

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Львівський національний університет імені Івана Франка

КРАЧАН ТЕТЯНА МИХАЙЛІВНА



УДК 546.66'47'62'68 + 546.55/.59+544.015.3+548.3+537.621

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА
СПОЛУК У СИСТЕМАХ Y–{Cu, Ag}–Al, {Y, La}–Ag–Ga
ТА СПОРІДНЕНИХ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Стельмахович Богдан Мирославович
доцент кафедри аналітичної хімії
Львівський національний університет
імені Івана Франка МОН України.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Федорчук Анатолій Олександрович
професор кафедри біологічної та загальної хімії
Львівського національного університету ветеринарної
медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького МОН України;

кандидат хімічних наук, доцент
Сабов Мар'ян Юрійович
доцент кафедри неорганічної хімії
ДВНЗ “Ужгородський національний університет”
МОН України.

Захист відбудеться 3 липня 2018 р. о 17 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 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 29 травня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Яремко З.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Синтез нових сполук та дослідження їхньої будови і фізичних властивостей є перспективним напрямом розвитку сучасної хімічної науки. Виявлення взаємозв'язку між складом, структурою і властивостями нових сполук створює можливість цілеспрямованого пошуку матеріалів із заданими техніко-експлуатаційними властивостями. Основою для таких досліджень є побудова діаграм стану, які відображають результати взаємодії компонентів у системах.

Джерелом створення речовин із певними цінними характеристиками є інтерметаліди. Особливу увагу сьогодні приділяють сполукам, що містять рідкісноземельні метали, які ще недостатньо вивчені як матеріали з унікальними властивостями. Інтенсивно ведуться роботи з синтезу та дослідження кристалічної структури і фізичних властивостей алюмінідів та галідів РЗМ. Сплави на основі алюмінію мають важливе практичне значення, їх широко застосовують в різних галузях, оскільки вони легкі, міцні, пластичні і характеризуються високою корозійною стійкістю. Галіди вирізняються спектром цінних властивостей, які дають змогу використовувати їх як композитні матеріали, у техніці напівпровідників та для виробництва оптичних пристроїв спеціального призначення. Легкоплавкі сплави галію з цинком і оловом застосовують як теплоносії в ядерних реакторах.

Значну кількість відомих робіт присвячено дослідженню потрійних систем RE–{Cu, Ag}–{Al, Ga}, причому більше вивчено системи RE–{Cu, Ag}–Al. Дослідження систем Y–{Cu, Ag}–Al дасть змогу зробити певні узагальнення і висновки щодо взаємодії РЗМ ітрієвої підгрупи з міддю, сріблом та алюмінієм, а порівняння взаємодії компонентів у системах RE–Ag–Al і RE–Cu–Al – проаналізувати вплив заміни атомів Купруму на атоми Аргентуму на утворення тернарних сполук, твердих розчинів та їхні кристалічні структури.

Системи RE–Cu–Ga вивчені достатньо ґрунтовно у повному або частковому концентраційному інтервалах, встановлені фазові рівноваги практично з усіма РЗМ. Щодо систем RE–Ag–Ga, то в літературі є інформація про ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Ce, Gd, Tb, Yb}–Ag–Ga, натомість інші системи досліджували з метою синтезу окремих бінарних і тернарних сполук, вивчення умов їхнього утворення, кристалічних структур і властивостей. Дослідження систем {Y, La}–Ag–Ga дасть змогу здійснити порівняльний аналіз і зробити відповідні прогнози щодо взаємодії компонентів у інших, ще не досліджених, системах.

Системи RE–Zn–{Al, Ga} сьогодні вивчено значно менше, переважно, з метою синтезу тернарних сполук окремих структурних типів. Дослідження фазових рівноваг системи Ho–Zn–Al дасть змогу проаналізувати вплив заміни d-елемента на склад і структуру тернарних інтерметалідів.

Дослідження кристалічних структур нових алюмінідів і галідів, які утворюються у згаданих вище системах, дасть змогу глибше вивчити взаємозв'язки між окремими класами інтерметалічних сполук. Отже, робота є актуальною в неорганічній хімії, а також перспективною з точки зору створення нових матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до науково-тематичних планів кафедри за держбюджетними

темами: “Синтез та визначення кристалічних та модульованих структур тернарних сполук перехідних та рідкісноземельних металів з *p*-елементами” (номер державної реєстрації 0100U001420); “Синтез, структура і властивості боридів, алюмінідів, галідів, фосфідів та стибідів як основа для пошуку нових неорганічних матеріалів” (номер державної реєстрації 0103U001884); “Синтез, структура та властивості тернарних сполук *p*-елементів III, V груп з перехідними і рідкісноземельними металами та їх гідридів”, номер державної реєстрації 0107U002053); “Нові багатокомпонентні сполуки *p*-елементів III, V груп з перехідними і рідкісноземельними металами: синтез, структура, властивості” (номер державної реєстрації 0109U002093); “Фізико-хімічний аналіз систем рідкісноземельний метал – перехідний метал – *p*-елемент III, V груп: синтез, структура та властивості сполук” (номер державної реєстрації 0112U001278); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (номер державної реєстрації 0118U003609).

Дисертант виконувала частину експериментальних досліджень, пов’язаних із синтезом зразків, їхнім дослідженням методами рентгенівської дифракції, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану, розшифруванням кристалічних структур нових сполук та уточненням структур відомих сполук; аналізом та інтерпретацією результатів виміру магнітних властивостей сплавів.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було встановлення особливостей взаємодії компонентів у системах Y–Cu–Al, Y–Ag–Al, Y–Ag–Ga, La–Ag–Ga та Ho–Zn–Al, порівняння одержаних результатів із відомими даними про споріднені системи. Для досягнення поставленої мети необхідно опрацювати літературні відомості, синтезувати зразки, провести рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз синтезованих зразків, побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем, визначити кристалічну структуру нових сполук, провести аналіз одержаних результатів.

Об’єкт дослідження: взаємодія компонентів у потрійних системах Y–Cu–Al, Y–Ag–Al, Y–Ag–Ga, La–Ag–Ga, Ho–Zn–Al.

Предмет дослідження: ізотермічні перерізи діаграм стану систем Y–Cu–Al, Y–Ag–Al, Y–Ag–Ga, La–Ag–Ga та Ho–Zn–Al; кристалічні структури тернарних сполук, що утворюються в цих та споріднених системах, фізичні властивості деяких фаз.

Методи дослідження: синтез зразків сплавленням шихти з вихідних компонентів у електродуговій печі; спікання порошків вихідних компонентів у вакуумованих кварцових ампулах; гомогенізувальний відпал одержаних сплавів; рентгенофазовий аналіз для встановлення фазових рівноваг у досліджуваних системах; рентгеноструктурний аналіз для підтвердження кристалічної структури сполук. Виміри магнітної сприйнятливості та питомої теплоємності при вивченні магнітних властивостей сполук.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем: Y–Cu–Al при 820 K, Y–Ag–Al при 870 K, Y–Ag–Ga при 670 K, La–Ag–Ga та Ho–Zn–Al при 770 K (усі системи вивчено в області до 0,50 мол. част. РЗМ), а також La–Ag–Ga при 570 K (в області до 0,333 мол. част. La). У досліджених системах виявлено існування 15 нових тернарних сполук, для яких вперше вивчено кристалічну структуру.

Рентгеноструктурним методом полікристала визначено координати атомів та спосіб їхнього розподілу у структурах 11 відомих тернарних алюмінідів та галідів. Визначено граничні склади твердих розчинів на основі бінарних та області гомогенності тернарних сполук. Проведене порівняння взаємодії компонентів і кристалічних структур сполук у системах $Y-\{Cu, Ag\}-Al$, $\{Y, La\}-Ag-Ga$, $Ho-Zn-Al$ зі спорідненими системами за участю рідкісноземельних металів, міді, цинку, срібла, алюмінію або галію виявило значну подібність складів, областей існування та ізоструктурність низки тернарних сполук, що дає змогу спрогнозувати утворення сполук певних складів у споріднених системах.

Вперше вивчено магнітні властивості фаз $Ho_6Ag_{15,32}Al_{14,01}$ та $Ho_6Ag_{16,18}Al_{13,36}$, для яких виявлено магнітне впорядкування за низьких температур.

Практичне значення одержаних результатів. На основі одержаних результатів проаналізовано взаємодію компонентів у системах $Y-\{Cu, Ag\}-Al$, $\{Y, La\}-Ag-Ga$ і проведено їх порівняння з іншими системами за участю рідкісноземельних металів, перехідних металів, алюмінію або галію. Виявлені взаємозв'язки між кристалічними структурами сполук дають змогу спрогнозувати особливості взаємодії в інших, ще не досліджених системах, планомірно синтезувати нові інтерметаліди. Дані про структури та властивості сполук можуть бути довідниковим матеріалом для фахівців у галузі кристалохімії, матеріалознавства і хімічної технології, а також основою для цілеспрямованого пошуку нових матеріалів. Дифракційні дані деяких тернарних сполук поповнили базу Міжнародного центру дифракційних даних ICDD.

Інтерпретація магнітних властивостей дає змогу моделювати потенційні фізико-хімічні характеристики сполук.

Особистий внесок здобувача. Завдання дисертаційної роботи сформульовано за безпосередньої участі дисертанта. Пошук та аналіз літературних відомостей, синтез зразків, дослідження фазових рівноваг у системах $Y-\{Cu, Ag\}-Al$, $\{Y, La\}-Ag-Ga$, $Ho-Zn-Al$, вивчення кристалічної структури сполук проведено автором дисертації самостійно згідно із рекомендаціями наукового керівника.

Масиви експериментальних інтенсивностей для полікристалічних зразків отримано разом із доц. Стельмаховичем Б.М. Масиви дифракційних даних для монокристалів одержано спільно зі ст. наук. співр. кафедри неорганічної хімії Давидовим В.М. Поміри магнітних властивостей проведено на кафедрі фізики твердого тіла Карлового університету, Прага, Чеська республіка доцентом Стельмаховичем Б.М. Інтерпретацію та узагальнення одержаних результатів, підготовку публікацій проведено спільно з науковими керівниками д.х.н., проф. Кузьмою Ю.Б. та к.х.н., доц. Стельмаховичем Б.М.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи представлено на 8 міжнародних та українських наукових конференціях, звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка, наукових семінарах кафедри аналітичної хімії: XIII International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Stresa, Italy, 4-7 April 2000); VI School-Conference Phase Diagrams in Material Science (Kyiv, 14-20 October 2001); VIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 25-28 September 2002); Науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2005” (Львів, 25-27 травня 2005 р.); XII International Conference on Crystal

Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 22-26 September 2013); The XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 12-15 September 2015); XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 25-29 September 2016); XVI Науковій конференції "Львівські хімічні читання – 2017" (Львів, 28-31 травня 2017 р.); звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка (2000 р., 2001 р., 2003 р., 2016 р., 2018 р.); наукових семінарах кафедри аналітичної хімії (31 березня 2015 р. та 26 червня 2017 р.).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел та 3 додатків. Дисертація викладена на 208 сторінках, містить 76 таблиць, 64 рисунки. Список використаних літературних джерел нараховує 212 назв.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, поставлено мету та визначено завдання досліджень, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У **першому** розділі наведено літературні дані про взаємодію компонентів у подвійних системах, які обмежують досліджувані потрійні: {Cu, Ag, Zn, Y, Ho}-Al, {Ag, Y, La}-Ga, Y-Cu, Ho-Zn, {Y, La}-Ag; а також у споріднених потрійних системах $RE-T$ -{Al, Ga}, де RE – рідкісноземельні метали, T – перехідні d -метали Ib та Pb групи (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg). Розглянуто кристалографічні характеристики відомих бінарних і тернарних сполук, що в них утворюються. Проведено аналіз взаємодії компонентів у цих системах.

У **другому** розділі описано методику експериментальних досліджень. Для приготування зразків використовували компактні метали чистотою (масові частки основного компонента): РЗМ (не менше 0,995), мідь (0,9999), срібло (0,999), цинк (0,9995), алюміній (0,9999), галій (0,9999). Домішками в рідкісноземельних металах є, переважно, інші лантаніди. Зразки з міддю та сріблом одержували сплавленням суміші вихідних металів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Для цього вихідні метали подрібнювали, зважували з точністю $\pm 0,001$ г і сплавили в електродуговій печі при напрузі 30 В та силі струму 200-300 А. Склад зразків контролювали зважуванням. Якщо втрати під час синтезу і відпалу не перевищували 3 мас. %, то вважали, що склад зразка співпадає зі складом шихти.

