

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ДОМІНІЮК НАТАЛІЯ ІГОРІВНА



УДК 546.682:548.734:669.018

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
p-ЕЛЕМЕНТІВ III–V ГРУП НА ОСНОВІ СПОЛУК R_2T_2In
($R = La, Ce; T = Ni, Cu$) ТА СПОРІДНЕНИХ ДО НИХ**

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,
доцент кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Шаповал Павло Йосифович,
Інститут хімії та хімічних технологій
Національного університету “Львівська політехніка”,
завідувач кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Марушко Лариса Петрівна,
Волинський національний університет імені Лесі Українки,
декан факультету хімії, екології та фармації

Захист відбудеться 2 березня 2021 р. о 14⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.35.051.10 Львівського національного університету 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 ___ січня 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Яремко З.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження в галузі неорганічної хімії мають на меті пошук нових сполук для виготовлення матеріалів з певними фізичними властивостями, які дозволяють створювати нові або вдосконалювати існуючі пристрої, покращуючи їхні технологічні характеристики.

Також не втрачають актуальності фундаментальні дослідження – встановлення фазових рівноваг та кристалічної структури сполук у багатокомпонентних системах. Систематизація відомостей про хімічний склад та кристалічну будову фаз дають можливість прогнозувати фізичні властивості і створювати нові функціональні матеріали.

Тернарні індиди $R_xT_yIn_z$ детально досліджували протягом останніх десятиліть. Серед них можна чітко виділити сполуки складів $RTIn$, R_2T_2In , $RTIn_2$ та $RTIn_5$, які інтенсивно вивчали з огляду на їхні фізичні властивості.

Віднедавна вивчають тверді розчини заміщення $R_{2-x}R^I_xM_2In$ та $R_2T_{2-x}T^I_xIn$ та їхні фізичні властивості. Утворення твердих розчинів дозволяє модифікувати магнітні та електричні властивості інтерметалідів.

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_2T_2In та споріднених, з метою вивчення характеру взаємодії компонентів на таких квазіподвійних перерізах, структурних характеристик фазових складових та фізичних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема держбюджетних тем: “Умови утворення та кристалохімічні особливості нових інтерметалідів” (номер державної реєстрації 0106U001300), “Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності” (номер державної реєстрації 0109U002070), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (номер державної реєстрації 0118U003609) та “Кристалохімічний підхід до розробки неорганічних квантових матеріалів” (номер державної реєстрації 0120U102043). Дисертантка виконувала експериментальні дослідження, пов'язані із синтезом зразків, пошуком нових сполук і твердих розчинів, визначенням їхніх кристалічних структур. Частина експериментальних досліджень була проведена у Вестфальському університеті м. Мюнстера (Німеччина) під час наукового стажування в рамках дослідницької стипендії Німецької академічної служби обміну (DAAD).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є дослідження розчинності p -елементів III–V груп у сполуках R_2T_2In ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$), впливу заміни d -елемента p -елементом (Ni та Cu на Ge) на їхні структурні характеристики, встановлення характеру взаємодії та типу розчинності. Завданням роботи є встановлення меж розчинності четвертого компонента у сполуках R_2T_2In ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$), пошук нових сполук та визначення їхньої кристалічної структури, вимірювання фізичних властивостей.

Об'єкт дослідження: взаємодія компонентів у квазіподвійних системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ та $R_2T_{2-x}Ge_xIn$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; M – p -елемент III–V груп періодичної системи) та споріднених до них.

Предмет дослідження: фазовий склад систем, тверді розчини, кристалічні структури тернарних і тетрарних сполук та твердих розчинів, фізичні властивості фаз.

Методи дослідження: електродугова, високочастотна плавка та гомогенізуючий відпал для синтезу зразків; синтез монокристалів з використанням режимів спеціальної температурної обробки у муфельних і високочастотних печах; рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи для встановлення фазових рівноваг у досліджуваних системах; локальний рентгеноспектральний аналіз для визначення якісного та кількісного складу сплавів та монокристалів; рентгеноструктурний аналіз методами монокристала і порошку для визначення кристалічної структури сполук; вивчення магнітних та електротранспортних властивостей.

Наукова новизна одержаних результатів. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і частково локального рентгеноспектрального аналізів вперше вивчено взаємодію компонентів у системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Sn, Sb, Bi, Ga$), $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Si, Ge$), $R_2T_{2-x}Ge_xIn$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$), $RNi_2Ge_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce, Pr$), $RNi_2Si_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce$), $RCu_{1-x}Ga_xIn$ ($R = La, Ce$), $RPd_{1-x}Ge_xIn$ ($R = La, Ce, Nd$), $RRh_{1-x}Ge_xIn$ ($R = La, Nd$) та $CeCu_{1-x}Ag_xIn$ за 870 К. Встановлено, що неперервні ряди твердих розчинів не утворюються в жодній з досліджених систем, тоді як у 27 системах утворюються обмежені тверді розчини заміщення зі структурами типу Mo_2FeV_2 , $CaBe_2Ge_2$, $ZrNiAl$ та $CaIn_2$. У 15 системах розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках не спостерігали.

У системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Sn, Sb, Bi, Ga$) відбувається часткова розчинність алюмінію, стануму та галію у вихідних сполуках складу R_2T_2In з утворенням обмежених твердих розчинів зі структурою типу Mo_2FeV_2 , розчинності стибію та бісмуту у вихідних сполуках не встановлено.

У системах $RNi_2Ge_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce, Pr$) тверді розчини на основі сполук RNi_2Ge_2 не утворюються. У системах $RNi_2Si_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce$) встановлено незначну розчинність індію (до 5 ат. %) у вихідних сполуках RNi_2Si_2 зі структурою типу $CeAl_2Ga_2$. При збільшенні концентрації індію у системах $RNi_2Ge_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce, Pr$) та $RNi_2Si_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce$) відбувається структурний перехід від типу $CeAl_2Ga_2$ до типу $CaBe_2Ge_2$, та формуються обмежені тверді розчини на основі фази зі структурою типу $CaBe_2Ge_2$.

У системах $LaCu_{1-x}Ga_xIn$ та $CeCu_{1-x}Ga_xIn$ встановлено існування чотирьох обмежених твердих розчинів при складах $LaCu_{1,0-0,8}Ga_{0,0,2}In$, $CeCu_{1,0-0,8}Ga_{0,0,2}In$, $LaCu_{0,5-0,25}Ga_{0,5-0,75}In$, $CeCu_{0,70-0,25}Ga_{0,30-0,75}In$: двох на основі вихідних сполук $RCuIn$ зі структурою типу $ZrNiAl$ та двох, утворених внаслідок структурного переходу зі зміною структури від типу $ZrNiAl$ до типу $CaIn_2$.

Вперше встановлено існування 30 нових тетрарних та тернарних сполук $R_7Ni_{5\pm x}Ge_{3\pm x}In_6$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) (структурний тип (CT) $Ce_7Ni_5Ge_3In_6$), $CePd_{0,71}Ge_{0,29}In$, $LaPd_{0,81}Ge_{0,19}In$, $PrPd_{0,73}Ge_{0,27}In$, $LaRh_{0,65}Ge_{0,35}In$, $CeRh_{0,71}Ge_{0,29}In$, $PrRh_{0,75}Ge_{0,25}In$, $NdRh_{0,70}Ge_{0,30}In$, $SmRh_{0,67}Ge_{0,33}In$ та $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$ (CT $ZrNiAl$),

$\text{Ce}_5\text{Cu}_{0,57}\text{In}_{0,43}\text{Bi}_3$ (СТ Hf_5CuSn_3), $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$ (СТ LaNi_3In_6), $\text{LaNi}_2\text{Ge}_{0,8}\text{In}_{1,2}$, CeNi_2GeIn , $\text{PrNi}_2\text{Ge}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ та CeNi_2SiIn (СТ CaBe_2Ge_2), $\text{LaCu}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{In}$ та $\text{CeCu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{In}$ (СТ CaIn_2), $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}_{0,8}\text{Al}_{0,2}$, $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ та $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ (СТ Mo_2FeB_2), $\text{Nd}_{39}\text{Ir}_{10,98}\text{In}_{36,02}$ (власний СТ), $\text{NdAu}_{0,55}\text{In}_{1,45}$ (СТ CaIn_2), $\text{La}_5\text{Ir}_{1,73}\text{In}_{4,27}$ (СТ $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$), $\text{Dy}_{11}\text{Ge}_{4,33}\text{In}_{5,67}$ (СТ $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$), кристалічну структуру 24 з яких досліджено методом монокристала. Для двох відомих тернарних сполук YbNiGe (СТ TiNiSi) та $\text{Gd}_2\text{Cu}_2\text{In}$ (СТ Mo_2FeB_2) кристалічну структуру уточнено методом монокристала.

Вивчено магнітні властивості сполуки $\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$, а також магнітні та електротранспортні властивості фаз твердого розчину $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ ($x = 0,1 \div 0,4$). На основі одержаних результатів проаналізовано особливості взаємодії компонентів, обговорено результати і зроблено узагальнення.

Практичне значення одержаних результатів. Експериментальні дані щодо характеру взаємодії компонентів у досліджених системах, структури та властивості сполук, що в них утворюються, розширюють знання про взаємодію елементів у багатокомпонентних системах та є основою для пошуку нових перспективних матеріалів. Одержані результати дають змогу прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не вивчених, системах за участю рідкісноземельних металів, *p*- та *d*-елементів та індію. Результати дослідження кристалічних структур тернарних та тетрарних сполук можуть бути використані для ідентифікації фаз у разі дослідження інших споріднених систем та розробці нових металічних матеріалів.

Особистий внесок дисертанта. Формулювання теми та обґрунтування мети та завдань досліджень проведено разом з науковим керівником доц. В.І. Зарембою. Пошук, аналіз та систематизація літературних даних, синтез зразків, їхній рентгенофазовий аналіз, встановлення фазових рівноваг, визначення кристалічної структури сполук та обробка результатів виконані дисертанткою самостійно у Львівському національному університеті імені Івана Франка та Вестфальському університеті (м. Мюнстер, Німеччина) (за винятком зазначених нижче випадків). Синтез ряду сплавів проведено разом з доц. В.І. Зарембою. Масиви рентгенівських дифракційних даних отримано спільно з зав.лаб. Г.П. Ничипорук, ст.н.сп. П.Ю. Демченком (Міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка). Локальний рентгеноспектральний аналіз деяких зразків проведено разом з зав.лаб. Р.Я. Серкізом (Науково-технічний та навчальний центр низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка). Монокристалні дані отримано разом з доктором Р.-Д. Гоффманном та інж. У. Родевальд (Вестфальський університет, м. Мюнстер, Німеччина), доц. І. Муцем, проф. В. Павлюком та доктором В. Глухим. Вимірювання магнітних властивостей проведено за сприяння проф. Д. Качоровського та доктора Д. Гніди (Інститут низьких температур та структурних досліджень ім. В. Тшебятівського, м. Вроцлав, Польща). Отримані результати обговорювали спільно з науковим керівником доц. В.І. Зарембою, зав.лаб. Г.П. Ничипорук та проф. Р. Пьоттеном.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи представлені на семінарах та звітних наукових конференціях викладачів і співробітників Львівського національного університету імені Івана Франка (2009, 2011);

15 міжнародних та українських наукових конференціях: XVII Українська конференція з неорганічної хімії (м. Львів, 2008), XII Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2009” (м. Львів, 2009), XV International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (м. Шклярська Поремба, 2009), XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (м. Львів, 2010), XVI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (м. Львів, 2010), 17 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (м. Ансі, 2010), XIII Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2011” (м. Львів, 2011), XVIII Українська конференція з неорганічної хімії (м. Харків, 2011), II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи” (м. Луцьк, 2012), XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (м. Львів, 2013), XIV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013” (м. Львів, 2013), XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015” (м. Львів, 2015), XVI Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017” (м. Львів, 2017), IV Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (м. Житомир, 2020), XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (м. Львів, 2020).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 24 наукові праці, з них 9 статей (5 – у міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus та Web of Science) та тези 15 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 212 сторінок, у тому числі основний текст – 129 сторінок. Робота містить 76 рисунків, 71 таблицю та 3 додатки. Список використаних джерел нараховує 168 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність, тематику дослідження, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних відомостей про потрійні системи $\{La, Ce\}-\{Ni, Cu, Ge\}-In$, узагальнено відомості про ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем та кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Проаналізовано кристалічні структури сполук, що кристалізуються в структурних типах Mo_2FeV_2 , $ZrNiAl$ та $CeAl_2Ga_2$, як вихідних сполук для заміщення одного з компонентів. Систематизовано відомості про чотирикомпонентні системи з індієм та тетрарні індиїди. На основі літературних даних спрогнозовано можливий характер взаємодії у досліджуваних у цій роботі системах.

