

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

СЕНЧУК ОЛЕКСАНДР ЮРІЙОВИЧ



УДК 546:548.736.4:548.734.384:544.015.35

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК
У СИСТЕМАХ {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}**

02.00.01 - неорганічна хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата 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 керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Гладишевський Роман Євгенович,
Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України,
проректор з наукової роботи

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Марцинко Олена Едуардівна,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Міністерства освіти і науки України,
професор кафедри загальної хімії та полімерів

кандидат хімічних наук, доцент
Парасюк Олег Васильович,
Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України,
м. Луцьк,
декан хімічного факультету

Захист відбудеться 3 жовтня 2018 року о 14⁰⁰ 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 30 серпня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



З.М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасні дослідження в галузі неорганічної хімії та кристалохімії мають переважно прикладне спрямування – пошук нових сполук з комплексом цінних властивостей для практичного застосування. На сьогодні інтерметалічні сполуки з певними фізичними властивостями є основою багатьох матеріалів електроніки, оптичних пристроїв, комп'ютерної техніки тощо. Перелік матеріалів на основі інтерметалічних сполук постійно поповнюється новими речовинами, які володіють властивостями, що дозволяють створювати на їхній основі матеріали з високими технологічними характеристиками.

Поряд з дослідженням фізичних властивостей сполук, не втрачають актуальності фундаментальні дослідження, що стосуються встановлення фазових рівноваг та кристалічної структури сполук у багатокомпонентних металічних системах. Властивості речовин знаходяться у безпосередній залежності від їхнього хімічного складу та кристалічної структури, тому дослідження багатокомпонентних систем та встановлення структури сполук, які в них утворюються, є основою для створення нових функціональних матеріалів.

Станом на сьогодні досліджено діаграми стану практично для всіх простих речовин, за винятком штучно синтезованих важких елементів, які не мають стабільних ізотопів, та для більшості (~80%) подвійних систем. Натомість, якщо перейти до відомостей про системи, що містять три та більше хімічних елементів, можна побачити, що потрібні системи досліджені лише приблизно на 20%, а системи з чотирьох та більше елементів – менше ніж на 1% (відношення кількості досліджених систем до потенційно можливої кількості). Загалом можна сказати, що добре вивченими є системи, для яких синтез зразків та їхня стабільність не ставлять перед науковцем значних викликів. Але є дуже багато систем з надзвичайно відмінними між собою за властивостями, часто досить реакційноздатними компонентами, і в цьому випадку встановлення фазових рівноваг та кристалічної структури сполук у таких системах є доволі складним завданням. У разі успіху часто виявляється, що саме найважчі для дослідження речовини володіють унікальною структурою та властивостями і мають високий потенціал для прикладного застосування.

На сьогодні обсяг відомостей про потрібні системи $R\text{-}\{\text{Ti,Zr}\}\text{-}\{\text{Sn,Sb}\}$ (R – рідкісноземельний метал) є невеликим. В першу чергу, це пов'язано з труднощами синтезу та дослідження зразків. Компоненти цих систем значно відрізняються за властивостями, є основою багатьох матеріалів, у тому числі подвійного призначення. Їхня комбінація може привести до утворення нових фаз з комплексом цінних властивостей. Встановлення фазових рівноваг у системах $\{\text{Ce,Gd}\}\text{-}\{\text{Ti,Zr}\}\text{-}\{\text{Sn,Sb}\}$ допоможе виявленню закономірностей у взаємодії рідкісноземельних металів церієвої та ітрієвої підгруп з d -металами IV групи та p -елементами IV та V груп періодичної системи. Виведення залежності умов утворення та кристалічної структури тернарних сполук у цих системах від електронної будови та розмірів атомів відповідних елементів є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема таких держбюджетних тем: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257), “Наноструктуровані та полікристалічні РЗМ-вмісні матеріали для сцинтиляторів, сенсорів та енергоощадних технологій” (№ державної реєстрації 0116U008069), “Структурно-модифіковані оксиди та споріднені металічні сполуки – нові квантові матеріали” (№ державної реєстрації 0117U001234), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної реєстрації 0118U003609). Дисертант виконував роботи, пов'язані з синтезом та дослідженням зразків, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану систем, пошуком нових сполук та визначенням їхньої кристалічної структури.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є встановлення фазових рівноваг у трикомпонентних металічних системах $\{Ce,Gd\}-\{Ti,Zr\}-\{Sn,Sb\}$ і визначення кристалічної структури бінарних та тернарних фаз, що утворюються в цих системах. Для досягнення поставленої мети було необхідно:

- дослідити фазовий склад синтезованих сплавів, встановити фазові рівноваги у системах, визначити розчинність третього компонента у бінарних сполуках та області гомогенності тернарних фаз, побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 600°C;
- порівняти особливості взаємодії компонентів у досліджених системах;
- визначити кристалічну та електронну структуру сполук та здійснити пошук ізоstrukturних сполук у споріднених системах;
- проаналізувати закономірності утворення тернарних сполук та їхніх кристалічних структур, вплив різних чинників (розмірний, електронний тощо) на склад тернарних фаз, їхню кількість у системах.

Об'єкт дослідження – взаємодія компонентів у металічних системах $\{Ce,Gd\}-\{Ti,Zr\}-\{Sn,Sb\}$ та деяких споріднених системах.

Предмет дослідження – фазові рівноваги у системах Ce-Ti-Sn, Gd-Ti-Sn, Ce-Zr-Sn, Gd-Zr-Sn, Ce-Ti-Sb, Gd-Ti-Sb, Ce-Zr-Sb, Gd-Zr-Sb, кристалічна структура та закономірності утворення тернарних сполук, особливості взаємодії компонентів у досліджених системах.

Методи дослідження – електродугова плавка та гомогенізуючий відпал для синтезу зразків, рентгенівський фазовий та структурний аналізи методом порошку для встановлення фазових рівноваг та кристалічної структури сполук, скануюча електронна мікроскопія та локальний рентгеноспектральний аналіз для встановлення елементного складу фаз, диференціальна скануюча калориметрія для встановлення температури фазових переходів, комп'ютерні методи для розрахунку електронної структури сполук та обробки результатів експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено системи $\{Ce,Gd\}-\{Ti,Zr\}-\{Sn,Sb\}$ при 600°C в повному концентраційному інтервалі. Визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем при 600°C (для систем $\{Ce,Gd\}-Zr-Sn$ побудовано ізотермічні

перерізи в обмеженому концентраційному інтервалі). Встановлено утворення у цих системах 13 тернарних фаз. У споріднених системах {La, Pr, Nd, Sm}-Ti-Sn та {Y, Gd-Tm, Lu}-Ti-Pb синтезовано 12 нових тернарних сполук.

Визначено кристалічну структуру для 15 нових фаз і вперше уточнено параметри кристалічної структури для 3 відомих сполук. Серед них встановлено кристалічну структуру 13 нових сполук RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$) та RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$). Сполуки RTi_6Sn_4 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) є першими тернарними сполуками у системах $R-Ti-Sn$ з РЗМ церієвої підгрупи, а сполуки RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) – першими тернарними сполуками у системах $R-Ti-Pb$ та першими представниками структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ серед тернарних плюмбідів. Виявлено існування протяжної (~30 ат.%) області гомогенності тернарної фази $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x = 0-0,905(18)$) та значної (~25,7 ат.%) розчинності Zr у сполуці GdSb.

Оцінено вплив розмірного фактора на утворення сполук структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ (просторова група $R-3m$). Показано, що сполуки з такою структурою утворюються лише при певному співвідношенні атомних радіусів елементів, і дві правильні системи точок $6c$ ($0\ 0\ z$) у структурі обов'язково займають атоми p -елемента IV групи періодичної системи.

Проведено розрахунок електронної структури в рамках теорії функціонала густини для сполук $SmTi_6Sn_4$, YTi_6Pb_4 та $YZrSb$. Зроблено висновок про металічний тип провідності у цих сполуках та про металічний зв'язок з невеликою часткою ковалентності між атомами Sn у сполуці $SmTi_6Sn_4$. Для сполуки $YZrSb$ характерна частка іонної складової хімічного зв'язку.

Встановлено особливості взаємодії компонентів у досліджених системах та зроблено висновки про подібність та відмінність у взаємодії РЗМ (Ce та Gd) з перехідними металами IV групи (Ti та Zr) та p -елементами IV та V груп (Sn та Sb) періодичної системи.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані під час дослідження взаємодії компонентів у споріднених системах та пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук. Деякі з одержаних результатів (ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічна та електронна структури сполук) можуть бути використані під час викладання фахових навчальних дисциплін. Експериментальні дані про фазові рівноваги та кристалічні структури сполук, що утворюються в досліджених системах, можуть стати основою для розробки новітніх функціональних матеріалів. На основі наведених у роботі даних можна прогнозувати взаємодію компонентів у споріднених системах за участю рідкісноземельних металів, d -металів IV групи (Ti, Zr, Hf) та p -елементів IV та V груп. Кристалографічні параметри 15 сполук поповнили базу даних Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія, Японія).

Особистий внесок здобувача. Формулювання та обґрунтування мети та завдань дослідження проведено разом з науковим керівником чл.-кор. НАНУ, проф. Гладишевським Р.Є. Здобувачем самостійно за рекомендаціями наукового керівника виконано експериментальну частину дослідження, обробку та аналіз одержаних результатів. Масиви рентгенівських дифракційних даних окремих зразків для

визначення кристалічної структури сполук одержано на порошковому дифрактометрі STOE Stadi P у Міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка разом з ст.н.сп. Демченком П.Ю. Дослідження зразків на скануючому растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі REMMA-102-02 проведені у Науково-технічному та навчальному центрі низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка разом з інж. Серкізом Р.Я. Дослідження методом диференційного термічного аналізу на приладі Linseis STA PT1600 проведені у Міжфакультетській лабораторії диференціального термічного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка разом з ст.н.сп. Горинем А.М. Розрахунки електронної структури сполук здійснено на кластері паралельних і розподілених обчислень лабораторії високопродуктивних обчислювальних систем ЛНУ ім. Івана Франка разом з ст.н.сп. Демченком П.Ю. Обговорення результатів досліджень та формулювання висновків дисертаційної роботи проведені разом з науковим керівником чл.-кор. НАНУ, проф. Гладішевським Р.Є. та ст.н.сп. Токайчуком Я.О.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи висвітлено в усних та стендових доповідях на XV та XVI Наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2015, 2017 рр.); XX Міжнародному семінарі з фізики та хімії твердого тіла (м. Львів, 2015 р.); XX та XXI Міжнародних конференціях з сполук перехідних елементів (м. Сарагоса, Іспанія, 2016 р.; м. Відень, Австрія, 2018 р.); XIII Міжнародній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (м. Львів, 2016 р.) та на звітних конференціях ЛНУ ім. Івана Франка (2015-2017 рр.).

Публікації. Основний зміст роботи висвітлений у 5 статтях, опублікованих у фахових виданнях, з них 1 – у міжнародному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus, та тезах 8 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел (118 найменувань на 12 сторінках) та 3 додатків. Матеріали роботи викладені на 165 сторінках (без врахування в загальний об’єм таблиць і рисунків, що повністю займають площу сторінки – на 129 сторінках), містять 49 рисунків і 56 таблиць. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 188 сторінок.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність, тематику дослідження, сформульовано мету і завдання дослідження. Зазначено зв’язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, охарактеризовано новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** наведено опис діаграм стану подвійних систем, що обмежують досліджувані потрійні системи, ізотермічні перерізи діаграм стану деяких споріднених потрійних систем та кристалографічні дані про бінарні та тернарні сполуки, що в них утворюються. З аналізу літературних відомостей

зроблено висновки щодо перспективи дослідження та прогнозування характеру взаємодії компонентів у системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}.

