



**ЗАРЕМБА НАЗАР ВАСИЛЬОВИЧ**

УДК 546.682:548.734:669.018

**ІНТЕРМЕТАЛІЧНІ ФАЗИ У СИСТЕМАХ  $RENiIn-RENiM$   
( $RE = La, Ce; M = Al, Ga, Ge$ ) ТА СПОРІДНЕНИХ ДО НИХ**

02.00.01 – неорганічна хімія

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертацією є рукопис.

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

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, професор  
**Павлюк Володимир Васильович**,  
Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерства освіти і науки України,  
професор кафедри неорганічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Барчій Ігор Євгенович**,  
Ужгородський національний університет  
Міністерства освіти і науки України,  
завідувач кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, доцент  
**Гумінілович Руслана Ростиславівна**,  
Національний університет «Львівська політехніка»  
Міністерства освіти і науки України,  
доцент кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії

Захист відбудеться 2 березня 2021 року о 16<sup>00</sup> год 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 \_\_\_ січня 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



З.М. Яремко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Дослідження в галузі неорганічної хімії та кристалохімії мають на меті пошук нових сполук та матеріалів з певними фізичними властивостями для практичного застосування. Знайдені сполуки дозволяють створювати нові або покращувати існуючі пристрої, підвищуючи їхні технологічні характеристики.

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

Велику увагу науковців привертають потрібні системи з складовими різної хімічної природи за участю рідкісноземельних елементів (*RE*), перехідних *d*-металів та *p*-елементів завдяки утворенню в них значної кількості тернарних сполук різного стехіометричного складу, які володіють низкою цікавих фізичних властивостей, насамперед магнітними та електротранспортними, електрохімічними та каталітичними, здатністю до взаємодії з воднем. На сьогоднішній час багато потрібних систем за участю вказаних компонентів вже досліджено: побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану, вивчено кристалічну структуру сполук, які в них утворюються, встановлено кристалохімічні закономірності для них.

Взаємодія компонентів у потрібних системах *RE-d-метал-M* (*M* – *p*-елемент III-IV груп періодичної системи) характеризується утворенням тернарних сполук еквіатомного складу з цікавими структурними характеристиками та фізичними властивостями. Серед цих сполук інтенсивно досліджують, як тернарні в системах *RE-d-метал-In*, так і сполуки інших стехіометричних складів у них, з огляду на той факт, що індій є невід’ємною складовою багатьох функціональних напівпровідникових матеріалів, легкоплавких сплавів, входить у склад антикорозійних покриттів.

В науковому аспекті, а в подальшому і в прикладному, перспективним є дослідження заміщення індію іншим *p*-елементом III-IV груп періодичної системи у тернарних сполуках *REIn* та споріднених до них, з метою встановлення характеру взаємодії компонентів на таких квазіподвійних перерізах, структурних характеристик фазових складових та їхніх 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 наступних держбюджетних тем: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (№ державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної реєстрації 0118U003609). Дисертант виконував експериментальні дослідження, пов’язані із синтезом зразків, пошуком нових сполук і твердих розчинів, визначенням їхніх кристалічних структур та помірів їхніх фізичних властивостей. Частина експериментальних досліджень була проведена Технічному університеті м. Мюнхена (Німеччина) під час наукового стажування в рамках дослідницької стипендії фонду DAAD.

**Мета і завдання дослідження.** Метою даних досліджень є визначення особливостей взаємодії компонентів у системах *RENiIn-RENiM* (*RE* = La, Ce;

$M = \text{Al, Ga, Ge}$ ) при 873 К, встановлення меж розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках, кристалічної структури фазових складових 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  $RENiIn-RENiM$  та споріднених до них.

**Предмет дослідження** – фазовий склад систем, тверді розчини, кристалічна структура тернарних та тетрарних сполук і фазових складових твердих розчинів, їхні фізичні властивості.

**Методи дослідження** – електродугова та височастотна плавка зразків, гомогенізаційний відпал, синтез монокристалів з використанням режимів спеціальної термічної обробки у муфельних та індукційних печах; рентгенофазовий та мікроструктурний аналіз для встановлення фазових рівноваг у досліджуваних системах, локальний рентгеноспектральний аналіз для визначення якісного та кількісного складу фазових складових сплавів та монокристалів; рентгеноструктурний аналіз методами порошку та монокристала для встановлення кристалічної структури сполук, вивчення магнітних та електротранспортних властивостей, квантово-хімічні розрахунки електронної структури.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і частково локального рентгеноспектрального аналізів вперше досліджено взаємодію компонентів у системах  $REIn_{1-x}M_x$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ;  $T = \text{Ni, Cu}$ ;  $M = \text{Al, Ga, Ge}$ ) при 873 К.

У системах  $CeNiIn_{1-x}M_x$  ( $M = \text{Al, Ga}$ ) встановлено формування неперервних рядів твердих розчинів із структурою типу  $ZrNiAl$ , взаємозаміщення  $\text{In}$  та  $\text{Al}(\text{Ga})$  підтверджено уточненням кристалічної структури 3 нових тетрарних сполук. Системи  $LaNiIn_{1-x}M_x$  ( $M = \text{Al, Ga}$ ),  $RENiIn_{1-x}Ge_x$  та  $RECuIn_{1-x}Ga_x$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ) характеризуються утворенням обмежених твердих розчинів заміщення із структурами вихідних сполук.

Досліджено розчинність германію у сполуках  $REPtIn$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ), встановлено утворення обмежених твердих розчинів заміщення  $REPt_{1-0,7}Ge_{0,3}In$ , взаємозаміщення атомів платини на германію підтверджено уточненням кристалічної структури сполуки  $CePt_{0,87}Ge_{0,13}In$  та проаналізовано характер зміни параметрів елементарної комірки в межах твердих розчинів.

Встановлено існування та досліджено кристалічну структуру 10 нових тернарних алюмінідів, 3 з яких:  $i9-CeNi_{2,28}Al_{2,72}$ ,  $EuPt_2Al_3$  і  $EuIr_2Al_4$  є представниками нових структурних типів інтерметалічних сполук. Для сполуки  $La_3Ni_4Al_2$  проведено кристалохімічний аналіз із застосуванням алгоритму Барнігаузена та встановлено взаємозв'язок з структурним типом  $AlB_2$ . Сполука  $o-PrNiAl$  (СТ  $CePdAl$ ) є високотемпературною модифікацією сполуки  $h-PrNiAl$  (СТ  $ZrNiAl$ ), а інтерметаліди серії  $RENi_{2+x}Al_{3-x}$  ( $RE = \text{Ce, Pr, Er, Yb}$ ) належать до родини похідних структурного типу  $CaCu_5$ . Для сполук  $i7-PrNi_{2,31}Al_{2,69}$  та  $i9-PrNi_{2,09}Al_{2,91}$  характерний концентраційний поліморфізм.

Вперше синтезовано та досліджено кристалічну структуру сполуки еквіатомного складу  $\text{LaNiGe}$  (СТ  $\text{LaPtSi}$ , ПГ  $I4_1md$ ), впорядкованого варіанта структурного типу  $\alpha\text{-ThSi}_2$ . Встановлено взаємозаміщення ітербію та кальцію у системі  $\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiGe}$  та досліджено кристалічну структуру сполук  $\text{Yb}_{0,685}\text{Ca}_{0,315}\text{NiGe}$  (СТ  $\text{TiNiSi}$ ) і  $\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,02}\text{NiGe}$  (СТ  $\text{MnAlGe}$ ). Вивчено кристалічну структуру сполуки  $\text{Ca}_{0,265}\text{Yb}_{0,735}\text{Ni}_3\text{Ge}_2$  (власний СТ, ПГ  $P6/m$ ) та встановлено її структурну спорідненість з  $\text{ErNi}_3\text{Ge}_2$  (власний СТ, ПГ  $P-6$ ).

Тернарні індици  $\text{REIrIn}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  синтезовані вперше та доповнюють ряди ізоструктурних сполук із структурами типів  $\text{ZrNiAl}$  та  $\text{CePt}_2\text{In}_2$ , відповідно,  $\text{YbIrIn}$  є представником структурного типу  $\text{TiNiSi}$ . Взаємозаміщення ітербію та кальцію підтверджено уточненням структури сполуки  $\text{Ca}_{0,785}\text{Yb}_{0,215}\text{NiIn}_2$  (СТ  $\text{MgCuAl}_2$ ). Новий тетрарний інтерметалід  $\text{LaNiIn}_{0,43}\text{Ga}_{0,57}$  (СТ  $\text{CeCoAl}$ , ПГ  $C2/m$ ) синтезований у системі  $\text{LaNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$  та проведений його структурний аналіз.

Досліджено магнітні та електротранспортні властивості сполук  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$ ,  $\text{LaNiGe}$  та  $\text{LaNiIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ . Квантово-механічні розрахунки електронної структури було проведено для сполук  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Al}_2$ ,  $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$ ,  $i7\text{-PrNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$ ,  $i3\text{-ErNi}_{2,23}\text{Al}_{2,77}$ ,  $i3\text{-YbNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$ ,  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$ ,  $\text{LaNiGe}$ ,  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$ ,  $\text{LaIrIn}$  та  $\text{YbIrIn}$  і згідно цих результатів було проаналізовано хімічний зв'язок у них.

**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 – проф. Павлюком В.В. Аспірант самостійно виконав експериментальну частину у Львівському національному університеті імені Івана Франка та у Технічному університеті міста Мюнхена (Німеччина), а також обробку та аналіз одержаних результатів, окрім зазначених далі випадків. Масиви рентгенівських дифракційних даних отримано спільно із зав. лаб. Г. П. Ничипорук та ст.н.сп. П. Ю. Демченком (Міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка). 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 за сприяння д-ра О. Павлосюка та проф. Д. Качоровського (Інститут низьких температур і структурних досліджень ПАН, м. Вроцлав, Польща). Уточнення кристалічної структури ряду сполук проведено разом з зав. лаб. Ничипорук Г. П., проф. Павлюком В.В. та д-ром Глухим В.В. (Технічний університет міста Мюнхена, Німеччина). Обговорення результатів досліджень та формулювання висновків дисертаційної роботи проведені разом з науковим керівником проф. Павлюком В.В. та д-ром Глухим В.В.

**Апробація результатів роботи.** Результати дисертаційної роботи висвітлено в усних та стендових доповідях на 10 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 21<sup>st</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Austria, Vienna, March 25-29, 2018); 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); XVII Наукова конференція “Львівські хімічні читання–2019” (м. Львів, 2-5.06.2019); XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 22-26.09.2019); XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Ukraine, L’viv, 17-19 June 2020), а також на наукових семінарах кафедри неорганічної хімії (23.12.2019); звітних наукових конференціях Львівського університету (6.02.2018, 7.02.2019 та 4.02.2020).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 15 робіт, з них 5 статей (2 у міжнародних виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science) та тези 10 доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 235 сторінок, у тому числі основний текст – 208 сторінок. Робота містить 104 рисунки, 83 таблиці та 3 додатки. Список використаних джерел нараховує 123 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  $\{La, Ce\}$ – $\{Ni, Cu\}$ – $\{In, Al, Ga, Ge\}$ . 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  $RETM$  ( $T = Ni, Cu$ ;  $M = In, Al, Ga, Ge$ ).

У **другому розділі** описано експериментальні методи досліджень. Синтез зразків для досліджень проводився сплавленням шихти з вихідних компонентів у електродуговій печі з мідним водоохолоджуванним подом і невитрачувальним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Додаткове очищення аргону проведено попередньою плавкою гетера – губчастого титану. В ряді випадків зразки синтезувалися методом високочастотної плавки шихти у запаяних Ta(Nb) контейнерах у індукційній печі Hüttinger Elektronik, Typ 2.5/300. 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 LT

15/12 з автоматичним контролем температури чи індукційної печі Hüttinger Elektronik, Typ TIG 2.5/300. В деяких випадках використовувався довготривалий гомогенізаційний відпал (2-3 місяці) у муфельній печі.

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) та PANalytical X'Pert Pro (Cu  $K\alpha$ -випромінювання). Аналіз дифрактограм здійснено з використанням пакетів програм Powder Cell, WinPLOTR та FullProf.2k.

