

Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на
правах рукопису

ПАВЛЮК НАЗАР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 546.3+546.46+546.302+548.3

ДИСЕРТАЦІЯ

**"ВЗАЄМОДІЯ МАГНІЮ ІЗ ЛІТІЄМ, *d*-МЕТАЛАМИ (Mn, Fe, Co, Ni) ТА
p-ЕЛЕМЕНТАМИ (Al, Ga, Ge, Sn)"**

10 "Природничі науки"

102 "Хімія"

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Н.В. Павлюк
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Дмитрів Григорій Степанович, кандидат хімічних наук,
доцент.

Львів – 2023

АНОТАЦІЯ

Павлюк Н. В. Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn). - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Робота присвячена вивченню фізико-хімічної взаємодії магнію із літієм, *3d*-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами III та IV груп з метою створення нових матеріалів із високою гідрогенсорбційною ємністю придатних до використання у системах зберігання водню, в метало-гідридних батареях, а також як перспективних магнітних матеріалів.

Поряд з традиційними матеріалами у сучасному виробництві широко впроваджують сплави на основі легких металів таких як магній, літій, алюміній та інші. Вони широко використовуються в авіаційній, автомобільній та металургійній промисловостях. Магній також використовується як легуюча домішка до різних матеріалів для покращення їх механічних характеристик, підвищення корозійної стійкості та для створення надлегких сплавів. Останнім часом проводяться інтенсивно дослідження хімічних джерел струму на основі магнієвих електродів з метою використання їх в металогідридних та магній-іонних акумуляторах. Особливістю магнієвих сплавів є їхня висока гідрогенсорбційна ємністю аж до 9 ваг. %, що робить їх перспективними матеріалами для накопичувачів водню.

Опрацьовано методику синтезу та термічної обробки магнієвих сплавів. Синтез сплавів здійснювали в індукційних печах із використанням танталових тиглів. Окремі сплави одержували електродуговою плавкою компонентів. Після термічної обробки синтезовані сплави досліджені комплексом фізико-хімічних методів, таких як рентгенівський фазовий та структурний аналіз, скануюча

електронна мікроскопія, енергодисперсійна спектроскопія, комплекс електрохімічних досліджень, газове та електрохімічне гідрування та вивчення магнітних властивостей.

В роботі приведені експериментальні результати з дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах Mg- { Mn, Fe, Co, Ni } - { Ga, Al, Ge, Sn } та Mg-Li-Cu-Al, кристалічної та електронної структури, електрохімічних, сорбційних, магнітних і електричних властивостей тернарних фаз на основі магнію.

Для системи Mg-Ni-Ga вперше побудовано ізотермічний переріз при 200°C та виявлено існування семи потрійних сполук τ_1 – MgNi_{1+x}Ga_{1-x} (структурний тип MgCu₂), τ_2 – MgNiGa (структурний тип MgZn₂), τ_3 – Mg₂NiGa₃ (структурний тип Mg₂MnGa₃), τ_4 – Mg_{9-x}Ni₆Ga_{14-y} (структурний тип власний, *Fd-3m*, $a = 19,8621(6)$ Å), τ_5 – MgNi₂Ga₂ (структура невідома), τ_6 – MgNi₂Ga₅ (структурний тип MgCo₂Ga₅); τ_7 – MgNi₆Ga₆ (структурний тип ScFe₆Ga₆); τ_8 – Mg₃Ni₂Ga (структурний тип Mn₃Ni₂Si).

Для системи Mg-Co-Ga вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 200 °C. Встановлено існування чотирьох нових інтерметалідів, які є новими структурними типами: τ_1 – MgCo₂Ga₅ (просторова група *Pnnm*, $a = 6,2486$, $b = 6,6652$, $c = 6,0523$ Å; τ_3 – MgCoGa₂ (*P2₁/c*, $a = 5,1505(2)$ Å, $b = 7,2571(2)$ Å, $c = 8,0264(3)$ Å, $\beta = 125,571(3)$); τ_4 – Mg_{0,74}CoGa_{0,52} (*Cmcm*, $a = 4,9868(9)$, $b = 25,959(4)$, $c = 8,0508(11)$ Å); τ_5 – Mg_{0,49}CoGa_{0,15} (*R-3m*, $a = 4,9296(2)$, $c = 12,0744(7)$ Å).

Побудований ізотермічний переріз системи Mg-Mn-Ga при 200 °C та встановлено існування шести потрійних сполук: τ_1 – MgMn₄Ga₁₈ (власний структурний тип), τ_2 – MgMn₂Ga₅ (структурний тип MgCo₂Ga₅), τ_3 – Mg₂MnGa₃ (власний структурний тип), τ_4 – MgMn_{0,7}Ga_{1,3} (тип MgZn₂), τ_5 – Mg₂Mn₆Ga₅ (структурний тип Cu₅Zn₈), τ_6 – Mg₂Mn₂Ga (структурний тип β -Mn). Для цієї системи встановлено структуру нових структурних типів Mg₂MnGa₃ (*Cmcm*, $a = 5,4324(1)$, $b = 8,6959(3)$, $c = 8,5858(2)$ Å) та MgMn₄Ga₁₈ (*P4/mmm*, $a = 8,3116(9)$, $c = 9,944(2)$ Å).

В досліджених системах Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga встановлені області гомогенності тернарних фаз та визначена розчинність третього компонента у бінарних фазах. Найбільш протяжними є тверді розчини на основі фаз Лавеса.

Окрім описаних вище фазових рівноваг у системах Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga решта систем Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ge, Sn} та Mg-{Fe}-Ga вивчалися на предмет утворення тернарних сполук. В досліджених та споріднених системах методами монокристала та порошку підтверджено існування 14 відомих та знайдено 38 нових інтерметалічних сполук. Для всіх синтезованих нових сполук визначено кристалічні структури, які належать до 29 структурних типів, 8 з яких є новими.

Більшість досліджених сполук належить до двох родин інтерметалідів. Перша – похідні від фаз Лавеса, та друга – кластерні інтерметаліди. Встановлено, що у бінарних фазах Лавеса здатність заміщати атоми перехідних металів (Mn, Co, Ni, Cu тощо) на р-елементи (Al, Ga, Ge, Sn тощо) призводить до зміни концентрації валентних електронів (VEC) і спричиняє утворення невпорядкованих потрійних фаз Лавеса або їх похідних. У системі Mg-Ni-Ga структурні переходи фаз Лавеса зі зміною VEC спостерігалися в розрізі 33 ат.% Mg. У бінарній фазі Лавеса $MgNi_2$ (гексагональна, $P63/mmc$, $hP24$) поступове заміщення атомів Ni на Ga призводить до утворення $MgNi_{1,6}Ga_{0,4}$ (типу $MgCu_2$), $MgNi_{1,25}Ga_{0,75}$ (тип $MgZn_2$) та $MgNi_{0,5}Ga_{1,5}$ (або Mg_2NiGa_3 , ромбічна похідна типу $MgZn_2$) потрійних фази Лавеса. У системі Mg-Co-Ga одержано три нові $MgCoGa$, $Mg_{0,74}CoGa_{0,52}$ і $Mg_{0,49}CoGa_{0,15}$ які також належать до родини фаз Лавеса. Ці структури пов'язані з відомими фазами Лавеса, особливо з подвійною $MgZn_2$ і потрійними Mg_2MnGa_3 і $Mg(Cu_{1-x}Al_x)_2$. Гексагональна фаза $MgCoGa$ кристалізується як невпорядкована структура з материнським структурним типом $MgZn_2$. Ромбічна структура $Mg_{0,74}CoGa_{0,52}$ є деформованим варіантом обох фаз $MgZn_2$ і URe_2 і може бути отримана з них за допомогою схем перетворення група-підгрупа формалізму Бернігаузена. У цьому випадку, також на першому етапі ромбічна фаза URe_2 ($Cmcm$) може бути отримана з гексагональної фази $MgZn_2$ ($P63/mmc$) шляхом зниження симетрії *translationengleiche* з індексом 3 (t_3).

На другому етапі від орторомбічної URe_2 через підгрупу *klassengleiche* (*a*, *3b*, *c*) отримується модель структури фази $Mg_{0,74}CoGa_{0,52}$. Аналіз міжатомних відстаней показує, що атомні відстані між атомами магнію дійсно зменшуються під час переходу від гексагональної до ромбічної та тригональної структури, що свідчить про ущільнення структурних похідних фаз Лавеса.

Використано та розширено концепцію координаційних комплексів для опису складних інтерметалічних структур. Окремі із нових інтерметалічних сполук ($Mg_9Ni_6Ga_{14}$, Mg_3Ni_2Ga , $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$ та $MgMn_4Ga_{18}$) віднесено до кластерних структур. У структурі $Mg_9Ni_6Ga_{14}$ атоми галію та нікелю утворюють порожні $[Ni_6Ga_6]$ ікосаедри, які інкапсульовані в додекаедри $[Mg_{20}]$, які ще інкапсульовані в фулереноподібні усічені ікосаедри $[Ni_{18}Ga_{42}]$. Отже, склад триоболонкового кластера можна записати як $[Ni_6Ga_6@Mg_{20}@Ni_{18}Ga_{42}]$ і його діаметр дорівнює 14,304 Å. Подібні кластери спостерігаються для тернарного впорядкованого алюмініду $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$, який також можна описати як триоболонковий ікосаедричний кластер $[CuAl_{12}@Li_{20}Cu_{12}@Al_{60}]$. У кластерній структурі Mg_3Ni_2Ga порожній октаедр $[Mg_6]$ інкапсульований у гексагональну антипризму $[Ni_{12}Ga_6]$ з шістьма додатковими атомами, центруючими основу та бічні грані. Ця антипризма ще інкапсульована в кластер $[Mg_{36}]$ або $[Mg_{24+12}]$ (псевдоромбокубооктаедр), об'єднуючись ці три оболонки утворюють кластер $[Mg_6@Ni_{12}Ga_6@Mg_{36}]$. У сполуці Mg_3Ni_2Ga розмір кластера становить 13,571 Å.

Кластерна структура $MgMn_4Ga_{18}$ також складається з трьох оболонки, які утворені лише атомами галію. Атоми галію першої координаційної сфери утворюють октаедекаедр $[MgGa_6]$ навколо атома магнію. Цей октаедекаедр інкапсульований у кластер ікогексаедра $[Ga_{32}]$ і знову інкапсульований у п'ятиконтаякстаедр $[Ga_{40}]$. Таким чином, триоболонковий кластер можна представити у вигляді $[MgGa_{16}@Ga_{32}@Ga_{40}]$. Дослідження цього кластерного інтерметаліду дозволило вперше встановити два типи нових поліедрів: 32-вершинник (ікогексаедр) та 40-вершинник (пентаконтаякстаедр), які зустрічаються у кластерних сполуках.

Досліджений новий ромбічна структурний тип MgCo_2Ga_5 із яким ізоструктурні ще MgNi_2Ga_5 і MgMn_2Ga_5 походить від бінарної фази CoGa_3 через *translationengleiche* зниження симетрії від $P4_2/mnm$ до $Pnnt$, це призводить до того, що атомна позиція $4c$ розщеплюється на дві окремі позиції $2c$ і $2d$. Структурний тип MgCo_2Ga_5 істотно відрізняються від інших відомих фаз потрійних систем Mg-Co/Ni-Ga , таких як $\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{Ga}_7$, MgCoGa_2 , фаз Лавеса ($\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ та $\text{MgNi}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}$), $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ та $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$, особливо з точки зору координації атомів перехідних металів (Co та Ni). Майже в усіх раніше досліджених фазах Mg-Co/Ni-Ga координація атомів перехідних металів є ікосаедричною, тоді як у MgCo_2Ga_5 та MgNi_2Ga_5 координація атомів Co та Ni тригонально-призматична.

Кристалохімічний аналіз і порівняння нового структурного типу MgCoGa_2 з раніше відомими фазами показують, що структура може бути отримана моноклінною деформацією ромбічних типів Fe_3C та YPd_2Si через трансляційне зниження симетрії.

Структурні дослідження інтерметалідів магнію з Al, Ge та Sn показують, що можуть утворюватися сполуки однакових складів, але різної структури. Так, германід MgMn_6Ge_6 та станид MgMn_6Sn_6 кристалізуються у структурному типі MgFe_6Ge_6 , натомість MgFe_6Ga_6 належить до типу ScFe_6Ga_6 .

Для синтезованих фаз проведено дослідження магнітних властивостей. Найбільш цікавими виявилися сполуки $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ та $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$. Фазу $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$, яка кристалізується у структурному типі $\beta\text{-Mn}$, можна віднести до м'яких феромагнетиків. На основі результатів вивчення залежності магнітної сприйнятливості від температури і кривих намагнічення виявлено, що для сполуки $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ спостерігається в основному позитивна сприйнятливість, яка не залежить від температури (парамагнетизм Паулі) в інтервалі від 6 К до 300 К. Різке падіння сприйнятливості нижче 6 К із діамагнітною поведінкою вказує на існування надпровідності нижче 6 К.

За допомогою електрохімічних досліджень випробувано інтерметаліди із структурою типу фаз Лавеса в якості анодних матеріалів для хімічних джерел

струму. Одержані результати показали, що їм характерна висока розрядна ємність (до 80 мА·год/г), електроди легко активуються, що дозволяє використовувати їх в реальних металогідрідних джерелах струму. Газове гідрування також підтверджує їх високу сорбційну ємність до 2,5 ваг % H₂. Встановлено, що для фаз Лавеса заміщення *d*-металу *p*-елементом покращує абсорбційну ємність.

Ключові слова: неорганічні сполуки, синтез інтерметалічних сполук, сплави магнію, *d*-елементи, *p*-елементи, рентгенівський аналіз, рентгенівська спектроскопія, діаграми фазових рівноваг, кристалічна структура, електронна структура, хімічний зв'язок, надпровідність, гідрогенсорбційні властивості, магнітні властивості.

ABSTRACT

Pavlyuk N.V. Interaction of magnesium with lithium, *d*-metals (Mn, Fe, Co, Ni) and *p*-elements (Al, Ga, Ge, Sn). – Manuscript copyright.

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

The work is devoted to the study of the physicochemical interaction of magnesium with lithium, 3*d*-transition metals (Mn, Fe, Co, Ni) and *p*-elements of III and IV groups with the aim of creating new materials with high hydrogen sorption capacity suitable for use in hydrogen storage systems, in metal-hydride batteries and as promising magnetic materials.

Along with traditional materials, alloys based on light metals such as magnesium, lithium, aluminum, and others are widely used in modern production. They are widely used in the aviation, automotive and metallurgical industries. Magnesium is also used as an alloying admixture in various materials to improve their mechanical properties, increase corrosion resistance and to create ultra-lightweight alloys. Recently, chemical current sources based on magnesium electrodes have been intensively researched in order to use them in metal hydride and magnesium ion batteries. The peculiarity of magnesium alloys is their high hydrogen sorption capacity up to 9 wt.%, which makes them promising materials for hydrogen storage.

The method of synthesis and heat treatment of magnesium alloys has been developed. The synthesized alloys were investigated by a complex of physicochemical methods, such as X-ray phase and structural analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, a complex of electrochemical studies, gas and electrochemical hydrogenation, and the study of magnetic properties.

The thesis presents experimental results from the study of the interaction of components in the ternary systems Mg- $\{ \text{Mn, Fe, Co, Ni} \}$ - $\{ \text{Ga, Al, Ge, Sn} \}$ and Mg-Li-

Al, crystal and electronic structures, electrochemical, sorption, magnetic and electrical properties of magnesium-based ternary phases.

For the Mg-Ni-Ga system, an isothermal section at 200 °C was constructed for the first time and the existence of seven ternary compounds τ_1 - MgNi_{1+x}Ga_{1-x} (structure type MgCu₂), τ_2 - MgNiGa (structure type MgZn₂), τ_3 - Mg₂NiGa₃ (structure type Mg₂MnGa₃), τ_4 - Mg_{9-x}Ni₆Ga_{14-y} (new structure type, *Fd-3m*, $a = 19.8621(6)$ Å), τ_5 - MgNi₂Ga₂ (structure unknown), τ_6 - MgNi₂Ga₅ (structure type MgCo₂Ga₅); τ_7 - MgNi₆Ga₆ (structure type ScFe₆Ga₆); τ_8 - Mg₃Ni₂Ga (structure type Mn₃Ni₂Si).

For the Mg-Co-Ga system, for the first time, an isothermal section of diagrams at 200 °C was constructed. The existence of four new intermetallics, which are new structure types, was established: τ_1 - MgCo₂Ga₅ (space group *Pnnm*, $a=6.2486$, $b=6.6652$, $c=6.0523$ Å; τ_3 - MgCoGa₂ (*P2₁/c*, $a=5.1505(2)$ Å, $b=7.2571(2)$ Å, $c=8.0264(3)$ Å, $\beta=125.571(3)$); τ_4 - Mg_{0,74}CoGa_{0,52} (*Cmcm*, $a=4.9868(9)$, $b=25.959(4)$, $c=8.0508(11)$ Å); τ_5 - Mg_{0,49}CoGa_{0,15} (*R-3m*, $a=4.9296(2)$, $c=12.0744(7)$ Å).

An isothermal section of the Mg-Mn-Ga system at 200 °C was constructed and the existence of six ternary compounds was established: τ_1 - MgMn₄Ga₁₈ (new structure type), τ_2 - MgMn₂Ga₅ (structure type MgCo₂Ga₅), τ_3 - Mg₂MnGa₃ (new structure type), τ_4 - MgMn_{0,7}Ga_{1,3} (MgZn₂ type), τ_5 - Mg₂Mn₆Ga₅ (Cu₅Zn₈ structure type), τ_6 - Mg₂Mn₂Ga (β -Mn structure type). The phases Mg₂MnGa₃ (*Cmcm*, $a=5.4324(1)$, $b=8.6959(3)$, $c=8.5858(2)$ Å) and MgMn₄Ga₁₈ (*P4/mmm*, $a = 8.3116(9)$, $c = 9.944(2)$ Å) are new structure types.

In the studied phase diagrams of Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga systems, regions of homogeneity of ternary phases were established and the solubility of the third component in binary phases was determined. The most extensive are solid solutions based on Laves phases.

In addition to the above-described phase equilibria in the Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga systems, the rest of the Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ge, Sn} and Mg-{Fe}-Ga systems were studied for formation of ternary compounds. In the studied and related systems, the existence of 14 known and 38 new intermetallic compounds was confirmed by

single crystal and powder methods. Crystal structures belonging to 29 structural types, 8 of which are new, have been determined for all synthesized new compounds.

Most of the studied compounds belong to two families of intermetallics. The first – derivatives of Laves phases, and the second – cluster intermetallics. It was established that in binary Laves phases, the ability to replace atoms of transition metals (Mn, Co, Ni, Cu, etc.) with p-elements (Al, Ga, etc.) leads to a change in the concentration of valence electrons (VEC) and causes the formation of disordered ternary Laves phases or their derivatives.

In the Mg-Ni-Ga system, for the Laves phase structural transitions with a change in VEC were observed in the section of 33 at.% Mg. In the binary Laves phase MgNi_2 (hexagonal, $P6_3/mmc$, $hP24$), gradual replacement of Ni atoms by Ga leads to the formation of $\text{MgNi}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}$ (MgCu₂ type), $\text{MgNi}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$ (MgZn₂ type) and $\text{MgNi}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}$ (or Mg_2NiGa_3 , a orthorhombic derivative of the MgZn₂ type) of the ternary Laves phase. In the Mg-Co-Ga system, three new MgCoGa, $\text{Mg}_{0.74}\text{CoGa}_{0.52}$ and $\text{Mg}_{0.49}\text{CoGa}_{0.15}$, which also belong to the family of Laves phases, were obtained. These structures are related to known Laves phases, especially the binary MgZn₂ and the ternary Mg_2MnGa_3 and $\text{Mg}(\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. The hexagonal MgCoGa phase crystallizes as a disordered structure with a parent structure type of MgZn₂. The orthorhombic structure of $\text{Mg}_{0.74}\text{CoGa}_{0.52}$ is a deformed variant of both MgZn₂ and URe₂ phases and can be obtained from them using the group–subgroup transformation schemes of the Bärnighausen formalism. In this case, also in the first step, the orthorhombic phase URe₂ ($Cmcm$) can be obtained from the hexagonal phase MgZn₂ ($P6_3/mmc$) by lowering the *translationengleiche* symmetry with index 3 (t3). At the second stage, a structure model of the $\text{Mg}_{0.74}\text{CoGa}_{0.52}$ phase is obtained from the orthorhombic URe₂ through the *klassengleiche* subgroup transformation (a, 3b, c). The analysis of interatomic distances shows that the atomic distances between magnesium atoms do decrease during the transition from hexagonal to orthorhombic and trigonal structures, which indicates the structural compaction of the derivative Laves phases.

The concept of coordination complexes was used and expanded to describe intermetallic complex structures. Some of the new intermetallic compounds

(Mg₉Ni₆Ga₁₄, Mg₃Ni₂Ga, Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂ and MgMn₄Ga₁₈) are classified as cluster structures. In the Mg₉Ni₆Ga₁₄ structure, gallium and nickel atoms form empty [Ni₆Ga₆] icosahedra, which are encapsulated in [Mg₂₀] dodecahedra, which are further encapsulated in fullerene-like truncated [Ni₁₈Ga₄₂] icosahedra. Therefore, the composition of the three-shell cluster can be written as [MgGa₁₆@Ga₃₂@Ga₄₀] and its diameter is 14.304 Å. Similar clusters are observed for the ternary ordered aluminide Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂, which can also be described as a three-shell icosahedral cluster [CuAl₁₂@Li₂₀Cu₁₂@Al₆₀]. In the Mg₃Ni₂Ga cluster structure, an empty [Mg₆] octahedron is encapsulated in a [Ni₁₂Ga₆] hexagonal antiprism with six additional atoms centering the base and side faces. This antiprism is further encapsulated in a [Mg₃₆] or [Mg₂₄₊₁₂] cluster (pseudorhombocuboctahedron), combining these three shells to form a [Mg₆@Ni₁₂Ga₆@Mg₃₆] cluster. In the Mg₃Ni₂Ga compound, the cluster size is 13.571 Å.

The cluster structure of MgMn₄Ga₁₈ also consists of three shells, which are formed only by gallium atoms. The gallium atoms of the first coordination sphere form an octadecahedron [MgGa₆] around the magnesium atom. This octadecahedron is encapsulated in an icohexahedron [Ga₃₂] cluster and re-encapsulated in a pentacontaoctahedron [Ga₄₀]. Thus, the three-shell cluster can be represented as [MgGa₁₆@Ga₃₂@Ga₄₀]. The study of this cluster intermetallic made it possible to establish for the first time two types of new polyhedra: 32-vertex (icohexahedron) and 40-vertex (pentacontaoctahedron), which are found in cluster compounds.

The investigated new orthorhombic structure type MgCo₂Ga₅ with which MgNi₂Ga₅ and MgMn₂Ga₅ are also isostructural can be related from the binary phase CoGa₃ due to the *translationengleiche* reduction of symmetry from $P4_2/mnm$ to $Pnmm$, this leads to the fact that the atomic position $4c$ is split into two separate positions $2c$ and $2d$. The structure type of MgCo₂Ga₅ differs significantly from other known phases of Mg–Co/Ni–Ga ternary systems, such as Mg₃Co₂Ga₇, MgCoGa₂, Laves phases (MgNi_{1.25}Ga_{0.75} and MgNi_{1.6}Ga_{0.4}), Mg₉Ni₆Ga₁₄ and Mg₃Ni₂Ga, especially from the point of view of coordination atoms of transition metals (Co and Ni). In almost all previously studied Mg–Co/Ni–Ga phases, the coordination of transition metal atoms is

icosahedral, while in MgCo_2Ga_5 and MgNi_2Ga_5 , the coordination of Co and Ni atoms is trigonal-prismatic.

Crystallochemical analysis and comparison of the new structure type MgCoGa_2 with previously known phases show that the structure can be obtained by monoclinic deformation of orthorhombic types Fe_3C and YPd_2Si due to translational reduction of symmetry.

Structural studies of magnesium intermetallics with Al, Ge and Sn show that compounds of the same composition, but different structure, can be formed. Thus, germanide MgMn_6Ge_6 and stannide MgMn_6Sn_6 crystallize in the structure type MgFe_6Ge_6 , whereas MgFe_6Ga_6 belongs to the ScFe_6Ga_6 type.

Magnetic properties were studied for the synthesized phases. The most interesting compounds were $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ and $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$. The $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ phase, which crystallizes in the β -Mn structure type, can be classified as soft ferromagnets. Based on the results of studying the dependence of magnetic susceptibility on temperature and magnetization curves, it was found that for the compound $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ there is mainly a positive susceptibility that does not depend on temperature (Pauli paramagnetism) in the range from 6 K to 300 K. A sharp drop in susceptibility below 6 K with diamagnetic behavior indicates the existence of superconductivity below 6 K.

With the help of electrochemical studies, intermetallics with a Laves phase type of structure were tested as anode materials for batteries. The observed results showed that they are characterized by a high discharge capacity (up to 80 mAh/g), the electrodes are easily activated, which allows them to be used in real metal hydride batteries. Gas hydrogenation also confirms their high sorption capacity up to 2.5 wt % H_2 . It was established that for Laves phases, the replacement of *d*-metal by *p*-element improves the absorption capacity.

Keywords: Inorganic compounds, synthesis of intermetallic compounds, magnesium alloys, *d*-elements, *p*-elements, X-ray analysis, X-ray spectroscopy, diagrams of phase equilibria, crystal structure, electronic structure, chemical bond, superconductivity, hydrogen sorption properties, magnetic properties.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації

1. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2019). $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$: a new ordered quaternary superstructure to the icosahedral $\text{T-Mg}_{32}(\text{Zn,Al})_{49}$ phase with fullerene-like Al_{60} cluster. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 75(2), 168-174. (Scopus, Q1). DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520619000349>
2. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzyńska-Kielbik, B., Nitek, W., Lasocha, W., Chumak, I., Ehrenberg, H. (2020). A new monoclinic structure type for ternary gallide MgCoGa_2 . *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 76(6), 541-546. (Scopus, Q3). DOI: <https://doi.org/10.1107/S205322962000594X>
3. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzyńska-Kielbik, B., Cichowicz, G., Cyranski, M. K., Chumak, I., Ehrenberg, H. (2020). New cubic cluster phases in the Mg–Ni–Ga system. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 76(4), 534-542. (Scopus, Q1). DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520620006423>
4. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rożdżyńska-Kiełbik, B., Gil, A., Chumak, I., Ehrenberg, H. (2020). New ternary MgCo_2Ga_5 and MgNi_2Ga_5 gallides. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 235(11), 513-521. (Scopus, Q3). DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0059>
5. **Pavlyuk, N.**, Chumak, I., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H., Indris, S., Hlukhyy, V., Pöttgen, R. (2022). Mg_2MnGa_3 —An orthorhombically distorted superstructure variant of the hexagonal Laves phase MgZn_2 . *Zeitschrift für Naturforschung B*, 77(10), 727-733. (Scopus, Q3). DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2022-0109>

6. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Chumak, I., Indris, S., Ehrenberg, H.** (2022). Mg-Ni-Ga System: Phase Diagram, Structural and Hydrogenation Properties of $\text{MgNi}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$, MgNiGa , and Mg_2NiGa_3 . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43(4), 458-470. (Scopus, Q2).
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-022-00985-2>
7. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Chumak, I., Indris, S., Schwarz, B., Ehrenberg, H.** (2022). $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$: a novel three-shell gallium cluster structure. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 78(8), 455-461. (Scopus, Q3).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229622007185>
8. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Rozdzyńska-Kielbik, B., Indris, S., Ehrenberg, H.** (2023). A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg–Co–Ga system. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 79(4). (Scopus, Q1).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520623004511>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H.** (2019). New cubic $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{24}\text{Si}_{18}$ ordered high entropy phase. Тези XVII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2019». Львів, 2-5 червня 2019, Н-1.
2. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Cichowicz, G., Cyrański, M.K., Ehrenberg, H.** (2019). New cubic phases in the Mg–Ni–Ga system. Coll. abs. XIV International Conference of Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds., Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019, 111.
3. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H.** (2020). Crystal structure of $\text{Mg}_{0.23}\text{NiSn}_{1.77}$. Abstracts of the XXII International Seminar of Physics and Chemistry of Solids and advanced Materials, Lviv, 17-19 June 2020, 21.

4. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V. (2021) Crystal structure of the novel MgT_6Ga_6 (T=Ni, Pd) ternary compounds. International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2021, Wrocław, Poland, 12-15 April 2021, 202.
5. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V. (2021). New cubic disordered phase of $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16+x}\text{Ge}_{7+y}$ ($x=0.05$, $y=0.36$). XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021», 31 травня – 2 червня 2021 р., Н17.
6. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Indris, S., Schwarz, B. (2022). $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$: new structural type with three core-shell cluster packing. 33rd European Crystallographic Meeting: Book of abstracts, Versailles, France, August 23-27, 2022, 498-499.
7. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2022). Crystal structures of intermetallic compounds with core-shell clusters. New point of view. Current problems of chemistry, materials science and ecology: Proceedings, Lutsk, Ukraine, 1-3 June 2022, 12.
8. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2023) A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg-Co-Ga system. XIX Наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2023". 29–31 травня 2023.

АНОТАЦІЯ	2
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	26
1.1. Характеристика подвійних систем, що обмежують досліджені потрійні системи.....	26
1.1.1. Система Mg-Mn.....	26
1.1.2. Система Mg-Fe.....	27
1.1.3. Система Mg-Co.....	27
1.1.4. Система Mg-Ni.....	29
1.1.5. Система Mg-Al.....	30
1.1.6. Система Mg-Ga.....	31
1.1.7. Система Mg-Ge.....	32
1.1.8. Система Mg-Sn.....	33
1.1.9. Система Mg-Li.....	35
1.2. Потрійні системи Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Ga, Al, Ge, Sn}	36
1.3. Гідрогенсорбційні властивості інтерметалідів магнію	38
1.3.1. Гідриди системи Mg-Mn-H.....	38
1.3.2. Гідриди системи Mg-Fe-H.....	38
1.3.3. Гідриди системи Mg-Co-H.....	39
1.3.4. Гідриди системи Mg-Ni-H.....	40
1.3.5. Гідриди системи Mg-B-H.....	41
1.3.6. Гідриди системи Mg-Al-H.....	42
1.3.7. Гідриди системи Mg-Ga-H.....	43
1.3.8. Гідриди системи Mg-Li-H.....	44
1.3.9. Гідриди системи Mg-Li-Al-H.....	45
1.4. Висновки з літературного огляду	46
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	49
2.1. Вихідні матеріали.....	49
2.2. Виготовлення та термічна обробка сплавів.....	49
2.3. Методи рентгенівського аналізу.....	51
2.3.1. Рентгеноструктурний аналіз монокристалів	51
2.3.2. Порошкові методи.....	53
2.4. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) і локальний рентгеноспектральний аналіз (EDXS).....	54
2.5. Електрохімічні властивості. Дослідження електрохімічного наводнення зразків.	56
2.6. Дослідження газового наводнення зразків.	57
2.7. Дослідження магнітних властивостей.....	58
2.8. Дослідження густини сплавів	59
2.9. Розрахунок електронної структури та розподілу густини електронних станів	59

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	61
3.1 Потрійні системи.....	61
3.1.1 Система Mg-Ni-Ga.....	61
3.1.2 Система Mg-Co-Ga.....	65
3.1.3 Система Mg-Mn-Ga	69
3.1.4 Частково досліджені системи Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ge, Sn} та Mg-{Fe}-Ga.....	71
3.1.5. Частково досліджені системи Mg із літієм та р-елементами	72
3.2. Кристалічні структури сполук	74
3.2.1. Нові кубічні кластерні фази з системи Mg-Ni-Ga.....	74
3.2.2. Новий структурний тип MgCo ₂ Ga ₅	80
3.2.3. Новий структурний тип MgCoGa ₂	84
3.2.4. Новий структурний тип MgMn ₄ Ga ₁₈	89
3.2.5. Новий структурний тип Mg ₂ MnGa ₃	93
3.2.6. Структура сполуки MgNi ₆ Ga ₆	99
3.2.7. Структура сполук MgMn ₆ Ge ₆ і MgMn ₆ Sn ₆	103
3.2.8. Структура фаз Mg ₂ Mn ₂ Al і Mg ₂ Mn ₂ Ga.....	106
3.2.9. Нові потрійні похідні фаз Лавеса в системі Mg-Ni-Ga.....	107
3.2.10. Нові потрійні похідні фаз Лавеса в системі Mg-Co-Ga	111
3.2.11. Структурний тип Mg ₆ Li ₂₀ Cu ₁₃ Al ₄₂	117
3.2.12. Уточнення кристалічних структур твердих розчинів.....	122
3.3. Властивості тернарних сполук.....	126
3.3.1. Газове гідрування похідних фаз Лавеса.....	126
3.3.2. Електрохімічне гідрування похідних фаз Лавеса	129
3.3.3. Газове гідрування MgCoGa ₂	133
3.3.4. Магнітні властивості сплавів	136
3.3.4.1. Вивчення магнітних властивостей MgMn ₄ Ga ₁₈	136
3.3.4.2. Вивчення магнітних властивостей Mg ₂ Mn ₂ Al.....	139
4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	142
4.1. Особливості будови фазових діаграм в системах Mg-{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}-р-елементи	142
4.2. Кристалохімічні особливості досліджених сполук.....	145
4.2.1. Кластероутворення в структурах сполук на основі магнію та літію	145
4.2.1.1. Кластери у Mg ₉ Ni ₆ Ga ₁₄ і Mg ₆ Li ₂₀ Cu ₁₃ Al ₄₂	145
4.2.1.2. Кластери у Mg ₃ Ni ₂ Ga	147
4.2.1.3. Кластери у MgMn ₄ Ga ₁₈	149
4.2.2. Структурний взаємозв'язок нових похідних від фаз Лавеса	153
4.2.3. Кристалохімічні особливості сполук із структурним типом MgCo ₂ Ga ₅	157
4.2.4. Особливості хімічного зв'язку в структурному типі MgCoGa ₂	162

4.2.5. Взаємозв'язок між складом, кристалічною структурою і гідрогенсорбційними властивостями сполук.....	165
ВИСНОВКИ.....	168
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	170
ДОДАТОК А.....	186
ДОДАТОК Б	194

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ПГ – просторова група;
СТ – структурний тип;
СП – символ Пірсона
VTM, НТМ – високотемпературна і низькотемпературна модифікація;
SEM – скануюча електронна мікроскопія;
XRPD - рентгенівська порошкова дифракція
EDS - енергодисперсійна спектроскопія
М – перехідний метал;
КЧ – координаційне число;
КП – координаційний поліедр;
V – об'єм елементарної комірки;
 x, y, z – координати атомів
ПСТ – правильна система точок;
КЗП – коефіцієнт заповнення позиції
ФК – поліедр Франка-Каспера
МНК – метод найменших квадратів
 U_{izo} – ізотропний параметр теплового коливання атомів;
 U_{ij} – анізотропний параметр теплового коливання атомів;
 $U_{екв.}$ – еквівалентний параметр теплового коливання атомів;
 R_{Bragg} – бреггівський фактор розбіжності (за інтенсивністю);
 R_p – профільний фактор розбіжності;
 R_{wp} – ваговий профільний фактор розбіжності;
 $r_{эф.}$ – ефективний радіус елемента;
 $r_{ков.}$ – ковалентний радіус елемента;
DOS – густина електронних станів;
ELF – функція локалізації електрона
H – напруженість магнітного поля;
 χ – магнітна сприйнятливність

ВСТУП

Актуальність теми. Удосконалення вже існуючих і розробка нових сплавів і матеріалів ґрунтується на фундаментальних знаннях. Науковці всього світу щоденно ведуть пошуки матеріалів з особливими властивостями: фізичними, технічними, механічними та експлуатаційними. Інтерметалічні сполуки здавна привертають до себе увагу цікавими властивостями, і багато інтерметалідів незамінні в техніці. Перелік таких матеріалів постійно поповнюється новими речовинами з новими властивостями і це, безумовно, спонукає створювати на їхній основі матеріали з кращими фізико-технічними характеристиками. Особлива роль належить магнію [1, 2]. Він використовується як компонент у різних матеріалах для покращення їх механічних характеристик, підвищення корозійної стійкості та для створення надлегких сплавів. Останнім часом інтенсивно проводяться дослідження хімічних джерел струму на основі магнієвих електродів з метою використання їх в металогідрідних та магній-іонних акумуляторах. Особливістю магнієвих сплавів є їх висока гідрогенсорбційна ємністю аж до 9 ваг.% [3], що робить їх перспективними матеріалами для накопичувачів водню.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами.

Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема таких держбюджетних тем: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, номер державної реєстрації 0115U003257 (2018-2020 рр.); “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів”, номер державної реєстрації 0121U109766 (2021-2023 рр.), “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності” (номер державної реєстрації 0121U107937) та “Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню,

сенсорної техніки та електроніки” (номер державної реєстрації 0123U100599, 2023-2025 рр.).

Дисертант виконував роботи, пов'язані з синтезом та дослідженням зразків, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану систем, пошуком нових сполук, визначенням їхньої кристалічної структури та дослідженням фізичних властивостей окремих фаз.

Мета і завдання дослідження.

Метою дослідження було вивчення фізико-хімічної взаємодії магнію із літієм, 3*d*-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами III та IV груп; визначення кристалічної структури нових інтерметалічних сполук та проведення їх кристалохімічного аналізу; вивчення деяких фізичних та електрохімічних властивостей та створення нових матеріалів з високою гідрогенсорбційною ємністю придатних до використання у системах зберігання водню, в металогідридних батареях, а також як перспективних магнітних матеріалів. Для досягнення поставленої мети було необхідно:

- 1) синтезувати сплави і дослідити їх фазовий склад, встановити фазові рівноваги у системах, визначити розчинність третього компонента у бінарних сполуках та області гомогенності тернарних фаз, побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 200 °C;
- 2) визначити кристалічну та електронну структуру сполук та здійснити пошук ізоструктурних сполук у споріднених системах;
- 3) порівняти особливості взаємодії компонентів у досліджених системах та встановити закономірності утворення тернарних сполук та їхніх кристалічних структур;
- 4) дослідити електрохімічні та магнітні властивості вибраних сполук;
- 5) встановити взаємозв'язок між складом, кристалічною структурою і фізико-хімічними властивостями сполук.

Об'єкт дослідження. – взаємодія компонентів у металічних системах Mg- { Mn, Fe, Co, Ni } - { Ga, Al, Ge, Sn } та Mg-Li-Cu- { Ga, Al, Ge, Sn } .

Предмет дослідження. – фазові рівноваги у системах Mg-Ni-Ga, Mg-Co-Ga, Mg-Mn-Ga; кристалічна та електронна структура фаз з систем Mg- { Mn, Fe, Co, Ni }- {Ga, Al, Ge, Sn} та Mg-Li-Cu- }- {Ga, Al, Ge, Sn}, електрохімічні та магнітні властивості сполук.

Методи дослідження. – електродугова та індукційні плавки, послідуочий гомогенізуочий відпал; рентгенівський фазовий та структурний аналізи методом порошку і методом монокристалу; скануюча електронна мікроскопія та локальний рентгеноспектральний аналіз; диференціальний термічний аналіз і диференціальна скануюча калориметрія; вимірювання електрохімічних властивостей; абсорбція і десорбція сплавами газового водню; вимірювання магнітних і електричних властивостей за допомогою PPMS; розрахунки електронної структури та аналіз хімічного зв'язку.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше досліджено системи Mg-Ni-Ga, Mg-Co-Ga та Mg-Mn-Ga при 200 °C у повних концентраційних інтервалах. Визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем при температурах дослідження. У системах Mg- { Mn, Fe, Co, Ni, }- {Ga, Al, Ge, Sn} та Mg-Li-Cu- }- {Ga, Al, Ge, Sn} досліджувалися окремі склади сплавів на предмет утворення тернарних сполук та визначення їх кристалічна структури. В усіх досліджених системах встановлено утворення 38 нових інтерметалічних сполук. Для всіх синтезованих нових сполук визначено кристалічні структури, які належать до 29 структурних типів, 8 з яких є новими. На основі дослідження фізичних та електрохімічних властивостей рекомендовано нові матеріали до систем зберігання водню.

Практичне значення одержаних результатів.

Результати можуть бути використані під час дослідження взаємодії компонентів у споріднених системах та пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук. На основі наведених у роботі даних можна прогнозувати взаємодію компонентів у споріднених системах за участю магнію, 3d-металів та p-елементів.

Деякі з одержаних результатів (ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічна, електронна структури сполук та фізичні властивості) можуть бути використані під час викладання фахових навчальних дисциплін. Дані про фазові рівноваги та кристалічні структури сполук, що утворюються в досліджених системах, можуть стати основою для розробки новітніх функціональних матеріалів, а саме як магнітні матеріали та новітні хімічні джерела енергії. Експериментальні масиви даних можуть бути використані для пошуку оптимальних характеристик нових матеріалів, а також як довідковий матеріал для науковців у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла і матеріалознавства. Кристалографічні характеристики та масиви дифракційних даних поміщені у міжнародну базу даних Кембриджський центр кристалографічних даних (CCDC): № 2004871 (для MgCo_2Ga_5), № 2004872 (для MgNi_2Ga_5), № 2184805 (для Mg_2MnGa_3).

Деякі з вивчених сполук є попередньо придатними до використання як магнітні матеріали, сплави-накопичувачі водню, а також потенційно володіють такими квантовими властивостями, як надпровідність.

Особистий внесок здобувача.

Формулювання та обґрунтування мети та завдань дослідження проведено разом з науковим керівником доц. Дмитривим Г.С. Аспірант самостійно виконав експериментальну частину, дослідження, обробку та аналіз одержаних результатів. Частина досліджень проведено в рамках міжнародної співпраці, а саме в рамках програми ДААД, яку дисертант виконував Технологічному Інституті (м. Карлсруе, Німеччина) та програми NAWA в Університеті імені Яна Длугоша (Ченстохова, Польща). Масиви рентгенівських дифракційних даних окремих зразків для визначення кристалічної структури сполук одержано на порошковому дифрактометрі STOE STADI P у міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка разом з пров.н.сп. Демченком П.Ю, а також на аналогічних порошкових дифрактометрах на базі інституту IAM-ESS (Institut für Angewandte Materialien-Energie Speichern Systemen, себто Інститут прикладних матеріалів - відділ накопичувачів енергії) при KIT (Karlsruhe Institut für Technologie - Технологічний

інститут міста Карлсруе) в Німеччині . Дослідження зразків на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU з стандартним детектором вторинних електронів проведено в центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук» ЛНУ ім. Івана Франка разом з н.с. Корданом В.М., а також на базі аналогічного обладнання в Інституті хімії в університеті Яна Длугоша, що в Ченстохові. Збір дифракційних даних з деяких моннокристалів проведено спільно із І. Чумак (Інститут прикладних матеріалівб КІТ, Карлсруе), Г. Сіховичем, М. Цираньський (Варшавський університет), В. Нітек, І. Лясоха (Ягелонський університет, Краків) та Р. Пьотгеном, В. Глухим (Університет Мюнстера). Дослідження магнітних властивостей деяких фаз було проведено на PPMS спільно з др. С. Індісом та проф. Г. Еренбергом в Інституті ІАМ-ЕСС (КІТ, Карлсруе) аналогічно як дослідження на виявлення надпровідних властивостей було проведено на цьому приладі в рамках програми DAAD.

Обчислення та обговорення електронних структур сполук здійснено спільно з проф. Павлюком В.В. Обговорення результатів електрохімічних властивостей окремих фаз проведено разом із Б. Рождинською-Келбік (Університет Яна Длугоша в Ченстохові).

Обговорення результатів досліджень та формулювання висновків дисертаційної роботи проведені разом з науковим керівником доц. Дмитривим Г.С.

Апробація результатів роботи.

Основні результати дисертаційної роботи висвітлено в усних та стендових доповідях: два постери на 14 Міжнародній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (ІМС), Україна, м. Львів, 22-26 вересня 2019 року), 22 міжнародний семінар фізики і хімії твердих сполук (ISPCS) , м. Львів, 17-19 червня 2020 року), 18 наукова конференція «Львівські хімічні читання» (м.Львів, 2021), The International Conference on Solid Compounds of Transitional Elements (SCTE 2021, м. Вроцлав, Польща, 12-15 квітня 2021 року), 33rd European

Crystallographic Meeting (ЕСМ 2022, м. Версаль, Франція, 23-27 серпня 2022 року). Також брав участь в зустрічі з нобелівськими лауреатами з хімії (дистанційно, м. Ліндау, Німеччина, 26 червня- 2 липня 2022 року).

Публікації. Основний зміст роботи висвітлений у 8 статтях, опублікованих у фахових виданнях та тезах 8 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і двох додатків.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Характеристика подвійних систем, що обмежують досліджені потрійні системи

У цьому розділі буде описано подвійні системи, які обмежують потрійні системи для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану є описані в довідковій та періодичній літературі. Нижче приведені діаграми стану систем та кристалографічні характеристики сполук.

1.1.1. Система Mg-Mn

Повну діаграму стану системи Mg-Mn, наведену на рис. 1.1, визначено на основі вимірювань ДТА та термодинамічного моделювання [4, 5]. Межа розчинності Mn у (Mg) становила 1,03 ат.% Mn, і майже не було виявлено розчинності Mg у Mn. Перша рівновага визначається термодинамічною оцінкою як перитектична реакція $L + Mn(Mg)$ при $651\text{ }^{\circ}\text{C}$ на основі даних про розчинність Mn у твердому та рідкому Mg. Послідовні перетворення для чистого Mn у твердому стані спостерігаються при температурах 707 , 1087 і $1138\text{ }^{\circ}\text{C}$. У системі Mg-Mn утворення бінарних сполук не спостерігається.

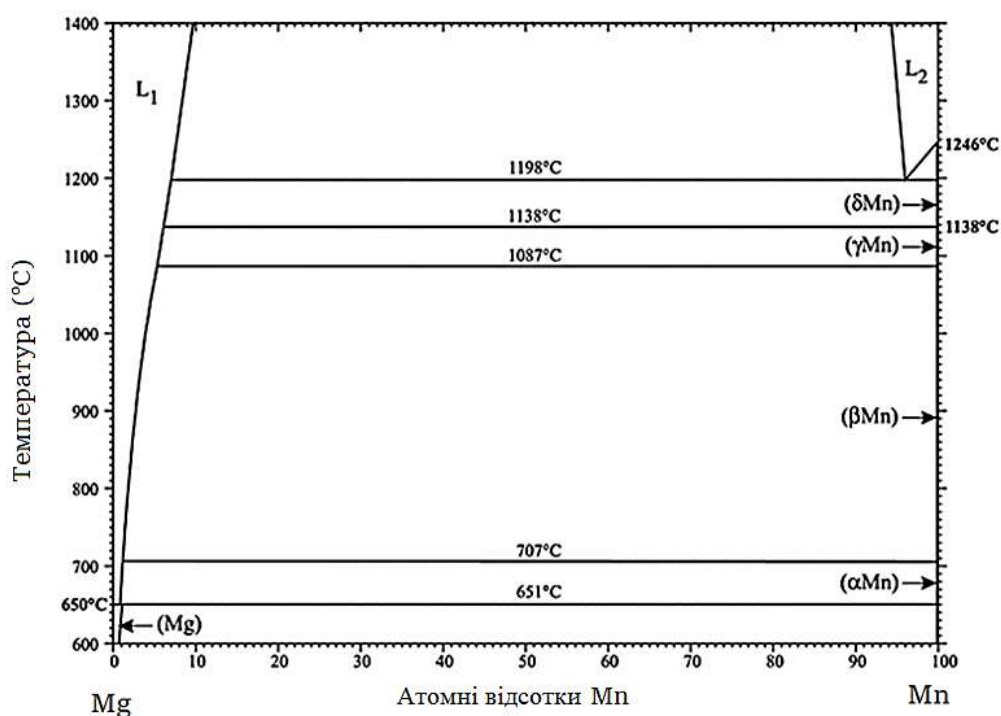


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Mg-Mn [4, 5].

1.1.2. Система Mg-Fe

Діаграма стану системи Mg-Fe у повному діапазоні концентрацій ще не визначена експериментально. Узагальнена діаграма стану системи Mg-Fe в багатій на Mg і Fe областях отримана на основі термодинамічних розрахунків [6] і приведена на рис. 1.2.

Узагальнена діаграма стану Mg-Fe узгоджується з даними експериментальних досліджень. Евтектичний склад і максимальна розчинність у твердому стані Fe в (Mg) становили 0,00796 і 0,00041 ат.% Fe відповідно. Евтектична температура становить 649 °С, дуже близька до температури плавлення Mg [3]. Бінарних сполук не виявлено.

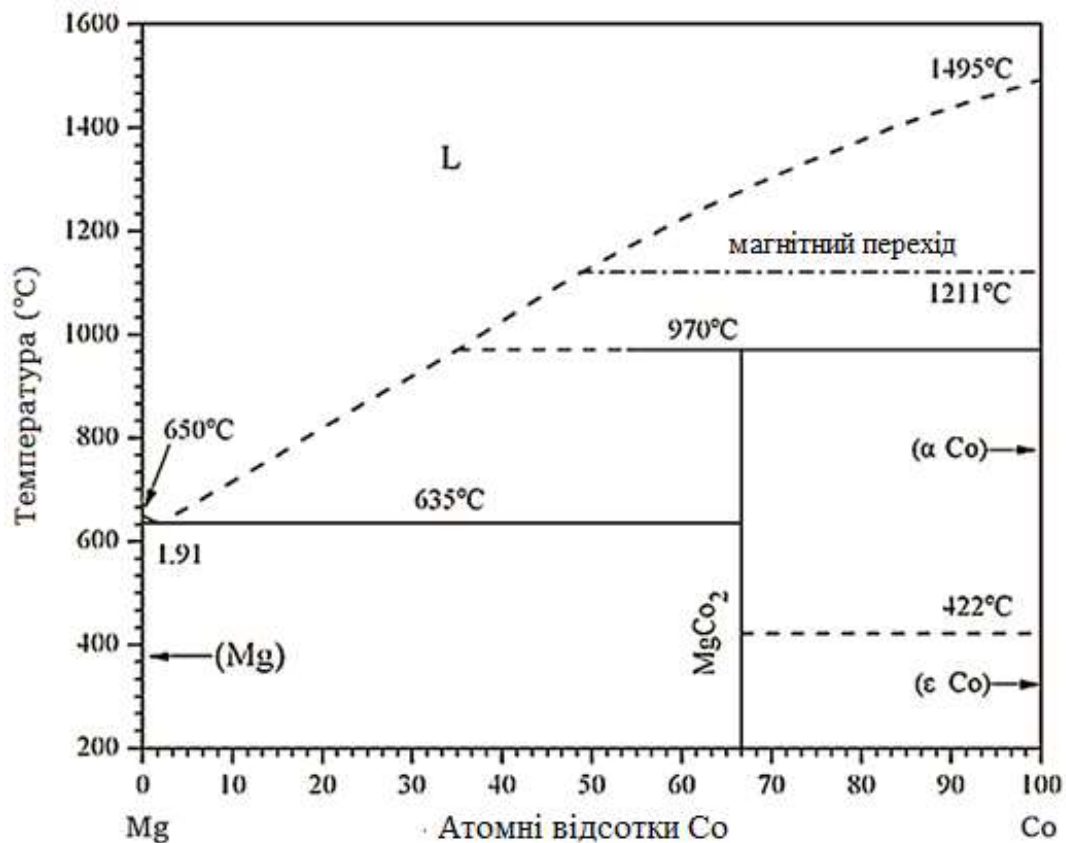


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Mg-Fe [6].

1.1.3. Система Mg-Co

Діаграма стану системи Mg-Co (рис. 1.3) базується на експериментальних та розрахункових даних, описаних у [7-9]. У системі є одна сполука MgCo₂ із гексагональною структурою [10]. За результатами експерименту евтектична

реакція $L \leftrightarrow (Mg) + MgCo_2$ відбувається при $635^\circ C$. Сполука $MgCo_2$ утворюється в результаті перитектичної реакції при $970^\circ C$. Сполука $MgCo$, структуру якої визначили Йошида з співавторами [9], відсутня на діаграмі і є метастабільною фазою. Кристалографічні дані обох фаз представлені в табл. 1.1.

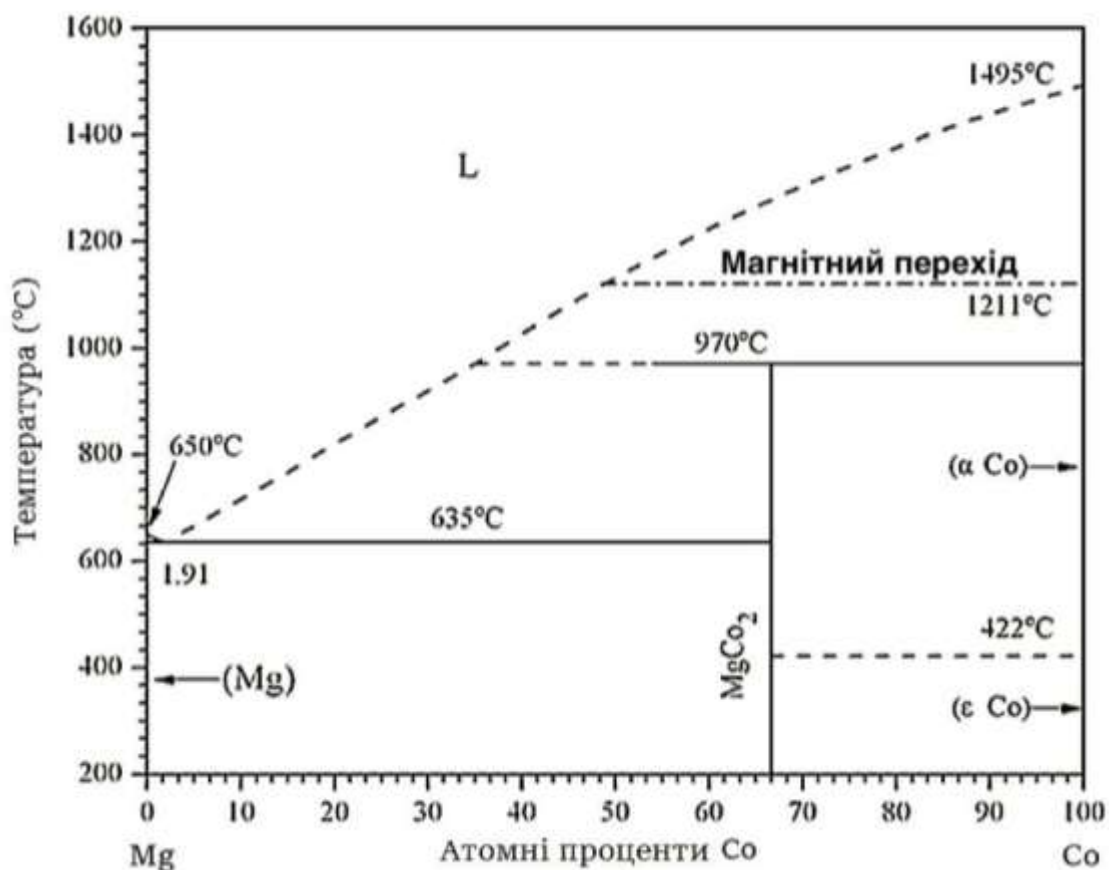


Рис. 1.3. Діаграма стану системи Mg-Co [8, 9].

Таблиця 1.1. Кристалографічні характеристики сполук системи Mg-Co

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
MgCo ₂	MgZn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	4,859	–	7,954	[10]
MgCo	GdNi	<i>Fd-3m</i>	11,434	–	–	[11]

1.1.4. Система Mg-Ni

Діаграма стану системи Mg-Ni приведена на рис. 1.4 побудована відповідно до даних авторів [12] на основі термодинамічного моделювання з урахуванням експериментальних даних [13-18]. У системі утворюється дві сполуки MgNi_2 і Mg_2Ni , кристалографічні характеристики яких наведені в табл. 1.2. Mg_2Ni має постійний склад і утворюється в результаті перитектичної реакції при температурі 760°C . Інша сполука MgNi_2 має вузьку область гомогенності і знаходиться в межах $66,2 \div 67,3$ ат. % Ni. Зміну область існування MgNi_2 автори [13] пояснюють збільшенням концентрації точкових дефектів із підвищенням температури. MgNi_2 належить до фаз Лавеса з чотиришаровою гексагональною упаковкою [14]. Взаємної розчинності компонентів не виявлено.

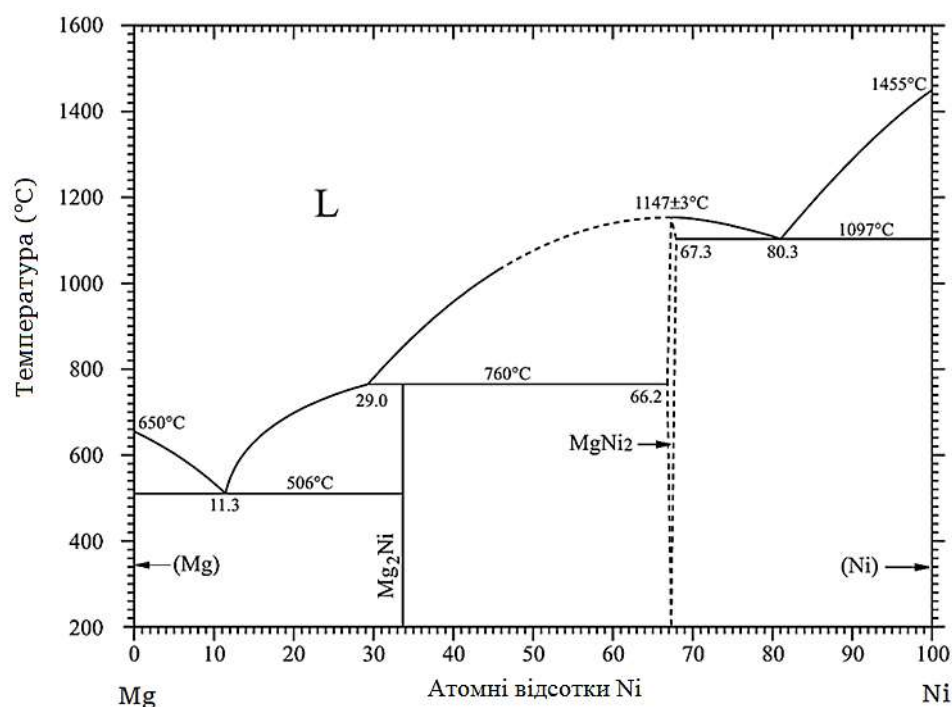


Рис. 1.4. Діаграма стану системи Mg-Ni [10].

Таблиця 1.2. Кристалографічні характеристики сполук системи Mg-Ni

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
MgNi ₂	MgNi ₂	<i>P6₃/mmc</i>	4,824	—	15,826	[14], [15]
			4,833		15,855	[16]
Mg ₂ Ni	Mg ₂ Ni	<i>P6₂22</i>	5,190	—	13,220	[16],[17],
			5,261		13,598	[18],[14]

1.1.5. Система Mg-Al

Діаграму стану системи Mg-Al, представлену на рис. 1.5, побудовано на основі експериментальних даних і термодинамічних розрахунків. Представлена діаграма стану базується на різних роботах [19-23]. Подвійна діаграма стану Mg-Al ілюструє існування п'яти різних фаз – два кінцевих твердих розчини, тобто Al(Mg) і Mg(Al), і три інтерметаліди, Mg_2Al_3 , $Mg_{23}Al_{30}$ (R) і $Mg_{17}Al_{12}$. Максимальна розчинність магнію в алюмінії становить 18,9 атомних % при евтектичній температурі 450 °С. Розчинність алюмінію в магнії становить 11,8 ат.% при температурі евтектики 437 °С. Сполука Mg_2Al_3 утворюється перитектично при 450 °С. Уточнений фазовий склад за структурними даними – $Mg_{28}Al_{45}$. Фаза $Mg_{17}Al_{12}$ конгруентно утворюється при 450 °С. Високотемпературна R-фаза складу $Mg_{23}Al_{30}$ існує в діапазоні температур від 320 °С до 370 °С.

У системі Mg-Al також може утворюватися метастабільна фаза, стехіометричний склад якої визначено як $MgAl_2$ [24]. Кристалографічні характеристики фаз системи Mg-Al представлені в табл. 1.3.

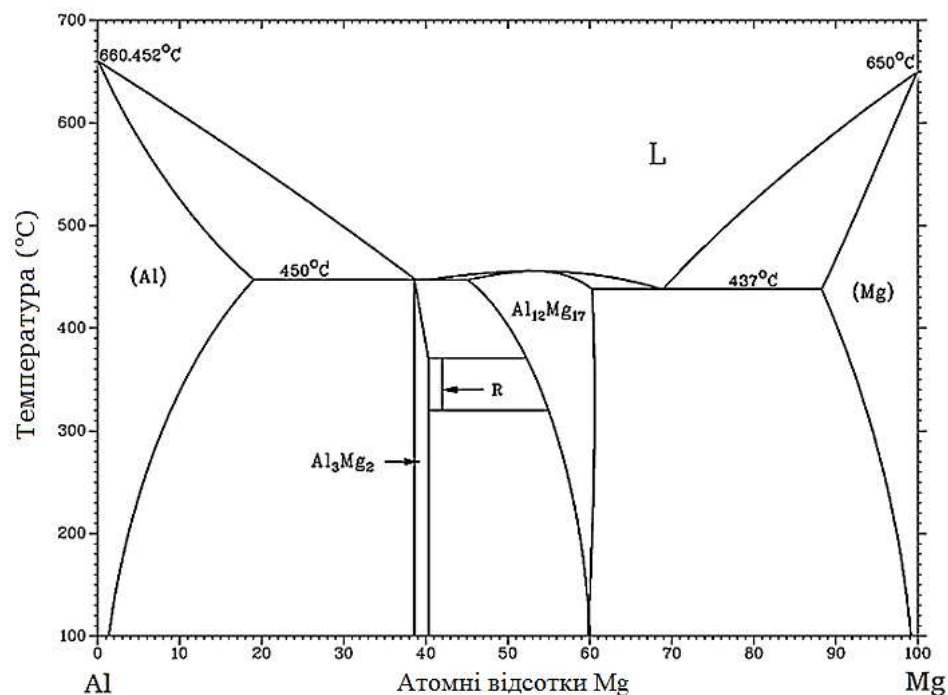


Рис. 1.5. Діаграма стану системи Mg-Al [23].

Таблиця 1.3. Кристалографічні характеристики сполук системи Mg-Al

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Літерату ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Mg ₂ Al ₃ (Mg ₂₈ Al ₄₅)	Mg ₂₈ Al ₄₅	<i>Fd-3m</i>	28,239	–	–	[24]
Mg ₁₇ Al ₁₂	Mg ₁₇ Al ₁₂	<i>I-43m</i>	10,5438	–	–	[25]
Mg ₂₃ Al ₃₀ (R)	Mg ₂₃ Al ₃₀	<i>R-3</i>	12,8254	–	21,7478	[26]
MgAl ₂	HfGa ₂	<i>I4₁/amd</i>	4,132	–	26,602	[24], [27]

1.1.6. Система Mg-Ga

Кристалографічні дані та фазові рівноваги у подвійній системі Mg-Ga, які були наявні в літературі до 1985 року були критично перевірені Найебом-Хашемі та Кларком [28]. Пушін і Місіс [29] вперше визначили у системі Mg-Ga ліквідус досліджуючи сплави від 10% до 93% Ga (мольна частка) за допомогою термічного аналізу. Ліквідус багатой на Mg частини був точно виміряний Юмом-Розері та Рейнором [30] за допомогою термічного аналізу та металографічного методу. Елнер та інші [31] використовуючи диференціальний термічний аналіз визначили ліквідусу вивчаючи сплави Mg-Ga в області від 50% до 85% Ga. Ліквідус частини, багатой на Ga, встановили Фешотт і Івон [32]. Ідентифіковано п'ять інтерметалічних сполук Mg₅Ga₂, Mg₂Ga, MgGa, MgGa₂ та Mg₂Ga₅ (табл. 1.4), які характеризуються дуже вузьким діапазоном гомогенності (менше як 0,1 %, мольна частка). Інтерметалічні сполуки Mg₅Ga₂, MgGa і MgGa₂ плавляться конгруентно. Діаграма стану системи Mg-Ga приведена на рис. 1.6.

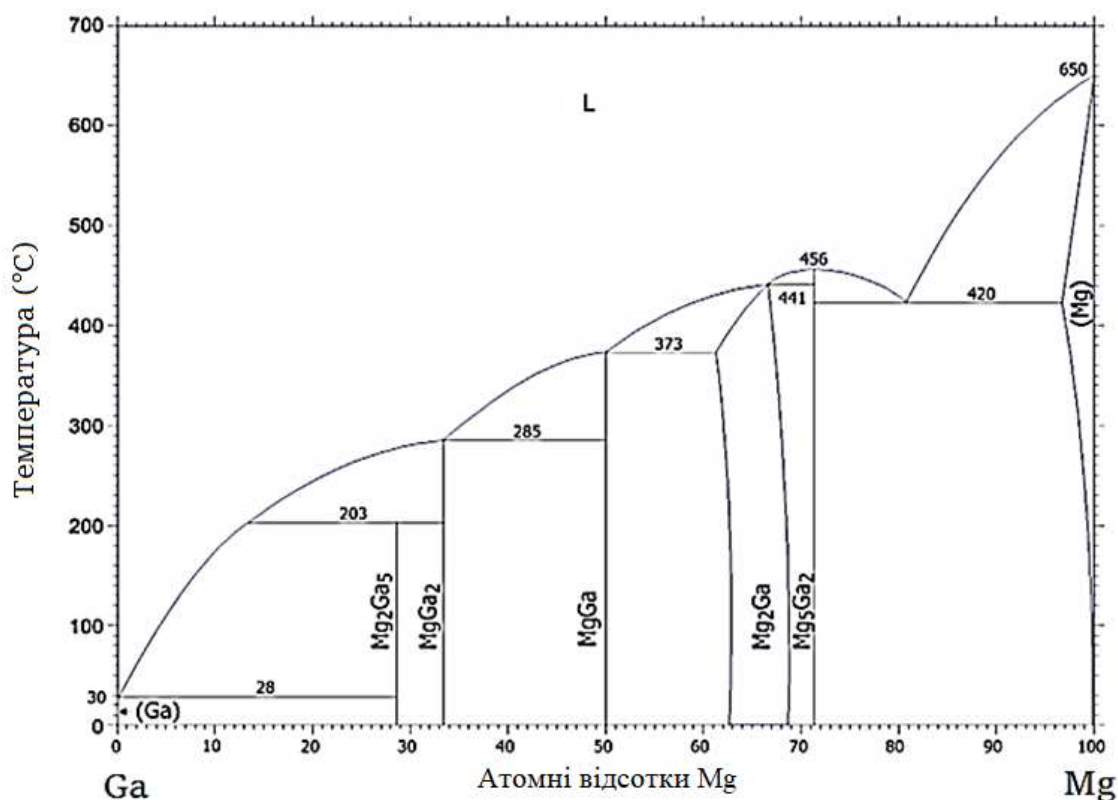


Рис. 1.6. Діаграма стану системи Mg-Ga [28 94].

Таблиця 1.4. Кристалографічні характеристики сполук системи Mg-Ga

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Mg ₅ Ga ₂	Mg ₅ Ga ₂	<i>Ibam</i>	7,017	13,708	6,020	[28], [33]
Mg ₂ Ga	Mg ₂ Ga	<i>P-62c</i>	7,794	—	6,893	[34]
MgGa	MgGa	<i>I4₁/a</i>	10,530	—	5,530	[33]
MgGa ₂	CaIn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	4,343	—	6,982	[31]
Mg ₂ Ga ₅	Mg ₂ Ga ₅	<i>I4/mmm</i>	8,627	—	7,111	[35]

1.1.7. Система Mg-Ge

Діаграма стану системи Mg-Ge приведена на рис. 1.7 згідно роботи [36]. Діаграма цієї системи досліджувалась в повному концентраційному інтервалі авторами [37]. Порахована діаграма стану системи в працях [38, 39] ідеально

узгоджуються з експериментальними даними. Розчинність компонентів в твердому стані незначна.

Узагальнена діаграма стану, показана на вклучає: рідину (L), обмежений твердий розчин (Mg) з незначною твердою розчинністю Ge, твердий розчин (Ge) з дуже низькою розчинністю Mg в Ge та бінарну сполуку стехіометричного складу Mg_2Ge (структурний тип CaF_2 , $Fm-3m$, $a = 0.63849 \text{ \AA}$) яка є напівпровідником [40-42].

