

АНОТАЦІЯ

Данкевич Р. В. Системи $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 “Хімія” галузі знань 10 “Природничі науки”. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена експериментальному дослідженню хімічної взаємодії компонентів у потрійних системах $Gd-Si-Sn$, $Gd-Ge-Sn$, $Gd-Si-Sb$ і $Gd-Ge-Sb$, встановленню фазових рівноваг та побудові ізотермічних перерізів діаграм стану при $600^{\circ}C$, синтезу та визначенню кристалічної структури сполук, які в них утворюються, і виведенню їхніх кристалохімічних закономірностей.

Перед експериментальним дослідженням здійснено систематизацію та аналіз літературних відомостей про компоненти досліджуваних систем, діаграми стану подвійних систем $Gd-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ і $\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ та потрійних систем $PЗМ-Si-Ge$ і $PЗМ-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb,Bi\}$, а також про кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Зроблено відповідні висновки і спрогнозовано можливий характер взаємодії компонентів у системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$.

Для виконання завдань дисертаційної роботи електродуговим сплавленням і подальшим гомогенізуючим відпалом при $600^{\circ}C$ впродовж 1-2 місяців синтезовано 32 двокомпонентні та 167 трикомпонентних сплавів потрійних систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, а також три сплави у спорідненій потрійній системі $La-Ge-Bi$. Як вихідні компоненти використали компактні прості речовини. Фазовий склад сплавів та кристалічні структури індивідуальних фаз визначено рентгенівським фазовим та структурним аналізами (метод порошку). Встановлення кількісного елементного складу індивідуальних фаз здійснено методами скануючої

електронної мікроскопії та локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу.

Рентгенівські порошкові дифракційні дані отримували на дифрактометрах STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$) і ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$), а локальний рентгенівський спектральний аналіз проведено з використанням скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega 3 LMU з двома детекторами (вторинних електронів і зворотно розсіяних електронів) і енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20 і растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР.

У результаті експериментальних досліджень вперше визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C у повних концентраційних інтервалах. Встановлено існування дев'яти тернарних сполук. У спорідненій системі La–Ge–Bi синтезовано одну нову тернарну сполуку. Для всіх синтезованих тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур.

У системі Gd–Si–Sn при 600°C встановлено існування неперервного ряду твердих розчинів Gd₅Si₃₋₀Sn₀₋₃ (структурний тип Mn₅Si₃, символ Пірсона *hP16*, просторова група *P6₃/mcm*, $a = 8,5113(5)-9,0306(13)$, $c = 6,4206(3)-6,5941(10)$ Å), а також обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук: силіцид Gd₅Si₄ розчиняє 21,3 ат.% Sn, а станіди GdSn₃, Gd₃Sn₇, GdSn₂, Gd₁₁Sn₁₀ та Gd₅Sn₄ – 4, 2, 5,5, 4 та 6,5 ат.% Si, відповідно. У системі існує одна тернарна сполука: Gd₅Si_{0,62}Sn₃ (Hf₅CuSn₃, *hP18*, *P6₃/mcm*, $a = 9,0672(8)$, $c = 6,5773(5)$ Å).

Ізотермічний переріз діаграми стану при 600°C системи Gd–Ge–Sn містить два неперервні ряди твердих розчинів: Gd₅Ge₄₋₀Sn₀₋₄ (Sm₅Ge₄, *oP36*, *Pnma*, $a = 7,8565(12)-8,040(2)$, $b = 14,812(2)-15,552(3)$, $c = 7,7781(12)-8,201(2)$ Å) і Gd₅Ge₃₋₀Sn₀₋₃ (Mn₅Si₃, *hP16*, *P6₃/mcm*, $a = 8,5702(8)-9,0306(13)$, $c = 6,4305(5)-6,5941(10)$ Å), а також обмежені тверді розчини заміщення на основі інших бінарних сполук. Бінарний германід Gd₁₁Ge₁₀ розчиняє 6 ат.% Sn, а бінарні станіди GdSn₃, Gd₃Sn₇, GdSn₂ та Gd₁₁Sn₁₀ – 5,5, 2, 5 та 3,5 ат.% Ge, відповідно. У системі існують три

