

Львівський державний університет ім. І. Франка

На правах рукопису

СИСА ЛЕОНІД ВОЛОДИМИРОВИЧ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ , КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТА ДЕЯКІ
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК У СИСТЕМАХ
(Eu, Yb, Ca)-(Ni, Cu, Ag)-In

Спеціальність 02.00.01 - неорганічна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1993



00814559 (W)

№ 26. 977

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І. Франка

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:

кандидат хімічних наук, доцент Каличак Я. М.

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

доктор хімічних наук, професор Панчук О. Е.
(Чернівецький державний університет)

кандидат хімічних наук, ст. н. сп. Завалій І. Ю.
(Фізико-механічний інститут АН України)

ПРОВІДНА УСТАНОВА:

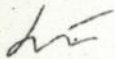
Львівський політехнічний інститут

Захист відбудеться 5 травня 1993 р. о 15¹⁵ год.
на засіданні Спеціалізованої ради Д.068.26.02 по хімічних
науках у Львівському держуніверситеті
(290005, м. Львів, вул. Ломоносова, 6)

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці
Львівського державного університету (вул. Драгоманова, 5)

Автореферат розіслано "5" квітня 1993 р.

/ Вчений секретар
Спеціалізованої ради

 Сколоздра Р. В.

Загальна характеристика роботи.

Актуальність теми. Розвиток сучасної науки та нових технологій ставить перед матеріалознавством завдання пошуку конструкційних та інших матеріалів, що володіють якісно новими характеристиками. Особливе місце тут посідають сплави та інтерметалічні сполуки.

Накопичення експериментальних даних про склад, структуру та властивості інтерметалідів дозволить проводити цілеспрямований пошук і прогнозування нових сполук з наперед заданим комплексом характеристик. Одним з дуже важливих методів вивчення умов утворення сполук є побудова діаграм стану (або їх ізотермічних перерізів), що відображають характер взаємодії компонентів.

Серед об'єктів досліджень останнім часом все більше виступають рідкісноземельні метали (РЗМ) та сплави на їх основі, які завдяки своїм різноманітним цінним властивостям знаходять широке застосування у металургійній, атомній, авіаційній та інших галузях промисловості.

У складних композиціях, поряд з РЗМ часто використовують перехідні метали четвертого періоду (3d-метали; М-компонент) та елементи середньої частини періодичної системи (Si, Ge, C, Al, Sn, Ga та ін.; X-компонент). Значно менше вивчені потрібні інтерметалічні системи, де в якості третього компонента виступає індій, хоча сплави на його основі знаходять широке використання у напівпровідниковій, оптичній та інших галузях промисловості. Подальше вивчення таких систем (а також подібних, із заміною РЗМ на лужноземельні і 3-d- на 4-d-метали) видається актуальним. Воно має теоретичне значення, оскільки допомагає пояснити взаємодію компонентів у згаданих та прогнозувати пошуки у ще не досліджених системах.

Мета роботи: побудова ізотермічних перерізів діаграм стану систем {Eu, Yb, Ca} - {Ni, Cu, Ag} - In при 670 К, вивчення кристалічних структур нових інтерметалічних сполук та дослідження деяких фізичних властивостей (магнітних, електричних), валентного стану компонентів.

Наукова новизна роботи. Вперше досліджено фазові рівноваги в системах {Eu, Yb, Ca} - {Ni, Cu, Ag} - In при 670 К (для систем з кальцієм - в концентраційному інтервалі 0-0.50 ат. долей Ca), побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану. Інші системи РЗМ - Ag - In вивчені на предмет утворення ізоструктурних сполук.

Виявлено існування 77 нових тернарних сполук, для 39 із них встановлено кристалічні структури. Вони належать до 13 стр. типів, 3 з яких є новими. Вивчена магнітна сприйнятливість, залежність опору та термо-е.р.с. від температури, L_{III} - спектри поглинання деяких сполук.

Наукова і практична цінність. Одержані експериментальні результати дозволяють установити загальні закономірності утворення фаз в інтерметалічних системах. Вони можуть бути використані як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі матеріалознавства та кристалохімії, а також як розширення бази даних при поясненні хімічної взаємодії металів, пошуку нових матеріалів.

Апробація роботи. Основні результати роботи викладені на XII Українській республіканській конференції з загальної та неорганічної хімії (Сімферополь, 1989), V Всесоюзній нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Владивосток, 1989), V Всесоюзній конференції з кристалохімії ІМС (Львів, 1989), VIII Всесоюзній школі з актуальних проблем фізики і хімії рідкісноземельних сполук (Апатити, 1991), XIII Українській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992), VI нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Львів, 1992), наукових конференціях Львівського університету (Львів, 1991, 1992).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 13 робіт.

Основні результати, представлені до захисту:

- ізотермічні перерізи діаграм стану систем (Yb, Eu, Ca) - (Ni, Cu, Ag) - In при 670 K;
- кристалічні структури 39 сполук, які належать до 13 структурних типів;
- деякі фізичні властивості сполук (магнітні, електричні, спектральні);
- кристалохімічні особливості тернарних інтерметалідів Індію.

Об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних в роботі літературних джерел і додатків. Дисертація викладена на 168 сторінках, містить 66 таблиць, 53 малюнки. Список використаних літературних джерел нараховує 165 назв.

В авторефераті періоди комірки сполук приведено в нм, ізотропні теплові параметри (B) - 10^2 нм^2 .

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми, ставиться мета і визначаються завдання досліджень.

У першому розділі зібрано літературні дані про подвійні діаграми стану (Eu, Yb, Ca) - (Ni, Cu, Ag), (Eu, Yb, Ca) - In та (Ni, Cu, Ag) - In, кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Приведено ізотермічні перерізи діаграм стану вивчених раніше потрійних систем РЗМ-М-Х, Ca - М - Х (М - d- метал, Х - Al, In, Ga). Проведено аналіз взаємодії індію з іншими компонентами у подвійних та потрійних системах, складів і кристалічних структур бінарних і тернарних сполук у цих системах.