Для гомогенізування сплави поміщали у вакуумовані кварцові ампули і відпалювали в муфельних печах при температурах дослідження ізотермічних перерізів відповідних діаграм стану. Зразки з високим вмістом міді, срібла та РЗМ (більше 0,50 мол. част. Cu і Ag, або 0,40 мол. част. РЗМ) гомогенізували понад 1000 год. Сплави з галієм попередньо загортали у молібденову фольгу, запаювали у вакуумовані кварцові ампули і відпалювали зразки, що містили більше, ніж 0,7 мол. част. Ga за 570 К, близько 2900 год. Сплави з нижчим вмістом галію відпалювали за 770 К впродовж 720 год.

Зразки із цинком синтезували шляхом двократного спікання спресованих порошків вихідних компонентів (таблетки поміщали у молібденові або корундові тиглі) у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних печах за 770 К впродовж 800–1000 год. Після відпалу зразки гартували в холодній воді, не розбиваючи ампули. Час гомогенізувального відпалу підбирали експериментально шляхом контролю рівноважності сплавів: відпалювання проводили до того часу, доки висококутові відбиття на рентгенограмах порошку не розщеплювались на α_1 і α_2 , а їхній набір не залишався незмінним незалежно від тривалості відпалу.

Для синтезу монокристалів сплави поміщали в корундові тиглі, які запаювали у вакуумовані кварцові ампули, нагрівали їх до 1270 К, витримували за цієї температури впродовж 30–60 хв і повільно (5–10 град/хв) охолоджували до температури гомогенізувального відпалу.

Фазові рівноваги у системах вивчали за дебаєграмами (камери РКД-57, Сг К випромінювання) та дифрактограмами (порошковий дифрактометр ДРОН-3М, Сг $K\alpha$ випромінювання). Попередні дослідження монокристалів проводили фотографічними методами: Лауе, обертання (камера РКВ-86, Мо К, Сг К випромінювання). Масиви експериментальних інтенсивностей відбить одержано на автоматичному дифрактометрі ДАРЧ-1 (Мо $K\alpha$ випромінювання).

Масиви експериментальних інтенсивностей відбить від полікристалічних зразків отримували на дифрактометрах ДРОН-3М (Сг $K\alpha$ випромінювання) та STOE STADI P (Сг $K\alpha_1$ випромінювання). Уточнення параметрів елементарних комірок, координат атомів, їхніх параметрів зміщення і коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій виконували з використанням програм CSD, WinCSD.

Поміри магнітної сприйнятливості та питомої теплоємності проводили на установці Quantum Design PPMS; VSM опція (Карловий Університет, м. Прага, Чеська Республіка) в інтервалі температур 1,8–300 К та за напруженості магнітного поля до 6 Тл.

У **третьому** розділі наведено результати досліджень фазових рівноваг у потрійних системах: Y–Cu–Al за 820 К, Y–Ag–Al за 870 К, Y–Ag–Ga за 670 К, La–Ag–Ga за 570 та 770 К, Ho–Zn–Al за 770 К і побудовано ізотермічні перерізи їхніх діаграм стану; визначення граничних складів твердих розчинів на основі бінарних сполук та меж областей гомогенності тернарних інтерметалідів; вивчення кристалічної структури нових тернарних сполук; дослідження магнітних властивостей окремих сполук.

Система Y–Cu–Al (рис. 1, а). Для дослідження фазових рівноваг у системі Y–Cu–Al при 820 К синтезовано 80 потрійних зразків в області до 0,50 мол.част. Y. У системі виявлено значну розчинність третього компонента в бінарних сполуках і визначено граничні склади твердих розчинів на їхній основі: $YCu_{1,8}Al_{0,2}$ (СТ KHg_2), $YCu_{0,3}Al_{1,7}$ (СТ $MgCu_2$) та $YCu_{0,4}Al_{0,6}$ (СТ $CsCl$). Підтверджено існування раніше відомих тернарних алюмінідів: $YCu_{4,40}Al_{7,60}$ (СТ $ThMn_{12}$) та $Y_2Cu_{11,48}Al_{5,52}$ (СТ Th_2Zn_{17}), уточнено координати атомів і спосіб їхнього розподілу в структурах сполук.

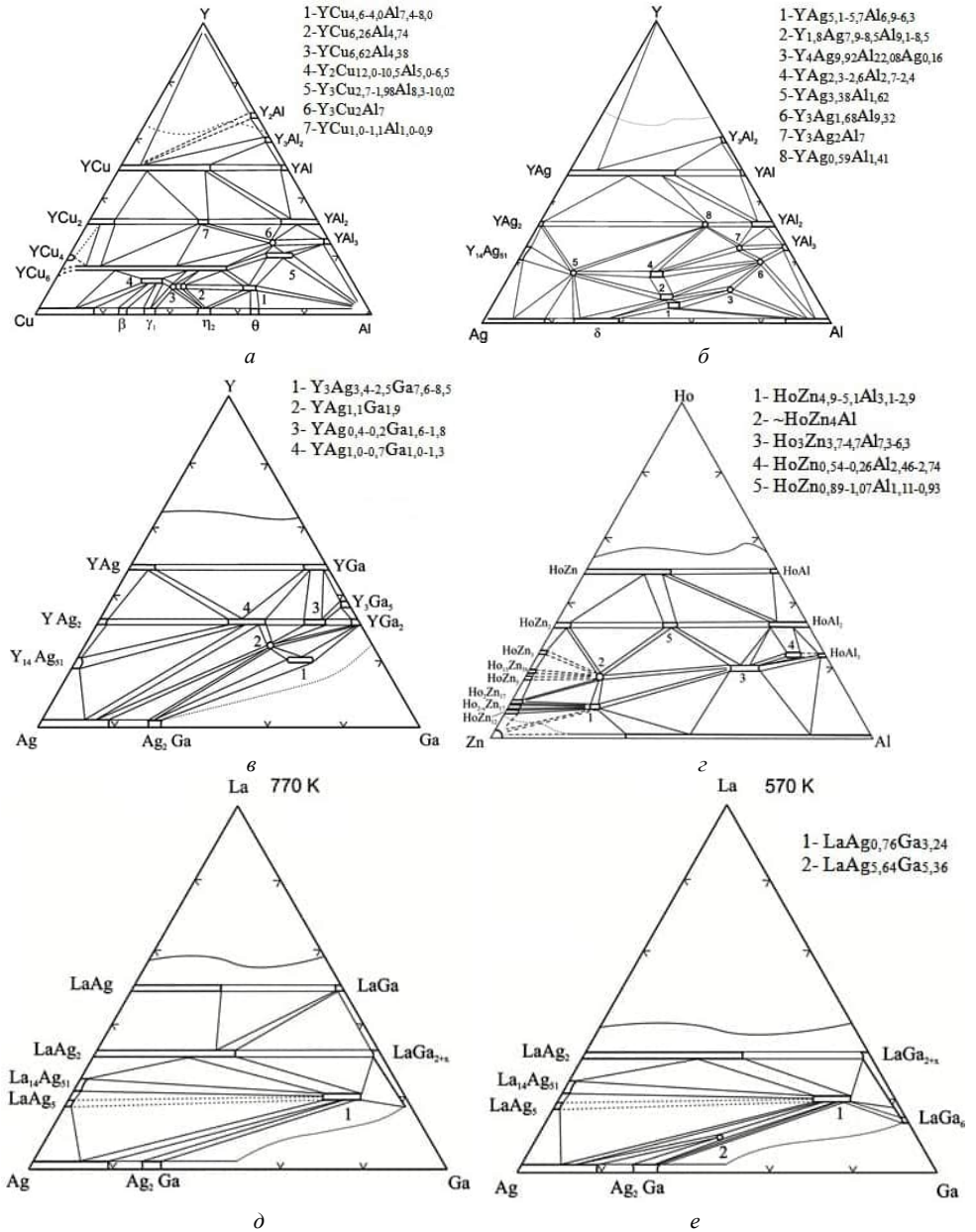


Рисунок 1 Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Y–Cu–Al при 820 K (а), Y–Ag–Al при 870 K (б) Y–Ag–Ga при 670 (в), Ho–Zn–Al при 770 K (г), La–Ag–Ga при 770 K (д) та La–Ag–Ga при 570 K (е)

За температури дослідження ми не виявили відому з літератури сполуку $YCu_{1,0-0,25}Al_{3,0-3,75}$ (СТ $BaAl_4$), натомість, за близького складу знайдено нову тернарну сполуку $Y_3Ag_{1,5}Al_{9,5}$ зі спорідненою структурою типу La_3Al_{11} . За температури 820 К виявлено існування нових сполук $YCu_{6,26}Al_{4,74}$ (СТ $BaCd_{11}$) і $YCu_{6,62}Al_{4,38}$ (СТ $Tb(Cu_{0,58}Al_{0,42})_{11}$), $Y_3Cu_2Al_7$ (СТ $Ca_3Cu_2Al_7$) та визначено їхні кристалічні структури. Простежена зміна параметрів елементарних комірок тернарних сполук зі структурами типів $ThMn_{12}$, Th_2Zn_{17} , La_3Al_{11} та Fe_2P залежно від складу зразка свідчить про незначні області гомогенності цих фаз: $YCu_{4,6-4,0}Al_{7,4-8,0}$ (СТ $ThMn_{12}$), $Y_2Cu_{12,0-10,5}Al_{5,0-6,5}$ (СТ Th_2Zn_{17}), $Y_3Cu_{2,7-1,98}Al_{8,3-10,02}$ (СТ La_3Al_{11}), $YCu_{1,0-1,1}Al_{1,0-0,9}$ (СТ Fe_2P).

Система $Y-Ag-Al$ (рис. 1, б). Для дослідження фазових рівноваг у системі $Y-Ag-Al$ при 870 К синтезовано 70 зразків із вмістом до 0,50 мол. част. Y . Підтверджено існування бінарних сполук: δ – проміжна фаза змінного складу системи $Ag-Al$ із СТ Mg , $Y_{14}Ag_{51}$ (СТ $Gd_{14}Ag_{51}$), YAg_2 (СТ $MoSi_2$), YAg (СТ $CsCl$), YAl_2 (СТ $MgCu_2$), YAl (СТ Tl) та Y_3Al_2 (СТ Zr_3Al_2). Встановлено, що сполука YAl_2 розчиняє до 0,04 мол. част. Ag , а сполука YAg – до 0,30 мол. част. Al . Інші бінарні сполуки не розчиняють помітних кількостей третього компонента. Підтверджено існування трьох раніше відомих тернарних алюмінідів: $YAg_{5,23}Al_{6,77}$ (СТ $ThMn_{12}$), $Y_{1,82}Ag_{8,35}Al_{8,65}$ (СТ Th_2Ni_{17}), $Y_6Ag_{15,1}Al_{14,6}$ (СТ $DyAg_{2,4}Al_{2,6}$) та уточнено їхню структуру. Вперше одержано і визначено кристалічну структуру сполук $Y_4Ag_{9,92}Al_{22,08}Ag_{0,16}$ (СТ $Yb_4(Cu_{0,26}Al_{0,74})_{33}$), $Y_3Ag_2Al_7$ (СТ $Ca_3Cu_2Al_7$), $YAg_{0,59}Al_{1,41}$ (СТ KHg_2), $YAg_{3,38}Al_{1,62}$ (СТ $Sm(Ag_{0,73}Al_{0,27})_5$) та $Y_3Ag_{1,5}Al_{9,5}$ (СТ La_3Al_{11}). Сполуки зі СТ $ThMn_{12}$, Th_2Ni_{17} , $DyAg_{2,4}Al_{2,6}$ мають області гомогенності і їхні склади описують формули: $YAg_{5,1-5,7}Al_{6,9-6,3}$, $Y_{1,8}Ag_{7,9-8,5}Al_{9,1-8,5}$, $YAg_{2,3-2,6}Al_{2,7-2,4}$, відповідно.

