

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ГОРЯЧА МИРОСЛАВА МИРОНІВНА

УДК 546.682:548.734:669.018

**ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ КОМПОНЕНТІВ НА КРИСТАЛІЧНУ СТРУКТУРУ ТА
ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $RETi_n$ ТА $RETi_{n_2}$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$)**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Заремба Василь Іванович,
Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України,
доцент кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Фочук Петро Михайлович,
Чернівецький національний
університет імені Юрія Федьковича,
проректор з наукової роботи та
міжнародних зв'язків

кандидат хімічних наук,
Березовець Василь Васильович,
Фізико-механічний інститут імені
Г. В. Карпенка НАН України
науковий співробітник відділу водневих технологій та
матеріалів альтернативної енергетики

Захист відбудеться _____ 2020 року о ____ 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. Розвиток сучасного промислового виробництва ставить перед науковцями завдання пошуку нових матеріалів з якісно новими функціональними властивостями та характеристиками. Передумовою такого пошуку є детальне вивчення взаємодії компонентів у металічних системах, побудова фазових діаграм, вивчення кристалічної структури інтерметалічних сполук, дослідження їх фізичних властивостей. Вже сьогодні потужним джерелом таких матеріалів є багатоконпонентні сплави та сполуки індію з *d*- та *f*-елементами. Для цих систем у науковому плані цікавим є характер взаємодії компонентів, структурні характеристики сполук які утворюються, дослідження їх фізичних властивостей. Як функціональні матеріали, індієві сплави використовуються в якості теплоносіїв, компонентів ядерного палива, поглиначів радіоактивного випромінювання, напівпровідників, матеріалів оптоелектроніки, м'яких припоїв, захисних покриттів, ряд з них володіють надпровідними та феромагнітними властивостями.

Зміна співвідношення складових у тернарних індідах шляхом заміщення одного з компонентів вихідної сполуки приводить до зміни характеру взаємодії компонентів, має досить вагомий вплив на структурну складову та властивості, адже за рахунок цього можна посилювати чи послаблювати певні характеристики матеріалів. Тернарні сполуки стехіометричних складів R_3MTIn та R_3MTIn_2 , як представники потрійних систем R_3M-d -метал- In , становлять значну частину відомих на даний час тернарних індідів з визначеною кристалічною структурою та дослідженими фізичними властивостями. В науковому аспекті, а в подальшому і в прикладному, цікавим є дослідження заміщення індію іншим *p*-елементом III-V груп періодичної системи у тернарних сполуках R_3MTIn та R_3MTIn_2 , з метою вивчення характеру взаємодії компонентів у таких квазіподвійних системах, структурних характеристик фазових складових у них, та фізичних властивостей.

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 енергоєфективних матеріалів” (№ державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної реєстрації 0118U003609). Дисертант виконувала експериментальні дослідження, пов'язані із синтезом зразків, пошуком нових сполук і твердих розчинів, визначенням їхніх кристалічних структур та помірів їхніх магнітних властивостей. Частина експериментальних досліджень була проведена у Вестфальському університеті м. Мюнстера (Німеччина) під час наукового стажування в рамках стипендії фонду DAAD.

Мета і завдання дослідження. Метою даних досліджень є визначення особливостей взаємодії компонентів у системах $REIn_{1-x}M_x$ та $REIn_{2-x}M_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$; $M = p$ -елемент III-V групи) при 873 К, встановлення меж розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках, кристалічної структури твердих розчинів, вивчення впливу заміщення компонентів на фізичні властивості твердих розчинів чи нових сполук. Для реалізації поставлених завдань початковим

етапом був синтез інтерметалічних сплавів та їхній рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи. Для детального дослідження кристалічної структури сполук необхідним етапом був синтез монокристалів досліджених сполук та розшифровка їхньої структури.

Об'єкт дослідження – взаємодія компонентів у квазіподвійних системах $RE\text{TIn}_{1-x}M_x$ та $RE\text{TIn}_{2-x}M_x$.

Предмет дослідження – фазовий склад систем, кристалічна структура сполук і твердих розчинів, фізичні властивості фаз.

Методи дослідження – електродугова плавка зразків, гомогенізуючий відпал, синтез монокристалів, рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи, локальний рентгеноспектральний аналізи, вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості, намагніченості та питомої теплоємності.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено взаємодію компонентів у системах $RE\text{TIn}_{1-x}M_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Ga$), $RENi\text{In}_{1-x}Ge_x$ ($RE = Gd, Tb$), $RENi\text{In}_{1-x}Sb_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $GdCu\text{In}_{1-x}Sb_x$, $YCu\text{In}_{1-x}Si_x$, $RENi\text{In}_{2-x}M_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $M = Al, Ga$), $GdNi\text{In}_{2-x}Sb_x$, $RENiM_{4-x}In_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $M = Al, Ga$) при 873 К.

Встановлено існування шести неперервних рядів твердих розчинів заміщення у системах $RE\text{TIn}_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$), кристалічну структуру двох сполук уточнено методом порошку ($YNi\text{In}_{0,32(1)}Al_{0,68(1)}$ та $GdCu\text{In}_{0,29(1)}Al_{0,71(1)}$) та одинадцяти ($YNiAl$, $GdNiAl$, $YCuAl$, $GdCuAl$, $YNi\text{In}_{0,77(1)}Al_{0,23(1)}$, $GdNi\text{In}_{0,48(1)}Al_{0,52(1)}$, $TbNi\text{In}_{0,29(1)}Al_{0,71(1)}$, $YCu\text{In}_{0,63(1)}Al_{0,37(1)}$, $GdCu\text{In}_{0,72(1)}Al_{0,28(1)}$, $TbCu\text{In}_{0,42(1)}Al_{0,58(1)}$, $GdCu_{3,26(1)}Al_{1,74(1)}$) – методом монокристала.

У системах $RE\text{TIn}_{1-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$) та $RENi\text{In}_{1-x}Ge_x$ ($RE = Gd, Tb$) встановлено формування 16 обмежених твердих розчинів заміщення і їх протяжність, методом порошку досліджено кристалічну структуру сполуки: $YNi\text{In}_{0,63}Ga_{0,37}$, а методом монокристала – 10 сполук: $YNi_{0,83(5)}Ga_{1,17(5)}$, $YCu_{0,66(9)}Ga_{1,34(9)}$, $GdNiGa$, $TbNiGa$, $GdNi\text{In}_{0,83(2)}Ga_{0,17(2)}$, $TbNi\text{In}_{0,83(1)}Ga_{0,17(1)}$, $YCu\text{In}_{0,82(1)}Ga_{0,18(1)}$, $YNi\text{In}_{0,15(2)}Ga_{0,85(2)}$, $TbNi\text{In}_{0,12(2)}Ga_{0,88(2)}$, $YCu_{0,85(1)}Ga_{0,82(1)}In_{0,33(1)}$. Для деяких зразків системи $TbNi\text{In}_{1-x}Ga_x$ проведено вимірювання фізичних властивостей. Встановлено обмежену розчинність індію та відсутність розчинності Sb (або Si) у вихідних сполуках у системах $RENi\text{In}_{1-x}Sb_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $GdCu\text{In}_{1-x}Sb_x$, $YCu\text{In}_{1-x}Si_x$.

У системах $RENi\text{In}_{2-x}M_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $M = Al, Ga$) встановлено існування та межі восьми обмежених твердих розчинів заміщення. Кристалічну структуру сполук $GdNi\text{In}_{1,06(3)}Ga_{0,94(3)}$, $TbNi\text{In}_{1,9}Ga_{0,1}$, $TbNi\text{In}_{1,14}Ga_{0,86}$ уточнено методом порошку, а структуру сполуки $TbNi\text{In}_{1,08(1)}Ga_{0,92(1)}$ – методом монокристала.

У системі $GdNi\text{In}_{2-x}Sb_x$ встановлено відсутність розчинності як стибію, так і індію у вихідних сполуках.

Шість обмежених твердих розчинів заміщення із структурою типу $YNiAl_4$ існує у системах $RENiM_{4-x}In_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $M = Al, Ga$). Кристалічну структуру сполуки $YNiAl_{3,59(1)}In_{0,41(1)}$ уточнено методом порошку, а структуру чотирьох сполук: $YNiAl_{3,86(1)}In_{0,14(1)}$, $GdNiAl_{3,80(1)}In_{0,20(1)}$, $TbNiAl_{3,63(1)}In_{0,37(1)}$, $TbNiGa_{3,17(1)}In_{0,83(1)}$ – методом монокристала. Вперше встановлено існування семи тетрарних сполук $RENi_2Ga_3In$ ($RE = Y, Gd-Tm$), що кристалізуються у структурному типі (СТ)

GdNi₂Ga₃In. Методом монокристала уточнено кристалічну структуру сполук GdNi₂Ga_{2,89(1)}In_{1,11(1)}, TbNi₂Ga_{3,03(1)}In_{0,97(1)} та HoNi₂Ga_{3,03(2)}In_{0,97(2)}. Для трьох сполук даного ряду проведено поміри фізичних властивостей. Вперше встановлено існування восьми тетрарних сполук REPt₂Ga₃In (RE = Y, Gd-Yb) зі структурою типу NdRh₂Sn₄ та дев'яти тетрарних сполук RE₂Pt₃Ga₄In (RE = Y, Gd-Yb) з структурою типу Y₂Rh₃Sn₅. Кристалічну структуру сполук GdPt₂Ga_{2,95(2)}In_{1,05(2)}, TbPt₂Ga_{3,14(2)}In_{0,86(2)}, GdPt₃Ga₄In, Dy₂Pt₃Ga_{4,14(2)}In_{0,86(2)}, Tm₂Pt₃Ga_{4,21(3)}In_{0,79(3)} та Er₂Pt₃Ga_{4,17(3)}In_{0,83(3)} уточнено методом монокристала. Дослідження фізичних властивостей проведено для сполук GdPt₂Ga₃In, Gd₂Pt₃Ga₄In і Tb₂Pt₃Ga₄In. На основі одержаних результатів проаналізовано особливості взаємодії компонентів, обговорено результати і зроблено узагальнення.

Практичне значення одержаних результатів. Представлені результати роботи можна використати для прогнозування чи порівняння взаємодії компонентів у споріднених системах або для пошуку нових тетрарних сполук. Дані досліджень фізичних властивостей окремих сплавів можна використати як для прогнозування, так і для порівняння фізичних властивостей для сполук споріднених систем. Отримані кристалографічні дані є важливими для неорганічної хімії та кристалохімії, і, деякі з них, депоновані в Кембриджський центр кристалографічних даних (Англія).

Особистий внесок здобувача. Формулювання та обґрунтування мети та завдань досліджень проведено разом з науковим керівником – доц. В. І. Зарембою. Аспірант самостійно виконав експериментальну частину у Львівському національному університеті імені Івана Франка та у Вестфальському університеті (м. Мюнстер, Німеччина), а також обробку та аналіз одержаних результатів, окрім зазначених далі випадків. Синтез сплавів проведено разом з доц. В. І. Зарембою. Масиви рентгенівських дифракційних даних отримано спільно із зав.лаб., Г. П. Ничипорук, ст.н.сп. П. Ю. Демченком (Міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка), д-ром К. Воховським (Інститут низьких температур і структурних досліджень ПАН, м. Вроцлав, Польща). Локальний рентгеноспектральний аналіз проведено разом з зав.лаб. Р. Я. Серкізом (Науково-технічний та навчальний центр низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка). Поміри фізичних властивостей деяких сплавів проведено разом із асп. Ф. Штегеманном (Вестфальський університет, м. Мюнстер, Німеччина) та проф. Д. Качоровським (Інститут низьких температур і структурних досліджень ПАН, м. Вроцлав, Польща). Монокристалні дані отримано разом з д-ром Р.-Д. Гоффманном та д-ром Ю. Коустес (Вестфальський університет, м. Мюнстер, Німеччина). Уточнення кристалічної структури деяких сполук проведено разом з зав.лаб., Г. П. Ничипорук та проф. Р. Пьоттгеном (Вестфальський університет, м. Мюнстер, Німеччина). Обговорення результатів досліджень та формулювання висновків дисертаційної роботи проведені разом з науковим керівником доц. В. І. Зарембою та проф. Р. Пьоттгеном.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи висвітлено в усних та стендових доповідях на 11 міжнародних та українських наукових конференціях: VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених

з хімії та хімічної технології (м. Київ, 20-22.04.2016); XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 25-29.09.2016); IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи” (м. Луцьк, 28-29.10.2016); XVI Наукова конференція “Львівські хімічні читання–2017” (м. Львів, 28-31.05.2017); The European Conference Physics of Magnetism 2017 (Poznan, Poland, 26-30.06.2017); XXI International Seminar Physics and Chemistry Solids and Advanced Materials (Częstochowa, Poland, 10-13.06.2018); XX Українська конференція з неорганічної хімії (м. Дніпро, 17-20.09.2018); V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи” (м. Луцьк, 25-26.10.2018); III Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (м. Житомир, 17.04.2019); 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), а також на наукових семінарах кафедри неорганічної хімії (05.12.2016, 25.02.2019); звітних наукових конференціях Львівського університету (02.02.2016, 03.02.2017, 07.02.2019).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 19 робіт, з них 7 статей (2 у міжнародних виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science) та тези 12 доповідей на 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 188 сторінок, у тому числі основний текст – 117 сторінок. Робота містить 62 рисунки, 60 таблиць та 3 додатки. Список використаних джерел нараховує 164 найменування.