У **другому розділі** описано методи експериментальних досліджень. Вихідними матеріалами для синтезу сплавів були прості речовини: рідкісноземельні метали (чистота $\geq 99,9$ мас.%), титан (99,99 мас.%), цирконій (99,99 мас.%), олово (99,99 мас.%), свинець (99,9 мас.%), стибій (99,99 мас.%). Зразки (0,5 або 1 г) синтезовано сплавленням шихти вихідних компонентів в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода в атмосфері очищеного аргону. Сплави переплавляли з перевертанням по 2-3 рази для досягнення однорідності. Компоненти з невисокими температурами кипіння (свинець, стибій) зважували у надлишку, щоб компенсувати втрати при сплавленні.

Гомогенізуючий відпал проводили у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C впродовж одного місяця з подальшим гартуванням у холодній воді. Відпалені сплави зберігали у пробірках під шаром вазелінової олії.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили шляхом порівняння дифрактограм сплавів, одержаних на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання), з теоретично розрахованими дифрактограмами компонентів, бінарних і тернарних сполук, отриманими за допомогою програми PowderCell. Параметри елементарної комірки уточнювали за даними дифрактограм методом найменших квадратів програмою UnitCell.

Для визначення кристалічної структури окремих сполук використано масиви дифракційних даних, одержаних на порошковому дифрактометрі STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Повнопрофільне уточнення кристалічної структури фаз методом Рітвельда проводили за допомогою програми FullProf.2k з пакету програм FullProf Suite за масивами експериментальних дифракційних даних та структурними моделями (база даних TUPIX).

Локальний рентгеноспектральний аналіз сплавів проведено на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102-02. Дослідження методом ДТА проводили на приладі Linseis STA PT1600.

Розрахунки електронної структури сполук виконано в рамках теорії функціонала густини (DFT) у наближенні повнопотенціального методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) із узагальненою градієнтною апроксимацією електронної густини обмінно-кореляційного функціонала PBEsol з використанням програмного коду Elk. Усі розрахунки виконано за допомогою програми DGrid 4.6e, візуалізацію – програми ParaView.

У **третьому розділі** наведено результати рентгенівського фазового аналізу сплавів, локального рентгеноспектрального аналізу окремих зразків, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії зразка складу $\text{Ti}_{40}\text{Sn}_{60}$ та подано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb} при 600°C в повному або частковому концентраційному інтервалі. Наведено результати визначення кристалічної структури сполук.

Система Ce-Ti-Sn. Синтезовано 28 трикомпонентних і 6 двокомпонентних сплавів. Встановлено існування при 600°C двох нових тернарних сполук: CeTi_6Sn_4 (структурний тип (CT) ZrFe_6Ge_4 , символ Пірсона (СП) $hR33$, просторова група (ПГ)

$R-3m$) та $\sim\text{Ce}_3\text{TiSn}_5$. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Ti-Sn при 600°C зображено на рис. 1, а. Розчинність третього компонента у бінарних сполуках є незначною. Максимальну кількість рівноваг (по 7) утворюють сполуки CeTi_6Sn_4 та Ti_6Sn_5 .

Система Gd-Ti-Sn. Синтезовано 26 трикомпонентних та 5 двокомпонентних сплавів. Підтверджено утворення сполуки GdTi_6Sn_4 та встановлено існування при 600°C нової тернарної фази $\sim\text{Gd}_{14}\text{Ti}_6\text{Sn}_{15}$. На рис. 1, б зображено ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd-Ti-Sn при 600°C. У системі Gd-Ti-Sn бінарні сполуки не розчиняють значної кількості третього компонента. Максимальну кількість рівноваг (по 6) утворюють сполуки GdTi_6Sn_4 та Ti_3Sn .

Система Ce-Zr-Sn. Виготовлено 19 трикомпонентних та 4 двокомпонентні сплави. Побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 600°C в інтервалі 65-100 ат.% Sn (рис. 1, в).

Система Gd-Zr-Sn. Синтезовано 20 трикомпонентних сплавів. Деякі сплави цієї системи, як і системи Ce-Zr-Sn, швидко окиснювались на повітрі. Недослідженою залишилась частина діаграми стану між сполуками Gd_5Sn_4 та GdSn_2 з одного боку та Zr_5Sn_3 і Zr_5Sn_4 з іншого боку (рис. 1, г).

Система Ce-Ti-Sb. Синтезовано 21 трикомпонентний та 8 двокомпонентних сплавів. Підтверджено існування двох тернарних сполук: $\text{Ce}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$ (СТ $\text{La}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$, СП $oS56-14$, ПГ $Cmmm$) та Ce_3TiSb_5 (СТ Hf_5CuSn_3 , СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$). Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Ti-Sb при 600°C наведено на рис. 2, а. Розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Ce-Sb та Ti-Sb є незначною. Розчинність Sb у Ti, встановлена з результатів локального рентгеноспектрального аналізу, є доволі значною (9,8 ат.%). Максимальну кількість рівноваг (8) утворює сполука CeSb.

Система Gd-Ti-Sb. Синтезовано 18 трикомпонентних та 4 двокомпонентні сплави. Підтверджено існування у системі при 600°C однієї тернарної сполуки $\text{Gd}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$ (СТ $\text{Sm}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$, СП $oP64-10$, ПГ $Pnma$). Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd-Ti-Sb при 600°C зображено на рис. 2, б. Сполука GdSb при 600°C розчиняє 5 ат.% Ti, при цьому утворюється твердий розчин заміщення. Для інших бінарних фаз систем Gd-Sb та Ti-Sb розчинення істотної кількості третього компонента при 600°C не спостерігали. Максимальна кількість рівноваг (10) спостерігається для сполуки GdSb.

Система Ce-Zr-Sb. Синтезовано 25 трикомпонентних та 5 двокомпонентних сплавів. Підтверджено утворення сполуки Ce_3ZrSb_5 (СТ Hf_5CuSn_3 , СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$) та встановлено існування трьох нових тернарних сполук: $\text{Ce}_{0,08(3)}\text{Zr}_{1,92(3)}\text{Sb}$ (СТ UGeTe, СП $tI12$, ПГ $I4/mmm$), $\sim\text{CeZrSb}_4$ та $\sim\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{Sb}_5$. З дифрактограми зразка складу $\text{Ce}_{16}\text{Zr}_{17}\text{Sb}_{67}$ визначено параметри елементарної комірки сполуки $\sim\text{CeZrSb}_4$: моноклінна сингонія, $a = 12,932(2)$, $b = 14,017(3)$, $c = 11,857(3)$ Å, $\beta = 103,56(2)^\circ$. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Zr-Sb при 600°C наведено на рис. 2, в. Більшість бінарних сполук не розчиняють суттєву кількість третього компонента, за винятком сполук ZrSb (розчинення до 5 ат.% Ce з заміщенням як атомів Zr, так і Sb) та CeSb (розчинення до 8,5 ат.% Zr).

Система Gd-Zr-Sb. Виготовлено 29 трикомпонентних сплавів. Підтверджено існування при 600°C тернарної сполуки GdZrSb (СТ UGeTe, СП $tI12$, ПГ $I4/mmm$), для якої вперше встановлено протяжну (близько 30 ат.%) область гомогенності вздовж ізоконцентрати 33,3 ат.% Sb внаслідок заміщення атомів Gd на атоми Zr у правильній системі точок $4e$ (0 0 z): фаза $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x = 0-0,905(18)$). Також встановлено існування нової тернарної сполуки складу $\sim Gd_3Zr_3Sb_{14}$. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd-Zr-Sb при 600°C наведено на рис. 2, *з*. Розчинність третього компонента у більшості бінарних сполук є незначною. Суттєвою є розчинність третього компонента у сполуках GdSb (розчинення до 25,7 ат.% Zr), ZrSb (розчинення до 6,4 ат.% Gd, заміщуються як атоми Zr, так і Sb), Gd_4Sb_3 (розчинення до 6,1 ат.% Zr).

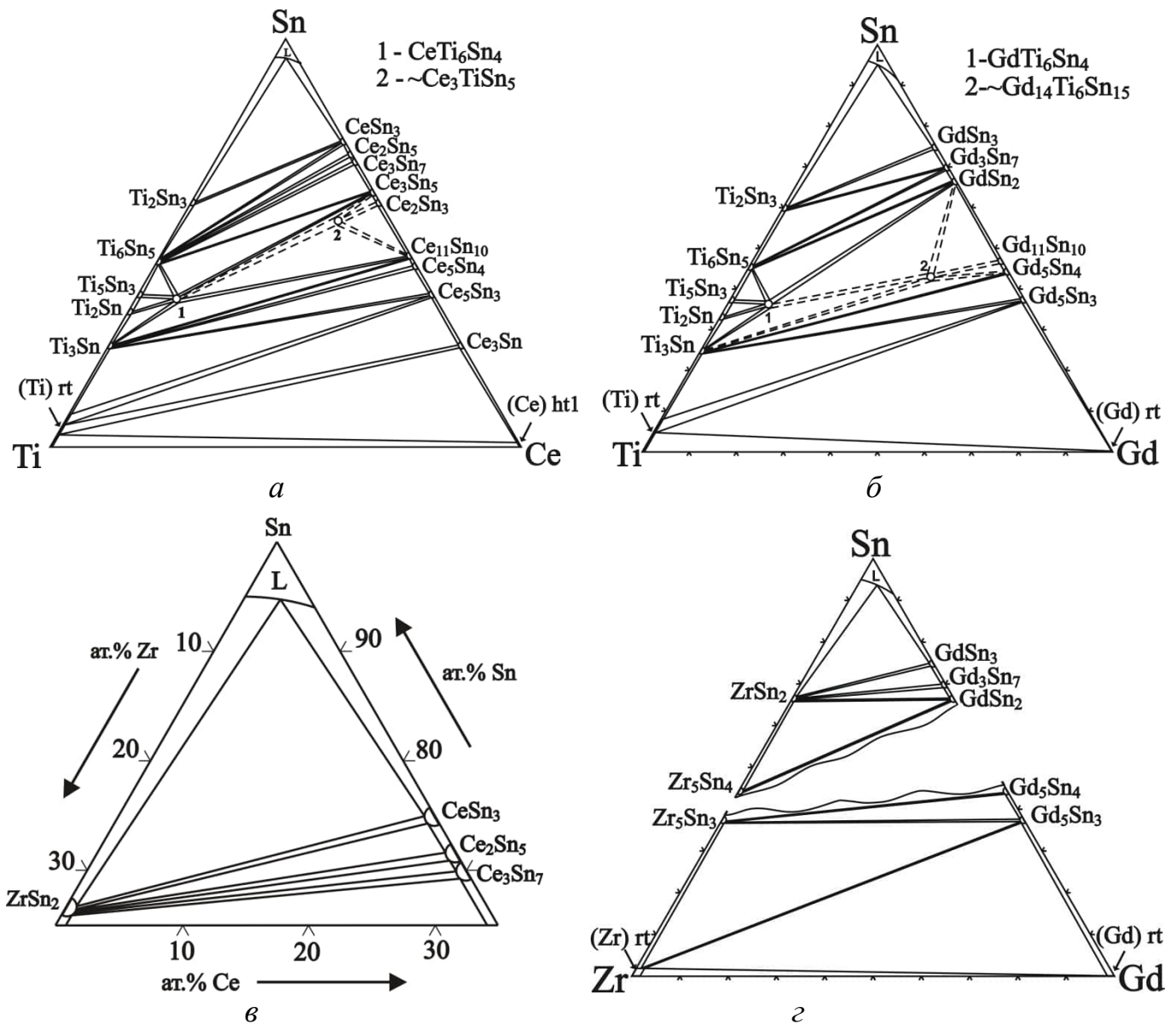


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ce-Ti-Sn (а), Gd-Ti-Sn (б), Ce-Zr-Sn (в), Gd-Zr-Sn (г) при 600°C