Кристалічна структура сполук встановлена та уточнена на основі експериментальних масивів рентгенівських дифракційних даних отриманих на автоматичних монокристальних дифрактометрах Stoe IPDS 2-T, Stoe StadiVari Pilatus Detectris 300K detection system та Oxford Xcalibur3 CCD (Mo  $K\alpha$ -випромінювання). Всі розрахунки проводились з використанням пакетів програм JANA2006 та SHELXS/SHELXL – 2014.

Кількісний та якісний аналіз шліфів та монокристалів проведено методом локального рентгеноспектрального аналізу на скануючих електронних мікроскопах REMMA–102–02 та JEOL SEM 5900LV.

Дослідження магнітних властивостей здійснювали з використанням магнетометра MPMS SQUID фірми Quantum Design в температурному режимі 1,72–400 К і магнітних полях до 7 Т. Вимірювання електроопору проведено чотиризондовим методом з використанням апаратури PPMS фірми Quantum Design в інтервалі температур 2–300 К, а питому теплоємність досліджено релаксаційним методом у цьому ж температурному інтервалі на обладнанні цієї ж фірми.

Розрахунок електронної структури деяких сполук виконано з використанням програмного пакету TB–LMTO–ASA.

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та EDX аналізів систем  $RE\text{In}_{1-x}M_x$  ( $RE = \text{La}, \text{Ce}; T = \text{Ni}, \text{Cu}; M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}$ ) та споріднених до них, встановлення та уточнення кристалічної структури сполук, вимірювання фізичних властивостей окремих фаз та розрахунків електронної структури ряду сполук.

Системи  $\text{CeNiIn}_{1-x}M_x$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) при 873 К характеризуються необмеженою розчинністю четвертого компонента Al(або Ga) у сполуках  $\text{CeNiIn}$  (СТ  $\text{ZrNiAl}$ ) з утворенням неперервних рядів твердих розчинів. Встановлено заміщення атомів індію на атоми алюмінію (чи галію) у положенні  $3g$  ( $x = 0, 1/2$ ) (СТ  $\text{ZrNiAl}$ , ПГ  $P-62m$ ) на основі структурних досліджень сполук  $\text{CeNiIn}_{0,79}\text{Al}_{0,21}$ ,  $\text{CeNiIn}_{0,46}\text{Al}_{0,54}$  та  $\text{CeNiIn}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}$  методом монокристала.

Системи  $\text{LaNiIn}_{1-x}M_x$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) при 873 К характеризуються утворенням обмежених твердих розчинів заміщення на основі вихідних сполук. Розчинність алюмінію та галію у сполуці  $\text{LaNiIn}$  становить по 6,7 ат. %  $p$ -елемента в обидвох випадках з утворенням твердих розчинів складу  $\text{LaNiIn}_{1,0-0,8}M_{0-0,2}$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) із структурою типу  $\text{ZrNiAl}$ . Розчинність індію у сполуці  $\text{LaNiAl}$  становить 13,3 ат. % з утворенням обмеженого твердого розчину заміщення при складі  $\text{LaNiIn}_{1,0-0,6}\text{Al}_{0-0,4}$  (СТ  $\text{LaNiAl}$ ). Встановлено незначну розчинність індію (3,3 ат. %) у сполуці  $\text{LaNiGa}$  (СТ  $\text{EuNiGe}$ ) з утворенням твердого розчину заміщення при складі  $\text{LaNiGa}_{1,0-0,9}\text{In}_{0-0,1}$ . В межах концентрацій 13,3–20 ат. % індію існує нова тетрарна фаза змінного складу

$\text{LaNiIn}_{0,6-0,4}\text{Ga}_{0,4-0,6}$  із структурою типу  $\text{CeCoAl}$ . Кристалічна структура сполуки  $\text{LaNiIn}_{0,43}\text{Ga}_{0,57}$  встановлена та уточнена методом монокристала.

У системах  $\text{RENiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ) при 873 К встановлено часткову розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках з утворенням обмежених твердих розчинів заміщення на їх основі. Розчинність германію у сполуках  $\text{RENiIn}$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ) складає 6,7 та 10 ат. %, що відповідає складам  $\text{LaNiIn}_{1,0-0,8}\text{Ge}_{0-0,2}$  та  $\text{CeNiIn}_{1,0-0,7}\text{Ge}_{0-0,3}$ , відповідно. Незначна кількість індію (6,7 ат. %) заміщає германій у сполуці  $\text{LaNiGe}$  (СТ  $\text{LaPtSi}$ ), існування якої встановлено вперше і кристалічна структура досліджена методом монокристала. Твердий розчин заміщення існує при складі  $\text{LaNiGe}_{1,0-0,8}\text{In}_{0-0,2}$ . Часткова розчинність індію (10 ат. %) в сполуці  $\text{LaNiGe}$  веде до утворення твердого розчину заміщення складу  $\text{CeNiGe}_{1,0-0,7}\text{In}_{0-0,3}$  із структурою типу  $\text{TiNiSi}$ . Заміщення індію германієм у твердому розчині  $\text{CeNiIn}_{1,0-0,7}\text{Ge}_{0-0,3}$  підтверджено уточненням кристалічної структури сполуки  $\text{CeNiIn}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ , де атоми статистичної суміші знаходяться в положенні  $3g$  ( $x \ 0 \ 1/2$ ).

У системах  $\text{RECuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ) при 873 К встановлено часткову розчинність четвертого компонента (галію чи індію) у вихідних сполуках еквіатомного складу. Обмежені тверді розчини на основі сполук із структурою типу  $\text{ZrNiAl}$  існують при складах  $\text{RECuIn}_{1,0-0,8}\text{Ga}_{0-0,2}$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ) і розчинність четвертого компонента ( $\text{Ga}$ ) складає 6,7 ат. %. Розчинність індію у сполуках  $\text{RECuGa}$  (СТ  $\text{KHg}_2$ ) є дещо вищою, складає 16,7 ат. %, склад їх є однаковим і описується формулою  $\text{RECuGa}_{1,0-0,5}\text{In}_{0-0,5}$ .

**Кристалічні структури сполук.** У досліджуваних і споріднених до них системах встановлено існування 28 тернарних та тетрарних сполук, чотири з яких -  $i9\text{-CeNi}_{2,28}\text{Al}_{2,72}$ ,  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$  та  $\text{Yb}_{0,735}\text{Ca}_{0,265}\text{Ni}_3\text{Ge}_2$  є першими представниками нових структурних типів ІМС. Структурні дослідження всіх сполук проведено методом монокристала.

Сполука  $i9\text{-CeNi}_{2,28}\text{Al}_{2,72}$ . Власний СТ, символ Пірсона (СП)  $hP54$ , ПГ  $P6/mmm$ ,  $a = 1,5783(2)$ ,  $c = 0,40919(8)$  нм, координати атомів:  $\text{Ce1 } 2c \ 2/3 \ 1/3 \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,00611(15)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Ce2 } 6j \ 0,33499(2) \ 0 \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,00660(14)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Ce3 } 1b \ 0 \ 0 \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,00912(19)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Ce4 } 1a \ 0 \ 0 \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,020(3)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Ni1 } 6k \ 0,82189(5) \ 0 \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,00926(18)$  нм<sup>2</sup>,  $M1$  (0,930(10)Ni + 0,070(10)Al)  $6l \ 0,55616(2) \ 0,11231(5) \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0092(3)$  нм<sup>2</sup>,  $M2$  (0,926(10)Ni + 0,074(10)Al)  $6l \ 0,77786(2) \ 0,22214(2) \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0098(3)$  нм<sup>2</sup>,  $M3$  (0,811(9)Al + 0,189(9)Ni)  $3g \ 1/2 \ 0 \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0088(6)$  нм<sup>2</sup>,  $M4$  (0,902(7)Al + 0,098(7)Ni)  $6m \ 0,83640(5) \ 0,16360(5) \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0121(5)$  нм<sup>2</sup>,  $M5$  (0,893(7)Al + 0,107(7)Ni)  $12q \ 0,83366(7) \ 0,33262(7) \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0101(4)$  нм<sup>2</sup>,  $M6$  (0,833(9)Al + 0,167(9)Ni)  $6l \ 0,09844(8) \ 0,19687(15) \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0120(5)$  нм<sup>2</sup>.

Сполука  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$ . Власний СТ, СП  $oP36$ , ПГ  $Pmmn$ ,  $a = 0,42032(2)$ ,  $b = 1,15261(8)$ ,  $c = 1,38792(9)$  нм, координати атомів:  $\text{Eu1 } 2b \ 3/4 \ 1/4 \ 0,51377(8)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0224(2)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Eu2 } 4e \ 1/4 \ 0,55649(6) \ 0,20681(5)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,02164(16)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Al1 } 2a \ 1/4 \ 1/4 \ 0,1524(5)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0192(14)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Al2 } 2a \ 1/4 \ 1/4 \ 0,6904(5)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0257(17)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Al3 } 2b \ 3/4 \ 1/4 \ 0,9611(5)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0224(15)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Al4 } 4e \ 1/4 \ 0,0807(4) \ 0,9881(3)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0205(10)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Al5 } 4e \ 1/4 \ 0,0527(4) \ 0,4292(3)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0220(10)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Al6 } 4e \ 1/4 \ 0,6316(4) \ 0,7124(4)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0217(10)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Pt1 } 2a \ 1/4 \ 1/4 \ 0,86699(6)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,02082(17)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Pt2 } 2a \ 1/4 \ 1/4 \ 0,33567(6)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,02091(17)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Pt3 } 4e \ 1/4 \ 0,05623(5) \ 0,61199(4)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,02148(13)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Pt4 } 4e \ 1/4 \ 0,61483(5) \ 0,90207(4)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,02102(12)$  нм<sup>2</sup>.

Сполука  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$ . Власний СТ, СП  $tP28$ , ПГ  $P4/ncc$ ,  $a = 0,79181(2)$ ,  $c = 0,77335(4)$  нм, координати атомів:  $\text{Eu } 4c \ 1/2 \ 0 \ 0,35712(7)$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,01045(12)$  нм<sup>2</sup>,  $\text{Ir } 8f$

0,64249(3) 0,64249(3) 1/4,  $U_{\text{екв}} = 0,00638(9) \text{ нм}^2$ , Al 16g 0,1336(2) 0,1652(3) 0,4135(3),  $U_{\text{екв}} = 0,0080(5) \text{ нм}^2$ .

Сполука  $\text{Yb}_{0,735}\text{Ca}_{0,265}\text{Ni}_3\text{Ge}_2$ . Власний СТ, СП  $hP72$ , ПГ  $P6/m$ ,  $a = 1,79901(10)$ ,  $c = 0,37771(3) \text{ нм}$ , координати атомів: M1 (0,829(9)Yb + 0,171(9)Ca)  $2d \ 2/3 \ 1/3 \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0116(6) \text{ нм}^2$ , M2 (0,753(6)Yb + 0,247(6)Ca)  $6j \ 0,23490(7) \ 0,32661(7) \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0133(4) \text{ нм}^2$ , M3 (0,113(11)Yb + 0,887(11)Ca)  $1a \ 0 \ 0 \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,009(2) \text{ нм}^2$ , M4 (0,849(7)Yb + 0,151(7)Ca)  $3f \ 1/2 \ 1/2 \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0133(5) \text{ нм}^2$ , Ge1  $6k \ 0,37372(12) \ 0,36961(13) \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0109(5) \text{ нм}^2$ , Ge2  $6j \ 0,04710(13) \ 0,19085(13) \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0133(5) \text{ нм}^2$ , Ge3  $6j \ 0,60583(13) \ 0,41888(13) \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0110(5) \text{ нм}^2$ , Ge4  $6k \ 0,19063(12) \ 0,41956(13) \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0112(5) \text{ нм}^2$ , Ni1  $6j \ 0,09138(16) \ 0,39001(16) \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0129(6) \text{ нм}^2$ , Ni2  $6k \ 0,48304(16) \ 0,14097(16) \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0121(6) \text{ нм}^2$ , Ni3  $6k \ 0,11694(15) \ 0,16478(17) \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0130(6) \text{ нм}^2$ , Ni4  $6j \ 0,75413(16) \ 0,48768(15) \ 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0111(6) \text{ нм}^2$ , Ni5  $6k \ 0,06734(16) \ 0,27857(16) \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0133(6) \text{ нм}^2$ , Ni6  $6k \ 0,51251(16) \ 0,37717(15) \ 1/2$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0113(6) \text{ нм}^2$ .

У таблиці 1 наведено кристалографічні характеристики усіх вивчених тернарних та тетрарних сполук.