У другому розділі описана методика експериментальних досліджень.

Для виготовлення сплавів використовувались метали наступної чистоти: ітербій - 0,995 мас. долей (ИТОМ-1, ТУ 48-4-204-72); європій - 0,995 мас. дол. (ЕВМ-1, ТУ 48-4-217-72); кальцій - 0,998 мас. дол. (ТУ 95.123-76); електролітичний нікель - 0,9992 мас. дол.; електролітична мідь - 0,9993 мас. дол.; срібло - 0,9995 мас. дол.; індій - 0,9999 мас. дол. основного компоненту.

Зразки виготовлялись сплавленням шихти компактних металів у електродуговій печі з мідним водоохолоджуваним подом і вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. В окремих випадках порошок нікелю спресовувався з порошком Yb та індієм, а одержані таблетки сплавліялися в дуговій печі. Гомогенізуючий відпал проводився в евакуйованих кварцевих ампулах в муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 670 ± 10 К. Тривалість - не менше 30 діб.

Основними методами при побудові ізотермічних перерізів діаграм стану досліджуваних систем були рентгенівський фазовий та частково мікροструктурний аналізи (камера РКД-57.3, CrK-випр., металмікроскоп Neophot-30). Вивчення структур сполук проводилось методами порошку (дифрактометри ДРОН-2.0 (FeK $_{\alpha}$ -випр.), ДРОН-3.0, ДРОН-3М (CuK $_{\alpha}$ - випр.) та монокристалу (методи Лауе, обертання (камера РКВ-86), розгортки шарових ліній (РГНС-2)). Дифрактометричне вивчення монокристалів виконано на автоматичних дифрактометрах ДАРЧ-1, Philips PW 1100 (MoK $_{\alpha}$ - випр., графітовий монохроматор).

Розрахунки проводились з використанням пакету програм "CSD" на ПК "Електроніка МС 0585" або IBM PC/AT 286/386.

Вивчення залежності магнітної сприйнятливості χ від температу-

ри проводилось відносним методом Фарадея; питомий електроопір (ρ) вимірювався двоохондовим методом, а диференціальна термо-е.р.с. (α) - по відношенню до міді в інтервалі температур 4,2-400 К.

Ефективна валентність ітербію визначалась методом L_{III} -абсорбційної спектроскопії. L_{III} -спектри поглинання від досліджуваних зразків отримані на рентгенівському спектрографі ДРС-2М.

У третьому розділі подано результати досліджень потрійних систем (Eu, Yb, Ca) - (Ni, Cu, Ag) - In при 670 К, вивчення кристалічних структур сполук, знайдених у цих і споріднених системах, дослідження деяких фізичних властивостей тернарних індивідів.

Діаграми фазових рівноваг при 670К

Система Eu-Ni-In (мал.1.а).

Система вивчена на 115 сплавах. У ній підтверджено існування сполук EuNi_9In_2 (стр. тип YNi_9In_2), EuNiIn_4 (YNiAl_4), $\text{EuNi}_{0,5}\text{In}_{1,5}$ (AlB_2) і виявлено існування ще 11 тернарних сполук. Із них розшифровано кристалічну структуру для 2 сполук: EuNi_3In_6 та EuNi_5In ; для однієї - $\approx\text{EuNi}_7\text{In}_5$ - знайдено невелику область гомогенності. Тут і далі склади сполук вказані на трикутниках.

Система Eu-Cu-In (мал.1.б).

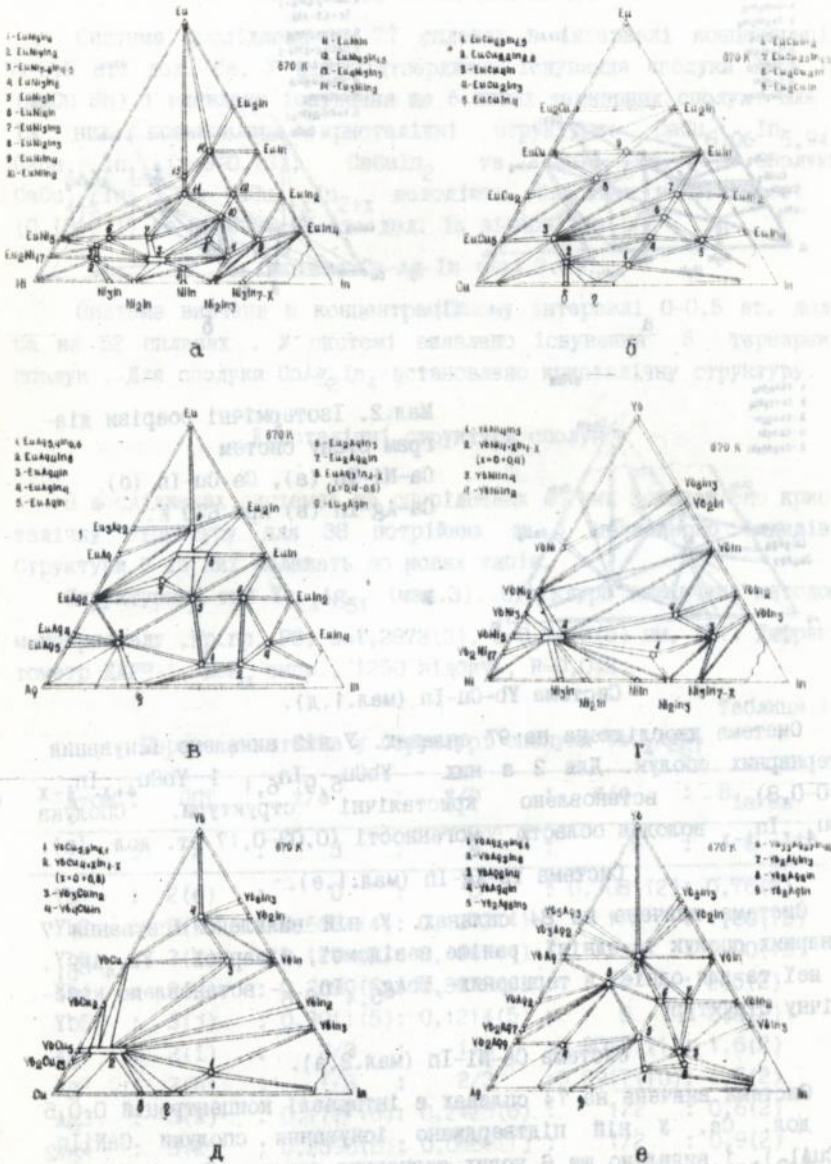
Система вивчена на 72 сплавах. У ній підтверджено існування сполуки $\text{EuCu}_{0,5}\text{In}_{1,5}$ (AlB_2), $\text{EuCu}_{6,5}\text{In}_{6,5}$ і виявлено існування ще 6 нових тернарних сполук. Для 2 із них розшифровано кристалічну структуру: $\text{EuCu}_{8,5}\text{In}_{2,5}$ і EuCuIn_4 .