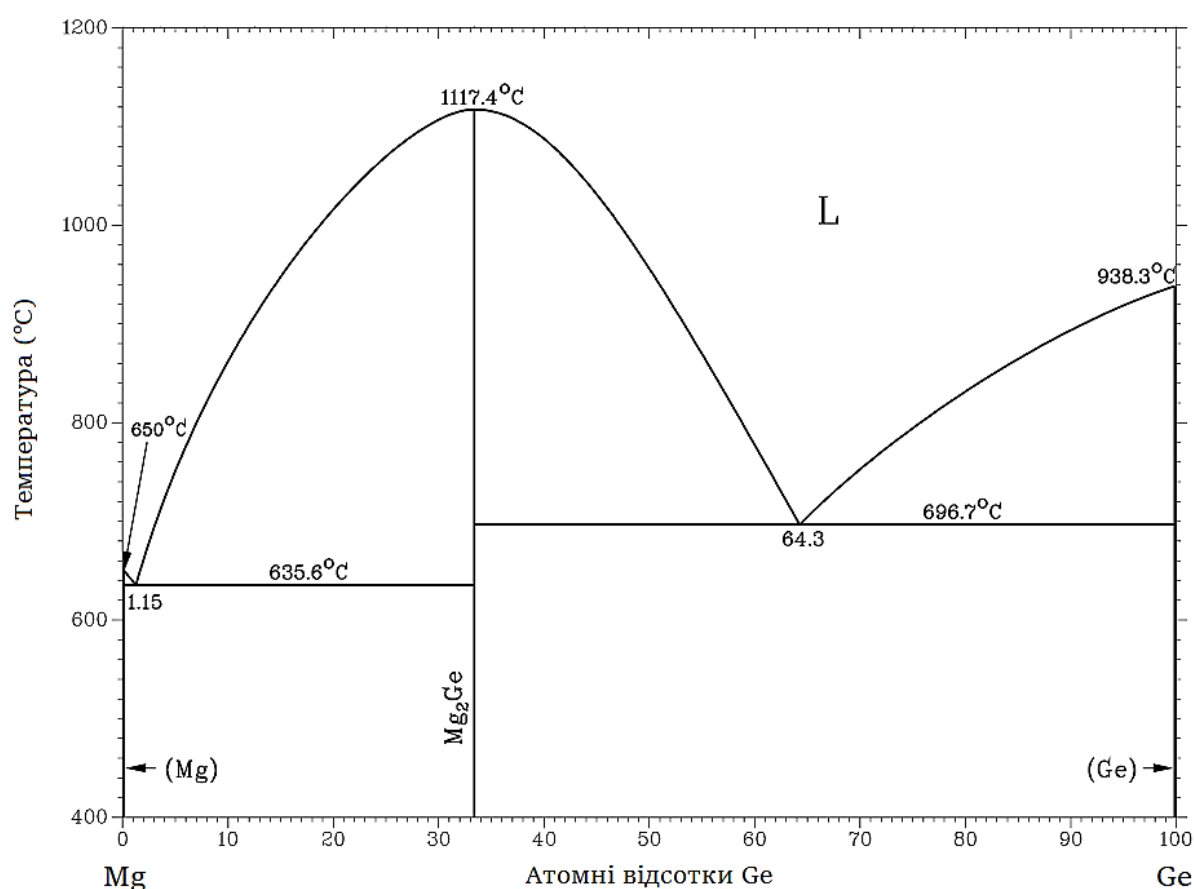


Рис. 1.7. Діаграма стану системи Mg-Ge [36, 37].

1.1.8. Система Mg-Sn

Приведена на рис. 1.8 діаграма стану узагальнена в роботах [43-50]. Автори розраховали ліквідус, припускаючи, що: (Mg) є твердим розчином, який задовольняє закон Рауля, теплота змішування розчинів не залежить від температури, і що розчинність Mg в (Sn) дорівнює нулю. Максимальна

розчинність Sn в (Mg) становить 3,35% ат. Sn при 561,2 °С. Максимальна розчинність Mg у (β Sn) не була визначена. Повідомлялося про випадки метастабільної області в багатих Sn сплавах, які швидко загартовувалися від точки плавлення до низьких температур. Ця метастабільна область була нестабільною при кімнатній температурі і зникала при нагріванні від -100 до -40 °С. Інша метастабільна область була знайдена в багатих Sn частинах сполуки Mg_2Sn . Встановлено, що структура сполуки Mg_2Sn під дією температур від 600 до 1200°С і тиску від 2,5 до 5,5 ГПа перетворюється на гексагональну [51]. Це перетворення відбувається найшвидше при температурі близько 770,5°С, що є температурою плавлення сполуки Mg_2Sn під атмосферним тиском. Структуру високого тиску можна зберегти шляхом охолодження від високої температури при зниженні тиску. Кристалографічні характеристики стабільних та метастабільних фаз системи Mg-Sn приведені в табл.1.5.

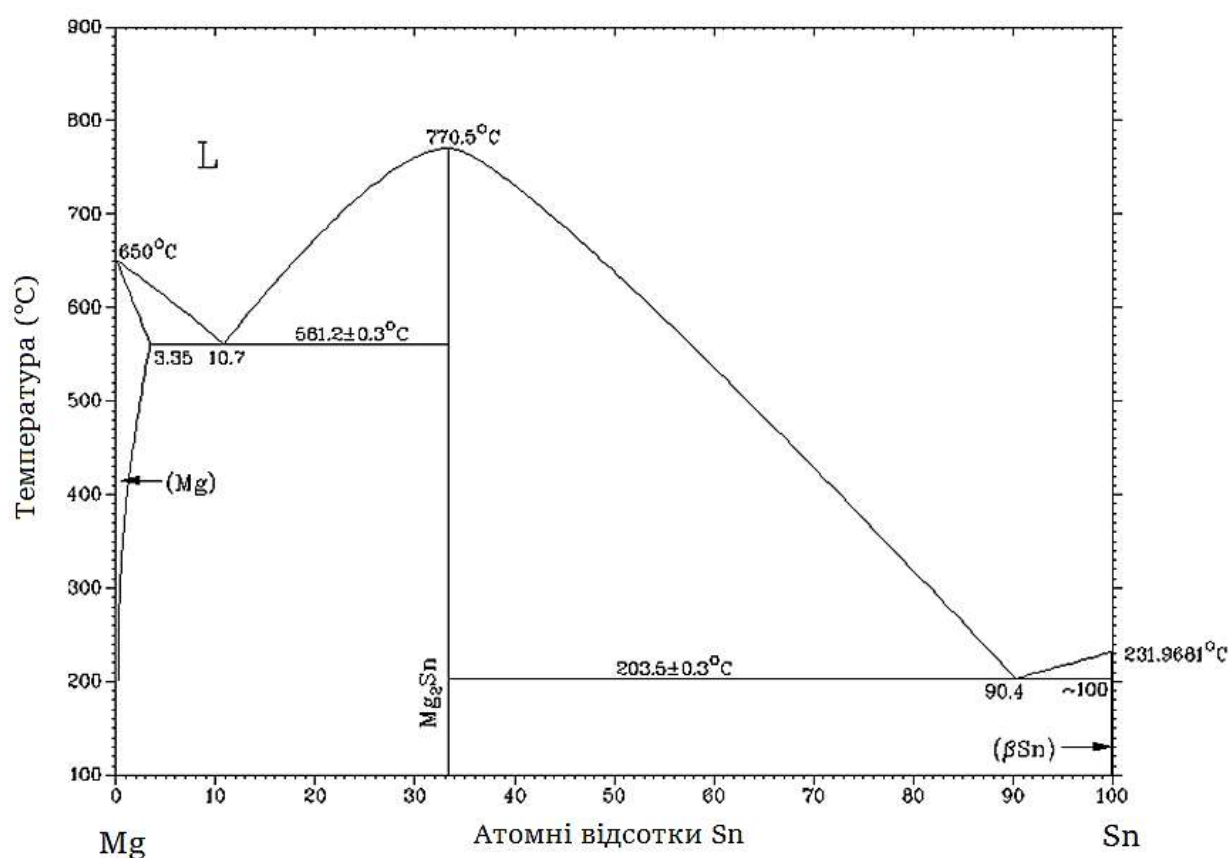


Рис. 1.8. Діаграма стану системи Mg-Ge [43 -50].

Таблиця 1.5. Кристалографічні характеристики сполук системи Mg-Sn

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Літерату ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Mg ₂ Sn _{1,1}	–	<i>P</i> <u>3</u>	13,245	–	4,450	[54]
Mg ₂ Sn	CaF ₂	<i>Fd</i> <u>3</u> <i>m</i>	6,762	–	6,762	[55]
Mg ₂ Sn (BTM)	–	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>m</i> <i>c</i>	4,558	–	5,712	[56]
Mg _{0,3} Sn _{1,7}	–	<i>P</i> <u>6</u> <i>m</i> 2	3,186	–	3,011	[57]
Mg ₉ Sn ₅	Mg ₉ Sn ₅	<i>R</i> 3	13,222	–	13,150	[58]

1.1.9. Система Mg-Li

Діаграма стану системи Mg-Li [59-65], представлена на рис. 1.9, складається з: 1 – рідини; (2) обмеженого твердого розчину (Mg) з гексагональною структурою *hP*2 і максимальною розчинністю 17 ат. % Li; (3) обмеженого твердого розчину (Li), структура *cI*2, з максимальною розчинністю 75,5 ат. % Mg; і (4) евтектичної реакції ($L \rightarrow (Mg) + (Li)$), з точкою евтектики, близькою до 23 ат. % Li і 588 °C.

Підвищення температури вище 500 °C зменшує розчинність літію в магнії. Зменшення розчинності при підвищених температурах (в діапазоні від 200 до 589 °C) незначне і становить 0,4-0,5 атомних % Li. Відповідно до фазової діаграми, в системі Mg-Li не утворюються бінарні сполуки. Однак Гербштейн і Авербах визначили структуру метастабільної фази зі складом Li₃Mg₅ [66]. Структурні дані твердих розчинів і метастабільної фази представлені в табл. 1.6.

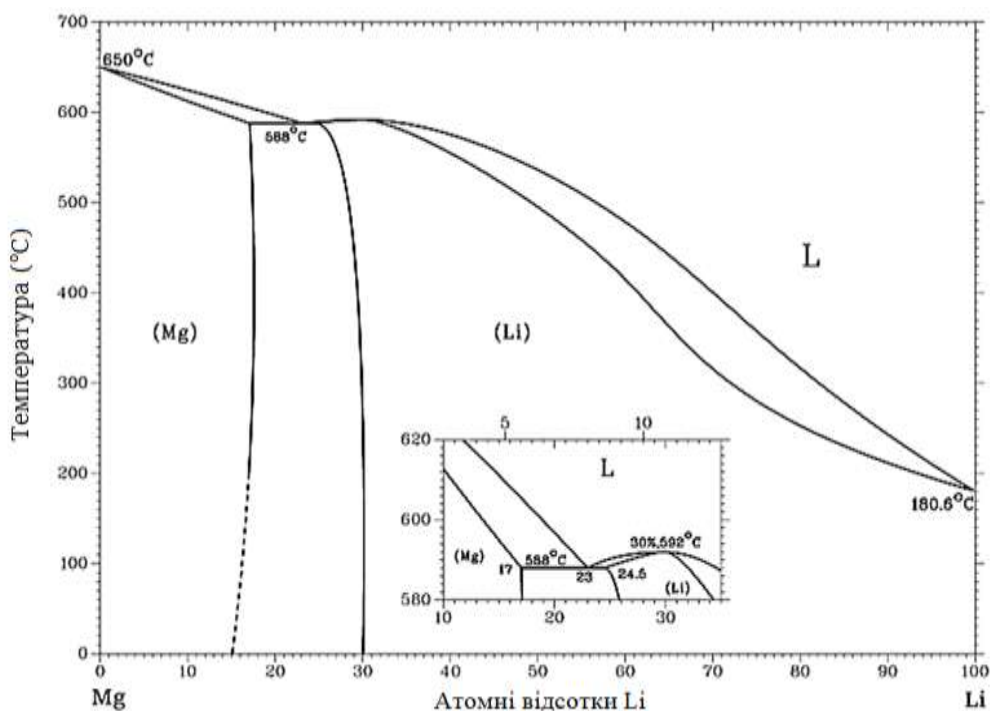


Рис. 1.9. Діаграма стану системи Mg-Li [59, 61].

Таблиця 1.6. Кристалографічні характеристики фаз системи Mg-Li.

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}$	W	<i>Im-3m</i>	3,5007	—	—	[59]-[65]
$\text{Li}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}$	W	<i>Im-3m</i>	3,485	—	—	[59]-[65]
Li_3Mg_5	Li_3Mg_5	<i>I4/mmm</i>	6,85	—	9,70	[66]
$\text{Li}_{0,28}\text{Mg}_{0,72}$	Mg	<i>P6_3/mmc</i>	3,2004	—	5,175	[59]-[65]
$\text{Li}_{0,14}\text{Mg}_{0,86}$	Mg	<i>P6_3/mmc</i>	3,1994	—	5,1702	[59]-[65]

1.2. Потрійні системи Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Ga, Al, Ge, Sn}

Діаграми фазових рівноваг у потрійних систем Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Ga, Al, Ge, Sn} вивчені недостатньо. Ізотермічних перерізів не побудовано вивчено лише кристалічну структуру окремих тернарних сполук [67-74]. Кристалографічні характеристики наведено в табл. 1.7. В системі Mg-Co-Ga було досліджено одну

сполуку $\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{Ga}_7$, яка є новим структурним типом [68]. Дві фази $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ і $\text{MgNi}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}$ із системи Mg-Ni-Ga опублікували Теслюк і Марків [69]. Гексагональна фаза Лавеса типу MgZn_2 для $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$, $a = 5,012$, $c = 7,903$ Å та кубічна фаза Лавеса типу MgCu_2 для $\text{MgNi}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}$, $a = 6,913$ Å були визначені методом Дебая-Шеррера. Така ж кубічна фаза Лавеса зустрічається також у системі Mg-Ni-Ge при складі $\text{MgNi}_{1,6}\text{Ge}_{0,4}$ [69]. Ізоструктурні сполуки із структурами типів PbClF і MgFe_6Ge_6 утворюються у системах Mg-Mn-Ge та Mg-Mn-Sn [70].

Таблиця 1.7. Кристалографічні характеристики фаз системи Mg- {Mn, Fe, Co, Ni}- {Ga, Al, Ge, Sn}

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Літера тура
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Mg}_3\text{Mn}_2\text{Al}_{18}$	$\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Al}_{18}$	<i>Fd-3m</i>	14,517	–	–	[67]
$\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Al}$	$\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$	<i>Fd-3m</i>	11,5474	–	–	[67]
$\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{Ga}_7$	власний	<i>C2/c</i>	9,0873	9,4598 $\beta=93,605$	9,4361	[68]
$\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$	MgZn_2	<i>P6_3/mmc</i>	5,012	–	7,903	[69]
$\text{MgNi}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}$	MgCu_2	<i>Fd-3m</i>	6,913	–	–	[69]
MgMnGe	PbClF	<i>P4/nmm</i>	3,963	–	6,550	[70]
MgFe_6Ge_6	MgFe_6Ge_6	<i>P6/mmm</i>	5,067	–	8,045	[71]
$\text{MgNi}_{1,6}\text{Ge}_{0,4}$	MgCu_2	<i>Fd-3m</i>	6,911	–	–	[69]
$\text{Mg}_{0,45}\text{Ni}_{2,72}\text{Ge}_{2,72}$	$\text{Y}_{0,5}\text{Co}_3\text{Ge}_3$	<i>P6/mmm</i>	5,067	–	3,860	[71]
$\text{Mg}_6\text{Ni}_{16}\text{Ge}_7$	$\text{Mg}_6\text{Ni}_{16}\text{Ge}_7$	<i>Fm-3m</i>	11,532	–	–	[72]
MgMnSn	PbClF	<i>P4/nmm</i>	4,250	–	6,923	[70]
MgMn_6Sn_6	MgFe_6Ge_6	<i>P6/mmm</i>	5,517	–	9,032	[71]
$\text{Mg}_2\text{Co}_3\text{Sn}_{10,01}$	$\text{Mg}_2\text{Co}_3\text{Sn}_{10,01}$	<i>P6_3/mmc</i>	9,490	–	33,555	[73]
$\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_{10}$		<i>тетраго н.</i>	9,83	–	6,86	[74]

1.3. Гідрогенсорбційні властивості інтерметалідів магнію

1.3.1. Гідриди системи Mg-Mn-H

Гідрид Mg_3MnH_6 був синтезований при 6 ГПа в камері високого тиску при 600 °С. Методами рентгенівської дифракції знайдено моноклінну елементарну комірку з просторовою групою $P2_1/m$. Положення водню було неможливо визначити, оскільки можна було приготувати лише невелику кількість зразка [75].

Гідрид Mg_3MnH_7 синтезували в реакції MgH_2 з порошком марганцю в мольному співвідношенні 3:1 при 20 кбар і 800 °С протягом 120 хв і досліджували за допомогою порошкової нейтронографії. Гідрид кристалізується з гексагональною структурою типу Mg_3ReH_7 [76]. Марганець майже октаедрично координований воднем. Додатковий аніон водню координується п'ятьма катіонами магнію тригонально-пірамідально. Mg_3ReH_7 розкладається між 260 і 370°С під тиском водню 1 бар до елементарного ренію та магнію. Його здатність до зберігання водню становить 5,2% за вагою. Кристалографічні дані обох гідридів представлені в табл. 1.8.

Таблиця 1.8. Структурні дані гідридів системи Mg-Mn-H

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Літера тура
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Mg_3MnH_6	Mg_3MnH_6	$P2_1/m$	8,827(2)	4,657(2) $\beta=105,74(2)$	4,676(2)	[75]
Mg_3MnH_7	Mg_3ReH_7	$P6_3/mmc$	4,7099	–	10,2861	[76]

1.3.2. Гідриди системи Mg-Fe-H

Залежно від умов високоенергетичним подрібненням MgH_2 і Fe в атмосфері аргону без подальшого спікання синтезовано два типи гідридів Mg_2FeH_4 [77] і Mg_2FeH_6 [78, 79]. Також було досліджено вплив атмосфери помелу на кінцеві продукти. Суміші $2Mg + Fe$ подрібнювали в планетарному кульовому млині в атмосфері водню та аргону. Після подрібнення суміші спікали при 350 °С

протягом 1 дня під тиском водню 50 бар. Рентгенівський порошковий аналіз був використаний для ідентифікації фаз, що виникають, і для уточнення кристалічної структури та розрахунку масової частки за допомогою методу Рітвельда. Кристалографічні дані синтезованих гідридів представлені в табл. 1.9. Обидві структури Mg_2FeH_4 і Mg_2FeH_6 належать до структурного типу K_2PtCl_6 , а різниця в складі полягає в тому, що кристалографічне положення $24e$ для фази Mg_2FeH_4 частково (0,67) зайнято атомами водню. Координація атомів водню октаедрична.

Таблиця 1.9. Структурні дані гідридів системи Mg-Fe-H

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)	Література
			<i>a</i>	
Mg_2FeH_4	K_2PtCl_6	<i>Fm-3m</i>	6,442	[77]
Mg_2FeH_6	K_2PtCl_6	<i>Fm-3m</i>	6,4419(2)	[78]
Mg_2FeH_6	K_2PtCl_6	<i>Fm-3m</i>	6,444(3)	[79]

1.3.3. Гідриди системи Mg-Co-H

Експериментальне визначення ізотерм тиск–склад–температура (PCT *англ.* pressure-composition-temperature) у циклічних процесах абсорбції та десорбції проводили в інтервалі температур 250–425 °С, використовуючи як вихідний матеріал суміш 2Mg–Co, подрібнену в атмосфері аргону [80]. Гідрид Mg_2CoH_5 , отриманий реакційним кульовим помелом суміші $2MgH_2$ –Co. Було виявлено, що цикли впливають на загальну ємність зберігання водню. XRPD-аналіз зразків на різних стадіях поглинання показує, що плато на кривих PCT при низькому тиску водню пов'язане з утворенням гідриду $Mg_6Co_2H_{11}$, а плато при більш високому тиску водню відповідає утворенню Mg_2CoH_5 . Крім того, також спостерігається проміжне плато при 300 і 350 °С, яке було пов'язане з утворенням MgH_2 з інтерметалічного MgCo в атмосфері водню. Обидва гідриди кристалізуються у власних структурних типах [81, 82], дані представлені в табл. 1.10,

Таблиця 1.10, Структурні дані гідридів системи Mg-Co-H

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Mg ₂ CoH ₅	Mg ₂ CoH ₅	<i>P4/nmm</i>	4,480	–	6,6190	[81]
Mg ₆ Co ₂ H ₁₁	Mg ₆ Co ₂ H ₁₁	<i>Pnma</i>	8,112	10,080	18,6028	[82]

1.3.4. Гідриди системи Mg-Ni-H

При нагріванні порошкоподібної сполуки Mg₂Ni при 400°C і тиску 0,01 ГПа утворюється гідрид Mg₂NiH_{0,3} [83]. Гідрид Mg₂NiH_{0,3} має гексагональну структуру. Найбільш поширеним методом синтезу гідридів Mg₂NiH₄ є кульовий помел чистих порошоків Mg (чистота 99,98%) і порошку Ni (розмір зерна 3–7 мкм, чистота 99,9%) в атмосфері чистого водню [84, 85]. Гідрид Mg₂NiH₄ має дві температурні модифікації. До температури нижче 235 °C моноклінна структура стійка, а підвищення температури викликає перетворення в регулярну структуру. Гідрид складу MgNi₂H_y було синтезовано при температурі 700 °C протягом 2 год під тиском понад 5 ГПа [86]. Цей гідрид можна синтезувати з будь-якого вихідного матеріалу, такого як MgNi₂ і суміші MgH_{2-x} мол.%. На підставі аналізу плавлення вміст водню в зразку, приготовленому в атмосфері водню при температурі 700 °C протягом 2 годин під тиском 5 ГПа, оцінено у 2,23% ваг., а хімічна формула відповідає MgNi₂H_{3,2}. Було виявлено, що новий гідрид має тетрагональну структуру. Структурні дані відомих гідридів системи Mg-Ni-H представлені в табл. 1.11.

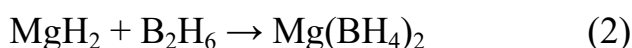
Таблиця 1.11. Структурні дані гідридів системи Mg-Ni-H

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Mg ₂ NiH _{0,3}	Mg ₂ NiH _{0,3}	<i>P6₂22</i>	5,2315	–	13,404	[83]
Mg ₂ NiH ₄	K ₂ PtCl ₆	<i>Fm-3m</i>	6,500	–	–	[84]
Mg ₂ NiH ₄	Mg ₂ NiH ₄	<i>Cc</i>	14,3727	6,3963 β=113,34	6,4864	[85]
MgNi ₂ H _{3,2}	MgNi ₂ H _{3,2}	<i>I4/mmm</i>	3,270	–	8,780	[86]

1.3.5. Гідриди системи Mg-B-H

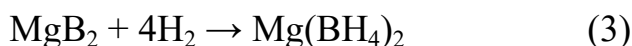
Серед матеріалів для накопичення водню борогідрид магнію є бажаним вибором і привернув значну увагу завдяки своїй надзвичайно високій водневій ємності (14,9 ваг.% і 145–147 кг/см³) [87-89].

Боргідрид магнію (Mg(BH₄)₂) вперше був описаний у статті 1950 року [90], де повідомлялося про синтез на основі розчину. Боргідрид магнію вперше був синтезований у двостадійній реакції діетилмагнію (MgR₂) з дибораном (B₂H₆) в ефірі (реакції (1) і (2)) [54]:



Однак проміжний MgH₂ повільно реагував з B₂H₆ після реакції (2), що сильно вплинуло на конверсію реакції. За останні сім десятиліть було розроблено різноманітні методи синтезу Mg(BH₄)₂, в основному з урахуванням «мокрих» хімічних методів і методу твердофазної реакції.

MgB₂ є прямим продуктом розкладання Mg(BH₄)₂, повне гідрування MgB₂ є ключем до оборотного процесу абсорбції-десорбції водню:



У 2010 році Friedrichs et al. [91] одержали три борогідриди металів (LiBH₄, Mg(BH₄)₂ і Ca(BH₄)₂) шляхом механохімічної реакції газ-тверда речовина в суміші B₂H₆ і газу H₂ при кімнатній температурі. Також Mg(BH₄)₂ був синтезований нагріванням MgH₂ (200 °C та 250 °C) в атмосфері B₂H₆/H₂ [92]. Новий метод синтезу нанообмеженого Mg(BH₄)₂ на основі твердофазної реакції нещодавно був розроблений у роботі. [93-96], який починається з високореакційноздатного гідриду магнію MgH₂, інкапсульованого в наночастинки, а потім перетворюється в наночастинки Mg(BH₄)₂ на носіях за допомогою газу B₂H₆.

Кристалічна структура Mg(BH₄)₂ була вивчена за допомогою обширних експериментів і теоретичних робіт, які виявили великий поліморфізм і високу структурну складність. Експериментально спостережувані поліморфи фази Mg(BH₄)₂ [97] підсумовані в табл. 1.12.

Таблиця 1.12. Структурні дані гідридів системи Mg-B-N

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
α -Mg(BH ₄) ₂ (LT)	<i>P6₁22</i>	10,33555	–	37,0891	[97]
β -Mg(BH ₄) ₂ (HT)	<i>Fddd</i>	37,072	–	–	[97]
γ -Mg(BH ₄) ₂	<i>Ia3d</i>	15,7575	–	–	[97]
δ -Mg(BH ₄) ₂ (HP)	<i>P4₂nm</i>	5,4361	–	6,1468	[97]
δ -Mg(BH ₄) ₂	<i>ромбічна</i>	18,563	9,276	5,446	[97]
ζ -Mg(BH ₄) ₂	<i>P3₁12</i>	10,424	–	10,729	[97]

1.3.6. Гідриди системи Mg-Al-N

Експериментальні дослідження потрійної системи Al–H–Mg в основному стосуються аланату магнію Mg(AlH₄)₂ і пов'язаних з ним хімічних реакцій. Аланат магнію в основному отримують шляхом реакції між MgCl₂ і NaAlH₄ в діетиловому ефірі (Et₂O) або тетрагідрофурані (THF) як розчинниках [98, 99]. Альтернативним методом синтезу є механохімічна реакція з використанням подрібнювального обладнання [100-102]. Ця сполука розкладається у двостадійну реакцію:



що відбувається в інтервалі температур 110-200 °С з виділенням 7,0 ваг. водню з наступним подальшим розкладанням:



з виходом 2,3% ваг. водень.

Розраховані ізотермічні ділянки потрійної діаграми при кімнатній температурі і тиску від 1 до 100 бар чітко показують, що аланат магнію в цих

умовах не є термодинамічно стабільним [101]. Лише при високому тиску (від 100 бар і вище) на фазовій діаграмі з'являється аланат магнію (рис. 1.10).

Сполука $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ кристалізується в просторовій групі $R\bar{3}m1$ і структура складається зі спотворених тетраедрів $[\text{AlH}_4]^-$ з двома типами, координованими катіонами Mg^{2+} . Експериментальні та оптимізовані структурні дані представлені в табл. 1.13.

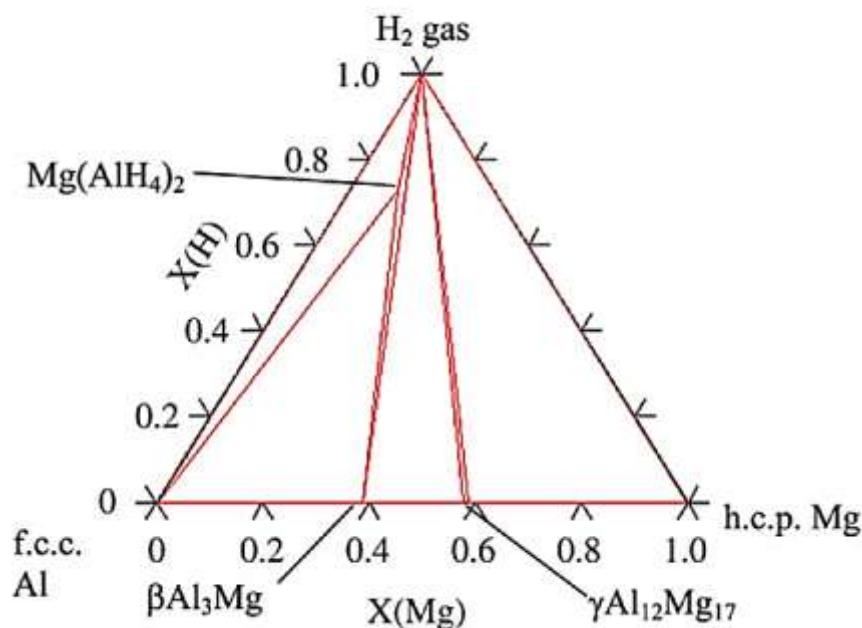


Рис. 1.10, Розрахований ізотермічний переріз потрійної фазової діаграми Mg-Al-H при 100 бар і 25 °C [101].

Таблиця 1.13. Структурні дані гідридів системи Mg-Al-H

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ (експеримент)	$P\bar{3}m1$	5,199	–	5,858	[102]
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ (розрахунок)	$P\bar{3}m1$	5,2225	–	5,7635	[101]

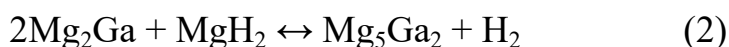
1.3.7. Гідриди системи Mg-Ga-H

У системі Mg-Ga міститься багато інтерметалічних сполук (тобто Mg_5Ga_2 , Mg_2Ga , MgGa та MgGa_2), які можна використовувати для систем зберігання

водню. Наводнювання сплавів Mg-Ga було досліджено Ву та ін. [103]. При гідруванні сплавів Mg-Ga не спостерігалось реакції з воднем до температури 300 °С. Вище цієї температури сполука Mg_5Ga_2 реагує з воднем з утворенням двох фаз наступним чином:



Проте близько 360 °С спостерігалось зменшення вмісту фаз Mg_2Ga і MgH_2 , а збільшення вмісту фази Mg_5Ga_2 , що свідчить про те, що при цій температурі відбувається процес дегідрування і починається зворотна реакція:



З підвищенням температури понад 380 °С вміст фаз MgH_2 і Mg_2Ga продовжував суттєво зменшуватися, а крім Mg_5Ga_2 з'явилася фаза Mg. Це, звичайно, говорить про те, що MgH_2 розклався на Mg і водень, і в той же час фаза Mg_2Ga зникла в результаті реакції з Mg і утворенням фази Mg_5Ga_2 . Нарешті, MgH_2 повністю зник приблизно при 400 °С. Враховуючи, що MgH_2 зазвичай розкладається при 380 °С, можна зробити висновок, що Mg_5Ga_2 не сприяє розкладанню MgH_2 під час процесу дегідрування.

Утворення нових потрійних гідридів у системі Mg-Ga-H не спостерігалось.

1.3.8. Гідриди системи Mg-Li-H

У системі Mg-Li-H лише дві сполуки зі складом $MgLiH_3$ [104] і Mg_2LiH_5 [105] утворюються з літературних повідомлень. Кристалічна структура гідриду $MgLiH_3$ експериментально досі не визначена. Серед теоретично розглянутих структур, атомна ґратка типу $LiTaO_3$ (α - $MgLiH_3$, симетрія $R3c$) має найменшу енергію ґратки. Слід зазначити, що після застосування тиску стабільна модифікація α переходить в іншу модифікацію типу $CaCO_3$ (β - $MgLiH_3$; симетрія $P2_1/c$) при 38 ГПа [104]. Структура α - $MgLiH_3$ складається з октаєдрів $[MgH_6]$ і $[LiH_6]$. Тетраєдрична координація характерна для атомів водню $[HLi_2Mg_2]$.

Автори [105] змішували MgH_2 з LiH в екстремальних умовах: тиск вище 2 ГПа, нагрівання при 700 °С протягом 4 год. Вони отримали гідрид зі складом,

подібним до Mg_2LiH_5 (вміст водню 5,65 ваг.%). Було виявлено, що новий гідрид має примітивну кубічну симетрію з параметром ґратки $a = 4,219 \text{ \AA}$ (табл. 1.14).

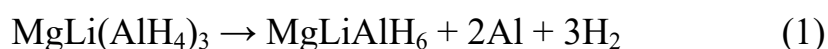
Таблиця 1.14. Структурні дані гідридів системи Mg-Al-H

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\alpha\text{-MgLiH}_3$	<i>R3c</i>	4,958	–	13,337	[104]
$\beta\text{-MgLiH}_3$ (HP)	<i>P2₁/c</i>	3,9083	4,1876 $\beta = 93,92^\circ$	5,5286	[104]
Mg_2LiH_5	<i>Куб.</i>	4,219	–	–	[105]

1.3.9. Гідриди системи Mg-Li-Al-H

Сплав MgLiAl був виготовлений шляхом лиття в злитки, а потім підданий реактивному кульовому помелу. Комплексний гідрид Mg-Li-Al-H було отримано в атмосфері водню 0,4 МПа при кімнатній температурі та досягнуто аж 10,7 ваг. % водню при максимальній температурі десорбції початкової стадії близько $65 \text{ }^\circ\text{C}$ [106]. Хід реакції при подрібненні, а також вплив співвідношення Li/Al у сировині на десорбційні властивості утворених гідридів досліджували за допомогою рентгенівської дифракції. Результати показали, що механічне подрібнення збільшує розчинність Li в Mg, що призводить до перетворення твердого розчину ОЦК $\beta(\text{Li})$ у твердий розчин $\alpha(\text{Mg})$, що стимулює утворення гідридів Mg-Li-Al-H. Нижче співвідношення Li/Al призвело до швидшої температури десорбції водню та більшого виділення водню в діапазоні низьких температур, але ціною зменшення загальної ємності зберігання водню.

Grove та ін. [107, 108] встановили, що $\text{MgLi}(\text{AlH}_4)_3$ містить 9,7 ваг. H_2 , з яких 7,3 ваг. вивільняється у двоетапній реакції:



де 4,9 ваг.% H_2 виділяється в першій реакції (1) при $130 \text{ }^\circ\text{C}$ і 2,4 ваг. % H_2 у другій реакції (2) при 190°C .

Гібрид LiMgAlH_6 є стабільним проміжним продуктом, який має два конкуруючих шляхи ендотермічного розкладання з виділенням H_2 : один йде безпосередньо до бінарних гідридів LiH і MgH_2 , а інший проходить через утворення проміжних продуктів Li_3AlH_6 і MgH_2 [109]. Кристалографічні дані для гідридів системи Mg-Al-H приведені в табл. 1.15.

Таблиця 1.15. Структурні дані гідридів системи Mg-Al-H

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{MgLi}(\text{AlH}_4)_3$	$P2_1/c$	8,37113	8,73910 $\beta=124,83$	14,3012	[107]
MgLiAlH_6	$P321$	7,986	–	4,379	[109]

1.4. Висновки з літературного огляду

Проведений детальний аналіз літературних даних дозволяє зробити ряд висновків, які стали основою для проведення експериментальних досліджень магнієвих сплавів, представлених у цій роботі.

Хімічні елементи, які входять до складу досліджуваних потрійних систем Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Ga, Al, Ge, Sn} та Mg-Li-Al мають різну хімічну природу. А отже можна передбачити, що фазові рівноваги у системах будуть характеризуватися певними особливостями, що є результатом складної хімічної взаємодії компонентів.

Багаточисленні дослідження подвійних систем, які обмежують вибрані для вивчення потрійні, дозволяють виділити ряд характерних особливостей:

- В подвійних системах із перехідними металами Mg-{Mn, Fe, Co, Ni} на стабільність фаз визначальний вплив має концентрація електронів та розмірний фактор. Отже, в потрійних системах за участю ще р-елементів (Ga, Al, Ge, Sn), можна передбачити утворення фаз із областями

гомогенності значної протяжності, а також стабілізацію високотемпературних модифікацій (ВТМ) бінарних сполук.

- В системах Mg- {Ga, Al, Ge, Sn} утворюється сполуки переважно точкового складу, деякі з них є ізоструктурними, що вказує на можливість утворення структурно подібних фаз у потрійних системах при додаванні перехідного металу.
- В подвійних та потрійних системах за участю магнію та літію, які за електронною конфігурацією є *s*-елементами, а також різниця атомних розмірів є невеликою, тому будуть утворюватися тверді розчини та тернарні фази з великими областями гомогенності.

Слід зауважити, що кількість сполук в потрійних системах в певній мірі залежить від кількості бінарних сполук, тому більша кількість потрійних сполук, ймовірно, буде у системах із галієм.

Переважає більшість сплавів досліджених подвійних і потрійних систем синтезовані з розплаву суміші компонентів, тому на характер фізико-хімічної взаємодії, який відображають діаграми фазових рівноваг, суттєво впливає спосіб утворення фази та її термодинамічні параметри. Приймаючи це до уваги, та враховуючи те, що у вибраних для дослідження елементів є значні відмінності у температурах плавлення будуть вибрані оптимальні температурні режими синтезу сплавів та їх термічної обробки.

З кристалохімічного аналізу відомих з літератури сполук, можна зробити висновок що більшість сполук вивчених систем є двошаровими, кристалізуються у високо симетричних сингоніях. Найбільш поширеними є фази Лавеса та похідні від них. Однак для більшості систем Mg- { Mn, Fe, Co, Ni }- {Ga, Al, Ge, Sn} дослідження фазових діаграм не проведено і області існування фаз Лавеса ще не встановлені (таблиця 1.16). Що і було завданням дисертаційної роботи.

Таблиця 1.16. Ступінь вивченості та кількість вивчених тернарних фаз

Лавеса в системах Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–p-елементи

		p-елементи III-IV							
		Al	Ga	In	Tl	Si	Ge	Sn	Pb
Mg	Mn	–	–	–	–	–	–	–	–
	Fe	–	–	–	–	–	–	–	–
	Co	–	–	–	–	–	–	–	–
	Ni	–	C14, C15	–	–	–	C15	–	–
	Cu	C14 C36	C14, C15 C36	–	–	–	–	–	–

Примітки:

MgCu₂ - C15, MgZn₂ - C14, MgNi₂ - C36

–дані відсутні

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вихідні матеріали

Для виготовлення зразків використовувались метали, які характеризуються таким вмістом основного елементу: Нікель – 99,99 ваг. %, Магній – 99,99 ваг. %, Галій – 99,99 ваг. %, Алюміній – 99,999 ваг. %, Германій – 99,999 ваг. %, Станум – 99,999 ваг. %, Манган – 99,99 ваг. %, Ферум – 99,9 ваг. %, Кобальт – 99,99 ваг. %, Нікель – 99,99 ваг. %, Літій – 99,9 ваг. %. Основними виробниками металів є такі компанії, як Sigma Aldrich та Merck.

2.2. Виготовлення та термічна обробка сплавів

Зразки виготовлялися на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та в Технологічному інституті м. Карлсруе (Німеччина). Також частина зразків було виготовлено в різних навчальних інституціях Польщі – а саме на базі відповідного обладнання в Інституті хімії Університету імені Яна Длугоша, м. Ченстохова (Польща). Місце виготовлення зразків прямо впливали на методологію їх виготовлення.

Стосовно синтезів, проведеному на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету, то методологія в них була наступна: зразки масою 1,0–2,0 г виготовляли сплавленням шихти вихідних компонентів, зважених з точністю $\pm 0,001$ г, в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском $6 \cdot 10^4$ Па на мідному водоохолоджуваному поді (анод). В якості гетеру використовували термічно відновлений магнієм губчатий титан. Втрати шихти після плавки перевіряли повторним зважуванням зразка. Якщо маса зразка змінилася менше ніж на 1 – 2 % в порівнянні з масою шихти вихідних компонентів, то склад сплаву приймали рівним складу шихти.

Стосовно зразків, виготовлених у Технологічному інституті м. Карлсруе, то зразки масою 1,0–2,0 г в глоубоксі в атмосфері інертного аргону спочатку поміщалися в танталові тиглі циліндричної форми, які потім методом електродугової плавки запаювалися з одної сторони. Далі тигель поміщався у

соленоїд індукційної печі і проводився синтез при потужності 1,0-1,2 кВт протягом 1-2 хвилин (рис.2.1). Після проведення відпалу (процедура приведена далі) або ж за певний час після синтезу (після охолодження тигля і зразку) тигель розрізали і діставали зразок для подальших досліджень.

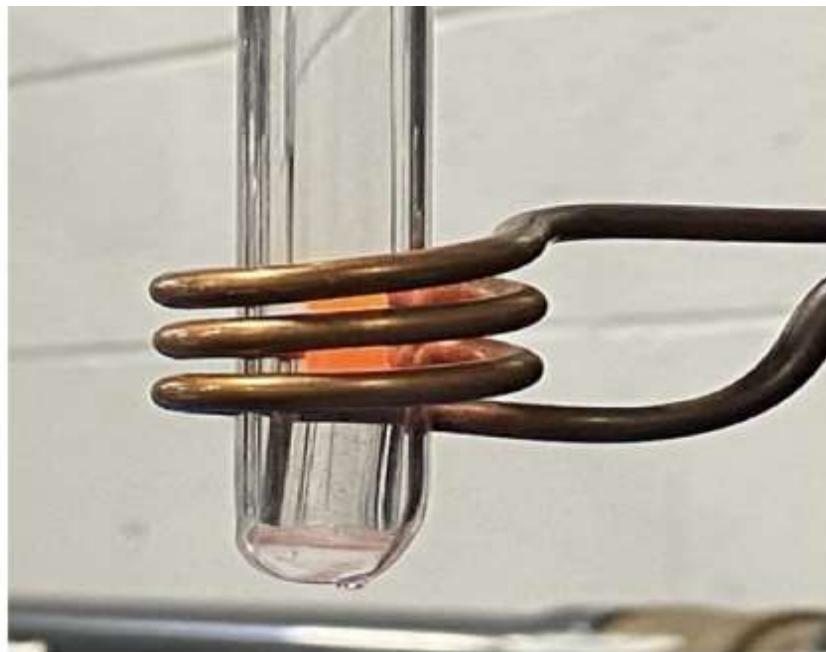


Рис. 2.1. Індукційна плавка сплавів.

Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні при 200–400 °С в залежності від складу сплавів впродовж одного-двох тижнів. Це було наслідком високого вмісту легких і легкоплавких елементів у досліджуваних зразках. Відпал проводили у вакуумованих до 0,1 Па ампулах з кварцового скла у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 °С. Час відпалу встановлювався експериментально і становив від 100 годин. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули. Шляхом відпалювання ми отримували монокристали для відповідного методу рентгенівської дифракції.

2.3. Методи рентгенівського аналізу

Одним із основних методів дослідження була рентгенографія – метод дослідження внутрішньої будови твердих тіл за допомогою рентгенівського випромінювання. Цей метод дозволяє не тільки визначити наявність специфічних фаз, але й визначити їх кристалічну структуру.

Рентгенівський аналіз може використовувати різні види методів, які поділяються за:

- Предметом досліджень, тобто тип досліджуваного матеріалу (монокристалічний і полікристалічний або порошок),
- Використане випромінювання (монохроматичне і поліхроматичне).

Методи тестування монокристалів включають:

- метод Лауе,
- метод обертання монокристала,
- метод Вайсенберга
- автоматична дифрактометрія.

Полікристалічні методи тестування включають:

- Фотографічний метод DSH (Debye-Scherrer-Hull).
- автоматична порошкова дифракція.

У нашій роботі фотографічних методів не використовували.

2.3.1. Рентгеноструктурний аналіз монокристалів

На першому етапі дослідження деяких монокристалів визначали якість кристалів, дифракційний клас і сталі ґратки. Дослідження проводили методом попередньої оцінки якості кристала та пошуку рефлексів на дифрактометрі Xcalibur Oxford Diffraction.

Експериментальні набори інтегральних інтенсивностей для другого етапу досліджень отримано на чотириколових монокристалічних дифрактометрах Xcalibur Oxford Diffraction з CCD детектором, Bruker Kappa APEXII з CCD детектором та Agilent SuperNova Dual з детектором Atlas (Mo-K α

випромінювання, $\lambda = 0,071073$ нм, ω -сканування). Дифракційний клас і можливі просторові групи були визначені в результаті аналізу систематичних погасань. Аналітичне поглинання коригували за допомогою програм CrysAlisRed [110] або SADABS [111] з урахуванням розміру монокристала та його форми. Кристалічну структуру сполук визначали прямими методами [112] за допомогою програмного комплексу SHELX-97 [113, 114], для пояснення якої використовували рефлекси з $I > 2\sigma(I)$.

Остаточні параметри всіх атомів були визначені в ізотропному (анізотропному) наближенні найменших квадратів. Для більшості кристалів визначено коефіцієнт екстинкції. Критерієм надійності моделі структури була відсутність додаткових максимумів на кінцевих синтезах Фур'є та значення коефіцієнтів розбіжності R:

$$R1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad \text{– фактор розбіжності; (1)}$$

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)]} \right\}^{1/2} \quad \text{– фактор розбіжності з урахуванням вагової схеми; (2)}$$

$$Goof = \left\{ \frac{[w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)} \right\}^{1/2} \quad \text{– фактор добротності (3)}$$

де F_o і F_c спостережувані та розраховані структурні фактори;

w – ваговий коефіцієнт;

n – кількість дифракційних відображень;

p – кількість заданих параметрів.

Структуру вважають правильно визначеною при значеннях коефіцієнта розбіжності $R1 < 0,10$ і $wR2 < 0,15$.

2.3.2. Порошкові методи

Для фазового аналізу та уточнення структури сполук використовували рентгенівський метод порошку. Дифрактограми, одержані на дифрактометрах URD-6 (Cu-K α випромінювання), STOE STADI P (Mo-K α випромінювання), Rigaku Miniflex (Cu-K α випромінювання) та ДРОН-2.0М (Fe-K α випромінювання), були проаналізовані та порівняні з теоретичними дифрактограмами для чистих компонентів, бінарних і деяких потрійних сполук. З метою дослідження та уточнення кристалічної структури сполук порошковим методом було проведено аналіз дифрактограм, отриманих у режимі крокового сканування. За даними методу порошку уточнено координати атомів і поправки температурних коливань атомів (ізотропних).

Уточнення структури базується на методі Рітвельда. Цей метод заснований на аналізі повного профілю отриманої дифракційної картини досліджуваних зразків. Спочатку цей метод використовувався для уточнення періодів ґратки, атомних координат тощо. Крім того, цей метод також застосовуватиметься до кількісного фазового аналізу. Метод Рітвельда полягає в узгодженні експериментальної рентгенівської дифрактограми з теоретичною дифрактограмою методом найменших квадратів [115, 116]. Усі розрахунки, пов'язані з розв'язуванням та уточненням структури сполук, проведені методом Рітвельда за допомогою програми FullProf [117].

Надійність обраної моделі оцінювалася на підставі значень коефіцієнтів розбіжності R :

$$R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum y_{oi}} \times 100, \% \quad \text{– профільний фактор розбіжності; (4)}$$

$$Goof = \left\{ \frac{[w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)} \right\}^{1/2} \quad \text{– профільний фактор розбіжності з урахуванням вагової схеми; (5)}$$

$$R_B = \frac{\sum |I_o'' - I_c|}{\sum I_o''} \times 100, \% \quad \text{– Бреггівський фактор розбіжності; (6)}$$

$$R_{exp} = \left\{ \frac{N - P + C}{\sum (w_i \cdot y_{oi})^2} \right\}^{1/2} \times 100, \% \quad - \text{очікуваний фактор розбіжності}; \quad ;(7)$$

$$\chi^2 = \left\{ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right\}^2 \quad - \text{коефіцієнт якості опису профілю}; \quad (8)$$

де: y_{oi} та y_{ci} – відповідно спостережувана та розрахункова інтенсивності;

“ I_o ” та I_c – спостережувана та розрахована інтенсивність відображень;

N – кількість точок, задіяних в уточненні;

P – кількість уточнених параметрів;

C – кількість граничних функцій.

Для належним чином уточненої структури пропонуються наступні значення: $R_p < 0,1$, $R_{wp} < 0,15$ і $R_B < 0,15$.

2.4. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) і локальний рентгеноспектральний аналіз (EDS)

Для проведення фазового аналізу та визначення точного складу окремих фаз, що спостерігаються в сплавах, використовувався електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU з аналізатором Oxford Diffraction WDS/EDS (рис.2.2), керованим програмним забезпеченням AZtech. Умовою успіху дослідження є те, що зразок добре проводить електричний струм (накопичення заряду на зразку негативно позначається на якості дослідження).

Робота електронного мікроскопа заснована на взаємодії пучка електронів високої енергії зі зразком. Електронний пучок генерувався нагріванням вольфрамової нитки при високій температурі та напрузі 30 кВ. Характер взаємодії електронного пучка зі зразком досить складний. У результаті пружної взаємодії зі зразком, під час якої втрачається частина енергії вихідного пучка, виникає т.з. - енергетичний промінь. Після обробки сигналу вторинних електронів виходить топографічне зображення поверхні (SEM зображення), яке корисно для виявлення різноманітних дефектів, подряпин, тріщин і т. д. Іншим проявом пружної

взаємодії є випромінювання характеристичного рентгенівського випромінювання. (детектор перетворює сигнал в електричний сигнал, пропорційний енергії випромінювання), аналіз якого та порівняння з базою даних для всіх елементів дає інформацію про якісний та кількісний склад сплаву.

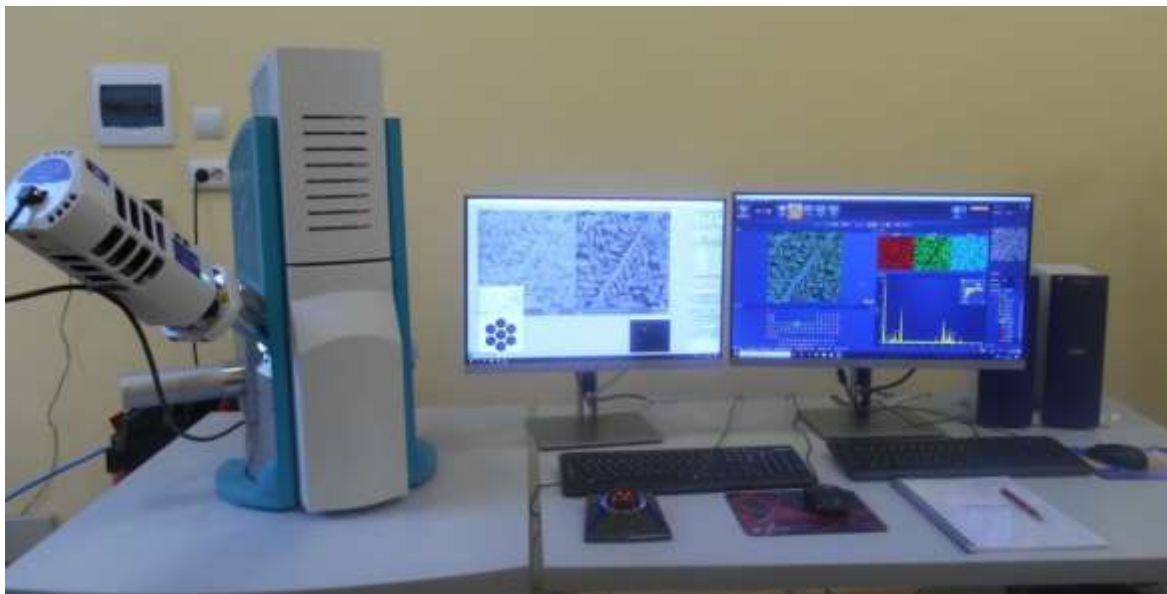


Рис. 2.2. Зображення Скануючого Електронного Мікроскопу Tescan Vega 3 LMU з аналізатором Oxford Diffraction WDS/EDS.

В результаті непружної взаємодії пучка з матеріалом створюється потік високоенергетичних електронів (втрата енергії не більше 2%) з незначним відхиленням від напрямку основного пучка (назад розсіяні електрони). З фізичної точки зору електрон, потрапляючи в поле атомного ядра, відхиляється від початкового напрямку руху, і чим більше заряд ядра, тим більше спостерігається відхилення. Аналіз потоку непружно відбитих електронів залежно від кута відхилення дозволяє розрізнити різні ділянки поверхні за вмістом важкого елемента (чим важчий елемент, тим яскравіша площа поверхні).

Об'ємна локалізація методу $0,1-0,3 \text{ мкм}^3$, абсолютна місцева чутливість $10^{-12} \text{ } 10^{-15} \text{ г}$, точність визначення $0,025-0,030 \text{ ат. \%}$. Слід зазначити, що цей метод має свої обмеження, тому визначити вміст хімічних елементів із порядковим номером $Z < 4$ (наприклад водень, літій) проблематично.

2.5. Електрохімічні властивості. Дослідження електрохімічного наводнення зразків.

Випробування ефективності електрохімічного наводнювання проводили на дослідних зразках з поверхнею електрода 1 cm^2 у прототипах виготовлених з нержавіючої сталі. Ізолятором служила тефлонова прокладка. Як анод використовували магнієвий сплав масою близько 0,25 г, який у вигляді порошку змішували з електролітом до однорідної маси, що заповнювала простір анодної частини. Як катод використовували суміш свіжоприготованого нікелю(II) гідроксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і графіту (відповідно 90 і 10 ваг.%), змочені електролітом. Для покращення провідності та зменшення утворення дендритів додано графіт. Як електроліт використовували 6М розчин КОН. У зібраному вигляді катод і анод були розділені сепаратором, змоченим у розчині електроліту. Досліджувані зразки випробовували в гальваностатичному (СР) режимі в двоелектродній комірці Swagelok (Рис. 2.3). Процес зарядки проводиться до тих пір, поки матеріал анода не був повністю насичений воднем (рівні плато на кривій зарядки). Конструкція двоелектродної комірки Swagelok приведена на рис. 2.3.



Рис. 2.3. Двоелектродна комірka Swagelok.

Додатково випробування за допомогою циклічної вольтамперометрії (CVA) і спектроскопії електрохімічного імпедансу (EIS) проводилися з використанням триелектродної комірки Swagelok (рис. 2.4) на базі інфраструктури Інституту хімії Університету ім. Яна Длугоша, м. Ченстохова, Польща.

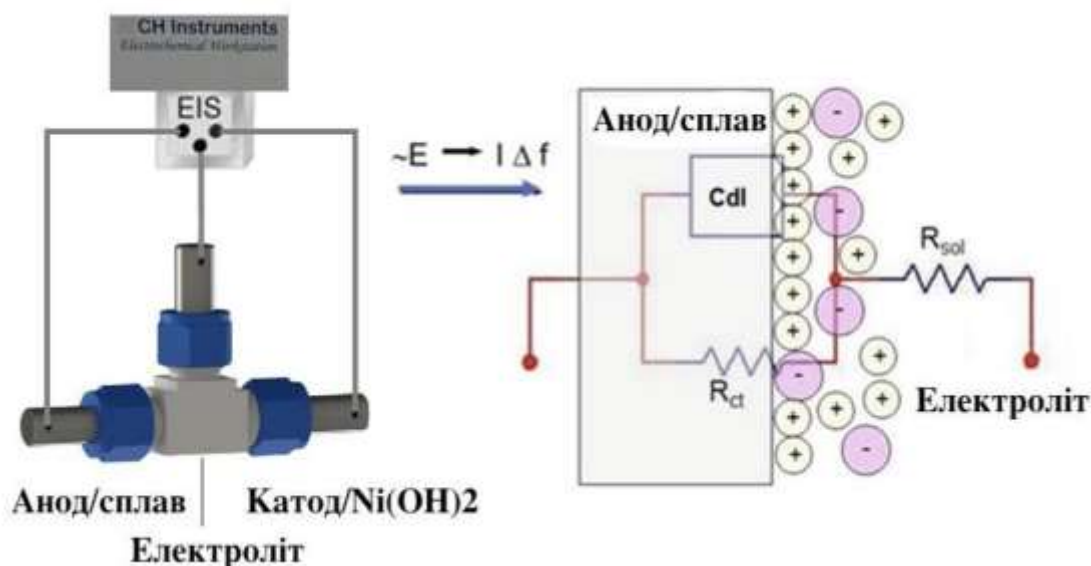


Рис. 2.4. Схема трьохелектродної комірки Swagelok у дослідженнях імпедансу.

Дослідження за допомогою циклічної вольтамперометрії (CVA) та спектроскопії електрохімічного імпедансу (EIS) проводилися там же за допомогою електрохімічної вимірювальної станції CHI 600E фірми CH Instruments (США), тоді як спеціалізовані хронопотенціометричні (СР) випробування проводилися у восьмиканальному режимі на аналізатор батареї BST8-MA фірми MTI Corporation (США).

2.6. Дослідження газового наводнення зразків.

Газове наводнювання сплавів проводили за допомогою сорбційного аналізатора IMI-COR Hiden Isochema, який дає змогу визначати кількість водню, поглиненого зразком, у контрольованих умовах температури та тиску на основі об'ємного методу Сівертса. Вимірювання можна проводити в діапазоні температур від 30 °C до 500 °C і тиску водню максимум до 200 бар.

Сорбційний аналізатор IMI-COR Hiden Isochema дозволяє виконувати вимірювання ізотерми РСТ (тиск-склад-температура). Під час випробування також можна оцінити кінетику процесу сорбції/десорбції водню та оцінити циклічну стабільність матеріалів при поглинанні та виділенні водню в заданому діапазоні тиску та температури. З РСТ-діаграм (рис. 2.5) можна визначити

рівноважний тиск (p_{eq}), який пов'язаний зі змінами ентальпії ΔH та ентропії ΔS у

$$\text{рівнянні Вант-Гоффа: } \ln\left(\frac{P_{eq}}{P_{o.eq}}\right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}$$

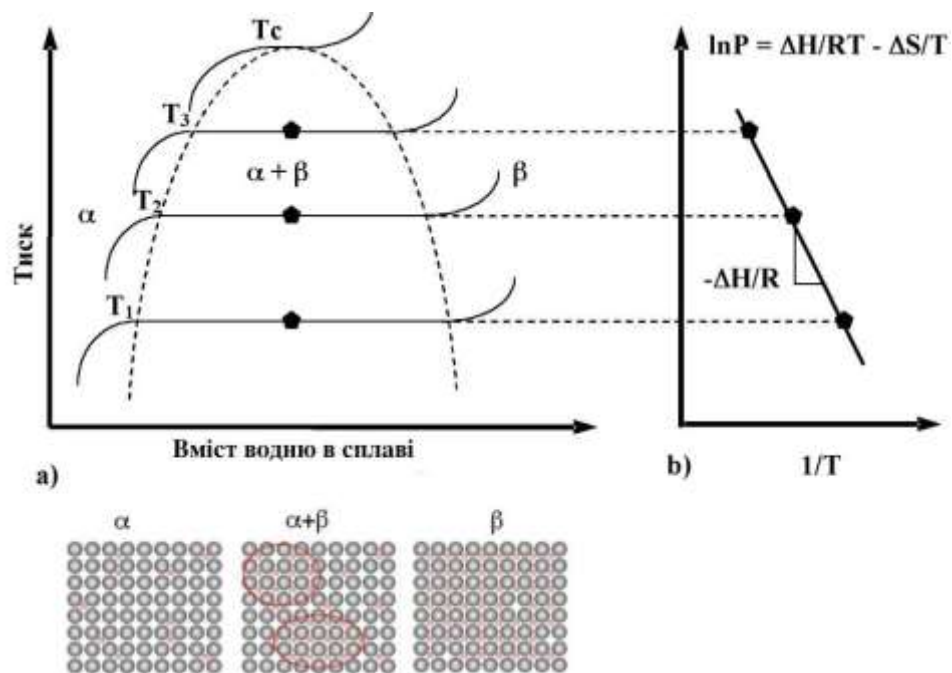


Рис. 2.5. Схематична РСТ-діаграма (а) та графік Вант-Гоффа (б). α -фаза є інтерметалічним з'єднанням, β -фаза – гідридною. У двофазній області ($\alpha + \beta$) співіснування як металевої фази, так і гідридної фази [118].

2.7. Дослідження магнітних властивостей

Магнітні дослідження проводилися за допомогою системи вимірювання фізичних властивостей Dynacool™ (PPMS®) від QuantumDesign, оснащеної вібраційним магнітометром зразка (VSM). Для всіх вимірювань використовувався об'ємний шматок кубічної форми відповідних розмірів і з полірованими поверхнями перед вимірюванням, щоб мінімізувати/запобігти впливу окислювальних поверхневих частинок. Намагніченість із охолодженням нульовим полем (ZFC) і охолодженням полем (FC) із збільшенням температури були отримані під час нагрівання (1 К/хв від 5 К до 50 К; 5 К/хв від 50 К до 300 К) при низькому магнітному полі 200 Ое. Сканування поля вимірювали в режимі встановлення для сканувань гістерезису 5000 Ое та в режимі розгортки для сканувань 90 000 Ое ($\mu_0 H = 9$ Тесла).

2.8. Дослідження густини сплавів

Густину сплавів визначали волюметричним методом. Для вимірювання використовували градуйовану пробірку (волюмометр). У волюмометр наливали допоміжну рідину (вода, або толуол) доводили її рівень до початкової відмітки. Потім поміщали наважку сплаву. Після цього волюмометр витримували при кімнатній температурі впродовж 30 хв і відзначали рівень рідини. Різниця кінцевого та початкового об'ємів буде рівна об'єму сплаву. Густина розраховують зі співвідношення маси сплаву до його об'єму сплаву.

2.9. Розрахунок електронної структури та розподілу густини електронних станів

Розрахунки електронних структур інтерметалічних сполук та гідридів проводили за допомогою методу linear-muffin-tin-orbital (LMTO) [119–121] у представленні міцного зв'язку [122], що відповідає швидкій лінеаризованій формі Коррінга- Метод Кона-Ростокера (KKR) [123, 124]. Програма TB-LMTO-ASA використовує теорію функціоналів густини. О. К. Андерсен є координатором проекту з розробки цього методу. Перша версія програми, що використовує метод LMTO, була доступна в 1988 році, найдосконалішою формою даного методу є програма TB-LMTO-ASA.

Розрахунки з використанням базових наборів, що складаються з атомно-центрованих короткодіючих TB-LMTO без порожніх сфер, були виконані за допомогою програми TB-LMTO-ASA 4.7 зі скалярно-релятивістським наближенням Гамільтоніана та атомної сфери [125]. Електронні енергії були розраховані за допомогою теорії функціоналу густини (DFT), заснованої на апроксимації густини (LDA) для кореляційно-обмінного функціоналу, параметризованого фон Бартом і Гедіном [126]. Діагоналізацію та інтегрування у зворотному просторі проводили методом уточненого тетраедра [127]. Щільність станів (DOS), криві заселеності гамільтонової кристалічної орбіти (COHP) [128] та інтегровані значення COHP (iCOHP) також були розраховані для оцінки різних орбітальних взаємодій. Був використаний поляризований немагнітний підхід із

достатньо щільною ґраткою з k точок у незвідній зоні Бріллюена кристалографічної елементарної комірки. Усі розрахунки були перевірені на збіжність енергії іСОНР щодо кількості k точок. З розрахунків було отримано відображення електронів у реальному просторі за допомогою функції локалізації електронів (ELF) [129]. Усі креслення та графіки, пов'язані з розрахунком електронної структури, були згенеровані програмою wxDragon [130].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1 Потрійні системи

3.1.1 Система Mg-Ni-Ga

Ізотермічні перерізи діаграми стану потрійної системи Mg-Ni-Ga не були вивчені раніше. При дослідженні ізотермічного перерізу при 200°C підтверджено існування раніше описаних фаз $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ і $\text{MgNi}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}$ [69]. Всі раніше встановлені бінарні фази подвійних систем Mg-Ni, Mg-Ga та Ni-Ga також були підтверджені під час дослідження системи Mg-Ni-Ga при 200 °C.

Ізотермічний переріз при 200 °C був побудований шляхом аналізу 69 відпалених сплавів і представлений на рис. 3.1 [134]. Результати фазового аналізу (XRPD і SEM) вибраних зразків наведені в табл. 3.1. Усі склади фаз одержані з енергодисперсійної спектроскопії (EDS) представлені у атомних відсотках з точністю до $\pm 0,5$ ат.%, і склад кожної спостережуваної фази є значенням, усередненим щонайменше за п'ятьма вимірюваннями EDS у різних точках. Вибрані SEM зображення досліджених сплавів представлені на рис. 3.2.

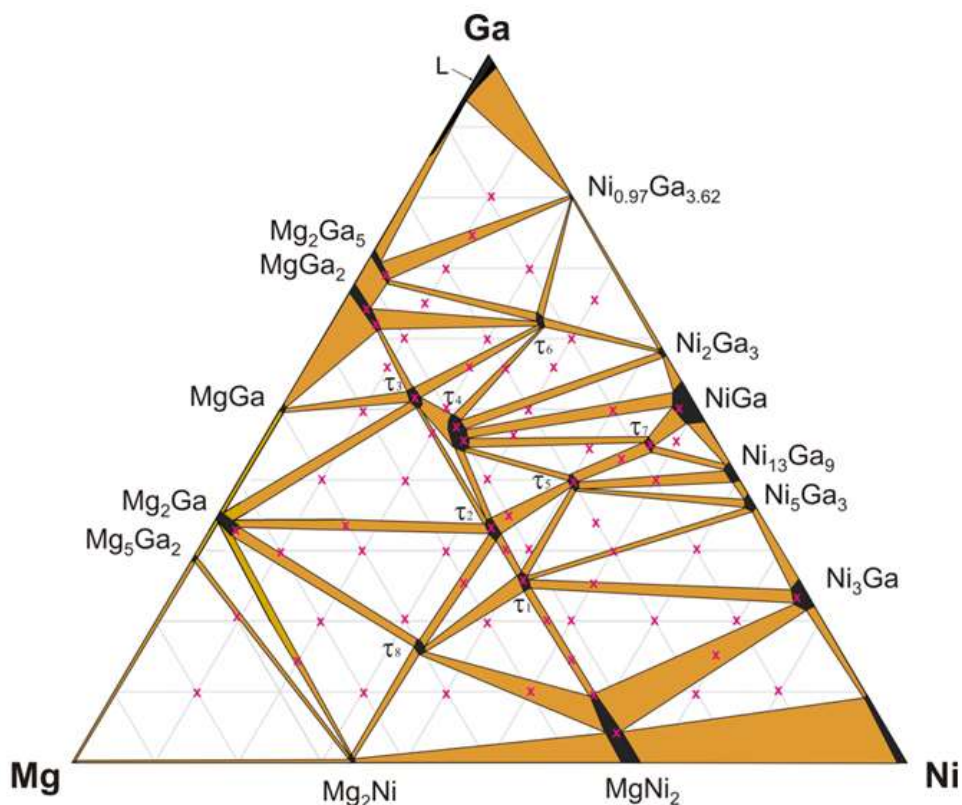


Рис 3.1. Ізотермічний переріз системи Mg-Ni-Ga при 200 °C (x - номінальні склади виготовлених сплавів).

Існування семи потрійних сполук τ_1 – $\text{MgNi}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ (структурний тип MgCu_2), τ_2 – MgNiGa (структурний тип MgZn_2), τ_3 – Mg_2NiGa_3 (структурний тип Mg_2MnGa_3) [131], τ_4 – $\text{Mg}_{9-x}\text{Ni}_6\text{Ga}_{14-y}$ (структурний тип власний) [132], τ_5 – MgNi_2Ga_2 (структура невідома), τ_6 – MgNi_2Ga_5 (структурний тип MgCo_2Ga_5) [133] і τ_7 – MgNi_6Ga_6 (структурний тип ScFe_6Ga_6) виявлені в області концентрацій від 0 до 35 ат.% Mg при 200 °С.

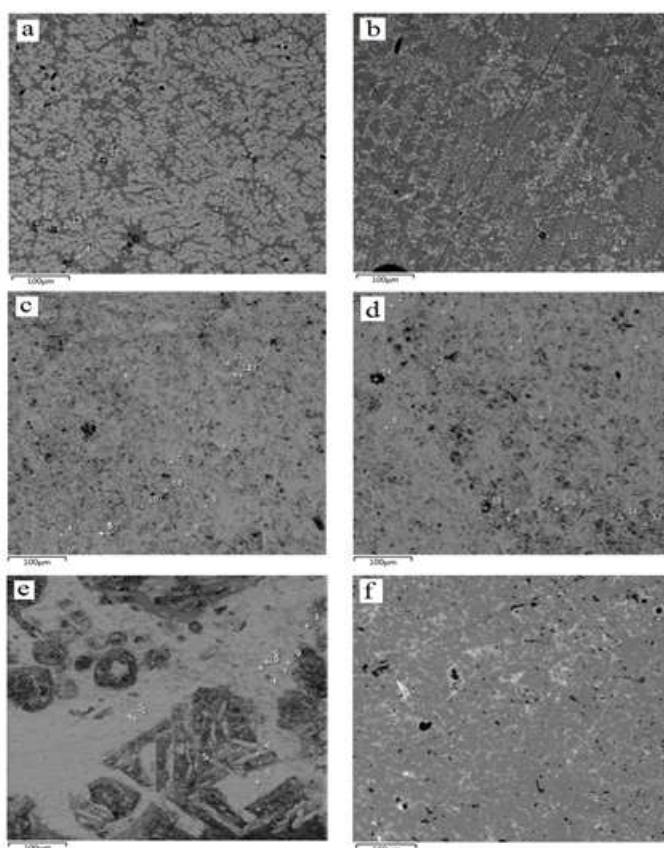


Рис.3.2. SEM зображення вибраних сплавів системи Mg-Ni-Ga: а – $\text{Mg}_{20}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{55}$ (сіра - ϵ_6 , темно сіра - τ_4); б – $\text{Mg}_{30}\text{Ni}_{40}\text{Ga}_{30}$ (сіра - τ_5 , темно сіра - τ_2 , темна - τ_1); в – $\text{Mg}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{60}$ (сіра - τ_6 , темно сіра - τ_3 , темна - $\text{MgGa}_{2-x}\text{Ni}_x$); г – $\text{Mg}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{50}$ (сіра - τ_6 , темно сіра - τ_3 , темна - τ_4); д – $\text{Mg}_{10}\text{Ni}_{50}\text{Ga}_{40}$ (сіра - τ_7 , темно сіра - $\text{Ni}_{13}\text{Ga}_9$, найтемніша область - τ_5); ф – $\text{Mg}_{40}\text{Ni}_{35}\text{Ga}_{25}$ (темно сіра - τ_8 , сіра - τ_2).

