

Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Чорна Наталія Олегівна

УДК 546.3+548.3+621.355.8

## ДИСЕРТАЦІЯ

Взаємодія компонентів у системах  $\{La, Gd\}-\{Mn, Fe\}-Zn$   
(фазові рівноваги, кристалічна структура та деякі властивості сполук)

02.00.01 – неорганічна хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Чорна Н.О.  \_\_\_\_\_

Науковий керівник – доктор хімічних наук, професор Павлюк В. В.

Львів – 2024

## АНОТАЦІЯ

Чорна Н.О. Взаємодія компонентів у системах  $\{La, Gd\}-\{Mn, Fe\}-Zn$  (фазові рівноваги, кристалічна структура та деякі властивості сполук). Дисертація на здобуття наукового ступеня за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія». – Львівський національний університет імені Івана Франка. Львів, 2024. – Львівський національний університет імені Івана Франка.

Особливість сучасного етапу розвитку хімічної промисловості, а саме синтез нових інтерметалічних сполук, дослідження їхньої кристалічної структури та фізико-хімічних властивостей полягає в тому, що за останні десятиліття удосконалюються виробничі процеси і швидко впроваджуються у виробництво принципово нові розробки та технології. Розвиток теоретичних наук, відкриття нових фундаментальних явищ та закономірностей стають основою сучасного науково-технічного прогресу. Успіхи експериментальної хімії з дослідження інтерметалідів є тим фундаментом, на який спирається розвиток сучасного хімічного виробництва та матеріалознавства.

У цій роботі вперше досліджено взаємодію компонентів у тернарних системах при 670 К (система  $La-Fe-Zn$ ) та 770 К (системи  $La-Mn-Zn$ ,  $Gd-Fe-Zn$ ,  $Gd-Mn-Zn$ ), встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи відповідних діаграм стану систем у повному концентраційному інтервалі, визначено області гомогенності, підтверджено або виявлено існування нових тернарних сполук та встановлено їх кристалічну структуру. Дослідження фазових рівноваг та кристалічної структури проводили методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії, кристалічну структуру деяких сполук встановлювали методом монокристалу. Склад деяких зразків у ролі електродних матеріалів прототипів хімічних джерел електричної енергії досліджували за допомогою рентгенівської флуоресцентної та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. З метою

пошуку нових перспективних матеріалів для акумуляторів досліджували електрохімічні та гідрогенсорбційні властивості фаз.

У досліджених потрійних системах вперше виявлено існування 10 тернарних сполук. Методом монокристалу визначено структуру 4 нових тернарних фаз, методом порошку – 5 нових тернарних фаз. Знайдено нову сполуку приблизного складу  $\sim\text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$ , кристалічна структура якої поки що не встановлена. Кристалографічні характеристики даних тернарних сполук наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Кристалографічні характеристики нових тернарних сполук у системах  $\{\text{La}, \text{Gd}\}-\{\text{Mn}, \text{Fe}\}-\text{Zn}$

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å	
				<i>a</i>	<i>c</i>
$\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$	$\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9,1251(4)	13,3333(7)
$\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$	власний	$I4_1/amd$	<i>tI128</i>	8,9777(2)	21,4820(8)
$\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9,0732(6)	13,2610(11)
$\text{LaMn}_{0,42-0,38}\text{Zn}_{0,58-0,62}$	$\text{CsCl}$	$Pm\bar{3}m$	<i>cP2</i>	3,7741(3)- 3,7785(4)	–
$\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$ ( $x = 0,25-0,30$ )	$\text{Mg}_3\text{Cd}$	$P6_3/mmc$	<i>hP8</i>	7,125(3)	5,490(3)
$\text{Gd}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9,0025(10)	13,160(3)
$\text{Gd}_{13}(\text{Fe},\text{Zn})_{58}$	$\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$	$P6_3/mmc$	<i>hP142</i>	14,306(5)	14,000(2)
$\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_{15}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	<i>hR63</i>	9,0076(2)	13,2629(6)
$\text{GdMnZn}$	$\text{CaIn}_2$	$P6_3/mmc$	<i>hP6</i>	4,192(1)	7,083(2)
$\sim\text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$	...	...	...	...	...

Сполука  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$  кристалізується у власному структурному типі, що похідний від структурного типу  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$ . У структурі наявні дві взаємовиключні позиції Zn1/Fe1 та Zn2/Fe2. Варто зазначити, що кристалічну структуру нової сполуки можна інтерпретувати як невпорядковану похідну від гексагонального типу  $\text{CaCu}_5$  (ПГ  $P6/mmm$ ) і кристалохімічно споріднену до типів  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ,

$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ge}_3\text{Zn}_6$ ,  $\text{Gd}_2\text{Co}_3\text{Zn}_{14}$ , які є поширеними для фаз з великим вмістом цинку.

Тернарна сполука  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  характеризується типовим структурним мотивом та координаційним оточенням для фаз із рідкісноземельним металом (РЗМ) та великим вмістом перехідного елемента. Кристалічна структура сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  є спорідненою зі структурами бінарних інтерметалідів систем РЗМ– $M$  (де  $M$  – перехідний метал), зокрема  $\text{LaZn}_5$  (СТ  $\text{CaCu}_5$ ) та  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ). Аналіз електронної структури (функції електронної локалізації та її ізоповерхонь) сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  підтверджує типовий металічний характер делокалізації електронів, що забезпечують металічний тип провідності. Між атомами Fe простежується посилення взаємодії, де функція електронної локалізації набуває значень  $> 0,5$ .

Аналогічно, як для сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ , для фази  $\text{LaZn}$  та моделі бінарного інтерметаліда “ $\text{LaMn}$ ” на основі експериментальних даних проведено розрахунок функції локалізації електронної густини. Навколо атомів лантану утворюється частково позитивний заряд, тоді як негативний заряд сконцентрований навколо атомів Zn чи статистичної суміші (Zn,Mn), як у випадку тернарної фази  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x$ . Такий розподіл електронів є наслідком зміщення електронної густини з атомів РЗМ до  $3d$ -перехідних елементів. У бінарній сполуці  $\text{LaZn}$  такий перерозподіл заряду спричиняє утворення аніонного 3D-каркасу з атомів цинку  $[\text{Zn}]_{\infty}^{\delta^-}$ . Подібний каркас зі статистичною сумішшю  $[\text{Mn,Zn}]_{\infty}^{\delta}$  спостерігається також у тернарній фазі  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x$ . Шари з атомів лантану будуть виконувати роль катіона (на висоті  $z = 1/2$ ). Утворення 3D-каркасу є вигідним енергетично (частка ковалентної складової у зв’язку між атомами цинку –  $i\text{CONP}(\text{Zn-Zn}) > 1 \text{ eV}$ ) та геометрично.

Іншу ситуацію спостерігаємо для моделі бінарної сполуки “ $\text{LaMn}$ ”. Ізоповерхні функції електронної локалізації не є цілісними в об’ємі сполуки, а дискретно розірвані, сконцентровані приблизно на половині зв’язку Mn–Mn. Відсутність хімічного зв’язку між атомами лантану та мангану пояснює, чому ця сполука не існує. Утворення частки ковалентного зв’язку в межах структури

сполук є локальним, тоді як усереднений тип зв'язку в загальному об'ємі структури є – металічним.

Для дослідження електрохімічного гідрування зразків зі структурою типу CsCl (ПГ  $Pm\bar{3}m$ , СП  $cP2$ ) було синтезовано бінарні і тернарні фази (табл. 2). Максимальна кількість поглинутого водню становила: 0,005 Н/ф.о. для фази  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,04$ ; 0,002 Н/ф.о. для  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,1$ ; 0,006 Н/ф.о. для  $\text{GdZn}$ ; 0,009 Н/ф.о. для  $\text{GdZn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,04$ . Легування марганцем покращує водневсорбційні властивості, однак, зразки на основі La втрачають первинну структуру.

Фази зі структурою типу  $\text{KHg}_2$  (ПГ  $Im\bar{3}m$ , СП  $oI12$ ) демонструють кращі сорбційні показники, ніж фази зі стехіометрією 1:1, зокрема максимальна кількість поглинутого водню для зразків  $\text{LaZn}_{2-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,15$ ,  $\text{LaZn}_{2-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,06$ ,  $\text{GdZn}_2$  становила 0,012 Н/ф.о., а для  $\text{GdZn}_{2-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,06$  збільшилася до 0,016 Н/ф.о. Для нелегованих бінарних фаз простежуємо втрату первинної структури внаслідок корозійних процесів в середовищі електроліту, тоді як леговані фази у ролі електродних матеріалів демонструють кращу корозійну стійкість.

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування зразків зі структурним типом  $\text{MgCu}_2$  проводили на прикладі бінарних фаз  $\text{GdMn}_2$  та  $\text{GdFe}_2$  із додаванням легуючих компонентів Zn, Ni, Co, Mg, Mn (для фази на основі  $\text{GdFe}_2$ ) та Fe (для фази на основі  $\text{GdMn}_2$ ). Легуючі добавки додавали для покращення абсорбційної здатності сплавів, корозійної стійкості у лужному середовищі 6М КОН та для зменшення аморфізації зерен досліджуваних зразків внаслідок багатьох циклів електрохімічного гідрування-дегідрування. За однакових експериментальних умов кількість поглинутого водню зростала в ряду  $\text{Zn} < \text{Mn} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$  для серії електродів на основі  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  та в ряду  $\text{Zn} < \text{Fe} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$  для серії електродів на основі  $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$ . Загалом обидві серії твердих розчинів як електродних матеріалів характеризуються подібним ефектом впливу легуючих компонентів, включаючи стабільність в середовищі

електроліту та зменшення потенціальних бар'єрів для дифузії водню в об'ємі електрода (табл. 2).

Таблиця 2 – Параметри елементарної комірки фаз зі структурою типу MgCu<sub>2</sub> до та після електрохімічного гідрування фаз

Склад сплаву/фази	Параметри елементарної комірки, Å (Å <sup>3</sup> )				ΔV/V, %
	До гідрування		Після гідрування		
	a, Å	V, Å <sup>3</sup>	a, Å	V, Å <sup>3</sup>	
GdFe <sub>2</sub>	7,376(2)	401,4(3)	7,399(1)	405,0(1)	0,89
GdFe <sub>1,94</sub> Zn <sub>0,06</sub>	7,3796(2)	401,98(4)	7,409(1)	406,8(2)	1,22
GdFe <sub>1,94</sub> Ni <sub>0,06</sub>	7,3689(3)	400,15(5)	7,3840(8)	402,6(1)	0,61
GdFe <sub>1,94</sub> Co <sub>0,06</sub>	7,3744(7)	401,0(3)	7,3824(8)	402,3(1)	0,32
GdFe <sub>1,94</sub> Mn <sub>0,06</sub>	7,3786(4)	401,72(7)	7,393(1)	404,0(2)	0,57
GdFe <sub>1,94</sub> Mg <sub>0,06</sub>	7,3882(9)	403,3(1)	7,424(1)	409,2(2)	1,46
GdMn <sub>2</sub>	7,7362(9)	463,0(2)	7,759(1)	467,1(2)	0,88
GdMn <sub>1,94</sub> Zn <sub>0,06</sub>	7,7504(6)	465,5(1)	7,7664(9)	468,4(2)	0,62
GdMn <sub>1,94</sub> Ni <sub>0,06</sub>	7,718(2)	459,7(4)	7,751(3)	465,6(6)	1,28
GdMn <sub>1,94</sub> Co <sub>0,06</sub>	7,7234(7)	460,7(1)	7,758(1)	466,9(2)	1,35
GdMn <sub>1,94</sub> Fe <sub>0,06</sub>	7,7269(8)	461,3(1)	7,739(2)	463,5(3)	0,48
GdMn <sub>1,94</sub> Mg <sub>0,06</sub>	7,7579(5)	466,92(9)	7,779(3)	470,7(5)	0,81

Для детального дослідження електрохімічної взаємодії твердих розчинів GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> та GdMn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> з літієм та натрієм провели електрохімічне літіювання та натріювання фаз у середовищі апротонного електроліту за низької густини струму (0,1 mA/cm<sup>2</sup>). Під час літіювання та натріювання фаз GdFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> та GdMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> не спостерігали включення літію чи натрію у пустоти структури. Літій заміщує атоми M-компонента у структурі, а натрій – атоми Gd. Ця різниця у взаємодії зумовлена різними значеннями атомних радіусів елементів. Параметри елементарної комірки фаз до та після літіювання та натріювання наведені у таблиці 3. Утворені тверді розчини заміщення з літієм та натрієм

характеризують більшими параметрами комірки, ніж вихідні тверді розчини  $GdFe_{2-x}Zn_x$  та  $GdMn_{2-x}Zn_x$  до літіювання і натріювання.

Таблиця 3 – Параметри комірки фаз  $GdFe_{2-x}M_x$  і  $GdMn_{2-x}M_x$  до та після електрохімічного літіювання та натріювання

Літіювання		Натріювання	
Склад фази	Параметр комірки $a$ , Å	Склад фази	Параметр комірки $a$ , Å
$GdFe_{1,80}Zn_{0,20}$	7,3801(2)	$GdFe_{1,80}Zn_{0,20}$	7,3801(2)
$GdFe_{1,80}Zn_{0,15}Li_{0,05}$	7,3861(4)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Fe_{2-x}Zn_x$	7,3791(5)
$GdFe_{1,80}Zn_{0,10}Li_{0,10}$	7,3927(5)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Fe_{2-x}Zn_x$	7,3773(5)
$GdFe_{1,80}Zn_{0,05}Li_{0,15}$	7,3991(6)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Fe_{2-x}Zn_x$	7,3765(7)
$GdMn_{1,80}Zn_{0,20}$	7,7563(3)	$GdMn_{1,80}Zn_{0,20}$	7,7563(3)
$GdMn_{1,80}Zn_{0,15}Li_{0,05}$	7,7592(4)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Mn_{2-x}Zn_x$	7,7547(5)
$GdMn_{1,80}Zn_{0,10}Li_{0,10}$	7,7631(6)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Mn_{2-x}Zn_x$	7,7533(6)
$GdMn_{1,80}Zn_{0,05}Li_{0,15}$	7,7693(7)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Mn_{2-x}Zn_x$	7,7521(8)

У результаті гідрування фаз зі структурою типу  $CaCu_5$  (ПГ  $R\bar{6}/mmm$ , СП  $hP6$ ) максимальна кількість поглинутого водню за умов експерименту для електродного матеріалу на основі  $LaZn_{5-x}Fe_x$ ,  $x = 0,3$  становить 0,030 Н/ф.о., а для  $LaZn_{5-x}Mn_x$  ( $x = 0,12$ )– 0,044 Н/ф.о. Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу під час гідрування первинна структура твердих розчинів зберігається, але простежуємо часткову аморфізацію електродного матеріалу. Як і в попередніх випадках легування марганцем покращує воднегосорбційні властивості.

Дослідження зразків із структурним типом  $Th_2Ni_{17}$  (ПГ  $R\bar{6}_3/mmc$ , СП  $hP38$ ) у ролі електродного матеріалу показало, що параметри комірки для Gd-вмісного зразка є меншими через менший радіус відповідного РЗМ порівняно з лантаном ( $r_{La} = 1,86$  Å,  $r_{Gd} = 1,78$  Å). Максимальна кількість поглинутого

гідрогену для  $\text{La}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,38$  становила 0,68 Н/ф.о., а для  $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0,38$ ) – 1,92 Н/ф.о. (табл. 4).

Таблиця 4 – Параметри комірок твердих розчинів  $R_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$  зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  до та після електрохімічного гідрування

Склад сплаву/фази	Параметри елементарної комірки, Å (Å <sup>3</sup> )		$\Delta V/V$ , %
	До гідрування	Після гідрування	
$\text{La}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ , $x = 0,38$	$a = 9,118(2)$ , $c = 8,877(4)$ , $V = 639,3(3)$	$a = 9,146(1)$ , $c = 8,944(3)$ , $V = 648,0(3)$	1,36
$\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ , $x = 0,38$	$a = 8,988(1)$ $b = 8,811(2)$ $V = 616,5(2)$	$a = 8,9929(9)$ $b = 8,858(2)$ $V = 620,4(1)$	0,63

Для фази складу  $\text{La}_{8,3}\text{Mn}_2\text{Zn}_{89,7}$  зі структурою типу  $\text{BaCd}_{11}$  (ПГ  $I4_1/amd$ , СП  $tI48$ ) у ролі електродного матеріалу максимальна кількість поглинутого гідрогену становила 0,06 Н/ф.о. Рентгенофазовий аналіз підтвердив наявність очікуваної фази, параметри комірки до гідрування становили  $a = 10,641(2)$  Å,  $c = 6,882(3)$  Å,  $V = 779,3(3)$  Å<sup>3</sup>, після гідрування  $a = 10,676(5)$  Å,  $c = 6,885(3)$  Å,  $V = 784,8(7)$  Å<sup>3</sup>. Після електрохімічного гідрування параметри комірки зростають через включення гідрогену в октаедричні пустоти структури; підтвердженням цього є відносне збільшення об'ємів елементарних комірок ( $\Delta V/V = 0,706$  %).

*Ключові слова:* ізотермічний переріз, фазові рівноваги, діаграма стану, твердий розчин, інтерметалічна сполука, кристалічна структура, електрохімічне гідрування, металогідридний акумулятор.



*Список публікацій:*

**Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:**

1. **Дичко Н.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К / **Н. Дичко**, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56, Ч. 1. – С. 46–52.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків виконано спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., дифрактограми отримано спільно з доц. Зелінською О.Я., рентгенофазовий аналіз проведено самостійно; обговорення результатів відбувалося за участю всіх авторів; написання та оформлення рукопису статті проведено спільно з доц. Зелінською О.Я. та проф. Павлюком В.В.

2. **Чорна Н.** Кристалічна структура сполуки  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  та електрохімічні властивості / **Н. Чорна**, В. Андраш, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2018 . – Вип. 59. Ч. 1. – С. 107–114.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків здійснено спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., дифрактограми отримано спільно з студ. Андраш В. та доц. Зелінською О.Я.; рентгенофазовий аналіз зразків проведено самостійно; електрохімічні дослідження здійснено спільно з наук. співроб. Корданом В.М.; обговорення результатів проведено за участю всіх авторів; підготовка рукопису статті до друку здійснено спільно з доц. Зелінською О.Я. та проф. Павлюком В.В.

3. **Chorna N.** Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn and electrochemical hydrogenation of the phases / **N. Chorna**, N. Sagan, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2018. – Vol. 11. – P. 27–33.

*Особистий внесок здобувачки:* зразки синтезовано спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., отримання дифрактограм проведено спільно з студ. Саган Н. та доц. Зелінською О.Я., рентгенофазовий аналіз зразків здійснено самостійно, електрохімічні дослідження – спільно з наук.

співроб. Корданом В.М.; обговорення результатів відбувалося за участю всіх авторів; написання та оформлення рукопису статті проведено спільно з доц. Зелінською О.Я. проф. Павлюком В.В.

4. **Chorna N.** Electrochemical hydrogenation of the  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$  phases ( $R = Y, La, Gd, Tb$ ) / **N. Chorna**, V. Kordan, V. Nytko, O. Zelinska, I. Tarasiuk, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2020. – Vol. 13 . – P. 78–84.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків проведено спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., отримання дифрактограм здійснено спільно з асп. Ниткою В. та наук. співроб. наук. співроб. Тарасюком І.І., рентгенофазовий аналіз проведено самостійно; електрохімічні дослідження, СЕМ та ЕДРС зразків здійснено спільно із наук. співроб. Корданом В.М.; обговорення результатів проведено за участю всіх авторів; написання та оформлення статті проведено спільно з доц. Зелінською О.Я., наук. співроб. Корданом В.М. та проф. Павлюком В.В.

5. **Chorna N.O.** Electrochemical hydrogenation, lithiation and sodiation of the  $GdFe_{2-x}M_x$  and  $GdMn_{2-x}M_x$  intermetallics / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, A.M. Mykhailevych, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, K. Kluziak, R.Ya. Serkiz, V.V. Pavlyuk // Ass.Chem.Chem. Technol. – 2021. – No. 2. – P. 139–149.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків проведено з наук. співроб. Зелінським А.В. та студ. Михайлович А.М., отримання дифрактограм здійснено спільно з наук. співроб. Корданом В.М., рентгенофазовий аналіз здійснено самостійно; проведення електрохімічних досліджень та отримання СЕМ-зображень та ЕДРС зразків проведено спільно з наук. співроб. Корданом В.М. та наук. співроб. Серкізом Р.Я.; дослідження з використанням методу імпедансної спектроскопії проведено у співпраці з д-р Ключак К.; обговорення результатів та підготовка рукопису статті здійснено за участю всіх авторів.

