ спадають зі зменшенням температури, що вказує на електрон-фононну

взаємодію. Втілення атомів Бору у бінарні фази приводить до збільшення питомого електроопору та пониження температури фазових переходів.

12. Розраховані ефективні магнітні моменти для атомів РЗМ вказують на їхній ступінь окиснення +3. Досліджені магнітні властивості боридів та борокарбідів Церію є типовими для сполук зі змінною валентністю. Розрахована ступінь окиснення для іонів Церію у сполуці $\text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_6$ спадає з +3,6 при 5 К до +3,16 при 900 К, а для CeB_4 +3,7 при 200 К і +3,4 при 900 К. Така поведінка є результатом $4f/5d$ та d/p гібридизації, що включає в себе, окрім атомів Церію, атоми Бору та Карбону.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Mikhalenko, S.; Babizhetskyu, V.; Hartl, H.; Kuz'ma, Yu. New YMo_3B_7 boride and its structure. *Crystallogr. Reports* **1995**, 40 (3), 424–427.
Особистий внесок здобувача: отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті.
2. Kuz'ma, Yu.; Babizhetskyu, V.; Guérin, R.; Michalenko, S. Crystal structure of Pr_2B_5 . *Crystallogr. Reports* **2003**, 48(4), 568–572.
Особистий внесок здобувача: отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті спільно із співавторами.
3. Jardin, R.; Babizhetskyu, V.; Guérin, R.; Bauer, J. Crystal structure of the rare earth borosilicide $\text{Er}_8\text{Si}_{17}\text{B}_3$. *J. Alloys Compd.* **2003**, 353, 233–239.
Особистий внесок здобувача: отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті спільно із співавторами.
4. Rojer, J.; Jardin, R.; Babizhetskyu, V.; Deputier, S.; Bauer, J.; Guérin, R. Crystal structure of yttrium borosilicide $\text{Y}_5\text{Si}_2\text{B}_8$. *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, 218, 173–174.
Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті спільно із співавторами.
5. Babizhetskyu, V.; Mattausch, H.; Simon, A. Crystal structure of lanthanum borocarbide, $\text{La}_5\text{B}_4\text{C}_{5-x}$ ($x = 0.15$). *Z. Kristallogr.* **2003**, 218, 417–418.
Особистий внесок здобувача: синтез сполуки, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті.
6. Babizhetskyu, V.; Rojer, J.; Bauer, J.; Députier, S.; Gardin, R.; Guérin, R. Solid state phase equilibria in the Gd-Si-B System at 1270 K. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 415–424.
Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, розрахунок кристалічних структур, оформлення статті.
7. Mychalenko, S.; Babizhetskyu, V.; Kuzma, Yu. Ternary system Sc-Cr-B. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 439–443.
Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічних структур, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану.
8. Kuz'ma, Yu.; Babizhetskyu, V.; Veremchuk, I.; Chaban, N. New borides $\text{Er}_{0.91}\text{Ni}_{4.1}\text{B}$ and ErNi_7B_3 and their crystal structures. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 425–430.

Особистий внесок здобувача: отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічних структур, оформлення статті спільно із співавторами.

9. Babizhetskyu, V.; Mattausch, H.; Simon, A. Crystal structure of lanthanum borocarbide, $\text{La}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$. *Z. Kristallogr. NCS* **2004**, *219*, 11.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті.

10. Babizhetskyu, V.; Roger, J.; Deputier, S.; Guérin, R.; Jardin, R.; Bauer, J.; Hiebl, K.; Jardin, Ch.; Sallard, J.-Y.; Hallet, J.-F. Synthesis, crystal structure, physical properties and chemical bonding of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{B}_8$: an unprecedented example of a ternary rare earth metal silicide boride compound. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2013–2017.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалу, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті спільно із співавторами.

11. Veremchuk, I.; Babizhetskyu, V.; Chaban, N.; Kuz'ma, Yu. The new boride $\text{ErNi}_{7.9}\text{B}_2$ and its crystal structure. *Inorganic Materials* **2004**, *40*(6), 697–702.

Особистий внесок здобувача: отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті.

12. Babizhetskyu, V.; Veremchuk, I.; Chaban, N.; Kuz'ma, Yu. Solid solution of Ni in ErB_4 and its crystal structure. *J. Alloys Compd.* **2004**, *377*, 117–120.

Особистий внесок здобувача: отримання дифракційних масивів, рентгенівська спектроскопія, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті.

13. Roger, J.; Babizhetskyu, V.; Hallet, J.-F.; Guérin, R. Boron–silicon solid solution: synthesis and crystal structure of a carbon-doped boron-rich SiB_n ($n \sim 30$) compound. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4167–4174.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалу, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті спільно із співавторами.

14. Babizhetskyu, V.; Simon, A.; Mattausch, H. Boron carbon units B_xC_y stabilized in rare earth metal frameworks: new lanthanum boride carbides. *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart-Grenoble. Annual Report* **2004**, 99–101.

Особистий внесок здобувача: написання оглядової статті спільно із співавторами.

15. Simon, A.; Babizhetskyu, V.; Oeckler, O.; Mattausch, H.; Bauer, J.; Kremer, R. K. Kristall- und Realstrukturuntersuchungen zur wiederkehrenden Supraleitung in „ $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ “. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 316–326.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічних структур, рентгенівська спектроскопія, оформлення статті спільно із співавторами.

16. Babizhetskyu, V.; Veremchuk, I.; Chaban, N.; Kuz'ma, Yu. Crystal structure of dysprosium pentadecanikel nonaboride, $\text{Yb}_2\text{Ni}_{15}\text{B}_9$. *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, *220*, 1–2.

Особистий внесок здобувача: отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, оформлення статті спільно із співавторами.

