

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ДЕЛЕНКО ТАРАС ОЛЕГОВИЧ

УДК 546:548.736.4

**ІЗОТЕРМІЧНІ ПЕРЕРІЗИ (600°C) ДІАГРАМ СТАНУ ТА КРИСТАЛІЧНІ
СТРУКТУРИ СПОЛУК СИСТЕМ {Dy,Yb}-Ga-{Si,Ge}**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Львів – 2019

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
Неділько Сергій Андрійович,
Київський національний
університет імені Тараса Шевченка,
професор кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Іващенко Інна Алімівна,
Східноєвропейський національний
університет імені Лесі Українки (м. Луцьк),
доцент кафедри хімії та технологій

Захист відбудеться 12 лютого 2020 року о 16⁰⁰ 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 _____.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



З.М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Перед наукою і технікою стоїть завдання пошуку та розробки для промислового використання синтетичних, композиційних та інших матеріалів з необхідними фізичними, хімічними, механічними властивостями, а також оптимізації їхніх техніко-експлуатаційних характеристик. Дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем за участю рідкісноземельних металів привертає увагу в зв'язку з практичним використанням їх як модифікуючих добавок до різних металів і сплавів, а також пошуком металічних матеріалів із функціональними властивостями. Одним з важливих компонентів матеріалів напівпровідникової, електронної, радіаційно-хімічної та інших галузей техніки є галій. Низька температура топлення, широкий температурний інтервал рідкого стану, висока температура кипіння, добрі тепло-, електропровідні та інші особливі властивості галію дозволяють застосовувати його для холодної пайки, високотемпературної змазки та склеювання різних матеріалів. Останнім часом використання галію в комбінації з іншими металами, значно розширюється. Важливе значення у радіоелектронній та ядерній техніці мають сполуки силіцію та германію. Завдяки напівпровідниковим властивостям, Si та Ge широко використовують при виготовленні мікроелектронних приладів. Комбінація згаданих *p*-елементів з рідкісноземельними металами приводить до утворення сполук, які також характеризуються особливими властивостями, зокрема електричними та магнітними.

Актуальними на сьогодні є фундаментальні дослідження фазових рівноваг, кристалічної структури та кристалохімічних закономірностей сполук у багатокомпонентних металічних системах. Кристалохімічні дані є важливими для встановлення оптимальних умов синтезу та раціонального використання сплавів та інтерметалічних сполук. Крім того, вони є основою для розвитку теоретичних уявлень про взаємодію компонентів у металічних системах. Дослідження багатокомпонентних металічних систем, а також встановлення кристалічної структури сполук, які в них утворюються, є основою для розробки нових функціональних матеріалів, оскільки властивості речовин знаходяться у безпосередній залежності від їхнього хімічного складу та кристалічної структури.

Дослідження фазових рівноваг і кристалічної структури інтерметалічних сполук у потрійних системах {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge} дасть можливість з'ясувати особливості хімічної взаємодії компонентів у цих системах, умови утворення та існування фаз, що буде цінною інформацією для прогнозу взаємодії в інших системах такого типу та синтезу нових сполук для розробки перспективних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною систематичних 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), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (№ державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної реєстрації 0118U003609). Дисертант виконував

експериментальні дослідження, пов'язані із синтезом зразків, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану, пошуком нових сполук і твердих розчинів, визначенням їхніх кристалічних структур. Частина експериментальних досліджень була проведена здобувачем у Технічному університеті м. Мюнхена (Німеччина) під час наукового стажування в рамках стипендії Леонарда Ейлера фонду DAAD.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є встановлення особливостей взаємодії компонентів у потрійних системах $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану при $600^{\circ}C$, визначення кристалічної структури сполук і встановлення їхніх кристалохімічних закономірностей. Для досягнення мети необхідно:

- синтезувати сплави у зазначених системах, здійснити їхній рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи;
- визначити розчинність третього компонента у бінарних сполуках та області гомогенності тернарних фаз; побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$ при $600^{\circ}C$;
- визначити кристалічну структуру синтезованих сполук; здійснити їхній кристалохімічний аналіз; виміряти електричні властивості окремих сполук;
- проаналізувати закономірності утворення тернарних сполук у досліджених системах; вивести загальні кристалохімічні закономірності.

Об'єкт дослідження – взаємодія компонентів у потрійних системах $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$.

Предмет дослідження – фазові рівноваги у системах $Dy-Ga-Si$, $Yb-Ga-Si$, $Dy-Ga-Ge$, $Yb-Ga-Ge$ при $600^{\circ}C$, закономірності утворення та кристалічна структура тернарних сполук.

Методи дослідження – електродугове сплавлення і гомогенізуючий відпал, рентгенівський фазовий та структурний аналізи методом порошку, скануюча електронна мікроскопія та локальний енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз, диференціальний термічний аналіз, вимірювання питомого електроопору та диференціальної термо-е.р.с., комп'ютерні методи обробки результатів експерименту, кристалохімічний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$ при $600^{\circ}C$ у повному концентраційному інтервалі. Встановлено утворення у цих системах 22 тернарних інтерметалідів, 11 з яких – нові. У споріднених системах $\{Tb, Ho\}-Ga-Ge$ та $Ho-Ga-Si$ синтезовано 4 нові тернарні сполуки. Визначено кристалічну структуру для 15 нових сполук і встановлено області гомогенності для 3 інших. У системі $Dy-Ga-Si$ при $600^{\circ}C$ встановлено існування та протяжність твердого розчину заміщення-включення на основі бінарної сполуки $DySi_{1,75}$, підтверджено існування двох та знайдено нову тернарну сполуку $\sim Dy_4GaSi_5$; у системі $Dy-Ga-Ge$ досліджено твердий розчин заміщення зі структурою типу AlB_2 , підтверджено існування однієї та знайдено дев'ять нових тернарних сполук як змінного, так і постійного складу; у системі $Yb-Ga-Si$ підтверджено існування двох тернарних сполук та вперше встановлено їхні області гомогенності при температурі дослідження; у системі $Yb-Ga-Ge$ при $600^{\circ}C$ підтверджено існування шести та знайдено нову тернарну сполуку $Yb_3Ga_{0,8}Ge_{4,2}$.

У системах Dy–Ga–{Si,Ge} встановлено утворення неперервних рядів твердих розчинів зі структурою типу ТП. При температурі дослідження в системі Yb–Ga–Ge встановлено область гомогенності сполуки зі структурою типу YPtAs. Для сполук $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$, $\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$ та $\text{YbGa}_{1,13}\text{Si}_{0,87}$ виміряно температурні залежності питомого електроопору, а для сполук $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$, $\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$ – диференціальної термо-е.р.с.

На основі експериментальних результатів встановлено особливості взаємодії компонентів у досліджених потрійних системах, проведено порівняльний аналіз досліджених систем між собою та із спорідненими, а також виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук.

Практичне значення одержаних результатів. Експериментальні дані про фазові рівноваги у потрійних системах і кристалічні структури сполук є важливі як для неорганічної хімії, так і для матеріалознавства. Одержані результати дають можливість прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не вивчених системах за участю *4f*-металів з галієм та *p*-елементами IV групи. Ізотермічні перерізи діаграм стану та кристалічна структура тернарних інтерметалідів використані під час викладання фахових навчальних дисциплін. Експериментальні дані про фазові рівноваги та кристалічні структури досліджених сполук будуть використовуватися для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів та як довідниковий матеріал для спеціалістів у галузі неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. Кристалографічні параметри та дифракційні масиви тернарних сполук поповнили бази даних Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, США (4 сполуки) та Pearson's Crystal Data, США, Швейцарія, Японія (4 сполуки).

Особистий внесок здобувача. Формулювання та обґрунтування мети та завдань досліджень проведено разом з науковим керівником – чл.-кор. НАНУ, проф. Гладишевським Р.Є. Здобувач самостійно, за рекомендаціями наукового керівника, виконав 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. Частину дифракційного експерименту виконано дисертантом у Технічному університеті м. Мюнхена (Німеччина) під час наукового стажування у рамках стипендії Леонарда Ейлера фонду DAAD. Визначення та уточнення кристалічних структур окремих тернарних фаз проведено спільно зі ст.н.сп. Токайчуком Я.О. Дослідження зразків на скануючому растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102-02 проведені у Науково-технічному та навчальному центрі низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка. Дослідження методом диференціального термічного аналізу на приладі Linseis STA PT1600 проведені у Міжфакультетській лабораторії диференціального термічного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка. Вимірювання електричних властивостей здійснено спільно зі ст.н.сп. Горинем А.М. Обговорення результатів досліджень та формулювання висновків дисертаційної роботи проведені разом зі ст.н.сп. Токайчуком Я.О. та науковим керівником чл.-кор. НАНУ, проф. Гладишевським Р.Є.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи висвітлено в усних та стендових доповідях на 10 міжнародних та українських наукових конференціях, науковому семінарі кафедри неорганічної хімії, звітній науковій конференції Львівського національного університету імені Івана Франка: XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials (Częstochowa, Poland, 12-15.06.2013); XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 22-26.09.2013); XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 13-16.09.2015); XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 25-29.09.2016); XVI Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017” (м. Львів, 28-31.05.2017); I Міжнародна (XI Українська) Наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Вінниця, 27-29.03.2018); 21 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Vienna, Austria, 25-29.03.2018); XXI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials (Częstochowa, Poland, 10-13.06.2018); XVII Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2019” (м. Львів, 2-5.06.2019); XIX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 22-26.09.2019); науковий семінар кафедри неорганічної хімії (30.10.2018); звітні наукові конференції Львівського університету (02.02.2015, 02.02.2016, 07.02.2017, 08.02.2018).

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

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 197 сторінок, у тому числі основний текст – 154 сторінки. Робота містить 79 рисунків, 82 таблиці та 3 додатки. Список використаних джерел нараховує 217 найменувань.

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** проаналізовано літературні відомості про метали-компоненти, подвійні системи, що обмежують досліджувані потрійні $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$, а також кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Здійснено аналіз літературних відомостей про споріднені потрійні системи $P3M-Ga-\{Si, Ge\}$ (P3M – рідкісноземельний метал), $\{Ca, Sr, Ba\}-Ga-\{Si, Ge\}$, $\{Dy, Yb\}-\{B, Al, In, Tl\}-\{Si, Ge\}$ і $\{Dy, Yb\}-Ga-\{C, Sn, Pb\}$. Узагальнено відомості про ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем та кристалічні структури сполук, що в них утворюються.

У **другому розділі** описано використані методи експериментальних досліджень. Зразки для досліджень масою 0,7-1,0 г синтезували сплавленням шихти з вихідних компонентів, зважених з точністю до 0,001 г, в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода в атмосфері очищеного аргону під тиском 0,9-1,0 атм (в якості гетера використовували пористий титан) під тиском 1 атм. Зразки переплавляли двічі для досягнення більшої однорідності. З метою компенсації неконтрольованої втрати ітербію під час сплавлення, його зважували у надлишку (5 мас.%). Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 600°C впродовж 720 год. Відпалені сплави гартували у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Рентгенівський фазовий аналіз був основним методом, який використовували для побудови ізотермічних перерізів діаграм стану досліджуваних потрійних систем. Його здійснювали шляхом порівняння дифрактограм синтезованих сплавів з отриманими еталонними та теоретично розрахованими (програма Powder Cell та пакет програм WinXPow) дифрактограмами відомих бінарних та тернарних сполук і простих речовин. Порошкові рентгенограми отримано в кроковому режимі на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$).

Уточнення кристалічних структур сполук проводили методом порошку (полікристалу) за експериментальними масивами рентгенівських дифракційних даних, отриманих на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$), BRUKER D8 Advance (проміння Cu $K\alpha_1$) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). За вихідну модель для уточнення структури брали координати атомів прототипу. Параметри профілю та структури уточнювали методом найменших квадратів, використовуючи алгоритм розрахунку Рітвельда, за допомогою пакету програм FullProf Suite.

Визначення хімічного складу окремих фаз у полікристалічних зразках проводили методом локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02 з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР.

Встановлення температур фазових переходів окремих тернарних сполук проводили методом диференціального термічного аналізу на приладі Linseis STA PT1600.

Вимірювання температурної залежності питомого електроопору і диференціальної термо-е.р.с. трьох сполук систем Dy–Ga–Ge та Yb–Ga–Si проводили потенціометричним двозондовим методом з використанням криостатної системи з рідким азотом чи гелієвим термостатом в інтервалах температур 80-380 К та 15-290 К, відповідно.

У **третьому розділі** наведено результати рентгенівського фазового аналізу сплавів, локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу, диференціального термічного аналізу окремих сплавів, подано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge} при 600°C у повному концентраційному інтервалі. Наведено результати визначення кристалічної структури сполук, а також електротransпортні властивості окремих сполук.

Таким чином, методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та частково локального рентгеноспектрального аналізів побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge} при 600°C (рис. 1).