У **другому розділі** описано методику експериментальних досліджень. Зразки для досліджень масою 0,5–1 г виготовляли сплавленням шихти чистих металів в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим

електродом в атмосфері очищеного аргону, який очищали попередньою плавкою гетера – пористого титану. Зразки гомогенізували за температури 870 К у запаяних вакуумованих кварцових ампулах у муфельних електропечах з автоматичним регулюванням температури впродовж 30 діб. Відпалені сплави гартували у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Для отримання монокристалів застосовували спеціальну термічну обробку сплавів, попередньо запаяних у кварцових ампулах у програмованих муфельних печах Nabertherm HTCT 01/16 з автоматичним контролем температури або високочастотній печі Hüttinger Elektronik, Freiburg, Typ TIG 1.5/300.

Порошкові рентгенограми для фазового аналізу зразків отримували з використанням дифрактометрів ДРОН 2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання), STOE Stadi P (Cu $K\alpha$ -випромінювання), PANanalytical X'Pert Pro (Cu $K\alpha$ -випромінювання) та порошкової камери Гінґ'є (EnrafNonius FR552) (Cu $K\alpha$ -випромінювання), обладнаної технікою обробки зображення (FujiFilm, BAS-READER 1800). Аналіз дифрактограм здійснювали за допомогою програми Stoe WinXPOW.

Уточнення кристалічної структури сполук проводили на основі масивів експериментальних відбиттів, отриманих на порошковому дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K\alpha$ -випромінювання) та на монокристалічних дифрактометрах CAD4 (Ag $K\alpha$ -випромінювання), STOE IPDS-II (Mo $K\alpha$ -випромінювання) та Oxford Diffraction Xcalibur 3 (Mo $K\alpha$ -випромінювання) за допомогою пакетів програм FullProf та SHELX-97.

Локальний рентгеноспектральний аналіз за допомогою скануючих електронних мікроскопів РЕММА-102-02 та Leica 420i використовували для кількісного та якісного аналізу шліфів та монокристалів.

Дослідження магнітних властивостей здійснювали з використанням магнетометра фірми Quantum Design MPMS SQUID в температурному інтервалі 1,7÷300 К і магнітному полі до 5,5 Т. Вимірювання питомої теплоємності та електроопору проводили в температурному інтервалі 0,35÷300 К та зовнішніх магнітних полях до 9 Т, використовуючи обладнання Quantum Design PPMS.

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження взаємодії компонентів у квазіподвійних системах $R_2T_2\text{In}_{1-x}M_x$ та $R_2T_{2-x}\text{Ge}_x\text{In}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$; $M - p$ -елемент III–V груп періодичної системи) і споріднених до них з використанням методів рентгенофазового, рентгеноструктурного та рентгеноспектрального аналізів сплавів, уточнення кристалічної структури сполук та вимірювання магнітних та електротранспортних властивостей окремих фаз.

Системи $R_2T_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$) за 870 К характеризуються обмеженою розчинністю четвертого компонента (Al) у сполуках $R_2T_2\text{In}$ зі збереженням вихідної структури типу Mo_2FeB_2 : $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}_{1-0,65}\text{Al}_{0-0,35}$, $a = 0,7627-0,7582(9)$ нм, $c = 0,3905-0,3893(7)$ нм, $V = 0,2272-0,2238(1)$ нм³; $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}_{1-0,65}\text{Al}_{0-0,35}$, $a = 0,7530-0,7489(3)$ нм, $c = 0,3722-0,3720(2)$ нм, $V = 0,2110-0,2086(1)$ нм³; $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{In}_{1-0,8}\text{Al}_{0-0,2}$, $a = 0,7797-0,7789(5)$ нм, $c = 0,3991-0,3990(3)$ нм, $V = 0,2426-0,2421(1)$ нм³ та $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}_{1-0,8}\text{Al}_{0-0,2}$, $a = 0,7737-0,7727(2)$ нм, $c = 0,3924-0,3923(1)$ нм, $V = 0,2349-0,2342(1)$ нм³.

Системи $R_2T_2In_{1-x}Sn_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$) за 870 К характеризуються утворенням обмежених твердих розчинів зі структурою типу Mo_2FeB_2 : $La_2Ni_2In_{1-0,5}Sn_{0-0,5}$, $a = 0,7627-0,7493(3)$ нм, $c = 0,3905-0,3891(2)$ нм, $V = 0,2272-0,2185(1)$ нм³; $Ce_2Ni_2In_{1-0,25}Sn_{0-0,75}$, $a = 0,7530-0,7480(2)$ нм, $c = 0,3722-0,3748(1)$ нм, $V = 0,2110-0,2097(1)$ нм³; $La_2Cu_2In_{1-0,85}Sn_{0-0,15}$, $a = 0,7797-0,7786(2)$ нм, $c = 0,3991-0,4001(1)$ нм, $V = 0,2426-0,2425(1)$ нм³ та $Ce_2Cu_2In_{1-0,75}Sn_{0-0,25}$, $a = 0,7737-0,7720(3)$ нм, $c = 0,3924-0,3936(1)$ нм, $V = 0,2349-0,2346(1)$ нм³.

У системах $R_2T_2In_{1-x}Bi_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$) за 870 К встановлено відсутність розчинності бісмуту у вихідних сполуках. В області низьких концентрацій Bi переважають фази R_2T_2In та тетрарні фази з невизначеною структурою. Для тетрарної фази складу $Ce_5Cu_{0,57}In_{0,43}Bi_3$ синтезовано монокристали та досліджено кристалічну структуру. При вищих концентраціях бісмуту формуються фази $R(T,In,Bi)_2$ зі структурою типу $ZrNiAl$.

Системи $R_2T_2In_{1-x}Sb_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$) за 870 К характеризуються відсутністю розчинності стибію у сполуках R_2T_2In . У системах з купрумом при низьких концентраціях стибію в рівновазі перебувають фази R_2Cu_2In та чотирикомпонентні фази складу $R(Cu,In,Sb)_2$. В областях високих концентрацій стибію в рівновазі перебувають фази $R(Cu,Sb)$, RCu_2 та $R(Cu,In,Sb)_2$. У системах $R_2Ni_2In_{1-x}Sb_x$ при невеликих концентраціях стибію в рівновазі перебувають фази R_2Ni_2In та $R(Ni,In,Sb)$. У разі збільшення вмісту стибію фазовий аналіз ускладнюється наявністю чотирикомпонентних фаз з невідомою структурою, серед яких $R(Ni,In,Sb)$ та $R(Ni,In,Sb)_2$.

У системах $R_2T_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$) за 870 К простежується незначна розчинність галію у вихідних сполуках з утворенням твердих розчинів заміщення зі структурою типу Mo_2FeB_2 : $La_2Ni_2In_{1-0,8}Ga_{0-0,2}$, $a = 0,7627-0,7609(4)$ нм, $c = 0,3905-0,3898(3)$ нм, $V = 0,2272-0,2257(1)$ нм³; $Ce_2Ni_2In_{1-0,8}Ga_{0-0,2}$, $a = 0,7530-0,7503(3)$ нм, $c = 0,3722-0,3718(2)$ нм, $V = 0,2110-0,2093(1)$ нм³; $La_2Cu_2In_{1-0,65}Ga_{0-0,35}$, $a = 0,7797-0,7774(3)$ нм, $c = 0,3991-0,3999(3)$ нм, $V = 0,2426-0,2417(1)$ нм³ та $Ce_2Cu_2In_{1-0,65}Ga_{0-0,35}$, $a = 0,7737-0,7709(4)$ нм, $c = 0,3924-0,3936(3)$ нм, $V = 0,2349-0,2339(1)$ нм³.

У системах $R_2T_2-xGe_xIn$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$) за 870 К встановлено, що заміщення атомів нікелю (чи купруму) атомами германію в сполуках R_2T_2In не відбувається. В рівновазі перебувають фази $R(T,In)_2$ зі структурою типу AlB_2 та $RTGe$ зі структурою типу $TiNiSi$, а також тетрарні фази з невідомою структурою. Для фази складу $Ce_{34,71}Ni_{21,81}Ge_{14,57}In_{28,90}$ синтезовано монокристали та досліджено кристалічну структуру.

Під час вивчення впливу заміщення рідкісноземельного металу на характер взаємодії досліджено системи $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Si, Ge$) за 870 К, встановлено незначну розчинність алюмінію і галію у сполуці Gd_2Cu_2In з утворенням обмежених твердих розчинів та відсутність розчинності сіліцію і германію у сполуці Gd_2Cu_2In : $Gd_2Cu_2In_{1-0,50}Al_{0-0,50}$ (СТ Mo_2FeB_2), $a = 0,7528-0,7493(2)$ нм, $c = 0,3798-0,3812(1)$ нм та $V = 0,2152-0,2140(1)$ нм³; $Gd_2Cu_2In_{1-0,75}Ga_{0-0,25}$ (СТ Mo_2FeB_2), $a = 0,7528-0,7508(2)$ нм, $c = 0,3798-0,3809(2)$ нм, $V = 0,2152-0,2147(1)$ нм³.

У системах $RNi_2Ge_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce, Pr$) за 870 К розчинності індію у вихідних сполуках не виявлено. Натомість відбувається структурний перехід від структури типу $CeAl_2Ga_2$ до $CaBe_2Ge_2$, який підтверджений розрахунками кристалічної структури нових тетрарних фаз.

Системи $RNi_2Si_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce$) характеризуються незначною розчинністю індію (до 5 ат. %) у вихідних сполуках RNi_2Si_2 зі структурою типу $CeAl_2Ga_2$ з утворенням твердих розчинів заміщення складу $RNi_2Si_{2-1,875}In_{0-0,125}$. Фаза зі структурою типу $CeAl_2Ga_2$ (просторова група (ПГ) $I4/mmm$) зазнає структурної деформації до типу $CaBe_2Ge_2$ (ПГ $P4/nmm$). При зростанні вмісту індію з'являються фази із структурою типу $Pr_5Ni_6In_{11}$ та $CaCu_5$.