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** проведено аналіз літературних відомостей про потрійні системи $\{Y, Gd, Tb\}$ – $\{Ni, Cu\}$ – $\{In, Al, Ga, Sb\}$, $\{Gd, Tb\}$ –Ni–Ge та Y–Cu–Si. Узагальнено відомості про ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем та кристалічні структури сполук, що в них утворюються. А також проаналізовано фізичні властивості тернарних сполук складу $RETM$ ($T = Ni, Cu$; $M = In, Al, Ga$).

У **другому розділі** описано використані методи експериментальних досліджень. Сплавлянням шихти вихідних компонентів синтезовано зразки для досліджень в електродуговій печі з мідним водоохолоджуванним подом і невитрачувальним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Додаткове очищення аргону проведено попередньою плавкою гетера – губчастого титану. В подальшому сплави піддано гомогенізуючому відпалу в вакуумованих кварцових ампулах протягом 30 діб при температурі 873 К. Відпалені сплави

загартовано у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Синтез монокристалів виконано з використанням спеціальної термічної обробки сплавів, які попередньо вакуумовано у кварцових ампулах. Термічну обробку проведено з використанням програмованої муфельної печі Nabertherm HTCT 01/16 з автоматичним контролем температури чи індукційної печі Hüttinger Elektronik, Freiburg, Тип TIG 1.5/300.

Для вивчення взаємодії компонентів у досліджених системах проведено рентгенівський фазовий аналіз. Порошкові рентгенограми отримано з використанням дифрактометрів ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання), STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання), PANalytical X'Pert Pro (Cu $K\alpha$ -випромінювання) та порошкової камери Гін'є (Enraf-Nonius FR552) (Cu $K\alpha$ -випромінювання), обладнаною технікою обробки зображення (FujiFilm, BAS-READER 1800). Аналіз дифрактограм здійснено з використанням програм Powder Cell, WinPLOTR та FullProf.2k.

Уточнення кристалічної структури сполук виконано на основі експериментальних масивів рентгенівських дифракційних даних, отриманих на порошковому дифрактометрі STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання) та на автоматичному монокристалльному дифрактометрі Stoe IPDS II (Mo $K\alpha$ -випромінювання).

Кількісний та якісний аналіз шліфів та монокристалів проведено методом локального рентгеноспектрального аналізу на скануючих електронних мікроскопах REMMA-102-02 та Zeiss EVO[®] MA10.

Дослідження магнітних властивостей здійснено з використанням системи PPMS. Поміри магнітної сприйнятливості проведено в діапазоні температур 2,5 – 300 К і зовнішньому магнітному полі до 80 кОе.

Розрахунок електронної структури деяких зразків виконано з використанням програмного пакету TB-LMTO-ASA.

У **третьому розділі** наведено результати рентгенофазового та EDX аналізів сплавів, уточнення кристалічної структури сполук, розрахунку електронної структури та pomірів фізичних властивостей окремих сполук.

Системи $REIn_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$) при 873 К характеризуються наявністю неперервних рядів твердих розчинів заміщення зі структурою типу ZrNiAl. Заміщення атомів індію на атоми алюмінію у положенні 3g ($x = 0, 1/2$) (СТ ZrNiAl, просторова група (ПГ) $P-62m$) підтверджено результатами структурного уточнення. Із зростанням концентрації алюмінію параметр елементарної комірки a та об'єм V зменшуються, тоді як параметр c дещо зростає. Методом порошку досліджено кристалічну структуру сполук $YNiIn_{0,32(1)}Al_{0,68(1)}$ та $GdCuIn_{0,29(1)}Al_{0,71(1)}$, а структуру сполук $YNiAl$, $GdNiAl$, $YCuAl$, $GdCuAl$, $YNiIn_{0,77(1)}Al_{0,23(1)}$, $GdNiIn_{0,48(1)}Al_{0,52(1)}$, $TbNiIn_{0,28(1)}Al_{0,72(1)}$, $YCuIn_{0,63(1)}Al_{0,37(1)}$, $GdCuIn_{0,72(1)}Al_{0,28(1)}$, $TbCuIn_{0,42(1)}Al_{0,58(1)}$ уточнено методом монокристала.

Системи $REIn_{1-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$) характеризуються утворенням обмежених твердих розчинів заміщення зі структурами типів ZrNiAl та HoNiGa або KHg_2 . Розчинність галію у сполуках $RENiIn$ (СТ ZrNiAl) становить 16,7 ат. % для Y та 20 ат. % для Gd і Tb, а у сполуках $RECuIn$ (СТ ZrNiAl) становить 13,3 ат. % для Gd та 6,7 ат. % для Y і Tb. Розчинність індію у сполуках $RENiGa$

(СТ HoNiGa) становить 10 ат. %, 3,3 ат. % та 6,7 ат. % для Y, Gd і Tb, відповідно, а у сполуках RECuGa (СТ KHg₂) становить 13,3 ат. % для Y та 10 ат. % для Gd і Tb. Методом порошку досліджено кристалічну структуру сполуки YNiIn_{0,63(1)}Ga_{0,37(1)}. Кристалічну структуру сполук YNi_{0,83(5)}Ga_{1,17(5)}, YCu_{0,66(9)}Ga_{1,34(9)} (СТ KHg₂, ПГ *Imma*), GdNiGa, TbNiGa (СТ HoNiGa, ПГ *Pnma*), GdNiIn_{0,83(2)}Ga_{0,17(2)}, TbNiIn_{0,83(1)}Ga_{0,17(1)}, YCuIn_{0,82(1)}Ga_{0,18(1)} (СТ ZrNiAl, ПГ *P-62m*), YNiIn_{0,15(2)}Ga_{0,85(2)}, TbNiIn_{0,12(2)}Ga_{0,88(2)} (СТ HoNiGa, ПГ *Pnma*), YCu_{0,85(1)}Ga_{0,82(1)}In_{0,33(1)} (СТ KHg₂, ПГ *Imma*) уточнено методом монокристала. Атоми статистичної суміші In/Ga займають одне положення 3g ($x \ 0 \ 1/2$), 4c ($x \ 1/4 \ z$) та 8h ($0 \ yz$) у структурах типів ZrNiAl, HoNiGa та KHg₂, відповідно.

У системах **RENiIn_{1-x}Ge_x** (**RE = Gd, Tb**) при 873 К формуються обмежені тверді розчини заміщення зі структурами типів ZrNiAl та TiNiSi. Розчинність германію у сполуках RENiIn (СТ ZrNiAl) становить 10 ат. % (для Gd) і 13,3 ат. % (для Tb), а індію – 6,7 і 16,7 ат. % у сполуках GdNiGe та TbNiGe, відповідно.

Системи **RENiIn_{1-x}Sb_x** (**RE = Y, Gd, Tb**) та **GdCuIn_{1-x}Sb_x**. Встановлено відсутність розчинності стибію у сполуках RENiIn та GdCuIn. Розчинність індію у сполуках RENiSb (СТ MgAgAs) становить 10 ат. % для Y і Gd та 13,3 ат. % для Tb.

Система **YCuIn_{1-x}Si_x**. Встановлено відсутність розчинності силіцію в сполуці YCuIn зі структурою типу ZrNiAl та існування обмеженого твердого розчину складу YCuSi_{1,0-0,6}In_{0-0,4} зі структурою типу AlB₂.

Системи **RENiIn_{2-x}Al_x** (**RE = Y, Gd, Tb**). Обмежені тверді розчини незначної протяжності, зі структурою вихідних сполук (MgCuAl₂) формуються у зазначених системах. Розчинність алюмінію у сполуках RENiIn₂ (СТ MgCuAl₂) становить 2,5 ат. % для Y та Gd і 5 ат. % для Tb, розчинність індію у сполуках RENiAl₂ (СТ MgCuAl₂) становить 20 ат. % для Y, 5 ат. % для Gd, а у сполуці TbNiAl₂ розчинність індію менше 2 ат. %. В межах концентрацій алюмінію 12,5–37,5 ат. %, зразки є багатофазовими.

Системи **RENiIn_{2-x}Ga_x** (**RE = Y, Gd, Tb**). Вихідні сполуки зі структурою типу MgCuAl₂ і NdNiGa₂ розчиняють незначні кількості четвертого компонента. Розчинність галію у сполуках RENiIn₂ (СТ MgCuAl₂) становить 12,5 ат. % для Y та Gd та ~9,25 ат. % для Tb. Розчинність індію у сполуках YNiGa₂ (СТ MgCuAl₂) і GdNiGa₂ (СТ NdNiGa₂) становить 12,5 ат. %. Розчинності індію в сполуці TbNiGa₂ не спостерігали. У межах концентрацій 10-35 ат.% галію існують нові тетрарні фази змінного складу YNiIn_{1,25-0,75}Ga_{0,75-1,25}, GdNiIn_{1,25-0,70}Ga_{0,75-1,30} та TbNiIn_{1,63-0,65}Ga_{0,37-1,35} зі структурою типу PrNiIn₂. Методом порошку уточнено кристалічну структуру сполук GdNiIn_{1,06(3)}Ga_{0,94(3)}, TbNiIn_{1,9}Ga_{0,1} та TbNiIn_{1,14}Ga_{0,86}. Кристалічну структуру сполуки TbNiIn_{1,08(1)}Ga_{0,92(1)} (СТ PrNiIn₂) встановлено методом монокристала.

Система **GdNiIn_{2-x}Sb_x**. Встановлено відсутність розчинності як стибію у сполуці GdNiIn₂, так і індію у сполуці GdNiSb₂. У межах концентрації стибію $0 \leq x \leq 0,5$ у рівновазі перебувають фази: GdNiIn₂ (СТ MgCuAl₂), GdSb (СТ NaCl) та GdNiSb (СТ MgAgAs). Зі збільшенням концентрації стибію зразки містять дві фази зі структурами типів NaCl і NiAs.

Системи **RENiM_{4-x}In_x** (**RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga**) досліджено в межах концентрацій індію $x = 0-2$. Розчинність індію становить 9 ат. % у сполуці YNiAl₄, 16,7 ат. % у сполуках GdNiAl₄, TbNiAl₄ та YNiGa₄; 20,83 і 14,2 ат. % у сполуках

GdNiGa₄ і TbNiGa₄ відповідно. Атоми індію заміщають атоми алюмінію чи галію лише у одному кристалографічному положенні 4a (0 0 0). Зі збільшенням концентрації індію, параметри елементарної комірки зростають, що узгоджується із розмірами атомів алюмінію, галію та індію. Методом порошку уточнено кристалічну структуру сполуки YNiAl_{3,59(1)}In_{0,41(1)}. Кристалічну структуру сполук YNiAl_{3,86(1)}In_{0,14(1)}, GdNiAl_{3,80(1)}In_{0,20(1)}, TbNiAl_{3,63(1)}In_{0,37(1)}, TbNiGa_{3,17(1)}In_{0,83(1)} (СТ YNiAl₄, ПГ *Cmcm*) уточнено методом монокристала. Кристалографічні характеристики тетраарних сполук приведено в табл. 1.