Система $Y-Ag-Ga$ (рис. 1, в). За результатами дослідження 68 двокомпонентних та трикомпонентних сплавів методами рентгенівського фазового та структурного аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y-Ag-Ga$ при 670 К в області 0–0,50 мол. част. Y . В системі $Y-Ga$ підтверджено існування бінарних сполук YGa_2 (СТ AlB_2), Y_3Ga_5 (СТ Tm_3Ga_5) та YGa (СТ Tl). Сполуки YGa та YAg розчиняють до 0,10 та 0,125 мол. част. Ag і Ga , відповідно, утворюючи тверді розчини заміщення. У системі $Ag-Ga$ ідентифіковано бінарну сполуку Ag_2Ga (СТ Mg_2In). У потрійній системі підтверджено існування трьох раніше відомих тернарних галідів: $Y_3Ag_{2,55}Ga_{8,45}$ (СТ La_3Al_{11}), $YAg_{0,22}Ga_{1,78}$ (СТ $CaIn_2$), $YAg_{0,72}Ga_{1,28}$ (СТ KHg_2) та визначено їхні області гомогенності. Вперше виявлено і визначено кристалічну структуру сполуки $YAg_{1,1}Ga_{1,9}$ (СТ $\beta-YbAgGa_2$).

Система $La-Ag-Ga$ (рис. 1, д, е). За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи діаграми стану системи $La-Ag-Ga$ при 770 К (за вмісту La до 0,50 мол. част.) та 570 К (за вмісту La до 0,333 мол. част.). За температури 770 К підтверджено існування таких бінарних сполук: $LaGa_2$ (СТ AlB_2), $La_{14}Ag_{51}$ (СТ $Gd_{14}Ag_{51}$), $LaAg$ (СТ $CsCl$), $LaAg_2$ (СТ KHg_2), Ag_2Ga (СТ Mg_2In). Сполуку $AgGa$ (СТ $CsCl$) за температур дослідження не виявлено. Розчинність галію в бінарній сполуці $LaAg$ не перевищує 0,22 мол. част. Граничний склад твердого розчину на основі сполуки $LaAg_2$ описує формула $LaAg_{1,05}Ga_{0,95}$ (СТ KHg_2). Підтверджено існування тернарного галіду зі структурою типу $BaAl_4$ та уточнено

його структуру: сполука має помітну область гомогенності, її склад описує формула $\text{LaAg}_{1,0-0,5}\text{Ga}_{3,0-3,5}$. За температури 570 К (рис. 1, *e*) виявлено нову тернарну сполуку $\text{LaAg}_{5,64}\text{Ga}_{5,36}$ (СТ BaHg_{11}).

Система Ho–Zn–Al (рис. 1, *з*). Для дослідження фазових рівноваг системи Ho–Zn–Al виготовлено 40 зразків. Унаслідок проведених досліджень побудовано діаграму фазових рівноваг системи Ho–Zn–Al при 770 К в області до 0,50 мол. част. Ho. Підтверджено існування бінарних фаз, наведених на діаграмі фазових рівноваг. Встановлено, що за температури 770 К бінарна сполука HoAl_3 має кристалічну структуру власного типу (ПГ $R\bar{3}m$, $a = 0,60535(9)$, $c = 3,5814(6)$ нм). Бінарні сполуки HoZn_{12} , $\text{Ho}_{2-x}\text{Zn}_{17}$, $\text{Ho}_2\text{Zn}_{17}$, HoZn_2 і HoZn розчиняють до 0,085, 0,047, 0,068, 0,050 та 0,24 мол. част. Al, відповідно; фаза Лавеса HoAl_2 розчиняє до 0,10 мол. част. Zn. У системі підтверджено існування двох раніше відомих тернарних інтерметалідів: HoZn_5Al_3 (власний СТ) та $\text{Ho}_3\text{Zn}_{4,4}\text{Al}_{6,6}$ (СТ $\text{La}_3\text{Al}_{11}$). Ці фази мають області гомогенності, їхні склади описують формули: $\text{HoZn}_{4,9-5,1}\text{Al}_{3,1-2,9}$ та $\text{Ho}_3\text{Zn}_{3,7-4,7}\text{Al}_{7,3-6,3}$, відповідно. Під час дослідження фазових рівноваг вперше виявлено та визначено кристалічні структури нових тернарних сполук $\text{HoZn}_{0,54}\text{Al}_{2,46}$ (СТ AuCu_3) і $\text{HoZn}_{0,89}\text{Al}_{1,11}$ (СТ CaIn_2). За складу $\sim\text{HoZn}_4\text{Al}$ виявлено нову тернарну сполуку, структура якої потребує подальших досліджень.

Кристаліграфічні характеристики фаз у досліджених системах наведено в табл. 1 (нумерація сполук у таблиці відповідає їхній нумерації на відповідному рисунку).

Кристалічні структури тернарних сполук

Структуру нової сполуки $\text{YCu}_{6,26}\text{Al}_{4,74}$ (СТ BaCd_{11}) вивчено методом полікристалу: СП $I48$; ПГ $I4_1/amd$, $a = 1,02775(3)$, $c = 0,65836(2)$ нм, $R_I = 0,073$, $R_P = 0,132$. Y $4a$ $0\ 3/4\ 1/8$; X1(0,44(4)Cu+3,56(4)Al) $4b$ $0\ 1/4\ 3/8$; X2(7,28(8)Cu+0,72(8)Al) $8d$ $0\ 0\ 1/2$; X3(17,3(2)Cu+14,7(2)Al) $32i$ $x\ y\ z$ ($x = 0,1226(2)$, $y = 0,4544(2)$, $z = 0,1809(2)$).

Кристалічну структуру нової сполуки $\text{YCu}_{6,62}\text{Al}_{4,38}$ (СТ $\text{Tb}(\text{Cu}_{0,58}\text{Al}_{0,42})_{11}$) досліджено рентгенівським методом порошку: СП $oF96$; $Fddd$, $a = 1,4276(1)$, $b = 1,4860(1)$, $c = 0,65657(5)$ нм, $R_I = 0,059$, $R_P = 0,153$. Y $8b$ $1/8\ 1/8\ 5/8$; X1(0,64(2)Cu+7,36(2)Al) $8a$ $1/8\ 1/8\ 1/8$; X2(16Cu) $16c$ $0\ 0\ 0$; X3(32Cu) $32h$ $x\ y\ z$ ($x = 0,2878(2)$, $y = 0,0863(2)$, $z = 0,9331(4)$); X4(4,35(6)Cu+27,65(6)Al) $32h$ ($x = 0,3314(3)$, $y = 0,0388(3)$, $z = 0,5767(7)$).

Структуру нової сполуки $\text{LaAg}_{5,64}\text{Ga}_{5,36}$ (СТ BaHg_{11}) вивчено рентгенівським методом порошку: СП $cP36$; ПГ $Pm\bar{3}m$, $a = 0,87649(1)$ нм, $R_I = 0,072$, $R_P = 0,156$. La $3d$ $1/2\ 0\ 0$; X1(0,37(2)Ag+0,63(2)Ga) $1b$ $1/2\ 1/2\ 1/2$; X2(8Ag) $8g$ $x\ x\ x$ ($x = 0,1755(2)$); X3(0,83(3)Ag+11,17(3)Ga) $12i$ $0\ y\ y$ ($y = 0,3490(3)$); X4(7,71(3)Ag+4,29(3)Ga) $12j$ $1/2\ y\ y$ ($y = 0,2671(3)$).

Таблиця 1 Кристалографічні характеристики тернарних сполук у системах
Y–{Cu, Ag}–Al, {Y, La}–Ag–Ga та Ho–Zn–Al

| № * | Фаза | СТ | ПГ | Параметри комірки, нм | | |
|--------|--|--|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| 1 | YCu _{4,6-4,0} Al _{7,4-8,0} | ThMn ₁₂ | <i>I4/mmm</i> | 0,8699(1)- 0,8734(1) | – | 0,5128(1)- 0,5138(1) |
| 2 | YCu _{6,26} Al _{4,74} | BaCd ₁₁ | <i>I4₁/amd</i> | 1,02774(2) | – | 0,65838(1) |
| 3 | YCu _{6,62} Al _{4,38} | Tb(Cu _{0,58} Al _{0,42}) ₁₁ | <i>Fddd</i> | 1,42754(6) | 1,48589(6) | 0,65654(2) |
| 4 | Y ₂ Cu _{12,0-10,5} Al _{5,0-6,5} | Th ₂ Zn ₁₇ | <i>R$\bar{3}m$</i> | 0,8672(2)- 0,8722(2) | – | 1,2616(3)- 1,2722(3) |
| 5 | Y ₃ Cu _{2,7-1,98} Al _{8,3-10,02} | La ₃ Al ₁₁ | <i>Immm</i> | 0,4192(1)- 0,4228(1) | 1,2423(3)- 1,2557(4) | 0,9812(2)- 0,9895(2) |
| 6 | Y ₃ Cu ₂ Al ₇ | Ca ₃ Cu ₂ Al ₇ | <i>R$\bar{3}m$</i> | 0,54877(1) | – | 2,54016(5) |
| 7 | YCu _{1,0-1,1} Al _{1,0-0,9} | Fe ₂ P | <i>P$\bar{6}2m$</i> | 0,7017(2)- 0,7027(2) | – | 0,4023(1)- 0,4035(1) |
| 1 | YAg _{5,1-5,7} Al _{6,9-6,3} | ThMn ₁₂ | <i>I4/mmm</i> | 0,91303(2) | – | 0,54646(2) |
| 2 | Y _{1,8} Ag _{7,9-8,5} Al _{9,1-8,5} | Th ₂ Ni ₁₇ | <i>P6₃/mmc</i> | 0,92852(1) | – | 0,90702(2) |
| 3 | Y ₄ Ag _{9,92} Al _{22,08} Ag _{0,16} | Yb ₄ (Cu _{0,26} Al _{0,74}) ₃₃ | <i>I4/mmm</i> | 0,88088(2) | – | 1,67647(4) |
| 4 | YAg _{2,3-2,6} Al _{2,7-2,4} | DyAg _{2,4} Al _{2,6} | <i>P6₃/mmc</i> | 0,91523(2) | – | 0,94167(3) |
| 5 | YAg _{3,38} Al _{1,62} | Sm(Ag _{0,73} Al _{0,27}) ₅ | <i>P$\bar{6}2m$</i> | 0,53701(5) | – | 0,9226(1) |
| 6 | Y ₃ Ag _{1,68} Al _{9,32} | La ₃ Al ₁₁ | <i>Immm</i> | 0,42889(6) | 1,26077(2) | 1,00319(1) |
| 7 | Y ₃ Ag ₂ Al ₇ | Ca ₃ Cu ₂ Al ₇ | <i>R$\bar{3}m$</i> | 0,55422(2) | – | 2,6259(1) |
| 8 | YAg _{0,59} Al _{1,41} | KHg ₂ | <i>Imma</i> | 0,45399(2) | 0,71551(3) | 0,78712(4) |
| 1 | Y ₃ Ag _{3,4-2,5} Ga _{7,6-8,5} | La ₃ Al ₁₁ | <i>Immm</i> | 0,4315(1)- 0,4301(1) | 1,2891(2)- 1,2855(2) | 0,9531(2)- 0,9522(1) |
| 2 | YAg _{1,1} Ga _{1,9} | β -YbAgGa ₂ | <i>Pnma</i> | 0,69654(3) | 0,43391(2) | 1,02126(5) |
| 3 | YAg _{0,4-0,2} Ga _{1,6-1,8} | CaIn ₂ | <i>P6₃/mmc</i> | 0,44854(2)- 0,44568(1) | – | 0,71643(4)- 0,72034(3) |
| 4 | YAg _{1,0-0,7} Ga _{1,0-1,3} | KHg ₂ | <i>Imma</i> | 0,45375(3)- 0,45302(2) | 0,70585(6)- 0,70805(3) | 0,78157(6)- 0,78056(3) |
| 1 | LaAg _{0,76} Ga _{3,24} | BaAl ₄ | <i>I4/mmm</i> | 0,43824(1) | – | 1,06099(1) |
| 2 | LaAg _{5,64} Ga _{5,36} | BaHg ₁₁ | <i>Pm$\bar{3}m$</i> | 0,87649(1) | – | – |
| 1 | HoZn _{4,9-5,1} Al _{3,1-2,9} | HoZn ₅ Al ₃ | <i>I4/mmm</i> | 0,8615(2)- 0,85952(8) | – | 1,6352(4)- 1,6624(3) |
| 2 | ~HoZn ₄ Al | ... | ... | ... | ... | ... |
| 3 | Ho ₃ Zn _{3,7-4,7} Al _{7,3-6,3} | La ₃ Al ₁₁ | <i>Immm</i> | 0,42040(2)- 0,42058(2) | 1,23892(4)- 1,23717(7) | 0,99682(8)- 0,99463(5) |
| 4 | HoZn _{0,54-0,26} Al _{2,46-2,74} | AuCu ₃ | <i>Pm$\bar{3}m$</i> | 0,42249(9)- 0,42379(4) | – | – |
| 5 | HoZn _{0,89-1,07} Al _{11,11-0,93} | CaIn ₂ | <i>P6₃/mmc</i> | 0,45103(7)- 0,4509(1) | – | 0,7083(1)- 0,7069(1) |