Система Eu-Ag-In (мал.1.в).

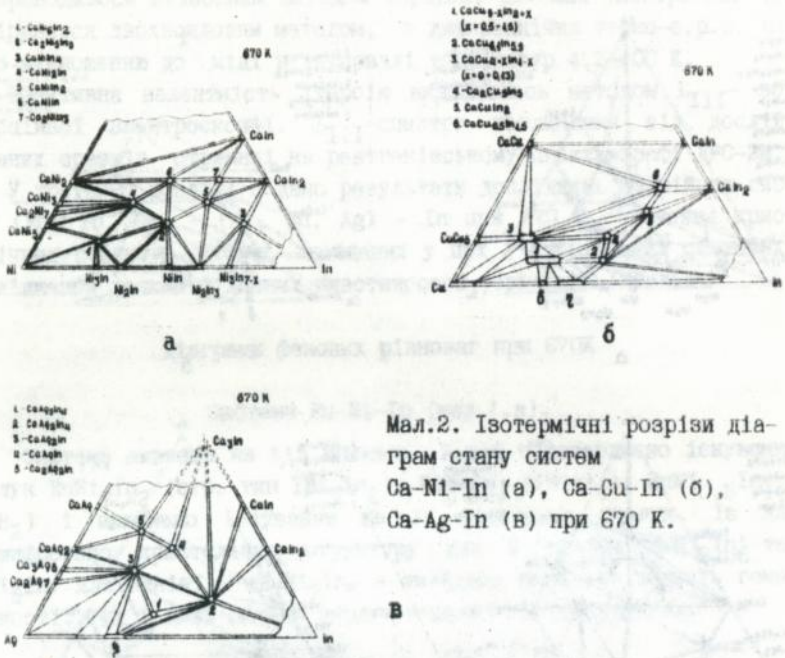
Система вивчена на 74 сплавах. У ній виявлено існування 9 тернарних сполук. Для 4 із них - EuAg_4In_3 , $\text{EuAg}_{5,4}\text{In}_{6,6}$, $\approx\text{EuAgIn}_4$ та $\text{EuAg}_x\text{In}_{1-x}$ ($x=0,4-0,6$) - встановлено кристалічну структуру. Сполука $\text{EuAg}_x\text{In}_{1-x}$ володіє областю гомогенності від 0,20 до 0,30 ат. дол. In.

Система Yb-Ni-In (мал.1.г).

Система вивчена на 89 сплавах. У ній підтверджено існування сполук YbNi_4In (MgCu_4Sn), YbNiIn_4 (YNiAl_4) і виявлено існування 2 нових тернарних сполук. Сполука $\text{YbNi}_{4+x}\text{In}_{1-x}$ ($x=0-0,4$) має область гомогенності (0,10-0,17 ат. дол. In).



Мал.1. Ізотермічні розрізи діаграм стану систем Eu-Ni-In (а), Eu-Cu-In (б), Eu-Ag-In (в), Yb-Ni-In (г), Yb-Cu-In (д) та Yb-Ag-In (е) при 670 К.



Мал.2. Ізотермічні розрізи діаграм стану систем Ca-Ni-In (а), Ca-Cu-In (б), Ca-Ag-In (в) при 670 К.

Система Yb-Cu-In (мал.1.д).

Система досліджена на 97 сплавах. У ній виявлено існування 4 тернарних сполук. Для 2 з них - $YbCu_{5,9}In_{6,1}$ і $YbCu_{4+x}In_{1-x}$ ($x=0-0,8$) - встановлено кристалічні структури. Сполука $YbCu_{4+x}In_{1-x}$ володіє областю гомогенності (0,03-0,17 ат. дол. In).

Система Yb-Ag-In (мал.1.е).

Система вивчена на 84 сплавах. У ній виявлено існування 7 тернарних сполук та однієї, раніше невідомої, бінарної - $Yb_{14}Ag_{51}$. Для неї та для однієї з тернарних - $YbAg_{5,4}In_{6,6}$ - встановлено кристалічну структуру.

Система Ca-Ni-In (мал.2.а).

Система вивчена на 74 сплавах в інтервалі концентрації 0-0,5 ат. дол. Ca. У ній підтверджено існування сполуки $CaNiIn_2$ ($MgCuAl_2$), і виявлено ще 6 нових тернарних сполук. Для 3 із них - $CaNiIn_4$, $Ca_2Ni_5In_5$ та $CaNi_6In_2$ - встановлено кристалічну структуру.

Система Ca-Cu-In (мал.2.б).

Система досліджена на 77 сплавах в інтервалі концентрації 0-0,5 ат. дол. Ca. У ній підтверджено існування сполуки CaCu₂In (MgCu Sn) і виявлено існування ще 5 нових тернарних сполук. Для 4 із них встановлено кристалічні структури: CaCu_{6,06}In_{5,94}, CaCu_{4+x}In_{1-x} (x=0,13), CaCuIn₂ та CaCu_{0,5}In_{1,5}. Сполуки CaCu_{4+x}In_{1-x} та CaCu_{9-x}In_{2+x} володіють областями гомогенності (0,13-0,17 та 0,20- 0,28 ат. дол. In відповідно).