Кристалічні структури сполук. У досліджуваних системах визначено кристалічну структуру 35 сполук, 27 з яких – методом монокристала. Встановлено існування 22 нових тетраарних сполук складів *RENi₂Ga₃In* (*RE* = Y, Gd-Tm, СТ GdNi₂Ga₃In), *REPt₂Ga₃In* (*RE* = Y, Gd-Yb, СТ NdRh₂Sn₄) і *RE₂Pt₃Ga₄In* (*RE* = Y, Gd-Yb, СТ Y₂Rh₃Sn₅), кристалічну структуру дев'яти з яких визначено методом монокристала.

Сполука **TbNiIn_{1,08(1)}Ga_{0,92(1)}**. СТ PrNiIn₂, символ Пірсона (СП) *oS80*, ПГ *Cmcm*, *a* = 2,42638(7), *b* = 0,41817(2), *c* = 0,92727(3) нм, координати атомів: Tb1 8*f* 0 0,22287(2) 0,12792(2), *U*_{екв} = 0,0074(1) нм², Tb2 8*f* 0 0,44449(2) 0,07766(2), *U*_{екв} = 0,0083(1) нм², Tb3 4*c* 0 0,47654(2) 1/4, *U*_{екв} = 0,0077(1) нм², Ni1 8*f* 0 0,02501(4) 0,15657(3), *U*_{екв} = 0,0087(1) нм², Ni2 8*f* 0 0,35143(3) 0,53671(3), *U*_{екв} = 0,0095(1) нм², Ni3 4*c* 0 0,31338(5) 1/4, *U*_{екв} = 0,0115(2) нм², In1 8*f* 0 0,13382(2) 0,67365(2), *U*_{екв} = 0,0083(1) нм², In2 8*f* 0 0,19828(2) 0,53414(2), *U*_{екв} = 0,0087(1) нм², Ga1 8*f* 0 0,59953(3) 0,14530(2), *U*_{екв} = 0,0086(1) нм², M1(0,19(1)In + 0,81(1)Ga) 8*f* 0 0,06556(3) 0,04168(2), *U*_{екв} = 0,0081(2) нм², M2 (0,27(1)In + 0,73(1)Ga) 4*c* 0 0,11310(4) 1/4, *U*_{екв} = 0,0144(3) нм², M3 (0,74(1)In + 0,26(1)Ga) 4*c* 0 0,71998(3) 1/4, *U*_{екв} = 0,0099(2) нм².

Сполука **GdNi₂Ga_{2,89(1)}In_{1,11(1)}**. СТ GdNi₂Ga₃In, СП *oP56*, ПГ *Pnma*, *a* = 2,42638(7), *b* = 0,41817(2), *c* = 0,92727(3) нм, координати атомів: Gd1 4*c* 0,03622(1) 1/4 0,75165(3), *U*_{екв} = 0,0060(1) нм², Gd2 4*c* 0,28525(1) 1/4 0,50842(3), *U*_{екв} = 0,0059(1) нм², Ni1 4*c* 0,04963(3) 1/4 0,36624(8), *U*_{екв} = 0,0090(2) нм², Ni2 4*c* 0,17646(3) 1/4 0,24275(8), *U*_{екв} = 0,0086(1) нм², Ni3 4*c* 0,18291(3) 1/4 0,76536(8), *U*_{екв} = 0,0065(1) нм², Ni4 4*c* 0,43084(3) 1/4 0,48189(8), *U*_{екв} = 0,0073(1) нм², Ga1 4*c* 0,02834(2) 1/4 0,09166(7), *U*_{екв} = 0,0071(1) нм², Ga2 4*c* 0,27444(2) 1/4 0,17031(6), *U*_{екв} = 0,0074(1) нм², Ga3 4*c* 0,37493(2) 1/4 0,26505(7), *U*_{екв} = 0,0070(1) нм², Ga4 4*c* 0,62820(2) 1/4 0,50649(6), *U*_{екв} = 0,0065(1) нм², In1 4*c* 0,14305(2) 1/4 0,51079(4), *U*_{екв} = 0,0091(1) нм², In2 4*c* 0,39497(2) 1/4 0,74315(4), *U*_{екв} = 0,0081(1) нм², M1(0,90(1)Ga + 0,10(1)In) 4*c* 0,28123(2) 1/4 0,84897(6), *U*_{екв} = 0,0076(2) нм², M2 (0,88(1)Ga + 0,12(1)In) 4*c* 0,45549(2) 1/4 0,01613(6), *U*_{екв} = 0,0083(2) нм².

Сполука **GdPt₂Ga_{2,95(2)}In_{1,05(2)}**. СТ NdRh₂Sn₄, СП *oP28*, ПГ *Pnma*, *a* = 1,76028(4), *b* = 0,42909(5), *c* = 0,67537(14) нм, координати атомів: Gd 4*c* 0,35820(4) 1/4 0,00432(11), *U*_{екв} = 0,0106(2) нм², Pt1 4*c* 0,27854(3) 1/4 0,52221(9), *U*_{екв} = 0,0108(1) нм², Pt2 4*c* 0,03941(4) 1/4 0,73035(9), *U*_{екв} = 0,0122(1) нм², Ga1 4*c* 0,03629(11) 1/4 0,3445(2), *U*_{екв} = 0,0101(4) нм², Ga2 4*c* 0,19116(10) 1/4 0,2182(3), *U*_{екв} = 0,0110(4) нм², M (0,95(2)Ga + 0,05(2)In) 4*c* 0,18419(10) 1/4 0,8153(2), *U*_{екв} = 0,0094(5) нм², In 4*c* 0,42884(6) 1/4 0,49424(17), *U*_{екв} = 0,0132(3) нм².

Сполука **Dy₂Pt₃Ga_{4,14(2)}In_{0,86(2)}**. СТ Y₂Rh₃Sn₅, СП *oC40*, ПГ *Cmc2₁*, *a* = 0,42284(9), *b* = 2,5021(5), *c* = 0,68049(14) нм, координати атомів: Dy1 4*a* 0 0,32559(4)

0,27560(15), $U_{\text{екв}} = 0,0096(1) \text{ нм}^2$, Dy2 $4a$ 0 0,01701(3) 0,25722(11), $U_{\text{екв}} = 0,0085(1) \text{ нм}^2$, Pt1 $4a$ 0 0,45059(3) 0,04944(9), $U_{\text{екв}} = 0,0093(1) \text{ нм}^2$, Pt2 $4a$ 0 0,72970(3) 0,29126(9), $U_{\text{екв}} = 0,0099(1) \text{ нм}^2$, Pt3 $4a$ 0 0,10620(3) 0,98573(9), $U_{\text{екв}} = 0,0102(1) \text{ нм}^2$, M (0,86(2)In + 0,14(2)Ga) $4a$ 0 0,62432(6) 0,2598(2), $U_{\text{екв}} = 0,0113(4) \text{ нм}^2$, Ga1 $4a$ 0 0,20562(9) 0,0857(3), $U_{\text{екв}} = 0,0093(4) \text{ нм}^2$, Ga2 $4a$ 0 0,10210(10) 0,6002(3), $U_{\text{екв}} = 0,0105(4) \text{ нм}^2$, Ga3 $4a$ 0 0,44904(9) 0,4347(3), $U_{\text{екв}} = 0,0094(4) \text{ нм}^2$, Ga4 $4a$ 0 0,20862(9) 0,4882(3), $U_{\text{екв}} = 0,0096(3) \text{ нм}^2$.

Таблиця 1

Кристаллографічні характеристики тетраарних сполук
(виділені сполуки уточнено методом порошку)

1	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
2	3	4	5	6	7	
1	YNiIn _{0,32(1)} Al _{0,68(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,71630(1)	–	0,38112(2)
2	YNiIn _{0,77(1)} Al _{0,23(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,73895(9)	–	0,37707(4)
3	GdNiIn _{0,48(1)} Al _{0,52(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,72500(5)	–	0,38532
4	TbNiIn _{0,28(1)} Al _{0,72(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,71452(6)	–	0,38394(3)
5	YCuIn _{0,63(1)} Al _{0,37(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,73404(7)	–	0,39045(4)
6	GdCuIn _{0,72(1)} Al _{0,28(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,73755(7)	–	0,39887(3)
7	GdCuIn _{0,29(1)} Al _{0,71(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,71451(2)	–	0,40783(2)
8	TbCuIn _{0,42(1)} Al _{0,58(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,71633(6)	–	0,40785
9	YNiIn _{0,63(1)} Ga _{0,37(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,73529(3)	–	0,37485(2)
10	GdNiIn _{0,83(2)} Ga _{0,17(2)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,74073(6)	–	0,38236(3)
11	TbNiIn _{0,83(1)} Ga _{0,17(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,74043(6)	–	0,37789(3)
12	YCuIn _{0,82(1)} Ga _{0,18(1)}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,74034(6)	–	0,38900(4)
13	YNiIn _{0,15(2)} Ga _{0,85(2)}	HoNiGa	<i>Pnma</i>	0,69313(5)	0,43225(7)	0,74315(9)
14	TbNiIn _{0,12(2)} Ga _{0,88(2)}	HoNiGa	<i>Pnma</i>	0,69124(6)	0,43134(9)	0,7423(1)
15	YCu _{0,85(1)} Ga _{0,82(1)} In _{0,33(1)}	KHg ₂	<i>Imma</i>	0,44270(7)	0,70976(7)	0,75911(7)
16	GdNiIn _{1,06(3)} Ga _{0,94(3)}	PrNiIn ₂	<i>Cmcm</i>	0,4220(2)	1,7168(6)	2,0896(8)
17	TbNiIn _{1,9} Ga _{0,1}	MgCuAl ₂	<i>Cmcm</i>	0,4322(1)	1,0421(1)	0,7287(1)
18	TbNiIn _{1,08(1)} Ga _{0,92(1)}	PrNiIn ₂	<i>Cmcm</i>	0,42173(2)	1,72513(6)	2,09406(8)
19	TbNiIn _{1,14} Ga _{0,86}	PrNiIn ₂	<i>Cmcm</i>	0,42251(2)	1,72954(13)	2,1001(13)
20	YNiAl _{3,59(1)} In _{0,41(1)}	YNiAl ₄	<i>Cmcm</i>	0,40821(2)	1,54985(9)	0,66950(4)
21	YNiAl _{3,86(1)} In _{0,14(1)}	YNiAl ₄	<i>Cmcm</i>	0,40644(4)	1,5410(2)	0,66457(7)
22	GdNiAl _{3,80(1)} In _{0,20(1)}	YNiAl ₄	<i>Cmcm</i>	0,40890(4)	1,5551(2)	0,66408(6)
23	TbNiAl _{3,63(1)} In _{0,37(1)}	YNiAl ₄	<i>Cmcm</i>	0,40939(2)	1,55551(5)	0,66691(2)
24	TbNiGa _{3,17(1)} In _{0,83(1)}	YNiAl ₄	<i>Cmcm</i>	0,41529(2)	1,55140(8)	0,66136(4)
25	YNi ₂ Ga ₃ In	GdNi ₂ Ga ₃ In	<i>Pnma</i>	2,41633(13)	0,41560(2)	0,92233(4)
26	GdNi ₂ Ga _{2,89(1)} In _{1,11(1)}	GdNi ₂ Ga ₃ In	<i>Pnma</i>	2,42638(7)	0,41817(2)	0,92727(3)
27	TbNi ₂ Ga ₃ In	GdNi ₂ Ga ₃ In	<i>Pnma</i>	2,4180(7)	0,41669(12)	0,9234(3)
28	TbNi ₂ Ga _{3,03(1)} In _{0,97(1)}	GdNi ₂ Ga ₃ In	<i>Pnma</i>	2,41554(2)	0,41614(4)	0,92220(10)
29	DyNi ₂ Ga ₃ In	GdNi ₂ Ga ₃ In	<i>Pnma</i>	2,4179(9)	0,41601(16)	0,9229(3)
30	HoNi ₂ Ga ₃ In	GdNi ₂ Ga ₃ In	<i>Pnma</i>	2,41553(9)	0,41432(1)	0,91994(3)
31	HoNi ₂ Ga _{3,03(2)} In _{0,97(2)}	GdNi ₂ Ga ₃ In	<i>Pnma</i>	2,41822(7)	0,41400(15)	0,9199(3)