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

1. **Дичко Н.О.** Дослідження сплавів системи La–Fe–Zn при вмісті цинку 0-70 ат. % Zn / **Н.О. Дичко**, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Матер. II Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вчен. та студ. «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (19-20 жовтня 2012, м. Луцьк, Україна). – С. 59. (стендова доповідь).
2. **Дичко Н.О.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К / **Н.О. Дичко**, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Зб. наук. праць XII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2013» (26-29 травня 2013, м. Львів, Україна). – С. Н24. (стендова доповідь).
3. Sagan N.V. Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn / N.V. Sagan, **N.O. Dychko**, О.Ya, Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Матер. III Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вчен. та студ. «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (24-25 жовтня 2014, м. Луцьк, Україна). – С. 100. (стендова доповідь).
4. **Дичко Н.** Кристалічна і електронна структура сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  / **Н. Дичко**, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Зб. наук. праць XV Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2015» (24-27 травня 2015, м. Львів, Україна). – С. 268. (стендова доповідь).
5. **Dychko N.** Solid solutions on the basis of the binary phases in the {La, Gd}–Fe–Zn systems / **N. Dychko**, N. Sagan, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Proc. Intern. Scient. Congr. “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology” (September 29-October 2, 2015, Lviv, Ukraine). – P. 91. (стендова доповідь).
6. **Dychko N.O.** Phase equilibria in the {La,Gd}–Mn–Zn ternary systems at 0-70 at.% Zn / **N.O. Dychko**, V.V. Andrash, O.Yu. Porodko, O.Ya. Zelinska, V.V. Pavlyuk // Coll. Abs. XIII Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 25-29, 2016, Lviv, Ukraine). – P. 66. (стендова доповідь).
7. **Дичко Н.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Mn–Zn при 500 °С / **Н. Дичко**, В. Андраш , О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк //

- Зб. наук. праць XVI Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2017» (28-29 травня 2017, м. Львів, Україна). – С. Н48. (стендова доповідь).
8. Andrash V. Structural and electrochemical characteristics of the La–Mn–Zn Alloys / V. Andrash, N. **Chorna**, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk, R. Serkiz // Book Abs. XXI Intern. Sem. Phys. Chem. Solids Adv. Mater. (June 10-13, 2018, Czestochowa, Poland). – P. 85. (стендова доповідь).
9. Andrash V. Isothermal section of the La–Mn–Zn phase diagram at 500°C / V. Andrash, N. **Chorna**, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk, R. Serkiz // Тези доп. XX Укр. конф. з неорг. хімії за уч. закорд. учених до 100-річчя засн. Нац. акад. наук Укр. (17-20 вересня 2018, м. Дніпро, Україна). – С. 92. (стендова доповідь).
10. **Чорна Н.О.** Структурні та електрохімічні характеристики фаз  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Fe}_x$  та  $\text{GdZn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,4$  / **Н.О. Чорна**, І.Ю. Думас, Л.В. Мирош, О.Я. Зелінська, В.М. Кордан, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // V Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вчен. та студент. «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (25-26 жовтня 2018, м. Луцьк, Україна). – С. 68–70. (стендова доповідь).
11. **Чорна Н.О.** Синтез та електрохімічне гідрування фаз системи Gd–Fe–Zn із стехіометрією 1:2 / **Н.О. Чорна**, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // II Міжн. (XII Укр.) наук. конф. студ., асп. і молод. учен. «Хімічні проблеми сьогодення» (19-21 березня 2019, м. Вінниця, Україна). – С. 67. (стендова доповідь).
12. **Чорна Н.** Електрохімічні властивості деяких інтерметалідів зі структурою CsCl,  $\text{KHg}_2$  та  $\text{MgCu}_2$  / **Н. Чорна**, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, Г. Ковальські, Р. Серкіз, В. Павлюк // Зб. наук. праць XVII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2019» (2-5 червня 2019, м. Львів, Україна). – С. У9. (усна доповідь).
13. **Chorna N.** Crystal structure of new zinc-rich ternary compounds  $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) / **N. Chorna**, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy,

- V. Kordan, and A. Mar // Coll. Abs. XIV Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine). – P. 119. (стендова доповідь).
14. **Chorna N.O.** The influence of doping components on the electrochemical hydrogenation of the  $GdFe_{2-x}M_x$  phases / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinsky, V.V. Pavlyuk // Book Abs. III Intern. (XIII Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (March 25-27, 2020, Vinnytsia, Ukraine). – P. 62. (стендова доповідь).
15. **Чорна Н.О.** Електрохімічне гідрування інтерметаліду  $GdMn_2$  та його легованих похідних / **Н.О. Чорна**, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Тези допов. XXI Міжнар. конф. студ., асп. та молод. вчен. «Сучасні проблеми хімії» (20-22 травня 2020, м. Київ, Україна). – С. 131. (стендова доповідь).
16. **Chorna N.** Crystal structure of the new ternary compound  $La_3Fe_{6.36}Zn_{29.64}$  / **N. Chorna**, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy, V. Kordan, A. Mar // Book Abs. XXII Intern. Sem. Phys. Chem. Solids (eISPCS'20) (June 17-19, Ukraine, Lviv). – P. 34. (стендова доповідь).
17. **Чорна Н.** Електрохімічне гідрування фаз  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$ , ( $R = La, Gd$ ) / **Н. Чорна**, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Матер. VI Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вч. та студ. «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (16-17 жовтня 2020, м. Луцьк, Україна). – С. 44–45. (стендова доповідь).
18. **Chorna N.O.** Solubility of manganese in the binary La–Zn and Gd–Zn intermetallics / **N.O. Chorna**. V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Book Abs. IV Intern. (XIV Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (CCP-2021) (March 23-25, Vinnytsia, Ukraine). – P. 72. (стендова доповідь).
19. **Чорна Н.О.** Кристалічна структура сполуки  $LaMn_{0,42-0,38}Zn_{0,58-0,62}$  / **Н.О. Чорна**, Г.С. Дмитрів, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк, А. Мар // Зб. наук. праць XVIII Наук. конф «Львівські хімічні

- читання – 2021» (31 травня - 2 червня 2021, м. Львів, Україна). – С. Н34.  
(стендова доповідь).
20. **Chorna N.** New ternary compound  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Zn}_{1+x}$ ,  $-0.075 \leq x \leq 0.075$  / **N. Chorna**, O. Porodko, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Book Abs. VI Intern. (XVI Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (CCP-2023) (March 21-23, 2023, Vinnytsia, Ukraine). – P. 42. (стендова доповідь).
21. **Чорна Н.** Структурні та електрохімічні характеристики інтерметалідів систем  $\{\text{La, Gd}\}-\{\text{Mn, Fe}\}-\text{Zn}$  / Н. Чорна, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, А. Михайлович, Р. Серкіз, К. Клузяк, В. Павлюк // Зб. наук. праць XIX Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2023» (29-31 травня 2023 року, м. Львів, Україна). – С. 52. (усна доповідь).
22. **Chorna N.** New ternary compounds of the  $\text{La-Mn-Zn}$  system / **N. Chorna**, V. Andrash, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 25-27, 2023, Lviv, Ukraine). – P. 95. (стендова доповідь).

## SUMMARY

Chorna N.O. Interaction of components in the systems {La, Gd}–{Mn, Fe}–Zn (phase equilibria, crystal structure and some properties of compounds). Qualifying scientific work on the rights of a manuscript. Thesis for the degree of candidate of chemical sciences in a speciality 02.00.01 “Inorganic Chemistry”. – Ivan Franko National University of Lviv. Lviv, 2024. – Ivan Franko National University of Lviv.

A feature of the current stage in the development of the chemical industry, namely the synthesis of new intermetallic compounds, the study of their crystal structure and physicochemical properties, etc., is that over the past decades, old production processes have been improved and fundamentally new ones, discovered by scientists, are quickly introduced into production. While recently, many improvements were the result of many years of empirical research, now science has reached such a height and is developing at such a rapid pace that it is possible to improve material production on a scientific basis. The development of theoretical sciences and the discovery of new phenomena and regularities are the basis of modern scientific and technological progress. The successes of experimental chemistry in the study of intermetallic compounds are the foundation on which the development of modern chemical production is based.

In this work, the interaction of components in the ternary systems at 670 K (La–Fe–Zn system) and 770 K (La–Mn–Zn, Gd–Fe–Zn, Gd–Mn–Zn systems) is studied, the phase equilibria are established, and the isothermal sections of the corresponding phase diagrams of the systems in the entire concentration range were constructed. New ternary compounds were confirmed or found for the first time, and their crystal structures and homogeneity ranges were established. Investigation of the phase equilibria and crystal structure was carried out by the methods of X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy; the crystal structure of some samples was determined by X-ray single crystal diffraction. The composition of some samples as electrode materials in prototypes of chemical sources of electrical energy was investigated using X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray spectroscopy. In

order to find new promising materials for batteries, the electrochemical and sorption properties of the phases were studied.

The existence of 10 ternary compounds was found in the investigated ternary for the first time. The structure of 4 new ternary phases was determined by the X-ray single crystal diffraction, and 5 new ternary phases were determined by X-ray powder diffraction. A new compound of approximate composition  $\sim\text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$ , the structure of which has not yet been established, was detected. The crystallographic characteristics of these ternary compounds are shown in Table 1.

Table 1 – Crystallographic characteristics of new ternary compounds in systems  $\{\text{La, Gd}\}-\{\text{Mn, Fe}\}-\text{Zn}$

Composition of alloy	Structure type	Space group	Pearson code	Lattice parameters, Å	
				<i>a</i>	<i>c</i>
$\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$	$\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9.1251(4)	13.3333(7)
$\text{LaFe}_{2.12}\text{Zn}_{9.88}$	own	$I4_1/amd$	<i>tI128</i>	8.9777(2)	21.4820(8)
$\text{La}_2\text{Mn}_{2.25}\text{Zn}_{14.75}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9.0732(6)	13.2610(11)
$\text{LaMn}_{0.42-0.38}\text{Zn}_{0.58-0.62}$	CsCl	$Pm\bar{3}m$	<i>cP2</i>	3.7741(3)- 3.7785(4)	–
$\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}(x=0.25-0.30)$	$\text{Mg}_3\text{Cd}$	$P6_3/mmc$	<i>hP8</i>	7.125(3)	5.490(3)
$\text{Gd}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9.0025(10)	13.160(3)
$\text{Gd}_{13}(\text{Fe,Zn})_{58}$	$\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$	$P6_3/mmc$	<i>hP142</i>	14.306(5)	14.000(2)
$\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_{15}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	<i>hR63</i>	9.0076(2)	13.2629(6)
$\text{GdMnZn}$	$\text{CaIn}_2$	$P6_3/mmc$	<i>hP6</i>	4.192(1)	7.083(2)
$\sim\text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$	...	...	...	...	...

The  $\text{LaZn}_{9.88}\text{Fe}_{2.12}$  compound crystallizes in its own structure type which is derived from the  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$ -type structure. The structure has two split positions mutually exclusive Zn1/Fe1 and Zn2/Fe2. It is worth noting that the crystal structure of the new compound can be interpreted as a disordered derivative of the hexagonal type  $\text{CaCu}_5$  (space group  $P6/mmm$ ) and crystal chemically related to the types  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ,



$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ge}_3\text{Zn}_6$ ,  $\text{Gd}_2\text{Co}_3\text{Zn}_{14}$ , which are common for phases with a high zinc content.

The ternary compound  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  is characterized by a typical structural motif and coordination environment for phases with a rare earth metal ( $R$ ) and a high transition element content. The crystal structure of the  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  compound is related to the structures of the binary phases of the  $R$ – $M$  systems (where  $M$  is a transition metal), in particular,  $\text{LaZn}_5$  (CT  $\text{CaCu}_5$ ) and  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$  (CT  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ).

The analysis of the electronic structure (function of electron localization and its isosurfaces) of the compound  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  shows the typical metallic character of electron delocalization, which provides a metallic type of conductivity. Between the Fe-atoms, we trace the strengthening of the interaction (part of the covalent component of the chemical bond), where the electron localization function acquires values  $> 0.5$ .

Similarly to the  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  compound, the electronic localization function was calculated for the  $\text{LaZn}$  compound and the model of the binary intermetalide “LaMn” on the basis of experimental data. A partially positive charge is formed around the lanthanum atoms, while the negative charge is concentrated around the Zn atoms or statistical mixture (Zn,Mn) in the case of a ternary compound  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x$ . This phenomenon is a consequence of the shift of the electron density of the  $R$  atom to the  $3d$  transition elements. In the binary compound  $\text{LaZn}$ , such charge redistribution forms an anionic 3D framework of zinc atoms  $[\text{Zn}]_{\infty}^{\delta-}$ . A similar frame with a statistical mixture of  $[\text{Mn},\text{Zn}]_{\infty}^{\delta-}$  is formed in a ternary compound  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x$ . Layers of lanthanum atoms will play the role of a cation (at a height of  $z = 1/2$ ). The formation of a 3D framework is energetically advantageous (a significant proportion of covalent bonding between zinc atoms:  $-i\text{COHP}(\text{Zn-Zn}) > 1$  eV) and geometrically.

A different situation is observed for the model compound “LaMn”. The isosurface functions of electron localization are not integral in the volume of the compound, but are discretely broken, concentrated approximately on the half of the Mn–Mn bond. The lack of a chemical bonding between lanthanum and manganese atoms explains why this compound does not exist. The formation of a part of the

covalent bonding within the structure of compounds is local, while the averaged type of bonding in the volume is, of course, metallic.

Binary and ternary phases were synthesized to study the electrochemical hydrogenation of samples with a CsCl-type structure (space group  $Pm\bar{3}m$ , Pearson code  $cP2$ ) (Table 2). The maximum amount of absorbed hydrogen was: 0.005 H/f.u. for the phase  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0.04$ ; 0.002 H/f.u. for  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0.1$ ; 0.006 H/f.u. for  $\text{GdZn}$ ; 0.009 H/f.u. for  $\text{GdZn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0.04$ . Doping with manganese improves hydrogen sorption properties; however, La-based samples lose their primary structure.

Hydrogenation of phases with the  $\text{KHg}_2$ -type structure (space group  $Imma$ , Pearson code  $oI12$ ) demonstrates better sorption parameters, in particular, the maximum amount of absorbed hydrogen for the samples  $\text{LaZn}_{2-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0.15$ ,  $\text{LaZn}_{2-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0.06$ ,  $\text{GdZn}_2$  was 0.012 H/f.u., and for  $\text{GdZn}_{2-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0.06$  increased to 0.016 H/f.u. For unalloyed binary phases, the loss of the primary structure as a result of corrosion processes in the electrolyte environment was observed, while alloyed phases in the role of electrode materials demonstrate better corrosion resistance.

The study of the efficiency of electrochemical hydrogenation of samples with  $\text{MgCu}_2$ -type structure was carried out on the example of binary phases  $\text{GdMn}_2$  and  $\text{GdFe}_2$  with the addition of alloying components Zn, Ni, Co, Mg, Mn (for the phase based on  $\text{GdFe}_2$ ) and Fe (for the phase based on  $\text{GdMn}_2$ ). Alloying additives were added to improve the absorptive capacity of the alloys, corrosion resistance in the alkaline medium of 6M KOH and to reduce the amorphization of the grains of the studied samples as a result of many cycles of electrochemical hydrogenation-dehydrogenation. Under the same experimental conditions, the amount of absorbed hydrogen increased in the series  $\text{Zn} < \text{Mn} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$  for electrodes based on  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  and in the series  $\text{Zn} < \text{Fe} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$  for electrodes based on  $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$ . In general, both series of solid solutions as electrode materials are characterized by a similar effect of the influence of alloying components, including stability in the

electrolyte environment and reduction of potential barriers for hydrogen diffusion in the electrode volume (Table 2).

Table 2 – Parameters of the unit cell of a phase with a MgCu<sub>2</sub>-type structure before and after electrochemical hydrogenation of phases

Composition of alloy/phase	Lattice parameters, Å (Å <sup>3</sup> )				$\Delta V/V$ , %
	Before hydrogenation		After hydrogenation		
	$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	
GdFe <sub>2</sub>	7.376(2)	401.4(3)	7.399(1)	405.0(1)	0.89
GdFe <sub>1.94</sub> Zn <sub>0.06</sub>	7.3796(2)	401.98(4)	7.409(1)	406.8(2)	1.22
GdFe <sub>1.94</sub> Ni <sub>0.06</sub>	7.3689(3)	400.15(5)	7.3840(8)	402.6(1)	0.61
GdFe <sub>1.94</sub> Co <sub>0.06</sub>	7.3744(7)	401.0(3)	7.3824(8)	402.3(1)	0.32
GdFe <sub>1.94</sub> Mn <sub>0.06</sub>	7.3786(4)	401.72(7)	7.393(1)	404.0(2)	0.57
GdFe <sub>1.94</sub> Mg <sub>0.06</sub>	7.3882(9)	403.3(1)	7.424(1)	409.2(2)	1.46
GdMn <sub>2</sub>	7.7362(9)	463.0(2)	7.759(1)	467.1(2)	0.88
GdMn <sub>1.94</sub> Zn <sub>0.06</sub>	7.7504(6)	465.5(1)	7.7664(9)	468.4(2)	0.62
GdMn <sub>1.94</sub> Ni <sub>0.06</sub>	7.718(2)	459.7(4)	7.751(3)	465.6(6)	1.28
GdMn <sub>1.94</sub> Co <sub>0.06</sub>	7.7234(7)	460.7(1)	7.758(1)	466.9(2)	1.35
GdMn <sub>1.94</sub> Fe <sub>0.06</sub>	7.7269(8)	461.3(1)	7.739(2)	463.5(3)	0.48
GdMn <sub>1.94</sub> Mg <sub>0.06</sub>	7.7579(5)	466.92(9)	7.779(3)	470.7(5)	0.81

For a detailed study of the electrochemical reactions of GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> and GdMn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> with lithium and sodium at room temperature, electrochemical lithiation and sodiation were carried out at low current density (0.1 mA/cm<sup>2</sup>). During the lithiation and sodiation of GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> and GdMn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> phases, no inclusion of lithium or sodium in the voids of the structure was observed. Lithium substitutes atoms of the *M*-component in the structure and sodium substitutes Gd-atoms. Different values of the atomic radii of the elements cause this difference in interaction. The lattice parameters of the phases before and after lithiation and sodiation are shown in Table 3. The formed solid solutions of substitution with lithium and sodium are

characterized by larger lattice parameters than the initial solid solutions of  $\text{GdFe}_{2-x}\text{Zn}_x$  and  $\text{GdMn}_{2-x}\text{Zn}_x$  before lithiation and sodiation.

Table 3 – Lattice parameters of  $\text{GdFe}_{2-x}\text{Zn}_x$  and  $\text{GdMn}_{2-x}\text{Zn}_x$  alloys before and after lithiation and sodiation

Lithiation		Sodiation	
Phase composition	Lattice parameter $a$ , Å	Phase composition	Lattice parameter $a$ , Å
$\text{GdFe}_{1.80}\text{Zn}_{0.20}$	7.3801(2)	$\text{GdFe}_{1.80}\text{Zn}_{0.20}$	7.3801(2)
$\text{GdFe}_{1.80}\text{Zn}_{0.15}\text{Li}_{0.05}$	7.3861(4)	$\text{Gd}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x$	7.3791(5)
$\text{GdFe}_{1.80}\text{Zn}_{0.10}\text{Li}_{0.10}$	7.3927(5)	$\text{Gd}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x$	7.3773(5)
$\text{GdFe}_{1.80}\text{Zn}_{0.05}\text{Li}_{0.15}$	7.3991(6)	$\text{Gd}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x$	7.3765(7)
$\text{GdMn}_{1.80}\text{Zn}_{0.20}$	7.7563(3)	$\text{GdMn}_{1.80}\text{Zn}_{0.20}$	7.7563(3)
$\text{GdMn}_{1.80}\text{Zn}_{0.15}\text{Li}_{0.05}$	7.7592(4)	$\text{Gd}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x$	7.7547(5)
$\text{GdMn}_{1.80}\text{Zn}_{0.10}\text{Li}_{0.10}$	7.7631(6)	$\text{Gd}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x$	7.7533(6)
$\text{GdMn}_{1.80}\text{Zn}_{0.05}\text{Li}_{0.15}$	7.7693(7)	$\text{Gd}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x$	7.7521(8)

As a result of the hydrogenation of the phases with a  $\text{CaCu}_5$ -type structure (space group  $P6/mmm$ , Pearson code  $hP6$ ), the maximum amount of absorbed hydrogen under the experimental conditions for the electrode material based on  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0.3$  is 0.030 H/f.u., and for  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0.12$ ) is 0.044 H/f.u. According to the results of X-ray phase analysis, during hydrogenation, the primary structure of solid solutions is preserved, but partial amorphization of the electrode material is observed. As in previous cases, doping with manganese improves hydrogen sorption properties.

The study of samples with the  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure (space group  $P6_3/mmc$ , Pearson code  $hP38$ ) as an electrode material showed that the lattice parameters for the Gd-containing sample are smaller due to the smaller radius of the corresponding rare earth compared to lanthanum ( $r_{\text{La}} = 1.86$  Å,  $r_{\text{Gd}} = 1.78$  Å). The maximum amount

of absorbed hydrogen for  $\text{La}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0.38$  was 0.68 H/f.o., and for  $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0.38$ ) was 1.92 H/f.u. (Table 4).

Table 4 – Lattice parameters of  $R_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$  solid solutions with  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure before and after electrochemical hydrogenation

Composition of alloy/phase	Lattice parameters, Å (Å <sup>3</sup> )		$\Delta V/V$ , %
	Before hydrogenation	After hydrogenation	
$\text{La}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ $x = 0.38$	$a = 9.118(2)$ , $c = 8.877(4)$ , $V = 639.3(3)$	$a = 9.146(1)$ , $c = 8.944(3)$ , $V = 648.0(3)$	1.36
$\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ $x = 0.38$	$a = 8.988(1)$ , $b = 8.811(2)$ , $V = 616.5(2)$	$a = 8.9929(9)$ , $b = 8.858(2)$ , $V = 620.4(1)$	0.63

For the  $\text{La}_{8.3}\text{Mn}_2\text{Zn}_{89.7}$  sample with the  $\text{BaCd}_{11}$  type structure (space group  $I4_1/amd$ , Pearson code  $tI48$ ), the maximum amount of absorbed hydrogen was 0.06 H/f.u. X-ray phase analysis confirmed the presence of the expected phase, lattice parameters before hydrogenation were  $a = 10.641(2)$  Å,  $c = 6.882(3)$  Å,  $V = 779.3(3)$  Å<sup>3</sup>, and after hydrogenation  $a = 10.676(5)$  Å,  $c = 6.885(3)$  Å,  $V = 784.8(7)$  Å<sup>3</sup>. After electrochemical hydrogenation, the lattice parameters increase as a result of the inclusion of hydrogen into the octahedral voids of the structure; confirmation of this is the relative increase in unit cell volumes ( $\Delta V/V = 0.706$  %).