Кристалографічні характеристики твердих фаз Mg-Ni-Ga представлені в табл. 3.1. Майже всі тернарні сполуки, крім τ_4 , мають невеликі області гомогенності в діапазоні до 2 ат. %. Для фази $\text{Mg}_{9-x}\text{Ni}_6\text{Ga}_{14-y}$ область гомогенності коливається до 5 ат. %. Максимальна розчинність Ga в MgNi_2 і Ni в MgGa_2 досягає 10 і 6 ат. %, відповідно. Розчинність Ni в Mg_2Ga_5 менша і досягає 5 ат. %.

Здатність до взаємного заміщення нікелю та галію також характерна для бінарних сполук у системі Ni-Ga. Розчинність магнію низька для бінарних фаз Ni-Ga і не перевищує 2 ат. % Mg. Багаті Ga сплави (понад 90 ат.% Ga) містять рідку фазу.

Таблиця 3.1. Фази з системи Mg–Ni–Ga.

Формула	Структурний тип / Символ Пірсона	ПГ	Параметри комірки [Å]		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
τ_1 – MgNi _{1+x} Ga _{1-x} (<i>x</i> =0.25)	MgCu ₂ , <i>cF24</i>	<i>Fd-3m</i>	7.0781(2)	-	-
τ_2 – MgNiGa	MgZn ₂ , <i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	5.0781(3)	-	8.1943(12)
τ_3 – Mg ₂ NiGa ₃	Mg ₂ MnGa ₃ , <i>oS24</i>	<i>Cmcm</i>	5.4152(10)	8.6512(13)	8.5621(15)
τ_4 –Mg _{9-x} Ni ₆ Ga _{14-y} (<i>x</i> =0.32, <i>y</i> =0.84)	власний, <i>cF464</i>	<i>Fd-3m</i>	19.8621(6)	-	-
τ_5 – MgNi ₂ Ga ₂
τ_6 – MgNi ₂ Ga ₅	MgCo ₂ Ga ₅ , <i>oP16</i>	<i>Pnmm</i>	6.2714(4)	6.6968(5)	6.0794(3)
τ_7 – MgNi ₆ Ga ₆	ScFe ₆ Ga ₆ , <i>oI26</i>	<i>Immm</i>	4.9743(3)	8.4482(12)	8.6534(9)
τ_8 – Mg ₃ Ni ₂ Ga	Mn ₃ Ni ₂ Si, <i>cF96</i>	<i>Fd-3m</i>	11.489(2)	-	-

Таблиця 3.2. Номінальний склад і дані із XRPD та EDS для вибраних сплавів Mg–Ni–Ga.

Номінальний склад	Фази	Склад згідно EDS [at%]	Структурний тип/Символ Пірсона	Параметри комірки [Å]		
		Mg; Ni; Ga		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Ga ₁₀	Mg Mg ₂ Ni Mg ₅ Ga ₂	99,6; 0,2; 0,2 66,8; 33,1; 0,1 71,2; 0,1; 28,7	Mg, <i>hP2</i> Mg ₂ Ni, <i>hp18</i> Mg ₅ Ga ₂ , <i>oI28</i>	3,2123(1) 5,2141(1) 7,018 (3)	– – 13,708(4)	5,2133(1) 13,260(2) 6,021(1)
Mg ₆₀ Ni ₂₀ Ga ₂₀	τ_8 Mg ₂ Ni Mg ₂ Ga	50,1; 33,2; 16,7 66,4; 33,4; 0,2 66,1; 0,7; 33,2	Mn ₃ Ni ₂ Si, <i>cF96</i> Mg ₂ Ni, <i>hp18</i> CaIn ₂ , <i>hP6</i>	11,489(1) 5,2141(2) 4,343(3)	– – –	– 13,260(3) 6,982(4)
Mg ₅₀ Ni ₃₀ Ga ₂₀	τ_2 τ_8 Mg ₂ Ga	33,2; 33,4; 33,3 50,3; 33,2; 16,5 66,8; 0; 33,2	MgZn ₂ , <i>hP12</i> Mn ₃ Ni ₂ Si, <i>cF96</i> CaIn ₂ , <i>hP6</i>	5,0783(1) 11,489(3) 4,343(3)	– – –	8,1941(2) – 6,982(4)

$\text{Mg}_{40}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{40}$	τ_3 τ_2 Mg_2Ga	33,2; 16,6; 50,2 33,4; 33,2; 33,4 66,4; 0,2; 33,4	Mg_2MnGa_3 , <i>oS24</i> MgZn_2 , <i>hP12</i> CaIn_2 , <i>hP6</i>	5,415(1) 5,0783(1) 4,343(3)	8,651(1) – –	8,562(2) 8,1941(2) 6,982(4)
$\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{57}\text{Ga}_{10}$	$\text{MgNi}_{2-x}\text{Ga}_x$	33,5; 56,7; 9,8	MgNi_2 , <i>hP24</i>	4,831(1)	–	15,834(2)
$\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{47}\text{Ga}_{20}$	τ_1 $\text{MgNi}_{2-x}\text{Ga}_x$	33,5; 42,7; 23,8 33,2; 56,9; 9,9	MgCu_2 , <i>cF24</i> MgNi_2 , <i>hP24</i>	7,078(2) 4,838(1)	– –	– 15,839(3)
$\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{42}\text{Ga}_{25}$	τ_1	33,3; 42,1; 24,6	MgCu_2 , <i>cF24</i>	7,0780(1)	–	–
$\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{37}\text{Ga}_{30}$	τ_2 τ_1	33,5; 33,2; 33,3 33,3; 42,0; 24,7	MgZn_2 , <i>hP12</i> MgCu_2 , <i>cF24</i>	5,078(1) 7,078(4)	– –	8,194(1) –
$\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{32}\text{Ga}_{35}$	τ_2	33,2; 33,4; 33,4	MgZn_2 , <i>hP12</i>	5,0782(3)	–	8,1942(5)
$\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{15}\text{Ga}_{52}$	τ_3	33,2; 15,9; 50,9	Mg_2MnGa_3 , <i>oS24</i>	5,415(1)	8,651(1)	8,562(2)
$\text{Mg}_{35}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{55}$	τ_3 $\text{MgGa}_{2-x}\text{Ni}_x$ MgGa	33,1; 16,6; 50,3 33,3; 4,6; 62,1 50,1; 0,2; 49,7	Mg_2MnGa_3 , <i>oS24</i> CaIn_2 , <i>hP6</i> MgGa , <i>tI32</i>	5,415(1) 4,339(1) 10,531(2)	8,651(1) – –	8,562(2) 6,977(3) 5,529(1)
$\text{Mg}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Ga}_{20}$	τ_1 Ni_3Ga $\text{MgNi}_{2-x}\text{Ga}_x$	33,2; 42,3; 24,5 1,1; 74,2; 24,7 33,3; 60,8; 5,9	MgCu_2 , <i>cF24</i> AuCu_3 , <i>cP4</i> MgNi_2 , <i>hP24</i>	7,077(2) 3,586(2) 4,831(1)	– – –	– – 15,834(2)
$\text{Mg}_{30}\text{Ni}_{40}\text{Ga}_{30}$	τ_1 τ_2 τ_5	33,4; 42,2; 24,4 33,2; 33,2; 33,6 20,2; 39,7; 40,1	MgCu_2 , <i>cF24</i> MgZn_2 , <i>hP12</i>	7,077(2) 5,078(3)	– –	– 8,194(4)
$\text{Mg}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Ga}_{40}$	τ_2 τ_4 τ_5	33,5; 33,2; 33,3 30,8; 23,1; 46,1 19,9; 40,1; 40,0	MgZn_2 , <i>hP12</i> $\text{Mg}_{9-x}\text{Ni}_6\text{Ga}_{14-y}$ <i>cF464</i>	5,078(3) 19,862(2)	– –	8,194(4) –
$\text{Mg}_{30}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{45}$	τ_4	30,7; 22,4; 46,9	$\text{Mg}_{9-x}\text{Ni}_6\text{Ga}_{14-y}$, <i>cF464</i>	19,8624(7)	–	–
$\text{Mg}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{60}$	τ_3 τ_6 $\text{MgGa}_{2-x}\text{Ni}_x$	32,9; 16,3; 50,8 12,4; 25,1; 62,5 33,5; 2,3; 64,2	Mg_2MnGa_3 , <i>oS24</i> MgCo_2Ga_5 , <i>oP16</i> CaIn_2 , <i>hP6</i>	5,414(2) 6,271(1) 4,339(3)	8,651(3) 6,697(1) –	8,561(4) 6,0793(6) 6,976(4)
$\text{Mg}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Ga}_{40}$	τ_5	20,4; 39,9; 39,7	–	–	–	–
$\text{Mg}_{20}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{55}$	τ_6 τ_4	12,6; 25,2; 62,2 30,5; 22,7; 46,8	MgCo_2Ga_5 , <i>oP16</i> $\text{Mg}_{35}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{53}$, <i>cF464</i>	6,271(1) 19,8624(7)	6,697(1) –	6,0793(6) –
$\text{Mg}_{10}\text{Ni}_{60}\text{Ga}_{30}$	τ_1 Ni_3Ga Ni_5Ga_3	33,3; 42,1; 24,6 0,9; 74,3; 24,8 62,5; 0,3; 37,2	MgCu_2 , <i>cF24</i> AuCu_3 , <i>cP4</i> Pt_5Ga_3 , <i>oS16</i>	7,077(2) 3,586(2) 6,724(2)	– – 7,534(3)	– – 3,771(1)

Mg ₁₀ Ni ₅₀ Ga ₄₀	Ni ₁₃ Ga ₉	0,3; 58,9; 40,8	Ni ₁₃ Ga ₉ , <i>mS44</i>	9,937(2)	7,895(3)	8,479(2)
	τ_5 τ_7	19,7; 40,1; 40,2 7,7; 46,2; 46,1	– ScFe ₆ Ga ₆ , <i>oI26</i>	– 4,9743(3)	$\beta=125,4(1)$ – 8,4482(12)	– – 8,6534(9)
Mg ₁₀ Ni ₄₀ Ga ₅₀	NiGa	2,1; 49,8; 48,1	CsCl, <i>cP2</i>	2,8862(2)	–	–
	τ_4	30,3; 22,6; 47,1	Mg _{9-x} Ni ₆ Ga _{14-y} , <i>cF464</i>	19,8624(7)	–	–
Mg ₁₀ Ni ₃₀ Ga ₆₀	Ni ₂ Ga ₃	0,2; 40,1; 59,7	Ni ₂ Al ₃ , <i>hP5</i>	4,053(4)	–	4,887(5)
	τ_6	12,3; 25,3; 62,4	MgCo ₂ Ga ₅ , <i>oP16</i>	6,272(2)	6,696(2)	6,0794(5)

3.1.2 Система Mg-Co-Ga

Досліджуючи систему Mg-Co-Ga у повному концентраційному інтервалі ми підтвердили існування тернарної фази Mg₃Co₂Ga₇ про яку повідомлялося раніше в роботах [68, 135]. Наше дослідження дозволило встановити ще чотири нових інтерметаліди. Перший – MgCo₂Ga₅, є ромбічним (власний тип, просторова група *Rnm*) з такими параметрами комірки: $a = 6,2486$, $b = 6,6652$, $c = 6,0523$ Å, який ізоструктурний з MgNi₂Ga₅ [136]. Другий – MgCoGa₂ з просторовою групою *P2₁/c* і уточненими параметрами комірки $a = 5,1505(2)$ Å, $b = 7,2571(2)$ Å, $c = 8,0264(3)$ Å, $\beta = 125,571(3)^\circ$ [137]. Четвертий та п'ятий інтерметаліди є похідними від фаз Лавеса і мають склад Mg_{0,74}CoGa_{0,52}, і Mg_{0,49}CoGa_{0,15}, відповідно [138].

Окрім тернарних сполук також визначено протяжність та кристалографічні дані для твердих розчинів на основі фаз подвійних систем Mg-Ga, Ga-Co та Mg-Co. Кристалографічна параметри для тернарних фаз та твердих розчинів приведено у таблиці 3.3.

Загалом було синтезовано 60 сплавів шляхом індукційного плавлення в герметизованих танталових тиглях, щоб запобігти будь-якому випаровуванню складових компонентів. Потім їх відпалювали у кварцових ампулах під вакуумом при 200 °C протягом двох тижнів. Чистота вихідних металів була вище 99,9%. Результати фазового аналізу (XRPD і SEM/EDS) вибраних зразків наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.3. Кристалографічні параметри фаз з системи Mg-Co-Ga.

Формула	Структурний тип / Символ Пірсона	ПГ	Параметри комірки [Å]		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
S ₁ – MgCo _{2-x} Ga _x	MgZn ₂ , <i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	5,0151(5)	–	8,1086(9)
S ₂ – MgGa _{1-x} Co _x	MgGa, <i>tI32</i>	<i>I4₁/a</i>	10,5989(9)	–	5,5511(11)
S ₃ – MgGa _{2-x} Co _x	CaIn ₂ , <i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,337(1)	–	6,980(1)
S ₄ – Mg ₂ Ga _{5-x} Co _x	Mg ₅ Ga ₂ , <i>tI28</i>	<i>I4/mmm</i>	8,624(1)	–	7,109(1)
S ₅ – CoGa _{3-x} Mg _x	IrIn ₃ , <i>tP16</i>	<i>P4₂/mn</i> <i>m</i>	6,2533(10)	–	6,5427(13)
S ₆ – CoGa _{1-x} Mg _x	CsCl, <i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	2,876(3)	–	–
τ ₁ – MgCo ₂ Ga ₅	власний, <i>oP16</i>	<i>Pnmm</i>	6,2486(2)	6,6652 (2)	6,0523(2)
τ ₂ – Mg ₃ Co ₂ Ga ₇	власний, <i>mC48</i>	<i>C2/c</i>	9,0873(9)	9,4598(9) β=93,605(8)°	9,4361(9)
τ ₃ – MgCoGa ₂	власний, <i>mP16</i>	<i>P2₁/c</i>	5,1505(2)	7,2571(2) β=125,571(3)°	8,0264(2)
τ ₄ – Mg _{0,74} CoGa _{0,52}	власний, <i>oC72</i>	<i>Cmcm</i>	4,9868(9)	25,959(4)	8,0508(11)
τ ₅ – Mg _{0,49} CoGa _{0,15}	власний, <i>hR18</i>	<i>R-3m</i>	4,9296(2)	–	12,0744(7)

Таблиця 3.4. Номінальний склад і дані XRPD для вибраних сплавів Mg-Co-Ga.

Номінальний склад	Фази	Склад згідно EDS [at%] Mg; Co; Ga	Структурний тип / Символ Пірсона	Параметри комірки [Å]		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Mg ₈₀ Co ₁₀ Ga ₁₀	Mg	99,5; 0,3; 0,2	Mg, <i>hP2</i>	3,2122(1)	–	5,2134(1)
	S ₁	33,2; 33,4; 33,4	MgZn ₂ , <i>hP12</i>	5,078(1)	–	8,194(1)
	Mg ₅ Ga ₂	71,3; 0,2; 28,5	Mg ₅ Ga ₂ , <i>oI28</i>	7,018(2)	13,707(6)	6,022(2)
Mg ₆₀ Co ₁₀ Ga ₃₀	S ₁	33,2; 33,4; 33,4	MgZn ₂ , <i>hP12</i>	5,077(1)	–	8,195(2)
	Mg ₅ Ga ₂	71,2; 0,3; 28,5	Mg ₂ Ga ₅ , <i>oI28</i>	7,017(1)	13,708(2)	6,021(1)
	Mg ₂ Ga	66,1; 0,7; 33,2	Mg ₂ Ga, <i>hP18</i>	7,851(2)	–	6,942(3)
Mg ₅₀ Co ₄₀ Ga ₁₀	Mg	99,5; 0,3; 0,2	Mg, <i>hP2</i>	3,2123(1)	–	5,2134(2)
	S ₁	33,2; 33,4; 33,4	MgZn ₂ , <i>hP12</i>	5,078(1)	–	8,194(1)

Mg ₅₀ Co ₃₀ Ga ₂₀	S ₁ Mg ₅ Ga ₂ Mg	33,3; 34,2; 32,5 71,4; 0,3; 28,3 99,4; 0,3; 0,3	MgZn ₂ , <i>hP12</i> Mg ₂ Ga ₅ , <i>oI28</i> Mg, <i>hP2</i>	5,0790(2) 7,018(3) 3,213(1)	– 13,707(4) –	8,1951(3) 6,020(2) 5,214(1)
Mg ₄₀ Co ₁₀ Ga ₅₀	S ₂ τ ₃	50,2; 4,2; 45,6 25,2; 24,9; 49,9	MgGa, <i>tI32</i> власний, <i>mP16</i>	10,530(2) 5,1505(2)	– 7,2571(2) β=94,217(3)	5,526(1) 6,5464(2)
Mg ₃₅ Co ₃₀ Ga ₃₅	S ₁ S ₂	33,5; 33,7; 32,8 50,1; 2,2; 47,7	MgZn ₂ , <i>hP12</i> MgGa, <i>tI32</i>	5,079(1) 10,531(3)	– –	8,195(2) 5,528(2)
Mg ₃₃ Co ₅₇ Ga ₁₀	S ₁	33,5; 56,7; 9,8	MgZn ₂ , <i>hP12</i>	4,8902(2)	–	8,0341(3)
Mg ₃₃ Co ₅ Ga ₆₂	S ₃	33,5; 6,8; 59,7	CaIn ₂ , <i>hP6</i>	4,337(1)	–	6,980(1)
Mg ₃₀ Co ₃₀ Ga ₄₀	S ₁ , τ ₃	33,6; 33,2; 33,2 25,2; 24,9; 49,9	MgZn ₂ , <i>hP12</i> власний, <i>mP16</i>	4,8902(2) 5,151(1)	– 7,257(2) β=94,22(2)	8,0341(3) 6,546(1)
Mg ₃₀ Co ₄₅ Ga ₂₅	τ ₄	32,4; 44,4; 23,2	власний, <i>oC72</i>	4,9868(9)	25,959(4)	8,051(1)
Mg ₃₀ Co ₆₀ Ga ₁₀	τ ₅	30,1; 60,8; 9,1	власний, <i>hR18</i>	4,9295(4)	–	12,075(1)
Mg ₃₀ Co ₁₀ Ga ₆₀	τ ₂ S ₃	25,2; 15,7; 59,1 33,2; 5,9; 60,9	власний, <i>mC48</i> CaIn ₂ , <i>hP6</i>	9,0873(9) 4,336(1)	9,4598(9) β=93,605(8) –	9,4361(9) 6,979(2)
Mg ₂₅ Co ₁₅ Ga ₆₀	τ ₂	25,1; 15,6; 59,3	власний, <i>mC48</i>	9,0873(9)	9,4598(9) β=93,605(8)	9,4361(9)
Mg ₂₅ Co ₂₅ Ga ₅₀	τ ₃	25,1; 24,8; 50,1	власний, <i>mP16</i>	5,1505(2)	7,2571(2) β=94,227(3)	6,5464(2)
Mg ₂₀ Co ₂₅ Ga ₅₅	τ ₁ τ ₃	12,4; 25,1; 62,5 25,0; 24,8; 50,2	власний, <i>oP16</i> власний, <i>mP16</i>	6,2486(2) 5,151(1)	6,6652 (2) 7,257(2) β =94,22(3)	6,0523(2) 6,546(2)
Mg ₂₀ Co ₆₀ Ga ₂₀	τ ₄ S ₆ Co	32,1; 44,6; 23,3 1,1; 50,2; 48,7 0,1; 99,2; 0,7	власний, <i>oC72</i> CsCl, <i>cP2</i> Mg, <i>hP2</i>	4,987(1) 2,876(3) 2,508(1)	25,959(3) – – –	8,051(2) – 4,079(1)
Mg ₂₀ Co ₇₀ Ga ₁₀	τ ₅ Co	30,1; 60,8; 9,1 0,1; 99,2; 0,7	власний, <i>hR18</i> Mg, <i>hP2</i>	4,9295(4) 2,508(1)	– –	12,075(1) 4,079(1)
Mg ₁₅ Co ₂₀ Ga ₆₅	τ ₂ S ₅	25,1; 15,6; 59,3 2,0; 24,8; 73,2	власний, <i>mC48</i> IrIn ₃ , <i>tP16</i>	9,0873(9) 6,232(2)	9,4598(9) β=93,605(8) –	9,4361(9) 6,432(2)
Mg ₁₅ Co ₃₀ Ga ₅₅	τ ₁ τ ₃ S ₅	12,4; 25,1; 62,5 25,2; 24,7; 50,1 1,1; 24,8; 74,1	власний, <i>oP16</i> власний, <i>mP16</i> IrIn ₃ , <i>tP16</i>	6,2486(2) 5,151(1) 6,232(3)	6,6652 (2) 7,257(2) β =94,22(3) –	6,0523(2) 6,546(2) 6,431(4)
Mg ₁₀ Co ₂₀ Ga ₇₀	τ ₂ CoGa ₃ S ₄	25,2; 15,5; 59,3 0,1; 24,8; 75,1 28,4; 4,3; 67,3	власний, <i>mC48</i> IrIn ₃ , <i>tP16</i> Mg ₂ Ga ₅ , <i>oI28</i>	9,087(2) 6,232(2) 8,624(1)	9,459(3) β=93,61(3) – –	9,436(2) 6,432(2) 7,109(1)
Mg ₅ Co ₂₅ Ga ₇₀	τ ₁ CoGa ₃	12,3; 25,2; 62,5 0,2; 24,7; 75,1	власний, <i>oP16</i> IrIn ₃ , <i>tP16</i>	6,248(1) 6,233(1)	6,665(1) –	6,052(1) 6,432(2)

$\text{Mg}_5\text{Co}_{30}\text{Ga}_{65}$	τ_1	12,3; 25,2; 62,5	власний, <i>oP16</i>	6,247(1)	6,664(1)	6,053(1)
	CoGa_3	0,2; 24,7; 75,1	IrIn_3 , <i>tP16</i>	6,233(1)	–	6,432(2)
	CoGa	0,1; 50,2; 49,7	CsCl , <i>cP2</i>	2,875(2)	–	–

Досліджений ізотермічний переріз діаграми стану системи Mg-Co-Ga при 200 °C показаний на рис. 3.3. SEM зображення вибраних сплавів Mg-Co-Ga представлені на рис. 3.4. Найбільші області гомогенності мають тверді розчини, розташовані між бінарними фазами MgCo_2 і MgGa_2 . За досліджуваних умов бінарна фаза MgCo_2 розчиняє 34 ат.% Ga, а область гомогенності твердого розчину S_1 досягає еквіатомного складу MgCoGa . Бінарна фаза MgGa_2 розчиняє 4 ат.% Co. Розчинність Co в MgGa і Mg_2Ga_5 не перевищує 6 ат.%. Розчинність магнію в бінарних фазах CoGa_3 і CoGa досить незначна і не перевищує 3 ат.%.

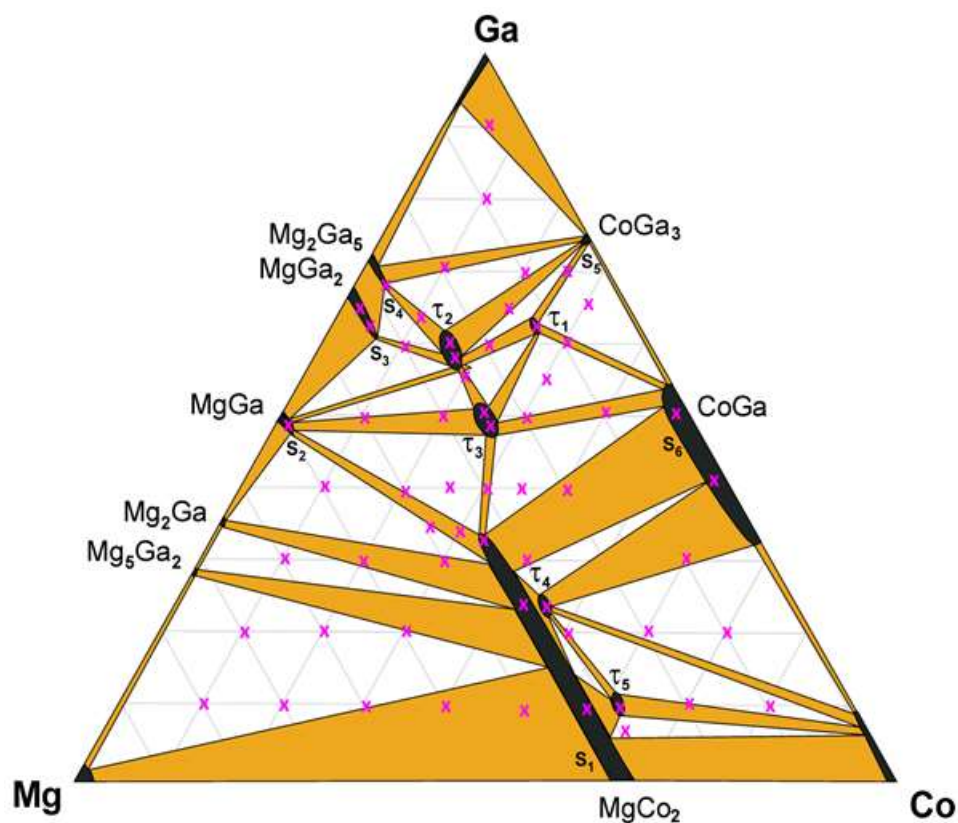


Рис.3.3. Ізотермічний переріз системи Mg-Co-Ga при 200 °C (x -номінальні складі виготовлених сплавів).

τ_1 - MgCo_2Ga_5 – новий тип структури яка тісно пов’язана з тетрагональною бінарною фазою CoGa_3 . τ_2 - $\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{Ga}_7$ також є новим типом структури і не має близьких аналогів серед відомих типів інтерметалічних сполук. З урахуванням

координації атомів цю структуру можна віднести до 9 класу за схемою класифікації Крип'якевича [139]. Кристалічна структура τ_3 -MgCoGa₂ тісно пов'язана з іншими подібними структурами, такими як YPd₂Si та Fe₃C. τ_4 -Mg_{0,74}CoGa_{0,52} і τ_5 -Mg_{0,49}CoGa_{0,15} тісно пов'язані із фазою Лавеса MgZn₂.

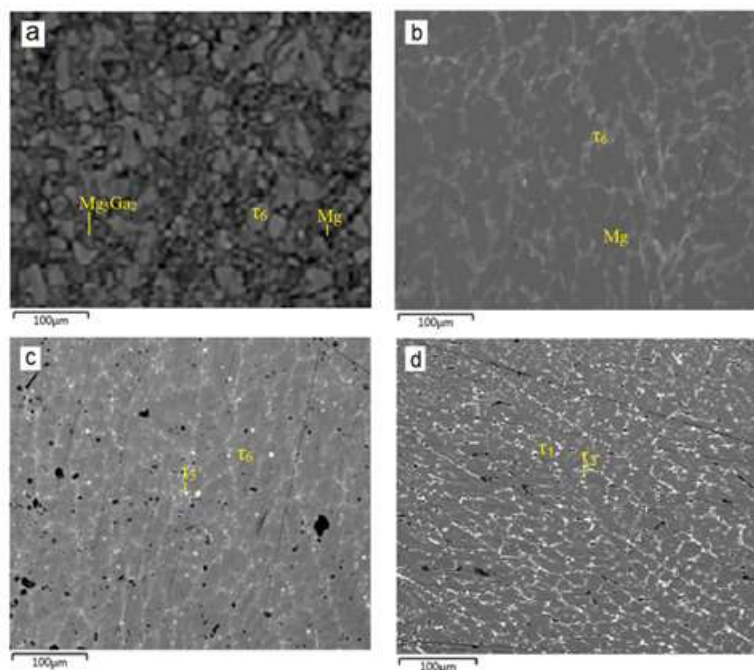


Рис. 3.4. SEM зображення вибраних сплавів системи: а – Mg₈₀Co₁₀Ga₁₀ (темна - Mg, сіра – τ_6 , темно сіра – Mg₅Ga₂); б – Mg₅₀Co₄₀Ga₁₀ (темно сіра - Mg, сіра - τ_6); в – Mg₃₀Co₃₀Ga₄₀ (сіра - τ_6 , світло сіра – τ_3); д – Mg₂₀Co₂₅Ga₅₅ (сіра – τ_1 , світла – τ_3).

3.1.3 Система Mg-Mn-Ga

Побудований ізотермічний переріз системи Mg-Mn-Ga при 200 °C показаний на рис. 3.5. Встановлено існування шести потрійних сполук: τ_1 – MgMn₄Ga₁₈ (власний структурний тип), τ_2 – MgMn₂Ga₅ (структурний тип MgCo₂Ga₅), τ_3 – Mg₂MnGa₃ (власний структурний тип), τ_4 – MgMn_{0,7}Ga_{1,3} (тип MgZn₂), τ_5 – Mg₂Mn₆Ga₅ (структурний тип Cu₅Zn₈), τ_6 – Mg₂Mn₂Ga (структурний тип β -Mn). Області гомогенності тернарних фаз τ_1 та τ_5 є в межах 8 ат. %, а для решта фаз є менше 5 ат.%. Розчинність третього компонента у бінарних фазах не

значна. Кристалографічні параметри фаз з системи Mg-Mn-Ga приведені в табл. 3.5.

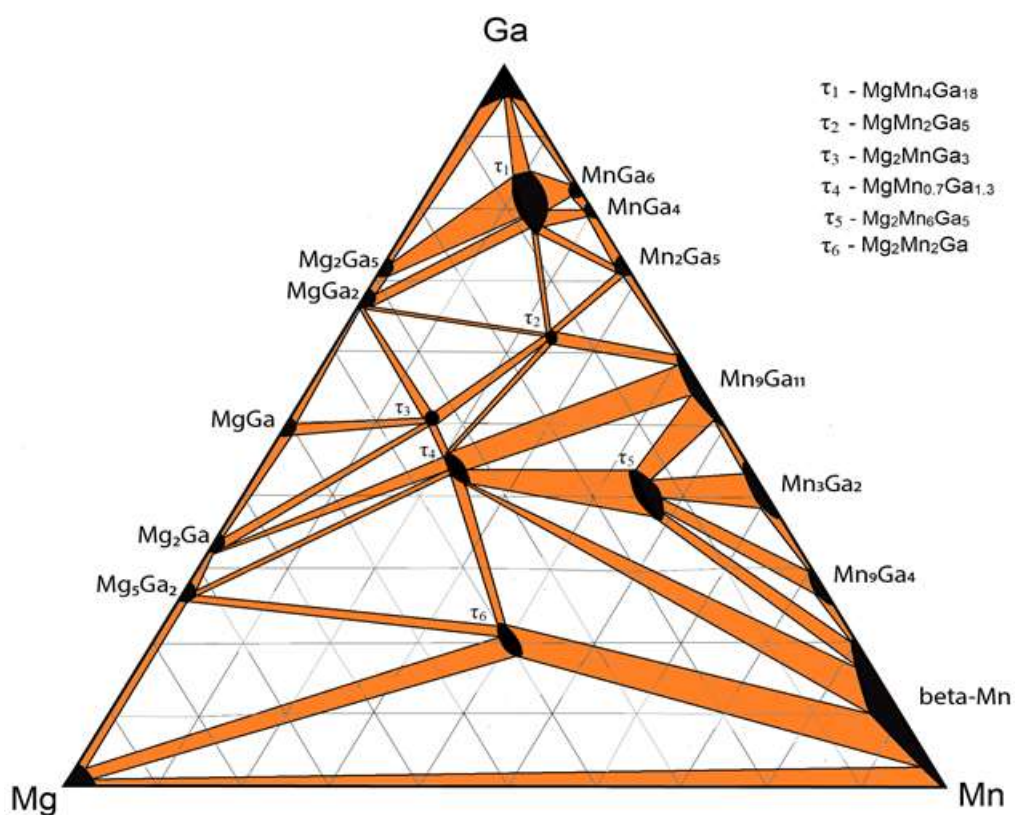


Рис. 3.5. Ізотермічний переріз системи Mg-Mn-Ga при 200 °C (x - номінальні склади виготовлених сплавів).

Таблиця 3.5. Кристалографічні параметри фаз з системи Mg-Mn-Ga.

Сполука	СТ	ПГ	Періоди комірки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
τ_1 - MgMn ₄ Ga ₁₈	власн.	<i>P4/mmm</i>	8,3116(9)	–	9,944(2)
τ_2 - MgMn ₂ Ga ₅	MgCo ₂ Ga ₅	<i>Pnmm</i>	6,26087(1)	6,6959(2)	6,0784(2)
τ_3 - Mg ₂ MnGa ₃	власн.	<i>Cmcm</i>	5,4324(1)	8,6959(3)	8,5858(2)
τ_4 - MgMn _{0,7} Ga _{1,3}	MgZn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	5,2267(1)	–	8,5724(4)
τ_5 - Mg ₂ Mn ₆ Ga ₅	Cu ₅ Zn ₈	<i>I-43m</i>	9,035(1)	–	–
τ_6 - Mg ₂ Mn ₂ Ga	β -Mn	<i>P4₁32</i>	6,3563(3)	–	–

3.1.4 Частково досліджені системи Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ge, Sn} та Mg-{Fe}-Ga

Окрім описаних вище фазових рівноваг у системах Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga решта систем Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ge, Sn} та Mg-{Fe}-Ga вивчалися на предмет утворення тернарних сполук. Підтверджено кристалічну структуру окремих тернарних сполук відомих із літератури [67-74] та одержано ряд нових тернарних фаз кристалографічні характеристики яких наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6. Кристалографічні характеристики фаз системи Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Ga, Al, Ge, Sn}

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Mg ₃ Mn ₂ Al ₁₈	власний	<i>Fd-3m</i>	14,517 14,5203(5)	–	–	[67]
MgMn ₂ Al	β-Mn	<i>P4₁32</i>	6,3569(3)	–	–	
MgFe ₂ Al	CsCl	<i>Pm-3m</i>	2,9114(3)	–	–	
Mg _{17-x} Fe _x Al ₁₂	Mg ₁₇ Al ₁₂	<i>I-43m</i>	10,457(2)	–	–	
Mg _{23-x} Fe _x Al ₃₀	Mg ₂₃ Al ₃₀	<i>R-3</i>	12,886(3)	–	21,472(7)	
Mg ₂ FeAl	W	<i>Im-3m</i>	3,535(1)	–	–	
MgCo ₂ Al	CsCl	<i>Pm-3m</i>	2,856(2)	–	–	
Mg ₃ Ni ₂ Al	Mn ₃ Ni ₂ Si	<i>Fd-3m</i>	11,5474 11,5502(4)	–	–	[68]
Mg ₂ NiAl ₂	Ce ₂ SO ₂	<i>P-3m1</i>	4,0516(7)	–	4,913(3)	
MgFe ₆ Ga ₆	ScFe ₆ Ga ₆	<i>Immm</i>	5,030(1)	8,499(2)	8,695(3)	
MgMn ₆ Ge ₆	MgFe ₆ Ge ₆	<i>P6/mmm</i>	5,150(1)	–	8,103(3)	
MgMnGe	MnAlGe	<i>P4/nmm</i>	3,963 3,972(1)	–	6,550 6,5498(2)	[70]
MgMn ₂₄ Ge ₄	α-Mn	<i>I-43m</i>	8,6488(8)	–	–	
MgFe ₆ Ge ₆	власний	<i>P6/mmm</i>	5,067 5,071(1)	–	8,045 8,048(2)	[71]
MgFeGe	MnAlGe	<i>P4/nmm</i>	3,8848 3,9718(3)	–	6,4247 6,5714(6)	[140]
MgCoGe	MnAlGe	<i>P4/nmm</i>	3,976(1)	–	6,575(2)	
MgNi _{1,6} Ge _{0,4}	MgCu ₂	<i>Fd-3m</i>	6,911 6,9187(4)	–	–	[69]
Mg _{0,45} Ni _{2,72} Ge _{2,72}	Y _{0,5} Co ₃ Ge ₃	<i>P6/mmm</i>	5,067 5,0701(6)	–	3,860 3,8591(4)	[71]
Mg ₆ Ni ₁₆ Ge ₇	Mg ₆ Ni ₁₆ Ge ₇	<i>Fm-3m</i>	11,532 11,5297(4)	–	–	[72]

Mg ₂ Ni ₃ Ge	Y ₂ Rh ₃ Ge	<i>R3m</i>	5,0300(7)	–	11,330(2)	[141]
MgMnSn	MnAlGe	<i>P4/nmm</i>	4,250 4,2498(2)	–	6,923 6,9227(4)	[70]
MgMn ₆ Sn ₆	MgFe ₆ Ge ₆	<i>P6/mmm</i>	5,517 5,5207(1)	–	9,032 9,0318(5)	[71]
Mg ₂ Co ₃ Sn _{10,01}	власний	<i>P6₃/mmc</i>	9,490 9,509(2)	–	33,555 33,549(7)	[73]
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Sn ₁₀	-	<i>тетрагон</i>	9,83	–	6,86	[74]
Mg ₂ Ni ₃ Sn	Y ₂ Rh ₃ Ge	<i>R3m</i>	5,092(1)	–	11,398(4)	
Mg _{0,23} NiSn _{1,77}	Mg ₂ Cu	<i>Fddd</i>	5,1196(3)	9,0845(4)	17,7358(9)	

3.1.5. Частково досліджені системи Mg із літєм та р-елементами

Ізотермічний переріз частини діаграми стану Mg–Li–Al при 200 °C був досліджений раніше у моїй магістерській роботі та описаний в статті [142]. На основі фазового аналізу багатих магнієм Mg–Li–Al сплавів, відпалених при 200 °C, було виявлено існування областей двох протяжних твердих розчинів Mg_{100-x-y}Li_xAl_y та Mg_{17-x}Li_{x+y}Al_{12-y}. Область гомогенності твердого розчину Mg_{100-x-y}Li_xAl_y простягається до складу Mg₇₆Li₁₂Al₁₂, що певною мірою співпадає з літературними даними, згідно з якими максимальна розчинність Li та Al в твердому розчині Mg_{100-x-y}Li_xAl_y описується складом Mg₇₆Li₁₆Al₈ [142, 143]. Максимальна розчинність Li у бінарній фазі Mg₁₇Al₁₂ досягає 10 at.% Li. Кристалічна структура твердого розчину Mg_{100-x-y}Li_xAl_y (0 < x, y < 12) в області гомогенності – гексагональна щільна упаковка (*hcp*). Розмір елементарної комірки зменшується при заміщенні атомів магнію літєм та алюмінієм, наприклад, для зразків з перерізу Mg – Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ об'єм елементарної комірки зменшується з V=46,484(3) Å³ до V=43,882(2) Å³. Параметр ґратки Mg_{17-x}Li_{x+y}Al_{12-y} зменшується з додаванням Li a=10,5997(7) до a=10,5312(5) Å.

У дисертаційній роботі ми приводимо результати подальшого модифікування сплавів Mg–Li–Al четвертим компонентом, а саме Cu з метою одержання нових тетрарних фаз. Сплави системи Mg–Li–Cu–Al синтезували із чистих металів в індукційній печі при температурі 1100 °C. Результати рентгенівського фазового та структурного аналізів дозволили ствердити утворення нової тетрарної сполуки складу Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂, структура якої була

визначена методом монокристала та підтверджена методом порошку [144]. $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ є впорядкованою надструктурою до типу $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$. Ізоструктурна сполука утворюється також в системі Mg-Li-Cu-Ga. Уточнення методом Рітвельда обох структур $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ і $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Ga}_{42}$ підтверджує їх ізоструктурність (рис. 3.6). Фактори розбіжності для $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ є: $R_p = 5,41$, $R_{wp} = 7,02$ та $\chi^2 = 1,99$; а для $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Ga}_{42}$ фази є: $R_p = 5,23$, $R_{wp} = 6,67$ та $\chi^2 = 1,84$.

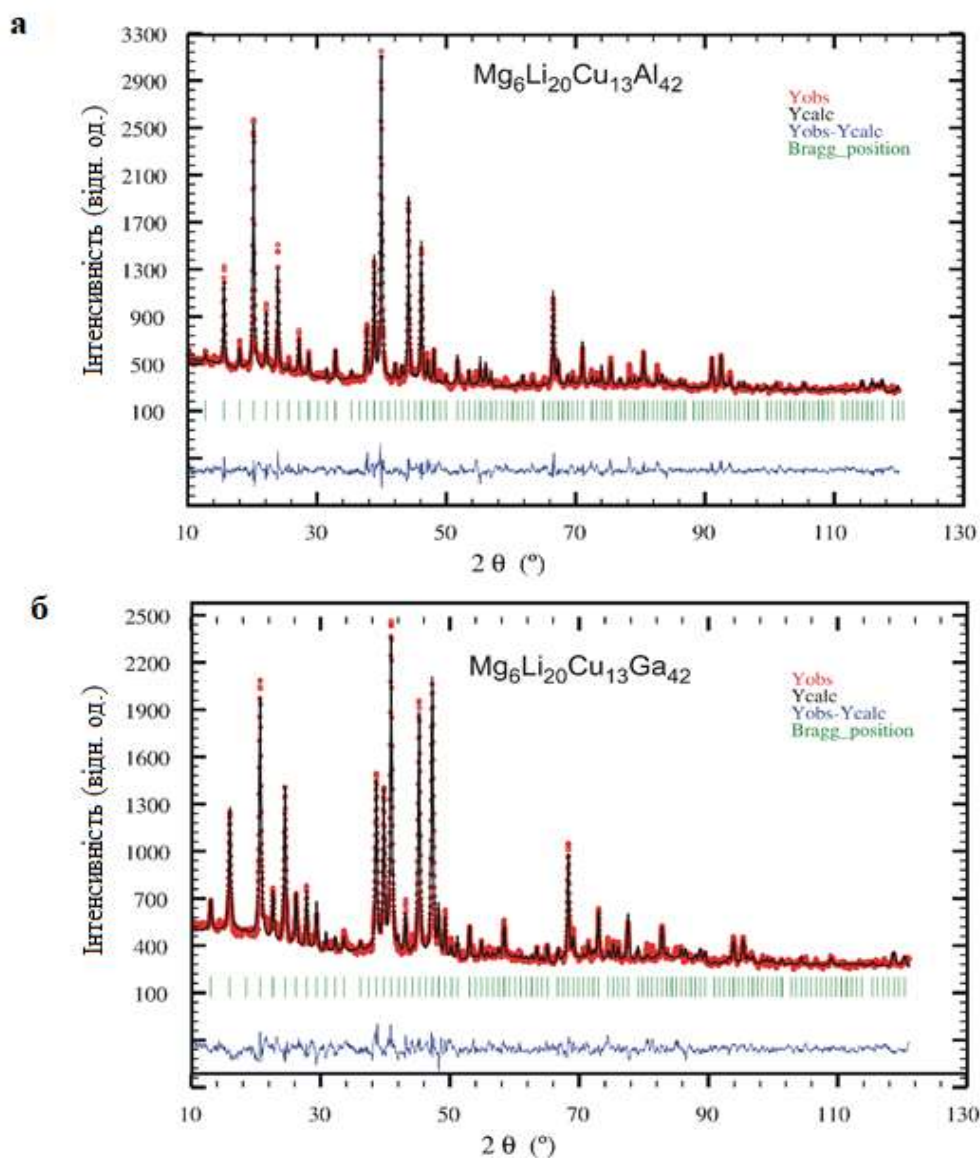


Рис. 3.6. Спостережувані (червоні кружечки), розраховані (чорна лінія) та різниці (нижня синя лінія) порошкові рентгенівські дифрактограми для $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ (а) та $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Ga}_{42}$ (б). Вертикальні смуги вказують положення бреггівських рефлексів.

Також проведено спробу часткового заміщення в тетраарній фазі $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$ атомів алюмінію на Ge і Sn. Кристалографічні характеристики одержаних фаз приведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7. Кристалографічні характеристики фаз системи Mg-Li-Cu-M (M= Al, Ga, Si і Ge)

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, (Å)
			<i>a</i>
$Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$	власн.	<i>Im-3</i>	13,8451(2)
$Mg_6Li_{20}Cu_{13}Ga_{42}$	$Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$	<i>Im-3</i>	13,6328(3)
$Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{30}Ge_{12}$	$Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$	<i>Im-3</i>	13,645(1)
$Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{30}Sn_{12}$	$Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$	<i>Im-3</i>	13,825(1)

3.2. Кристалічні структури сполук

3.2.1. Нові кубічні кластерні фази з системи Mg-Ni-Ga

В системі Mg-Ni-Ga є дві фази з кубічною сингонією і обидві володіють просторовою групою *Fd-3m* це $Mg_9Ni_6Ga_{14}$ ($a = 19,8621 \text{ Å}$) і Mg_3Ni_2Ga ($a = 11,4886 \text{ Å}$). Враховуючи що обі фази кубічні із просторовою групою *Fd-3m*, то вони можуть утворювати так звані кластерні поліедри з атомів у своїй кристалічній структурі.

Структури обох сполук було досліджено методом монокристала. Початкові атомні параметри були визначені шляхом інтерпретації прямих методів за допомогою SHELXS, а структуру було уточнено за допомогою SHELXL (повноматричний метод найменших квадратів на F_o^2). Для них були уточнені параметри заповнюваності позицій для перевірки відхилень від номінальних складів і здатності утворювати статистичні суміші. Для структури Mg_3Ni_2Ga не виявлено жодних значних відхилень від повного заповнення або статистичних сумішей. Таким чином, в кінцевих циклах уточнення була отримана повністю

впорядкована структура. Уточнення параметрів заповнення для структури $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ показує, що атоми Ga3 та Mg4 частково займають позиції $32e$ та $8a$ відповідно.

Деталі експерименту і результати уточнення для $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ та $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$ представлені в табл. 3.8. Уточнені атомні координати та параметри анізотропного теплового коливання атомів представлені в табл. 3.9 і 3.10 відповідно. Сполука $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ містить 464 атоми на елементарну комірку і тісно пов'язана з бінарним інтерметалідом $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$ [145] і тетрарною фазою $\text{Li}_{18}\text{Cu}_5\text{Ga}_{31}\text{In}_4$ [146]. Ці три структури відрізняються одна від одної різним розподілом атомів по кристалографічних позиціях. У тернарній і тетрарній фазах s -атоми металу (Mg і Li) займають чотири позиції $96g$, одну $32e$ і $8b$ і $8a$, тоді як у бінарній фазі $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$ s -атоми металу (K) займають лише три позиції $96g$, $32e$ і $8b$. Ці дві структури відрізняються також розподілом атомів d металу (Ni і Cu) і атомів галію в ПСТ (табл. 3.11). Елементарна комірка і координаційні поліедри атомів для $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ представлені на рис. 3.7. Поліедри Франка–Каспера (ФК) є типовими для всіх атомів Mg. Для атомів Mg1 поліедр є 14-вершинником ФК і має склад $[\text{Mg}_1\text{Ni}_4\text{Ga}_6\text{Mg}_4]$. Для решти атомів Mg2, Mg3 і Mg4 поліедр є 16-вершинником ФК і має склад $[\text{Mg}_2\text{Ni}_3\text{Ga}_9\text{Mg}_4]$, $[\text{Mg}_3\text{Ga}_{12}\text{Mg}_4]$ і $[\text{Mg}_4\text{Ga}_{16}]$ відповідно. Для Ni координаційні поліедри є деформованими гексагональними біпірамідами з одним атомом Mg і одним атомом Ni у вершинах кожної піраміди та шістьма атомами Ga в основах. Для Ga2 координаційний поліедр є деформованим ікосаедром з двома атомами Ni, шістьма Mg і чотирма Ga, тоді як для Ga1 і Ga3 існують дефектні ікосаедри з 11 вершинами складу $[\text{Ga}_1\text{Mg}_4\text{Ni}_7]$ і $[\text{Ga}_3\text{Mg}_5\text{Ni}_6]$ відповідно. Загалом, якщо структура утворена атомами майже однакового розміру, то спостерігається щільне упакування атомів і реалізується кубоктаедричне координаційне число КЧ = 12. Інтерметалічні сполуки з атомами дещо різних розмірів можуть приймати інший тип щільно упакованих структур, серед них структури із координаційними поліедрами Франка–Каспера (ФК) із вищим координаційним числом для більших атомів (КЧ = 14, 15, 16 тощо) та з ікосаедричною координацією для менших атомів. У класі магній вмісних сполук з

ФК координацією є багато представників, деякі з яких, такі як фази Лавеса $MgZn_2$, $MgNi_2$ і $MgCu_2$, є архетипами цього класу. Слід зазначити, що в системі $Mg-Ni-Ga$ із цими трьома структурними типами є присутні такі фази, як бінарна фаза $MgNi_2$ і тернарні фази $MgNi_{1,25}Ga_{0,75}$ (тип $MgZn_2$) і $MgNi_{1,6}Ga_{0,4}$ (тип $MgCu_2$). У всіх цих базових типах атоми магнію мають поліедри ФК, а перехідні метали мають ікосаедричну координацію. Гігантська структура з поліедрами ФК і ікосаедричною координацією атомів часто описується як кластерна фаза. У структурі $Mg_9Ni_6Ga_{14}$ атоми галію та нікелю утворюють порожні $[Ni_6Ga_6]$ ікосаедри, які інкапсульовані в $[Mg_{20}]$ додекаедри, які, у свою чергу, інкапсульовані в $[Ni_{18}Ga_{42}]$ фулереноподібні усічені ікосаедри. Міжатомні віддалі в структурах сполук $Mg_9Ni_6Ga_{14}$ і Mg_3Ni_2Ga приведені в розділі Додатки в табл. Д1 та Д2. Незначне скорочення атомних віддалей Ga-Ga і Ga-Ni свідчить про наявність додаткових ковалентних взаємодій.

Структура Mg_3Ni_2Ga кристалізується в структурному типі Mn_3Ni_2Si [147] і є першим представником цього типу серед галідів. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів для $Mg_9Ni_6Ga_{14}$ представлені на рис. 3.8.

Таблиця 3.8. Деталі експерименту і результати уточнення сполук $Mg_9Ni_6Ga_{14}$ та Mg_3Ni_2Ga .

Емпірична формула	$Mg_9Ni_6Ga_{14}$	Mg_3Ni_2Ga
Структурний тип	власний	Mn_3Ni_2Si
Молярна маса (г/моль)	1481	283,00
Симетрія	Кубічна	Кубічна
Просторова група	$Fd-3m$	$Fd-3m$
Символ Пірсона, Z	$cF464, 16$	$cF96, 16$
Розміри кристалу (мм ³)	$0,06 \times 0,05 \times 0,03$	$0,07 \times 0,05 \times 0,04$
Параметри комірки:		
$a, \text{Å}$	19,8621(6)	11,4886(17)
$b, \text{Å}$		
$c, \text{Å}$		
$V, \text{Å}^3$	7835,7 (7)	1516,4(7)
Розрах. густина ($D_{\text{розрах}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$)	5,021	4,556
Коеф. поглинання ($\mu, \text{мм}^{-1}$)	5,88	1,07

Тип сканування	φ	φ
Межі θ при зйомці кристалу ($^\circ$)	$1,8 \div 34,2$	$3,1 \div 28,1$
$F(000)$	10890	1968
Межі $h k l$	$-31 \leq h \leq 23, -28 \leq k \leq 26, -31 \leq l \leq 31$	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 15$
Загальна кількість рефлексів	30711	10535
Незалежні рефлекси	828 ($R_{\text{int}} = 0,068$)	115 ($R_{\text{int}} = 0,071$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	606	108
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}2) + (0,0364\text{P})^2 + 96,2159\text{P}]$	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}2) + (0,0103\text{P})^2 + 28,3781\text{P}]$
Дані/параметри	828/37	115/11
Фактор добротності, S	1,106	1,146
R фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,030$	$R_1 = 0,018$
	$wR_2 = 0,078$	$wR_2 = 0,042$
Коефіцієнт екстинції	0,0013(5)	0,00007(6)
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	1,47 – 1,22	0,41, –0,81

Таблиця 3.9. Координати атомів та параметри ізотропного або еквівалентного ізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ та $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$.

Атоми	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	КЗП (<1)
$\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$						
Ga1	96g	0,07835 (2)	0,07835 (2)	0,26831 (3)	0,01602 (16)	
Ga2	96g	0,08029 (2)	0,08029 (2)	0,48703 (3)	0,01686 (16)	
Ga3	32e	0,03942 (6)	0,03942 (6)	0,03942 (6)	0,0300 (6)	0,581 (5)
Ni1	96g	0,03975 (2)	0,03975 (2)	0,37919 (3)	0,01254 (15)	
Mg1	96g	0,31561 (7)	0,31561 (7)	0,12987 (9)	0,0201 (4)	
Mg2	32e	0,28003 (9)	0,28003 (9)	0,28003 (9)	0,0158 (6)	
Mg3	8b	3/8	3/8	3/8	0,0136 (11)	
Mg4	8a	1/8	1/8	1/8	0,016 (5)	0,37 (3)
$\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$						
Ga	16c	0	0	0	0,0048 (3)	
Ni	32e	0,20719 (5)	0,20719 (5)	0,20719 (5)	0,0044 (3)	
Mg	48f	0,42980 (17)	1/8	1/8	0,0044 (4)	

Таблиця 3.10, Анізотропні параметри теплового коливання атомів (\AA^2) для $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ та $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$.

Атоми	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
$\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$						
Ga1	0,0167 (2)	0,0167 (2)	0,0147 (3)	-0,0038 (2)	-0,00076 (13)	-0,00076 (13)
Ga2	0,0190 (2)	0,0190 (2)	0,0126 (3)	-0,0016 (2)	0,00333 (14)	0,00333 (14)
Ga3	0,0300 (6)	0,0300 (6)	0,0300 (6)	0,0000 (5)	0,0000 (5)	0,0000 (5)
Ni1	0,0144 (2)	0,0144 (2)	0,0088 (3)	-0,0071 (2)	-0,00001 (15)	-0,00001 (15)
Mg1	0,0216 (5)	0,0216 (5)	0,0170 (9)	0,0009 (7)	-0,0017 (5)	-0,0017 (5)
Mg2	0,0158 (6)	0,0158 (6)	0,0158 (6)	-0,0001 (6)	-0,0001 (6)	-0,0001 (6)
Mg3	0,0136 (11)	0,0136 (11)	0,0136 (11)	0,000	0,000	0,000
Mg4	0,016 (5)	0,016 (5)	0,016 (5)	0,000	0,000	0,000
$\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$						
Атоми	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga	0,0046 (3)	0,0046 (3)	0,0046 (3)	-0,0005 (2)	-0,0005 (2)	-0,0005 (2)
Ni	0,0042 (2)	0,0042 (2)	0,0042 (2)	-0,0004 (2)	-0,0004 (2)	-0,0004 (2)
Mg	0,0046 (9)	0,0041 (6)	0,0041 (6)	0,000	0,000	-0,0002 (7)

Таблиця 3.11. Розподіл атомів у ПСТ для сімейства структур, що містять ікосаедричні кластери.

ПСТ	Бінарна	Тернарна	Тетрарна
	$\text{K}_{17}\text{In}_{41}$ (Cordier & Müller, 1993)	$\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ (власні дані)	$\text{Li}_{18}\text{Cu}_5\text{Ga}_{31}\text{In}_4$ (Chahine, 1995)
96g	In1	Ni1	Ga1
96g	In2	Ga1	Ga2
96g	In3	Ga2	Ga3/Cu1
96g	K1	Mg1	Li1
32e	In4	Ga3	In1
32e	K2	Mg2	Li2
8b	K3	Mg3	Li3
8a	In5	Mg4	Li4

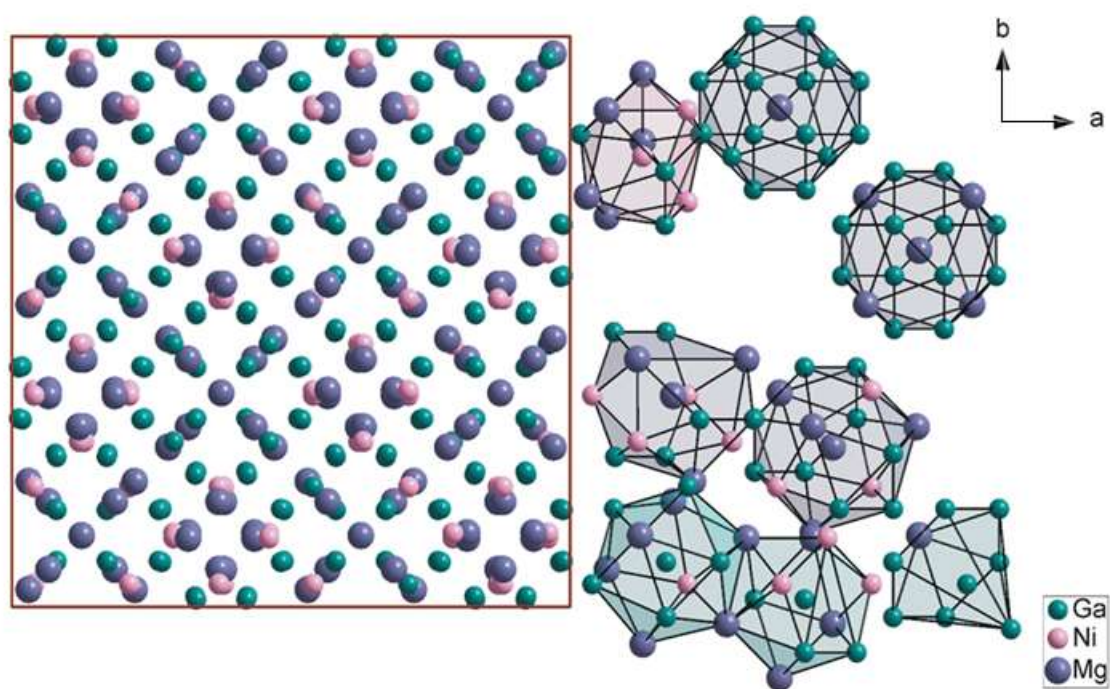


Рис. 3.7. Елементарна комірка і координаційні атомні поліедри для $Mg_9Ni_6Ga_{14}$.

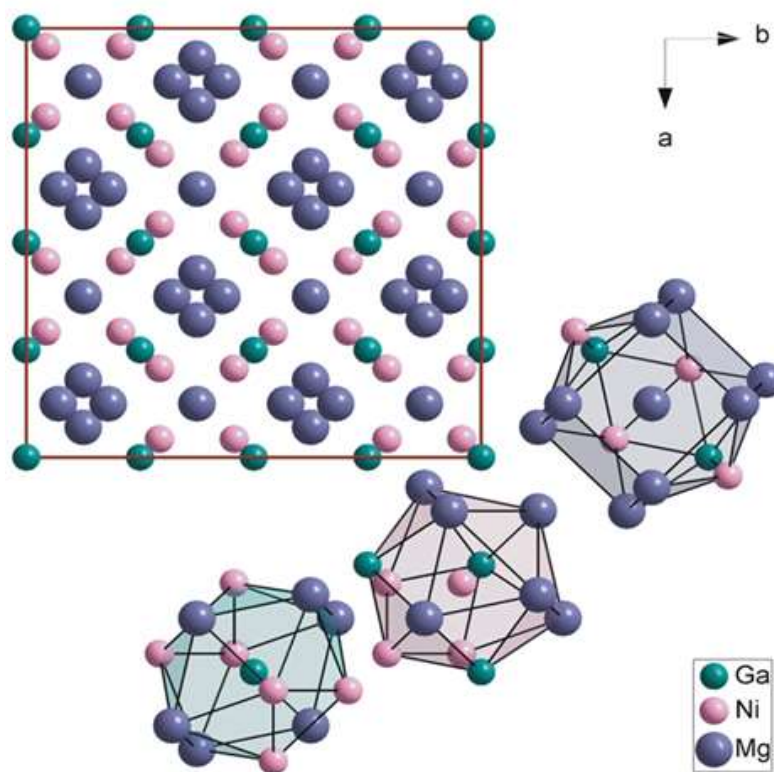


Рис. 3.8. Елементарна комірка і координаційні поліедри атомів для Mg_3Ni_2Ga .

3.2.2. Новий структурний тип MgCo_2Ga_5

В наших досліджуваних зразках до даного структурного типу належать такі фази, як MgCo_2Ga_5 ($a = 6,2486$, $b = 6,6652$, $c = 6,0523$ Å), MgNi_2Ga_5 ($a = 6,2693$ (3) Å, $b = 6,6968$ Å, $c = 6,0794$ Å), MgMn_2Ga_5 ($a = 6,26087$ Å, $b = 6,6959$ Å, $c = 6,0784$ Å). Структурний тип MgCo_2Ga_5 є ромбічним, просторова група $Pnnt$ та є близько пов'язаний з тетрагональною структурою CoGa_3 , яка кристалізується в типі $ht\text{-IrIn}_3$.

Деталі експерименту і результати уточнення для MgCo_2Ga_5 та MgNi_2Ga_5 представлені в табл. 3.12 [148].

Уточнення атомних параметрів показало, що атоми магнію займають позицію $2b$, тоді як позицію $4g$ займають атоми перехідних металів (Co, Ni або Mn), а позиції $2a$ та $8h$ займають атоми Ga1 та Ga2 відповідно. Уточнені атомні координати та параметри теплового коливання для обох структур MgCo_2Ga_5 та MgNi_2Ga_5 представлені в табл. 3.13 і 3.14 відповідно. Міжатомні віддалі в структурах сполук MgCo_2Ga_5 та MgNi_2Ga_5 приведені в розділі Додатки в табл. ДЗ.

Оскільки сполуки є ізоструктурними, на Рис. 3.9 ми наводимо елементарну комірку та координаційні поліедри лише для MgCo_2Ga_5 . Для атомів Mg і Ga1 координаційними поліедрами є кубооктаедри $[\text{Mg}(\text{Co}_2\text{Ga}_{10})]$ і $[\text{Ga1}(\text{Ni}_2\text{Ga}_8\text{Mg}_2)]$ відповідно. Для атома Ga2 притаманний 10-вершинний координаційний поліедр з усіма трикутними гранями, який можна розглядати як дефектний ікосаедр. 9-вершинні тригональні призми з трьома додатковими атомами характерні для перехідних металів Co, Ni або Mn.

Структура бінарної сполуки CoGa_3 (типу $ht\text{-IrIn}_3$) [149, 150], можна представити у вигляді укладки $[\text{GaGa}_8]$ кубів атомів галію (фрагмент типу W) і тригональні призми $[\text{CoGa}_6]$ (фрагмент типу AlB_2). Спосіб укладання цих фрагментів у площині xu відбувається наступним чином: куби з'єднані між собою бічними ребрами, а їх бічні грані з'єднані з трикутними призмами (Рис. 3.10, ліворуч). У тернарній структурі MgCo_2Ga_5 і MgNi_2Ga_5 , тригональні призми такі ж, як і в CoGa_3 , але серед кубів половина є такими ж, як у бінарній структурі, тобто це $[\text{GaGa}_8]$ (фрагмент W-типу), а друга половина з них має склад $[\text{MgGa}_8]$

(фрагмент типу CsCl). Таким чином, тернарні структури MgCo_2Ga_5 і MgNi_2Ga_5 утворюють новий гомологічний ряд сполук на основі фрагментів трьох простих типів: W, CsCl і AlB_2 . Куби $[\text{GaGa}_8]$ і $[\text{MgGa}_8]$ упаковані почергово (рис. 3.10, праворуч).

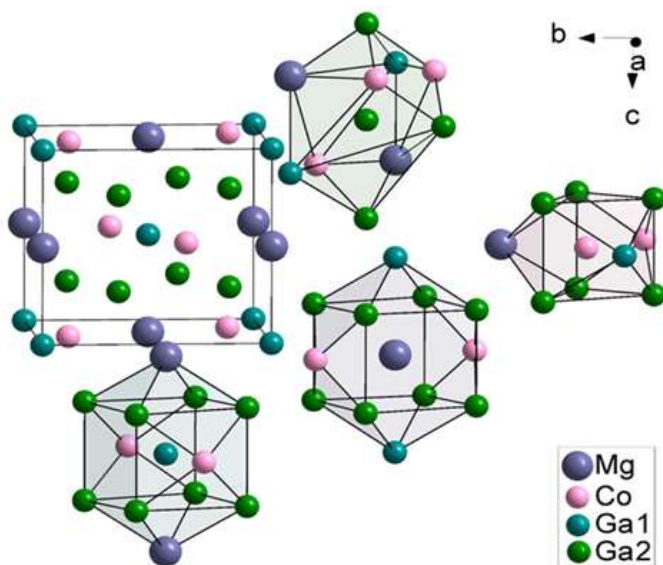


Рисунок 3.9. Елементарна комірка MgCo_2Ga_5 і відповідні координаційні поліедри.

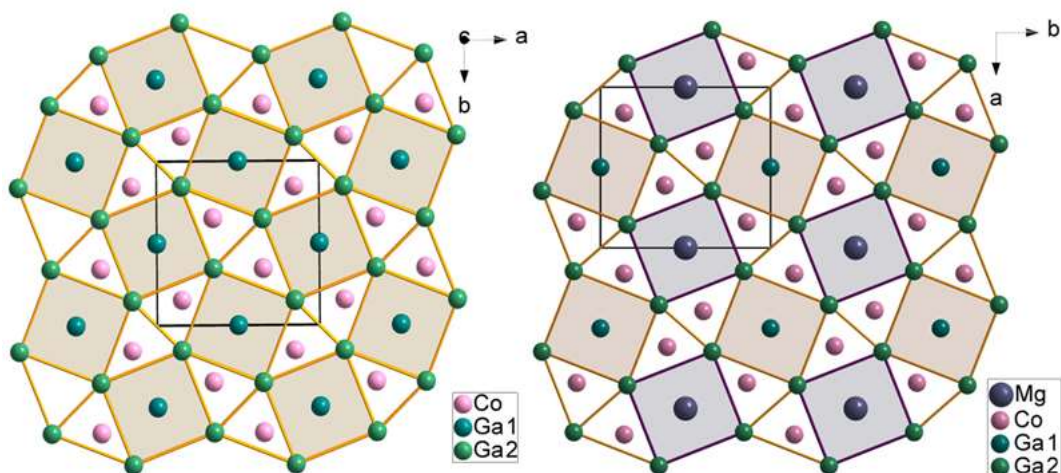


Рис. 3.10, Взаємне укладка кубів і тригональних призм у CoGa_3 і MgCo_2Ga_5 .

Склад обох фаз підтверджено за допомогою енерго-дисперсійної спектроскопії, SEM зображення та спектри EDS для MgCo_2Ga_5 і MgNi_2Ga_5 представлені на рис. 3.11.

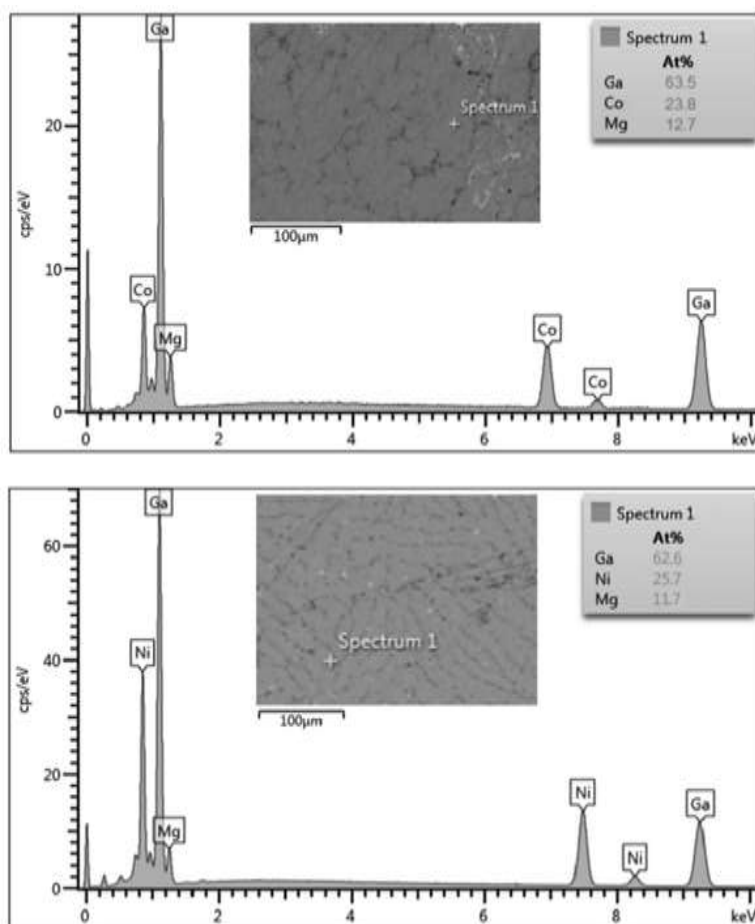


Рис. 3.11. SEM зображення та спектри EDS для MgCo_2Ga_5 (верхнє) і MgNi_2Ga_5 (нижнє).