1	2	3	4	5	6	7
32	ErNi ₂ Ga ₃ In	GdNi ₂ Ga ₃ In	<i>Pnma</i>	2,4154(9)	0,41374(11)	0,9187(3)
33	TmNi ₂ Ga ₃ In	GdNi ₂ Ga ₃ In	<i>Pnma</i>	2,415(1)	0,4123(3)	0,9175(5)
34	YPt ₂ Ga ₃ In	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	1,7533(2)	0,4299(1)	0,6736(1)
35	GdPt ₂ Ga _{2,95(2)} In _{1,05(2)}	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	1,76028(4)	0,42909(5)	0,67537(14)
36	TbPt ₂ Ga ₃ In	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	1,7588(4)	0,4268(1)	0,6729(2)
37	TbPt ₂ Ga _{3,14(2)} In _{0,86(2)}	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	1,74656(3)	0,42705(5)	0,67269(13)
38	DyPt ₂ Ga ₃ In	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	1,7630(3)	0,4259(1)	0,6729(1)
39	HoPt ₂ Ga ₃ In	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	1,7637(2)	0,4259(1)	0,6729(1)
40	ErPt ₂ Ga ₃ In	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	1,7640(5)	0,4258(1)	0,6727(1)
41	TmPt ₂ Ga ₃ In	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	1,7642(3)	0,4258(1)	0,6723(1)
42	YbPt ₂ Ga ₃ In	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	1,7646(5)	0,4256(1)	0,6721(1)
43	Y ₂ Pt ₃ Ga ₄ In	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,4254(1)	2,4815(5)	0,6736(1)
44	Gd ₂ Pt ₃ Ga ₄ In	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,43262(17)	2,5120(5)	0,68315(18)
45	Tb ₂ Pt ₃ Ga ₄ In	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,4270(1)	2,4966(7)	0,6780(2)
46	Dy ₂ Pt ₃ Ga ₄ In	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,4245(1)	2,4880(8)	0,6770(2)
47	Dy ₂ Pt ₃ Ga _{4,14(2)} In _{0,86(2)}	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,42284(9)	2,5021(5)	0,68049(14)
48	Ho ₂ Pt ₃ Ga ₄ In	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,4232(1)	2,4745(4)	0,6721(1)
49	Er ₂ Pt ₃ Ga ₄ In	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,4236(1)	2,4716(3)	0,6725(1)
50	Er ₂ Pt ₃ Ga _{4,17(3)} In _{0,83(3)}	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,42735(4)	2,4940(2)	0,67811(6)
51	Tm ₂ Pt ₃ Ga ₄ In	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,4232(1)	2,4747(4)	0,6734(1)
52	Tm ₂ Pt ₃ Ga _{4,21(3)} In _{0,79(3)}	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,42612(4)	2,4898(2)	0,67991(6)
53	Yb ₂ Pt ₃ Ga ₄ In	Y ₂ Rh ₃ Sn ₅	<i>Cmc2₁</i>	0,4222(1)	2,4651(3)	0,6701(1)

Магнітні властивості сполук. Дослідження залежності магнітної сприйнятливості від температури проведено для чотирьох зразків системи **YNiIn_{1-x}Al_x**: $x = 0,1; 0,2; 0,7$ та $0,9$, які проявляють відсутність залежності магнітної сприйнятливості від температури і є парамагнетиками Паулі.

Поміри температурної залежності магнітної сприйнятливості проведено для зразків системи **TbNiIn_{1-x}Ga_x**: $x = 0,1-0,5; 0,9$. Експериментально отримані парамагнітні температури Кюрі (θ_p) та ефективні магнітні моменти приведено в табл. 2.

Таблиця 2

Експериментально отримані параметри та ефективні магнітні моменти для зразків твердого розчину TbNiIn_{1-x}Ga_x

x	T (К)	T_1 (К)	T_2 (К)	θ_p (К)	μ_{eff} (μ_B/Tb)
0,1	62(1)	50(1)	–	39,1(5)	9,75(3)
0,2	54(1)	44(1)	18(1)	21,2(5)	10,26(3)
0,3	47(1)	34(1)	20(1)	22,7(5)	10,02(5)
0,4	47(1)	34(1)	23(1)	41,3(5)	9,78(2)
0,5	46(1)	34(1)	20(1)	34,0(5)	9,74(1)
0,9	49(1)	34(1)	21(1)	38,4(5)	9,66(5)

Значення ефективних магнітних моментів дещо вищі, від теоретичного $9,72 \mu_B$ для іона Tb³⁺, для зразків з вмістом галію $x = 0,2$ і $0,3$.

Серед сполук $RENi_2Ga_3In$ ($RE = Y, Dy, Ho$), YNi_2Ga_3In є парамагнетиком Паулі ($\chi \sim 4 \cdot 10^{-5}$ емо/моль), тоді як $DyNi_2Ga_3In$ та $HoNi_2Ga_3In$ впорядковуються антиферомагнітно при 10,5 К та 4,4 К (рис. 1).

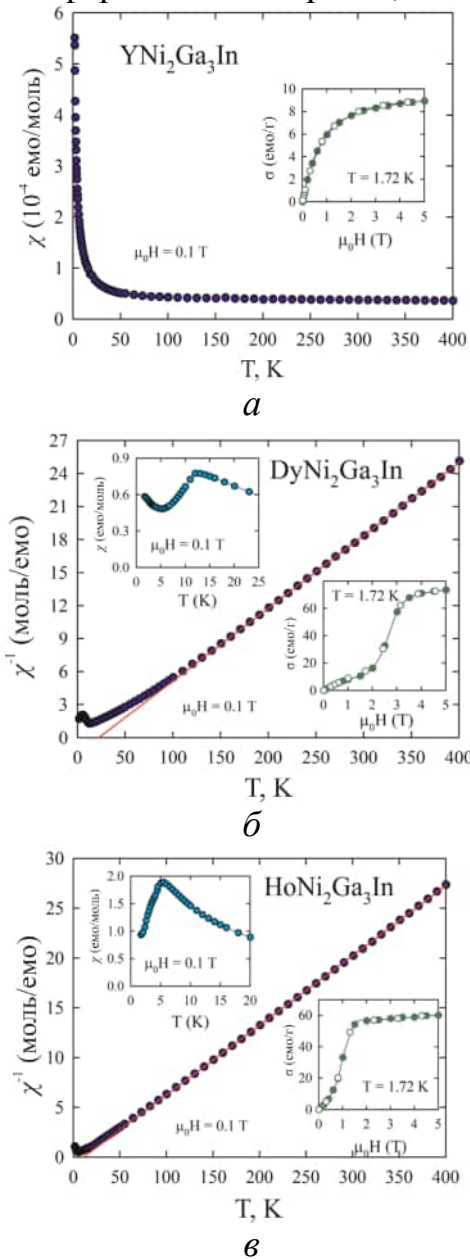


Рис. 1. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості, магнітної сприйнятливості (вставка вгорі) від температури та намагніченості від поля (вставка внизу) для сполук YNi_2Ga_3In (а), $DyNi_2Ga_3In$ (б) і $HoNi_2Ga_3In$ (в).

зменшується, а вздовж напрямку Z – зростає, що пояснює зменшення періоду a і збільшення періоду c при переході від індію до алюмінію.

Експериментально отримані значення ефективних магнітних моментів для сполук $GdPt_2Ga_3In$ і $Gd_2Pt_3Ga_4In$ (рис. 2) згідно закону Кюри-Вайса становлять $\mu_{eff} = 8,28(1) \mu_B$ та $8,10 \mu_B/Gd$ і є дещо вищими від теоретично значення $\mu_{eff,calc} = 7,94 \mu_B$ для йона Gd^{3+} , що вказує про додаткову обмінну взаємодію $4f-5d$ електронів. Від'ємне значення парамагнітної температури Кюри для $GdPt_2Ga_3In$ ($\theta_p = -8,7(3)$ К) свідчить про домінуючий вплив антиферомагнітних обмінних взаємодій у парамагнітному стані. Сполуки $Gd_2Pt_3Ga_4In$ і $Tb_2Pt_3Ga_4In$ впорядковуються антиферомагнітно при температурах Нееля 15,8(1) К та 26,0(1) К, відповідно (рис. 2). Збільшення магнітної сприйнятливості нижче 8 К відбувається за рахунок спінової переорієнтації.

У четвертому розділі подано обговорення одержаних результатів: проаналізовано особливості взаємодії компонентів у досліджених та споріднених системах, та показано кристалохімічні закономірності формування структур нових сполук.

Особливості взаємодії компонентів у системах $REIn_{1-x}M_x$. З огляду на подібність електронної будови атомів індію й алюмінію та ізоструктурність вихідних сполук $REIn$ і $REAl$, у системах $REIn_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$) утворюються неперервні ряди твердих розчинів, зміна параметрів елементарних комірок яких, добре корелює з розмірами атомів In і Al . Із збільшенням концентрації алюмінію відбувається зменшення періоду a та об'єму V елементарної комірки, а період c незначно зростає. Таку зміну параметрів можна пояснити особливістю структури типу $ZrNiAl$, де заміщення індію на алюміній відбувається в положенні $3g$ просторової групи $P-62m$. Для ряду сполук $GdCuIn$, $GdCuIn_{0,72(1)}Al_{0,28(1)}$ і $GdCuAl$ віддалі між атомами меншого розміру під час переходу від тернарної сполуки $GdCuIn$ через тетрарну фазу $GdCuIn_{0,72(1)}Al_{0,28(1)}$ до $GdCuAl$ закономірно змінюються (табл. 3): відстань вздовж напрямку X

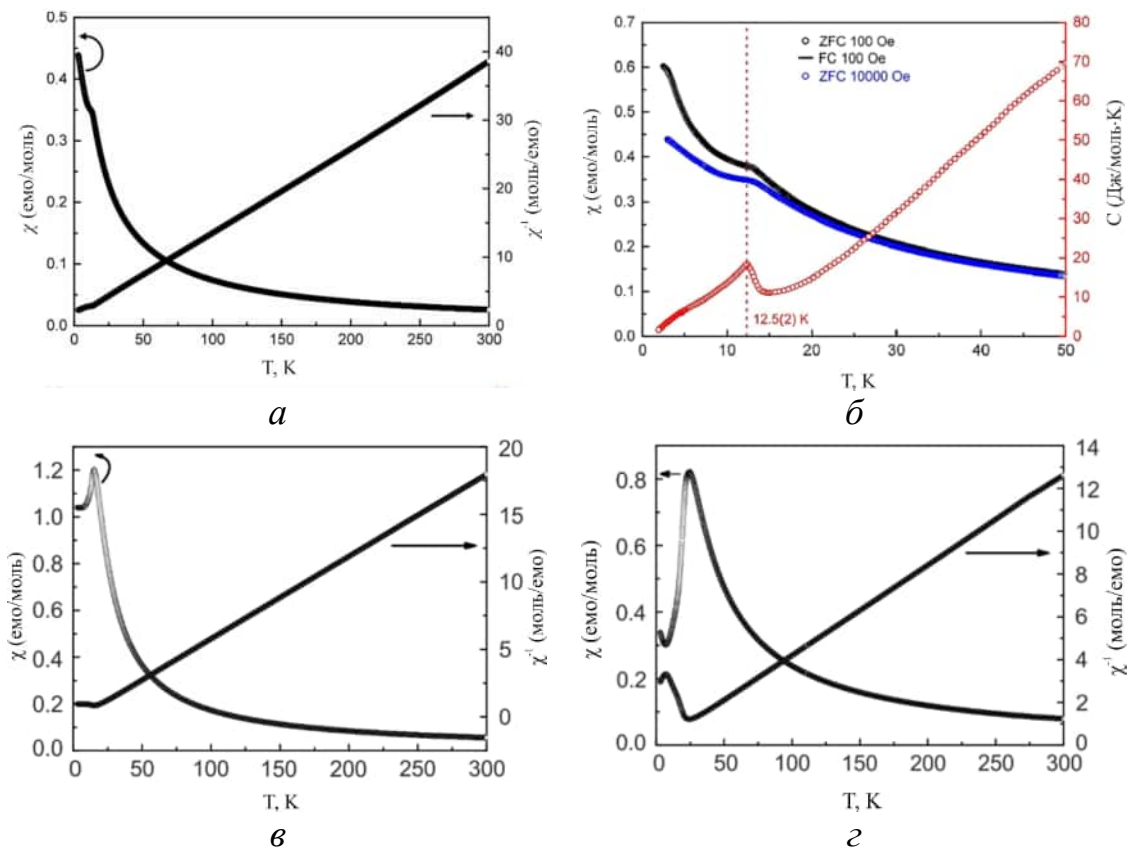


Рис. 2. Температурна залежність магнітної сприйнятливості та оберненої магнітної сприйнятливості (а), магнітної сприйнятливості в режимах ZFC та FC і питомої теплоємності (б) для $\text{GdPt}_2\text{Ga}_3\text{In}$. Температурна залежність магнітної сприйнятливості та оберненої магнітної сприйнятливості для $\text{Gd}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ (в) і $\text{Tb}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ (г).