Система Ca-Ag-In (мал.2.е).

Система вивчена в концентраційному інтервалі 0-0,5 ат. дол. Ca на 52 сплавах . У системі виявлено існування 5 тернарних сполук . Для сполуки CaAg₂In₄ встановлено кристалічну структуру.

Кристалічні структури сполук

В досліджених системах та споріднених до них встановлено кристалічну структуру для 38 потрійних та 1 подвійного індивідів. Структури 3 із них належать до нових типів.

Структурний тип Yb₁₄Ag₅₁ (мал.3). Структура визначена методом монокристалу .Пр.гр. R6, a=1,2873(3), c=0,9417(5) нм, Z=1. Дифрактометр ДАРЧ-1, MoK_α-випр., 1250 відбить, R=0,042.

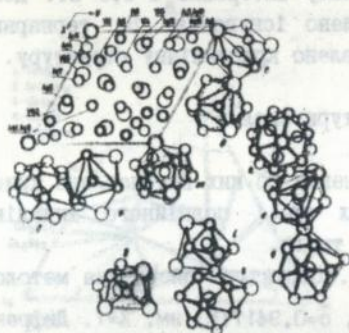
Таблиця 1.

Параметри атомів у структурі сполуки Yb₁₄Ag₅₁.

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	B _{1з/ек}
1	2	3	4	5	6
Yb1	2(e)	0	0	0,3081(2)	0,76(3)
Yb2	3(k)	0,6634(4)	0,1273(4)	1/2	1,00(13)
Yb3	3(k)	0,1291(3)	0,4661(4)	1/2	1,00(13)
Yb4	3(j)	0,2690(5)	0,3879(6)	0	2,5(2)
Yb5	3(j)	0,3911(5)	0,1214(5)	0	2,6(2)
Ag1	2(1)	2/3	1/3	0,3015(11)	1,6(2)
Ag2	2(h)	1/3	2/3	0,2917(10)	1,5(2)
Ag3	3(k)	0,1777(6)	0,2425(6)	1/2	0,6(2)
Ag4	3(k)	0,2398(6)	0,0666(7)	1/2	0,9(2)
Ag5	6(1)	0,6170(2)	0,1111(2)	0,1533(3)	1,01(6)
Ag6	6(1)	0,0659(4)	0,2636(4)	0,2395(6)	1,06(13)

продовж. табл. 1.

1	:	2	:	3	:	4	:	5	:	6	:
Ag7	:	6(1)	:	0,4402(2)	:	0,1164(2)	:	0,3270(3)	:	0,99(6)	:
Ag8	:	6(1)	:	0,2658(4)	:	0,1988(4)	:	0,2388(6)	:	1,02(13)	:
Ag9	:	1(e)	:	2/3	:	1/3	:	0	:	2,7(4)	:
Ag10	:	1(c)	:	1/3	:	2/3	:	0	:	2,3(4)	:
Ag11	:	3(j)	:	0,1398(3)	:	0,0371(4)	:	0	:	1,59(11)	:
Ag12	:	6(1)	:	0,1096(2)	:	0,4929(2)	:	0,1555(2)	:	1,15(6)	:
Ag13	:	6(1)	:	0,3241(2)	:	0,4389(2)	:	0,3323(3)	:	1,50(7)	:



Мал.3. Проекція елементарної

комірки структури сполуки

Yb₁₄Ag₅₁ на площину XY та

к. м. атомів: а- Yb1; б- Yb2, Yb3;

в- Yb4; г- Yb5; д- Ag1, Ag2;

е- Ag3, Ag4; е- Ag5, Ag12;

ж- Ag6, Ag8; з- Ag9, Ag10;

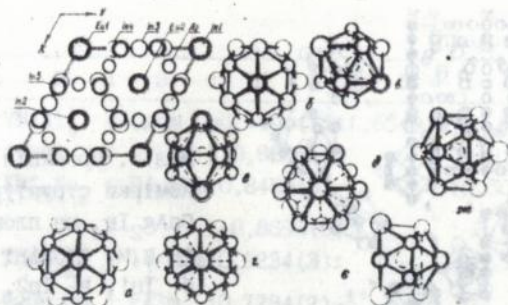
и- Ag11; і- Ag7, Ag13.

Структурний тип EuAg₄In₈ (мал.4). Структура визначена методом монокристалу. Пр. гр. F6/mmm, a=0,9925(6), c=0,9727(5) нм, Z=3. Дифрактометр ДАРЧ-1, MoK_α-випр., 294 відбиття, R=0,024.

Таблиця 2.

Параметри атомів у структурі сполуки EuAg₄In₈.

: Атом	: ПСТ	:	x/a	:	y/b	:	z/c	:	V _{1з/ек}	:
: Eu1	: 1(a)	:	0	:	0	:	0	:	0,80(7)	:
: Eu2	: 2(d)	:	2/3	:	1/3	:	1/2	:	0,78(4)	:
: Ag1	: 12(o)	:	0,1670(1)	:	2x	:	0,2416(1)	:	1,12(4)	:
: In1	: 2(e)	:	0	:	0	:	0,3434(3)	:	0,81(7)	:
: In2	: 4(h)	:	2/3	:	1/3	:	0,1487(2)	:	1,20(5)	:
: In3	: 6(1)	:	1/2	:	0	:	0,2764(2)	:	1,50(6)	:
: In4	: 6(k)	:	0,3008(2)	:	0	:	1/2	:	1,57(6)	:
: In5	: 6(j)	:	0,3469(2)	:	0	:	0	:	1,10(5)	:



Мал.4. Проекція елементарної комірки структури сполуки EuAg_4In_8 на площину XY і к.м. атомів: а- Eu1; б- Eu2; в- Ag; г- In1; д- In2; е- In3; з- In4; ж- In5.