тернарні сполуки: $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,84}\text{Sn}_{0,92}$ ($\text{Nd}_2\text{Ge}_{3,55}\text{Sn}_{1,24}$, $oS40$, $Cmcm$, $a = 4,0434(6)$, $b = 35,284(6)$, $c = 4,1724(6)$ Å), $\text{GdGe}_{0,85-0,75}\text{Sn}_{1,15-1,25}$ ($\text{ScCo}_{0,25}\text{Si}_{1,75}$, $oS12$, $Cmcm$, $a = 4,3035(4)-4,3206(4)$, $b = 16,4433(14)-16,4824(15)$, $c = 4,0961(4)-4,1270(4)$ Å) та $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$, $oS32$, $Cmcm$, $a = 4,0445(6)$, $b = 30,473(5)$, $c = 4,1694(6)$ Å).

Система Gd–Si–Sb при 600°C характеризується існуванням неперервного ряду твердих розчинів $\text{Gd}_5\text{Si}_{3-0}\text{Sb}_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8,5113(5)-8,9745(6)$, $c = 6,4206(3)-6,3431(4)$ Å) та обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук: силіцид Gd_5Si_4 розчиняє 5 ат.% Sb, а антимоніди GdSb і $\text{Gd}_3\text{Sb}_4 - 4$ і 11,5 ат.% Si, відповідно. У системі існують дві тернарні сполуки: $\text{Gd}_5\text{Si}_{2,8-2,3}\text{Sb}_{1,2-1,7}$ (Sm_5Ge_4 , $oP36$, $Pnma$, $a = 7,863(4)$, $b = 15,070(9)$, $c = 7,894(4)$ Å для складу $\text{Gd}_5\text{Si}_{2,3}\text{Sb}_{1,7}$) і $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7-1,0}\text{Sb}_{2,3-3,0}$ (Eu_5As_4 , $oP36$, $Cmce$, $a = 15,205(8)$, $b = 7,913(5)$, $c = 7,959(4)$ Å для складу $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7}\text{Sb}_{2,3}$).

У системі Gd–Ge–Sb при 600°C також існує неперервний ряд твердих розчинів $\text{Gd}_5\text{Ge}_{3-0}\text{Sb}_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8,5702(8)-8,9745(6)$, $c = 6,4305(5)-6,3431(4)$ Å), а також обмежені тверді розчини заміщення на основі інших бінарних сполук: германіди $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ і Gd_5Ge_4 розчиняють 6 і 10 ат.% Sb, а антимоніди GdSb і $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - 6$ і 28 ат.% Ge. У системі існують три тернарні сполуки: $\text{Gd}_6\text{Ge}_{4,3}\text{Sb}_{11,7}$ ($\text{Gd}_6\text{Ge}_{4,3}\text{Sb}_{11,7}$, $oI46$, $Immm$, $a = 4,1420(4)$, $b = 10,4411(9)$, $c = 26,228(2)$ Å), $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,28}\text{Sb}_{0,65}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$, $oS32$, $Cmcm$, $a = 4,0198(2)$, $b = 30,3729(18)$, $c = 4,1340(2)$ Å) і $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1,8-0,9}\text{Sb}_{2,2-3,1}$ (Eu_5As_4 , $oS36$, $Cmce$, $a = 12,241(7)$, $b = 8,025(3)$, $c = 8,039(3)$ Å для складу $\text{Gd}_5\text{Ge}_{0,9}\text{Sb}_{3,1}$).