*Keywords:* isothermal section, phase equilibria, phase diagram, solid solution, intermetallic compound, crystal structure, electrochemical hydrogenation, chemical source of electrical energy, metal hydride battery.

*List of publications:***Publications in which the main scientific results of the thesis are published:**

1. **Dychko N.** Isothermal section of the La–Fe–Zn phase diagram at 670 K / **N. Dychko**, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // *Visn. Lviv. Univ., Ser. Chem.* –2015. – Vol. 56, Is. 1. – P. 46–52. [in Ukrainian]

*Personal contribution of the applicant:* synthesis of samples was carried out together with Dr. A.V. Zelinskiy, powder patterns were obtained together with Assoc. Prof. O.Ya. Zelinska, X-ray phase analysis was performed independently; discussion of the results was carried out with all coauthors; writing and preparation of the manuscript was carried out with Assoc. Prof. O.Ya. Zelinska and Prof. V.V. Pavlyuk.

2. **Chorna N.** Crystal structure of the compound  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  and electrochemical properties / **N. Chorna**, V. Andrash, V. Kordan, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // *Visn. Lviv. Univ., Ser. Chem.* – 2018. – Vol. 59, Is. 1. – P. 107–114. [in Ukrainian]

*Personal contribution of the applicant:* synthesis of samples was carried out together with Dr. A.V. Zelinskiy, X-ray powder data were collected with a student V. Andrash and Assoc. Prof. O.Ya. Zelinska, X-ray phase analysis was performed independently; electrochemical investigations were conducted with Dr. V.M. Kordan; discussion of the results was carried out with all authors; preparation of the manuscript for publication was carried out with Assoc. Prof. O.Ya. Zelinska and Prof. V.V. Pavlyuk.

3. **Chorna N.** Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn and electrochemical hydrogenation of the phases / **N. Chorna**, N. Sagan, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // *Chem. Met. Alloys.* – 2018. – Vol. 11. – P. 27-33.

*Personal contribution of the applicant:* synthesis of samples was carried out together with Dr. A.V. Zelinskiy, powder patterns were obtained together with a student N. Sagan and Assoc. Prof. O.Ya. Zelinska, X-ray phase analysis was performed independently, electrochemical investigations were conducted with

Dr. V.M. Kordan; discussion of the results was carried out with all authors; writing and preparation of the manuscript was prepared with Assoc. Prof. O.Ya. Zelinska and Prof. V.V. Pavlyuk.

4. **Chorna N.** Electrochemical hydrogenation of the  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$  phases ( $R = Y, La, Gd, Tb$ ) / **N. Chorna**, V. Kordan, V. Nytko, O. Zelinska, I. Tarasiuk, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2020. – Vol. 13. – P. 78-84.

*Personal contribution of the applicant:* synthesis of samples was carried out together with Dr. A.V. Zelinskiy, X-ray powder data were collected with a PhD student V. Nytko and Dr. I.I. Tarasiuk: X-ray phase analysis was carried out independently; electrochemical investigations, SEM and EDRS of the samples were performed together with Dr. V.M. Kordan; discussion of the results was carried out with the participation of all authors; manuscript for publication was prepared with Assoc. Prof. O.Ya. Zelinska, Dr. V.M. Kordan and Prof. V.V. Pavlyuk.

5. **Chorna N.O.** Electrochemical hydrogenation, lithiation and sodiation of the  $GdFe_{2-x}M_x$  and  $GdMn_{2-x}M_x$  intermetallics / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, A.M. Mykhailevych, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, K. Kluziak, R.Ya. Serkiz, V.V. Pavlyuk//Iss. Chem. Chem. Technol. – 2021. – No. 2. – P. 139-149.

*Personal contribution of the applicant:* synthesis of samples was carried out together with Dr. A.V. Zelinskiy and a student A.M. Mykhailevych, powder patterns were obtained with Dr. V.M. Kordan; X-ray phase analysis was performed independently; electrochemical investigations, SEM and EDRS of the samples were performed together with Dr. V.M. Kordan and a researcher R.Ya. Serkiz; impedance spectroscopy of the samples was performed in collaboration with Dr. Karolina Kluziak; discussion of the results and preparation of the manuscript was carried out with all authors.

**Scientific works which testify the approbation of the results of the thesis:**

1. **Dychko N.O.** Investigation of alloys of La–Fe–Zn system at zinc content 0–70 at. % Zn / **N.O. Dychko**, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Mater. II Ukr. Scient. Pract. Conf. Young Scient. Stud. “Physics and Chemistry of the Solid State. Status, Achievements and Prospects” (October 19–20, 2012, Lutsk, Ukraine). – P. 59. (poster presentation) [in Ukrainian].
2. **Dychko N.O.** Isothermal section of the La–Fe–Zn phase diagram at 670 K / **N.O. Dychko**, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Coll. Abs. XII Scient. Conf. “Lviv Chemical Readings – 2013” (May 26–29, 2013, Lviv, Ukraine). – P.H24. (poster presentation) [in Ukrainian].
3. Sagan N.V. Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn / N.V. Sagan, **N.O. Dychko**, O.Ya Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Mater. III Ukr. Scient. Pract. Conf. Young Scient. Stud. “Physics and Chemistry of the Solid State. Status, Achievements and Prospects” (October 24–25, 2014, Lutsk, Ukraine). – P. 100. (poster presentation).
4. **Dychko N.** Crystal and electronic structure of a compound  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  / **N. Dychko**, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Coll. Abs. XV Scient. Conf. “Lviv Chemical Readings – 2015” (May 24–27, 2015, Lviv, Ukraine). – P. 268. (poster presentation) [in Ukrainian].
5. **Dychko N.** Solid solutions on the basis of the binary phases in the {La, Gd}–Fe–Zn systems / **N. Dychko**, N. Sagan, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Proc. Int. Scient. Congr. “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology” (September 29–October 2, 2015, Lviv, Ukraine). – P. 91. (poster presentation).
6. **Dychko N.O.** Phase equilibria in the {La, Gd}–Mn–Zn ternary systems at 0–70 at.% Zn / **N.O. Dychko**, V.V. Andrash, O.Yu. Porodko, O.Ya. Zelinska and V.V. Pavlyuk // Coll. Abs. XIII Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 25–29, 2016, Lviv, Ukraine). – P. 66. (poster presentation).
7. **Dychko N.** Isothermal section of the La–Mn–Zn phase diagram at 500°C / **N. Dychko**, V. Andrash, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk / Coll.



- Abs. XVI Scient. Conf. “Lviv Chemical Readings – 2017” (May 28-29, 2017, Lviv, Ukraine). – P. H48. (poster presentation) [in Ukrainian].
8. Andrash V. Structural and electrochemical characteristics of the La–Mn–Zn Alloys / V. Andrash, **N. Chorna**, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk, R. Serkiz // Book Abs. XXI Intern. Sem. Phys. Chem. Solids Adv. Mater. (June 10-13, 2018, Częstochowa, Poland). – P. 85. (poster presentation).
  9. Andrash V. Isothermal section of the La–Mn–Zn phase diagram at 500°C / V. Andrash, **N. Chorna**, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk, R. Serkiz // Book Abs. XX Ukr. Conf. Inorg. Chem. to the 100<sup>th</sup> Anniv. Found. Nation. Acad. Sci. Ukr. (September 17-20, 2018, Dnipro, Ukraine). – P. 92. (poster presentation).
  10. **Chorna N.O.** Structural and electrochemical characteristics of the phases  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Fe}_x$  and  $\text{GdZn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,4$  / **N.O. Chorna**, I.Yu. Dumas, L.V. Myrosh, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Mater. V Ukr. Scient. Pract. Conf. Young Scient. Stud. “Physics and Chemistry of the Solid State. Status, Achievements and Prospects” (October 25-26, 2018, Lutsk, Ukraine). – P. 68-70. (poster presentation) [in Ukrainian].
  11. **Chorna N.O.** Synthesis and electrochemical hydrogenation of phases of the Gd–Fe–Zn system with stoichiometry 1: 2 / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskyy, V.V. Pavlyuk // II Intern. (XII Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (March 19-21, 2019, Vinnytsia, Ukraine). – P 67. (poster presentation) [in Ukrainian].
  12. **Chorna N.** Electrochemical properties of some intermetallics with the structure of CsCl,  $\text{KHg}_2$  та  $\text{MgCu}_2$  / **N. Chorna**, V. Kordan, O. Zelinska, A. Zelinskiy, G. Kovalski, R. Serkiz, V. Pavlyuk // Coll. Abs. XVII Scient. Conf. “Lviv Chemical Readings – 2019” (June 2-5, 2019, Lviv, Ukraine). – P. Y9. (oral presentation) [in Ukrainian].
  13. **Chorna N.** Crystal structure of new zinc-rich ternary compounds  $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) / **N. Chorna**, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy,

- V. Kordan, and A. Mar // Coll. Abs. XIV Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine). – P 119. (poster presentation).
14. **Chorna N.O.** The influence of doping components on the electrochemical hydrogenation of the  $GdFe_{2-x}M_x$  phases / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Book Abs. III Intern. (XIII Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (March 25–27, 2020, Vinnytsia, Ukraine). – P 62. (poster presentation).
15. **Chorna N.O.** Electrochemical hydrogenation of  $GdMn_2$  intermetallic and its doped derivatives / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Coll. Abs. XXI Intern. Conf. Stud., PhD Stud. and Young Scient. “Modern Chemistry Problems” (May 20-22, 2020, Kyiv, Ukraine). – P. 131. (poster presentation) [in Ukrainian].
16. **Chorna N.** Crystal structure of the new ternary compound  $La_3Fe_{6.36}Zn_{29.64}$  / N. Chorna, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy, V. Kordan, A. Mar // Book Abs. XXII Intern. Sem. Phys. Chem. Solids (eISPCS’20) (June 17-19, 2020, Lviv, Ukraine). – P. 34. (poster presentation).
17. **Chorna N.** Electrochemical hydrogenation of the  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$ , ( $R = La, Gd$ ) phases / **N. Chorna**, V. Kordan, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Mater. VI Ukr. Scient. Pract. Conf. Young Scient. Stud. “Physics and Chemistry of the Solid State. Status, Achievements and Prospects” (October 16-17, 2020, Lutsk, Ukraine). – P. 44-45. (poster presentation) [in Ukrainian].
18. **Chorna N.O.** Solubility of manganese in the binary La–Zn and Gd–Zn intermetallics / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Book Abs. IV Intern. (XIV Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (CCP-2021) (March 23-25, 2021, Vinnytsia, Ukraine). – P. 72. (poster presentation).
19. **Chorna N.O.** Crystal structure of the compound  $LaMn_{0.42-0.38}Zn_{0.58-0.62}$  / **N.O. Chorna**, G.S. Dmytriv, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk, A. Mar // Coll. Abs. XVIII Scient. Conf. “Lviv Chemical

- Readings – 2021” (May 31 - June 2, 2021, Lviv, Ukraine). – P. H34. (poster presentation) [in Ukrainian].
20. **Chorna N.** New ternary compound  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Zn}_{1+x}$ ,  $-0.075 \leq x \leq 0.075$  / N. Chorna, O. Porodko, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Book Abs. VI Intern. (XVI Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (CCP-2023) (March 21-23, 2023, Vinnytsia, Ukraine). – P. 42. (poster presentation).
21. **Chorna N.** Structural and electrochemical characteristics of intermetallics of the systems  $\{\text{La, Gd}\}-\{\text{Mn, Fe}\}-\text{Zn}$  / N. Chorna, V. Kordan, O. Zelinska, A. Zelinskiy, A. Mykhailevych, R. Serkiz, K. Kluziak, V. Pavlyuk // Coll. Abs. XIX Scient. Conf. “Lviv Chemical Readings – 2023” (May 29–31, 2023, Lviv, Ukraine). – P. 52. (oral presentation) [in Ukrainian].
22. **Chorna N.** New ternary compounds of the La-Mn-Zn system / **N. Chorna**, V. Andrash, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 25-27, 2023, Lviv, Ukraine). – P. 95. (poster presentation).

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ . . . . .	5
ВСТУП . . . . .	6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ . . . . .	11
1.1 Вихідні компоненти . . . . .	11
1.2 Подвійні системи . . . . .	12
1.2.1 Система La–Mn. . . . .	12
1.2.2 Система La–Fe. . . . .	13
1.2.3 Система La–Zn. . . . .	14
1.2.4 Система Gd–Mn . . . . .	16
1.2.5 Система Gd–Fe . . . . .	17
1.2.6 Система Gd–Zn. . . . .	19
1.2.7 Система Mn–Zn . . . . .	21
1.2.8 Система Fe–Zn . . . . .	24
1.3 Потрійні системи . . . . .	26
1.3.1 Системи $R-\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}-Zn$ . . . . .	26
1.3.2 Системи $R-\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}-\{Cd, Hg\}$ . . . . .	38
1.4 Висновки з огляду літератури. . . . .	43
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ. . . . .	45
2.1 Приготування зразків. . . . .	45
2.1.1 Вихідні матеріали . . . . .	45
2.1.2 Синтез зразків та контроль складу. . . . .	45
2.1.3 Термічна обробка сплавів. . . . .	45
2.2 Рентгенофазовий аналіз . . . . .	46
2.3 Рентгеноструктурний аналіз . . . . .	46
2.4 Спектральні методи аналізу. . . . .	48
2.5 Електрохімічне дослідження сплавів . . . . .	50
2.6 Вольтамперні дослідження . . . . .	51
2.7 Розрахунок функції локалізації електронної густини. . . . .	51

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	52
3.1 Система La–Fe–Zn.....	52
3.1.1 Фазові рівноваги та ізотермічний переріз діаграми стану в системі La–Fe–Zn при 670 К.....	52
3.1.2 Кристалічна структура сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ .....	57
3.1.3 Кристалічна структура сполуки $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$ .....	59
3.2 Система La–Mn–Zn.....	63
3.2.1 Фазові рівноваги та ізотермічний переріз діаграми стану в системі La–Mn–Zn при 770 К.....	63
3.2.2 Кристалічна структура сполуки $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$ .....	67
3.2.3 Кристалічна структура фази $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ , $x = 0-0,36$ .....	70
3.2.4 Кристалічна структура фази $\text{LaMn}_{0,42-0,38}\text{Zn}_{0,58-0,62}$ .....	73
3.2.5 Кристалічна структура сполуки $\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$ , $x = 0,25-0,30$ .....	76
3.3 Система Gd–Fe–Zn.....	78
3.3.1 Фазові рівноваги та ізотермічний переріз діаграми стану в системі Gd–Fe–Zn при 770 К.....	78
3.3.2 Кристалічна структура сполуки $\text{Gd}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$ .....	82
3.3.3 Кристалічна структура сполуки $\text{Gd}_{13}\text{Fe}_3\text{Zn}_{55}$ .....	84
3.4 Система Gd–Mn–Zn.....	87
3.4.1 Фазові рівноваги та ізотермічний переріз діаграми стану в системі Gd–Mn–Zn при 770 К.....	87
3.4.2 Кристалічна структура сполуки $\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_{15}$ .....	92
3.4.3 Кристалічна структура сполуки $\text{GdMnZn}$ .....	94
3.5 Електрохімічні властивості фаз.....	97
3.5.1 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу CsCl.....	97
3.5.2 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу $\text{KHg}_2$ .....	101
3.5.3 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу $\text{MgCu}_2$ .....	104
3.5.3.1 Вплив легуючого компонента на гідрогенсорбційні властивості фаз зі структурою $\text{MgCu}_2$ .....	105

3.5.3.2 Дослідження корозійної стійкості електродів вольтамперометрією та електрохімічною імпедансною спектроскопією	115
3.5.4 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу $\text{CaCu}_5$ .	119
3.5.5 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ .	122
3.5.6 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу $\text{BaCd}_{11}$ .	128
РОЗДІЛ 4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.	130
4.1 Особливості взаємодії компонентів у досліджуваних системах	130
4.2 Інтерпретація електронної структури сполук.	134
4.2.1 Електронна структура сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ .	134
4.2.2 Електронна структура фаз $\text{LaZn}$ та “ $\text{LaMn}$ ”.	136
4.3 Новий структурний тип $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$ .	138
4.4 Особливості електрохімічних властивостей фаз зі структурою $\text{MgCu}_2$ .	139
ВИСНОВКИ	147
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	149
ДОДАТКИ	166

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ат. %	– атомні відсотки;
ВТМ	– високотемпературна модифікація;
ЕДРС	– енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;
КЗП	– коефіцієнт заселення позицій;
КМ	– координаційний многогранник;
КЧ	– координаційне число;
Літ.	– літературні дані;
мас. част.	– масова частка;
НТМ	– низькотемпературна модифікація;
ПГ	– просторова група;
РСА	– рентгеноструктурний аналіз;
РФА	– рентгенофазовий аналіз;
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія;
СП	– символ Пірсона;
СТ	– структурний тип;
ХДЕЕ	– хімічні джерела електричної енергії;
ЦВА	– циклічна вольтамперометрія;
Å	– ангстрем;
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	– параметри елементарної комірки;
$\delta$	– міжатомна відстань;
$B_{iso}, U_{екв}$	– параметри ізотропного коливання атомів;
$E$	– потенціал заряду (розряду);
ELF	– функція локалізації електронів
L	– область рідкого стану;
M	– статистична суміш;
R	– рідкісноземельний метал;
$\tau$	– час заряду (розряду);
$x, y, z$	– кристалографічні осі;
$x/a, y/b, z/c$	– координати атомів у частках параметрів комірки;
...	– дані відсутні.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** З розвитком науки і технології постає питання отримання нових матеріалів з покращеними фізико-хімічними властивостями. Основним пріоритетом, яким керуються практично всі країни світу, є впровадження нових металічних, композиційних матеріалів з необхідними фізико-хімічними, техніко-економічними та екологічними характеристиками.

Рідкісноземельні метали застосовують у найрізноманітніших галузях. Ці метали та їхні сполуки використовують як каталізatori, легуючі добавки у сталях і сплавах, магнітні матеріали, у виробництві оптичного скла та кераміки, нікель-металогідридних акумуляторів, пристроїв магнітного охолодження, електроніки, в атомній техніці, медицині тощо.

Сплави феруму та мангану застосовують в металургії для виплавлення сталей, отримання порошків, призначених для виготовлення деталей методом порошкової металургії, зварювальних матеріалів, акумуляторів тощо. Залізо, яке має високу магнітну проникність, та сталь, що містить незначну кількість вуглецю, часто використовують в електротехніці, як магнітом'який сплав. Також залізо використовують для підвищення зносостійкості та твердості деталей в автомобільній промисловості. А його поліморфізм використовують для отримання нових видів сплавів. Манган додають до сталей для покращення їхніх механічних властивостей.

Цинк належить до кольорових металів, часто використовується для захисту сталі від корозії (оцинкування поверхні), як конструкційний матеріал для цинкографії анодів для електролізерів і гальванічних елементів, для створення цинк-повітряних акумуляторів, хімічних джерел електричної енергії, в поліграфії.

Підсумовуючи характеристики та сфери використання чистих металів та деяких їхніх сполук можна припустити, що нові інтерметаліди, які утворюються в досліджених системах  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$ , будуть також мати широкий спектр корисних фізико-хімічних властивостей та галузей застосування.



**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема держбюджетних тем: “Енергоємні електроди на основі інтерметалідів для літієвих і металогідридних батарей” (номер державної реєстрації 0113U003056), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (номер державної реєстрації 0115U003257), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (номер державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (номер державної реєстрації 0118U003609), “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності” (номер державної реєстрації 0121U107937).

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Наука виникає із практичних потреб і розвивається на їх основі. Тому є підстави стверджувати, що головною її рушійною силою є суспільні потреби. З часом вони зростають, ускладнюються й навіть диференціюються. Завдяки їх задоволенню людина змушена взаємодіяти з природою, отримуючи при цьому певні знання. Тому в умовах значного прискорення темпів науково-технічного прогресу перед науковцями постає проблема синтезу нових прогресивних матеріалів, вдосконалення їхніх хімічних та фізичних властивостей. Дуже важливе значення надається сплавам на основі перехідних металів, легованих рідкісноземельними металами, які широко використовуються в різних галузях промисловості, зокрема в металургії, машинобудуванні, атомній техніці, радіоелектроніці, хімічній промисловості та медицині.

**Метою дисертаційної роботи** є вивчення взаємодії цинку із рідкісноземельними (La, Gd) та перехідними (Mn, Fe) металами, шляхом побудови ізотермічних перерізів їхніх діаграм стану при 670 К (система La–Fe–Zn) та 770 К (системи La–Mn–Zn, Gd–Fe–Zn, Gd–Mn–Zn), визначення областей гомогенності, кристалічної та електронної структури виявлених фаз, дослідження їх електрохімічних та сорбційних властивостей, що дасть

можливість вести цілеспрямований пошук нових перспективних матеріалів для хімічних джерел електричної енергії.

У дисертаційній роботі поставлено такі **завдання**: синтезувати сплави систем La–Mn–Zn, Gd–Fe–Zn, Gd–Mn–Zn та La–Fe–Zn, дослідити їх фазовий склад, визначити протяжність областей гомогенності, кристалічну структуру нових тернарних сполук та твердих розчинів на основі бінарних сполук, провести їх кристалохімічний аналіз, встановити кореляції між хімічним складом інтерметалічних фаз і гідрогенсорбційними та електрохімічними властивостями, дослідити кристалохімічні спорідненості для нових фаз з відомими типами структур, проаналізувати електронну структуру сполук на основі квантово-хімічних розрахунків.