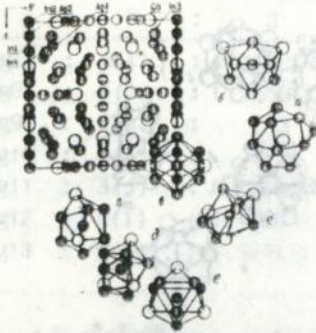
Структурний тип CaAg_2In_4 (мал.5). Структура визначена методом монокристалу. Пр. гр. $\text{Im}\bar{3}$, $a=1,5454(4)$ нм, $Z=24$. Дифрактометр ДАРЧ-1, $\text{MoK}\alpha$ -випр., 928 відбить, $R=0,035$.

Таблиця 3.

Параметри атомів у структурі сполуки CaAg_2In_4 .

АТОМ	: ПСТ	:	x/a	:	y/b	:	z/c	:	$V_{13}/\text{екв}$:
1	:	2	:	3	:	4	:	5	:	6
Ca	: 24(g)	:	0,3144(2)	:	0,1982(2)	:	1/2	:	0,91(5)	:
In1	: 12(e)	:	0,1973(1)	:	0	:	1/2	:	1,26(3)	:
In2	: 12(d)	:	0	:	0	:	0,4078(1)	:	1,95(4)	:
In3	: 24(g)	:	0,09627(7)	:	0,14927(7)	:	1/2	:	1,46(2)	:
In4	: 48(h)	:	0,20084(5)	:	0,11531(5)	:	0,33843(5)	:	1,38(2)	:
Ag1*	: 16(f)	:	0,1589(3)	:	x	:	x	:	2,12(6)	:
Ag2*	: 24(g)	:	0,0928(2)	:	0	:	0,2467(6)	:	1,46(8)	:
Ag3*	: 48(h)	:	0,0893(5)	:	0,016(4)	:	0,0655(7)	:	5,8(11)	:
Ag4*	: 24(g)	:	0,0842(8)	:	0	:	0,209(3)	:	2,5(5)	:
Ag5*	: 16(f)	:	0,132(2)	:	x	:	x	:	1,2(3)	:

* - G= Ag1:0,91(2); Ag2:0,74(4); Ag3:0,154(4);
Ag4:0,28(4); Ag5:0,13(2).



Мал.5. Проекція елементарної комірки структури сполуки CaAg_2In_4 на площину XY та к.м. атомів: а- Ca, б- In1, в- In2, г- In3, д- In4, е- Ag2.

Структури інших досліджених в даній роботі сполук належать до відомих типів. Їх кристалографічні характеристики приведені в таблиці 4.

Таблиця 4.
Кристалографічні характеристики тернарних індивідів із структурами відомих типів (1- метод монокристалу, 2- метод порошку)

:Сполука	:Стр.тип	:Пр.гр.:	Періоди комірки, нм			:Ме-:
			:а	:б	:с	
:1	:2	:3	:4	:5	:7	:8
: EuNi_3In_6	: LaNi_3In_6	:Pmmn	:0,4338(2)	:0,7616(5)	:1,1707(7)	:2
: EuNi_5In	: CeNi_5Sn	: $P6_3/mnc$:0,4875(2)		:1,9791(4)	:2
: $\text{EuCu}_{9,5}\text{In}_{2,5}$: YNi_9In_2	: $P4/mbm$:0,8643(2)		:0,5156(2)	:2
: EuCuIn_4	: YNiAl_4	:Cmcm	:0,4493(2)	:1,6935(5)	:0,7373(5)	:1,2
: $\text{EuAg}_{5,4}\text{In}_{6,6}$: ThMn_{12}	: $I4/mmm$:0,9760(3)		:0,5710(3)	:2
: $\sim\text{EuAgIn}_4$:ромб.	:...	:0,483	:1,061	:1,420	:1
: $\text{EuAg}_x\text{In}_{1-x}$:CsCl	:Pm3m	:0,3893(3)			:2
: $(x=0,4-0,6)$:0,3904(3)			
: $\text{YbNi}_{4+x}\text{In}_{1-x}$	*: MgCu_4Sn	:F43m	:0,6998(2)			:2
: $(x=0-0,4)$:0,6929(2)			
: $\text{YbCu}_{5,9}\text{In}_{6,1}$: ThMn_{12}	: $I4/mmm$:0,9213(2)		:0,5389(2)	:2
: $\text{YbCu}_{4+x}\text{In}_{1-x}$: MgCu_4Sn	:F43m	:0,7035(2)			:1,2
: $(x=0-0,7)$:0,7145(2)			
: $\text{YbAg}_{5,4}\text{In}_{6,6}$: ThMn_{12}	: $I4/mmm$:0,9734(3)		:0,5709(3)	:2
: YbAg_2In_4	: CaAg_2In_4	:Im3	:1,5324(5)			:2
: $\sim\text{Ca}_2\text{Ni}_5\text{In}_5$:гекс.	:...	:0,535		:0,433	:1

продовж. табл. 4.

