АНОТАЦІЯ

Марискевич Д. Т. **Системи {Zr,Hf}–Al–*M* (*M* = 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 {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, встановленню фазових рівноваг та побудові ізотермічних перерізів діаграм стану при 600°C, синтезу та визначенню кристалічної структури сполук, які в них утворюються, і виведенню їхніх кристалохімічних закономірностей.

Дослідженню передував огляд та аналіз літературних відомостей про компоненти вибраних систем, діаграми стану подвійних систем {Zr,Hf}–{Al,Si,Ge,Sn,Sb} і Al–{Si,Ge,Sn,Sb} та потрійних систем {Ti,Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Pb,Sb,Bi}, {Ti,Zr,Hf}–Ga–{Si,Ge,Sn,Sb} і {Nb,Ta}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, а також про кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Зроблено відповідні висновки і висунуто припущення про характер взаємодії компонентів у системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}.

Методом електродугового сплавляння з подальшим гомогенізуючим відпалом при 600°C синтезовано 61 двокомпонентний і 357 трикомпонентних сплавів систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}. Вихідними компонентами слугували компактні прості речовини високої чистоти. Фазовий склад зразків визначено за допомогою рентгенівської дифракції і спектроскопії. Масиви рентгенівських дифракційних даних отримано на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$), а локальний рентгеноспектральний аналіз проведено на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02, оснащеному енергодисперсійним рентгенівським спектрометром

ЕДАР, та на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному двома детекторами (вторинних електронів і зворотно розсіяних електронів) та енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^{N}20. На основі результатів фазового аналізу, методом триангуляції побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} при 600°C. Кристалічну структуру тернарних фаз визначено рентгенівськими дифракційними методами порошку (дифрактометри ДРОН-2.0М і STOE Stadi P) і монокристалу (дифрактометр Rigaku AFC7, детектор Mercury CCD, проміння Mo *K*α).

За результатами експериментальних досліджень встановлено фазові рівноваги та вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} при 600°C у повних концентраційних інтервалах. Підтверджено існування при 600°C 56 бінарних сполук, встановлено існування 29 тернарних сполук, 22 з яких – відкрито вперше. Для всіх синтезованих тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур.

У системах {Zr,Hf}–Al–Si (600°C) встановлено утворення твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі бінарних силіцидів. Розчинність алюмінію (в ат.%) становить у: Zr_2Si – 9, Zr_5Si_3 – 15, Zr_3Si_2 – 7,5, Zr_5Si_4 – 6, ZrSi – 9,5, $ZrSi_2$ – 12, Hf_5Si_3 – 13,5, Hf_3Si_2 – 7, Hf_5Si_4 – 5,5, HfSi – 2,5 і $HfSi_2$ – 8. Між ізоструктурними бінарними сполуками Hf_2Al і Hf_2Si (структурний тип $CuAl_2$, символ Пірсона *tI*12, просторова група *I*4/*mcm*) утворюється неперервний ряд твердих розчинів $Hf_2Al_{1-0}Si_{0-1}$ (a = 6,775(3)-6,553(2), c = 5,3969(2)-5,186(2) Å). Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент. У системах {Zr,Hf}–Al–Si встановлено існування п’яти тернарних алюмосиліцидів постійних складів: $ZrAl_{2,55}Si_{0,45}$ ($TiAl_3$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3,91422(15), c = 8,9753(3) Å), $ZrAl_{0,33}Si_{1,67}$ ($ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$, *tI*32, $I4_1/amd$, a = 3,7095(2), c = 29,345(3) Å), $Zr_5Al_{2,44}Si_{0,56}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 11,0454(4), c =5,3942(2) Å), $HfAl_{2,55}Si_{0,45}$ ($TiAl_3$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3,89413(14), c = 8,9386(3) Å) та $Hf_5Al_{2,56}Si_{0,44}$ (Mn_5Si_3, *hP*16, $P6_3/mcm$, a = 8,0321(3), c = 5,6247(2) Å).