**Об’єкт дослідження** – взаємодія компонентів у потрійних системах цинку з рідкісноземельними (La, Gd) та перехідними металами (Fe, Mn).

**Предмет дослідження** – фазові рівноваги у досліджених системах; області гомогенності, кристалічні та електронні структури тернарних інтерметалідів і твердих розчинів на основі бінарних сполук, електрохімічні та сорбційні характеристики фаз.

**Методи дослідження** – електродуговий та індукційний синтез, рентгенівська дифракція порошку, рентгенівська дифракція монокристалу, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, рентгенфлуоресцентна спектроскопія, електрохімічне гідрування, циклічна вольтамперометрія, електрохімічна імпедансна спектроскопія.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У результаті досліджень вперше досліджено взаємодію компонентів у потрійних системах {La, Gd}–{Fe, Mn}–Zn, встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при 670 К (La–Fe–Zn) та при 770 К (Gd–Fe–Zn, La–Mn–Zn і Gd–Mn–Zn) у повному концентраційному інтервалі. Виявлено існування 10 нових тернарних сполук. Методом монокристалу визначено структуру 4 нових тернарних фаз, методом порошку – 5 нових тернарних фаз та виявлено

зародження метастабільної фази  $\sim\text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$ , структура якої поки що не встановлена. Проведено дослідження електрохімічних властивостей сполук, що кристалізуються у структурах типів CsCl, KHg<sub>2</sub>, MgCu<sub>2</sub>, CaCu<sub>5</sub>, Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> і BaCd<sub>11</sub>. Вивчено вплив легуючого компонента на гідрогенсорбційні властивості фаз зі структурою MgCu<sub>2</sub>, а також досліджено корозійну стійкість електродів методами вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії. Досліджено електронну структуру сполуки La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub> та функцію локалізації електронної густини. Встановлено, що сполука LaFe<sub>2,12</sub>Zn<sub>9,88</sub> кристалізується в новому типі структури, похідному від бінарного типу Ce<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>.

**Практичне значення одержаних результатів.** Експериментальні дані про фазові рівноваги у досліджених системах, структуру та властивості сполук, які в них утворюються, розширюють знання про взаємодію елементів у потрійних системах і є основою для пошуку нових перспективних матеріалів. Кристалографічні характеристики сполук LaMn<sub>0,36</sub>Zn<sub>4,64</sub> (структурний тип PrNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, символ Пірсона *hP6*, просторова група *P6/mmm*) і LaMn<sub>0,12</sub>Zn<sub>4,88</sub>H<sub>0,044</sub> (структурний тип CaCu<sub>5</sub>, символ Пірсона *hP6*, просторова група *P6/mmm*) внесені в базу Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія, Японія).

**Особистий внесок здобувача** Формулювання теми, постановка мети і визначення завдань досліджень проведено разом з науковим керівником проф. Павлюком В.В. та доц. Зелінською О.Я. Пошук, аналіз та систематизація літературних даних виконані дисертанткою самостійно.

Синтез сплавів проведено разом з наук. співроб. Зелінським А.В., наук. співроб. Корданом В.М., студентами Андраш В., Породко О., Михайлович А.М. Масиви рентгенівських дифракційних даних отримано спільно з доц. Зелінською О.Я., наук. співроб. Зелінським А.В., наук. співроб. Корданом В.М. та наук. сп. Тарасюком І.І. Енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію деяких зразків проведено разом з зав. лаб. Серкізом Р.Я.. Проведення електрохімічних досліджень, отримання СЕМ-зображень та ЕДРС зразків проведено спільно із наук. співроб. Корданом В.М. Дослідження з використанням методу імпедансної спектроскопії проведені у співпраці з д-рами Ковальчиком Г. та Ключак К. (Університет Яна Длугоша, м. Ченстохова, Польща). Монокристалльні

дослідження проведено у співпраці з проф. Маром А. (Університет Альберти, м. Едмонтон, Канада).

Обговорення результатів, підготовка публікацій до друку проведені разом із науковим керівником проф. Павлюком В.В. та доц. Зелінською О.Я.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідали та обговорювали на 7 звітних наукових конференціях працівників Університету (2015-2021 р.р.), 2 наукових семінарах кафедри неорганічної хімії (2019 р., 2023 р.), і на 22 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: II, III, V, VI Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи” (2012, 2014, 2018, 2020, м. Луцьк); XIV-XIX Науковій конференції “Львівські хімічні читання” (2013-2023, м. Львів); International Scientific Congress “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology” (2015, Lviv); XIII-XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (2016, 2019, 2023, Lviv); XXI, XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (2018, Czestochowa, Poland, 2020, Lviv); XX Українській конференції з неорганічної хімії (2018, м. Дніпро); II-IV, VI International (XII- XIV, XVI Ukrainian) Scientific Conference for Students and Young Scientists Current Chemical Problems (2019-2021, 2023, Vinnytsia); XXI International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists “Modern Chemistry Problems” (2020, Kyiv).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 5 наукових статей у фахових вітчизняних та іноземних журналах, а також тези 22 доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури (160 найменувань ) та 6 додатків. Основний зміст роботи викладений на 109 сторінках друкованого тексту, містить 45 таблиць і 69 рисунків. Загальний обсяг роботи складає 232 сторінки.

## РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У цьому розділі зібрано характеристики вихідних компонентів, які утворюють досліджувані потрійні системи {La, Gd}–{Fe, Mn}–Zn, описано подвійні системи, що їх обмежують, а також споріднені потрійні системи R–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–Zn та R–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–{Cd, Hg}.

### 1.1 Вихідні компоненти

До складу досліджуваних систем {La, Gd}–{Fe, Mn}–Zn входять такі елементи як лантан, гадоліній, ферум, манган і цинк. У таблиці 1.1 наведено їх кристалографічні та фізико-хімічні характеристики.

Таблиця 1.1 – Фізико-хімічні та кристалографічні характеристики вихідних компонентів досліджуваних систем [1, 2]

Характеристика	Компонент				
	La	Fe	Mn	Gd	Zn
Тип структури:					
α-модифікація	α-La	W	α-Mn	Mg	Mg
β-модифікація	Cu	–	β-Mn	W	–
γ-модифікація	W	Cu	In	–	–
δ-модифікація	–	W	W	–	–
Просторова група:					
α-модифікація	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	<i>I<math>\bar{4}3m</math></i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
β-модифікація	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	–	<i>P4<sub>1</sub>32</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	–
γ-модифікація	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>I4/mmm</i>	–	–
δ-модифікація	–	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	–	–
Параметри комірки:					
<i>a</i> , Å					
α-модифікація	3,772	2,866	8,9139	3,6360	2,6649
β-модифікація	5,296	–	6,3145	4,06	–
γ-модифікація	4,26	3,648	2,670	–	–
δ-модифікація	–	2,932	3,081	–	–
<i>c</i> , Å					
α-модифікація	12,144	–	–	5,7826	4,9468
β-модифікація	–	–	–	–	–
γ-модифікація	–	–	3,533	–	–

Характеристика	Компонент				
	La	Fe	Mn	Gd	Zn
$\delta$ -модифікація	–	–	–	–	–
Температура алотропного перетворення, К:					
$\alpha \rightarrow \beta$	550	–	973	1508	–
$\beta \rightarrow \gamma$	1134	–	1352	–	–
$\gamma \rightarrow \delta$	–	1667	1413	–	–
$\alpha \rightarrow \gamma$		1185	–		
Атомний радіус, Å (за Беловим і Бокієм)	1,87	1,26	1,30	1,80	1,33
Електронегативність (за Полінгом)	1,1	1,83	1,55	1,2	1,65
Густина, г/см <sup>3</sup>					
$\alpha$ -модифікація	6,126	7,85	7,47	7,895	7,133
$\beta$ -модифікація	6,190	–	7,25	7,800	–
$\gamma$ -модифікація	5,970	7,64	7,24	–	–
$\delta$ -модифікація	–	7,87	6,24	–	–
$T_{пл.}$ , К	1193	1811	1517	1586	693
$T_{кип.}$ , К	3730	3135	2235	3539	1176

## 1.2 Подвійні системи

### 1.2.1 Система La–Mn

Узагальнена діаграма стану системи La–Mn (рис. 1.1) наведена згідно праць [3, 4] на основі результатів експериментальних досліджень авторів [5]. Компоненти системи необмежено розчинні один в одному в рідкому стані і практично нерозчинні в твердому стані. У системі наявні евтектичне та монотектичне перетворення при 974 К (17 ат. % Mn) та 1354 К (60 ат. % Mn і 86 ат. % Mn), відповідно. Система La–Mn характеризується відсутністю бінарних сполук, що також підтвердили автори праць [6, 7, 8].

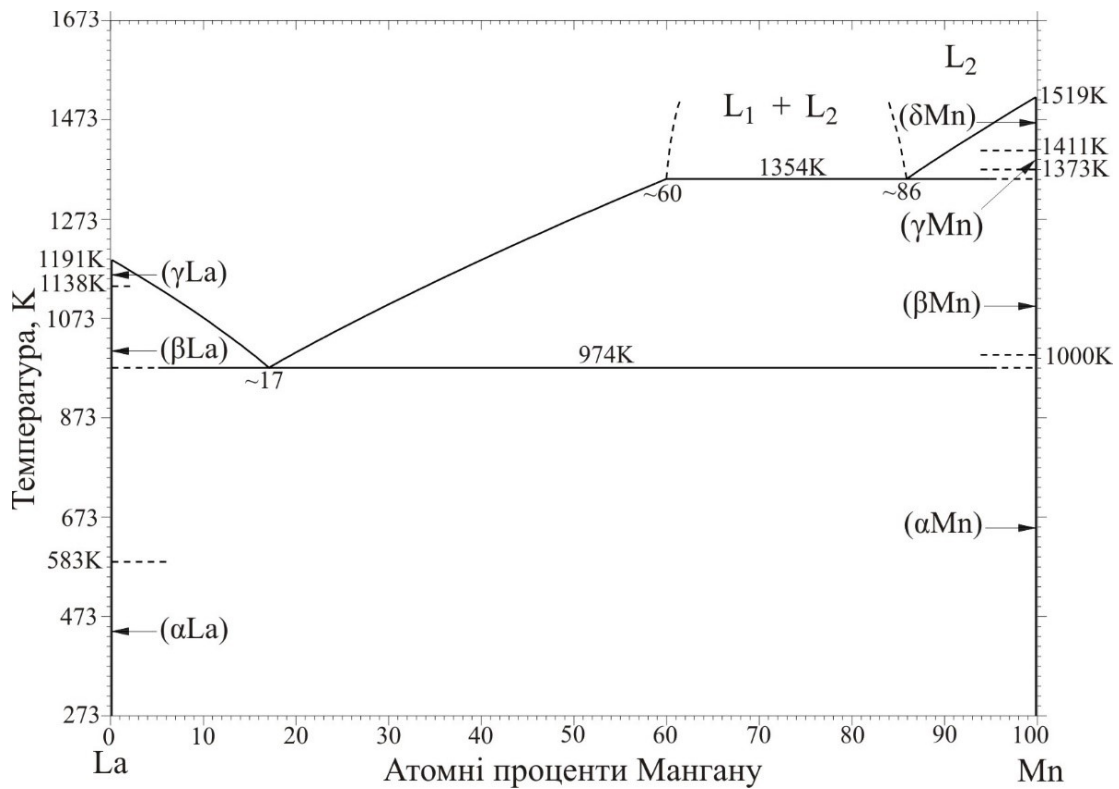


Рисунок 1.1 – Діаграма стану системи La–Mn

### 1.2.2 Система La–Fe

Діаграма стану системи La–Fe (рис. 1.2) наведена згідно праць [9, 10].

Компоненти системи необмежено розчинні один в одному в рідкому стані та практично нерозчинні у твердому стані. У системі існує евтектичне перетворення при 1058 К та наявне магнітне перетворення при температурі 1043 К. Подвійні сполуки у системі не виявлені.

Автори [11] також досліджували систему в області багатій на La і знайшли евтектичну точку при 91,5 ат. % La при  $\sim 1053+5$  К. Незвичайне сплюснення ліквідусу відбувається між 16 і 30 ат. % La на діаграмі побудованій авторами [12], які вважали цей аномальний ліквідус “реальним”, а не через утворення двох незмішуваних рідин; однак це є термодинамічно неправильним в рівноважній подвійній діаграмі. Повідомляється, що це явище відбувається також у системах Ce–Mn [13] та La–Mn [5], і згадується у праці [14].

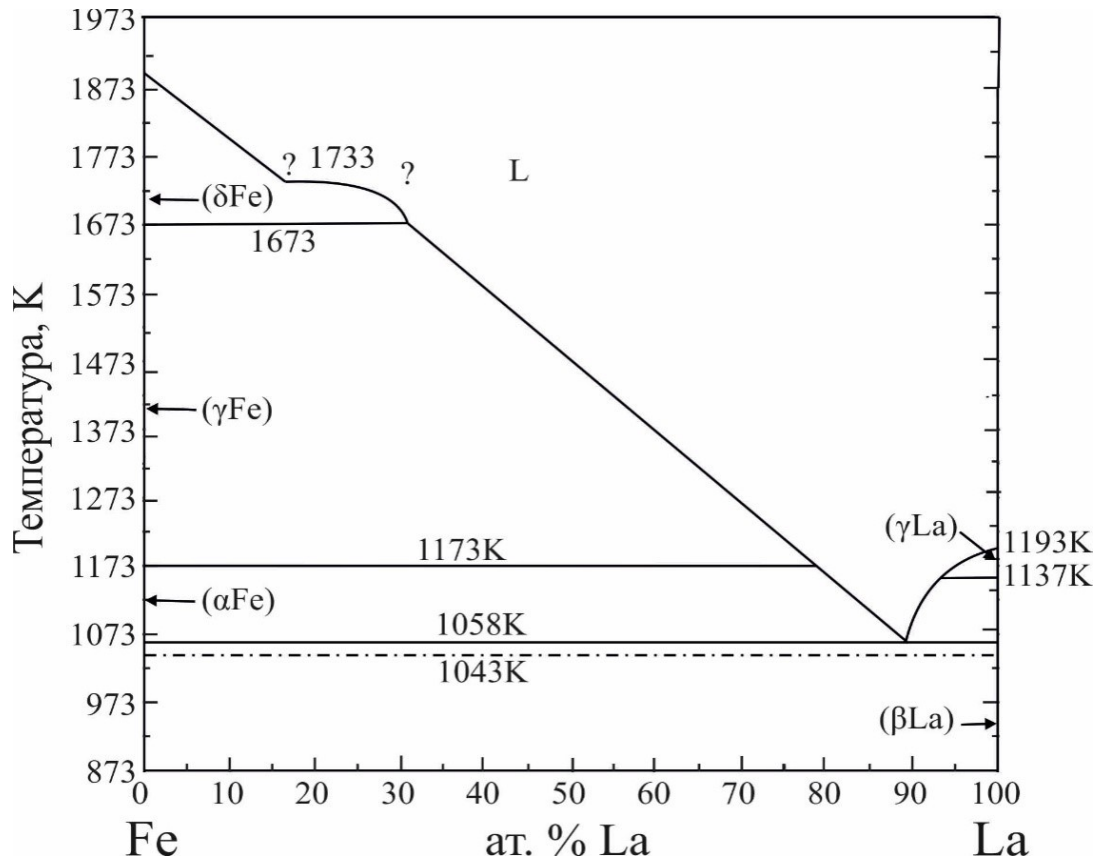


Рисунок 1.2 – Діаграма стану системи La–Fe

### 1.2.3 Система La–Zn

Подвійна діаграма стану системи La–Zn, досліджувалась авторами праць [15, 16], узагальнена та наведена згідно праці [17] (рис. 1.3). У рідкому стані компоненти необмежено розчинні один в одному, у твердому стані спостерігається незначна взаємна розчинність La і Zn. Система характеризується утворенням 5 бінарних сполук постійного складу. Такі бінарні фази як LaZn, LaZn<sub>2</sub> та LaZn<sub>8</sub> утворюються з розплаву за температур 1088 K, 1128 K та 1247 K, а фази LaZn<sub>4</sub> та LaZn<sub>13</sub> плавляться інконгруентно за температури 1145 K та 1113 K, відповідно. Також в літературі є відомості про сполуки LaZn<sub>5</sub> [18], LaZn<sub>11</sub> [19, 20, 21] та La<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub> [22], проте на подвійній діаграмі стану системи вони не представлені. Для бінарної сполуки LaZn<sub>8</sub> автор [12] запропонував склад La<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>. Для цієї сполуки характерні дві поліморфні модифікації: з гексагональною структурою типу Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> [15] та ромбоєдричною типу Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> [20].



Кристалографічні характеристики сполук у подвійній системі La–Zn наведені в табл. 1.2.

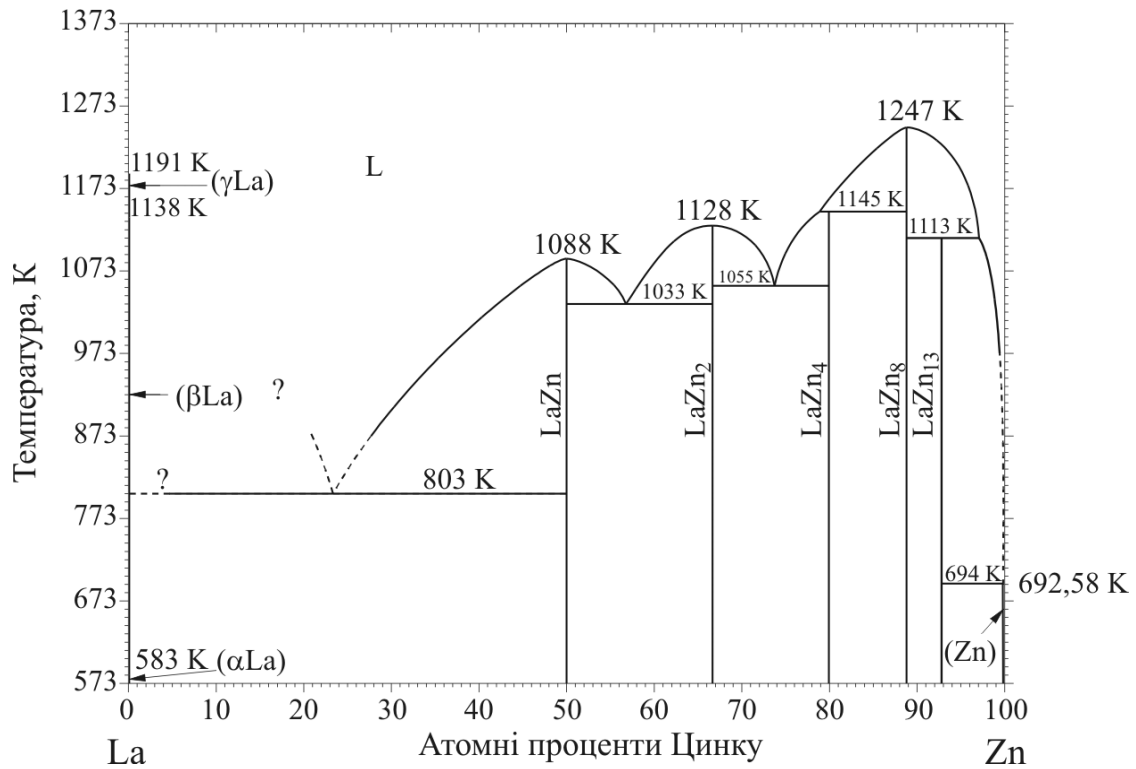


Рисунок 1.3 – Діаграма стану системи La–Zn.

Таблиця 1.2 – Кристалографічні характеристики сполук системи La–Zn

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LaZn	CsCl	$Pm\bar{3}m$	$cP2$	3,752	–	–	23
				3,759	–	–	24, 25, 26
				3,76	–	–	27
LaZn <sub>2</sub>	KHg <sub>2</sub>	$Imma$	$oI12$	4,67	7,61	7,55	24,26, 28, 29
				4,689	7,638	7,593	30
LaZn <sub>4</sub>	LaZn <sub>4</sub>	$Cmcm$	$oC20$	6,33	10,29	6,11	24, 31, 32
LaZn <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	$P6/mmm$	$hP6$	5,416	–	4,217	18
				5,471	–	4,264	26
La <sub>3</sub> Zn <sub>22</sub>	Ce <sub>3</sub> Zn <sub>22</sub>	$I4_1/amd$	$tI100$	8,97	–	21,48	22
La <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	9,131	–	13,334	20

## Продовження таблиці 1.2

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LaZn <sub>11</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP38</i>	9,1315	–	13,3340	33, 34
	BaCd <sub>11</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>tI48</i>	9,125	–	8,896	24, 26
				10,68	–	6,87	19, 21
LaZn <sub>13</sub>	NaZn <sub>13</sub>	<i>Fm<math>\bar{3}</math>c</i>	<i>cF112</i>	10,686	–	6,881	20, 26
				12,06	–	–	35
				12,096	–	–	19, 20, 24, 26
				12,103	–	–	36

**1.2.4 Система Gd–Mn**

Діаграма стану системи Gd–Mn (рис. 1.4) досліджена авторами праці [37] та наведена згідно довідника [3]. Компоненти необмежено розчинні один в одному в рідкому стані, у твердому стані Gd практично не розчиняє Mn в твердому стані, проте  $\delta$ Mn розчиняє  $\sim 2$  ат. %Gd, а  $\gamma$ Mn  $\sim 1$  ат. %Gd.

