

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І. ФРАНКА

На правах рукопису

КОТУР

Богдан Ярославович

МЕТАЛОХІМІЯ СКАНДІЮ
І ЙОГО ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПОЛУК

Спеціальність 02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Львів - 1995



00755690 (W)

АВ 32.811

робота виконана по кафедрі неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І. Франка.

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Бодак Оксана Іванівна

Офіційні оповісти:

доктор хімічних наук, професор Веліканова Тамара Яківна
доктор хімічних наук, професор Ворошилов Юрій Віталійович
доктор фіз.-мат. наук, професор Прохоренко Віктор Якович

Провідна установа:

Фізико-механічний інститут НАН України (м. Львів)

Захист відбудеться " 7 " вересня 1995 р. о 16.00 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.04.03 з хімічних наук у Львівському державному університеті ім. І. Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. І. Франка (вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий " 12 " липня 1995 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Мокра І.Р.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Важливим завданням хімії і матеріалознавства є синтез нових неорганічних сполук і їх фундаментальні і прикладні дослідження, мета яких - створення якісно нових матеріалів для сучасної техніки. Перспективним джерелом для цього є інтерметалічні сполуки і сплави на основі рідкісноземельних металів (РЗМ) - Sc, Y, La і лантанодів.

Скандій - перший d-елемент, який займає особливе місце серед РЗМ в зв'язку з відсутністю в нього 4f-електронної оболонки і значної відмінності в величині атомного радіуса (0,164 нм) в порівнянні з атомними радіусами інших РЗМ (0,202-0,175 нм). Скандій є перспективним металом, який володіє рядом унікальних характеристик: високою корозійнозахисною дією на РЗМ, що легко окисляються, в першу чергу церієвої підгрупи, малою густиною ($2,989 \text{ г/см}^3$), високою температурою плавлення (1541°C) та ін. Такі властивості зумовлюють перспективи використання сплавів і сполук скандію для розробки нових матеріалів для космічної, радіоелектронної та інших галузей техніки. На початку 1980-х рр. автором синтезовано тернарні сполуки $\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$, $\text{Sc}_5\text{Co}_4\text{Si}_{10}$ та ін., для яких виявлено рекордно високі температури переходу в надпровідний стан серед відомих сполук заліза і кобальту. Жоден з компонентів цих сполук в елементарному стані не виявляє надпровідності.

Хоча скандію в земній корі в 1,5-6 раз більше, ніж берилію, урану або йоду, в 110 раз більше, ніж ртуті, в 1100 раз більше, ніж золота, але його родовищ не існує, він є розсіяним елементом, який до 1959 р. одержували в дослідницьких лабораторіях в дуже малих кількостях. Це відбилося на відносно меншій дослідженості скандію і його сполук порівняно з іншими РЗМ, а також на високій його вартості, що в свою чергу стримує його випуск і практичне

використання.

Теоретичною основою для пошуку і створення нових матеріалів є дослідження діаграм стану, які відображають взаємодію компонентів, вивчення структури синтезованих сполук, умов їх утворення, а також фізичних властивостей. Нагромадження вищезгаданих експериментальних даних робить необхідним їх узагальнення з метою виявлення закономірностей і взаємозв'язків складу, структури і властивостей сполук. Метою матеріалознавства є встановлення таких функціональних залежностей і створення на їх основі нових матеріалів з наперед заданими властивостями.

Подвійні системи скандію вивчені в достатній мірі, але до цього часу не були систематизовані і узагальнені з метою вивчення їх особливостей серед систем інших РЗМ. Нагромаджено також значний експериментальний матеріал по потрійних системах та сполуках скандію. Це робить актуальним його узагальнення з метою виявлення закономірностей та особливостей металохімії скандію, його інтерметалічних сполук, а також визначення напрямків дальших робіт по цілеспрямованому дослідженню сполук скандію та їх практичного використання. Такі дослідження повинні привести до розширення практичного використання скандію. Це, в свою чергу, викличе збільшення об'ємів виробництва металу і його сплавів і зниження цін на них. Скандій є одним з небагатьох РЗМ, які зустрічаються на Україні і є можливість виробляти значні кількості цього металу високої чистоти як попутний продукт інших виробництв.

Мета роботи. Комплексне дослідження взаємодії скандію з металічними та напівметалічними елементами в потрійних системах, визначення кристалічної структури сполук, встановлення закономірностей кристалохімії всіх відомих інтерметалідів скандію, вивчення фізичних властивостей та їх взаємозв'язків із складами і структу-

рами сполук, пошук перспектив їх практичного використання.

Основні завдання роботи.

- Дослідження діаграм фазових рівноваг в потрібних та деяких подвійних і чотириккомпонентних системах скандію з металічними та напівметалічними елементами (p-елементами).
- Систематика всіх відомих зараз дво-, три- та багатоккомпонентних систем з участю скандію, виявлення взаємозв'язків між хімічною природою компонентів та характером їх взаємодії, особливостей металохімії скандію.
- Визначення кристалічної структури нових синтезованих сполук. Систематизація і кристалохімічний аналіз всіх відомих структурних типів інтерметалідів скандію з метою виявлення видів спорідненості між ними.
- Рентгеноспектральне дослідження, вивчення електричних і магнітних властивостей сполук і сплавів скандію з метою встановлення функціональних взаємозв'язків між їх складом, структурою та властивостями, пошуку перспектив їх практичного використання.

Наукова новизна роботи. Вперше проведено систематику дво-, три- та багатоккомпонентних систем з участю скандію на основі критичного аналізу літературних та власних експериментальних даних. Встановлено вплив електронної будови, розмірного, електрохімічного факторів на характер взаємодії компонентів. Виявлені особливості металохімії скандію серед рідкісноземельних елементів. Встановлено взаємозв'язки між складами і кристалічними структурами інтерметалічних сполук.

Вперше побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану 47 потрібних систем, а також досліджено один переріз чотириккомпонентної системи. Синтезовано раніше не відомі одну бінарну та 151 тернарну сполуку. Встановлено 15 нових структурних типів інтерметалічних спо-

лук. Вклад автора в експериментальне вивчення діаграм стану потрібних систем скандію складає ~40% від числа всіх систем, для яких вивчено фазові рівноваги, в синтез нових інтерметалідів скандію - ~30%, в розшифровку кристалічних структур сполук - ~30%. Вивчені рентгенівські емісійні спектри елементів в 10 сполуках та фізичні властивості (магнітна сприйнятливість, намагнічення, питомий електроопір, диференціальна термо е.р.с.) 38 бінарних і тернарних сполук, а також 10 чотириккомпонентних сплавів з участю скандію. Вклад автора в експериментальне вивчення електрофізичних і магнітних властивостей інтерметалічних сполук (ІМС) скандію складає відповідно ~80 і ~40% від числа досліджених.

Наукове і практичне значення. Результати досліджень розширюють фундаментальні знання про хімію металів, показують особливе місце скандію серед рідкісноземельних і d-елементів. Виявлені закономірності взаємодії елементів дозволяють прогнозувати і вести цілеспрямоване дослідження поки-що не вивчених систем та синтез нових інтерметалічних сполук. Встановлені взаємозв'язки між складом, структурою та властивостями сполук дозволяють намітити підходи до розробки нових неорганічних матеріалів на основі інтерметалідів. Сплави скандію рекомендовано для використання як об'ємні та тонкоплівкові резистивні матеріали, а також для виготовлення термочутливих датчиків. Узагальнені експериментальні результати можуть бути використані як довідковий матеріал для спеціалістів в галузі неорганічної хімії, кристалохімії та матеріалознавства, а також в навчальних курсах.

Основні положення, представлені до захисту.

1. Закономірності взаємодії скандію з металічними та напівметалічними елементами в подвійних, потрібних та чотириккомпонентних системах. Вплив електронної будови, розмірного та електрохіміч-

ного факторів на взаємодію компонентів.

2. Систематика, взаємозв'язки та види спорідненості структурних типів інтерметалічних сполук скандію. Закономірності та особливості кристалохімії інтерметалідів скандію.
3. Взаємозв'язки між складами, структурами та властивостями сполук. Пропозиції щодо подальшого фундаментального дослідження та прикладного використання інтерметалідів скандію.

Достовірність наукових положень і висновків підтверджується тим, що вони є результатом комплексного аналізу широкого кола експериментальних даних по дослідженню взаємодії різних за природою компонентів. Встановлені метало- і кристалохімічні закономірності скандію і його сполук поширюються на інші металічні системи, а також можуть бути використані для теоретичного передбачення існування, структури і властивостей інтерметалідів, підтверджених в ряді випадків експериментально.

Переважає більшість експериментальних результатів та розрахунків одержана особисто автором, або при його безпосередній участі і керівництві науковими дослідженнями аспірантів і студентів. Дослідження монокристалів на автоматичних дифрактометрах проводилось спільно з к.х.н. Заводником В.Ю. в НДФХІ ім. Л.Я.Карпова (м. Москва), магістром Бруво М. в Загребському університеті (Хорватія), д-ром Стемпень-Дамм Ю. в Інституті низьких температур і структурних досліджень ПАН (м. Вроцлав, РП). Співробітниками цього ж Інституту, а також ІМФ НАН України проведена зйомка месбауерівських спектрів трьох сполук. Рентгенівські емісійні спектри сполук одержані д. ф.-м. н. Шербою І.Д. на фізичному факультеті Львівського державного університету ім. І. Франка, а рентгеноелектронний спектр одної сполуки - в Санкт-Петербурзькому університеті. Синтез, агестація і підготовка зразків для проведення усіх цих експе-

риментів здійснені автором, а результати досліджень спільно обговорювались. Визначення мети і завдання роботи, критичний аналіз власних і літературних даних, їх класифікація і узагальнення, положення та висновки дисертації належать автору.