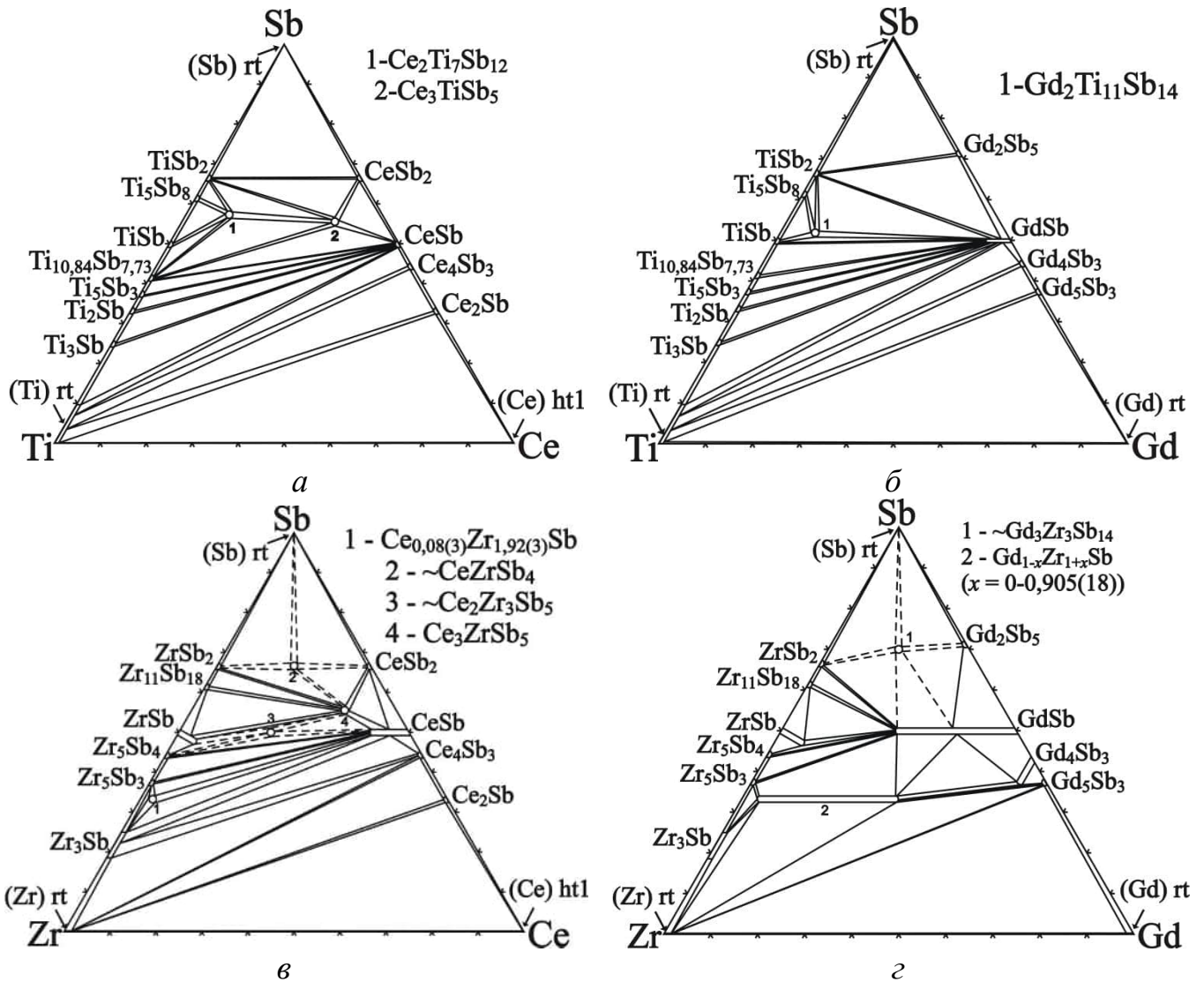


Рис. 2. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем
Ce-Ti-Sb (а), Gd-Ti-Sb (б), Ce-Zr-Sb (в), Gd-Zr-Sb (г) при 600°C

Диференціальний термічний аналіз зразка складу $Ti_{40}Sn_{60}$. З термограми сплаву встановлено температуру перитектичної реакції $L + Ti_6Sn_5 \leftrightarrow Ti_2Sn_3$: 759,7°C (згідно з діаграмою стану системи Ti-Sn реакція відбувається при 751°C). Реакція поліморфного перетворення $\alpha Ti_6Sn_5 \leftrightarrow \beta Ti_6Sn_5$ відбувається при 666,5°C (згідно з діаграмою стану системи Ti-Sn – при ~650°C).

Кристалічна структура нових станідів RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$) та плюмбідів RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$). Синтезовано 13 нових представників структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ (СП $hR33$, ПГ $R-3m$): 5 станідів та 8 плюмбідів. У табл. 1 наведено кристалографічні параметри нових тернарних станідів RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$), а у табл. 2 – нових тернарних плюмбідів RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$). Сполуки RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$) завершують ряд ізоструктурних станідів з рідкісноземельними металами (відомими були відповідні сполуки з РЗМ ітрієвої підгрупи), а сполуки RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$) є першими тернарними фазами систем $R-Ti-Pb$ та першими представниками структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ серед тернарних сполук систем $R-T-Pb$ (R – рідкісноземельний метал, T – d -метал).

Таблиця 1 Кристалографічні параметри сполук RTi_6Sn_4 (СТ $ZrFe_6Ge_4$, СП $hR33$, ПГ $R-3m$)

Сполука	$LaTi_6Sn_4$	$CeTi_6Sn_4$	$PrTi_6Sn_4$	$NdTi_6Sn_4$	$SmTi_6Sn_4$
Параметри комірки:					
$a, \text{Å}$	5,7980(4)	5,8101(11)	5,8055(8)	5,7988(4)	5,78795(19)
$c, \text{Å}$	22,9080(15)	22,971(5)	22,952(4)	22,9101(16)	22,8351(8)
$V, \text{Å}^3$	666,92(8)	671,5(2)	669,92(16)	667,17(8)	662,49(4)
Координати атомів ¹ :					
$x(Ti)$	0,5022(6)	0,5006(14)	0,4995(9)	0,5022(7)	0,4985(4)
$z(Ti)$	0,1053(2)	0,1034(5)	0,1050(3)	0,1055(3)	0,10556(13)
$z(Sn1)$	0,33357(14)	0,3340(3)	0,3338(2)	0,33396(15)	0,33312(9)
$z(Sn2)$	0,12887(13)	0,1329(3)	0,12985(19)	0,12941(14)	0,12825(8)
Фактори достовірності:					
R_B	0,0937	0,0737	0,0719	0,1080	0,0772
R_p	0,0489	0,0462	0,0519	0,0503	0,0336
R_{wp}	0,0728	0,0637	0,0699	0,0761	0,0479
R_F	0,0655	0,0446	0,0565	0,0806	0,0731
χ^2	4,11	2,88	1,73	3,82	3,02

¹ $R(3a): 0\ 0\ 0$; $Ti(18h): x\ -x\ z$; $Sn1, Sn2(6c): 0\ 0\ z$; $B_{iso}(R) = 0,5\ \text{Å}^2$; $B_{iso}(Ti) = 1,0\ \text{Å}^2$; $B_{iso}(Sn) = 0,7\ \text{Å}^2$.

Кристалічна структура стибіду $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ (СТ $La_2Ti_7Sb_{12}$, СП $oS56-14$, ПГ $Sm\bar{m}\bar{m}$): $a = 10,4968(8)$, $b = 20,7444(17)$, $c = 4,4167(4)\ \text{Å}$, $V = 961,73(13)\ \text{Å}^3$, координати атомів ($B_{iso/ov} = 1,13(9)\ \text{Å}^2$): $Ce(4i) 0\ 0,3914(4)\ 0$; $Ti1(8p) 0,1488(16)\ 0,1183(9)\ 0$; $Ti2(4e) 1/4\ 1/4\ 0$; $Ti3(2a) 0\ 0\ 0$; $Sb1(8q) 0,2922(6)\ 0,1653(4)\ 1/2$; $Sb2(8o) 0,2607(11)\ 0\ 0,130(3)$, $K3\Pi = 0,5$; $Sb3(8n) 0\ 0,2306(7)\ 0,149(3)$, $K3\Pi = 0,5$; $Sb4(4j) 0\ 0,0780(6)\ 1/2$; $Sb5(4j) 0\ 0,2211(19)\ 1/2$, $K3\Pi = 0,25$; $Sb6(4h) 0,182(4)\ 0\ 1/2$, $K3\Pi = 0,25$; $Sb7(2c) 1/2\ 0\ 1/2$; $R_B = 0,117$, $R_F = 0,128$, $R_p = 0,0595$, $R_{wp} = 0,0816$, $R_{exp} = 0,0607$, $\chi^2 = 1,82$.

Кристалічна структура стибіду $Gd_2Ti_{11}Sb_{14}$ (СТ $Sm_2Ti_{11}Sb_{14}$, СП $oP64-10$, ПГ $Pn\bar{m}\bar{a}$): $a = 15,9113(13)$, $b = 5,7158(3)$, $c = 12,9385(9)\ \text{Å}$, $V = 1176,69(14)\ \text{Å}^3$, координати атомів ($B_{iso/ov} = 1,10(10)\ \text{Å}^2$): $Gd(4c) 0,3465(9)\ 1/4\ 0,0527(11)$; $Ti1(8d) 0,3888(15)\ -0,004(5)\ 0,4793(18)$; $Ti2(4c) 0,038(5)\ 1/4\ 0,179(6)$, $K3\Pi = 0,5$; $Ti3(4c) 0,068(3)\ 1/4\ 0,725(3)$; $Ti4(4c) 0,203(3)\ 1/4\ 0,370(4)$; $Ti5(4c) 0,361(3)\ 1/4\ 0,722(4)$; $Sb1(8d) 0,0315(7)\ 0,507(3)\ 0,3772(8)$; $Sb2(4c) 0,1549(19)\ 1/4\ 0,173(3)$, $K3\Pi = 0,5$; $Sb3(4c) 0,2018(17)\ 1/4\ 0,144(3)$, $K3\Pi = 0,5$; $Sb4(4c) 0,2175(10)\ 1/4\ 0,5888(12)$; $Sb5(4c) 0,2551(9)\ 1/4\ 0,8485(12)$; $Sb6(4c) 0,350(3)\ 1/4\ 0,290(3)$, $K3\Pi = 0,5$; $Sb7(4c) 0,372(3)\ 1/4\ 0,340(3)$, $K3\Pi = 0,5$; $Sb8(4c) 0,507(2)\ 1/4\ 0,5614(10)$; $R_B = 0,170$, $R_F = 0,109$, $R_p = 0,0682$, $R_{wp} = 0,0946$, $R_{exp} = 0,0509$, $\chi^2 = 3,46$.