Дослідження систем $RCu_{1-x}Ga_xIn$ ($R = La, Ce$) рентгенівськими методами були ускладнені через технічні труднощі у розділенні атомів галію та купруму, тому склад фіксували відповідно до вихідного складу шихти і даних EDX аналізу шліфів. У цих системах за 870 К встановлено існування чотирьох обмежених твердих розчинів: $LaCu_{1,0-0,8}Ga_{0-0,2}In$ (СТ $ZrNiAl$) ($a = 0,7550-0,7520(1)$ нм, $c = 0,4280-0,4304(1)$ нм, $V = 0,2113-0,2108(1)$ нм³), $LaCu_{0,5-0,25}Ga_{0,5-0,75}In$ (СТ $CaIn_2$) ($a = 0,4732(1)-0,4795(1)$ нм, $c = 0,7832(1)-0,7927(2)$ нм, $V = 0,1518(1)-0,1578(1)$ нм³), $CeCu_{1-0,8}Ga_{0-0,2}In$ (СТ $ZrNiAl$) ($a = 0,7492-0,7444(1)$ нм, $c = 0,4245-0,4311(1)$ нм, $V = 0,1967-0,1892(1)$ нм³) та $CeCu_{0,70-0,40}Ga_{0,30-0,60}In$ (СТ $CaIn_2$) ($a = 0,4720(1)-0,4781(1)$ нм, $c = 0,7665(2)-0,7847(2)$ нм, $V = 0,1479(1)-0,1553(1)$ нм³).

При дослідженні систем $RPd_{1-x}Ge_xIn$ ($R = La, Ce, Nd$) за 870 К встановлено часткову розчинність германію у вихідних сполуках з утворенням обмежених твердих розчинів зі структурою типу $ZrNiAl$ при складах $LaPd_{1-0,6}Ge_{0-0,4}In$: $a = 0,7729-0,7537(1)$ нм, $c = 0,4133-0,4404(1)$ нм, $V = 0,2138-0,2167(1)$ нм³; $CePd_{1-0,6}Ge_{0-0,4}In$: $a = 0,7698-0,7477(1)$ нм, $c = 0,4079-0,4377(7)$ нм, $V = 0,2093-0,2119(2)$ нм³; $NdPd_{1-0,5}Ge_{0-0,5}In$: $a = 0,7683-0,7337(1)$ нм, $c = 0,3997-0,4331(1)$ нм, $V = 0,2013-0,2018(1)$ нм³.

У системах $RRh_{1-x}Ge_xIn$ ($R = La, Nd$) за 870 К утворюються обмежені тверді розчини на основі вихідних сполук (СТ $ZrNiAl$): $LaRh_{1-0,6}Ge_{0-0,4}In$, $a = 0,7610-0,7530(7)$ нм, $c = 0,4129-0,4472(6)$ нм, $V = 0,2071-0,2196(4)$ нм³; $NdRh_{1-0,5}Ge_{0-0,5}In$: $a = 0,7534-0,7314(1)$ нм, $c = 0,4028-0,4294(1)$ нм, $V = 0,1980-0,1989(1)$ нм³.

У системі $CeCu_{1-x}Ag_xIn$ за 870 К встановлено існування твердого розчину заміщення на основі вихідної сполуки складу $CeCu_{1-0,6}Ag_{0-0,4}In$ (СТ $ZrNiAl$): $a = 0,7490-0,7548(2)$ нм, $c = 0,4240-0,42621(13)$ нм, $V = 0,2060-0,2103(1)$ нм³.

Дослідження фазових рівноваг у системах підтверджено результатами локального рентгеноспектрального аналізу.

Кристалічні структури сполук. Встановлено існування 30 нових тетрарних та тернарних сполук, кристалічну структуру 24 з яких визначено методом монокристала. Кристалічну структуру сполук $YbNiGe$ та Gd_2Cu_2In уточнено методом монокристала.

Сполука $Ce_7Ni_{4,73}Ge_{3,27}In_6$. Власний СТ, ПГ $P6/m$, $a = 1,1385(2)$ нм, $c = 0,4212(1)$ нм, координати атомів: Ce1 $1a$ 0 0 0, $U_{екв.} = 0,0088(2)$, Ce2 $6j$ 0,30278(4) 0,38070(4) 0, $U_{екв.} = 0,0104(2)$, In $6k$ 0,16667(5) 0,51751(5) 1/2, $U_{екв.} = 0,0112(2)$, Ni1 $2c$

1/3 2/3 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0141(2)$, $M^* 6k$ 0,15842(8) 0,23965(9) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0121(3)$.
 $*M = 0,54(3) \text{ Ge} + 0,46(3) \text{ Ni}$.

Сполука **Nd₃₉Ir_{10,98}In_{36,02}**. Власний СТ, ПГ *P6m*, $a = 3,1754(6)$ нм, $b = 3,7625(8)$ нм, $c = 0,37802(8)$ нм, координати атомів: Nd1 4h 0,04614(7) 0,41539(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0213(5)$, Nd2 4h 0,06978(7) 0,20390(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0187(5)$, Nd3 4h 0,09069(7) 0,00114(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0187(5)$, Nd4 4h 0,10301(7) 0,10444(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0167(5)$, Nd5 4h 0,10922(7) 0,30531(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0178(5)$ Nd6 4h 0,15721(7) 0,45109(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0197(5)$, Nd7 4h 0,20536(7) 0,36916(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0177(5)$, Nd8 4h 0,21555(7) 0,11285(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0192(5)$, Nd9 4h 0,22300(7) 0,21686(6) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0222(5)$, Nd10 4h 0,24672(7) 0,01417(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0188(5)$, Nd11 4h 0,28857(7) 0,29963(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0173(5)$, Nd12 4h 0,31892 0,40004(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0173(5)$, Nd13 4h 0,32461 0,15171(6) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0252(5)$, Nd14 4h 0,36793(7) 0,04868(6) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0234(5)$, Nd15 4h 0,39125 0,26307(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0213(5)$, Nd16 4h 0,44184(7) 0,35098(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0194(5)$, Nd17 4h 0,44806(8) 0,13131(6) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0257(6)$, Nd18 4h 0,49049(7) 0,21736(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0170(5)$, Nd19 4h 0,49618 (7) 0,43085(5) 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0176(5)$, Nd20 2d 0 1/2 1/2, $U_{\text{екв.}} = 0,0198(7)$, Ir1 4g 0,05551(5) 0,26384(4) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0176(3)$, Ir2 4g 0,06503(5) 0,05546(4) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0187(3)$, Ir3 4g 0,25256(6) 0,16307(4) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0267(4)$, Ir4 4g 0,27204(5) 0,35619(4) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0206(4)$, Ir5 4g 0,31684(6) 0,00377(4) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0258(4)$, $M^* 4g$ 0,38300(7) 0,11132(5) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0213(9)$, In1 4g 0,02680(9) 0,13718(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0199(6)$, In2 4g 0,03540(10) 0,34283(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0206(7)$, In3 4g 0,08373(9) 0,48575(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0215(7)$, In4 4g 0,12036(9) 0,38142(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0213(7)$, In5 4g 0,15703(9) 0,16469(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0206(6)$, In6 4g 0,16088(9) 0,04998(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0205(6)$, In7 4g 0,20408(10) 0,29676(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0239(7)$, In8 4g 0,24225(9) 0,43790(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0206(7)$, In9 4g 0,29272(10) 0,08174(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0230(7)$, In10 4g 0,31212(9) 0,22613(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0216(7)$, In11 4g 0,36050 0,33593 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0218(7)$, In12 4g 0,40135(10) 0,19120(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0209(7)$, In13 4g 0,40704(10) 0,42093(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0233(7)$, In14 4g 0,45692(9) 0,06146(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0212(7)$, In15 4g 0,48209(9) 0,28715(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0203(7)$, In16 2a 0 0 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0211(9)$, In17 4g 0,14037(9) 0,24054(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0238(7)$, In18 4g 0,32833(9) 0,47181(7) 0, $U_{\text{екв.}} = 0,0262(8)$. $*M = 0,49(2) \text{ Ir} + 0,51(2) \text{ In}$.

В таблиці 1 наведено кристалографічні характеристики досліджених сполук. Більшість структур уточнено методом монокристала, за винятком тих, які виділені сірим кольором; їхня кристалічна структура уточнена методом порошку.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики досліджених сполук

№	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1.	Ce ₇ Ni _{4,73} Ge _{3,27} In ₆	Ce ₇ Ni ₅ Ge ₃ In ₆	<i>P6/m</i>	1,1385(2)	–	0,4212(1)
2.	La ₇ Ni _{4,46} Ge _{3,54} In ₆	Ce ₇ Ni ₅ Ge ₃ In ₆	<i>P6/m</i>	1,14705(9)	–	0,42682(4)
3.	Pr ₇ Ni _{4,96} Ge _{3,04} In ₆	Ce ₇ Ni ₅ Ge ₃ In ₆	<i>P6/m</i>	1,1355(6)	–	0,4183(2)
4.	Nd ₇ Ni _{4,91} Ge _{3,09} In ₆	Ce ₇ Ni ₅ Ge ₃ In ₆	<i>P6/m</i>	1,1345(7)	–	0,4071(7)

Закінчення табл. 1

№	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
5.	Sm ₇ Ni _{4,31} Ge _{3,69} In ₆	Ce ₇ Ni ₅ Ge ₃ In ₆	<i>P6/m</i>	1,1335(2)	–	0,4043(1)
6.	Gd ₇ Ni ₅ Ge ₃ In ₆	Ce ₇ Ni ₅ Ge ₃ In ₆	<i>P6/m</i>	1,1267(6)	–	0,4007(3)
7.	LaPd _{0,81} Ge _{0,19} In	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,7646(6)	–	0,4278(8)
8.	CePd _{0,71} Ge _{0,29} In	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,7517(2)	–	0,4333(1)
9.	PrPd _{0,73} Ge _{0,27} In	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,7504(1)	–	0,42825(9)
10.	LaRh _{0,65} Ge _{0,35} In	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,75280(11)	–	0,43395(9)
11.	CeRh _{0,71} Ge _{0,29} In	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,74889(11)	–	0,42603(9)
12.	PrRh _{0,75} Ge _{0,25} In	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,74877(11)	–	0,41992(8)
13.	NdRh _{0,70} Ge _{0,30} In	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,74755(11)	–	0,41886(8)
14.	SmRh _{0,67} Ge _{0,33} In	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,74610(11)	–	0,41391(8)
15.	Nd ₃₉ Ir _{10,98} In _{36,02}	Nd ₃₉ Ir _{10,98} In _{36,02}	<i>Pbam</i>	3,1754(6)	3,7625(8)	0,37802(8)
16.	NdAu _{0,55} In _{1,45}	CaIn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	0,48215(7)	–	0,75755(15)
17.	La ₅ Ir _{1,73} In _{4,27}	Lu ₅ Ni ₂ In ₄	<i>Pbam</i>	0,83333(16)	1,8613(4)	0,38568(7)
18.	YbNiGe	TiNiSi	<i>Pnma</i>	0,67501(14)	0,41743(8)	0,72228(14)
19.	Ce ₅ Cu _{0,57} In _{0,43} Bi ₃	Hf ₅ CuSn ₃	<i>P6₃/mcm</i>	0,96706(14)	–	0,66241(13)
20.	Gd ₂ Cu ₂ In	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,75204(11)	–	0,38168(8)
21.	CeNi ₂ GeIn	CaBe ₂ Ge ₂	<i>P4/nmm</i>	0,42366(6)	–	1,0183(2)
22.	LaNi _{1,98} Ge _{0,8} In _{1,2}	CaBe ₂ Ge ₂	<i>P4/nmm</i>	0,443139(8)	–	1,0257(2)
23.	PrNi ₂ Ge _{1,5} In _{0,5}	CaBe ₂ Ge ₂	<i>P4/nmm</i>	0,42049(6)	–	0,9908(2)
24.	CeNi ₂ SiIn	CaBe ₂ Ge ₂	<i>P4/nmm</i>	0,4222(1)	–	1,0182(3)
25.	LaCu _{0,4} Ga _{0,6} In	CaIn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	0,4736(1)	–	0,7866(2)
26.	CeCu _{0,5} Ga _{0,5} In	CaIn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	0,4707(1)	–	0,7671(2)
27.	CeNi ₃ In ₅ Sn	LaNi ₃ In ₆	<i>Pmmn</i>	0,43497(9)	0,75514(15)	1,2142(2)
28.	CeNiIn _{0,57} Sn _{0,43}	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,74213(10)	–	0,40825(8)
29.	Dy ₁₁ Ge _{4,33} In _{5,67}	Sm ₁₁ Ge ₄ In ₆	<i>I4/mmm</i>	1,14329(16)	–	1,6168(3)
30.	Ce ₂ Ni ₂ In _{0,8} Al _{0,2}	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,74994(3)	–	0,37241(2)
31.	Ce ₂ Ni ₂ In _{0,8} Sn _{0,2}	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,75138(2)	–	0,37339(1)
32.	Ce ₂ Cu ₂ In _{0,8} Sn _{0,2}	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,77175(4)	–	0,39353(1)

Магнітні та електротранспортні властивості сполук. Сполуки $\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$ (рис. 1 *a*) і зразки системи $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ (рис. 1 *б*) є парамагнетиками Кюрі-Вайса вище температури 1,71 К. Відхилення кривої $\chi^{-1}(T)$ від модифікованого закону Кюрі-Вайса, що спостерігається в області низьких температур, ймовірно виникає в результаті впливу ефекту кристалічного електричного поля. Як показано у верхніх вставках на рис. 1, магнітна сприйнятливість не має жодних виражених аномалій за низьких температур. Характер залежності $\sigma(H)$ є типовим для парамагнітних систем (нижні вставки на рис. 1).