Таблиця 1

## Кристалографічні характеристики досліджених сполук

№	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	CeNiIn <sub>0,79</sub> Al <sub>0,21</sub>	ZrNiAl	<i>P</i> -62 <i>m</i>	0,74343(11)	-	0,39628(8)
2	CeNiIn <sub>0,46</sub> Al <sub>0,54</sub>			0,72064(4)	-	0,40268(3)
3	CeNiIn <sub>0,22</sub> Ga <sub>0,78</sub>			0,7089(1)	-	0,40068(8)
4	CeNiIn <sub>0,95</sub> Ge <sub>0,05</sub>			0,74877(11)	-	0,40085(8)
5	La <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	La <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	1,0395(2)	0,42307(8) $\beta = 98,68(3)$	0,83918(17)
6	<i>o</i> -PrNiAl	CePdAl	<i>Pm</i> <i>mn</i>	2,80984(8)	0,411510(10)	0,70481(2)
7	EuNi <sub>0,19</sub> Al <sub>1,76</sub>	MgZn <sub>2</sub>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	0,49980(7)	-	0,82213(16)
8	<i>i</i> 9-CeNi <sub>2,28</sub> Al <sub>2,72</sub>	<i>i</i> 9-CeNi <sub>2,28</sub> Al <sub>2,72</sub>	<i>P</i> 6/ <i>mmm</i>	1,5783(2)	-	0,40919(8)
9	<i>i</i> 9-PrNi <sub>2,09</sub> Al <sub>2,91</sub>			1,5882(2)	-	0,40933(8)
10	<i>i</i> 7-PrNi <sub>2,31</sub> Al <sub>2,69</sub>	PrNi <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>		1,4045(2)	-	0,40792(8)
11	<i>i</i> 3-ErNi <sub>2,23</sub> Al <sub>2,77</sub>	YNi <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>		0,89109(13)	-	0,40669(8)
12	<i>i</i> 3-YbNi <sub>2,31</sub> Al <sub>2,69</sub>			0,82723(12)	-	0,40672(8)
13	EuPt <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	EuPt <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>		<i>Pm</i> <i>mn</i>	0,42032(2)	1,15261(8)
14	EuIr <sub>2</sub> Al <sub>4</sub>	EuIr <sub>2</sub> Al <sub>4</sub>	<i>P</i> 4/ <i>ncc</i>	0,79181(2)	-	0,77335(4)
15	LaNiGe	LaPtSi	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> <i>md</i>	0,42080(6)	-	1,4403(3)
16	SmPt <sub>1,97</sub> In <sub>2,03</sub>	CePt <sub>2</sub> In <sub>2</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	1,00561(8)	0,44214(2) $\beta = 116,492(5)$	1,01946(8)
17	LaIr <sub>0,86</sub> In <sub>1,14</sub>	ZrNiAl	<i>P</i> -62 <i>m</i>	0,76638(2)	-	0,41894(2)
18	PrIr <sub>0,89</sub> In <sub>1,11</sub>			0,76311(3)	-	0,41154(2)
19	NdIr <sub>0,94</sub> In <sub>1,06</sub>			0,75444(11)	-	0,40637(8)
20	YbIrIn	TiNiSi	<i>Pn</i> <i>ma</i>	0,6925(1)	0,41699(8)	0,8463(2)
21	Yb <sub>0,685</sub> Ca <sub>0,315</sub> NiGe			0,68463(14)	0,42095(8)	0,72372(14)
22	Ca <sub>0,98</sub> Yb <sub>0,02</sub> NiGe	MnAlGe	<i>P</i> 4/ <i>nmm</i>	0,41906(6)	-	0,66165(13)
23	Yb <sub>0,735</sub> Ca <sub>0,265</sub> Ni <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	Yb <sub>0,735</sub> Ca <sub>0,265</sub> Ni <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	<i>P</i> 6/ <i>m</i>	1,79901(10)	-	0,37771(3)
24	Ca <sub>0,785</sub> Yb <sub>0,215</sub> NiIn <sub>2</sub>	MgCuAl <sub>2</sub>	<i>Cm</i> <i>cm</i>	0,43263(9)	1,0472(2)	0,75742(15)
25	CePt <sub>0,87</sub> Ge <sub>0,13</sub> In	ZrNiAl	<i>P</i> -62 <i>m</i>	0,75573(9)	-	0,41633(4)
26	LaNiIn <sub>0,43</sub> Ga <sub>0,57</sub>	CeCoAl	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	1,1643(2)	0,43690(9) $\beta = 100,78(3)$	0,52328(10)
27	SrAg <sub>0,4</sub> In <sub>3,6</sub>	BaAl <sub>4</sub>	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	0,46969(7)	-	1,2445(3)
28	BaAg <sub>0,55</sub> In <sub>3,45</sub>			0,48456(7)	-	1,2217(2)

**Фізичні властивості сполук.** Для сполук  $\text{LaNiGe}$ ,  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  та  $\text{LaNiIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$  було проведено дослідження магнітних та електротранспортних властивостей.

Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $\text{LaNiGe}$  досліджена в інтервалі 2–300 К і демонструє типовий металічний характер. Досить низьке значення залишкового електроопору при 2 К може свідчити про пористість чи наявність дефектів у зразку (Рис. 1а). Температурна залежність магнітної сприйнятливості у полі 0,1 Т майже не залежить від температури (Рис. 2а) в інтервалі 400–70 К, є додатньою, що вказує на те, що досліджена сполука є парамагнетиком Паулі. Нижче 70 К, магнітна сприйнятливість різко зростає, що можна пояснити наявністю магнітної домішки. Залежність намагніченості від поля досліджена при 1,72 К підтверджує парамагнетизм Паулі при сильних полях (Рис. 2а, вкладка). У сильних полях ізотерма намагніченості залежить від поля прямолінійно, що відповідає поведінці парамагнетика Паулі, але у слабких магнітних полях вона є криволінійною, що відповідає вкладові, який дає парамагнітна домішка. Залежність питомої теплоємності від температури вказує на відсутність аномалій пов'язаних з фазовими переходами і добре узгоджується з результатами дослідження питомого електроопору і магнітної сприйнятливості.

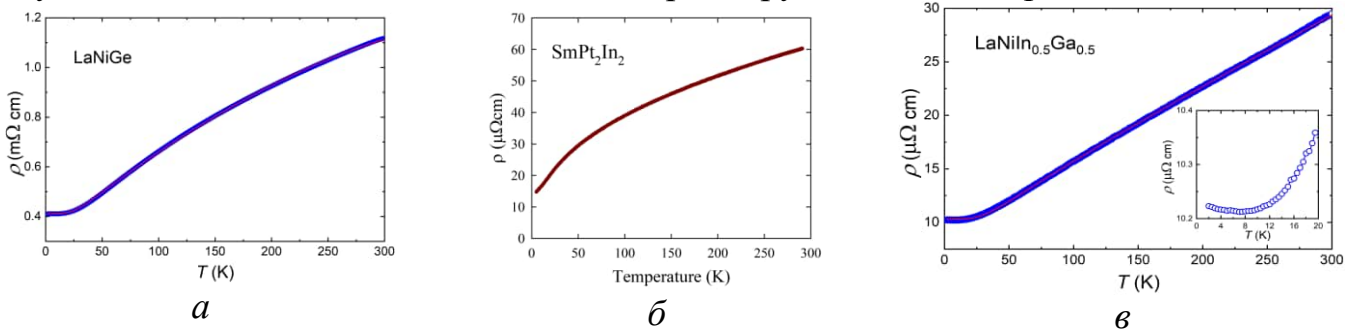


Рис. 1 Температурна залежність електроопору сполук  $\text{LaNiGe}$  (а),  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  (б) та  $\text{LaNiIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$  (в).

$\text{SmPt}_2\text{In}_2$  демонструє металічний характер електропровідності (Рис. 1б). Криволінійність температурної залежності питомого електроопору може бути зумовлена розсіюванням електронів провідності на фонах та збудженнях кристалічного електричного поля. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  має складний характер.

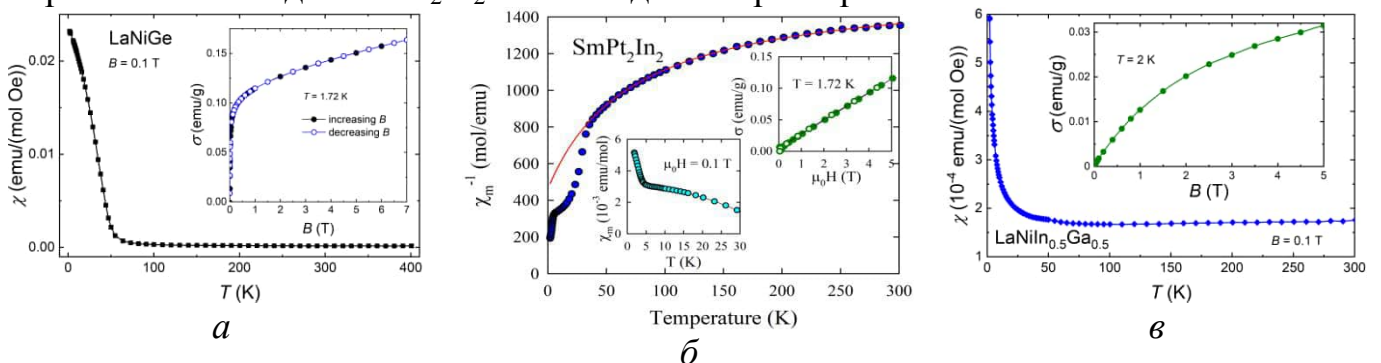


Рис. 2 Температурна залежність магнітної сприйнятливості для магнітного поля 0,1 Т для сполук  $\text{LaNiGe}$  (а),  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  (б) та  $\text{LaNiIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$  (в).

При температурах вище 35 К вона є криволінійною, характерною для  $\text{Sm}$ -вмісних сполук для яких терми  $^6\text{H}_{5/2}$  і  $^6\text{H}_{7/2}$  основного мультиплету іону  $\text{Sm}^{3+}$  мають близькі енергії. Ця залежність описується модифікованим законом Кюри-Вейса і за допомогою апроксимації було отримано наступні параметри: ефективний магнітний

момент  $\mu_{\text{ефф}} = 0,51 \mu\text{В}$  та парамагнітна температура Кюрі  $\Theta_p = -21 \text{ К}$ . Негативне значення  $\Theta_p$  свідчить про антиферомагнітну взаємодію між магнітними моментами, локалізованими на атомах Sm. Нижче 35 К магнітна сприйнятливість помітно відхиляється від модифікованого закону Кюрі-Вейса (Рис. 2б, нижня вкладка), вірогідно через ефект кристалічного електричного поля, а біля 3,9 К вона починає швидко рости, що може свідчити про певне магнітне впорядкування.

Температурна залежність питомого електроопору для  $\text{LaNiIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$  досліджена при температурах 3–300 К і має металічний характер із значенням залишкового електроопору 10 мкОм при 2 К, що можна пояснити наявністю дефектів чи пористістю зразка. При низьких температурах спостерігається незначний ріст питомого електроопору (Рис. 1в), що може бути проявом ефекту Кондо. Магнітна сприйнятливість для поля 0,1 Т в інтервалі 75–300 К майже не залежить від температури, додатня і досліджувана сполука є парамагнетиком Паулі. Нижче 75 К магнітна сприйнятливість зростає гіперболічно, що можна пояснити наявністю домішок з сильною парамагнетичною поведінкою Кюрі-Вейса. Наявність домішок підтверджено поведінкою залежності намагніченості  $\sigma$  від магнітного поля при 2 К (Рис. 2в, вкладка). У слабких полях ріст намагніченості є прямолінійною (типово для парамагнетиків Паулі), при подальшому рості магнітного поля, залежність відхиляється від прямолінійності, що характерно для парамагнітних домішок.

**Розрахунки електронної структури сполук.** Квантово-механічні розрахунки електронної структури було проведено для сполук  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Al}_2$ ,  $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$ ,  $i7\text{-PrNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$ ,  $i3\text{-ErNi}_{2,23}\text{Al}_{2,77}$ ,  $i3\text{-YbNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$ ,  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$ ,  $\text{LaNiGe}$ ,  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$ ,  $\text{LaIrIn}$  та  $\text{YbIrIn}$  з метою інтерпретації хімічного зв'язку у них.