Таблиця 3.12. Деталі експерименту і результати уточнення для MgCo_2Ga_5 та MgNi_2Ga_5 .

Емпірична формула	MgCo_2Ga_5	MgNi_2Ga_5
Склад (ЕРМА)	$\text{Mg}_{12,7(3)}\text{Co}_{23,8(2)}\text{Ga}_{63,5(2)}$	$\text{Mg}_{11,7(4)}\text{Ni}_{25,7(2)}\text{Ga}_{62,6(2)}$
Молярна маса, M_r (г/моль)	490,77	490,34
Розмір кристалу, мм	$0,07 \times 0,06 \times 0,05$	$0,06 \times 0,05 \times 0,03$
Сингонія	орторомбічна	орторомбічна
Просторова група	$Pnmm$ (№ 58)	$Pnmm$ (№ 58)
Символ Пірсона, Z	$oP16, 2$	$oP16, 2$
Розміри елементарної комірки:		
a , Å	6,2700(2)	6,2693 (3)

$b, \text{Å}$	6,6946(2)	6,6879(4)
$c, \text{Å}$	6,0789(2)	6,0647(3)
$V, \text{Å}^3$	255,16(1)	254,28(2)
Обчислена густина ($D_{\text{calc}}, \text{г/см}^3$)	6,39	6,40
Коефіцієнт абсорбції ($\mu, \text{мм}^{-1}$)	32,3	33,3
Межі θ при зйомці кристалу ($^\circ$)	4,50 ÷ 27,50	4,50 ÷ 27,50
Межі $h k l$	-8 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 8, -7 ≤ l ≤ 7	-8 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 8, -7 ≤ l ≤ 7
Рефлекси поміряні/ незалежні	3395/319	2955/320
Дані/параметри	319/26	320/26
Фактор добротності, S	1,225	1,110
R фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0259$; $wR_2 = 0,0320$	$R_1 = 0,0199$; $wR_2 = 0,0482$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1,79, -1,20	0,69, -1,02

Таблиця 3.13. Атомні координати та параметри ізотропного або еквівалентного та анізотропного теплового коливання атомів (Å^2) для MgCo_2Ga_5 .

Атоми	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	КЗП.
Mg	$2b$	0	0	1/2	0,0162(8)	1,00
Co	$4g$	0,33958(16)	0,13990(15)	0	0,0112(3)	1,00
Ga1	$2a$	0	0	0	0,0180(4)	1,00
Ga2	$8h$	0,14551(10)	0,34316(10)	0,25337(1)	0,0161(3)	1,00
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mg	0,023(2)	0,0090(18)	0,0168(19)	0,0050(15)	0,000	0,000
Co	0,0092(5)	0,0110(5)	0,0134(6)	0,0006(4)	0,000	0,000
Ga1	0,0124(7)	0,0223(7)	0,0194(7)	-0,0052(5)	0,000	0,000
Ga2	0,0153(4)	0,0155(4)	0,0176(4)	-0,0011(2)	0,0048(3)	-0,0045(2)

Таблиця 3.14. Атомні координати та параметри ізотропного або еквівалентного та аніізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для MgNi_2Ga_5 .

Атоми	ПСТ	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	КЗП
Mg	$2b$	0	0	1/2	0,0053(5)	1,00
Ni	$4g$	0,33963(11)	0,13970(11)	0	0,0068(2)	1,00
Ga1	$2a$	0	0	0	0,0063(2)	1,00
Ga2	$8h$	0,14581(7)	0,34330(7)	0,25386(6)	0,0058(2)	1,00
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mg	0,0080(13)	0,0039(14)	0,0039(12)	0,0037(10)	0,000	0,000
Ni	0,0065(4)	0,0066(4)	0,0072(4)	0,0002(3)	0,000	0,000
Ga1	0,0042(4)	0,0080(5)	0,0068(4)	-0,0022(3)	0,000	0,000
Ga2	0,0060(3)	0,0053(3)	0,0062(3)	-0,00040(15)	0,0023(2)	-0,0022(1)

3.2.3. Новий структурний тип MgCoGa_2

Кристалічна структура MgCoGa_2 була розшифрована прямими методами та уточнена у двох просторових групах, таких як $P2_1/c$ (стандартний установка) і $P2_1/n$ (нестандартна установка). Уточнені параметри ґратки для стандартної установки становлять $a = 5,1505(2)$, $b = 7,2571(2)$, $c = 8,0264(3)$ \AA і $\beta = 125,571(3)^\circ$, а для нестандартної – $a = 5,1505(2)$, $b = 7,2571(2)$, $c = 6,5464(2)$ \AA і $\beta = 94,217(3)^\circ$. Усі параметри для MgCoGa_2 уточнено до $R_I = 0,027$ і $wR_2 = 0,042$ з використанням 594 відбиттів. При аналізі особливостей кристалічної будови цієї сполуки особливу увагу приділено зв'язкам з іншими подібними структурами, такими як YPd_2Si [151] і Fe_3C [152]. Кристалографічний аналіз разом із розрахунками електронної структури вказує на наявність тривимірних багатоатомних сіток із частковим ковалентним зв'язком між атомами Ga. Це підтверджує також скорочення атомних віддалей Ga-Ga (табл. Д4).

Спочатку структура MgCoGa_2 була розшифрована прямими методами та уточнена в нестандартній моноклінній просторовій групі $P2_1/n$. Згодом ця модель була перетворена в $P2_1/c$ (стандартний вибір) за матрицею $(001 \ 010 \ 101)$ і доуточнена в цій просторовій групі.

Інтенсивності рефлексів вимірювали при кімнатній температурі на автоматичному дифрактометрі SuperNova з CCD детектором (Mo K α -випромінювання, графітовий монохроматор, ω -сканування). Деталі експерименту і результати уточнення структури підсумовані в табл. 3.15. MgCoGa₂ кристалізується як новий структурний тип, оскільки раніше не було виявлено інтерметалічної фази з аналогічною структурою.

Уточнені атомні координати та параметри ізотропного теплового коливання атомів для MgCoGa₂ приведені в табл. 3.16. Параметри анізотропного теплового коливання атомів містить табл. 3.17. Структура MgCoGa₂ містить чотири кристалографічно незалежні атомні позиції. Вміст елементарної комірки та координаційні поліедри атомів показані на рис. 3.12. Координаційні поліедри навколо атомів Mg являють собою 15-вершиний спотворений поліедр Франка–Каспера, а саме [MgGa₁₀Ni₄Mg], які через деформацію містять дві квадратні грані на додаток до трикутних граней. Ці великі поліедри та порожні октаедри [Ga₄Co₂] заповнюють елементарну комірку (рис. 3.13). Координаційні поліедри навколо атомів Co є дефектними ікосаедрами, складу [CoGa₆Mg₄Co]. Обидва атоми Ga також характеризуються ікосаедричною координацією. Для Ga1 ікосаедр типовий і має склад [Ga1Co₃Ga₄Mg₅], а для Ga2 ікосаедр дефектний - [Ga2Co₃Ga₅Mg₃].

Об'ємний сплав, з якого був обраний монокристал, також досліджувався за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) і електронного зондового мікроаналізу (EDS). Ці результати представлені на рис. 3.14. Зразок містить великі сірі кристали MgCoGa₂ (>100 мкм), темну матрицю CoGa та міжзеренну суміш компонентів із якої ростуть кристали. Дані EDS для обраних кристалів дають склад Mg_{25,5(3)}Co_{25,4(2)}Ga_{49,1(2)}, що дуже добре корелює із уточненими структурними рентгенівськими даними.

Виміряна густина становить 6,08(2) г/см³, різниця менше 1% від густини, розрахованої за даними рентгенівського дослідження монокристалів.

Таблиця 3.15. Деталі експерименту і результати уточнення для MgCoGa_2 .

Хімічна формула	MgCoGa_2
Молярна маса, M_r	222,68
Сингонія, просторова група	Моноклінна, $P2_1/c$
a , (Å)	5,1505(2),
b , (Å)	7,2571(2),
c , (Å)	8,0264(3)
β (°)	125,571(3)
V , (Å ³)	244,03(2)
Z	4
Тип випромінювання	Mo $K\alpha$
μ (мм ⁻¹)	28,48
Розмір кристалу (мм)	0,06 × 0,04 × 0,03
Дифрактометр	SuperNovaDual, Cu at zero, Atlas
Межі θ при зйомці кристалу (°)	4,19 ÷ 28,49
Межі $h k l$	$-6 \leq h \leq 6,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-10 \leq l \leq 10$
Рефлекси поміряні/ незалежні	3025, 594
R_{int}	0,035
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,021, 0,042, 1,08
К-ть рефлексів/параметри	594/37
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1,05, -0,89

Таблиця 3.16. Атомні координати та параметри ізотропного або еквівалентного теплового коливання атомів (Å²) для MgCoGa_2 .

Атоми	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mg	4e	0,1827 (3)	0,04414 (19)	0,2985 (2)	0,0049 (3)
Co	4e	0,28699 (13)	0,39736 (8)	0,19208 (8)	0,00378 (14)
Ga1	4e	0,21859 (10)	0,72437 (6)	0,08003 (7)	0,00448 (13)
Ga2	4e	0,38498 (11)	0,14078 (6)	0,03372 (7)	0,00476 (13)

Таблиця 3.17. Параметри анізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для MgCoGa_2 .

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mg	0,0046 (7)	0,0055 (7)	0,0039 (7)	0,0008 (6)	0,0021 (6)	0,0007 (6)
Co	0,0033 (3)	0,0038 (3)	0,0029 (3)	-0,0004 (2)	0,0011 (2)	-0,0005 (2)
Ga1	0,0035 (2)	0,0042 (2)	0,0036 (2)	-0,0002 (2)	0,0008 (2)	-0,0001 (2)
Ga2	0,0054 (2)	0,0049 (3)	0,0033 (2)	0,0007 (2)	0,0021 (2)	-0,0002 (2)

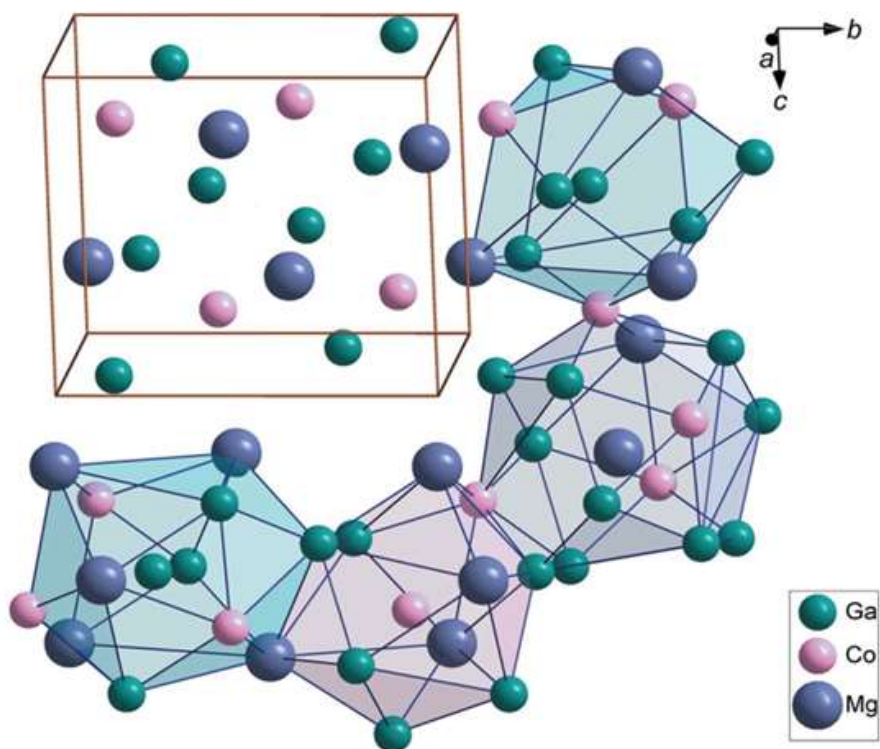


Рис. 3.12. Елементарна комірка MgCoGa_2 та координаційні поліедри атомів.

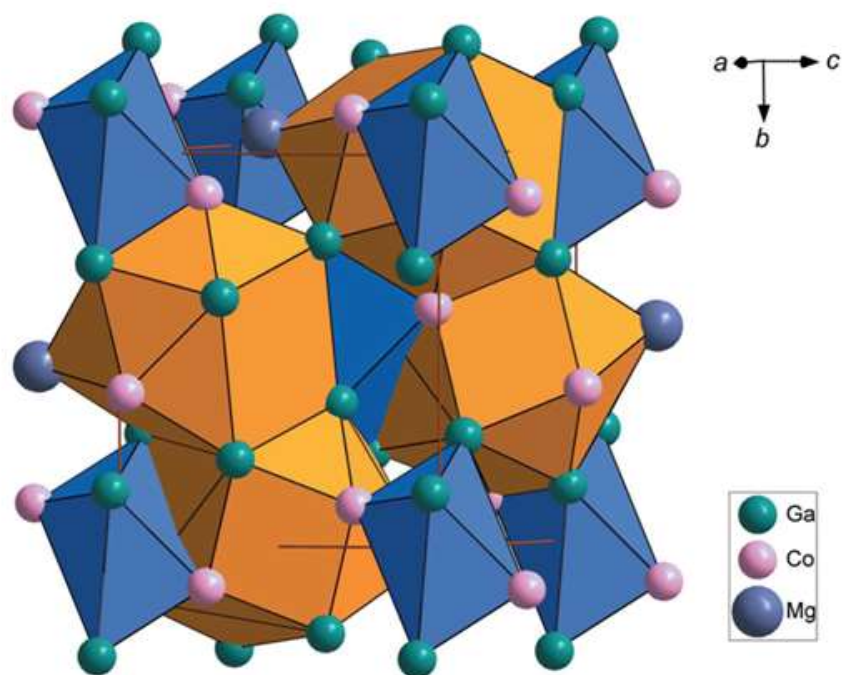


Рис. 3.13. Взаємне упакування поліедрів Франка–Каспера [MgGa₁₀Ni₄Mg] (помаранчевий) і порожніх октаедрів [Ga₄Co₂] (синій) у структурі MgCoGa₂.

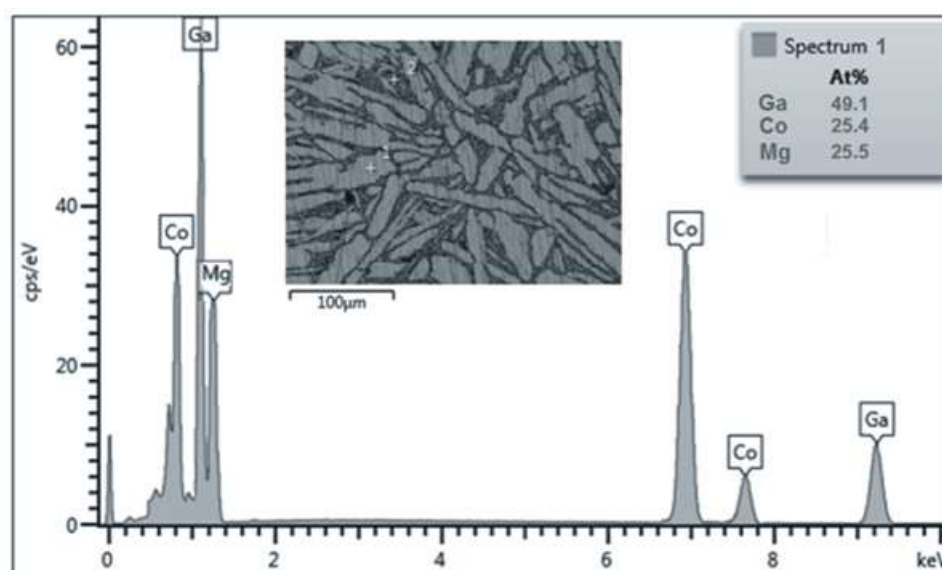


Рис. 3.14. SEM зображення та репрезентативні рентгенівські спектри з дисперсією довжини хвилі для зразка MgCoGa₂.

3.2.4. Новий структурний тип $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$

$\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ - потрійний інтерметалід із високим вмістом галію із системи Mg-Mn-Ga. SEM мікрофотографія (рис. 3.15) синтезованого сплаву $\text{Mg}_5\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{75}$ показує дрібні кристали неправильної форми (темна фаза) і невелику кількість додаткової фази (світла). За даними електронно-зондового мікроаналізу основна фаза має склад $\text{Mg}_{4,4(3)}\text{Mn}_{19,1(2)}\text{Ga}_{76,4(2)}$ (в ат.%), що відповідає емпіричній формулі $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$. Додаткова міжзернова фаза має склад $\text{Mg}_{3,9(3)}\text{Mn}_{5,3(3)}\text{Ga}_{90,8}$ (2) і є твердим розчином Mg і Mn в галії. Враховуючи те, що сполука такого складу раніше не досліджувалася, було вирішено провести повне дослідження структури методом монокристала. Дані монокристального рентгенівського дослідження показують, що ця фаза кристалізується в новому структурному типі з просторовою групою $P4/mmm$.

Деталі експерименту і результати уточнення для $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ представлені в табл. 3.18 [153]. Уточнення атомних параметрів показало, що атоми магнію займають позицію $2b$, тоді як позицію $4g$ займають атоми перехідних металів (Co, Ni або Mn), а позиції $2a$ та $8h$ займають атоми Ga1 та Ga2 відповідно. Уточнені атомні координати та параметри теплового коливання для $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ представлені в табл. 3.19 і 3.20 відповідно. Проекція елементарної комірки та координаційні поліедри атомів показані на рис. 3.16. Міжатомні віддалі в структурі $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ приведені в табл. Д5. Атоми Ga1 оточені 12 сусідніми атомами, утворюючи ікосаедр $[\text{Ga}_1\text{Ga}_9\text{Mn}_2\text{Mg}]$. Координаційним поліедром для атома Ga2 є деформована тетрагональна біпіраміда $[\text{Ga}_2\text{Ga}_5\text{Mn}]$. Дві подібні деформовані тетрагональні антипризми з одним додатковим атомом ($[\text{Ga}_3\text{Ga}_7\text{Mn}_2]$ і $[\text{Ga}_4\text{Ga}_7\text{Mn}_2]$) характерні для Ga3 і Ga4. Як для Mn1, так і для Mn2 характерні тетрагональні антипризми $[\text{Mn}_1\text{Ga}_8\text{Mn}]$ і $[\text{Mn}_2\text{Ga}_8\text{Mn}]$ з одним додатковим атомом. Атом Mg, який більший за атоми Mn і Ga, оточений 16 сусідніми атомами галію $[\text{MgGa}_{16}]$ у формі квадратного ортобікупола (октадекаедра), який є одним із твердих тіл Джонсона (J28). Оскільки тетрагонально-антипризматична координація характерна для найменших атомів, цю структуру можна віднести до класу 9 у класифікаційній схемі, запропонованій Крип'якевичем.

Таблиця 3.18. Деталі експерименту і результати уточнення для $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$.

Хімічна формула	$\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$
M_r	1499,03
Сингонія, ПГ	Тетрагональні, $P4/mmm$
a (Å)	6,3116 (9)
c (Å)	9,944 (2)
V (Å ³)	396,13 (14)
Z	1
Тип випромінювання	Mo $K\alpha$
μ (мм ⁻¹)	33,08
Розмір кристалу (мм)	0,06 × 0,04 × 0,02
Дифрактометр	Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD
Межі θ при зйомці кристалу (°)	2,10 ÷ 26,30
Межі $h k l$	$-7 \leq h \leq 7,$ $-7 \leq k \leq 7,$ $-12 \leq l \leq 11$
Рефлекси поміряні/ незалежні	5352, 288
R_{int}	0,066
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,044, 0,082, 1,41
К-ть рефлексів/параметри	288 / 27
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 14,5817P]$ де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1,56, -1,87

Таблиця 3.19. Атомні координати та параметри ізотропного або еквівалентного теплового коливання атомів (\AA^2) для $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$.

Атоми	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ga1	$8r$	0,23869 (17)	0,23869 (17)	0,23605 (15)	0,0173 (5)
Ga2	$2h$	0,5000	0,5000	0,3872 (4)	0,0558 (17)
Ga3	$4m$	0,3110 (4)	0,0000	0,5000	0,0231 (7)
Ga4	$4n$	0,1870 (4)	0,5000	0,0000	0,0183 (6)
Mn1	$2g$	0,0000	0,0000	0,3433 (4)	0,0059 (9)
Mn2	$2h$	0,5000	0,5000	0,1526 (4)	0,0077 (9)
Mg1	$1a$	0,0000	0,0000	0,0000	0,033 (4)

Таблиця 3.20. Параметри анізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$.

Атоми	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga1	0,0149 (6)	0,0149 (6)	0,0220 (8)	-0,0031 (6)	0,0063 (5)	0,0063 (5)
Ga2	0,081 (3)	0,081 (3)	0,005 (2)	0,000	0,000	0,000
Ga3	0,0080 (13)	0,0479 (17)	0,0135 (12)	0,000	0,000	0,000
Ga4	0,0106 (13)	0,0348 (15)	0,0094 (11)	0,000	0,000	0,000
Mn1	0,0046 (12)	0,0046 (12)	0,009 (2)	0,000	0,000	0,000
Mn2	0,0098 (13)	0,0098 (13)	0,004 (2)	0,000	0,000	0,000
Mg1	0,025 (6)	0,025 (6)	0,050 (12)	0,000	0,000	0,000

Тетрагональні антипризми атомів Mn2 ($x=1/2$, $y=1/2$, $z=0,1526$) об'єднані гранями основи, утворюючи відповідний кластер $[\text{Mn}_2\text{Ga}_{14}]$. Ці кластери утворюють ізольовані стовпчики вздовж осі c , а простір між ними заповнений плоскими 48_2 -сітками з атомів галію (рис. 3.17). Атоми магнію розташовані між шарами сіток у центрі чотирикутних кілець, координаційним поліедром навколо

Mg є октадекаедр Джонсона (J28). Взаємне укладання $[\text{Mn}_2\text{Ga}_{14}]$ і $[\text{MgGa}_{16}]$ показано на рис. 3.17. $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ можна віднести до кластерних інтерметалідів.

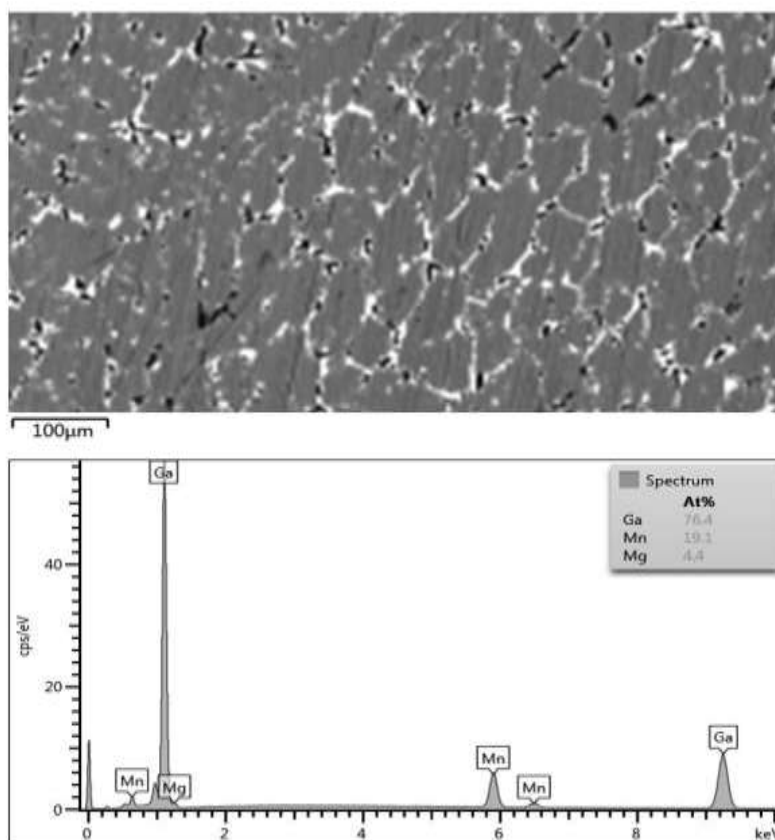


Рис. 3.15. SEM зображення та деталі спектру, отримані за допомогою аналізу ЕРМА для зразка $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$.

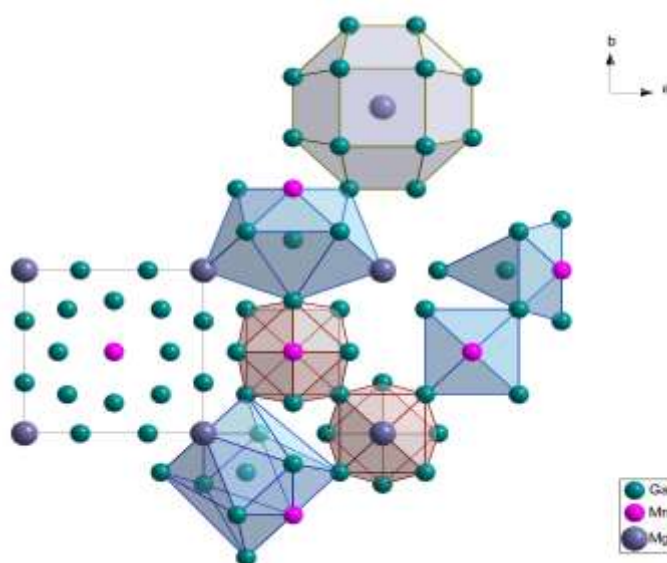


Рис.3.16. Проекція елементарної комірки $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ та координаційні поліедри атомів.

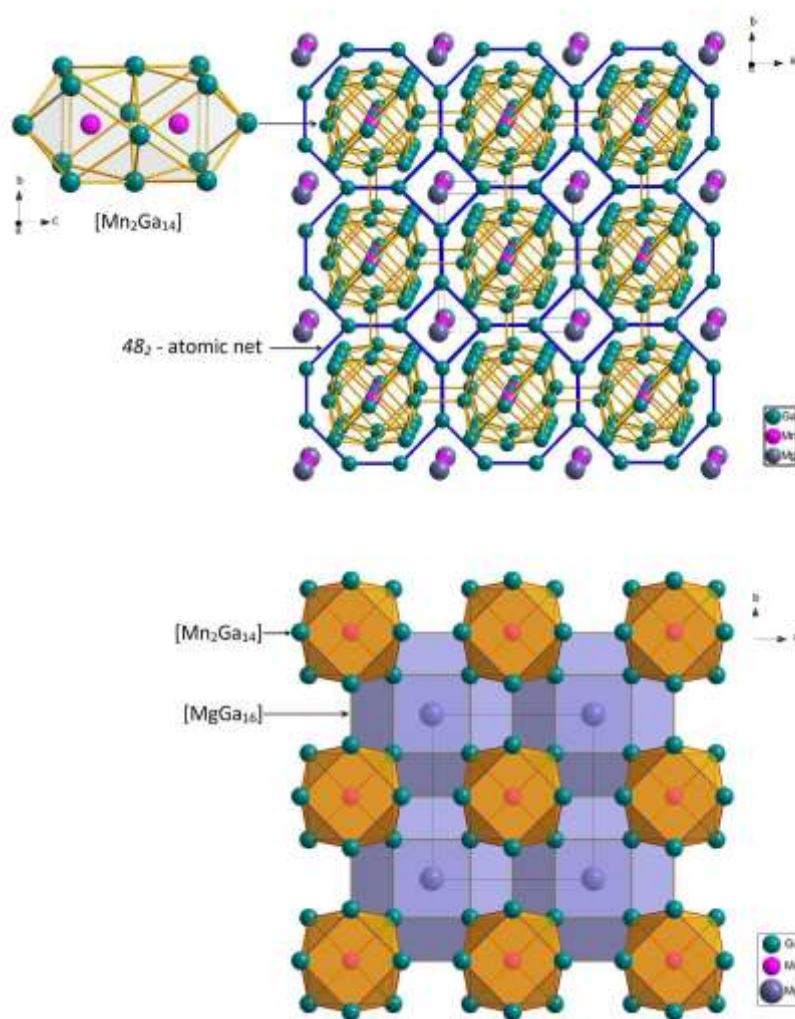


Рис. 3.17. Взаємна укладка кластерів $[\text{Mn}_2\text{Ga}_{14}]$ і $[\text{MgGa}_{16}]$ в елементарній комірці.

3.2.5. Новий структурний тип Mg_2MnGa_3

Вихідними матеріалами для синтезу зразка Mg_2MnGa_3 були магнієвий стрижень (Johnson Matthey, \varnothing 16 мм, $> 99,5\%$; поверхню стрижня спочатку обрізали на токарному верстаті для видалення поверхневих домішок), шматки марганцю (Chempur, $>99,9\%$; поверхню очищали розведеною азотною кислотою) і шматочки галію (Johnson Matthey, $> 99,9\%$). Елементи зважували в молярному співвідношенні 30:20:50 і плавляли в дуговій печі під тиском аргону при бл. 800 мбар. Аргон (Вестфалія, 99,996%) очищали за допомогою титанової губки (873 К), молекулярних сит і силікагелю. Таблетку продукту переплавляли три рази для забезпечення однорідності. Згодом у вакуумованій ампулі відпалили протягом

400 годин при 400 °С у муфельній печі з подальшим гартуванням. Зразок Mg_2MnGa_3 має світло-сірий металевий блиск і стабільний на повітрі. Відпалений зразок Mg_2MnGa_3 ретельно подрібнювали і під оптичним мікроскопом відбирали дрібні монокристали неправильної форми. Кристали приклеювали до кварцових волокон, а їх якість перевіряли фотографіями Лауе на камері Бюргера. Дані про інтенсивність відповідного кристала збирали при кімнатній температурі за допомогою дифрактометра (CAD4) з графітовим монохроматизованим Мо К α -випромінюванням. Скани були зроблені в режимі $\omega/2\theta$ і застосована емпірична поправка на поглинання на основі даних псі-сканування, а потім сферична поправка на поглинання. Деталі експерименту і результати уточнення наведено в таблиці 3.21.

Фазовий вміст об'ємного зразка Mg_2MnGa_3 та загальний елементний склад визначали методом скануючої електронної мікроскопії (SEM, TESCAN) із аналізатором EDS/WDS. Отриманий загальний склад 34,5 ат.% Mg, 17,3 ат. % Mn і 48,2 ат. % Ga (рис. 3.18), що добре узгоджується з даними, отриманими з монокристалу.

Набір експериментальних даних для Mg_2MnGa_3 показав ромбічну комірку, а систематичні вигашання були сумісні з просторовою групою *Smct*. Початкові атомні параметри були визначені автоматичною інтерпретацією прямих методів за допомогою SHELXS-97, а структуру було уточнено за допомогою параметрів анізотропного зміщення для всіх атомів за допомогою SHELXL-97. Окреме уточнення параметрів заселення виявило повну заселенність для всіх ПСТ. Всі деталі уточнення, позиційні параметри приведені в таблицях 3.21-3.22 [154]. Міжатомні відстані приведені в таблиці Дб.

Mg_2MnGa_3 це нова потрійна фаза Лавеса, яка є впорядкованою надструктурою до типу $MgZn_2$ і утворюється через значне орторомбічне спотворення вихідної гексагональної решітки. Елементарна комірка структури Mg_2MnGa_3 представлена на рис. 3.19, Сітка Кагоме із атомів Ga і Mn представлена на Рис. 3.20. Ці два рисунки показують причину ромбічної деформації. У гексагональній структурі Mg_2Cu_3Si [155] сітка Кагоме утворена виключно

атомами міді, а сусідні шари КагOME укладені за допомогою атомів кремнію. Таким чином зберігається гексагональна симетрія. У структурі Mg_2MnGa_3 атоми марганцю входять до складу всіх шарів КагOME і руйнують гексагональну симетрію. В шарах КагOME відстані Mn–Ga складають 2,53 Å, що трохи більше, ніж сума ковалентних радіусів 2,42 Å для Mn + Ga. Відстані Ga–Ga в Mg_2MnGa_3 охоплюють більш широкий діапазон від 2,57 до 2,86 Å. Ці коротші віддалі вказують на додаткову ковалентну взаємодію Ga–Ga.

Атоми магнію заповнюють порожнини, залишені тривимірною сіткою $[MnGa_3]_n$. Вони мають координаційне число 16 з трьома атомами марганцю, дев'ятьма галію і чотирма магнію, типовий поліедр Франка-Каспера. Відстані Mg–Ga коливаються від 2,90 до 3,16 Å і, отже, значно довші за суму ковалентних радіусів 2,61 Å для Mg + Ga. Координаційна оболонка магнію містить чотири атоми магнію на відстанях Mg–Mg 3,16–3,23 Å, які подібні до середньої відстані Mg–Mg 3,21 Å у структурі магнію.

Уточнені дані кристалічної структури Mg_2MnGa_3 були використані для розрахунків електронної структури. Розподіл функції локалізації електронів (рис. 3.21a) та ізоповерхні ELF (рис. 3.21б) чітко показують, що максимальне значення функції локалізації електронів ($ELF = 0,802$) знаходиться навколо атомів галію. Значна частина простору розподілу функції локалізації електронів відповідає значенням $ELF = 0,400$ – $0,450$ (зелений колір), що вказує на значну делокалізацію електронів, характерну для металевого типу зв'язку. Існування сильного зв'язку Ga–Mn і Ga–Ga в сітці КагOME підтверджується значеннями $-iCOHP$. Для відстаней Ga₂–Mn (2,532 Å) і Ga₁–Mn (2,549 Å) значення $-iCOHP$ становлять 2,138 і 2,013 eV відповідно. Для відстані Ga₂–Ga₂ (2,573 Å) і Ga₁–Ga₂ (2,698 Å) значення $-iCOHP$ становлять 1,443 і 1,077 eV відповідно. Ці досить високі значення $-iCOHP$ вказують на те, що крім металевого типу зв'язку виникає додаткова ковалентна взаємодія для Ga–Ga та Mn–Ga.

Повна та часткова густини станів (DOS) показані на рис. 3.22. Рівень Фермі (E_F) лежить у безперервній області DOS, що підтверджує металевий характер для Mg_2MnGa_3 . Дуже інтенсивний пік при $-1,5$ eV у валентній зоні, що є результатом

перекривання *d*-станів Mn, *p*-станів Ga і, частково, *s*-станів Mg, вказує на утворення атомних зв'язків, описаних вище.

Таблиця 3.21. Деталі експерименту і результати уточнення для Mg₂MnGa₃.

Хімічна формула	Mg ₂ MnGa ₃
M_r	312,72
Сингонія, ПГ	ромбічна, <i>Cmcm</i>
a (Å)	5,4324(1)
b (Å)	8,6959(3)
c (Å)	8,5858(2)
V (Å ³)	405,63(1)
Z	4
Тип випромінювання	Mo-K α
μ (мм ⁻¹)	22,8
Розмір кристалу (мм)	0,03 × 0,04 × 0,06
Дифрактометр	Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD
Межі $h k l$	$-7 \leq h \leq 7,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-11 \leq l \leq 11$
Рефлекси поміряні/ незалежні	2829, 273
R_{int}	0,0301
θ_{max}	27,50
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,0271, 0,0534, 1,042
К-ть рефлексів/параметри	273 / 24
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), e·Å ⁻³	1,68, -1,30

Таблиця 3.22. Атомні координати та параметри анізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для Mg_2MnGa_3 .

Атом	ПСТ	x	y	z	U_{eq}
Mg	8 <i>f</i>	0	0,3269(3)	0,5660(3)	0,0154(5)
Mn	4 <i>c</i>	0	0,1582(2)	¼	0,0098(4)
Ga1	4 <i>a</i>	0	0	0	0,0138(3)
Ga2	8 <i>g</i>	0,7369(1)	0,9091(1)	1/4	0,0128(3)
U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	U_{13}
0,017(1)	0,012(1)	0,017(1)	0,0012(1)	0	0
0,0111(7)	0,0083(7)	0,0102(7)	0	0	0
0,0186(6)	0,0126(6)	0,0101(5)	0(4)	0	0
0,0118(4)	0,0114(4)	0,0153(4)	0	20(3)	0

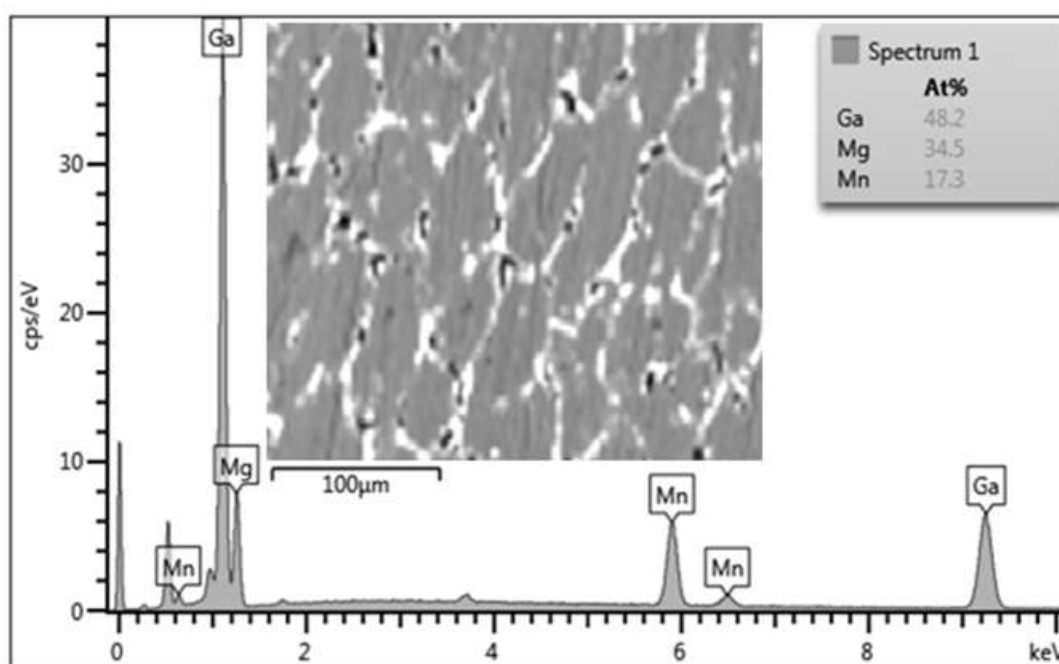


Рис. 3.18. SEM зображення та репрезентативний спектр EDS для зразка Mg_2MnGa_3 .

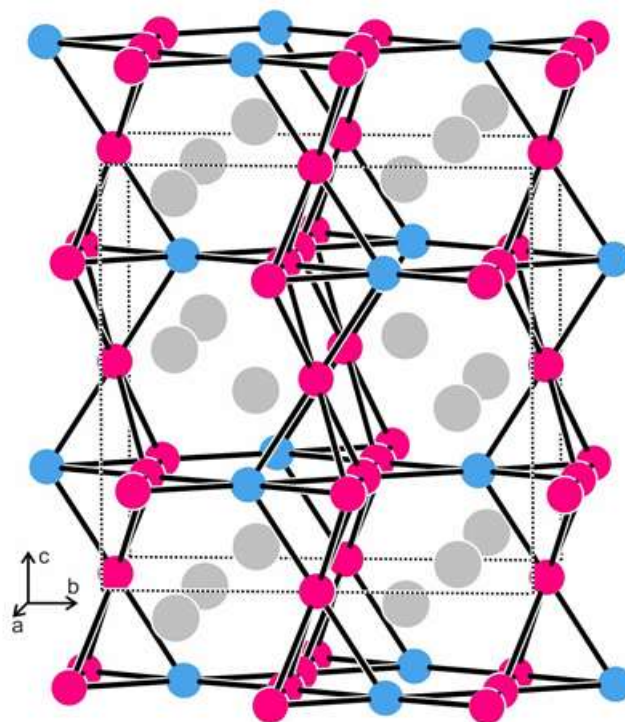


Рис. 3.19. Кристалічна структура Mg_2MnGa_3 . Атоми магнію, марганцю та галію намальовані сірим, синім та пурпуровим колами відповідно. Підкреслюється тривимірна мережа спільних граней і вершин тетраєдрів $[MnGa_3]$.

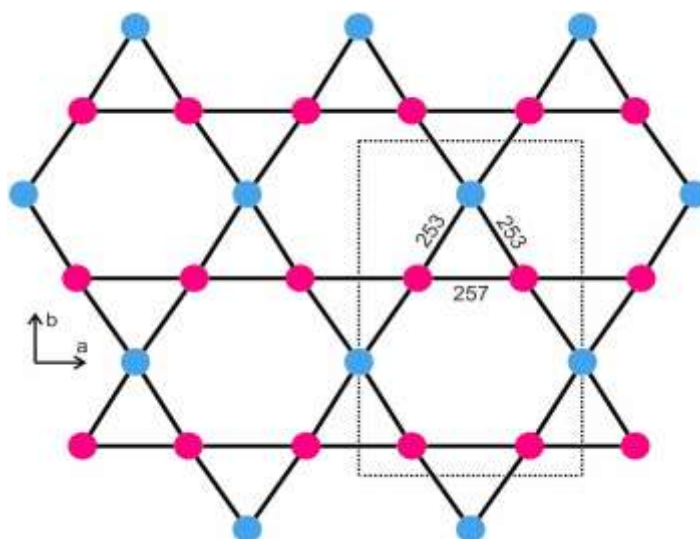


Рис. 3.20. Виріз одного шару ромбічно деформованої сітки кагоме в структурі Mg_2MnGa_3 . Атоми марганцю та галію намальовані синіми та пурпуровими колами відповідно. Вказано відповідні міжатомні відстані (у пм).

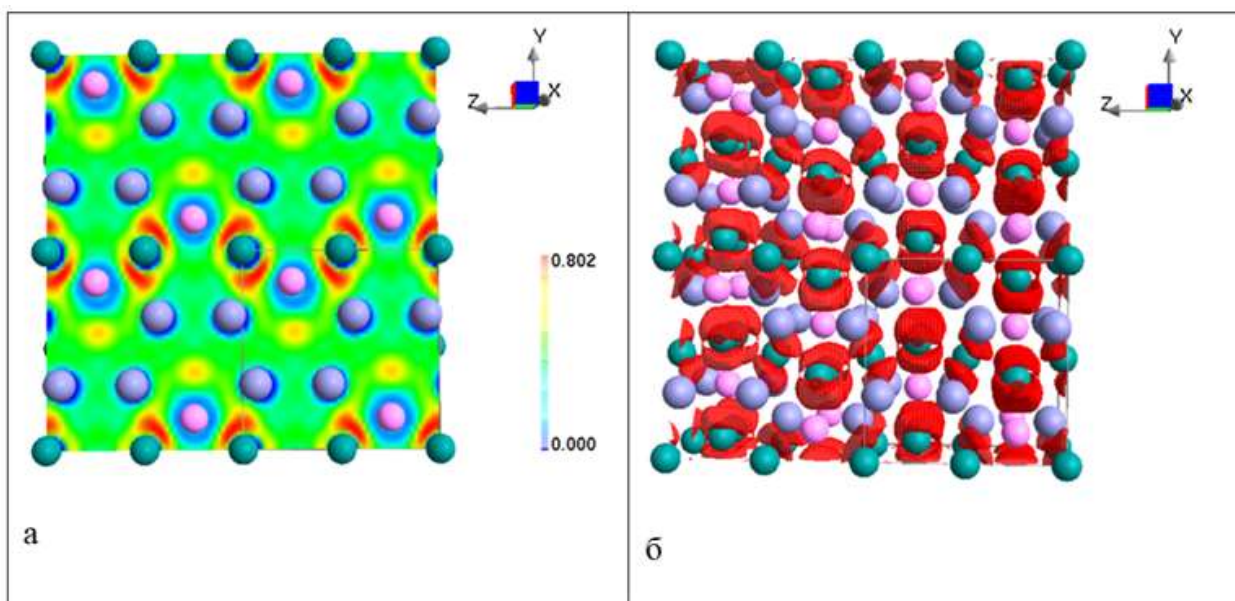


Рис. 3.21. Картування ELF (а) та ізоповерхні ELF навколо атомів (б) у структурі Mg_2MnGa_3 .

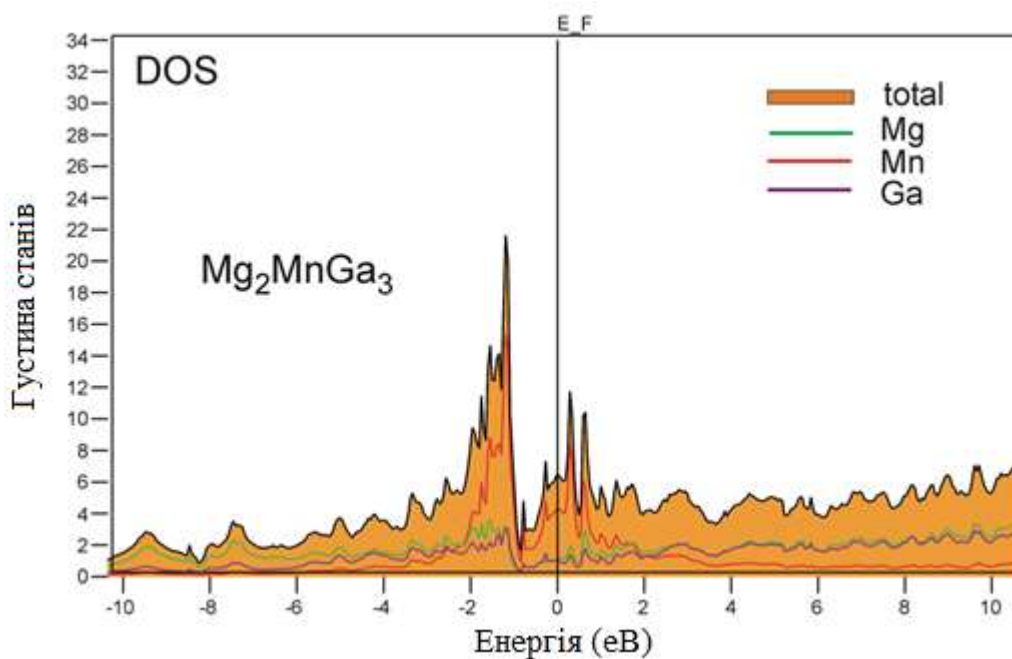


Рис. 3.22. Загальний та частковий DOS для Mg_2MnGa_3 .

3.2.6. Структура сполуки $MgNi_6Ga_6$

Кристалічна структура сполуки $MgNi_6Ga_6$ була досліджена методом монокристала та успішно розшифрована прямими методами і уточнена в просторовій групі $Immm$. Уточнені періоди комірки: $a = 4,9743(3) \text{ \AA}$, $b = 8,4482(12) \text{ \AA}$, $c = 8,6534(9) \text{ \AA}$. Початкові атомні параметри були взяті з автоматичної

інтерпретації прямих методів з подальшим різницеvim синтезом Фур'є з використанням пакетних програм SHELX-97. В кінцевому варіанті всі параметри уточнили до $R_I = 0,0386$ і $wR_2 = 0,0424$ за допомогою 237 незалежних відбить. Всі деталі експерименту та уточнення уточнення, а також позиційні параметри приведені в таблицях 3.23-3.24. Міжатомні відстані приведено в таблиці Д7.

Таблиця 3.23. Деталі експерименту і результати уточнення для $MgNi_6Ga_6$.

Емпірична формула	$MgNi_6Ga_6$
Структурний тип	$ScFe_6Ga_6$
Молярна маса, Mr (г/моль)	794,89
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction
ПГ	<i>Immm</i>
Символ Пірсона, Z	<i>oI26, 2</i>
Розміри елементарної комірки:	
$a, \text{Å}$	4,9743(3)
$b, \text{Å}$	8,4482(12)
$c, \text{Å}$	8,6534(9)
$V, \text{Å}^3$	363,65(7)
Обчислена густина (г/см ³)	7,258
Коефіцієнт абсорбції ($\mu, \text{мм}^{-1}$)	36,950
θ область (град.)	3,27÷ 26,37
Межі $h k l$	$-4 \leq h \leq 6,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-9 \leq l \leq 10$
Рефлекси поміряні/ незалежні	2056/237
К-ть рефлексів/параметри	237/28
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,0385, 0,0948, 1,13
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $e \cdot \text{Å}^{-3}$	3,61 і -1,71

Також була синтезована та уточнені періоди комірки ($a=4,9902(4)$ Å, $b=8,464(3)$ Å, $c=8,691(4)$ Å) ізоструктурної сполуки $MgPd_6Ga_6$ із використанням даних порошкової рентгенівської дифракції (дифрактометр HZG-4a, Cu K α -випромінювання).

Проекція елементарної комірки та координаційні поліедри атомів приведені на рис. 3.23. Координаційним поліедром атома магнію є 20-вершинний псевдополіедр Франка-Каспера складу $[MgNi_{12}Ga_8]$. Упаковка цих поліедрів у елементарній комірці представлена на рис. 3.24(a).

Таблиця 3.24. Атомні координати та параметри ізотропного або еквівалентного теплового коливання атомів (Å²) для $MgNi_6Ga_6$.

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	U_{iso}^*/U_{eq}	КЗП (<1)
Ga1	96g	0,078348(19)	0,078348(19)	0,26831(3)	0,01602(16)	
Ga2	96g	0,08029(2)	0,08029(2)	0,48703(3)	0,01686(16)	
Ga3	32e	0,03942(6)	0,03942(6)	0,03942(6)	0,0300(6)	0,581(5)
Ni	96g	0,03975(2)	0,03975(2)	0,37919(3)	0,01254(15)	
Mg1	32e	0,28003(9)	0,28003(9)	0,28003(9)	0,0158(6)	
Mg2	8b	3/8	3/8	3/8	0,0136(11)	
Mg3	96g	0,31561(7)	0,31561(7)	0,12987(9)	0,0201(4)	
Mg4	8a	1/8	1/8	1/8	0,016(5)	0,37(3)

Електронну структуру $MgNi_6Ga_6$ розраховано методом ТВ-LMTO-ASA. Ізоповірки функції локалізації електронів (ELF) для псевдо Франка-Каспера поліедра з 20 вершинами представлено на рис. 3.24(б). Розподіл функції електронної локалізації показано на рис. 3.25. Максимальне значення ELF спостерігається навколо атомів галію. Загальна та часткова DOS для $MgNi_6Ga_6$ представлена на рис. 3.26. Результати розрахунку електронної структури

показують, що в псевдополіедру Франка-Каспера $[\text{MgNi}_{12}\text{Ga}_8]$ галій-нікелева оболонка частково негативно заряджена, і компенсуються частково позитивно зарядженим Mg.

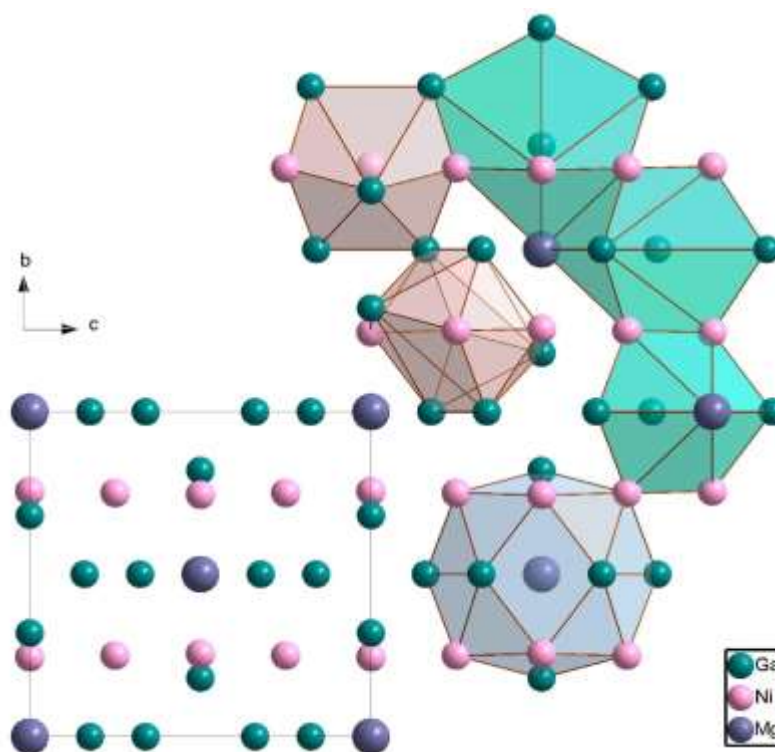


Рис. 3.23. Проекція елементарної комірки MgNi_6Ga_6 та координаційні поліедри атомів.

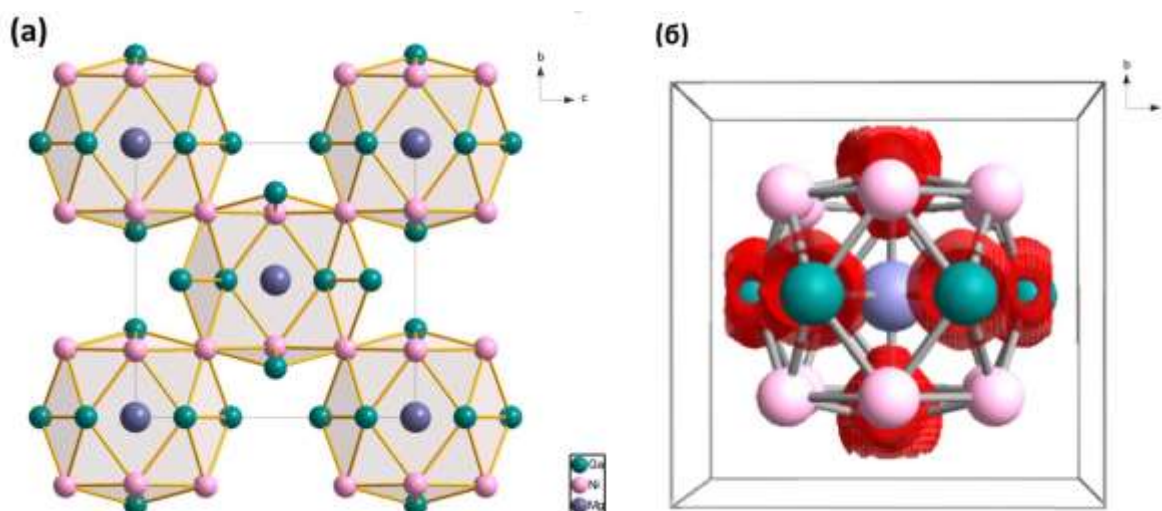


Рис. 3.24, Упаковка 20-вершинних многогранників псевдо Франка-Каспера в елементарній комірці структури MgNi_6Ga_6 (а). Ізоповхні функції локалізації електронів (ELF) для псевдо Франка-Каспера з 20 вершинами поліедра (б).

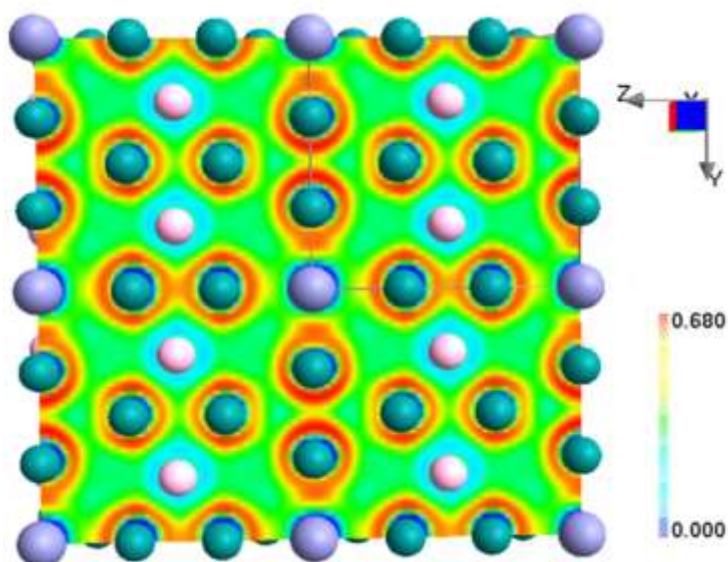


Рис. 3.25. Розподіл функції ELF у структурі MgNi_6Ga_6 .

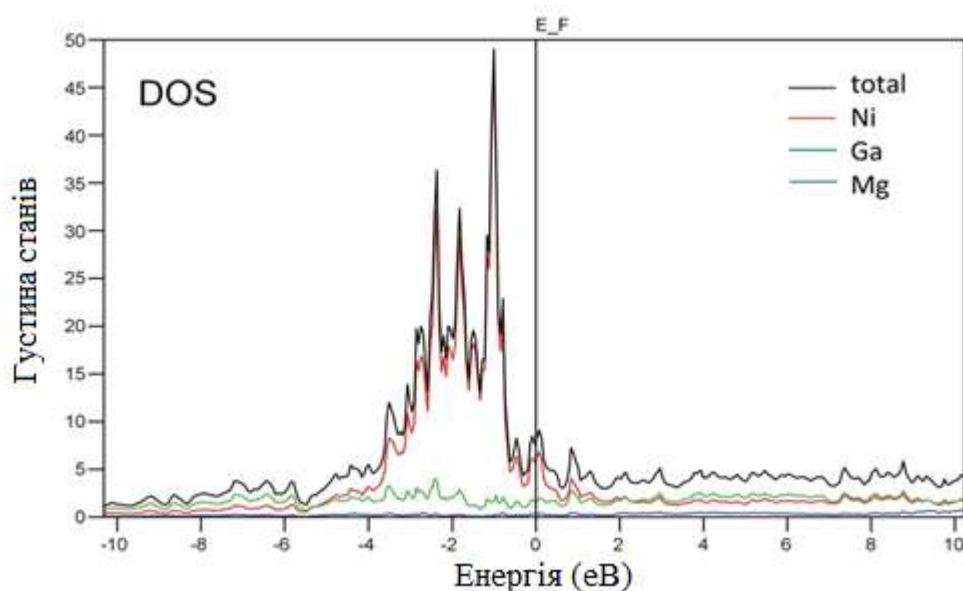


Рис.3.26. Загальний та частковий DOS для MgNi_6Ga_6 .

3.2.7. Структура сполук MgMn_6Ge_6 і MgMn_6Sn_6

У потрійній системах Mg-Mn-Ge і Mg-Mn-Sn, подібно як і в системі Mg-Ni-Ga, утворюються сполуки із співвідношенням компонентів 1:6:6, а саме складів MgMn_6Ge_6 і MgMn_6Sn_6 . Дослідження структури цих двох сполук методом монокристалу показало, що вони кристалізуються в гексагональному структурному типі MgFe_6Ge_6 , а не у ромбічному типі ScFe_6Ga_6 , який притаманий для сполуки MgNi_6Ga_6 . Деталі експерименті та результати уточнення приведені у табл.

3.25. Уточнені атомні координати та параметри ізотропного теплового коливання атомів для MgMn_6Ge_6 і MgMn_6Sn_6 приведені в табл. 3.26. Цей структурний тип належить до добре відомих серед інтерметалідів, тому його детальний кристалохімічний опис не приводимо. Проекцію структури MgMn_6Sn_6 та укладку атомних сіток приведено на рис. 3.27.

Таблиця 3.25. Деталі експерименту і результати уточнення сполук MgMn_6Ge_6 і MgMn_6Sn_6 .

Емпірична формула	MgMn_6Ge_6	MgMn_6Sn_6
Структурний тип	MgFe_6Ge_6	MgFe_6Ge_6
Молярна маса (г/моль)	777,71	1071,65
Симетрія	Гексагональна	Гексагональна
Просторова група	$P6/mmm$	$P6/mmm$
Символ Пірсона, Z	$hP13, 1$	$hP13, 1$
Розміри кристалу (мм^3)	$0,05 \times 0,05 \times 0,02$	$0,06 \times 0,04 \times 0,03$
Параметри комірки:		
$a, \text{Å}$	5,071(1)	5,5207(1)
$b, \text{Å}$		
$c, \text{Å}$	8,048(2)	9,0318(5)
$V, \text{Å}^3$	179,23(3)	238,39(2)
Розрах. густина ($D_{\text{розрах}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$)	7,206	7,301
Коеф. поглинання ($\mu, \text{мм}^{-1}$)	4,23	4,74
Тип сканування	φ	φ
θ область (град.)	$2,2 \div 30,1$	$2,2 \div 30,1$
Межі $h k l$	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 7,$ $-11 \leq l \leq 11$	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 7,$ $-11 \leq l \leq 11$
Загальна кількість рефлексів	670	840
Незалежні рефлекси	144 ($R_{\text{int}} = 0,053$)	183 ($R_{\text{int}} = 0,042$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	136	174
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}2) + (0,0364\text{P})^2 + 96,2159\text{P}]$	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}2) + (0,0364\text{P})^2 + 96,2159\text{P}]$
Дані/параметри	136/12	174/12
Фактор добротності, S	1,103	1,108
R фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,042$	$R_1 = 0,037$
	$wR_2 = 0,074$	$wR_2 = 0,062$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1,63 – 1,41	0,91, –0,86

Таблиця 3.26. Координати атомів та параметри ізотропного або еквівалентного ізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для MgMn_6Ge_6 і MgMn_6Sn_6 .

Атоми	ПСТ	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	КЗП
MgMn_6Ge_6						
Mn1	$6i$	1/2	0	0,2486 (3)	0,0153 (2)	1,00
Ge1	$2e$	0	0	0,3413 (3)	0,0166 (3)	1,00
Ge2	$2d$	1/3	2/3	1/2	0,0131 (3)	1,00
Ge3	$2c$	1/3	2/3	0	0,0125 (2)	1,00
Mg1	$1a$	0	0	0	0,0201 (4)	1,00
MgMn_6Sn_6						
Mn1	$6i$	1/2	0	0,2492 (2)	0,0141 (1)	1,00
Sn1	$2e$	0	0	0,3421 (1)	0,0105 (1)	1,00
Sn2	$2d$	1/3	2/3	1/2	0,0108 (2)	1,00
Sn3	$2c$	1/3	2/3	0	0,0117 (2)	1,00
Mg1	$1a$	0	0	0	0,0193 (3)	1,00

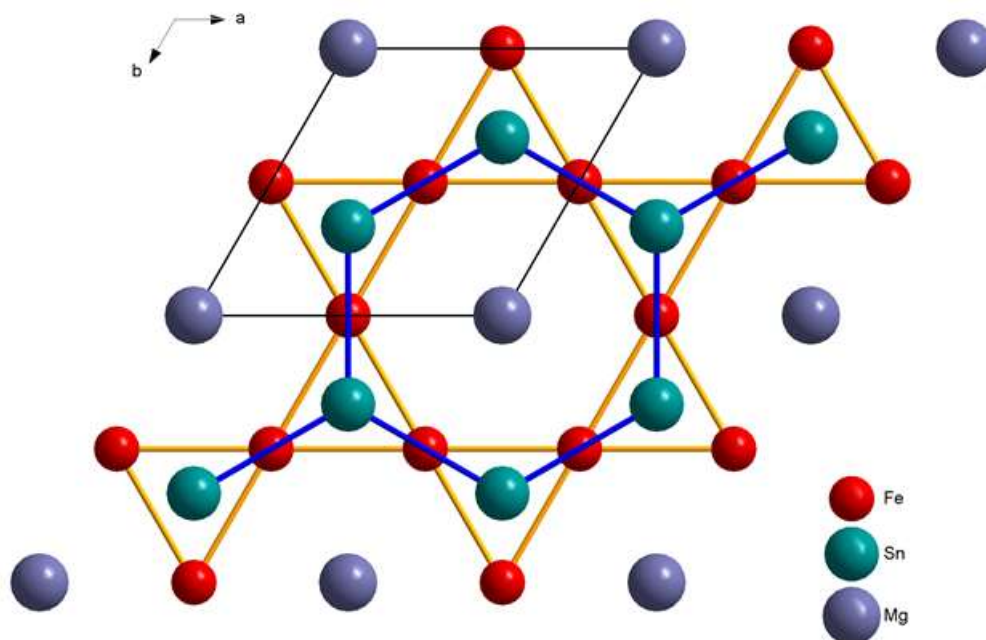


Рис. 3.27. Укладка атомних сіток в структурі MgMn_6Sn_6 .

3.2.8. Структура фаз $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ і $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Ga}$

Ізоструктурні фази $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ і $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Ga}$ кристалізуються у структурному типі $\beta\text{-Mn}$ (просторова група $P4_132$). Структуру цих сполук досліджено методом порошку на прикладі $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ та уточнено методом Рітвельда до $R_{\text{Bragg}} = 0.095$ та $R_p = 0.0883$ (табл.3.27, рис. 3.28). Розмір елементарної комірки $a = 6.3569(3)$ для $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ та $a = 6.360(1)$ Å для $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Ga}$.

Таблиця 3.27. Координати атомів та параметри ізотропного теплового коливання атомів (Å^2) для $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$.

Атоми	ПСТ	x	y	z	B_{iso}	КЗП
Mn	$12d$	0,04213(1 8)	0,04213(1 8)	0,04213(1 8)	0,64 (7)	0,68(1)
Ga	$12d$	0,04213(1 8)	0,04213(1 8)	0,04213(1 8)	0,64 (7)	0,32(1)
Mg	$8c$	0,1890(3)	0,4390(3)	1/8	0,75 (8)	1,00

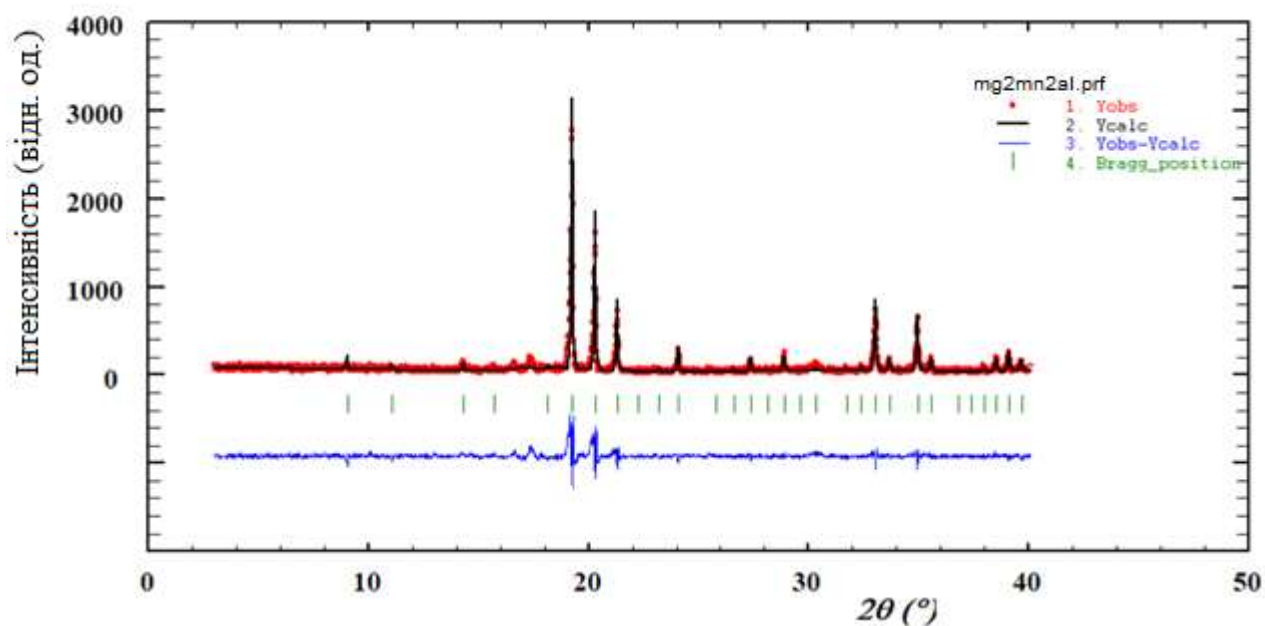


Рис. 3.28. Спостережувані (червоні кружечки), розраховані (чорна лінія) та різниці (нижня синя лінія) порошкові рентгенівські дифрактограми для $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$. Вертикальні смуги вказують положення бреггівських рефлексів.

3.2.9. Нові потрійні похідні фаз Лавеса в системі Mg-Ni-Ga

Особливістю системи Mg-Ni-Ga є те, що в квазібінарному розрізі 33,3 ат.% Mg утворюються різні типи фаз Лавеса. Бінарна гексагональна фаза Лавеса MgNi_2 розчиняє 10 ат. % Ga, а параметри елементарної комірки збільшуються від $a=4,8239(7) \text{ \AA}$, $c=15,825(1) \text{ \AA}$ до $a=4,8248(5) \text{ \AA}$, $c=15,837(1) \text{ \AA}$. При збільшенні вмісту галію до 25 ат.% у відповідному сплаві з цієї ділянки утворюється наступна фаза Лавеса, названа $\tau_1\text{-MgNi}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ з кубічним структурним типом MgCu_2 . В точці еквіатомного складу формується ще одна потрійна фаза Лавеса $\tau_2\text{-MgNiGa}$ з гексагональним структурним типом MgZn_2 . Потрійна сполука $\tau_3\text{-Mg}_2\text{NiGa}_3$ є похідною від типу MgZn_2 і утворюється при досягненні вмістом галію 50 ат. % Ga. Кристалічні структури всіх потрійних фаз Лавеса з системи Mg-Ni-Ga були досліджені методом монокристала. Кристалографічні параметри та деталі структурного уточнення для фаз Лавеса $\text{MgNi}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x=0,25$), MgNiGa та Mg_2NiGa_3 наведені в таблиці 3.28. Атомні координати, зайнятість позицій і параметри теплового колювання атомів представлені в таблиці 3.29. Структура $\tau_3\text{-Mg}_2\text{NiGa}_3$ є ізоструктурною до Mg_2MnGa_3 і може бути отримана з типу MgZn_2 за допомогою зв'язків група-підгрупа на основі формалізму Бернігаузена. Ромбічна фаза $\tau_3\text{-Mg}_2\text{NiGa}_3$ походить від гексагональної фази Лавеса MgZn_2 через сильну ромбічну деформацію від $P6_3/mmc$ до $Cmcm$ (перетворення осей: a , $a+2b$, c). Атомні сітки та взаємозв'язок відповідних фаз Лавеса приведені на рис. 3.29.