У системі утворюються три бінарні сполуки, одна змінного складу GdMn<sub>2</sub> та дві постійного складу: Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>, GdMn<sub>12</sub>. Усі сполуки плавляться інконгруентно, тобто утворюються за перитектичними реакціями: GdMn<sub>2</sub> при 1223 К, Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub> при 1323 К і GdMn<sub>12</sub> при 1353 К. Сполука Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub> зазнає магнітного перетворення при 467 К.

Таблиця 1.3 – Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Mn

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
GdMn <sub>12</sub>	ThMn <sub>12</sub>	<i>I4/mmm</i>	<i>tI26</i>	8,617	–	4,762	38
				8,624	–	4,782	39
Gd <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	<i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i>	<i>cF116</i>	12,578	–	–	40
GdMn <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	<i>Fd<math>\bar{3}</math>m</i>	<i>cF24</i>	7,724	–	–	41

Продовження таблиці 1.3

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
	MgZn <sub>2</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP12</i>	5,476	–	8,933	42
	URe <sub>2</sub>	<i>Cmcm</i>	<i>oS24</i>	5,436	9,453	8,86	43

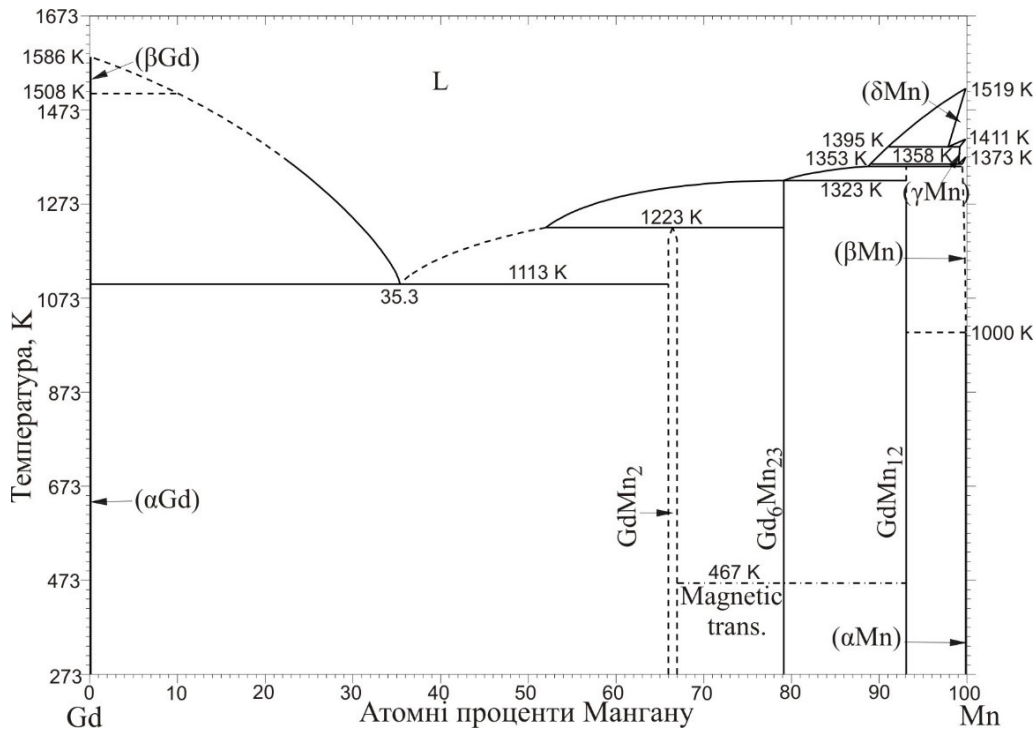


Рисунок 1.4 – Діаграма стану системи Gd–Mn

### 1.2.5 Система Gd–Fe

Подвійна діаграма стану системи Gd–Fe досліджувалась багатьма авторами [46, 49, 51, 53], тому є відомості про різну кількість бінарних сполук. На рис. 1.5 представлено узагальнену діаграму стану системи згідно довідника [3]. Компоненти є необмежено розчинними один в одному в рідкому стані. У твердому стані взаємна розчинність компонентів не перевищує ~1 ат. %.

Система характеризується існуванням чотирьох сполук постійного складу Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, Gd<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub>, GdFe<sub>3</sub> і GdFe<sub>2</sub>, що утворюються за перитектичними реакціями при температурах 1608 K, 1553 K, 1428 K і 1353 K, відповідно. Окрім цього, автори праць [44], [45] повідомляють про існування сполуки GdFe<sub>5</sub> та GdFe<sub>4</sub> відповідно,

однак на діаграмі стану вони не позначені. На діаграмі стану відображене магнітне впорядкування  $\alpha\text{Fe}$ , яке відбувається при температурі 1043 К.

Кристалграфічні характеристики сполук системи Gd–Fe наведені в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Кристалграфічні характеристики сполук системи Gd–Fe

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å		Літ.
				<i>a</i>	<i>c</i>	
GdFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF24$	7,39	–	46
				7,404	–	47
				7,395	–	48
GdFe <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	$R\bar{3}m$	$hR36$	5,157	24,70	49
				5,16	24,66	50
GdFe <sub>4</sub>	...	...	$hP10$	5,15	6,64	45
GdFe <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	$P6/mmm$	$hP6$	4,830	4,130	44
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (HTM)	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,52	12,445	51
				8,549	12,425	52
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (BTM)	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	$P6_3/mmc$	$hR38$	8,496	8,345	55
Gd <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	$Fm\bar{3}m$	$cF116$	12,087	–	53
				12,13	–	54
Gd <sub>0,9</sub> Fe <sub>5,2</sub>	Cu <sub>5,44</sub> Tb <sub>0,78</sub>	$P6/mmm$	$hP8$	4,907	4,168	55
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	...	...	$c*30$	8,25	–	45

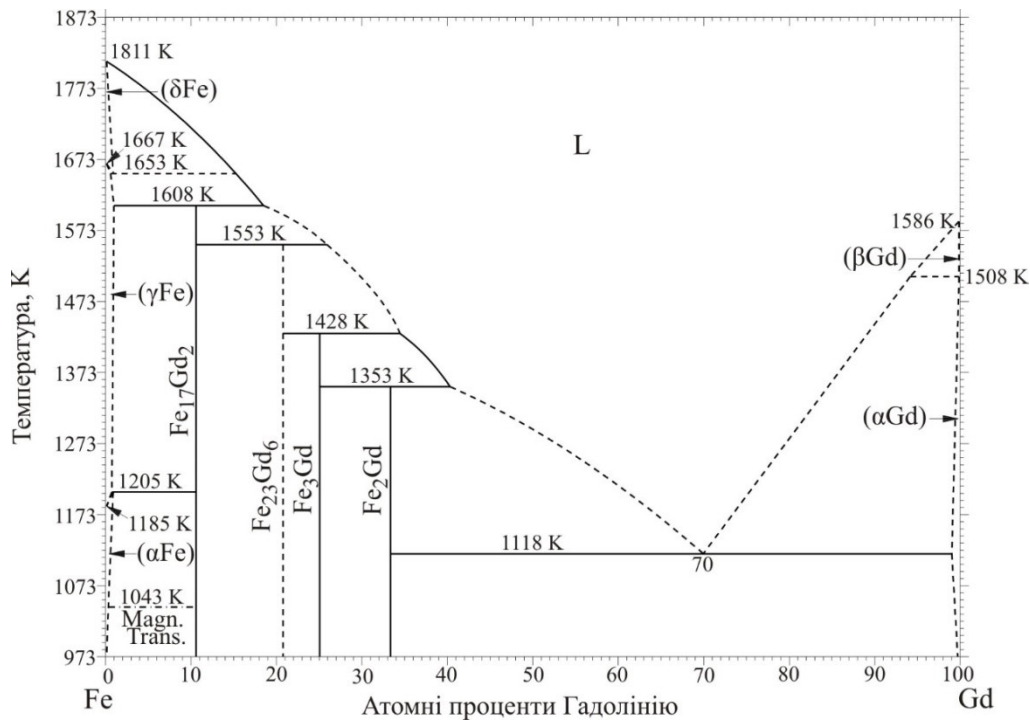


Рисунок 1.5 – Діаграма стану системи Gd–Fe

### 1.2.6 Система Gd–Zn

Розрахована діаграма стану системи Gd–Zn (рис. 1.6) наведена згідно довідника [3] та побудована за результатами праць [9, 31].

Компоненти необмежено розчинні один в одному в рідкому стані, у твердому стані  $\alpha$ Gd може розчиняти до 2 ат. % Zn,  $\beta$ Gd – до 13 ат.% Zn; Zn практично не розчиняє Gd. Система характеризується 8 сполуками постійного складу. Сполуки GdZn і GdZn<sub>2</sub> ймовірно плавляться конгруентно, а GdZn<sub>12</sub> – інконгруентно. Температури і спосіб утворення решти сполук поки що невідомі. Також, є дані про існування ще двох сполук Gd<sub>6</sub>Zn<sub>23</sub> [22] і GdZn<sub>5</sub> [56], проте на діаграмі стану вони не відображені.

Сполуку Gd<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> представлено наступними поліморфними модифікаціями: ромбоєдричною [20, 31, 33, 34] і гексагональною [20, 31]. Для сполуки Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub> запропоновано власний структурний тип [20, 57] та тип Gd<sub>13</sub>Cd<sub>58</sub> [58].

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Gd–Zn наведено в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Zn

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
GdZn <sub>12</sub>	ThMn <sub>12</sub>	<i>I4/mmm</i>	<i>tI26</i>	8,898	–	5,210	20
				8,900	–	5,205	59
GdZn <sub>12</sub>	ThMn <sub>12</sub>	<i>I4/mmm</i>	<i>tI126</i>	8,915	–	5,214	60
Gd <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR57</i>	8,994	–	13,169	20, 31
				8,9963	–	13,1691	33, 34
Gd <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP38</i>	8,987	–	8,828	31, 32, 61
				8,994	–	8,779	20
Gd <sub>3</sub> Zn <sub>22</sub>	Ce <sub>3</sub> Zn <sub>22</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>tI100</i>	8,831	–	21,118	31
GdZn <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	<i>P6/mmm</i>	<i>hP6</i>	5,383	–	4,215	62
Gd <sub>13</sub> Zn <sub>58</sub>	Gd <sub>13</sub> Cd <sub>58</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP142</i>	14,310	–	14,05	58
				14,35	–	14,21	20
				14,352	–	14,218	20
Gd <sub>6</sub> Zn <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cF116</i>	12,75	–	–	60
Gd <sub>3</sub> Zn <sub>11</sub>	La <sub>3</sub> Al <sub>11</sub>	<i>Immm</i>	<i>oI28</i>	4,423	13,063	8,842	20, 31
GdZn <sub>3</sub>	YZn <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	<i>oP16</i>	6,718	4,439	10,158	20, 31
GdZn <sub>2</sub>	KHg <sub>2</sub>	<i>Imma</i>	<i>oI12</i>	4,513	7,214	7,606	30
				4,487	7,132	7,616	28,29, 63
GdZn	CsCl	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cP2</i>	3,602	–	–	25, 64, 65
				3,609	–	–	66

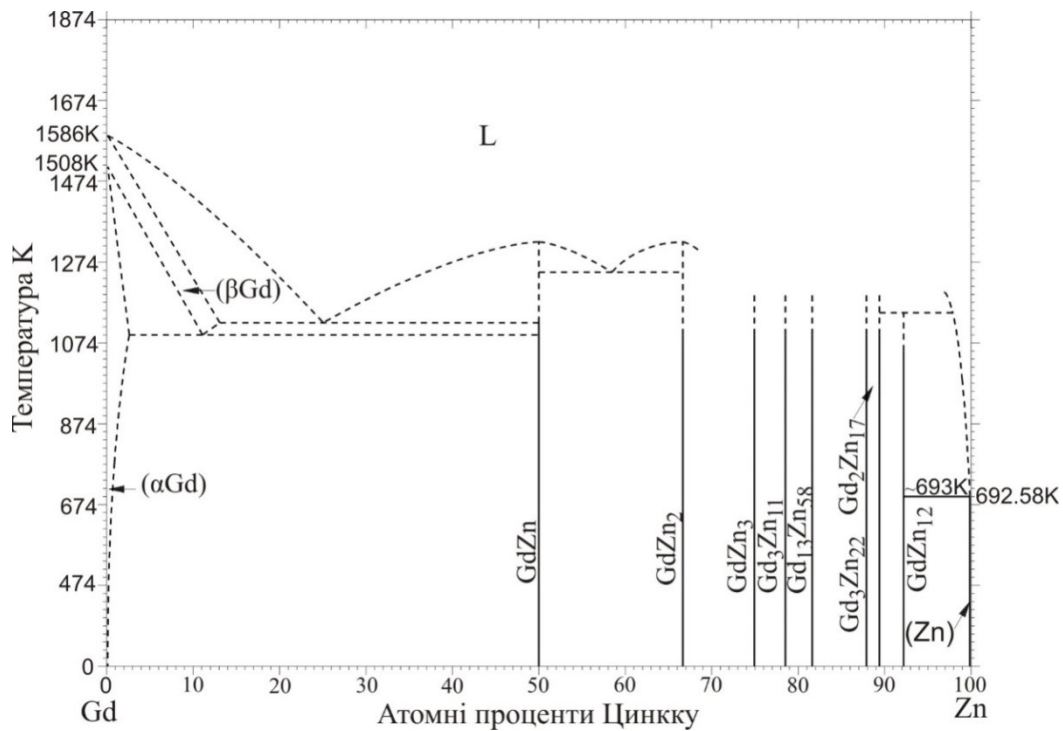


Рисунок 1.6 – Діаграма стану системи Gd–Zn

### 1.1.7 Система Mn–Zn

Узагальнена діаграма стану системи Mn–Zn (рис. 1.7) [67] побудована за результатами рентгенівського, мікроструктурного, диференціального, термомагнітного та термічного аналізів на основі праці [68] у концентраційному інтервалі 60-100 ат. % Zn, [69] – 0-60 ат. % Zn і [70] – 30-70 ат. % Zn нижче за 673 К.

У рідкому стані компоненти необмежено розчинні один в одному. У твердому стані Zn розчиняє ~0,58 ат. % Mn за температури 690,25 К, а всі модифікації мангану обмежено розчиняють цинк у твердому стані. Максимальна розчинність цинку в αMn становить ~1,7 ат. %. Розчинність цинку у β Mn за температури 803 К становить 25 ат. %, а при 493 К збільшується до 48 ат. %. Розчинність цинку у γMn за температури 893 К сягає 35 ат. % та із зниженням до 803 К – зменшується до 31 ат. %. Розчинність цинку у δMn досягає 50 ат. % за температури 1088 К і зі зниженням температури до 823 К зменшується до 38 ат. %.

У системі наявні десять бінарних фаз змінного складу, а саме: β, β<sub>1</sub>, ε, ε<sub>1</sub>, α', ε<sub>2</sub>, γ, δ, δ<sub>1</sub>, ζ. Фаза β утворюється шляхом впорядкування твердого розчину на

основі  $\delta\text{Mn}$  за температури  $\sim 1153\text{ K}$  та існує до  $893\text{ K}$ . Максимальна область гомогенності цієї фази досягає  $\sim 24\text{ ат. \%}$  при  $1088\text{ K}$ . Фаза  $\varepsilon$  змінного складу утворюється за перитектичною реакцією при  $1088\text{ K}$  та існує до  $493\text{ K}$ . Область гомогенності цієї сполуки зі зниженням температури спочатку збільшується до  $19\text{ ат. \%}$  при  $893\text{ K}$ , а потім поступово зменшується. Фаза  $\varepsilon_1$  утворюється за перитектичною реакцією при  $1013\text{ K}$  та існує до  $543\text{ K}$ . Максимальна ширина області гомогенності становить  $\sim 8\text{ ат. \%}$  при  $913\text{ K}$ . Фаза  $\varepsilon_2$  утворюється за перитектичною реакцією при  $913\text{ K}$  і також існує в обмеженому температурному інтервалі до  $673$  або  $603\text{ K}$ , залежно від вмісту  $\text{Zn}$ . Максимальна ширина її області гомогенності становить  $\sim 11\text{ ат. \%}$  при  $735\text{ K}$ . Фаза  $\gamma$  утворюється із фази  $\varepsilon_2$  при  $693\text{ K}$ . Ця сполука характеризується практично постійною шириною області гомогенності близько  $7\text{ ат. \%}$ . При температурі близько  $453\text{ K}$  сполука  $\gamma$  вірогідно зазнає поліморфного перетворення у фазу  $\gamma_1$ . Фаза  $\delta$  утворюється за температури  $735\text{ K}$  та має незначну область гомогенності, яка досягає  $2,5\text{ ат. \%}$  при  $698\text{ K}$ , при  $653\text{ K}$  сполука розкладається. Сполука  $\delta_1$  утворюється за температури  $693\text{ K}$  і характеризується невеликою областю гомогенності – максимумно  $2\text{ ат. \%}$  при  $653\text{ K}$ . Фаза  $\zeta$  утворюється за температури  $702\text{ K}$  та характеризується незначною областю гомогенності  $\sim 1\text{ ат. \%}$ . Фаза  $\beta_1$  утворюється за перитектоїдною реакцією при  $453\text{ K}$  і має протяжну область гомогенності, яка зі зменшенням температури зростає до  $\sim 13\text{ ат. \%}$  при  $273\text{ K}$ . Фаза  $\alpha'$  утворюється за перитектоїдною реакцією при  $598\text{ K}$ , її область гомогенності досягає  $6\text{ ат. \%}$  при  $543\text{ K}$ . За температури  $130\text{ K}$  ця фаза зазнає поліморфного перетворення у фазу  $\alpha_1$ . Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи  $\text{Mn-Zn}$  наведено в табл. 1.6.



Таблиця 1.6 – Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Mn–Zn

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\beta$	CsCl	$Pm\bar{3}m$	$cP2$	3,060	–	–	71
$\beta_1$	CsCl	$Pm\bar{3}m$	$cP2$	3,071	–	–	72
$\varepsilon$	Mg	$P6_3/mmc$	$hP2$	2,746	–	4,453	73
$\varepsilon_1$	Ni <sub>3</sub> Sn	$P6/mmm$	$hP8$	2,755	–	4,448	73
$\varepsilon_2$	...	...	$hP^*$	2,759	–	4,445	73
$\alpha'$	AuCu <sub>3</sub>	$Pm\bar{3}m$	$cP4$	3,857	–	–	71
$\alpha'_1$	AuCu	$P4/mmm$	$tP2$	3,90	–	3,71	70
$\gamma$	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	$I\bar{4}3m$	$cI52$	9,160	–	–	71
$\gamma_1$	...	...	...	...	...	...	71
$\delta$	...	...	...	...	...	...	71
$\delta_1$	...	...	$hP^*$	12,83	–	57,7	71
$\zeta$ (MnZn <sub>13</sub> )	CoZn <sub>13</sub>	$P2/m$	$mC28$	13,68	7,63	5,07	71

$\beta=128,7^\circ$

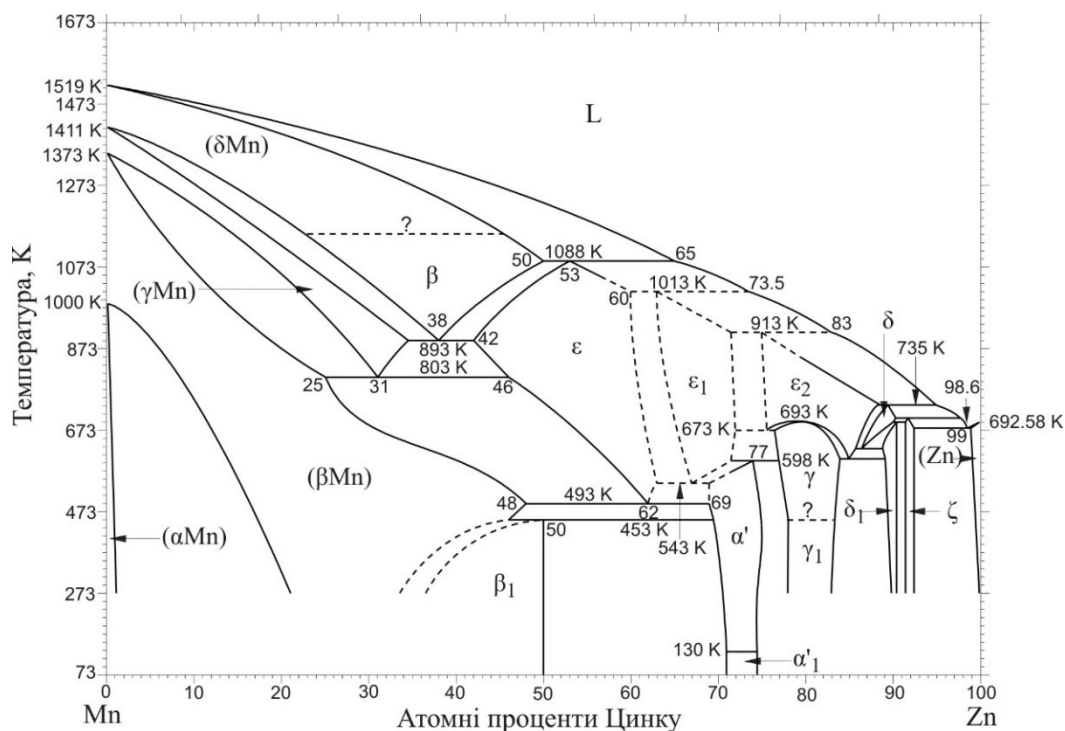


Рисунок 1.7 – Діаграма стану системи Mn–Zn

### 1.2.8 Система Fe–Zn

Діаграма стану подвійної системи Fe–Zn (рис. 1.8) досліджена авторами праць [74, 9].