Для тернарних алюмінідів за участю нікелю як  $d$ -металу характерний розподіл електронної густини в основному на атомах алюмінію, для яких функція електронної локалізації ELF має найвищі значення, а також на атомах нікелю або між ними. Атоми рідкоземельних металів знаходяться в пустих каналах (переважно шестикутних), утворених атомами нікелю та алюмінію з практично нульовими значеннями ELF (Рис. 3).

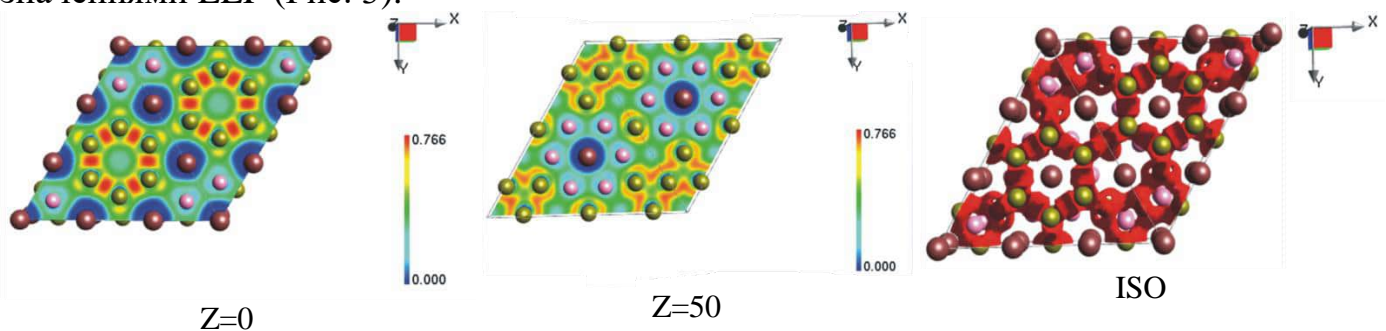


Рис. 3 Функція електронної локалізації (ELF) та ізоповерхні (ISO) для сполуки  $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$

Децо інший спосіб електронної локалізації характерний для сполук  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$  та  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$ . Атоми платини (або іридію) відтягують електронну густину від Європію, значення ELF навколо Pt (Ir) та Al є практично однакові, що зумовлює утворення аніонних 3D каркасів  $[\text{Pt}_2\text{Al}_3]^{\delta-}$  та  $[\text{Ir}_2\text{Al}_4]^{\delta-}$ , а іонізовані атоми  $\text{Eu}^{\delta+}$  розміщуються в пустих восьмикутних каналах (Рис. 4а, б).

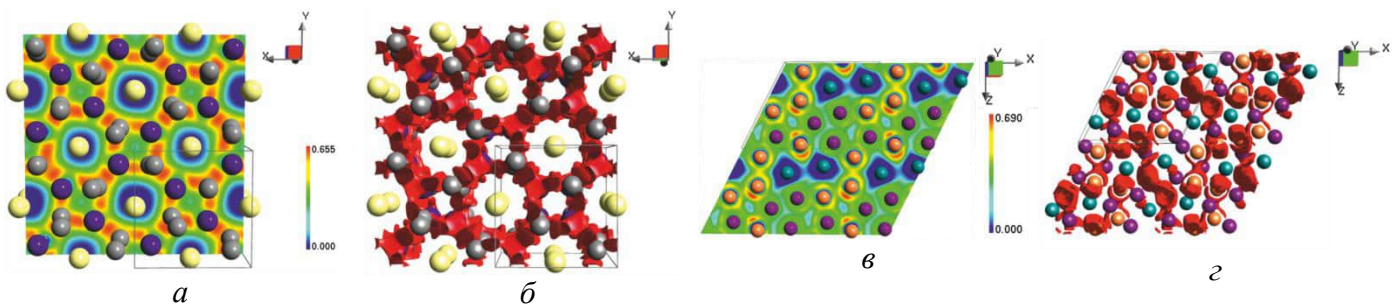


Рис. 4 Функція електронної локалізації (ELF) та ізоповерхні (ISO) для сполук  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$  ( $a, b$ ) та  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  ( $v, z$ ).

Електронна густина у сполуці  $\text{LaNiGe}$  в основному зосереджена навколо атомів германію і в меншій мірі нікелю. Значення ELF на атомах лантану практично нульове і вони набувають незначного позитивного заряду. У сполуці  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  значення ELF між атомами індію та платини має близькі значення і ці атоми утворюють плоскі шари з вкрапленнями у них пар атомів самарію з практично нульовим значенням ELF.

Подібно як і в  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  (Рис.4  $v, z$ ) у структурі  $\text{LaIrIn}$  спостерігаємо трансфер електронів від лантану до іридію чи індію. Так як  $\text{LaIrIn}$  є двошаровою структурою то шар при  $Z = 1/2$  характеризується значною делокалізацією електронів з незначними максимумами ELF над атомами індію. Таким чином, ця структура може бути представлена, як по чергово укладені шари з різними значеннями часткових зарядів і кожен наступний шар компенсує заряд попереднього. (Рис. 5)

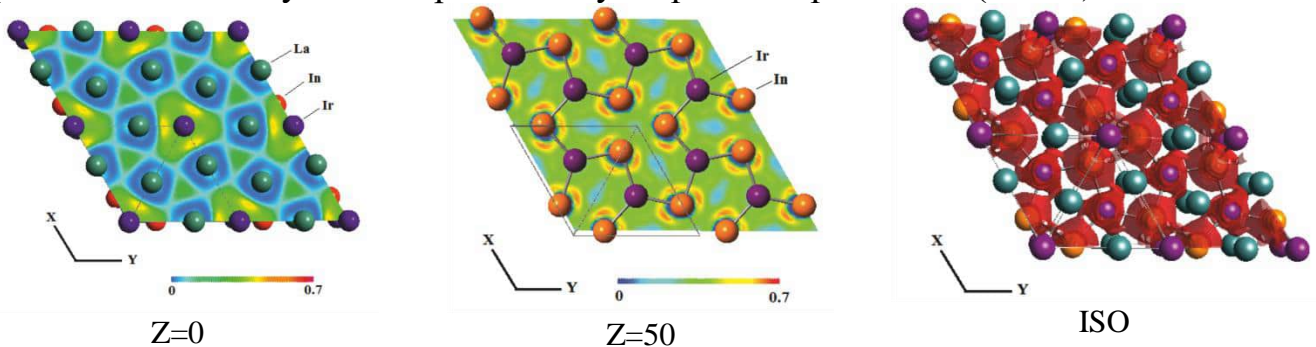


Рис. 5 Функція електронної локалізації (ELF) та ізоповерхні (ISO) для сполуки  $\text{LaIrIn}$ .

Густини станів (DOS) на рівні Фермі свідчать про металічний тип зв'язку у цих сполуках (Рис. 6).

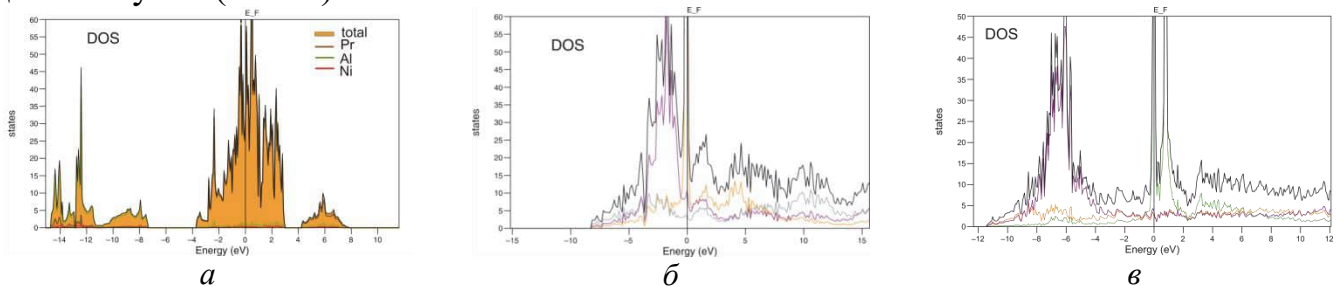


Рис. 6 Густини станів для сполук  $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$  ( $a$ ),  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$  ( $b$ ) та  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  ( $v$ ).

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 в системах  $\text{RENiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$ ;  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}$ ). Результати дослідження систем  $\text{RENiIn}_{1-x}\text{M}_x$  та  $\text{RECuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$

( $RE = La, Ce$ ) при 873 К дозволили зробити певні узагальнення. На характер взаємодії компонентів у них найбільший вплив має кристалічна структура вихідних фаз досліджених систем. У випадку їх ізоструктурності (СТ  $ZrNiAl$ ) утворення неперервних рядів твердих розчинів найбільш ймовірне (системи  $RENiIn_{1-x}Al_x$  та  $CeNiIn_{1-x}Ga_x$ ). Обмежені тверді розчини утворюються, коли вихідні сполуки не є ізоструктурними. Протяжність та характер зміни параметрів елементарних комірок залежить від розмірів атомів елементів, які взаємозаміщуються (In на Al, Ga та Ge). Тип кристалічної структури вихідних сполук також відіграє важливу ролі у характері зміни параметрів елементарної комірки, в нашому випадку це стосується вихідних фаз із структурою типу  $ZrNiAl$ . Взаємозаміщення атомів In з Al та Ga у випадку неперервних твердих розчинів, які у випадках обмежених твердих розчинів із структурою типу  $ZrNiAl$  відбувається у положенні  $3g$  ( $x = 0, 1/2$ ) (ПГ  $P-62m$ ), підтверджено структурними розрахунками методом монокристала для сполук  $CeNiIn_{0,79}Al_{0,21}$ ,  $CeNiIn_{0,46}Al_{0,54}$ ,  $CeNiIn_{0,22}Ga_{0,78}$  та  $CeNiIn_{0,95}Ge_{0,05}$ . Параметри елементарної комірки  $a$  та  $V$  із зростанням концентрації Al, Ga чи Ge зменшуються, тоді як параметри  $c$  незначно зростає. Така закономірність є характерною для твердих розчинів із структурою типу  $ZrNiAl$  і пояснюється особливостями цього типу, а також розмірами атомів  $p$ -елементів. Характер зміни параметрів елементарної комірки для твердих розчинів на основі інших структурних типів добре корелює з розмірами атомів  $p$ -елементів. Фазовий склад складових досліджених систем добре узгоджується з результатами взаємодії у потрійних системах  $RE-T-M$  ( $RE = La, Ce$ ;  $T = Ni, Cu$ ;  $M = In, Al, Ga, Ge$ ).

### Структурні та кристалохімічні особливості кристалічних структур.

Нові тернарні та тетрарні сполуки є представниками як нових структурних типів так вже і відомих. В сполуках складу  $RENi_{2+x}Al_{3-x}$  переважають структурні типи, які є похідними структурного типу  $CaCu_5$ . Характерними структурними особливостями цих сполук є утворення сіток КагOME.

Сполуки  $i9-CeNi_{2,28}Al_{2,72}$  та  $i9-PrNi_{2,09}Al_{2,91}$  (ПГ  $P6/mmm$ ,  $hP54$ ) та кристалізуються у новому структурному типі. Вони є двохшарові, при  $Z=0$  та  $Z=1$ , де знаходяться шари сіток, які складаються з гексагонів  $[M_3Al_3]$ , трикутників  $[RENiM]$  та  $[RENiAl]$  і ромбів  $[RE_2Ni_2]$  та  $[RE_2Al_2]$ , а при  $Z=1/2$  розташована КагOME сітка  $3^6$  (Рис. 7).

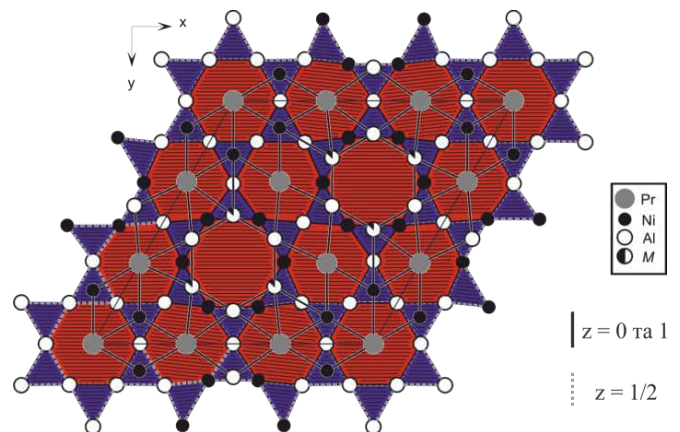


Рис. 7 Шари сіток в структурі  $i9-PrNi_{2,09}Al_{2,91}$

Сполука  $i7-PrNi_{2,31}Al_{2,69}$  є представником структурного типу  $PrNi_2Al_3$ . Детальний аналіз міжатомних віддалей, вказав на значне скорочення між атомами празеодиму, на основі чого нами запропонована модель з двох підкомірок (Рис. 8) – підкомірка А, вміст якої є  $\sim 90\%$  та підкомірка В, з вмістом  $\sim 10\%$ .