Кристалічна структура стибіду $Ce_{0,08(3)}Zr_{1,92(3)}Sb$ (СТ $UGeTe$, СП $tI12$, ПГ $I4/m\bar{m}\bar{m}$): $a = 4,1409(8)$, $c = 15,836(3)\ \text{Å}$, $V = 271,54(9)\ \text{Å}^3$, координати атомів: $M(0,08(3)Ce + 0,92(3)Zr)(4e) 0\ 0\ 0,32311(18)$, $B_{iso} = 0,44(13)\ \text{Å}^2$; $Zr(4c) 0\ 1/2\ 0$, $B_{iso} = 0,85(11)\ \text{Å}^2$; $Sb(4e) 0\ 0\ 0,13846(16)$, $B_{iso} = 0,62(9)\ \text{Å}^2$; $R_B = 0,0331$, $R_F = 0,0228$, $R_p = 0,0484$, $R_{wp} = 0,0639$, $R_{exp} = 0,0501$, $\chi^2 = 1,65$.

Таблиця 2 Кристалографічні параметри сполук RTi_6Pb_4 (СТ $ZrFe_6Ge_4$, СП $hR33$, ПГ $R-3m$)

Сполука	YTi_6Pb_4	$GdTi_6Pb_4$	$TbTi_6Pb_4$	$DyTi_6Pb_4$
Параметри комірки:				
$a, \text{Å}$	5,84984(19)	5,84912(19)	5,85035(19)	5,84588(14)
$c, \text{Å}$	23,0239(11)	23,0811(11)	23,0650(11)	23,0241(8)
$V, \text{Å}^3$	682,34(5)	683,86(5)	683,67(5)	681,42(4)
Координати атомів ¹ :				
$x(Ti)$	0,4970(9)	0,4913(10)	0,4862(12)	0,4880(8)
$z(Ti)$	0,1083(4)	0,1070(5)	0,1078(5)	0,1071(3)
$z(Pb1)$	0,33226(12)	0,33120(17)	0,3310(2)	0,33108(13)
$z(Pb2)$	0,12771(12)	0,12883(15)	0,12905(18)	0,12821(11)
Фактори достовірності:				
R_B	0,102	0,0843	0,123	0,0696
R_p	0,0732	0,0513	0,0645	0,0428
R_{wp}	0,106	0,0686	0,0891	0,0592
R_F	0,0478	0,0451	0,0648	0,0412
χ^2	5,58	2,16	2,53	2,84
Сполука	$HoTi_6Pb_4$	$ErTi_6Pb_4$	$TmTi_6Pb_4$	$LuTi_6Pb_4$
Параметри комірки:				
$a, \text{Å}$	5,84003(15)	5,83982(14)	5,83819(17)	5,8404(2)
$c, \text{Å}$	22,9782(8)	22,9580(8)	22,9356(9)	22,9136(10)
$V, \text{Å}^3$	678,70(4)	678,05(4)	677,02(4)	676,87(5)
Координати атомів ¹ :				
$x(Ti)$	0,5001(8)	0,4977(8)	0,4972(8)	0,4954(8)
$z(Ti)$	0,1075(4)	0,1074(3)	0,1069(3)	0,1058(3)
$z(Pb1)$	0,33244(12)	0,33222(11)	0,33211(12)	0,33199(13)
$z(Pb2)$	0,12708(11)	0,12697(11)	0,12687(11)	0,12640(11)
Фактори достовірності:				
R_B	0,0753	0,0828	0,0979	0,106
R_p	0,0629	0,0725	0,0532	0,0761
R_{wp}	0,0848	0,0964	0,0762	0,104
R_F	0,0350	0,0484	0,0595	0,0680
χ^2	2,89	2,54	4,76	5,82

¹ $R(3a): 0\ 0\ 0; Ti(18h): x\ -x\ z; Pb1, Pb2(6c): 0\ 0\ z; B_{iso}(R, Pb) = 0,5\ \text{Å}^2; B_{iso}(Ti) = 1,0\ \text{Å}^2 (R = Y, Gd-Er); B_{iso/ov} = 0,58(4)\ \text{Å}^2 (TmTi_6Pb_4); B_{iso/ov} = 0,88(5)\ \text{Å}^2 (LuTi_6Pb_4).$

Кристалічна структура граничних складів тернарної фази $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x = 0-0,905(18)$) (СТ $UGeTe$, СП $tI12$, ПГ $I4/mmm$). $Gd_{0,095(18)}Zr_{1,905(18)}Sb$: $a = 4,1295(7)$, $c = 15,841(3)\ \text{Å}$, $V = 270,15(8)\ \text{Å}^3$, координати атомів: $M(0,095(18)Gd + 0,905(18)Zr)$ (4e) $0\ 0\ 0,32310(14)$, $B_{iso} = 0,81(10)\ \text{Å}^2$; Zr (4c) $0\ 1/2\ 0$, $B_{iso} = 0,72(9)\ \text{Å}^2$; Sb (4e) $0\ 0\ 0,13773(12)$, $B_{iso} = 0,68(7)\ \text{Å}^2$; $R_B = 0,0268$, $R_F = 0,0220$, $R_p = 0,0583$, $R_{wp} = 0,0771$, $R_{exp} = 0,0536$, $\chi^2 = 2,10$. $GdZrSb$: $a = 4,2943(4)$, $c = 16,5704(17)\ \text{Å}$, $V = 305,57(5)\ \text{Å}^3$, координати атомів ($B_{iso/ov} = 0,67(17)\ \text{Å}^2$): Gd (4e) $0\ 0\ 0,3265(4)$; Zr (4c) $0\ 1/2\ 0$; Sb (4e) $0\ 0\ 0,1341(4)$; $R_B = 0,0582$, $R_F = 0,0507$, $R_p = 0,0297$, $R_{wp} = 0,0379$, $R_{exp} = 0,0355$, $\chi^2 = 1,18$.

Кристалічна структура стибіду Gd_2Sb_5 (СТ Dy_2Sb_5 , СП $mP28$, ПГ $P2_1/m$): $a = 13,1668(7)$, $b = 4,18428(3)$, $c = 14,7366(9)$ Å, $\beta = 102,436(4)^\circ$, $V = 792,84(7)$ Å³, координати атомів ($B_{iso}(Gd) = 0,85(15)$ Å²; $B_{iso}(Sb) = 0,52(7)$ Å²): Gd1 (2e) 0,0638(10) 1/4 0,3645(11); Gd2 (2e) 0,3250(11) 1/4 0,5812(10); Gd3 (2e) 0,3321(10) 1/4 0,8621(11); Gd4 (2e) 0,6065(11) 1/4 0,7724(12); Sb1 (2e) 0,0260(12) 1/4 0,0919(12); Sb2 (2e) 0,1318(12) 1/4 0,6803(13); Sb3 (2e) 0,2781(11) 1/4 0,0600(12); Sb4 (2e) 0,2896(11) 1/4 0,3475(12); Sb5 (2e) 0,5649(13) 1/4 0,2675(13); Sb6 (2e) 0,5815(12) 1/4 0,5559(13); Sb7 (2e) 0,5712(11) 1/4 0,9673(12); Sb8 (2e) 0,8664(11) 1/4 0,1718(11); Sb9 (2e) 0,8616(12) 1/4 0,4799(12); Sb10 (2e) 0,8682(12) 1/4 0,7762(13); $R_B = 0,0614$, $R_F = 0,0625$, $R_p = 0,0354$, $R_{wp} = 0,0449$, $R_{exp} = 0,0422$, $\chi^2 = 1,13$.

У четвертому розділі проаналізовано особливості взаємодії компонентів у досліджених системах та висвітлено кристалохімічні особливості сполук та закономірності їхнього утворення.

Системи {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-Sn. Літературні відомості про взаємодію компонентів та фазові рівноваги у системах R -Ti-Sn стосуються досліджень при відносно невисокій температурі (200°C). При 600°C діаграми стану цих систем ускладнюються. Так, у системі Ce-Ti-Sn встановлено утворення двох тернарних фаз: $CeTi_6Sn_4$ та $\sim Ce_3TiSn_5$. У системі Gd-Ti-Sn підтверджено існування сполуки $GdTi_6Sn_4$ і знайдено ще одну тернарну фазу: $\sim Gd_{14}Ti_6Sn_{15}$.

Подвійні системи Ce-Sn та Gd-Sn характеризуються утворенням низки сполук однакової стехіометрії, однак не завжди з однаковою кристалічною структурою. В обох потрійних системах з Ti наявні аналогічні фазові рівноваги: RSn_3 - Ti_2Sn_3 , R_3Sn_7 - Ti_6Sn_5 , R_5Sn_4 - Ti_3Sn , R_5Sn_3 - Ti_3Sn , R_5Sn_3 -(Ti). Також, через наявність в обох системах сполук складу RTi_6Sn_4 , існують рівноваги RTi_6Sn_4 - Ti_3Sn , RTi_6Sn_4 - Ti_2Sn , RTi_6Sn_4 - Ti_5Sn_3 , RTi_6Sn_4 - Ti_6Sn_5 . Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Ti-Sn при 600°C є дещо складнішим за відповідний переріз діаграми стану системи Gd-Ti-Sn, що в основному пов'язано з тим, що у системі Ce-Sn утворюється 8 сполук, а у системі Gd-Sn – тільки 6. Подібним для систем є те, що найбільшою кількістю рівноваг характеризується тернарна сполука RTi_6Sn_4 (7 у системі з Ce і 6 у системі з Gd).

У системі Ce-Zr-Sn при 600°C вдалося встановити лише три фазові рівноваги у частині діаграми стану з високим вмістом Sn: $CeSn_3$ - $ZrSn_2$, Ce_2Sn_5 - $ZrSn_2$, Ce_3Sn_7 - $ZrSn_2$. Зразки системи Gd-Zr-Sn були дещо стабільнішими, і в цій системі встановлено сім фазових рівноваг між бінарними сполуками систем Gd-Sn та Zr-Sn. Однак, і в цій системі не вдалося повною мірою дослідити частину перерізу діаграми стану, обмежену сполуками $GdSn_2$, Gd_5Sn_4 , Zr_5Sn_3 та Zr_5Sn_4 .

Системи {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-Sb. Потрійні системи {Ce,Gd}-Ti-Sb є подібними з огляду на аналогічні фазові рівноваги. Системи {Ce,Gd}-Sb характеризуються утворенням ізоструктурних сполук $CeSb$ і $GdSb$, Ce_4Sb_3 і Gd_4Sb_3 . Серед бінарних сполук цих систем сполуки $CeSb$ і $GdSb$ зі структурою типу NaCl мають найвищі температури топлення (1800°C та 2130°C, відповідно) та найвищу термодинамічну стабільність, і тому утворюють найбільшу кількість фазових рівноваг (8 для $CeSb$ та 10 для $GdSb$). Спільними фазовими рівновагами для обох систем є такі: RSb - $Ti_{10,84}Sb_{7,73}$, RSb - Ti_5Sb_3 , RSb - Ti_2Sb , RSb - Ti_3Sb , RSb -(Ti), R_4Sb_3 -(Ti).

Основні відмінності у будові діаграм стану цих систем при 600°C пов'язані з утворенням двох тернарних сполук у системі Ce-Ti-Sb та лише однієї – у системі Gd-Ti-Sb. Це робить ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Ti-Sb складнішим, з більшою кількістю фазових областей та рівноваг на перерізі. Стехіометрія тернарних сполук у двох порівнюваних системах є різною; можна зробити висновок, що розмірний фактор є визначальним для утворення тернарних фаз у цих системах. Фази складу R_3TiSb_5 відомі тільки у системах з РЗМ церієвої підгрупи (La-Nd, Sm), $R_2Ti_7Sb_{12}$ – тільки з $R = La-Nd$, а сполуки $R_2Ti_{11}Sb_{14}$ – з $R = Sm, Gd, Tb, Yb$. Таким чином, системи $R-Ti-Sb$ з РЗМ церієвої підгрупи характеризуються утворенням двох рядів ізоструктурних сполук, тоді як у системах з РЗМ ітрієвої підгрупи відомий лише один ряд ізоструктурних сполук. У системі з Sm відомі сполуки Sm_3TiSb_5 та $Sm_2Ti_{11}Sb_{14}$, тобто по одній сполуці зі стехіометрією, характерною для лантанодів церієвої та ітрієвої підгруп, що підкреслює проміжне положення Sm між двома підгрупами.