Система Dy–Ga–Si. Для дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Dy–Ga–Si (рис. 1а) виготовлено 96 дво- та трикомпонентних сплавів. Система характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів (НРТР) між ізоструктурними бінарними сполуками DyGa та DySi (структурний тип (СТ) III) та обмежених твердих розчинів на основі більшості інших бінарних сполук. На основі бінарного силіциду DySi_{1,75} зі структурою типу GdSi_{1,4} утворюється твердий розчин заміщення-включення протяжністю 16 ат.% Ga, сполуки DyGa₂ і Dy₅Si₃ розчиняють 15 ат.% Si і 15 ат.% Ga, відповідно. Твердий розчин заміщення-включення на основі силіциду DySi_{1,75} існує при сталому значенні концентрації валентних електронів $\sim 10 \bar{e}/\text{ф.о.}$, і збільшення вмісту Ga у ньому супроводжується зменшенням ромбічної деформації елементарної комірки ($a/b = 0,975$ для DySi_{1,75}, $a/b = 0,987$ для DyGa_{0,41}Si_{1,43}). Розчинність третього компонента в інших бінарних галідах і силіцидах не перевищує 5 ат.%. Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (9) характеризується НРТР зі СТ III. У системі Dy–Ga–Si при 600°C підтверджено існування двох та знайдено одну нову тернарну сполуку (табл. 1).

Система Dy–Ga–Ge. Для дослідження взаємодії компонентів в потрійній системі Dy–Ga–Ge (рис. 1б) виготовлено 108 сплавів. Система характеризується утворенням НРТР між ізоструктурними бінарними сполуками DyGa та DyGe (СТ III), а також утворенням твердих розчинів заміщення на основі деяких інших бінарних сполук. Так, при 600°C сполуки DyGa₂ і Dy₅Ge₃ розчиняють 15 ат.% Ge і 15 ат.% Ga, відповідно. Розчинність третього компонента в інших бінарних галідах і германідах не перевищує 5 ат.%. Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (10) характеризується НРТР зі СТ III. У системі Dy–Ga–Ge при 600°C підтверджено існування однієї та знайдено дев'ять нових тернарних сполук (табл. 1).

Система Yb–Ga–Si. Для дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Yb–Ga–Si (рис. 1в) при 600°C виготовлено 43 сплави. Бінарні галіди та силіциди не розчиняють помітних кількостей третього компонента, за винятком бінарної сполуки Yb₅Si₃ на основі якої утворюється твердий розчин заміщення протяжністю 5 ат.% Ga. Найбільшою кількістю двофазних рівноваг (9) характеризується тернарна сполука YbGa_{0,7-0,6}Si_{1,3-1,4}. У системі Yb–Ga–Si при 600°C підтверджено існування двох тернарних сполук (табл. 1).

Система Yb–Ga–Ge. Для дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Yb–Ga–Ge (рис. 1г) виготовлено 46 сплавів. Бінарні сполуки систем Yb–Ga та Yb–Ge не розчиняють помітних кількостей третього компонента, за винятком Yb₁₁Ge₁₀, Yb₅Ge₄ і Yb₅Ge₃, які розчиняють 5, 3 і 10 ат.% Ga, відповідно. Найбільшою кількістю двофазних рівноваг (по 8) характеризуються сполуки Yb₃Ga₉Ge та YbGa_{1,25-1,00}Ge_{0,75-1,00}. У системі Yb–Ga–Ge при 600°C підтверджено існування шести та знайдено одну нову тернарну сполуку (табл. 1).

Диференціальний термічний аналіз зразків Dy₂₅Ga₇₃Ge₂ і Dy₂₅Ga₅₅Ge₂₀. З термограм сплавів Dy₂₅Ga₇₃Ge₂ і Dy₂₅Ga₅₅Ge₂₀ встановлено температури топлення (792,1 і 722,6°C) та кристалізації (782,2 і 712,7°C) сполук DyGa_{2,92}Ge_{0,08} та DyGa_{2,20}Ge_{0,80}, відповідно. Згідно з результатами диференціального термічного аналізу тернарні сполуки DyGa_{2,92}Ge_{0,08} та DyGa_{2,20}Ge_{0,80} плавляться конгруентно і не мають поліморфних модифікацій.

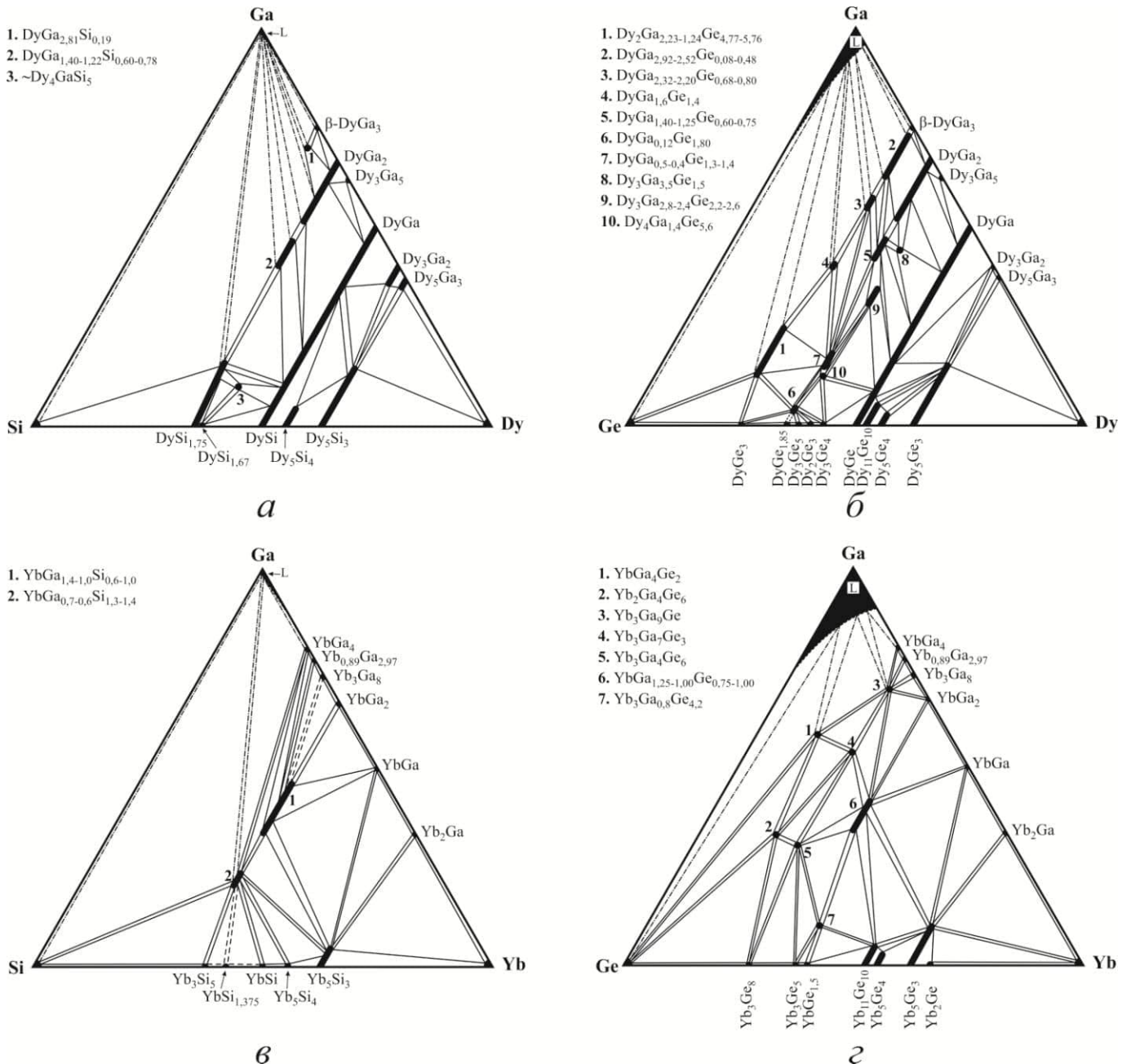


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Dy–Ga–Si (а), Dy–Ga–Ge (б), Yb–Ga–Si (в) та Yb–Ga–Ge (з) при 600°C.

Кристалічні структури сполук. У системах $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}\text{-Ga}\text{-}\{\text{Si}, \text{Ge}\}$ при 600°C встановлено утворення 22 тернарних сполук, 11 з яких – нові. У споріднених системах $\{\text{Tb}, \text{Ho}\}\text{-Ga}\text{-}\text{Ge}$ та $\text{Ho}\text{-Ga}\text{-}\text{Si}$ синтезовано 4 нові тернарні сполуки. Методом порошку визначено кристалічну структуру для 15 нових сполук. Встановлено області гомогенності для 3 інших тернарних сполук.

Сполука $\text{Dy}_2\text{Ga}_{2,23-1,24}\text{Ge}_{4,77-5,76}$. Структурний тип $\text{Sm}_2(\text{Ga}_{0,26}\text{Ge}_{0,74})_7$, символ Пірсона (СП) $oS80$, просторова група (ПГ) $Cmce$, для складу $\text{Dy}_2\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{5,2}$ $a = 8,3284(6)$, $b = 8,0320(6)$, $c = 20,9167(15)$ Å, координати атомів: Dy 16g 0,2504(6) 0,3721(19) 0,08098(10), $B_{130} = 0,42(8)$ Å², M1 (0,26Ga + 0,74Ge) 16g 0,0341(17) 0,1158(19) 0,1522(6), КЗП = 0,5, $B_{130} = 1,95(10)$ Å², M2 (0,26Ga + 0,74Ge) 16g 0,2758(9) 0,119(2) 0,1908(2), $B_{130} = 1,95(10)$ Å², M3 (0,26Ga + 0,74Ge) 8f 0 0,128(3)

0,4602(8), $B_{i30} = 1,95(10) \text{ \AA}^2$, $M4 (0,26\text{Ga} + 0,74\text{Ge}) 8f 0 0,132(2) 0,0335(8)$, $B_{i30} = 1,95(10) \text{ \AA}^2$, $M5 (0,26\text{Ga} + 0,74\text{Ge}) 8f 0 0,352(2) 0,3054(8)$, $B_{i30} = 1,95(10) \text{ \AA}^2$, $M6 (0,26\text{Ga} + 0,74\text{Ge}) 8f 0 0,385(3) 0,1880(7)$, $B_{i30} = 1,95(10) \text{ \AA}^2$. У споріднених потрійних системах $\{\text{Tb, Ho}\}-\text{Ga}-\text{Ge}$ при 600°C знайдено ізоструктурні тернарні сполуки (СТ $\text{Sm}_2(\text{Ga}_{0,26}\text{Ge}_{0,74})_7$) **Tb₂Ga_{1,35-0,45}Ge_{5,65-6,55}** ($a = 8,2790(5)-8,2224(8)$, $b = 7,9931(5)-7,9392(9)$, $c = 20,7981(12)-20,722(2) \text{ \AA}$) та **Ho₂Ga_{1,35-1,17}Ge_{5,65-5,83}** ($a = 8,2198(5)-8,1884(5)$, $b = 7,9472(5)-7,9144(6)$, $c = 20,6374(13)-20,5996(16) \text{ \AA}$).

Сполука DyGa_{2,92-2,52}Ge_{0,08-0,48}. СТ Mg_3In , СП $hR48$, ПГ $R-3m$, для складу **DyGa_{2,92}Ge_{0,08}** $a = 6,1707(3)$, $c = 27,7297(15) \text{ \AA}$, координати атомів: Dy1 $6c 0 0 0,13074(14)$, $B_{i30} = 0,47(10) \text{ \AA}^2$, Dy2 $6c 0 0 0,2884(2)$, $B_{i30} = 0,63(10) \text{ \AA}^2$, M1 $(0,97\text{Ga} + 0,03\text{Ge}) 18h 0,4758(3) 0,5242(3) 0,12399(13)$, $B_{i30} = 0,84(10) \text{ \AA}^2$, M2 $(0,97\text{Ga} + 0,03\text{Ge}) 18h 0,5040(5) 0,4960(5) 0,2911(2)$, $B_{i30} = 1,10(8) \text{ \AA}^2$.

Сполука DyGa_{2,32-2,20}Ge_{0,68-0,80}. СТ PuAl_3 , СП $hP24$, ПГ $P6_3/mmc$, для складу **DyGa_{2,20}Ge_{0,80}** $a = 6,1091(6)$, $c = 14,3528(14) \text{ \AA}$, координати атомів: Dy1 $4f 1/3 2/3 0,0912(3)$, $B_{i30} = 0,52(10) \text{ \AA}^2$, Dy2 $2b 0 0 1/4$, $B_{i30} = 0,80(16) \text{ \AA}^2$, M1 $(0,73\text{Ga} + 0,27\text{Ge}) 12k 0,1681(4) 0,3362(4) 0,5811(2)$, $B_{i30} = 1,04(9) \text{ \AA}^2$, M2 $(0,73\text{Ga} + 0,27\text{Ge}) 6h 0,5213(5) 0,0426(5) 1/4$, $B_{i30} = 0,88(13) \text{ \AA}^2$. У споріднених потрійних системах $\text{Ho}-\text{Ga}-\{\text{Si, Ge}\}$ при 600°C встановлено існування нових тернарних сполук **HoGa_{2,8-2,6}Si_{0,2-0,4}** (СТ Mg_3In , СП $hR48$, ПГ $R-3m$, $a = 6,1317(4)-6,1388(3)$, $c = 27,598(2)-27,638(2) \text{ \AA}$) та **HoGa_{2,8-2,2}Ge_{0,2-0,8}** (СТ PuAl_3 , СП $hP24$, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 6,0738(7)-6,0821(3)$, $c = 14,144(10)-14,305(2) \text{ \AA}$).

Сполука DyGa_{1,6}Ge_{1,4}. СТ Cu_3Au , СП $cP4$, ПГ $Pm-3m$, $a = 4,2658(4) \text{ \AA}$, координати атомів: Dy $1a 0 0 0$, $B_{i30} = 0,60(9) \text{ \AA}^2$, M $(0,53\text{Ga} + 0,47\text{Ge}) 3c 0 1/2 1/2$, $B_{i30} = 1,26(14) \text{ \AA}^2$.