Апробація роботи. Основні положення та результати роботи викладені на IX Українській республіканській науковій конференції з неорганічної хімії (Львів, 1977), III Всесоюзній нараді-семінарі молодих вчених "Сучасні проблеми кристалохімії" (Львів, 1979), XVI конференції Югославського центру з кристалографії (Скоп'є, 1981), IV Всесоюзній нараді "Діаграми стану металічних систем" (Москва, 1982), Четвертій Всесоюзній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (Львів, 1983), IV Всесоюзній нараді з фізико-хімічного аналізу (Київ, 1983), XX конференції Югославського центру з кристалографії (Сараєво, 1985), XI Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1986), IV Всесоюзній нараді з кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Бухара, 1986), IV Всесоюзній нараді з неорганічних напівпровідників (Новосибірськ, 1987), XV Всесоюзній нараді з рентгенівської і електронної спектроскопії (Ленінград, 1988), XII Європейській кристалографічній конференції (Москва, 1989), XII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Сімферополь, 1989), П'ятій Всесоюзній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (Львів, 1989), V Всесоюзній нараді "Діаграми стану металічних систем" (Москва, 1989), XXV конференції Югославського центру з кристалографії (Сісак, 1990), XIII Європейській кристалографічній конференції (Любляна-Трієст, 1991), VI нараді з кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Львів, 1992), I симпозіумі хімічної секції НТШ, присвяченому пам'яті акад. Р.Кучера (Львів, 1993), II Українсько-Австр'ясько-Швейцарській нараді "Інтерметаліди. Син-

тез, структура, властивості." (Львів, 1995), Міжнародній науковій конференції, присвяченій 150-річчю від дня народження видатного українського фізика і електротехніка Івана Пулюя (Львів, 1995), наукових конференціях Львівського державного університету ім.І.Франка (1986, 1995).

Основні положення і висновки роботи доповідались автором і обговорювались на пленарному засіданні XI Міжнародної конференції по сполуках перехідних елементів (Вроцлав, 1994), розширеному науковому семінарі Інституту експериментальної фізики Віденського технічного університету (1994) та секційному засіданні науково-практичної конференції "Львівські хімічні читання" (Львів, 1995). Робота в цілому представлена автором на розширеному науковому семінарі кафедри неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І.Франка (червень, 1995), була схвалена і рекомендована до захисту.

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано більше 80 робіт та тез доповідей, одержано 2 авторські свідоцтва. Перелік основних публікацій наведено в кінці автореферату.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів з викладом результатів, висновків, списку літературних джерел і додатку, який містить методику експериментального дослідження. Дисертація викладена на 416 сторінках, містить 46 таблиць, 181 рисунок. Список використаних літературних джерел нараховує 463 посилання.

Методи дослідження. Сплави готували в електродуговій печі. Їх склад контролювали порівнянням маси вихідної шихти і сплаву. Після виготовлення сплави гомогенізували. Для вивчення фазових рівноваг використані методи рентгенофазового, рентгеноструктурного (методи порошка і монокристала), мікроскопічного, локального рен-

еноспектрального і диференціального термічного аналізів. Використовували методи рентгеноспектрального аналізу та рентгеноелектронного дослідження валентної зони сполук. Вимірювання електроопору сплавів проводили двозондовим методом, а термо е.р.с. - потенціометричним методом. Магнітну сприйнятливість вимірювали методом Фарадея. Досліджували ^{57}Fe месбауерівські спектри.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

В першому розділі проведено систематизацію та критичний аналіз всіх наявних на початок 1996 року експериментальних даних про подвійні системи скандію з іншими елементами, за винятком систем з елементами 8b, 7b групи, воднем, киснем, сіркою та азотом, які в цій роботі не розглядаються. Виявлені особливості взаємодії скандію з рідкісноземельними, перехідними металами, s- і p-елементами. Розглянуто вплив різних факторів (розмір атомів, електронна будова, електронегативність, термодинамічні параметри) на характер взаємодії компонентів та складу бінарних сполук.

Всі системи Sc-E можна поділити на 4 типи (табл. 1). З усіх РЗМ скандій займає особливе місце, єдиний утворюючи неперервні ряди твердих розчинів (НТР) як з іншими РЗМ, так і з d-елементами - Ti, Zr і Hf.

В системах 4 типу знайдено 122 бінарні сполуки. Представлені їх кристалографічні характеристики. В межах кожного великого періоду найбільше сполук скандія утворює з елементами 8a та 3b груп. В рядах d-елементів кількість сполук зростає до кінця 8a групи. На основі проведеного аналізу можна передбачити існування більшої кількості сполук, ніж відомо на сьогодні в системах Sc-E (E=Os, Rh,

Pt, Cd, Hg, Sn, Pb). Частково такий висновок підтверджений автором синтезом сполуки ScSn . Для переважної більшості сполук характерний практично постійний склад. Найчастіше бінарні ІМС скандію

Таблиця І

Типи діаграм стану подвійних систем Sc-E

N	Тип діаграми стану	Елементи	Група
1.	Система з повною взаємною розчинністю компонентів в рідкому та твердому станах (існує хоча б одна область НРТР). Сполуки відсутні.	Y, La, Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu Th, Pu Ti, Zr, Hf	3a 4a
2.	Система з розшаруванням в рідкому стані (система монотектичного типу). Сполуки відсутні.	Ca, Sr, Ba Eu, Yb	2a 3a
3.	Система з малою або практично відсутньою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані (система евтектичного типу). Сполуки відсутні.	V, Nb, Ta Cr, Mo, W	5a 6a
4.	Система з утворенням сполук. Часткова взаємна розчинність компонентів у твердому стані.	Be, Mg Mn, Tc, Re Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ba Pd, Os, Ir, Pt Cu, Ag, Au Zn, Cd, Hg B, Al, Ga, In, Tl C, Si, Ge, Sn, Pb P, As, Sb, Bi Se, Te, Po	2a 7a 8a 1b 2b 3b 4b 5b 6b

утворюються при складах ScE (29 сполук), ScE_2 (18), ScE_3 (9) та Sc_5E_3 (8). Тобто >50% всіх бінарних ІМС скандію утворюються всього при чотирьох досить простих стехіометричних складах із 26, відомих для сполук Sc .

В другому розділі наводяться всі наявні відомості про дослідженість потрійних систем з участю скандію. Всі дані – власні та літературні критично переглянуті автором. На даний час досліджені повністю або частково ізотермічні перерізи діаграм стану для 110 систем, в т.ч. 47 – автором. Окремі сплави досліджувались в 84 системах, в т.ч. 1 – автором (рис. 1). В значній мірі вивчені системи $Sc-M-X$ ($M=s, d, f$ -елемент; $X=p$ -елемент). Для найбільш повного виявлення впливу природи компонентів на будову діаграми стану, а також для виявлення їх особливостей всі системи поділені на групи за X компонентом. Розглянуті також системи $Sc-M-M'$ і $Sc-X-X'$. Наведені кристалографічні характеристики всіх відомих 420 тернарних сполук скандію (151 з них синтезовано автором). Для 343 сполук (81,7%) повністю вивчено кристалічну структуру. Вони належать до

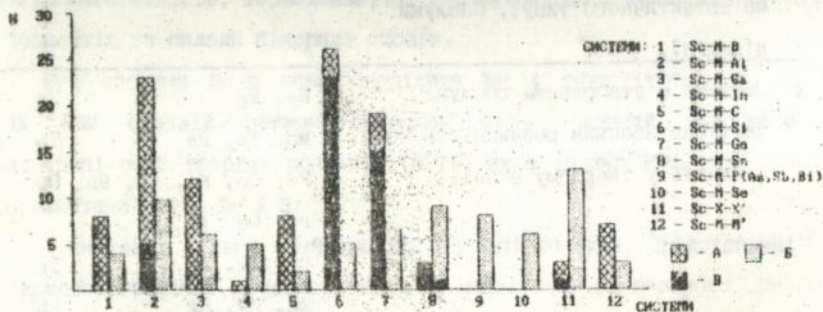


Рис. 1. Кількість (N) досліджених потрійних систем з участю скандію (А – повністю або частково досліджений ізотермічний переріз діаграми стану; В – вивчені окремі сплави системи; В – в т.ч. досліджено автором).

110 структурних типів. Автором досліджено фазові рівноваги систем, а також синтезовано тернарних сполук: Sc-M-Al (M=Mg, Ti, Zr, Hf, Cu) (I сполука), Sc-M-Si (M=Y, La, Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Lu, Tl, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W, Cu, Ag) (87 сполук), Sc-M-Ge (M=Yb, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Ag) (45 сполук), Sc-M-Sn (M=Co, Ni, Cu) (I7 сполук), Sc-Al-Si (I сполука).

В третьому розділі узагальнено відомості про дослідження фазового складу чотирикомпонентних систем з участю скандію.

На початок 1995 р. є дані про дослідження 25 чотирикомпонентних систем з участю скандію (в т.ч. I - досліджена автором). В кожній з систем досліджувались сплави лише окремих перерізів, як правило, між парами тернарних сполук. В переважній більшості вихідні тернарні сполуки мають цікаві фізичні властивості - характеризуються магнітним упорядкуванням, переходять в надпровідний стан, тощо. Метою цих досліджень було встановлення впливу легування четвертим компонентом на властивості сполук. В системах знайдено 13 чотирикомпонентних сполук, для жодної з яких не вивчена повністю кристалічна структура. Даних про дослідження п'яти- і більше-компонентних систем з участю скандію немає.