При порівнянні потрійних систем $R-Zr-Sb$ з системами $R-Ti-Sb$ стають очевидними суттєві відмінності щодо взаємодії компонентів, фазових рівноваг, хімічного складу та кристалічної структури тернарних сполук, які в них утворюються. Основною відмінністю є більша кількість тернарних сполук, що існує в системах з Zr. З літератури було відомо лише про два ряди ізоструктурних сполук (R_3ZrSb_5 та $RZrSb$); в результаті наших досліджень встановлено, що у цих системах утворюється також низка сполук з іншим складом та структурою. У системі Ce-Zr-Sb в межах від 50 до 66,7 ат.% Sb утворюються три тернарні фази, з них дві виявлено вперше.

Оригінальною виявилась взаємодія компонентів у системах {Ce,Gd}-Zr-Sb на ізоконцентраті 33,3 ат.% Sb. Згідно з літературними відомостями, у системі Zr-Sb існує сполука Zr_2Sb зі структурою типу La_2Sb , однак під час наших досліджень її існування при 600°C не підтвердилось. У системі Ce-Sb підтверджено утворення сполуки Ce_2Sb зі структурою згаданого типу, а у системі Gd-Zr-Sb існує тернарна фаза зі значною областю гомогенності $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x = 0-0,905(18)$), що належить до структурного типу UGeTe, який є тернарною надструктурою до типу La_2Sb . У системі Ce-Zr-Sb було виявлено тернарну фазу при невеликому вмісті Ce, дифракційна картина якої відповідала структурі типу UGeTe. З результатів локального рентгеноспектрального аналізу та уточнення кристалічної структури методом порошку встановлено склад цієї фази ($Ce_{0,08(3)}Zr_{1,92(3)}Sb$). Область гомогенності фази $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ при 600°C простягається на 30 ат. % в бік більшого вмісту Zr вздовж ізоконцентрати 33,3 ат.% Sb. Встановлено, що заміщення атомів Gd на атоми Zr і, відповідно, продовження області гомогенності від еквіатомного складу в бік більшого вмісту Gd не спостерігається. Отже, статистична суміш атомів Gd і Zr утворюється в положенні $4e$ ПГ $I4/mmm$, тоді як положення $4c$ зайняте виключно атомами Zr.

Ще однією відмінністю систем $R-Zr-Sb$ від систем $R-Ti-Sb$ є істотно більша розчинність третього компонента у бінарних сполуках. При цьому у системі Gd-Zr-Sb розчинність третього компонента у бінарних сполуках є більшою, ніж у системі Ce-Zr-Sb. Більше того, спостерігається взаємне заміщення атомів різних

елементів. У сполуках CeSb та GdSb відбувається заміщення атомів РЗМ на атоми Zr, у сполуці Gd_4Sb_3 атоми Sb заміщуються на атоми Zr, а у сполуці ZrSb атоми РЗМ заміщують рівною мірою як атоми Zr, так і атоми Sb.

На рис. 3 показано розподіл тернарних сполук у системах $R-\{Ti,Zr,Hf\}-\{Sn,Pb,Sb\}$ з урахуванням результатів проведених нами досліджень. Відкриті нами сполуки розширили концентраційну область утворення тернарних сполук у системах $R-\{Ti,Zr,Hf\}-\{Sn,Sb,Pb\}$. Вона обмежується вмістом РЗМ від 2,7 ат. % ($Ce_{0,08}Zr_{1,92}Sb$) до 40 ат. % ($\sim Gd_{14}Ti_6Sn_{15}$), та вмістом p -елемента від 33,3 ат. % ($Ce_{0,08}Zr_{1,92}Sb, Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$) до 70 ат. % ($\sim Gd_3Zr_3Sb_{14}$). Суттєвою відмінністю між системами, що містять Sn, та системами, що містять Sb, виявилась відсутність істотної розчинності третього компонента у бінарних сполуках у системах з Sn та наявність такої для окремих сполук у системах з Sb.

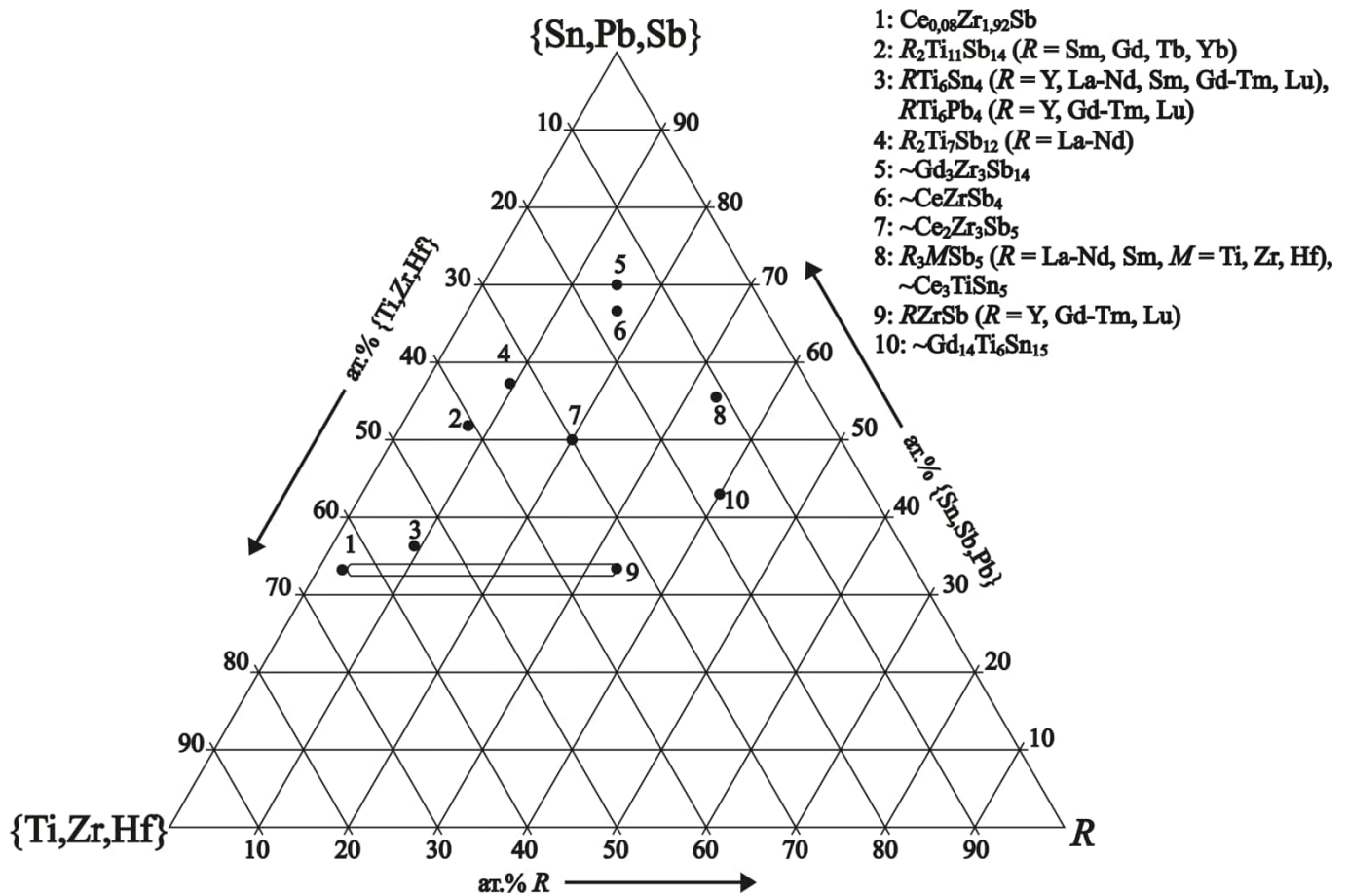


Рис. 3. Розподіл тернарних сполук за стехіометрією у системах $R-\{Ti,Zr,Hf\}-\{Sn,Pb,Sb\}$. Між складами 1 та 9 показана область гомогенності фази $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x = 0-0,905(18)$)

Шари поліедрів у станідах і плюмбідах зі структурою типу $ZrFe_6Ge_4$. Кристалічну структуру сполук RTi_6Sn_4 та RTi_6Pb_4 структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ можна описати як укладку координаційних многогранників атомів Sn (Pb). В елементарній комірці вздовж кристалографічного напрямку $[0\ 0\ 1]$ при $z = 0, 1/3, 2/3$ розміщені шари антикубооктаедрів навколо атомів положення Sn1 (Pb1), між якими

при $z = 0,13-0,20, 0,47-0,53, 0,80-0,87$ розташовані шари зрізаних гексагональних дипірамід (дефектних (анти)кубооктаєдрів) навколо атомів положення Sn2 (Pb2). Атоми Ti утворюють сітки кагоме перпендикулярно до кристалографічного напрямку $[0\ 0\ 1]$; елементарна комірка містить шість таких шарів (рис. 4).

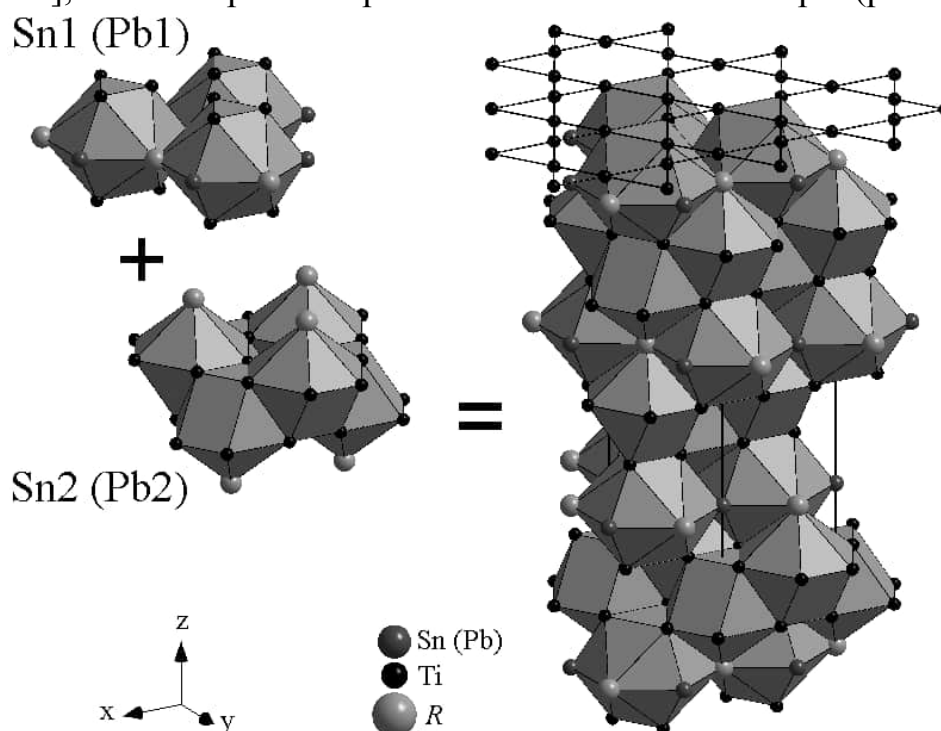


Рис. 4. Укладка шарів координаційних многогранників атомів Sn (Pb) вздовж кристалографічного напрямку $[0\ 0\ 1]$ та сітка кагоме з атомів Ti

Для утворення сполук зі структурою типу $ZrFe_6Ge_4$ важливу роль відіграє розмірний фактор. При розрахунку співвідношення атомних радіусів доцільно використовувати ковалентний радіус p -елемента. Аналіз співвідношення атомних радіусів елементів, що утворюють сполуки структурного типу $ZrFe_6Ge_4$, вказує на те, що це співвідношення є приблизно однаковим у сполуках складу RT_6M_4 і становить $r(R):r(T):r(M) = 1,2-1,34:1-1,03:1-1,06$ (нормування до найменшого атомного радіусу серед компонентів сполуки).