Структуру нової сполуки $Y_4Ag_{9,92}Al_{22,08}Ag_{0,16}$ (СТ $Yb_4(Cu_{0,26}Al_{0,74})_{33}$) досліджено методом порошку: СП $I72_3$; ПГ $I4/mmm$, $a = 0,88088(2)$, $c = 1,67647(4)$ нм, $R_I = 0,068$, $R_P = 0,117$. $Y1$ $4c$ $0\ 1/2\ 0$; $Y2$ $4e$ $0\ 0\ z$ ($z = 0,2229(2)$); $X1(0,32(1)Ag\ 2b\ 0\ 0\ 0$; $X2(8Al)\ 8f\ 1/4\ 1/4\ 1/4$; $X3(4,28(4)Ag+3,72(4)Al)\ 8h\ x\ x\ 0$ ($x = 0,3451(3)$); $X4(16Al)\ 16n\ 0\ y\ z$ ($y = 0,2306(6)$, $z = 0,3599(3)$); $X5(12,10(6)Ag+3,90(6)Al)\ 16n\ 0\ y\ z$ ($y = 0,3471(2)$, $z = 0,17629(9)$); $X6(3,23(6)Ag+12,77(6)Al)\ 16m\ x\ x\ z$ ($x = 0,1640(3)$, $z = 0,0783(2)$).

Ізоструктурні сполуки синтезовано з усіма РЗМ ітрієвої підгрупи, крім лютецію. Склади та параметри елементарних комірок сполук $RE_4(Al_{1-x}Ag_x)_{32}Ag_y$ ($RE - Y-Tm$) наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 Склади та параметри комірки сполук $RE_4(Al_{1-x}Ag_x)_{32}Ag_y$ ($RE = Y-Tm$)

| Сполука | Параметри комірки, нм | | V , нм ³ |
|--|-----------------------|------------|-----------------------|
| | a | c | |
| $Y_4(Al_{0,69}Ag_{0,31})_{32}Ag_{0,16}$ | 0,88088(2) | 1,67647(4) | 1,3009(1) |
| $Gd_4(Al_{0,71}Ag_{0,29})_{32}Ag_{0,30}$ | 0,88367(1) | 1,68071(4) | 1,3124(1) |
| $Tb_4(Al_{0,69}Ag_{0,31})_{32}Ag_{0,23}$ | 0,88197(3) | 1,67498(8) | 1,3029(2) |
| $Dy_4(Al_{0,70}Ag_{0,30})_{32}Ag_{0,05}$ | 0,87703(6) | 1,6828(2) | 1,2944(3) |
| $Ho_4(Al_{0,67}Ag_{0,33})_{32}Ag_{0,22}$ | 0,87995(1) | 1,66690(2) | 1,2907(1) |
| $Er_4(Al_{0,66}Ag_{0,34})_{32}Ag_{0,13}$ | 0,87926(5) | 1,6648(1) | 1,2871(2) |
| $Tm_4(Al_{0,66}Ag_{0,34})_{32}Ag_{0,05}$ | 0,87850(5) | 1,6612(2) | 1,2820(3) |

Усі досліджені алюмініди цього типу характеризуються частковим упорядкуванням атомів Аргентуму і Алюмінію: дві кристалографічні позиції $8f$ та $16n$ зайняті лише атомами Алюмінію, а решта – статистичною сумішшю атомів меншого розміру.

Проекцію кристалічної структури сполуки $Y_4Ag_{9,92}Al_{22,08}Ag_{0,16}$ на площину YZ наведено на рис. 2.

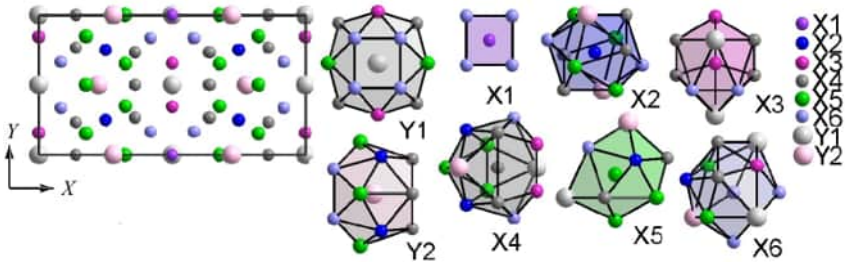


Рисунок 2 Проекція структури сполуки $Y_4Ag_{9,92}Al_{22,08}Ag_{0,16}$ на площину YZ і КМ атомів $[Y1X_{20}]$, $[Y2X_{16}]$, $[X1X_8]$, $[X2Y_2X_{10}]$, $[X3Y_2X_8]$, $[X4Y_2X_{11}]$, $[X5Y_2X_{10}]$, $[X6Y_3X_{10}]$

Структуру сполуки $YAg_{3,38}Al_{1,62}$ (СТ $Sm(Ag_{0,73}Al_{0,27})_5$) досліджено методом порошку: СП $hP12$; ПГ $P62m$, $a = 0,53701(5)$, $c = 0,92263(1)$ нм, $R_I = 0,077$, $R_P = 0,1358$. Y $2e$ $0\ 0\ z$ ($z = 0,2954(3)$); $X1(1,51(1)Ag+1,49(1)Al)\ 3f\ x\ 0\ 0$ ($x = 0,3168(1)$); $X2(1,78(1)Ag+1,22(1)Al)\ 3g\ x\ 0\ 1/2$ ($x = 0,4772(1)$); $X3(3,47(1)Ag+0,53(1)Al)\ 4h\ 2/3\ 1/3\ z$ ($z = 0,2413(2)$).

Кристалічну структуру сполуки $\text{Y}_3\text{Cu}_{1,98}\text{Al}_{9,02}$ (СТ $\text{La}_3\text{Al}_{11}$) досліджено методом порошку: СП $oI28$, ПГ $Immm$, $a = 0,42119(1)$, $b = 1,24388(4)$, $c = 0,98361(3)$ нм, $R_I = 0,076$, $R_P = 0,117$. $\text{Y1 } 2a \ 0 \ 0 \ 0$; $\text{Y2 } 4g \ 0 \ y \ 0$ ($y = 0,2316(6)$); $\text{X1}(0,08(1)\text{Cu}+1,92(1)\text{Al}) \ 2c \ 1/2 \ 1/2 \ 0$; $\text{X2}(0,52(1)\text{Cu}+3,48(1)\text{Al}) \ 4j \ 1/2 \ 0 \ z$ ($z = 0,2767(7)$); $\text{X3}(8\text{Al}) \ 8l \ 0 \ y \ z$ ($y = 0,1464(4)$, $z = 0,2686(5)$); $\text{X4}(3,30(1)\text{Cu}+4,70(5)\text{Al}) \ 8l$ ($y = 0,3420(3)$, $z = 0,3699(3)$).

Ізоструктурну сполуку $\text{Y}_3\text{Ag}_{1,68}\text{Al}_{9,32}$ виявлено у системі зі сріблом і підтверджено при дослідженні систем Y-Ag-Ga та Ho-Zn-Al . Кристалічну структуру сполуки $\text{Ho}_3\text{Zn}_{4,71}\text{Al}_{6,29}$ досліджено методом порошку, а структуру галіду $\text{Y}_3\text{Ag}_{2,55}\text{Ga}_{8,45}$ – методом монокристала. У структурі сполуки $\text{Y}_3\text{Ag}_{2,55}\text{Ga}_{8,45}$ простежено упорядковане розташування атомів Аргентуму і Галію, за винятком позиції $2c$, яка заповнена статистичною сумішшю Ag і Ga .

Кристалічну структуру сполуки $\text{Y}_3\text{Ag}_2\text{Al}_7$ (СТ $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{Al}_7$) досліджено рентгенівським методом порошку: СП $hR36$, ПГ $R\bar{3}m$, $a = 0,55428(2)$, $c = 2,62562(8)$ нм, $R_I = 0,068$, $R_P = 0,100$. $\text{Y1 } 3a \ 0 \ 0 \ 0$; $\text{Y2 } 6c \ 0 \ 0 \ z$ ($z = 0,14187(7)$); $\text{X1}(6\text{Ag}) \ 6c \ 0 \ 0 \ z$ ($z = 0,33593(6)$); $\text{X2}(3\text{Al}) \ 3b \ 0 \ 0 \ 1/2$; $\text{X3}(18\text{Al}_2) \ 18h \ x \ y \ z$ ($x = 0,1720(4)$, $y = 0,8280(5)$, $z = 0,4171(2)$).

Ізоструктурну сполуку виявили у системі з міддю. Кристалічній структурі сполуки $\text{Y}_3\text{Cu}_2\text{Al}_7$, як і структурі нової сполуки $\text{Y}_3\text{Ag}_2\text{Al}_7$, притаманне упорядковане розташування усіх атомів у кристалографічних позиціях.

Кристалічну структуру нової сполуки $\text{YAg}_{1,1}\text{Ga}_{1,9}$ (СТ $\beta\text{-YbAgGa}_2$) дослідили рентгенівським методом порошку: СП $oP16$, ПГ $Pnma$, $a = 0,69654(3)$, $b = 0,43391(2)$, $c = 1,02126(5)$ нм, $R_I = 0,087$, $R_P = 0,119$. $\text{Y1 } 4c \ x \ 1/4 \ z$ ($x = 0,2868(5)$, $z = 0,3260(3)$); $\text{X1}(3,48(4)\text{Ag}+0,52(4)\text{Ga}) \ 4c$ ($x = 0,5421(4)$, $z = 0,9037(4)$); $\text{X2}(4\text{Ga}) \ 4c$ ($x = 0,9273(8)$, $z = 0,8479(4)$); $\text{X3}(0,76(8)\text{Ag}+3,24(8)\text{Ga}) \ 4c$ ($x = 0,2139(6)$, $z = 0,0339(4)$).

Кристалічну структуру нової сполуки $\text{HoZn}_{0,54}\text{Al}_{2,46}$ (СТ AuCu_3) вивчено методом порошку за рентгенограмою двофазного зразка: СП $cP4$, ПГ $Pm\bar{3}m$, $a = 0,42365(2)$ нм, $R_I = 0,0682$, $R_P = 0,2328$. $\text{Ho } 1a \ 0 \ 0 \ 0$; $\text{X}(2,46(6)\text{Al}+0,54(6)\text{Zn}) \ 3c \ 0 \ 1/2 \ 1/2$.

Кристалічну структуру нової сполуки $\text{HoZn}_{0,96}\text{Al}_{1,04}$ (СТ CaIn_2) дослідили методом порошку за рентгенограмою двофазного зразка: СП $hP6$, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 0,44924(3)$, $c = 0,70220(9)$ нм, $R_I = 0,096$, $R_P = 0,245$. $2\text{Ho } 2b \ 0 \ 0 \ 1/4$; $\text{X}(2,08(9)\text{Al}+1,92(9)\text{Zn}) \ 4f \ 1/3 \ 2/3 \ z$ ($z = 0,474(1)$).

Для ізоструктурної сполуки $\text{YAg}_{0,22}\text{Ga}_{1,78}$ уточнено координати, параметри теплового зміщення атомів та коефіцієнти заповнення позицій у структурі.

Кристалічну структуру нової сполуки $\text{YAg}_{0,59}\text{Al}_{1,41}$ (СТ KHg_2) вивчено рентгенівським методом порошку: СП $oI12$, ПГ $Imma$, $a = 0,45399(2)$, $b = 0,71551(3)$, $c = 0,78712(4)$ нм, $R_I = 0,067$, $R_P = 0,105$. $\text{Y } 4e \ 0 \ 1/4 \ z$ ($z = 0,7811(3)$); $\text{X}(2,34(3)\text{Ag}+5,66(3)\text{Al}) \ 8h \ 0 \ y \ z$ ($y = 0,2895(4)$, $z = 0,4161(5)$).