В четвертому розділі проведено опис та систематизовані структурні типи інтерметалічних сполук скандію. Наведені кристалографічні характеристики та представники всіх відомих на початок 1995 року 148 структурних типів сполук, з них 15 типів знайдені автором вперше (табл. 2). Структури розглянуті на основі систематики структурних типів П.І.Крин'якевича, яка базується на координації найменшого за розмірами атома в структурі. За розмірами атома скандій порівняно з атомами інших елементів в структурах виявляється найбільшим, або займає проміжне положення. При описі структур виділено координаційне оточення атомів Sc, яке залежить від

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики досліджених структурних типів ІМС, знайдених автором вперше

Структурний тип	Символ Пірсона	Пр. гр.	Періоди решітки, нм		
			a	b	c
$\text{Sc}_{1,2}\text{Fe}_4\text{Si}_{9,8}$	hP15	$P6_3/mmc$	0,3897		1,5160
Sc_2CoSi_2	mS20	$C2/m$	0,974	0,3954	0,982
				$\beta=122,6^\circ$	
ScNiSi_3	oS20	$Amn2$	0,3815	0,3825	2,062
ScNi_2Si_3	tI24	$I4/mmm$	0,3830		2,350
Sc_3NiSi_3	mS28	$C2/m$	0,9801	0,3974	1,3193
				$\beta=114,16^\circ$	
$\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$	hP36	$P6_3/mmc$	0,8024		0,8429
$\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$	tP40	$P4/mnc$	1,005		0,5313
$\text{Sc}_9\text{Ni}_5\text{Ge}_8$	oI44	$Immm$	2,0426	0,9129	0,39822
$\text{Sc}_6\text{Co}_3\text{Si}_{19}$	hP55	$P6_3/m$	1,4776		0,3613
ScFe_6Ge_5	hR72	$R\bar{3}m$	0,5063		4,411
$\text{Sc}_7\text{Cr}_{4+x}\text{Si}_{10-x}$ ($x=0,8$)	tI84	$I4/mmm$	0,9757		1,3884
ScFeSi_2	oS96	$Cmca$	0,5115	1,8929	1,4298
$\text{Sc}_6\text{Ni}_{18}\text{Si}_{11}$	oI140	$Immm$	1,7949	1,2223	0,8029
$\text{Sc}_{29}\text{Fe}_6$	oP140	$Pm\bar{3}$	1,4361		
$\text{Sc}_{12,3}\text{Ni}_{40,7}\text{Ge}_{31}$	hP169	$P6/mmm$	1,7865		0,8220

природи партнерів Sc по структурі. Координаційне число атомів Sc змінюється в межах від 22 до 6 (октаedr). Найменше значення КЧ атоми Sc мають в структурах з участю 6ь елементів. Ці структурні типи характерні для сполук з йонним типом зв'язку і знаходяться на границі між ІМС і йонними сполуками.

В п'ятому розділі проводиться обговорення даних, представле-

них в розділах 1-4. Виявлені закономірності взаємодії скандію в потрійних системах з іншими елементами, вплив різних факторів на характер взаємодії елементів. Розглянуті також взаємозв'язки між складами сполук, їх кристалічною структурою та електронною будовою, міжатомні віддалі та хімічний зв'язок в ІМС скандію.

Встановлено, що характер взаємодії компонентів в потрійній системі в значній мірі визначається типом подвійної системи Sc-B. Найбільш повно вивчено кристалічну структуру тернарних сполук систем Sc-M-X (M=3d, 4d, 5d, 4f-елемент; X=B, Al, Ga (102 сполуки), I, Si, Ge (177 сполук). Подібно, як і в подвійних системах в рядках потрійних систем Sc-M-B, Sc-M-Al, Sc-M-Ga і т.д. в кожному періоді з ростом номера групи елемента M кількість тернарних сполук зростає. Максимум тернарних сполук, так само як і бінарних, утворюють елементи 8а групи. В рядках систем з участю елементів 3b і 4b груп системи з бором різко відрізняються від систем з алюмінієм і галієм, а системи з вуглецем - від систем з силіцієм і германієм як за кількістю тернарних сполук, так і за їх складами.

З неорганічної хімії відомо, що в межах кожної групи елементи II періоду за властивостями значно відрізняються від сусідів по групі. Це в повній мірі проявляється і в хімії інтерметалічних сполук. Натомість галіди часто є ізоструктурні алмінідам, а германіди - силіцидам.

ІМС скандію з участю 6b-елементів (Se, Te, Po) виділяються серед усіх розглянутих вище сполук скандію. Вони кристалізуються в структурних типах оксидів, сульфідів та інших йонних структур (типи Al_2MgO_4 , Fe_2CaO_4 , $ErCuS_2$, $ErAgSe_2$, NaCl). В цих структурах кожен атом оточений лише атомами інших елементів: атоми Sc та металів - атомами 6b-елементів і навпаки. Ці сполуки також мають металічний блиск і напівметалічний тип електропровідності. Таким чином їх

можна віднести як до інтерметалічних, так і до йонних сполук. На противагу їм в координаційне оточення атомів в структурах ІМС крім різномісних атомів входять також і атоми цього ж елемента. Більшість фосфідів і арсенідів належать до структурних типів з тригонально-призматичною координацією менших атомів – типових для класу інтерметалічних сполук: $TiNiSi$, $ZrFe_4Si_2$, $Zr_2Fe_{12}P_7$ та ін.

В цілому, більше 2/3 всіх тернарних інтерметалідів скандію кристалізуються всього на чотирьох перерізах діаграм стану систем з відношенням кількостей атомів компонентів $Sc:X=1:1$, $Sc:M=1:1$, $M:X=1:1$ та на перерізі з вмістом Sc 33,3 ат. % і мають відносно прості стехіометричні склади. Ця закономірність є властива всім потрійним системам з участю скандію. Ймовірно, вона може бути поширена і на інші потрібні металічні системи.

Максимальну кількість представників мають тернарні сполуки найпростіших складів – $ScMX$ (разом 59 сполук), $ScMX_2$ (19), ScM_2X (18), ScM_2X_2 (10), Sc_3MX (9). Подібні закономірності були раніше виявлені при аналізі складів бінарних ІМС скандію.

Більше 90% всіх ІМС скандію утворюються в частині потрібної системи з вмістом скандію не вище 50 ат. % і обмеженій перерізами $Sc:M=1:1$ з вмістом X 0–33,3 ат. % та $Sc:X=1:1$ з вмістом M 0–33,3 ат. %.

Таким чином виявлені закономірності можна використати для цілеспрямованого дослідження досі не вивчених потрібних систем з участю скандію і синтезу нових його ІМС. При цьому різко зменшується кількість зразків, необхідних для їх вивчення і скорочується час дослідження. Це має суттєве значення, враховуючи високу вартість скандію.

Характерною рисою систем скандію в порівнянні з системами інших РЗМ (за винятком систем $Sc-M-X$, де M –РЗМ, або 4а-елемент, X –Ga) є тенденція до утворення тернарних сполук постійного складу

та відсутність в системах твердих розчинів значної протяжності на основі бінарних сполук систем, що обмежують потрібну систему. В окремих випадках в системах утворюються тверді розчини невеликої протяжності на основі тернарних сполук. При цьому зустрічається як взаємозаміщення атомів Sc і M, так і атомів M і X. Розмірний фактор відіграє значну роль як в утворенні твердих розчинів, так і в їх природі (тверді розчини заміщення, включення, віднімання). Всі тернарні сполуки, які мають області гомогенності, кристалізуються в типах бінарних сполук.

Серед бінарних сполук виділяються сполуки Sc_5Si_3 і Sc_5Ge_3 , які належать до структурного типу Mn_5Si_3 (hP16) - одного з найбільш поширених серед ІМС. Сполуки цього типу A_5B_3 утворюють елементи А 3а-8а груп з елементами в 3b-5b груп. Як видно, цей структурний тип об'єднує елементи з відношенням радіусів атомів r_A/r_B в дуже широкому інтервалі: від 0,83 для Ti_5Pb_3 до 1,35 для Y_5Si_3 . Можливо, це є причиною утворення твердих розчинів заміщення Sc та більшості d- і f-елементів в сполуках Sc_5Si_3 і Sc_5Ge_3 в дуже широкому інтервалі, аж до утворення НРТР.

В системах Sc-R-X (X-Si, Ge) з R - РЗМ церієвої підгрупи не характерне утворення статистичних сумішей атомів Sc і R. В них утворюються тернарні сполуки з впорядкованим розміщенням атомів R і Sc в різних ПСТ, або структури, наприклад Sc_4NdSi_4 , дуже близькі до впорядкованого стану. Тому в цих системах сполуки в основному належать до структурних типів, які є надструктурними до бінарних типів - $Ce_2Sc_3Si_4$ (Sm_5Ge_4), $ScCeSi$ (La_2Sb), Mo_2FeB_2 (U_3Si_2). Із збільшенням порядкового номера атомів РЗМ різко зменшуються кількості тернарних сполук в системах (8 - в системі Sc-Ce-Si; 5 - в Sc-Sm-Si; 2 - в Sc-Dy-Si; 0 - в Sc-Er-Si і Sc-Lu-Si). В той же час зростає здатність до статистичного взаємозаміщення атомів Sc і R.

Причиною цього є зменшення різниці в розмірах атомів R і Sc при зростанні порядкового номера R: $0,183 (r_{Ce}) + 0,174 \text{ нм} (r_{Lu})$, що є в'язано з лантаноїдним стискуванням електронних оболонок атомів R.

Поряд з цим при взаємодії компонентів в системах крім розмірного проявляються і інші визначаючі фактори, зокрема, номери групи (зміна числа валентних електронів). Атоми Sc, Zr і Hf майже однакового розміру. Однак відмінності при їх взаємодії з РЗМ, не залежно церієвої чи ітрієвої групи, проявляються вже в подвійних системах і зберігаються в потрійних системах (табл. 3).

Таким чином Sc займає особливе місце в ряду РЗМ. В одних випадках він поводить себе як типовий РЗМ, утворюючи з ними в подвійних системах НРТР (з Y, Nd, Gd, Er), а в інших - виявляє близькості до d-перехідних елементів, також утворюючи з ними НРТР (Zr, Hf). Такі його "подвійна" природа зберігається і в потрійних системах. Він є з'єднуючим містком між рідкісноземельними і d-перехідними елементами.

Лише з Zr, Hf і РЗМ ітрієвої підгрупи Sc утворює статистичні суміші в дуже широких межах, аж до повного взаємозаміщення в

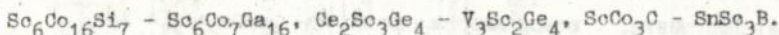
Таблиця 3
Порівняльна характеристика систем R-M-Si (R=РЗМ, M=Sc, Zr, Hf)

Характеристика	Системи					
	Y-M-Si			Ce-M-Si		
	Sc	Zr	Hf	Sc	Zr	Hf
Кількість тернарних сполук	1	1	0	8	3	0
Наявність НРТР між бінарними сполуками	+	-	-	-	-	-
Середня взаємозаміщеність R і M в твердих розчинах при 600°C (ат.%)	30	10	<5	<5	<2	<2
Максимальна взаємна розчинність R і M в твердому стані в подвійних системах R-M	100	3	1	100	5	1

структурах. З усіма іншими елементами Sc впорядковано займає ПСТ в структурах і утворює, як правило, тернарні сполуки постійного складу.