Це дало змогу виокремити їх, та проаналізувати. Беручи до уваги попередню

структуру  $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$  і порівнявши її з структурою  $i7\text{-PrNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$ , можемо сказати, що вони досить подібні і є похідними від структурного типу  $\text{CaCu}_5$  (Рис. 9) та утворюють Кагоме сітки. Порівнявши символи Пірсона для сполук (підкомірка А –  $hP42$ )

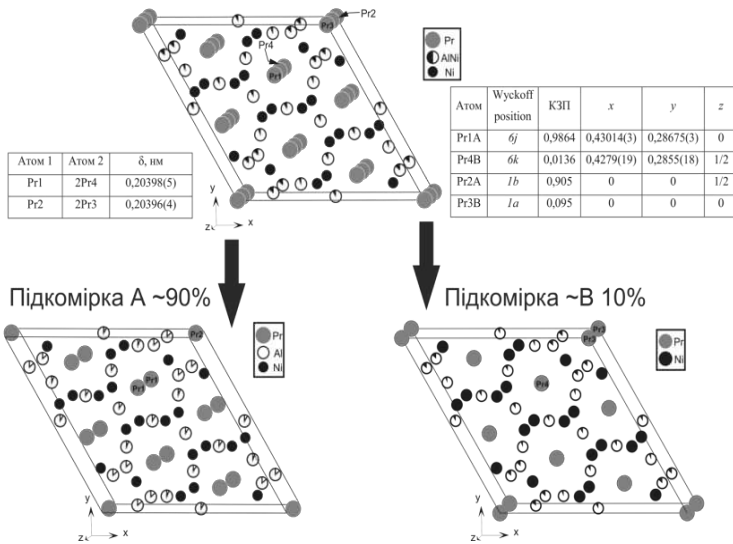


Рис. 8 Підкомірки у структурі сполуки  $i7\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$  та  $\text{CaCu}_5$  –  $hP6$ , отримуємо, 7 елементарних комірок сполуки  $\text{CaCu}_5$  в структурі, тому її також класифікуємо як надструктуру до структури  $\text{CaCu}_5$ , або  $i7\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$ . Аналіз складів сполук  $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$

та  $i7\text{-PrNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$  та їх структурна спорідненість вказує на концентраційний поліморфізм для них вздовж ізоконцентрати 16,7 ат. % Pr.

Сполуки  $i3\text{-ErNi}_{2,23}\text{Al}_{2,77}$  та  $i3\text{-YbNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$  із структурою типу  $\text{YNi}_2\text{Al}_3$  також належить до родини сполук типу  $\text{CaCu}_5$ . В цих структурах спостерігається утворення каналів з гексагональних призм  $[\text{Ni}_6\text{Al}_6]$  та  $[\text{M}_{12}]$ , які з'єднуються між собою за допомогою тригональних призм  $[\text{Ni}_4\text{Al}_2]$  (Рис. 10).

Сполука  $\text{EuNi}_{0,19}\text{Al}_{1,76}$  є представником родини фаз Лавеса (СТ  $\text{MgZn}_2$ ). Атоми статистичної суміші (Al/Ni) утворюють сітки Кагоме  $3^6$  на висоті 1/4 та 3/4 по осі Z.

Атоми Європію та алюмінію утворюють зигзагоподібні ланцюги між плоскими сітками з атомів статистики (Al/Ni).

Сполука  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$  кристалізується у власному структурному типі (ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $oP36$ ). В цій структурі можна виділити вертикальні та зигзагоподібні ланцюги з атомів алюмінію вздовж осі Y (Рис. 11a). Вертикальні та зигзагоподібні ланцюги з'єднані між собою за допомогою злегка деформованих тетрагональних пірамід (Рис. 11б), з атомів алюмінію, які в свою чергу формують тривимірний каркас у дослідженій структурі. В ній також можна виділити два угруповання, сформовані

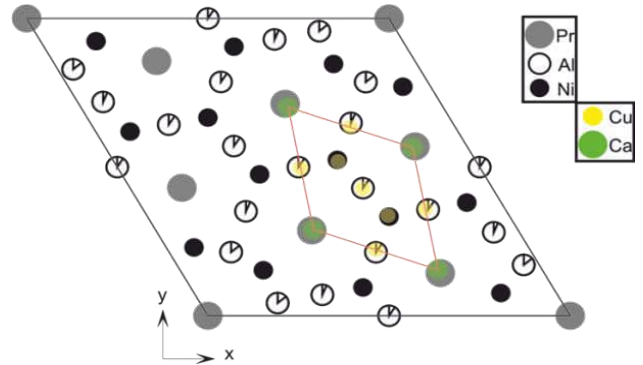


Рис. 9 Схематичне зображення приналежності  $i7\text{-PrNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$

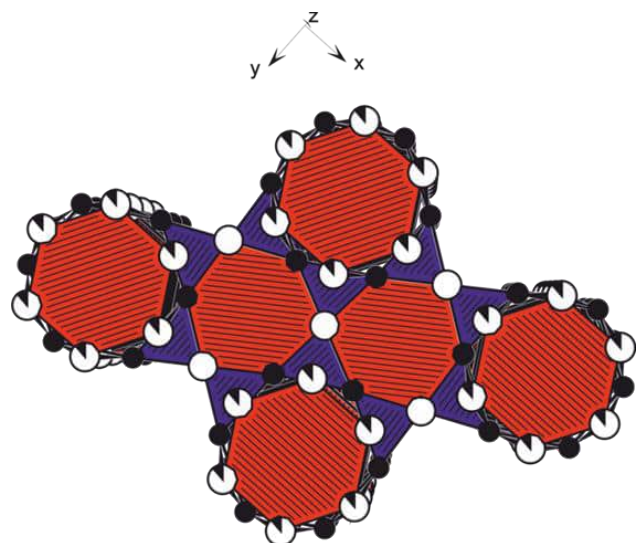


Рис. 10 Канали з гексагональних та тригональних призм в сполуках  $i3\text{-ErNi}_{2,23}\text{Al}_{2,77}$  та  $i3\text{-YbNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$

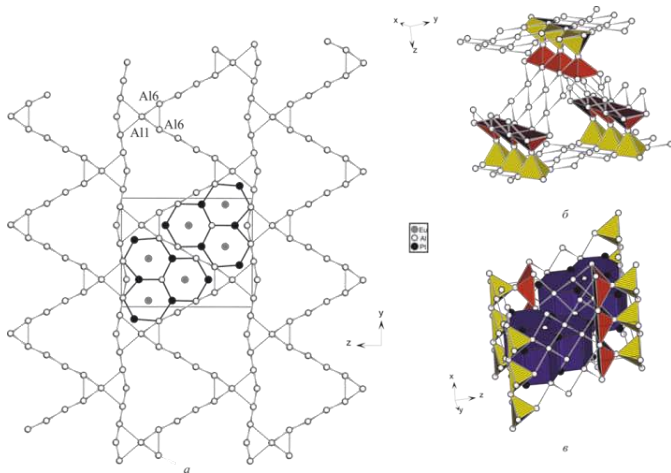


Рис. 11 Ланцюги алюмінію та укладки тетраедрів та пірамід з атомів алюмінію у структурі сполуки  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$

чотирма тетрагональними призми з центрованими бічними гранями  $[\text{Al}_8\text{Ir}_4]$ , які з'єднані між собою через спільні грані. Навколо формуються 8 тетрагональних призм, які утворюють так звану другу координаційну сферу, і з'єднані між собою через порожні октаедри  $[\text{Ir}_2\text{Al}_4]$  та спільні грані. Атоми Європію центрують тетрагональні призми (Рис. 12).

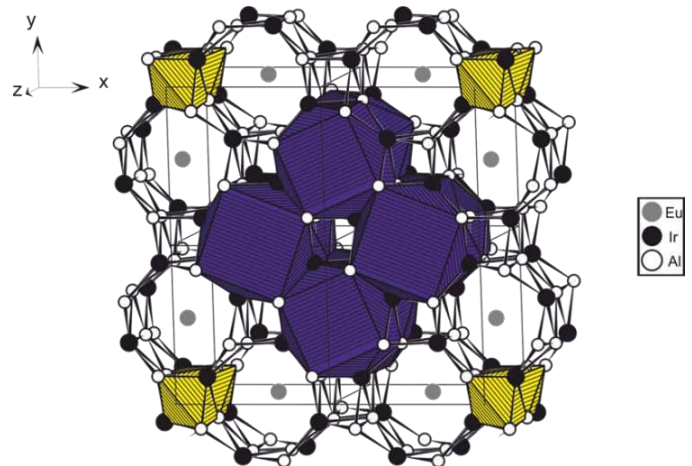


Рис. 12 3D каркаси тетрагональних призм у структурі  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$

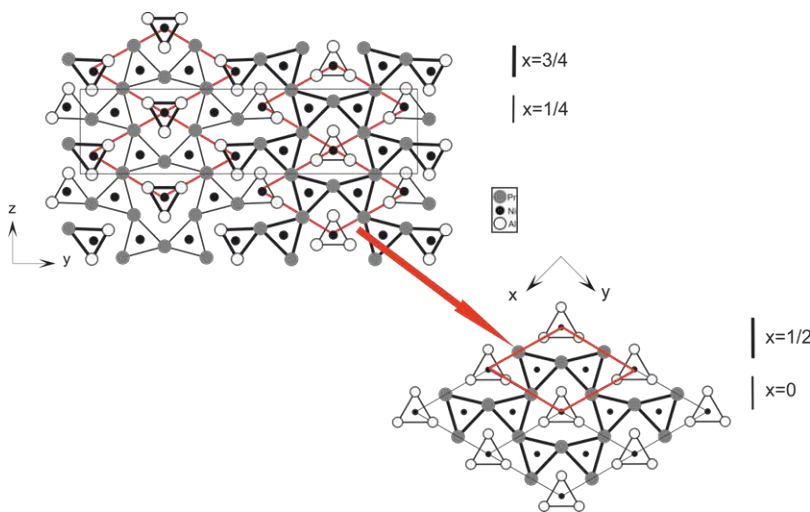


Рис. 13 Тригональні призми у структурі  $o\text{-PrNiAl}$  та її взаємозв'язок з структурою  $h\text{-PrNiAl}$

ребра з атомів празеодиму. Подібні структурні фрагменти з тригональних призм  $[\text{Pr}_6]_6$ , центровані тригональними призми  $[\text{Al}_6]$  можна виділити і у структурі гексагональної модифікації  $h\text{-PrNiAl}$  (СТ  $\text{ZrNiAl}$ ) (Рис. 13). Можна вважати, що  $h\text{-PrNiAl}$  є складовим фрагментом  $o\text{-PrNiAl}$ . Враховуючи умови синтезу, досліджену сполуку  $o\text{-PrNiAl}$  можна вважати високотемпературною модифікацією сполуки  $h\text{-PrNiAl}$ , яка існує при кімнатній температурі, тобто для сполук еквіатомного складу у системі  $\text{Pr-Ni-Al}$  спостерігається температурний поліморфізм.

трима гексагональними призми  $[\text{Pt}_6\text{Al}_6]$ , центрованими атомами Європію, і в подальшому з'єднані між собою через ланцюги з атомів алюмінію (Рис. 11в).