У системі Y-Ag-Ga підтверджено існування раніше відомої ізоструктурної сполуки $\text{YAg}_{0,72}\text{Ga}_{1,28}$ та уточнено її кристалічну структуру методом порошку.

Кристалічну структуру сполуки $\text{YCu}_{1,06}\text{Al}_{0,94}$ (СТ Fe_2P) досліджено методом порошку: СП $hP9$, ПГ $P6_2m$, $a = 0,70359(3)$, $c = 0,40262(2)$ нм, $R_I = 0,075$, $R_P = 0,131$.

$Y\ 3g\ x\ 0\ 1/2\ (x = 0,5849(2));\ X1(1Cu)\ 1b\ 0\ 0\ 1/2;\ X2(2Cu)\ 2c\ 1/3\ 2/3\ 0;\ X3(0,19(1)Cu+2,81(1)Al)\ 3f\ x\ 0\ 0\ (x = 0,2368(4)).$

Сполука характеризується частковим упорядкуванням атомів меншого розміру: позиції $1b$ та $2c$ зайняті атомами Купруму, позиція $3f$ – статистичною сумішшю атомів Алюмінію та Купруму, що дає підставу віднести структуру дослідженої сполуки до типу Fe_2P , а не до його упорядкованого варіанту СТ $ZrNiAl$, як повідомляли у літературі.

Магнітні властивості сполук

Для сполук $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$ і $Ho_6Ag_{16,2}Al_{13,26}$ (СТ $DyAg_{2,4}Al_{2,6}$) вивчено залежність намагніченості від температури в інтервалі 1,8–300 К у магнітних полях з напруженістю до 6 Тл. Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ зазначених сполук підпорядковується закону Кюрі-Вейса із значеннями параметрів $\mu_{\text{eff}} = 10,8\ \mu_B / \text{Ho}$, $\theta_p = 0,2\ \text{K}$ та $\mu_{\text{eff}} = 10,8\ \mu_B / \text{Ho}$, $\theta_p = -1,5\ \text{K}$ для $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$ і $Ho_6Ag_{16,2}Al_{13,26}$, відповідно (рис. 3, *a*, *б*).

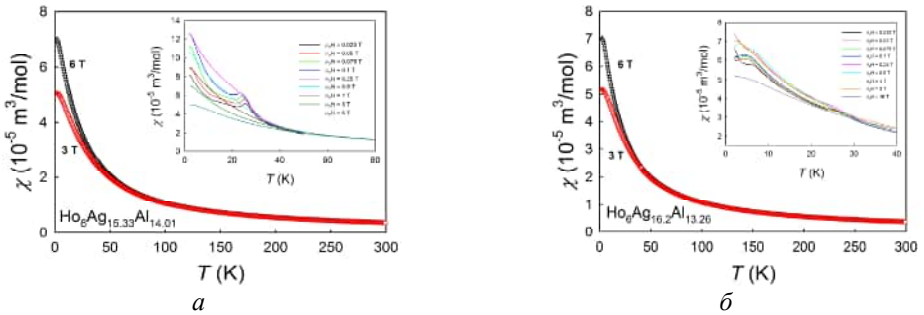


Рисунок 3 Температурна залежність магнітної сприйнятливості для фаз $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$ (*a*) та $Ho_6Ag_{16,2}Al_{13,26}$ (*б*) за напруженості магнітного поля 3 та 6 Тл

В інтервалі температур 25–30 К для сполуки $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$ (рис. 3, *a*) простежується гострий пік на залежності $\chi(T)$, який свідчить про перехід до антиферомагнітного стану. Разом із тим, накладання зламу на ще більший нахил кривої магнітної сприйнятливості за низьких температур наводить на думку про зовнішнє або домішкове походження цієї аномалії, що поступово пригнічується при збільшенні магнітного поля. Крім того, під час дослідження температурної залежності теплоємності цієї сполуки, відповідної аномалії не виявлено (рис. 4, *a*).

На кривій залежності теплоємності сполуки $Ho_6Ag_{16,2}Al_{13,26}$ (у вигляді $C/T = f(T^2)$, рис. 4, *б*, вкладка), за відсутності зовнішнього магнітного поля за температури близько 10 К наявний максимум, який підтверджує антиферомагнітне упорядкування. При накладанні магнітного поля до 6 Тл простежується поступовий спад теплоємності.

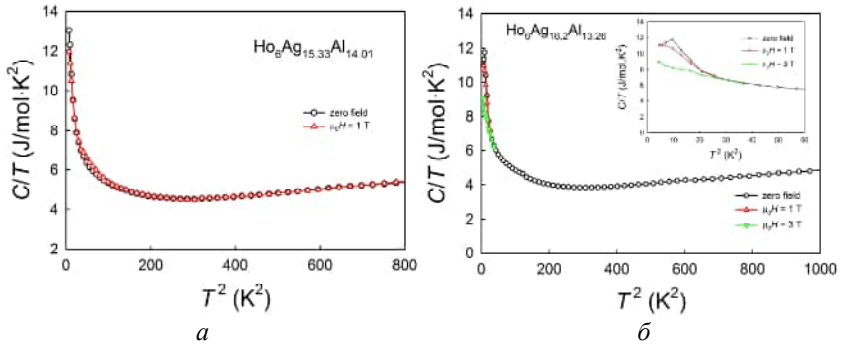


Рисунок 4 Температурна залежність теплоємності сполуки $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,01}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,2}\text{Al}_{13,26}$ (у вигляді $C/T=f(T^2)$) за різних напруженостей магнітного поля (вкладка: низькотемпературна залежність теплоємності)

Сполуки $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,01}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,18}\text{Al}_{13,36}$ є парамагнетиками, які за низьких температур (30 К і нижче) впорядковуються антиферомагнітно.

У четвертому розділі обговорено отримані результати: проведено порівняння досліджених систем зі спорідненими, розглянуто особливості кристалічної структури тернарних сполук та зроблено висновки про валентний стан атомів РЗМ у структурах досліджених сполук. Проведено порівняльний аналіз взаємодії компонентів у споріднених системах РЗМ–{Cu, Ag}–{Al, Ga} та РЗМ–Zn–Al. Досліджені нами системи з галієм і сріблом вирізняються значно меншою кількістю тернарних сполук, порівняно із системами з RE–Cu–Ga та RE–Ag–Al (табл. 3).

Таблиця 3 Ступінь вивчення систем RE–T–M (T = Cu, Ag, Zn; M = Al, Ga)

| Системи | Sc | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|------|------|
| RE–Cu–Al | 10 ▲ | 7 ▲ | 3 ▲ | 3 ▲ | 5 ▲ | 6 ▲ | 6 ▲ | 3 ▲ | 7 ▲ | 7 ▲ | 8 ▲ | 7 ▲ | 7 ▲ | 7 | 7 ▲ | 6 ▲ |
| RE–Ag–Al | 1 | 8 ▲ | 6 ▲ | 7 ▲ | 8 ▲ | 7 ▲ | 6 ▲ | 1 | 6 ▲ | 7 ▲ | 6 ▲ | 4 | 3 | 3 | 11 | 1 |
| RE–Cu–Ga | 8 ▲ | 9 ▲ | 5 ▲ | 9 ▲ | 7 ▲ | 8 ▲ | 11 ▲ | 4 ▲ | 10 ▲ | 8 ▲ | 13 ▲ | 9 ▲ | 7 ▲ | 8 ▲ | 10 ▲ | 10 ▲ |
| RE–Ag–Ga | – | 4 ▲ | 3 ▲ | 3 ▲ | 1 | 3 | 3 | 1 | 5 ▲ | 5 ▲ | 4 | 4 | 4 | 4 | 8 ▲ | 4 |
| RE–Zn–Al | – | 3 ▲ | 2 ▲ | 2 ▲ | 2 ▲ | 2 ▲ | 2 | – | 4 ▲ | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 | 8 ▲ | 1 |

▲ – системи досліджено у повному концентраційному інтервалі та побудовано діаграму фазових рівноваг; ▲ – системи досліджено в обмеженому концентраційному інтервалі та побудовано діаграму фазових рівноваг; 1...11 – зазначено кількість тернарних сполук у системах; – – систему не досліджували.

Більше подібними між собою є системи з алюмінієм, в яких виявлено сполуки з однотипними структурами. Спільними особливостями діаграм фазових рівноваг систем РЗМ–{Cu, Ag, Zn}–Al є утворення значної кількості тернарних алюмінідів, зосереджених в області концентрацій до 0,333 мол. част. РЗМ, а також наявність протяжних твердих розчинів на основі деяких бінарних сполук (табл. 4).

Таблиця 4 Протяжність твердих розчинів на основі бінарних* та деяких тернарних сполук** у системах $RE-\{Cu, Ag, Zn\}-\{Al, Ga\}$

| | $RECu_xAl_{2-x}$ (CT MgCu ₂) | $REAg_xAl_{2-x}$ (CT MgCu ₂) | $REZn_xAl_{2-x}$ (CT MgCu ₂) | $RECu_{2-x}Al_x$ (CT KHg ₂) | $REAg_{2-x}Ga_x$ (CT KHg ₂) | $REZn_{2-x}Al_x$ (CT KHg ₂) |
|----|---|---|---|--|--|--|
| | Мол. част. Cu | Мол. част. Ag | Мол. част. Zn | Мол. част. Al | Мол. част. Ga | Мол. част. Al |
| Y | 0,10*** | 0,04*** | | 0,06*** | 0,33-0,43 | |
| La | | 0,10 | | | 0,32*** | |
| Ce | | 0,15 | | | 0,39 | |
| Pr | 0,10 | 0,20 | | 0,03 | | |
| Nd | 0,12 | 0,12 | | 0,03 | | |
| Sm | | 0,28 | | 0,03 | | |
| Eu | | | | | | |
| Gd | 0,17 | 0,11 | | <0,02 | | |
| Tb | 0,15 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | | <0,02 |
| Dy | 0,15 | 0,10 | | 0,02 | | |
| Ho | 0,18 | 0,10 | 0,10*** | 0,06 | | 0,05*** |
| Er | 0,18 | | | 0,03 | | |
| Tm | | | | | | |
| Yb | 0,18 | | 0,07 | | 0,60 | |
| Lu | 0,10 | | | 0,05 | | |
| | $RCu_{1-x}Al_x$ (CT CsCl) | $RAg_{1-x}Al_x$ (CT CsCl) | $RZn_{1-x}Al_x$ (CT CsCl) | $RAg_{1-x}Ga_x$ (CT CsCl) | $RCu_{5-x}Al_x$ (CT CaCu ₅) | $RAg_{5-x}Al_x$ (CT CaCu ₅) |
| | Мол. част. Al | Мол. част. Al | Мол. част. Al | Мол. част. Ga | Мол. част. Al | Мол. част. Al |
| Y | 0,30*** | 0,30*** | | 0-0,125*** | 0,50*** | |
| La | | 0,18 | 0,30 | 0,22*** | 0,47 | 0,20-0,38 |
| Ce | | 0,20 | 0,35 | 0,28 | 0,42 | 0,38-0,48 |
| Pr | | 0,20 | 0,30 | | 0,46 | 0,37-0,46 |
| Nd | | 0,30 | 0,05 | | 0,50 | |
| Sm | | 0,10 | | | 0,50 | |
| Eu | | | | | 0,30 | |
| Gd | | 0,18 | | 0,25 | 0,50 | |
| Tb | 0,25 | 0,35 | | 0,25 | 0,48 | |
| Dy | 0,25 | 0,30 | | | 0,20-0,45 | |
| Ho | 0,30 | 0,25 | 0,24*** | | 0,12-0,38 | |
| Er | 0,24 | | | | 0,15-0,45 | |
| Tm | | | | | | |
| Yb | | | | 0,40 | 0,36 | |
| Lu | 0,28 | | | | 0,02-0,40 | |

*Бінарні сполуки, ізоструктурні з виявленими у досліджених нами системах $RE-\{Cu, Ag, Zn\}-\{Al, Ga\}$; **тернарні фази з областю гомогенності; *** дані, одержані в результаті наших досліджень.

Характерною ознакою всіх систем $RE-Cu-Al$ є утворення твердих розчинів або індивідуальних тернарних сполук $RE(Cu,Al)_5$ із CT CaCu₅.