Визначені види спорідненості між структурними типами інтерметалідів скандію з іншими типами структур простих і складних речовин та способи переходу від одного типу до іншого (табл. 4, рис. 2). Частина взаємозв'язків структурних типів, представлених на рис. 2 була встановлена раніше О.І.Бодак, частина - виявлена автором вперше. Такі дослідження є базовими для виявлення природи ІМС і функціональних зв'язків між складом і структурою сполук, а також факторів, які впливають на їх зміну.

При утворенні надструктур вирішальне значення має розмірний фактор. Найбільші в структурі атоми займають положення з найвищим значенням координаційного числа (КЧ), а найменші - з найменшим. Атом скандію часто є найбільшим, за винятком випадків коли його партнерами є атоми інших РЗМ. В таких випадках він займає правильні системи точок (ПСТ) з проміжним значенням координаційного числа. Це саме стосується і найменших за розміром атомів в структурах. Інколи це веде до зміни стехіометрії сполук:



Таблиця 4

Види спорідненості між структурними типами інтерметалідів скандію та способи переходу від одного типу до іншого

Вид спорідненості між структурними типами	Операція переходу від вихідного до результуючого типів	Приклади структур. типів	
		вихідний	результуючий
1	2	3	4

І. Однакові положення всіх атомів.

І. Впорядковане заміщення положень атомами різних елементів ('надструктура')	$\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ Sm_5Ge_4 CaIn_2 U_3Si_2	$\text{Sc}_7\text{Cr}_{4+x}\text{Si}_{10-x}$ $\text{Ce}_2\text{Sc}_3\text{Si}_4$ ScAuSi Mo_2FeB_2
--	--	---

1	2	3	4
II. Приблизно однакові положення всіх атомів.	II. Деформація (внутрішня і зовнішня).	CaIn_2 CeCo_3B_2 AlB_2	KHg_2 ErIr_3B_2 CaIn_2
III. Однакові положення частини атомів.	IIIа. Кратне заміщення атомів.	FGlPb CaCu_5	ScCoO_2 ThMn_{12}
	IIIб. Включення (віднімання) атомів.	AuCu_3 NaCl	CaTiO_3 Sc_2S_3
	IIIв. Перерозподіл частини атомів і незайнятих пустот.	MgAgAs	MgLiAl
IV. Однакові фрагменти структур.	IIIг. Перерозподіл атомів	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$
	IV. Фрагменти по-різному сполучені між собою (гомеотипні ряди або структури).	MgZn_2 AlB_2 TiNiSi	MgCu_2 $\alpha\text{-ThSi}_2$ ZrNiAl
V. Приблизно однакові фрагменти, різні кількісні співвідношення фрагментів.	Vа. Фрагменти сполучаються вздовж одного напрямку (лінійні негомогенні гомологічні ряди або гібриди).	$(\text{CaCu}_5, \text{Zr}_4\text{Al}_3) \cdot \text{NiFe}_6\text{Ge}_6$ $(\text{CeGa}_2\text{Al}_2, \alpha\text{-Po})$	ScNi_2Si_3
	Vб. Те ж - в двох напрямках (плоскі негомогенні гомологічні ряди або гібриди).	$(\text{TiNiSi}, \text{CrB})$	Sc_2CoSi_2 Sc_3NiSi_3
	Vв. Те ж - в трьох напрямках (тримірні негомогенні гомологічні ряди або гібриди).	$(\alpha\text{-Fe}, \text{AlB}_2, \text{Mo}_2\text{NiB}_2, \text{TiNiSi})$	Sc_2CoSi_2 $\text{Sc}_9\text{Ni}_5\text{Ge}_8$ $\text{Ce}_2\text{Sc}_3\text{Si}_4$ Th_7Fe_3

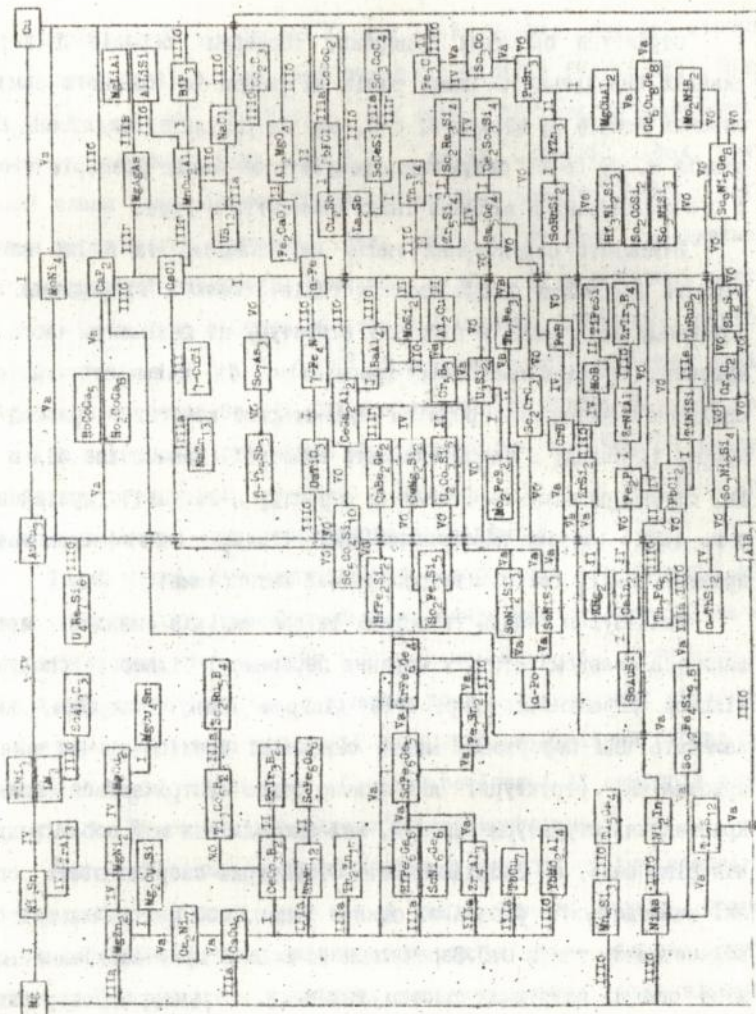


Рис. 2. Схема генезису структурних типів ІМС скандію - похідних від найбільшньої улаковки атомів (позначення видів споріднено-сті між типами - I-V - див. табл. 4).

Структури багатьох бінарних, тернарних боридів і карбідів скандію виводяться з інших типів як результат кратного заміщення окремих атомів на пари В-В, С-С, або як результат включення в них атомів В, С. Це є, безумовно, результатом малих розмірів атомів В і С в порівнянні з атомами інших елементів b-груп.

Більшість структурних типів ІМС скандію, та й ІМС взагалі, містять фрагменти більш простих типів, тобто є гібридними. При взаємному сполученні в гібридну структуру ці фрагменти часто деформуються. Розміри вихідних фрагментів, їх кількість та спосіб сполучення визначають розміри елементарної комірки гібридної структури, її склад, а також елементи симетрії. Найчастіше більш складні структури містять фрагменти структур α -Pb ($\alpha P1$) (пустий куб), α -Fe ($\alpha I2$) (об'ємноцентрований куб), AlB_2 ($hP3$) (тригональна призма), $BaAl_4$ ($tI10$) (тетрагональна антипризма).

Аналізуючи склади тернарних інтерметалідів скандію, автором виявлена закономірність утворення переважної більшості сполук вздовж кількох характерних перерізів діаграм стану. Сполуки, які не належать цим перерізам, мають складніші стехіометричні склади і кристалічні структури, які значно рідше зустрічаються серед ІМС. Кристалічні структури сполук, які знаходяться між собою в двофазній рівновазі, є спорідненими. Структурна спорідненість сполук, які знаходяться в рівновазі одна з одною, або мають близькі склади, відзначалась також О.С.Заречником на основі кристалохімічного аналізу сполук потрійних систем РЗМ-м-ал. Структурна спорідненість сполук, які знаходяться між собою в двофазних рівновагах, напевно, спостерігається і в інших потрійних і подвійних системах, тобто ця закономірність має загальний характер.

Кристалічні структури таких сполук містять один або кілька спільних фрагментів в різних пропорціях і комбінаціях. Наприклад,

на перерізі $\text{Sc}:\text{X}=1:1$ систем $\text{Sc}-\text{M}-\text{X}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) утворюються сполуки складів ScM (тип TiNiSi), $\text{Sc}_3\text{M}_2\text{X}_3$ ($\text{Hf}_3\text{Ni}_2\text{Si}_3$), Sc_2MX_2 (Sc_2CoSi_2), Sc_3MX_3 (Sc_3NiSi_3), ScX (CrB). Ці сполуки утворюють цікавий ряд структур $\text{ScM} \rightarrow \text{Sc}_3\text{M}_2\text{X}_3 \rightarrow \text{Sc}_2\text{MX}_2 \rightarrow \text{Sc}_3\text{MX}_3 \rightarrow \text{ScX}$. Три середні члени ряду містять фрагменти крайніх членів - ScM і ScX . Можна передбачити існування інших членів цього ряду і побудувати їх гіпотетичні структури, зокрема, Sc_4MX_4 . Її моноклінна комірка пр. гр. C2/m буде містити 36 атомів і матиме приблизні періоди $a=1,0$ $b=0,4$ $c=1,7$ нм, $\beta=95-98^\circ$. Утворення такої структури найімовірніше в системах $\text{Sc}-\text{M}-\text{X}$, де M - елемент 8а групи, X - Si, Ge .

Цю закономірність можна використати при дослідженні сполук з невідомою структурою, особливо у випадках, коли не вдається одержати монокристал для структурного дослідження.

Такий підхід був використаний автором при встановленні структури сполуки ScFe_6Ge_5 . Передбачаючи існування генетичного зв'язку між структурою цієї сполуки і сполуками ScFe_6Ge_6 (тип HfFe_6Ge_6) і ScFe_6Ge_4 (тип ZrFe_6Ge_4), з якими вона є в двофазних рівновагах, теоретично виведена модель її структури як лінійний гібрид фрагментів ScFe_6Ge_6 і ScFe_6Ge_4 . Періоди решітки і її симетрія наведені в табл. 2. Прогноз підтверджено експериментально.