У системах {Zr,Hf}–Al–Ge (600°C) встановлено утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних ґерманідів $ZrGe_2$, Zr_5Ge_3, $HfGe_2$, Hf_3Ge_2 та Hf_5Ge_3, які

розчиняють 4, 10, 9, 2,5 та 5 ат.% Al, відповідно. Між ізоструктурними бінарними сполуками Hf_2Al і Hf_2Ge ($CuAl_2$, *tI*12, *I*4/*mcm*) утворюється неперервний ряд твердих розчинів $Hf_2Al_{1-0}Ge_{0-1}$ (a = 6,775(3)-6,596(2), c = 5,3969(2)-5,291(2) Å). Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент.
У системах {Zr,Hf}–Al–Ge встановлено існування дев'яти тернарних алюмоґерманідів постійних складів: $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$ ($TiAl_3$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3,92395(11), c = 9,0476(4) Å), $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ ($ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$, *tI*32, $I4_1/amd$, a = 3,8013(2), c = 29,893(3) Å), $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ ($Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$, *tI*84, *I*4/*mmm*, a = 10,3679(7), c = 14,8529(11) Å), Zr_5AlGe_3 (Hf_5CuSn_3, *hP*18, $P6_3/mcm$, a = 8,104(3), c = 5,654(2) Å), $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 11,0145(7), c = 5,3921(4) Å), $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$ ($TiAl_3$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3,9021(2), c = 8,9549(8) Å), $Hf_{11}Al_{3,50}Ge_{6,50}$ ($Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{63,66}$, *tI*84, *I*4/*mmm*, a = 10,1764(8), c = 14,1729(13) Å), Hf_5AlGe_3 (Hf_5CuSn_3, *hP*18, $P6_3/mcm$, a = 8,0641(3), c = 5,5874(2) Å) та $Hf_5Al_{2,56}Si_{0,44}$ (Mn_5Si_3, *hP*16, $P6_3/mcm$, a = 8,0880(3), c = 5,6511(2) Å).

У системах {Zr,Hf}–Al–Sn (600°C) встановлено утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних станідів Zr_5Sn_4 та Zr_5Sn_3 – 11,1 та 2,5 ат.% Al, відповідно, і твердий розчин включення на основі Hf_5Sn_3 протяжністю до 11,1 ат.% Al. Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент. У системах {Zr,Hf}–Al–Sn встановлено існування при 600°C шести тернарних алюмостанідів постійного та змінного складів: $ZrAl_{2,68}Sn_{0,32}$ ($UCuAl_2$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3,98855(18), c = 9,0848(4) Å), $Zr_5Al_{2,71}Sn_{0,29}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 11,0530(9), c = 5,4071(5) Å), $Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 11,1005(9)-11,1829(12), c = 5,4537(5)-5,5449(6) Å), $HfAl_{2,64}Sn_{0,36}$ ($UCuAl_2$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3,95450(2), c = 8,94451(12) Å), $Hf_5Al_{2,70}Sn_{0,30}$ (Mn_5Si_3, *hP*16, $P6_3/mcm$, a = 8,0910(4), c = 5,6515(4) Å) та $Hf_5Al_{1,33-0,78}Sn_{1,67-2,22}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 10,9627(8)-11,0291(9), c = 5,4138(4)-5,4913(5) Å).

У системах {Zr,Hf}–Al–Sb (600°C) встановлено утворення твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі бінарних антимонідів Zr_5Sb_4, Zr_5Sb_3 та Hf_5Sb_3 протяжністю 11,1, 2,5 та 3 ат.% Al, відповідно. Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент. У системах {Zr,Hf}–Al–Sb встановлено існування