Сполука DyGa_{1,40-1,25}Ge_{0,60-0,75}. СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$, СП $tI12$, ПГ $I4_1/amd$, для складу **DyGa_{1,4}Ge_{0,6}** $a = 4,16411(9)$, $c = 14,4832(3) \text{ \AA}$, координати атомів: Dy $4a 0 3/4 1/8$, $B_{i30} = 0,43(4) \text{ \AA}^2$, M $(0,70\text{Ga} + 0,30\text{Ge}) 8e 0 1/4 0,29290(9)$, $B_{i30} = 1,78(6) \text{ \AA}^2$.

Сполука Dy₄Ga_{1,4}Ge_{5,6}. СТ $\text{Er}_4(\text{Ga}_{0,19}\text{Ge}_{0,81})_7$, СП $hP11$, ПГ $P-6m2$, $a = 7,9967(17)$, $c = 4,1202(9) \text{ \AA}$, координати атомів: Dy1 $3k 0,8352(6) 0,1648(6) 1/2$, $B_{i30} = 0,43(2) \text{ \AA}^2$, Dy2 $1d 1/3 2/3 1/2$, $B_{i30} = 0,41(3) \text{ \AA}^2$, M1 $(0,2\text{Ga} + 0,8\text{Ge}) 3j 0,1766(18) 0,8234(18) 0$, $B_{i30} = 1,83(17) \text{ \AA}^2$, M2 $(0,2\text{Ga} + 0,8\text{Ge}) 3j 0,5240(11) 0,4760(11) 0$, $B_{i30} = 1,83(17) \text{ \AA}^2$, M3 $(0,2\text{Ga} + 0,8\text{Ge}) 1a 0 0 0$, $B_{i30} = 1,83(17) \text{ \AA}^2$.

Сполука ~Dy₄GaSi₅. Підструктура СТ AlB_2 , СП $hP3$, ПГ $P6/mmm$, для складу **DyGa_{0,25}Si_{1,25}** $a = 3,8956(2)$, $c = 4,1147(3) \text{ \AA}$, координати атомів: Dy $1a 0 0 0$, $B_{i30} = 0,51(6) \text{ \AA}^2$, M $(0,17\text{Ga} + 0,83\text{Si}) 2d 0 1/2 1/4$, КЗП = $0,75(9)$, $B_{i30} = 1,87(9) \text{ \AA}^2$.

Сполука DyGa_{0,5-0,4}Ge_{1,3-1,4}. СТ $\text{Y}(\text{Ga}_{0,4}\text{Ge}_{0,6})_{1,7}$, СП $oI16$, ПГ $Imma$, для складу **DyGa_{0,5}Ge_{1,3}** $a = 4,0641(3)$, $b = 4,0870(3)$, $c = 13,888(11) \text{ \AA}$, координати атомів: Dy $4e 0 1/4 0,6236(2)$, $B_{i30} = 0,53(7) \text{ \AA}^2$, M1 $(0,28\text{Ga} + 0,72\text{Ge}) 4e 0 1/4 0,0519(4)$, $B_{i30} = 1,43(14) \text{ \AA}^2$, M2 $(0,28\text{Ga} + 0,72\text{Ge}) 8i 0,099(18) 1/4 0,2247(5)$, КЗП = $0,41(6)$, $B_{i30} = 1,32(4) \text{ \AA}^2$; для складу **DyGa_{0,4}Ge_{1,4}** $a = 4,0709(3)$, $b = 4,0845(3)$, $c = 13,8426(9) \text{ \AA}$, координати атомів: Dy $4e 0 1/4 0,6236(2)$, $B_{i30} = 0,56(6) \text{ \AA}^2$,

$M1$ (0,22Ga + 0,78Ge) $4e$ 0 1/4 0,0512(4), $B_{i30} = 1,22(13) \text{ \AA}^2$, $M2$ (0,22Ga + 0,78Ge) $8i$ 0,105(18) 1/4 0,2225(6), $K3П = 0,39(6)$, $B_{i30} = 1,29(4) \text{ \AA}^2$.

Сполука $DyGa_{0,12}Ge_{1,80}$. СТ $PrGe_{1,91}$, СП $oS36$, ПГ $Cmmm$, $a = 4,0902(9)$, $b = 29,910(6)$, $c = 3,9938(8) \text{ \AA}$, координати атомів: $Dy1$ $4j$ 0 0,3101(2) 1/2, $B_{i30} = 0,46(9) \text{ \AA}^2$, $Dy2$ $4i$ 0 0,4237(2) 0, $B_{i30} = 0,46(9) \text{ \AA}^2$, $M1$ (0,06Ga + 0,94Ge) $8p$ 0,129(14) 0,261(3) 0, $K3П = 0,16(2)$, $B_{i30} = 1,82(19) \text{ \AA}^2$, $M2$ (0,06Ga + 0,94Ge) $4k$ 0 0 0,059(8), $K3П = 0,5$, $B_{i30} = 1,82(19) \text{ \AA}^2$, $M3$ (0,06Ga + 0,94Ge) $4j$ 0 0,1077(5) 1/2, $B_{i30} = 1,82(19) \text{ \AA}^2$, $M4$ (0,06Ga + 0,94Ge) $4i$ 0 0,1686(5) 0, $B_{i30} = 1,82(19) \text{ \AA}^2$, $M5$ (0,06Ga + 0,94Ge) $4i$ 0 0,2343(14) 0, $K3П = 0,54(4)$, $B_{i30} = 1,82(19) \text{ \AA}^2$, $M6$ (0,06Ga + 0,94Ge) $4h$ 0,542(11) 0 1/2, $K3П = 0,5$, $B_{i30} = 1,82(19) \text{ \AA}^2$.

Сполука $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$. СТ Tm_3Ga_5 , СП $oP32$, ПГ $Pnma$, $a = 11,6672(11)$, $b = 9,4411(8)$, $c = 6,0267(5) \text{ \AA}$, координати атомів: $Dy1$ $8d$ 0,3519(5) 0,0035(6) 0,3840(10), $B_{i30} = 0,51(12) \text{ \AA}^2$, $Dy2$ $4c$ 0,4238(6) 1/4 0,8604(17), $B_{i30} = 0,62(18) \text{ \AA}^2$, $M1$ (0,7Ga + 0,3Ge) $8d$ 0,0875(6) 0,0560(7) 0,3782(2), $B_{i30} = 1,63(15) \text{ \AA}^2$, $M2$ (0,7Ga + 0,3Ge) $4c$ 0,0011(14) 1/4 0,1066(4), $B_{i30} = 1,63(15) \text{ \AA}^2$, $M3$ (0,7Ga + 0,3Ge) $4c$ 0,2027(12) 1/4 0,5990(5), $B_{i30} = 1,63(15) \text{ \AA}^2$, $M4$ (0,7Ga + 0,3Ge) $4c$ 0,2336(13) 1/4 0,1440(5), $B_{i30} = 1,63(15) \text{ \AA}^2$.

Сполука $Yb_3Ga_{0,8}Ge_{4,2}$. СТ Tm_3Ga_5 , СП $oP32$, ПГ $Pnma$, $a = 11,6712(7)$, $b = 9,5071(6)$, $c = 6,0158(4) \text{ \AA}$, координати атомів: $Yb1$ $8d$ 0,3499(4) 0,5009(6) 0,3759(9), $B_{i30} = 0,49(11) \text{ \AA}^2$, $Yb2$ $4c$ 0,4233(5) 1/4 0,8618(13), $B_{i30} = 0,57(16) \text{ \AA}^2$, $M1$ (0,18Ga + 0,82Ge) $8d$ 0,0887(7) 0,0476(9) 0,3727(2), $B_{i30} = 1,51(15) \text{ \AA}^2$, $M2$ (0,18Ga + 0,82Ge) $4c$ 0,0041(11) 1/4 0,0989(3), $B_{i30} = 1,51(15) \text{ \AA}^2$, $M3$ (0,18Ga + 0,82Ge) $4c$ 0,1993(11) 1/4 0,5955(3), $B_{i30} = 1,51(15) \text{ \AA}^2$, $M4$ (0,18Ga + 0,82Ge) $4c$ 0,2369(12) 1/4 0,1510(4), $B_{i30} = 1,51(15) \text{ \AA}^2$.

Сполука $Dy_3Ga_{2,8-2,4}Ge_{2,2-2,6}$. СТ Pu_3Pd_5 , СП $oS32$, ПГ $Cmcm$, для складу $Dy_3Ga_{2,8}Ge_{2,2}$ $a = 9,3738(11)$, $b = 7,4816(9)$, $c = 9,4068(11) \text{ \AA}$, координати атомів: $Dy1$ $8e$ 0,2001(5) 0 0, $B_{i30} = 0,47(12) \text{ \AA}^2$, $Dy2$ $4c$ 0 0,6480(8) 1/4, $B_{i30} = 0,58(13) \text{ \AA}^2$, $M1$ (0,56Ga + 0,44Ge) $8g$ 0,2015(10) 0,2971(11) 1/4, $B_{i30} = 1,58(15) \text{ \AA}^2$, $M2$ (0,56Ga + 0,44Ge) $8f$ 0 0,3145(12) 0,0551(7), $B_{i30} = 1,58(15) \text{ \AA}^2$, $M3$ (0,56Ga + 0,44Ge) $4c$ 0 0,0433(17) 1/4, $B_{i30} = 1,58(15) \text{ \AA}^2$; для складу $Dy_3Ga_{2,4}Ge_{2,6}$ $a = 9,3599(11)$, $b = 7,4788(9)$, $c = 9,4148(12) \text{ \AA}$, координати атомів: $Dy1$ $8e$ 0,1987(4) 0 0, $B_{i30} = 0,50(13) \text{ \AA}^2$, $Dy2$ $4c$ 0 0,6508(8) 1/4, $B_{i30} = 0,52(17) \text{ \AA}^2$, $M1$ (0,48Ga + 0,52Ge) $8g$ 0,2034(9) 0,2919(10) 1/4, $B_{i30} = 1,46(14) \text{ \AA}^2$, $M2$ (0,48Ga + 0,52Ge) $8f$ 0 0,3157(12) 0,0524(7), $B_{i30} = 1,46(14) \text{ \AA}^2$, $M3$ (0,48Ga + 0,52Ge) $4c$ 0 0,0428(15) 1/4, $B_{i30} = 1,46(14) \text{ \AA}^2$.

Електротранспортні властивості сполук $DyGa_{2,68}Ge_{0,32}$, $DyGa_{2,32}Ge_{0,68}$ та $YbGa_{1,13}Si_{0,87}$. Для сполук $DyGa_{2,68}Ge_{0,32}$, $DyGa_{2,32}Ge_{0,68}$ (рис. 2а) та $YbGa_{1,13}Si_{0,87}$ (рис. 3) виміряно температурні залежності питомого електроопору, а для сполук $DyGa_{2,68}Ge_{0,32}$, $DyGa_{2,32}Ge_{0,68}$ – диференціальної термо-е.р.с (рис. 2б). Поступове зростання питомого електроопору з підвищенням температури та малі від'ємні значення диференціальної термо-е.р.с. вказують на металічний тип провідності досліджених зразків.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge}
(виділено нові тернарні інтерметаліди)