Часто виявляються спорідненими структури сполук скандію, які утворюються в різних системах і мають близькі склади. Причому і тут спостерігається та ж сама закономірність - складні структури містять фрагменти, а в окремих випадках навіть повні елементарні комірки простіших структур.

В межах однієї системи перебудова структур від сполуки до сполуки відбувається з появою фрагмента простішої структури, яка належить до іншого класу. Деформація координаційних поліедрів виликається і посилюється заміщенням їх вершин атомами різних розмі-

рів, а також прагненням атомів оточити себе атомами інших елементів і максимально можливим чином уникнути контактів з одноіменними атомами (фактор номера групи). Винятком з цього є атоми O (рідше V), які проявляють тенденцію до утворення пар O-O і триатомних груп O-O-O . Атоми P , Si , Ge в структурах ІМС не виявляють особливої тенденції до утворення зв'язків між собою при їх концентраціях до 30-40 ат. %.

Генезис перетворень КМ атомів в структурах ілюструє рис. 3. Багаточисельні приклади наведених перетворень можна прослідкувати на прикладах структур ІМС, що проілюстровані в дисертації. Таким

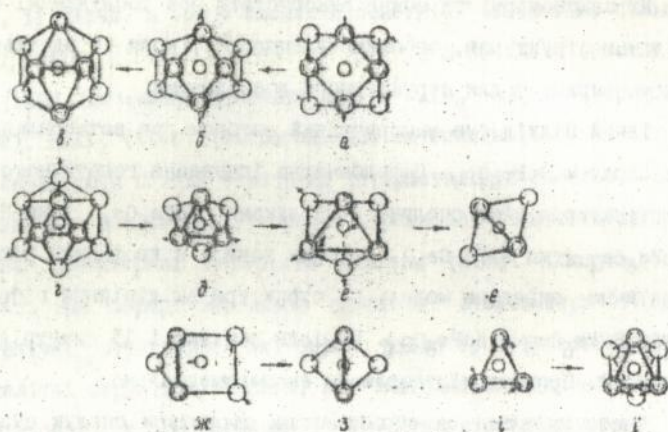


Рис. 3. Координаційні многогранники атомів: кубоктаедр (а), ікосаедр з двома чотирикутними гранями (б), нормальний ікосаедр (в), те ж в іншій проекції (г), тригональна призма з трьома додатковими атомами (д), тетрагональна антипризма з додатковим атомом (е), октаедр (е, з), те ж в іншій проекції (і), тригональна призма з додатковим атомом (ж). Стрілками біля атомів орієнтовно показано напрямки їх зміщення, яке веде до перетворення цього КМ в сусідній, до якого направлена велика стрілка.

чином відбувається поступова зміна координаційного оточення атомів малого розміру, а також інших атомів в структурах. Наведені на рис. 3 КМ найчастіше зустрічаються в структурах ІМС скандію, та й в структурах ІМС взагалі.

Міжатомні віддалі є однією з основних хімічних характеристик кристалічних структур речовин, в т.ч. й інтерметалідів. Вони містять певну інформацію про характер хімічних зв'язків між атомами. Аналіз міжатомних віддалей в структурах ІМС скандію показує, що визначальними при утворенні боридів, карбідів, силіцидів, германідів, а також сполук в системах Sc-M є різні типи міжатомних взаємодій. Цим можна пояснити виявлені відмінності в складах і кристалічних структурах боридів і карбідів від інших сполук, а також подібність по складах і структурах силіцидів і германідів.

Характерною особливістю силіцидів і германідів з участю скандію є значне скорочення в структурах міжатомних віддалей M-Si (M-Ge) і Sc-Si (Sc-Ge). Спостерігається також утворення направлених зв'язків Si-Si (Ge-Ge), особливо при збільшенні вмісту Si (Ge) в сполуках. Однак визначальними в структурах цих сполук є взаємодії типів M-Si (M-Ge) і Sc-Si (Sc-Ge).

При взаємодії компонентів помітно змінюється електронна структура їх атомів, а отже і розміри атомів при утворенні різних структур навіть в межах одної і тєї ж системи. Це стосується також і атомів скандію. В деяких випадках об'єм елементарної комірки сполук Sc є менший, ніж ізоструктурних сполук Zr і навіть Hf. Такі випадки зустрічаються при відносно високому вмісті компонента M в сполуках (>33 ат.%). Вміст Si або Ge знаходиться в широких межах і не має вирішального впливу на це явище. Отже, значний вплив на зменшення розміру атомів Sc в структурах інтерметалічних сполук здійснюють атоми d-елементів.

З метою вивчення природи хімічного зв'язку в інтерметалідах скандію, впливу заселеності d-рівнів перехідних елементів та їх концентрації в сполуках на формування електронної структури сполук проведено систематичне рентгеноспектральне і рентгеноелектронне дослідження енергетичних спектрів валентних електронів сполук ScM_2Si_2 ($M=\text{Fe, Co, Ni, Cu}$), ScMSi ($M=\text{Mn, Co, Ni, Cu}$), Sc_2MSi_2 ($M=\text{Fe, Co}$) і $\text{Sc}_3\text{Co}_2\text{Si}_3$.

Одержані дані дозволяють умовно розділити заповнену частину валентної зони сполук ScM_2Si_2 на кілька смуг, що частково перекриваються. В кожній з цих смуг помітно виражена гібридизація електронних станів як різної симетрії, так і різних компонентів. Високоенергетична зона, що безпосередньо прилягає до рівня Фермі, формується d-станами M-елемента з домішками s- і p-станів Si. В цій частині зони можливий також вклад d-станів Sc. Основна зв'язуюча смуга формується p-станами Si і 4p-станами M-елемента, які й утворюють направлені зв'язки M-Si ковалентного типу (відповідні міжатомні віддалі в сполуках скорочені). На дні валентної зони переважають 3s-стани Si, що проявляється в інтенсивній низькоенергетичній частині $L_{II,III}$ -смуги Si. Значна енергетична протяжність $K\beta_{2,5}$ -смуг M-елемента зумовлена гібридизацією 3s-станів Si і 4p-станів металу. 3s-стани Si приймають найбільшу участь в утворенні зв'язків Si-Si і, частково, M-Si ковалентного типу.

Рентгенівський спектр сполуки ScCu_2Si_2 має особливості, хоча цей силіцид так само, як і ScCo_2Si_2 і ScNi_2Si_2 належить до структурного типу CeCa_2Al_2 . З результатів рентгеноспектрального та рентгеноелектронного досліджень випливає, що максимум 3d-станів Cu припадає на мінімум p-густини Si. Напевно, в результаті взаємодії p-електронів Si і d-електронів Cu проходить так званий p-d-резонанс, в результаті чого p-стани Si частково виштовхуються з області

локалізації d-рівня.

Ступінь заселеності d-рівнів M-елемента помітно впливає на тонку структуру прифермієвської зони. Морфотропний перехід ScMnSi (тип ZrNiAl) + ScCoSi , ScNiSi (тип TiNiSi) + ScCuSi (тип ZrNiAl) мало впливає на структуру дна валентної зони, оскільки при цьому не змінюється координаційне оточення атомів Si - вони залишаються ізольованими один від одного. Власне це оточення вносить вирішальний вклад в формування дна валентної зони в структурах ІМС.

Отже, результати рентгеноспектрального та рентгеноелектронного досліджень ІМС скандію переконливо показують наявність гібридації різних електронних станів атомів елементів за рахунок чого в структурах сполук утворюються направлені зв'язки ковалентного типу. Про їх утворення було зроблено припущення на основі кристалохімічного аналізу та значень міжатомних віддалей в структурах сполук. Однак в цілому в ІМС скандію все ж переважає металічний тип зв'язку про що свідчить збереження металічного типу електропровідності в значній більшості сполук.

В шостому розділі зроблено аналіз власних і літературних відомостей про дослідження електричних і магнітних властивостей дво-, три- та чотириккомпонентних сплавів і сполук з участю скандію і вироблені пропозиції щодо їх практичного використання.

Серед електрофізичних властивостей сполук скандію досліджено в основному температурну залежність їх питомого електроопору (ρ) в меншій мірі - диференціальної термо е.р.с. (α).

Переважаюча більшість ІМС скандію не залежно від їх кристалічної структури має металічний тип провідності. Їх електроопір при кімнатній температурі лежить в межах від 30 до 1970 мкОм см. Ці значення значно вищі, ніж для нормальних металів, ρ для яких коливається в межах від 1,5 (Ag) до 278 (Mn) мкОм см. Таке зрос-

тання опору ІМС скандію є результат утворення значної кількості направлених зв'язків Sc-X, M-X і X-X в структурах інтерметалідів.

При заміні атомів Fe на атоми Si в структурах фаз Лавеса в ряду $\text{ScFe}_2 + \text{Sc}_{35}\text{Fe}_{61}\text{Si}_4 + \text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ спостерігається підвищення значень ρ , а також різке зменшення значення $d\rho/dT$. При високих температурах ρ багатьох інших досліджених сполук також має тенденцію до насичення. Причиною цього явища може бути гібридизація s-d зони при високих температурах. Іншим поясненням є сильна електрон-фононна взаємодія і вплив температури на середню довжину вільного пробігу електронів, L . Коли величина L наближається до величини міжатомних віддалей в структурі сполук, то результатом цього є насичення значення ρ і незалежність останнього від температури.

В загальному більшість тернарних, а також бінарні силіциди скандію зберігають металічний тип провідності до високих температур, 700-800 К. При дальшому підвищенні температури характер опору цих сполук змінюється. Переважна більшість досліджених силіцидів і германідів з участю скандію мають від'ємний знак термо е.р.с. Такий самий знак α і коефіцієнт Холла мають бінарні силіциди скандію, що свідчить про переважно електронний тип провідності досліджених сполук.