при 600°C дев'яти тернарних алюмоантимонідів постійного та змінного складів: $ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}$ ($UCuAl_2$, *tI*8, *I*4/*mmm*, *a* = 3,9142(2), *c* = 8,9753(4) Å), Zr_2AlSb_3 (Zr_2CuSb_3, *tP*6, *P*-4*m*2, *a* = 3,9826(2), *c* = 8,7144(5) Å), $Zr_5Al_{2,55}Sb_{0,45}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, *a* = 11,0120(9), *c* = 5,3913(5) Å), $Zr_5Al_{1,55-0,65}Sb_{1,45-2,35}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, *a* = 10,9810(9)-11,0731(12), *c* = 5,4153(5)-5,4482(6) Å), $HfAl_{2,67}Sb_{0,33}$ ($UCuAl_2$, *tI*8, *I*4/*mmm*, *a* = 3,94191(9), *c* = 8,9078(2) Å), Hf_2AlSb_3 (Zr_2CuSb_3, *tP*6, *P*-4*m*2, *a* = 3,9021(2), *c* = 8,6510(5) Å), Hf_5AlSb_3 (Hf_5CuSn_3, *hP*18, *P*6$_3$/*mcm*, *a* = 8,3572(3), *c* = 5,6914(2) Å), $Hf_5Al_{2,49}Sb_{0,51}$ (Mn_5Si_3, *hP*16, *P*6$_3$/*mcm*, *a* = 8,0934(5), *c* = 5,6560(5) Å) та $Hf_5Al_{1,52-0,74}Sb_{1,48-2,26}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, *a* = 10,8908(8)-10,9344(9), *c* = 5,5114(4)-5,5403(5) Å).

На основі результатів експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії компонентів у системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, здійснено порівняльний аналіз систем між собою та зі спорідненими потрійними системами та встановлено кристалохімічні закономірності тернарних сполук. Спостерігається спорідненість систем з тим самим *d*-елементом (Zr чи Hf), а також попарна спорідненість систем з Zr та Hf і однакового *p*-елемента 14 (Si, Ge, Sn) чи 15 (Sb) групи періодичної системи. Найменшою кількістю тернарних сполук (2) характеризується система Hf–Al–Si, а найбільшою (по 5) – системи Zr–Al–Ge і Hf–Al–Sb. При переході від систем з Si до систем з Ge спостерігається ускладнення характеру взаємодії компонентів, що проявляється у збільшенні загальної кількості тернарних сполук від 5 у системах {Zr,Hf}–Al–Si до 9 у системах {Zr,Hf}–Al–Ge. При переході до систем зі Sn кількість тернарних сполук зменшується до 6, а заміна Sn на Sb приводить до збільшення кількості тернарних інтерметалідів до 9. Кристалічні структури тернарних сполук систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} належать до семи структурних типів; для більшості з них простежується тенденція до впорядкування атомів різних хімічних елементів.

Структурні типи, що реалізуються у системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} на ізоконцентратах 25 ат.% Zr і Hf при 600°C, належать до кубічних найщільніших упаковок атомів, які є впорядкованими похідними структурного типу Cu (*cF*4, *Fm*-3*m*) і побудовані з щільноупакованих шарів атомів виключно у кубічній