17. Roger, J.; Babizhetskyu, V.; Cordier, S.; Bauer, J.; Hiebl, K.; Le Pollès, L.; Ashbrook, S. E.; Hallet, J.-F.; Guérin, R. Crystal structures, physical properties and NMR experiments on the ternary rare-earth metal silicide boride compounds $\text{RE}_5\text{Si}_2\text{B}_8$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$). *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1851–1863.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічних структур, рентгенівська спектроскопія, оформлення статті спільно із співавторами.

18. Babizhetskyu, V.; Mattausch, H.; Gautier, R.; Bauer, J.; Halet, J.-F.; Simon, A. B₅C₅ anionic molecules trapped in a solid matrix: the crystal and electronic structures of LaBC. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1041–1046.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенівська спектроскопія, оформлення статті спільно із співавторами.

19. Veremchuk, I.; Chaban, N. F.; Babizhetskyu, V.; Pljushak, O.; B. Kuz'ma, Yu. 1070 K section of the Yb-Fe-B phase diagram. *Inorganic Materials* **2005**, *41(7)*, 803–807.

Особистий внесок здобувача: отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічних структур, оформлення статті спільно із співавторами.

20. Mikhalenko, S. I.; Babizhetskyu, V. S.; Kuz'ma, Yu. B. The Sc-Mn-B system. *Powd. Metall. Metal Ceramics* **2005**, *44(11-12)*, 567–572.

Особистий внесок здобувача: отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічних структур, оформлення статті спільно із співавторами.

21. Roger, J.; Babizhetskyu, V.; Hiebl, K.; Halet, J.-F.; Guérin, R. Structural chemistry magnetism and electrical properties of binary Gd silicides and Ho₃Si₄. *J. Alloys Compd.* **2006**, *407*, 25–35.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічних структур, обговорення результатів, оформлення статті спільно із співавторами.

22. Babizhetskyu, V.; Mattausch, H.; Simon, A. Crystal structure of pentapraseodymium diboropentacarbide, Pr₅B₂C₅. *Z. Kristallogr. NCS* **2006**, *221*, 1–2.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалу, отримання дифракційного масиву, розрахунок кристалічної структури, оформлення та обговорення статті спільно із співавторами.

23. Roger, J.; Babizhetskyu, V.; Hiebl, K.; Halet, J.-F.; Guérin, R. Solid state phase equilibria in the ternary Nd-Si-B system at 1270 K. *J. Alloys Compd.* **2006**, *415 (1-2)*, 73–84.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, розрахунок кристалічних структур, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану, обговорення результатів, оформлення статті спільно із співавторами.

24. Roger, J.; Babizhetskyu, V.; Guizouarn, T.; Hiebl, K.; Halet, J.-F.; Guérin, R. The ternary RE-Si-B systems (RE - Dy, Ho, Er and Y) at 1270: Solid state equilibria and magnetic properties of the solid solution REB_{2-x}Si_x (RE - Dy and Ho). *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 72–84.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану, розрахунок кристалічних структур, обговорення результатів, оформлення статті спільно із співавторами.

25. Babizhetskyu, V.; Hoch, C.; Mattausch, H.; Simon, A. Boron-carbon order and symmetry control: single-crystal X-ray study of SmB₂C₂. *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 727–732.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалу, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, обговорення результатів, оформлення статті спільно із співавторами.

26. Roger, J.; Babizhetskyy, V.; Jardin, R.; Guérin, R.; Moinet, C.; Burkhardt, U.; Halet, J.-F. Tin flux synthesis of rare-earth metal silicide compounds $RESi_{1.7}$ (RE - Dy, Ho): a novel ordered structure derived from the AlB_2 type. *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*(05-07), 502–510.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічних структур, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

27. Roger, J.; Ben Yahia, M.; Babizhetskyy, V.; Bauer, J.; Cordier, S.; Guérin, R.; Hiebl, K.; Rocquefelte, X.; Saillard, J.-Y.; Halet, J.-F. Mn_5Si_3 -type host-interstitial boron rare-earth metal silicide compounds RE_5Si_3 : Crystal structures, physical properties and theoretical considerations. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2310–2328.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічних структур, рентгенофазовий аналіз, обговорення результатів, оформлення статті спільно із співавторами.

28. Babizhetskyy, V.; Mattausch, H.; Simon, A. Kristallstruktur der neuen ternären boridcarbide SE_2BC (SE - Pr, Nd). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2115.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалу, отримання дифракційного масиву, розрахунок кристалічної структури, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

29. Babizhetskyy, V.; Hiebl, K.; Simon, A. Single crystal investigation and physical properties of the binary compound CeB_4 . *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 896–900.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційного масиву, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, вимірювання магнітної сприйнятливості, обговорення результатів, оформлення статті спільно із співавторами.

30. Kim, J. S.; Xie, W.-H.; Kremer, R. K.; Babizhetskyy, V.; Jepsen, O.; Simon, A.; Ahn, K. S.; Raquet, B.; Rakoto, H.; Broto, J.-M.; Ouladdiaf, B. Strong electron-phonon coupling in the rare-earth carbide superconductor La_2C_3 . *Phys. Rev. B.* **2007**, *76*(1), 014516/1–014516/11.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, вимірювання магнітної сприйнятливості, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

31. Kienle, L.; Babizhetskyy, V.; Duppel, V.; Guérin, R.; Simon, A. Lamellar real structure in neodymium borides. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2775–2784.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

32. Babizhetskyy, V.; Hiebl, K.; Kremer, R. K.; Mattausch, H.; Simon, A. Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds $R_{10}B_9C_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd). *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 1126–1134.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, вимірювання магнітної сприйнятливості та електричного опору, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