У рідкому стані компоненти необмежено розчиняються один в одному. У твердому стані Zn практично не розчиняє Fe. Максимальна розчинність Zn в модифікації  $\alpha$ Fe становить 42 ат. % Zn за температури 1055 К, а в  $\gamma$ Fe – 8 ат. % за температури 1423 К.  $\alpha$ Fe впорядковується феромагнітно за температури 1044 К, збільшення розчинності Zn у цій фазі до 21 ат. % зумовлює зниження температури Кюрі до 913 К.

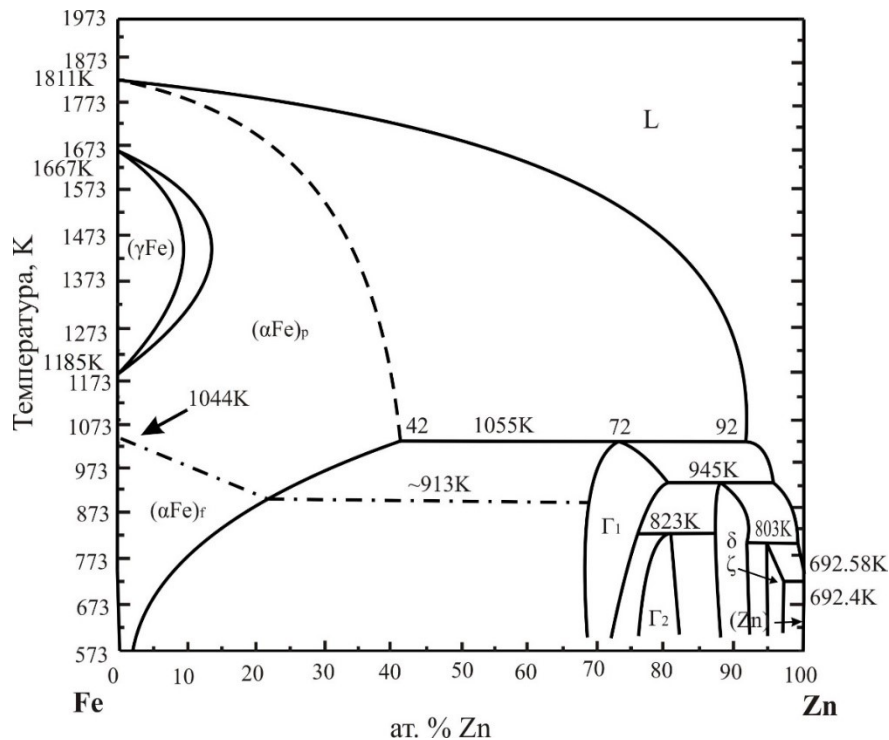


Рисунок 1.8 – Діаграма стану системи Fe–Zn

Система характеризується чотирма сполуками змінного складу  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$ , що утворюються за перитектичними реакціями при температурі 1055 К, 823 К, 945 К, 803 К, відповідно. Було виявлено, що, на противагу до  $\Gamma_1$ -фази, область гомогенності  $\Gamma_2$ -фази зменшується при збільшенні температури. Склад і структура  $\delta$ -фази нещодавно було уточнено авторами праці [75] за допомогою синхротронної рентгенівської дифракції монокристалу у поєднанні з скануючою

електронною мікроскопією. Кристалографічні характеристики сполук у системі Fe–Zn підсумовано в табл. 1.7.

Таблиця 1.7 – Кристалографічні характеристики сполук системи Fe–Zn

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\zeta(\text{FeZn}_{13})$	$\text{CoZn}_{13}$	$C2/m$	$mC28$	13,650	7,610 $\beta=129,47^\circ$	5,060	76
				13,424	7,608 $\beta=127,30^\circ$	5,061	77
$\delta(\text{FeZn}_{10})$	$\text{FeZn}_{10}$	$P6_3/mmc$	$hP632$	12,787	–	57,222	78
$(\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126})$	$\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$	$P6_3/mmc$	$hP652$	12,8297	–	57,286	75
$\Gamma_1(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$	$\text{Zn}_9(\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{Fe}_2$	$I\bar{4}3m$	$cI52$	9,018	–	–	79, 80
$\Gamma_2$ $(\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40})$	$\text{Zn}_{38}(\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})_6\text{Fe}_7$	$F\bar{4}3m$	$cF408$	17,963	–	–	81, 82

### 1.3 Потрійні системи

#### 1.3.1 Системи $R\text{-}\{\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}\}\text{-Zn}$

Перші спроби дослідити систему **La–Co–Zn** здійснили автори праці [83], які вивчали сплави на перерізі  $\text{LaCo}_{13}\text{-LaZn}_{13}$  при 773-1173 К та виявили існування двох тернарних фаз  $\text{La}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{11}$  та  $\text{LaCo}_9\text{Zn}_4$ . Більш систематичне дослідження системи провели автори [84, 85]. Вони побудували ізотермічний переріз її діаграми стану при 470 К у повному концентраційному інтервалі [86] (рис. 1.9, *a*) та визначили кристалічну структуру 7 нових тернарних сполук. Існування двох раніше виявлених сполук за температури відпалу не підтверджено. Встановлено, що сполука  $\text{La}_3\text{Co}_{0,40-0,52}\text{Zn}_{0,60-0,48}$  характеризується невеликою областю гомогенності – 3 ат. %, а інші тернарні сполуки утворюються при практично постійному складі. Автори праці [87] підтвердили існування сполуки  $\text{La}_2\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$  [84], близького складу –  $\text{La}_2\text{Co}_3\text{Zn}_{14}$ .

Ізотермічний переріз діаграми стану системи **La–Ni–Zn** побудований при 470 К в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.9, *б*) [88] та при 670 К за вмісту La 16,7–100 ат. % (рис. 1.9, *в*) [89]. Автори праці [88] підтвердили існування сполуки  $\text{LaNiZn}$  [90], виявили та встановили кристалічну структуру 3 нових тернарних сполук. Існування сполуки  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Zn}_{15}$  підтверджено у праці [87] при складі  $\text{La}_2\text{Ni}_3\text{Zn}_{14}$ . При 670 К у системі підтверджено існування тернарної сполуки  $\text{LaNiZn}$  [90], та виявлено 7 нових сполук [89, 91]. Вздовж ізоконцентрат La у системі утворюється неперервний твердий розчин  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_5$ ,  $0 \leq x \leq 1$  (СТ CaCu<sub>5</sub>,  $a = 5,016(7)\text{-}5,460(2)$ ,  $c = 3,980(8)\text{-}4,270(2)$  Å) та протяжні обмежені тверді розчини на основі бінарних фаз, які плавляться конгруентно.

Систему **La–Cu–Zn** досліджували на предмет утворення тернарних сполук. Фізові рівноваги в цій системі поки що не досліджувалися. Зокрема, авторами праці [92] за температури 570 К виявлено утворення нової тернарної сполуки  $\text{LaCu}_{3,3-2,7}\text{Zn}_{1,7-2,3}$ , авторами праці [93] – сполуки  $\text{LaCuZn}$ , авторами праці [94] – сполуки  $\text{La}_3\text{Cu}_{0,48}\text{Zn}_{0,52}$ . Для усіх з них визначено кристалічну структуру.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи **Ce–Fe–Zn** побудований при 470 К в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.9, *з*) [95]. У системі встановлено наявність 2 нових тернарних сполук, кристалічну структуру визначено для однієї, для іншої встановлено приблизний склад. Протяжність твердих розчинів на основі бінарних фаз не перевищує 5 ат. % третього компонента. Авторами праці [87] виявлено ще одну тернарну сполуку  $\text{Ce}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$ .

Вперше взаємодія компонентів у трьохкомпонентній системі **Ce–Co–Zn** досліджена у праці [85], ізотермічний переріз її діаграми стану побудований при 470 К (рис. 1.9, *т*) [86]. У системі виявлено 7 потрійних сполук, три з яких змінного складу. Існування сполуки  $\text{Ce}_2\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$  підтверджено у праці [87] при складі  $\text{Ce}_2\text{Co}_3\text{Zn}_{14}$ . Вздовж ізоконцентрати Ce простежуємо утворення протяжних твердих розчинів на основі низки бінарних сполук.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи **Ce–Ni–Zn** побудований при 470 К [96] (рис. 1.9, *д*) та 1070 К (рис. 1.9, *е*) [97]. Згідно праці [96] при 470 К у системі утворюється 5 тернарних сполук і низка протяжних твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук, в той час як при 1070 К [97] тернарних сполук не виявлено, натомість виявлено утворення неперервного ряду твердих розчинів  $\text{CeNi}_5\text{–CeZn}_5$  та обмежених твердих розчинів на основі бінарних фаз різної протяжності. У праці [90] вказується, що сполука  $\text{CeNiZn}$  кристалізується у структурному типі  $\text{ZrNiAl}$ . Існування сполуки  $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Zn}_{15}$  підтверджено у праці [87] при складі  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Zn}_{14}$ . Автори праці [91] при 673 К виявили та визначили методом монокристалу кристалічну структуру нової сполуки складу  $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Zn}$ .

Діаграма стану системи **Ce–Cu–Zn** побудована авторами праці [98] в повному концентраційному інтервалі при 470 К (рис. 1.9, *е*). В системі утворюється одна тернарна сполука змінного складу та протяжні тверді розчини заміщення на основі низки бінарних сполук вздовж ізоконцентрати Ce.

Система **Sm–Co–Zn** досліджена авторами [99] в повному концентраційному інтервалі та побудований ізотермічний переріз її діаграми стану при 470 К (рис. 1.9, *ж*). Автори виявили чотири нових сполуки та підтвердили існування двох сполук  $\text{SmCo}_2\text{Zn}_{20}$  [100] та  $\text{Sm}_2\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$  при складі

$\text{Sm}_2\text{Co}_3\text{Zn}_{14}$  [87]. У системі виявлено утворення обмежених твердих розчинів заміщення вздовж ізоконцентрати Sm, протяжністю до 17 ат. %.

При температурі відпалу 670 К в системі **Gd–Co–Zn** підтверджено існування тернарної сполуки  $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$  та знайдено три нові тернарні сполуки  $\text{Gd}_2\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ ,  $\text{GdCo}_{3,5-3,8}\text{Zn}_{1,5-1,2}$  та  $\text{Gd}_2\text{Co}_5\text{Zn}_2$  [99]. У потрібній системі спостерігалось розчинення Co на основі бінарної сполуки  $\text{GdZn}$  (10 ат. % Co). Розчинність третього компонента в інших фазах не перевищує 5 ат. %. Ізотермічний переріз діаграми стану Gd–Co–Zn наведено на рис. 1.9, з.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи **Tb–Fe–Zn** при 670 К в повному концентраційному інтервалі [101] представлений на рис. 1.9, и. При температурі відпалу в системі утворюється одна тернарна сполука  $\text{TbFe}_2\text{Zn}_{20}$ , про існування якої повідомлялось раніше [100]. Система характеризується утворенням серії твердих розчинів на основі бінарних сполук, при цьому розчинність третього компонента в них не перевищує 8 ат. %.

Систему **Tb–Co–Zn** досліджували автори праці [102] при 470 К в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.9, і). У даній системі виявлено 4 нові потрібні сполуки, а саме:  $\text{Tb}_2\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ ,  $\text{TbCo}_{2,9-3,2}\text{Zn}_{2,1-1,8}$ ,  $\text{Tb}_2\text{Co}_5\text{Zn}_2$ ,  $\text{TbCo}_2\text{Zn}$ . Існування фази  $\text{TbCo}_2\text{Zn}_{20}$  [100] за температури відпалу не виявлено. Фаза  $\text{TbCo}_{2,9-3,2}\text{Zn}_{2,1-1,8}$  (СТ  $\text{AuBe}_5$ ) має невелику область гомогенності  $\sim 5$  ат. %. Інші сполуки характеризуються постійним складом.

Потрібну систему **Tb–Ni–Zn** досліджували автори [91] при 670 К та підтвердили існування 6 тернарних сполук (рис. 1.9, і). Більшість тернарних фаз характеризується наявністю протяжних областей гомогенностей вздовж ізоконцентрати Tb. У системі виявлено утворення низки обмежених твердих розчинів заміщення вздовж ізоконцентрати Tb, протяжністю до 65 ат. %. За умов дослідження найпротяжнішим в системі є твердий розчин  $\text{TbNi}_{5-1,1}\text{Zn}_{0-3,9}$  (СТ  $\text{CaCu}_5$ ) [103]. Фаза  $\tau_6$  ( $\text{Tb}_2\text{Ni}_{2+x-y}\text{Zn}_{1-x+y}$ ) характеризується областю гомогенності, що простягаються на 40 ат. % Tb. Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках складає  $\text{Tb}_{13}\text{Zn}_{58} - 5$  ат. % Ni,  $\text{TbZn}_2 - 6$  ат. % Ni,  $\text{TbZn} - 19$  ат.

% Ni, TbNi– 5 ат. % Zn, TbNi<sub>2</sub> (СТ MgCu<sub>2</sub>) – 5 ат. % Zn. Інші бінарні сполуки практично не розчиняють третій компонент.

В системі **Tb–Cu–Zn** встановлено існування твердого розчину заміщення TbCu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>, ( $0 < x < 0,5$ ) зі структурою типу CsCl, параметри комірки змінюються у проміжку  $a = 3,480-3,524 \text{ \AA}$  [104]. За температури відпалу 670 К автори праці [101] побудували ізотермічний переріз її діаграми стану в повному концентраційному інтервалі (рис.1.9, *й*) та встановили існування трьох нових тернарних фаз та підтвердили існування четвертої (табл. 1.8). У цій системі виявлено утворення ряду обмежених твердих розчинів заміщення. Найпротяжніший серед них – твердий розчин на основі сполуки TbCu<sub>5</sub> ( $\tau_3$ ), яка розчиняє 59 ат. % Zn. Тернарні фази  $\tau_2$  та  $\tau_4$  характеризуються значною протяжністю вздовж ізоконцентрат 10,5 та 21,5 ат. % Tb (~40 ат. % та ~20 ат. %, відповідно).

Інші потрійні системи **R–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–Zn** досліджували на предмет утворення тернарних сполук визначених складів та структур.

Зокрема для систем **Pr–Fe–Zn** і **Nd–Fe–Zn** простежували утворення ізоструктурних сполук складів R<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Zn [105] та R<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub> [87].

У системі **Sm–Fe–Zn** встановлено існування тернарних сполук SmFe<sub>1,25</sub>Zn<sub>1,75</sub> [106] та Sm<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub> [87].

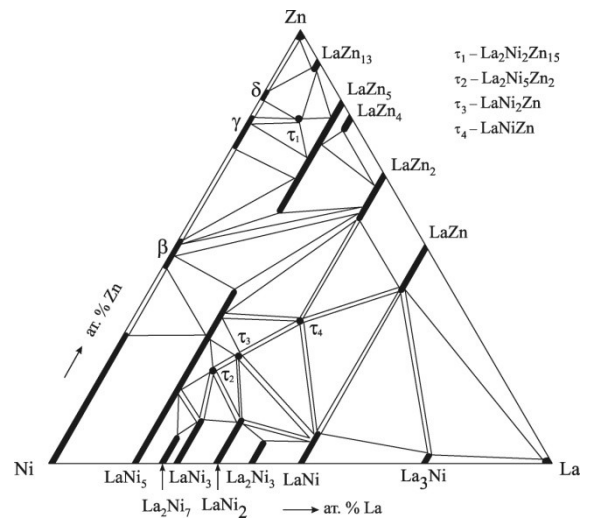
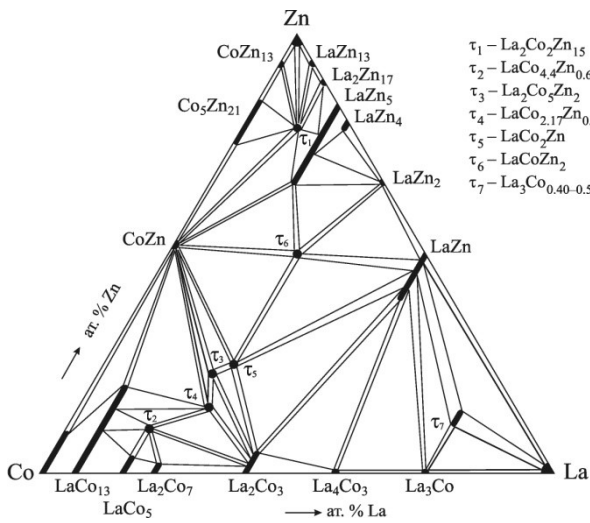
У системі **Sm–Ni–Zn** при 1023 К синтезовано сполуку еквіатомного складу SmNiZn [90], яка простягається на ~6,7 ат. % вздовж ізоконцентрати перехідного металу. Ізоструктурну до цієї сполуки виявлено і в системах **{Pr, Gd}–Ni–Zn** [90].

У системі **Eu–Ni–Zn** виявлено утворення твердого розчину заміщення складу Eu(Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)<sub>5</sub>, ( $0 < x < 0,8$ ), що кристалізується у структурному типі CaCu<sub>5</sub> при 873 К з параметрами комірки  $a = 5,437-4,938 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,316-4,054 \text{ \AA}$  [107].

У системах **{Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}–Fe–Zn**, **{Dy, Ho, Er, Tm, Lu}–Co–Zn** та **{Dy, Ho, Er, Tm, Lu}–Ni–Zn** автори праці [100] виявили і дослідили ряд ізоструктурних фаз, що кристалізуються в кубічній структурі типу CeCr<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>.

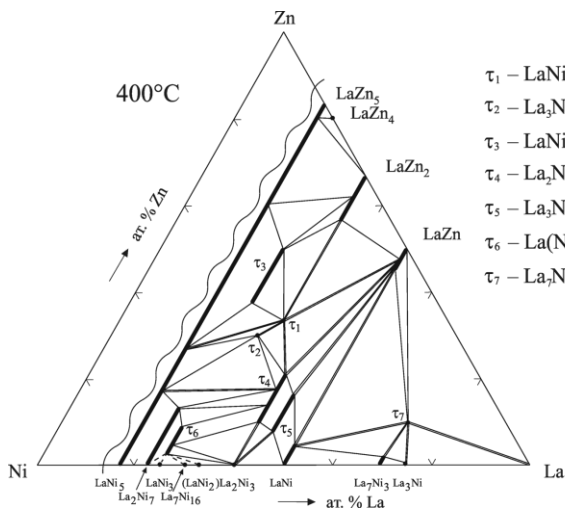
Натомість сполуки складу  $R_2M_3Zn_{14}$  з ромбоєдричною структурою типу  $Th_2Zn_{17}$ , окрім згаданих вище, були виявлені в системах  $\{La, Gd, Sm, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm\}-Fe-Zn$ ,  $\{Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm\}-\{Co\}-Zn$  та  $\{Gd, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm\}-Ni-Zn$ .

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем  $R-\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}-Zn$  підсумовано в табл. 1.8.