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
DyGa _{2,81} Si _{0,19}	Mg ₃ In	<i>hR48</i>	<i>R-3m</i>	6,1670(2)	–	27,679(2)
DyGa _{1,40-1,22} × ×Si _{0,60-0,78}	α-ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,0933(2)- 4,0820(2)	–	14,3098(7)- 14,2269(6)
~Dy ₄ GaSi ₅ ¹	(AlB ₂)	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,8956(2)	–	4,1147(3)
Dy ₂ Ga _{2,23-1,24} × ×Ge _{4,77-5,76}	Sm ₂ (Ga _{0,26} × ×Ge _{0,74}) ₇	<i>oS80</i>	<i>Cmce</i>	8,3545(5)- 8,3165(7)	8,0704(5)- 8,0085(6)	20,9809(7)- 20,8231(7)
DyGa _{2,92-2,52} × ×Ge _{0,08-0,48}	Mg ₃ In	<i>hR48</i>	<i>R-3m</i>	6,1707(3)- 6,22374(10)	–	27,7297(15)- 28,1185(5)
DyGa _{2,32-2,20} × ×Ge _{0,68-0,80}	PuAl ₃	<i>hP24</i>	<i>P6₃/mmc</i>	6,0970(3)- 6,1091(6)	–	14,3153(8)- 14,3528(14)
DyGa _{1,6} Ge _{1,4}	Cu ₃ Au	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	4,2658(4)	–	–
DyGa _{1,40-1,25} × ×Ge _{0,60-0,75}	α-ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,16411(9)- 4,1508(7)	–	14,4832(3)- 14,4510(9)
DyGa _{0,12} Ge _{1,80}	PrGe _{1,91}	<i>oS36</i>	<i>Cmmm</i>	4,0902(9)	29,910(6)	3,9938(8)
DyGa _{0,5-0,4} Ge _{1,3-1,4}	Y(Ga _{0,4} Ge _{0,6}) _{1,7}	<i>oI16</i>	<i>Imma</i>	4,0641(3)- 4,0709(3)	4,0870(3)- 4,0845(3)	13,888(11)- 13,8426(9)
Dy ₃ Ga _{3,5} Ge _{1,5}	Tm ₃ Ga ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	11,6672(11)	9,4411(8)	6,0267(5)
Dy ₃ Ga _{2,8-2,4} × ×Ge _{2,2-2,6}	Pu ₃ Pd ₅	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	9,3738(11)- 9,3599(11)	7,4816(9)- 7,4788(9)	9,4068(11)- 9,4148(12)
Dy ₄ Ga _{1,4} Ge _{5,6}	Er ₄ (Ga _{0,19} × ×Ge _{0,81}) ₇	<i>hP11</i>	<i>P-6m2</i>	7,9967(17)	–	4,1202(9)
YbGa _{1,4-1,0} Si _{0,6-1,0}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	4,1588(2)- 4,1338(2)	–	4,2603(3)- 4,2439(3)
YbGa _{0,7-0,6} Si _{1,3-1,4}	α-ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,10450(14)- 4,09466(16)	–	14,1770(8)- 14,0735(8)
YbGa ₄ Ge ₂	YbGa ₄ Ge ₂	<i>tI28</i>	<i>I4cm</i>	5,9862(7)	–	15,1169(8)
Yb ₂ Ga ₄ Ge ₆	Yb ₂ Ga ₄ Ge ₆	<i>oS48</i>	<i>Cmc2₁</i>	4,1701(4)	23,248(5)	10,7301(7)
Yb ₃ Ga ₉ Ge	Ce ₃ Ga ₉ Ge	<i>oS120</i>	<i>Cmme</i>	8,5070(4)	23,991(3)	10,791(6)
Yb ₃ Ga ₇ Ge ₃	Yb ₃ Ga ₇ Ge ₃	<i>mS52</i>	<i>C2/c</i>	12,2254(4)	10,7451(5)	8,4761(6)
Yb ₃ Ga ₄ Ge ₆	Yb ₃ Ga ₄ Ge ₆	<i>mS52</i>	<i>C2/m</i>	23,934(6)	4,197(6)	10,921(9)
YbGa _{1,25-1,00} × ×Ge _{0,75-1,00}	YPtAs	<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,2262(3)- 4,2010(3)	–	16,8711(6)- 16,761(4)
Yb ₃ Ga _{0,8} Ge _{4,2}	Tm ₃ Ga ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	11,6712(7)	9,5071(6)	6,0158(4)

¹ Приведено приблизний склад сполуки і модель її підструктури.

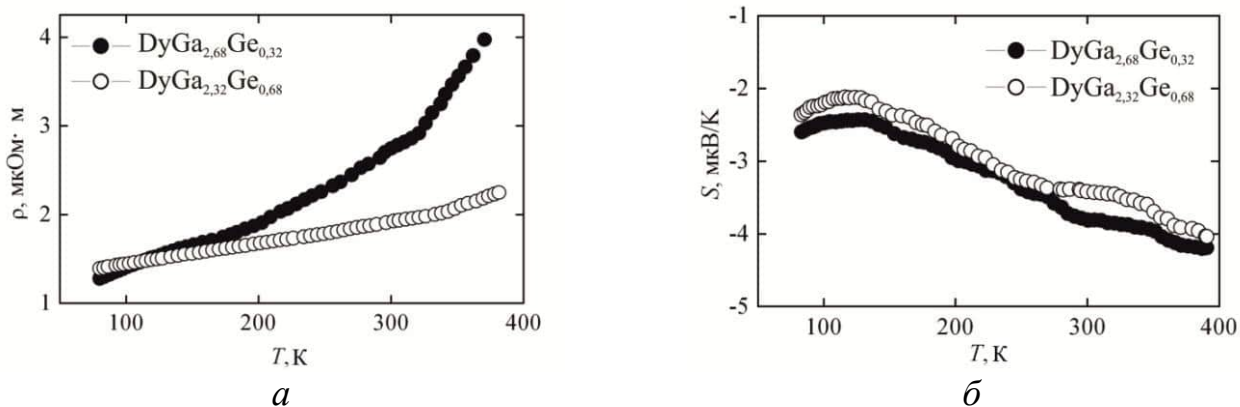


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору (а) і диференціальної термо-е.р.с. (б) для $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$ та $\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$.

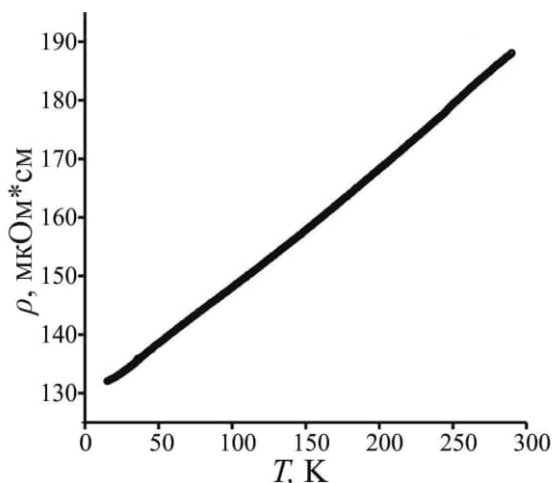


Рис. 3. Температурна залежність питомого електроопору для $\text{YbGa}_{1,13}\text{Si}_{0,87}$.

У **четвертому розділі** проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано особливості взаємодії компонентів у потрійних системах $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$ та здійснено порівняння зі спорідненими системами, а також висвітлено кристалохімічні закономірності сполук у досліджених потрійних системах.

Особливості взаємодії компонентів у потрійних системах $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$ та порівняння зі спорідненими системами. Спільним для усіх систем є утворення тернарних фаз на ізоконцентраті 33,3 ат.% РЗМ, а також твердих розчинів заміщення на основі бінарних силіцидів і германідів зі структурою типу Mn_5Si_3 . Так, в усіх системах при температурі дослідження на ізоконцентраті 33,3 ат.% РЗМ існують фази зі структурами типів AlB_2 і $\alpha\text{-ThSi}_2$ або YPtAs (у системі $\text{Yb}-\text{Ga}-\text{Ge}$). У системах $\text{Dy}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$ на ізоконцентраціях 25 ат.% Dy утворюються тернарні сполуки зі структурою типу Mg_3In . Також для систем $\text{Dy}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$ характерним є утворення НРТР на ізоконцентраціях 50 ат.% Dy, що зумовлено, в першу чергу, ізоструктурністю відповідних бінарних сполук (СТ ТІІ) (див. рис. 1). Інших пар ізоструктурних сполук у досліджених системах немає. У системах з Dy на основі окремих бінарних сполук утворюються тверді розчини заміщення протяжністю до 15 ат.% *p*-елемента, тоді як бінарні сполуки систем

$\text{Yb-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$ не розчиняють помітних кількостей третього компонента, за винятком окремих силіцидів та германідів (Yb_5Si_3 , $\text{Yb}_{11}\text{Ge}_{10}$, Yb_5Ge_4 і Yb_5Ge_3). Найбільшою розчинністю третього компонента характеризується силіцид $\text{DySi}_{1,75}$ (16 ат.% Ga) і галід DyGa_2 (15 ат.% Si та Ge). Тверді розчини заміщення на основі бінарних силіцидів і германідів зі структурою типу Mn_5Si_3 простягаються на: 15 ат.% Ga в Dy_5Si_3 та Dy_5Ge_3 , 10 ат.% Ga в Yb_5Ge_3 , 5 ат.% Ga в Yb_5Si_3 .

Отже, ізотермічні перерізи діаграм стану чотирьох потрійних систем – Dy-Ga-Si , Dy-Ga-Ge , Yb-Ga-Si та Yb-Ga-Ge – є подібними попарно, причому подібність систем з одним РЗМ ($\text{Dy-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$) є більш вираженою у порівнянні з системами з одним p -елементом IV групи ($\{\text{Dy, Yb}\}\text{-Ga-Ge}$).

Порівнюючи системи $\{\text{Dy, Yb}\}\text{-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$ з відомими з літератури спорідненими системами, можна виділити певні подібності. У системах $\{\text{Sr, Ba}\}\text{-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$ на ізоконцентраціях 14,8 ат.% Sr чи Ba утворюються сполуки з клатратними структурами, в яких атоми (катіони) лужноземельних металів займають порожнини, утворені поліаніонними каркасами з атомів p -елементів. Тенденцією до подібного розташування атомів характеризуються також сполуки системи Yb-Ga-Ge з вмістом 14-23 ат.% Yb. Крім того, потрійні системи $\{\text{Ca, Sr, Ba}\}\text{-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$ характеризуються тернарними фазами зі структурами типів AlB_2 та YPtAs , що є також характерним і для потрійних систем $\{\text{Dy, Yb}\}\text{-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$. Загалом, взаємодія компонентів у системах $\{\text{Dy, Yb}\}\text{-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$ ускладнюється при переході від Si до Ge, що простежується і для інших систем РЗМ- $\text{Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$. У Ge-вмісних системах з Y, Pr, Nd, Sm та Gd на ізоконцентраціях 50 ат.% РЗМ утворюються НРТР, що характерно і для досліджених нами потрійних систем $\text{Dy-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$. З-поміж потрійних систем $\{\text{Dy, Yb}\}\text{-}\{\text{B, Al, In, Tl}\}\text{-}\{\text{Si,Ge}\}$ лише система Dy-Al-Si є подібною до систем $\{\text{Dy, Yb}\}\text{-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$, що проявляється в утворенні обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі бінарних сполук. У системі Dy-Ga-Sn , як і в системі Dy-Ga-Ge , на ізоконцентраціях 25 ат.% Dy утворюються сполуки з найщільнішими упаковками атомів. Спільним для цих систем є також існування тернарних сполук зі структурою типу Pu_3Pd_5 . Подібним для систем $\text{Yb-Ga-}\{\text{Ge, Sn}\}$ є існування сполук еквіатомного складу зі структурою типу YPtAs .

Кристалохімічні закономірності сполук у потрійних системах $\{\text{Dy, Yb}\}\text{-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$. Завдяки сильній взаємодії між атомами p -елементів у структурах тернарних сполук систем $\{\text{Dy, Yb}\}\text{-Ga-}\{\text{Si,Ge}\}$, вони часто утворюють ізольовані кластерні групи, ланцюги, сітки або каркаси. У структурах тернарних силіцидів значення віддалей між атомами p -елементів знаходяться, в основному, в межах сум ковалентного радіуса Si і металічного радіуса Ga (рис. 4а). Міжатомні віддалі скорочуються при збільшенні вмісту РЗМ у сполуках, тобто при переході від щільноупакованих структур до структур з тригонально-призматичною координацією атомів p -елементів, в яких вони утворюють графітоподібні сітки чи тривимірні каркаси. У структурах тернарних германідів значення віддалей між атомами p -елементів знаходяться, в основному, в області, обмеженій значеннями сум металічних та ковалентних радіусів Ga і Ge, відповідно (рис. 4б), що також вказує на відчутну частку ковалентності у зв'язках. Для структур сполук з вмістом 33,3-36,4 ат.% РЗМ і тригонально-призматичною координацією атомів p -елементів

спостерігається сильна взаємодія між атомами p -елементів, на що вказують віддалі, навіть коротші за подвоєний ковалентний радіус Ge. Подібне спостерігається і для деяких зв'язків у структурі багатой на Ge сполуки $Du_2Ga_{1,23-1,24}Ge_{4,77-5,76}$. Натомість, для багатих на Ga сполук зі структурами, що належать до найщільніших упаковок атомів (25 ат.% РЗМ) спостерігаються віддалі, значення яких перевищують подвоєний металічний радіус Ga, що вказує на ненапрявленість хімічного зв'язку у таких структурах. Для сполук зі структурами типів Ru_3Pd_5 і Tm_3Ga_5 , що існують на ізоконцентрах 37,5 ат.% РЗМ, спостерігаються як віддалі, що вказують на доволі сильну взаємодію між атомами p -елементів, так і довші віддалі. В результаті аналізу віддалей між атомами Dy чи Yb та атомами p -елементів у структурах тернарних сполук систем $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$ (рис. 4в, з) можна зробити висновок про відносно сильну взаємодію між атомами у структурах тернарних сполук з Dy. Так, найкоротшими віддальми $R-M$ характеризуються сполуки зі структурами типів Ru_3Pd_5 і Tm_3Ga_5 .