Таблиця 3

Віддалі між атомами (нм) меншого розміру у структурах сполук системи $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$

Атоми	GdCuIn	GdCuIn _{0,72(1)} Al _{0,28(1)}	GdCuAl
X–Cu1	0,2736	0,2711	0,2615
X–Cu2	0,2848	0,2821	0,2771
X–X (сторона призми)	0,3238	0,3181	0,2853
X–X (висота призми)	0,3996	0,3989	0,4062

X = Al, M, In

Сполуки $\text{YNi}_{0,83(5)}\text{Ga}_{1,17(5)}$, $\text{YNiIn}_{0,15(2)}\text{Ga}_{0,85(2)}$ та $\text{YNiIn}_{0,63(1)}\text{Ga}_{0,37(1)}$, що кристалізуються у структурних типах KHg_2 , HoNiGa , ZrNiAl , відповідно, належать до структур із тригонально призматичною координацією атомів меншого розміру (Ni). Заміщення *p*-елементів відбувається в положеннях атомів, що формують тригональні призми. У перших двох структурах $\text{YNi}_{0,83(5)}\text{Ga}_{1,17(5)}$ і $\text{YNiIn}_{0,15(2)}\text{Ga}_{0,85(2)}$ атоми *p*-елементів (або їхніх статистичних сумішей) знаходяться у одній вершині призми, а решта зайняті атомами РЗМ. Тоді, як у структурі $\text{YNiIn}_{0,63(1)}\text{Ga}_{0,37(1)}$ можна виділити два види тригональних призм навколо атомів найменшого розміру *d*-елемента Ni: одні формуються виключно атомами РЗМ, а інші – атомами *p*-елементів (або їхніх статистичних сумішей) і знаходяться у вузлах кристалічної ґратки (рис. 3).

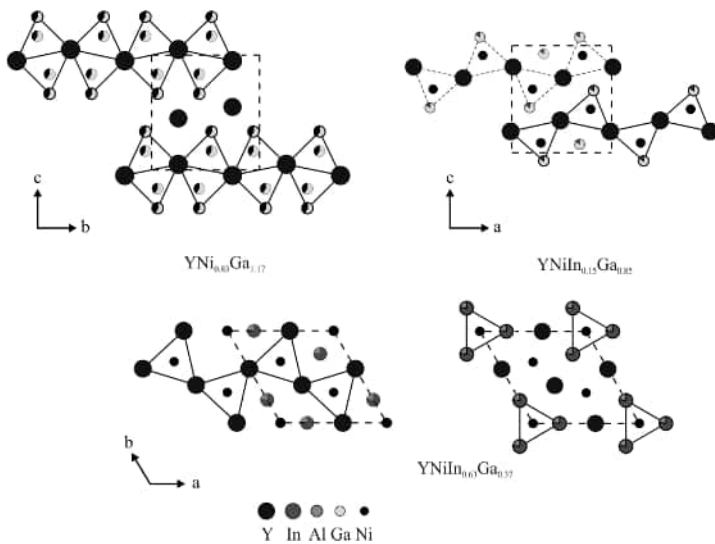


Рис. 3. Тригональні призми у структурах сполук $YNi_{0,83(5)}Ga_{1,17(5)}$, $YNiIn_{0,15(2)}Ga_{0,85(2)}$ та $YNiIn_{0,63(1)}Ga_{0,37(1)}$.

Гд, Tb). Для фаз, що кристалізуються у структурному типі $ZrNiAl$, у системах $RECuIn_{1-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$) та $RENiIn_{1-x}Ge_x$ ($RE = Gd, Tb$), характер зміни параметрів елементарної комірки подібний до систем із алюмінієм: період a та об'єм V елементарної комірки зменшуються, а період c незначно зростає. Результати добре узгоджуються із значеннями розмірів атомів індію, галію та германію. Окрім фаз із структурами вихідних сполук у системах $RECuIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$), практично у всій області концентрацій у рівновазі існує фаза із структурою типу $MnCu_2Al$.

Відмінність в електронній будові атомів індію та стибію, а також у структурі вихідних сполук $REIn$ і $RETSb$ має вирішальний вплив на характер взаємодії компонентів у системах $RENiIn_{1-x}Sb_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$) і $GdCuIn_{1-x}Sb_x$. Сتيبій не розчиняється у сполуках із структурою типу $ZrNiAl$, проте спостерігається незначна розчинність індію (до 13 ат. %) у тернарних стибідах $RENiSb$, представниках структурного типу $MgAgAs$.

Характер взаємодії компонентів у системах $RENiIn_{2-x}M_x$ значно складніший ніж у системах $REIn_{1-x}M_x$. Розчинність алюмінію у сполуках $RENiIn_2$ і індію у сполуках $RENiAl_2$ становить до 7 ат. %. У системах $RENiIn_{2-x}Ga_x$ розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках значно вища – 20 ат. %. Зміна параметрів елементарної комірки в межах твердих розчинів добре узгоджується із розмірами атомів p -елементів. Під час заміщення індію на алюміній у межах концентрацій алюмінію від 5 до 42,5 ат. % існують сполуки, кристалічну структуру, яких не визначено. У системах $RENiIn_{2-x}Ga_x$, встановлено структурну трансформацію фаз структурного типу $MgCuAl_2$ у фази із структурою типу $PrNiIn_2$, які пов'язані між собою топологічно. Кристалічні структури сполук, які належать до структурних типів $MgCuAl_2$ і $PrNiIn_2$, мають різну метрику та подібну будову. Структуру сполуки $HTM-GdNiIn_2$ (СТ $MgCuAl_2$) можна розглядати як укладку фрагментів центрованих пента-, тетра- та тригональних призми. Пентагональні призми з атомів індію центровані атомами Gd, з'єднуючись спільними гранями, утворюють колони вздовж напрямку Z . Подібна укладка різного роду призми характерна і для сполуки $GdNiIn_{1,06(3)}Ga_{0,94(3)}$ (СТ $PrNiIn_2$). Колони центрованих

На протяжність та структуру твердих розчинів внаслідок заміщення індію на галій або германій, в основному, впливає тип структури вихідних сполук. Оскільки вони кристалізуються у різних структурних типах, можливе лише часткове взаємне заміщення атомів та формування обмежених твердих розчинів. Параметри елементарної комірки твердих розчинів зменшуються зі збільшенням вмісту галію чи германію для фаз із структурою $HoNiGa$, KHg_2 і $ZrNiAl$ у системах $RENiIn_{1-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$) і для фаз із структурою типу $TiNiSi$ у системах $RENiIn_{1-x}Ge_x$ ($RE =$

пентагональних призм такі ж як у структурі $GdNiIn_2$, а тетрагональні і тригональні призми утворюють мозаїчну укладку. На відміну від структур сполук $GdNiIn_{1,06(3)}Ga_{0,94(3)}$ (СТ $PrNiIn_2$) та $GdNiIn_2$ (СТ $MgCuAl_2$), кристалічна структура сполуки $GdNiGa_2$ (СТ $NdNiGa_2$) характеризується укладкою гексагональних призм, центрованих атомами Gd, та тетрагональних призм, центрованих атомами меншого розміру (рис. 4).

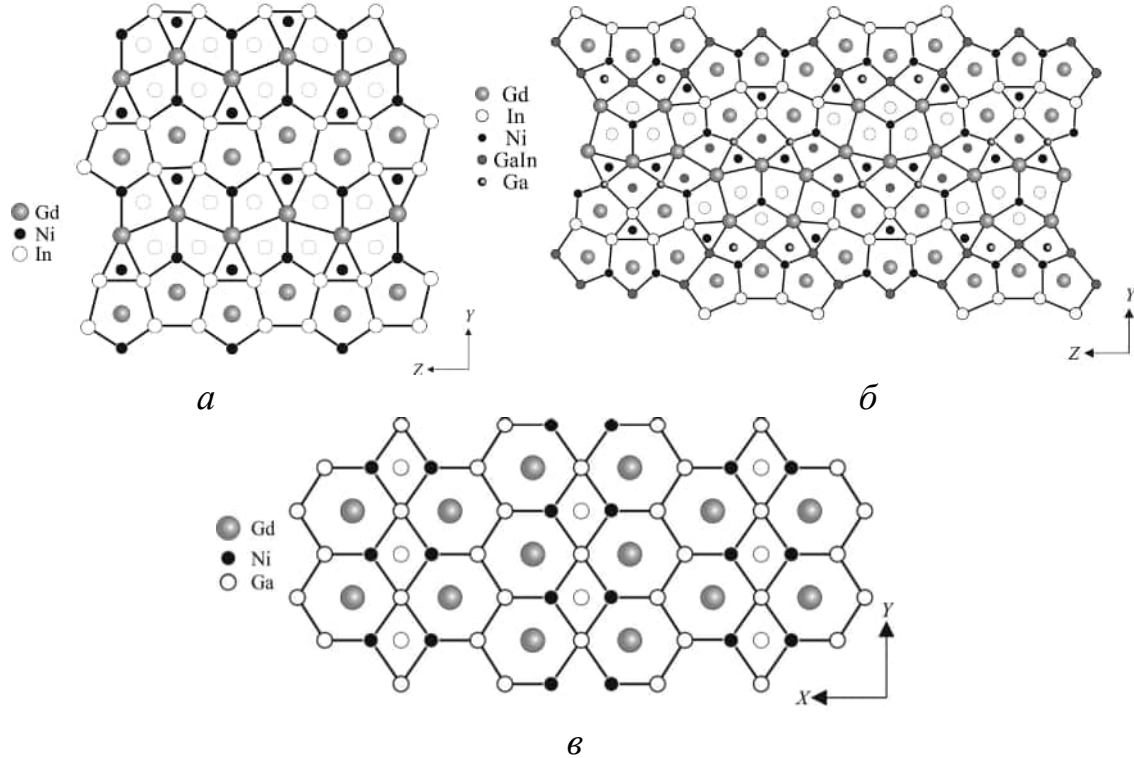


Рис. 4. Укладка фрагментів пента-, тетра-, тригональних призм у структурах сполук $GdNiIn_2$ (а) і $GdNiIn_{1,06(3)}Ga_{0,94(3)}$ (б) та гекса- та тетрагональних призм – у структурі сполуки $GdNiGa_2$ (в).

Сполуки $RENiM_4$ ($M = Al, Ga$) частково розчиняють індій з утворенням обмежених твердих розчинів заміщення. Розчинність індію у сполуках $RENiAl_4$ ($RE = Gd, Tb$) та $YNiGa_4$ становить 16,67 ат. %, тоді як у сполуках $YNiAl_4$, $GdNiGa_4$ і $TbNiGa_4$ – 9 ат. %, 20,83 та 14,2 ат. %, відповідно. Зі збільшенням концентрації індію в усіх системах у рівновазі із основною фазою перебуває фаза із структурою типу $AuCu_3$ (ПГ $Pm-3m$). В межах існування твердих розчинів, зі збільшенням концентрації індію, параметри елементарної комірки зростають, що узгоджується із розмірами атомів p -елементів. Індій заміщує алюміній або галій лише в одному кристалографічному положенні $4a$ (0 0 0). Цим можна пояснити його обмежену розчинність у фазах із структурою типу $YNiAl_4$.