Електронну структуру Mg_2NiGa_3 розраховано методом ТВ-LMTO-ASA. Дані розрахунків електронної структури наведені на рис. 3.30 (а), (б). Кристалохімічний аналіз свідчить про те, що галій і нікель утворюють негативно заряджені $n[\text{NiGa}_3]^{m-}$ поліаніонні сітки, які компенсуються позитивно зарядженими $2n[\text{Mg}]^{m+}$ катіонами. Загальна та часткова густина станів (DOS) для сполуки Mg_2NiGa_3 (рис. 3.30 (с)) в області нижче EF демонструє значне змішування між станами Mg, Ni та Ga. Видиме число заповнення для електронних станів на рівні Фермі вказує на металеву поведінку.

Таблиця 3.28. Кристалографічні характеристики, параметри збору даних та результати уточнення для $\text{MgNi}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x=0,25$), MgNiGa , Mg_2NiGa_3 .

Емпірична формула	$\text{MgNi}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x=0,25$)	MgNiGa	Mg_2NiGa_3
Структурний тип	MgCu_2	MgZn_2	Mg_2MnGa_3
Молярна маса, M_r (г/моль)	151,45	154,14	316,47
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction	Bruker Кappa APEXII	Xcalibur Oxford Diffraction
ПГ	$Fd-3m$	$P6_3/mmc$	$Cmcm$
Символ Пірсона, Z	$cF24$, 8	$hP12$, 4	$oS24$, 4
Розміри елементарної комірки:			
a , Å	7,0781(2)	5,0781(3)	5,4152(10)
b , Å			8,6512(13)
c , Å		8,1943(12)	8,5621(15)
V , Å ³	354,61(3)	183,00(3)	401,12(12)
Густина (D_{calc} , г/см ³)	5,722	5,944	5,241
Коефіцієнт абсорбції (μ , мм ⁻¹)	25,572	29,214	24,631
θ область (град.)	4,98 ÷ 32,66	4,63 ÷ 26,32	4,44 ÷ 26,37
Межі $h k l$	$-6 \leq h \leq 6$, $-7 \leq k \leq 7$, $-10 \leq l \leq 10$	$-6 \leq h \leq 6$, $-6 \leq k \leq 6$, $-10 \leq l \leq 9$	$-6 \leq h \leq 6$, $-10 \leq k \leq 8$, $-10 \leq l \leq 9$
Рефлекси поміряні/ незалежні	188/47	2076/91	1192/249
К-ть рефлексів/параметри	47/5	91/14	249/23
Goodness-of-fit on F^2	1,25	1,441	1,23
R фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0173$; $wR_2 = 0,0440$	$R_1 = 0,0142$; $wR_2 = 0,0361$	$R_1 = 0,0534$; $wR_2 = 0,1307$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,81, -0,71	0,41, -0,57	1,32, -2,62

Таблиця 3.29, Атомні координати та параметри ізотропного або еквівалентного теплового коливання атомів (\AA^2) для $\text{MgNi}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x=0,25$), MgNiGa і Mg_2NiGa_3

$\tau_1\text{-MgNi}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$						
Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	КЗП (<1)
Mg	$8a$	1/8	1/8	1/8	0,0082(10)	
Ni/Ga	$16d$	0	1/2	0	0,0112(5)	0,56/0,44
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mg	0,0082(10)	0,0082(10)	0,0082(10)	0	0	0
Ni/Ga	0,0112(5)	0,0112(5)	0,0112(5)	-0,00044(17)	-0,00044(17)	-0,00044(17)
$\tau_2\text{-MgNiGa}$						
Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	КЗП (<1)
Ga1/ Ni1	$6h$	0,17016(5)	0,34033(11)	1/4	0,0142(3)	0,51/0,49
Ga2/ Ni2	$2a$	0	0	0	0,0162(3)	0,49/0,51
Mg	$4f$	2/3	1/3	0,0625(3)	0,0133(4)	
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga1/ Ni1	0,0182(3)	0,0108(4)	0,0113(4)	0,0054(2)	0	0
Ga2/ Ni2	0,0201(4)	0,0201(4)	0,0083(5)	0,0100(2)	0	0
Mg	0,0128(6)	0,0128(6)	0,0141(9)	0,0064(3)	0	0
$\tau_3\text{-Mg}_2\text{NiGa}_3$						
Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Зап. (<1)
Ga1	$4a$	0	0	1/2	0,0147(8)	
Ga2	$8g$	-0,2637(3)	-0,0912(2)	1/4	0,0137(7)	
Ni	$4c$	0	0,1579(3)	1/4	0,0205(9)	
Mg	$8f$	0	0,3271(5)	0,5651(6)	0,0163(12)	
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga1	0,0201(13)	0,0100(11)	0,0139(12)	0,0007(8)	0	0
Ga2	0,0132(10)	0,0097(9)	0,0182(10)	0	0	-0,0025(6)
Ni	0,0224(17)	0,0148(15)	0,0243(16)	0	0	0
Mg	0,019(3)	0,012(2)	0,017(3)	0,0013(18)	0	0

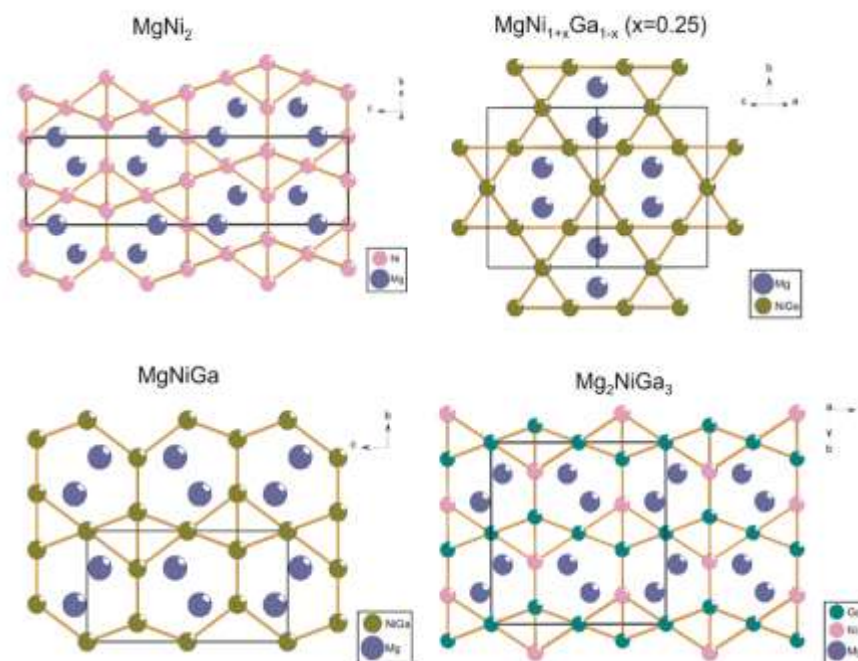


Рис. 3.29. Атомні сітки у фазах Лавеса $MgNi_2$, $MgNi_{1+x}Ga_{1-x}$ ($x=0,25$), $MgNiGa$ і Mg_2NiGa_3 .

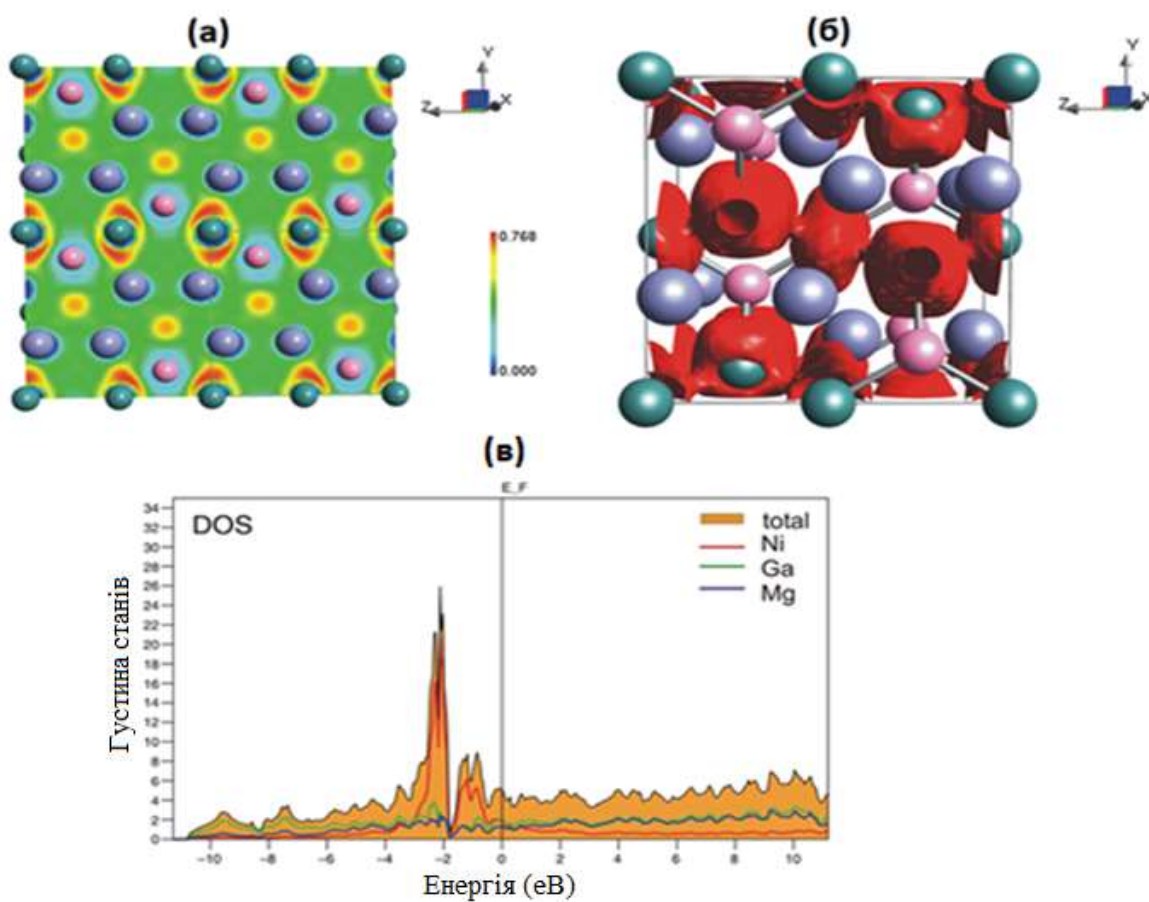


Рис. 3.30. Відображення функції локалізації електронів (ELF) (а), ізоповерхні ELF (б), загальна та часткова DOS (в) для Mg_2NiGa_3 .

3.2.10. Нові потрійні похідні фаз Лавеса в системі Mg-Co-Ga

При систематичному дослідженні сплавів із потрійної системи Mg-Co-Ga виявлено утворення трьох фаз на перерізі 33 ат.% Mg. Із відпалених зразків методом механічної фрагментації були відібрані монокристали неправильної форми. Поміри інтенсивностей рефлексів проводили на автоматичному дифрактометрі Xcalibur з CCD детектором (MoK α -випромінювання, графітовий монохроматор).

Початкові атомні параметри були визначені прямими методами з SHELXS. Структуру було уточнено за допомогою SHELXL. Параметри заповнюваності позицій були уточнені для цих структур, щоб перевірити наявність відхилень від номінального складу та здатність утворювати статистичні суміші. Уточнення монокристалів дає наступний склад фаз для $Z=1$: Mg₄Co₄Ga₄, Mg_{23,52}Co₃₂Ga_{16,48}, and Mg_{5,38}Co_{11,04}Ga_{1,59}. Загалом бінарні фази Лавеса (LP) мають співвідношення компонентів 1:2, наприклад, MgZn₂, MgNi₂ та MgCu₂, тому відповідно формули фаз Лавеса із системи Mg-Co-Ga наводяться як MgCoGa (для $Z=4$) – фаза I, Mg_{0,74}CoGa_{0,52} (для $Z=32$) – фаза II, і Mg_{0,49}CoGa_{0,15} (для $Z=11$) – фаза III.

Кристалографічні параметри та деталі структурного уточнення для цих фаз (I-III) представлені в табл. 3.30. Фаза I кристалізується у структурному типі MgZn₂ (гексагональна LP). Уточнення атомних координат, заповнення та параметрів теплового коливання показує, що атоми кобальту та галію дійсно утворюють статистичні суміші в положеннях $2a$ та $6h$. Атоми магнію впорядковано займають $4f$ позицію. Уточнені атомні координати та параметри теплового коливання атомів представлені в таблицях 3.31 та 3.32 відповідно.

Ромбічна фаза II (Mg_{0,74}CoGa_{0,52}) містить 72 атоми в елементарній комірці і тісно пов'язана з фазами Лавеса. У цій фазі Mg займає три позиції $8f$, серед яких дві позиції повністю зайняті, а одна позиція заповнена як статистична суміш 0,94 Mg/0,06Ga. Інші положення (чотири $4c$, одне $8f$ і три $8g$) зайняті різними за складом статистичними сумішами Co/Ga. Уточнені атомні координати, параметри теплових коливань представлені в таблицях 3.33 та 3.34 відповідно. Міжатомні віддалі приведені в табл. Д8. Елементарна комірка і координаційні поліедри

атомів представлені на рис. 3.31, Координаційні поліедри для всіх атомів Mg є 16-вершинні поліедри Франка-Каспера. Для всіх статистичних сумішей Co/Ga координаційний поліедр є деформованим ікосаедром (к.ч. = 12). Атоми Co/Ga утворюють тривимірні сітки, із тетраедрів з'єднаних вершинами та спільними гранями, вздовж осі Z. Атоми магнію в площині X-Y утворюють б₃-гофровані сітки (рис. 3.32). В упорядкованих гексагональних бінарній MgZn₂ і тернарній Mg₂Cu₃Si фазах Лавеса тетраедри утворені виключно атомами цинку або міді відповідно. У фазі II тетраедри з'єднані спільними вершинами. Очевидно, що зміна зайнятості вершин тетраедра призводить до ромбічного спотворення. Подібна поведінка також чітко спостерігалася для раніше описаного потрійної фази Лавеса Mg₂MnGa₃.

Структура тригональної фази III сильно неупорядкована, про що свідчить наявність сусідніх атомних взаємовиключаючих позицій, які не можуть бути зайняті одночасно (табл. 3.35 та 3.36). Таким чином, в усередненій структурі Mg_{0,49}CoGa_{0,15} можна вибрати дві підкомірки (A і B) із співвідношенням кількості підкомірок A до підкомірок B 9:1 (рис. 3.33). Підкомірка A містить атоми Mg, Co₁ і Co₂, але не містить Ga₁ або Ga₂. Атом магнію повністю займає позицію bc, а Co₁ і Co₂ займають позиції 3a і 9d відповідно. В результаті було отримано склад Mg₆Co₁₂ (для Z=1) або MgCo₂ (для Z=6). Підкомірка A тісно пов'язана з типом MgZn₂. Подібно до батьківської структури, координаційні многогранники для Mg у цій підкомірці є 16-вершинним многогранником ФК. Для атомів Co₁ і Co₂ координаційним многогранником є ікосаедр. Підкомірка B містить атоми Co₁, Ga₁ і Ga₂, але не містить атомів Mg або Co₂. Атом кобальту повністю займає позицію 3c, Ga₁ частково займає позицію 18h, а Ga₂ повністю займає позицію ba. Для атомів Co₁ і Ga₂ координаційний поліедр є типовим ікосаедром і його деформованим аналогом відповідно. Координаційним поліедром для атома Ga₁ є спотворений 15-вершинник ФК. Склад підкомірки B можна описати як Co₃Ga₁₅ (для Z=1) або CoGa₅ (для Z=3). Ця гіпотетично існуюча структура CoGa₅ не має близьких аналогів серед відомих структурних типів.

Таблиця 3.30. Кристалографічні параметри та деталі структурного уточнення для фаз I, II та III.

	I- MgCoGa	II- Mg _{0,74} CoGa _{0,52}	III- Mg _{0,49} CoGa _{0,15}
Хімічна формула	MgCoGa	Mg _{0,74} CoGa _{0,52}	Mg _{0,49} CoGa _{0,15}
Структурний тип	MgZn ₂	власний	власний
Mг (г/моль)	152,96	112,70	81,45
ПГ	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Cmcm</i>	<i>R3m</i>
<i>a</i> , Å	5,0151(5)	4,9868(9)	4,9296(2)
<i>b</i> , Å		25,959(4)	
<i>c</i> , Å	8,1086(9)	8,0508(11)	12,0744(7)
<i>V</i> , Å ³	176,62	1042,19	254,11
Символ Пірсона, <i>Z</i>	<i>hP12</i> , 4	<i>oC72</i> , 32	<i>hR14</i> , 11
<i>D</i> _{calc} , (г/см ³)	5,75	5,74	5,86
θ область (°)	4,69 □ 35,37	2,98 □ 26,37	5,07 □ 27,85
μ (мм ⁻¹)	24,4	23,1	22,0
Розмір крист. (мм)	0,03 × 0,02 × 0,01	0,05 × 0,04 × 0,02	0,04 × 0,03 × 0,02
Дифрактометр	Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD	Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD	Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD
Метод сканування	ω scans	ω scans	ω scans
Рефлекси поміряні/ незалежні	2830, 177	6142, 640	1136, 97
<i>R</i> _{int}	0,047	0,093	0,070
θ_{\max} , θ_{\min} (°)	35,37, 4,69	26,37, 2,98	5,07, 27,85
К-ть рефлексів/параметри в	177/14	640/56	97/11
Вагова схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0289P)^2+0,4871P]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0340P)^2]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0533P)^2+5,511P]$
$R[F^2 > 2 \sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, <i>S</i>	0,025, 0,064, 1,274	0,034, 0,089, 0,903	0,034, 0,079, 1,178
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e·Å ⁻³)	0,92, -0,92	2,36, -1,02	1,68, -1,03

Таблиця 3.31. Атомні координати та параметри еквівалентного теплового коливання атомів (\AA^2) для I- MgCoGa.

Атоми	ПСТ	x	y	z	U_{eq}	КЗП (Co/Ga)
(Co/Ga)1	$6h$	0,17012(6)	0,34024(11)	1/4	0,0130(2)	0,50(2)/0,50(2)
(Co/Ga)2	$2a$	0	0	0	0,0153(3)	0,50(3)/0,50(3)
Mg1	$4f$	1/3	2/3	0,5625(3)	0,0126(4)	1,0

Таблиця 3.32. Параметри анізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для I- MgCoGa.

Атоми	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
(Co/Ga)1	0,0167(3)	0,0091(3)	0,0106(3)	0,00457(15)
(Co/Ga)2	0,0190(3)	0,0190(3)	0,0078(4)	0,00952(17)
Mg1	0,0117(5)	0,0117(5)	0,0146(8)	0,0058(3)

$$U^{13} = U^{23} = 0,$$

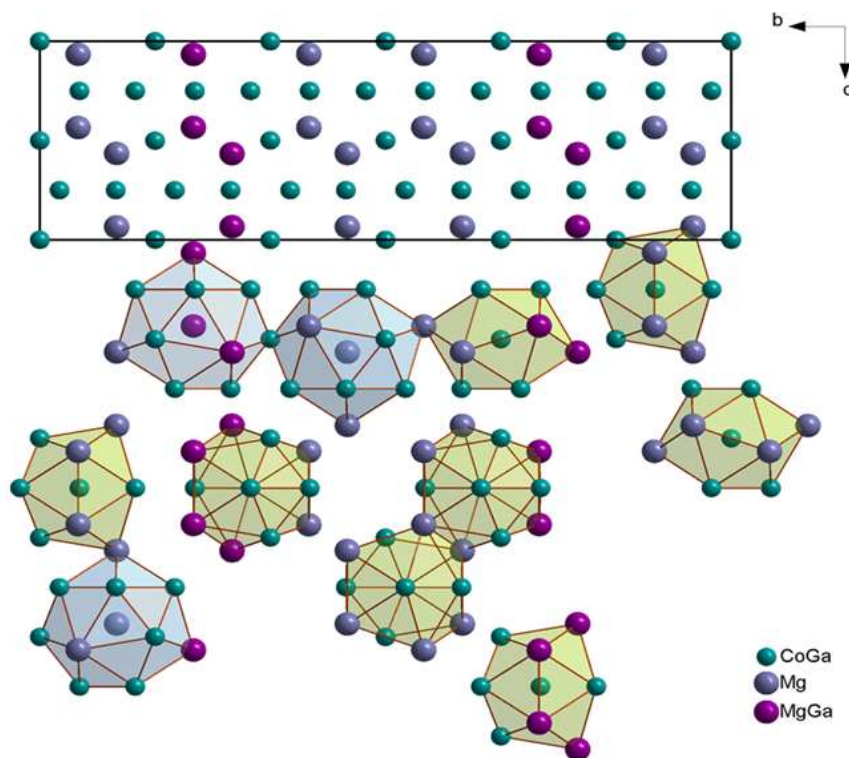


Рис. 3.31, Проекція елементарної комірки сполуки $\text{Mg}_{0,74}\text{CoGa}_{0,52}$ та координаційні поліедри атомів.

Таблиця 3.33, Атомні координати та параметри еквівалентного теплового коливання атомів (\AA^2) для II- $\text{Mg}_{0,74}\text{CoGa}_{0,52}$.

Атоми	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	КЗП (Co/Ga)
(Co/Ga)1	4c	0	0,60972(10)	1/4	0,0069(8)	0,68(2)/0,32(2)
(Co/Ga)2	4c	0	0,94270(11)	1/4	0,0052(8)	0,80(1)/0,20(1)
(Co/Ga)3	4c	0	0,27584(11)	1/4	0,0069(7)	0,68(1)/0,32(2)
(Co/Ga)4	4a	0	0	0	0,0062(7)	0,68(3)/0,32(3)
(Co/Ga)5	8f	0	0,33331(8)	-0,0006(2)	0,0074(4)	0,70(1)/0,30(1)
(Co/Ga)6	8g	0,2570(5)	0,02856(7)	1/4	0,0072(5)	0,64(2)/0,36(2)
(Co/Ga)7	8g	0,2580(4)	0,36201(7)	1/4	0,0075(6)	0,62(3)/0,38(3)
(Co/Ga)8	8g	0,2429(4)	0,19529(7)	1/4	0,0074(5)	0,6(2)2/0,38(2)
Mg1	8f	0	0,11103(16)	0,0649(8)	0,0043(13)	1,00
Mg2	8f	0	0,44471(17)	0,0654(7)	0,0066(13)	1,00
Mg	8f	0	0,22209(17)	0,5662(6)	0,0095(11)*	0,94(2)
Ga	8f	0	0,22209(17)	0,5662(6)	0,0095(11)*	0,06(2)

Таблиця 3.34. Параметри анізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для II- $\text{Mg}_{0,74}\text{CoGa}_{0,52}$.

Атоми	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
(Co/Ga)1	0,004(2)	0,0113(17)	0,0053(17)	0,000	0,000	0,000
(Co/Ga)2	0,004(2)	0,0069(17)	0,0047(15)	0,000	0,000	0,000
(Co/Ga)3	0,010(2)	0,0055(14)	0,0047(16)	0,000	0,000	0,000
(Co/Ga)4	0,0069(19)	0,0102(15)	0,0024(16)	0,000	0,000	0,0001(9)
(Co/Ga)5	0,0090(11)	0,0105(8)	0,0026(10)	0,000	0,000	-0,0002(7)
(Co/Ga)6	0,0059(13)	0,0092(11)	0,0065(11)	0,0009(9)	0,000	0,000
(Co/Ga)7	0,0057(14)	0,0099(12)	0,0068(12)	-0,0028(9)	0,000	0,000
(Co/Ga)8	0,0038(14)	0,0103(11)	0,0080(11)	0,0019(10)	0,000	0,000
Mg1	0,004(3)	0,007(2)	0,002(3)	0,000	0,000	0,001(2)
Mg2	0,002(3)	0,007(2)	0,011(3)	0,000	0,000	0,000(2)

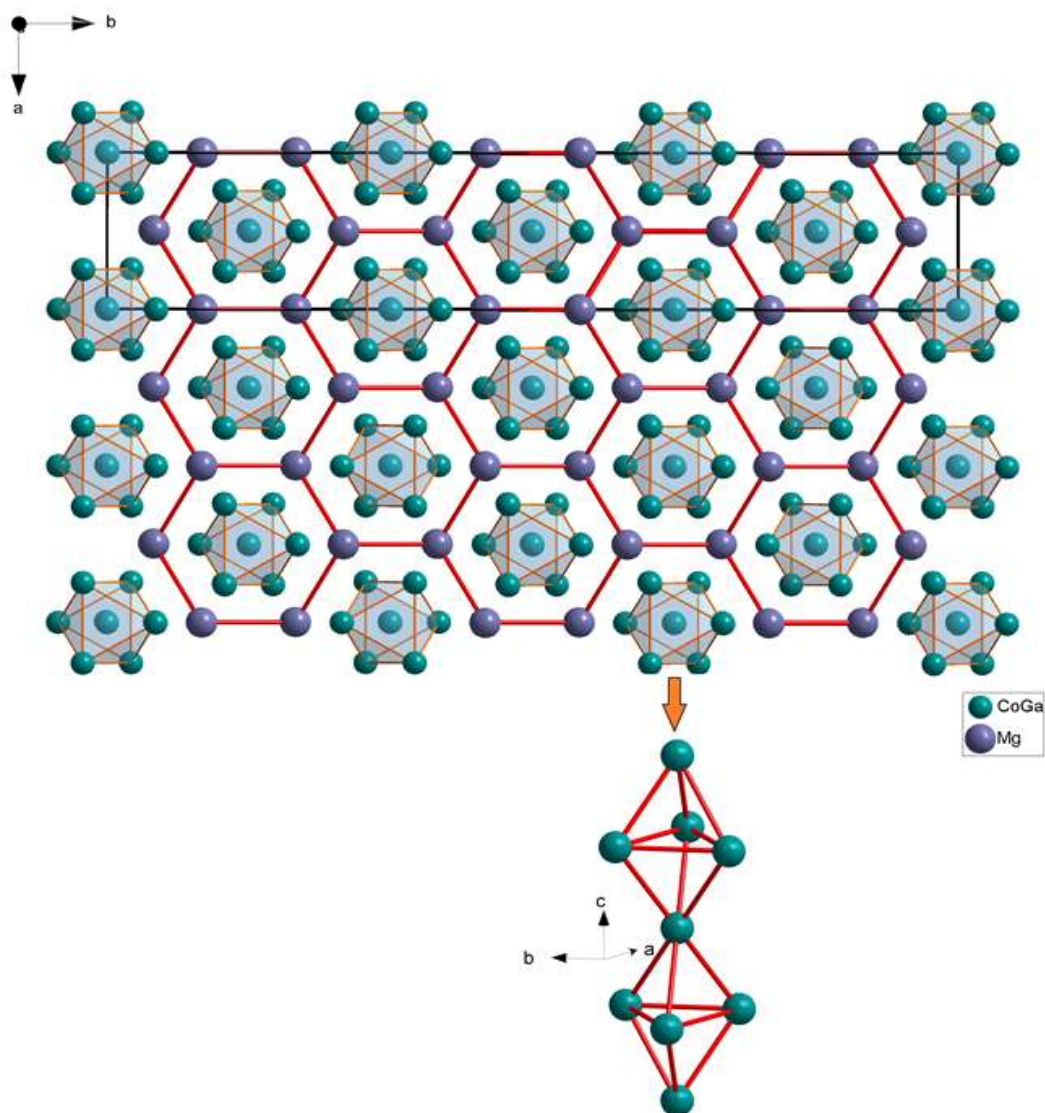


Рис. 3.32. Сітка b_3 з атомів магнію та спосіб зеднання Co/Ga-тетрадрів у структурі II- $Mg_{0,74}CoGa_{0,52}$.

Таблиця 3.35. Атомні координати та параметри еквівалентного теплового коливання атомів (\AA^2) для III- $Mg_{0,49}CoGa_{0,15}$.

Атоми	ПСТ	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	КЗП
Co1	$3a$	0	0	0	0,0117(6)	1,000
Co2	$9d$	$5/6$	$2/3$	$1/6$	0,0065(5)	0,89(2)
Mg1	$6c$	$1/3$	$2/3$	0,0402(4)	0,0095(10)	0,90(3)
Ga1	$18h$	0,669(2)	0,8343(10)	0,1673(9)	0,008(2)*	0,067(5)
Ga2	$6c$	$1/3$	$2/3$	-0,0127(16)	0,008(2)*	0,072(4)

Таблиця 3.36. Параметри анізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для III- $\text{Mg}_{0,49}\text{CoGa}_{0,15}$.

АТОМИ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co1	0,0093(8)	0,0093(8)	0,0166(12)	0,0046(4)	0,000	0,000
Co2	0,0057(6)	0,0047(8)	0,0086(8)	0,0023(4)	0,0002(2)	0,0004(4)
Mg1	0,0075(13)	0,0075(13)	0,014(2)	0,0037(6)	0,000	0,000

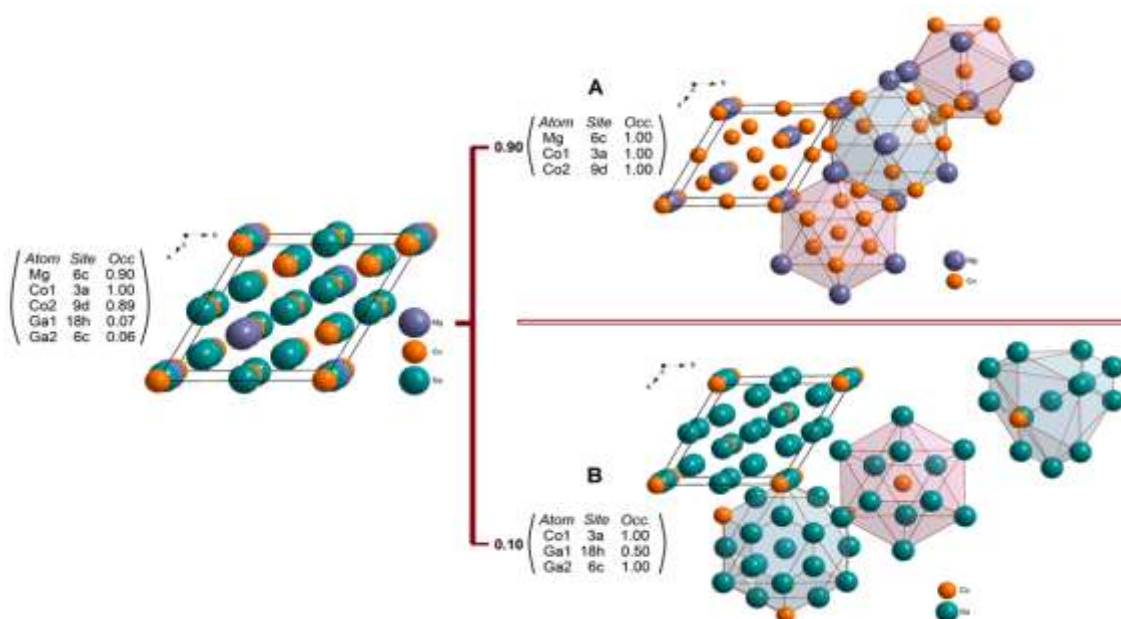


Рис. 3.33. Усереднена структура та підкомірки A і B із координаційними поліедами у структурі III- $\text{Mg}_{0,49}\text{CoGa}_{0,15}$. Розподіл атомів по ПСТ в усередненій структурі та під комірках A та B.

3.2.11. Структурний тип $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$

При систематичному дослідженні потрійних сплавів Mg-Li-Cu-Al в концентраційній області з високим вмістом алюмінію виявлено нову тетраРНу фазу. Порошкова дифрактограма цієї сполуки подібна до потрійної фази LiCu_3Al_5 , але має деякі відмінності, такі як зміщення рефлексів і зміна співвідношення їх інтенсивностей. Було вирішено додатково дослідити кристалічну структуру цієї фази методами монокристалічної рентгенівської

дифракції. Із відпаленого зразка методом механічної фрагментації виділяли монокристал неправильної форми. Інтенсивності рефлексів вимірювали при кімнатній температурі на автоматичному дифрактометрі Oxford Diffraction Xcalibur з CCD детектором (MoK α -випромінювання, графітовий монохроматор, ω -скан). Три можливі просторові групи (центросиметрична *Im-3* (№ 204), хіральна *I23* (№ 197) та *I213* (№ 199)) були запропоновані програмою XPREP. Перевірка статистичного розподілу значень E (нормованих структурних факторів) дає $|E_2 - 1| = 1,0$ (теоретично очікувані значення становлять 0,968 для центросиметричних і 0,736 для нецентросиметричних структур), що є суттєвим показником центросиметричного моделі структури. За значеннями CFOM (combined figure of merit) найбільш імовірною просторовою групою була *Im-3* (23,21 для *Im-3*, 34,5 для *I23* і 64,52 для *I213*). Однак ми намагалися уточнити структуру в усіх можливих моделях, але набагато кращі результати були отримані лише для моделі центросиметричної структури.

Умови зйомки кристала, та структурні параметри приведені в табл. 3.37. Уточнені атомні координати та параметри теплового коливання атомів представлені в таблицях 3.38 та 3.39 відповідно. Міжатомні відстані наведені в табл. Д9. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів показані на рис. 3.34. Ікосаедрична координація (к.ч.=12) притаманна для атомів Al1, Al2, Cu1 та Cu2, що мають таке оточення: [Al1Cu₂Al₄Mg₂Li₄], [Al2Cu₂Al₅Li₅], [Cu1Al₆MgLi₅] та [Cu2Al₁₂] відповідно. Атоми Al3 і Li1 оточені 14 сусідніми атомами [Al3Al₅Cu₂Mg₃Li₄] і [Li1Cu₃Al₇MgLi₃] у формі псевдополіедра Франка–Каспера. Атоми Mg1 і Li2 укладені в 15- і 16-вершинні поліедри, які можна розглядати як спотворені поліедри псевдо-Франка-Каспера складів [Mg1Al₁₁Cu₂Li₂] і [Li2Al₉Cu₃Li₄].

Таблиця 3.37. Дані монокристала та деталі уточнення структури для $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$.

Емпірична формула	$Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$
Структурний тип	власний
Молярна маса, Мг (г/моль)	2 243,84
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction
ПГ	<i>Im-3</i>
Символ Пірсона, Z	<i>oI26, 2</i>
Розміри елементарної комірки:	
a, Å	13,8451(2)
V, Å ³	2653,92(12)
Обчислена густина (г/см ³)	2,808
Коефіцієнт абсорбції (μ, мм ⁻¹)	5,88
θ область (град.)	2,1 ÷ 27,5
Межі <i>h k l</i>	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
Рефлекси помір'яні/ незалежні	3444/574
К-ть рефлексів/параметри	574/42
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0235P)^2]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,023, 0,062, 1,04
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min), e·Å ⁻³	0,53, -0,48

Ікосаедрична фаза $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ була описана Бергманом та Полінгом як ОЦК заповнення простору усіченими октаедрами, кожен з яких містить 104-атомний кластер Самсона [156 - 159]. У роботі [160] описана впорядкована фаза $Li_{13}Cu_6Ga_{21}$, яка пов'язана з $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$. $Li_{13}Cu_6Ga_{21}$ представляє структуру, що

складається з тих самих поліедричних кластерів Самсона (104 атоми), пов'язаних один з одним через менші з'єднувальні багатогранні кластери. В табл 3.40 приведено розподіл атомів по ПСТ для родини структур, які містять ікосаедричні кластери.

Таблиця 3.38. Атомні координати та параметри еквівалентного теплового коливання атомів (\AA^2) для $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$

Атоми	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Al1	48h	0,09701 (5)	0,30352 (5)	0,33789 (5)	0,0060 (2)
Al2	24g	0	0,15946 (7)	0,09465 (7)	0,0063 (2)
Al3	12e	0,08977 (11)	0	1/2	0,0057 (3)
Cu1	24g	0	0,31443 (3)	0,17788 (3)	0,00613 (17)
Cu2	2a	0	0	0	0,0058 (3)
Mg1	12e	0,29644 (13)	0	1/2	0,0084 (4)
Li1	24g	0	0,1157 (5)	0,3027 (4)	0,0121 (12)
Li2	16f	0,1858 (3)	0,1858 (3)	0,1858 (3)	0,0125 (16)

Таблиця 3.39. Анізотропні параметри теплового коливання атомів (\AA^2) для $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$

Атоми	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Al1	0,0057 (3)	0,0064 (4)	0,0058 (3)	0,0000 (3)	0,0002 (3)	-0,0001 (2)
Al2	0,0064 (5)	0,0056 (5)	0,0068 (5)	0,000	0,000	0,0005 (4)
Al3	0,0063 (7)	0,0058 (7)	0,0050 (7)	0,000	0,000	0,000
Cu1	0,0061 (2)	0,0063 (2)	0,0060 (2)	0,000	0,000	0,00008 (15)
Cu2	0,0058 (3)	0,0058 (3)	0,0058 (3)	0,000	0,000	0,000
Mg1	0,0074 (8)	0,0089 (8)	0,0089 (8)	0,000	0,000	0,000
Li1	0,016 (3)	0,012 (3)	0,008 (3)	0,000	0,000	-0,001 (2)
Li2	0,0125 (16)	0,0125 (16)	0,0125 (16)	-0,0011 (17)	-0,0011 (17)	-0,0011 (17)

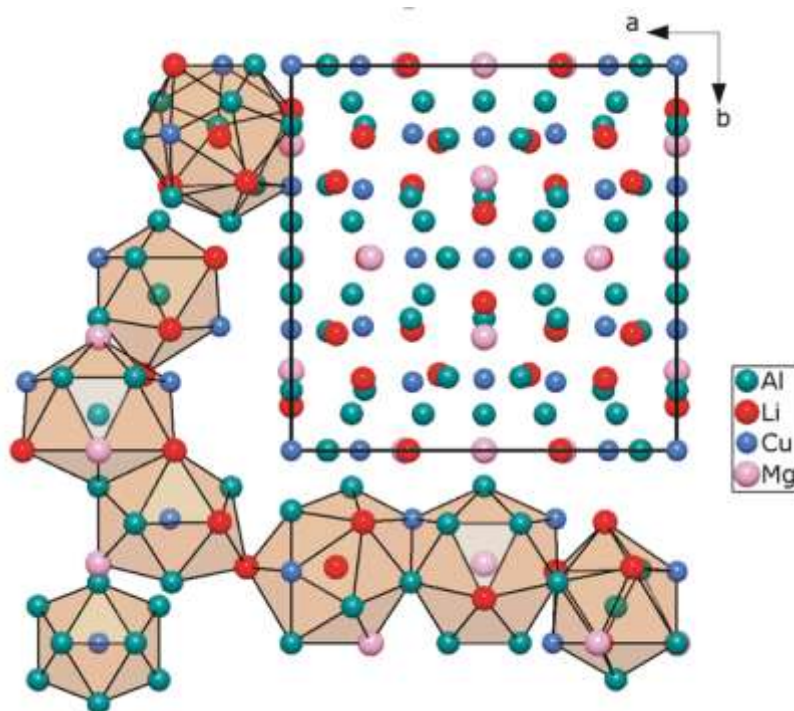


Рис. 3.34. Проекція елементарної комірки сполуки $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$ та координаційні поліедри атомів.

Таблиця 3.40. Розподіл атомів по ПСТ для родини структур, які містять ікосаедричні кластери.

ПСТ	<i>cI160</i>			<i>cI162</i>		
	Розупорядковані структури		Впорядкована на структура	Розупорядковані структури		Впорядкована структура (власні дані)
	$Li_{13}(Cu, Si)_{27}$	Li_3CuAl_5	$Li_{13}Cu_6Ga_{21}$	$Mg_{32}(Zn, Al)_{49}$	Mg_4CuAl_5	$Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$
48h	(Cu/Si)3	(Cu/Al)1	Ga1	(Al,Zn)3	(Cu/Al)1	Al1
24g	Li1	(Li/Al)1	Li1	Mg2	Mg1	Li1
24g	(Cu/Si)1	(Cu/Al)2	Ga2	(Al,Zn)1	(Cu/Al)2	Al2
24g	(Cu/Si)2	(Cu/Al)3	Cu	(Al,Zn)2	(Cu/Al)3	Cu1
16f	Li2	(Li/Al)2	Li2	Mg1	Mg2	Li2
12e	(Cu/Si)4	Al	Ga3	Mg3	Mg3	Al3
12e	Li3	(Li/Al)3	Li3	Mg4	Mg4	Mg1
2a				Al	(Cu/Al)4	Cu2

3.2.12. Уточнення кристалічних структур твердих розчинів

S_1 -MgCo_{2-x}Ga_x ($x=0-1$) є одним із твердих розчинів у потрійній системі Mg-Co-Ga при 200 °С, періоди комірки a і c гексагональної структури збільшуються з вмістом галію. Позиція $4f$ повністю зайнята атомами Mg. Атоми Ga заміщають Co в обох положеннях $2a$ і $6h$. Кристалографічні дані цих монокристалів наведені в таблицях 3.38 і 3.39. Межі областей гомогенності всіх твердих розчинів були визначені із залежностей зміни розмірів елементарної комірки з концентрацією заміщеного компонента, як показано на рис. 3.35.

Кристалічна структура твердого розчину S_2 -MgGa_{1-x}Co_x має дві зайняті позиції ($16f$), одна повністю зайнята Mg, а інша статистичною сумішшю атомів Ga/Co (табл. 3.38 і 3.39). Цей твердий розчин має невелику область гомогенності. Розчинність Co в MgGa не перевищує 3 ат. % Ga.

За даними EDS/WDS та XRD, області гомогенності твердих розчинів S_3 -MgGa_{2-x}Co_x і S_4 -Mg₂Ga_{5-x}Co_x значно менші порівняно з фазою S_1 . При розчиненні Co в бінарних сполуках Mg-Ga спостерігалось зменшення розмірів елементарної комірки. Як приклад, для твердого розчину S_3 -MgGa_{2-x}Co_x на рис. 3.36 представлено зменшення параметрів ґратки a і c із збільшенням вмісту галію.

Розчинність магнію в бінарних фазах CoGa₃ і CoGa незначна і для виявлення механізму утворення твердих розчинів при розчиненні атомів магнію в бінарних фазах системи Co-Ga було проведено точне дослідження структури монокристалним методом на прикладі фази CoGa₃. Після уточнення параметрів структури було визначено наступне заповнення ПСТ: $4d$ повністю зайнято Co, $4c$ повністю зайнято Ga, а $8j$ зайнято статистичною сумішшю Ga/Mg у співвідношенні 0,98/0,02. Кристалографічні дані та експериментальні деталі для S_5 -CoGa_{3-x}Mg_x ($x=0,04$) наведені в таблицях 3.38 і 3.39. Ці дані переконливо доводять, що утворення твердих розчинів S_5 -CoGa_{3-x}Mg_x і S_6 -CoGa_{1-x}Mg_x відбувається шляхом часткового заміщення Ga на Mg.

Таким чином проведені структурні дослідження твердих розчинів показують, що тверді розчини із взаємним заміщенням галію та перехідних металів є більш протяжні, у порівнянні із твердими розчинами в яких галій

частково заміщується на магній. Це вказує на вирішальну роль розмірного фактора в утворенні цих розчинів.

Таблиця 3.38. Дані монокристала та деталі уточнення структури для $\text{MgCo}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=1,0$), $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_{2-y}\text{Ga}_{x+y}$ ($x=0,06$, $y=0,64$) і $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_{2-y}\text{Ga}_{x+y}$ ($x=0,10$, $y=0,16$).

Емпірична формула	$\text{MgCo}_{1,30}\text{Ga}_{0,70}$	$\text{MgGa}_{0,96}\text{Ga}_{0,04}$	$\text{CoGa}_{2,96}\text{Mg}_{0,04}$
Структурний тип	MgZn_2	MgGa	IrIn_3
Молярна маса, M_r (г/моль)	149,67	93,60	266,25
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction	Xcalibur Oxford Diffraction	Xcalibur Oxford Diffraction
Сингонія	гексагональна	тетрагональна	тетрагональна
ПГ	$P6_3/mmc$	$I4_1/a$	$P4_2/mnm$
Символ Пірсона, Z	$hP12$, 4	$tI32$, 16	$tP16$, 4
Розміри елементарної комірки:			
a , Å	5,00980(15)	10,5989(9)	6,2533(10)
b , Å			
c , Å	8,0956(3)	5,5511(11)	6,5427(13)
V , Å ³	175,96(3)	623,59(16)	255,84(8)
Обчислена густина (г/см ³)	5,650	3,988	8,913
Коефіцієнт абсорбції (μ , мм ⁻¹)	22,698	17,092	36,823
θ область (град.)	4,70 ÷ 32,17	3,84 ÷ 35,18	4,51 ÷ 28,22
Межі $h k l$	$-7 \leq h \leq 7$, $-7 \leq k \leq 7$, $-11 \leq l \leq 11$	$-14 \leq h \leq 16$, $-8 \leq k \leq 8$, $-15 \leq l \leq 15$	$-8 \leq h \leq 8$, $-8 \leq k \leq 8$, $-8 \leq l \leq 8$
Рефлекси поміряні/ незалежні	2945/145	5586/602	6758/195
К-ть рефлексів/параметри	145/12	602/21	195/13
Фактор добротності, S	1,31	1,054	1,62
R фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0333$; $wR_2 = 0,0882$	$R_1 = 0,0127$; $wR_2 = 0,0275$	$R_1 = 0,0303$; $wR_2 = 0,0743$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), е·Å ⁻³	2,07, -1,39	0,28, -0,42	1,20, -2,04

Таблиця 3.38. Дані монокристала та деталі уточнення структури для $\text{MgCo}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=1,0$), $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_{2-y}\text{Ga}_{x+y}$ ($x=0,06$, $y=0,64$) і $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_{2-y}\text{Ga}_{x+y}$ ($x=0,10$, $y=0,16$).

Емпірична формула	$\text{MgCo}_{1,30}\text{Ga}_{0,70}$	$\text{MgGa}_{0,96}\text{Ga}_{0,04}$	$\text{CoGa}_{2,96}\text{Mg}_{0,04}$
Структурний тип	MgZn_2	MgGa	IrIn_3
Молярна маса, M_r (г/моль)	149,67	93,60	266,25
Дифрактометр	Xcalibur Oxford	Xcalibur Oxford	Xcalibur Oxford
Сингонія	гексагональна	тетрагональна	тетрагональна
ПГ	$P6_3/mmc$	$I4_1/a$	$P4_2/mnm$
Символ Пірсона, Z	$hP12, 4$	$tI32, 16$	$tP16, 4$
Розміри елементарної комірки:			
a , Å	5,00980(15)	10,5989(9)	6,2533(10)
b , Å			
c , Å	8,0956(3)	5,5511(11)	6,5427(13)
V , Å ³	175,96(3)	623,59(16)	255,84(8)
Обчислена густина (г/см ³)	5,650	3,988	8,913
Коефіцієнт абсорбції (μ , мм ⁻¹)	22,698	17,092	36,823
θ область (град.)	4,70 ÷ 32,17	3,84 ÷ 35,18	4,51 ÷ 28,22
Межі $h k l$	$-7 \leq h \leq 7$, $-7 \leq k \leq 7$, $-11 \leq l \leq 11$	$-14 \leq h \leq 16$, $-8 \leq k \leq 8$, $-15 \leq l \leq 15$	$-8 \leq h \leq 8$, $-8 \leq k \leq 8$, $-8 \leq l \leq 8$
Рефлекси поміряні/ незалежні	2945/145	5586/602	6758/195
К-ть рефлексів/параметри	145/12	602/21	195/13
Фактор добротності, S	1,31	1,054	1,62
R фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0333$; $wR_2 = 0,0882$	$R_1 = 0,0127$; $wR_2 = 0,0275$	$R_1 = 0,0303$; $wR_2 = 0,0743$
R фактори (всі дані)	$R_1 = 0,0372$; $wR_2 = 0,0910$	$R_1 = 0,0168$; $wR_2 = 0,0287$	$R_1 = 0,0304$; $wR_2 = 0,0744$
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $e \cdot \text{Å}^{-3}$	2,07, -1,39	0,28, -0,42	1,20, -2,04

Таблиця 3.39. Атомні координати та параметри ізотропного теплового коливання атомів (\AA^2) для $\text{MgGa}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x=0,04$), $\text{MgCo}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=0,70$), та $\text{CoGa}_{3-x}\text{Mg}_x$ ($x=0,04$).

MgCo _{2-x} Ga _x (x=0,70)						
Atoms	Sites	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	KЗП (<1)
Mg	4f	1/3	2/3	0,5667 (4)	0,0065(7)	
(Co/Ga)1	2a	0	0	0	0,0081(5)	0,75/25
(Co/Ga)2	6h	0,17214(11)	0,3443(2)	1/4	0,0069(5)	0,62/38
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mg	0,0071(10)	0,0071(10)	0,0054(15)	0,0036(5)	0,000	0,000
(Co/Ga)1	0,0115(6)	0,0115(6)	0,0013(8)	0,0058(3)	0,000	0,000
(Co/Ga)2	0,0079(5)	0,0065(6)	0,0058(6)	0,0032(3)	0,000	0,000
MgGa _{1-x} Ga _x (x=0,04)						
Atoms	Sites	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	KЗП (<1)
Mg	16f	0,63180(4)	0,32345(4)	-0,35649(7)	0,01819(10)	
Co/Ga	16f	0,697791(10)	0,358960(12)	0,13098(2)	0,01564(6)	0,96/0,04
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mg	0,02159(19)	0,01767(18)	0,01533(19)	0,00370(14)	-0,00090(14)	0,00185(14)
Co/Ga	0,01443(8)	0,01953(8)	0,01297(9)	-0,00010(4)	0,00010(4)	-0,00171(4)
CoGa _{3-x} Mg _x (x=0,04)						
Atoms	Sites	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	KЗП (<1)
(Ga/Mg)1	8j	0,34444(9)	0,34444(9)	0,76236(13)	0,0017(4)*	0,98/0,02
Ga2	4c	1/2	0	1/2	0,0030 (4)	
Co	4d	0,15640(16)	0,15640(16)	1/2	0,0032 (5)	
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga2	0,0017(6)	0,0045(6)	0,0028(6)	0,0011(4)	0,000	0,000
Co	0,0037(5)	0,0037(5)	0,0021(8)	-0,0001(4)	0,000	0,000

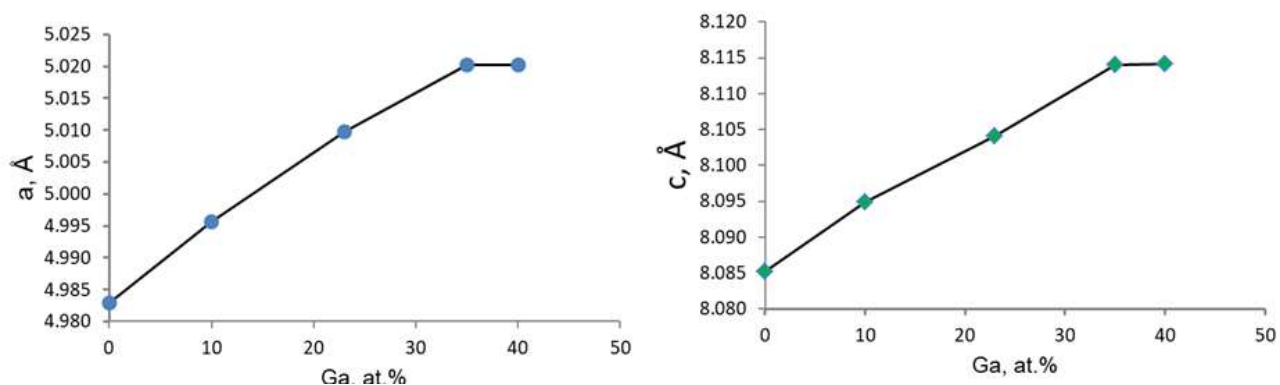


Рис. 3.35. Зміни розмірів елементарної комірки фази твердого розчину $\text{MgCo}_2\text{-}_x\text{Ga}_x$.

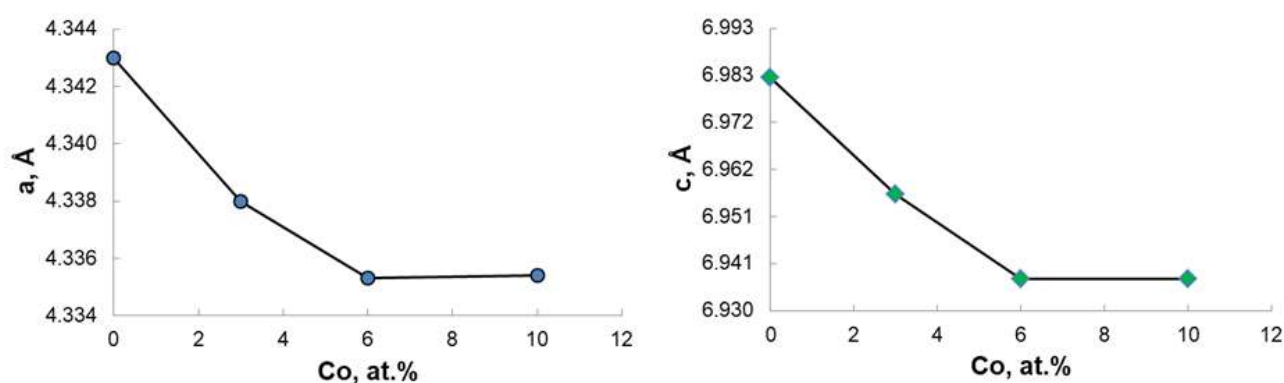


Рис. 3.36. Зміни розмірів елементарної комірки фази твердого розчину $\text{MgGa}_{2-x}\text{Co}_x$.

3.3. Властивості тернарних сполук

3.3.1. Газове гідрування похідних фаз Лавеса

Фази Лавеса є перспективними матеріалами для накопичення та зберігання водню. Цікавими у цьому напрямку є сплави Mg-Ni-Ga, оскільки в цій системі утворюються три сполуки, що належать до цієї групи фаз. Ми дослідили цей ряд споріднених сполук на гідрогенсорбційну здатність. Для фаз $\tau_1\text{-MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ (MgCu₂-тип), $\tau_2\text{-MgNiGa}$ (MgZn₂-тип) та $\tau_3\text{-Mg}_2\text{NiGa}_3$ (Mg₂MnGa₃-тип) ізотерми абсорбція/десорбції водню вимірювали в діапазоні температур від кімнатної температури до 350 °C і в діапазоні тиску водню від 0,01 до 20 бар (рис. 3.37). Для

всіх цих інтерметалічних фаз максимальне значення поглинання водню було отримано при 300 °С. Якщо ми представимо ці фази Лавеса як ряд у такому порядку: $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$, MgNiGa та Mg_2NiGa_3 ($\text{MgNi}_{0,50}\text{Ga}_{1,50}$), то вміст нікелю зменшується і симетрія знижується від кубічної до ромбічної. Абсорбція/десорбція газоподібного водню вказує на те, що збільшення вмісту нікелю у відповідних фазах викликає вищу абсорбційну здатність. Збагачена Ni кубічна фаза $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ поглинає до 2,20 ваг.% водню, а відповідна формула гідриду є $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}\text{H}_{3,35}$. Еквіатомна гексагональна фаза MgNiGa поглинає до 1,78 ваг.% водню, а відповідна гідридна формула - $\text{MgNiGaH}_{2,75}$. Ромбічна фаза $\text{MgNi}_{0,50}\text{Ga}_{1,50}$ з найменшим вмістом нікелю поглинає трохи менше водню (1,66 ваг. % H_2) і утворює відповідний гідрид $\text{MgNi}_{0,50}\text{Ga}_{1,50}\text{H}_{2,65}$. Для $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ (τ_1 -фаза) крива поглинання при 300 °С показує плато рівноважного тиску ($p_{eq} \approx 6$ бар) до 2,20 ваг.% H_2 , а при десорбції рівноважний тиск становить $p_{eq} \approx 2$ бар. Ізотерми десорбції водню для гідрогенізованих MgNiGa (τ_2 -фаза) та Mg_2NiGa_3 (τ_3 -фаза) при 300 °С не мають форми, характерної для систем метал-водень. Основною відмінністю цих фаз від фази τ_1 є відсутність сегментів плато тиску водню при значеннях менше 1,6 ваг.%, що зазвичай відображає наявність стабільних металогідридних фаз у досліджуваних матеріалах. Ці результати показують, що збільшення вмісту галію в цих сплавах викликає утворення слабо оборотних стабільних гідридів, а також показують, що сплав із максимальним вмістом нікелю $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ демонструє хорошу оборотність з 2,2 ваг. % H_2 , що поглинається, і 1,9 ваг. % H_2 , що десорбується. З цього випливає, що утворюється незначна кількість стабільної гідридної, яка за цих умов не десорбує.

Із системи Mg-Co-Ga також для дослідження вибрали фазу Лавеса складу $\text{MgCo}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$. Ця фаза поглинає до 1,85 ваг.% водню, а відповідна формула гідриду є $\text{MgCo}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}\text{H}_{2,35}$. Для $\text{MgCo}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ крива поглинання при 300 °С показує плато рівноважного тиску ($p_{eq} \approx 2$ бар) до 1,85 ваг.% H_2 (Рис. 3.38). Ізотерми десорбції водню при 300 °С не мають форми, характерної для систем метал-водень, а свідчить про утворення стабільної гідридної фази, склад і структура якої поки ще не встановлена.

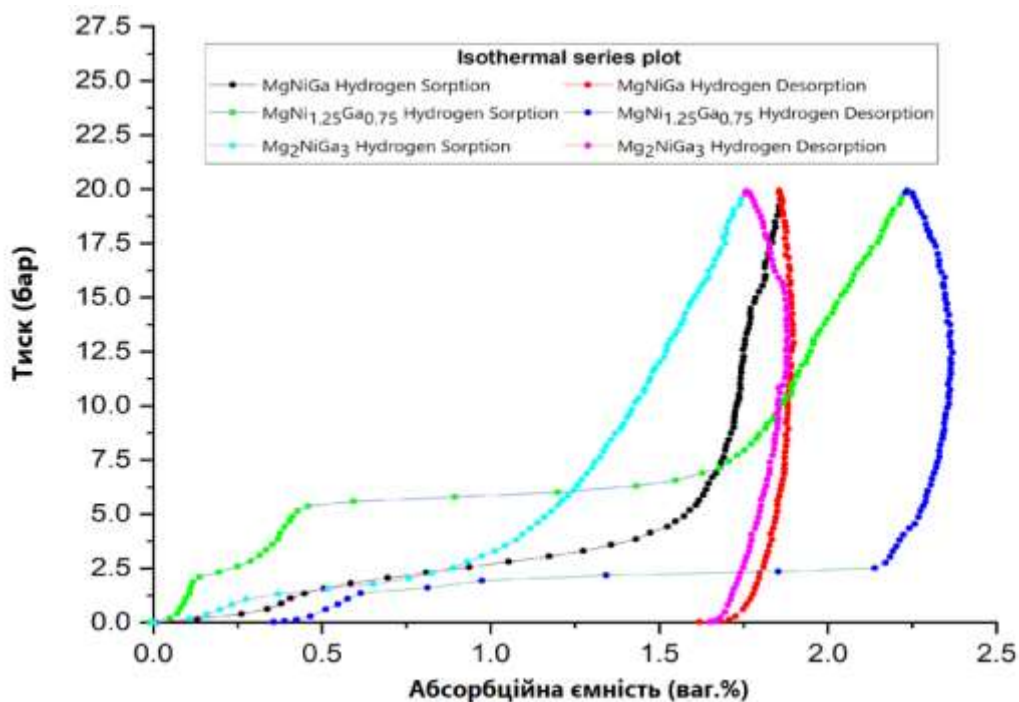


Рис.3.37. Ізотерми тиск – абсорбція/десорбція водню для $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$, MgNiGa , і Mg_2NiGa_3 (або $\text{MgNi}_{0,50}\text{Ga}_{1,50}$) фаз Лавеса при температурі 300 °С.

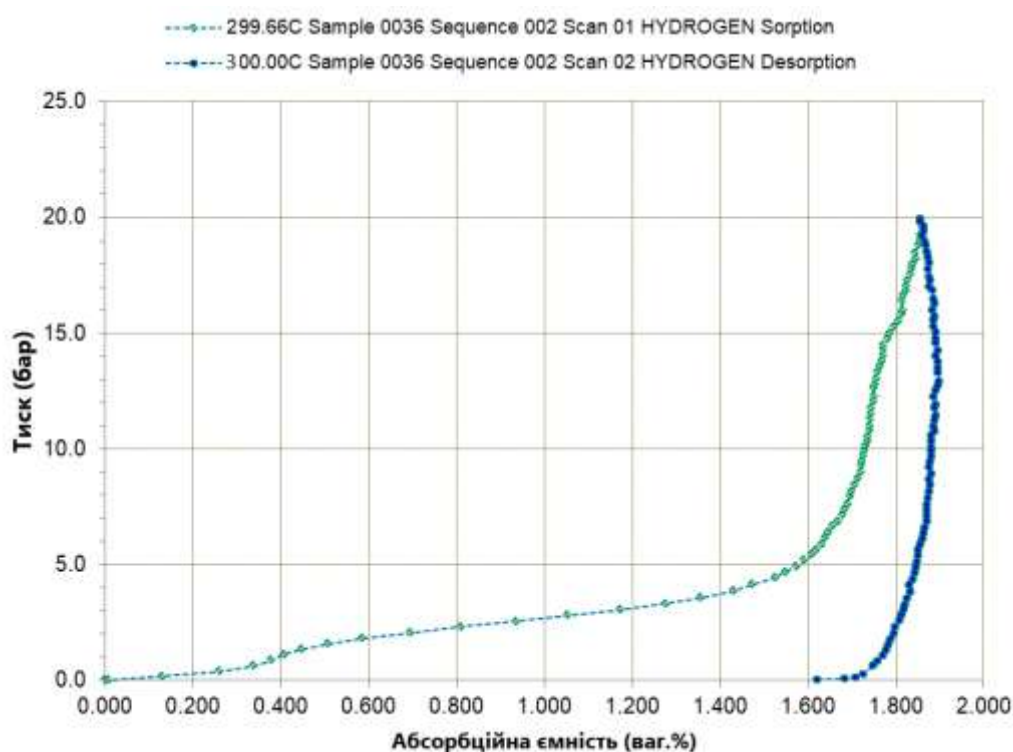


Рис.3.38. Ізотерми тиск – абсорбція/десорбція водню для $\text{MgCo}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ фази Лавеса при температурі 300 °С.

У потрійній системі Mg-Mn-Ga також існує фаза лавеса – склад $\text{MgMn}_{0,7}\text{Ga}_{1,3}$ (структурний тип MgZn_2). Газове гідрування проведено в таких самих умовах, що і для попередніх фаз Лавеса (рис.3.39). Максимальна гідрогенсорбційна ємність сягає 1,3 ваг. %, що є меншим показником відносно фаз Лавеса описаних вище. Якщо розглянути ряд цих тернарних сполук типу $\text{Mg}\{-\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}\}$, то чітко прослідковується тенденція до збільшення ємності в ряду Mn, Co, Ni.

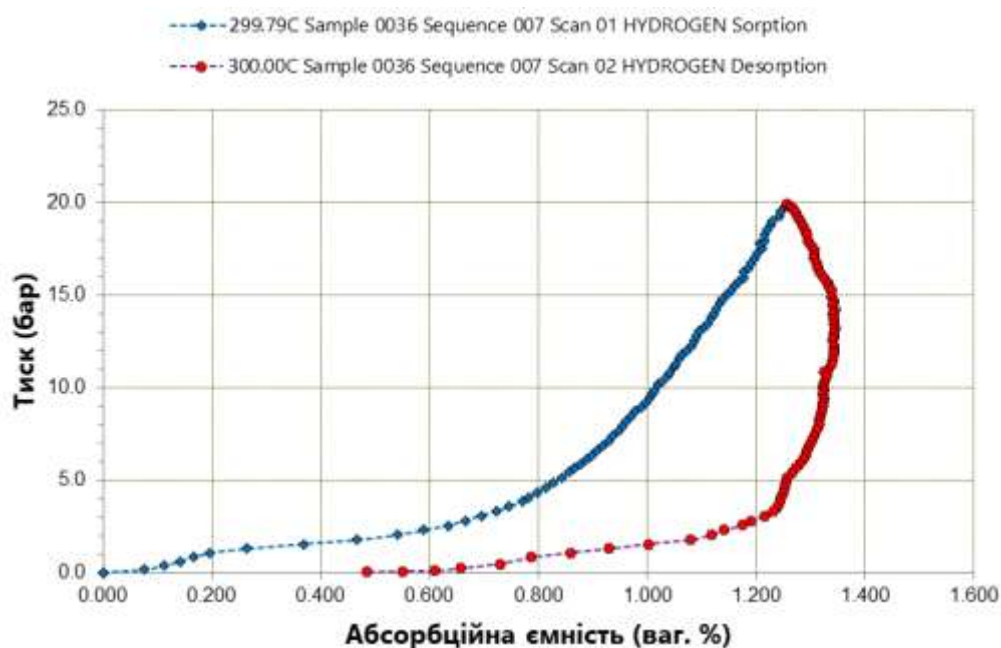


Рис.3.39. Ізотерми тиск – абсорція/десорбція водню для $\text{MgMn}_{0,7}\text{Ga}_{1,3}$ фази Лавеса при температурі 300 °С.

3.3.2. Електрохімічне гідрування похідних фаз Лавеса

Для фази Лавеса $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$, яка згідно газового гідрування є найбільш перспективною, проведено процес електрохімічного гідрування з метою використання цього матеріалу в метал-гідридних акумуляторах. Усі електрохімічні вимірювали за допомогою електрохімічного аналізатора/робочої станції CH Instruments (Остін, Техас, США) і 8-канального акумуляторного аналізатора BST8-MA (MTI Corporation, США). Щоб охарактеризувати електрохімічні властивості сплаву $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$, електродний матеріал був виготовлений шляхом подрібнення порошків 80 ваг.% сплаву (виконує роль

активного матеріалу), 10 ваг.% сажі (електронопровідна добавка) і 10 ваг.% полівініліденфториду (сполучна речовина PVDF) в агатовій ступці. Отриману суміш пресували на сітку з нержавіючої сталі (приблизно 5 мг, діаметр 11 мм). Електрохімічне гідрування проводили в трьох- та двоелектродних комірках типу SWAGELOK з електролітом 6М КОН. В якості електроду порівняння використовували $\text{Ni}(\text{OH})_2$. За допомогою електронної мікроскопії та енергодисперсійної спектроскопії вивчали зміну морфології зерен матеріалу в результаті гідрування та встановлювали фазовий склад. Із рис. 3.40 видно, що в результаті електрохімічного гідрування відбувається роздрібнення зерен із поступовою аморфізацією матеріалу. Також змінюється склад (ат.%) основної фази (до гідрування - $\text{Mg}_{24.91}\text{Ni}_{51.99}\text{Ga}_{23.10}$ та після - $\text{Mg}_{39.49}\text{Ni}_{26.34}\text{Ga}_{34.17}$). що свідчить також про протікання корозійних процесів на поверхні електроду, які змінюють співвідношення Ni/Ga. Надмір магнію на поверхні є внаслідок утворення аморфної фази гідриду магнію.