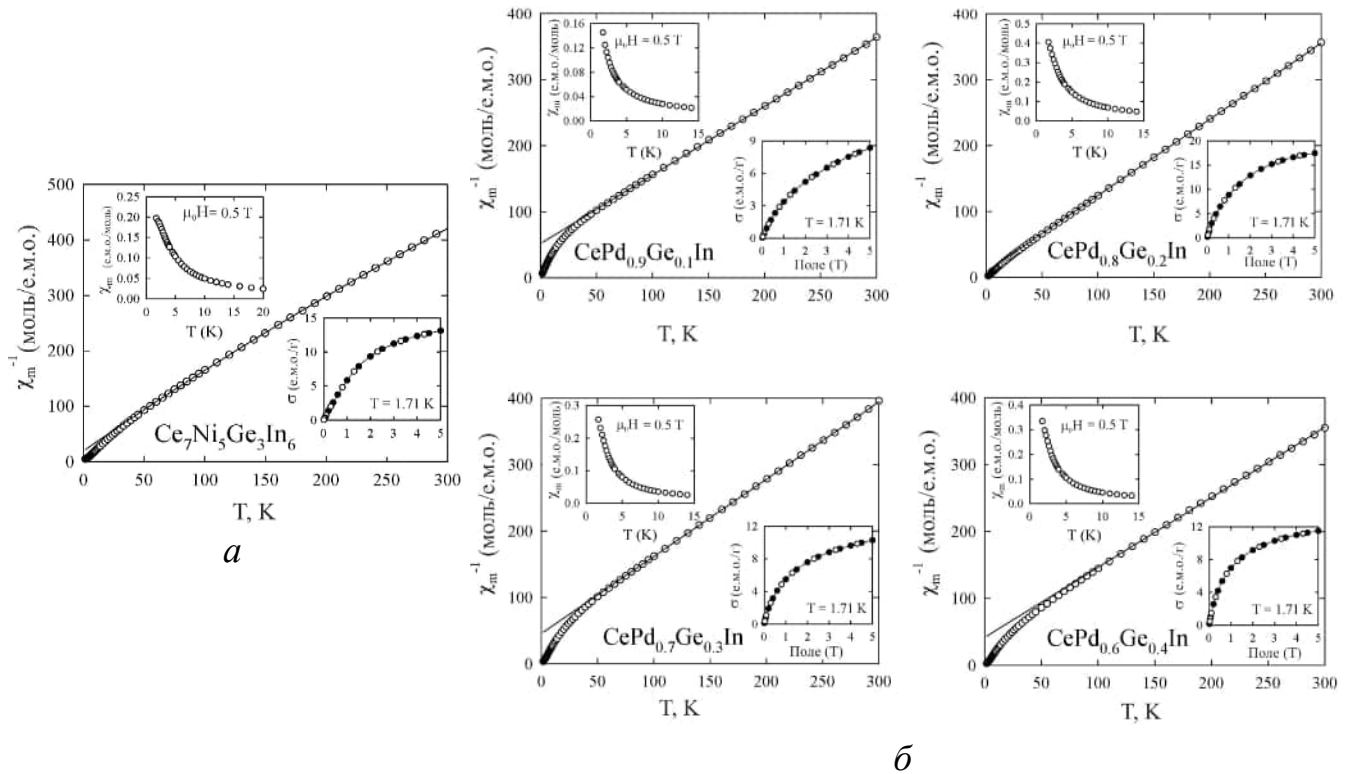


Рис. 1. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості сполуки $\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$ (*a*) і зразків системи $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ (*б*). Верхня вставка – молярна магнітна сприйнятливість за низьких температур. Нижня вставка показує залежність намагніченості за 1,71 К зі збільшенням (темні кружечки) та зменшенням (білі кружечки) прикладеного магнітного поля.

На рис. 2 *a* представлена температурна залежність питомої теплоємності C/T для зразків системи $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ в межах 0,35–20 К. З рис. 2 *б, в* видно, що зі збільшенням сили магнітного поля до 7 Т величина C/T , виміряна за 0,35 К, зменшується. Водночас, максимум на $C/T(T)$ як для $\text{CePd}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{In}$, так і для $\text{CePd}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{In}$ зменшується та зсувається в бік вищих температур, що характерно для розщеплення Зеемана дублетів кристалічного електричного поля (CEF) основного стану.

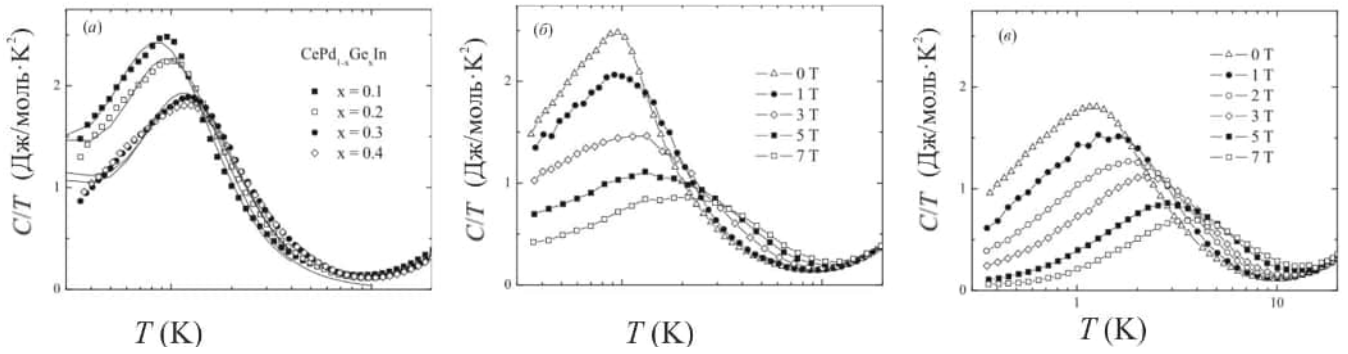


Рис. 2. Температурні залежності питомої теплоємності C/T для $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ ($x = 0,1 \div 0,4$) (а), $\text{CePd}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{In}$ (б), $\text{CePd}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}\text{In}$ (в), виміряні в прикладеному магнітному полі.

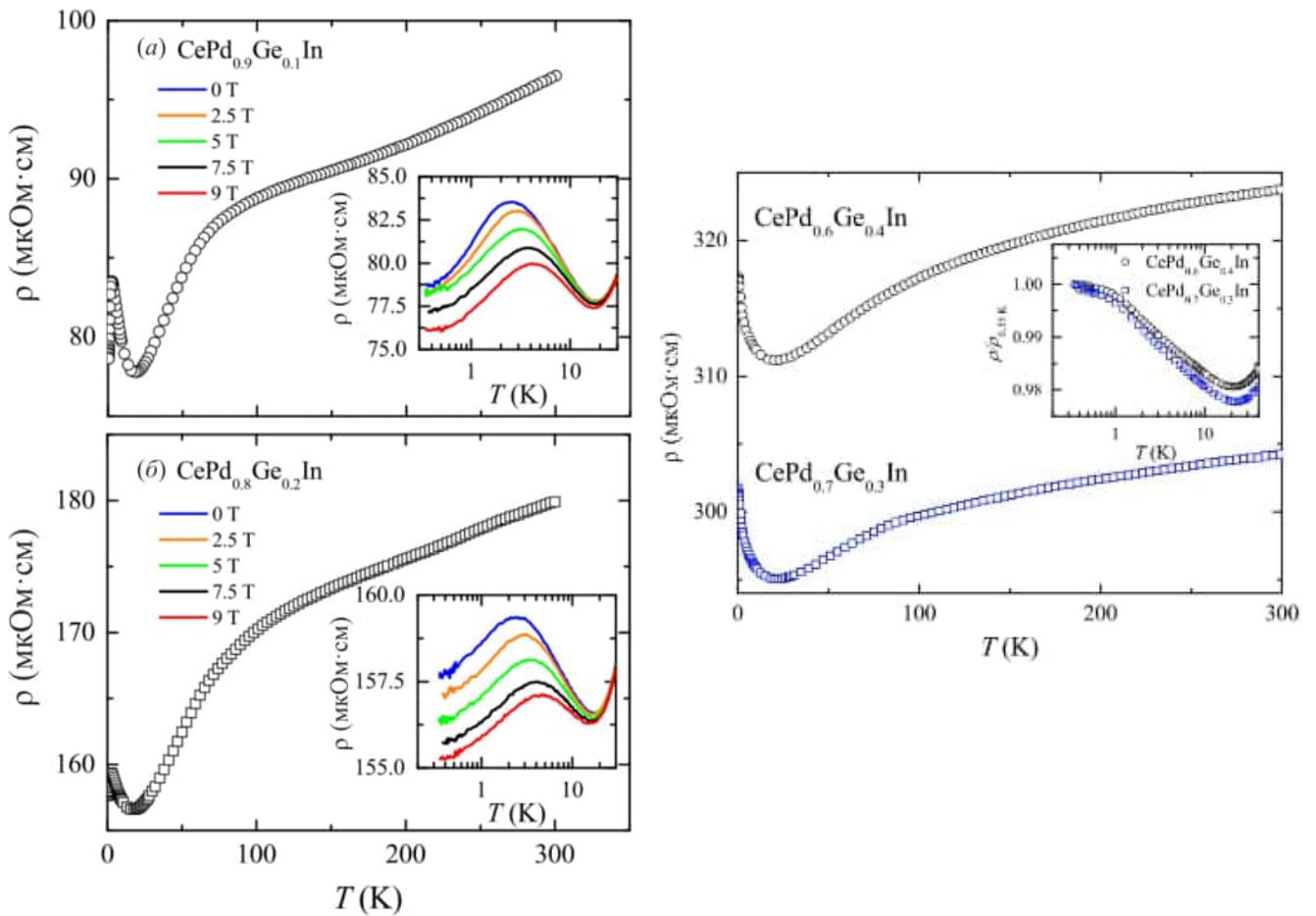


Рис. 3. Температурна залежність електроопору для зразків системи $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$. У вставках показано низькотемпературні зміни опору, виміряні в прикладеному магнітному полі.