Встановлено особливості взаємодії компонентів у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, здійснено порівняння систем між собою та зі спорідненими потрійними системами та виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук. Ізотермічні перерізи діаграм стану чотирьох досліджених систем подібні в областях, багатих на гадоліній, і відрізняються між собою у областях з невеликим вмістом гадолінію. Розчинність третього компонента у бінарних сполуках, а також області гомогенності тернарних сполук є більшими в частинах систем, багатих на гадоліній. У системах з Ge утворюється більша кількість тернарних сполук (6)

у порівнянні з системами з Si (3), а у системах зі Sb – більше тернарних сполук (5), порівняно з системами зі Sn (4). Склади тернарних сполук знаходяться у відносно невеликому концентраційному інтервалі – 27-58 ат.% Gd, а їхні кристалічні структури належать до семи структурних типів. Слід зазначити, що область існування тернарних сполук з Si (55,6-58 ат.% Gd) є вузкою за область існування тернарних сполук з Ge (27-55,6 ат.% Gd). Кристалічні структури восьми тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} належать до ромбічної сингонії і лише структура сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ належить до гексагональної сингонії. У структурах тернарних сполук переважає тригонально-призматична координація атомів *p*-елементів. Для тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} простежується тенденція до впорядкування різних сортів атомів.

Кристалічні структури тернарних сполук $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$, $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ і $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$ належать до ромбічної сингонії і характеризуються частковим невпорядкуванням атомів Ge і Sn, Sb чи Bi в окремих правильних системах точок, а також позиційним невпорядкуванням атомів Ge, змодельованим розщепленням позицій. Структури сполук є представниками серій лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів простих структурних типів: $(3AlB_2|CaF_2|Po|CaF_2)_2$ – $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$; $(3AlB_2|2CaF_2)_2$ – $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ і $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$.

Кристалічна структура тернарної сполуки $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ характеризується частковим невпорядкуванням атомів Ge і Sn в одній правильній системі точок. Вона належить до гомологічної серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів AlB_2 і CaF_2 , що чергуються у послідовності $(AlB_2|2CaF_2)_2$.

У системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C на ізоконцентраціях 55,6 ат.% Gd існують бінарні і тернарні фази $Gd_5(M_{1-x}M'_x)_4$ ($M = Si, Ge; M' = Sn, Sb$), структури яких належать до споріднених структурних типів Gd_5Si_4 , Sm_5Ge_4 , Eu_5As_4 : тверді розчини заміщення $Gd_5Si_{4-2,08}Sn_{0-1,92}$ та $Gd_5Si_{4-3,55}Sb_{0-0,45}$ зі структурою типу Gd_5Si_4 (*oP36*, *Pnma*); неперервний ряд твердих розчинів заміщення $Gd_5Ge_{4-0}Sn_{0-4}$, тверді розчини заміщення $Gd_5Si_{0-0,58}Sn_{4-3,42}$ і $Gd_5Ge_{4-3,10}Sb_{0-0,90}$, тернарна сполука

$Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ зі структурою типу Sm_5Ge_4 (*oP36*, *Pnma*); тернарні сполуки $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ і $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ зі структурою типу Eu_5As_4 (*oS36*, *Cmce*). При збільшенні вмісту атомів Sn чи Sb, структурні типи реалізуються у такому порядку: $Gd_5Si_4 - Sm_5Ge_4 - Eu_5As_4$.

Кристалічна структура тернарної сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ характеризується впорядкованим розташуванням усіх сортів атомів і побудована тривимірною укладкою октаєдрів $\underline{Si}Gd_6$ і $\underline{Gd}Sn_6$.

У структурах тернарних сполук систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ атоми найменшого розміру (Si чи Ge) характеризуються двома типами координаційних многогранників: тригональними призмами – у структурах сполук $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ (структурний тип $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$), $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ ($ScCo_{0,25}Si_{1,75}$), $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ ($Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$), $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ (Sm_5Ge_4), $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ (Eu_5As_4), $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ ($Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$), $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ ($Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$) і $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ (Eu_5As_4); октаєдрами (тригональними антипризмами) – у структурі сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ (Hf_5CuSn_3).

Ключові слова: гадоліній, силіцій, германій, станум, стибій, рентгенівська порошкова дифракція, рентгенівська спектроскопія, фазові рівноваги, діаграма стану, твердий розчин, інтерметалічна сполука, кристалічна структура, гомологічна серія, координаційний полієдр.