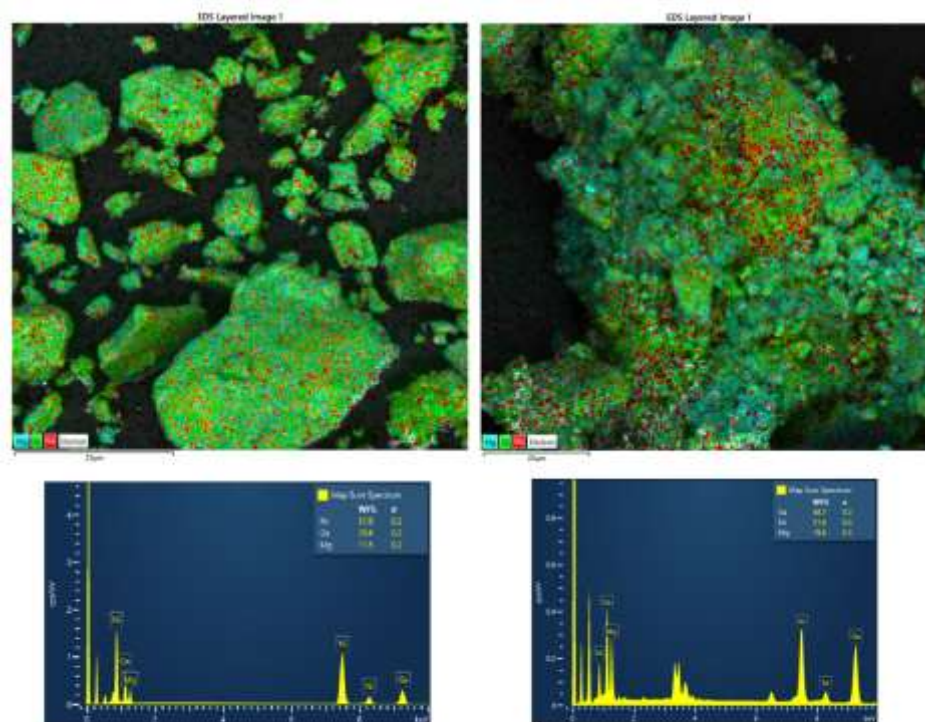
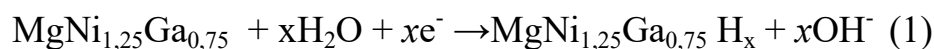


Рис. 3.40. SEM зображення та склад фази до (зліва) та після (справа) електрохімічного гідрування.

Сплав $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ практично хімічно не взаємодіє з водою і електролітом розчину KOH при кімнатній температурі. Загальну електрохімічну реакцію гідрування електрода із сплаву можна представити таким чином:



На рис. 3.41 показано гальваностатичні криві заряду/розряду (для окремих із 25 циклів) для електродів із сплаву $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ у 6М KOH , використовуючи задане значення зарядного струму ($i_{char} = 2 \text{ mA/cm}^2$) та розряду. ($i_{dischar} = 1 \text{ mA/cm}^2$). Як видно на рис. 3.40, для наступних циклів область плато для електрода зменшується, що вказує на часткову пасивацію поверхні електрода. Розрядна ємність досягає 45 мАг/г.

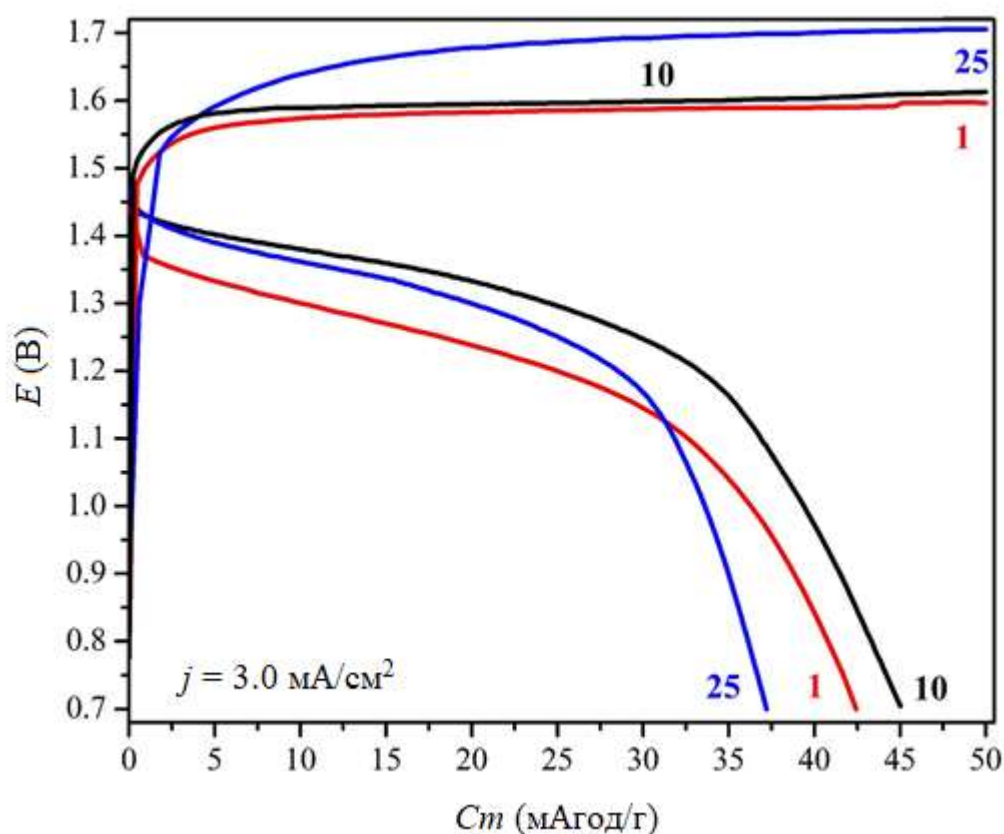


Рис. 3.41, Вибрані криві розряду (1, 10 та 30-й цикли) для Ni-MH прототипу акумулятора з $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ негативним електродом.

На рис. 3.42 показано циклічні вольтамперограми (CV). У катодній гілці вольтамперограми розширений пік спостерігається при потенціалі близько -0,55 В, що, ймовірно, пов'язане з адсорбцією атомів водню на поверхні електрода.

Пік, що спостерігається при $-0,45$ В в анодній гілці, пов'язаний з десорбцією атомів водню з поверхні електрода відповідно до реакції:



Аналіз циклічних вольтамперограмм (рис. 3.42) і потенціодинамічної поляризаційної кривої (рис. 3.43) показує, що досліджуваний сплав пасивується у 6М розчині КОН. Корозія електродів потенціал ($E_{кор}$) дорівнює $-0,52$ В Щільність струму корозії ($i_{кор}$), визначена методом екстраполяції Тафеля, дорівнює $-4,1 \cdot 10^{-4}$ А/см².

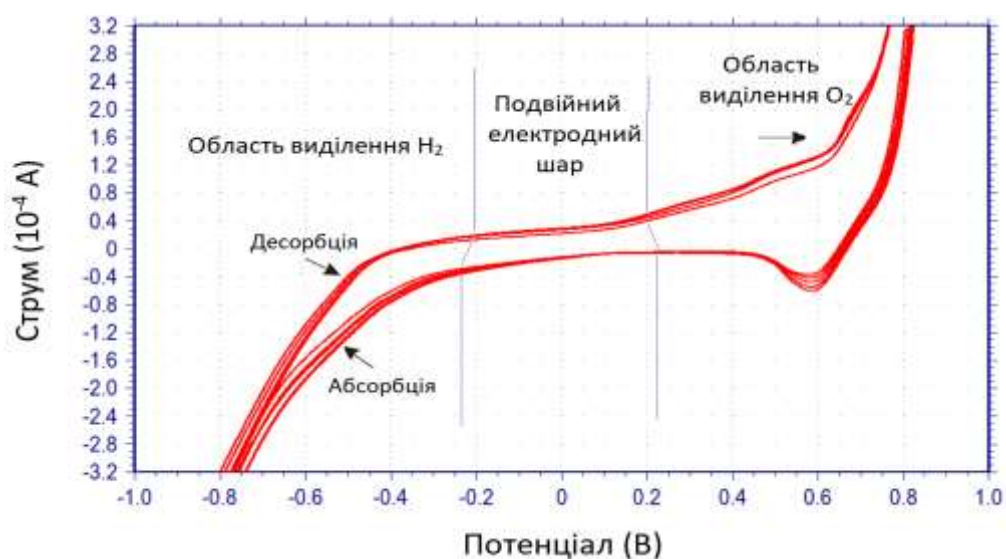


Рис. 3.42. Циклічні вольтамперограмми при частоті сканування $0,001$ В/с.

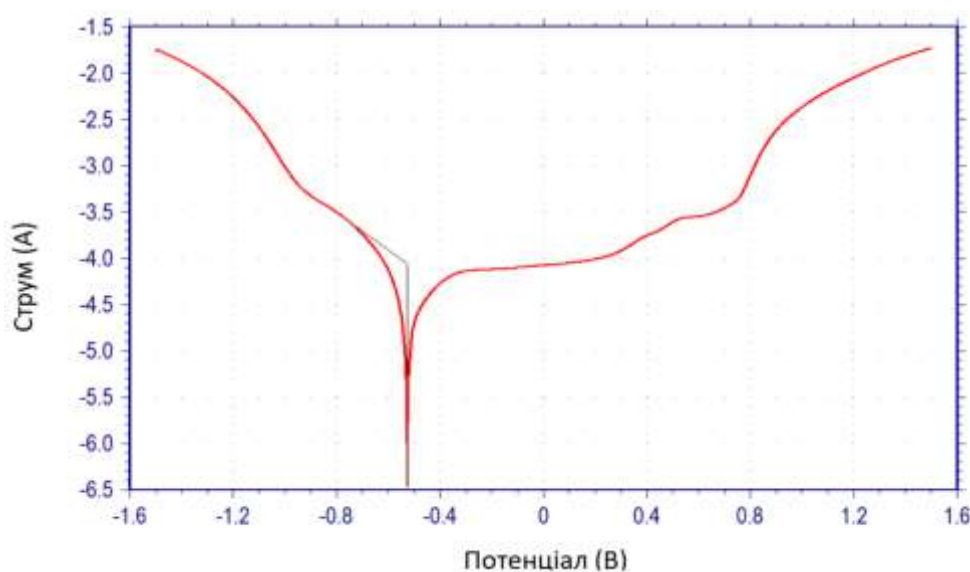


Рис. 3.43. Потенціодинамічна поляризаційна крива для сплаву $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (EIS) успішно використовується при дослідженні металогідридних електродів [161]. Як показано на рис. 3.44, діаметр півкола для електроду зі сплаву $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ є невеликим, що демонструє полегшену реакцію перенесення заряду у твердосплавному електроді. Відповідно до графіка Найквіста (рис. 3.44) для електроду $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ (на вставці - модель еквівалентної схеми), сплющене півколо приписується опору перенесення заряду (R_p) і ємності подвійного шару (CPE1- C_{dl}) під час електрохімічної реакції. Опір (R_s) відповідає опору електроліта – 13,52.

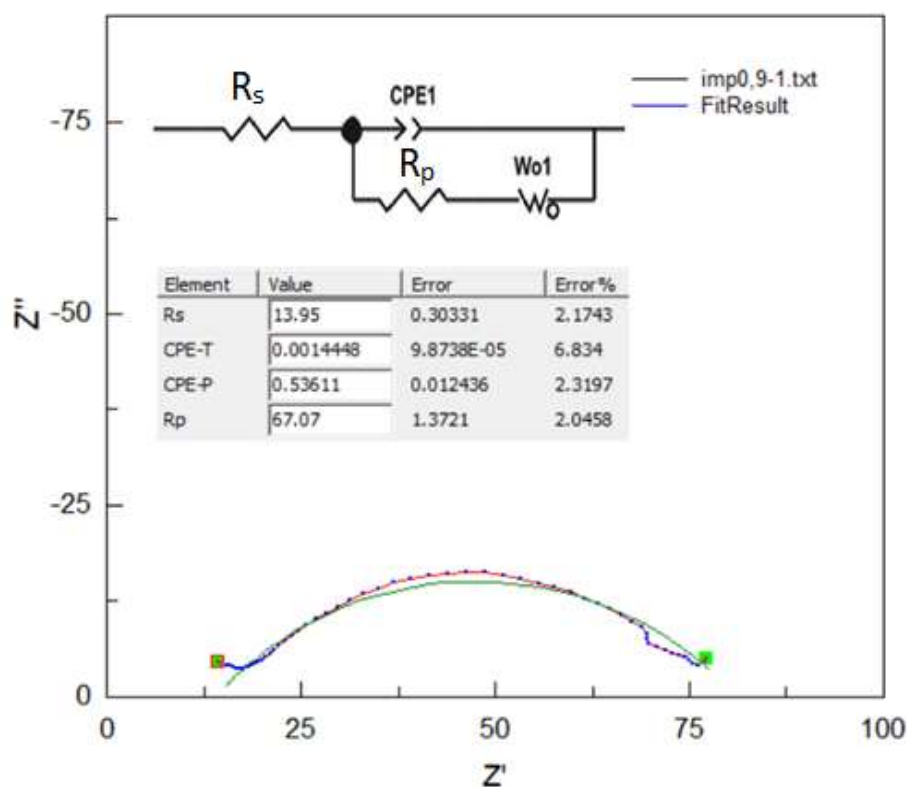


Рис. 3.44. Електрохімічна імпедансна спектроскопія для сплаву $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$. Дані EIS проаналізовано шляхом підгонки до еквівалентної електричної схеми (вставка).

3.3.3. Газове гідрування MgCoGa_2

Інтерметаліди магнію є хорошими кандидатами як оборотні матеріали для зберігання водню з високою ємністю, циклічною оборотністю та низькою вартістю. З огляду на це досліджено гідрогенсорбційні властивості MgCoGa_2 .

Вимірювання поглинання та десорбції водню проводили за допомогою манометричного аналізатора IMI-COR (Hiden Isochema). Використано метод Сівертса. Умови експерименту підбрані експериментально, а саме тиск 20 бар (1 бар = 105 Па) та температура 300 °С.

За цих умов MgCoGa_2 поглинає 1,1 ваг.% H_2 (рис. 3.45) а утворений гідрид можна охарактеризувати як $\text{MgCoGa}_2\text{H}_{2,5}$.

Отримана ізотерма десорбції не має форми характерний для системи метал–водень. Основною відмінністю є відсутність плато тиску водню (рис. 3.45) при значенні менше 1 ваг.%, що відображає наявність стабільної та чітко вираженої металогідридної фази в досліджуваному матеріалі.

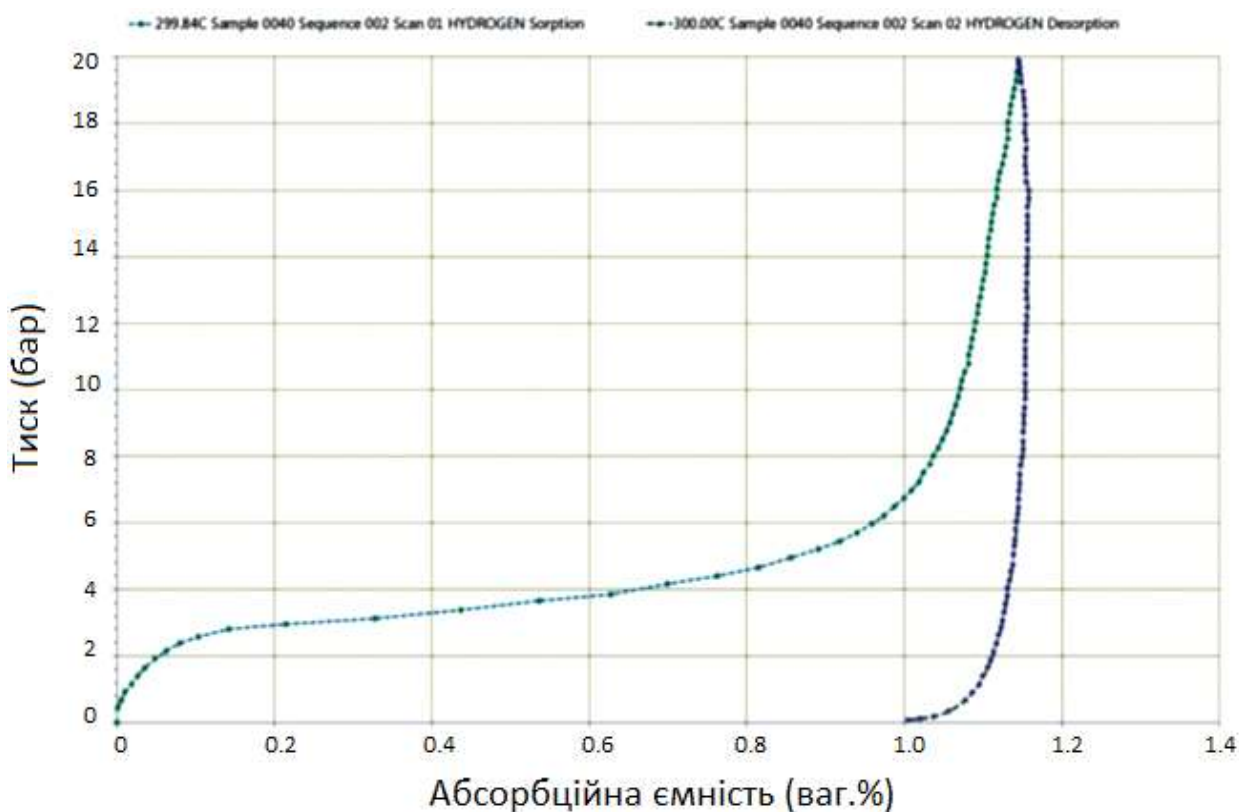


Рис.3.45. Ізотерми тиск – абсорбція/десорбція водню для MgCoGa_2 при температурі 300 °С.

Кристалохімічний аналіз дозволив визначити дві октаедричні та одну тетраедричну порожнини в структурі MgCoGa_2 у які можуть втілюватися атоми водню. Для атома Н1 октаедр має склад $[\text{H1Mg}_2\text{Ga}_4]$, для атома Н2 -

[H1Mg₂Ni₂Ga₂], а тетраэдр для H3 має склад [H3Mg₂Ga₂]. У випадку повного втілення водню у пустоти склад гідриду буде MgCoGa₂H₂. Координати атомів у структурі гідриду приведені в табл. 3.40. Елементарна комірка із поліедрами водню показано на рис. 3.46. За вихідну модель інтерметаліду взяті структурні дані для MgCoGa₂ із розділу 3.2.3.

Таблиця 3.40. Атомні координати для гідриду MgCoGa₂H₂

Атоми	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Mg	4 <i>e</i>	0,1827	0,0441)	0,2985
Co	4 <i>e</i>	0,2869	0,3973	0,1920)
Ga1	4 <i>e</i>	0,2185	0,7243	0,0800
Ga2	4 <i>e</i>	0,3849)	0,1407	0,0337
H1	2 <i>d</i>	1/2	0	0
H2	2 <i>b</i>	1/2	1/2	0
H3	4 <i>e</i>	0.880	1/4	1/4

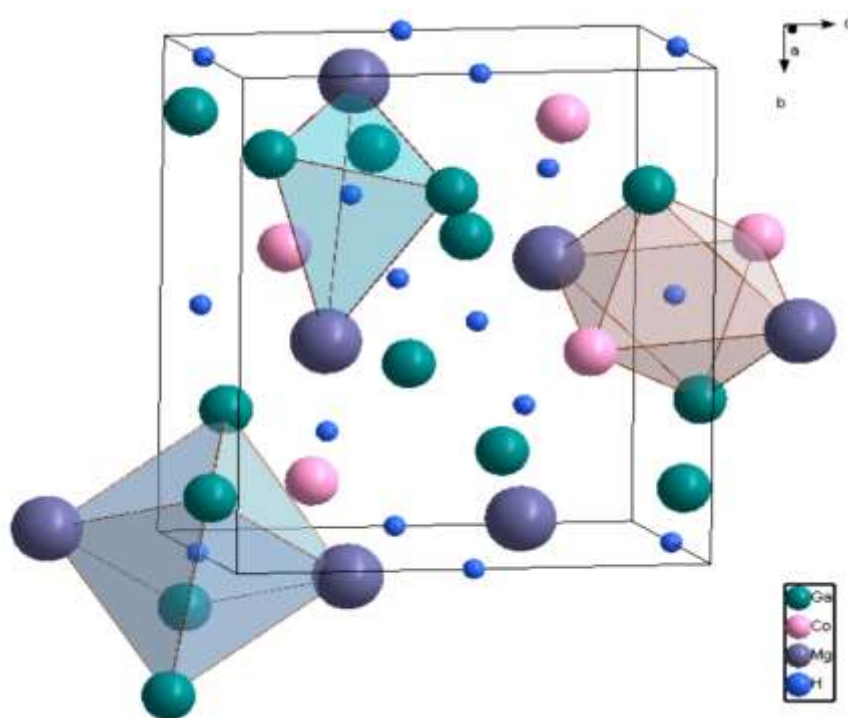


Рис. 3.46. Елементарна комірка гідриду MgCoGa₂H₂ із поліедрами водню

3.3.4. Магнітні властивості сплавів

3.3.4.1. Вивчення магнітних властивостей $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$

Для температурного сканування ZFC/FC при 100 Oe було взято 32,8 мг порошку, який засипали в капсулу і виміряли за допомогою PPMS в температурному діапазоні від 2 К до 300 К. Від 2 К до 20 К вимір проводився в усталеному режимі з роздільною здатністю 1 К, а від 20 К до 300 К зі швидкістю 2 К/хв з роздільною здатністю 1 К. В основному позитивна сприйнятливість, яка не залежить від температури (парамагнетизм Паулі) спостерігається в температурному діапазоні від 6 К до 300 К (рис. 3.46). Незначна, але чітка біфуркація в повному діапазоні температур вказує на існування невеликої кількості феромагнітної додаткової фази. Вважається, що ця фаза має феромагнітне впорядкування при 300 К. Це може бути домішка, що містить Mn, із високою температурою впорядкування. Різке падіння сприйнятливості нижче 6 К з діаманітною поведінкою вказує на існування надпровідності.

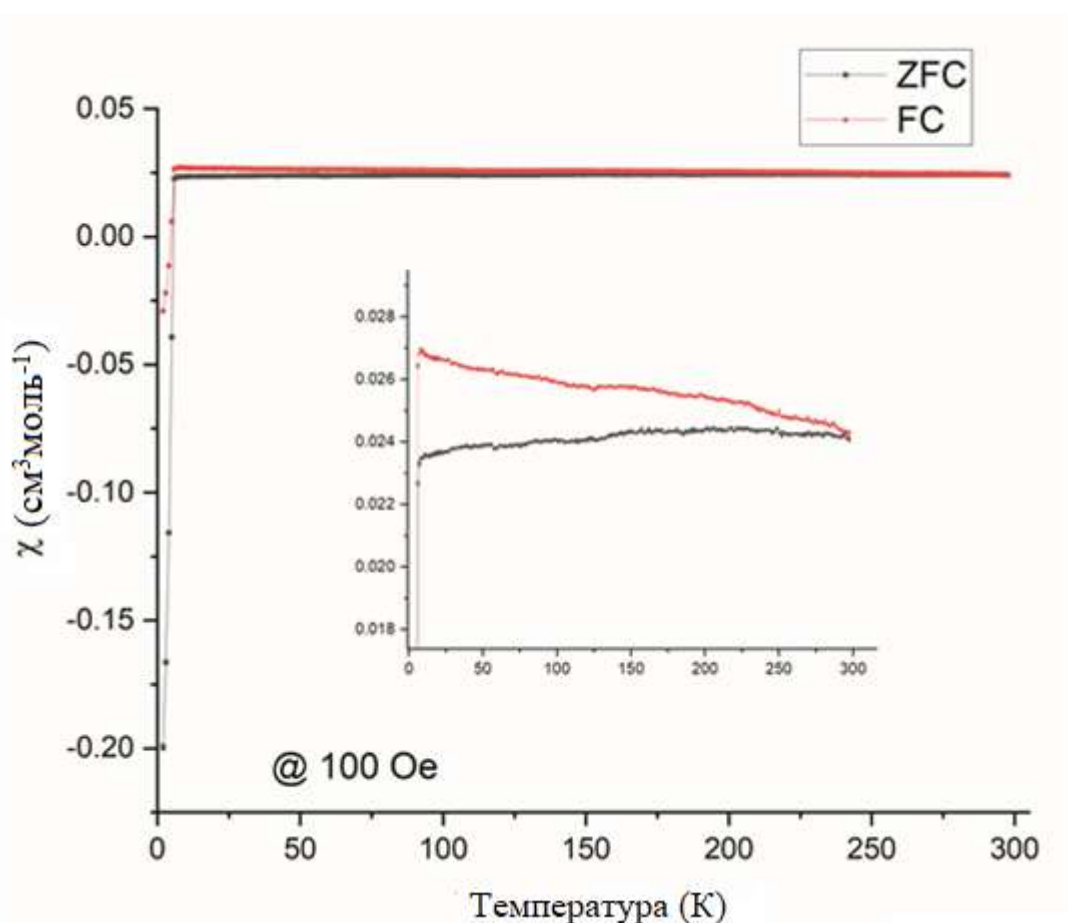


Рис. 3.46. Залежність магнітної сприйнятливості від температури при 100 Oe.

Вимірювання ZFC у різних полях (від 10 Oe до 750 Oe), виміряних від 2 К до 7 К з роздільною здатністю температури 0,25 К у режимі встановлення показано на рис. 3.47. Падіння сприйнятливості при 10 Oe спостерігається між 5,75 К і 6 К. Залежно від прикладеного поля ми спостерігаємо різні температури переходу у надпровідний стан. Отже критична температура для надпровідної фази фіксується в області близько 5,7 К.

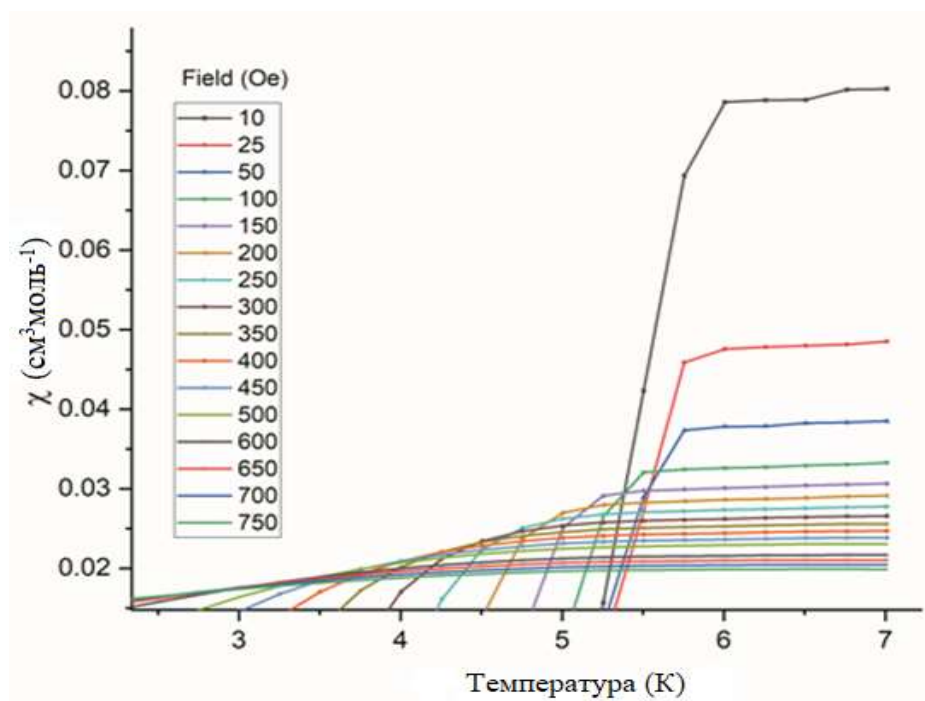


Рис. 3.46. Залежність магнітної сприйнятливості від температури у різних полях (від 10 Oe до 750 Oe).

Ми проведенні помірив намагнічування від прикладеного зовнішнього магнітного поля, ми побачили що крива гістерезису показує типовий сигнал для надпровідника другого роду. Зрештою низькі значення намагнічення (максимальне значення 40 етм/моль – див. рис. 3.48) показує що намагнічення викликає або домішкова фаза (вмістом 1-2 ваг. %) або ж фаза $MgMn_4Ga_{18}$ не являється стабільною при кімнатній температурі і вона межує з твердим розчином на базі Mg. Додатковим підтвердженням другої теорії є розширення петлі гістерезису після нагрівання зразку з 1,80 до 390 К і подальшому його охолодженні до 1,80 К. В користь першої теорії слугують дані порошкової

рентгенівської дифракції. Хоч домішкової фази не було зафіксовано, за 2 тижні до поміру на PPMS було шляхом даного методу зафіксовано лише одну фазу $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$.

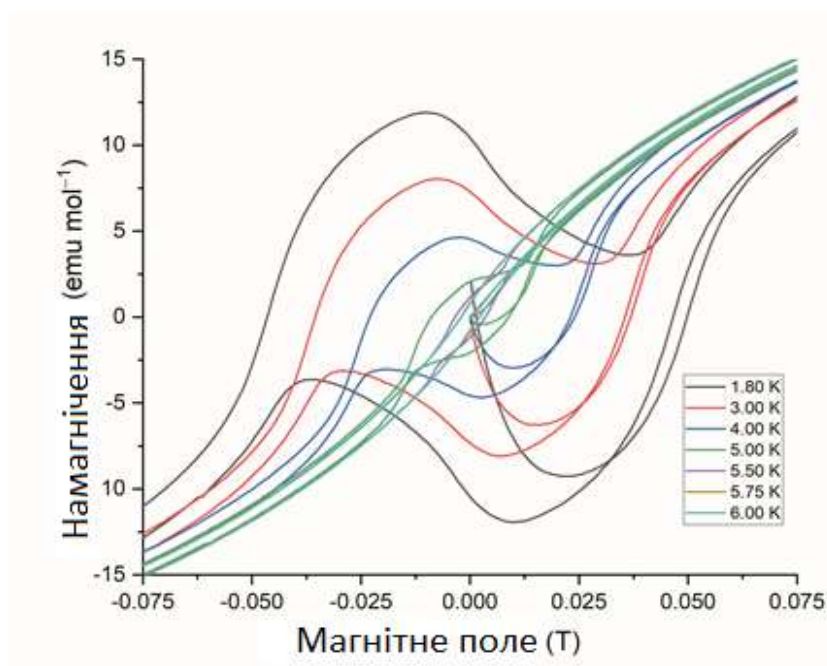


Рис. 3.47. Залежність намагнічування від поля при різних температурах для $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$.

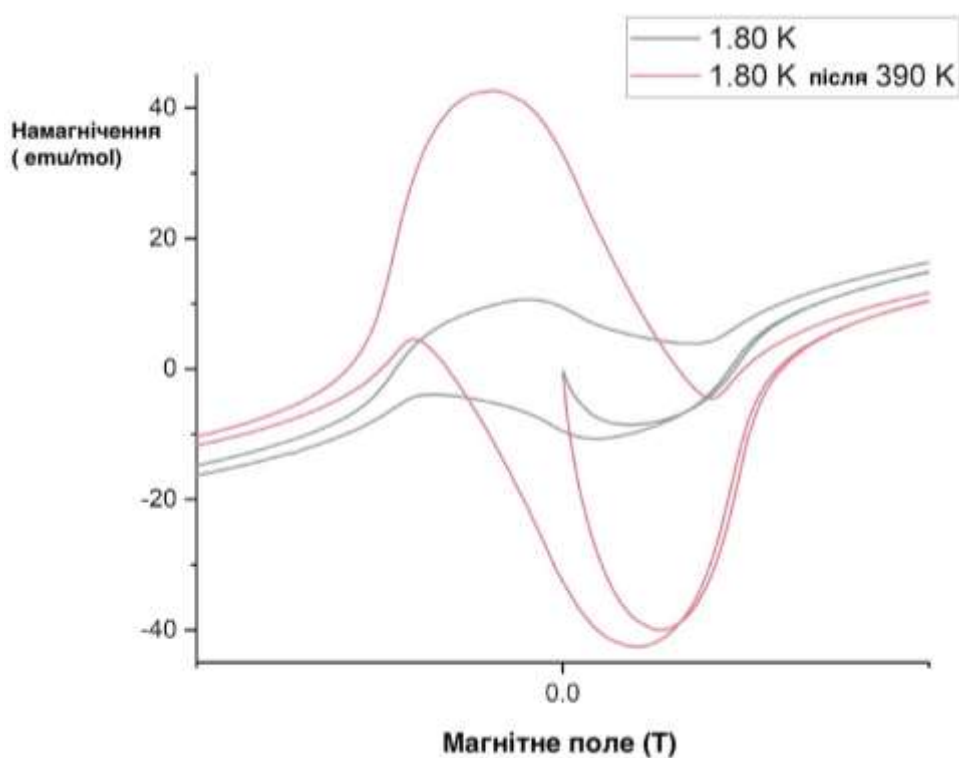


Рис. 3.48. Залежність намагнічування від поля при 1,80 K для $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$.

3.3.4.2. Вивчення магнітних властивостей Mg_2Mn_2Al

Ми провели поміри магнітних властивостей для сплаву з системи Mg-Mn-Al, а саме Mg_2Mn_2Al . Фаза Mg_2Mn_2Al кристалізується у структурному типі β -Mn. Згідно з літературними даними сплави бінарні сплави Mn-Al проявляють цікаві магнітні властивості. Сплави Mn-Al інтенсивно досліджувалися з 60-х років як кандидати на застосування постійних магнітів, які не містять рідкоземельних елементів [162-164]. Відновлення інтересу до цієї системи в останні роки було викликано різким підвищенням цін на рідкоземельні елементи в 2010 і 2011 роках разом із постійно зростаючим попитом і застосуванням постійних магнітів [165]. Таке поєднання вимагає розробки та вдосконалення стійких і поширених матеріалів для магнітів. У цьому контексті сплав Mn-Al характеризується використанням поширених на Землі елементів, низькою вартістю та прийнятними магнітними властивостями. Ці характеристики вказуються як вирішальні для використання та розробки цих матеріалів які за характеристиками є проміжними між гексаферритами та Nd-Fe-B [166]. Магнітні властивості Mn-Al пов'язані з тетрагональною τ -фазою, яка є унікальною феромагнітною сполукою.

Вимірювання магнітних властивостей Mg_2Mn_2Al проводили за допомогою системи вимірювання фізичних властивостей Dynacool™ (PPMS®) від QuantumDesign, оснащеної вібраційним магнітометром зразка (VSM). Для всіх вимірювань використовувався об'ємний шматок прямокутної форми відповідних розмірів і з відполірованими перед вимірюванням поверхнями, щоб мінімізувати/запобігти впливу окислювальних поверхневих частинок. Зразок спочатку охолоджували без поля до 1,8 K, потім вимірювали сигнал під час нагрівання: від 1,8 до 21,8 K з роздільною здатністю $\Delta T = 0,25$ K. Від 22 до 380 K сигнал вимірювали в режимі розгортки зі швидкістю нагріву 2 K/хв і вимірюванням через кожні $\Delta T = 1$ K. Потім зразок охолоджували в полі (FC) і вимірювання повторювали.

Для фази Mg_2Mn_2Al сканування магнітного моменту з охолодженням нульовим полем (ZFC) і охолодженням полем (FC) від температури було виміряно при полі 1000 Oe. Зразок спочатку охолоджували без поля до 1,8 K,

потім вимірювали сигнал під час нагрівання: від 1,8 до 21,8 К сигнал вимірювали в режимі розгортки зі швидкістю нагріву 1 К/хв і вимірюванням кожні $\Delta T = 0,5$ К. Від 22 до 380 К сигнал вимірювали в режимі розгортки зі швидкістю нагріву 2 К/хв і вимірюванням кожні $\Delta T = 1$ К. Потім зразок охолоджували в полі (FC) і вимірювання повторювали. На рис. 3.48 показано ZFC/FC зразка: існує роздвоєння гілки ZFC/FC до найвищої виміряної температури 380 К, тобто типовий фери/феромагнітний порядок присутній навіть при 380 К.

Сканування магнітного моменту проти поля було виконано з H (макс./хв.) 7 Тесла, починаючи з 380 К. Потім зразок охолоджували до наступної нижчої температури при полі 7 Тесла та проводили ще одне сканування поля, тобто польове сканування можна розглядати як сканування з польовим охолодженням. Польові сканування проводили при 380 і 2 К (Рис. 3.48). Вузька петля гістерезису підтверджує магнітні властивості даного матеріалу котрі можна описати як м'який феромагнетик.

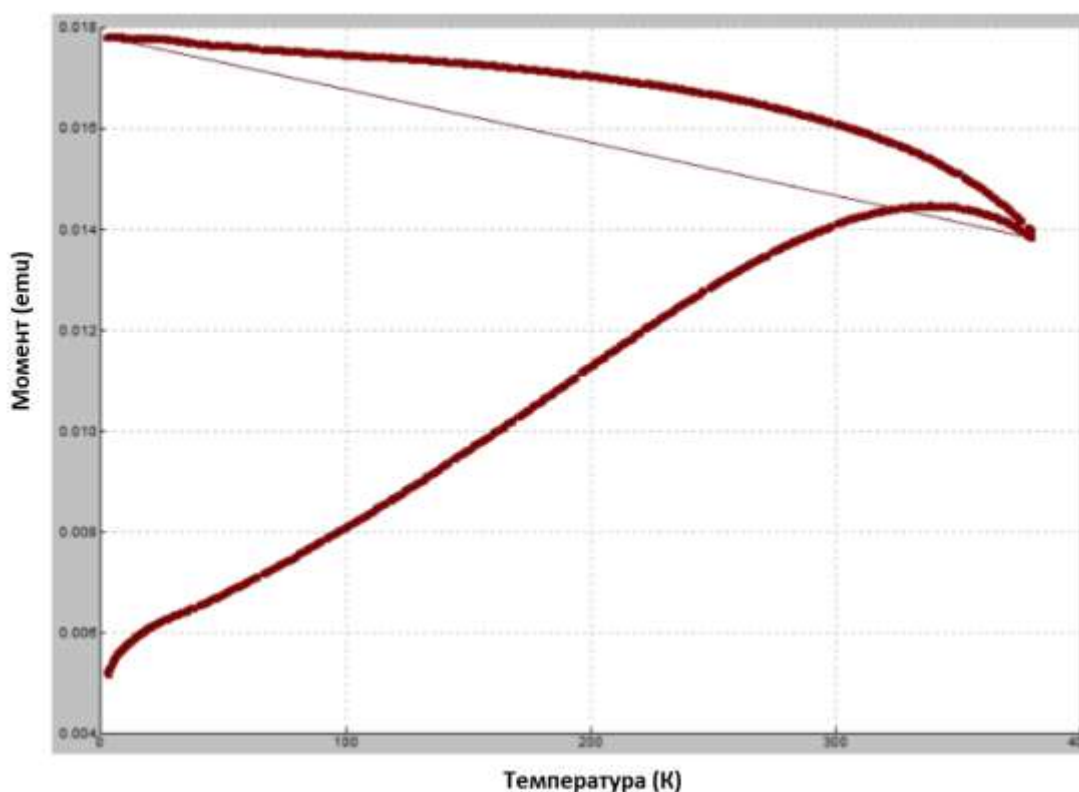


Рис. 3.48. Криві ZFC/FC, виміряні під прикладеним магнітним полем 1000 Ое для Mg_2Mn_2Al .

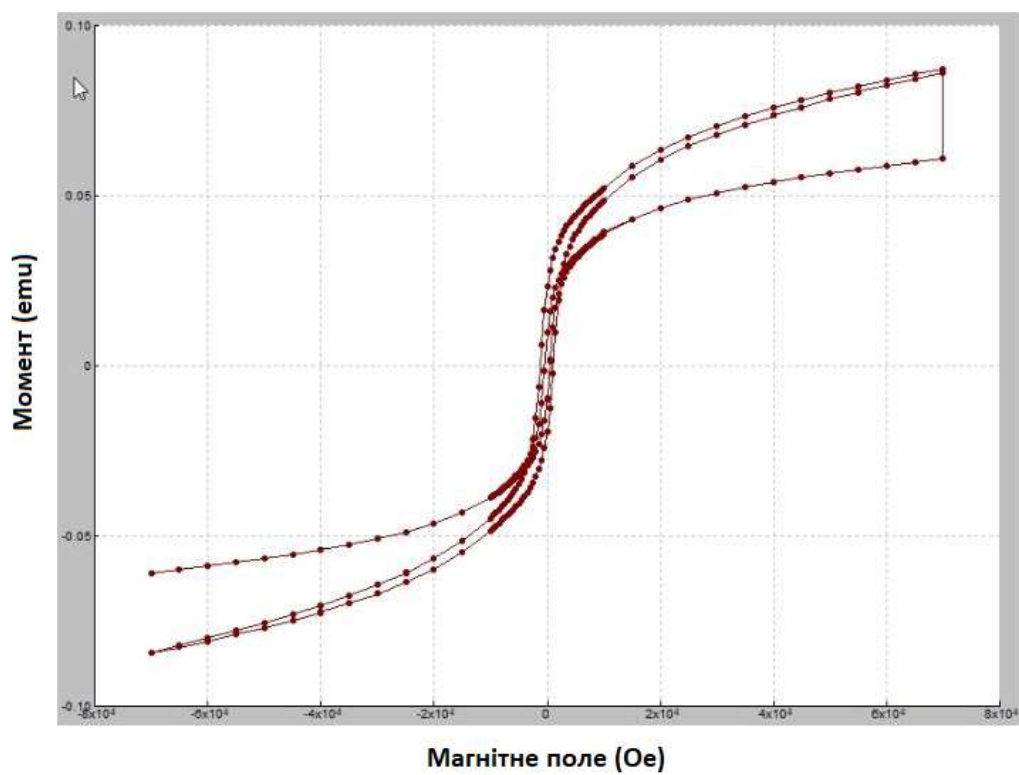


Рис. 3.48. Залежність магнітного моменту від поля для Mg_2Mn_2Al .

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

4.1. Особливості будови фазових діаграм в системах Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–p-елементи

Аналізуючи власні та відомі з літератури експериментальні дані про потрійні системи Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–p-елементи було встановлено, що вони досліджені в значній мірі на предмет утворення тернарних сполук, проте, характер фазових рівноваг встановлено лише для окремих систем. Нами досліджувалися фазові рівноваги для 3 систем Mg–{Mn, Co, Ni}–Ga в повному концентраційному інтервалі і побудовані для них ізотермічні перерізи при 200°C. Окрім описаних вище фазових рівноваг у системах Mg–{Mn, Co, Ni}–Ga решта систем Mg–{Mn, Fe, Co, Ni}–{Al, Ge, Sn} та Mg–{Fe}–Ga вивчалися лише окремі тернарні сполуки. Для систем Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–{In, Pb} діаграми фазових рівноваг не досліджено взагалі, і не вивчалися окремі тернарні сполуки. В табл. 4.1. приведено ступінь вивченості Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–p-елементи систем з урахуванням наших даних.

Таблиця 4.1 Ступінь вивченості систем Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–p-елементи

		p-елементи III-IV							
		Al	Ga	In	Tl	Si	Ge	Sn	Pb
Mg	Mn	2/	6/Δ	-/-	-/-	-/-	3/-	2/-	-/-
	Fe	4/	1/	-/-	-/-	-/-	2/-	-/-	-/-
	Co	1/	5/Δ	-/-	-/-	-/-	1/-	1/-	-/-
	Ni	2/	7/Δ	1/-	-/-	2/-	4/-	2/-	-/-
	Cu	8/	5/	-/-	-/-	3/-	-/-	2/-	-/-

Примітки: у чисельнику вказана кількість сполук, у знаменнику Δ вказане на вивчену фазову діаграму, –дані відсутні

Слід зауважити, що на взаємодію в подвійних та у потрійних системах, в першу чергу впливають такі фактори як розмірний - співвідношення атомних радіусів взаємодіючих елементів, їх електронна конфігурація, електронегативність, а також термодинамічні параметри компонентів. Аналізуючи результати зібрані по системах Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–p-елементи,

очевидно, що найпростішою є взаємодія з Fe. Наприклад, в системі Mg-Fe-Ga не вдалося одержати ізоструктурних сполук, які утворюються у системах Mg-{Mn, Co, Ni, Cu}-Ga. Така особливість взаємодії спричинена тим, що ферум і магній практично не змішуються між собою в твердому і також в рідкому станах. Системи з кобальтом та нікелем найбільш подібні між собою. Проте, можна зауважити, що система Mg-Ni-Ga, в якій утворюється 7 тернарних сполук, має більш складніший характер у порівнянні з системами з манганом та кобальтом. Цікавим є факт, що більшість інтерметалідів у цих системах утворюється вздовж ізоконцентрати 33,3 ат. % Mg (Рис. 4.1) і вони є фазами Лавеса або похідними від них. Розподіл сполук із розрізу 33,3 ат. % Mg за структурними типами приведено у Табл. 4.2. У порівнянні до інших сполук, протяжність областей гомогенності фаз Лавеса є найбільшою, що підтверджує факт вирішального впливу розмірного фактору на їх утворення, оскільки Ga має атомний радіус близький до перехідних металів, що спричиняє взаємозаміщення у широких концентраційних межах.

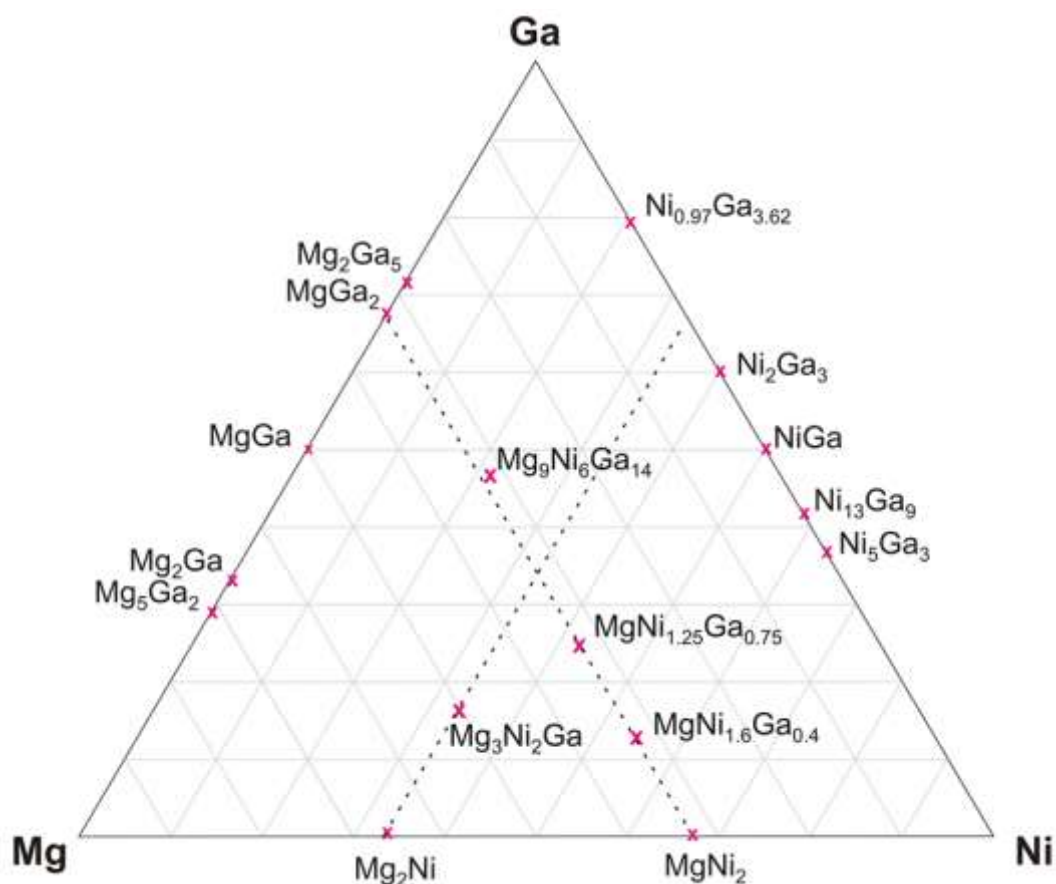


Рис. 4.1 Склади сполук на розрізах 33,3 ат.% Mg і 33,3 ат.% Ni

Таблиця 4.2 Розподіл сполук із розрізу 33,3 ат. % Mg систем Mg – перехідний метал (Т) – р-елементи (М) за структурними типами.

№	Сполука	Mg, ат. %	СТ	d-Т	р-елементи III-IV (М)			
					Al	Ga	Ge	Sn
1	MgTM	33,3	MnAlGe	Mn		-	-	+
				Fe	-	-	+	-
				Co	-	-	+	-
				Ni	-	-	-	-
				Cu	-	-	-	-
2	Mg ₂ TM ₃	33,3	Mg ₂ MnGa ₃	Mn	-	+	-	-
				Fe	-	-	-	-
				Co	-	-	-	-
				Ni	-	+	-	-
				Cu	-	-	-	-
3	MgT _{2-x} M _x	33,3	MgZn ₂	Mn	-	+	-	-
				Fe	-	-	-	-
				Co	-	+	-	-
				Ni	-	+	-	-
				Cu	+	+	-	-
4	MgT _{2-x} M _x	33,3	MgNi ₂	Mn	-	-	-	-
				Fe	-	-	-	-
				Co	-	-	-	-
				Ni	-	+	-	-
				Cu	-	+	-	-
5	MgT _{2-x} M _x	33,3	MgCu ₂	Mn	-	-	-	-
				Fe	-	-	-	-
				Co	-	-	-	-
				Ni	-	+	+	-
				Cu	+	+	-	-

4.2. Кристалохімічні особливості досліджених сполук

4.2.1. Кластероутворення в структурах сполук на основі магнію та літію

Структурною особливістю окремих інтерметалідів на основі магнію і літію із перехідними металами та р-елементами є утворення сполук у яких можна виділити кластери.

4.2.1.1. Кластери у $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ і $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$

У структурі $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ атоми галію та нікелю утворюють порожні $[\text{Ni}_6\text{Ga}_6]$ ікосаедри, які інкапсульовані в додекаедри $[\text{Mg}_{20}]$, які ще інкапсульовані в фулереноподібні усічені ікосаедри $[\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$. Отже, склад триоболокового кластера можна записати як $[\text{Ni}_6\text{Ga}_6@Mg_{20}@Ni_{18}Ga_{42}]$ і його діаметр дорівнює 14,304 Å (Рис. 4.2). Подібні кластери спостерігаються для тернарного впорядкованого алюмініду $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$, який також можна описати як триоболонковий ікосаедричний кластер $[\text{CuAl}_{12}@Li_{20}Cu_{12}@Al_{60}]$ та T- $\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$ [169]. Для фази $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ характерне ОЦК заповнення простору зрізаними октаедрами, кожен з яких охоплює 104-атомний кластер Самсона. $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ є впорядкованою версією невпорядкованої фази $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$. Різниця між $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ і $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ полягає в тому, що в алюмініді ікосаедр $[\text{CuAl}_{12}]$ не порожній (в його центрі знаходиться атом міді), а всі вершини зайняті тільки алюмінієм. У алюмініді фулереноподібні усічені ікосаедри складаються виключно з атомів алюмінію (Al_{60}), а $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ в склад кластеру входить два типи атомів ($[\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$). Ці кластери $[\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$ щільно упаковані, а вільний простір між ними заповнений усіченими тетраедрами $[\text{MgGa}_{12}]$ і поліедрами Франка-Каспера $[\text{MgGa}_{16}]$. Взаємне упакування кластерів фулереноподібних усічених ікосаедрів $[\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$, усічених тетраедрів $[\text{MgGa}_{12}]$ та поліедрів Франка-Каспера $[\text{MgGa}_{16}]$ у структурі $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ представлено на Рис.4.3.

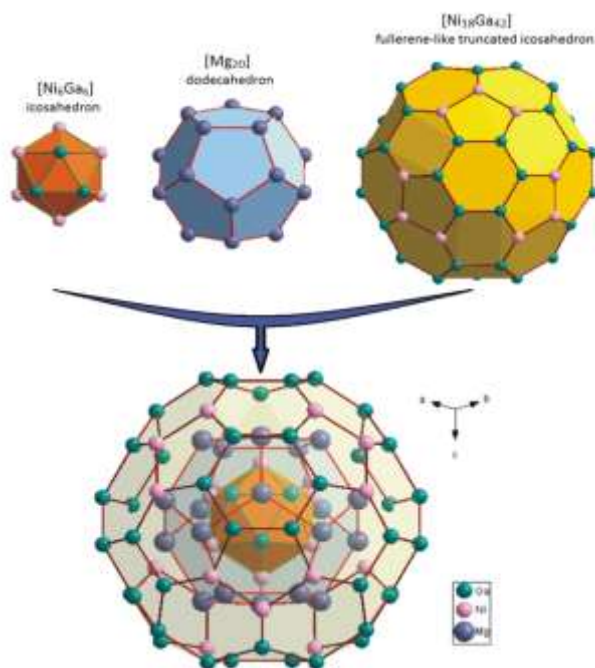


Рис. 4.2. Атомна структура трьохшарового кластеру $[\text{Ni}_6\text{Ga}_6@\text{Mg}_{20}@\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$.

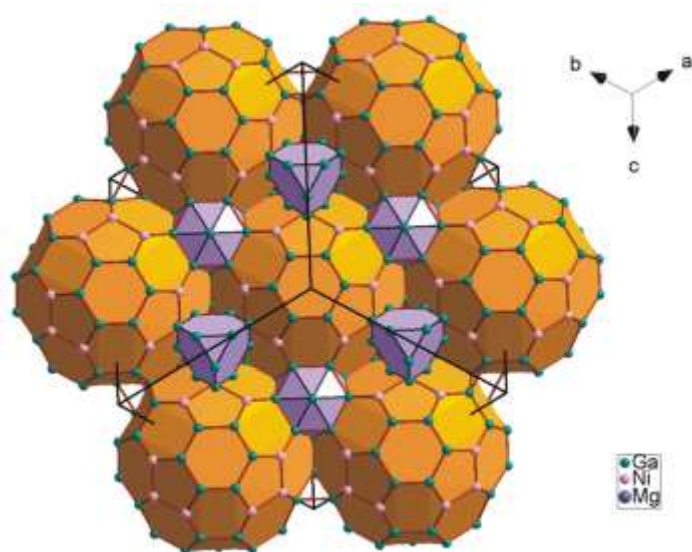


Рис. 4.3. Взаємопакування фулереноподібних усічених ікосаедричних кластерів $[\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$, усічених тетраєдрів $[\text{MgGa}_{12}]$ і Франк-Касперівських полієдрів $[\text{MgGa}_{16}]$ в структурі $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$.

Будову триболоноквого ікосаедричного кластеру $[\text{CuAl}_{12}@\text{Li}_{20}\text{Cu}_{12}@\text{Al}_{60}]$ тернарного впорядкованого алюмініду $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ представлено на Рис. 4.4.

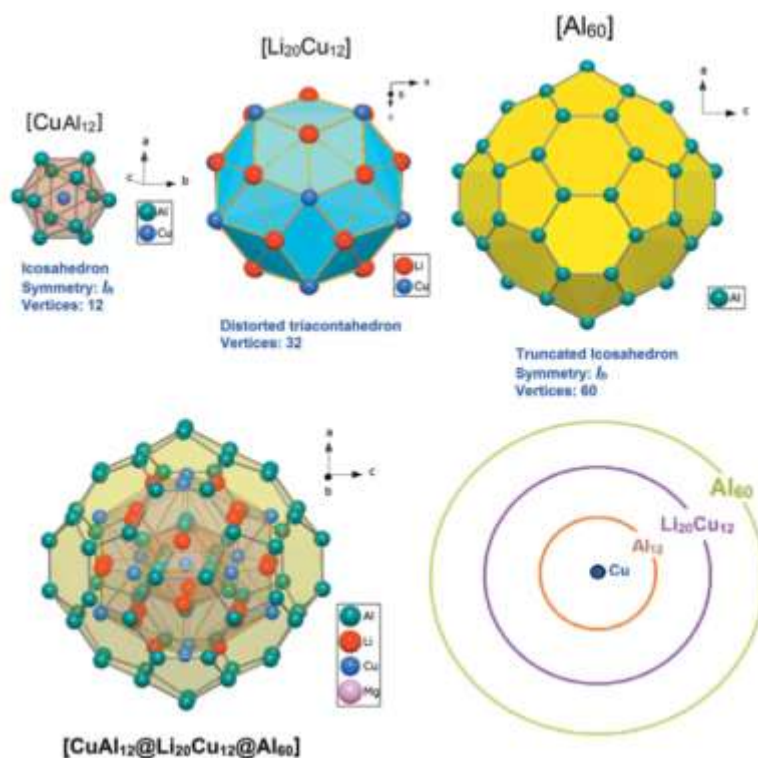


Рис. 4.4. Атомна структура трьохшарового кластеру $[\text{CuAl}_{12}@\text{Li}_{20}\text{Cu}_{12}@\text{Al}_{60}]$

4.2.1.2. Кластери у $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$

Наступною кластерною структурою є $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$. У цій структурі порожній октаедр $[\text{Mg}_6]$ інкапсульований у гексагональну антипризму $[\text{Ni}_{12}\text{Ga}_6]$ з шістьма додатковими атомами, центруючими основу та бічні грані. Ця антипризма ще інкапсульована в $[\text{Mg}_{36}]$ або $[\text{Mg}_{24+12}]$ кластер (псевдоромбокубооктаедр), об'єднуючись ці три оболонки утворюють кластер $[\text{Mg}_6@\text{Ni}_{12}\text{Ga}_6@\text{Mg}_{36}]$ (Рис. 4.5). У сполуці $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$ розмір кластера становить $13,571 \text{ \AA}$ і трохи менший (на $0,733 \text{ \AA}$), ніж кластер у структурі $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$. Це пов'язано з тим, що в структурі $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ першою оболонкою є ікосаедр, який більший за об'ємом, ніж октаедр, який є першою оболонкою в структурі $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$. Взаємне упакування псевдоромбокубооктаедрів $[\text{Mg}_{24+12}]$ з дванадцятьма додатковими атомами, що центрують бічні грані, та ікосаедрів $[\text{GaMg}_6\text{Ni}_6]$ у структурі $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$ представлено на рис.4.6.

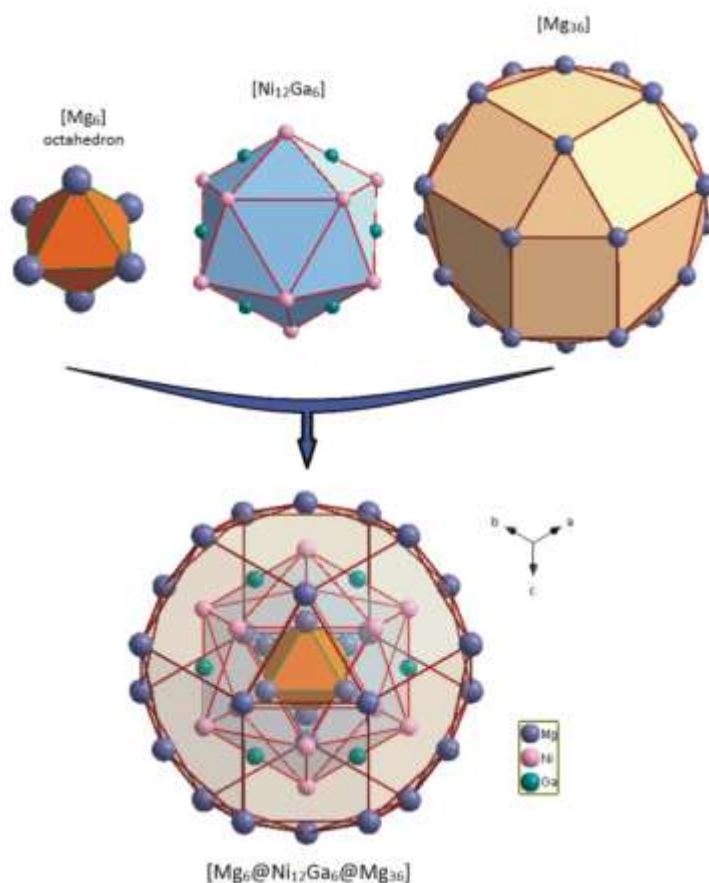


Рис. 4.5. Атомна структура триболоноквого ікосаедричного кластера $[Mg_6@Ni_{12}Ga_6@Mg_{36}]$.

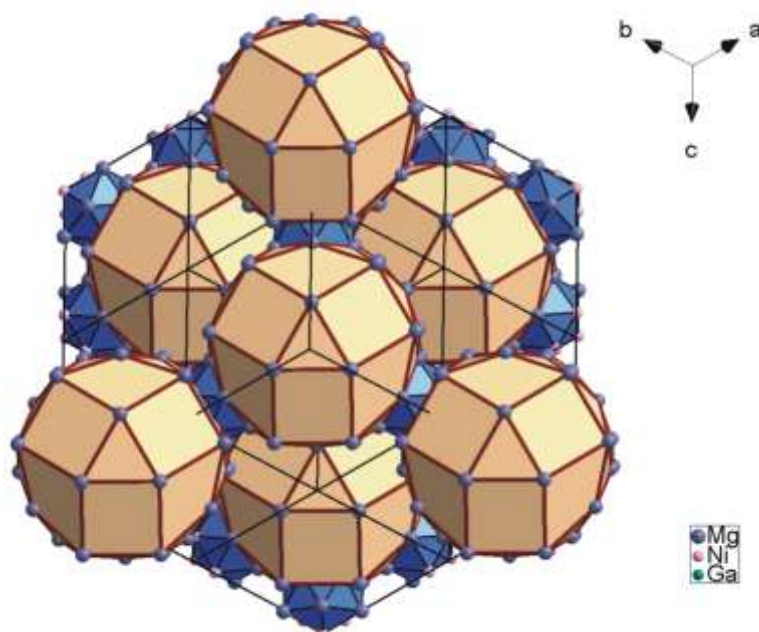


Рис. 4.6. Взаємоупакування псевдоромбокубооктаедра з дванадцятьма додатковими атомами, що центрують бічні грані $[Mg_{24+12}]$ і ікосаедра $[GaMg_6Ni_6]$ в структурі Mg_3Ni_2Ga .

4.2.1.3. Кластери у $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$

$\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ — кластерна структура з трьох оболонок, у якій кожна оболонка утворена лише атомами галію. Навколо атома магнію утворюються кластери, а атоми галію першої координаційної сфери утворюють октадекаедр $[\text{MgGa}_{16}]$. Цей октадекаедр інкапсульований у кластер ікогексаедра $[\text{Ga}_{32}]$ і знову інкапсульований у п'ятиконттаоктаедр $[\text{Ga}_{40}]$. Таким чином, триоболонкові кластери можна представити у вигляді $[\text{MgGa}_{16}@\text{Ga}_{32}@\text{Ga}_{40}]$ (рис. 4.7). Слід зазначити, що на відміну від відомих твердих тіл Джонсона, типових для перших ядер-оболонок, кластери другої $[\text{Ga}_{32}]$ і третьої $[\text{Ga}_{40}]$ оболонок не були описані як кристалографічні поліедри. Поліедр $[\text{Ga}_{32}]$, який називають ікогексаедром, складається з 26 граней, 56 ребер і 32 вершин. Поліедр $[\text{Ga}_{40}]$, який називають пентаконттаоктаедром, складається з 58 граней, 96 ребер і 40 вершин. Детальний опис цих многогранників наведено на рис. 4.8.

Обчислення електронної структури сполуки $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ проводили за допомогою методу ТВ-LMTO-ASA 4.7. У $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ вищі значення функції ELF є навколо атомів галію. Оскільки оболонки кластера $[\text{MgGa}_{16}@\text{Ga}_{32}@\text{Ga}_{40}]$ складаються виключно з атомів галію, розташування оболонок видно з розподілу функції ELF. Двовимірні ізоповерхні цієї функції локалізації електронів (ELF) з кластерами, позначеними кольоровими лініями, представлені на рис. 4.9а.

На додаток до ELF, величини $-i\text{COHP}$, які вказують на силу хімічного зв'язку, були взяті для детального аналізу зв'язків між атомами структури $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$.

Атомний шар при $Z=0$ (який складається з атомів Ga і Mg, рис. 4.9), містить два зв'язки Ga—Ga з відповідними довжинами 2,361 Å і 2,793 Å, для яких $-i\text{COHP}$ дорівнює 1,359 eV і 0,141 eV. Такі Ga—Ga гантелі з максимумами ELF 0,945 eV (червоний колір) характерні для ковалентного типу зв'язку. У цьому шарі міжатомна відстань від Ga до Mg становить 3,170 Å, а $-i\text{COHP}=1,037$ eV, і це вказує на достатньо міцний зв'язок між ними. В області між цими атомами функція локалізації електронів знаходиться в діапазоні 0,4–0,5 (зелена область),

що зазвичай відповідає значній делокалізації електронів. Така поведінка, подібна до вільних електронів, і є типовою для металевого зв'язку.

При $Z=1/2$ (шар, який містить лише атоми Ga), зв'язок Ga-Ga також очевидний з аналізу ELF (рис. 4.9). Також спостерігаються зв'язки Ga—Ga довжиною $2,3842 \text{ \AA}$ та $-i\text{COHP} = 0,125 \text{ eV}$.

Міжатомна відстань між атомами Mn і Ga, які розташовані по обидва боки від площини ($Z = \sim 1/4$), становить $2,3827 \text{ \AA}$ з $-i\text{COHP} = 0,176 \text{ eV}$. Ці значення, а також розподіл ELF відповідають металевому типу зв'язку.

Таким чином, стабільність фази $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ зумовлена металевим зв'язком між атомами з додатковими ковалентними Ga-Ga взаємодіями.

Загалом міжатомні відстані для сполуки $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ мають прийнятні числові значення. Максимальне скорочення міжатомних відстаней не перевищує 9%, що характерно для інтерметалідів, а також для сполук Mg—T—Ga (T= d-елементи). Незначне скорочення міжатомних відстаней Ga—Ga пов'язано, очевидно, з додатковими ковалентними взаємодіями між ними.

Електронну зонну структуру сполуки $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ (рис. 4.10) розраховували вздовж ліній між точками високої симетрії в першій зоні Бріллюена. Згідно з експериментальними результатами, смугова структура вказує на металеву поведінку сполуки. Виявлено значну густину станів поблизу енергії Фермі, що є характерною для металів. Відповідно до зонної структури $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$, у густині станів (рис. 4.10, праворуч) домінують внески валентних орбіталей атомів Mn і Ga. *p*-стани Ga та *d*-стани Mn близькі до нижньої валентної зони в діапазоні від $-10,0 \text{ eV}$ до $-8,0 \text{ eV}$ і близькі до енергії Фермі ($\sim 0,5 \text{ eV}$). Крім того, *s*-стани електронів магнію мають подібні енергії. Перекривання вищезгаданих орбіталей в одній області валентної зони свідчить про утворення зв'язків Mg—Ga і Mn—Ga.

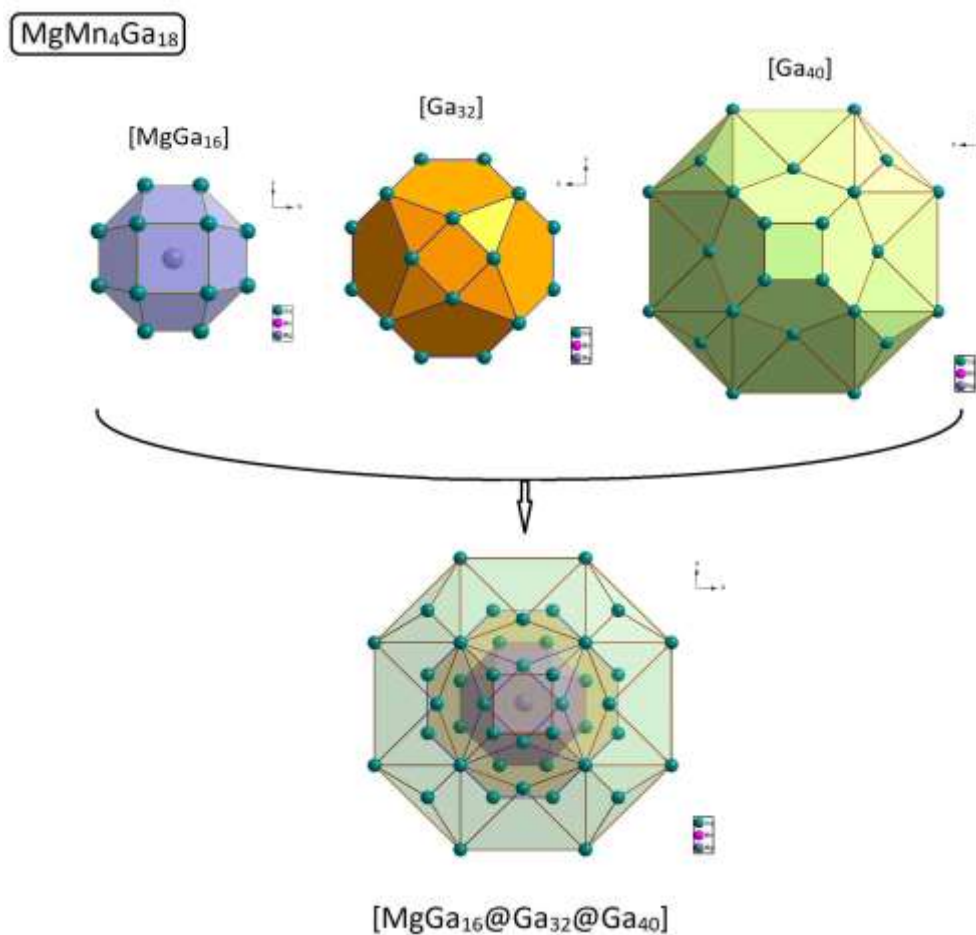


Рис. 4.7. Атомна структура триоболонкового кластера $[MgGa_{16}@Ga_{32}@Ga_{40}]$.