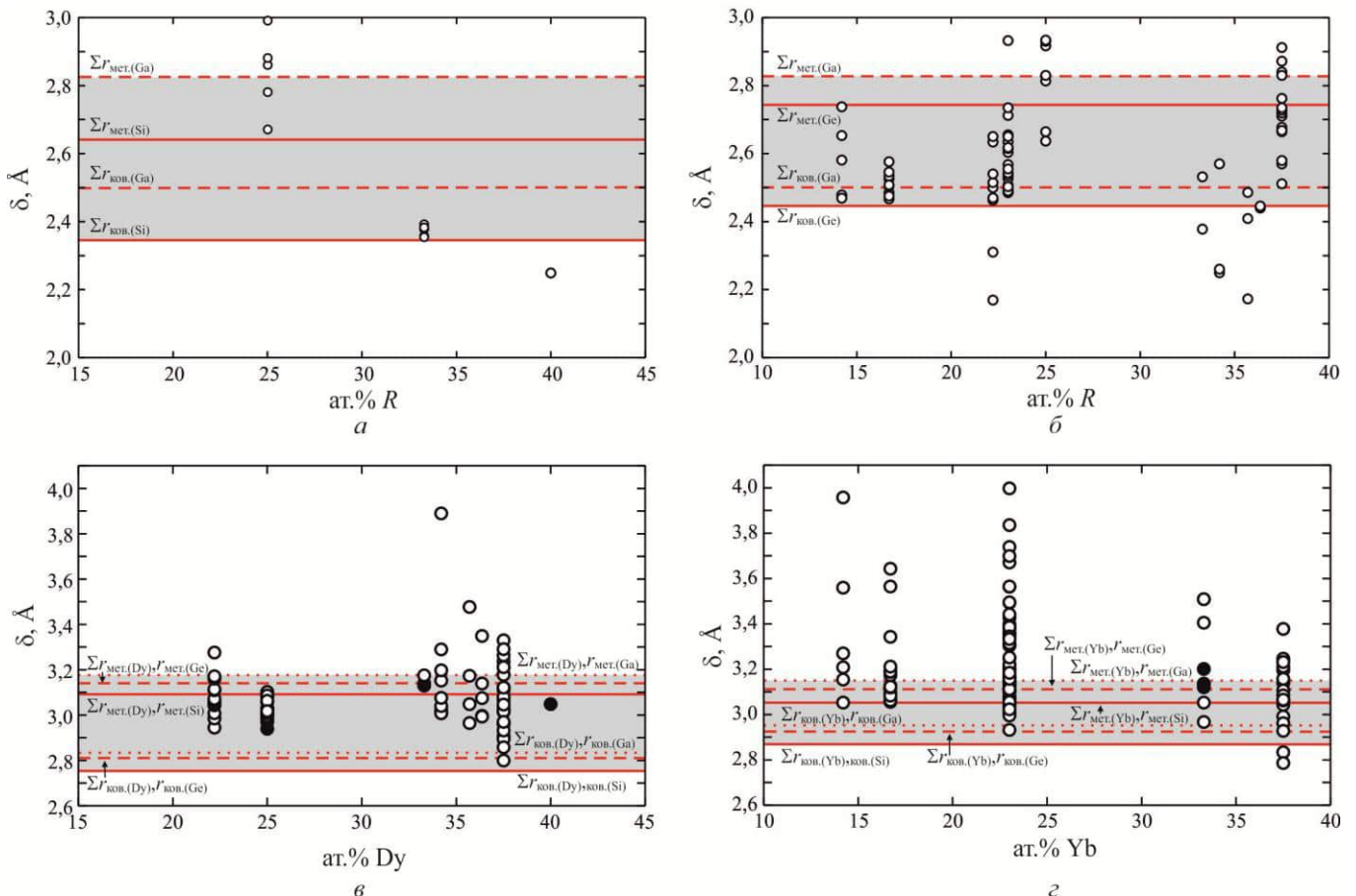


Рис. 4. Розподіл віддалей між атомами рідкісноземельних металів та/або p -елементів у структурах тернарних сполук систем $\{Dy, Yb\}-Ga-Si$ (а) та $\{Dy, Yb\}-Ga-Ge$ (б), $Dy-Ga-\{Si, Ge\}$ (в) та $Yb-Ga-\{Si, Ge\}$ (з) (заповнені кружки – міжатомні віддалі у структурах тернарних сполук у системах з Si; незаповнені кружки – у системах з Ge).

Представники найщільніших упаковок атомів. Кристалічні структури тернарних сполук, що існують на ізоконцентрах 25 ат.% Dy потрійних систем $Dy-Ga-\{Si, Ge\}$, як і структура бінарної сполуки $DyGa_3$, належать до найщільніших упаковок атомів. Структурні типи $Ta(Rh_{0,33}Pd_{0,67})_3$ (СП $hP40$, ПГ $R\bar{6}_3/mmc$,

позначення Ягодзінські-Вайкофа ($hhchc$)₂, Mg_3In ($hR48$, $R-3m$, $(hhcc)$ ₂), $PuAl_3$ ($hP24$, $P6_3/mmc$, (hcc) ₂) та Cu_3Au ($cP4$, $Pm-3m$, (c) ₃) побудовані з шарів атомів у кубічній c (СТ Cu , СП $cF4$, ПГ $Fm-3m$, послідовність укладки шарів АВСАВС) чи гексагональній h (Mg , $hP2$, $P6_3/mmc$, АВАВАВ) укладці. Кількість таких шарів і послідовність їхньої укладки визначають структурний тип.

Координаційними многогранниками атомів у найщільніших упаковках є кубооктаедр та/чи антикубооктаедр (гексагональний аналог кубооктаедра), тому такі структури зручно представляти як укладку шарів вищезгаданих поліедрів (рис. 5). Співвідношення між кількістю шарів антикубооктаедрів і кількістю всіх шарів у структурі вказує на відсоток гексагональності (табл. 2).

Таблиця 2

Сполуки на ізоконцентрах 25 ат.% Dy систем Dy–Ga–{Si,Ge} при 600°C

Сполука	Вміст Ge, %	СТ	СП	ПГ	Укладка шарів	Гексагональність, %	Компактність, %
$DyGa_3$	0	$Ta(Rh_{0,33}Pd_{0,67})_3$	$hP40$	$P6_3/mmc$	$(hhchc)_2$	60	77,2
$DyGa_{2,92}Ge_{0,08}$ ($DyGa_{2,81}Si_{0,19}$)	2 (5)	Mg_3In	$hR48$	$R-3m$	$(hhcc)_2$	50	76,8 (76,6)
$DyGa_{2,20}Ge_{0,80}$	20	$PuAl_3$	$hP24$	$P6_3/mmc$	$(hcc)_2$	33	74,8
$DyGa_{1,6}Ge_{1,4}$	35	Cu_3Au	$cP4$	$Pm-3m$	$(c)_3$	0	73,5

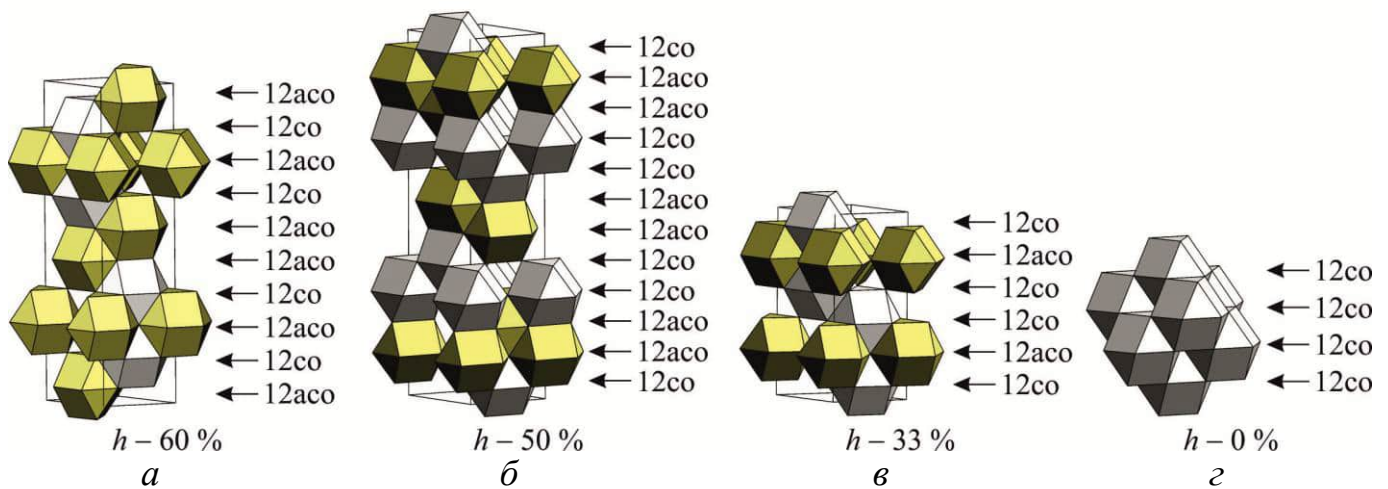


Рис. 5. Укладки шарів кубооктаедрів (12co) та антикубооктаедрів (12aco) у структурах типів $Ta(Rh_{0,33}Pd_{0,67})_3$ (а), Mg_3In (б), $PuAl_3$ (в) та Cu_3Au (г).

Поступове заміщення атомів Ga на атоми p -елементів IV групи (Si, Ge) приводить до утворення структур з меншою гексагональністю (60-0 % для вмісту 0-35 ат.% Ge).

Структури з тригонально-призматичною координацією атомів p -елементів. У потрійних системах $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$ при 600°C існують тернарні сполуки, структури яких характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів p -елементів (табл. 3). Ці структури є близькоспорідненими і походять від структурного типу AlB_2 . Найпростіші структурні типи AlB_2 і $\alpha-ThSi_2$

побудовані з тригональних призм з атомів великого розміру і належать до структур з тригонально-призматичною координацією атомів малого розміру (клас 10 за систематикою П.І. Крип'якевича). Типи AlB_2 та $\alpha-ThSi_2$ відрізняються один від одного сполученням малих за розміром атомів: у структурі типу AlB_2 ці атоми утворюють плоскі графітоподібні сітки, тоді як у структурі типу $\alpha-ThSi_2$ – тривимірний каркас. Структурний тип $Y(Ga_{0,4}Ge_{0,6})_{1,7}$ є похідним від СТ $GdSi_{1,4}$, який, в свою чергу, є ромбічно-деформованим варіантом СТ $\alpha-ThSi_2$ і характеризується подібною укладкою тригональних призм.

Таблиця 3

Тернарні сполуки систем $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$ зі структурами з тригонально-призматичною координацією атомів p -елементів

Вміст R , ат.%	Сполука	Структурний тип (СП, ПГ)
22,2	$Dy_2Ga_{2,23-1,24}Ge_{4,77-5,76}$	$Sm_2(Ga_{0,26}Ge_{0,74})_7$ (<i>oS80, Cmce</i>)
33,3	$YbGa_{1,4-1,0}Si_{0,6-1,0}$	AlB_2 (<i>hP3, P6/mmm</i>)
33,3	$YbGa_{1,25-1,00}Ge_{0,75-1,00}$	$YPtAs$ (<i>hP12, P6₃/mmc</i>)
33,3	$DyGa_{1,40-1,22}Si_{0,60-0,78}$ $DyGa_{1,40-1,25}Ge_{0,60-0,75}$ $YbGa_{0,7-0,6}Si_{1,3-1,4}$	$\alpha-ThSi_2$ (<i>tI12, I4₁/amd</i>)
34,3	$DyGa_{0,12}Ge_{1,80}$	$PrGe_{1,91}$ (<i>oS36, Cmmm</i>)
35,7	$DyGa_{0,5-0,4}Ge_{1,3-1,4}$	$Y(Ga_{0,4}Ge_{0,6})_{1,7}$ (<i>oI16, Imma</i>)
36,4	$Dy_4Ga_{1,4}Ge_{5,6}$	$Er_4(Ga_{0,19}Ge_{0,81})_7$ (<i>hP11, P-6m2</i>)
37,5	$Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ $Yb_3Ga_{0,8}Ge_{4,2}$	Tm_3Ga_5 (<i>oP32, Pnma</i>)
37,5	$Dy_3Ga_{2,8-2,4}Ge_{2,2-2,6}$	Pu_3Pd_5 (<i>oS32, Cmcm</i>)
40	$\sim Dy_4GaSi_5$	AlB_2 (<i>hP3, P6/mmm</i>)

У вищезгаданих структурах, як і у структурах типів $YPtAs$ і $CaIn_2$ (бінарна сполука $YbGa_2$), що також реалізуються у досліджених системах на ізоконцентраціях 33,3 ат. % РЗМ, атоми p -елементів утворюють “міцні” хімічні зв’язки (рис. 6). Так, у структурі типу AlB_2 атоми малого розміру утворюють плоскі графітоподібні сітки, у структурі типу $YPtAs$ – дещо гофровані сітки з шестикутників, а у структурі типу $CaIn_2$ ця деформація є ще більшою, що приводить до утворення четвертого зв’язку між атомами малого розміру, який з’єднує сусідні сітки. У структурі типу $\alpha-ThSi_2$ атоми малого розміру утворюють тривимірні каркаси. У структурі типу $Er_4(Ga_{0,19}Ge_{0,81})_7$ існують вакансії, завдяки яким графітоподібні плоскі сітки перетворюються на плоскі сітки утворені шестикутниками та п’ятикутниками.

Як видно з табл. 4, склади сполук із тригонально-призматичною координацією атомів Ga та Si (Ge) узгоджуються з правилом Юм-Розері, згідно з яким кількість зв’язків на атом (аніон) дорівнює $8-KBE_M$, де KBE_M – концентрація валентних електронів на атом (аніон) p -елемента. Іншими словами, склади сполук визначаються концентрацією валентних електронів (2-4 зв’язки для $KBE_M = 6-4$ на один атом p -елемента).