Як видно з рис. 3 аномалія електроопору, яка характерна для сполуки CePdIn , перетворюється для $\text{CePd}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{In}$ в широке гало за 70 К, тоді як для сплавів з більшим значенням x близько до цієї температури спостерігається лише злам кривої. З подальшим зниженням температури (див. вкладки на рис. 3) опір кожного зі зразків проходить через мінімум біля 17 К, потім збільшується квазі-

логарифмічно в широких температурних межах і, зрештою, або насичується за низьких температур, як виявлено для двох сплавів, багатих германієм, або утворює гострий максимум за температури 2,5 К, як це спостерігається для сплавів з $x = 0,1$ і $0,2$. Спостережувана зміна величини низькотемпературного опору і, зокрема, його тенденція до насичення, узгоджується зі зростанням рівня атомного неупорядкування в межах серії зразків системи $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$, і наближається максимуму для сплаву $\text{CePd}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}\text{In}$. Отже, високий ступінь структурного неупорядкування зумовлює відсутність когерентності Кондо в сплавах з $x = 0,3$ та $x = 0,4$, для яких прикладення зовнішнього магнітного поля спричиняє не тільки знижений питомий опір, але й виражену зміну його температурної залежності.

У четвертому розділі наведено обговорення результатів експериментальних досліджень, проаналізовано особливості взаємодії компонентів у досліджених та споріднених системах, висвітлено кристалохімічні особливості сполук.

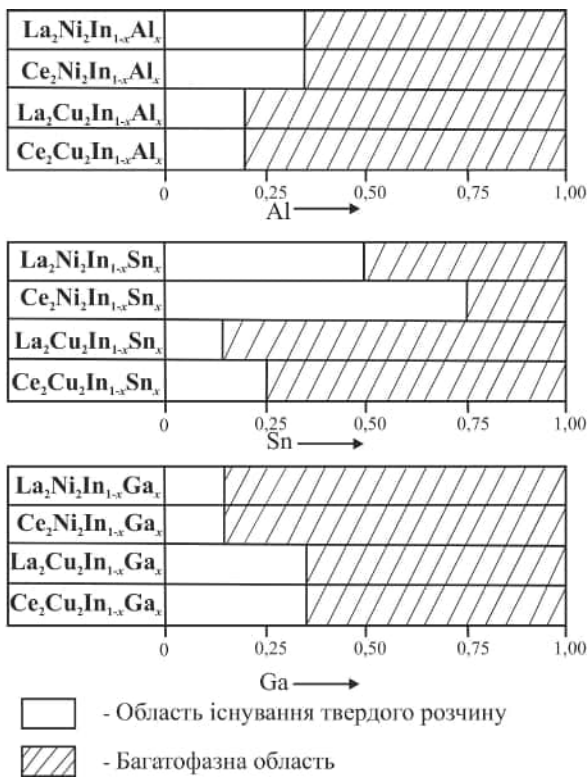


Рис. 4. Протяжність твердих розчинів у системах $R_2T_2\text{In}_{1-x}M_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$; $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}$).

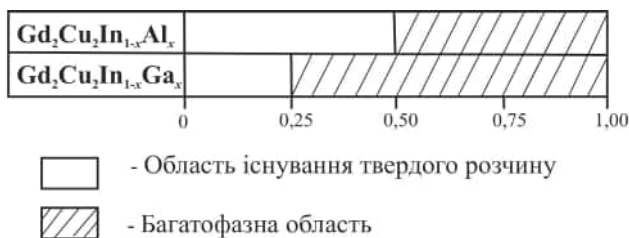


Рис. 5. Протяжність твердих розчинів у системах $\text{Gd}_2\text{Cu}_2\text{In}_{1-x}M_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$).

У досліджуваних системах $R_2T_2\text{In}_{1-x}M_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$; $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$) не простежується повного заміщення з утворенням неперервних рядів твердих розчинів, незважаючи на подібність електронної будови та близькість розмірів атомів, якими заміщали індій (рис. 4).

У системах $R_2T_{2-x}\text{Ge}_x\text{In}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$; $0 \leq x \leq 2$) розчинності Ge та Ni (чи Cu) у тернарних сполуках $R_2T_2\text{In}$ та $R_2\text{Ge}_2\text{In}$ не спостерігали, незважаючи на близькі значення ковалентних радіусів атомів Ni та Cu з одного боку та Ge з іншого ($r_{\text{Ni}} = 0,115$ нм, $r_{\text{Cu}} = 0,117$ нм, $r_{\text{Ge}} = 0,122$ нм), а також ізоструктурність сполук $R_2T_2\text{In}$ та $R_2\text{Ge}_2\text{In}$. Очевидно, розмірний та структурний фактори тут не відіграють вирішальної ролі, а основним чинником є різна хімічна природа елементів: Ni та Cu є d -металами, а Ge – p -елементом.

Заміна рідкісноземельних металів лантану та церію на гадоліній не впливає на характер розчинності, змінюється лише протяжність твердих розчинів (рис. 5).

У системах $R_2T_2\text{In}_{1-x}M_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$; $M = \text{Sb}, \text{Bi}$) розчинності стибію та бісмуту у сполуках $R_2T_2\text{In}$ не спостерігали, що, ймовірно, пов'язано

з відмінністю в електронній будові атомів p -елементів ($\text{In} - 5s^25p^1$, $\text{Sb} - 5s^25p^3$, $\text{Bi} - 6s^26p^3$), а також їхніх розмірних характеристиках.

У разі заміщення купруму на галій в сполуках RCuIn ($R = \text{La}, \text{Ce}$) утворюються обмежені тверді розчини незначної протяжності на основі вихідних сполук зі структурою типу ZrNiAl , а при збільшенні концентрації галію відбувається структурний перехід до типу CaIn_2 (рис. 6).

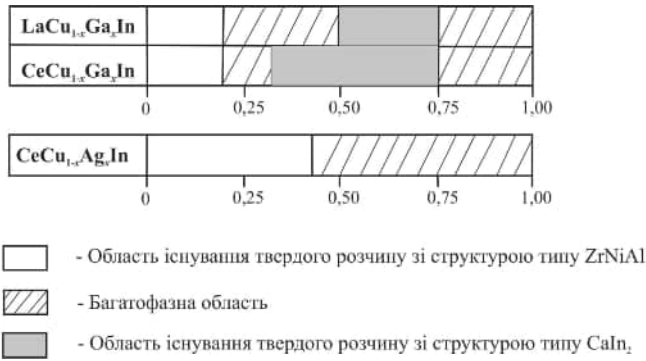


Рис. 6. Протяжність твердих розчинів $\text{CeCu}_{1-0,6}\text{Ag}_{0,4}\text{In}$ та $\text{RCu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{In}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$).

Ba	2a	0	0	0		Ce	2a	0	0	0		Ce	2c	1/4	1/4	z
Al1	4d	0	1/2	1/4	—	Ni	4d	0	1/2	1/4		Ni1	2c	1/4	1/4	z
												Ni2	2a	3/4	1/4	0
Al2	4e	0	0	z	—	Ge	4e	0	0	z		Ge	2c	1/4	1/4	z
												In	2b	3/4	1/4	1/2
СТ BaAl_4 (ПГ $I4/mmm$)						CeNi ₂ Ge ₂ (СТ CeAl_2Ga_2 , ПГ $I4/mmm$)						CeNi ₂ GeIn (СТ CaBe_2Ge_2 , ПГ $P4/nmm$)				

Рис. 7. Взаємозв'язок структурних типів BaAl_4 , CeAl_2Ga_2 та CaBe_2Ge_2 .

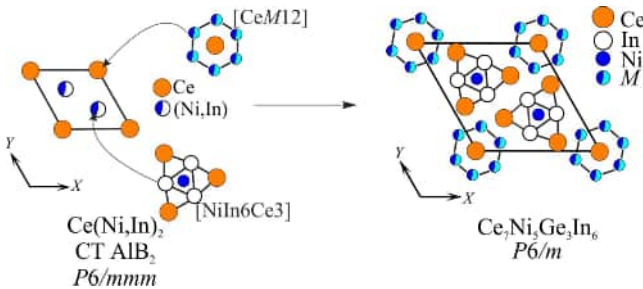


Рис. 8. Взаємозв'язок між структурами сполук $\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$ та $\text{Ce}(\text{Ni}, \text{In})_2$.

При заміщенні германію та силіцію на індій у сполуках складу RT_2M_2 із структурою типу CeAl_2Ge_2 спостерігається концентраційний поліморфізм та структурна трансформація до типу CaBe_2Ge_2 з утворенням твердих розчинів на його основі (рис. 7). Метрика сполуки, як і координаційне оточення атомів не змінюються, многогранники атомів лише піддаються незначній деформації.

Сполуки складу $\text{R}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$ належать до нового структурного типу інтерметалічних сполук ($\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$). Їх можна віднести до родини похідних структурного типу AlB_2 . Впорядковане заміщення атомів алюмінію на гексагональні призми $[\text{RM}_{12}]$ і атомів бору на тригональні призми з центрованими бічними гранями $[\text{NiIn}_6\text{R}_3]$ призводить до формування структури типу $\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$ (рис. 8), згідно формули $[\text{Ce}(\text{Ni}_{0,5}\text{Ge}_{0,5})_6] + 2[\text{NiIn}_3\text{Ce}_3] = \text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$.

Сполуки із структурою типу ZrNiAl : $\text{CePd}_{0,71}\text{Ge}_{0,29}\text{In}$, $\text{LaPd}_{0,81}\text{Ge}_{0,19}\text{In}$, $\text{PrPd}_{0,73}\text{Ge}_{0,27}\text{In}$ та $\text{LaRh}_{0,65}\text{Ge}_{0,35}\text{In}$, $\text{CeRh}_{0,71}\text{Ge}_{0,29}\text{In}$, $\text{PrRh}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}\text{In}$,

$\text{NdRh}_{0,70}\text{Ge}_{0,30}\text{In}$, $\text{SmRh}_{0,67}\text{Ge}_{0,33}\text{In}$ належать до тригонально-призматичних структур, і їх можна розглядати як укладку шести тригональних призм з атомів R навколо атомів статистичної суміші $M1$, з'єднаних між собою ребрами призм, утворюючи гексагональні канали, всередині яких розміщені колони тригональних призм з атомів In навколо атомів статистичної суміші $M2$, або Pd чи Rh (рис. 9).

Сполука $\text{Nd}_{39}\text{Ir}_{10,98}\text{In}_{36,02}$ кристалізується у власному структурному типі. Незважаючи на великі значення параметрів елементарної комірки сполуки $\text{Nd}_{39}\text{Ir}_{10,98}\text{In}_{36,02}$ (символ Пірсона $oP172$), її можна розглядати як структуру зрощення структурних фрагментів простих типів CsCl та AlB_2 . Більші атоми

індію заповнюють всі деформовані фрагменти типу AlB_2 мають різні розміри, і, відповідно, більші фрагменти заповнені атомами індію, а менші – атомами ірідію та статистичної суміші In/Ir (рис.10).

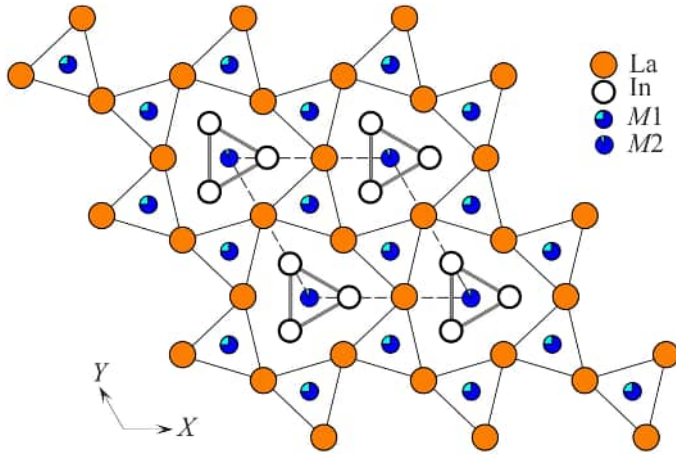


Рис. 9. Укладка тригональних призм у структурі сполуки $LaPd_{0,81}Ge_{0,19}In$.