Особливості структури нових тетрарних сполук. Нові тетрарні сполуки $RENi_2Ga_3In$, $REPt_2Ga_3In$ і $RE_2Pt_3Ga_4In$ є представниками різних структурних типів: $GdNi_2Ga_3In$, $NdRh_2Sn_4$ і $Y_2Rh_3Sn_5$, відповідно. У структурах цих сполук окремі правильні системи точок зайняті атомами статистичних сумішей індію і галію. Як наслідок, ці сполуки можуть мати незначну область гомогенності: $RET_2Ga_{3\pm x}In_{1\pm x}$ ($T = Ni, Pt$). Структурні дослідження сполук із стехіометрією $RE_2Pt_3Ga_4In$ показали, що атоми статистичної суміші індію і галію займають лише одне положення, всі інші

положення p -елементів зайняті атоми галію. Тому максимально можливий вміст індію дорівнює одиниці: $RE_2Pt_3Ga_{4+x}In_{1-x}$.

Сполуки $RENi_2Ga_3In$ та $REPt_2Ga_3In$ є типовими двошаровими структурами, оскільки усі атоми розташовані на висотах $y = 1/4$ та $y = 3/4$. Атоми, що розміщені на одній висоті утворюють сітки. Проекція кристалічної структури сполуки $GdNi_2Ga_3In$ на площину XZ та сітки у структурі зображено на рис. 5. Сітки на різних висотах ($y = 1/4$ та $y = 3/4$) зображені суцільними та пунктирними лініями відповідно і зміщенні одна відносно одної на $1/2$, вздовж напрямку Z . Пентагональні призми навколо атомів гадолінію та індію, з'єднані спільними гранями, утворюють неперервні колони вздовж напрямку X . Кожна пентагональна призма, знаходиться в середині складнішого угруповання координаційних поліедрів атомів меншого розміру (галію та нікелю), які ми визначаємо як октагони, що також формують неперервні колони вздовж напрямку X (рис. 6, *a*). У структурах

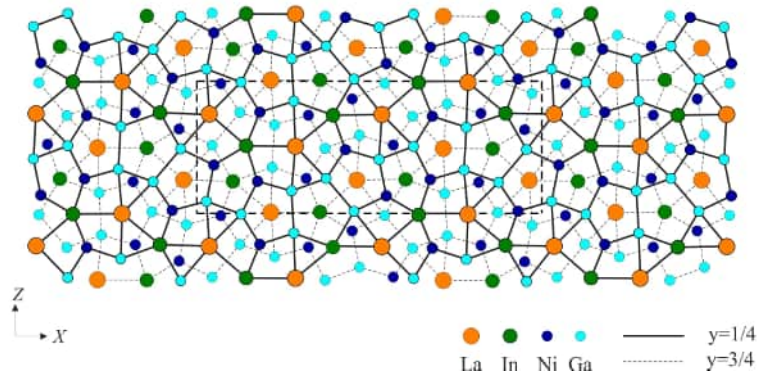


Рис. 5. Проекція кристалічної структури сполуки $GdNi_2Ga_3In$ на площину XZ .

сполук $REPt_2Ga_3In$ також можна виділити неперервні колони пентагональних призм (в середині яких знаходяться атоми гадолінію та індію), які знаходяться в середині октагонів, що формують неперервні колони вздовж напрямку Z (рис. 6, *б*).

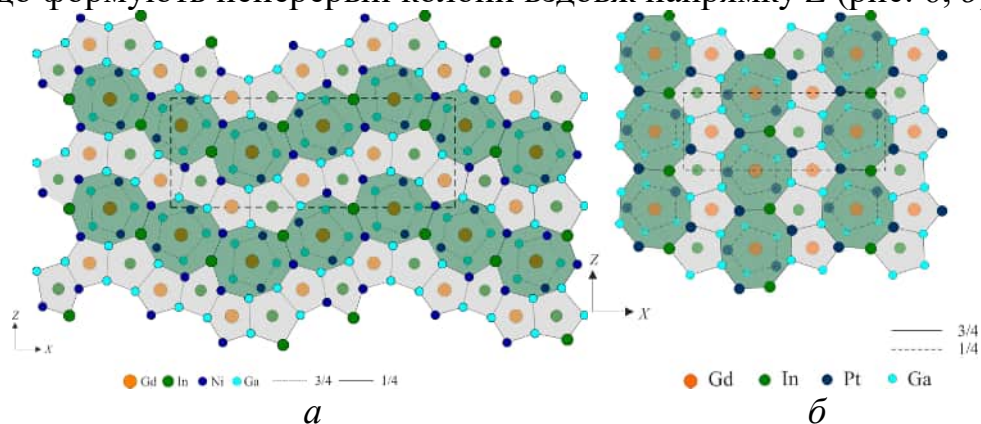


Рис. 6. Колони пентагональних призм та октагонів у структурах сполук $GdNi_2Ga_3In$ (*a*) та $GdPt_2Ga_3In$ (*б*).

На відміну від сполук RET_2Ga_3In , у структурах сполук $RE_2Pt_3Ga_4In$, усі атоми знаходяться на висотах $x = 0$ і $x = 1/2$. У структурі сполуки $Dy_2Pt_3Ga_4In$ вздовж напрямку X можемо виділити подібні неперервні колони пентагональних призм та октагонів. Також у цій структурі формуються неперервні колони з тригональних та тетрагональних призм, що чергуються (рис. 7). Отже, сполуки RET_2Ga_3In і $RE_2Pt_3Ga_4In$ характеризуються однаковою координацією атомів: рідкісноземельні метали та атоми індію знаходяться в центрах пентагональних призм з додатковими атомами, атоми галію – в центрі тетрагональних призм з центрованими гранями, а атоми перехідного металу координуються дев'ятьма атомами, що формують тригональну призму з трьома додатковими атомами. Як наслідок, у їхніх структурах можна виділити подібні фрагменти: неперервні колони пентагональних призм та

октагонів, що формуються навколо пентагональних призм, вздовж певних кристалографічних напрямків.

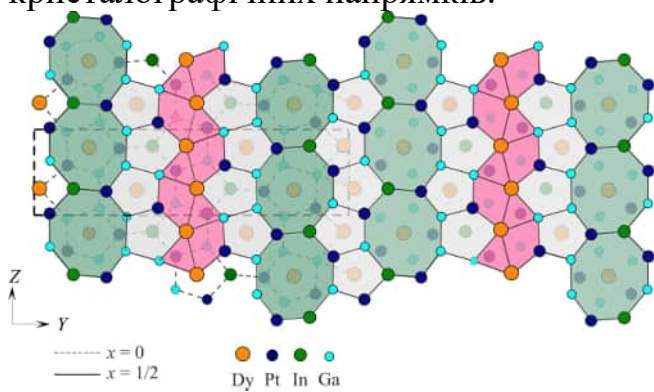


Рис. 7. Колони октагонів та призм різних типів у структурі сполуки $Dy_2Pt_3Ga_4In$.

Сполуки RE_2Ga_3In характеризуються утворенням зигзагоподібних ланцюгів з атомів індію, які рідко формуються в інтерметалічних сполуках.

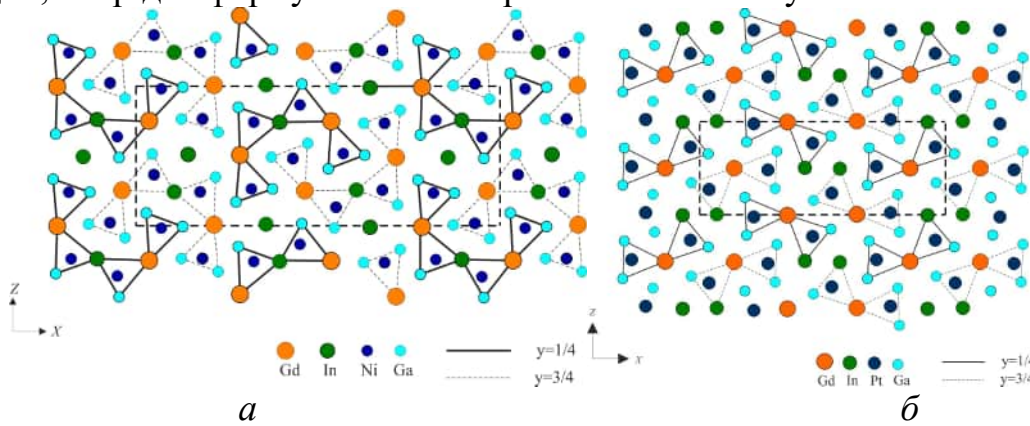


Рис. 8. Тригональні призми у структурах сполук $GdNi_2Ga_3In$ (а) та $GdPt_2Ga_3In$ (б).

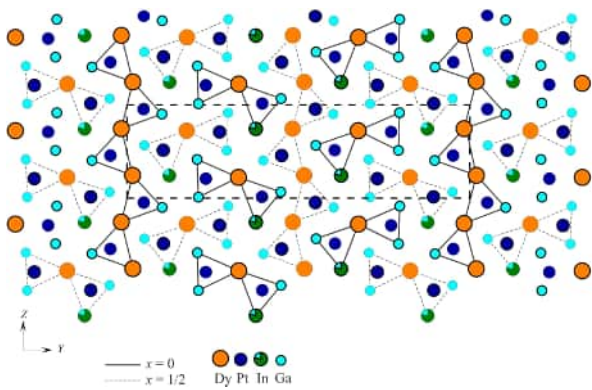


Рис. 9. Тригональні призми у структурі сполуки $Dy_2Pt_3Ga_4In$.

У структурі сполуки $Dy_2Pt_3Ga_4In$ (рис. 9) дві тригональні призми з'єднані як у структурі сполуки $GdPt_2Ga_3In$, а вздовж напрямку Z додатково формується колони із тригональних призм.

Структуру сполук $RE_2Pt_3Ga_4In$ можна представити як гібридну структуру утворену комбінацією фрагментів $REPtGa$ (СТ $TiNiSi$) та $REPt_2Ga_3In$ (СТ $NdRh_2Sn_4$) згідно схеми – $REPtGa + REPt_2Ga_3In = RE_2Pt_3Ga_4In$ (рис. 10).

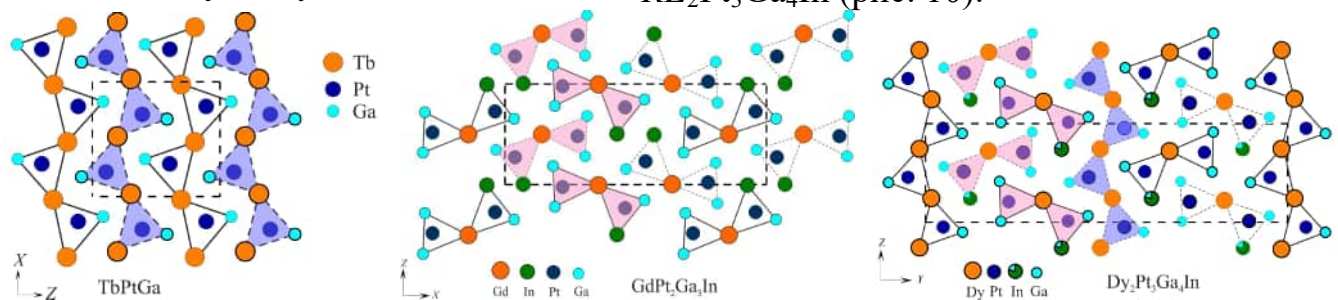


Рис. 10. Тригональні призми у структурах сполук $TbPtGa$, $GdPt_2Ga_3In$ та $Dy_2Pt_3Ga_4In$.

ВИСНОВКИ

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів вивчено взаємодію компонентів у тридцяти двох квазіподвійних системах при 873 К, встановлено протяжність та структурні характеристики твердих розчинів заміщення у них.