укладці – $ZrAl_3$ (*tI*16, *I*4/*mmm*), $TiAl_3$ (*tI*8, *I*4/*mmm*) і $UCuAl_2$ (*tI*8, *I*4/*mmm*). Розрахована компактність структур (співвідношення $V_{\text{атомів}}/V_{\text{комірки}}$) для бінарних і тернарних сполук є більшою, ніж компактність структури Al. Найбільше значення компактності (79,5 %) має тернарна сполука $ZrAl_{2,65}Sb_{0,35}$. Новий структурний тип $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ (*tI*32, $I4_1/amd$) характеризується частковим впорядкуванням атомів Al і Ge, а також позиційним невпорядкуванням атомів Ge, яке було змодельовано розщепленням однієї кристалографічної позиції. Він належить до серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2. Новий структурний тип $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ (*tI*84, *I*4/*mmm*) є тетрарним варіантом структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$, і характеризується частковим впорядкуванням атомів Al і Ge. Структура побудована укладкою тригональних призм і тетрагональних антипризм, центрованими атомами *p*-елементів. Кристалічні структури фаз з великим вмістом Zr чи Hf побудовані з колон многогранників: октаедрів у структурах $Hf_5(Al_{1-x}M_x)_3$ (*M* = Si, Ge, Sn, Sb; структурний тип Mn_5Si_3, *hP*16, $P6_3/mcm$) і T_5AlM_3 (*T* = Zr, Hf; *M* = Ge, Sn, Sb; структурний тип Hf_5CuSn_3 *hP*18, $P6_3/mcm$) та тетрагональних антипризм і тетраедрів у структурах $Zr_5(Al_{1-x}M_x)_3$ (*M* = Si, Ge, Sn, Sb) і $Hf_5(Al_{1-x}M_x)_3$ (*M* = Sn, Sb) (структурний тип Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*). Збільшення вмісту Zr чи Hf у сполуках (зменшення вмісту *p*-елементів) змінює координаційне оточення атомів *p*-елементів: від кубооктаедричного (25 ат.% Zr(Hf)) до тригонально-призматичного і тетраедричного (33,3 ат.% Zr(Hf)), тригонально-призматичного і тетрагонально-антипризматичного (52,4 ат.% Zr(Hf)), тригонально-призматичного і октаедричного (55,5 ат.% Zr(Hf)) і тетрагонально-антипризматичного та ікосаедричного (62,5 ат.% Zr(Hf)). Залежно від співвідношення компонентів у системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} можна цілеспрямовано змінювати координаційне оточення атомів і вимірність будови структури від тривимірної (кубічні найщільніші упаковки) до одновимірної (структури з колонами многогранників). Керування анізотропією структури має вплив на оптимізацію фізичних властивостей.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} при 600°C у повних концентраційних інтервалах; встановлено області гомогенності тернарних сполук і межі твердих розчинів на основі бінарних сполук; знайдено два неперервні ряди твердих розчинів між бінарними сполуками, 21 обмежений твердий розчин заміщення і один твердий розчин включення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено існування при 600°C 29 тернарних сполук (5 силіцидів, 9 ґерманідів, 6 станідів і 9 антимонідів), 22 з яких – нові. Для всіх тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур; рентгенівськими дифракційними методами монокристалу та порошку розшифровано два нові структурні типи – $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$. На основі результатів експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії компонентів у потрійних системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, здійснено їхній порівняльний аналіз між собою та із спорідненими; виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук; встановлено взаємозв’язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних фаз у досліджених системах.

Ключові слова: цирконій, гафній, алюміній, силіцій, ґерманій, олово, стибій, рентгенівська дифракція, рентгенівська спектроскопія, фазові рівноваги, діаграма стану, твердий розчин, інтерметалічна сполука, кристалічна структура, координаційний поліедр.

SUMMARY

Maryskevych D. T. **Systems {Zr,Hf}–Al–*M* (*M* = 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 {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, establishment of the phase equilibria and construction of the isothermal sections at 600°C of the phase diagrams, synthesis and determination of the crystal structures of the compounds that form in these systems. Based on the observations, crystal-chemical regularities are derived.

Before undertaking the experimental work, literature data on related chemical systems, phase diagrams of the binary systems {Zr,Hf}–{Al,Si,Ge,Sn,Sb} and Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, and the ternary systems {Ti, Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Pb,Sb,Bi}, {Ti,Zr,Hf}–Ga–{Si,Ge,Sn,Sb}, and {Nb,Ta}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, as well as on the crystal structures of compounds forming in these systems, were reviewed and analyzed. Conclusions were drawn, and assumptions about the interaction of the components in the {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} systems were made.

61 two-component and 357 three-component alloys of the systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} were synthesized by arc melting, followed by homogenizing annealing at 600°C. Compact elemental substances of high purity served as starting components. The phase compositions of the samples were determined using X-ray diffraction and spectroscopy. X-ray diffraction patterns were obtained on powder diffractometers DRON-2.0M (radiation Fe *K*α) and STOE Stadi P (radiation Cu $K\alpha_1$), and local X-ray spectral analysis was performed on a raster electron microscope REMMA-102-02 equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer EDAR, and on a scanning

electron microscope Tescan Vega 3 LMU equipped 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^{N}20. Based on the results of the phase analysis, the isothermal sections of the phase diagrams of the ternary systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} at 600°C were constructed by the triangulation method. The crystal structures of the ternary phases were determined by X-ray powder (diffractometers DRON-2.0M and STOE Stadi P) and single-crystal (diffractometer Rigaku AFC7, detector Mercury CCD, radiation Mo *K*α) diffraction.