Каркаси з октаєдрів у стибіді $Ce_2Ti_7Sb_{12}$. Кристалічна структура сполуки $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ є частково невпорядкованою й описується чотирма частково заповненими положеннями атомів Sb: розщеплені положення Sb2/Sb3 мають коефіцієнти заповнення позиції (КЗП) = 0,5, а положення Sb5 та Sb6 мають КЗП = 0,25. Деформовані октаєдри, центровані атомами Ti, формують тривимірний каркас в площині $(0\ 0\ 1)$ за рахунок спільних граней, а в напрямку $[0\ 0\ 1]$ – за рахунок спільних ребер (рис. 5).

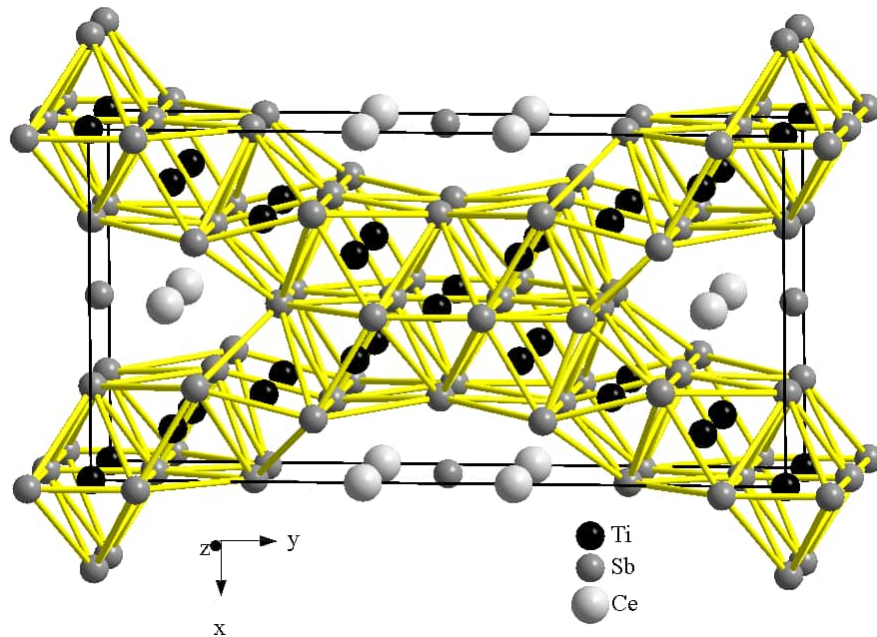


Рис. 5. Кристалічна структура сполуки $\text{Ce}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$. Показано тривимірний каркас октаедрів навколо атомів Ti (для розщеплених положень Sb2/Sb3 і частково заповнених положень Sb5 та Sb6 показано по одному атому з положення)

Каркаси з пентагональних дипірамід у стибіді $\text{Gd}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$. Як і для сполук структурного типу $\text{La}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$, для сполук з структурою типу $\text{Sm}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$ спостерігається часткове невпорядкування. Відмінністю між структурами сполук $R_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$ та $R_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$ є координаційне оточення атомів Ti (тетрагональні дипіраміди (октаедри) для сполук $R_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$ та пентагональні дипіраміди для сполук $R_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$). Як і деформовані октаедри у структурах сполук структурного типу $\text{La}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$, у структурах сполук $R_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$ пентагональні дипіраміди навколо атомів Ti формують тривимірні каркаси (рис. 6).

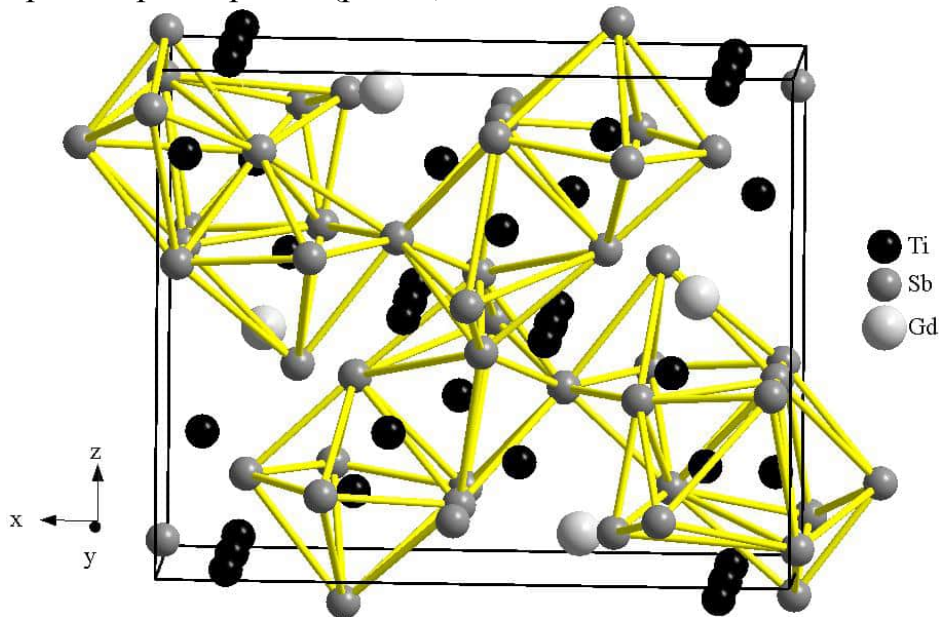


Рис. 6. Кристалічна структура сполуки $\text{Gd}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$. Показано тривимірний каркас пентагональних дипірамід, центрованих атомами положень Ti2, Ti3 та Ti4 (для розщеплених положень Sb2/Sb3 та Sb6/Sb7 показано по одному атому з положення)

Шари поліедрів у сполуках зі структурою типу UGeTe. Структуру сполук типу UGeTe можна описати укладкою координаційних многогранників атомів Sb (тетрагональні антипризми з одним додатковим атомом) або многогранників атомів Zr (злегка деформовані кубооктаедри) (рис. 7).

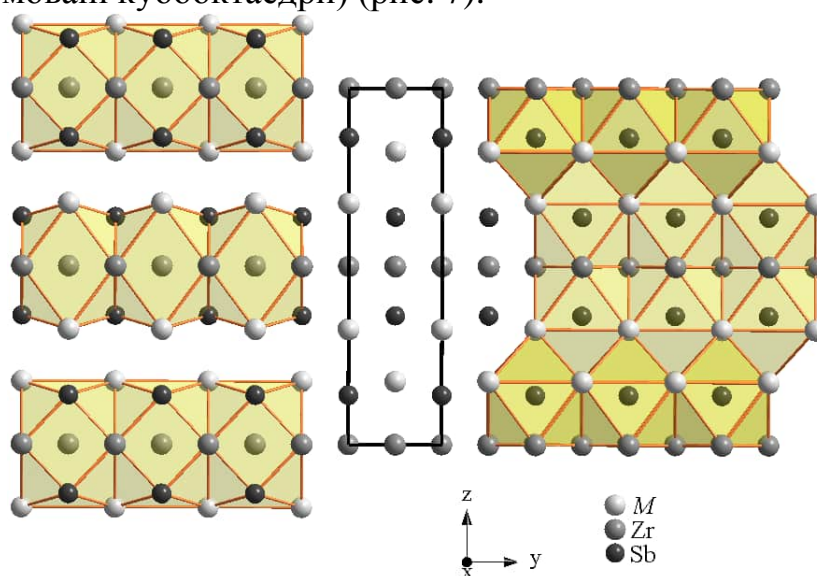


Рис. 7. Укладка координаційних многогранників атомів Zr (зліва) та Sb (справа) у структурах сполук СТ UGeTe

Тривимірна укладка поліедрів у структурі стиби́ду Gd₂Sb₅. Структуру сполуки Gd₂Sb₅ можна описати укладкою координаційних поліедрів атомів Gd. Вздовж напрямку [0 1 0] формуються нескінченні колони тригональних призм з додатковими атомами навпроти бічних граней; ці поліедри утворені виключно атомами Sb. Колони призм утворюють гексагональні канали, зайняті зигзагоподібними ланцюжками атомів Sb (рис. 8), координаційними многогранниками для яких є деформовані октаедри Sb1Sb_6 .

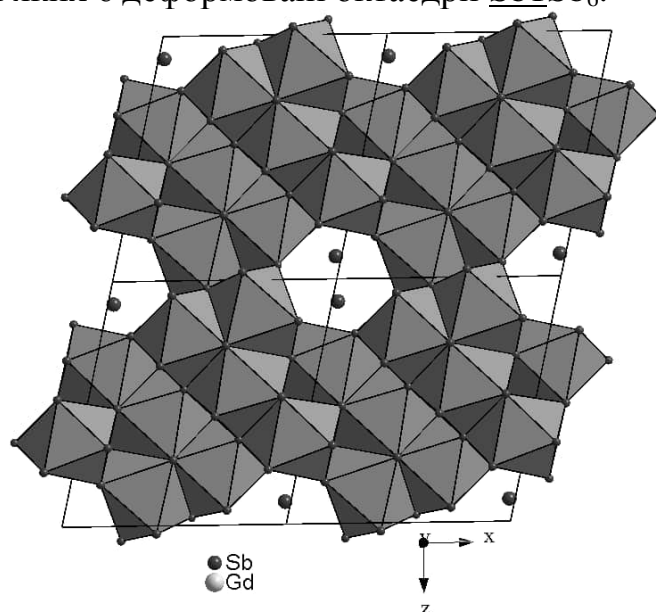


Рис. 8. Укладка координаційних многогранників атомів Gd (тригональні призми з трьома додатковими атомами GdSb_9) та атомів положення Sb1 в гексагональних каналах у структурі сполуки Gd₂Sb₅

Квантово-хімічні розрахунки та хімічний зв'язок. Для квантово-хімічних розрахунків електронної структури сполук обрано три типові сполуки: станід SmTi_6Sn_4 , плумбід YTi_6Pb_4 та стибід YZrSb . Розподіл густини електронних станів (DOS) у досліджених сполуках є подібним, і свідчить про металічний характер провідності, оскільки рівень Фермі знаходиться в зоні неперервних енергій (рис. 9). Аналіз розподілу індикатора локалізованості електрона (ELI) вказує загалом на металічний тип зв'язку для ізоструктурних сполук SmTi_6Sn_4 та YTi_6Pb_4 , із часткою ковалентного зв'язку між атомами Sn (рис. 10, *a*), про що чітко свідчить максимум ELI між атомами Sn. Натомість, між атомами Pb такого максимуму не спостерігається (рис. 10, *б*). Для сполуки YZrSb характерна частка іонної складової хімічного зв'язку. Атоми Y є суттєво іонізованими, а найбільші значення індикатора локалізованості електрона спостерігаються навколо атомів Sb, тоді як у сітці з атомів Zr розподіл є більш рівномірним (рис. 10, *в*).