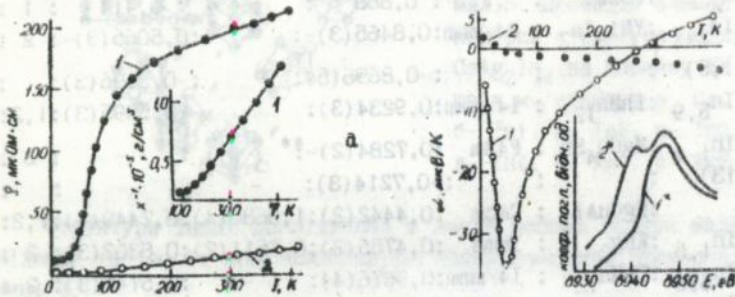
1	2	3	4	5	7	8
:CaNiIn ₄	:YN1A1 ₄	: Cmcn	:0,4401(1):1,6549(4):0,7294(3):1,2:			
:CaNi ₆ In ₂	:гекс.	: ...	: 0,888	: -	: 0,414	: 1 :
:CaCu _{9-x} In _{2+x}	:YN1 ₉ In ₂	: P4/nbm	:0,8465(3)-:	-	:0,5065(3)-:	2 :
:(x=0,5-1,5)	:	:	:-0,8696(5):	-	: -0,5196(3):	:
:CaCu _{6,1} In _{5,9}	:ThMn ₁₂	: I4/mmm	:0,9234(3):	-	:0,5395(3):1,2:	
:CaCu _{4+x} In _{1-x} *	:MgCu ₄ Sn	: F43m	:0,7284(2)-:**	-	: -	: 2 :
:(x=0-0,13)	:	:	:-0,7214(3):	-	: -	:
:CaCuIn ₂	:MgCuAl ₂	: Cmcn	:0,4442(2):1,0680(4):0,7449(3):1,2:			
:CaCu _{0,5} In _{1,5}	:KHg ₂	: Imma	:0,4755(2):0,7511(2):0,8302(3):2:			
:LaAg _{5,4} In _{6,6}	:ThMn ₁₂	: I4/mmm	:0,9676(4):	-	:0,5745(3):2:	
:CeAg _{5,4} In _{6,6}	: -"	: -"	:0,9629(3):	-	:0,5699(5):2:	
:PrAg _{5,4} In _{6,6}	: -"	: -"	:0,9669(3):	-	:0,5708(3):2:	
:NdAg _{5,4} In _{6,6}	: -"	: -"	:0,9650(2):	-	:0,5722(2):2:	
:SmAg _{5,4} In _{6,6}	: -"	: -"	:0,9634(5):	-	:0,5714(5):2:	
:Y(Ag, In) ₂	:CaIn ₂	:P6 ₃ /mpc	:0,4749(2):	-	:0,7330(2):2:	
:La(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4915(1):	-	:0,7716(5):2:	
:Ce(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4901(2):	-	:0,7592(6):2:	
:Pr(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4860(3):	-	:0,7548(5):2:	
:Nd(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4839(2):	-	:0,7501(3):2:	
:Sm(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4813(3):	-	:0,7371(5):2:	
:Gd(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4802(3):	-	:0,7323(4):2:	
:Tb(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4776(3):	-	:0,7309(5):2:	
:Dy(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4756(4):	-	:0,7291(5):2:	
:Ho(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4753(2):	-	:0,7267(3):2:	
:Er(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4746(1):	-	:0,7218(3):2:	
:Tm(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4731(2):	-	:0,7195(2):2:	
:Lu(Ag, In) ₂	: -"	: -"	:0,4720(4):	-	:0,7207(5):2:	

* - літературні дані, ** - уточнено в даній роботі.

Фізичні властивості потрійних сполук

Для сполуки YbCu₄In спостерігаються аномалії, властиві немагнітним ґраткам Кондо (НКК) (мал.6а). Цілочислова валентність, характерна для НКК, підтверджується вимірюванням α та L_{III}-спектру (мал.6б). Залежність $\chi(T)$ описується законом Кюрі-Вейса в інтер-

валі температур 140...500 К з $\mu_{\text{эф}} \approx 4,2 \mu_{\text{B}}$ /атом Yb, що в близьким до магнітного стану Yb³⁺. L_{III}-спектр, вимірюваний при T=300 К, проявляє тільки одну лінію поглинання (E=8947 еВ), яка відповідає станам Yb³⁺ (валентний стан $\theta=3$).



Мал.6. Результати вимірювань $\rho(T)$ і $\chi(T)$ (а) та $\alpha(T)$ і L_{III}-спектрів поглинання (б) сполук YbCu₄In (1) і YbNiIn₄ (2).

При дослідженні сполуки YbNiIn₄ спостерігається додаткова лінія поглинання при E=8940 еВ, яка відображує появу станів Yb²⁺. Валентність ітербію у цьому випадку становить $2,54 \pm 0,04$. Поведінка χ відповідає паулієвому парамагнетизму. Залежність $\rho(T)$ добре описується законом Блоха-Грйнайзена з температурами Дебая $\theta_D=140\text{K}$. Сполука YbCu_{5,9}In_{6,1} є паулієвським парамагнетиком (проведено вивчення залежності $\chi(T)$ в інтервалі температур 78-300 К). По даних рентгеновської L_{III}-спектроскопії, Eu у сполуці EuAg₄In₃ знаходиться в стані $\theta=2,7$, а в сполуках EuCuIn₄ та EuCu_{6,5}In_{6,5} у станах $\theta=2,22$ і $\theta=2,06$ відповідно.

Четвертий розділ присвячено обговоренню результатів. У ньому проведено порівняння вивчених систем між собою та із спорідненими, розглянуто кристалохімічні особливості тернарних інтерметалідів індію; інтерпретовано деякі фізичні властивості знайдених сполук.

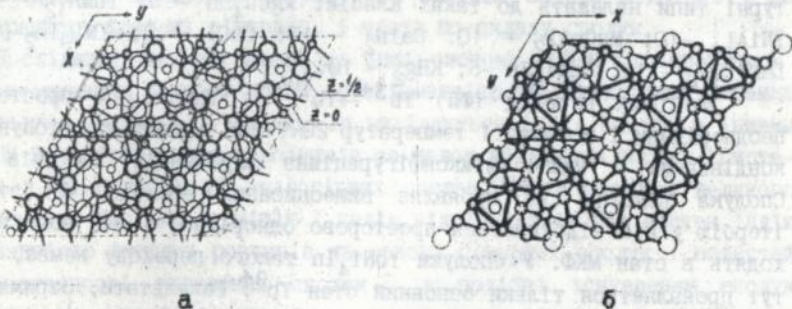
Найбільш складними по характеру фазових рівноваг та кількості сполук виявились системи з участю нікелю. Значно простішою, по відношенню до інших систем нікелю, виявилась взаємодія ітербію з нікелем та індієм. Система Ca-Ni-In займає проміжне становище. Системи за участю міді чи срібла є досить складними, однак у них утворюється менше сполук, ніж у випадку з нікелем. Найбільш багатими на сполуки, знову ж таки, виявились системи європію,

Ітербій утворює дещо менше Іх, а кальцій посідає середню позицію. Майже всі сполуки систем (Eu, Yb, Ca)-(Ni, Cu, Ag)-In утворюються при малому вмісті R-компоненту - до 0,5 ат. дол., і, як виняток, у системі Eu-Ag-In знайдено сполуку при 0,60 ат.дол. Eu. Найбільш багатю на сполуки є область до 17 ат.дол. R. При цьому часто повторюються склади $R(M, X)_{13}$, $R(M, X)_{12}$, RM_4X , RMX_4 . Більшість тернарних сполук існують при постійному складі та однаковому співвідношенні компонентів. Бінарні не розчиняють третього металу.