SUMMARY

Dankevych R. V. **Systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: phase equilibria and crystal structures of the compounds.** – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for the scientific degree of Doctor of Philosophy in the specialty 102 Chemistry of the field of knowledge 10 Natural Sciences. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to an experimental investigation of the chemical interaction of the components in the ternary systems Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn, Gd–Si–Sb, and Gd–Ge–Sb, establishment of the phase equilibria and construction of the isothermal sections of the phase diagrams at 600°C, synthesis and determination of the crystal structures of the compounds that form in these systems, and derivation of crystal-chemical regularities.

Prior to the experimental investigation, the literature available on the phase diagrams of the binary systems Gd–{Si,Ge,Sn,Sb} and {Si,Ge}–{Sn,Sb} and the ternary systems R–Si–Ge and R–{Si,Ge}–{Sn,Sb,Bi}, as well as on the crystal structures of known compounds in these systems was compiled and analyzed. Conclusions were drawn and possible aspects of the interaction of the components in the systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} were predicted.

To fulfill the tasks of the dissertation, 32 two-component and 167 three-component alloys of the ternary systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, as well as three alloys in the related ternary system La–Ge–Bi, were synthesized by arc melting, and submitted to subsequent homogenizing annealing at 600°C for 1-2 months. Chemical elements in the form of pieces were used as starting materials. The phase composition of the alloys and the crystal structures of the individual phases were determined by X-ray powder diffraction. The quantitative elemental composition of individual phases was analyzed by scanning electron microscopy and local energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The X-ray diffraction patterns were obtained on powder diffractometers STOE Stadi P (radiation Cu $K\alpha_1$) and DRON-2.0M (radiation Fe $K\alpha$), and local X-ray spectral

analysis was performed on a scanning electron microscope Tescan Vega 3 LMU with two detectors (secondary electrons and back-scattered electrons), and an energy-dispersive X-ray analyzer Oxford Instruments Aztec ONE with the detector X-Max^N20, and on a raster electron microscope REMMA-102-02 with an energy-dispersive X-ray spectrometer EDAR.

Based on the experimental results, the phase equilibria at 600°C were determined for the first time and isothermal cross-sections of the phase diagrams of the Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} systems in the whole concentration region were constructed. The existence of nine ternary compounds was established. A new ternary compound was synthesized in the related La–Ge–Bi system. The complete crystal structures were determined for all of the ternary compounds.

The investigation of the system Gd–Si–Sn at 600°C revealed a continuous solid solution Gd₅Si₃₋₀Sn₀₋₃ (structure type Mn₅Si₃, Pearson symbol *hP16*, space group *P6₃/mcm*, $a = 8.5113(5)$ - $9.0306(13)$, $c = 6.4206(3)$ - $6.5941(10)$ Å), and limited solid solutions of the substitution type based on binary compounds: the silicide Gd₅Si₄ dissolves up to 21.3 at.% Sn, and the stannides GdSn₃, Gd₃Sn₇, GdSn₂, Gd₁₁Sn₁₀, and Gd₅Sn₄ up to 4, 2, 5.5, 4, and 6.5 at.% Si, respectively. One ternary compound exists in the system: Gd₅Si_{0.62}Sn₃ (Hf₅CuSn₃, *hP18*, *P6₃/mcm*, $a = 9.0672(8)$, $c = 6.5773(5)$ Å).