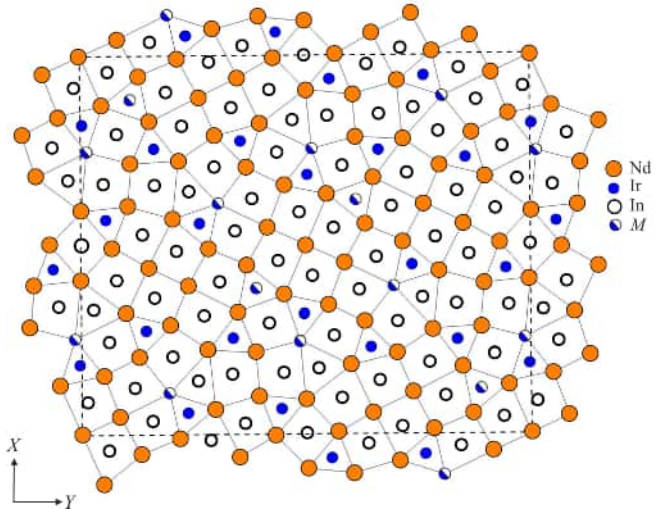


Рис. 10. Сітки з фрагментів типів $CsCl$ і AlB_2 у структурі сполуки $Nd_{39}Ir_{10,98}In_{36,02}$.

Як укладку фрагментів простих типів $CsCl$ та AlB_2 можна представити і структуру сполуки $La_5Ir_{1,73}In_{4,27}$ (рис. 11). Сполука $La_5Ir_{1,73}In_{4,27}$ (СТ $Lu_5Ni_2In_4$) і $Nd_{39}Ir_{10,98}In_{36,02}$ (власний СТ) разом з дослідженими раніше сполуками R_2Ni_2In (СТ Mo_2FeB_2), $R_{11}T_4In_9$ (СТ $Nd_{11}Pd_4In_9$) є представниками гомологічної серії інтерметалічних сполук, яка базується на фрагментах простих типів AlB_2 та $CsCl$.

Структуру сполуки $YbNiGe$ з геометричної точки зору можна розглядати як укладку тривимірних сіток, утворених взаємно нахиленими гексагонами $[Ni_3Ge_3]$ (рис. 12 а), центрованими атомами Yb. В цій структурі можна виділити тривимірні зигзагоподібні каркаси, утворені взаємопроникними тетраедрами $[NiGe_3]$ та $[GeNi_3]$ (рис. 12 б).

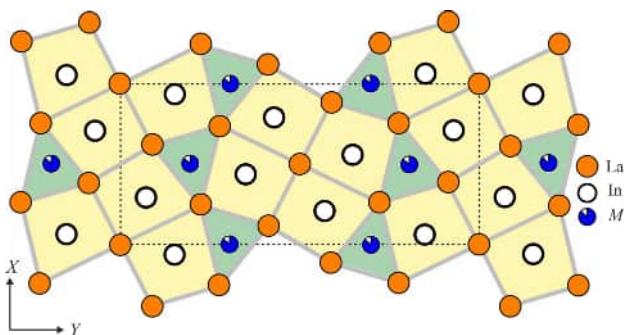


Рис. 11. Укладка деформованих структурних фрагментів $CsCl$ та AlB_2 у структурі сполуки $La_5Ir_{1,73}In_{4,27}$.

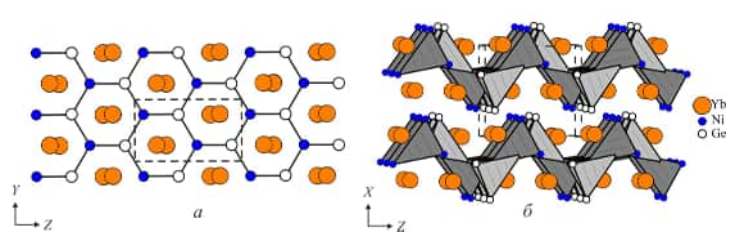


Рис.12. Гексагональні сітки $[Ni_3Ge_3]$, центровані атомами Yb (а) та 3D каркас, утворений тетраедрами $[NiGe_3]$ та $[GeNi_3]$ (б) у структурі сполуки $YbNiGe$.

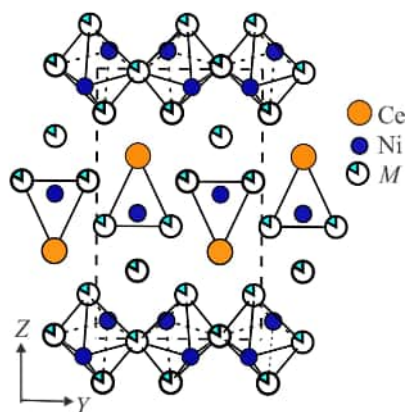


Рис. 13. Ланцюги порожніх октаедрів [PNi₂M₄] і шари тригональних призм [NiCe₂M₆] в структурі сполуки CeNi₃In₅Sn.

Структура сполуки CeNi₃In₅Sn має спільні риси зі структурами типу YNiAl₄ та MgCuAl₂, а саме фрагменти останньої містяться в обидвох структурах. У структурі сполуки CeNi₃In₅Sn вздовж напрямку Y плоскі сітки атомів на двох висотах ($x = 0,25$ і $0,75$) розвернуті одна відносно одної на 180° (рис. 13), як і в структурі типу TiNiSi. У структурі сполуки CeNi₃In₅Sn можна виділити шари ізольованих тригональних призм і ланцюгів з порожніх октаедрів, які мають спільні вершини вздовж осі Y.

ВИСНОВКИ

Методами рентгенівського фазового, структурного та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів вивчено взаємодію компонентів у сорока двох квазіподвійних системах за 870 K, встановлено тип та протяжність твердих розчинів заміщення, структурні характеристики фазових складових у них.

1. У системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Sn, Ga$) встановлено існування 12 обмежених твердих розчинів заміщення із структурою типу Mo₂FeB₂. Системи $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Bi, Sb$) та $R_2T_{2-x}Ge_xIn$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$) характеризуються відсутністю розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках R_2T_2In .

2. У системах $RCu_{1-x}Ga_xIn$ ($R = La, Ce$) у разі збільшення концентрації галію відбувається структурна трансформація твердого розчину із структурою типу ZrNiAl у твердий розчин із структурою типу CaIn₂. У системах $RNi_2Ge_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce, Pr$) тверді розчини на основі сполук RNi_2Ge_2 не утворюються, проте відбувається структурний перехід від типу CeAl₂Ga₂ до типу CaBe₂Ge₂ з формуванням обмежених твердих розчини на основі фази зі структурою типу CaBe₂Ge₂.

3. Синтезовані та структурно досліджені 30 нових тетраарних та тернарних сполук $R_7Ni_{5\pm x}Ge_{3\pm x}In_6$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$; CT Ce₇Ni₅Ge₃In₆), CePd_{0,71}Ge_{0,29}In, LaPd_{0,81}Ge_{0,19}In, PrPd_{0,73}Ge_{0,27}In, LaRh_{0,65}Ge_{0,35}In, CeRh_{0,71}Ge_{0,29}In, PrRh_{0,75}Ge_{0,25}In, NdRh_{0,70}Ge_{0,30}In, SmRh_{0,67}Ge_{0,33}In та CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43} (CT ZrNiAl), Ce₅Cu_{0,57}In_{0,43}Bi₃ (CT Hf₅CuSn₃), CeNi₃In₅Sn (CT LaNi₃In₆), LaNi₂Ge_{0,8}In_{1,2}, CeNi₂GeIn, PrNi₂Ge_{1,5}In_{0,5} та CeNi₂SiIn (CT CaBe₂Ge₂), LaCu_{0,4}Ga_{0,6}In та CeCu_{0,5}Ga_{0,5}In (CT CaIn₂), Ce₂Ni₂In_{0,8}Al_{0,2}, Ce₂Ni₂In_{0,8}Sn_{0,2} та Ce₂Cu₂In_{0,8}Sn_{0,2} (CT Mo₂FeB₂), Nd₃₉Ir_{10,98}In_{36,02} (власний структурний тип), NdAu_{0,55}In_{1,45} (CT CaIn₂), La₅Ir_{1,73}In_{4,27} (CT Lu₅Ni₂In₄), Dy₁₁Ge_{4,33}In_{5,67} (CT Sm₁₁Ge₄In₆). Кристалічну структуру 24 з них вивчено методом монокристала. Для двох відомих тернарних сполук YbNiGe (CT TiNiSi) та Gd₂Cu₂In (CT Mo₂FeB₂) кристалічну структуру уточнено методом монокристала.

4. Проведено кристалохімічний та топологічний аналізи ряду нових тетрарних та тернарних індидів, встановлено їх взаємозв'язки з відомими простими структурними типами. Для сполук $\text{Nd}_{39}\text{Ir}_{10,98}\text{In}_{36,02}$ та $\text{La}_5\text{Ir}_{1,73}\text{In}_{4,27}$ встановлено приналежність до гомологічної серії, побудованої на основі фрагментів типів CsCl та AlB_2 .

5. Визначальними факторами для утворення твердих розчинів заміщення у досліджених системах є розмірний і структурний, та подібна будова зовнішнього енергетичного рівня елементів, які взаємозаміщуються.

6. Для сполуки $\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$ проведено дослідження магнітних властивостей, а для фаз системи $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ – магнітних та електротранспортних властивостей. Сполуки попри відсутність магнітного впорядкування, демонструють критичну квантову поведінку (ефект Кондо та важких ферміонів).

ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

- **Chumalo* N.** Crystal structure and magnetic properties of $\text{Ce}_7\text{Ni}_{5\pm x}\text{Ge}_{3\pm x}\text{In}_6$ and $\text{Pr}_7\text{Ni}_{5\pm x}\text{Ge}_{3\pm x}\text{In}_6$ / **N. Chumalo**, G.P. Nychporuk, V.V. Pavlyuk, R. Pöttgen, D. Kaczorowski, V.I. Zaremba // J. Solid State Chem. – 2010. – Vol. 183. – P. 2963–2967.
Особистий внесок здобувачки: синтез зразків здобувачка здійснювала самостійно; отримання масивів дифракційних даних та уточнення кристалічної структури – разом з проф. В.В. Павлюком; дослідження магнітних властивостей – разом з проф. Д. Качоровським; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
- **Чумало* Н.** Дослідження взаємодії компонентів у системах $R_2T_2\text{In}_{1-x}M_x$ ($R = \text{La, Ce}$; $T = \text{Ni, Cu}$; $M = \text{Al, Sn}$; $0 \leq x \leq 1$) / **Н. Чумало**, В. Демчук, Г. Ничипорук, В. Заремба // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 24–30.
Особистий внесок здобувачки: синтез зразків здобувачка здійснювала самостійно; підготовку зразків для металографічних досліджень – разом з студ. В. Демчуком; отримання масивів дифракційних даних та проведення фазового аналізу – разом з зав. лаб. Г.П. Ничипорук; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
- **Dominyuk N.** New quaternary indides $RE_7\text{Ni}_{5-x}\text{Ge}_{3+x}\text{In}_6$ ($RE = \text{La, Nd, Sm}$) / **N. Dominyuk**, V.I. Zaremba, R. Pöttgen // Z. Naturforsch. – 2011. – Vol. 66 b. – P. 433–436.
Особистий внесок здобувачки: синтез зразків та уточнення кристалічної структури сполук здобувачка здійснювала самостійно; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
- **Домінюк Н.** Кристалічна структура сполуки YbNiGe / **Н. Домінюк**, В. Глухий, Г. Ничипорук, З. Шпирка, В. Заремба // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 62–66.
Особистий внесок здобувачки: синтез зразків здобувачка здійснювала