Сполука  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$  також є представником нового структурного типу (ПГ  $P4/ncc$ , СП  $tP28$ ) і в її структурі можна виділити як 3D каркас, утворений

Структура сполуки  $o\text{-PrNiAl}$  (СТ  $\text{CePdAl}$ ) містить нескінченні ланцюги тригональних призм  $[\text{Pr}_6]$  центрованих атомами нікелю вздовж осі X. Кожна тригональна призма має відгалуження вздовж осі Y у вигляді злегка деформованих тригональних призм  $[\text{Pr}_2\text{Al}_4]$  з атомами нікелю в центрі. Всі ці ланцюги призм з'єднані між собою через спільні

У системах з германієм було встановлено існування тернарної та трьох нових тетрарних сполук. Тернарна сполука є представником структурного типу  $\text{LaPtSi}$  впорядкованого варіанту структурного типу  $\alpha\text{-ThSi}_2$ . За рахунок скорочення віддалей між атомами меншого розміру, в цій сполуці формується  $3D$  поліаніонний каркас  $[\text{NiGe}]_n^{\delta-}$  (Рис. 14).

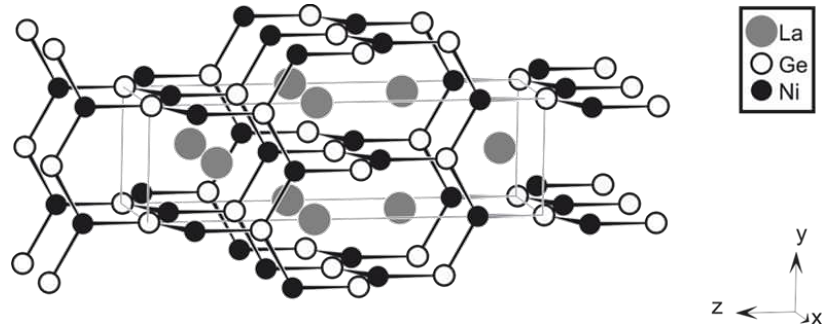


Рис. 14 Поліаніонні сітки  $[\text{NiGe}]$  в структурі  $\text{LaNiGe}$

Сполуки  $\text{Yb}_{0,685}\text{Ca}_{0,315}\text{NiGe}$  та  $\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,02}\text{NiGe}$  є складовими квазіподвійної системи  $\text{YbNiGe}\text{--CaNiGe}$  і є очевидно, складовими твердих розчинів заміщення на основі вихідних сполук. У структурі сполуки  $\text{Yb}_{0,685}\text{Ca}_{0,315}\text{NiGe}$  (СТ  $\text{TiNiSi}$ ) можна виділити тривимірні сітки з гексагональних призм  $[\text{Ni}_6\text{Ge}_6]$  центрованих атомами статистичної суміші ( $\text{Yb}/\text{Ca}$ ), з'єднаних між собою ребрами в площині  $YZ$ . Атоми меншого розміру ( $\text{Ni}$  та  $\text{Ge}$ ) утворюють ланцюги вздовж напрямку  $Z$ , які розділені шарами атомів статистичної суміші.

У структурі сполуки  $\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,02}\text{NiGe}$  (СТ  $\text{MnAlGe}$ ) можна виділити квадратні сітки з атомів нікелю, які зверху та знизу центровані атомами германію, утворюючи піраміди  $[\text{GeNi}_4]$ , які з'єднуються через спільні ребра утворюють  $2D$  каркаси. Шари таких каркасів розділені між собою вздовж осі  $Z$  атомами статистичної суміші ( $\text{Ca}/\text{Yb}$ ).

Структуру сполуки  $\text{Ca}_{0,265}\text{Yb}_{0,735}\text{Ni}_3\text{Ge}_2$  можна описати як нового представника гібридних структур, яка кристалізується у власному структурному типі (ПГ  $P6/m$ ,

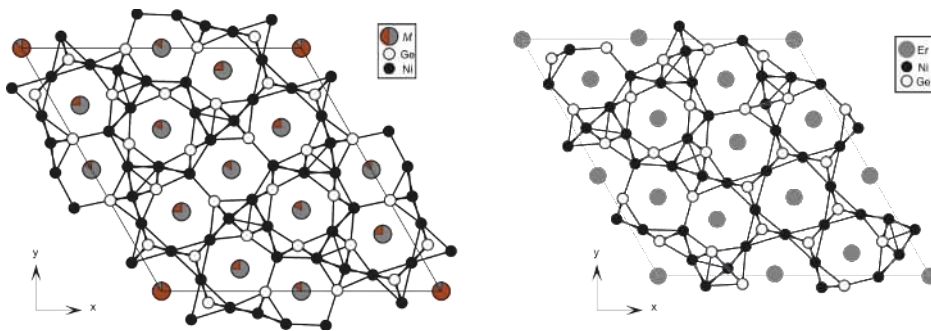
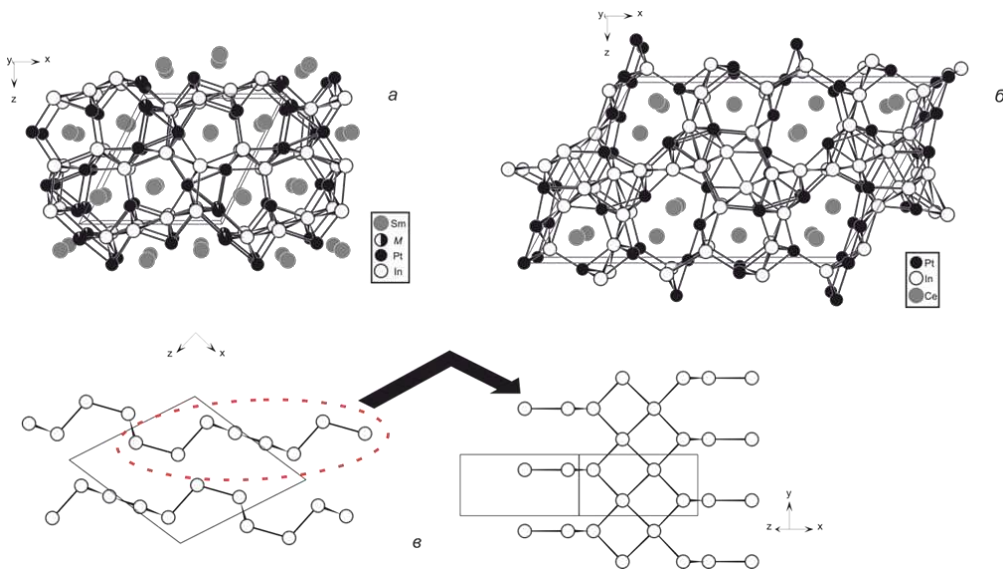


Рис. 15  $3D$  каркас із атомів  $p$ -елементів та  $d$ -металів в структурах  $\text{Ca}_{0,265}\text{Yb}_{0,735}\text{Ni}_3\text{Ge}_2$  та  $\text{ErNi}_3\text{Ge}_2$

СП  $hP72$ ) і є близькоспорідненою до структури типу  $\text{ErNi}_3\text{Ge}_2$  (ПГ  $P-6$ , СП  $hP72$ ), як за метрикою так і за розташуванням атомів у елементарній комірці. У цих споріднених структурах атоми нікелю та германію утворюють  $3D$  каркаси з тетраедрів та пустих октаедрів із різним способом взаємного розміщення (Рис. 15). Гексагональні канали, які при цьому утворюються є центрованими атомами статистичної суміші ( $\text{Ca}/\text{Yb}$ ) чи ербію.

Сполука  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  із структурою типу  $\text{CePt}_2\text{In}_2$  доповнює ряд ізоструктурних  $\text{REPt}_2\text{In}_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) і її можна розглядати як типову двошарову структуру, шари в якій сформовані з пента-, тетра- та тригональними сіток та зміщені один відносно іншого через інверсійну вісь  $2_1$ . Аналіз міжатомних віддалей у структурі

$\text{SmPt}_2\text{In}_2$  вказав на значні їх скорочення в парах атомів Pt–In, що дозволило



розглянути її як поліаніонну. Атоми платини та індію формують зигзагоподібні 3D поліаніонні каркаси, які «зшиваються» у структуру через пентагональні призми, центровані атомами самарію (Рис. 16а).

Подібні поліаніонні 3D каркаси формують

Рис. 16 Поліаніонні ланцюги у сполуках  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  (а) і  $\text{Ce}_6\text{Pt}_{11}\text{In}_{14}$  (б) та сітки атомів індію (в) у сполуці  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  атоми платини та індію у структурі сполуки  $\text{Ce}_6\text{Pt}_{11}\text{In}_{14}$ , яка близька по складу до сполук  $\text{REPt}_2\text{In}_2$ , проте будова цих зигзагоподібних каркасів є набагато складнішою ніж у випадку  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  (Рис. 16б). Також у структурі  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  можна виділити ланцюги (чи 2D сітки) з атомів індію (Рис. 16в), подібні до яких спостерігаються у структурі чистого індію.

Синтезовані нами та структурно досліджені тернарні індиди  $\text{LaIr}_{0,86}\text{In}_{1,14}$ ,  $\text{PrIr}_{0,89}\text{In}_{1,11}$ ,  $\text{NdIr}_{0,94}\text{In}_{1,06}$  (СТ  $\text{ZrNiAl}$ ) та  $\text{YbIrIn}$  (СТ  $\text{TiNiSi}$ ) доповнюють ряд ізоструктурних сполук еквівалентного складу  $\text{REIrIn}$ . Уточнення структури сполук із структурою типу  $\text{ZrNiAl}$  вказало на існування статистичних сумішей Ir/In у положенні  $2d$  (ПГ  $P-62m$ ), що може свідчити про існування цих сполук при змінному складі.

Результати досліджень розчинності германію у сполуках  $\text{REPtIn}$  вказали на утворення обмежених твердих розчинів заміщення складу  $\text{REPt}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$ ;  $x = 0 - 0,3$ ). Заміщення атомів платини на германій відбувається в положенні  $2d$  з утворенням статистичної суміші. В структурі можна виділити шари сіток з гексагонів  $[\text{In}_3\text{M}_2\text{Pt}]$  ( $\text{M} = \text{Pt}/\text{Ge}$ ). При заміщенні атомів більшого розміру (Pt) на менший (Ge), відповідно міжатомні віддалі в парах (Pt/Ge)–In зменшуються, але не кардинально. Такі зміни віддалей ведуть до «стиснення» комірки по параметрах  $a$  та  $b$ , а параметр  $c$  – незначно зростає.

Склад та результати уточнення структури сполуки  $\text{Ca}_{0,785}\text{Yb}_{0,215}\text{NiIn}_2$  (СТ  $\text{MgCuAl}_2$ ) вказують на можливість заміщення кальцію атомами ітербію у положенні  $4c$  (ПГ  $\text{Cmcm}$ ) у сполуці  $\text{CaNiIn}_2$  (СТ  $\text{MgCuAl}_2$ ) з утворенням твердого розчину заміщення. При заміщенні кальцію на ітербій, міжатомні відстані між атомом статистичної суміші та інших атомів в даній сполуці дещо зростають, в порівнянні з сполукою  $\text{YbNiIn}_2$ , що добре узгоджується з розмірами атомів ітербію та кальцію.

Сполука  $\text{LaNiIn}_{0,43}\text{Ga}_{0,57}$  належить до структурного типу  $\text{CeCoAl}$  (ПГ  $C2/m$ , символ Пірсона  $mS12$ ). В даній сполуці утворюються нескінченні шари з деформованих октаедрів  $[\text{La}_2\text{Ni}_4]$ , з'єднаних через спільні грані вздовж осі  $Z$  (Рис. 17). Атоми статистичної суміші (In/Ga) утворюють нескінченні ланцюги і з'єднуються між собою через ромбоподібні площини  $[\text{Ni}_2\text{M}_2]$ .

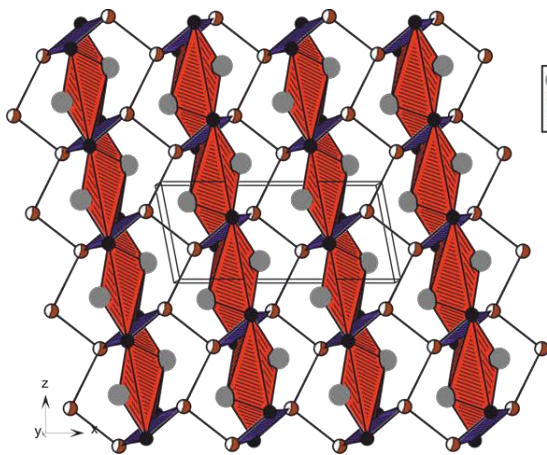


Рис. 17 Шари з деформованих октаедрів та ланцюги атомів статистичної суміші у структурі  $\text{LaNiIn}_{0,43}\text{Ga}_{0,57}$

У структурі сполуки  $\text{SrAg}_{0,4}\text{In}_{3,6}$  та  $\text{BaAg}_{0,55}\text{In}_{3,45}$  (СТ  $\text{BaAl}_4$ ). В їх структурі можна виділити нескінченні шари тригональних призм  $[\text{In}_3\text{M}_3]$  на висотах  $\sim 1/4$  та  $\sim 3/4$  вздовж осі  $Z$ , які розділені шарами гексагональних призм  $[\text{In}_4\text{M}_8]$  вздовж осей  $X$  та  $Y$ , центрованих атомами лужноземельного металу (Рис. 18).