Цікавою особливістю твердих розчинів $RECu_{5-x}Al_x$ (CT CaCu₅, ПГР6/*mmm*) є антибатна зміна параметрів комірки в їхніх межах, яка пов'язана із способом розподілу атомів Al і Cu у структурі сполуки. Результати наших досліджень засвідчують, що в межах області гомогенності твердого розчину відбувається статистичне заміщення атомів Cu на атоми Al в позиції 3g (1/2 0 1/2), які утворюють

центровані атомами РЗМ гексагони. З'єднані ребрами гексагони формують плоскі сітки b_1 (рис. 5, *a*). Кристалографічну позицію $2c$ заповнюють лише атоми Купруму, які утворюють гексагон-трикутні сітки b_3 (сітки кагоме) (рис. 5, *a*). Атоми в положенні $3g$ утворюють основу гексагональної дипіраміди, у вершинах якої знаходяться атоми RE (рис. 5, *б*).

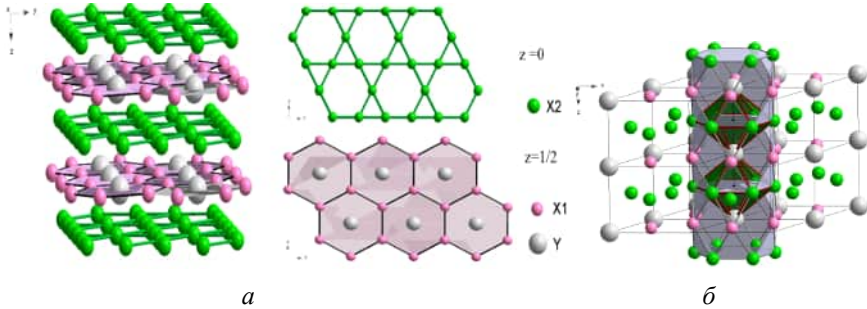


Рисунок 5 Плоскі гексагональні сітки (*a*) та гексагональні дипіраміди $[Y_2X_6]$ у структурі фази YCu_2Al_3 (СТ $CaCu_5$) (*б*)

Унаслідок заміщення більшими атомами Алюмінію ($r_{Al} = 0,1431$ нм) менших атомів Купруму ($r_{Cu} = 0,1278$ нм) у площині XY ($Z=1/2$) простежується збільшення розмірів основи біпіраміди і зменшення віддалей між атомами RE , які розташовані у вершинах цього поліедра. Це викликає відповідне збільшення параметра a і зменшення параметра c , тобто їхню антибатну зміну.

За фазовими рівновагами, кількістю, складами та кристалічними структурами сполук досліджена в цій роботі потрійна система $Y-Cu-Al$ подібна до інших систем $RE-Cu-Al$, де RE – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи. Сполуки із структурами типів $BaCd_{11}$, $Tb(Cu_{0,58}Al_{0,42})_{11}$ утворюються лише в системах $\{Y, Tb, Gd\}-Cu-Al$, тобто у таких системах, рідкісноземельний метал яких розташований на межі церієвої та ітрієвої груп. У системах $RE-Ag-Al$ тернарні алюмініди зі структурою типу Th_2Ni_{17} утворюють ряди ізоструктурних сполук з усіма РЗМ, крім європію та лютецію, а сполук із структурою типу $DuAg_{2,4}Al_{2,6}$ не виявлено лише у системах з лантаном та церієм. Спільною рисою систем $RE-Ag-Ga$ і $RE-Ag-Al$ є утворення сполук із структурою типу $BaAl_4$ (у разі РЗМ церієвої підгрупи) і типу La_3Al_{11} (у разі РЗМ ітрієвої підгрупи). Як у системах з алюмінієм, так і в системах з галієм утворюються сполуки на ізоконцентраті 0,25 мол. част. РЗМ: галіди зі структурою типу $\beta-YbAgGa_2$ й алюмініди зі структурою типу $PuNi_3$. У системах $\{Y, Gd\}-Ag-Al$ утворюються алюмініди із СТ $Ca_3Cu_2Al_7$ (надструктура до типу $PuNi_3$) – це єдині виявлені алюмініди із впорядкованою структурою. Сполуки з тетрагональною структурою типу $HoZn_5Al_3$ утворюють практично повний ізоструктурний ряд з РЗМ ітрієвої підгрупи, за винятком гадолінію, тербію та ітербію. У системах $RE-Zn-Al$, де $RE=Y, Tb, Gd$ та Yb , утворюються сполуки з близькоспорідненою до $HoZn_5Al_3$ структурою типу $Yb_8Cu_{17}Al_{49}$. На відміну від систем з РЗМ церієвої підгрупи, у системах $RE-Zn-Al$ з

РЗМ ітрієвої підгрупи на ізоконцентраті 0,333 мол. част. РЗМ відомі тернарні сполуки зі структурою типу CaIn_2 . Особливістю сполук систем РЗМ–Zn–Al є наявність незначних областей гомогенності, порівняно з протяжністю тернарних фаз у разі систем з міддю та сріблом.

Серед досліджених систем РЗМ–Ag–Ga найбільше сполук виявлено в системі з ітербійем, а найменше – у системах з лантаном та церієм. Як і в разі споріднених систем з алюмінієм, усі тернарні галіди утворюються в діапазоні концентрацій до 0,333 мол. част. РЗМ. На розрізі 0,333 мол. част. РЗМ виявлено тернарні сполуки СТ KHg_2 або тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук такого ж структурного типу.

Унаслідок проведених досліджень вперше виявлено 15 нових інтерметалідів, а також підтверджено існування 11 раніше відомих тернарних сполук, для яких повністю вивчено кристалічну структуру. Тернарні сполуки, які утворюються в досліджених системах, належать до 18 структурних типів. Як показав проведений нами аналіз, більшість із них споріднені між собою і мають спільні фрагменти кристалічних структур (рис. 6). Більшість кристалічних структур тернарних алюмінідів і галідів у досліджених системах належить до класу з ікосаедричною координацією атомів меншого розміру. Структури цих сполук можна трактувати як близькоспоріднені зі структурою типу CaCu_5 , яка, своєю чергою, може бути виведена з гексагональної щільної упаковки атомів (СТ Mg) заміщенням трьох X-атомів одним атомом R.

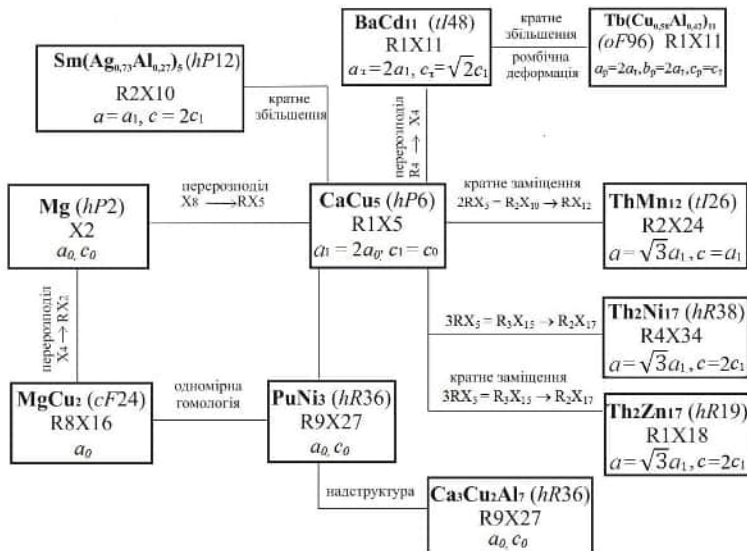


Рисунок 6 Схема спорідненості деяких структурних типів тернарних сполук з ікосаедричною координацією атомів меншого розміру

З метою дослідження деяких фізичних властивостей вперше синтезованих нами та раніше відомих ізоструктурних сполук здійснено детальний аналіз залежності “структура – властивості” для алюмінідів зі структурою типу $\text{DyAg}_{2,4}\text{Al}_{2,6}$. Сполуки цього структурного типу утворюють у системах $RE\text{--}Ag\text{--}Al$ майже повний ряд ізоструктурних сполук з усіма РЗМ, крім лантану, церію та європію. Структура алюмініду $\text{DyAg}_{2,4}\text{Al}_{2,6}$ близькоспоріднена з типами EuMg_5 (ПГ $P6_3/mmc$) і $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ (ПГ $P6_3/mmc$), які відрізняються заповненням кристалографічних позицій $2a$, $2b$, $4e$: у структурі EuMg_5 наявна позиція $2a$, у структурі $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ – позиція $2b$, а в структурі $\text{DyAg}_{2,4}\text{Al}_{2,6}$ – ПСТ $2a$, $2b$, $4e$ (табл. 5).

Таблиця 5 Порівняння структурних типів EuMg_5 , $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ та $\text{DyAg}_{2,4}\text{Al}_{2,6}$

| ПСТ | EuMg_5 | $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ | $\text{DyAg}_{2,4}\text{Al}_{2,6}$ |
|--------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|
| $6h$ (x $2x$ $1/4$) | 6Eu, $x = 0,1951$ | 6Sc, $x = 0,1920$ | 6Dy, $x = 0,19538$ |
| $4f$ ($1/3$ $2/3$ z) | 4Mg, $z = 0,0031$ | 4Ni, $z = 0,0086$ | $4X^*$, $z = 0,0131$ |
| $6g$ ($1/2$ 0 0) | 6Mg | 6Si | 6X2 |
| $6h$ (x $2x$ $1/4$) | 6Mg, $x = 0,5685$ | 6Ni, $x = 0,5618$ | 6X3, $x = 0,5679$ |
| $12k$ (x $2x$ z) | 12Mg, $x = 0,8385$, $z = 0,0900$ | 12Ni, $x = 0,8386$, $z = 0,0857$ | 12X4, $x = 0,8426$, $z = 0,092$ |
| $2a$ (0 0 0) | 2Mg | – | 1,08Al |
| $2b$ (0 0 $1/4$) | – | 2Si | 0,52Ag |
| $4e$ (0 0 z) | – | – | 0,67Ag, $z = 0,298$ |

X^* – статистична суміш атомів Аргентуму та Алюмінію

Зокрема, нашу увагу привернула сполука у системі з гольмієм, для якої вивчено магнітні властивості. Особливістю структури цієї сполуки є наявність порожніх каналів уздовж осі Z , сформованих послідовно октаедрами і тригональними призмами з атомів $X7$. Елементарна комірка містить один канал, утворений двома октаедрами і двома тригональними призмами (рис. 7, ϵ). Подібні канали, але заповнені по-іншому, можна виділити у структурах типів EuMg_5 та $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ (рис. 7, a , δ).

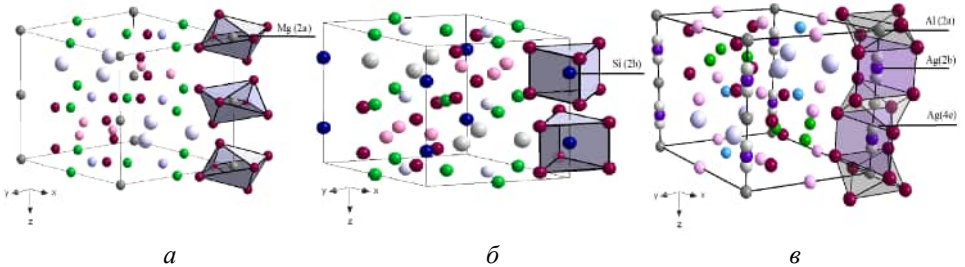


Рисунок 7 Заповнення каналів вздовж осі Z атомами малого розміру у структурах сполук EuMg_5 (a), $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ (b) та укладка тригональних призм $[\text{X}_1\text{X}_6\text{X}_7]$, $[\text{X}_2\text{X}_7\text{X}_3\text{Ho}]$, $[\text{X}_3\text{X}_7\text{X}_3\text{Ho}\text{X}_7]$ в каналі структури типу $\text{DyAg}_{2,4}\text{Al}_{2,6}$ (ϵ)

Міжатомні віддалі у структурах досліджених сполук добре узгоджуються з сумами радіусів атомів вихідних компонентів. Найкоротші міжатомні віддалі простежено у структурі сполуки $Y_4Ag_{9,92}Al_{22,08}Ag_{0,16}$ (СТ $Yb_8Cu_{17}Al_{49}$): $\delta_{x1-x6} = 0,2429(3)$ нм, що відповідає скороченню на $\sim 15\%$ і можна пояснити частковою зайнятістю кристалографічної позиції $2b\ 0\ 0\ 0$ атомами Аргентуму (16% Ag). У структурах тернарних алюмінідів типу La_3Al_{11} найкоротші віддалі такі: $Y_3Cu_{2,3}Al_{8,7}$ ($\delta_{x2-x4} = 0,2444(5)$ нм), $Y_3Ag_{1,68}Al_{9,32}$ ($\delta_{x2-x4} = 0,2585(2)$ нм) та $Ho_3Zn_{4,71}Al_{6,29}$ ($\delta_{x4-x4} = 0,2451(6)$ нм), що відповідає скороченню на 12, 10 та 13 %, відповідно. Подібні скорочення віддалей простежують і в інших тернарних сполуках цього структурного типу у системах $RE-\{Cu, Ag, Zn\}-\{Al, Ga\}$, що може свідчити про частковий внесок ковалентної взаємодії. Серед інших досліджених нами сполук найбільші скорочення міжатомних віддалей не перевищують 6–9 % від суми атомних радіусів компонентів, що притаманне для інтерметалідів.