The isothermal section at 600°C of the phase diagram of the system Gd–Ge–Sn contains two continuous solid solutions: Gd₅Ge₄₋₀Sn₀₋₄ (Sm₅Ge₄, *oP36*, *Pnma*, $a = 7.8565(12)$ - $8.040(2)$, $b = 14.812(2)$ - $15.552(3)$, $c = 7.7781(12)$ - $8.201(2)$ Å) and Gd₅Ge₃₋₀Sn₀₋₃ (Mn₅Si₃, *hP16*, *P6₃/mcm*, $a = 8.5702(8)$ - $9.0306(13)$, $c = 6.4305(5)$ - $6.5941(10)$ Å), and limited solid solutions of the substitution type based on the binary compounds. The binary germanide Gd₁₁Ge₁₀ dissolves 6 at.% Sn, and the binary stannides GdSn₃, Gd₃Sn₇, GdSn₂, and Gd₁₁Sn₁₀ dissolve 5.5, 2, 5, and 3.5 at.% Ge, respectively. Three ternary compounds were found: Gd₂Ge_{3.84}Sn_{0.92} (Nd₂Ge_{3.55}Sn_{1.24}, *oS40*, *Cmcm*, $a = 4.0434(6)$, $b = 35.284(6)$, $c = 4.1724(6)$ Å), GdGe_{0.85-0.75}Sn_{1.15-1.25} (ScCo_{0.25}Si_{1.75}, *oS12*, *Cmcm*, $a = 4.3035(4)$ - $4.3206(4)$, $b = 16.4433(14)$ - $16.4824(15)$, $c = 4.0961(4)$ - $4.1270(4)$ Å), and Gd₂Ge_{2.91}Sn_{0.80} (Gd₂Ge_{3.38}Bi_{0.42}, *oS32*, *Cmcm*, $a = 4.0445(6)$, $b = 30.473(5)$, $c = 4.1694(6)$ Å).

The system Gd–Si–Sb at 600°C is characterized by the existence of the continuous solid solution $\text{Gd}_5\text{Si}_{3-0}\text{Sb}_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , *hP16*, *P6₃/mcm*, $a = 8.5113(5)$ - $8.9745(6)$, $c = 6.4206(3)$ - $6.3431(4)$ Å) and limited substitution-type solid solutions of the binary compounds: the silicide Gd_5Si_4 dissolves 5 at.% Sb, and the antimonides GdSb and Gd_3Sb_4 – 4 and 11.5 at.% Si, respectively. Two ternary compounds were observed: $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.8-2.3}\text{Sb}_{1.2-1.7}$ (Sm_5Ge_4 , *oP36*, *Pnma*, $a = 7.863(4)$, $b = 15.070(9)$, $c = 7.894(4)$ Å for composition $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.3}\text{Sb}_{1.7}$) and $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7-1.0}\text{Sb}_{2.3-3.0}$ (Eu_5As_4 , *oP36*, *Cmce*, $a = 15.205(8)$, $b = 7.913(5)$, $c = 7.959(4)$ Å for the composition $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7}\text{Sb}_{2.3}$).

Also the system Gd–Ge–Sb contains a continuous Mn_5Si_3 -type solid solution, $\text{Gd}_5\text{Ge}_{3-0}\text{Sb}_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , *hP16*, *P6₃/mcm*, $a = 8.5702(8)$ - $8.9745(6)$, $c = 6.4305(5)$ - $6.3431(4)$ Å) at 600°C, and limited solid solutions of the substitution type based on binary compounds: the germanides $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ and Gd_5Ge_4 dissolve 6 and 10 at.% Sb, and the antimonides GdSb and Gd_4Sb_3 – up to 6 and 28 at.% Ge. Three ternary compounds were found to exist at 600°C: $\text{Gd}_6\text{Ge}_{4.3}\text{Sb}_{11.7}$ ($\text{Gd}_6\text{Ge}_{4.3}\text{Sb}_{11.7}$, *oI46*, *Immm*, $a = 4.1420(4)$, $b = 10.4411(9)$, $c = 26.228(2)$ Å), $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.28}\text{Sb}_{0.65}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.38}\text{Bi}_{0.42}$, *oS32*, *Cmcm*, $a = 4.0198(2)$, $b = 30.3729(18)$, $c = 4.1340(2)$ Å), and $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.8-0.9}\text{Sb}_{2.2-3.1}$ (Eu_5As_4 , *oS36*, *Cmce*, $a = 12.241(7)$, $b = 8.025(3)$, $c = 8.039(3)$ Å for the composition $\text{Gd}_5\text{Ge}_{0.9}\text{Sb}_{3.1}$).