33. Babizhetskyy, V.; Zheng, C.; Mattausch, H.; Simon, A. Ternary rare earth metal boride carbides containing two-dimensional boron-carbon network: The crystal and electronic structure of R_2B_4C (R - Tb, Dy, Ho, Er). *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 3515–3520.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

34. Babizhetskyy, V.; Mattausch, H.; Simon, A. Crystal structure of terbium borocarbide $Tb_2B_2C_3$. *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 929–933.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, рентгенівська спектроскопія, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

35. Babizhetskyy, V.; Mattausch, H.; Simon, A.; Hiebl, K.; Ben Yahia, M.; Gautier, R.; Halet, J-F. New examples of ternary rare-earth metal boride carbides containing finite boron-carbon chains: The crystal and electronic structure of $RE_{15}B_6C_{20}$ ($RE = Pr, Nd$). *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1882–1890.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, рентгенівська спектроскопія, вимірювання магнітної сприйнятливості та електричного опору, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

36. Babizhetskyy, V.; Hiebl, K.; Mattausch, H.; Simon, A. Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds REBC ($RE = Ce, Pr, Nd$). *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 501–506.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, рентгенівська спектроскопія, вимірювання магнітної сприйнятливості та електричного опору, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

37. Babizhetskyy, V.; Mattausch, H.; Simon, A. Infinite and finite boron carbon branched chains: the crystal structures of new ternary boride carbides $RE_{10}B_7C_{10}$ and $RE_4B_3C_4$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 737–742.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

38. Babizhetskyy, V.; Hiebl, K.; Mattausch, H.; Simon, A. Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds $RE_5B_4C_5$ ($RE = Ce, Pr, Nd$). *J. Phys. Chem. Solids.* **2009**, *70*, 561–566.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, рентгенівська спектроскопія, вимірювання магнітної сприйнятливості та електричного опору, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

39. Babizhetskyy, V.; Mattausch, H.; Schaloske, M.; Hoch, C.; Tong, J.; Dinnebier, R. E.; Köhler, J.; Simon, A. Investigation of novel and classic compounds. *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart. Annual Report* **2009**, 13–18.

Особистий внесок здобувача: написання оглядової статті спільно із співавторами.

40. Babizhetskyu, V.; Hiebl, K.; Mattausch, H.; Simon, A. New ternary boride carbides $RE_{10}B_{9+x}C_{10-x}$ ($RE = Gd, Tb; x \approx 0.2$): infinite boron carbon branched chains. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1229–1235.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, рентгенівська спектроскопія, вимірювання магнітної сприйнятливості, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

41. Babizhetskyu, V.; Simon, A.; Mattausch, H.; Hiebl, K.; Zheng, C. New ternary rare-earth metal boride carbides $R_{15}B_4C_{14}$ ($R=Y, Gd-Lu$) containing BC_2 units: crystal and electronic structures, magnetic properties. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 2343–2351.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, вимірювання магнітної сприйнятливості та електричного опору, обговорення результатів та оформлення статті і спільно із співавторами.

42. Babizhetskyu, V.; Köhler, J.; Mattausch, H.; Simon, A. Synthesis, structure and properties of Nd_2BC containing the *trans*-dibora--(1,3)-butadiene $[C=B-B=C]^{8-}$ -unit. *Z. Kristallogr.* **2011**, *226*, 93–98.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, рентгенівська спектроскопія, вимірювання магнітної сприйнятливості, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

43. Babizhetskyu, V.; Mattausch, H.; Simon, A.; Gautier, R.; Halet, J.-F. New members of ternary rare-earth metal boride carbides containing finite boron-carbon chains: $RE_{25}B_{14}C_{26}$ ($RE=Pr, Nd$) and $Nd_{25}B_{12}C_{28}$. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1671–1681.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

44. Бабіжецький, В.; Бабіжецька, М.; Котур, Б.; Сімон, А. Борокарбіди рідкісноземельних металів з плоскими бор-вуглецевими сітками: кристалічна структура DyB_2C . *Вісник Львів. Ун-ту, Сер. Хім.* **2011**, *52(1)*, 54–61.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалу, отримання дифракційного масиву, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, рентгенівська спектроскопія, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

45. Babizhetskyu, V.; Simon, A.; Hoch, C.; Hiebl, K.; Le Pollès, L.; Gautier, R.; Halet, J.-F. Structural, electronic and magnetic properties of layered REB_2C compounds ($RE = Dy, Tm, Lu$). *J. Solid State Chem.* **2012**, *191*, 121–128.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів монокристалу і порошку, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, вимірювання магнітної сприйнятливості, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

46. Бабіжецький, В.; Котур, Б.; Сімон, А. Борокарбіди рідкісноземельних металів з бор-карбонними групами BC_2 : кристалічна структура $Yb_{15}B_4C_{14}$. *Вісник Львів. Ун-ту, Сер. Хім.* **2012**, *53(1)*, 72–78.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалу, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

47. Babizhetskyu, V.; Hiebl, K.; Simon, A. $Tm_4B_3C_4$: Preparation, Crystal Structure and Physical Properties. *Solid State Commun.* **2012**, *152*, 1531–1534.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційного масиву, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, вимірювання магнітної сприйнятливості та електричного опору, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

48. Бабіжецький, В. Борокарбіди рідкісноземельних металів з бор-карбонними групами BC_2 : кристалічна структура $Tb_5B_2C_6$. *Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Хім.* **2013**, *54*(1), 70–76.