Based on the experimental investigations, the phase equilibria were established, and the isothermal sections of the phase diagrams of the ternary systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} at 600°C were constructed in the whole concentration region, for the first time. The existence of 56 binary compounds at 600°C was confirmed, and 29 ternary compounds were observed, 22 of which were discovered for the first time. Crystallographic parameters were determined for all of the ternary compounds.

In the systems {Zr,Hf}–Al–Si (600°C) the formation of solid solutions of the substitution type based on the binary silicides was established, with the following extensions (at.% Al): Zr_2Si – 9, Zr_5Si_3 – 15, Zr_3Si_2 – 7.5, Zr_5Si_4 – 6, ZrSi – 9.5, $ZrSi_2$ – 12, Hf_5Si_3 – 13.5, Hf_3Si_2 – 7, Hf_5Si_4 – 5.5, HfSi – 2.5, and $HfSi_2$ – 8. A continuous solid solution $Hf_2Al_{1-0}Si_{0-1}$ (a = 6.775(3)-6.553(2), c = 5.3969(2)-5.186(2) Å) forms between the isostructural binary compounds Hf_2Al and Hf_2Si (structure type $CuAl_2$, Pearson symbol *tI*12, space group *I*4/*mcm*). The other binary compounds do not dissolve significant amounts of the third component. The existence of five ternary alumosilicides with approximately constant compositions was established in the systems {Zr,Hf}–Al–Si: $ZrAl_{2.55}Si_{0.45}$ ($TiAl_3$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3.91422(15), c = 8.9753(3) Å), $ZrAl_{0.33}Si_{1.67}$ ($ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}$, *tI*32, $I4_1/amd$, a = 3.7095(2), c = 29.345(3) Å), $Zr_5Al_{2.44}Si_{0.56}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 11.0454(4), c =5.3942(2) Å), $HfAl_{2.55}Si_{0.45}$ ($TiAl_3$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3.89413(14), c = 8.9386(3) Å), and $Hf_5Al_{2.56}Si_{0.44}$ (Mn_5Si_3, *hP*16, $P6_3/mcm$, a = 8.0321(3), c = 5.6247(2) Å).

In the systems {Zr,Hf}–Al–Ge (600°C) the formation of solid solutions of the substitution type based on the binary germanides $ZrGe_2$, Zr_5Ge_3, $HfGe_2$, Hf_3Ge_2, and

Hf_5Ge_3, which dissolve 4, 10, 9, 2.5, and 5 at.% Al, respectively, was established and a continuous solid solution $Hf_2Al_{1-0}Ge_{0-1}$ (6.775(3)-6.596(2), c = 5.3969(2)-5.291(2) Å) was observed between the isostructural binary compounds Hf_2Al and Hf_2Ge ($CuAl_2$, *tI*12, 4/*mcm*). The other binary compounds do not dissolve the third component. The existence of nine ternary alumogermanides with point compositions was established in the systems {Zr,Hf}–Al–Ge: $ZrAl_{2.52}Ge_{0.48}$ ($TiAl_3$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3.92395(11), c = 9.0476(4) Å), $ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}$ ($ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}$, *tI*32, $I4_1/amd$, a = 3.8013(2), c = 29.893(3) Å), $Zr_{11}Al_{3.34}Ge_{6.66}$ ($Zr_{11}Al_{3.34}Ge_{6.66}$, *tI*84, *I*4/*mmm*, a = 10.3679(7), c = 14.8529(11) Å), Zr_5AlGe_3 (Hf_5CuSn_3, *hP*18, $P6_3/mcm$, a = 8.104(3), c = 5.654(2) Å), $Zr_5Al_{2.70}Ge_{0.30}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 11.0145(7), c = 5.3921(4) Å), $HfAl_{2.40}Ge_{0.60}$ ($TiAl_3$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3.9021(2), c = 8.9549(8) Å), $Hf_{11}Al_{3.50}Ge_{6.50}$ ($Zr_{11}Al_{3.34}Ge_{63.66}$, *tI*84, *I*4/*mmm*, a = 10.1764(8), c = 14.1729(13) Å), Hf_5AlGe_3 (Hf_5CuSn_3, *hP*18, $P6_3/mcm$, a = 8.0641(3), c = 5.5874(2) Å), and $Hf_5Al_{2.56}Si_{0.44}$ (Mn_5Si_3, *hP*16, $P6_3/mcm$, a = 8.0880(3), c = 5.6511(2) Å).