Унаслідок вивчення магнітних властивостей виявлено, що досліджені тернарні алюмініди є парамагнетиками. Сполука $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$ характеризується антиферомагнітним упорядкуванням за низьких температур, проте, при дослідженні температурної залежності теплоємності, відповідного піку не виявлено, що може свідчити про домішкове походження цієї аномалії. Для сполуки $Ho_6Ag_{16,18}Al_{13,36}$ також простежено слабку, але помітну аномалію в ділянці низьких температур, яка свідчить про антиферомагнітне впорядкування. Отже, в межах однієї фази за різних складів ми виявили різне магнітне упорядкування для сполук складів $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$ та $Ho_6Ag_{16,18}Al_{13,36}$.

ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів вперше встановлено фазові рівноваги в потрійних системах: $Y-Cu-Al$ за 820 К, $Y-Ag-Al$ за 870 К, $Y-Ag-Ga$ за 670 К, $La-Ag-Ga$ та $Ho-Zn-Al$ за 770 К (усі системи вивчено в області до 0,50 мол. част. РЗМ), а також $La-Ag-Ga$ за 570 К (в області до 0,333 мол. част. La), і побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану.
2. Визначено граничні склади твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук: $HoZn_{12-x}Al_x$ ($x=1,08$), $Ho_{2-y}Zn_{17}Al_x$ ($x=0,9$), $Ho_2Zn_{17-x}Al_x$ ($x=1,29$), $YCu_{5-x}Al_x$ ($x=3,0$), $YCu_{2-x}Al_x$ ($x=0,2$), $LaAg_{2-x}Ga_x$ ($x=0,95$), $HoZn_{2-x}Al_x$ ($x=0,15$), $YAl_{2-x}Cu_x$ ($x=0,3$), $YAl_{2-x}Ag_x$ ($x=0,11$), $HoAl_{2-x}Zn_x$ ($x=0,31$), $YCu_{1-x}Al_x$ ($x=0,6$), $YAg_{1-x}Al_x$ ($x=0,6$), $YAg_{1-x}Ga_x$ ($x=0,25$), $LaAg_{1-x}Ga_x$ ($x=0,44$), $HoZn_{1-x}Al_x$ ($x=0,48$) та $YGa_{1-x}Ag_x$ ($x=0,2$). Найбільшу розчинність третього компонента простежено у бінарних сполуках $RECu_5$ (СТ $CaCu_5$) – до 0,50 мол. част., $RECu$, $REAg$ (СТ $CsCl$) – до 0,30–0,35 мол. част. та $REAl_2$ (СТ $MgCu_2$) – до 0,10–0,15 мол. част., що пояснюється близькою спорідненістю цих кристалічних структур до щільних упаковок.
3. Визначено межі областей гомогенності для тернарних сполук: $YCu_{4,6-4,0}Al_{7,4-8,0}$ (СТ $ThMn_{12}$), $YAg_{5,1-5,7}Al_{6,9-6,3}$ ($ThMn_{12}$), $Y_2Cu_{12,0-10,5}Al_{5,0-6,5}$ (СТ Th_2Zn_{17}), $Y_{1,8}Ag_{7,9-8,5}Al_{9,1-8,5}$ (СТ Th_2Ni_{17}), $HoZn_{4,9-5,1}Al_{3,1-2,9}$ (СТ $HoZn_5Al_3$), $YAg_{2,3-2,6}Al_{2,7-2,4}$ (СТ $DyAg_{2,4}Al_{2,6}$), $LaAg_{1,0-0,5}Ga_{3,0-3,5}$ (СТ $BaAl_4$), $Y_3Cu_{2,7-1,98}Al_{8,3-10,02}$ (СТ La_3Al_{11}), $Y_3Ag_{3,4-2,5}Ga_{7,6-8,5}$ (СТ La_3Al_{11}), $Ho_3Zn_{3,7-4,7}Al_{7,3-6,3}$ (СТ La_3Al_{11}),

- HoZn_{0,54-0,26}Al_{2,46-2,74} (СТ AuCu₃), YAg_{0,4-0,2}Ga_{1,6-1,8} (СТ CaIn₂), HoZn_{0,89-1,07}Al_{1,11-0,93} (СТ CaIn₂), YAg_{1,0-0,7}Ga_{1,0-1,3} (СТ KHg₂) та YCu_{1,0-1,1}Al_{1,0-0,9} (СТ Fe₂P).
4. Вперше синтезовано 15 нових тернарних сполук та повністю вивчено їхню кристалічну структуру. Кристалічні структури нових сполук належать до відомих структурних типів: YCu_{6,26}Al_{4,74} (СТ BaCd₁₁), YCu_{6,62}Al_{4,38} (СТ Tb(Cu_{0,58}Al_{0,42})₁₁), LaAg_{5,64}Ga_{5,36} (СТ BaHg₁₁), Y₄Ag_{9,92}Al_{22,08}Ag_{0,16} (СТ Yb₄(Cu_{0,26}Al_{0,74})₃₃), Ho₆Ag_{15,32}Al_{14,01} (СТ DyAg_{2,4}Al_{2,6}), YAg_{3,38}Al_{1,62} (СТ Sm(Ag_{0,73}Al_{0,27})₅), Y₃Cu_{1,98}Al_{9,02} (СТ La₃Al₁₁), Y₃Ag_{1,68}Al_{9,32} (СТ La₃Al₁₁), Y₃Cu₂Al₇ (СТ Ca₃Cu₂Al₇), Y₃Ag₂Al₇ (СТ Ca₃Cu₂Al₇), YAg_{1,1}Ga_{1,9} (СТ β-YbAgGa₂), HoZn_{0,54}Al_{2,46} (AuCu₃), HoZn_{0,96}Al_{1,04} (СТ CaIn₂), YAg_{0,59}Al_{1,41} (СТ KHg₂) та YCu_{1,06}Al_{0,94} (СТ Fe₂P). Рентгеноструктурним методом полікристала вперше визначено координати атомів і спосіб їхнього розподілу у структурах 11 раніше відомих тернарних алюмінідів та галідів: YCu_{4,40}Al_{7,60} (СТ ThMn₁₂), YAg_{5,23}Al_{6,77} (СТ ThMn₁₂), Y₂Cu_{11,48}Al_{5,52} (СТ Th₂Zn₁₇), Y_{1,82}Ag_{8,35}Al_{8,65} (СТ Th₂Ni₁₇), HoZn₅Al₃ (СТ HoZn₅Al₃), Y₆Ag_{15,1}Al_{14,6} (СТ DyAg_{2,4}Al_{2,6}), LaAg_{0,76}Ga_{3,24} (СТ BaAl₄), Y₃Ag_{2,55}Ga_{8,45} (СТ La₃Al₁₁), Ho₃Zn_{4,71}Al_{6,29} (СТ La₃Al₁₁), YAg_{0,22}Ga_{1,78} (СТ CaIn₂) та YAg_{0,74}Ga_{1,26} (СТ KHg₂).
 5. Спільними особливостями діаграм фазових рівноваг систем РЗМ–{Cu, Ag, Zn}–Al є утворення значної кількості тернарних алюмінідів, зосереджених в області концентрацій до 0,333 мол. част. РЗМ та наявність тернарних і бінарних фаз із помітними областями гомогенності, зумовленими статистичним заміщенням атомів меншого розміру ({Cu, Ag, Zn} та Al). Особливістю тернарних сполук систем РЗМ–Zn–Al є наявність невеликих областей гомогенності порівняно з протяжністю тернарних фаз в разі систем з міддю та сріблом. Досліджені системи {Y, La}–Ag–Ga вирізняються значно меншою кількістю тернарних сполук у порівнянні із системами з RE–Cu–Ga та RE–{Cu, Ag}–Al. Це можна пояснити суттєвими відмінностями електронної структури та атомних розмірів перехідного металу та Al (або Ga). Більшу спорідненість між собою виявляють системи з алюмінієм, у яких утворюються ряди ізоструктурних сполук із декількома РЗМ.
 6. Більшість кристалічних структур тернарних сполук досліджених систем належить до класу з ікосаедричною координацією атомів меншого розміру. Атоми *d*- і *p*-елементів ({Cu, Ag, Zn} та {Al, Ga}) можуть упорядковано займати окремі кристалографічні позиції або утворювати статистичні суміші. Деякі сполуки характеризуються частковим заповненням кристалографічних позицій атомами перехідного металу (СТ DyAg_{2,4}Al_{2,6}, Yb₄(Cu_{0,26}Al_{0,74})₃₃) або РЗМ (СТ Th₂Ni₁₇). Досліджені сполуки належать до типів з високими координаційними числами усіх сортів атомів, а меншим за розмірами атомам переважно притаманна ікосаедрична координація.
 7. Вперше встановлено, що сполуки Ho₆Ag_{15,33}Al_{14,01} та Ho₆Ag_{16,18}Al_{13,36} є парамагнетиками Кюрі-Вейса, які за низьких температур (30 К і нижче) впорядковуються антиферомагнітно. Оскільки в межах однієї фази виявлено різне магнітне упорядкування для складів Ho₆Ag_{15,33}Al_{14,01} і Ho₆Ag_{16,18}Al_{13,36}, то можна прогнозувати можливість появи антиферомагнітних властивостей при зміні складу зразків.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ
Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Stel'makhovych B. M. Ternary compounds in the Y–Ag–Al system and their crystal structures / B. M. Stel'makhovych, **T. M. Gumenyuk**¹, Yu. B. Kuz'ma // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 298. – P. 164–168.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, одержання рентгенограм самостійно, отримання дифрактограм зразків спільно з наук. керівником доц. Стельмаховичем Б. М., рентгенофазовий аналіз сплавів, обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів.

2. **Gumenyuk T. M.** The Y–Ag–Al system / **T. M. Gumenyuk**, Yu. B. Kuz'ma, B. M. Stel'makhovych // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 299. – P. 213–216.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, одержання рентгенограм самостійно, рентгенофазовий аналіз сплавів, обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося спільно з усіма авторами.

3. **Krachan T.** The Y–Cu–Al system / **T. Krachan**, B. Stel'makhovych, Yu. Kuz'ma // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 349. – P. 134–139.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, одержання рентгенограм самостійно, отримання дифрактограм зразків спільно з наук. керівником доц. Стельмаховичем Б. М., рентгенофазовий аналіз сплавів, обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося спільно з усіма авторами.

4. **Крачан Т.** Уточнення кристалічної структури сполуки AlCu / **Т. Крачан**, Б. Стельмахович, Ю. Кузьма // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2002. – Вип. 41. – С. 70–72.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, одержання рентгенограм, рентгенофазовий аналіз сплавів самостійно, отримання дифрактограм зразків спільно з наук. керівником доц. Стельмаховичем Б. М., обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося спільно з усіма авторами.

5. **Krachan T.** The Y–Ag–Ga system / **T. Krachan**, B. Stel'makhovych, Yu. Kuz'ma // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 386. – P. 147–150.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, одержання рентгенограм, рентгенофазовий аналіз сплавів самостійно, отримання дифрактограм зразків спільно з наук. керівником доц. Стельмаховичем Б. М., обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося спільно з усіма авторами.