49. Babizhetskyu, V.; Jepsen, O.; Kremer, R. K.; Simon, A.; Ouladdiaf, B.; Stolovits, A. Structure and bonding of superconducting LaC_2 . *J. Phys.: Condens. Matter.* **2014**, *26*, 025701.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

50. Babizhetskyu, V.; Simon, A.; Bauer, J. Interaction of lanthanum with boron and carbon: phase diagram and structural chemistry. *Monatsh. Chem.* **2014**, *145*, 869–876.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану рентгенівська спектроскопія, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

51. Babizhetskyu, V.; Simon, A.; Halet, J.-F. Investigations in the ternary praseodymium-boron-carbon system: solid-state phase diagram and structural chemistry. *Solid State Scie.* **2015**, *47*, 73–77.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану, рентгенівська спектроскопія, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

52. Бабіжецький, В. Борокарбіди рідкісноземельних металів з бор-карбонними групами BC_2 : кристалічна структура $Yb_5B_2C_5$. *Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Хім.* **2015**, *56*(1), 87–92.

53. Бабіжецький, В. Борокарбіди рідкісноземельних металів з плоскими бор-карбонними сітками: кристалічна структура YbB_2C_2 . *Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Хім.* **2016**, *57*(1), 77–83.

54. Бабіжецький, В.; Гембара, М.; Левицький, В. Фазові рівноваги в системі $Se-B-C$ при 1270 та 970 К. *Праці НТШ. Хім. науки* **2016**, *XLIV*, 21–29.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури; спільно із співавторам, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, обговорення результатів та оформлення статті.

55. Бабіжецький В. Фазові рівноваги в системі $Er-B-C$ при 1270. *Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Хім.* **2017**, *58*(1), 3–12.

56. Бабіжецький, В.; Левицький, В.; Котур, Б. Кристалічна структура нового борокарбиду $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$. *Праці НТШ. Хім. науки* **2017**, *XLVIII*, 48–55.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалу, отримання дифракційного масиву, розрахунок кристалічної структури; спільно із співавторам: рентгенофазовий аналіз, обговорення результатів та оформлення статті.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Kuzma, Yu.; Michalenko, S.; Babizhetskyy, V. Interaction of transition metals and rare earths with boron. *Proceedings of the 14th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Saint-Petersburg, Russia, June 9-14, 2002, P 56. (стендова доповідь).
2. Babizhetskyy, V.; Rojer, J.; Bauer, J.; Députie, S.; Guérin, R. New ternary borosilicides in the Gd-B-Si system. *Proceedings of the 14th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Saint-Petersburg, Russia, June 9-14, 2002, P 57. (стендова доповідь).
3. Kuzma, Yu.; Babizhetskyy, V.; Guérin, R.; Michalenko, S. Crystal structure of Pr_2B_5 boride. *Proceedings of the 14th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Saint-Petersburg, Russia, June 9-14, 2002, P. 72. (стендова доповідь).
4. Jardin, R.; Bauer, J.; Babizhetskyy, V.; Hiebl, K. Structural and physical properties of cerium-containing silicides and borosilicides. *Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Materials*. Konstanz, Germany, September 7-10, 2002, P.162. (стендова доповідь).
5. Rojer, J.; Jardin, R.; Babizhetskyy, V.; Députier, S.; Bauer, J.; Guérin, R. New ternary rare-earth borosilicides derived from Th_3Pd_5 type. *Proceedings of the 14th International Conference on Inorganic Materials*. Linz, Austria, 2003, P. 44. (стендова доповідь).
6. Babizhetskyy, V.; Oeckler, O.; Mattausch, H.; Simon, A. New ternary phases in the La-B-C ternary system. *Proceedings of the 9th European Conference on Solid State Chemistry*. Stuttgart, Germany, September 3-6, 2003, P048. (стендова доповідь).
7. Babizhetskyy, V.; Oeckler, O.; Mattausch, H.; Simon, A. New ternary borocarbides in the La-B-C system. *Proceedings of the 15th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Hamburg, Germany, August 21-26, 2005, I-A-1. (стендова доповідь).
8. Babizhetskyy, V.; Mattausch, H.; Simon, A. Boron carbon units B_xC_y stabilized in rare earth metal frameworks: New neodymium boride carbides. *Proceedings of the 15th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Hamburg, Germany, August 21-26, 2005, I-A-2. (стендова доповідь).
9. Roger, J.; Babizhetskyy, V.; Hiebl, K.; Isnard, O.; Le Polles, L.; Bauer, J.; Hallet, J-F.; Guerin, R. Survey of ternary RE-Si-B systems: phase diagrams, crystal structures and physical properties. *Proceedings of the 15th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Hamburg, Germany, August 21-26, 2005, I-B-8. (усна доповідь).
10. Veremchuk, I.; Chaban, N.; Babizhetskyy, V.; Prots, Yu.; Leithe-Jasper, A.; Kuz'ma Yu. The phase equilibria and crystal structures of borides systems Yb- $\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}$ -B. *Proceedings of the 15th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Hamburg, Germany, August 21-26, 2005, II-A-9. (стендова доповідь).