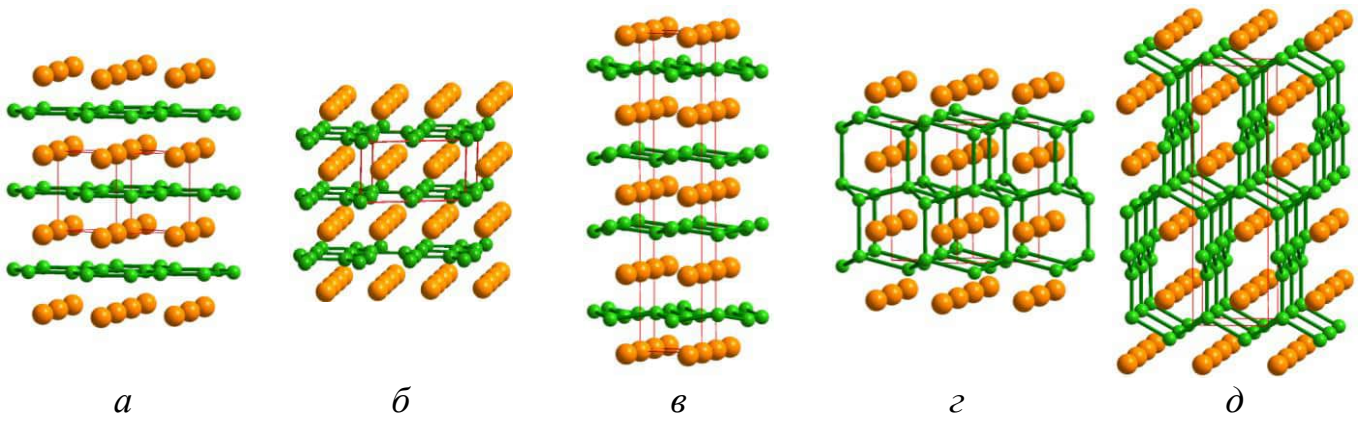


Рис. 6. Сітки та каркаси атомів p -елементів у структурах сполук $\text{YbGa}_{1,13}\text{Si}_{0,87}$ (СТ AlB_2) (а), $\text{Dy}_4\text{Ga}_{1,4}\text{Ge}_{5,6}$ (СТ $\text{Er}_4(\text{Ga}_{0,19}\text{Ge}_{0,81})_7$) (б), $\text{YbGa}_{1,22}\text{Ge}_{0,78}$ (СТ YPtAs) (в), YbGa_2 (СТ CaIn_2) (г) та $\text{DyGa}_{1,4}\text{Ge}_{0,6}$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$) (д).

Таблиця 4

Концентрація валентних електронів та кількість зв'язків на атом у структурах сполук YbGa_2 , $\text{YbGa}_{1,22}\text{Ge}_{0,78}$, $\text{YbGa}_{1,13}\text{Si}_{0,87}$, $\text{DyGa}_{1,4}\text{Ge}_{0,6}$ та $\text{Dy}_4\text{Ga}_{1,4}\text{Ge}_{5,6}$

Сполука	КВЕ _М	Кількість зв'язків $M-M$
YbGa_2	4	4
$\text{YbGa}_{1,22}\text{Ge}_{0,78}$	4,6	3,4
$\text{YbGa}_{1,13}\text{Si}_{0,87}$	4,7	3,3
$\text{DyGa}_{1,4}\text{Ge}_{0,6}$	4,8	3,2
$\text{Dy}_4\text{Ga}_{1,4}\text{Ge}_{5,6}$	5,5	2,5

Структурний тип $\text{Er}_4(\text{Ga}_{0,19}\text{Ge}_{0,81})_7$ є похідним структурного типу AlB_2 , з впорядкованими вакансіями у позиціях атомів p -елементів, та проміжним варіантом між структурними типами AlB_2 та Th_3Pd_5 (рис. 7). У цих гексагональних структурах атоми p -елементів утворюють сітки у площинах, розміщених перпендикулярно до кристалографічного напрямку $[001]$.

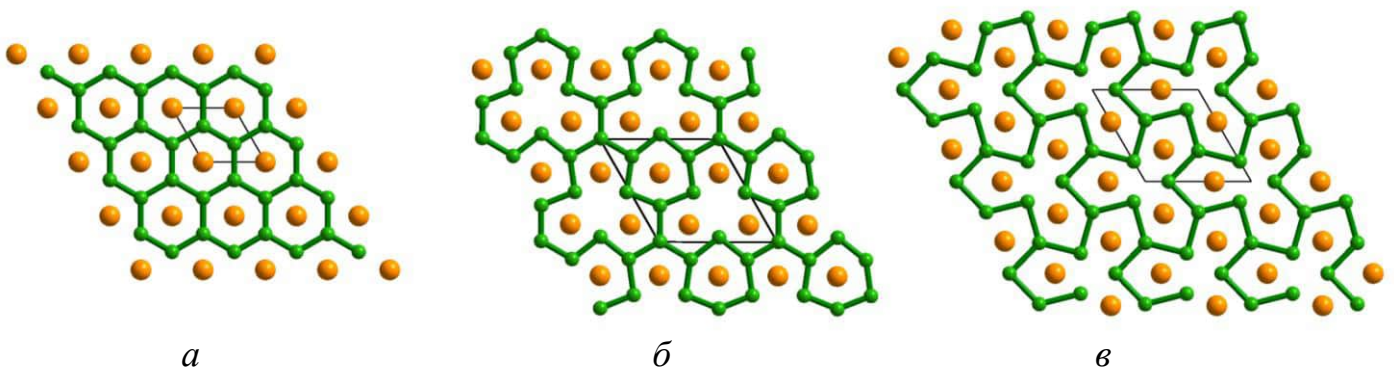


Рис. 7. Проекції вздовж $[001]$ структур типів AlB_2 (а), $\text{Er}_4(\text{Ga}_{0,19}\text{Ge}_{0,81})_7$ (б) та Th_3Pd_5 (в).

Структурні типи Tm_3Ga_5 та Pu_3Pd_5 , до яких належать структури сполук, що реалізуються на ізоконцентраті 37,5 ат.% Dy в системі Dy–Ga–Ge ($\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,8-2,4}\text{Ge}_{2,2-2,6}$), є близькоспорідненими. Вони належать до родини деформованих похідних структурного типу Rh_5Ge_3 . Основною особливістю цих структурних типів

є каркаси, утворені з'єднаними колонами заповнених тригональних призм. Ці призми у колонах з'єднані трикутними гранями, а колони між собою – ребрами призм сусідніх колон, утворюючи каркас з каналами-колонами великих деформованих гексагональних призм. У структурах сполук $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$, $\text{Yb}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Ge}_{4,2}$ (СТ Tm_3Ga_5) та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ (СТ Pu_3Pd_5) всередині кожної гексагональної призми є два атоми малого розміру, а в площині кожної шестикутної основи призми знаходиться атом РЗМ. У структурах типів Tm_3Ga_5 та Pu_3Pd_5 гексагональні призми є сильно деформованими, порівняно з призмами у структурі типу Rh_5Ge_3 (рис. 8).

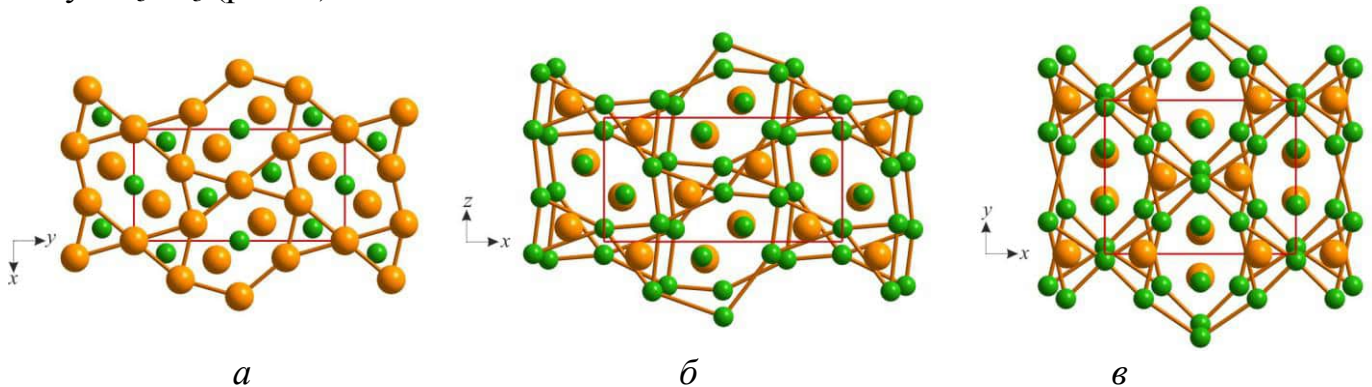


Рис. 8. Проекції структур сполук Rh_5Ge_3 (а), $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ (б) та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ (в).

Статистичні суміші атомів Ga і Ge в структурах сполук $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$, $\text{Yb}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Ge}_{4,2}$ та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ утворюють ізольовані порожні тетрагональні піраміди, які можна інтерпретувати як *arachno*-кластери типу Вейда (рис. 9).

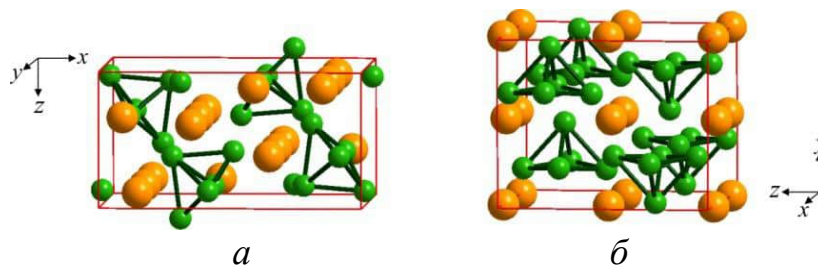


Рис. 9. Тетрагонально-пірамідальні кластери у структурах сполук $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ (а) та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ (б).

Серії лінійних неоднорідних структур. У системі Dy–Ga–Ge при відносно малому вмісті Ga (до 25 ат.%) існують тернарні сполуки, структури яких належать до серій лінійних неоднорідних структур (рис. 10). Так, структура тернарної сполуки $\text{DyGa}_{0,12}\text{Ge}_{1,80}$ (СТ $\text{PrGe}_{1,91}$) належить до серії лінійних неоднорідних структур, побудованої з фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2 і є похідною структурного типу TbGe_2 . Її можна представити у вигляді трьох з'єднаних шарів тригональних призм (СТ AlB_2), причому кожен наступний шар розвернутий на 90° відносно попереднього, як у структурі типу $\alpha\text{-ThSi}_2$, та спарених шарів незаповнених тетрагональних антипризм. Структура тернарного інтерметаліду $\text{Dy}_2\text{Ga}_{2,23-1,24}\text{Ge}_{4,77-5,76}$ побудована з фрагментів структурних типів BaAl_4 , AlB_2 та $\alpha\text{-Po}$. Структура містить дефектні фрагменти структурного типу BaAl_4 – шари тетрагональних антипризм, центрованих статистичною сумішшю атомів Ga і Ge, що

чергуються з порожніми тетрагональними антипризмами. Фрагменти структурного типу AlB_2 утворені тригональними призмами, а фрагменти типу α -Po утворені порожніми кубами.

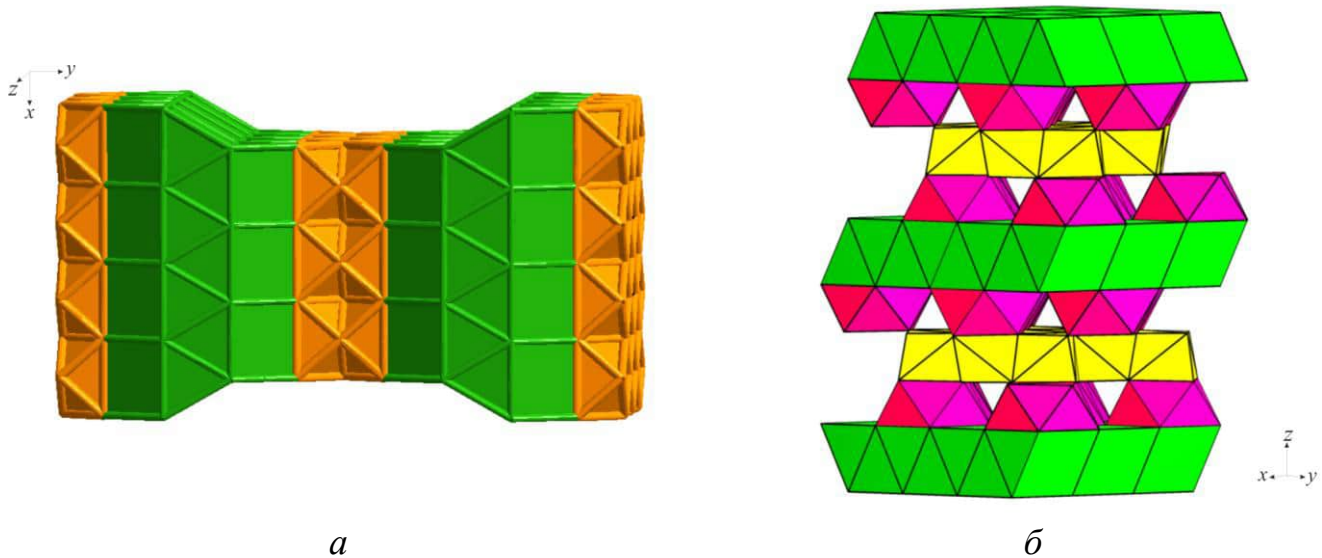


Рис. 10. Укладка фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2 у структурі сполуки $DyGa_{0,12}Ge_{1,80}$ вздовж $[010]$ (а) та укладка фрагментів структурних типів $BaAl_4$, AlB_2 та α -Po у структурі $Dy_2Ga_{1,8}Ge_{5,2}$ вздовж $[001]$ (б).