The main features of the interaction of the components in the systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} were established, the systems were compared with each other and with related ternary systems, and crystal-chemical regularities of the ternary compounds were deduced. The isothermal sections of the phase diagrams of the four studied systems are similar in the Gd-rich region but differ from each other in the Gd-poor regions. The solubility of the third component in the binary compounds, as well as the homogeneity ranges of the ternary compounds, are larger in the Gd-rich region of the systems. More ternary compounds are formed in the systems with Ge (6) than in the systems with Si (3), and more ternary compounds are formed in the systems with Sb (5) than in the systems with Sn (4). The compositions of the ternary compounds cover a relatively narrow concentration range, 27-58 at.% Gd, and their crystal structures belong to seven structure types. It should be noted that the range of existence of ternary compounds with Si (55.6-58 at.% Gd) is narrower than the range of existence of ternary

compounds with Ge (27-55.6 at.% Gd). The crystal structures of eight of the ternary compounds of the Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} systems have orthorhombic symmetry, and only the structure of the compound Gd₅Si_{0.62}Sn₃ has hexagonal symmetry. Trigonal-prismatic coordination of the *p*-element atoms prevails in the structures of the ternary compounds in the Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} system. A tendency to ordering of the different chemical elements is observed.

The crystal structures of the ternary compounds Gd₂Ge_{3.84}Sn_{0.92}, Gd₂Ge_{2.91}Sn_{0.80}, Gd₂Ge_{3.28}Sb_{0.65}, and La₂Ge_{3.03}Bi_{0.81} exhibit orthorhombic symmetry and are characterized by partial disorder of Ge and Sn, Sb, or Bi atoms on particular atom sites, as well as by positional disorder of Ge atoms, which was modeled by split positions. The structures of the compounds belong to homologous series of linear intergrowth structures built by the intergrowth of slabs characteristic of simple structure types: (3AlB₂|CaF₂|Po|CaF₂)₂ for Gd₂Ge_{3.84}Sn_{0.92}, and (3AlB₂|2CaF₂)₂ for Gd₂Ge_{2.91}Sn_{0.80}, Gd₂Ge_{3.28}Sb_{0.65}, and La₂Ge_{3.03}Bi_{0.81}.

The crystal structure of the ternary compound GdGe_{0.85-0.75}Sn_{1.15-1.25} is characterized by partial disorder of Ge and Sn atoms on one atom site. It belongs to the homologous series of linear intergrowth structures combining fragments of the structure types AlB₂ and CaF₂, here in the sequence (AlB₂|2CaF₂)₂.

Several binary and ternary phases of the general formula Gd₅(M_{1-x}M'_x)₄ (*M* = Si, Ge; *M'* = Sn, Sb) exist along the isoconcentrate of 55.6 at.% Gd in the systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} at 600°C. The structures belong to the related structure types Gd₅Si₄, Sm₅Ge₄, and Eu₅As₄: substitutional solid solutions Gd₅Si_{4-2.08}Sn_{0-1.92} and Gd₅Si_{4-3.55}Sb_{0-0.45} with the structure type Gd₅Si₄ (*oP36*, *Pnma*); a continuous solid solution Gd₅Ge₄₋₀Sn₀₋₄, limited solid solutions Gd₅Si_{0-0.58}Sn_{4-3.42} and Gd₅Ge_{4-3.10}Sb_{0-0.90}, and the ternary compound Gd₅Si_{2.8-2.3}Sb_{1.2-1.7} with Sm₅Ge₄-type structures (*oP36*, *Pnma*); the ternary compounds Gd₅Si_{1.7-1.0}Sb_{2.3-3.0} and Gd₅Ge_{1.8-0.9}Sb_{2.2-3.1} with Eu₅As₄-type structures (*oS36*, *Cmce*). When the content of Sn or Sb increases, the structure types are adopted in the following order: Gd₅Si₄ – Sm₅Ge₄ – Eu₅As₄.