11. Babizhetskyy, V.; Mattausch, Hj.; Simon, A. Small boron carbon chains stabilized in praseodym metal frameworks: New praseodymium boride carbides. *Proceedings of the IXth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. Lviv, Ukraine, September 20-24, 2005, P31. (стендова доповідь).
12. Kim, J. S.; Kremer, R. K.; Babizhetskyy, V.; Jepsen, O.; Simon, A. Superconducting properties of the 13 K rare earth carbide superconductor, La_2C_3 . *Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft*. Low Temperature Physics, Dresden, Germany, March 27-31, 2006, TT 18.5. (усна доповідь).
13. Babizhetskyy, V. Rare earth metal borocarbides. *Proceedings of the XIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*. Lviv, Ukraine, May 28-31, 2006, P 13. (усна доповідь).
14. Babizhetskyy, V.; Mattausch, Hj.; Simon, A. Kristallstruktur der neuen ternären Boridcarbide SE_2BC (SE - Pr, Nd). *13 Vortragstagung der Gesellschaft deutscher Chemiker. Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung*. Aachen, Germany, September 20-22, 2006, A46. (стендова доповідь).
15. Kremer, R. K.; Kim, J. S.; Xie, W.-H.; Babizhetskyy, V.; Jepsen, O.; Simon, A. Strong electron-phonon coupling in the rare-earth carbide superconductor La_2C_3 . *Proceedings of the March Meeting 2007*. Denver, USA, March 5-9, 2007, J8.6. (усна доповідь).
16. Kienle, L.; Mattausch, Hj.; Oeckler, O.; Babizhetskyy, V.; Schaloske, M.; Lukachuk, M.; Duppel, V.; Simon, A. Discoveries in real crystals of rare earth metal compounds by electron microscopy. *Proceedings of the 11th European Conference on Solid State Chemistry*. Caen, Normandy, France, September 11-13, 2007, Or. 6. (усна доповідь).
17. Babizhetskyy, V.; Mattausch, Hj.; Hiebl, K.; Simon, A. Structural chemistry and physical properties of new ternary compounds $\text{RE}_{15}\text{B}_6\text{C}_{20}$ (RE=Pr, Nd). *Proceedings of the 11th European Conference on Solid State Chemistry*. Caen, Normandy, France, September 11-13, 2007, W. 95. (стендова доповідь).
18. Babizhetskyy, V.; Mattausch, Hj.; Simon, A. New ternary borocarbides in the Tb-B-C system. *Proceedings of the Xth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. Lviv, Ukraine, September 17-20, 2007, P. 1. (стендова доповідь).
19. Babizhetskyy, V.; Hiebl, K.; Mattausch, Hj.; Simon, A. Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds $\text{RE}_5\text{B}_4\text{C}_5$ (RE = Ce, Pr, Nd). *Proceedings of the 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*. Dresden, Germany, July 26-31, 2008, P125. (стендова доповідь).
20. Babizhetskyy, V.; Mattausch, Hj.; Simon, A. Chemistry of Rare Earth metal Borocarbides. Recent developments. *Proceedings of the 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*. Dresden, Germany, July 26-31, 2008. R136-1. (усна доповідь).
21. Le Pollès, L.; Gautier, R.; Babizhetskyy, V.; Bauer, J.; Halet, J.-F. Combined ^{11}B MAS NMR spectroscopy and DFTS calculations as a tool for structural characterization of metallic boron compounds. *Proceedings of the 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Matsue, Shimane, Japan, September 7-12, 2008, O 2. (усна доповідь).
22. Babizhetskyy, V.; Mattausch, Hj.; Simon, A. Infinite and finite boron carbon branched chains: the crystal structures of new ternary boride carbides $\text{RE}_{10}\text{B}_7\text{C}_{10}$ and $\text{RE}_4\text{B}_3\text{C}_4$.

Proceedings of the 12th European Conference on Solid State Chemistry. Muenster, Germany, September 20-23, 2009, P.105. (стендова доповідь).

23. Babizhetskyy, V.; Hiebl, K.; Mattausch, Hj.; Simon, A. New ternary rare-earth metal boride carbides $R_{15}B_4C_{14}$ ($R = Y, Gd - Lu$) containing finite nonlinear BC_2 units: The crystal, electronic structure and magnetic properties. *Proceedings of the 12th European Conference on Solid State Chemistry*. Muenster, Germany, September 20-23, 2009, P.106.

(стендова доповідь).

24. Babizhetskyy, V.; Mattausch, Hj.; Simon, A. New ternary borocarbides in the Gd-B-C system. *Proceedings of the XIth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*, Lviv, Ukraine. May 30-June 2, 2010, P21. (стендова доповідь).

25. Babizhetskyy, V.; Hoch, K.; Mattausch, Hj.; Simon, A. New ternary rare-earth metal boride carbides RB_2C ($R = Y, Tb - Lu$) containing two-dimensional boron-carbon network. *Proceedings of the XIth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. Lviv, Ukraine, May 30-June 2, 2010, P57. (стендова доповідь).

26. Babizhetskyy, V.; Mattausch, Hj.; Simon, A. Small boron carbon chains stabilized in neodymium metal frameworks: neodymium boride carbides. *Proceedings of the 3rd International symposium on Structure - Property Relationships in Solid State Materials*. Stuttgart, Germany. June 27-July 2, 2010, P6. (стендова доповідь).

27. Babizhetskyy, V.; Hiebl, K.; Kotur, B.; Simon, A. Crystal structure and magnetic properties of the ternary rare-earth metal boride carbides RB_2C ($R = Dy, Tm$). *Proceedings of the XVIII Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry*. Kharkiv, Ukraine, June 27-July 1, 2011, P. 154 (стендова доповідь).

28. Babizhetskyy, V.; Hoch, C.; Mattausch, Hj.; Simon, A. New ternary rare-earth metal boride carbides RB_2C ($R = Y, Tb - Lu$) containing two dimensional boron-carbon network. *Proceedings of the 17th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Istanbul, Turkey, September 11-27, 2011, 213-P, P.119. (стендова доповідь).

29. Babizhetskyy, V.; Mattausch, Hj.; Simon, A.; Gautier, R.; Halet, J.-F. New ternary rare-earth metal boride carbides containing finite boron-carbon chains: The crystal and electronic structure of $RE_{25}B_{14}C_{26}$ ($RE = Pr, Nd$) and $Nd_{25}B_{12}C_{28}$. *Proceedings of the 17th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Istanbul, Turkey, September 11-27, 2011, 1733-P, P. 212. (стендова доповідь).

30. Babizhetskyy, V.; Kotur, B.; Hiebl, K.; Simon, A. New ternary rare-earth metal boride carbides RB_2C ($R = Dy, Tm$): Crystal structure and magnetic properties. *Proceedings of the 17th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Istanbul, Turkey, September 11-27, 2011, 213-P, P. 119. (стендова доповідь).