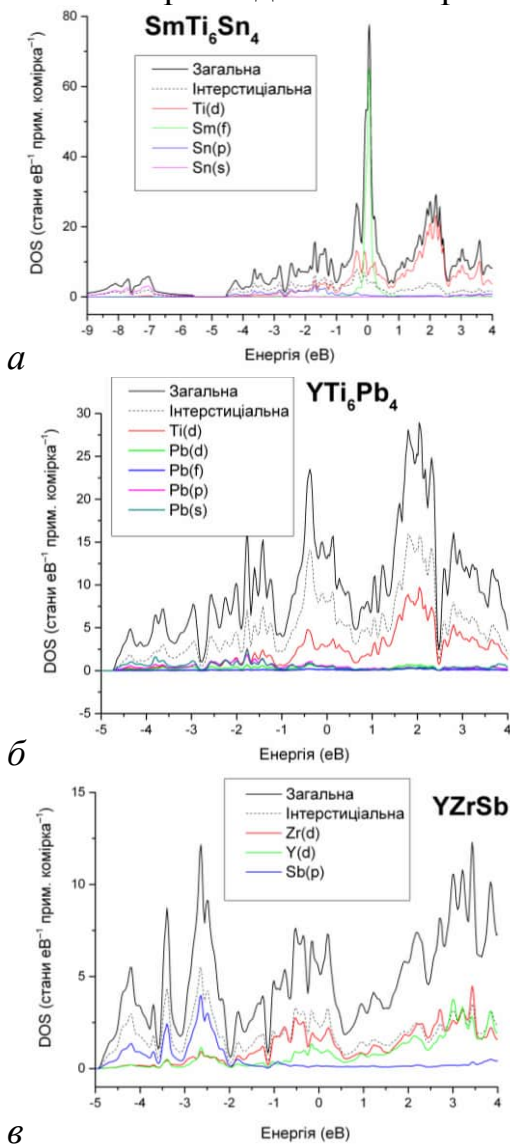
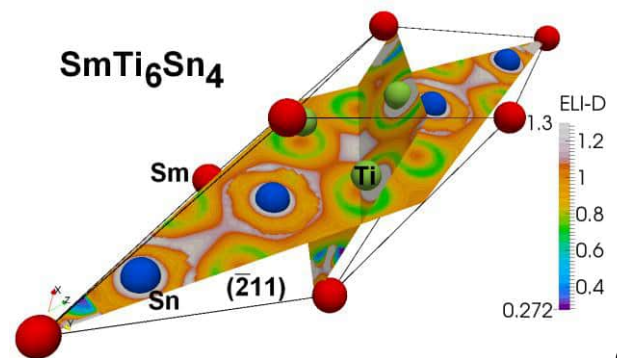
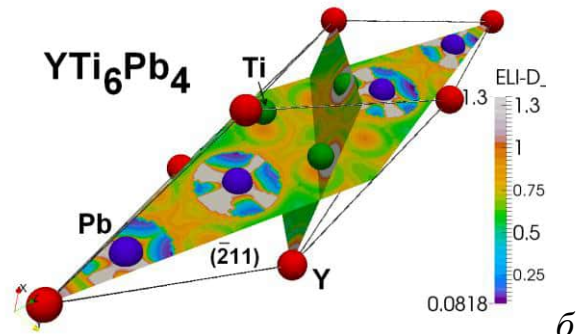
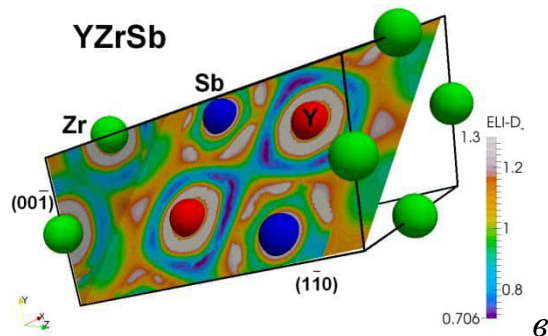
*a**б**в**a**б**в*

Рис. 9. Загальна, інтерстиціальна та орбітально-проектвана DOS для сполук SmTi_6Sn_4 (*a*), YTi_6Pb_4 (*б*), YZrSb (*в*). Рівень Фермі при $E = 0$ eV

Рис. 10. Перерізи функції ELI-D для сполук SmTi_6Sn_4 (площина (2 1 1) та площина атомів (Sm – Ti)) (*a*), YTi_6Pb_4 (площина (2 1 1) та площина атомів (Y – Ti)) (*б*), YZrSb (площини (0 0 1) та (1 1 0)) (*в*). Значення ELI-D наведено на відповідних шкалах

ВИСНОВКИ

Методами рентгенівської порошкової дифракції та скануючої електронної мікроскопії з локальним рентгеноспектральним аналізом визначено фазові рівноваги та кристалічну структуру сполук у трикомпонентних системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb} при 600°C. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем при 600°C. У цих і споріднених системах встановлено утворення 15 нових тернарних сполук.

1. У системі Gd-Ti-Sb при 600°C існує 1 тернарна сполука, у системах {Ce,Gd}-Ti-Sn, Ce-Ti-Sb та Gd-Zr-Sb – по 2 тернарні сполуки, у системі Ce-Zr-Sb – 4 тернарні сполуки. Системи за участю Sb характеризуються більш складним характером взаємодії компонентів, ніж системи за участю Sn. Більшою є кількість тернарних сполук у системах за участю РЗМ церієвої підгрупи.

2. Переважна більшість бінарних сполук досліджених систем не розчиняє суттєвої кількості третього компонента (за винятком значної розчинності Zr у сполуці GdSb). Тернарні фази у цих системах утворюються при вмісті РЗМ від 2,7 до 40 ат.% та вмісті р-елемента від 33,3 до 70 ат.%.

3. Синтезовано та визначено кристалографічні параметри для 13 нових сполук зі структурою типу $ZrFe_6Ge_4$ ($hR33$, $R-3m$): RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$) та RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$). Сполуки RTi_6Sn_4 доповнюють ряд ізоструктурних фаз у системах $R-Ti-Sn$ (відомими були лише сполуки з РЗМ ітрієвої підгрупи) і є першими відомими тернарними сполуками систем $R-Ti-Sn$ з РЗМ церієвої підгрупи. Сполуки RTi_6Pb_4 є першими відомими тернарними фазами систем $R-Ti-Pb$ та першими представниками структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ серед тернарних плюмбідів.

4. Уточнено кристалічні структури сполук $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ (СТ $La_2Ti_7Sb_{12}$, $oS56-14$, $Cmmm$), $Gd_2Ti_{11}Sb_{14}$ (СТ $Sm_2Ti_{11}Sb_{14}$, $oP64-10$, $Pnma$), Gd_2Sb_5 (СТ Dy_2Sb_5 , $mP28$, $P2_1/m$). Визначено кристалічну структуру нового тернарного стибіду $Ce_{0,08(3)}Zr_{1,92(3)}Sb$ (СТ $UGeTe$, $tI12$, $I4/mmm$). Встановлено існування протяжної області гомогенності вздовж ізоконцентрати 33,3 ат.% Sb для фази $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x = 0-0,905(18)$) внаслідок ізоморфного заміщення атомів Gd на атоми Zr у положенні 4e. У структурі сполуки $Ce_{0,08(3)}Zr_{1,92(3)}Sb$ статистична суміш атомів Ce та Zr також займає правильну систему точок 4e.

5. Проаналізовано особливості утворення сполук структурного типу $ZrFe_6Ge_4$. При розрахунку співвідношення атомних радіусів, необхідного для реалізації структури типу $ZrFe_6Ge_4$, доцільно використовувати не атомний, а ковалентний радіус р-елемента, і у сполуках складу RT_6M_4 виконується співвідношення радіусів $r(R) : r(T) : r(M) = 1,2-1,34 : 1-1,03 : 1-1,06$. Виявлено, що цей структурний тип реалізується лише за участі р-елемента IV групи періодичної системи, атоми якого у структурі займають дві правильні системи точок 6c.

6. Основною кристалохімічною закономірністю досліджених тернарних сполук є шаруватість структур, що характерно як для станідів, так і для стибідів. У структурах тернарних стибідів $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ та $Gd_2Ti_{11}Sb_{14}$ наявні тривимірні каркаси, утворені координаційними многогранниками атомів Ti. У структурах сполук типу $ZrFe_6Ge_4$ та $UGeTe$ шари поліедрів розташовані перпендикулярно до напрямку $[0\ 0\ 1]$. Спільною рисою багатьох досліджених сполук є також утворення укладок за

принципом найщільніших упаковок з характерними для них координаційними многогранниками (октаедр, кубо- чи антикубооктаедр).

7. Розрахунки електронної структури сполук SmTi_6Sn_4 , YTi_6Pb_4 та YZrSb свідчать про металічний тип провідності та металічний тип зв'язку. Для пар атомів Sn спостерігається частка ковалентності зв'язку, а для сполуки YZrSb спостерігається також частка іонної складової хімічного зв'язку.

ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. **Senchuk O.** Phase equilibria in the ternary system Ce-Ti-Sn at 600°C / O. Senchuk, Ya. Tokaychuk, P. Demchenko, R. Gladyshevskii // Chem. Met. Alloys. – 2015. – Vol. 8. – P. 106-111.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків здійснювались здобувачем самостійно; отримання дифрактограм окремих зразків на дифрактометрі STOE Stadi P здійснювалось разом з ст.н.сп. Демченком П.Ю.; обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалось разом з усіма авторами.

2. **Сенчук О.** Нові сполуки RTi_6Sn_4 ($R = \text{La-Nd, Sm}$) / **О. Сенчук**, П. Демченко, Я. Токайчук, Р. Гладишевський // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2016. – Вип. 57, Ч. 1. – С. 105-111.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків здійснювались здобувачем самостійно; отримання дифрактограм для проведення рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі STOE Stadi P здійснювалось разом з ст.н.сп. Демченком П.Ю.; визначення кристалічної структури фаз проводилось самостійно з окремими вказівками ст.н.сп. Токайчука Я.О.; обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалось разом з усіма авторами.

3. **Senchuk O. Yu.** Novel ternary stannides and plumbides of rare-earth metals and titanium with ZrFe_6Ge_4 -type structures / **O. Yu. Senchuk**, Ya. O. Tokaychuk, P. Yu. Demchenko, R. E. Gladyshevskii // Solid State Phenom. – 2017. – Vol. 257. – P. 56-59.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків здійснювались здобувачем самостійно; отримання дифрактограм на дифрактометрі STOE Stadi P здійснювалось разом з ст.н.сп. Демченком П.Ю.; визначення кристалічної структури фаз проводилось самостійно з окремими вказівками ст.н.сп. Токайчука Я.О.; обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалось разом з усіма авторами.

4. **Сенчук О.** Кристалічна структура сполуки Gd_2Sb_5 / **О. Сенчук**, Я. Токайчук, П. Демченко, Р. Гладишевський // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2017. – Вип. 58, Ч. 1. – С. 42-51.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз здійснювались здобувачем самостійно; отримання дифрактограми на дифрактометрі STOE Stadi P здійснювалось разом з ст.н.сп. Демченком П.Ю.; визначення кристалічної структури фаз проводилось самостійно; обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалось разом з усіма авторами.