6. **Krachan T.** Phase equilibria and crystal structure of the ternary compounds of the La–Ag–Ga system in the region up to 50.0 at.% of La / **T. Krachan**, B. Stel'makhovych // Chem. Met. Alloys. – 2010. – Vol. 3. – P. 24–28.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та рентгенофазовий аналіз сплавів самостійно, отримання дифрактограм зразків спільно з наук. керівником доц. Стельмаховичем Б. М., обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося спільно з усіма авторами.

7. Stelmakhovych O. The Ho–Zn–Al system at 500°C / O. Stelmakhovych, **T. Krachan**, B. Stelmakhovych // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. – 2017. – Issue 58. – Pt. 1. – P. 188–197.

¹ Дівоче прізвище Крачан Т. М.

Особистий внесок здобувача синтез окремих зразків, рентгенофазовий аналіз сплавів самостійно, отримання дифрактограм зразків спільно з наук. керівником доц. Стельмаховичем Б. М., обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося спільно з усіма авторами.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Kuz'ma Yu. B. Phase diagrams and new compounds in the Y–{Cu, Ag}–Al and related systems / Yu. B. Kuz'ma, B. M. Stel'makhovych, **T. M. Gumenyuk**, R. V. Gumenyuk, O. V. Zhak // Abstracts of 13th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, (Stresa (Italy), April 4–7, 2000). – Stresa (Italy), 2000. – P. O–15 (*стендова доповідь*).
2. Gumenyuk R. V. The phase diagrams of the ternary systems {Y,Gd}–Cu–Al and Gd–Ag–Al / R.V. Gumenyuk, **T. M. Krachan**, B. M. Stel'makhovych, O. V. Zhak, Yu. B. Kuz'ma // Abstracts of 6th School-Conference Phase Diagrams in material Science, (Kyiv, Oct. 14–20, 2001). – Kyiv, 2001. – P. 20 (*стендова доповідь*).
3. **Krachan T.** The {Y, Tb}–Ag–Ga systems / T. Krachan, R. Gumenyuk, B. Stel'makhovych, Yu. Kuz'ma // Abstracts of 8th International Conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, (Lviv, September 25–28, 2002). – Lviv, 2002. – P. 170 (*стендова доповідь*).
4. **Крачан Т.** Система La–Ag–Ga / Т. Крачан, Б. Стельмахович, Ю. Кузьма // Збірник наукових праць 10 наукової конференції „Львівські хімічні читання – 2005”, (Львів, 25–27 травня, 2005). – Львів, 2005. – С. Н2 (*стендова доповідь*).
5. **Krachan T.** Phase equilibria in the Ho–Zn–Al system at 770 K / T. Krachan, O. Stelmakhovych, B. Stelmakhovych // Abstracts of 12th International Conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, (Lviv, September 22–26, 2013). – Lviv, 2013. – P. 65 (*стендова доповідь*).
6. **Krachan T.** Phase diagrams of the Y–Cu–Al and Y–Ag–Al ternary systems in the Yttrium rich region / T.Krachan, B. Stelmakhovych // Abstracts of the XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, (Lviv, September 12–15, 2015). – Lviv, 2015. – P. 36 (*стендова доповідь*).
7. **Krachan T.** Crystal structure and magnetic properties of the Ho₆Ag_{15,32}Al_{14,01} and Ho₆Ag_{16,18}Al_{13,36} compounds / **T. Krachan**, S. Mašková, O. Stelmakhovych, B. Stelmakhovych // Abstracts of XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, September 25–29, 2016). – Lviv, 2016. – P. 36. (*стендова доповідь*).
8. **Крачан Т.** Фазові рівноваги та кристалічні структури сполук в системах Y – {Ag, Cu} – Al, {Y, La} – Ag – Ga / Т. Крачан, Б. Стельмахович // Наукова конференція “Львівські хімічні читання –2017”, (Львів, 28–31 травня 2017). – Львів, 2017. – С. У 41 (*усна доповідь*).

АНОТАЦІЯ

Крачан Т. М. Фазові рівноваги і кристалічна структура сполук у системах $Y-\{Cu, Ag\}-Al$, $\{Y, La\}-Ag-Ga$ та споріднених. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів уперше досліджено взаємодію компонентів у потрійних системах $Y-Cu-Al$ при 820 К, $Y-Ag-Al$ при 870 К, $Y-Ag-Ga$ при 670 К, $La-Ag-Ga$ та $Ho-Zn-Al$ при 770 К (усі системи вивчено в області до 0,50 мол. част. РЗМ), а також $La-Ag-Ga$ при 570 К (в області до 0,333 мол. част. La) і побудовано ізотермічні перерізи відповідних діаграм стану.

У досліджених системах виявлено 15 нових тернарних сполук, для яких вперше вивчено кристалічну структуру. Рентгеноструктурним методом полікристала вперше визначено координати атомів і спосіб їхнього розподілу у структурах 11 раніше відомих тернарних алюмінідів та галідів. Встановлено, що кристалічні структури нових сполук належать до відомих структурних типів. Визначено межі існування твердих розчинів на основі бінарних сполук та областей гомогенності тернарних сполук у досліджених системах.

На підставі дослідження залежностей магнітної сприйнятливості та питомої теплоємності від температури вперше встановлено, що сполуки $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$ та $Ho_6Ag_{16,18}Al_{13,36}$ є парамагнетиками Кюри-Вейса, які за низьких температур (30 К і нижче) впорядковуються антиферомагнітно.

Встановлено, що атоми *d*- і *p*-елементів ($\{Cu, Ag, Zn\}$ та $\{Al, Ga\}$) можуть впорядковано займати окремі кристалографічні позиції або утворювати статистичні суміші. Більшість кристалічних структур тернарних сполук досліджених систем належить до класу з ікосаедричною координацією атомів меншого розміру.

Ключові слова: діаграма стану, фазові рівноваги, кристалічна структура, інтерметалічна сполука, тернарний алюмінід, тернарний галід, рентгенівські методи дослідження.

АННОТАЦИЯ

Крачан Т. М. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах $Y-\{Cu, Ag\}-Al$, $\{Y, La\}-Ag-Ga$ и родственных. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2018.

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа впервые исследовано взаимодействие компонентов в системах $Y-Cu-Al$ при 820 К, $Y-Ag-Al$ при 870 К, $Y-Ag-Ga$ при 670 К, $La-Ag-Ga$ и $Ho-Zn-Al$ при 770 К (все системы изучены в области до 0,50 мол. дол. РЗМ), а также $La-Ag-Ga$ при 570 К (в области до 0,333 мол. дол. La) и построены изотермические сечения их диаграмм состояния. В исследованных системах обнаружено 15 новых соединений, для которых изучена

кристаллическая структура. Подтверждено существование 11 ранее известных соединений и уточнены их структуры. Установлено, что кристаллическая структура новых соединений принадлежит к известным структурным типам. Установлены границы твердых растворов на основании бинарных соединений и областей гомогенности тернарных соединений в исследованных системах.

На основании исследования зависимости магнитной восприимчивости и удельной теплоёмкости от температуры показано, что соединения $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,01}$ и $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,18}\text{Al}_{13,36}$ являются парамагнетиками с антиферромагнитным упорядочением при низких температурах.

Установлено, что атомы меньшего размера {Cu, Ag, Zn, Al, Ga} могут образовывать статистические смеси либо упорядоченно занимать соответствующие кристаллографические позиции. Изученные соединения, преимущественно, принадлежат к типам с икосаэдрической координацией атомов наименьшего размера.

Ключевые слова: диаграмма состояния, фазовые равновесия, кристаллическая структура, интерметаллическое соединение, тернарный алюминид, тернарный галлид, рентгеновские методы исследования.

SUMMARY

Krachan T. M. Phase equilibria and crystal structure of the compounds of the Y–{Cu, Ag}–Al, {Y, La}–Ag–Ga systems and related. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences (PhD) in speciality 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – Ivan Franko National University of Lviv. Lviv, 2018.

Interaction of the components in the ternary systems Y–Cu–Al at 820 K, Y–Ag–Al at 870 K, Y–Ag–Ga at 670 K, La–Ag–Ga, Ho–Zn–Al at 770 K (region up to 0–0.50 mol. part. RE), and La–Ag–Ga at 570 K (region up to 0–0.333 mol. part. La) has been investigated for the first time by means of X-ray phase and structural analysis. Isothermal sections of the phase diagrams of these systems have been constructed.

Crystal structures of the 15 new ternary compounds have been determined by using single crystal X-ray and powder diffraction data. The existence of 11 earlier known ternary compounds has been confirmed in these systems. Atomic coordinates, their displacement parameters and mode of their distribution in the crystallographic sites have been established. All crystal structures of the investigated compounds belong to the known structure types.

The limit compositions of the solid solutions on the base of the binary compounds were established as a results of the occupancy parameters refinement of the crystallographic sites occupied by the smaller atoms (Cu, Ag, Zn, and Al or Ga) using the powder diffraction patterns of the two-phase samples.

Comparative analysis of the interaction of components in related systems RE–{Cu, Ag}–{Al, Ga} and RE–Zn–Al has been carried out.

Aluminum containing systems have more common features, and the ternary compounds of the same structure types are formed. Common peculiarities of the phase equilibria diagrams of the RE–{Cu, Ag, Zn}–Al systems are the formation of a significant number of ternary aluminides, concentrated in the region up to 0.333 mol. part RE, and existence of the ternary and binary phases with significant homogeneity regions, formed as

a result of statistical distribution by the smaller atoms ($\{\text{Cu}, \text{Ag}\}$, Al) in the crystallographic sites.

Ternary systems containing rare earths metals, gallium and silver are distinguished by a significant smaller number of the ternary compounds, compared with the $RE\text{-Cu-Ga}$ and $RE\text{-Ag-Al}$ systems.

The peculiarities of the crystal structures of the studied ternary compounds have been analyzed and a comparison of their structures with other structural types has been performed. Most crystal structures of the ternary compounds in these systems are characterized by icosahedral coordination of the smaller atoms. It was found that the atoms of d - and p -elements ($\{\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}\}$ and $\{\text{Al}, \text{Ga}\}$) can fully occupied certain crystallographic sites or form statistical mixtures among themselves. For the compounds $\text{Y}_3\text{Cu}_2\text{Al}_7$ and $\text{Y}_3\text{Ag}_2\text{Al}_7$ ($\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{Al}_7$ type structure) completely ordered arrangement of all atom types in the crystallographic sites was revealed, which distinguishes the structure of these compounds from all other ternary phases of the studied systems.

Some crystal structures of the compounds are characterized by partial occupation of the crystallographic sites by the atoms of transition ($\text{DyAg}_{2.4}\text{Al}_{2.6}$ and $\text{Yb}_4(\text{Cu}_{0.26}\text{Al}_{0.74})_{33}$ type structures) or rare earths elements ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ type structure).

The interatomic distances in the structures of investigated compounds mainly are in good agreement with the respective sum of the atomic radii of the components. The biggest reduction of interatomic distances was observed in the structure of the compound $\text{Y}_4\text{Ag}_{9.92}\text{Al}_{22.08}\text{Ag}_{0.16}$ ($\text{Yb}_4(\text{Cu}_{0.26}\text{Al}_{0.74})_{33}$ type structure): $\delta_{\text{X1-X6}} = 0.2429(3)$ nm, which corresponds to the reduction of $\sim 15\%$, in this case crystallographic site $2b$ (0 0 0) is partly occupied by the X6 (16 % Ag) atoms.

Magnetic properties of individual phases $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15.33}\text{Al}_{14.01}$ and $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16.18}\text{Al}_{13.36}$ have been investigated. It was shown that investigated ternary aluminides are paramagnets, which corresponds to the oxidation value of the RE -atoms equal to +3. Investigation of the temperature dependence of magnetic susceptibility revealed that $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15.33}\text{Al}_{14.01}$ and $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16.18}\text{Al}_{13.36}$ compounds are paramagnets with antiferromagnetic ordering below 30 K.

Key words: phase diagrams, phase equilibria, crystal structure, intermetallic compound, ternary aluminide, ternary gallide, X-ray diffraction data.

Підписано до друку 23.05.18
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк на різнографі. Зам. №23/05-1
Ум. друк. арк. 0,9
Наклад 100 прим.

Видавництво “Галич-Прес”
Видавець ФОП Король І.В.
м. Львів, вул. Гнатюка, 17
Ел. пошта: lvivprint@ukr.net. Тел. 096-59-88-924
Свідоцтво ДК №5353 від 24.05.2017 р.