самостійно; отримання масивів дифракційних даних та уточнення кристалічної структури – разом з доктором В. Глухим; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

- **Домінюк Н.** Розчинність *p*-елементів третьої і четвертої груп у сполуці Gd_2Cu_2In / **Н. Домінюк**, Г. Ничипорук, І. Муць, Р. Пьоттген, В. Заремба // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2013. – Вип. 54. Ч.1. – С. 57–63.
Особистий внесок здобувачки: синтез зразків здобувачка здійснювала самостійно; отримання масивів дифракційних даних та уточнення кристалічної структури – разом з доц. І. Муцем; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
- **Dominyuk N.** Influence of nonmagnetic disorder on specific heat and electrical resistivity in Kondo lattice system $CePd_{1-x}Ge_xIn$ / D. Gnida, **N. Dominyuk**, V. Zaremba, D. Kaczorowski // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 622. – P. 681–686.
Особистий внесок здобувачки: синтез сплавів здобувачка здійснювала самостійно; вимірювання властивостей – разом з доктором Д. Гнідою; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
- **Dominyuk N.** $Nd_{39}Ir_{10.98}In_{36.02}$ – A complex intergrowth structure with CsCl- and AlB_2 -related slabs / **N. Dominyuk**, V.I. Zaremba, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen // Z. Naturforsch. – 2015. – Vol. 70(7)b. – P. 497–503.
Особистий внесок здобувачки: синтез сплавів та монокристалів, уточнення кристалічної структури здобувачка здійснювала самостійно; отримання дифракційних даних – разом з інж. У. Родевальд; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
- **Dominyuk N.** $La_5Ir_{1.73}In_{4.27}$ with $Lu_5Ni_2In_4$ -type structure / **N. Dominyuk**, V.I. Zaremba, R. Pöttgen // Z. Naturforsch. – 2020. Vol. 75(6–7)b. – P. 709–713.
Особистий внесок здобувачки: синтез сплавів та монокристалів, уточнення кристалічної структури здобувачка здійснювала самостійно; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
- **Dominyuk N.** The $RECu_{1-x}Ga_xIn$ ($RE = La, Ce$) systems at 870 K / **N. Dominyuk**, G. Nychporuk, I. Muts, V. Zaremba // Chem. Met. Alloys – 2020. – Vol. 13. – P.1–7.
Особистий внесок здобувачки: синтез сплавів та монокристалів здобувачка здійснювала разом з доц. І. Муцем; фазовий аналіз проведено спільно із зав. лаб. Г. Ничипорук; уточнення кристалічної структури здобувачка здійснювала самостійно; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

* (дівоче прізвище дисертантки)

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Чумало*** Н. Кристалічна структура сполуки $Ce_7Ni_5Ge_3In_6$ / **Н. Чумало**, Г. Ничипорук, Р. Заремба, В. Павлюк, В.Заремба // Зб. тез допов. XVII Укр. конф. неорг. хім. – Львів, 2008. – С 203. (*стендова доповідь*)

2. **Чумало* Н.** Дослідження взаємодії компонентів у системах $R_2T_{2-x}Ge_xIn$ та $R_2T_2In_{1-y}M_y$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Sn$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 1$) / **Н. Чумало**, В. Демчук, Г. Ничипорук, В. Заремба // Зб. наук. праць XII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2009” – Львів, 2009. – С. Н8. (стендова доповідь)
3. Nychporuk G. Crystal structure of new indides $CePd_{1-x}Ge_xIn$ ($x = 0.28$) and $LaPd_{1-y}Ge_yIn$ ($y = 0.19$) / G. Nychporuk, **N. Chumalo***, V. Demchuk, V. Hlukhyu, V. Zaremba // Coll. Abstr. XV Int. Sem. Phys. Chem. Solids – Szklarska Poręba, 2009. – P. 54. (стендова доповідь)
4. **Chumalo* N.** Investigation of the interaction in the $CePd_{1-x}Ge_xIn$ system / **N. Chumalo**, G. Nychporuk, V. Hlukhyu, R. Pöttgen, D. Kaczorowski, V. Zaremba // Coll. Abstr. XI Int. Conf. Cryst. Chem. Interm. Compd. – Lviv, 2010. – P. 180. (стендова доповідь)
5. **Chumalo* N.** Crystal structure of $Pr_2Ni_4Ge_3In$ compound / **N. Chumalo**, G. Nychporuk, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, V. Zaremba // Coll. Abstr. XVI Int. Sem. Phys. Chem. Solids. – Lviv, 2010. – P. 55. (стендова доповідь)
6. **Chumalo* N.** Crystal structure of $RE_7Ni_5Ge_3In_6$ ($RE = Pr, Nd$ and Sm) compounds / **N. Chumalo**, G. Nychporuk, V. Pavlyuk, V. Zaremba, B. Heying, R. Pöttgen // Coll. Abstr. 17th Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elem. – Annecy, 2010. – P. 89. (стендова доповідь)
7. **Домінюк Н.** Дослідження взаємодії компонентів у системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Ga, Sb, Bi$; $0 \leq x \leq 1$) / **Н. Домінюк**, Г. Ничипорук, Р. Пьоттген, В. Заремба // Зб. наук. праць. XIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2011”. – Львів, 2011. – С. Н24. (стендова доповідь)
8. **Домінюк Н.** Дослідження системи $LaCu_{1-x}Ga_xIn$ ($x = 0 \div 0,8$) / **Н. Домінюк**, Г. Ничипорук, У. Родевальд, Р. Пьоттген, В. Заремба // Зб. наук. праць. 18 Укр. конф. неорг. хім. – Харків, 2011. – С. 186. (стендова доповідь)
9. Хархаліс А. Дослідження розчинності Алюмінію в тернарних індидах з структурних типів $MnCu_2Al$ та Mo_2FeV_2 / А. Хархаліс, **Н. Домінюк**, Г. Ничипорук, В. Заремба // Зб. наук. праць II Всеукр. наук.-практ. конф. мол. вчен. та студ. “Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи”. – Луцьк, 2012. – С. 164–165. (заочна участь)
10. **Домінюк Н.** Дослідження розчинності Індію в сполуці $LaNi_2Ge_2$ / **Н. Домінюк**, О. Стасюк, Г. Ничипорук, Р. Пьоттген, В. Заремба // Зб. наук. праць. XIV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2013”. – Львів, 2013. – С. Н61. (стендова доповідь)
11. **Dominyuk N.** Crystal structure of $Nd_{39}Ir_{14.14}In_{31}$ / **N. Dominyuk**, G. Nychporuk, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen, V. Zaremba // Coll. Abstr. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Interm. Compd. – Lviv, 2013. – P. 76. (стендова доповідь)
12. Панахид О. Дослідження взаємодії компонентів у системах $RENi_2Si_{2-x}In_x$ ($RE = La, Ce$) / О. Панахид, **Н. Домінюк**, Г. Ничипорук, Я. Галаджун, В. Заремба // Зб. наук. праць. XIV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 2015. – С. Н51. (стендова доповідь)

13. **Домінюк Н.** Система $\text{CeNi}_2\text{Ge}_{2-x}\text{In}_x$ / **Н. Домінюк**, О. Панахид, Г. Ничипорук, І. Муць, Р. Пьоттген, В. Заремба // Зб. наук. праць. XVI наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”. – Львів, 2017. – С. Н39. (стендова доповідь).
14. **Домінюк Н.І.** Система $\text{CeCu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{In}$ при 870 К / **Н.І. Домінюк**, Г.П. Ничипорук, Р.Я. Серкіз, В.І. Заремба // Зб. наук. праць. IV Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. – Житомир, 2020. – С. 128–129. (заочна участь)
15. **Dominyuk N.** The $\text{NdT}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ ($T = \text{Rh}, \text{Pd}$) systems / **N. Dominyuk**, M. Horiacha, G. Nychyporuk, R. Pöttgen, V. Zarembo // Coll. Abstr. XXII Int. Sem. Phys. Chem. Solids. – Lviv, 2020. – P. 36. (стендова доповідь)

* (дівоче прізвище дисертантки)

АНОТАЦІЯ

Домінюк Н.І. Синтез, структура та властивості твердих розчинів р-елементів III–V груп на основі сполук $R_2T_2\text{In}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$) та споріднених до них. – 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.

Представлено результати досліджень взаємодії компонентів у системах: $R_2T_2\text{In}_{1-x}M_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$; $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$), $R_2T_{2-x}\text{Ge}_x\text{In}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$), $\text{Gd}_2\text{Cu}_2\text{In}_{1-x}M_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$), $\text{RNi}_2\text{Ge}_{2-x}\text{In}_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), $\text{RNi}_2\text{Si}_{2-x}\text{In}_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$), $\text{RCu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{In}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$), $\text{RPd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$), $\text{Rrh}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ ($R = \text{La}, \text{Nd}$) та $\text{CeCu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{In}$ за 870 К.

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів встановлено фазовий склад одержаних зразків, а методом рентгеноструктурного аналізу – кристалічні структури фаз. На основі отриманих результатів визначено межі розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках, протяжність і зміну параметрів елементарних комірок твердих розчинів та вплив заміщення на структуру та властивості отриманих сполук. Встановлено, що неперервні ряди твердих розчинів не утворюються в жодній з досліджених систем, тоді як у 27 системах утворюються обмежені тверді розчини заміщення зі структурами типу Mo_2FeB_2 , CaBe_2Ge_2 , ZrNiAl та CaIn_2 . У 15 системах розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках не спостерігали.

Вперше встановлено існування 30 нових тетрарних та тернарних сполук $R_7\text{Ni}_{5\pm x}\text{Ge}_{3\pm x}\text{In}_6$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) (структурний тип (CT) $\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$), $\text{CePd}_{0,71}\text{Ge}_{0,29}\text{In}$, $\text{LaPd}_{0,81}\text{Ge}_{0,19}\text{In}$, $\text{PrPd}_{0,73}\text{Ge}_{0,27}\text{In}$, $\text{LaRh}_{0,65}\text{Ge}_{0,35}\text{In}$, $\text{CeRh}_{0,71}\text{Ge}_{0,29}\text{In}$, $\text{PrRh}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}\text{In}$, $\text{NdRh}_{0,70}\text{Ge}_{0,30}\text{In}$, $\text{SmRh}_{0,67}\text{Ge}_{0,33}\text{In}$ та $\text{CeNiIn}_{0,57}\text{Sn}_{0,43}$ (CT ZrNiAl), $\text{Ce}_5\text{Cu}_{0,57}\text{In}_{0,43}\text{Bi}_3$ (CT Hf_5CuSn_3), $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$ (CT LaNi_3In_6), $\text{LaNi}_2\text{Ge}_{0,8}\text{In}_{1,2}$, CeNi_2GeIn , $\text{PrNi}_2\text{Ge}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ та CeNi_2SiIn (CT CaBe_2Ge_2), $\text{LaCu}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{In}$ та $\text{CeCu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{In}$ (CT CaIn_2), $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}_{0,8}\text{Al}_{0,2}$, $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ та $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ (CT Mo_2FeB_2), $\text{Nd}_{39}\text{Ir}_{10,98}\text{In}_{36,02}$ (власний структурний тип), $\text{NdAu}_{0,55}\text{In}_{1,45}$ (CT CaIn_2), $\text{La}_5\text{Ir}_{1,73}\text{In}_{4,27}$ (CT $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$), $\text{Dy}_{11}\text{Ge}_{4,33}\text{In}_{5,67}$ (CT $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$), кристалічну структуру 24 з яких

досліджено методом монокристала. Для двох відомих тернарних сполук YbNiGe (СТ TiNiSi) та Gd₂Cu₂In (СТ Mo₂FeB₂) кристалічну структуру уточнено методом монокристала.