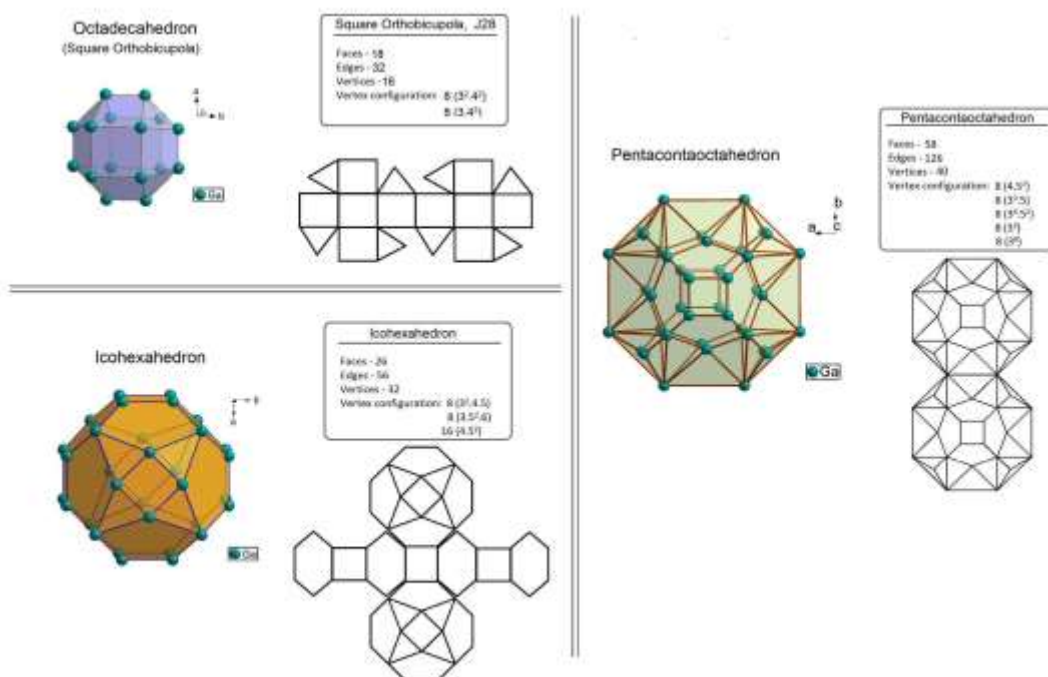


Рис. 4.8. Детальний опис поліедрів $[Ga_{16}]$, $[Ga_{32}]$ і $[Ga_{40}]$.

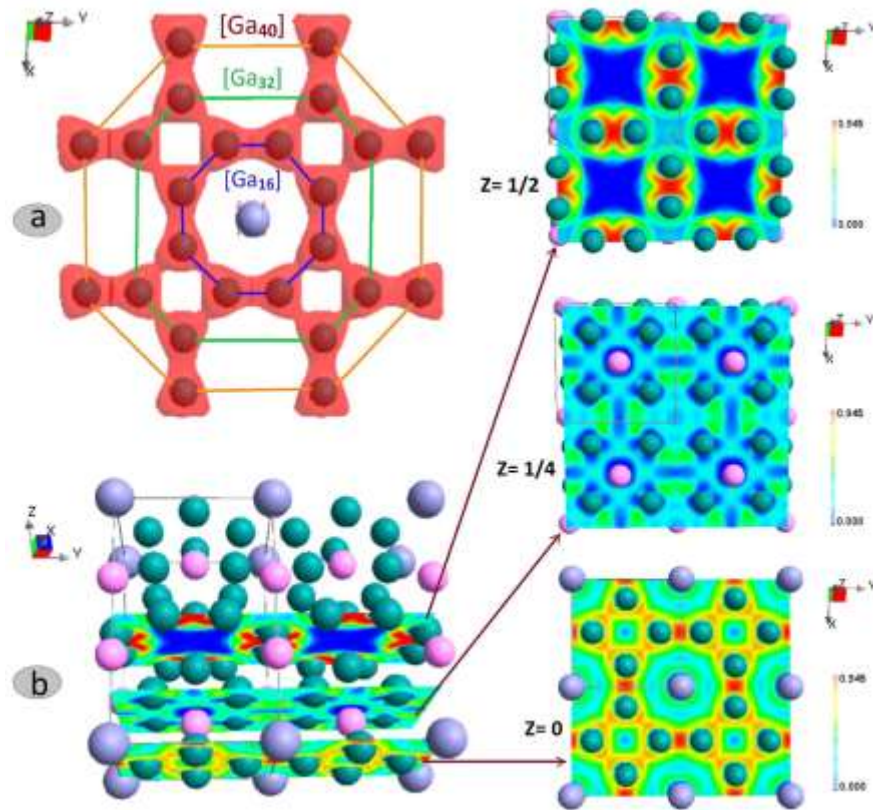


Рис. 4.9. 2D представлення функції локалізації електронів (ELF) ізоповерхень, де кластери позначені кольоровими лініями (а). Відображення функції локалізації електронів (ELF) для $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ при $z=0$, $z=1/4$ і $z=1/2$.

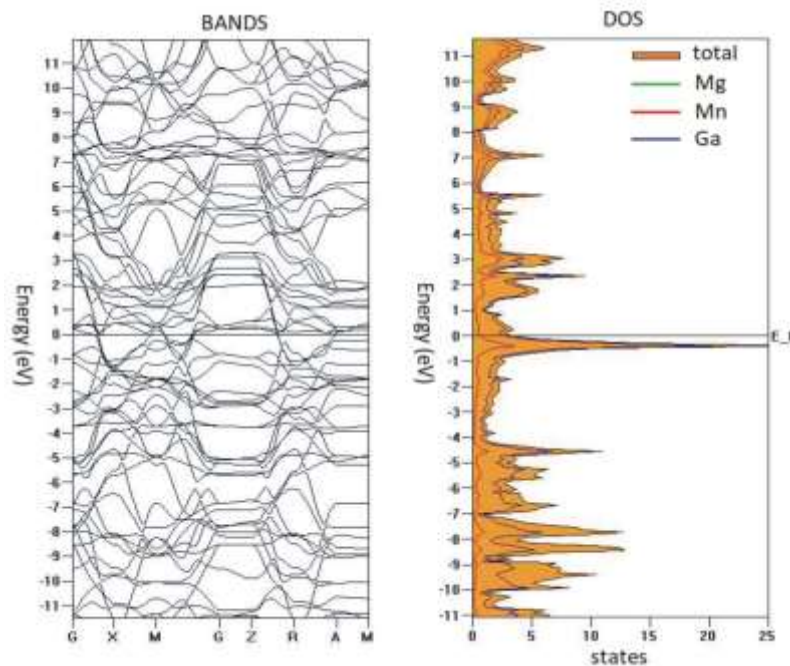


Рис. 4.10. Електронна зонна структура (ліворуч) і щільність станів (праворуч) у $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ з розрахунків ТВ-LMTO-ASA.

4.2.2. Структурний взаємозв'язок нових похідних від фаз Лавеса

Як правило, у бінарних фазах Лавеса здатність заміщати атоми перехідних металів (Co, Ni, Cu тощо) на р-елементи (Al, Ga тощо) призводить до зміни концентрації валентних електронів (VEC) і призводить до утворення невпорядкованих потрійних фаз Лавеса або їх похідних. Клас фаз Лавеса на основі магнію має багато представників, деякі з яких, а саме $MgZn_2$, $MgNi_2$ та $MgCu_2$ є архетипами фаз Лавеса. Якщо розглядати потрійні системи, то в системі Mg-Mn-Ga утворюється сполука Mg_2MnGa_3 яка є новою тернарною фазою Лавеса, що походить від структури типу $MgZn_2$ через значну ромбічну деформацію. Це утворення впорядкованої надструктури задокументовано з використанням формалізму Бернігаузена та показано на рис. 4.11. Заповнення однієї четвертої тетраедричних позицій $MgZn_2$ іншим атомом спричиняє зниження симетрії. Це досягається за один крок. Ми спостерігаємо зниження симетрії внаслідок трансляції (*translationengleiche*) з індексом 3 (t_3) від $P63/mmc$ (№ 194) до $Cmcm$ (№ 63). Завдяки зниженню симетрії відбувається розщеплення позиції субкомірки $6h$ до $8g$ і $4c$, які відповідно займають атоми Ga₂ і Mn. Кристалографічним відбитком є код Пірсона $oS24$ і послідовність Wyckoff *gfca*. Перевірка бази даних Пірсона показує, що цим критеріям відповідає бінарний інтерметалід URe_2 [168]. Таким чином, ми можемо розглядати Mg_2MnGa_3 як тернарну надструктуру до URe_2 . На Рис. 4.11 також представлено структурний тип Mg_2Cu_3Si [169], який є тернарною надструктурою до $MgZn_2$.

У системі Mg-Ni-Ga структурні переходи фаз Лавеса зі зміною VEC спостерігалися в розрізі 33 ат.% Mg. У бінарній фазі Лавеса $MgNi_2$ (гексагональна, $P63/mmc$, $hP24$) поступове заміщення атомів Ni на Ga призводить до утворення $MgNi_{1,6}Ga_{0,4}$ (типу $MgCu_2$), $MgNi_{1,25}Ga_{0,75}$ (тип $MgZn_2$) та $MgNi_{0,5}Ga_{1,5}$ (або Mg_2NiGa_3 , ромбічна похідна типу $MgZn_2$) потрійних фази Лавеса. Якщо розглядати систему Mg-Co-Ga, то одержано нами три нові $MgCoGa$, $Mg_{0,74}CoGa_{0,52}$ і $Mg_{0,49}CoGa_{0,15}$ також належать до родини фаз Лавеса. Ці структури пов'язані з відомими фазами Лавеса, особливо з подвійним $MgZn_2$ і потрійним Mg_2MnGa_3 і $Mg(Cu_{1-x}Al_x)_2$.

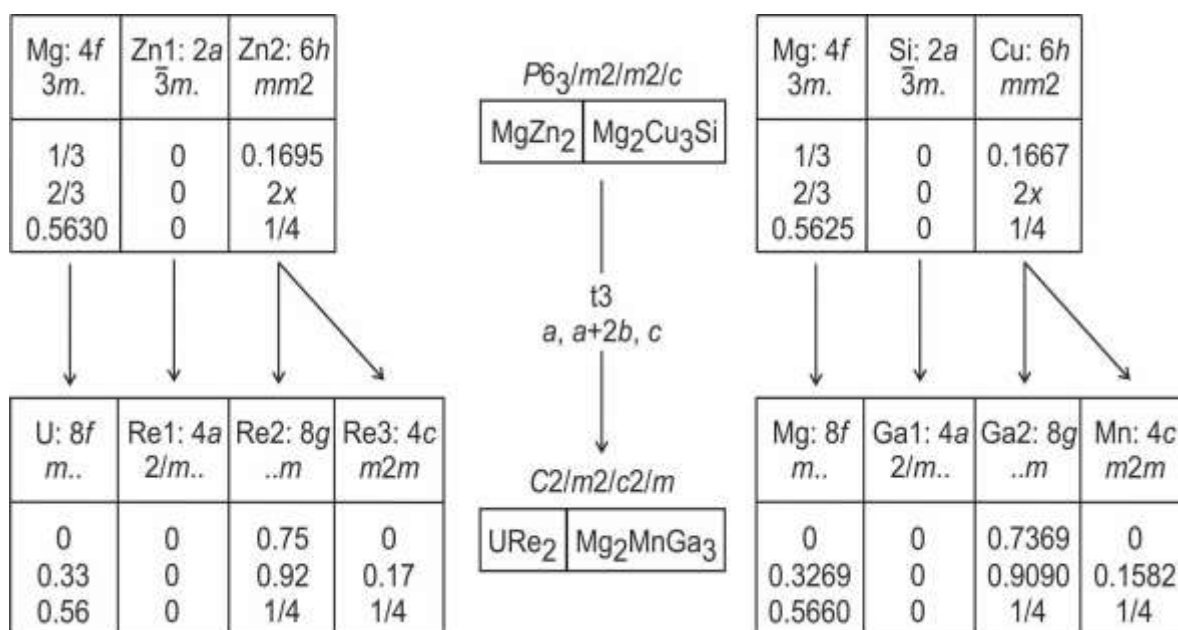


Рис. 4.11. Схема група-підгрупа у формалізмі Бернігаузена [170-173] для структур $MgZn_2$ URe_2 відповідно Mg_2Cu_3Si / Mg_2MnGa_3 . Наведено індекс зниження симетрії *translaengleiche* та еволюцію атомних параметрів.

Гексагональна фаза $MgCoGa$ кристалізується як невпорядкована структура з материнським структурним типом $MgZn_2$. Ромбічна структура $Mg_{0,74}CoGa_{0,52}$ є деформованим варіантом обох фаз $MgZn_2$ і URe_2 і може бути отримана з них за допомогою схем перетворення група-підгрупа формалізму. У цьому випадку, також на першому етапі ромбічна фаза URe_2 (*Стст*) може бути отримана з гексагональної фази $MgZn_2$ ($P6_3/mmc$) шляхом зниження симетрії *translationengleiche* з індексом 3 (t_3). На другому етапі від орторомбічної URe_2 через підгрупу *klassengleiche* ($a, 3b, c$) отримується модель структури фази $Mg_{0,74}CoGa_{0,52}$ (Рис.4.12).

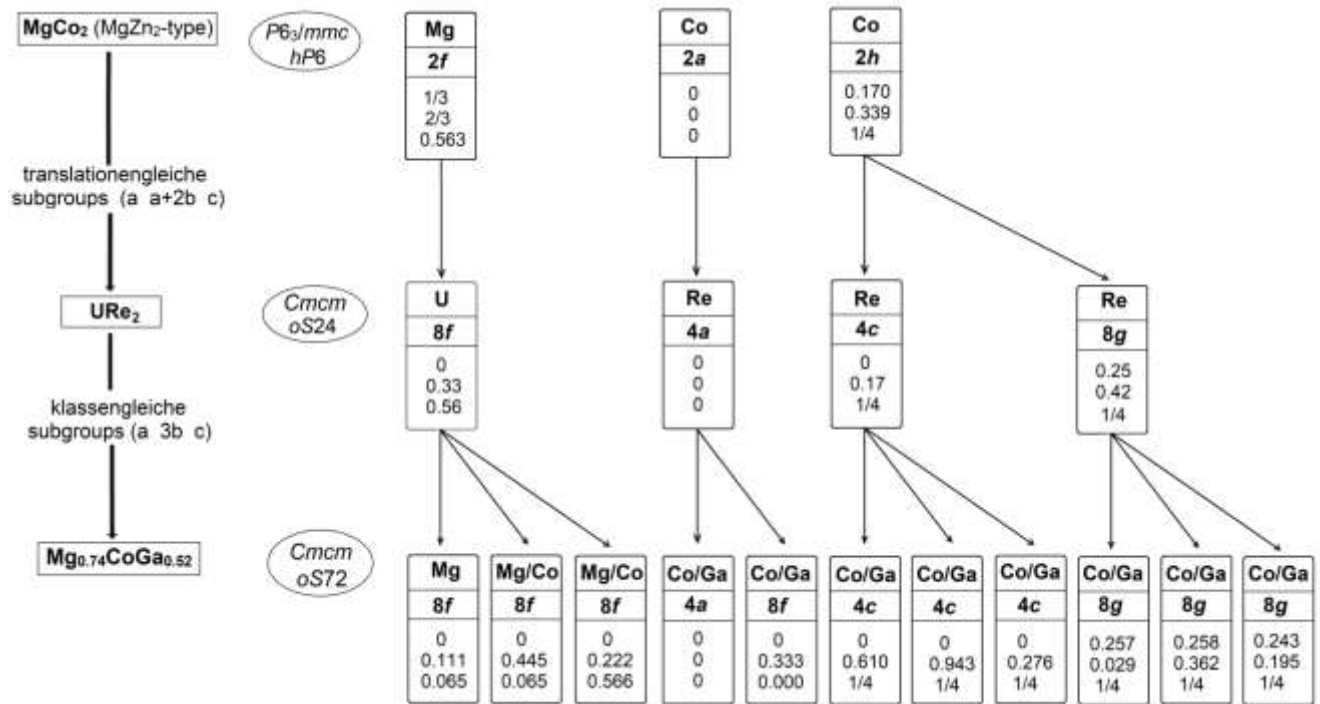


Рис. 4.12. Схема група–підгрупа на основі формалізму Бернігаузена для MgZn_2 , URe_2 та $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_{2-y}\text{Ga}_{x+y}$ ($x=0,06$, $y=1,64$).

Композиційна неоднорідність заміщених елементів у вузлах кристалічної решітки є причиною того, що структури, утворені таким чином, можна описати по відношенню до вихідної структури як збільшені елементарні комірки зі зниженою симетрією.

Окрім вище описаних систем, споріднені фази Лавеса раніше спостерігалася в системі Mg-Cu-Al. Структура еквіатомної фази Лавеса MgCuAl тригональна ($R\bar{3}m$, $hR54$) [174]. Збільшення вмісту купруму до складу $\text{MgCu}_{1,08}\text{Al}_{0,92}$ викликає трансформацію тригональної структури в гексагональну фазу з символом Пірсона $hP96$ ($P6_3/mmc$) або $hP36$ ($P-6m2$) [175]. У структурі всіх фаз Лавеса із систем Mg-Co-Ga та Mg-Cu-Al перехідні метали (Ni та Cu) та р-елементи (Al та Ga) дійсно утворюють 3D-сітки на основі тетраєдрів з утворенням гексагональних канали, заповнені атомами магнію. У цих каналах зв'язки між атомами магнію можуть бути нахилені або вправо (R), або вліво (L) від відповідної кристалографічної осі. Заповнення магнієм гексагональних каналів фаз Лавеса систем Mg-Co-Ga та Mg-Cu-Al показано на Рис. 4.13.

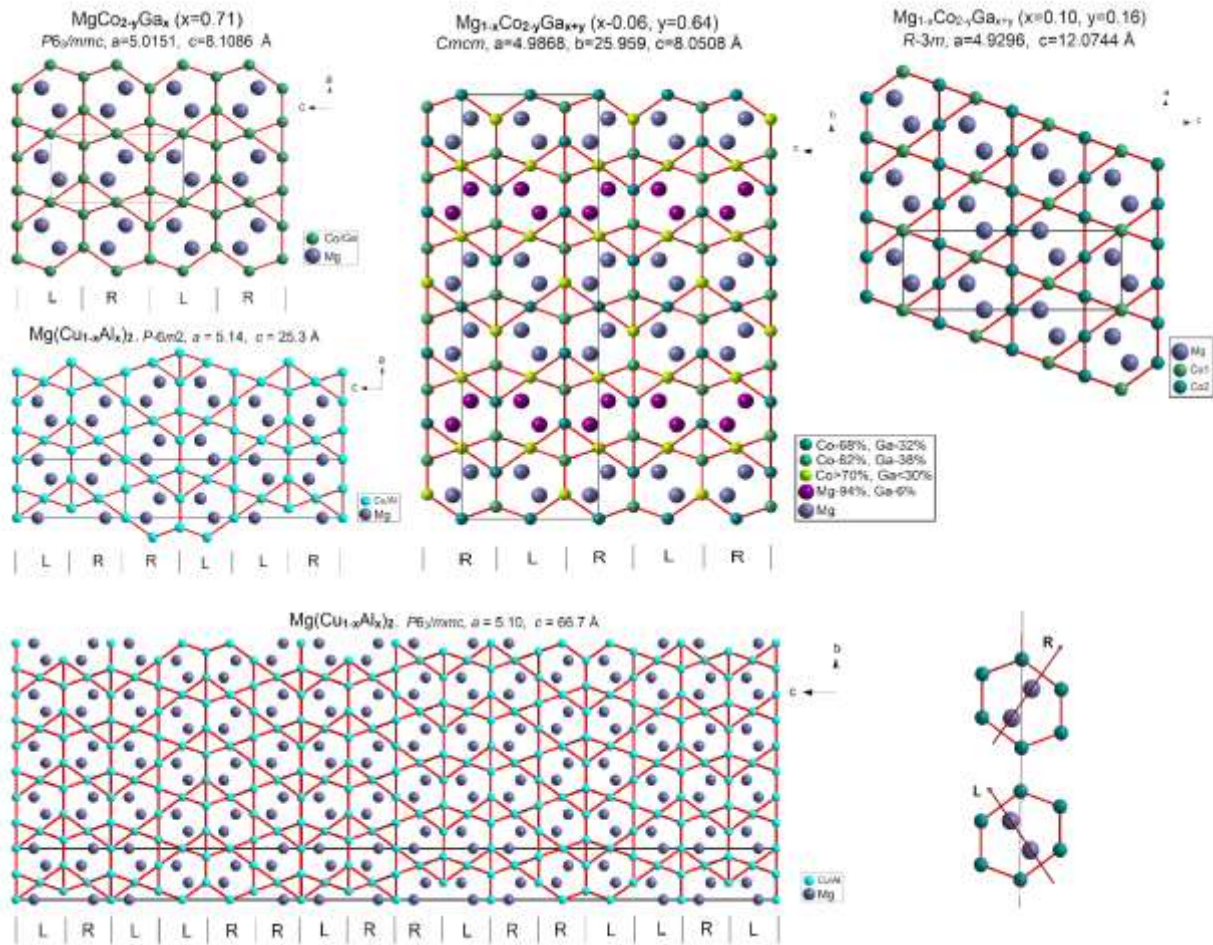


Рис. 4.13. Атомні сітки у фазах Лавеса систем Mg-Co-Ga та Mg-Cu-Al із заповненням гексагональних каналів атомами магнію. Зв'язки між атомами магнію в каналах можуть бути нахилені або вправо (R), або вліво (L), утворюючи відповідну кристалографічну вісь.

Аналіз міжатомних відстаней показує, що атомні відстані між атомами магнію дійсно зменшуються під час переходу від гексагональної до ромбічної та тригональної структури, що свідчить про ущільнення структурних похідних фаз Лавеса (Рис. 4.14).

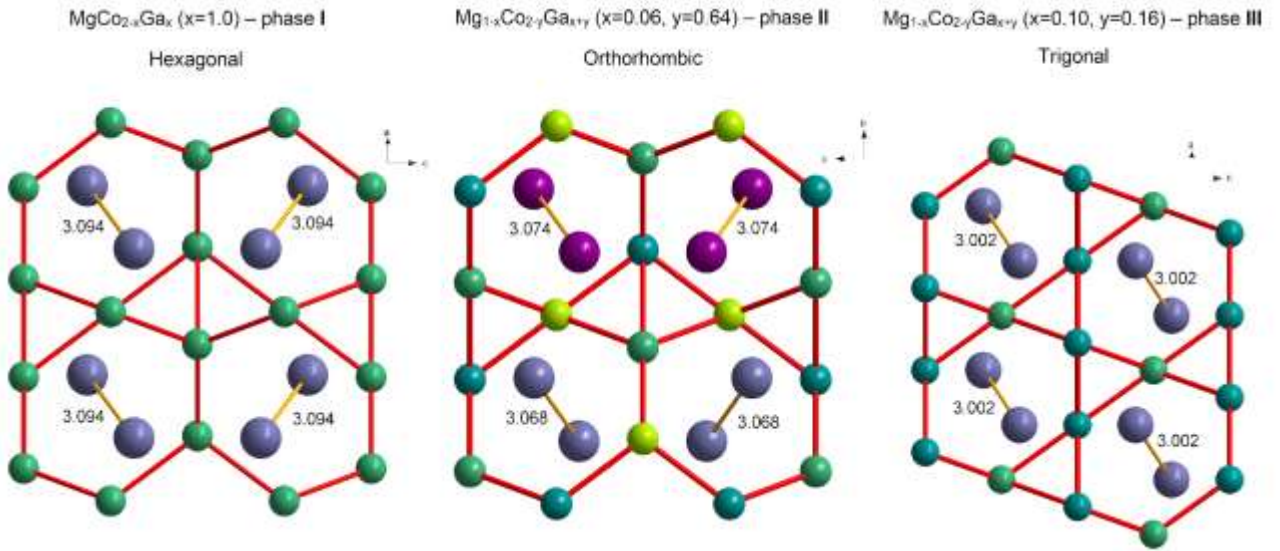


Рис. 4.14. Зміни міжатомних відстаней Mg-Mg (Å) фаз Лавеса Mg-Co-Ga у виділеному структурному фрагменті.

4.2.3. Кристалохімічні особливості сполук із структурним типом $MgCo_2Ga_5$

Ромбічна структурний тип $MgCo_2Ga_5$ із яким ізоструктурні ще $MgNi_2Ga_5$ і $MgMn_2Ga_5$ походить від бінарної фази $CoGa_3$ через *translationengleiche* зниження симетрії (Рис.4.15).

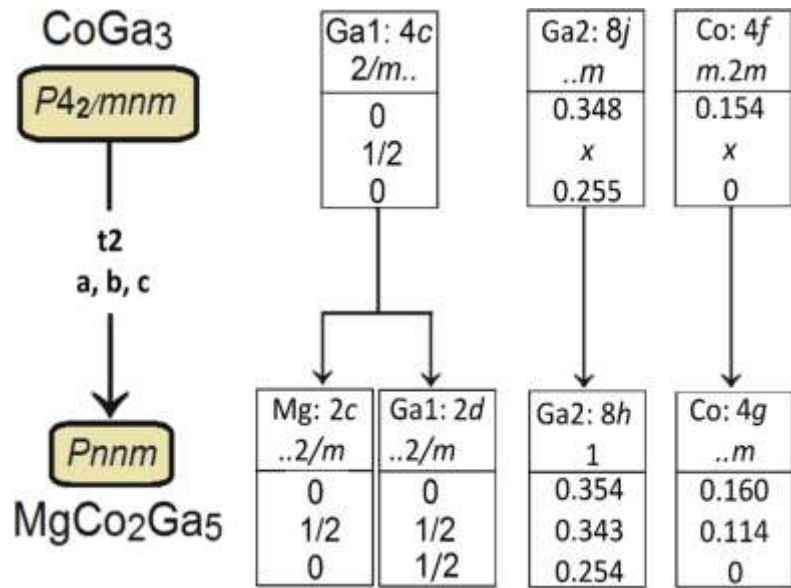


Рис. 4:15. Групово-підгруповий зв'язок між структурами $CoGa_3$ та $MgCo_2Ga_5$ (нестандартизовані позиційні координати) згідно формалізму Бернігаузена.

Зниження симетрії від $P4_2/mnm$ до $Pnnt$ призводить до того, що атомна позиція $4c$ розщеплюється на дві окремі позиції $2c$ і $2d$. Атоми галію разом з кобальтом, нікелем або марганцем утворюють структурні 3D-сітки з каналами, в котрих локалізовані атоми магнію. Утворення цих багатоатомних сіток підтверджується розподілом функції локалізації електронів (ELF) і зарядів атомів.

Для того, щоб глибоко дослідити хімічний зв'язок у цих галідах методом ТВ LMTO-ASA було розраховано електронну структуру для $MgCo_2Ga_5$ та $MgNi_2Ga_5$. Повна та часткова густина станів (DOS) для структур $MgCo_2Ga_5$ та $MgNi_2Ga_5$ показані на Рис. 4.16. Видима густина електронних станів на рівні Фермі для обох сполук вказує на металеву поведінку сполук.

Спільною рисою обох структур є дуже інтенсивний пік через перекривання d -орбіталі Co або Ni та s -орбіталі Mg і p -орбіталі Ga у валентній зоні. Для сполуки $MgCo_2Ga_5$ інтенсивний пік із змішаних орбіталей лежить при -2 eV, а для сполуки $MgNi_2Ga_5$ він зміщується до -3 eV. Більш асиметричний пік $3d$ -орбіталі Co порівняно з $3d$ -орбіталлю Ni, ймовірно, зумовлений деякою різницею рівнів у $3d$ -гібридизації (стани $d_{x^2-y^2}$ та d_z^2 для Ag, а також стани d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} для B_{1g} , B_{2g} і B_{3g} , відповідно).

Інший спосіб описати структури - це проаналізувати їх атомні сітки. Кристалохімічний аналіз атомних сіток показує, що атоми галію з кобальтом (в $MgCo_2Ga_5$) або галій з нікелем (у $MgNi_2Ga_5$) створює 3D-багатоатомні сітки в порожніх каналах, в яких знаходяться атоми магнію втілений (Рис. 4.17, ліворуч).

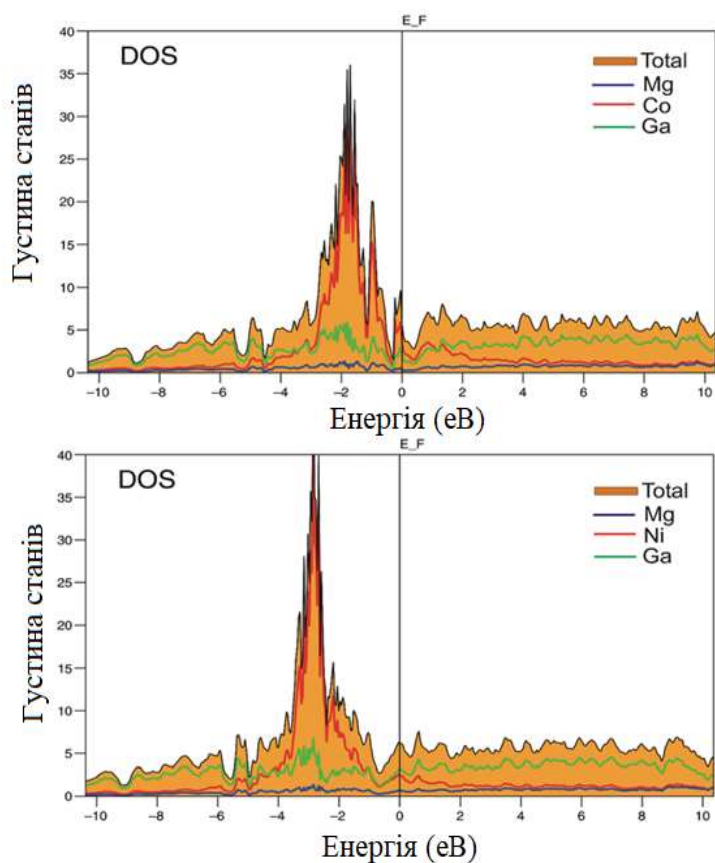


Рис. 4.16. Загальна і часткова (для кожного сорту атому) функція густини електронних станів (DOS) для MgCo_2Ga_5 (зверху) і MgNi_2Ga_5 (знизу).

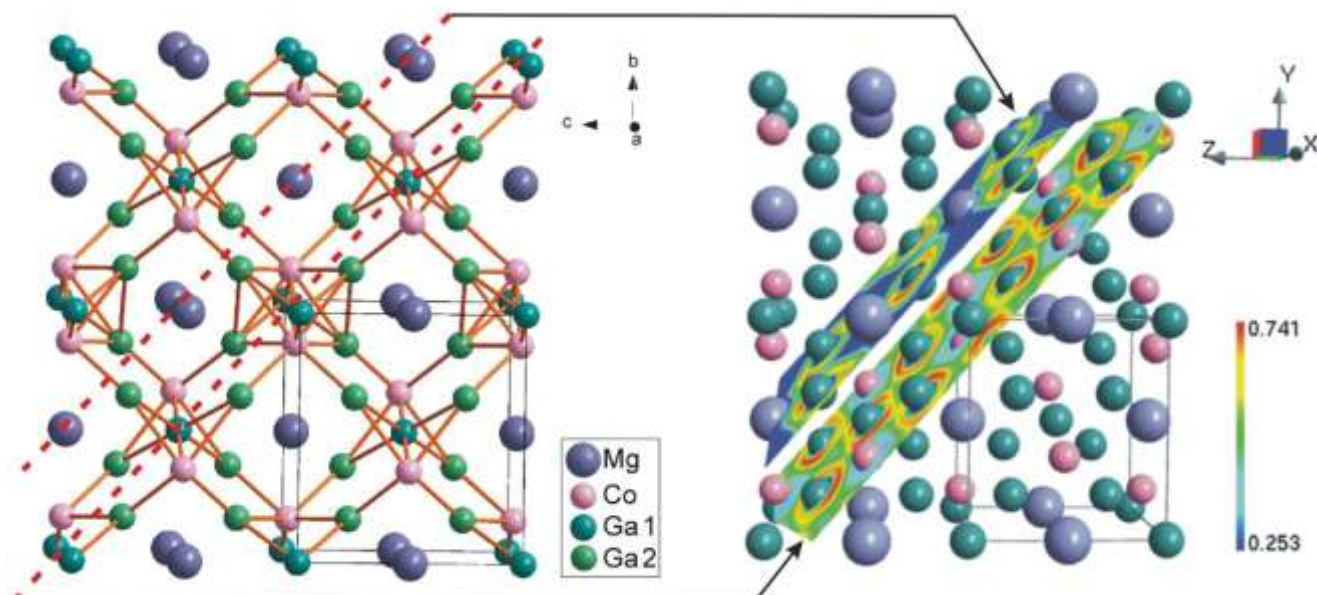


Рис.4.17. $(-\text{Co}_2\text{Ga}_5-)_n$ багатоатомні мережі (ліворуч) і ELF навколо атомів (праворуч) для вибраного розділу в MgCo_2Ga_5 .

На рис. 4.17 (ліворуч) також для MgCo_2Ga_5 вибрано дві ділянки (червона пунктирна лінія), які дозволяють аналізувати зв'язки Ga–Ga, Ga–Co та Mg–Ga. Відображення ELF для MgCo_2Ga_5 чітко представлено на Рис. 4.13 (праворуч) показує існування сильного зв'язку між атомами Ga–Ga та Ga–Co та відсутність зв'язку між Mg–Ga. Максимальне значення функції локалізації електронів (ELF) знаходиться навколо атомів галію. Значення $-i\text{COHP}$ підтверджують, що найсильніший зв'язок існує між атомами галію та кобальту (для MgCo_2Ga_5) або атомами галію та нікелю (для MgNi_2Ga_5). Для відстані Ga1–Co ($d = 2,3261 \text{ \AA}$) і Ga2–Co ($d = 2,3884 \text{ \AA}$) значення $-i\text{COHP}$ становлять 2,245 і 2,054 еВ відповідно. Для відстані Ga1–Ni ($d = 2,3252 \text{ \AA}$) і Ga2–Ni ($d = 2,3877 \text{ \AA}$) значення $-i\text{COHP}$ становлять 1,625 і 1,574 еВ відповідно. Слід зазначити, що незважаючи на те, що відстані Co–Ga трохи більші, ніж Co–Ni, міцність зв'язку між атомами Co–Ga більша, ніж між Co–Ni. Обидві структури також мають деякі відмінності в міцності зв'язку між атомами галію. Для найкоротшого зв'язку Ga–Ga відповідно $-i\text{COHP} = 1,110 \text{ еВ}$ (для MgCo_2Ga_5) і $-i\text{COHP} = 0,861 \text{ еВ}$ (для MgNi_2Ga_5). При майже однакових відстанях між атомами Mg–Co ($2,6121 \text{ \AA}$) і Mg–Ni ($2,6110 \text{ \AA}$) значення $-i\text{COHP}$ становлять 0,844 і 0,562 еВ відповідно. Звичайно, відмінності в силі зв'язування є результатом відмінностей в електронній локалізації.

При розгляді сіток, що складаються лише з атомів галію, як показано на Рис. 4.18, було виявлено, що вони утворюють 3_2434 сітку. Такі ж сітки характерні для CoGa_3 та RhIn_3 . Укладання цих сіток уздовж осі z одна одної створює ряди кубів $[\text{Ga}_8]$, заповнених атомами Mg, і тригональних призм $[\text{Ga}_6]$, заповнених атомами Co або Ni. Розраховані заряди, пов'язані з кожним атомом, підтверджують, що електронна густина найбільше зосереджена навколо атомів галію (Рис. 4.13). У структурі MgCo_2Ga_5 заряд атома Ga1 становить $-0,18$, а для Ga2 $-0,24$. Існує також невеликий негативний заряд для атомів Co ($-0,01$). Негативні заряди цих атомів компенсуються позитивним зарядом атомів магнію, який дорівнює $+1,16$. У структурі MgNi_2Ga_5 ці заряди дещо відрізняються і дорівнюють $-0,19$ для Ga1, $-0,26$ для Ga2 та $+1,25$ для Mg. Таким чином, ці часткові заряди вказують на те, що крім металевих зв'язків існують додаткові

взаємодії, а саме ковалентні взаємодії між атомами Ga–Ga та Ga–Co(або Ni) в межах $(-Co_2Ga_5)_n$ багатоатомних мереж, а також іонні взаємодії між ці сітки та атоми Mg. Про ковалентну взаємодію також свідчать найкоротші міжатомні відстані між атомами Co(або Ni)–Ga, які утворюють тригональні призми.

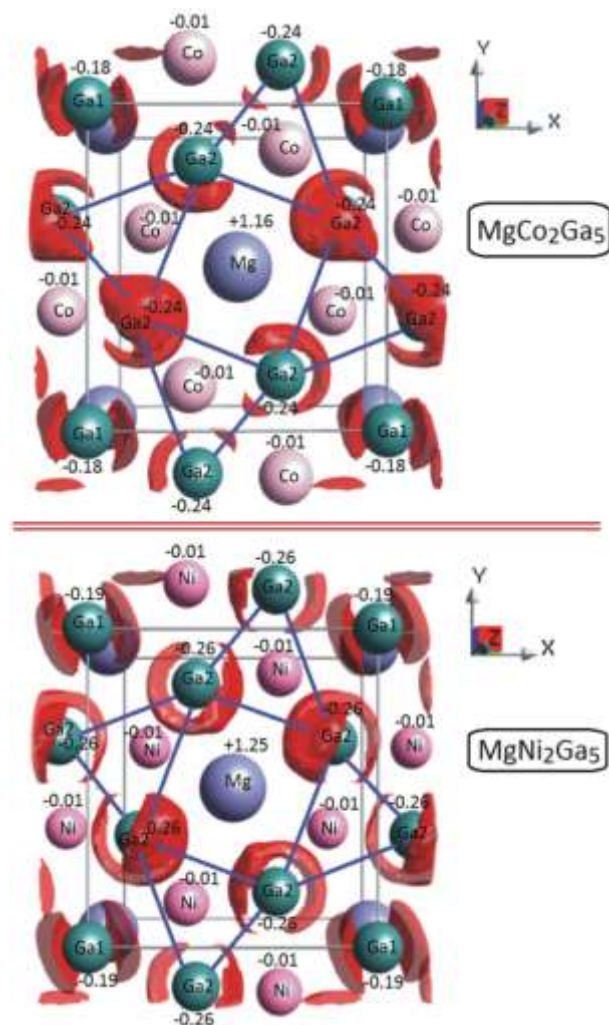


Рис. 4.18. Упаковка $[(Co/Ni)Ga_6]$ тригональних призми і кубів $[MgGa_8]$.

Ізоповерхні ELF навколо атомів на рівні 0,80 і заряди атомів для фаз $MgCo_2Ga_5$ і $MgNi_2Ga_5$.

Описані структури істотно відрізняються від інших відомих фаз потрійних систем Mg–Co/Ni–Ga, таких як $Mg_3Co_2Ga_7$, $MgCoGa_2$, фаз Лавеса ($MgNi_{1,25}Ga_{0,75}$ та $MgNi_{1,6}Ga_{0,4}$), $Mg_9Ni_6Ga_{14}$ та Mg_3Ni_2Ga , особливо з точки зору координації атомів перехідних металів (Co та Ni). Майже в усіх раніше досліджених фазах Mg–Co/Ni–Ga координація атомів перехідних металів є ікосаедричною, тоді як у фазах $MgCo_2Ga_5$ та $MgNi_2Ga_5$ координація атомів Co та Ni тригонально-

призматична. Внаслідок цих відмінностей ці сполуки та інші відомі фази в потрійних системах Mg–Co/Ni–Ga належать до різних структурних класів у класифікаційній схемі Крип'якевича. Фази MgCo_2Ga_5 і MgNi_2Ga_5 належать до класу 10 (тригональна призма як координаційний поліедр), тоді як інші відомі потрійні фази систем Mg–Co/Ni–Ga належать до класу 5 (ікосаедр як координаційний поліедр). Однак слід зазначити, що всі фази в системах Mg–Co/Ni–Ga мають одну спільну рису: атомні сітки складаються з атомів Ga та перехідних металів з більш високою електронною локалізацією навколо цих атомів через зміщення електронної густини від атомів магнію.

4.2.4. Особливості хімічного зв'язку в структурному типі MgCoGa_2

У структурі сполуки MgCoGa_2 атоми Ga утворюють а тривимірну (3D) мережу, яка дуже схожа на атомна мережа в структурі елементарного галію. Як видно з Рис. 4.19, структуру MgCoGa_2 формально можна інтерпретувати як таку, де атоми Mg і Co вставляються в структуру металу галію. Кристалохімічний аналіз і порівняння цього нового тип структури з раніше відомими типами показують, що структура MgCoGa_2 може бути отримана моноклінною деформацією ромбічних типів Fe_3C та YPd_2Si . Структура MgCoGa_2 отримана з Fe_3C через трансляційне зниження симетрії (індекс 2). Схема Барнігаузена, яка ілюструє перехід від Fe_3C до потрійних фаз YPd_2Si та MgCoGa_2 показана на Рис. 4.20, Модель структури YPd_2Si можна отримати з Fe_3C -типу за впорядкованим заміщенням. Завдяки трансформації симетрії, $8d$ -положення ромбічної структури розщеплюється на два $4e$ -положення в моноклінній структурі.

Електронна структура MgCoGa_2 була розрахована за допомогою методу лінійної орбіти щільного зв'язку (TB–LMTO–ASA) використовуючи представлені тут кристалографічні дані. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної щільності (von Barth & Hedin). Для аналізу хімічних зв'язків використовували значення густини станів (DOS) та інтегрованих значень гамільтонівської населеності кристалічних орбіт (iCOHP). Для відображення

функції локалізації електронів (ELF) та візуалізації розрахункових даних використовувалася програма wxDragon.

Більш висока локалізація електронів (червоні області) спостерігається навколо атомів Ga, які є найбільш електронегативним компонентом (Рис. 4.21). Крім того, більші значення ELF отримані навколо гантелей Ga-Ga ($ELF \approx 0,70$). Ізоповерхні ELF, представлені на Рис. 4.21(b), підтверджують існування тривимірних мереж, утворених з атомів Ga. Ці результати свідчать про додатковий ковалентний зв'язок між атомами Ga в цій багатоатомній мережі. Значення $iCOHP$ підтверджують, що найсильніший зв'язок між галієм. Для відстаней Ga1—Ga2 [$d = 2,6046 (7) \text{ \AA}$] і Ga2—Ga2 [$d = 2,5726 (8) \text{ \AA}$] значення $iCOHP$ становлять 1,357 і 1,462 eВ відповідно. Навколо атомів Mg і Co отримані значно менші значення функції локалізації електронів. В області між цими атомами функція локалізації електронів знаходиться в діапазоні $ELF \approx 0,4-0,5$ (зелена область), що відповідає значній делокалізації електронів. Така поведінка, подібна до вільних електронів, типова для металевого зв'язку. Конкуренція між ковалентними взаємодіями та металевими зв'язками також відображається на щільності станів (DOS) на рівні Фермі. Наявність псевдощільнини електронної DOS на рівні Фермі свідчить про напівметалічну поведінку сполуки $MgCoGa_2$ (рис. 4.22).

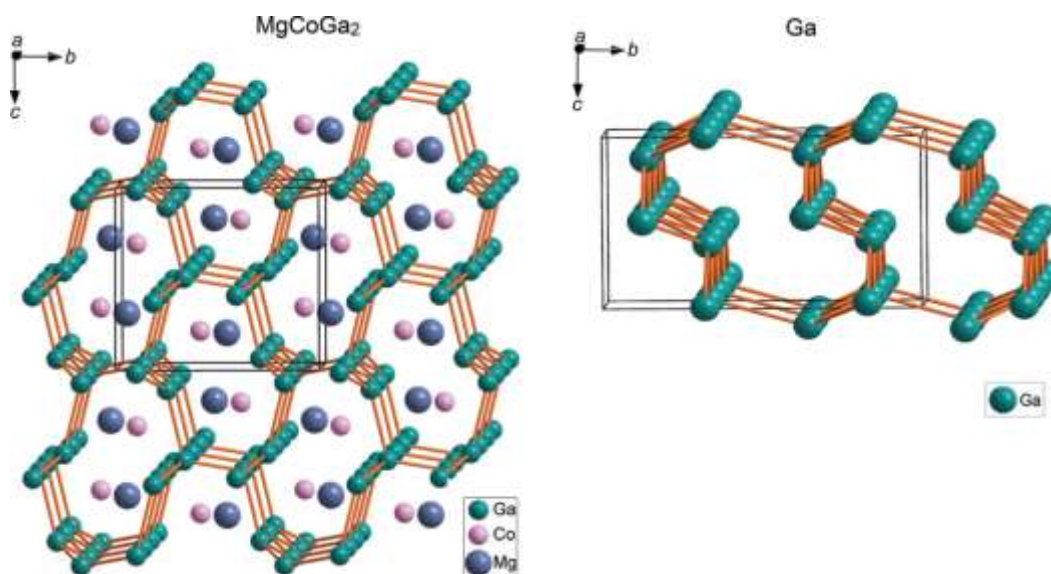


Рис. 4.19. Тривимірні сітки атомів Ga в структурі $MgCoGa_2$ (ліворуч) і галію (праворуч).

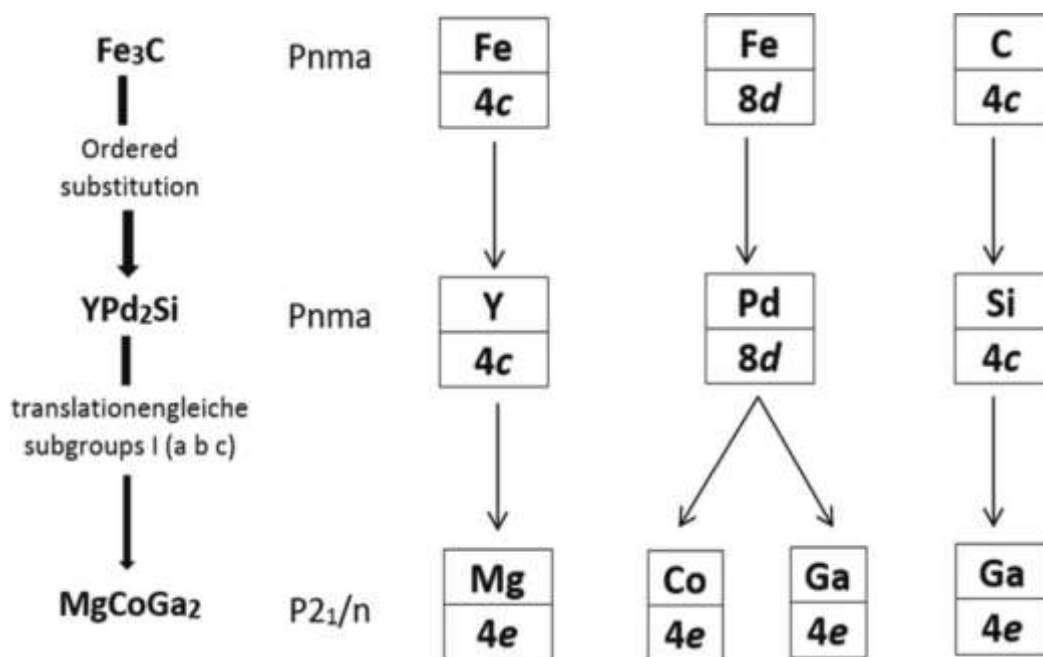


Рис. 4.20, Групово-підгруповий зв'язок між структурами Fe_3C , YPd_2Si та MgCoGa_2 у формалізмі Барнігаузена.

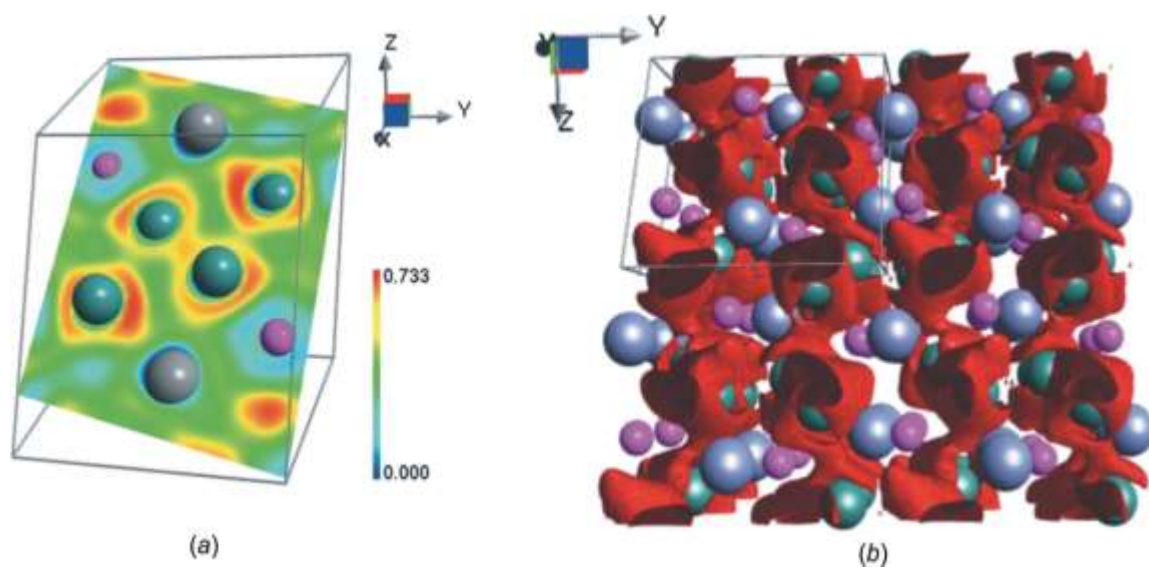


Рис. 4.21. (a) Відображення функції локалізації електронів (ELF) і (b) ізоповерхні функції локалізації електронів навколо атомів для MgCoGa_2

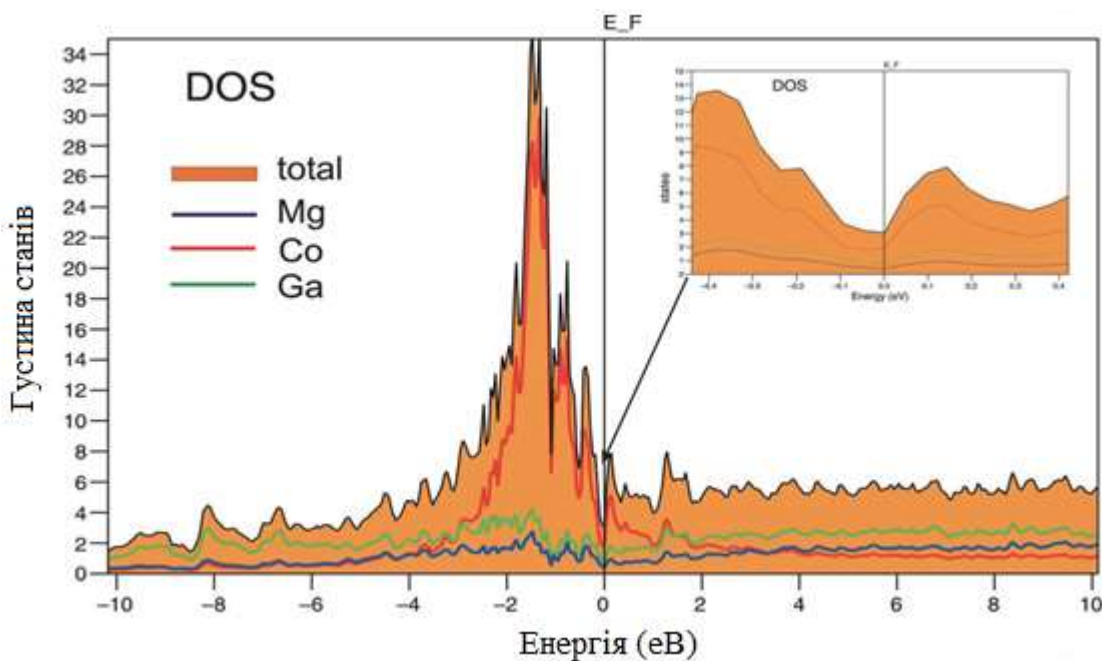


Рис. 4.22. Густина станів (DOS) для MgCoGa_2 .

4.2.5. Взаємозв'язок між складом, кристалічною структурою і гідрогенсорбційними властивостями сполук

Фізичні та хімічні властивості матеріалів у твердому стані перш за все залежать від кристалічної будови сполук що, своєю чергою, обумовлено типом хімічного зв'язку в даній сполуці. В тернарних та багатокомпонентних інтерметалідах у яких компоненти відрізняються за електронегативністю, розмірами атомів, електронною будовою окрім металічного зв'язку з'являються додаткові взаємодії, а саме ковалентна або іонна. Це може суттєво впливати на властивості матеріалів, зокрема гідрогенсорбційних.

Від кристалічної структури сполуки, яка є абсорбентом водню, в першу чергу залежить таких два важливих параметри, а саме сорбційна ємність та стабільність гідриду. Водень абсорбується в пустоти кристалічної ґратки. Основними описаними типами пустот є тетраедричні та октаедричні пустоти. Максимальна сорбційна ємність залежить від кількості пустот в кристалічній ґратці та від їх розміру. Стабільність гідридів залежить від природи атомів, які оточують пустоту. Фази Лавеса, які є найпоширенішим класом інтерметалічних

сполук в рамках проведеного мною дисертаційного дослідження, розглядають в якості з одних найбільш придатних матеріалів для майбутніх накопичувачів водню. Для прикладу розглянемо фазу Лавеса $MgNi_2$ та її ромбічну похідну Mg_2NiGa_3 . У бінарній фазі є три типи тетраедричних пустот (рис. 4.23). Оточення пустот є різне, містить або два сорти оточуючих атомів у різних співвідношеннях $[Mg_2Ni_2]$ та $[MgNi_3]$ відповідно, або лише один сорт атомів - $[Ni_4]$. Як правило пустоти які оточенні лише одним сортом атомів металів майже не заповнюються атомами водню. Тому бінарні фази Лавеса із магнієм володіють не значною абсорбційною здатністю.

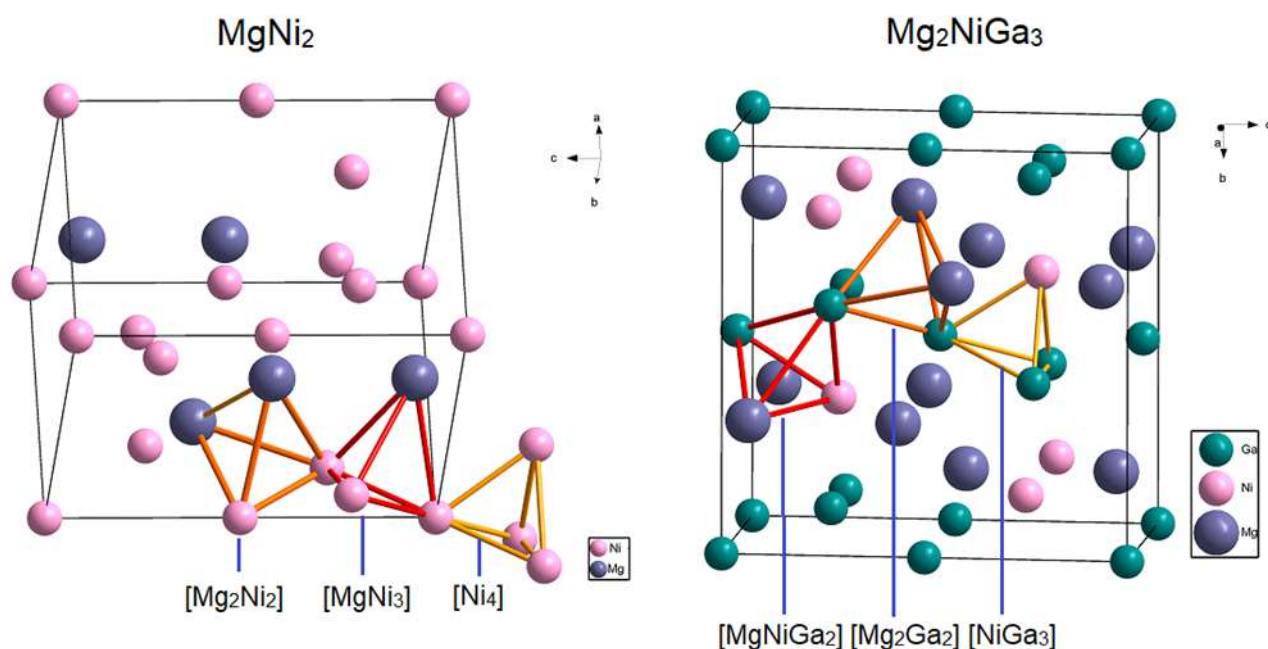


Рис.4.23. Типи тетраедричних пустот у структурах $MgNi_2$ та Mg_2NiGa_3 .

Як що додавати третій компонент, то оточення пустот змінюється, в оточення входить більша кількість сортів атомів, і як наслідок здатність до поглинання водню зростає. При заміщенні в бінарній фазі $MgNi_2$, яка при $300^\circ C$ не поглинає водень, нікелю галієм до еквіатомного складу $MgNiGa$ ємність зростає до 1,78 ваг.% водню. Ромбічна фаза Mg_2NiGa_3 , яка має найменший вміст нікелю, поглинає трохи менше водню (1,66 ваг. % H_2).

З перспективи застосування даних матеріалів в якості потенційних накопичувачів водню відіграє роль не тільки адсорбційна ємність, а також

здатність до його десорбції. Тобто що матеріал може вільно поглинати і віддавати весь або практично весь водень і бути при тім багаторазово використовуваним. Єдиним таким матеріалом з досліджуваних сполук є галід $\text{MgNi}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0.25$) який поглинає 2,2 ваг. % водню і віддає його до 0,3 ваг. % водню. Ми пов'язуємо таку поведінку з тим, що існує певне співвідношення між вмістом d -метала та p -елемента при якому енергетичний ефект втілення водню в пустоту та його вивільнення з пустоти є найменш затратний.

Наступним важливим кроком є пошук матеріалів, які мають достатньо велику кількість різних типів пустот (тетраедричних, октаедричних, а також не типових) у елементарній комірці. Для прикладу, приводимо укладку двох типів октаедричних та одного типу тетраедричних пустот в структурі MgCoGa_2 (рис. 4.24). Всі типи пустот у цій структурі мають оточення різними сортами атомів, що є причиною того, що MgCoGa_2 поглинає 1,1 ваг. % водню, тоді як бінарна фаза MgCo_2 за таких же умов не абсорбує водень.

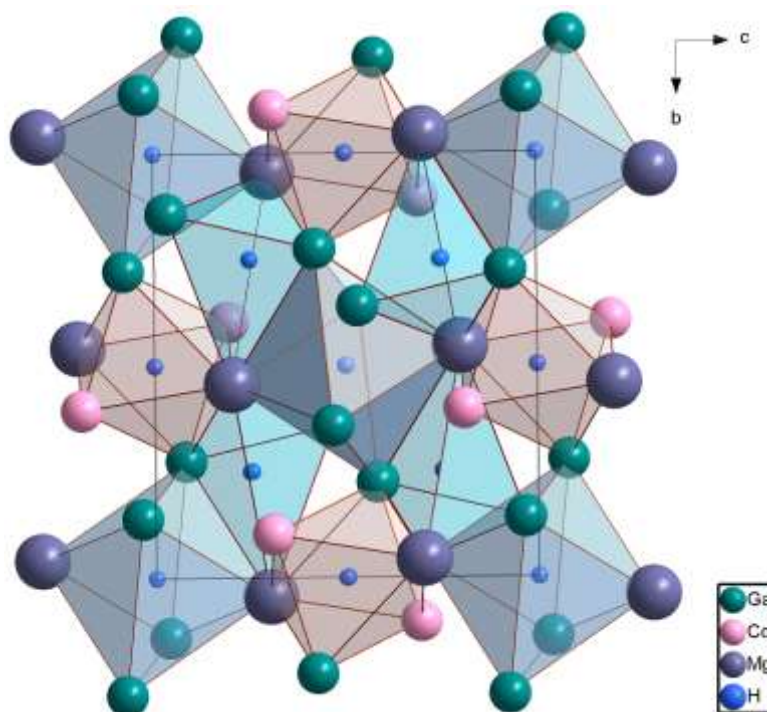


Рис. 4.24. Типи октаедричних та тетраедричних пустот заповнених воднем у структурах $\text{MgCoGa}_2\text{H}_{2,5}$.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено особливості фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах Mg – {Mn, Fe, Co, Ni} – {Al, Ga, Ge, Sn} та Mg-Li-{Al, Si}-{Ge, Sn} використовуючи сучасні методи рентгенофазового, рентгеноструктурного, мікроструктурного та локального рентгеноспектрального аналізів. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі для систем Mg – {Mn, Co, Ni} – Ga, а решта систем вивчалися частково на предмет утворення інтерметалічних сполук.
2. Вперше визначено структуру 38 нових інтерметалічних сполук, які утворюються в досліджених та споріднених системах використовуючи методи монокристала та порошку. Також підтверджено існування 14 відомих фаз та уточнено їх області гомогенності. Всі синтезовані нові сполуки кристалізуються у 29 структурних типах, 8 з яких є новими: Mg_{9-x}Ni₆Ga_{14-y} (x=0.32, y=0.84) – ПГ *Fd-3m*, $a = 19.8621(6)$ Å; MgCo₂Ga₅ – ПГ *Pnmm*, $a = 6.2486$, $b = 6.6652$, $c = 6.0523$ Å; MgCoGa₂ – ПГ *P2₁/c*, $a = 5.1505(2)$, $b = 7.2571(2)$, $c = 8.0264(3)$ Å, $\beta = 125.571(3)^\circ$; Mg_{0.74}CoGa_{0.52} (x=0.06, y=0.64) – ПГ *Cmcm*, $a = 4.9868(9)$, $b = 25.959(4)$, $c = 8.0508(11)$ Å; Mg_{0.49}CoGa_{0.15} (x=0.10, y=0.16) – ПГ *R-3m*, $a = 4.9296(2)$, $c = 12.0744(7)$ Å; Mg₂MnGa₃ – ПГ *Cmcm*, $a = 5.4324(1)$, $b = 8.6959(3)$, $c = 8.5858(2)$ Å; MgMn₄Ga₁₈ – ПГ *P4/mmm*, $a = 8.3116(9)$, $c = 9.944(2)$ Å; Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂ – ПГ *Im-3*, $a = 13.8451(2)$. За результатами структурного та локального рентгеноспектрального аналізу встановлено області гомогенності всіх тернарних фаз і твердих розчинів на основі серії бінарних сполук.
3. За допомогою кристалохімічного аналізу встановлено, що більшість сполук в досліджених системах належать до родини фаз Лавеса. В результаті заміщення 3d-металів на p-елементи внаслідок зміни VEC відбувається структурна трансформація фаз Лавеса із пониженням симетрії: *Fd-3m* (MgCu₂) – *R-3m* (Mg_{1-x}Co_{2-y}Ga_{x+y}) – *P6₃/mmc* (MgCoGa) – *Cmcm*

(Mg_2MnGa_3). Для більшості вивчених структур характерна ікосаедрична координація атомів меншого розміру.

4. Використано та розширено концепцію координаційних комплексів для опису складних структур. Окремі із нових ІМС віднесено до кластерних структур. Установлена структура триоболонкових кластерів $[\text{MgGa}_{16}@\text{Ga}_{32}@\text{Ga}_{40}]$ у сполуці $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$; $[\text{Ni}_6\text{Ga}_6@\text{Mg}_{20}@\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$ у $\text{Mg}_{9-x}\text{Ni}_6\text{Ga}_{14-y}$; $[\text{Mg}_6@\text{Ni}_{12}\text{Ga}_6@\text{Mg}_{36}]$ у $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$ та $[\text{CuAl}_{12}@\text{Li}_{20}\text{Cu}_{12}@\text{Al}_{60}]$ у $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$. Вперше встановлено два типи нових поліедрів: 32-вершинник (ікогексаедр) та 40-вершинник (пентаконтаяконтаяедр).
5. На основі результатів вивчення залежності магнітної сприйнятливості від температури і кривих намагнічування виявлено, що для сполуки $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ спостерігається в основному позитивна сприйнятливість, яка не залежить від температури (парамагнетизм Паулі) в інтервалі від 6 К до 300 К. Різде падіння сприйнятливості нижче 6 К із діамагнітною поведінкою вказує на існування надпровідності нижче 6 К.
6. За допомогою електрохімічних досліджень випробувано інтерметаліди із структурою типу фаз Лавеса в якості анодних матеріалів для хімічних джерел струму; результати показали, що їм характерна висока розрядна ємність (до 80 мА·год/г), електроди легко активуються, що дозволяє використовувати їх в реальних металогідридних джерелах струму. Газове гідрування також підтверджує їх високу сорбційну ємність до 2.5 ваг % H_2 .
7. На основі аналізу ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем $\text{Mg} - \{\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}\} - \text{Ga}$, та споріднених систем обговорено вплив атомів перехідного металу та *p*-елементів на характер взаємодії компонентів: зростання порядкового номера перехідного металу $\text{Mn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ не ускладнює характер фізико-хімічної взаємодії компонентів та не збільшує кількості утворених тернарних сполук. Натомість при заміні *p*-елемента III –IV групи склади та структура утворених сполук у більшості випадках відрізняються. Ізоструктурними є лише сполуки зі структурою типу MgCu_2 , а саме $\text{MgNi}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}$ та $\text{MgNi}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x=0.25$).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Aghion, E., Bronfin, B. (2000, August). Magnesium alloys development towards the 21st century. *Materials Science Forum Trans. Tech. Publications Ltd.*, 350, 19–30).
2. Haferkamp, H., Niemeyer, M., Boehm, R., Holzkamp, U., Jaschik, C., Kaese, V. (2000, August). Development, processing and applications range of magnesium lithium alloys. *Materials Science Forum Trans. Tech. Publications Ltd.*, 350, 31–42.
3. Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Chumak, I., Gutfleisch, O., Lindemann, I., Ehrenberg, H. (2013). High hydrogen content super-lightweight intermetallics from the Li–Mg–Si system. *International journal of hydrogen energy*, 38(14), 5724–5737.
4. Nayeb Hashemi, A.A., Clark, J.B. (1990). Mg-Mn (Magnesium-Manganese). Binary Alloy Phase Diagrams. *ASM International, Materials Park, Ohio*. 3, 2520–2521.
5. Gröbner, J., Mirkovic, D., Ohno, M. Schmid-Fetzer, R. (2005). Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of Binary Mg-Mn Phase Equilibria. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26(3), 234–239.
6. Nayeb-Hashemi, A.A., Swartzendruber, L.J., Clark, J. B. (1985). The Fe-Mg (Iron-Magnesium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6(3), 235–237.
7. Smith, J.F., Smith, M.J. (1964). Magnesium-cobalt phase relationships and the thermodynamics of formation of MgCo₂. *ASM Transactions Quarterly*, 57 337– 345.
8. Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B. (1987). The Co-Mg (Cobalt-Magnesium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8, 352–355.
9. Yang, L.-F., Si, X.-D., Zhang, H.-Q., Gao, F.-Y., Zeng, Y.-P., Liu, Y.-L, Wang, Y., Du, R.Y. (2022). Thermodynamic assessment of the Co-Mg binary system. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.*, 58 (1), 109 – 115.
10. Buschow K.H.J. (1975). Magnetic properties of MgCo₂, MgNi₂ and Mg₂Ni. *Solid State Commun.*, 17, 891-893.