Зовсім інший характер провідності від усіх розглянутих вище сполук має силіцид ScFe_2Si_2 . В дослідженому інтервалі температур 4,2-1100 К для нього характерний напівпровідниковий тип залежності $\rho(T)$. Сполука належить до типу NiFe_2Si_2 . Автором досліджено $\rho(T)$ сплавів квазібінарного перерізу ScFe_2Si_2 - NiFe_2Si_2 , компоненти якого володіють різними типами провідності. На думку автора силіцид ScFe_2Si_2 заслуговує бути об'єктом різносторонніх фундаментальних досліджень поряд із силіцидом FeSi , який має подібні властивості і який зараз інтенсивно вивчається в різних країнах.

нами запропоновано застосовувати сполуку ScFe_2Si_2 для виготовлення термомочутливих датчиків, а також високоомних тонкоплівкових резисторів. На обидва матеріали - масивний і плівковий одержані авторські свідоцтва.

Можна також рекомендувати для виготовлення резистивних матеріалів сполуку $\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}$, яка на відміну від ScFe_2Si_2 має температурний коефіцієнт опору близький до нуля в надзвичайно широкому температурному інтервалі 4,2-700 К. Для виготовлення високоомних резистивних матеріалів з температурно-стабільними характеристиками можна запропонувати сплави систем Sc-Nb-Si і Sc-Mn-Ge . Деякі з них містять всього 5-8 ат. % Sc, що робить їх особливо привабливими для використання.

Інтерметаліди скандію є також цікавими об'єктами для фундаментальних досліджень природи надпровідного стану. В синтезованих автором силіцидів $\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ і $\text{Sc}_5\text{Co}_4\text{Li}_{10}$ виявлені рекордно високі температури переходу в надпровідний стан серед відомих сполук заліза і кобальту.

Магнітна сприйнятливість ІМС скандію досліджена для сполук різних складів і структур.

Парамагнетиками Паулі є всі досліджені сполуки Sc з Ni. Це не залежить від присутності і вмісту третього компонента - Si, Ge чи Ga. Парамагнетизм Паулі властивий також більшості досліджених сполук з участю Co. Такі їх властивості пов'язані з заповненням 3d рівнів Co і Ni за рахунок електронів Sc і X компонента. Можна передбачити, що й інші інтерметаліди скандію з участю Co і Ni ведуть себе аналогічним чином.

Єдиним відомим на сьогодні інтерметалідом скандію з участю Co, який має феромагнітне впорядкування, є станід ScCo_2Sn . В сполуках Fe і Mn повна компенсація не проходить і вони залишаються

парамагнетиками Кюрі-Вейса. При сприятливих значеннях віддалей м-м в структурах можлива обмінна взаємодія між ними в результаті чого виникають магнітно впорядковані стани.

Наприклад, в ряду сполук ScMnGe , ScFeGe , ScCoGe , ScNiGe перші дві сполуки - парамагнетики, залежність $\chi(T)$ яких відповідає закону Кюрі Вейса. Сполуки з Co і Ni - парамагнетики Паулі.

Проведені дослідження показують, що магнітні і електрофізичні властивості інтерметалічних сполук скандію визначаються в основному елементом м, d-рівень якого визначає форму кривої густини станів і густину станів біля рівня Фермі.

В ІМС скандію домінуючим залишається металічний тип зв'язку. Виникнення і посилення направлених зв'язків ковалентного типу в сполуках підвищує значення їх питомого електроопору.

Заміщаючи в кристалічній структурі сполук частину різних за розмірами атомів R і Sc можна впливати на міжатомні віддалі і посилювати або послаблювати обмінну взаємодію між магнітними атомами м-м, R-м і R-R. Це один з шляхів поліпшення характеристик існуючих і нових магнітних матеріалів. Це також шлях впливу на валентно нестабільні атоми RЗМ Yb і Eu.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В роботі вперше узагальнено всі літературні та одержані автором відомості, наявні на початок 1996 року, про взаємодію скандію з металічними і напівметалічними елементами в подвійних, потрійних та чотириккомпонентних системах. Встановлено закономірності будови діаграм стану систем в залежності від положення елементів в періодичній системі, їх атомних радіусів, електронної будови та електрохімічного факторів.

1. На основі аналізу діаграм стану встановлено, що подвійні

системи Sc-E в залежності від природи елемента E поділяються на чотири типи. Перший - системи з повною взаємною розчинністю компонентів в рідкому і твердому станах, сполуки відсутні (системи Sc-E, E=PЗМ (крім Eu і Yb), Ti, Zr, Hf). Другий тип - системи з розшаруванням в рідкому стані (система монотектичного типу), сполуки відсутні (системи Sc-E, E=Eu, Yb, Ca, Sr, Ba). Третій тип - системи з малою або практично відсутньою розчинністю компонентів в твердому стані (система евтектичного типу), сполуки відсутні (системи Sc-E, E=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Четвертий тип - системи з утворенням сполук, часткова взаємна розчинність компонентів в твердому стані (системи Sc-E, E=Be, Mg, р-елемент, d-елемент 7a, 8a, 1b і 2b груп). В цій групі систем знайдено 122 бінарні сполуки, для 109 з них досліджена кристалічна структура. Вони кристалізуються при 26 різних стехіометричних складах і належать до 50 структурних типів. Більшість сполук (65 з 122) утворюються лише при чотирьох, досить простих стехіометричних складах: ScE , ScE_2 , ScE_3 і Sc_5E_3 . Виявлена кореляція між кількістю сполук в системах, їх складом, структурою і положенням елемента E в періодичній системі.

2. Результати дослідження потрібних систем (повністю або частково вивчені ізотермічні перерізи діаграм стану 110 систем, в т.ч. 47 - автором, в 84 системах вивчені окремі сплави) критично переглянуті автором. Узагальнено відомості про дослідження 25 чотирьохкомпонентних систем (в т.ч. 1 - автором). В кожній системі досліджувались лише сплави окремих перерізів, як правило, псевдобінарних.

Системи Sc-M-X поділені на групи за природою компонента X (X=р-елемент). Розглянуті також системи Sc-X-X' (X, X'-р-елемент) та Sc-M-M' без участі р-елементів. Характер взаємодії компонентів в

потрійних системах в значній мірі визначається типом подвійної системи Sc-M. Скандій займає особливе місце в ряду РЗМ. В одних випадках він поводить себе як типовий РЗМ, а в інших - виявляє близькість до d-перехідних елементів, особливо Zr і Hf. Така його "подвійна" природа зберігається і в потрійних системах. Він є з'єднуючим містком між рідкісноземельними і d-перехідними елементами.

3. Проведено аналіз числа сполук в системах і їх складів для всіх відомих 420 тернарних сполук (151 з них синтезовано автором) від природи компонентів. Так само як і в подвійних системах виявлено, що максимум тернарних сполук утворюють елементи 3а групи. В групах систем з участю елементів 3б і 4б групи системи з бором різко відрізняються від систем з алюмінієм і галієм, системи з вуглецем - від систем з силіцієм і германієм як за кількістю тернарних сполук, так і за їх складом та структурами. Галіди часто є ізоструктурні алюмінідам, а германіди - силіцидам. ІМС скандію з участю 6б елементів кристалізуються в структурних типах, що є характерні для сполук з йонним типом зв'язку.

4. Встановлено, що переважна більшість сполук систем Sc-M-X утворюється при складах, які знаходяться всього на чотирьох перерізах з відношенням кількостей атомів компонентів $Sc:X=1:1$; $Sc:M=1:1$; $M:X=1:1$ та на перерізі з вмістом Sc 33,3 ат.%. Більше 90% всіх ІМС скандію утворюються в частині потрійних систем з вмістом Sc не більшим 50 ат.% і обмежених перерізами $Sc:M=1:1$ з вмістом X 0-33,3 ат.% та $Sc:X=1:1$ з вмістом M 0-33,3 ат.%. Максимальну кількість представників мають тернарні сполуки найпростіших складів $ScMX$, $ScMX_2$, ScM_2X , ScM_2X_2 і Sc_3MX . Виявлені закономірності можна використати для цілеспрямованого дослідження досі не вивчених потрійних систем з участю скандію і синтезу нових його ІМС.

5. Узагальнено відомості про структуру всіх 452 досліджених

інтерметалідів скандію (109 бінарних і 343 тернарних). Аналіз координаційних характеристик 148 відомих зараз структурних типів ІМС скандію, в т.ч. 15 з них вперше встановлених автором, дозволив провести систематику структурних типів, до яких належать ці інтерметаліди. На основі кристалохімічного аналізу виявлені види спорідненості між структурними типами переважної більшості інтерметалідів скандію. Узагальнені взаємозв'язки структурних типів представлені у вигляді схеми генезису типів, похідних від найщільніших упаковок атомів (типи Mg і Cu). Інші структурні типи виводяться з вихідних шляхом заміщення атомів, кратного заміщення атомів, деформації, додавання або віднімання атомів, різноманітних способів сполучення фрагментів більш простих типів. Розміри вихідних фрагментів, їх кількість та спосіб сполучення визначають розміри елементарної комірки гібридної структури, її склад, а також елементи симетрії. Тернарні сполуки кристалізуються в структурних типах бінарних сполук, надструктурах до них і у власних типах. В кристалохімічному відношенні в системах з участю 3b і 4b елементів скандію ближчий до Zr і Hf, ніж до рідкісноземельних елементів.

6. Встановлено, що сполуки, склади яких знаходяться на виділених вище в п.4 перерізах систем, мають взаємозв'язані між собою кристалічні структури, які містять однакові фрагменти. Структури сполук, які знаходяться на інших перерізах і зв'язані між собою двофазними рівновагами також мають хоча б один спільний фрагмент. Показано, що ці закономірності можна використати для передбачення структури нових сполук і виводу гіпотетичних структур сполук, які можуть бути синтезовані в майбутньому.

Виявлено, що в межах однієї системи перебудова структур в д сполуки до сполуки відбувається з появою фрагмента простішої структури, яка належить до іншого класу структурних типів. Деформація

координаційних поліедрів викликається і посилюється заміщенням їх вершин атомами різних розмірів, а також прагненням атомів оточити себе атомами інших елементів і максимально можливим чином уникнути контактів з одноименними атомами (фактор номера групи). Винятком з цього є атоми с (рідше в), які проявляють виражене прагнення до утворення пар с-с і триатомних кластерів с-с-с. Атоми P, Si, Ge в структурах ІМС не проявляють тенденції до утворення зв'язків між собою при їх концентраціях до 30-40 ат. %.