Обговорено особливості взаємодії компонентів у досліджених системах. Встановлено структурний перехід твердого розчину з структурою типу ZrNiAl у твердий розчин із структурою типу CaIn₂ у системах RCu_{1-x}Ga_xIn ($R = \text{La, Ce}$) та сполук із СТ CeAl₂Ga₂ (RNi₂Ge₂ і RNi₂Si₂) у сполуки RNi₂Ge_{2-x}In_x і RNi₂Si_{2-x}In_x (СТ CaBe₂Ge₂).

Для ряду нових тернарних та тетрарних сполук проведено кристалохімічний та топологічний аналізи та встановлено їхню спорідненість та взаємозв'язки з відомими простими типами інтерметалічних сполук.

Для сполуки Ce₇Ni₅Ge₃In₆ проведено дослідження магнітних властивостей, а для зразків системи CePd_{1-x}Ge_xIn – магнітних та електротранспортних властивостей. Попри відсутність магнітного впорядкування, фази демонструють критичну квантову поведінку (ефект Кондо та важких ферміонів).

Ключові слова: лантан, церій, купрум, нікель, індій, алюміній, галій, силіцій, германій, станум, стибій, бісмут, твердий розчин, метод порошку, метод монокристала, кристалічна структура.

АННОТАЦІЯ

Доминюк Н.И. Синтез, структура и свойства твердых растворов p -элементов III–V групп на основе соединений R_2T_2In ($R = \text{La, Ce}$; $T = \text{Ni, Cu}$) и родственных им. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Министерство образования и науки Украины, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2020.

Представлены результаты исследований взаимодействия компонентов в системах: $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = \text{La, Ce}$; $T = \text{Ni, Cu}$; $M = \text{Al, Ga, Sn, Sb, Bi}$), $R_2T_{2-x}Ge_xIn$ ($R = \text{La, Ce}$; $T = \text{Ni, Cu}$), Gd₂Cu₂In_{1-x}M_x ($M = \text{Al, Ga, Si, Ge}$), RNi₂Ge_{2-x}In_x ($R = \text{La, Ce, Pr}$), RNi₂Si_{2-x}In_x ($R = \text{La, Ce}$), RCu_{1-x}Ga_xIn ($R = \text{La, Ce}$), RPd_{1-x}Ge_xIn ($R = \text{La, Ce, Nd}$), RRh_{1-x}Ge_xIn ($R = \text{La, Nd}$) и CeCu_{1-x}Ag_xIn при 870 К.

Методами рентгеновского фазового и, частично, локального рентгеноспектрального анализов установлено фазовый состав полученных образцов, а методом рентгеноструктурного анализа – кристаллические структуры фаз. На основе полученных результатов определены границы растворимости четвертого компонента в исходных соединениях, протяженность и изменение параметров элементарных ячеек твердых растворов и влияние замещения на структуру и свойства полученных соединений. Установлено, что непрерывные ряды твердых растворов не образуются ни в одной из исследованных систем, тогда как в 27 системах образуются ограниченные твердые растворы замещения со структурами типа Mo₂FeB₂, CaBe₂Ge₂, ZrNiAl и CaIn₂. В 15 системах растворимости четвертого компонента не наблюдали.

Впервые установлено существование 30 новых тетрарных и тернарных соединений $R_7Ni_{5\pm x}Ge_{3\pm x}In_6$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) (СТ $Ce_7Ni_5Ge_3In_6$), $CePd_{0,71}Ge_{0,29}In$, $LaPd_{0,81}Ge_{0,19}In$, $PrPd_{0,73}Ge_{0,27}In$, $LaRh_{0,65}Ge_{0,35}In$, $CeRh_{0,71}Ge_{0,29}In$, $PrRh_{0,75}Ge_{0,25}In$, $NdRh_{0,70}Ge_{0,30}In$, $SmRh_{0,67}Ge_{0,33}In$ и $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$ (СТ $ZrNiAl$), $Ce_5Cu_{0,57}In_{0,43}Bi_3$ (СТ Hf_5CuSn_3), $CeNi_3In_5Sn$ (СТ $LaNi_3In_6$), $LaNi_2Ge_{0,8}In_{1,2}$, $CeNi_2GeIn$, $PrNi_2Ge_{1,5}In_{0,5}$ и $CeNi_2SiIn$ (СТ $CaBe_2Ge_2$), $LaCu_{0,4}Ga_{0,6}In$ и $CeCu_{0,5}Ga_{0,5}In$ (СТ $CaIn_2$), $Ce_2Ni_2In_{0,8}Al_{0,2}$, $Ce_2Ni_2In_{0,8}Sn_{0,2}$ и $Ce_2Cu_2In_{0,8}Sn_{0,2}$ (СТ Mo_2FeB_2), $Nd_{39}Ir_{10,98}In_{36,02}$ (собственный структурный тип), $NdAu_{0,55}In_{1,45}$ (СТ $CaIn_2$), $La_5Ir_{1,73}In_{4,27}$ (СТ $Lu_5Ni_2In_4$), $Dy_{11}Ge_{4,33}In_{5,67}$ (СТ $Sm_{11}Ge_4In_6$), кристаллическую структуру 24 из которых исследовано методом монокристалла. Для двух известных тернарных соединений $YbNiGe$ (СТ $TiNiSi$) и Gd_2Cu_2In (СТ Mo_2FeB_2) кристаллическую структуру уточнено методом монокристалла.

Обсуждены особенности взаимодействия компонентов в исследованных системах. Установлено структурный переход твердого раствора со структурой типа $ZrNiAl$ в твердый раствор со структурой типа $CaIn_2$ в системах $RCu_{1-x}Ga_xIn$ ($R = La, Ce$) и соединений с СТ $CeAl_2Ga_2$ (RNi_2Ge_2 и RNi_2Si_2) в соединения $RNi_2Ge_{2-x}In_x$ и $RNi_2Si_{2-x}In_x$ (СТ $CaBe_2Ge_2$).

Для ряда новых тернарных и тетрарных соединений проведено кристаллохимический и топологический анализы и установлено их родство и взаимосвязи с известными простыми типами интерметаллических соединений.

Для соединения $Ce_7Ni_5Ge_3In_6$ проведено исследование магнитных свойств, а для образцов системы $CePd_{1-x}Ge_xIn$ – магнитных и электротранспортных свойств. Несмотря на отсутствие магнитного упорядочения, соединения демонстрируют критическое квантовое поведение (эффект Кондо и тяжелых фермионов).

Ключевые слова: лантан, церий, медь, никель, индий, алюминий, галлий, кремний, германий, олово, сурьма, висмут, твердый раствор, метод порошка, метод монокристалла, кристаллическая структура.

SUMMARY

Dominyuk N. Synthesis, structure and properties of solid solutions of *p*-elements of the III-V groups based on R_2T_2In ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$) compounds and related. – 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.

The results of studies of the interaction of components in the following systems are presented: $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Ga, Sn, Sb, Bi$), $R_2T_{2-x}Ge_xIn$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$), $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Si, Ge$), $RNi_2Ge_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce, Pr$), $RNi_2Si_{2-x}In_x$ ($R = La, Ce$), $RCu_{1-x}Ga_xIn$ ($R = La, Ce$), $RPd_{1-x}Ge_xIn$ ($R = La, Ce, Nd$), $RRh_{1-x}Ge_xIn$ ($R = La, Nd$) and $CeCu_{1-x}Ag_xIn$ at 870 K.

The phase composition of the obtained samples was established by means of X-ray phase analysis and, partially, scanning electron microscopy (EDX), and the crystal structures of the phases were determined by means of X-ray structural analysis. Based on the obtained results, the ranges of solubility of the fourth component in the initial

compounds, the ranges of solid solutions and the change of unit cell parameters, and the effect of substitution on the structure and properties of the obtained compounds were determined. It was found that continuous solid solutions are not formed in any of the systems, but in 27 systems solid solutions with limited solubility exist, and they crystallize in Mo_2FeB_2 , CaBe_2Ge_2 , ZrNiAl , CaIn_2 structure types. Solid solutions are not formed in 15 systems.

For the first time the existence of 30 quaternary and ternary compounds $R_7\text{Ni}_{5\pm x}\text{Ge}_{3\pm x}\text{In}_6$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$) ($\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$ -type structure), $\text{CePd}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}\text{In}$, $\text{LaPd}_{0.81}\text{Ge}_{0.19}\text{In}$, $\text{PrPd}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{In}$, $\text{LaRh}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}\text{In}$, $\text{CeRh}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}\text{In}$, $\text{PrRh}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{In}$, $\text{NdRh}_{0.70}\text{Ge}_{0.30}\text{In}$, $\text{SmRh}_{0.67}\text{Ge}_{0.33}\text{In}$ (ZrNiAl -type structure) and $\text{CeNiIn}_{0.57}\text{Sn}_{0.43}$ (ZrNiAl -type structure), $\text{Ce}_5\text{Cu}_{0.57}\text{In}_{0.43}\text{Bi}_3$ (Hf_5CuSn_3 -type structure), $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$ (LaNi_3In_6 -type structure), $\text{LaNi}_2\text{Ge}_{0.8}\text{In}_{1.2}$, CeNi_2GeIn , $\text{PrNi}_2\text{Ge}_{1.5}\text{In}_{0.5}$ and CeNi_2SiIn (CaBe_2Ge_2 -type structure), $\text{LaCu}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{In}$ and $\text{CeCu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{In}$ (CaIn_2 -type structure), $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$, $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ and $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ (Mo_2FeB_2 -type structure), $\text{Nd}_{39}\text{Ir}_{10.98}\text{In}_{36.02}$ (own structure type), $\text{NdAu}_{0.55}\text{In}_{1.45}$ (CaIn_2 -type structure), $\text{La}_5\text{Ir}_{1.73}\text{In}_{4.27}$ ($\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$ -type structure), $\text{Dy}_{11}\text{Ge}_{4.33}\text{In}_{5.67}$ ($\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$ -type structure), was determined. The crystal structure of 24 compounds was studied by the single crystal method. For the two known ternary compounds YbNiGe (TiNiSi -type structure) and $\text{Gd}_2\text{Cu}_2\text{In}$ (Mo_2FeB_2 -type structure) the crystal structure was solved by means of single crystal X-ray analysis.

Peculiarities of the component interaction in the studied systems were discussed. The structural transition of a solid solution with the ZrNiAl -type structure to a solid solution with the CaIn_2 -type structure in the $R\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{In}$ systems ($R = \text{La, Ce}$) and transition between the compounds with CeAl_2Ga_2 -type structure ($R\text{Ni}_2\text{Ge}_2$, $R\text{Ni}_2\text{Si}_2$) and CaBe_2Ge_2 -type structure ($R\text{Ni}_2\text{Ge}_{2-x}\text{In}_x$, $R\text{Ni}_2\text{Si}_{2-x}\text{In}_x$) were established.

Crystal chemical and topological analyzes have been performed for a number of new ternary and quaternary compounds and their relationships with known simple types of intermetallic compounds have been established.

For the $\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$ compound the study of magnetic properties was carried out, and for phases of $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ solid solution magnetic and electric transport measurements were performed.

Key words: lanthanum, cerium, copper, nickel, indium, aluminum, gallium, silicon, germanium, tin, antimony, bismuth, solid solution, powder method, single crystal method, crystal structure.