Досліджені системи подібні до інших систем РЗМ-(Ni, Cu)-In характером розташування фазових полів, однаковою стехіометрією та структурами сполук. Однак часто саме на Eu чи Yb ряди ізоструктурних сполук обриваються. Крім того, системи Yb-(Ni, Cu)-In значно бідніші на сполуки від інших систем з участю РЗМ, і мають тверді розчини.

Подібність досліджуваних систем до тих, де беруть участь Al, Ga чи Sn проявляється як в характері фазових рівноваг, так і в типах кристалічних структур знайдених сполук. Зокрема, майже у всіх із них є представники стр. типів $NaZn_{13}$, $ThMn_{12}$, часто зустрічаються структури типу $MgCuAl_2$ і $YNiAl_4$. Відмінності полягають у значно меншій кількості твердих розчинів заміщення на основі як бінарних, так і тернарних сполук, а також у наявності сполук принципово інших складів та структур.

Кристалічна структура $Yb_{14}Ag_{51}$ симетриєю, метричними характеристиками, положеннями атомів тісно пов'язана із типом $Gd_{14}Ag_{51}$.



Мал.7. Плоскі сітки, утворені атомами Yb та Ag на висотах 0 і 1/2 по Z (а) і укладка октаєдрів та порожніх тетраєдрів у структурі сполуки $Yb_{14}Ag_{51}$ (б).

У структурі можна виділити характерні плоскі сітки, утворені атомами Yb та Ag на висотах 0 і 1/2 по Z (мал.7а), та укладку октаедрів з атомів Ag, з'єднаних порожніми тетраедрами (мал.7б).

Структурний тип EuAg_4In_8 є близькоспоріднений до типу SmZn_{11} . Обидва ці типи є подібні до структури ThMn_{12} , а вона, в свою чергу, може бути виведена із CaCu_5 (мал.8).



Мал.8.
Взаємозв'язок структурних типів CaCu_5 , ThMn_{12} і EuAg_4In_8 .

Структурний тип CaAg_2In_4 є подібним до типів YCd_6 та YbCd_6 , однек відрізняється від них дефектним заповненням частини ПСТ.

Досліджені структури можна віднести до таких класів по систематиці П.І.Крип'якевича: EuAg_4In_8 - клас 5 (к.ч. 12, к.м. - ікосаедр); $\text{Yb}_{14}\text{Ag}_{51}$ - клас 10 (к.ч. 10-11, к.м. - тригональна призма з додатковими атомами); CaAg_2In_4 - клас 10 (к.ч. 9, к.м. - тригональна призма з додатковими атомами). Інші, відомі раніше, структурні типи належать до таких класів: MgCu_4Sn - 5; ThMn_{12} - 5; YNiAl_4 - 10; MgCuAl_2 - 10; CaIn_2 - 10; CsCl - 2; YNi_9In_2 - 5; LaNi_3In_6 - 10; CeNi_5Sn - 5; KHg_2 - 10.

Фазовий перехід (ФП) $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ в YbInCu_4 є просторово неоднорідним і в області температур $20 < T < 80\text{K}$ можливе співіснування кондівських і МКФ- (міжконфігураційна флуктуація) - станів Yb. Сполука YbNiIn_4 не проявляє вищеописаних ефектів. ФП атомів ітербію у ній відбувається просторово однорідно, і всі вони переходять в стан МКФ. У сполуки YbNi_4In такого переходу немає, тому тут проявляється тільки основний стан Yb^{3+} . Результати, отримані з рентгенівських L_{III} -спектрів поглинання, говорять про те, що атомам Eu також властива здатність переходити в стан МКФ.

ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і частково мікроструктурного аналізів вивчено взаємодію компонентів у потрібних системах (Eu, Yb, Ca)-(Ni, Cu, Ag)-In. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при 670 К; для систем з Eu чи Yb в повному концентраційному інтервалі, для систем з Ca - до 0,50 ат. дол. кальцію. Системи з іншими РЗМ вивчалися на предмет існування ізоструктурних сполук. У досліджених системах вперше виявлено існування 77 сполук.
2. Методами монокристалу і порошку встановлена кристалічна структура 38 нових тернарних і однієї бінарної сполук. Їх структури належать до 13 структурних типів, 3 з яких є новими:
EuAg₄In₃ - пр.гр. R $\bar{6}$ /mmm, a=0,9925(6), c=0,9727(5) нм, Z=3;
Yb₁₄Ag₅I - пр.гр. R $\bar{6}$, a=1,2873(3), c=0,9417(5) нм, Z=1;
CaAg₂In₄ - пр.гр. Im $\bar{3}$, a=1,5454(4), Z=24.
Решта сполук відносяться до 10 раніше відомих типів - MgCu₄Sn, ThMn₁₂, YNiAl₄, YNi₉In₂, MgCuAl₂, KHg₂, GaIn₂, CsCl, LaNi₃In₆ і CeNi₅Sn.
3. Вивченим системам притаманний складний характер взаємодії, який в рівній мірі визначається природою R-компоненту і перехідного металу. Кількість сполук найбільша у системах з европійем, дещо менша у системах з кальцієм і найменша у системах з ітербійем. Системи нікелю і міді містять сполуки з подібними складами і однаковою структурою. Системи срібла відмінні і по характеру фазових рівноваг, і часто по складу сполук.
4. Досліджені системи схожі на інші системи РЗМ-M-In характером розташування фазових полів, стехіометрією та структурами окремих сполук. Системи Yb-(Ni, Cu)-In виділяються серед систем з іншими РЗМ наявністю твердих розчинів та малою кількістю сполук. Системи з Ca подібні до аналогічних систем РЗМ з атомами великого розміру. Системи алюмінію і галію відрізняються від систем індію наявністю твердих розчинів на основі бінарних сполук і областей гомогенності тернарних сполук, а подібні існуванням сполук спільних складів і структур.
5. Виявлено види спорідненості між раніше відомими і знайденими нами структурними типами. Складні структурні типи утворюються з більш простих шляхом впорядкованого заміщення, перерозподілу атомів, комбінування фрагментів.
6. Вивчені структурні типи відносяться до 3 класів інтерметаліч-