7. Проведено аналіз міжатомних віддалей в структурах інтерметалідів скандію. При взаємодії компонентів помітно змінюється електронна структура їх атомів, а отже і розміри при утворенні різних сполук навіть в межах одної системи. Це стосується також і атомів скандію. Встановлено, що значний вплив на зменшення ефективного розміру атомів Sc в структурах інтерметалічних сполук здійснюють атоми d-елементів. Визначальними в структурах силіцидів і германідів з участю скандію є взаємодії типів M-Si (M-Ge) і Sc-Si (Sc-Ge). Визначальними в структурах карбідів є зв'язки O-C, Sc-C і Sc-E (E=p-елемент). Зроблено припущення, що в результаті цього тернарні карбіди утворюються лише при високому вмісті вуглецю (50 ат.%) і лише в окремих випадках і за сприятливих умов при нижчому вмісті.

8. На основі рентгеноспектрального і рентгеноелектронного дослідження енергетичних спектрів валентних електронів сполук ScM_2Si_2 (M=Fe, Co, Ni, Cu), $ScMSi$ (M=Mn, Co, Ni, Cu), Sc_2MSi_2 (M=Fe, Co) і $Sc_3Co_2Si_3$ підтверджено наявність гібридизації різних електронних станів атомів елементів за рахунок чого в структурах сполук утворюються направлені зв'язки ковалентного типу, виявлені на основі кристалохімічного аналізу та величини міжатомних віддалей в структурах сполук. Встановлено, що ступінь заселеності d-рівнів m-елемента помітно впливає на тонку структуру прифермієвської зони,

вносять вирішальний вклад в формування двох валентної зони в структурах інтерметалічних сполук.

9. На основі аналізу літературних та власних експериментальних даних встановлено, що магнітні і електричні властивості інтерметалічних сполук скандію визначаються в основному компонентом M , d -рівень якого визначає форму кривої густини станів і густину станів біля рівня Фермі. В ІМС скандію домінуючим залишається металічний тип зв'язку. Виникнення і посилення направлених зв'язків ковалентного типу в сполуках підвищує значення їх питомого електроопору. Встановлено, що заміна частини атомів d -елементів (M) атомами p -елементів (X) веде до швидкого заповнення d -рівнів перших за рахунок електронів других і різкого послаблення їх магнітних моментів. Заміщаючи в кристалічній структурі сполук частину різних за розмірами атомів R і Sc можна впливати на міжатомні віддалі і посилювати або послаблювати обмінну взаємодію між магнітними атомами M - M , R - M і R - R . Це один з шляхів поліпшення характеристик існуючих і нових магнітних матеріалів. Це також шлях впливу на валентно нестабільні атоми $F3M$ Yb і Eu . Окремі інтерметаліди скандію є цікавими об'єктами для фундаментальних досліджень, зокрема, природи надпровідного стану. Показано перспективність використання ІМС скандію як резистивних матеріалів для електронної техніки та матеріалу для термочутливих датчиків в широкому температурному інтервалі.

Основні положення дисертації опубліковані в роботах:

1. Бодак О.І., Котур Б.Я., Гладшевський Є.І. Система скандій-нікель-силіцій. // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1976. №7. С. 655-657.
2. Котур Б.Я., Бодак О.І., Миськів М.Г., Гладшевський Е.И. Кристаллическая структура соединения $ScNiSi_3$. // Кристаллография. 1977. Т. 22. №2. С. 267-270.

3. Бодак О.И., Котур Б.Я., Яровец В.И., Гладшевский Е.И. Кристаллическая структура соединений $Sc_2Fe_3Si_5$ и $Dy_2Fe_3Si_5$.// Кристаллография. 1977. Т. 22. №2. С. 385-388.
4. Котур Б.Я. Кристаллическая структура сплук Sc_2M_3Si (де $M=Fe, Co, Ni$).// Доп. АН УРСР. Сер. А. 1977. №2. С. 164-165.
5. Котур Б.Я., Бодак О.И., Гладшевський Є.І. Система скандій-кобальт-силіцій.// Доп. АН УРСР. Сер. А. 1977. № 7. С. 664-666.
6. Гладшевський Є.І., Котур Б.Я., Бодак О.І., Скворчук В.П. Система скандій-залізо-силіцій.// Доп. АН УРСР. Сер. А. 1977. №8. С. 751-754.
7. Котур Б.Я., Бодак О.И. Новые представители структурных типов $TiNiSi$ и $ZrSi_2$ в системах $Sc-Mn(Fe, Co, Ni)-Si$.// Кристаллография. 1977. Т. 22. №6. С. 1209-1213.
8. Котур Б.Я., Бодак О.И., Гладшевский Е.И. Кристаллическая структура соединения $ScNi_2Si_3$.// Кристаллография. 1978. Т. 23. №1. С. 189-190.
9. Бодак О.И., Котур Б.Я., Гавриленко Т.С., Марків В.Я., Іванченко В.Г. Діаграма стану системи скандій-залізо.// Доп. АН УРСР. Сер. А. 1978. №4. С. 365-370.
10. Гладшевский Е.И., Котур Б.Я. Кристаллическая структура соединений $Sc_3Co_2Si_3$ и Sc_2CoSi_2 .// Кристаллография. 1978. Т. 23. №5. С. 946-950.
11. Котур Б.Я., Бодак О.И. Кристаллохимия тройных силицидов скандия и переходных металлов IV периода.// Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1980. Т. 16. №3. С. 459-463.
12. Котур Б.Я., Бодак О.И., Котур О.Я. Система скандій-марганець-силіцій.// Доп. АН УРСР. Сер. А. 1980. №8. С. 80-83.

13. Ярмолюк Я.П., Котур Б.Я., Гринь Ю.М. Кристаллическая структура сполук ScFeSi_2 і ZrFeSi_2 .// Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1980. №11. С. 68-72.
14. Котур Б.Я., Бодак О.И. Особенности взаимодействия Sc с Si и переходными металлами IV периода.// Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1981. Т. 17. №2. С. 265-268.
15. Стадник Ю.В., Котур Б.Я., Гореленко Ю.К., Сколосдра Р.В. Магнитные и электрические свойства соединений систем Sc-Fe(Co,Ni)-Si.// Вестн. Львов. ун-та. Сер. химич. Вып. 23. 1981. С. 71-75.
16. Kotur B.Ya., Gladyshevskij E.I., Sikirica M. A note on the crystal structure of two ScCuSi phases.// J. Less-Common Metals. 1981. V. 81. P. 71-78.
17. Kotur B.Ya., Sikirica M. $\text{Sc}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ with the V_6Si_5 ($\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$) structure type.// J. Less-Common Metals. 1982. V. 83. P. 129-131.
18. Kotur B.Ya., Sikirica M. Nickel scandium germanide $\text{Sc}_3\text{Ni}_4\text{Ge}_4$: a new ternary germanide with the $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ -type structure.// Acta Crystallogr. 1982. V. B38. P. 917-918.
19. Котур Б.Я., Гладышевский Е.И. Кристаллическая структура соединения Sc_3NiSi_3 .// Кристаллография. 1983. Т. 28. №3. С. 461-464.
20. Котур Б.Я., Сикирица М., Бодак О.И., Гладышевский Е.И. Кристаллическая структура соединения $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$.// Кристаллография. 1983. Т. 28. №4. С. 658-661.
21. Котур Б.Я., Сикирица М. Кристаллическая структура соединения Sc_2FeSi_2 .// Кристаллография. 1983. Т. 28. №4. С. 798-800.
22. Котур Б.Я., Бодак О.И., Сикирица М., Бруво М. Фази із структурою типу Mn_5Si_3 в системах Sc-V-Si(Ge).// Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1983. №10. С. 46-49.

23. Котур Б.Я. Кристаллическая структура соединения ScCu_2Si_2 . // Вест. Львов. ун-та. Сер. хим. Вып. 25. 1984. С. 20-21.
24. Котур Б.Я., Андрусак Р.И. Система скандий-медь-германий. // Вест. Львов. ун-та. Сер. химич. Вып. 25. 1984. С. 35-37.
25. Котур Б.Я., Андрусак Р.И. Кристалічна структура сполук ScMGe , де $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1984. №12. С. 40-43.
26. Котур Б.Я., Литвинко Н.З., Бодак О.І. Система скандій-мідь-кремній. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1985. №1. С. 34-36.
27. Котур Б.Я., Бодак О.И., Заводник В.Е. Силицид $\text{Sc}_7\text{Cr}_{4+x}\text{Si}_{10-x}$ ($x=0,2$) - первый представитель сверхструктуры к типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$. // Кристаллография. 1985. Т. 30. №5. С. 899-903.
28. Котур Б.Я. Взаємодія скандію з ніобієм і кремнієм (або германієм). // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1986. №1. С. 79-83.
29. Котур Б.Я., Бодак О.И., Заводник В.Е. Кристаллическая структура соединения $\text{Sc}_2\text{V}_3\text{Si}_4$. // Кристаллография. 1986. Т. 31. №4. С. 793-795.
30. Котур Б.Я., Гладышевский Е.И., Сикирица М. Структура силицида $\text{Sc}_6\text{Ni}_{18}\text{Si}_{11}$ - новый структурный тип интерметаллических соединений. // Кристаллография. 1986. Т. 31. №4. С. 796-799.
31. Котур Б.Я., Бодак О.И., Заводник В.Е. Кристаллическая структура соединения $\text{Sc}_2\text{V}_3\text{Ge}_4$ и родственных соединений. // Кристаллография. 1986. Т. 31. №5. С. 868-873.
32. Котур Б.Я., Бодак О.І., Андрусак Р.І., Заводник В.Ю., Бельський В.К. $\text{Sc}_{29}\text{Fe}_6$ - новий структурний тип інтерметалічних сполук. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1986. №11. С. 28-31.
33. Котур Б.Я., Бодак О.И. Изотермическое сечение тройной системы Sc-Cr-Si . // Укр. хим. ж. 1987. Т. 53. №2. С. 151-153.
34. Котур Б.Я. Взаємодія скандія з ванадієм і кремнієм (или