31. Hiebl, K.; Babizhetskyy, V.; Simon, A. $Tm_4B_3C_4$: Preparation, Crystal Structure and Physical Properties. *Proceedings of the 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*. Lisboa, Portugal, 31 March-5 April 2012, WED P41, P. 224. (стендова доповідь).

32. Бабижецький, В. Борокарбіди рідкісноземельних металів. *Збірник наукових праць XIV Науково-практичної конференції "Львівські хімічні читання – 2013"*. Львів, 26-29 травня, 2013 р., П6. (усна доповідь).

33. Levytskyy, V.; Babizhetskyy, V.; Kotur, B. Rare earth and 3d transition metal carbides with the C_2 structure fragments. *Proceedings of the XIXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*. Czestochowa, June 12-15, 2013, O 13. (усна доповідь).
34. Babizhetskyy, V.; Simon, A.; Halet, J.-F. X-Ray Investigation of the Pr-B-C System at 1270 K. *Proceedings of the 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Honolulu, Hawai'i, USA, 31 August-5 September, 2014, P 50. (стендова доповідь).
35. Kotur, B.; Levytskyy, V.; Babizhetskyy, V. Binary and ternary rare earth carbides. *Proceedings of the XXIII Conference of Applied Crystallography*. Krynica-Zdrój, Poland, September 20-24, 2015, P3-3. (усна доповідь).
36. Babizhetskyy, V.; Halet, J.-F.; Jardin, R.; Gladyshevskii, R. Rare-earth metal borosilicides: new ordered structures derived from AlB_2 type. *Proceedings of the XIIIth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. Lviv, Ukraine, September 25-29, 2016, 33. (стендова доповідь).
37. Бабіжецький В. Фазові рівноваги в системі Тm–В–С при 1270 К. *Збірник наукових праць XVI Науково-практичної конференції “Львівські хімічні читання – 2017”*. Львів, 28-31 травня 2017 р., Н. 44. (стендова доповідь).
38. Левицький, В.; Котур, Б.; Бабіжецький, В. Бінарні карбіді РЗМ: особливості синтезу та кристалічної структури. *Збірник наукових праць XVI Науково-практичної конференції “Львівські хімічні читання – 2017”*. Львів, 28-31 травня 2017 р., У. 45. (усна доповідь).
39. Babizhetskyy, V.; Jardin, R.; Halet, J.-F. New ternary rare-earth metal boride silicide Ho_2Si_3B containing two-dimensional boron–silicon network. *Proceedings of the 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Freiburg, Germany, September 3-8, 2017, P 16. (стендова доповідь).

АНОТАЦІЯ

Бабіжецький В. С. Кристалохімія борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – “Неорганічна хімія” (102 – Хімія). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена кристалохімії борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів. За результатами роботи вперше встановлено взаємодію компонентів і побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі 15 потрійних систем, що містять рідкісноземельний метал, Бор, Карбон або Силіцій. У результаті проведеного аналізу літературних і отриманих нами даних про взаємодію компонентів у потрійних системах R-B-C та R-B-Si виявлено закономірності та особливості будови ізотермічних перерізів діаграм стану. У системах R-B-C значні відмінності характеристик хімічних елементів сприяють утворенню сполук та не сприяють утворенню твердих розчинів на основі бінарних сполук і областей гомогенності тернарних сполук. На противагу до систем з Карбоном, потрійні системи M-B-Si характеризуються утворенням твердих розчинів значної протяжності та утворенням надструктур. Усі потрійні системи R-B-C

поділені на чотири групи, залежно від здатності до утворення сполук та складності фазових рівноваг. Запропонована систематизація є основою пошуку борокарбідів із заданими властивостями. Ми синтезували 4 нові бінарні сполуки та 116 нових тернарних борокарбідів та боросиліцидів, для 98 з них визначили кристалічну структуру. Уперше розшифровано і описано 20 структурних типів. При застосуванні синтезу сполук з використанням флюсу, отримано нові сполуки, які не виявлені при застосуванні прямих методів синтезу. Серед них виявлено нові СТ бінарних і тернарних (боро)силіцидів РЗМ: $\text{DySi}_{1,7}$, Ho_2BSi_3 , $\text{Er}_8\text{B}_3\text{Si}_{17}$, $\text{Yb}_9\text{B}_3\text{Si}_{14}$, $\text{Er}_{18}\text{B}_6\text{Si}_{29}$, $\text{Er}_{27}\text{B}_4\text{Si}_{45}$. Проведено кристалохімічний аналіз 82 структурних типів, у яких кристалізуються борокарбіди та боросиліциди металів. Особливу увагу приділено встановленню взаємозв'язків між аристотипами і гетотипами структурних типів, урахувавши співвідношення група-підгрупа між просторовими групами. Кристалохімічний аналіз структурних типів, проведений на основі величини концентрації валентних електронів на атом неметалу (VEC), показав, що усі кристалічні структури тернарних борокарбідів і боросиліцидів металів діляться на чотири групи. Аналіз міжатомних віддалей та кратності зв'язку між атомами у кристалічних структурах сполук систем $M\text{-B}\{-\text{C},\text{Si}\}$ виявив, що як атоми Бору, так і атоми Карбону утворюють між собою одинарні, подвійні та потрійні зв'язки. Для атомів Силіцію у структурах виявлені лише одинарні та подвійні зв'язки. Проведено дослідження надпровідності у карбідів РЗМ та пов'язано її з присутністю в їхній кристалічній структурі пар C_2 . У сполуках з малим вмістом Карбону, де присутні лише ізольовані іони C^{4-} , надпровідність не виявлена. За даними досліджень магнітних властивостей нами встановлено, що переважна більшість тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ при температурах вище 50 К є парамагнетиками Кюрі-Вайса. При нижчих температурах відбуваються феро-, фери- або антиферомагнітні упорядкування. Проведено дослідження питомої теплоємності, магнітних та електротранспортних властивостей сполук і проаналізовано взаємозв'язки властивостей із кристалічними структурами. Запропонована систематизація дозволяє передбачити кристалічну структуру сполуки та шляхи впливу на її властивості.