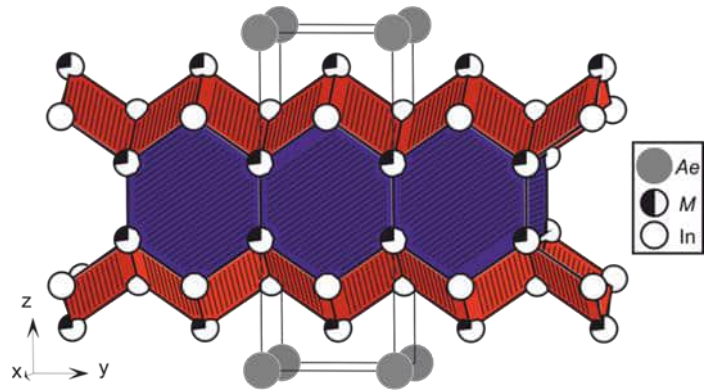


Рис. 18 Укладки гексагональних та тригональних призм в структурах  $\text{AeAg}_x\text{In}_{4-x}$  ( $\text{Ae} = \text{Sr}, \text{Ba}$ )

## ВИСНОВКИ

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

1. У системах  $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) встановлено формування неперервних рядів твердих розчинів із структурою типу  $\text{ZrNiAl}$  та визначено кристалічну структуру 3 нових тетраарних сполук. Системи  $\text{LaNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ),  $\text{RENiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$  та  $\text{RECuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$ ) на основі сполук еквіатомного складу, характеризуються утворенням 12 обмежених твердих розчинів заміщення із структурами вихідних сполук.

2. Досліджено розчинність германію у сполуках  $\text{REPtIn}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$ ), встановлено утворення обмежених твердих розчинів заміщення складу  $\text{REPt}_{1-0,7}\text{Ge}_{0-0,3}\text{In}$  та проаналізовано характер зміни параметрів елементарної комірки у них.

3. Проаналізовано характер взаємодії компонентів у вивчених системах та встановлено, що основний вплив на нього мають розміри атомів і електронна структура  $p$ -елементів, що взаємозаміщуються та структурні характеристики вихідних сполук.

4. Вперше встановлено існування та досліджено кристалічну структуру 10 нових тернарних алюмінідів, 3 з яких:  $i9\text{-CeNi}_{2,28}\text{Al}_{2,72}$ ,  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$  та  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$  є представниками нових структурних типів ІМС. Для сполуки  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Al}_2$  проведено кристалохімічний аналіз на основі алгоритму Барнігаузена та встановлено її взаємозв'язок з структурним типом  $\text{AlB}_2$ . Сполука  $o\text{-PrNiAl}$  (СТ  $\text{CePdAl}$ ) є високотемпературною модифікацією до типу  $h\text{-PrNiAl}$  (СТ  $\text{ZrNiAl}$ ), а інтерметаліди серії  $\text{RENi}_{2+x}\text{Al}_{3-x}$  ( $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) належать до родини похідних структурного типу  $\text{CaCu}_5$ . Для сполук  $i7\text{-PrNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$  та  $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$  характерний концентраційний поліморфізм.

5. Вперше синтезовано та досліджено кристалічну структуру сполуки еквіатомного складу  $\text{LaNiGe}$  (СТ  $\text{LaPtSi}$ , ПГ  $I4_1md$ ), впорядкованого варіанта структурного типу  $\alpha\text{-ThSi}_2$ . Встановлено взаємозаміщення іттербію та кальцію на основі вихідних сполук у системі  $\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiGe}$  та можливість до утворення твердих розчинів на їх основі, що підтверджено структурними дослідженнями сполук  $\text{Yb}_{0,685}\text{Ca}_{0,315}\text{NiGe}$  (СТ  $\text{TiNiSi}$ ) і  $\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,02}\text{NiGe}$  (СТ  $\text{MnAlGe}$ ). Вивчено кристалічну структуру сполуки  $\text{Ca}_{0,265}\text{Yb}_{0,735}\text{Ni}_3\text{Ge}_2$  (власний СТ, ПГ  $P6/m$ ) та встановлено її структурну спорідненість з типом  $\text{ErNi}_3\text{Ge}_2$  (власний СТ, ПГ  $P-6$ ).

6. Тернарні індици  $\text{REIrIn}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  синтезовані вперше та доповнюють ряди ізоструктурних сполук із структурами типів  $\text{ZrNiAl}$  та  $\text{CePt}_2\text{In}_2$ , відповідно,  $\text{YbIrIn}$  є представником структурного типу  $\text{TiNiSi}$ . Взаємозаміщення іттербію та кальцію підтверджено уточненням структури сполуки  $\text{Ca}_{0,785}\text{Yb}_{0,215}\text{NiIn}_2$  (СТ  $\text{MgCuAl}_2$ ). Новий тетрарний інтерметалід  $\text{LaNiIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$  (СТ  $\text{CeCoAl}$ , ПГ  $C2/m$ ) синтезований у системі  $\text{LaNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ , характеризується змінним складом та проведений його структурний аналіз.

7. Результати квантово-механічних розрахунків електронної структури для сполук  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Al}_2$ ,  $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$ ,  $i7\text{-PrNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$ ,  $i3\text{-ErNi}_{2,23}\text{Al}_{2,77}$  та  $i3\text{-YbNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$ ,  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$ ,  $\text{LaNiGe}$  та  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  вказують на домінуючий тип металічного типу зв'язку у них, в той же час такі розрахунки для сполук  $\text{LaIrIn}$  та  $\text{YbIrIn}$  показують певну долю ковалентної складової хімічного зв'язку.

8. Встановлено, що сполуки  $\text{LaNiGe}$  та  $\text{LaNiIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$  типовими представниками парамагнетиків Паулі, а температурна залежність питомого електроопору вказує на металічний характер. Аномальний характер температурної залежності питомого електроопору при дуже низьких температурах для сполуки  $\text{LaNiIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$  може бути проявом ефекту Кондо, а залежність питомої теплоємності від температури для  $\text{LaNiGe}$  не показує жодної аномалії пов'язаної із фазовим переходом першого або другого роду.

9. Магнітну поведінку сполуки  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$  описує модифікований закон Кюри-Вейса, проте нижче 35 К, спостерігаються значні відхилення в поведінці магнітної сприйнятливості, внаслідок ефекту кристалічного поля.

## ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

### Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Zaremba N.** Equiatomic indides REIrIn (RE = La, Pr, Nd, Er-Yb) – Crystal structure and electronic structure / N. Zaremba, I. Muts, V. Hlukhyu, S. Stein, U.Ch. Rodewald, V. Pavlyuk, R. Pöttgen, V. Zaremba // Z. Naturforsch. – 2017. – Vol. 72b, №9. – P. 631–638.

*Особистий внесок здобувача:* синтез зразків здобувач здійснював самостійно; отримання масивів дифракційних даних та уточнення кристалічної структури – разом з доктором Глухим В.В.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

2. **Заремба Н.** Системи CeNiIn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Al, Ga) при 873 К / Н.В. Заремба, Г.П. Ничипорук, Ю.В. Щепілов, О.І. Панахид, І.Р. Муць, В.В. Глухий, В.В. Павлюк // Укр. хім. жур, 2018, Т.84., №12. – С. 76-84.

*Особистий внесок здобувача:* синтез зразків здобувач здійснював самостійно; підготовку зразків для металографічних досліджень – разом з студ. Щепіловим Ю.; отримання масивів дифракційних даних та проведення фазового аналізу – разом з зав.лаб. Ничипорук Г.П., уточнення кристалічної структури – разом з доктором Глухим В.В. та проф. Павлюком В.В.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

3. **Заремба Н.** Взаємодія компонентів в системі CeNiIn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Ge, Sb) / Н. Заремба, Г. Ничипорук, Ю. Щепілов, Р. Серкіз, В. Глухий, В. Павлюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2019. – Вип. 60. Ч. 1 – С. 82–90.

*Особистий внесок здобувача:* синтез зразків здобувач здійснював самостійно; підготовку зразків для металографічних досліджень – разом з студ. Щепіловим Ю.; отримання масивів дифракційних даних та проведення фазового аналізу – разом з зав.лаб. Ничипорук Г.П., уточнення кристалічної структури – разом з доктором Глухим В.В. та проф. Павлюком В.В.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

4. **Zaremba N.** La<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>: a new layered aluminide / N. Zaremba, Yu. Schepilov, G. Nychporuk, V. Hlukhyu, V. Pavlyuk. La<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>: a new layered aluminide // Z. Kristallogr. – 2019. – Vol. 234, №9. – P. 581-586.

*Особистий внесок здобувача:* синтез зразків здобувач здійснював самостійно; отримання масивів дифракційних даних та уточнення кристалічної структури — разом з доктором Глухим В.В. та проф. Павлюком В.В.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

5. **Заремба Н.** Системи LaNiIn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Al, Ge) / Н. Заремба, Ю. Щепілов, Г. Ничипорук, В. Павлюк, В. Заремба // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. 2020. Вип. 61. Ч.1. С.44-51.

*Особистий внесок здобувача:* синтез зразків здобувач здійснював самостійно; підготовку зразків для металографічних досліджень – разом з студ. Щепіловим Ю.; отримання масивів дифракційних даних та проведення фазового аналізу – разом з

зав.лаб. Ничипорук Г.П., уточнення кристалічної структури – разом з доктором Глухим В.В. та проф. Павлюком В.В.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

### Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Заремба Н.** Кристалічна структура сполуки NdIrIn / Н. Заремба, І. Муць, В. Павлюк // VI Міжнар. конф. Студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хім. технології 20-22 квітня 2016р., Київ, 2016 – С. 63.
2. **Zaremba N.** Synthesis and crystal structure of YbIrIn / N. Zaremba, I. Muts, V. Hlukhyu, V. Pavlyuk // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. (September 25–29, 2016). – Lviv, 2016 – P. 47.
3. **Заремба Н.** Кристалічна структура сполуки CeNiIn<sub>0.22</sub>Ga<sub>0.78</sub> / Н. Заремба, Г. Ничипорук, І. Муць, В. Павлюк, Р. Пьоттген // Mat. IV Всеукраїнської наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» 28-29 жовтня 2016р., Луцьк, 2016 – С. 22.
4. **Заремба Н.** Кристалічна структура сполуки SrAg<sub>0.4</sub>In<sub>3.6</sub> / Н. Заремба, В. Глухий, І. Муць, В. Павлюк // Зб. наук. праць. XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання-2017” 28-31 травня 2017р., Львів, 2017. – С. Н43.
5. **Zaremba N.** CaCu<sub>5</sub>-type related structures in the Pr-Ni-Al system / N. Zaremba, V. Hlukhyu, V. Pavlyuk // The 21<sup>st</sup> Int. Conf. on Solid Compounds of Trans. Elements (March 25-29, 2018). – Vienna, 2018 – P. 21.
6. **Zaremba N.** Crystal structure of La<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> compound / N. Zaremba, Yu. Schepilov, G. Nychporuk, V. Hlukhyu, V. Pavlyuk // XXI Internat. Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advance. mater. (June 10-13, 2018). – Czestochowa, 2018 – P. 79.
7. **Заремба Н.** Системи CeNiIn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Al, Ge) / Н. Заремба, Ю. Щепілов, Г. Ничипорук, В. Павлюк, В. Заремба // XX Українська конференція з неорганічної хімії 17-20 вересня 2018р., Дніпро, 2018. – С. 113.
8. **Заремба Н.** Системи LaNiIn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Al, Ge) / Н. Заремба, Ю. Щепілов, Г. Ничипорук, І. Муць, В. Павлюк, В. Заремба // Зб. наук. праць XVII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”. – Львів, 2019. – С. Н20.
9. **Zaremba N.** YbNi<sub>2.31</sub>Al<sub>2.69</sub> – a new derivative of YCo<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> and YNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> structures / N. Zaremba, V. Hlukhyu, V. Pavlyuk // Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. – Lviv, 22 – 26 September 2019, – P. 51.
10. **Zaremba N.** New ternary EuPt<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> and EuIr<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> aluminides / N. Zaremba, I. Muts, V. Hlukhyu, V. Pavlyuk, O. Janka, R. Pöttgen // Book. Abs. of XXII Int. Sem. Phys. Chem. Solids, Ukraine, L’viv, 17-19 June 2020. 2020. P. 37.