- германием).// Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1987. Т. 23. №4. С. 558-561.
35. Андрусяк Р.И., Котур Б.Я. Кристаллическая структура германида $\text{Sc}_6\text{Ni}_{18}\text{Ge}_{11}$.// Кристаллография. 1987. Т. 32. №4. С.1018-1020.
36. Котур Б.Я., Андрусяк Р.И., Заводник В.Е. Германиды $\text{Sc}_7\text{Mn}_{4+x}\text{Ge}_{10-x}$ ($x=1,3$) и $\text{Sc}_7\text{Cr}_{4+x}\text{Ge}_{10-x}$ - новые представители соединений со сверхструктурой к типу $\text{No}_{11}\text{Ge}_{10}$.// Кристаллография. 1988. Т. 33. №1. С. 240-241.
37. Котур Б.Я., Бойчук Л.А. Тройные системы Sc-Ag-Si и Sc-Ag-Ge.// Вест. Львов. ун-та. Сер. хим. Вып. 29. 1988. С. 51-53.
38. Тыванчук А.Т., Янсон Т.И., Котур Б.Я., Заречник О.С., Характерова М.Л. Изотермическое сечение системы Sc-Al-Si при 770К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. №4. С. 187-188.
39. Котур Б.Я., Бодак О.И. Тройные системы Sc-Mo-Si и Sc-Mo-Ge при 1070 К.// Изв. АН СССР. Металлы. 1988. №4. С. 189-192.
40. Котур Б.Я., Кравс А.Б., Андрусяк Р.И. Система Sc-Cr-Ge при 1070К.// Изв. АН СССР. Металлы. 1988. №6. С. 198-201.
41. Котур Б.Я., Возняк О.М., Бодак О.И. Тройные системы Sc-W-Si и Sc-W-Ge.// Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1989. Т. 25. №3. С. 399-402.
42. Котур Б.Я., Ключка И.П. Новые тройные станиды скандия и кобальта (никеля, меди).// Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1989. Т. 25. №4. С. 597-599.
43. Андрусяк Р.И., Котур Б.Я., Заводник В.Е. Кристаллическая структура $\text{Sc}_3\text{Zn}_{17}$.// Кристаллография. 1989. Т. 34. №4. С. 996-998.
44. Андрусяк Р.И., Котур Б.Я. Кристаллическая структура $\text{Sc}_4\text{M}_4\text{Ge}_{7-x}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$).// Кристаллография. 1989. Т. 34. №3. С. 740-741.
45. Андрусяк Р.И., Котур Б.Я., Заводник В.Е. Кристаллическая структура нового тройного германида $\text{Sc}_9\text{Ni}_5\text{Ge}_8$.// Кристаллогра-

- физ., 1989. Т. 34. №5. С. 1298-1301.
46. Одинаев Х.О., Ганиев И.Н., Кинжибало В.В., Котур Б.Я. Диаграмма фазовых равновесий системы Sc-Mg-Al в интервале 0-33,3 ат.% Sc при 673 К.// Докл. АН Тадж. ССР. 1989. Т. 32. №1. С. 37-38.
 47. Щерба И.Д., Котур Б.Я. Рентгеновские спектры, химическая связь и электронная структура ScM_2Si_2 (M=Fe, Co, Ni).// Кристаллография. 1990. Т. 35. №1. С. 223-225.
 48. Бодак О.И., Павлюк В.В., Андрусак Р.И., Котур Б.Я., Печарский В.К., Брусков В.А. Кристаллическая структура $Li_{13}Ni_{40}Si_{31}$ и $Sc_{12,3}Ni_{40,7}Ge_{31}$.// Кристаллография. 1990. Т. 35. №2. С. 312-315.
 49. Котур Б.Я., Бодак О.И. Фазовые диаграммы систем Sc-Ta-Si и Sc-Ta-Ge при 1070К.// Изв. АН СССР. Металлы. 1990. №6. С. 200-202.
 50. Щерба И.Д., Кравченко И.И., Сенкевич А.И., Синюшко В.Г., Добрянская Л.О., Котур Б.Я., Котерлин М.Д. Рентгеновские спектры и электронная структура соединений ScM_2Si_2 (M=Ge, Cu).// Металлофизика. 1990. Т. 12. №5. С. 115-117.
 51. Котур Б.Я., Ратуш Г.М. Изотермическое сечение системы Sc-Ni-Si при 1070К.// Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1991. Т. 27. №3. С. 513-517.
 52. Котур Б.Я., Андрусак Р.И. Взаимодействие скандия и германия с кобальтом или никелем.// Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1991. Т. 27. №7. С. 1433-1439.
 53. Котур Б.Я. Диаграмма состояния Sc-Ni-Ge при 1070 К.// Изв. АН СССР. Металлы. 1991. №3. С. 213-216.
 54. Андрусак Р.И., Котур Б.Я. Тройные системы Sc-Mn-Ge и Sc-Fe-Ge при 870К.// Изв. АН СССР. Металлы. 1991. №4. С. 198-202.

55. Сколоздра Р.В., Котур Б.Я., Андрусак Р.И., Гореленко Ю.К. Магнитные и электрические свойства тройных германидов скандия и 3d-переходных металлов. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1991. Т. 27. №8. С. 1632-1636.
56. Котур Б.Я., Мокра И.Р., Топоринский А.Я. Тройные системы Sc-Sm(Dy)-Si при 870 К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. №5. С. 204-207.
57. Котур Б.Я., Сикирина М. Кристаллическая структура силицида $Sc_6Co_{30}Si_{19}$. // Кристаллография. 1991. Т. 36. №5. С. 1179-1182.
58. Котур Б.Я., Вруво М. Кристаллическая структура силицида $Sc_{1,2}Fe_4Si_{9,8}$. // Кристаллография. 1991. Т. 36. №6. С. 1391-1394.
59. Котур Б.Я. Тройные германиды скандия и переходных металлов. // Металлы. 1992. №6. С. 147-152.
60. Разумов О.М., Шерба І.Д., Котур Б.Я., Кушнір А.П. Мессбауерівські спектри потрійних сполук системи Sc-Fe-Si. // Укр. фіз. журн. 1993. Т. 38. №6. С. 913-916.
61. Котур Б.Я., Деркач В.О. Система скандія-мідь-олово. // Вісник Львів. ун-ту. Сер: хім. Вип. 33. 1994. С. 38-41.
62. Котур Б.Я., Мокра И.Р. Исследование взаимодействия в тройных системах Sc-Y-Si и Sc-Lu-Si. // Неорганич. материалы. 1994. Т. 30. №6. С. 783-787.
63. Котур Б.Я., Параск О.В. Тройная система Sc-Er-Si при 600°C. // Металлы. 1994. №6. С. 157-161.
64. Деркач В.А., Котур Б.Я. Кристаллическая структура соединения Sc_2Ni_2Sn . // Неорганич. материалы. 1994. Т. 30. №7. С. 1001-1002.
65. Kotur B.Ya. Crystal chemistry of ternary intermetallic compounds of scandium with transition metals and carbon, silicon

- or germanium.// J. Alloys Comp. 1995. V. 219. P. 88-92.
66. Котур Б.Я. Взаємозв'язки між складами та кристалічними структурами тернарних силіцидів (германідів) скандію і перехідних металів.// Міжнародна наук. конф. присвячена 150-річчю від дня народж. видатного україн. Фізика і електротехніка Івана Пулюя. Тези доп. Львів, 1995. С. 286-287.
67. Котур Б.Я. Кристалохімія інтерметалічних сполук скандію.// Наук.-практич. конф. "Львівські хімічні читання". Тези доп. Львів, 1995. С. 79.
68. Стадник Ю.В., Гореленко Ю.К., Сколоздра Р.В., Котур Б.Я., Балабин М.Ю., Бодак О.И. Авт. свид. СССР №123421. 08.07.1984 (приоритет от 11.06.1982).
69. Балабин М.Ю., Бодак О.И., Гореленко Ю.К., Котур Б.Я., Кузькин А.П., Куценко В.И., Левин Е.М., Сколоздра Р.В., Стадник Ю.В., Шамборовская А.Е. Авт. свид. СССР №1514169. 08.06.1989 (приоритет от 14.09.1987).

А Н Н О Т А Ц И Я

Котур Б.Я. Металлохимия скандия и его интерметаллических соединений.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Львовский государственный университет им. И.Франко, Львов, 1995.

Защитається 67 научних робіт і 2 авторських свідчення, котрі містять результати досліджень взаємодії компонентів в системах скандія з металічними і полуметалічними елементами, вивчення кристалічної структури і фізических властивостей інтерметаліческих сполук скандія. Вперше систематизовані всі літературні і отримані автором дані, наявні на початку

1995 г., о взаимодействии скандия в двух-, трех- и четырехкомпонентных системах, о кристаллической структуре и физических свойствах интерметаллических соединений скандия. Проведены обобщение и анализ данных, выявлены закономерности металлохимии скандия и его интерметаллических соединений, взаимосвязи между составом, структурой и свойствами соединений, даны их объяснения. Предложены интерметаллиды скандия для фундаментального изучения и прикладного использования.

S U M M A R Y

Kotur V.Ya. Metal chemistry of scandium and its intermetallic compounds.

67 scientific papers and 2 patents which contain the results of investigation of interaction of scandium with metal or semimetal elements in the systems, of crystal structures and physical properties of scandium intermetallic compounds are defended. All literature data and data obtained by the author available to the beginning of 1995 about the interaction of scandium in two-, three- and fourcomponent systems, about the crystal structure and properties of scandium intermetallics have been systematized for the first time. Generalization and analysis of these data have been done. Regularities of metal chemistry of scandium and of its intermetallics, correlations between constitution, crystal structure and properties of intermetallics have been established and explained. Scandium intermetallics for fundamental investigation and applied use have been proposed.

Ключові слова: скандій, металохімія, кристалохімія, діаграми стану, кристалічна структура, фізичні властивості, інтерметалічні сполуки.

Восіт

АВ 32.811

Підписано до друку 06.07.95. Формат 60x84/16. Папір друк. МІ.
Друк офсет. Умовн. друк. арк. 2,6. Умовн. фарб. відб. 2,6. Обл.-вид.
арк. 2,8. Тираж 100. Звмовлення І63.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
Ім. І.Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, І.