In the systems {Zr,Hf}–Al–Sn (600°C) the formation of solid solutions of the substitution type based on the binary stannides Zr_5Sn_4 and Zr_5Sn_3 – 11.1 and 2.5 at.% Al, respectively, and a solid solution of the inclusion type based on Hf_5Sn_3 (up to 11.1 at.% Al) was established. Six ternary alumogermanides with constant or variable compositions were observed at 600°C: $ZrAl_{2.68}Sn_{0.32}$ ($UCuAl_2$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3.98855(18), c = 9.0848(4) Å), $Zr_5Al_{2.71}Sn_{0.29}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 11.0530(9), c = 5.4071(5) Å), $Zr_5Al_{1.68-0.40}Sn_{1.32-2.60}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 11.1005(9)-11.1829(12), c = 5.4537(5)-5.5449(6) Å), $HfAl_{2.64}Sn_{0.36}$ ($UCuAl_2$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3.95450(2), c = 8.94451(12) Å), $Hf_5Al_{2.70}Sn_{0.30}$ (Mn_5Si_3, *hP*16, $P6_3/mcm$, a = 8.0910(4), c = 5.6515(4) Å), and $Hf_5Al_{1.33-0.78}Sn_{1.67-2.22}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 10.9627(8)-11.0291(9), c = 5.4138(4)-5.4913(5) Å).

In the systems {Zr,Hf}–Al–Sb (600°C) solid solutions of the substitution type based on the binary antimonides Zr_5Sb_4, Zr_5Sb_3, and Hf_5Sb_3, which dissolve 11.1, 2.5, and 3 at.% Al, respectively, were defined. The other binary compounds do not dissolve the third component. The existence of nine ternary alumoantimonides with constant or variable compositions was established at 600°C: $ZrAl_{2.65}Sb_{0.35}$ ($UCuAl_2$, *tI*8, *I*4/*mmm*,

a = 3.9142(2), c = 8.9753(4) Å), Zr_2AlSb_3 (Zr_2CuSb_3, *tP*6, *P*-4*m*2, a = 3.9826(2), c = 8.7144(5) Å), $Zr_5Al_{2.55}Sb_{0.45}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 11.0120(9), c = 5.3913(5) Å), $Zr_5Al_{1.55\text{-}0.65}Sb_{1.45\text{-}2.35}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 10.9810(9)-11.0731(12), c = 5.4153(5)-5.4482(6) Å), $HfAl_{2.67}Sb_{0.33}$ ($UCuAl_2$, *tI*8, *I*4/*mmm*, a = 3.94191(9), c = 8.9078(2) Å), Hf_2AlSb_3 (Zr_2CuSb_3, *tP*6, *P*-4*m*2, a = 3.9021(2), c = 8.6510(5) Å), Hf_5AlSb_3 (Hf_5CuSn_3, *hP*18, *P*6$_3$/*mcm*, a = 8.3572(3), c = 5.6914(2) Å), $Hf_5Al_{2.49}Sb_{0.51}$ (Mn_5Si_3, *hP*16, *P*6$_3$/*mcm*, a = 8.0934(5), c = 5.6560(5) Å), and $Hf_5Al_{1.52\text{-}0.74}Sb_{1.48\text{-}2.26}$ (Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*, a = 10.8908(8)-10.9344(9), c = 5.5114(4)-5.5403(5) Å).