Ключові слова: бориди, карбіди, силіциди, борокарбіди, боросиліциди, рентгеноструктурний аналіз, фазові рівноваги, діаграма стану, кристалічна структура, електронна структура, надпровідність, електричний опір, магнітні властивості, теплоємність, кристалохімічні закономірності.

АННОТАЦИЯ

Бабижецкий В. С. Кристаллохимия борокарбидов и боросилицидов редкоземельных металлов. Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» (102 – Химия). – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2018. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко.

Диссертационная работа посвящена изучению кристаллохимии борокарбидов и боросилицидов редкоземельных металлов. По результатам работы впервые

установлено взаимодействие компонентов и построены изотермические сечения диаграмм состояния в полном концентрационном интервале 15 тройных систем, содержащих редкоземельный металл, бор, углерод или кремний. В результате проведенного анализа литературных и полученных нами данных о взаимодействии компонентов в тройных системах R - B - C и R - B - Si , выявлены закономерности и особенности строения изотермических сечений диаграмм состояния. В системах R - B - C значительные различия характеристик химических элементов способствуют образованию соединений и не способствуют образованию твердых растворов на основе двойных соединений, а также областей гомогенности тройных соединений. В противоположность к системам с углеродом, тройные системы M - B - Si характеризуются образованием твердых растворов значительной протяженности и образованием сверхструктур. Все тройные системы R - B - C разделены на четыре группы в зависимости от способности к образованию соединений и сложности фазовых равновесий. Предложенная систематизация является основой поиска борокарбидов с заданными свойствами. Впервые синтезированы 4 новые двойные соединения и 116 новых тройных борокарбидов и боросилицидов, для 98 из них определена кристаллическая структура. Впервые расшифровано и описано 20 структурных типов. При применении синтеза соединений с использованием флюса, получены новые соединения, не обнаруженные при применении прямых методов синтеза. Среди них выявлены новые СТ бинарных и тернарных (боро)силицидов РЗМ: $DySi_{1,7}$, Ho_2BSi_3 , $Er_8B_3Si_{17}$, $Yb_9B_3Si_{14}$, $Er_{18}B_6Si_{29}$, $Er_{27}B_4Si_{45}$. Проведен подробный кристаллохимический анализ 82 структурных типов, в которых кристаллизуются борокарбиды и боросилициды металлов. Особое внимание уделено установлению взаимосвязей между аристотипами и геттотипами структурных типов, учитывая соотношение группа-подгруппа между пространственными группами, включая взаимосвязи правильных систем точек и положений атомов в кристаллических структурах. Кристаллохимический анализ структурных типов, проведенный на основе величины концентрации валентных электронов, показал, что все кристаллические структуры тернарных борокарбидов и боросилицидов металлов делятся на четыре группы. Анализ межатомных расстояний и кратности связи между атомами в кристаллических структурах соединений систем M - B - $\{C, Si\}$ обнаружил, что атомы бора и также углерода, образуют между собой одинарные, двойные и тройные связи. Для атомов кремния в структурах обнаружены только одинарные и двойные связи. Проведены исследования сверхпроводимости карбидов РЗМ и связано её наличие с присутствием в их кристаллической структуре групп C_2 . В соединениях с низким содержанием углерода, где присутствуют только ионы C^{4-} , сверхпроводимость не обнаружена. По данным исследований магнитных свойств установлено, что подавляющее большинство тернарных борокарбидов и боросилицидов РЗМ при температурах выше 50 К является парамагнетиками Кюри-Вайса. При более низких температурах происходят ферро-, ферри- или антиферромагнитные упорядочения. Проведено исследование удельной теплоёмкости, магнитных и электрических свойств соединений и проанализированы их взаимосвязи с кристаллическими структурами. Предложенная систематизация позволяет предположить кристаллическую структуру соединения и пути влияния на её свойства.

Ключевые слова: бориды, силициды, карбиды, борокарбиды, боросилициды, рентгеноструктурный анализ, фазовые равновесия, диаграмма состояния, кристаллическая структура, электронная структура, сверхпроводимость, электрическое сопротивление, магнитные свойства, теплоёмкость, кристалло-химические закономерности.

SUMMARY

Babzhetsky V. S. Crystal chemistry of the rare-earth metal borocarbides and borosilicides. – Manuscript.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Chemical Sciences in speciality 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – Ivan Franko National University of Lviv. Lviv, 2018. – Ivan Franko National University of Lviv.