The crystal structure of the ternary compound $\text{Gd}_5\text{Si}_{0.62}\text{Sn}_3$ is characterized by an ordered arrangement of the chemical elements and is built by a three-dimensional arrangement of $\underline{\text{Si}}\text{Gd}_6$ and $\underline{\text{Gd}}\text{Sn}_6$ octahedra.

In the structures of the ternary compounds of the systems $\text{Gd}-\{\text{Si,Ge}\}-\{\text{Sn,Sb}\}$, the smallest atoms (Si or Ge) are characterized by two types of coordination polyhedron: trigonal prisms in the structures of the compounds $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.84}\text{Sn}_{0.92}$ (structure type $\text{Nd}_2\text{Ge}_{3.55}\text{Sn}_{1.24}$), $\text{GdGe}_{0.85-0.75}\text{Sn}_{1.15-1.25}$ ($\text{ScCo}_{0.25}\text{Si}_{1.75}$), $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2.91}\text{Sn}_{0.80}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.38}\text{Bi}_{0.42}$), $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.8-2.3}\text{Sb}_{1.2-1.7}$ (Sm_5Ge_4), $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7-1.0}\text{Sb}_{2.3-3.0}$ (Eu_5As_4), $\text{Gd}_6\text{Ge}_{4.3}\text{Sb}_{11.7}$ ($\text{Gd}_6\text{Ge}_{4.3}\text{Sb}_{11.7}$), $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.28}\text{Sb}_{0.65}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.38}\text{Bi}_{0.42}$), and $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.8-0.9}\text{Sb}_{2.2-3.1}$ (Eu_5As_4); and octahedra (trigonal antiprisms) in the structure of the compound $\text{Gd}_5\text{Si}_{0.62}\text{Sn}_3$ (Hf_5CuSn_3).

Keywords: gadolinium, silicon, germanium, tin, antimony, X-ray powder diffraction, X-ray spectroscopy, phase equilibria, phase diagram, solid solution, intermetallic compound, crystal structure, homologous series, coordination polyhedron.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $Gd_2Ge_{3.84}Sn_{0.92}$. *Chem. Met. Alloys* **2019**, *12* (1/2), 33–38.
<https://doi.org/10.30970/cma12.0392>
2. Tokaychuk, Ya.; Vynnyk, R.; **Dankevych, R.**; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $La_2Ge_{3.03}Bi_{0.81}$. *Chem. Met. Alloys* **2020**, *13* (3/4), 55–60.
<https://doi.org/10.30970/cma13.0405>
3. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya. The ternary system Gd–Ge–Sb at 600°C. *Chem. Met. Alloys* **2022**, *15* (1/2), 12–16.
<https://doi.org/10.30970/cma15.0423>
4. **Данкевич, Р.**; Токайчук, Я.; Гладішевський, Р. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600°C. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* **2023**, *64*, 51–63.
<https://doi.org/10.30970/vch.6401.051>
5. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Ge–Sn. *Vopr. Khim. Khim. Technol.* **2023**, *23* (5), 14–23.
<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-14-23>

**Апробація основних результатів дослідження на конференціях,
симпозіумах, семінарах тощо:**

1. **Dankevych, R.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase relations in the system $GdGe_xSn_{2-x}$ ($x = 0-1$). Coll. Abstr. XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–29, 2016; p. 96.
2. **Данкевич, Р.;** Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура сполуки $Gd_2Ge_{3,85}Sn_{0,93}$. Зб. наук. праць XVII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2019”, м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н41.
3. **Dankevych, R.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase equilibria in the ternary system Gd–Ge–Sn at 600°C. Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 76.
4. **Данкевич, Р.;** Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Система Gd–Si–Sb при 600°C. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, м. Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н28.
5. **Dankevych, R. V.;** Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound $Gd_2Ge_{2.88}Sb_{0.65}$. Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, м. Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 43.
6. **Данкевич, Р. В.;** Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Система Gd–Ge–Sb при 600°C. Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 78–79.
7. **Dankevych, R.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Si–Sn at 600°C. Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 68.