Based on the experimental investigations, peculiarities of the interaction of the components in the systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} were pointed out. A comparative analysis of these and related ternary systems was carried out, and crystal-chemical regularities of the ternary compounds were deduced. Similarities were observed for systems with the same *d*-element (Zr or Hf), as well as between systems with Zr or Hf and the same *p*-element of group 14 (Si, Ge, Sn) or 15 (Sb) of the periodic system. The smallest number of ternary compounds (2) was found in the system Hf–Al–Si, and the largest number of ternary compounds (5 in each system) in the systems Zr–Al–Ge and Hf–Al–Sb. When moving from the systems with Si to the systems with Ge, the character of the interaction of the components becomes more complex, which is reflected in an increase of the total number of ternary compounds from 5 in the systems {Zr,Hf}–Al–Si to 9 in the systems {Zr,Hf}–Al–Ge. When moving to the systems with Sn, the number of ternary compounds decreases to 6, but the replacement of Sn by Sb leads to an increase to 9. The crystal structures of the ternary compounds of the systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} belong to seven structure types; for most of them, a tendency to ordering of atoms of different chemical elements was observed.

The structure types that form at 25 at.% Zr or Hf in the systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} at 600°C are ordered derivatives of the structure type Cu (*cF*4, *Fm*-3*m*), and are built from close-packed atomic layers exclusively in cubic stacking – $ZrAl_3$ (*tI*16, *I*4/*mmm*), $TiAl_3$ (*tI*8, *I*4/*mmm*), and $UCuAl_2$ (*tI*8, *I*4/*mmm*). The compactness calculated for these structures (relation V_{atoms}/V_{cell}) for the binary and ternary compounds is larger

than for the structure of elementary Al. The largest value of compactness (79.5 %) was found for the ternary compound $ZrAl_{2.65}Sb_{0.35}$. The new structure type $ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}$ (*tI*32, $I4_1/amd$) is characterized by partial ordering of the Al and Ge atoms, as well as positional disorder of Ge atoms, modeled by splitting one crystallographic position. It belongs to a series of linear intergrowth structures composed of fragments characteristic of the basic structure types AlB_2 and CaF_2. The new structure type $Zr_{11}Al_{3.34}Ge_{6.66}$ (*tI*84, *I*4/*mmm*) is a quaternary variant of the structure type $Ho_{11}Ge_{10}$ and is characterized by partial ordering of the Al and Ge atoms. The structure can be seen as a stacking of trigonal prisms and square antiprisms centered by atoms of the *p*-elements. The crystal structures of the phases with high Zr or Hf content are built from columns of polyhedra: octahedra in the structures $Hf_5(Al_{1-x}M_x)_3$ (*M* = Si, Ge, Sn, Sb; structure type Mn_5Si_3, *hP*16, $P6_3/mcm$) and T_5AlM_3 (*T* = Zr, Hf; *M* = Ge, Sn, Sb; structure type Hf_5CuSn_3 *hP*18, $P6_3/mcm$), and square antiprisms and tetrahedra in the structures of $Zr_5(Al_{1-x}M_x)_3$ (*M* = Si, Ge, Sn, Sb) and $Hf_5(Al_{1-x}M_x)_3$ (*M* = Sn, Sb) (structure type Nb_5SiSn_2, *tI*32, *I*4/*mcm*). Increasing the Zr or Hf content in the compounds (decrease of *p*-elements content) changes the coordination environments of the *p*-element atoms: from cuboctahedral (25 at.% Zr(Hf)) to trigonal-prismatic and tetrahedral (33.3 at.% Zr(Hf)), trigonal-prismatic and square-antiprismatic (52.4 at.% Zr(Hf)), trigonal-prismatic and octahedral (55.5 at.% Zr(Hf)), and square-antiprismatic and icosahedral (62.5 at.% Zr(Hf)). Depending on the ratio of the components in the {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} systems, it is possible to purposefully change the coordination environment of atoms and the dimensionality of the structure from three-dimensional (cubic close-packing) to one-dimensional (structures with columns of polyhedra). Managing the anisotropy of the structure has an influence on the optimization of physical properties.