## АНОТАЦІЯ

**Заремба Н.В. Інтерметалічні фази у системах  $RENiIn-RENiM$  ( $RE = La, Ce$ ;  $M = Al, Ga, Ge$ ) 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.

Представлена робота присвячена дослідженню квазіподвійних систем з метою встановлення розчинності четвертого компонента у сполуках еквіатомного складу, концентраційних та структурних характеристик твердих розчинів, кристалохімічних особливостей нових тернарних та тетрарних сполук, вимірювання фізичних властивостей та розрахунків електронної структури деяких з них.

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів встановлено фазовий склад сплавів та кристалічні структури фаз. Згідно результатів експериментальних досліджень визначено межі розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках, протяжність твердих розчинів та структуру фазових складових у квазіподвійних системах  $REIn_{1-x}Al_x$  ( $RE = La, Ce$ ),  $REIn_{1-x}Ga_x$  ( $RE = La, Ce$ ;  $T = Ni, Cu$ ),  $RENiIn_{1-x}Ge_x$  ( $RE = La, Ce$ ) при 873 К.

В системах  $CeNiIn_{1-x}M_x$  ( $M = Al, Ga$ ) встановлено формування рядів неперервних твердих розчинів із структурою типу  $ZrNiAl$  і взаємозаміщення  $p$ -елементів підтверджено уточненням кристалічної структури трьох тетрарних фаз. Системи  $LaNiIn_{1-x}M_x$  ( $M = Al, Ga$ ),  $RENiIn_{1-x}Ge_x$  і  $RECuIn_{1-x}Ga_x$  ( $RE = La, Ce$ ) характеризуються утворенням 12 обмежених твердих розчинів заміщення із структурами вихідних сполук еквіатомного складу.

Досліджена розчинність германію в сполуках  $REPtIn$  ( $RE = La, Ce$ ), встановлено утворення обмежених твердих розчинів складу  $REPt_{1-0,7}Ge_{0-0,3}In$ , проаналізований характер зміни параметрів елементарної комірки та параметрів атомів в структурах.

Вперше встановлено існування і досліджено методом монокристала кристалічну структуру 10 тернарних алюмінідів, 6 тернарних індідів, 4 тернарних германідів та тетрарної сполуки  $LaNiIn_{0,43}Ga_{0,57}$ , чотири з яких:  $i9-CeNi_{2,28}Al_{2,72}$ ,  $EuPt_2Al_3$ ,  $EuIr_2Al_4$  і  $Ca_{0,265}Yb_{0,735}Ni_3Ge_2$  є першими представниками нових структурних типів ІМС.

У результаті pomірів магнітних властивостей сполук  $LaNiGe$ ,  $SmPt_2In_2$  та  $LaNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$  визначено, що сполуки  $LaNiGe$  та  $LaNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$  є типовими парамагнетиками Паулі, а сполука  $SmPt_2In_2$  показує антиферомагнітну обмінну взаємодію між магнітними моментами, локалізованими на атомах самарію. При вимірюванні залежності електроопору від температури сполуки  $LaNiGe$ ,  $SmPt_2In_2$  та  $LaNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$  продемонстрували металічний характер електропровідності.

Обговорено характер взаємодії компонентів у вивчених системах, його особливості і встановлено, що основний вплив на нього мають розміри атомів та електронна структура  $p$ -елементів, які взаємозаміщуються, і структурні характеристики вихідних сполук. Для сполук з дослідженою кристалічною структурою проведені топологічний і кристалохімічний аналізи та встановлені взаємозв'язки з відомими структурними типами ІМС.

*Ключові слова:* лантан, церій, європій, ітербій, індій, алюміній, галій, германій, нікель, твердий розчин, метод порошку, метод монокристала, кристалічна структура, магнітна сприйнятливість, електропровідність, електронна структура.

## АННОТАЦІЯ

**Заремба Н.В. Интерметаллические фазы в системах  $RENiIn-RENiM$  ( $RE = La, Ce$ ;  $M = Al, Ga, Ge$ ) и родственных к ним.** – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация для получения 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.

Представленная работа посвящена исследованию квазидвойных систем с целью установления растворимости четвертого компонента в соединениях эквиатомного состава, концентрационных и структурных характеристик твердых растворов, кристаллохимических особенностей новых тернарных и тетрарных соединений, измерения физических свойств и расчетов электронной структуры некоторых из них.

Методами рентгеновского фазового и, частично, локального рентгеноспектрального анализов установлено фазовый состав сплавов, а методами рентгеноструктурного анализа – кристаллические структуры фаз. Согласно результатам экспериментальных исследований определены границы растворимости четвертого компонента в исходных соединениях, протяженность и структуру фазовых составляющих твердых растворов в квазидвойных системах  $RENiIn_{1-x}Al_x$  ( $RE = La, Ce$ ),  $RENiIn_{1-x}Ga_x$  ( $RE = La, Ce$ ;  $T = Ni, Cu$ ) и  $RENiIn_{1-x}Ge_x$  ( $RE = La, Ce$ ) при 873 К.

В системах  $CeNiIn_{1-x}M_x$  ( $M = Al, Ga$ ) установлено формирование непрерывных твердых растворов со структурой типа  $ZrNiAl$  и взаимозамещение  $p$ -элементів подтверждено уточнением кристаллической структуры трех тетрарных фаз. Системы  $LaNiIn_{1-x}M_x$  ( $M = Al, Ga$ ),  $RENiIn_{1-x}Ge_x$  и  $RECuIn_{1-x}Ga_x$  ( $RE = La, Ce$ ) характеризуются образованием 12 ограниченных твердых растворов замещения со структурами исходных соединений эквиатомного состава.

Исследована растворимость германия в соединениях  $REPtIn$  ( $RE = La, Ce$ ), установлено образование ограниченных твердых растворов состава  $REPt_{1-0,7}Ge_{0-0,3}In$  и проанализирован характер изменения параметров элементарной ячейки и параметров атомов в структурах.

Впервые установлено существование и исследовано методом монокристалла кристаллическую структуру 10 тернарных алюминидов, 6 тернарных индидов, 4 тернарных германидов и тетрарного соединения  $LaNiIn_{0,43}Ga_{0,57}$ , четыре из которых,  $i9-CeNi_{2,28}Al_{2,72}$ ,  $EuPt_2Al_3$ ,  $EuIr_2Al_4$  и  $Ca_{0,265}Yb_{0,735}Ni_3Ge_2$  являются первыми представителями новых структурных типов ИМС.

Проведено измерения магнитных и электротранспортных свойств соединений  $SmPt_2In_2$ ,  $LaNiGe$ , и  $LaNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$ . Установлено, что соединения  $LaNiGe$  и  $LaNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$  являются типичными парамагнетиками Паули, а соединение  $SmPt_2In_2$  показывает антиферромагнитное обменное взаимодействие между магнитными моментами, локализованных на атомах самария. Температурная зависимость электросопротивления для исследованных соединений указывает на металлический характер электропроводимости.

Для соединений  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Al}_2$ ,  $i9\text{-PrNi}_{2,09}\text{Al}_{2,91}$ ,  $i7\text{-PrNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$ ,  $i3\text{-YbNi}_{2,31}\text{Al}_{2,69}$ ,  $i3\text{-ErNi}_{2,23}\text{Al}_{2,77}$ ,  $\text{EuPt}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{EuIr}_2\text{Al}_4$ ,  $\text{LaNiGe}$ ,  $\text{SmPt}_2\text{In}_2$ ,  $\text{LaIrIn}$  и  $\text{YbIrIn}$  проведены квантово-механические расчеты электронной структуры.

Обсуждены характер взаимодействия компонентов в изученных системах, его особенности и установлено, что основное влияние на него имеют размеры атомов и электронная структура  $p$ -элементов, которые взаимозамещаются, и структурные характеристики исходных соединений. Для соединений с исследованной кристаллической структурой проведены топологический и кристаллохимический анализы и установлены взаимосвязи с известными структурными типами ИМС.

*Ключевые слова:* лантан, церий, европий, иттербий, индий, алюминий, галлия, германий, никель, твердый раствор, метод порошка, метод монокристалла, кристаллическая структура, магнитная восприимчивость, электропроводимость, электронная структура.

## SUMMARY

**Zaremba N.V. Intermetallic phases in  $RENiIn-RENiM$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ;  $M = \text{Al, Ga, Ge}$ ) systems and related to them.** – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Zaremba N.V. Intermetallic phases in  $RENiIn-RENiM$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ;  $M = \text{Al, Ga, Ge}$ ) systems and related to them. – 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 presented work is devoted to the study of quasibinary systems for the purpose of solubility of the fourth component in equiatomic compounds, concentration and structural characteristics of solid solutions, crystal chemical features of new ternary and tetra compounds, measuring physical properties and electronic structure calculations of some of them.

The phase composition of alloys were characterized by means of X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, the crystal structures of the phases were established by the methods of X-ray structural analysis. According to the results of experimental studies, the solubility limits of the fourth component in the starting compounds, the length and structure of the phase components of solid solutions in quasi-double systems  $RENiIn_{1-x}Al_x$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ),  $REIn_{1-x}Ga_x$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ;  $T = \text{Ni, Cu}$ ) and  $RENiIn_{1-x}Ge_x$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ) at 873 K were determined.

In the  $\text{CeNiIn}_{1-x}M_x$  systems ( $M = \text{Al, Ga}$ ) the formation of continuous solid solutions with a structure of the  $\text{ZrNiAl}$  type was established and the crystal structure of 3 new tetra compounds was determined. The  $\text{LaNiIn}_{1-x}M_x$  ( $M = \text{Al, Ga}$ ),  $RENiIn_{1-x}Ge_x$  and  $RECuIn_{1-x}Ga_x$  ( $RE = \text{La, Ce}$ ) systems based on equiatomic compounds are characterized by the formation of twelve limited solid substitution solutions with structures of the types of starting compounds.

The solubility of germanium in  $REPtIn$  compounds ( $RE = La, Ce$ ) was investigated, the formation of limited solid solutions of  $REPt_{1-0,7}Ge_{0-0,3}In$  composition was established, and the nature of changes of unit cell parameters and atomic parameters in structures was analyzed.

For the first time, the crystal structure of 10 ternary aluminides, 6 ternary indides, 4 ternary germanides, and the tetrinary compound  $LaNiIn_{0,43}Ga_{0,57}$ , four of which  $i9-CeNi_{2,28}Al_{2,72}$ ,  $EuPt_2Al_3$ ,  $EuIr_2Al_4$ ,  $Ca_{0,265}Yb_{0,735}Ni_3Ge_2$  are the first representatives of new structure types of IMC.

Measurements of magnetic and electrotransport properties of compounds  $SmPt_2In_2$ ,  $LaNiGe$ , and  $LaNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$  were performed. The compounds  $LaNiGe$  and  $LaNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$  were found to be typical Pauli paramagnets, and the compound  $SmPt_2In_2$  shows an antiferromagnetic exchange interaction between the magnetic moments localized on Sm atoms. All investigated compounds are characterized by the metallic nature of electrical conductivity.

Quantum mechanical calculations of the electronic structure were performed for compounds  $La_3Ni_4Al_2$ ,  $i9-PrNi_{2,09}Al_{2,91}$ ,  $i7-PrNi_{2,31}Al_{2,69}$ ,  $i3-YbNi_{2,31}Al_{2,69}$ ,  $i3-ErNi_{2,23}Al_{2,77}$ ,  $EuPt_2Al_3$ ,  $EuIr_2Al_4$ ,  $LaNiGe$ ,  $SmPt_2In_2$ ,  $LaIrIn$  and  $YbIrIn$ .

The nature of the interaction of components in the studied systems, its features are discussed, and it is established that the main influence on it is the size of atoms and electronic structure of interchangeable  $p$ -elements and structural characteristics of the initial compounds. Topological and crystal chemical analyzes were performed for compounds with the investigated crystal structure and relationships with known structural types were established.