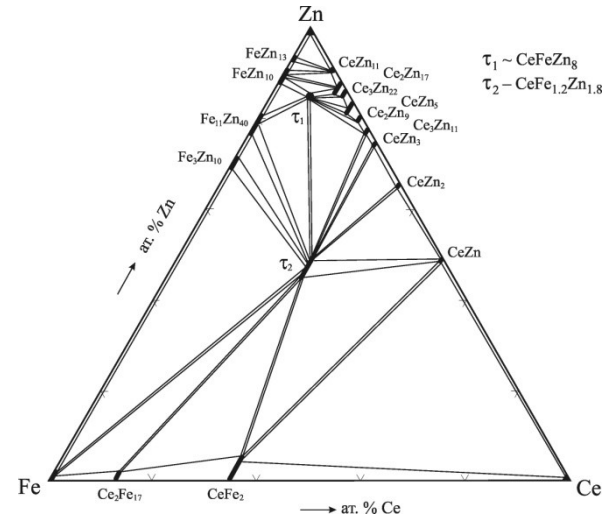


a

b

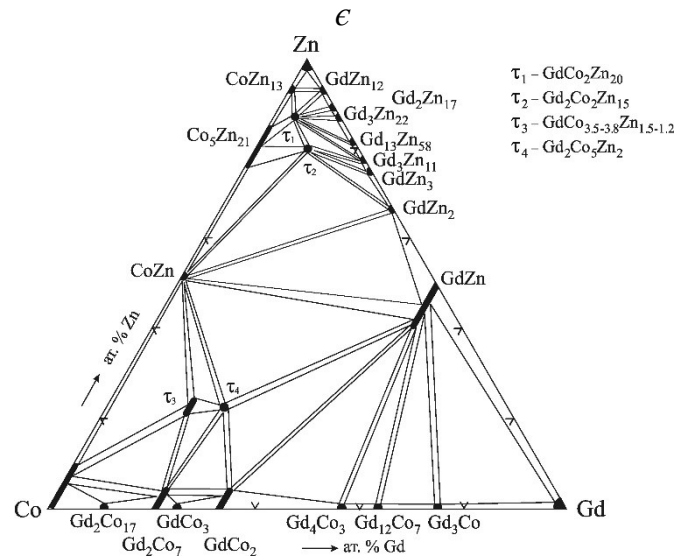
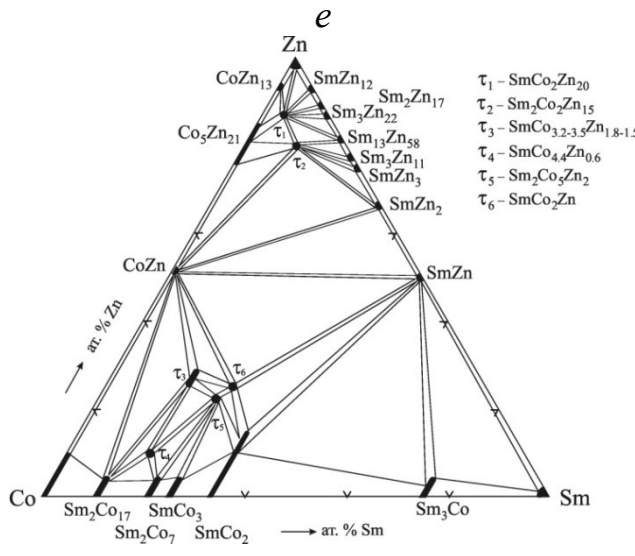
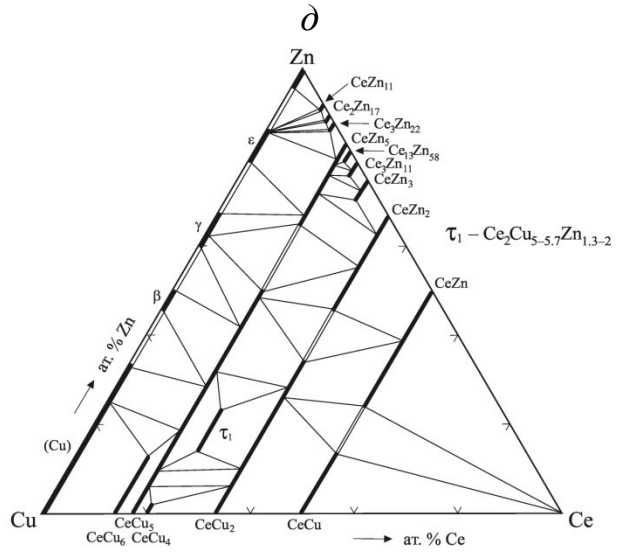
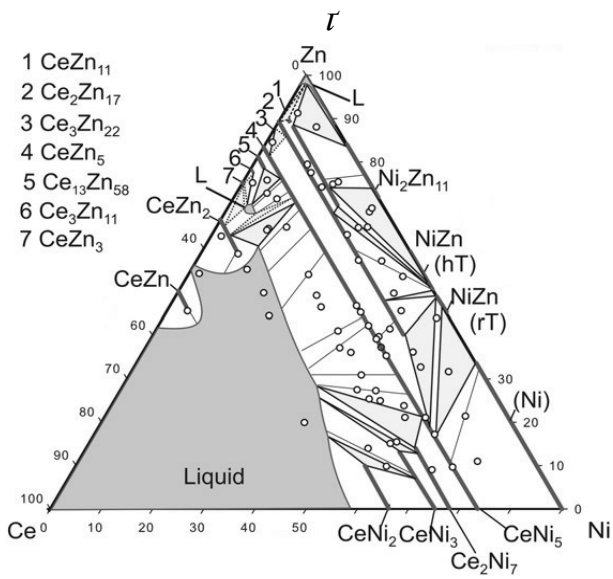
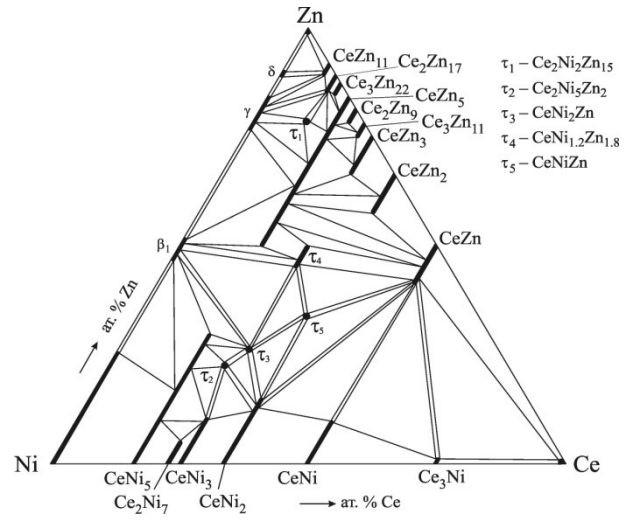
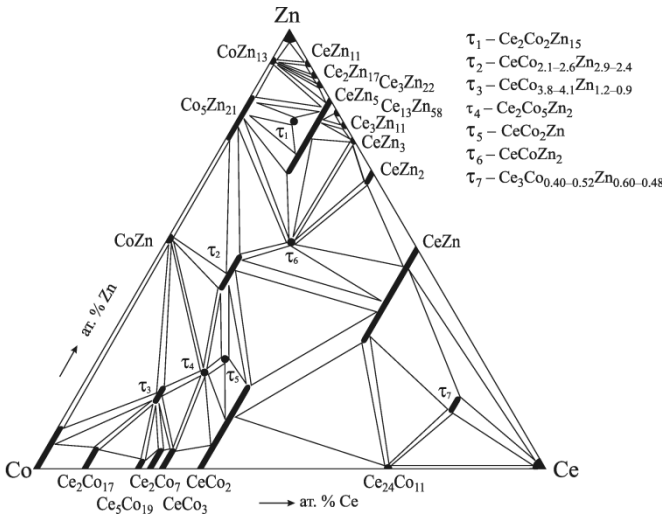


c



d





Ж

3

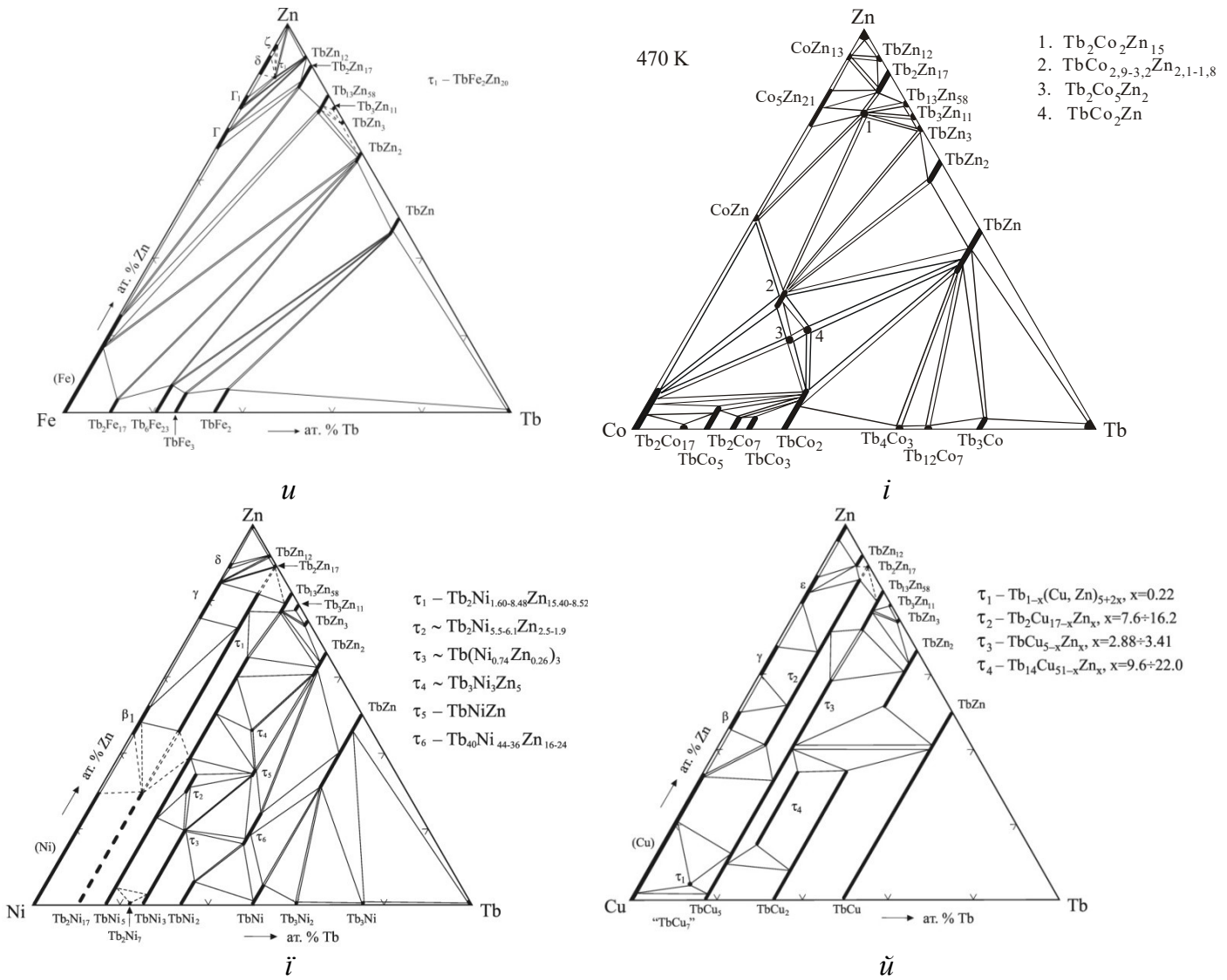


Рисунок 1.9 – Ізотермічні перерізи діаграм стану систем La–Co–Zn(a), La–Ni–Zn (б), Ce–Fe–Zn (в), Ce–Co–Zn (г), Ce–Ni–Zn (д), Ce–Cu–Zn (е), Sm–Co–Zn (ж), Gd–Co–Zn (з), Tb–Fe–Zn (u,) Tb–Co–Zn (i) при 470 К та La–Ni–Zn (в), Tb–Fe–Zn (i), Tb–Ni–Zn (й), при 670 К та Ce–Ni–Zn (е) при 1070 К.



Продовження таблиці 1.8

1	2	3	4	5	6	7	8
LaNi <sub>1+x</sub> Zn <sub>2-x</sub> 0≤x≤~0,5	...	...	...	...	...	...	89
LaCu <sub>3,3-2,7</sub> Zn <sub>1,7-2,3</sub>	CaCu <sub>5</sub>	<i>P6/mmm</i>	<i>hP6</i>	5,239÷5,266	–	4,127÷4,168	92
LaCuZn	KHg <sub>2</sub>	<i>Imma</i>	<i>oI12</i>	4,568	7,396	7,604	93
La <sub>3</sub> Cu <sub>0,48</sub> Zn <sub>0,52</sub>	AuCu <sub>3</sub>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cP4</i>	5,3108,	–	–	94
~CeFeZn <sub>8</sub>	...	...	...	...	...	...	95
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR57</i>	9,084	–	13,279	87
CeFe <sub>1,2</sub> Zn <sub>1,8</sub>	AuCu <sub>3</sub>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cP4</i>	5,415	–	–	95
Ce <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Zn <sub>15</sub>	Ce <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Co <sub>15</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR57</i>	9,006	–	13,295	85, 86
Ce <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR57</i>	8,995	–	13,278	87
CeCo <sub>2,1-2,6</sub> Zn <sub>2,9-2,4</sub>	CaCu <sub>5</sub>	<i>P6/mmm</i>	<i>hP6</i>	4,994÷ 4,945	–	4,081÷ 4,026	85, 86
CeCo <sub>3,8-4,1</sub> Zn <sub>1,2-0,9</sub>	AuBe <sub>5</sub>	<i>F<math>\bar{4}3m</math></i>	<i>cF24</i>	7,059÷6,990	–	–	85, 86
Ce <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR54</i>	5,043	–	37,16	85, 86
CeCo <sub>2</sub> Zn	YRh <sub>2</sub> Si	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP24</i>	5,174	–	16,690	85, 86
CeCoZn <sub>2</sub>	ErCuCd <sub>2</sub>	<i>Cmcm</i>	<i>oS16</i>	8,082	10,787	4,315	109, 86
Ce <sub>3</sub> Co <sub>0,40-0,52</sub> Zn <sub>0,60-0,48</sub>	AuCu <sub>3</sub>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cP4</i>	5,307÷5,281	–	–	85, 86
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Zn <sub>15</sub>	Ce <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Co <sub>15</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR57</i>	9,102	–	13,308	96, 110
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR57</i>	8,964	–	13,165	87
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR54</i>	4,945	–	36,777	96, 111
CeNi <sub>2</sub> Zn	YRh <sub>2</sub> Si	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP24</i>	5,045	–	16,434	96
CeNi <sub>1,2</sub> Zn <sub>1,8</sub>	AuCu <sub>3</sub>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cP4</i>	5,415	–	–	96
CeNiZn	YLiSn	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>	<i>hP24</i>	8,559	–	7,378	96
	ZrNiAl	<i>P<math>\bar{6}2m</math></i>	<i>hP9</i>	7,141	–	3,888	90
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Zn	Ca <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Ga	<i>Immm</i>	<i>oI10</i>	4,365	5,43	8,279	91
Ce <sub>2</sub> Cu <sub>5-5,7</sub> Zn <sub>2-1,3</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR18</i>	4,998÷5,078	–	36,924÷ 36,987	98
SmFe <sub>1,25</sub> Zn <sub>1,75</sub>	BiF <sub>3</sub>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cF16</i>	7,2462	–	–	106
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>hR57</i>	8,995	–	13,202	87
SmCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cF184</i>	14,082	–	–	100
				14,046	–	–	86

Продовження таблиці 1.8

1	2	3	4	5	6	7	8
Sm <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,933	–	13,165	87
Sm <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Zn <sub>15</sub>	Ce <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Co <sub>15</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,983	–	13,213	112, 86
SmCo <sub>3,2-3,5</sub> Zn <sub>1,8-1,5</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,259÷7,221	–	–	112, 86
Sm <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$	$hR54$	5,009	–	36,65	112, 86
SmCo <sub>2</sub> Zn	YRh <sub>2</sub> Si	$P6_3/mmc$	$hP24$	5,134	–	16,632	112, 86
SmCo <sub>4,4</sub> Zn <sub>0,6</sub>	CaCu <sub>5</sub>	$P6/mmm$	$hP6$	5,002	–	3,972	113, 86
Sm <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,916	–	13,057	87
SmNiZn	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	7,103÷7,142	–	3,831÷3,834	90
Pr <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	9,058	–	13,260	87
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Zn	La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> Ga	$I4/mcm$	$tI80$	8,111	–	22,918	105
Pr <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,985	–	13,248	87
Pr <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,959	–	13,165	87
PrNiZn	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	7,194	–	3,896	90
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	9,045	–	13,233	87
Nd <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Zn	La <sub>6</sub> Co <sub>13</sub> Ga	$I4/mcm$	$tI80$	8,100	–	22,716	105
Nd <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,970	–	13,210	87
Nd <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,952	–	13,106	87
GdFe <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,113	–	–	100
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,965	–	13,150	87
GdCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,060	–	–	100
Gd <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,907	–	13,095	87
Gd <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Zn <sub>15</sub>	Ce <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Co <sub>15</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,987	–	13,169	86
GdCo <sub>3,5-3,8</sub> Zn <sub>1,5-1,2</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,189÷7,143	–	–	86
Gd <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$	$hR54$	5,008	–	36,34	86
Gd <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,872	–	13,037	86
GdNiZn	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	7,097	–	3,798	90
TbFe <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,111	–	–	90, 101

Продовження таблиці 1.8

1	2	3	4	5	6	7	8
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,950	–	13,139	87
TbCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,046	–	–	100
Tb <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,896	–	13,059	87
Tb <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Zn <sub>15</sub>	Ce <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Co <sub>15</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,984	–	13,150	114
TbCo <sub>2,9-3,2</sub> Zn <sub>2,1-1,8</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,227÷7,196	–	–	86, 102
Tb <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$	$hR54$	4,982	–	36,05	86, 102
TbCo <sub>2</sub> Zn	YRh <sub>2</sub> Si	$P6_3/mmc$	$hP24$	5,060	–	16,819	86, 102
Tb <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,860	–	13,022	87
TbNi <sub>2,0-8,24</sub> Zn <sub>15,0-8,76</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,874÷8,669	–	13,035÷12,494	91
TbNiZn	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	7,044	–	3,782	91
Tb <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Zn	Ca <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Ga	$Immm$	$oI10$	4,209	5,366	8,165	91
Tb(Ni <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> , 0≤x≤0,26	CeNi <sub>3</sub>	$P6_3/mmc$	$hP24$	4,864÷ 5,0837	–	16,138 ÷16,2474	91
Tb <sub>2</sub> Ni <sub>5,5-6,1</sub> Zn <sub>2,5-1,9</sub>	...	...	...	...	...	...	91
Tb <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>5</sub>	...	...	...	...	...	...	91
Tb <sub>2</sub> Ni <sub>2+x-y</sub> Zn <sub>1-x+y</sub> , 0≤x≤0,15, y=0 0≤y≤0, x=0	Pr <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Al	$Immm$	$oI10$	4,208 ÷ 4,315	5,366 ÷ 5,473	8,165 ÷ 8,241	91
TbCu <sub>5-x</sub> Zn <sub>x</sub> , x≤ 3,41	CaCu <sub>5</sub>	$P6/mmm$	$hP6$	5,062÷5,197	–	4,113÷ 4,219	101
Tb <sub>14</sub> Cu <sub>51-x</sub> Zn <sub>x</sub> , x = 9,6 ÷22,0	Gd <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	$P6/m$	$hP68$	11,662÷ 11,811	–	8,657÷ 8 ,731	101
Tb <sub>2</sub> Cu <sub>17-x</sub> Zn <sub>x</sub> , x = 7,6 ÷ 16,2	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,753÷8,934	–	12,790÷13, 094	101
Tb <sub>1-x</sub> (Cu, Zn) <sub>5+2x</sub> , x = 0,22	TbCu <sub>7</sub>	$P6/mmm$	$hP8$	4,9586	–	4,1598	101
DyFe <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,107	–	–	100
Dy <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,925	–	13,125	87
DyCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,043	–	–	100
Dy <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,882	–	13,048	87
DyNi <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,055	–	–	100

Продовження таблиці 1.8

1	2	3	4	5	6	7	8
Dy <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,849	–	13,011	87
DyNiZn	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	7,046		3,765	90
HoFe <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,102	–	–	100
Ho <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,925	–	13,102	87
HoCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,039	–	–	100
Ho <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,871	–	13,027	87
HoNi <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,028	–	–	100
Ho <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,833	–	12,995	87
ErFe <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,090	–	–	100
Er <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,914	–	13,100	87
ErCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,020	–	–	100
Er <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,856	–	13,030	87
ErNi <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,022	–	–	100
Er <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,832	–	12,978	87
ErNiZn	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	6,994	–	3,746	90
TmFe <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,086	–	–	100
Tm <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,906	–	13,085	87
TmCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,017	–	–	100
Tm <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,839	–	12,996	87
TmNi <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,016	–	–	100
Tm <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	$hR57$	8,807	–	12,933	87
LuFe <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,079	–	–	100
LuCo <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,002	–	–	100
LuNi <sub>2</sub> Zn <sub>20</sub>	CeCr <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	$Fd\bar{3}m$	$cF184$	14,002	–	–	100

### 1.3.2 Системи $R\text{--}\{\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}\}\text{--}\{\text{Cd, Hg}\}$

Споріднені потрійні системи  $R\text{--}\{\text{Mn, Fe, Co, Ni}\}\text{--}\{\text{Cd, Hg}\}$  на сьогоднішній день мало досліджені. Автори праці [105] повідомляють про ряд ізоструктурних сполук в системах  $\{\text{Pr, Nd}\}\text{--}\text{Fe}\text{--}\{\text{Cd, Hg}\}$ , отриманих шляхом нагрівання елементів до 873 К у стехіометричному співвідношенні. Сполуки кристалізуються у тетрагональній симетрії комірки зі структурою типу  $\text{La}_6\text{Co}_{11}\text{Ga}_3$ .

Інтерметалічні сполуки за участю рідкісноземельних елементів і кадмію  $R_{10}TCd_3$  ( $R = \text{Y, Tb--Tm, Lu}$ ;  $T = \text{Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd}$ ) були синтезовані індукційним плавленням елементів в герметичних ампулах ніобію [115]. Вони кристалізуються у впорядкованому варіанті гексагонального типу  $\text{Co}_2\text{Al}_5$ , просторова група  $P6_3/mmc$ . Три кристалографічно незалежні рідкісноземельні атоми розташовані у положеннях алюмінію, тоді як атоми перехідних металів і кадмію розташовані в двох положеннях кобальту. Структури  $\text{Y}_{10}\text{Co}_{1,103}\text{Cd}_{2,897}$ ,  $\text{Y}_{10}\text{NiCd}_3$ ,  $\text{Y}_{10}\text{RuCd}_3$ ,  $\text{Y}_{10}\text{PdCd}_3$ ,  $\text{Er}_{9,92}\text{FeCd}_{3,08}$  та  $\text{Er}_{9,82}\text{NiCd}_{3,18}$  були уточнені за даними монокристалльної рентгенівської дифракції.

Нові сполуки кадмію з високим вмістом рідкісноземельного елемента  $R_4\text{CoCd}$  та  $R_4\text{RhCd}$  ( $R = \text{Tb, Dy, Ho}$ ), були отримані шляхом високочастотного плавлення елементів у герметичних танталових трубках [116]. Зразки досліджували за допомогою рентгенівського порошку та монокристалльної дифракції. Всі сполуки кристалізуються у структурі типу  $\text{Gd}_4\text{RhIn}$  з просторовою групою  $F\bar{4}3m$ .

Для потрійної системи  $\text{Ce--Cu--Cd}$  побудований ізотермічний переріз діаграми стану (рис. 1.10) при 570 К авторами [117]. Система характеризується наявністю 6 нових тернарних сполук постійного ( $\text{Ce}_2\text{Cu}_5\text{Cd}_2$ ,  $\text{CeCuCd}_2$ ,  $\text{CeCuCd}$ ) та змінного ( $\text{CeCu}_{8,6-6,2}\text{Cd}_{2,4-4,8}$ ,  $\text{CeCu}_{2,5-2,0}\text{Cd}_{3,5-4,0}$ ,  $\text{CeCu}_{4,1-3,5}\text{Cd}_{0,9-1,5}$ ) складів, для яких встановлено кристалічну структуру.