1. У системах $RE\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ ($RE = \text{Y, Gd, Tb}$; $T = \text{Ni, Cu}$) встановлено формування шести неперервних твердих розчинів із структурою типу ZrNiAl та визначено кристалічну структуру 13 тетрарних сполук, 8 з яких – нові. Системи $RE\text{In}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Ga, Ge}$), $RENi\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Si}_x$ на основі сполук еквіатомного складу характеризуються утворенням 20 обмежених твердих розчинів із структурами типів вихідних сполук. У цих системах досліджено кристалічну структуру 10 сполук, з них 7 – нові.

2. Заміщення індію на алюміній у системах $RENi\text{In}_{2-x}\text{M}_x$ ($RE = \text{Y, Gd, Tb}$; $M = \text{Al, Ga}$) веде до формування твердих розчинів незначної протяжності та призводить до утворення нових тетрарних фаз з невідомою структурою. Фази зі структурою типу MgCuAl_2 у системах $RENi\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x$ зазнають структурної трансформації, в результаті якої утворюються нові сполуки змінного складу зі структурою типу PrNiIn_2 .

3. Розчинність індію у сполуках $RENi\text{Al}_4$ ($RE = \text{Gd, Tb}$) та YNiGa_4 становить 16,67 ат. %, а для сполук YNiAl_4 , GdNiGa_4 і TbNiGa_4 розчинність індію дорівнює 9 ат. %, 20,83 та 14,2 ат. %, відповідно, з утворенням шести твердих розчинів заміщення зі структурою типу YNiAl_4 .

4. Проаналізовано характер взаємодії компонентів у досліджених системах та встановлено, що основний вплив мають розмірні параметри p -елементів та структурні характеристики вихідних сполук.

5. Вперше встановлено існування та досліджено кристалічну структуру 22 тетрарних сполук наступних складів: $RENi_2\text{Ga}_3\text{In}$ ($RE = \text{Y, Gd-Tm}$) (СТ $\text{GdNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$, ПГ $Pnma$), $RE\text{Pt}_2\text{Ga}_3\text{In}$ ($RE = \text{Y, Gd-Yb}$) (СТ NdRh_2Sn_4 , ПГ $Pnma$) та $RE_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ ($RE = \text{Y, Gd-Yb}$) (СТ $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$, ПГ $Cmc2_1$). Кристалічну структуру 9 сполук: $\text{GdNi}_2\text{Ga}_{2,89(1)}\text{In}_{1,11(1)}$, $\text{TbNi}_2\text{Ga}_{3,03(1)}\text{In}_{0,97(1)}$, $\text{HoNi}_2\text{Ga}_{3,03(2)}\text{In}_{0,97(2)}$, $\text{GdPt}_2\text{Ga}_{2,95(2)}\text{In}_{1,05(2)}$, $\text{TbPt}_2\text{Ga}_{3,14(2)}\text{In}_{0,86(2)}$, $\text{Gd}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$, $\text{Dy}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_{4,14(2)}\text{In}_{0,86(2)}$, $\text{Tm}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_{4,21(3)}\text{In}_{0,79(3)}$, $\text{Er}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_{4,17(3)}\text{In}_{0,83(3)}$ розшифровано методом монокристала, інші представники цих рядів ізоструктурних сполук досліджено методом порошку.

6. Сполуки $RENi_2\text{Ga}_3\text{In}$, $RE\text{Pt}_2\text{Ga}_3\text{In}$ та $RE_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ є типовими двошаровими структурами і характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру (Ni і Pt). Тригональні призми у структурах сполук $RENi_2\text{Ga}_3\text{In}$ та $RE\text{Pt}_2\text{Ga}_3\text{In}$ утворюють 4- та 2-х членні групи, а в сполуках $RE_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ 2-х членні групи призм та їх неперервні ланцюги.

7. Структури сполук $RENi_2\text{Ga}_3\text{In}$ та $RE\text{Pt}_2\text{Ga}_3\text{In}$ пов'язані між собою топологічно з утворенням неперервних колон октагонів та пентагональних призм вздовж певних кристалографічних напрямків. У структурах сполук $RE_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ можна додатково виділити колони тетра- та тригональних призм, які розділяють вищезгадані колони октагонів та пентагональних призм. Структуру сполук $RE_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ можна представити як гібридну структуру утворену комбінацією фрагментів структур сполук $RE\text{PtGa}$ (СТ TiNiSi) та $RE\text{Pt}_2\text{Ga}_3\text{In}$ (СТ NdRh_2Sn_4).

8. Встановлено, що фази твердого розчину $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,1; 0,2; 0,7; 0,9$) проявляють відсутність залежності магнітної сприйнятливості від температури і є типовими парамагнетиками Паулі. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для зразків системи $\text{TbNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,1-0,5; 0,9$) описується законом Кюрі-Вайса, а розрахунок ефективних магнітних моментів для них підтвердив стабільний стан іона Tb^{3+} .

9. Сполука $\text{YNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$ є типовим парамагнетиком Паулі, а $\text{DyNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$ та $\text{HoNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$ впорядковуються антиферомагнітно при 10,5 та 4,4 К, відповідно. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для сполуки $\text{GdPt}_2\text{Ga}_3\text{In}$ описується модифікованим законом Кюрі-Вайса, а експериментально отримане значення ефективного магнітного моменту ($\mu_{\text{eff}} = 8,28(1) \mu_{\text{B}}$) вказує про додаткову обмінну взаємодію $4f-5d$ електронів та ступінь окиснення +3 для Gd. Сполуки $\text{Gd}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ та $\text{Tb}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ впорядковуються антиферомагнітно при температурах Нееля 15,8(1) та 26,0(1) К, відповідно.

ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

- Galadzhun Ya. V. Gallium-indium ordering in the complex $[\text{Ni}_2\text{Ga}_3\text{In}]$ network of $\text{GdNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$ / Ya. V. Galadzhun, M. M. Horiacha, G. P. Nychporuk, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, V. I. Zaremba // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2016. – Vol. 642 (16). – P. 896–901.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків здобувач здійснював самостійно; отримання масивів дифракційних даних та проведення рентгенівського фазового аналізу зразків – разом з зав.лаб. Ничипорук Г. П.; структурні розрахунки обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

- Горяча М. Системи $\text{GdPtIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Ni}, \text{Cu}; M = \text{Al}, \text{Ga}; 0 < x < 1$) / М. Горяча, Л. Зінько, Г. Ничипорук, Р. Серкіз, В. Заремба // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2017. – Вип. 58. – С. 77–85.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків здобувач здійснював самостійно; підготовку зразків для металографічних досліджень – разом з студ. Зінько Л.; отримання масивів дифракційних даних та уточнення кристалічної структури – разом з зав.лаб. Ничипорук Г. П.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

- Горяча М. Системи $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sb}$) / М. Горяча, І. Савчук, Г. Ничипорук, Р. Серкіз, В. Заремба // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2018. – Вип. 59. – С. 67–75.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків здобувач здійснював самостійно; підготовку зразків для металографічних досліджень – разом з студ. Савчук І.; отримання масивів дифракційних даних та уточнення кристалічної структури – разом з зав.лаб. Ничипорук Г. П.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

- Горяча М. Взаємодія компонентів у системах $\text{YCuIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) / М. Горяча, Н. Рініло, Г. Ничипорук, Р. Серкіз, Р. Пьоттген, В. Заремба // Укр. хім. журн. – 2018. – Т. 84., № 11. – С. 31–37.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та монокристалів, підготовку

зразків для металографічних досліджень та уточнення кристалічної структури здобувач здійснював самостійно; отримання масивів дифракційних даних та рентгенівський фазовий аналіз – разом з зав.лаб. Ничипорук Г. П.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

5. **Горяча М.** Дослідження систем $RNiIn_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd$) / **М. Горяча**, Г. Ничипорук, І. Савчук, П. Демченко, В. Заремба // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2019. – Вип. 60, Ч. 1 – С. 73–81.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, підготовку зразків для металографічних досліджень та уточнення кристалічної структури здобувач здійснював самостійно; отримання масивів дифракційних даних та рентгенівський фазовий аналіз – разом з зав.лаб. Ничипорук Г. П.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

6. **Horiacha M.** Gallium-indium ordering in $REPt_2Ga_3In$ ($RE = Y, Gd-Yb$) phases with $NdRh_2Sn_4$ type structure / **М. Horiacha**, V. Zaremba, F. Stegemann, R. Pöttgen // Monatsh. Chem. – 2019. – Vol. 150. – P. 1409–1415.

Особистий внесок здобувача: синтез сплавів та монокристалів, рентгенівський фазовий аналіз зразків та уточнення кристалічної структури здобувач здійснював самостійно; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

7. **Горяча М.** Кристалічні структури фаз системи $GdCuIn_{1-x}Al_x$ / **М. Горяча**, Г. Ничипорук, Р. Пьоттген, В. Заремба // Праці НТШ. Хімічні науки – 2019. – Т. LVI. – С. 122–129.

Особистий внесок здобувача: синтез сплавів та монокристалів, рентгенівський фазовий аналіз зразків та уточнення кристалічної структури здобувач здійснював самостійно; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Горяча М.** Розчинність Індію у сполуках $YNiAl_4$ та $YNiAl_2$ / **М. Горяча**, І. Савчук, Г. Ничипорук, В. Заремба // Зб. тез VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології – Київ, 2016. – С. 17. (заочна участь)
2. **Horiacha M.** Interaction of the components in the $GdTIn_{1-x}Al_x$ ($T = Cu, Ni; 0 \leq x \leq 1$) systems / **М. Horiacha**, L. Zinko, G. Nychyporuk, V. Zaremba // Coll. Abstr. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. – Lviv, 2016. – P. 90. (стендова доповідь)
3. **Горяча М.** Розчинність Галію у сполуці $GdCuIn$ / **М. Горяча**, Л. Зінько, Г. Ничипорук, В. Заремба // Зб. тез IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи” – Луцьк, 2016. – С. 12. (заочна участь)
4. **Горяча М.** Взаємодія компонентів у системі $YNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$) / **М. Горяча**, І. Савчук, Г. Ничипорук, В. Заремба // Зб. наук. праць XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання–2017” – Львів, 2017. – С. 22. (стендова доповідь)

5. **Horiacha M.** Magnetic properties of the $RENi_2Ga_3In$ ($RE = Y, Dy, Ho$) compounds / **M. Horiacha**, G. Nychporuk, D. Kaczorowski, V. Zaremba // Abstr. Europ. Conf. "Physics of magnetism 2017" – Poznań, 2017. – P. 136. (стендова доповідь)
6. **Horiacha M.** Crystal structure of $YNiAl_{3.86}In_{1.14}$ compound / **M. Horiacha**, G. Nychporuk, R. Pöttgen, V. Zaremba // Book Abstr. XXI Int. Sem. Phys. Chem. Solids – Czestochowa, 2018. – P. 80 (стендова доповідь)
7. **Горяча М.** Дослідження систем $YCuIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$) / **М. Горяча**, Н. Рініло, Г. Ничипорук, Р. Пьоттген, В. Заремба // Зб. тез XX Української конференції з неорганічної хімії – Дніпро, 2018. – С 97. (заочна участь)
8. **Горяча М.** Система $GdNiIn_{2-x}Ga_x$ ($x = 0-2$) / **М. Горяча**, Г. Ничипорук, І. Муць, В. Заремба // Зб. наук. праць. V Всеукр. наук-практ. конф. молодих вчених та студентів – Луцьк, 2018. – С. 12. (заочна участь)
9. **Горяча М. М.** Системи $GdTIn_{1-x}Sb_x$ ($T = Ni, Cu$) / **М. М. Горяча**, Г. П. Ничипорук, Р. Я. Серкіз, Р. Пьоттген, В. І. Заремба // Зб. наук. праць. III Всеукр. наук. конф. "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи" – Житомир, 2019. – С. 189–190. (заочна участь)
10. **Горяча М.** Системи $TbNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Sb$) / **М. Горяча**, С. Горяча, Г. Ничипорук, Р. Пьоттген, В. Заремба // Зб. наук. праць XVII Наук. конф. "Львівські хімічні читання–2019" – Львів, 2019. – С. НЗ. (стендова доповідь)
11. **Horiacha M.** Quaternary intermetallic compounds $REPt_2Ga_3In$ ($RE = Y, Gd-Yb$) / **M. Horiacha**, F. Stegemann, R. Pöttgen, G. Nychporuk, V. Zaremba // Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. – Lviv, 2019. – P. 45. (усна доповідь)
12. Perun R. Investigation of $GdNiAl_{4-x}In_x$ ($x = 0-2$) system / R. Rerun, **M. Horiacha**, R. Pöttgen, G. Nychporuk, V. Zaremba // Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. – Lviv, 2019. – P. 118. (стендова доповідь)

АНОТАЦІЯ

Горяча М.М. Вплив заміщення компонентів на кристалічну структуру та властивості сполук $RETIn$ та $RETIn_2$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$). – 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, 2020.