The scientific novelty of the obtained results lies in the fact that for the first time the phase equilibria were determined and isothermal sections of the phase diagrams of the systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} at 600°C were constructed in the whole concentration range; the homogeneity ranges of the ternary compounds and solid solutions based on binary compounds were established; two continuous solid solutions between binary compounds, 21 limited solid solutions of the substitution type and one

solid solution of the inclusion type based on binary intermetallics were found. The existence of 29 ternary compounds (5 silicides, 9 germanides, 6 stannides, and 9 antimonides) at 600°C was established, 22 of which are new. For all of the ternary compounds the crystal structures were determined and, by means of X-ray singe-crystal and powder diffraction, two new structure types, $ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}$ and $Zr_{11}Al_{3.34}Ge_{6.66}$, were determined. Based on the results of the experimental investigations, peculiarities of the interaction of the components in the ternary systems {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} were emphasized, and crystal-chemical regularities of the ternary compounds were deduced. Relationships between the chemical composition and the crystal structure of the ternary phases in the studied systems were established.

Keywords: zirconium, hafnium, aluminum, silicon, germanium, tin, antimony, X-ray diffraction, X-ray spectroscopy, phase equilibria, phase diagram, solid solution, intermetallic compound, crystal structure, coordination polyhedron.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $T\mathrm{Al}_{3-x}\mathrm{Ge}_x$ (T = Zr, Hf). *Solid State Phenom.* **2019**, *289*, 71–76. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.289.71
2. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk; Ya., Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of $\mathrm{Zr_5AlGe_3}$. *Chem. Met. Alloys* **2019**, *12* (*1/2*), 39–43. https://doi.org/10.30970/cma12.0393
3. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Гладишевський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $\mathrm{Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}}$. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* **2020**, *61*, 63–70. https://doi.org/10.30970/vch.6101.063
4. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Zr–Al–Sn: isothermal section of the phase diagram at 600°C and crystal structures of the compounds. *Chem. Met. Alloys* **2022**, *15* (*1/2*), 1–7. https://doi.org/10.30970/cma15.0421
5. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. The structure type $\mathrm{ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}}$. *Phys. Chem. Solid State* **2023**, *24* (*3*), 448–452. https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.448-452

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $T\mathrm{Al}_{3-x}\mathrm{Ge}_x$ (T = Zr, Hf). Progr. Abstr. 21 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Vienna, Austria, March 25–29, 2018; p. 24.
2. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладишевський, Р. Є. Кристалічна структура сполуки $\mathrm{HfAl}_{2,7}\mathrm{Ge}_{0,3}$. Зб. тез. допов. І Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення", м. Вінниця, Україна, 27–29 березня, 2018; с. 103.
3. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладишевський, Р. Є. Тернарні алюмогерманіди $\mathrm{ZrAl}_{2,5}\mathrm{Ge}_{0,5}$ і $\mathrm{HfAl}_{2,4}\mathrm{Ge}_{0,6}$. Тези допов. X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2018", м. Харків, Україна, 23–25 квітня, 2018; с. 35–36.
4. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Гладишевський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $\mathrm{Zr}_5\mathrm{Al}_{2,7}\mathrm{Ge}_{0,3}$. Зб. наук. праць XVII Наукової конференції "Львівські хімічні читання – 2019", м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н39.
5. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the compound $\mathrm{Zr}_5\mathrm{AlGe}_3$. Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 106.
6. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Аксельруд, Л.; Гладишевський, Р. Кристалічна структура сполуки $\mathrm{ZrAl}_{0,23}\mathrm{Ge}_{1,77}$. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції "Львівські хімічні читання – 2021", м. Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н30.
7. **Maryskevych, D. T.**; Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound $\mathrm{Zr}_5\mathrm{Al}_{0.41}\mathrm{Sn}_{2.59}$. Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення", Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 51.
8. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладишевський, Р. Є. Тернарні сполуки системи Zr–Al–Sn (600°C). Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції

“Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 87–88.

9. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compounds $HfAl_{2.67}Sb_{0.33}$ and Hf_2AlSb_3**.** Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 91.