11. Yoshida, M., Bonhomme, F., Yvon, K., Fischer, P. (1993). On the composition and structure of the cubic δ -phase in the Mg-Co-H system. *J. Alloys Compd.*, 190, L45-L46.
12. Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J. B. (1985). The Mg-Ni (Magnesium-Nickel) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6, 238-244.
13. Bagnoud, P., Feschotte, P. (1978). Les systemes binaires magnesium-cuivre et magnesium-nickel en particulier non-stoechiometrie des phases de Laves $MgCu_2$ et $MgNi_2$. *Z. Metallk.*, 69, 114-120,
14. Ono S., Ishido, Y., Imanari, K. (1982). Phase transformation and thermal expansion of Mg-Ni alloys in a hydrogen atmosphere. *J. Less-Common Met.*, 88, 57-61.
15. Komura, Y., Tokunaga, K. (1980) Structural studies of stacking variants in Mg-base Friauf-Laves phase. *Acta. Cryst.*, B36, 1548-1554.
16. Shtender, V.V., Zelinska, O.Ya., Pavlyuk, V.V., Denys, R.V., Paul-Boncour, V., Zavaliy, I.Yu., Marciniak, B., Różycka-Sokołowska, E. (2017). Phase equilibria in the Nd-Mg-Co system at 300 and 500 °C, crystal structure and hydrogenation behavior of selected compounds. *Intermetallics*, 87, 61-69.
17. Schubert, K., Anderko, K. (1951). Kristallstruktur von $NiMg_2$, $CuMg_2$ und $AuCu_3$. *Z. Metallk.*, 42, 321-325.
18. Post, M. L., Murray, J. J., Despault, G. J., Taylor, J. B. (1985). The preparation of high purity Mg_2Ni . *Mat. Res. Bull.*, 20, 337-342.
19. Schmid, E., Siebel, G. (1933). The Al-Mg system *Z. Phys.*, 85, 37-41.
20. Haughton, J.L., Payne, R.J.M. (1935). The Aluminum-Magnesium System. *J. Inst. Met.*, 57, 287-298.
21. Zakharowa, M.I., Tschikin, W.K. (1935). Kinetics of the Decomposition of Al-Mg Solutions. *Z. Phys.*, 95, 769-774.
22. W. Hume-Rothery and G.V. Raynor, *J. Inst. Met.*, 63, 201-226 (1938).
23. Okamoto, H. (2000). Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, *ASM International*, 900,

24. Samson, S. (1965). The Crystal Structure of the Phase β Mg_2Al_3 . *Acta Cryst.*, 19, 401-413.
25. Schobinger Papamantellos, P., Fischer, P. (1970). Neutronenbeugungsuntersuchung der Atomverteilung von $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. *Naturwissenschaften*, 57, 128-129.
26. Samson, S., Gordon, E.K. (1968). The Crystal Structure of ϵ - $\text{Mg}_{23}\text{Al}_{30}$. *Acta Crystallogr.*, B 24, 1004-1013.
27. Suryanarayana, C., Tiwari, S.K., Anantharaman, T.R. (1978). A New Metastable Phase in the Aluminium-Magnesium System. *Z. Metallkd.*, 69, 155-156.
28. Nayeb-Hashemi, A. A., Clark, J. B. (1985). The Ga-Mg (gallium-magnesium) system. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 6, 434-439.
29. Puschin, N. A., Micic, O. K. (1937). On the alloys of gallium with magnesium. *Z Anorg Chem.*, 234, 229-232.
30. Hume-Rothery, W., Raynor, G. V. (1938). The constitution of the magnesium-rich alloys in the systems aluminum-magnesium, gallium-magnesium, indium-magnesium, and thallium-magnesium. *J Int Met.*, 63, 201-226.
31. Ellner, M., Goedecke, T., Duddek, G., Predel, B. (1980). Structure and constitutional studies in the gallium-rich part of the magnesium-gallium system. *Z Anorg Chem.*, 463, 170-178.
32. Feschotte, P., Yvon, K. (1990). Stoichiometric study of intermediate phases in the gallium-magnesium systems (Etude stoechiometrique des composés intermédiaires dans le système gallium-magnesium). *J Less-Common Met.*, 58, 89-97.
33. Schubert, K., Gauzzi, F., Frank, K. (1963). Kristallstruktur einiger Mg-B^3 -Phasen. *Z. Metallkd.*, 54, 422-429.
34. Frank, K., Schubert, K. (1970). Kristallstruktur von Mg_2Ga und Mg_2Tl . *J. Less-Common Met.*, 20, 215-221.
35. Smith, G.S., Johnson, Q., Wood, D.H. (1969). Crystal Structure of Ga_5Mg_2 . *Acta Crystallogr.*, B 25, 554-557.
36. Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B., Olesinski, R.W. et al. (1984). The Ge-Mg (Germanium-Magnesium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5, 359-365.

37. Klemm, W., & Westlinning, H. (1941). Untersuchungen über die Verbindungen des Magnesiums mit den Elementen der IV b-Gruppe. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 245(4), 365-380,
38. Rao, Y. K., & Belton, G. R. (1971). Thermodynamic properties of Mg–Ge alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2(8), 2215-2219.
39. Eldridge, J.M., Miller, E., Komarek, K.L. (1966). Thermodynamic Properties of Liquid Magnesium Germanium Alloys. *Trans. AIME*, 236, 1094–1098.
40. Brauer, G., & Tiesler, J. (1950). Über dichte und gitterbau der verbindungen Mg_2Pb , Mg_2Sn und Mg_2Ge . *Z. Anorg. Chem.*, 262(6), 319–327.
41. Ecolivet, C., Graf, R. (1973). Solidification Unidirectionnelle des Alliages Eutectiques Mg– Mg_2Ge et Mg– Mg_2Si (Unidirectional Solidification of Mg– Mg_2Ge and Mg– Mg_2Si Alloys). *Metaux*, 572, 133–141.
42. Blunt, R. F., Frederikse, H. P. R., & Hosler, W. R. (1955). Electrical and optical properties of intermetallic compounds. IV. Magnesium stannide. *Physical Review*, 100(2), 663.
43. Grube, G. (1905). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 46, 76-84.
44. Kurnakow, N.S., Stepanow, N.J. (1905). *Z. Anorg. Chem.*, 46, 177-192.
45. Raynor, G.V. (1940). *J. Inst. Met.*, 6, 403-426
46. Vosskuhler H., *Metallwirtschaft*, 20, 805-808 (1941)
47. Steiner, A., Miller, E., Komarek, K.L. (1964). *Trans. Metall. Soc. AIME*, 230, 1361-1367.
48. Nayak, A.K., Oelsen, W. (1968). *Trans. Indian Inst. Met.*, 21, 15-20,
49. Nayak, A.K., Oelsen, W. (1969). *Trans. Indian Inst. Met.*, 22, 53-58.
50. Ellmer, J., Hall, K.E., Kamphefner, R.W., Pfeifer, J.T., Stamboni, V., Graham, C. D. (1973). *Metall. Trans.*, 4, 889-891.
51. Cannon, P., & Conlin, E. T. (1964). Magnesium compounds: new dense phases. *Science*, 145(3631), 487-489.
52. Dyuzheva, T.I., Kabalkina, S.S., Vereshchagin, L.F. (1972). *Kristallografiya*, 17(4), 804-811.

53. Dyuzheva, T.I., Kabalkina, S.S., Vereshchagin, L.F. (1976). *Proc. Akad. Nauk SSSR*, 228(5), 1073-1075
54. Bolotina, N.B., Dyuzheva, T.I., Bendeliani, N.A., Petricek, V., Petrova, A.E., Siminov, V.I. (1998). Growth of crystals, composite crystal structures and electrical resistance of high-pressure phases of Mg_2B_{1+x} (B=Sn, Ge). *J. Alloys Compd.*, 278, 29-33.
55. Makarov, E.S., Muntyanu, Sh., Sokolov, E.B., Slesareva, G.A. (1966). Study of the MgSn - Mg_2Ge system. *Inorganic Materials (USSR)*, 2(12), 1830-1833.
56. Yu, F., Sun, J. X., & Chen, T. H. (2011). High-pressure phase transitions of Mg_2Ge and Mg_2Sn : First-principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 406(9), 1789-1794.
57. Kane, R.H., Giessen, B.C., Grant, N.J. (1966). New metastable phases in binary tin alloy systems. *Acta Metallurgica*, 14(2), 605-609.
58. Range, K.J., Grosch, G.H., Andratschke, M. (1996). Studies on AB_2 - type intermetallic compounds. Part V. The crystal structure of Mg_9Sn_5 , a supposed high-pressure modification of Mg_2Sn . *J. Alloys Compd.*, 244, 170-174.
59. Henry, O.H., Cordiano, H.V. (1934). The Lithium-Magnesium Equilibrium Diagram. *Trans. Met. Soc. AIME*, 111, 319-332.
60. Saldau, P., Schamray, F. (1935). Gleichgewichtsdiagramm des Systems Magnesium-Lithium (Equilibrium Diagram of Mg-Li System. *Z. Anorg. Chem.*, 224, 388-398.
61. Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B. & Pelton, A.D. (1984). The Li-Mg (Lithium-Magnesium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5, 365-374.
62. Kogachi, M. (1973). Ordering Behaviors of the fcc and bcc Phase Alloys in the In-Mg, Li-Mg, and Al-Zn Systems. *J. Phys. Chem. Solids*, 14, 67-75.
63. Firth, L. D., Nowaira, N. H. A., Scott, W. (1974). Lattice Parameters of Lithium-Magnesium and Lithium-Silver Alloys. *J. Phys. F (Met. Phys.)*, 4, L200-L201.
64. Saboungi, M.-L., Blander, M. (1975). Electromotive Force Measurements in Molten Li-Mg Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1631-1634.
65. Schurmann, E. Voss, H. J. (1981). Melting Equilibria of the Binary System of Magnesium-Lithium. *Giessereiforschung*, 35-38.

66. Herbstein, F.H., Averbach, B.L. (1956). On the ordered structure proposed for Li_3Mg_5 . *Acta Crystallogr.* 9, 91-92.
67. H.-K. Fun, H.-C. Lin, T.-J. Lee and B.-C. Yip. T-phase $\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Mn}_2$. *Acta Cryst.* (1994). C50, 661-663.
68. Pavlyuk, V., Marciniak, B., Chumak, I., Różycka-Sokołowska, E., Prochwicz, W., & Kończyk, J. (2007). Crystal structure of new intermetallic compound $\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{Ga}_7$, *J. Alloy Compd.*, 442, 96-99.
69. Teslyuk, M.Y., Markiv, V.Y. (1962). New Ternary Laves Phases in Systems Containing Zn, Ga, In, and Ge. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 7, 103-104.
70. Dascoulidou, A., Mueller, P., Bronger, W. (1998). Ternary Manganese Compounds AMnX (A= Mg, Ca, Sr or Ba; X= Si, Ge or Sn): Characterization of the Magnetic Properties by Neutron Diffraction Experiments. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 624, 124-128.
71. Buchholz, W., Schuster, H.U. (1981). Intermetallische Phasen mit B35-Überstruktur und Verwandtschaftsbeziehung zu LiFe_6Ge_6 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 482, 40-48.
72. Teslyuk, M.Y., Markiv, V.Y., Gladyshevskii, E.I. (1964). Crystal Structure of the Ternary Compound $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16}\text{Ge}_7$. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR*, 914-916.
73. Schreyer, M., Kraus, G., Fässler, T.F. (2004). Novel Combination of Coordination Polyhedra in $\text{Mg}_2\text{Co}_3\text{Sn}_{10+x}$ - The First Phase in the Mg/Co/Sn System. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 2520-2526.
74. Boudard, M., Doisneau, B., Audebert, F. (2004). Tetragonal phase in the Mg–Ni–Sn system. *J Alloys Compd.*, 370(1–2), 169-176,
75. Blomqvist, H., Rönnebro, E., Kyoji, D., Sakai, T., Noréus, D. (2003). Structural characterization of $\text{Mg}_3\text{MnH}_{\sim 6}$ - a new high-pressure phase synthesized in a multi-anvil cell at 6 GPa. *J. Alloys Compd.*, 358(1–2), 82-86.
76. Bortz, M. Berthel, B. Yvon, K. Movlaev, E.A. Verbetsky, V.N. Fauth, F. (1998). Mg_3MnH_7 , containing the first known hexahydridomanganese(I) complex. *J. Alloys Compd.*, 279, L8-L10,

77. Konstantchuk, I., Ivanov, E., Darriet, B., Pezat, M., Boldyrev, V. and Hagenmüller, P. (1987) The hydriding properties of a mechanical alloy with composition Mg-25 wt.% Fe. *J. Less-Common Met.*, 131, 181–189.
78. Huot, J., Hayakawa, H., Akiba, E. (1997). Preparation of the hydrides Mg_2FeH_6 and Mg_2CoH_5 by mechanical alloying followed by sintering. *J. Alloys Compd.*, 248(1–2), 164-167.
79. Huot, J., Boily, S., Akiba, E., Schulz, R. (1998). Direct synthesis of Mg_2FeH_6 by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.*, 280(1–2), 306-309.
80. Verón, M.G., Gennari, F.C. (2014). Thermodynamic behavior of the Mg–Co–H system: The effect of hydrogen cycling. *J. Alloys Compd.*, 614, 317-322.
81. Zolliker, P., Yvon, K., Fischer, P., Schefer, J. (1985). Dimagnesium Cobalt(I) Pentahydride, Mg_2CoH_5 , Containing Square-Pyramidal CoH_5^{4-} Anions. *Inorg. Chem.*, 24, 4177-4180,
82. Cerny, R., Bonhomme, F., Yvon, K., Fischer, P., Zolliker, P., Cox, D.E., Hewat, A. (1992). Hexamagnesium dicobalt undecadeuteride $Mg_6Co_2D_{11}$: containing $[CoD_4]^{5-}$ and $[CoD_5]^{4-}$ complex anions conforming to the 18-electron rule. *J. Alloys Compd.*, 187, 233-241.
83. Noréus, D., Werner, P.E. (1982). Structural studies of hexagonal Mg_2NiH_x . *Acta Chem. Scand. A*, 36, 847-851.
84. Tessier, P., Enoki, H., Bououdina, M., Akiba, E. (1998). Ball-milling of Mg_2Ni under hydrogen. *J. Alloys Compd.*, 268, 285-289.
85. Häussermann, U., Blomqvist, H., Noréus, D. (2002). Bonding and Stability of the Hydrogen Storage Material Mg_2NiH_4 . *Inorg. Chem.*, 41, 3684-3692.
86. Kataoka, Riki, Goto, Yasuyuki, Kamegawa, Atsunori, Takamura, Hitoshi, & Okada, Masuo (2007). High-pressure synthesis of novel hydride in Mg-Ni-H and Mg-Ni-Cu-H systems. *J. Alloys Compd.*, 142-146.
87. Saldan, I. (2016). Decomposition and formation of magnesium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 11201–11224.

88. Zavorotynska, O., El-Kharbachi, A., Deledda, S., & Hauback, B. C. (2016). Recent progress in magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$: Fundamentals and applications for energy storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(32), 14387-14403.
89. Soloveichik, G. L., Andrus, M., Gao, Y., Zhao, J. C., & Kniajanski, S. (2009). Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: Synthesis of unsolvated $Mg(BH_4)_2$. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(5), 2144-2152.
90. Paskevicius, M., Jepsen, L. H., Schouwink, P., Černý, R., Ravnsbæk, D. B., Filinchuk, Y., Jensen, T. R. (2017). Metal borohydrides and derivatives—synthesis, structure and properties. *Chemical Society Reviews*, 46(5), 1565-1634.
91. Friedrichs, O., Remhof, A., Borgschulte, A. et al. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 10919–10922.
92. Zhang, Z. G., Wang, H., Liu, J. W., & Zhu, M. (2013). Synthesis and hydrogen storage characteristics of $Mg-B-H$ compounds by a gas–solid reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(13), 5309-5315.
93. Zhang, H., Xia, G., Zhang, J., Sun, D., Guo, Z., & Yu, X. (2018). Graphene-Tailored Thermodynamics and Kinetics to Fabricate Metal Borohydride Nanoparticles with High Purity and Enhanced Reversibility. *Advanced Energy Materials*, 8(13), 1702975.
94. Wang, Y.R., Chen, X.W., Zhang, H.Y. et al. (2020). Heterostructures Built in Metal Hydrides for Advanced Hydrogen Storage Reversibility. *Adv. Mater.*, 32, 2002647
95. Yan, Y., Au, Y. S., Rentsch, D., Remhof, A., de Jongh, P. E., & Züttel, A. (2013). Reversible hydrogen storage in $Mg(BH_4)_2$ /carbon nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(37), 11177-11183.
96. Au, Y. S., Yan, Y., De Jong, K. P., Remhof, A., & De Jongh, P. E. (2014). Pore confined synthesis of magnesium boron hydride nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(36), 20832-20839.
97. Lv, Y., & Wu, Y. (2021). Current research progress in magnesium borohydride for hydrogen storage (A review). *Progress in Natural Science: Materials International*, 31(6), 809-820,

98. Mamatha, M., Bogdanović, B., Felderhoff, M., Pommerin, A., Schmidt, W., Schüth, F., & Weidenthaler, C. (2006). Mechanochemical preparation and investigation of properties of magnesium, calcium and lithium–magnesium alanates. *J. Alloys Compd.*, 407(1-2), 78-86.
99. Varin, R. A., Czujko, T., Chiu, C., & Wronski, Z. (2006). Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH_2) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM). *J. Alloys Compd.*, 424(1-2), 356-364.
100. Dymova, T. N., Mal'tseva, N. N., Konoplev, V. N., Golovanova, A. I., Aleksandrov, D. P., & Sizareva, A. S. (2003). Solid-phase solvate-free formation of magnesium hydroaluminates $Mg(AlH_4)_2$ and $MgAlH_5$ upon mechanochemical activation or heating of magnesium hydride and aluminum chloride mixtures. *Journal of Coordination Chemistry*, 29, 385-389..
101. Palumbo, M., Torres, F. J., Ares, J. R., Pisani, C., Fernandez, J. F., & Baricco, M. (2007). Thermodynamic and ab initio investigation of the Al–H–Mg system. *Calphad*, 31(4), 457-467.
102. Fichtner, M., Engel, J., Fuhr, O., Glöss, A., Rubner, O., & Ahlrichs, R. (2003). The structure of magnesium alanate. *Inorganic Chemistry*, 42(22), 7060-7066.
103. Wu, D., Ouyang, L., Wu, C., Wang, H., Liu, J., Sun, L., & Zhu, M. (2015). Phase transition and hydrogen storage properties of Mg–Ga alloy. *J. Alloys Compd.*, 642, 180-184.
104. Vajeeston, P., Ravindran, P., & Fjellvag, H. (2009). The search for novel hydrogen storage materials: a theoretical approach. *International Journal of Nuclear Hydrogen Production and Applications*, 2(2), 137-147.
105. Goto, Y., Kakuta, H., Kamegawa, A., Takamura, H., & Okada, M. (2005). High-pressure synthesis of novel hydride in Mg–M systems (M= Li, Pd). *J. Alloys Compd.*, 404, 448-452.
106. Zhang, J., Yan, W., Bai, C., & Pan, F. (2009). Mechanochemical synthesis of a Mg-Li-Al-H complex hydride. *Journal of Materials Research*, 24(9), 2880-2885.

107. Grove, H., Brinks, H. W., Heyn, R. H., Wu, F. J., Opalka, S. M., Tang, X., ... & Hauback, B. C. (2008). The structure of $\text{LiMg}(\text{AlD}_4)_3$. *J. Alloys Compd.*, 455(1-2), 249-254.
108. Grove, H., Løvvik, O. M., Huang, W., Opalka, S. M., Heyn, R. H., & Hauback, B. C. (2011). Decomposition of lithium magnesium aluminum hydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(13), 7602-7611.
109. Akbarzadeh, A. R., Wolverton, C., & Ozolins, V. (2009). First-principles determination of crystal structures, phase stability, and reaction thermodynamics in the Li-Mg-Al-H hydrogen storage system. *Physical Review B*, 79(18), 184102.
110. CRYSTALIS PRO; UK Ltd., Agilent Technologies: Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.
111. Sheldrick, G.M. (2008) SADABS, Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Germany.
112. Hauptman, H. (1986). The direct methods of X-ray crystallography. *Science*, 233(4760), 178-183.
113. Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS, Program for the Solution of Crystal Structures; University of Gottingen, Germany.
114. Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement; University of Gottingen, Germany.
115. Krztoń, H. (1999). Metoda Rietvelde i jej zastosowania. *Prace IMŻ*, 3-4, 42-46.
116. McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1), 36-50.
117. Rodriguez-Carvajal, J. (1990). FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 127.
118. Dornheim, M. (2011). Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials. Thermodynamics. *IntechOpen*, Rijeka.
119. Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060,

120. Skriver, H. L. (2012). The LMTO method: muffin-tin orbitals and electronic structure. *Springer Science & Business Media*, 41.
121. Andersen, O. K. (1984). in: Phariseau, P. Temmerman, M. (Eds.), *The Electronic Structure of Complex Systems*, Plenum, New York.
122. Andersen, O. K., & Jepsen, O. (1984). Explicit, first-principles tight-binding theory. *Physical Review Letters*, 53(27), 2571.
123. Korringa, J. (1947). On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal. *Physica*, 13(6-7), 392-400,
124. Kohn, W., & Rostoker, N. (1954). Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium. *Physical Review*, 94(5), 1111.
125. Krier, G., Jepsen, O., Burkhardt, A., & Andersen, O. K. (1995). The TB-LMTO-ASA program. Stuttgart.
126. Von Barth, U., & Hedin, L. (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13), 1629.
127. Blöchl, P. E., Jepsen, O., & Andersen, O. K. (1994). Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23), 16223.
128. Dronskowski, R., & Blöchl, P. E. (1993). Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(33), 8617-8624.
129. Becke, A. D., & Edgecombe, K. E. (1990). A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, 92(9), 5397-5403.
130. Eck, B. (1994-2010). wxDragon1.6.6, Aachen, available at <http://www.ssc.rwth-aachen.de>.
131. N. Pavlyuk, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, G. Cichowicz, M.K. Cyrański, H. Ehrenberg. New cubic phases in the Mg–Ni–Ga system. Coll. abs. XIV Int. Conf. Crys. Chem. Internet. Compd., September 22–26, 2019. Lviv, Ukraine, (2019). 111.

132. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzyńska-Kielbik, B., Cichowicz, G., Cyranski, M. K., Chumak, I., Ehrenberg, H. (2020). New cubic cluster phases in the Mg–Ni–Ga system. *Acta Cryst. B*, 76(4), 534-542.
133. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzyńska-Kielbik, Gil, A., Chumak, I., Ehrenberg, H. (2020). New ternary MgCo_2Ga_5 and MgNi_2Ga_5 gallides. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials.*, 8, 17.
134. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Chumak, I., Indris, S., Ehrenberg, H.(2022). Mg-Ni-Ga System: Phase Diagram, Structural and Hydrogenation Properties of $\text{MgNi}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$, MgNiGa , and Mg_2NiGa_3 . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43, 458-470,
135. Pavlyuk, V., Marciniak, B., Chumak, I., Różycka-Sokołowska, E., Prochwicz, W. (2006). Crystal structure of the new intermetallic compound $\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{Ga}_7$ // 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Kraków 2006, 17.
136. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2023) A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg-Co-Ga system. XIX Наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2023". 29-31 травня 2023, Львів, Україна.
137. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzyńska-Kielbik, B., Nitek, W., Lasocha, W., & Ehrenberg, H. (2020). A new monoclinic structure type for ternary gallide MgCoGa_2 . *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 76(6), 541-546.
138. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Rozdzyńska-Kielbik, B., Indris, S., & Ehrenberg, H. (2023). A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg–Co–Ga system. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 79(4), 534-542.
139. Kropyakevich, P. I. (1977). Structure Types of Intermetallic Compounds. *Nauka*, 288.
140. Liu, X., Matsuishi, S., Fujitsu, S., & Hosono, H. (2012). MgFeGe as an isoelectronic and isostructural analog of the superconductor LiFeAs . *Physical Review B*, 85(10), 104403.

141. Siggelkow, L., Hlukhyy, V., & Fässler, T. F. (2017). The Influence of the Valence Electron Concentration on the Structural Variation of the Laves Phases $\text{MgNi}_{2-x}\text{Ge}_x$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 643(21), 1424-1430,
142. Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Pavlyuk, N., Kulawik, D., Kowalczyk, G., Balińska, A., & Kordan, V. (2019). Hydrogenation and structural properties of $\text{Mg}_{100-2x}\text{Li}_x\text{Al}_x$ ($x=12$) limited solid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 503-511.
143. Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Pavlyuk, N., Kulawik, D., M. Szyrej, B. Rozdzynska-Kielbik, V. Kordan. (2019). Electrochemical hydrogenation of $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$ solid solution phase. *Ionics*, 25(6), 2701–2709.
144. Pavlyuk, N., Dmytriv, G, Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2019). $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$: a new ordered quaternary superstructure to the icosahedral T- $\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$ phase with fullerene-like Al_{60} cluster. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science Crystal Engineering and Materials*, B75, 168–174.
145. Cordier, G., & Müller, V. (1993). Crystal structure of potassium indium (17/41), $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 205(2), 353-354.
146. Chahine, A., Tillard-Charbonnel, M., & Belin, C. (1995). Crystal structure of lithium copper gallium indium (18/5/31/4), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_5\text{Ga}_{31}\text{In}_4$. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 210(1), 80,
147. Gladyshevskii, E.I., Kuz'ma, Y.B., Krypyakevych, P.I. (1963). *J. Struct. Chem.*, 4, 343-349.
148. Dmytriv, G., Pavlyuk, N., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. Crystal structures of intermetallic compounds with core-shell clusters. New point of view. Current problems of chemistry, materials science and ecology : Proceedings, 1-3 червня 2022, Луцьк, Україна, 12.
149. Viklund, P., Lidin, S., Berastegui, P., & Häussermann, U. (2002). Variations of the FeGa_3 structure type in the systems $\text{CoIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ and $\text{CoGa}_{3-x}\text{Zn}_x$. *Journal of Solid State Chemistry*, 165(1), 100-110,

150. Pöttgen, R., Hoffmann, R.-D., Kotzyba, G. (1998). Structure, chemical bonding, and properties of CoIn_3 , RhIn_3 , and IrIn_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 624, 244.
151. Moreau, J. M., Le Roy, J., & Paccard, D. (1982). Structure of YPd_2Si , an ordered Fe_3C type. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(9), 2446-2448.
152. Wood, I. G., Vočadlo, L., Knight, K. S., Dobson, D. P., Marshall, W. G., Price, G. D., & Brodholt, J. (2004). Thermal expansion and crystal structure of cementite, Fe_3C , between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 37(1), 82-90,
153. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Chumak, I., Indris, S., Schwarz, B., & Ehrenberg, H. (2022). $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$: a novel three-shell gallium cluster structure. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 78(8), 455-461.
154. Pavlyuk, N., Chumak, I., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H., Indris, S., Hlukhyy, V., & Pöttgen, R. (2022). Mg_2MnGa_3 —An orthorhombically distorted superstructure variant of the hexagonal Laves phase MgZn_2 . *Zeitschrift für Naturforschung B*, 77(10), 727-733.
155. Witte, H. (1938). *Z. Angew. Mineral.*, 1, 255–268.
156. Shi, Z. Z., & Zhang, W. Z. (2011). A transmission electron microscopy investigation of crystallography of $\tau\text{-Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ precipitates in a Mg–Zn–Al alloy. *Scripta Materialia*, 64(2), 201-204.
157. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. New cubic $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{24}\text{Si}_{18}$ ordered high entropy phase. Тези XVII наукової конференції «Львівські хімічні читання 2019», 2-5 червня 2019, Львів, Україна.
158. Bergman, G., Waugh, J. L., & Pauling, L. (1952). Crystal structure of the intermetallic compound $\text{Mg}_{32}(\text{Zn}, \text{Al})_{49}$ and related phases. *Nature*, 169, 1057-1058.
159. Bergman, G., Waugh, J. L., & Pauling, L. (1957). The crystal structure of the metallic phase $\text{Mg}_{32}(\text{Zn}, \text{Al})_{49}$. *Acta Crystallographica*, 10(4), 254-259.
160. Tillard-Charbonnel, M., & Belin, C. (1991). Synthesis and crystal structure determination of the new intermetallic phase $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 90(2), 270-278..

161. Cheng, S., Zhang, J., Zhao, M., & Cao, C. (1999). Electrochemical impedance spectroscopy study of Ni/MH batteries. *J. Alloys Compd.*, 293, 814-820,
162. Koch, A. J. J., Hokkeling, P., vd Steeg, M. G., & De Vos, K. J. (1960). New material for permanent magnets on a base of Mn and Al. *Journal of Applied Physics*, 31(5), S75-S77.
163. Ohtani, T., Kato, N., Kojima, S., Kojima, K., Sakamoto, Y., Konno, I., Tsukahara, M., Kubo, T. (1977). Magnetic properties of Mn–Al–C permanent magnet alloys. *IEEE Trans Magn.*, 13(5), 1328–1330,
164. Cui, J., Kramer, M., Zhou, L., Liu, F., Gabay, A., Hadjipanayis, G., Balasubramanian, B., Sellmyer, D. (2018). Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets. *Acta Mater.*, 158, 118–137.
165. Skokov, K.P., Gutfleisch, O. (2018). Heavy rare earth free, free rare earth and rare earth free magnets - Vision and reality. *Scripta Mater.*, 154, 289–294.
166. Coey, J.M.D. (2012). Permanent magnets: plugging the gap. *Scripta Mater.*, 67(6), 524–529.
167. Ramachandrarao, P., & Sastry, G. V. S. (1985). A basis for the synthesis of quasicrystals. *Pramana*, 25, L225-L230,
168. Hatt, B. A. (1961). The crystal structure of URe_2 . *Acta Crystallographica*, 14(2), 119-123.
169. Witte, H. (1938). Untersuchungen im System Magnesium-Kupfer-Silicium mit besonderer Berücksichtigung des Schnittes $MgCu_2$ - $MgSi_2$. *Z. Angew. Mineral.*, 1, 255–268.
170. Block, T., Seidel, S., & Pöttgen, R. (2022). Bärnighausen Trees–A group–subgroup reference database. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 237(6-7), 215-218.
171. Müller, U. (2004). Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 630(11), 1519-1537.

172. Müller, U. (2010). Relating crystal structures by group-subgroup relations, in Wondratschek H., Müller U. *International Tables for Crystallography, Volume A1, Symmetry Relations between space groups*, John Wiley & Sons, Chichester, 44-56,.
173. Müller, U. (2011). *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen–Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie*, Vieweg + Teubner Verlag.
174. Komura, Y. (1962). Stacking faults and two new modifications of the Laves phase in Mg–Cu–Al system. *Acta Crystallographica*, 15(8), 770-778.
175. Komura, Y., & Kitano, Y. (1977). Long-period stacking variants and their electron-concentration dependence in the mg-base friauf–laves phases. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(8), 2496-2501.

ДОДАТОК А

Таблиця Д1. Міжатомні віддалі (Å) в структурі сполуки $Mg_9Ni_6Ga_{14}$

Ga1—Ni1	2,4547 (8)	Mg1—Ga2 ^{xvi}	2,9818 (17)
Ga1—Ga1 ⁱ	2,6209 (11)	Mg1—Ga2 ^{xvii}	2,9818 (17)
Ga1—Ga1 ⁱⁱ	2,7150 (9)	Mg1—Ga1 ^{xvi}	3,0676 (17)
Ga1—Ga1 ⁱⁱⁱ	2,7150 (9)	Mg1—Ga1 ^{xvii}	3,0676 (17)
Ga1—Ga3 ^{iv}	2,9683 (10)	Mg1—Ga1 ^{xix}	3,1219 (18)
Ga1—Ga3 ^v	2,9683 (10)	Mg1—Ga1 ^{xviii}	3,1219 (18)
Ga1—Mg2 ⁱ	3,053 (3)	Mg1—Mg2	3,145 (2)
Ga1—Mg1 ^{vi}	3,0676 (17)	Mg1—Mg1 ^{xx}	3,1702 (18)
Ga1—Mg1 ^{vii}	3,0676 (17)	Mg2—Ni1 ^{xix}	2,7786 (8)
Ga1—Mg1 ^{viii}	3,1219 (18)	Mg2—Ni1 ⁱ	2,7786 (8)
Ga1—Mg1 ^{ix}	3,1219 (18)	Mg2—Ni1 ^{xviii}	2,7786 (8)
Ga1—Mg4	3,1336 (5)	Mg2—Ga1 ⁱ	3,053 (3)
Ga2—Ni1	2,4258 (8)	Mg2—Ga1 ^{xix}	3,053 (3)
Ga2—Ga2 ⁱ	2,5116 (11)	Mg2—Ga1 ^{xviii}	3,053 (3)
Ga2—Ni1 ^x	2,5720 (6)	Mg2—Ga2 ^{xvi}	3,0697 (17)
Ga2—Ni1 ^{xi}	2,5720 (6)	Mg2—Ga2 ^{xvii}	3,0697 (17)
Ga2—Ga2 ^{xii}	2,6197 (9)	Mg2—Ga2 ^{xxi}	3,0697 (17)
Ga2—Ga2 ^{xiii}	2,6197 (9)	Mg2—Ga2 ^{xxii}	3,0697 (17)
Ga2—Mg1 ^{vii}	2,9817 (17)	Mg2—Ga2 ^{xxiii}	3,0697 (17)
Ga2—Mg1 ^{vi}	2,9817 (17)	Mg2—Ga2 ^{xxiv}	3,0697 (17)
Ga2—Mg3 ^{xiv}	3,0144 (6)	Mg3—Ga2 ^{xxv}	3,0144 (6)
Ga2—Mg2 ^{vi}	3,0697 (17)	Mg3—Ga2 ^{xxvi}	3,0144 (6)
Ga2—Mg2 ^{vii}	3,0697 (17)	Mg3—Ga2 ^{xiv}	3,0144 (6)
Ga3—Ga3 ^{xv}	2,712 (4)	Mg3—Ga2 ^{xxiv}	3,0144 (6)
Ga3—Mg4	2,944 (2)	Mg3—Ga2 ^{xvii}	3,0144 (6)
Ga3—Ga1 ^v	2,9683 (10)	Mg3—Ga2 ^{xvi}	3,0144 (6)
Ga3—Ga1 ^{ix}	2,9683 (10)	Mg3—Ga2 ^{xxiii}	3,0144 (6)
Ga3—Ga1 ^{iv}	2,9683 (10)	Mg3—Ga2 ^{xxii}	3,0144 (6)
Ga3—Ga1 ⁱⁱⁱ	2,9683 (10)	Mg3—Ga2 ^{xxi}	3,0144 (6)
Ga3—Ga1 ⁱⁱ	2,9683 (10)	Mg3—Ga2 ^{xxvii}	3,0144 (6)
Ga3—Ga1 ^{viii}	2,9683 (10)	Mg3—Ga2 ^{xxviii}	3,0144 (6)
Ni1—Ga2 ^x	2,5721 (6)	Mg3—Ga2 ^{xxix}	3,0144 (6)
Ni1—Ga2 ^{xi}	2,5721 (6)	Mg4—Ga3 ^{iv}	2,944 (2)

Ni1—Ni1 ^x	2,7709 (7)	Mg4—Ga3 ^v	2,944 (2)
Ni1—Ni1 ^{xi}	2,7709 (7)	Mg4—Ga3 ⁱ	2,944 (2)
Ni1—Mg2 ⁱ	2,7787 (8)	Mg4—Ga1 ⁱ	3,1336 (5)
Ni1—Mg1 ^{vi}	2,9185 (12)	Mg4—Ga1 ^{xviii}	3,1336 (5)
Ni1—Mg1 ^{vii}	2,9185 (12)	Mg4—Ga1 ^{xix}	3,1336 (5)
Ni1—Mg1 ^{viii}	2,9194 (11)	Mg4—Ga1 ^{iv}	3,1336 (5)
Ni1—Mg1 ^{ix}	2,9194 (11)	Mg4—Ga1 ^{viii}	3,1336 (5)
Mg1—Ni1 ^{xvi}	2,9185 (12)	Mg4—Ga1 ^v	3,1336 (5)
Mg1—Ni1 ^{xvii}	2,9185 (12)	Mg4—Ga1 ^{ix}	3,1336 (5)
Mg1—Ni1 ^{xviii}	2,9194 (11)	Mg4—Ga1 ⁱⁱ	3,1336 (5)
Mg1—Ni1 ^{xix}	2,9194 (11)		

Symmetry codes: (i) $-x+1/4, -y+1/4, z$; (ii) $y, -z+1/4, -x+1/4$; (iii) $-z+1/4, x, -y+1/4$; (iv) $x, -y+1/4, -z+1/4$; (v) $-x+1/4, y, -z+1/4$; (vi) $x-1/4, -y+1/2, z+1/4$; (vii) $-x+1/2, y-1/4, z+1/4$; (viii) $-z+1/4, -x+1/4, y$; (ix) $-y+1/4, -z+1/4, x$; (x) $-y, -z+1/2, -x+1/2$; (xi) $-z+1/2, -x, -y+1/2$; (xii) $z-1/2, x, y+1/2$; (xiii) $y, z-1/2, x+1/2$; (xiv) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (xv) $-x, -y, -z$; (xvi) $-x+1/2, y+1/4, z-1/4$; (xvii) $x+1/4, -y+1/2, z-1/4$; (xviii) $-y+1/4, z, -x+1/4$; (xix) $z, -x+1/4, -y+1/4$; (xx) $-y+1/2, z+1/4, x-1/4$; (xxi) $z-1/4, x+1/4, -y+1/2$; (xxii) $z-1/4, -x+1/2, y+1/4$; (xxiii) $-y+1/2, z-1/4, x+1/4$; (xxiv) $y+1/4, z-1/4, -x+1/2$; (xxv) $-y+1/2, -z+1, -x+1/2$; (xxvi) $-z+1, -x+1/2, -y+1/2$; (xxvii) $x+1/4, y+1/4, -z+1$; (xxviii) $-z+1, x+1/4, y+1/4$; (xxix) $y+1/4, -z+1, x+1/4$.

Таблиця Д2. Міжатомні віддалі (Å) в структурі сполуки Mg₃Ni₂Ga

Ga—Ni ⁱ	2,4799 (5)	Ni—Mg ^{xi}	2,7445 (8)
Ga—Ni ⁱⁱ	2,4799 (5)	Ni—Mg ^{xii}	2,7445 (8)
Ga—Ni ⁱⁱⁱ	2,4799 (5)	Ni—Mg ^{xiii}	2,7445 (8)
Ga—Ni ^{iv}	2,4799 (5)	Ni—Mg	2,8851 (18)
Ga—Ni ^v	2,4799 (5)	Ni—Mg ^{xiv}	2,8851 (18)
Ga—Ni ^{vi}	2,4799 (5)	Ni—Mg ^{xv}	2,8851 (18)
Ga—Mg ^{vii}	2,8968 (14)	Mg—Ni ^{xvi}	2,7445 (8)
Ga—Mg ⁱⁱ	2,8968 (14)	Mg—Ni ^{xvii}	2,7445 (8)
Ga—Mg ⁱⁱⁱ	2,8968 (14)	Mg—Ni ^{vi}	2,8851 (18)
Ga—Mg ^{viii}	2,8968 (14)	Mg—Ga ^{iv}	2,8968 (14)
Ga—Mg ^{ix}	2,8968 (14)	Mg—Ga ⁱⁱ	2,8968 (14)
Ga—Mg ^x	2,8968 (14)	Mg—Mg ^{xviii}	3,0070 (9)
Ni—Ga ^{vi}	2,4799 (5)	Mg—Mg ^{xix}	3,0070 (9)
Ni—Ga ^{iv}	2,4799 (5)	Mg—Mg ^{xi}	3,0070 (9)
Ni—Ga ⁱⁱ	2,4799 (5)	Mg—Mg ^{xii}	3,0070 (9)
Ni—Ni ^{vi}	2,6708 (16)	Mg—Mg ^{xx}	3,172 (3)
Ni—Ni ^{iv}	2,6708 (16)		

Symmetry codes: (i) $-x, y-1/4, z-1/4$; (ii) $-x+1/4, -y+1/4, z$; (iii) $x-1/4, y-1/4, -z$; (iv) $-x+1/4, y, -z+1/4$; (v) $x-1/4, -y, z-1/4$; (vi) $x, -y+1/4, -z+1/4$; (vii) $y-1/4, -z, x-1/4$; (viii) $z, -x+1/4, -y+1/4$; (ix) $-z, x-1/4, y-1/4$; (x) $-y+1/4, z, -x+1/4$; (xi) $y+1/4, -z+1, x+1/4$.

$z+1/2, x-1/4$; (xii) $-z+1/2, x-1/4, y+1/4$; (xiii) $x-1/4, y+1/4, -z+1/2$; (xiv) z, x, y ; (xv) y, z, x ; (xvi) $x+1/4, -y+1/2, z-1/4$; (xvii) $x+1/4, y-1/4, -z+1/2$; (xviii) $-y+1/2, -z, -x+1/2$; (xix) $-z+1/2, -x+1/2, -y$; (xx) $z+1/2, -x+3/4, -y+1/4$; (xxi) $-y+3/4, z, -x+3/4$.

Таблиця Д3. Міжатомні віддалі (Å) в структурі сполук $MgCo_2Ga_5$ і $MgNi_2Ga_5$

$MgCo_2Ga_5$				$MgNi_2Ga_5$			
Атоми		Віддаль (Å)		Атоми		Віддаль (Å)	
Mg	Co	2x	2,6121(10)	Mg	Ni	2x	2,6110(7)
	Ga2	4x	2,8910(7)		Ga2	4x	2,8871(5)
	Ga2	4x	2,9008(6)		Ga2	4x	2,8982(4)
	Ga1	2x	3,0394(1)		Ga1	2x	3,0324(2)
Co	Ga1	1x	2,3261(10)	Ni	Ga1	1x	2,3252(7)
	Ga2	2x	2,3884(10)		Ga2	2x	2,3877(7)
	Ga2	2x	2,4372(10)		Ga2	2x	2,4343(7)
	Ga2	2x	2,4906(10)		Ga2	2x	2,4832(7)
	Mg	1x	2,6121(10)		Mg	1x	2,6110(7)
	Co	1x	2,7487(14)		Ni	1x	2,745(1)
Ga1	Co	2x	2,3261(10)	Ga1	Ni	2x	2,3252(7)
	Ga2	4x	2,8793(6)		Ga2	4x	2,8736(4)
	Ga2	4x	2,9124(7)		Ga2	4x	2,9116(5)
	Mg	2x	3,0394(1)		Mg	2x	3,0324(2)
Ga2	Co	1x	2,3884(10)	Ga2	Ni	1x	2,3877(7)
	Co	1x	2,4372(10)		Ni	1x	2,4343(7)
	Co	1x	2,4906(10)		Ni	1x	2,4832(7)
	Ga2	1x	2,7820(9)		Ga2	1x	2,7813(7)
	Ga1	1x	2,8793(6)		Ga1	1x	2,8736(4)
	Mg	1x	2,8910(7)		Mg	1x	2,8871(5)
	Mg	1x	2,9008(6)		Mg	1x	2,8982(4)
	Ga1	1x	2,9124(7)		Ga1	1x	2,9116(5)
	Ga2	1x	2,9985(9)		Ga2	1x	2,9855(5)
	Ga2	1x	3,0804(9)		Ga2	1x	3,0792(5)

Таблиця Д4. Міжатомні віддалі (Å) в структурі сполук $MgCoGa_2$

Mg—Co ⁱ	2,6843 (14)	Co—Mg ^x	2,9112 (14)
Mg—Ga2 ⁱⁱ	2,7550 (14)	Ga1—Co ^{vi}	2,3905 (7)
Mg—Co	2,8500 (14)	Ga1—Co ^{viii}	2,4469 (7)
Mg—Co ⁱⁱⁱ	2,8915 (14)	Ga1—Ga2 ^{viii}	2,6046 (7)
Mg—Ga2 ^{iv}	2,8963 (15)	Ga1—Ga2 ^{xi}	2,8511 (6)
Mg—Ga1 ⁱⁱ	2,9072 (14)	Ga1—Ga2 ^{vi}	2,8554 (6)
Mg—Co ⁱⁱ	2,9111 (14)	Ga1—Mg ^x	2,9072 (14)
Mg—Ga2	2,9445 (13)	Ga1—Mg ^{viii}	2,9449 (14)
Mg—Ga1 ⁱⁱⁱ	2,9450 (14)	Ga1—Mg ^{xii}	2,9784 (14)
Mg—Ga1 ^v	2,9785 (14)	Ga1—Mg ^{vi}	3,0030 (14)

Mg—Ga1 ^{vi}	3,0031 (14)	Ga1—Mg ^{ix}	3,0459 (13)
Mg—Mg ^{vii}	3,043 (3)	Ga2—Co ^x	2,4981 (7)
Co—Ga1 ^{vi}	2,3905 (7)	Ga2—Co ⁱⁱⁱ	2,5481 (7)
Co—Ga1 ⁱⁱⁱ	2,4469 (7)	Ga2—Ga2 ^{xiii}	2,5726 (8)
Co—Ga2	2,4665 (7)	Ga2—Ga1 ⁱⁱⁱ	2,6046 (7)
Co—Ga1	2,4892 (7)	Ga2—Mg ^x	2,7550 (14)
Co—Ga2 ⁱⁱ	2,4981 (7)	Ga2—Ga1 ^{xi}	2,8511 (6)
Co—Ga2 ^{viii}	2,5481 (7)	Ga2—Ga1 ^{vi}	2,8554 (6)
Co—Mg ^{ix}	2,6843 (14)	Ga2—Mg ^{iv}	2,8963 (15)
Co—Mg ^{viii}	2,8915 (14)		

Symmetry codes: (i) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $-x, -y, -z$; (v) $x, y-1, z$; (vi) $-x, -y+1, -z$; (vii) $-x+1, -y, -z+1$; (viii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (ix) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (x) $x, -y+1/2, z-1/2$; (xi) $-x+1, -y+1, -z$; (xii) $x, y+1, z$; (xiii) $-x+1, -y, -z$.

Таблиця Д5. Міжатомні віддалі (Å) в структурі сполуки MgMn₄Ga₁₈

Ga1—Mn1	2,382 (2)	Ga4—Ga1 ^{xii}	2,8873 (14)
Ga1—Mn2	2,4757 (19)	Mn1—Ga1 ^{xiv}	2,382 (2)
Ga1—Ga2	2,775 (3)	Mn1—Ga1 ⁱⁱ	2,382 (2)
Ga1—Ga4 ⁱ	2,8873 (14)	Mn1—Ga3 ⁱⁱⁱ	2,506 (3)
Ga1—Ga1 ⁱⁱ	3,013 (2)	Mn1—Ga3 ^{ix}	2,506 (3)
Ga1—Mg1	3,1700 (16)	Mn1—Mn1 ^{viii}	3,117 (8)
Ga2—Ga2 ^{iv}	2,244 (8)	Mn1—Mg1	3,414 (4)
Ga2—Mn2	2,333 (6)	Mn2—Ga1 ^v	2,4758 (19)
Ga2—Ga1 ^v	2,775 (3)	Mn2—Ga1 ^{vi}	2,4758 (19)
Ga2—Ga1 ⁱ	2,775 (3)	Mn2—Ga1 ⁱ	2,4758 (19)
Ga3—Ga3 ^{vii}	2,386 (5)	Mn2—Ga4 ^{xii}	2,491 (3)
Ga3—Mn1 ^{viii}	2,506 (3)	Mn2—Mn2 ^{xi}	3,034 (8)
Ga3—Ga3 ^{ix}	2,776 (3)	Mg1—Ga1 ^{xv}	3,1700 (16)
Ga4—Ga4 ^x	2,361 (5)	Mg1—Ga1 ⁱⁱ	3,1700 (16)
Ga4—Mn2	2,491 (3)	Mg1—Ga1 ⁱⁱⁱ	3,1700 (16)
Ga4—Ga4 ^{xii}	2,793 (3)	Mg1—Ga1 ^{xiv}	3,1700 (16)
Ga4—Ga4 ⁱ	2,793 (3)	Mg1—Ga1 ^{xiii}	3,1700 (16)
Ga4—Ga1 ^{vi}	2,8873 (14)	Mg1—Mn1 ^{xv}	3,414 (4)

Ga4—Ga1 ^{xiii}	2,8873 (14)		
-------------------------	-------------	--	--

Symmetry codes: (i) -y+1, x, z; (ii) y, -x, z; (iii) -y, x, z; (iv) -x+1, -y+1, -z+1; (v) -x+1, -y+1, z; (vi) y, -x+1, z; (vii) -x+1, -y, -z+1; (viii) -x, -y, -z+1; (ix) y, -x, -z+1; (x) -x, -y+1, -z; (xi) -x+1, -y+1, -z; (xii) y, -x+1, -z; (xiii) x, y, -z; (xiv) -x, -y, z; (xv) -x, -y, -z; (xvi) -y, x, -z; (xvii) y, -x, -z.

Таблиця Д6. Міжатомні віддалі (Å) в структурі сполуки Mg₂MnGa₃

Ga1—Mn1 ⁱ	2,5385 (14)	Ga3—Mg4 ^v	3,068 (4)
Ga1—Mn1	2,5385 (14)	Mn1—Ga3 ^{xii}	2,520 (2)
Ga1—Ga3 ⁱ	2,6903 (10)	Mn1—Ga3 ^{xiii}	2,520 (2)
Ga1—Ga3	2,6903 (10)	Mn1—Ga1 ^{ix}	2,5385 (14)
Ga1—Ga3 ⁱⁱ	2,6903 (10)	Mn1—Ga3 ⁱⁱ	2,585 (2)
Ga1—Ga3 ⁱⁱⁱ	2,6903 (10)	Mn1—Mg4	3,068 (4)
Ga1—Mg4	2,884 (4)	Mn1—Mg4 ^{xiv}	3,068 (4)
Ga1—Mg4 ⁱ	2,884 (4)	Mn1—Mg4 ^{iv}	3,139 (2)
Ga1—Mg4 ^{iv}	3,143 (2)	Mn1—Mg4 ^x	3,139 (2)
Ga1—Mg4 ^v	3,143 (2)	Mn1—Mg4 ^{xv}	3,139 (2)
Ga1—Mg4 ^{vi}	3,143 (2)	Mn1—Mg4 ^{vi}	3,139 (2)
Ga1—Mg4 ^{vii}	3,143 (2)	Mg4—Ga3 ⁱ	2,950 (3)
Ga3—Mn1 ^v	2,520 (2)	Mg4—Ga3 ⁱⁱⁱ	2,950 (3)
Ga3—Ga3 ^{viii}	2,561 (3)	Mg4—Ga3 ^{xvi}	3,061 (4)
Ga3—Mn1	2,585 (2)	Mg4—Ga3 ^{vi}	3,061 (4)
Ga3—Ga1 ^{ix}	2,6903 (10)	Mg4—Ga3 ^{xiii}	3,068 (4)
Ga3—Ga3 ⁱⁱ	2,854 (3)	Mg4—Ga3 ^{xii}	3,068 (4)
Ga3—Mg4 ^{ix}	2,950 (3)	Mg4—Mn1 ^{iv}	3,139 (2)
Ga3—Mg4 ⁱ	2,950 (3)	Mg4—Mn1 ^{vi}	3,139 (2)
Ga3—Mg4 ^{vi}	3,061 (4)	Mg4—Ga1 ^{xii}	3,143 (2)
Ga3—Mg4 ^x	3,061 (4)	Mg4—Ga1 ^{xvii}	3,143 (2)
Ga3—Mg4 ^{xi}	3,068 (4)		

Symmetry codes: (i) -x, -y, -z+1; (ii) -x, y, -z+1/2; (iii) x, -y, z+1/2; (iv) -x+1/2, -y+1/2, -z+1; (v) x-1/2, y-1/2, z; (vi) -x-1/2, -y+1/2, -z+1; (vii) x+1/2, y-1/2, z; (viii) -x-1, y, -z+1/2; (ix) -x, -y, z-1/2; (x) -x-1/2, -y+1/2, z-1/2; (xi) x-1/2, y-1/2, -z+1/2; (xii) x+1/2, y+1/2, z; (xiii) -x-1/2, y+1/2, -z+1/2; (xiv) x, y, -z+1/2; (xv) -x+1/2, -y+1/2, z-1/2; (xvi) x+1/2, -y+1/2, z+1/2; (xvii) x-1/2, y+1/2, z

Таблиця Д7. Міжатомні віддалі (Å) в структурі сполуки MgNi₆Ga₆

Ga1—Ni4	2,5650 (18)	Ni4—Ni5 ^{viii}	2,4957 (2)
Ga1—Ni4 ⁱ	2,5650 (18)	Ni4—Ni5 ⁱⁱⁱ	2,4957 (2)
Ga1—Ni5 ⁱⁱ	2,5706 (5)	Ni4—Ni5 ^{xii}	2,4957 (2)
Ga1—Ni5 ⁱⁱⁱ	2,5706 (5)	Ni4—Ga2 ^{xv}	2,5653 (8)
Ga1—Ni5	2,5706 (5)	Ni4—Ga1 ⁱ	2,5650 (18)

Ga1—Ni5 ^{iv}	2,5706 (5)	Ni4—Ga3 ^{xiv}	2,5709 (18)
Ga1—Ga1 ⁱ	2,777 (3)	Ni4—Mg7	3,2341 (12)
Ga1—Ga3 ^v	2,8590 (12)	Ni4—Mg7 ^{xv}	3,2341 (12)
Ga1—Ga3 ^{vi}	2,8590 (12)	Ni5—Ni5 ⁱⁱ	2,4872 (1)
Ga1—Mg7 ^v	2,9384 (16)	Ni5—Ni5 ^{xvi}	2,4872 (1)
Ga2—Ni5 ^{vii}	2,5627 (6)	Ni5—Ni4 ⁱ	2,4957 (2)
Ga2—Ni5 ⁱⁱⁱ	2,5627 (6)	Ni5—Ni4 ^{vi}	2,4957 (2)
Ga2—Ni5 ^{viii}	2,5627 (6)	Ni5—Ga3 ⁱ	2,5318 (5)
Ga2—Ni5 ^{ix}	2,5627 (6)	Ni5—Ga3 ^{vi}	2,5318 (5)
Ga2—Ni4 ^x	2,5653 (8)	Ni5—Ga2 ^v	2,5627 (6)
Ga2—Ni4	2,5653 (8)	Ni5—Ga2 ^{xvii}	2,5627 (6)
Ga2—Mg7	2,696 (2)	Ni5—Ga1 ^{xviii}	2,5706 (5)
Ga3—Ni5 ^{xi}	2,5318 (5)	Ni5—Mg7 ^v	3,2691 (2)
Ga3—Ni5 ^{xii}	2,5318 (5)	Ni5—Mg7 ^{xix}	3,2691 (3)
Ga3—Ni5 ^{xiii}	2,5318 (5)	Mg7—Ga2 ^{xx}	2,696 (2)
Ga3—Ni5 ^{viii}	2,5318 (5)	Mg7—Ga3 ^x	2,9193 (9)
Ga3—Ni4	2,5709 (18)	Mg7—Ga3 ^{xiv}	2,9193 (9)
Ga3—Ni4 ^{xiv}	2,5709 (18)	Mg7—Ga3 ^{xx}	2,9193 (9)
Ga3—Ga1 ^{vii}	2,8590 (12)	Mg7—Ga1 ^{vii}	2,9384 (16)
Ga3—Ga1 ^{xii}	2,8590 (12)	Mg7—Ga1 ^{xxi}	2,9384 (16)
Ga3—Mg7 ^{xv}	2,9193 (9)	Mg7—Ni4 ^{xx}	3,2341 (12)
Ga3—Mg7	2,9193 (9)	Mg7—Ni4 ^x	3,2341 (12)
Ni4—Ni5 ^{iv}	2,4957 (2)	Mg7—Ni4 ^{xiv}	3,2341 (12)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $x+1/2, -y+3/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, z$; (v) $x+1/2, y+1/2, z+1/2$; (vi) $x-1/2, y+1/2, z+1/2$; (vii) $x-1/2, y-1/2, z-1/2$; (viii) $x, -y+1, -z$; (ix) $-x, -y+1, z$; (x) $x-1, y, z$; (xi) $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (xii) $x+1/2, y-1/2, z-1/2$; (xiii) $-x+1, y-1, -z$; (xiv) $-x+1, -y, -z$; (xv) $x+1, y, z$; (xvi) $x-1/2, -y+3/2, -z+1/2$; (xvii) $-x, -y+1, -z$; (xviii) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1/2$; (xix) $x, y+1, z$; (xx) $-x, -y, -z$; (xxi) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$.

Таблиця Д8. Міжатомні віддалі (Å) в структурі сполук Mg_{0,74}CoGa_{0,52} і Mg_{0,49}CoGa_{0,15}.

Mg _{0,74} CoGa _{0,52}		Mg _{0,49} CoGa _{0,15}	
Mg1—(Co/Ga)2	2,894(6)	Co1—Co2	2,4650(1)
Mg1—(Co/Ga)7	2,894(6)	Co1—Co2	2,4645(1)
Mg1—(Co/Ga)1	2,905(3)	Co1—Ga1	2,466(10)
Mg2—(Co/Ga)6	2,898(5)	Co2—Ga2	2,341(16)

Mg2—(Co/Ga)6	2,901(5)	Co2—Co2	2,4646(1)
Mg2—(Co/Ga)2	2,903(3)	Co2—Co2	2,4651(1)
Mg—(Co/Ga)3	2,900(3)	Mg1—Ga1	2,864(11)
Mg—(Co/Ga)7	2,901(5)	Mg1—Ga2	2,865(3)
(Co/Ga)1—(Co/Ga)6	2,430(3)	Ga1—Ga2	2,330(17)
(Co/Ga)1—(Co/Ga)5 ⁱ	2,494(3)	Ga1—Ga1	2,451(15)
(Co/Ga)1—(Co/Ga)8	2,565(3)	Ga1—Co1	2,466(10)
(Co/Ga)2—(Co/Ga)7	2,417(3)	Ga1—Ga1	2,479(15)
(Co/Ga)2—(Co/Ga)4	2,5028(17)	Ga2—Ga1	2,330(17)
(Co/Ga)2—(Co/Ga)6	2,571(3)	Ga2—Ga1	2,59(2)
(Co/Ga)3—(Co/Ga)8	2,417(3)	Ga2—Ga1	2,602(18)
(Co/Ga)3—(Co/Ga)5	2,509(3)		
(Co/Ga)3—(Co/Ga)7	2,581(3)		
(Co/Ga)4—(Co/Ga)6	2,4986(14)		
(Co/Ga)5—(Co/Ga)8	2,495(2)		
(Co/Ga)5—(Co/Ga)7	2,506(2)		
(Co/Ga)6—(Co/Ga)6	2,424(5)		
(Co/Ga)7—(Co/Ga)7	2,413(4)		
(Co/Ga)8—(Co/Ga)8	2,423(4)		

Таблиця Д9. Міжатомні віддалі (Å) в структурі сполуки Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂

Al1—Al1 ⁱ	2,5578 (7)	Cu2—Al2 ^{xv}	2,5673 (10)
Al1—Al1 ⁱⁱ	2,5578 (7)	Cu2—Al2 ^{viii}	2,5673 (10)
Al1—Cu1 ⁱ	2,5704 (7)	Cu2—Al2 ^{vi}	2,5673 (10)
Al1—Cu1	2,5952 (8)	Cu2—Al2 ^{vi}	2,5673 (10)
Al1—Al1 ⁱⁱⁱ	2,6862 (15)	Cu2—Al2 ^{xvii}	2,5673 (10)
Al1—Li2	2,933 (4)	Cu2—Al2 ^{xviii}	2,5673 (10)
Al1—Mg1 ⁱⁱ	2,9591 (11)	Cu2—Al2 ^{vii}	2,5673 (10)

Al1—Li1	2,967 (6)	Cu2—Al2 ^{ix}	2,5673 (10)
Al1—Li2 ^{iv}	3,029 (4)	Cu2—Al2 ^{ix}	2,5673 (10)
Al1—Mg1 ^v	3,0876 (8)	Mg1—Al1 ^{xx}	2,9592 (11)
Al1—Li1 ⁱⁱ	3,121 (3)	Mg1—Al1 ^{xxi}	2,9592 (11)
Al2—Cu1	2,4354 (11)	Mg1—Al1 ^{xxii}	2,9592 (11)
Al2—Cu2	2,5673 (10)	Mg1—Al1 ⁱ	2,9592 (11)
Al2—Al2 ^{vi}	2,621 (2)	Mg1—Li1 ⁱ	2,991 (6)
Al2—Al2 ^{vii}	2,7197 (12)	Mg1—Li1 ^{xx}	2,991 (6)
Al2—Al2 ^{viii}	2,7197 (12)	Mg1—Cu1 ^{viii}	3,0489 (11)
Al2—Al2 ^{ix}	2,7197 (12)	Mg1—Cu1 ^{xi}	3,0489 (11)
Al2—Al2 ^v	2,7197 (12)	Mg1—Al3 ^{xxiii}	3,0801 (18)
Al2—Li1 ^v	2,866 (6)	Mg1—Al3 ⁱ	3,0801 (18)
Al2—Li1 ^{ix}	2,866 (6)	Mg1—Al1 ^{xxiv}	3,0876 (8)
Al2—Li2 ^{vii}	2,888 (7)	Li1—Al2 ^{vii}	2,866 (6)
Al2—Li2	2,888 (7)	Li1—Al2 ^{viii}	2,866 (6)
Al2—Li1	2,943 (6)	Li1—Cu1 ^{vii}	2,942 (4)
Al3—Al3 ^x	2,486 (3)	Li1—Cu1 ^{viii}	2,942 (4)
Al3—Cu1 ^{xi}	2,8441 (8)	Li1—Al1 ⁱⁱⁱ	2,967 (6)
Al3—Cu1 ^{viii}	2,8441 (8)	Li1—Mg1 ⁱⁱ	2,991 (6)
Al3—Mg1	2,861 (2)	Li1—Al1 ⁱ	3,121 (3)
Al3—Mg1 ^{xii}	3,0802 (18)	Li1—Al1 ^{xxv}	3,121 (3)
Al3—Mg1 ⁱⁱ	3,0802 (18)	Li1—Li2 ^{vii}	3,190 (5)
Cu1—Al1 ⁱⁱ	2,5704 (7)	Li1—Li2	3,190 (5)
Cu1—Al1 ^{xiii}	2,5704 (7)	Li2—Al2 ^v	2,888 (7)
Cu1—Al1 ⁱⁱⁱ	2,5951 (8)	Li2—Al2 ^{viii}	2,888 (7)
Cu1—Al3 ^v	2,8441 (8)	Li2—Al1 ^v	2,933 (4)
Cu1—Li1 ^v	2,942 (4)	Li2—Al1 ^{iv}	3,029 (4)
Cu1—Mg1 ^v	3,0489 (11)	Li2—Al1 ⁱⁱ	3,029 (4)
Cu1—Li2 ^{vii}	3,1306 (13)	Li2—Al1 ⁱ	3,029 (4)
Cu1—Li2	3,1307 (13)	Li2—Li2 ^{iv}	3,079 (16)
Cu1—Li1	3,249 (6)	Li2—Cu1 ^v	3,1306 (13)
Cu2—Al2 ^{xiv}	2,5673 (10)	Li2—Cu1 ^{viii}	3,1306 (13)
Cu2—Al2 ^v	2,5673 (10)		

Symmetry codes: (i) $-y+1/2, -z+1/2, -x+1/2$; (ii) $-z+1/2, -x+1/2, -y+1/2$; (iii) $-x, y, z$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (v) y, z, x ; (vi) $x, y, -z$; (vii) $-z, x, y$; (viii) z, x, y ; (ix) $-y, z, -x$; (x) $-x, -y, -z+1$; (xi) $z, -x, -y+1$; (xii) $z-1/2, x-1/2, y+1/2$; (xiii) $z-1/2, -x+1/2, -y+1/2$; (xiv) $-y, -z, -x$; (xv) $-x, -y, -z$; (xvi) $-z, -x, -y$; (xvii) $-x, -y, z$; (xviii) $z, -x, -y$; (xix) $y, -z, x$; (xx) $-y+1/2, z-1/2, -x+1/2$; (xxi) $-y+1/2, z-1/2, x+1/2$; (xxii) $-y+1/2, -z+1/2, x+1/2$; (xxiii) $y+1/2, z-1/2, x+1/2$; (xxiv) $z, x, -y+1$; (xxv) $y-1/2, -z+1/2, -x+1/2$.

ДОДАТОК Б

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ*Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації*

1. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H.** (2019). $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$: a new ordered quaternary superstructure to the icosahedral $\text{T-Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$ phase with fullerene-like Al_{60} cluster. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 75(2), 168-174. (Scopus, Q1).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520619000349>

(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплаву, одержання монокристала та збір дифракційних даних на рентгенівському дифрактометрі, уточнення моделі кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу, окрім розрахунків електронної структури; інтерпретації результатів досліджень, підготовці статті до друку).

2. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzyńska-Kielbik, B., Nitek, W., Lasocha, W., Chumak, I., Ehrenberg, H.** (2020). A new monoclinic structure type for ternary gallide MgCoGa_2 . *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 76(6), 541-546. (Scopus, Q3).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S205322962000594X>

(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплаву, одержання монокристала та збір дифракційних даних на рентгенівському дифрактометрі, уточнення моделі кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу, окрім розрахунків електронної структури, дослідження абсорбції водню; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).

3. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzyńska-Kielbik, B., Cichowicz, G., Cyranski, M. K., Chumak, I., Ehrenberg, H. (2020). New cubic cluster phases in the Mg–Ni–Ga system. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 76(4), 534-542. (Scopus, Q1). DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520620006423>

(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплавів, фазовий аналіз, одержання монокристала, розшифровка та уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу, окрім розрахунків електронної структури; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).

4. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rożdżyńska-Kielbik, B., Gil, A., Chumak, I., Ehrenberg, H. (2020). New ternary MgCo_2Ga_5 and MgNi_2Ga_5 gallides. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 235(11), 513-521. (Scopus, Q3).

DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0059>

(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплавів, фазовий аналіз, рентгенівський структурний аналіз порошку, уточнення кристалічних структур, проведення кристалохімічного аналізу, окрім розрахунків електронної структури; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).

5. **Pavlyuk, N.**, Chumak, I., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H., Indris, S., Hlukhyu, V., Pöttgen, R. (2022). Mg_2MnGa_3 —An orthorhombically distorted superstructure variant of the hexagonal Laves phase MgZn_2 . *Zeitschrift für Naturforschung B*, 77(10), 727-733. (Scopus, Q3).

DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2022-0109>

(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплаву, збір дифракційних даних на рентгенівському дифрактометрі методом порошку, уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу, окрім розрахунків електронної

структури; інтерпретації результатів досліджень; редагування статті перед друком).

6. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Chumak, I., Indris, S., Ehrenberg, H.** (2022). Mg-Ni-Ga System: Phase Diagram, Structural and Hydrogenation Properties of $\text{MgNi}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$, MgNiGa , and Mg_2NiGa_3 . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43(4), 458-470. (Scopus, Q2).

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-022-00985-2>

(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез великої частини сплавів, фазовий аналіз, збір дифракційних даних на рентгенівському порошковому дифрактометрі, уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу, дослідження абсорбції водню; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).

7. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Chumak, I., Indris, S., Schwarz, B., Ehrenberg, H.** (2022). $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$: a novel three-shell gallium cluster structure. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 78(8), 455-461. (Scopus, Q3).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229622007185>

(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплаву, фазовий аналіз, одержання монокристала та збір дифракційних даних на рентгенівському дифрактометрі, уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу, окрім розрахунків електронної структури, дослідження фізичних властивостей; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).

8. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Rozdzyńska-Kielbik, B., Indris, S., Ehrenberg, H.** (2023). A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg-Co-Ga system. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 79(4). (Scopus, Q1).

DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520623004511>

(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез великої частини сплавів, зйомка на рентгенівському порошковому дифрактометрі, уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу, окрім розрахунків електронної структури; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2019).** New cubic $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{24}\text{Si}_{18}$ ordered high entropy phase. Тези XVII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2019». Львів, 2-5 червня 2019, Н-1. *(Очна участь, стендова доповідь).*
2. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Cichowicz, G., Cyrański, M.K., Ehrenberg, H. (2019).** New cubic phases in the Mg–Ni–Ga system. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds., Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019, 111. *(Очна участь, стендова доповідь).*
3. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2020).** Crystal structure of $\text{Mg}_{0.23}\text{NiSn}_{1.77}$. Abstracts of the XXII International Seminar of Physics and Chemistry of Solids and advanced Materials, Lviv, 17-19 June 2020, 21. *(Очна участь, стендова доповідь).*
4. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V. (2021)** Crystal structure of the novel MgT_6Ga_6 (T=Ni, Pd) ternary compounds. International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2021, Wrocław, Poland, 12-15 April 2021, 202. *(Дистанційна участь, стендова доповідь онлайн).*
5. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V. (2021).** New cubic disordered phase of $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16+x}\text{Ge}_{7+y}$ (x=0.05, y=0.36). XVIII наукова

конференція «Львівські хімічні читання – 2021», 31 травня – 2 червня 2021 р., Н17. *(Очна участь, стендова доповідь)*.

6. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Indris, S., Schwarz, B. (2022).** $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$: new structural type with three core-shell cluster packing. 33rd European Crystallographic Meeting: Book of abstracts, Versailles, France, August 23-27, 2022, 498-499. *(Очна участь, стендова доповідь)*.
7. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2022).** Crystal structures of intermetallic compounds with core-shell clusters. New point of view. Current problems of chemistry, materials science and ecology: Proceedings, Lutsk, Ukraine, 1-3 June 2022, 12. *(Заочна участь)*.
8. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2023)** A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg-Co-Ga system. XIX Наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2023". 29–31 травня 2023. *(Очна участь, усна доповідь)*.

Пленарні доповіді, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Павлюк Н.В., Дмитрів Г.С.** Нові кристалічні фази у системі Mg–Ni–Ga. Звітна наукова конференції Львівського національного університету ім. Івана Франка за 2019 рік, 2 лютого 2020 року. *(Очна участь, усна доповідь)*.
2. **Павлюк Н.В., Дмитрів Г.С.** Нові інтерметаліди в системах Mg–{Mn,Fe,Co}–{Al,Ga}. Звітна наукова конференції Львівського національного університету ім. Івана Франка за 2020 рік, 1 лютого 2021 року. *(Очна участь, усна доповідь)*.
3. **Павлюк Н.В., Дмитрів Г.С.** Структурні, магнітні та гідрогенсорбційні властивості сполук системи Mg–Mn–Ga. Звітна наукова конференції Львівського національного університету ім. Івана Франка за 2022 рік, 3 лютого 2023 року. *(Очна участь, усна доповідь)*.

4. **Павлюк Н.В.**, Дмитрів Г.С. Система Mg–Ni–Ga. Звітна наукова конференції Львівського національного університету ім. Івана Франка за 2021 рік, 1 лютого 2022 року. (*Очна участь, усна доповідь*).