5. **Senchuk O.** Phase equilibria in the Ce-Ti-Sb and Gd-Ti-Sb ternary systems at 600°C and the crystal structures of the $\text{Ce}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$ and $\text{Gd}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$ compounds / **O. Senchuk**, Ya. Tokaychuk, R. Serkiz, P. Demchenko, R. Gladyshevskii // Chem. Met. Alloys. – 2017. – Vol. 10. – P. 76-92.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків здійснювались здобувачем самостійно; отримання дифрактограм на дифрактометрі STOE Stadi P здійснювалось разом з ст.н.сп. Демченком П.Ю.; виготовлення шліфів окремих сплавів для дослідження на скануючому електронному мікроскопі здійснювалось самостійно; дослідження методом скануючої електронної мікроскопії проводились разом з інж. Серкізом Р.Я.; обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалось разом з усіма авторами.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Сенчук О.** Система Ce-Ti-Sn при 600°C / **О. Сенчук**, П. Демченко, Я. Токайчук, Р. Гладішевський // Зб. наук. праць XV Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 2015. – С. Н58. (*стендова доповідь*)

2. **Senchuk O.** Crystal structures of the Novel RTi_6Sn_4 Compounds ($R = \text{La-Nd, Sm}$) / **O. Senchuk**, Ya. Tokaychuk, P. Demchenko, R. Gladyshevskii // Coll. Abstr. XX Int. Sem. Phys. Chem. Solids. – Lviv, 2015. – P. 37. (*усна доповідь*)

3. **Senchuk O.** Novel ternary stannides and plumbides of rare-earth metals and titanium with ZrFe_6Ge_4 -type structures / **O. Yu. Senchuk**, Ya. O. Tokaychuk, P. Yu. Demchenko, R. E. Gladyshevskii // Coll. Abs. XX Int. Conf. Solid Compd. Transition Elem. – Zaragoza, Spain, 2016. – P. 339. (*стендова доповідь*)

4. **Senchuk O.** The ternary system Ce-Ti-Sb at 600°C / **O. Senchuk**, Ya. Tokaychuk, P. Demchenko, R. Gladyshevskii // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. – Lviv, 2016. – P. 69. (*стендова доповідь*)

5. **Senchuk O.** Phase equilibria in the Gd-Ti-Sb ternary system at 600°C and the crystal structure of the compound $\text{Gd}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$ / **O. Senchuk**, Ye. Starokon', Ya. Tokaychuk, P. Demchenko, R. Gladyshevskii // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. – Lviv, 2016. – P. 70. (*стендова доповідь*)

6. **Сенчук О.** Потрійні системи {Ce,Gd}-Zr-Sb при 600°C / **О. Сенчук**, Я. Токайчук, Р. Гладішевський // Зб. наук. праць XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”. – Львів, 2017. – С. У14. (*усна доповідь*)

7. Староконь Є. Нові сполуки TmTi_6Pb_4 та LuTi_6Pb_4 / Є. Староконь, **О. Сенчук**, Я. Токайчук, Р. Гладішевський // Зб. наук. праць XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”. – Львів, 2017. – С. Н47. (*стендова доповідь*)

8. **Senchuk O.** Interaction of the components in the {Ce, Gd}-{Ti, Zr}-Sb systems / **O. Senchuk**, R. Gladyshevskii // Progr. Abs. 21 Int. Conf. Solid Compd. Transition Elem. – Vienna, Austria, 2018. – P. 30. (*стендова доповідь*)

АНОТАЦІЯ

Сенчук О.Ю. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 “Неорганічна хімія”. – Міністерство освіти і науки України, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

Методами рентгенівського фазового та рентгенівського структурного аналізів, скануючої електронної мікроскопії та локального рентгеноспектрального аналізу встановлено фазові рівноваги у системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}. Ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при 600°C в повному або частковому концентраційному інтервалі побудовано вперше. Встановлено існування при 600°C 15 нових тернарних сполук.

Синтезовано 13 нових станідів і плюмбідів зі структурою типу $ZrFe_6Ge_4$ ($hR33$, $R-3m$): RTi_6Sn_4 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) та RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). Визначено кристалічні структури тернарних стибідів $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ (СТ $La_2Ti_7Sb_{12}$, $oS56-14$, $Cmmm$) та $Gd_2Ti_{11}Sb_{14}$ (СТ $Sm_2Ti_{11}Sb_{14}$, $oP64-10$, $Pnma$), нового стибіду $Ce_{0,08(3)}Zr_{1,92(3)}Sb$ (СТ $UGeTe$, $tI12$, $I4/mmm$), а також бінарного стибіду Gd_2Sb_5 (СТ Dy_2Sb_5 , $mP28$, $P2_1/m$). У системі Gd-Zr-Sb встановлено існування протяжної області гомогенності фази $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x = 0-0,905(18)$) (СТ $UGeTe$, $tI12$, $I4/mmm$) вздовж ізоконцентрати 33,3 ат.% Sb.

Встановлено, що системи R -{Ti,Zr}-{Sn,Sb} характеризуються утворенням невеликої кількості тернарних сполук. Вони утворюються при відносно невеликому вмісті рідкісноземельного металу (≤ 40 ат.%).

Розподіл густини електронних станів (DOS) у досліджених сполуках свідчить про металічний характер провідності. Аналіз розподілу індикатора локалізованості електрона (ELI) вказує на металічний тип зв'язку для ізоструктурних сполук $SmTi_6Sn_4$ та YTi_6Pb_4 із часткою ковалентного зв'язку між атомами Sn. Для сполуки $YZrSb$ спостерігається частка іонної складової хімічного зв'язку.

Ключові слова: рідкісноземельний метал, станід, стибід, плюмбід, рентгенівський фазовий та структурний аналізи, діаграма стану, ряд ізоструктурних сполук, кристалічна структура, електронна структура, хімічний зв'язок.

АННОТАЦИЯ

Сенчук А.Ю. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 “Неорганическая химия”. – Министерство образования и науки Украины, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2018.

Методами рентгеновского фазового и рентгеновского структурного анализ, сканирующей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа определены фазовые равновесия в системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}.

Изотермические сечения диаграмм состояния этих систем при 600°C в полном или частичном концентрационном интервале построены впервые. Установлено существование при 600°C 15 новых тройных соединений.

Синтезированы 13 новых станнидов и плумбидов со структурой типа $ZrFe_6Ge_4$ (*hR33*, *R-3m*): RTi_6Sn_4 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) и RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). Определены кристаллические структуры тройных стибидов $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ (СТ $La_2Ti_7Sb_{12}$, *oS56-14*, *Cmmm*) и $Gd_2Ti_{11}Sb_{14}$ (СТ $Sm_2Ti_{11}Sb_{14}$, *oP64-10*, *Pnma*), нового стибида $Ce_{0,08(3)}Zr_{1,92(3)}Sb$ (СТ $UGeTe$, *tI12*, *I4/mmm*), а также двойного стибида Gd_2Sb_5 (СТ Dy_2Sb_5 , *mP28*, $P2_1/m$). В системе Gd-Zr-Sb установлено существование протяжной области гомогенности вдоль изоконцентраты 33,3 ат.% Sb: фаза $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x = 0-0,905(18)$) (СТ $UGeTe$, *tI12*, *I4/mmm*).

Установлено, что системы $R-\{Ti,Zr\}-\{Sn,Sb\}$ характеризуются образованием небольшого количества тройных соединений. Они образуются при относительно небольшом содержании редкоземельного металла (≤ 40 ат.%).

Распределение плотности электронных состояний (DOS) в исследованных соединениях свидетельствует о металлическом характере проводимости. Анализ распределения индикатора локализованности электрона (ELI) указывает на металлический тип связи для изоструктурных соединений $SmTi_6Sn_4$ и YTi_6Pb_4 , с долей ковалентной связи между атомами Sn. Для соединения $YZrSb$ характерна доля ионной составляющей химической связи.

Ключевые слова: редкоземельный металл, станнид, стибид, плумбид, рентгеновский фазовый и структурный анализы, диаграмма состояния, ряд изоструктурных соединений, кристаллическая структура, электронная структура, химическая связь.

SUMMARY

Senchuk O.Yu. Phase equilibria and crystal structure of compounds in $\{Ce,Gd\}-\{Ti,Zr\}-\{Sn,Sb\}$ systems. - Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for a PhD degree in chemical sciences, specialty 02.00.01 "Inorganic chemistry". – Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2018.

By means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy, the phase equilibria in the $\{Ce,Gd\}-\{Ti,Zr\}-\{Sn,Sb\}$ systems were established. Isothermal sections of the phase diagrams of the systems at 600°C, in the whole or partial concentration ranges, were built for the first time. The existence of 15 new ternary compounds at 600°C has been established.

13 new stannides and plumbides of the $ZrFe_6Ge_4$ structure type (Pearson code *hR33*, space group *I4/mmm*) were synthesized: RTi_6Sn_4 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) and RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). The crystal structures of the ternary antimonides $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ (structure type $La_2Ti_7Sb_{12}$, *oS56-14*, *Cmmm*) and $Gd_2Ti_{11}Sb_{14}$ (structure type $Sm_2Ti_{11}Sb_{14}$, *oP64-10*, *Pnma*), the new antimonide $Ce_{0,08(3)}Zr_{1,92(3)}Sb$ (structure type $UGeTe$, *tI12*, *I4/mmm*), as well as of the binary antimonide Gd_2Sb_5 (structure type Dy_2Sb_5 , *mP28*, $P2_1/m$), were determined. In the Gd-Zr-Sb system, the existence of an extended

homogeneity region along the isoconcentrate 33.3 at.% Sb was established for the phase $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_{1+x}\text{Sb}$ ($x = 0-0.905(18)$) (structure type UGeTe , $tI12$, $I4/mmm$).

It was established that the systems $R\text{-}\{\text{Ti,Zr}\}\text{-}\{\text{Sn,Sb}\}$ are characterized by the formation of a small number of ternary compounds. They form at relatively low contents of rare-earth metal (≤ 40 at.%).

One of the main differences between the systems with Sn and Sb is the absence of significant solid solubility of the third component in the binary compounds in the systems with Sn, and its presence in the systems with Sb. Among the $\{\text{Ce,Gd}\}\text{-}\{\text{Ti,Zr}\}\text{-}\text{Sb}$ systems, the solid solubility of the third component is higher in the systems with Zr than with Ti, and higher in the systems with Gd than with Ce.

The influence of the size factor on the formation of compounds with ZrFe_6Ge_4 -type structures was estimated. It was established that compounds of this structure type (RT_6M_4) form at the approximate ratio of the atomic radii of the elements $r(R) : r(T) : r(M) = 1,2-1,34 : 1-1,03 : 1-1,06$.

The structures of the ternary stannides and antimonides are layered. In the structures of the $\text{Ce}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$ and $\text{Gd}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$ compounds, three-dimensional frameworks, formed by the coordination polyhedra of the Ti atoms, are present. A common feature of many of the investigated compounds is an atom arrangement according to the principles of close-packed structures with the corresponding polyhedra (octahedra, cuboctahedra and anticuboctahedra).

The density of electronic states (DOS) distribution in the investigated compounds indicates metallic type of conductivity. An analysis of the distribution of the electron localizability indicator (ELI) indicates metallic type of bonding for the isotypic compounds SmTi_6Sn_4 and YTi_6Pb_4 , with a fraction of covalent bonding between the Sn atoms. For the YZrSb compound, a minor ionic constituent of the chemical bonding was observed.

Key words: rare-earth metal, stannide, antimonide, plumbide, X-ray diffraction, phase diagram, series of isotypic compounds, crystal structure, electronic structure, chemical bonding.