ВИСНОВКИ

Методами рентгенівської порошкової дифракції та скануючої електронної мікроскопії з локальним енергодисперсійним рентгенівським спектральним аналізом синтезованих сплавів визначено фазові рівноваги та кристалічну структуру сполук у потрійних системах $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$ при $600^\circ C$.

1. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$ при $600^\circ C$ у повному концентраційному інтервалі. Встановлено утворення у цих системах 22 тернарних сполук, 11 з яких – нові. У споріднених системах $\{Tb, Ho\}-Ga-Ge$ та $Ho-Ga-Si$ синтезовано 4 нові тернарні сполуки.

2. Система $Dy-Ga-Si$ характеризується утворенням НРТП між ізоструктурними бінарними сполуками $DyGa$ та $DySi$ (тип ПІ) та обмежених твердих розчинів на основі інших бінарних сполук. На основі силіциду $DySi_{1,75}$ зі структурою типу $GdSi_{1,4}$ утворюється твердий розчин заміщення-включення протяжністю 16 ат.% Ga, сполуки $DyGa_2$ і Dy_5Si_3 розчиняють 15 ат.% Si і 15 ат.% Ga, відповідно. Твердий розчин заміщення-включення на основі силіциду $DySi_{1,75}$ існує при сталому значенні концентрації валентних електронів $\sim 10 \bar{e}/\text{ф.о.}$, і збільшення вмісту Ga у ньому супроводжується зменшенням ромбічної деформації елементарної комірки ($a/b = 0,975$ для $DySi_{1,75}$, $a/b = 0,987$ для $DyGa_{0,41}Si_{1,43}$). У системі утворюється три тернарні сполуки, одна з яких нова $\sim Dy_4GaSi_5$.

У системі $Dy-Ga-Ge$ при $600^\circ C$ існує НРТП між ізоструктурними бінарними сполуками $DyGa$ та $DyGe$. Найбільшою розчинністю третього компонента характеризуються сполуки $DyGa_2$ і Dy_5Ge_3 (15 ат.% Ge і 15 ат.% Ga, відповідно). У системі підтверджено існування однієї і знайдено дев'ять нових сполук:

$Dy_2Ga_{2,23-1,24}Ge_{4,77-5,76}$, $DyGa_{2,92-2,52}Ge_{0,08-0,48}$, $DyGa_{2,32-2,20}Ge_{0,68-0,80}$, $DyGa_{1,6}Ge_{1,4}$,
 $DyGa_{1,40-1,25}Ge_{0,60-0,75}$, $DyGa_{0,5-0,4}Ge_{1,3-1,4}$, $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$, $Dy_3Ga_{2,8-2,4}Ge_{2,2-2,6}$ та
 $Dy_4Ga_{1,4}Ge_{5,6}$.

3. У системі Yb–Ga–Si бінарні галіди та силіциди не розчиняють помітних кількостей третього компонента, за винятком сполуки Yb_5Si_3 , на основі якої утворюється твердий розчин заміщення протяжністю 5 ат.% Ga. Система характеризується утворенням двох тернарних сполук: $YbGa_{1,4-1,0}Si_{0,6-1,0}$ та $YbGa_{0,7-0,6}Si_{1,3-1,4}$, для яких вперше встановлено області гомогенності при 600°C.

Система Yb–Ga–Ge характеризується утворенням обмежених твердих розчинів на основі деяких бінарних сполук. Сполуки $Yb_{11}Ge_{10}$, Yb_5Ge_4 і Yb_5Ge_3 розчиняють 5, 3 і 10 ат.% Ga, відповідно. При температурі дослідження підтверджено існування шести та знайдено одну нову тернарну сполуку $Yb_3Ga_{0,8}Ge_{4,2}$.

Спільним для усіх систем є утворення тернарних фаз на ізоконцентраті 33,3 ат.% РЗМ, а також твердих розчинів заміщення на основі бінарних силіцидів і германідів зі структурою типу Mn_5Si_3 .

4. Результати вимірювання температурних залежностей питомого електроопору та диференціальної термо-е.р.с. сполук $DyGa_{2,68}Ge_{0,32}$, $DyGa_{2,32}Ge_{0,68}$ та $YbGa_{1,13}Si_{0,87}$ вказали на їхній металічний тип провідності.

5. Структурні типи, що реалізуються у системах Dy–Ga–{Si,Ge} на ізоконцентратах 25 ат.% Dy, належать до найщільніших упаковок атомів – $Ta(Rh_{0,33}Pd_{0,67})_3$ (*hP40*, $P6_3/mmc$, $(hhchc)_2$), Mg_3In (*hR48*, $R-3m$, $(hhcc)_2$), $PuAl_3$ (*hP24*, $P6_3/mmc$, $(hcc)_2$) та Cu_3Au (*cP4*, $Pm-3m$, $(c)_3$). Поступове заміщення атомів Ga на атоми *p*-елементів IV групи (Si, Ge) приводить до утворення структур з меншою гексагональністю (60-0 % для вмісту 0-35 ат.% Ge). У системі Dy–Ga–Ge при малому вмісті Ga існують тернарні сполуки ($Dy_2Ga_{2,23-1,24}Ge_{4,77-5,76}$ та $DyGa_{0,12}Ge_{1,80}$), структури яких належать до серій лінійних неоднорідних структур. Структура $Dy_2Ga_{2,23-1,24}Ge_{4,77-5,76}$, побудована з фрагментів структурних типів $BaAl_4$, AlB_2 та α - Po , а структура $DyGa_{0,12}Ge_{1,80}$ – з фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2 . Структури сполук з вмістом 33,3-40,0 ат.% РЗМ характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів *p*-елементів. Склади сполук визначаються концентрацією валентних електронів (2-4 зв'язки для $KBE_M = 6-4$ на один атом *p*-елемента).

6. При переході від щільноупакованих структур до структур з тригонально-призматичною координацією атомів *p*-елементів спостерігається тенденція до скорочення міжатомних віддалей (посилення взаємодії між атомами *p*-елементів).

ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Tokaychuk Ya. Crystal structure of $Dy_2Ga_{1,8}Ge_{5,2}$ / Ya. Tokaychuk, **T. Delenko**, R. Gladyshevskii // Chem. Met. Alloys. – 2013. – Vol. 6. – P. 220–224.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків здобувач здійснив самостійно; отримання масивів дифракційних даних та проведення рентгенівського фазового аналізу зразків – разом з ст.н.сп. Токайчуком Я.О.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

2. Токайчук Я. Структурні перетворення в $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 0,6$) / Я. Токайчук, **Т. Деленко**, Р. Гладішевський // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2014. – Вип. 55. – С. 47–53.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків здобувач здійснив самостійно; отримання масивів дифракційних даних та уточнення кристалічної структури – разом з ст.н.сп. Токайчуком Я.О.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

3. **Деленко Т.** Розчинність Ga у бінарній сполуці $\text{DySi}_{1,75}$ при 600°C / **Т. Деленко**, Я. Токайчук, Р. Гладішевський // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2017. – Вип. 58. – С. 52–62.

Особистий внесок здобувача: синтез, рентгенівський фазовий аналіз зразків, підготовка зразків для металографічних досліджень, визначення та уточнення кристалічної структури здобувач здійснив самостійно; кристалохімічний аналіз – спільно з ст.н.сп. Токайчуком Я.О.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

4. **Delenko T.** Crystal structures of ternary compounds $\text{Yb}(\text{Ga},\text{Si})_{2-x}$ / **Т. Delenko**, M. Boyko, N. Muts, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii / Chem. Met. Alloys. – 2017. – Vol. 10, No. 1. – P. 30–39.

Особистий внесок здобувача: синтез, рентгенівський фазовий аналіз зразків, визначення та уточнення кристалічної структури, кристалохімічний аналіз здобувач здійснив самостійно; підготовку зразків для металографічних досліджень – спільно з М. Бойко; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

5. **Delenko T.** Crystal structures and electrical properties of the ternary compounds $\text{DyGa}_{3-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.08-0.48$ and $x = 0.68-0.80$) / **Т. Delenko**, A. Horyn, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Solid State Phenom. – 2019. – Vol. 289. – P. 53–58.

Особистий внесок здобувача: синтез, рентгенівський фазовий аналіз зразків, визначення та уточнення кристалічної структури, кристалохімічний аналіз, здобувач здійснив самостійно; вимірювання електричних властивостей – спільно з ст.н.сп. Горинем А.М.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

6. **Деленко Т.** Кристалічна структура сполук $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,8-2,4}\text{Ge}_{2,2-2,6}$ / **Т. Деленко**, Я. Токайчук, Р. Гладішевський // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2019. – Вип. 60. – С. 91–102.

Особистий внесок здобувача: синтез, рентгенівський фазовий аналіз зразків, підготовка зразків для металографічних досліджень, визначення та уточнення кристалічної структури здобувач здійснив самостійно; кристалохімічний аналіз – спільно з ст.н.сп. Токайчуком Я.О.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. Tokaychuk Ya. Crystal structure of the $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0-0.45$ and $x = 0.6$) phases / Ya. Tokaychuk, **Т. Delenko**, R. Gladyshevskii // Book Abstr. XIX Int. Sem. Phys. Chem.

- Solids Adv. Mater. (June 12-15, 2013). – Czestochowa, Poland, 2013. – P. 121. (стендова доповідь)
2. Tokaychuk Ya. Crystal structure of $\text{Dy}_2\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{5.2}$ / Ya. Tokaychuk, **T. Delenko**, R. Gladyshevskii // Coll. Abstr. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. (September 22-26, 2013). – Lviv, 2013. – P. 136. (стендова доповідь)
 3. **Delenko T.** Crystal structure of the compounds $\text{DyGa}_{3-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.08-0.48$ and $x = 0.68-0.80$) / **T. Delenko**, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Book Abstr. XX Int. Sem. Phys. Chem. Solids Adv. Mater. (September 12-15, 2015). – Lviv, 2015. – P. 116. (стендова доповідь)
 4. **Delenko T.** Modulated structure of the binary compound Dy_2Ge_3 / **T. Delenko**, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Coll. Abstr. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. (September 25-29, 2016). – Lviv, 2016. – P. 98. (стендова доповідь)
 5. **Delenko T.** Solubility of Ga in the binary compound $\text{DySi}_{1.75}$ at 600°C / **T. Delenko**, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Coll. Abstr. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. (September 25-29, 2016). – Lviv, 2016. – P. 102. (стендова доповідь)
 6. **Деленко Т.** Електротранспортні властивості сполук $\text{DyGa}_{3-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,08-0,48$ та $x = 0,68-0,80$) / **Т. Деленко**, А. Горинь, Я. Токайчук, Р. Гладішевський // Зб. наук. праць XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”, 28-31 травня 2017 р. – Львів, 2017. – С. 46. (стендова доповідь)
 7. **Деленко Т.** Діаграма стану системи Dy-Ga-Ge (0-33,3 ат.% Dy, 600°C) / **Т. Деленко**, Я. Токайчук, Р. Гладішевський // Зб. тез допов. I Міжн. (XI Укр.) наук. конф. студ. асп. молод. вчен. “Хімічні проблеми сьогодення”, 27-29 березня 2018 р. – Вінниця, 2018. – С. 90. (заочна участь)
 8. **Delenko T.** Crystal structures and electrical properties of the ternary compounds $\text{DyGa}_{3-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.08-0.48$ and $x = 0.68-0.80$) / **T. Delenko**, А. Horyn, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Coll. Abstr. XXI Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elem. (March 25-29, 2018) – Vienna, Austria, 2018. – P. 24. (стендова доповідь)
 9. **Delenko T.** Phase relations in the systems $\text{YbGa}_{2-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Si, Ge}$; $x = 0-2$) at 600°C / **T. Delenko**, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Book Abstr. XXI Int. Sem. Phys. Chem. Solids (June 10-13, 2018). – Czestochowa, Poland, 2018. – P. 83. (стендова доповідь)
 10. **Деленко Т.** Кристалічна структура сполуки $\text{DyGa}_{0.5-0.4}\text{Ge}_{1.3-1.4}$ / **Т. Деленко**, Я. Токайчук, Р. Гладішевський // Зб. наук. праць XVII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”, 2-5 червня 2019 р. – Львів, 2019. – С. Н40. (стендова доповідь)
 11. **Delenko T.** Interaction of the components in the systems $\{\text{Dy,Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si,Ge}\}$ / **T. Delenko**, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Coll. Abstr. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. (September 22-25, 2019). – Lviv, 2019. – P. 38. (усна доповідь)
 12. **Delenko T.** Crystal structure of the compounds $\text{Dy}_4\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{5.6}$ / **T. Delenko**, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii // Coll. Abstr. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. (September 22-25, 2019). – Lviv, 2019. – P. 105. (стендова доповідь)

АНОТАЦІЯ

Деленко Т.О. Изотермічні перерізи (600°C) діаграм стану та кристалічні структури сполук систем {Dy,Yb}-Ga-{Si,Ge}. – 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, 2019.

Методами рентгенівського фазового та структурного аналізів, скануючої електронної мікроскопії та локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу вперше визначено фазові рівноваги та кристалічну структуру сполук у потрійних системах {Dy,Yb}-Ga-{Si,Ge} при 600°C. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих потрійних систем при 600°C у повному концентраційному інтервалі. Встановлено утворення у цих системах 22 тернарних сполук, 11 з яких – нові. У споріднених системах {Tb,Ho}-Ga-Ge та Ho-Ga-Si синтезовано 4 нові тернарні сполуки. Для сполук $DyGa_{2,68}Ge_{0,32}$, $DyGa_{2,32}Ge_{0,68}$ та $YbGa_{1,13}Si_{0,87}$ виміряно температурні залежності питомого електроопору, а для сполук $DyGa_{2,68}Ge_{0,32}$, $DyGa_{2,32}Ge_{0,68}$ – диференціальної термо-е.р.с.