The manuscript highlights the crystal chemistry of the rare-earth metal borocarbides and borosilicides. For the first time the data about interaction of boron, carbon, and silicon with the rare earth are summarized. Regularities of the interaction were deduced from the analysis of the phase diagrams. All the phase equilibria observed can be classified with respect to the chemical ability of the metal element to form binary borides, binary carbides and/or ternary boron carbide compounds and the complexity of the phase equilibria. Contrary to the ternary systems with carbon the existence of extended solid solutions were established in the *M-B-Si* systems. Four new binary and 116 new ternary compounds were synthesized and 98 of them were characterized structurally. Twenty new structure types have been determined. Single crystals of binary and ternary rare-earth metal silicides and borosilicides were also obtained by tin flux synthesis. Among them, six new structure types were established: $\text{DySi}_{1.7}$, Ho_2BSi_3 , $\text{Er}_8\text{B}_3\text{Si}_{17}$, $\text{Yb}_9\text{B}_3\text{Si}_{14}$, $\text{Er}_{18}\text{B}_6\text{Si}_{29}$, $\text{Er}_{27}\text{B}_4\text{Si}_{45}$. Metal borocarbides and borosilicides crystallize in 82 structure types, which description is presented in the manuscript. The work especially focuses on the group – subgroup and arystotype – hettotype relations linked the space group theory with crystal chemistry. The symmetry reduction, cell and atomic site transformation of the crystal structures were analyzed. Detailed analysis of electronic structure calculations showed that the interaction between *d*-electrons of metal atoms and *p*-electrons of nonmetal atoms highly affect on the bond order of covalent bonding. Based on the valence electron concentration, all ternary borocarbides and borosilicides form four groups. In the first group with high metal concentration and $\text{VEC} > 6.5$ single non-metal atoms fill voids in the subcell of metal atoms. If the VEC decrease to the range from 5.0 to 6.5, the covalently bonded B_2 -, C_2 - or Si_2 - pairs in the crystal structures of ternary rare earth borocarbides are formed. In the small range of VEC from 5.0 to 5.61 for the second group of crystal structures, beside the single carbon atoms and the BC_2 groups, zigzag one-dimensional $(\text{B/C})_\infty$ chains were observed. Two-dimensional planar non-metal atom layer is composed of different boron and carbon atoms rings by decreasing of VEC to interval 4.25-4.80. These structures refer the third group. In the fourth group the covalently bonded non-metal atoms form three-dimensional frameworks, in which the voids are filled with metal atoms. Ternary metal borocarbides and borosilicides, having icosahedra B_{12} as an element of the framework, exist in the small VEC range from 3.10 to 3.28.

An analysis of the interatomic distances and bonding order in the crystal structures of the ternary compounds indicate single, double and triple bonding for boron and carbon atoms. For silicon atoms single and double bonds were observed. The increasing of

averaged valence electron concentration leads to the destroying of the three-dimensional framework of non-metal atoms and to formation of two-dimensional planar layers, infinite boron-carbon chains and finally to the finite quasi-molecular entities.

The relationship between valence electron concentrations on the C_2 groups in the crystal structures of the carbides of rare earths and their superconductivity were found and discussed. T_c reach their maximum for VECs between 4 and 5.

The ternary borocarbides with the composition of RB_2C , in which planar two-dimensional networks from non-metal atoms are formed, are characterized by transitions to a ferromagnetic state for $R = Dy, Ho$. The compounds RB_2C ($R = Dy, Ho$), similarly to RB_2C_2 , exhibit a quadropolar interaction between R^{3+} spins. For RB_2C compounds ($R = Ce, Er, Tm$), antiferromagnetic transitions establish at $T_N = 1.5, 16.3$ and 12.0 K respectively, which were confirmed by electrical resistivity studies. The rare earth borocarbides, which crystal structures contain one-dimensional chains composed from non-metal atoms or B_xC_y groups exhibit metallic properties. In the majority of the series of isostructural compounds $R_xB_yC_z$ a ferromagnetic ordering at low temperatures was observed. The highest T_C values were detected for $Gd_5B_2C_5$ (130.0 K) and $Tb_{15}B_4C_{14}$ (140.9 K). Only for four compounds a transition to the antiferromagnetic state was found: $Gd_5B_2C_6$ (26.9 K), $Pr_{15}B_6C_{20}$ (8.0 K), $Ce_5B_4C_5$ (5.0 K) and $Tm_4B_3C_4$ (3.0 K).

Magnetic properties of binary R_xSi_y silicides showed that all of them are characterized by complex magnetic behavior and magnetic transformations below 100 K. Two magnetically ordered transitions for each gadolinium silicide compound were determined: $GdSi_2$ ($T_C = 14$ K, $T_N = 26$ K), $GdSi_{2-x}$ ($T_C = 35$ K, $T_N = 54$ K), $GdSi$ ($T_C = 78$ K, $T_N = 54$ K). Our study on the substitution of boron atoms by silicon in binary borides RB_2 ($R = Dy, Ho$) showed that the increase in the content of silicon leads to a decrease in the values of T_C and an increase in magneto-crystalline anisotropy. When boron atoms are included in the binary silicides of the composition R_5Si_3 ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) a ternary compounds of $R_5B_xSi_3$ composition are formed. The boron inclusion changes the antiferromagnetic transitions and decreases the values of θ_p , except for the Er_5BSi_3 compound, for which the transition to the ferromagnetic state was observed at 14 K. The maxima of the magnetic susceptibility of the ternary compounds $R_5B_8Si_2$ ($R = Tb, Dy$) at $T_N = 45$ and 28 K also indicate an antiferromagnetic non-collinear arrangement of magnetic structures. For $Gd_5B_8Si_2$ a ferromagnetic transition at $T_C = 70$ K was detected.

The magnetic properties of investigated compounds are in general consistent with a trivalent state for rare earth ions, and the magnetic orders shifted to the low temperatures with lower VECs, which correspond to the formation of three-dimensional framework of non-metal atoms in the crystal structures. According to studies of magnetic properties, the majority of ternary borocarbides and borosilicides of rare earths at temperatures above 50 K follow a simple Curie-Weiss law. At lower temperatures a crossover to ferro-, ferri- or antiferromagnetic state occurs. The results of specific heat capacity and electrical resistivity measurements prove the types of magnetic ordering and preferable metallic character of the investigated compounds. The proposed systematization allows predicting the crystal structure of the compounds and the ways of influence on its properties.

Keywords: borides, silicides, carbides, borocarbides, borosilicides, crystal structure analysis, X-ray diffraction, phase equilibria, phase diagram, crystal structure, electronic structure calculations, superconductivity, resistivity, magnetism, specific heat capacity.