них сполук по класифікації, заснованій на координації менших по розміру атомів. Найбільш часто це є тригонально-призматичний та ікосаедричний класи. Координаційні числа атомів індію спадають із збільшенням його вмісту в сполучі. Ефективний атомний радіус індію сильно зменшується в оточенні М-компоненту і стає співмірний з розмірами останнього.

7. Для окремих сполук ітербію та європію вивчено температурну залежність питомого електроопору, магнітної сприйнятливості та L_{III}-спектри поглинання. На основі цих вимірювань підтверджена здатність ітербію та європію проявляти перемінну валентність в інтерметалідах.

У додатках дисертаційної роботи приведено фотографії мікро-структур сплавів, розрахунки дифрактограм сполук, міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сиса Л.І., Заремба В.І., Каличак Я.М., Бараняк В.М. Нові тернарні сполуки індію з рідкісноземельними і 3d-металами зі структурами MgCu₄Sn і ZrNiAl // Вісн. Льв. ун-ту. 1988. Сер. хім. Вип. 29. С.32-34.
2. Сиса Л.В., Каличак Я.М., Бакар А.М., Бараняк В.М. Кристаллическая структура TRCu₅In₆ (TR= Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) // Кристаллография. 1989. Т.34. Вып. 3. С.744-745.
3. Каличак Я.М., Бакар А.М., Сиса Л.В., Гладышевский Е.И. Взаимодействие компонентов в тройных системах (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)-Cu-In // Тез. докл. XII Укр. респ. конф. по общ. неорг. хим. Симферополь, 1989. Т.2. С.327.
4. Каличак Я.М., Гладышевский Е.И., Заремба В.И., Бараняк В.М., Дмитрах О.В., Сиса Л.В. Кристаллохимия тернарных соединений индия с редкоземельными и 3d-металлами. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. кристаллохим. неорг. коорд. соед. Владивосток, 1989. С.105.
5. Бакар А.М., Сиса Л.В., Дмитрах О.В. Кристаллические структуры соединений в системах (Y, Gd, Tb, Dy, Yb)-Cu-In. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. кристаллохим. ИМС. Львов, 1989. С. 49.
6. Сиса Л.В. Нові представники структурного типу ThMn₁₂ в системах РЗМ-Ag-In. // Вісн. Льв. ун-ту. 1991. Сер. хім. Вип. 31. С.15-17.
7. Котерлын М.Д., Мороховский Б.С., Щерба И.Д., Сиса Л.В. Валентное

- состояние Yb и особенности прифермитовской области энергетического спектра в YbM_4In ($M=\text{Cu}, \text{Ni}$). // Тез. докл. VIII Всесоюзн. школ. акт. пробл. физ. хим. редкозем. соед. Апатиты, 1991. С. 56.
8. Котерлин М.Д., Морохівський Б.С., Шерба І.Д., Сиса Л.В., Каличак Я.М., Луців Р.В. Особливості міжелектронних кореляцій в металічних системах з валентно нестабільним Yb. // ДАН УРСР. 1991. №5. С. 65-67.
9. Сиса Л.В., Каличак Я.М. Кристаллическая структура соединений $\text{R}(\text{Ag}, \text{In})_2$. // Изв. АН СССР. Металлы. 1992. №3. С. 126-127.
10. Сиса Л.В., Каличак Я.М. Синтез та кристалічна структура потрійних сполук індію з міддю та кальцієм. // Тез. доп. XIII Укр. конф. заг. неорг. хім. Ужгород, 1992. Т. 1. С. 32.
11. Сиса Л.В., Каличак Я.М. Кристаллическая структура EuAg_4In_8 . // Тез. докл. VI совещ. кристаллохим. неорг. коорд. соед. Львов, 1992. С. 324.
12. Котерлин М.Д., Морохивский Б.С., Сиса Л.В., Бабич Н.Г. Пространственная неоднородность электронного фазового перехода с изменением валентности Yb в YbInCu_4 . // Тез. докл. V конф. физ. низк. темп. Казань, 1992. С. 127.
13. Котерлин М.Д., Морохивський Б.С., Сиса Л.В. и др. Особенности электронного фазового перехода с изменением валентности Yb в YbInCu_4 // Физ. тв. тела. 1992. Т.34. № 9. С. 2940-2942.

Handwritten signature

470774

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

АВ 26.971

СИСА ЛЕОНІД ВОЛОДИМИРОВИЧ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ , КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТА ДЕЯКІ
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК У СИСТЕМАХ
(Eu, Yb, Ca)-(Ni, Cu, Ag)-In

Спеціальність 02.00.01 - неорганічна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Підписано до друку 30.03.93. Формат 60x84/16. Папір друк. № 1.
Друк офсет. Умовн. друк. арк. 1, 2. Умовн. фарб. відб. 1, 3.
Обл.-вид. арк. 1, 2. Тираж 100. Зам. 84.
Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
Ім. І. Франка. 290602. Львів, вул. Університетська, 1.