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів встановлено фазовий склад сплавів та кристалічні структури фаз. На основі одержаних результатів, визначено межі розчинності четвертого компонента, протяжність і структуру твердих розчинів, а також вплив заміщення p -елементів на структуру і властивості нових фаз у системах: $RETIn_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$), $RETIn_{1-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$), $RENiIn_{1-x}Ge_x$ ($RE = Gd, Tb$), $RENiIn_{1-x}Sb_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $RECuIn_{1-x}Sb_x$ ($RE = Gd$), $RECuIn_{1-x}Si_x$ ($RE = Y$), $RENiIn_{2-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $RENiIn_{2-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $RENiIn_{2-x}Sb_x$ ($RE = Gd$), $RENiM_{4-x}In_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $M = Al, Ga$). Встановлено утворення неперервних рядів твердих розчинів, при заміщенні індію алюмінієм, у шести системах $RETIn_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$) зі структурою типу $ZrNiAl$. Інші дослідженні системи характеризуються обмеженою розчинністю четвертого

компонента. В результаті заміщення індію алюмінієм, галієм, германієм, стибієм чи силіцієм встановлено існування 40 обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності у 26 системах із структурами типів: $ZrNiAl$, $HoNiGa$, $TiNiSi$, KHg_2 , $MgAgAs$, $NaCl$, AlB_2 , $MgCuAl_2$, $PrNiIn_2$, $NdNiGa_2$, $YNiAl_4$. У межах існування твердих розчинів методом порошку уточнено кристалічну структуру семи сполук, а методом монокристала – структуру 27 сполук.

Встановлено, що під час заміщення *p*-елемента у сполуках зі структурою типу $MgCuAl_2$ взаємодія компонентів є складнішою, а в деяких випадках, призводить до структурної трансформації. Заміщення індію на алюміній чи галій відбувається простіше та є більш характерним, ніж заміщення на стибій чи силіцій. Обговорено особливості взаємодії компонентів у досліджених системах.

Вперше встановлено існування 22 тетрарних сполук складів $RENi_2Ga_3In$ ($RE = Y, Gd-Tm$), $REPt_2Ga_3In$ ($RE = Y, Gd-Yb$), $RE_2Pt_3Ga_4In$ ($RE = Y, Gd-Yb$), що кристалізуються у структурних типах $GdNi_2Ga_3In$, $NdRh_2Sn_4$ та $Y_2Rh_3Sn_5$, відповідно. Кристалічну структуру дев'яти сполук досліджено методом монокристала. Структури нових тетрарних сполук характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру. Тригональні призми утворюють певні угруповання чи неперервні колони у цих структурах. Координаційні поліедри атомів меншого розміру, формують складніші угруповання – октагони. В свою чергу пентагональні призми навколо атомів РЗМ чи індію, утворюють неперервні колони, що чергуються із колонами октагонів вздовж різних кристалографічних напрямків.

У результаті pomірів магнітних властивостей визначено, що фази твердого розчину $YNiIn_{1-x}Al_x$ є типовими парамагнетиками Паулі, а у зразках системи $TbNiIn_{1-x}Ga_x$ рідкісноземельний елемент має стабільний стан Tb^{3+} . Сполука YNi_2Ga_3In є парамагнетиком, а для сполук $RENi_2Ga_3In$ ($RE = Dy, Ho$), $GdPt_2Ga_3In$ і $RE_2Pt_3Ga_4In$ ($RE = Gd, Tb$) характерне антиферомагнітне впорядкування.

Ключові слова: ітрій, гадоліній, тербій, індій, алюміній, галій, силіцій, германій, стибій, нікель, купрум, твердий розчин, метод порошку, метод монокристала, кристалічна структура, магнітні властивості.

АННОТАЦИЯ

Горяча М.М. Влияние замещения компонентов на кристаллическую структуру и свойства соединений $RETh$ и $RETh_2$ ($RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu$). – 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, 2020.

Методами рентгеновского фазового и, частично, локального рентгеноспектрального анализов определены фазовый состав сплавов и кристаллические структуры фаз. На основании полученных результатов, определены границы растворимости четвертого компонента, протяженность и структура твердых растворов, а также влияние замещения *p*-элементов на структуру и свойства новых фаз в системах: $RETh_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu$), $RETh_{1-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu$), $RENiIn_{1-x}Ge_x$ ($RE = Gd, Tb$), $RENiIn_{1-x}Sb_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $RECuIn_{1-x}Sb_x$ ($RE = Gd$), $RECuIn_{1-x}Si_x$ ($RE = Y$),

$RENiIn_{2-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $RENiIn_{2-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $RENiIn_{2-x}Sb_x$ ($RE = Gd$), $RENiM_{4-x}In_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $M = Al, Ga$). Установлено образование непрерывных рядов твердых растворов, при замещении индия алюминием, в шести системах $RETIn_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$) со структурой типа $ZrNiAl$. Другие исследованные системы характеризуются ограниченной растворимостью четвертого компонента. В результате замещения индия алюминием, галлием, германием, сурьмой или кремнием установлено существование 40 ограниченных твердых растворов замещения различной протяженности в 26 системах, со структурами типов: $ZrNiAl$, $HoNiGa$, $TiNiSi$, KHg_2 , $MgAgAs$, $NaCl$, AlB_2 , $MgCuAl_2$, $PrNiIn_2$, $NdNiGa_2$, $YNiAl_4$. В пределах существования твердых растворов методом порошка установлено кристаллическую структуру семи соединений, а методом монокристалла – структуру 27 соединений.

Установлено, что при замещении p -элемента в соединениях со структурой типа $MgCuAl_2$ взаимодействие компонентов является сложнее, а в некоторых случаях, приводит к структурной трансформации. Замещение индия на алюминий или галлий происходит проще и является более характерным, чем замещение сурьмой или кремнием. Обсуждены особенности взаимодействия компонентов в исследованных системах.

Впервые установлено существование 22 тетрарных соединений составов $RENi_2Ga_3In$ ($RE = Y, Gd-Tm$), $REPt_2Ga_3In$ ($RE = Y, Gd-Yb$), $RE_2Pt_3Ga_4In$ ($RE = Y, Gd-Yb$), которые кристаллизуются в структурных типах $GdNi_2Ga_3In$, $NdRh_2Sn_4$ и $Y_2Rh_3Sn_5$, соответственно. Кристаллическую структуру девяти соединений исследовано методом монокристалла. Структуры новых соединений характеризуются тригонально-призматической координацией атомов меньшего размера. Тригональные призмы образуют определенные группировки или непрерывные колонны в этих структурах. Координационные полиэдры атомов меньшего размера, формируют более сложные группировки – октагоны. В свою очередь пентагональные призмы вокруг атомов РЗМ или индия, образуют непрерывные колонны, чередующиеся с колоннами октагонов вдоль различных кристаллографических направлений.

В результате измерений магнитных свойств определено, что фазы твердого раствора $YNiIn_{1-x}Al_x$ являются типичными парамагнетиками Паули, а в образцах системы $TbNiIn_{1-x}Ga_x$ редкоземельный элемент имеет стабильное состояние Tb^{3+} . Соединение YNi_2Ga_3In является парамагнетиком, а для соединений $RENi_2Ga_3In$ ($RE = Dy, Ho$), $GdPt_2Ga_3In$ и $RE_2Pt_3Ga_4In$ ($RE = Gd, Tb$) характерно антиферромагнитное упорядочение.

Ключевые слова: итрий, гадолиний, тербий, индий, алюминий, галлий, кремний, германий, сурьма, никель, медь, твердый раствор, метод порошка, метод монокристалла, кристаллическая структура, магнитные свойства.

SUMMARY

Horiacha M.M. Influence of component substitution on the crystal structure and properties of the $RETIn$ and $RETIn_2$ ($RE = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$) compounds. – 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, 2020.

By means of X-ray phase and local energy-dispersive X-ray spectroscopy the phase composition of the alloys and the crystal structures of the phases were determined. On the basis of the obtained results the limits of solubility of the fourth component, the length and structure of solid solutions, and the influence of *p*-element substitution on the structure and properties of new phases in systems: $RETi_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu$), $RETi_{1-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu$), $RENi_{1-x}Ge_x$ ($RE = Gd, Tb$), $RENi_{1-x}Sb_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $RECu_{1-x}Sb_x$ ($RE = Gd$), $RECu_{1-x}Si_x$ ($RE = Y$), $RENi_{2-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $RENi_{2-x}Ga_x$ ($RE = Y, Gd, Tb$), $RENi_{2-x}Sb_x$ ($RE = Gd$), $RENiM_{4-x}In_x$ ($RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga$) were determined. The formation of continuous solid solutions with ZrNiAl-type structure was established in six systems $RETi_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu$), by substitution of indium by aluminium. Others systems are characterized by limited solubility of the fourth component. As a result of the substitution of indium by aluminium, gallium, germanium, antimony or silicon the existence of 40 limited solid solutions of substitution with different lengths in 26 systems with ZrNiAl, HoNiGa, TiNiSi, KHg₂, MgAgAs, NaCl, AlB₂, MgCuAl₂, PrNiIn₂, NdNiGa₂, YNiAl₄ structure types was revealed. Within the limits of the existence of solid solutions crystal structures of seven compounds were investigated by means of X-ray powder diffraction, crystal structure of twenty seven compounds were refined from the single-crystal X-ray diffraction data.

Substitution of the *p*-element in compounds with MgCuAl₂ type structure has been found much more complex and in some cases lead to the structure transformation. Also it has been found that substitution of indium by aluminum or gallium is easier and more characteristic than substitution by antimony or silicon atoms. The peculiarities of the components interaction in the investigated systems were discussed.

For the first time, the existence of 22 quaternary $RENi_2Ga_3In$ ($RE = Y, Gd-Tm$), $REPt_2Ga_3In$ ($RE = Y, Gd-Yb$), $RE_2Pt_3Ga_4In$ ($RE = Y, Gd-Yb$) compounds, that crystallize in GdNi₂Ga₃In, NdRh₂Sn₄ and Y₂Rh₃Sn₅ structure types, respectively, were established. The crystal structure of nine compounds was investigated using the single-crystal X-ray diffraction data. The structures of the new compounds are characterized by trigonal-prismatic coordination of smaller atoms. In these structures trigonal prisms form certain groups or continuous columns. The coordination polyhedrals of smaller atoms form more complex grouping – octagons. In turn, pentagonal prisms around rare-earth or indium atoms form continuous columns alternating with octagon columns along different crystallographic directions.

On the basis of the results of measurements of the magnetic properties, it was determined: the phases of the YNiIn_{1-x}Al_x solid solution are typical Pauli paramagnet and rare-earth element in the samples of TbNiIn_{1-x}Ga_x system has a stable Tb³⁺ state. The YNi₂Ga₃In compound is a paramagnet, and the $RENi_2Ga_3In$ ($RE = Dy, Ho$), GdPt₂Ga₃In, $RE_2Pt_3Ga_4In$ ($RE = Gd, Tb$) compounds are characterized by antiferromagnetic ordering.

Key words: yttrium, gadolinium, terbium, indium, aluminum, gallium, silicon, germanium, antimony, nickel, copper, solid solution, powder method, single crystal method, crystal structure, magnetic properties.