Структурні типи, що реалізуються у системах Dy-Ga-{Si,Ge} на ізоконцентрах 25 ат.% Dy, належать до найщільніших упаковок атомів – $Ta(Rh_{0,33}Pd_{0,67})_3$ ($hP40$, $P6_3/mmc$, $(hhchc)_2$), Mg_3In ($hR48$, $R-3m$, $(hhcc)_2$), $PuAl_3$ ($hP24$, $P6_3/mmc$, $(hcc)_2$) та Cu_3Au ($cP4$, $Pm-3m$, $(c)_3$). Заміщення атомів Ga на атоми *p*-елементів IV групи (Si, Ge) приводить до утворення структур з меншою гексагональністю (60-0 % для вмісту 0-35 ат.% Ge). Структури сполук $Dy_2Ga_{2,23-1,24}Ge_{4,77-5,76}$ та $DyGa_{0,12}Ge_{1,80}$ належать до серій лінійних неоднорідних структур. Структура сполуки $Dy_2Ga_{2,23-1,24}Ge_{4,77-5,76}$ побудована з фрагментів структурних типів $BaAl_4$ ($tI10$, $I4/mmm$), AlB_2 ($hP3$, $P6/mmm$) та α -Po ($cP1$, $Pm-3m$), а структура $DyGa_{0,12}Ge_{1,80}$ – з фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2 ($cF12$, $Fm-3m$). Структури тернарних сполук з вмістом 33,3-40,0 ат.% РЗМ характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів *p*-елементів. Склади сполук визначаються концентрацією валентних електронів (2-4 зв'язки для $KBE_M = 6-4$ на один атом *p*-елемента). При переході від щільноупакованих структур до структур з тригонально-призматичною координацією атомів *p*-елементів спостерігається тенденція до скорочення міжатомних віддалей (посилення взаємодії між атомами *p*-елементів).

Ключові слова: диспрозій, ітербій, галій, силіцій, германій, рентгенівський фазовий та структурний аналізи, ізотермічний переріз, діаграма стану, твердий розчин, інтерметалічна сполука, кристалічна структура.

АННОТАЦИЯ

Деленко Т.О. Изотермические сечения (600°C) диаграмм состояния и кристаллические структуры соединений систем {Dy,Yb}-Ga-{Si,Ge}. – 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, 2019.

Методами рентгеновского фазового и структурного анализов, сканирующей электронной микроскопии и локального энергодисперсионного рентгеновского

спектрального анализа впервые определены фазовые равновесия и кристаллические структуры соединений в тройных системах {Dy,Yb}–Ga–{Si,Ge} при 600°C. Впервые построены изотермические сечения диаграмм состояния этих тройных систем при 600°C в полном концентрационном интервале. Установлено образование в этих системах 22 тройных соединений, 11 из которых – новые. В родственных системах {Tb,Ho}–Ga–Ge и Ho–Ga–Si синтезированы 4 новые тройные соединения. Для соединений $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$, $\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$ и $\text{YbGa}_{1,13}\text{Si}_{0,87}$ измерены температурные зависимости удельного электросопротивления, а для соединений $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$, $\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$ – дифференциальной термо-э.д.с.

Структурные типы, реализуемые в системах Dy–Ga–{Si,Ge} на изоконцентрациях 25 ат.% Dy относятся к типам плотные упаковки атомов – $\text{Ta}(\text{Rh}_{0,33}\text{Pd}_{0,67})_3$ (*hP40*, *P6₃/mmc*, *(hhchc)₂*), Mg_3In (*hR48*, *R-3m*, *(hhcc)₂*), PuAl_3 (*hP24*, *P6₃/mmc*, *(hcc)₂*) и Cu_3Au (*cP4*, *Pm-3m*, *(c)₃*). Замещение атомов Ga на атомы *p*-элементов IV группы (Si, Ge) приводит к образованию структур с меньшей гексагональностью (60-0 % для содержания 0-35 ат.% Ge). Структуры соединений $\text{Dy}_2\text{Ga}_{2,23-1,24}\text{Ge}_{4,77-5,76}$ и $\text{DyGa}_{0,12}\text{Ge}_{1,80}$ принадлежат к сериям линейных неоднородных структур. Структура соединения $\text{Dy}_2\text{Ga}_{2,23-1,24}\text{Ge}_{4,77-5,76}$ построена из фрагментов структурных типов BaAl_4 (*tI10*, *I4/mmm*), AlB_2 (*hP3*, *P6/mmm*) и $\alpha\text{-Po}$ (*cP1*, *Pm-3m*), а структура $\text{DyGa}_{0,12}\text{Ge}_{1,80}$ – из фрагментов структурных типов AlB_2 и CaF_2 (*cF12*, *Fm-3m*). Структуры тройных соединений с содержанием 33,3-40,0 ат.% РЗМ характеризуются тригонально-призматической координацией атомов *p*-элементов. Составы соединений определяются концентрацией валентных электронов (2-4 связи для $\text{KBЭ}_M = 6-4$ на один атом *p*-элемента). При переходе от плотноупакованных структур к структурам с тригонально-призматической координацией атомов *p*-элементов наблюдается тенденция к сокращению межатомных расстояний (усиление взаимодействия между атомами *p*-элементов).

Ключевые слова: диспрозий, иттербий, галлий, кремний, германий, рентгеновский фазовый и структурный анализы, изотермическое сечение, диаграмма состояния, твердый раствор, интерметаллическое соединение, кристаллическая структура.

SUMMARY

Delenko T.O. Isothermal sections (600°C) of the phase diagrams and crystal structures of compounds of the systems {Dy,Yb}–Ga–{Si,Ge}. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for a PhD degree in chemical sciences, speciality 02.00.01 “Inorganic Chemistry” – Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2019.

By means of X-ray phase and structure analyzes, scanning electron microscopy and local energy-dispersive X-ray spectroscopy, the phase equilibria and crystal structure of compounds in the ternary systems {Dy,Yb}–Ga–{Si,Ge} at 600°C were determined. Isothermal sections of the phase diagrams of these systems at 600°C were constructed in the whole concentration range for the first time. The formation of 22 ternary compounds, 11 of which are new, was established in these systems. In the related systems {Tb,Ho}–Ga–Ge and Ho–Ga–Si, four new ternary compounds were synthesized. The crystal structures of 15 new compounds were determined and the homogeneity ranges of three other ternary compounds were established. In the system Dy–Ga–Si at 600°C the

existence and extension of a solid solution of the substitution-inclusion type, $\text{DyGa}_{0-0.44}\text{Si}_{1.75-1.31}$, based on the binary compound $\text{DySi}_{1.75}$ (structure type $\text{GdSi}_{1.4}$, Pearson symbol $oI12$, space group $Imma$) were established; the existence of two ternary compounds was confirmed, and one new ternary compound of approximate composition Dy_4GaSi_5 (AlB_2 -type derivative) was found. In the system Dy–Ga–Ge the substitutional solid solution $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ (structure type AlB_2 , $hP3$, $P6/mmm$, $0 \leq x \leq 0.45$) was investigated in detail. The existence of the ternary compound $\text{DyGa}_{0.12}\text{Ge}_{1.80}$ ($\text{PrGe}_{1.91}$, $oS24$, $Cmmm$) was confirmed and the formation of nine new ternary compounds of variable and fixed compositions was established: $\text{Dy}_2\text{Ga}_{2.23-1.24}\text{Ge}_{4.77-5.76}$ ($\text{Sm}_2(\text{Ga}_{0.26}\text{Ge}_{0.74})_7$, $oS80$, $Cmce$), $\text{DyGa}_{2.92-2.52}\text{Ge}_{0.08-0.48}$ (Mg_3In , $hR48$, $R-3m$), $\text{DyGa}_{2.32-2.20}\text{Ge}_{0.68-0.80}$ (PuAl_3 , $hP24$, $P6_3/mmc$), $\text{DyGa}_{1.6}\text{Ge}_{1.4}$ (Cu_3Au , $cP4$, $Pm-3m$), $\text{DyGa}_{1.40-1.25}\text{Ge}_{0.60-0.75}$ ($\alpha\text{-ThSi}_2$, $tI12$, $I4_1/amd$), $\text{DyGa}_{0.5-0.4}\text{Ge}_{1.3-1.4}$ ($\text{Y}(\text{Ga}_{0.4}\text{Ge}_{0.6})_{1.7}$, $oI16$, $Imma$), $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ (TM_3Ga_5 , $oP32$, $Pnma$), $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2.8-2.4}\text{Ge}_{2.2-2.6}$ (Pu_3Pd_5 , $oS32$, $Cmcm$), and $\text{Dy}_4\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{5.6}$ ($\text{Er}_4(\text{Ga}_{0.19}\text{Ge}_{0.81})_7$, $hP11$, $P-6m2$). The formation of continuous solid solutions with the structure type TII ($oS8$, $Cmcm$) in the systems Dy–Ga–{Si,Ge} was established. In the system Yb–Ga–Si the existence of two ternary compounds was confirmed, $\text{YbGa}_{1.4-1.0}\text{Si}_{0.6-1.0}$ (AlB_2) and $\text{YbGa}_{0.7-0.6}\text{Si}_{1.3-1.4}$ ($\alpha\text{-ThSi}_2$), and their homogeneity ranges at 600°C were established for the first time. In the system Yb–Ga–Ge at 600°C the existence of six ternary compounds (YbGa_4Ge_2 (YbGa_4Ge_2 , $tI28$, $I4cm$), $\text{Yb}_2\text{Ga}_4\text{Ge}_6$ ($\text{Yb}_2\text{Ga}_4\text{Ge}_6$, $oS48$, $Cmc2_1$), $\text{Yb}_3\text{Ga}_9\text{Ge}$ ($\text{Ce}_3\text{Ga}_9\text{Ge}$, $oS120$, $Cmme$), $\text{Yb}_3\text{Ga}_7\text{Ge}_3$ ($\text{Yb}_3\text{Ga}_7\text{Ge}_3$, $mS52$, $C2/c$), $\text{Yb}_3\text{Ga}_4\text{Ge}_6$ ($\text{Yb}_3\text{Ga}_4\text{Ge}_6$, $mS52$, $C2/m$), and $\text{YbGa}_{1.25-1.00}\text{Ge}_{0.75-1.00}$ (YPtAs , $hP12$, $P6_3/mmc$)) was confirmed and the homogeneity range of the compound $\text{YbGa}_{1.25-1.00}\text{Ge}_{0.75-1.00}$ with YPtAs -type structure ($hP12$, $P6_3/mmc$) was determined. A new ternary compound, $\text{Yb}_3\text{Ga}_{0.8}\text{Ge}_{4.2}$ (TM_3Ga_5 , $oP32$, $Pnma$), was found in the system Yb–Ga–Ge. The temperature dependencies of the electrical resistivity were measured for three compounds, $\text{DyGa}_{2.68}\text{Ge}_{0.32}$, $\text{DyGa}_{2.32}\text{Ge}_{0.68}$, and $\text{YbGa}_{1.13}\text{Si}_{0.87}$, and differential thermoelectric power was measured for $\text{DyGa}_{2.68}\text{Ge}_{0.32}$ and $\text{DyGa}_{2.32}\text{Ge}_{0.68}$.

The structure types that exist in the systems Dy–Ga–{Si,Ge} at 25 at.% Dy belong to the family of close-packed structures: structure types $\text{Ta}(\text{Rh}_{0.33}\text{Pd}_{0.67})_3$ ($hP40$, $P6_3/mmc$, $(hhchc)_2$), Mg_3In ($hR48$, $R-3m$, $(hhcc)_2$), PuAl_3 ($hP24$, $P6_3/mmc$, $(hcc)_2$), and Cu_3Au ($cP4$, $Pm-3m$, $(c)_3$). Substitution of p -element atoms of group IV (Si, Ge) for Ga leads to the formation of structures with lower hexagonality (60-0 % within the composition range 0-35 at.% Ge). The structures of the compounds $\text{Dy}_2\text{Ga}_{2.23-1.24}\text{Ge}_{4.77-5.76}$ and $\text{DyGa}_{0.12}\text{Ge}_{1.80}$ belong to homologous series of structures formed by linear intergrowth of slabs characteristic of simple structure types: BaAl_4 ($tI10$, $I4/mmm$), AlB_2 , and $\alpha\text{-Po}$ ($cP1$, $Pm-3m$) for $\text{Dy}_2\text{Ga}_{2.23-1.24}\text{Ge}_{4.77-5.76}$, and AlB_2 and CaF_2 ($cF12$, $Fm-3m$) for $\text{DyGa}_{0.12}\text{Ge}_{1.80}$. The structures of the ternary compounds with 33.3-40.0 at.% rare-earth element are characterized by trigonal-prismatic coordination of the p -element atoms. The compositions of the compounds are determined by the valence electron concentration (2-4 bonds for $\text{VEC}_M = 6-4$ per p -element atom). At the transition from close-packed structures to structures with trigonal-prismatic coordination of the p -element atoms, a tendency toward contraction of the interatomic distances (increase of the interaction between the p -element atoms) is observed.

Key words: dysprosium, ytterbium, gallium, silicon, germanium, X-ray diffraction, isothermal section, phase diagram, solid solution, intermetallic compound, crystal structure.