Системи  $\{\text{Gd, Tb, Yb}\}\text{--}\text{Cu--}\text{Cd}$  досліджувались за температури 570 К з метою пошуку нових потрійних сполук із структурним типом  $\text{AuBe}_5$  [118].



Кристалографічні характеристики тернарних сполук, що утворюються у споріднених системах  $R-\{\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}\}-\{\text{Cd, Hg}\}$ , наведені в таблиці 1.9.

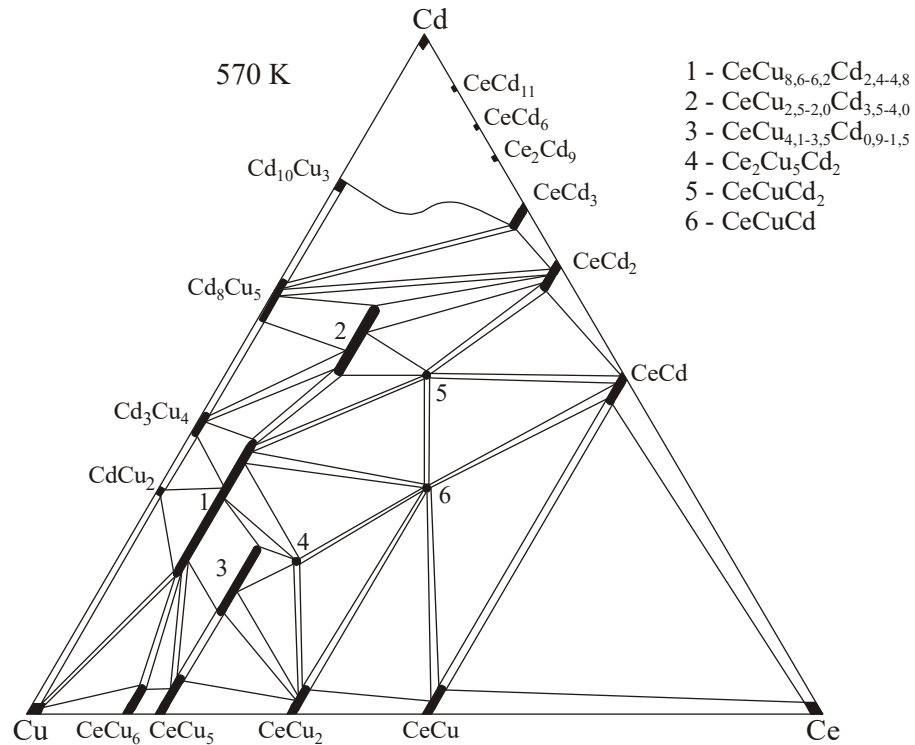


Рисунок 1.10 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Cu–Cd при 570 К

Таблиця 1.9 – Кристалографічні характеристики сполук систем  $R-\{\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}\}-\{\text{Cd, Hg}\}$

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LaCu <sub>9</sub> Cd <sub>2</sub>	YNi <sub>9</sub> In <sub>2</sub>	$P4/m\bar{b}m$	$tP24$	8,528	–	5,009	121
LaCuCd	...	$P312$	$*hp*$	5,069	–	3,571	117
LaCuCd <sub>2</sub>	LiAgSb	$F\bar{4}3m$	$cF16$	7,176	–	–	117
LaCu <sub>2</sub> Cd <sub>4</sub>	Cd <sub>6</sub> Y	$Im\bar{3}$	$cI184$	15,792	–	–	117
LaCu <sub>7,2</sub> Cd <sub>3,6</sub>	YNi <sub>9</sub> In <sub>2</sub>	$P4/m\bar{b}m$	$tP24$	8,678	–	5,148	117
La <sub>4</sub> CoCd	Gd <sub>4</sub> RhIn	$F\bar{4}3m$	$cF96$	14,179	–	–	116
La <sub>23</sub> Co <sub>7</sub> Cd <sub>4</sub>	Mg <sub>4</sub> Pr <sub>23</sub> Ir <sub>7</sub>	$P6_3mc$	$hP68$	10,072	–	22,797	116
Ce <sub>23</sub> Co <sub>7</sub> Cd <sub>4</sub>	Mg <sub>4</sub> Pr <sub>23</sub> Ir <sub>7</sub>	$P6_3mc$	$hP68$	9,800	–	22,212	119
CeCuCd	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	7,596	–	4,116	90

Продовження таблиці 1.9

1	2	3	4	5	6	7	8
CeCuCd	LiBaSi	$P\bar{6}m2$	$hP3$	5,0568	–	3,4431	92
CeCuCd <sub>2</sub>	LiAgSb	$F\bar{4}3m$	$cF16$	7,1462	–	–	117
Ce <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Cu <sub>2</sub> CdNd <sub>2</sub>	$C2/c$	$mS40$	8,591	7,43	15,2116	120
					$\beta = 106,441^\circ$		
CeCu <sub>2,5</sub> Cd <sub>3,5</sub>	Cd <sub>6</sub> Y	$Im\bar{3}$	$cI184$	15,6087	–	–	117
CeCu <sub>3,8</sub> Cd <sub>1,2</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,3201	–	–	117
CeCu <sub>7,4</sub> Cd <sub>3,6</sub>	Ce(Mn <sub>0,55</sub> Ni <sub>0,45</sub> ) <sub>11</sub>	$P4/mbm$	$tP24$	8,5257	–	5,0142	117
CeCu <sub>9</sub> Cd <sub>2</sub>	YNi <sub>9</sub> In <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP24$	8,502	–	4,992	121
CeCu <sub>8,6-6,2</sub> × ×Cd <sub>2,4-4,8</sub>	Ce(Mn <sub>0,55</sub> × ×Ni <sub>0,45</sub> ) <sub>11</sub>	$P4/mbm$	$tP24$	8,4597÷ 8,5517	–	4,9732÷ 5,0662	117
CeCu <sub>2,5-2,0</sub> × ×Cd <sub>3,5-4,0</sub>	YCd <sub>6</sub>	$Im\bar{3}$	$cI184$	15,6087÷ 15,6557	–	–	117
CeCu <sub>4,1-3,5</sub> × ×Cd <sub>0,9-1,5</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,3132÷ 7,3202	–	–	117
Ce <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> Cd <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$	$hR54$	5,224	–	37,556	117
CeCuCd <sub>2</sub>	CuHg <sub>2</sub> Ti	$F\bar{4}3m$	$cF16$	7,1462	–	–	117
CeNi <sub>4</sub> Cd	MgCu <sub>4</sub> Sn	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,069	–	–	116
CeCuCd	LiBaSi	$P-6m2$	$hP3$	5,0568	–	3,4431	117
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Cd	La <sub>6</sub> Co <sub>11</sub> Ga <sub>3</sub>	$I4/mcm$	$tI80$	8,1179	–	23,3258	105
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Hg	La <sub>6</sub> Co <sub>11</sub> Ga <sub>3</sub>	$I4/mcm$	$tI80$	8,1029	–	23,1457	105
Pr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Cu <sub>2</sub> CdNd <sub>2</sub>	$C2/c$	$mS40$	8,558	7,421	15,197	120
					$\beta = 106,353^\circ$		
PrCuCd	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	7,565	–	4,07	90
PrCu <sub>9</sub> Cd <sub>2</sub>	Yni <sub>9</sub> In <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP24$	8,490	–	4,981	121
Nd <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Cd	La <sub>6</sub> Co <sub>11</sub> Ga <sub>3</sub>	$I4/mcm$	$tI80$	8,1045	–	23,2094	105
Nd <sub>6</sub> Fe <sub>13</sub> Hg	La <sub>6</sub> Co <sub>11</sub> Ga <sub>3</sub>	$I4/mcm$	$tI80$	8,0948	–	23,0861	105
Nd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd (HTM)	Cu <sub>2</sub> CdNd <sub>2</sub>	$C2/c$	$mS40$	8,476	7,404	15,093	120
					$\beta = 106,305^\circ$		
Nd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd BTM	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,647	–	3,853	120
NdCu <sub>9</sub> Cd <sub>2</sub>	YNi <sub>9</sub> In <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP24$	8,473	–	4,982	121

Продовження таблиці 1.9

1	2	3	4	5	6	7	8
SmCuCd	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	7,509	–	4,014	90
Sm <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,602	–	3,818	120
Eu <sub>3</sub> Cu <sub>14,76</sub> Cd <sub>3,24</sub>	Cu <sub>13</sub> (Cu <sub>0,88</sub> Cd <sub>0,12</sub> ) <sub>2</sub> Cd <sub>3</sub> Eu <sub>3</sub>	$Pnma$	$oP84$	25,456	5,116	10,603	122
Eu <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	$I4/mcm$	$tI32$	8,287	–	15,281	122
EuCu <sub>4,85</sub> Cd <sub>1,15</sub>	Cu <sub>4</sub> (Cu <sub>0,85</sub> × ×Cd <sub>0,15</sub> )CdEu	$R\bar{3}m$	$hR42$	5,1158	–	30,596	123
EuCu <sub>9,14</sub> Cd <sub>1,86</sub>	YNi <sub>9</sub> In <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP14$	8,481	–	10,32	124
Gd <sub>4</sub> CoCd	Gd <sub>4</sub> RhIn	$F\bar{4}3m$	$cF96$	13,561	–	–	116
GdCu <sub>3,2-2,0</sub> × ×Cd <sub>1,8-3,0</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,187÷ 7,212	–	–	118
GdCuCd	ZrNiAl	$P\bar{6}2m$	$hP9$	7,466	–	3,98	90
Cd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,532	–	3,802	120
Tb <sub>4</sub> CoCd	Gd <sub>4</sub> RhIn	$F\bar{4}3m$	$cF96$	13,465	–	–	116
Tb <sub>10</sub> CoCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,541	–	9,716	115
Tb <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,546	–	3,772	120
TbCu <sub>3,8-2,9</sub> × ×Cd <sub>1,2-2,1</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,105÷ 7,141	–	–	118
Dy <sub>4</sub> CoCd	Gd <sub>4</sub> RhIn	$F\bar{4}3m$	$cF96$	13,410	–	–	116
Dy <sub>10</sub> FeCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,472	–	9,766	115
Dy <sub>10</sub> CoCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,495	–	9,670	115
Dy <sub>10</sub> NiCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,539	–	9,680	115
Dy <sub>2</sub> Ni <sub>1,94</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,349	–	3,661	122
DyNi <sub>4</sub> Cd	MgCu <sub>4</sub> Sn	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,012	–	–	116
Dy <sub>4</sub> NiCd	Gd <sub>4</sub> RhIn	$F\bar{4}3m$	$cF96$	13,432	–	–	122
Dy <sub>10</sub> NiCd <sub>3</sub>	Gd <sub>4</sub> RhIn	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,539	7,638	3,7081	115
DyCuCd	ZrNiAl	$P-62m$	$hP9$	7,41	–	3,927	90
Dy <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,49	–	3,742	120
DyCuCd	ZrNiAl	$P-62m$	$hP9$	7,41	–	3,927	90
Dy <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,49	–	3,742	120

Продовження таблиці 1.9

1	2	3	4	5	6	7	8
Ho <sub>4</sub> CoCd	Gd <sub>4</sub> RhIn	$F\bar{4}3m$	$cF96$	13,349	–	–	116
Ho <sub>10</sub> FeCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,454	–	9,738	115
Ho <sub>10</sub> CoCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,476	–	9,620	115
Ho <sub>10</sub> NiCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,503	–	9,588	115
Ho <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,479		3,724	120
HoCu <sub>4</sub> Cd	MgCu <sub>4</sub> Sn	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,231	–	–	116
Er <sub>10</sub> FeCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,412	–	9,626	115
Er <sub>10</sub> CoCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,451	–	9,564	115
Er <sub>10</sub> NiCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,475	–	9,538	115
ErNi <sub>4</sub> Cd	MgCu <sub>4</sub> Sn	$F\bar{4}3m$	$cF24$	6,999	–	–	116
Er <sub>4</sub> NiCd	Gd <sub>4</sub> RnIn	$F\bar{4}3m$	$cF96$	13,349	–	–	122
Er <sub>9,82</sub> NiCd <sub>3,18</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,4894	–	9,5622	115
ErCuCd <sub>2</sub>	CuCd <sub>2</sub> Er	$Cmcm$	$oS16$	7,097	10,659	4,471	109
Er <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,462	–	3,705	120
ErCu <sub>4</sub> Cd	MgCu <sub>4</sub> Sn	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,177	–	–	116
Tm <sub>10</sub> FeCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,373	–	9,626	115
Tm <sub>10</sub> CoCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,430	–	9,537	115
Tm <sub>10</sub> NiCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,454	–	9,495	115
TmCu <sub>4</sub> Cd	MgCu <sub>4</sub> Sn	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,142	–	–	116
Tm <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,439	–	3,687	120
YbCu <sub>3,8-2,6</sub> × ×Cd <sub>1,2-2,4</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,067÷ 7,120	–	–	118
Yb <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	$I4/mcm$	$tI32$	7,882	–	14,593	122
YbCu <sub>4</sub> Cd	MgCu <sub>4</sub> Sn	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,131	–	–	116
Lu <sub>10</sub> FeCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,303	–	9,536	115
Lu <sub>10</sub> CoCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,364	–	9,428	115
Lu <sub>10</sub> NiCd <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> Y <sub>10</sub> Ru	$P6_3/mmc$	$hP28$	9,400	–	9,389	115
Lu <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cd	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	$P4/mbm$	$tP10$	7,389	–	3,653	120
LuCu <sub>4</sub> Cd	MgCu <sub>4</sub> Sn	$F\bar{4}3m$	$cF24$	7,123	–	–	116

#### 1.4 Висновки з огляду літератури

Аналіз літературних даних про подвійні системи, споріднені до них потрійні системи, кристалічні структури, фізичні властивості сполук в цих системах, а також чисті компоненти, що обмежують досліджувану потрійну систему дозволяє нам зробити деякі висновки та узагальнення, що стали основою для проведених нами експериментальних досліджень та дають можливість передбачити характер взаємодії компонентів досліджуваних потрійних систем.

Оскільки всі компоненти досліджених потрійних систем є типовими металами, очевидним є те, що визначальними факторами характеру їхньої взаємодії є атомний радіус, електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня та електронегативність. Рідкісноземельні метали є близькими між собою за всіма параметрами, тому системи за їхньої участі будуть схожі.

З огляду літератури подвійних систем, що обмежують досліджувані потрійні, а саме:  $R\text{-Fe}$ ,  $R\text{-Mn}$ ,  $R\text{-Zn}$  (де  $R = \text{La, Gd}$ ) і  $\text{Mn-Zn}$ ,  $\text{Fe-Zn}$  бачимо, що системи вивчались багатьма авторами в різних концентраційних інтервалах із використанням різноманітних методів досліджень. Для всіх бінарних систем наведено діаграми стану, для деяких приведені узагальнені діаграми ( $\text{Gd-Zn}$ ,  $\text{Gd-Fe}$  і  $\text{Mn-Zn}$ ), оскільки для деяких з них існують декілька варіантів, що є відмінними як за кількістю знайдених подвійних сполук, так і за складом та температурними межами їхнього існування.

Аналізуючи споріднені потрійні системи  $R\text{-}\{\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}\}\text{-Zn}$ , бачимо, що системи  $R\text{-}\{\text{Mn, Cu}\}\text{-Zn}$  є мало досліджені. У інших споріднених системах спостерігається утворення протяжних розчинів заміщення. Зокрема для системи  $\text{La-Ni-Zn}$  характерні тверді розчини заміщення з максимальною протяжністю до 50 ат. % (для фази  $\text{LaNi}_5$ ). Для системи  $\text{La-Co-Zn}$  максимальну протяжність має твердий розчин заміщення на основі  $\text{LaCo}_{13}$  – до 20 ат. % розчинення третього компонента,  $\text{LaZn}_5$  має дещо меншу – 18 ат. %. Якщо порівнювати системи  $\text{Ce-}\{\text{Fe, Co, Ni, Cu}\}\text{-Zn}$ , то можна побачити, що найпротяжніші розчини заміщення характерні для систем з  $\text{Cu}$  ( $\text{CeCu}_2 \sim 60$  ат.%,  $\text{CeCu} \sim 45$  ат. %,  $\text{CeZn} \sim 35$  ат. %,  $\text{CeZn}_2 \sim 30$  ат. %,  $\text{CeZn}_5 \sim 25$  ат. % тощо) та  $\text{Ni}$

( $\text{CeZn}_5 \sim 35$  ат. %,  $\text{CeNi}_5 \sim 30$  ат. %,  $\text{CeNi}_2 \sim 18$  ат. %,  $\text{CeNi} \sim 15$  ат. % тощо), менш протяжні для систем з Co ( $\text{CeZn} \sim 25$  ат. %,  $\text{CeCo}_2 \sim 20$  ат. %,  $\text{CeZn}_5 \sim 20$  ат. % тощо), а для систем з Fe значно менші ( $\text{CeFe}_2 \sim 6$  ат. % тощо). Така ж тенденція спостерігається для систем  $\text{Gd}\{-\text{Co}, \text{Ni}\}-\text{Zn}$  та  $\text{Tb}\{-\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}\}-\text{Zn}$ . Загалом у системах  $R\{-\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}\}-\text{Zn}$  простежується закономірність – протяжність твердих розчинів заміщення зростає зі збільшенням атомного радіусу перехідного металу.

Більшість тернарних сполук систем за участю Zn є високосиметричними. Найпоширенішими структурними типами є  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{AuBe}_5$ ,  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $\text{ZrNiAl}$ ,  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{La}_6\text{Co}_{13}\text{Ga}$  тощо.

Літературний огляд споріднених потрійних систем  $R\{-\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}-\{\text{Cd}, \text{Hg}\}$  показав, що вони є мало вивчені та досліджувались здебільшого з метою пошуку нових сполук, оскільки метали Cd, Hg є токсичними і складними при синтезі зразків. Для споріднених потрійних сполук на основі Cd найпоширенішими структурними типами є  $\text{Cd}_3\text{Y}_{10}\text{Ru}$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ ,  $\text{La}_6\text{Co}_{11}\text{Ga}_3$  та ін.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Приготування зразків

#### 2.1.1 Вихідні матеріали

Для синтезу сплавів використали метали з високою чистотою: лантан – 0,999, гадоліній – 0,9987, ферум – 0,9998, манган – 0,999, цинк – 0,999 мас. част. основного компонента. Для синтезу нікель (II)гідроксиду (для вимірювання електрохімічних характеристик ХДЕЕ) використали  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,995 та  $\text{KOH}$  – 0,998 мас. част. основного компонента.

#### 2.1.2 Синтез зразків та контроль складу

Сплави, масою  $1,000 \pm 0,001$  г, синтезували сплавлянням шихти чистих компонентів у електродуговій печі, на мідному поді, що охолоджується водою, використовуючи вольфрамовий електрод. Для очищення атмосфери синтез здійснювали в середовищі очищеного аргону під тиском  $1,1 \cdot 10^5$  Па із використанням пористого титану як гетера.

Контроль складу зразків здійснювали порівнянням маси наважки із масою одержаного сплаву. У випадку, коли зміна маси при синтезі не перевищувала 2 мас. %, тоді склад зразка вважали рівним складу наважки.

#### 2.1.3 Термічна обробка сплавів

Для гомогенізації синтезовані сплави відпалювали за температури 670 К (система La–Fe–Zn) та 770 К (системи La–Mn–Zn, Gd–Fe–Zn, Gd–Mn–Zn) впродовж двох місяців. Температуру відпалу підбирали враховуючи фізичні властивості вихідних компонентів (зокрема  $t_{\text{пл}}$ ), подвійних фаз, а також межі кривих ліквідусу на відповідних діаграмах стану подвійних систем). Синтезовані зразки під вакуумом запаювали у кварцові ампули та відпалювали у муфельній печі типу МП-60 із автоматичним регулюванням температури (точність  $\pm 10$  К).

Гартували сплави в запаяних ампулах у холодній воді. Контроль рівноважності та гомогенності сплавів виконували рентгенографічно.

## 2.2 Рентгенофазовий аналіз

Рентгенівський фазовий аналіз [125, 126, 127] використовували, як основний метод під час дослідження фазових рівноваг та побудови ізотермічних перерізів діаграм стану трьохкомпонентних систем. Аналізували результати рентгенівських спектрів, отриманих із використанням порошкового рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 М (Fe  $K\alpha$ -випромінювання) та Rigaku Miniflex D600 (Cu  $K\alpha$ -випромінювання), порівнюючи їх із теоретично розрахованими за допомогою програми PowderCell [128] дифрактограмами чистих компонентів і відомих подвійних та потрійних сполук. Уточнення параметрів елементарних комірок здійснювали у програмі Latcon [129].

## 2.3 Рентгеноструктурний аналіз

Уточнення кристалічної структури синтезованих фаз проводили на основі порошкових дифрактограм, одержаних з допомогою порошкового рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0М (Fe  $K\alpha$ - випромінювання, інтервал кутів  $2\theta$  від 20 до 120°) в кроковому режимі зйомки. Уточнення параметрів координат атомів, коефіцієнтів заповнення правильних систем точок, ізотропних температурних поправок виконували методом Рітвельда [130] із використанням програми FullProf Suite [131].

Оцінку достовірності вибраної моделі здійснювали на основі значень факторів розбіжності  $R$ :

$$R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum y_{oi}} \times 100, \% \text{ – профільний фактор розбіжності;} \quad (2.1)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})^2} \right\}^{1/2} \times 100, \% \text{ – профільний фактор розбіжності із}$$

урахуванням вагової схеми; (2.2)



$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \times 100, \% \text{ – Бреггівський фактор розбіжності;} \quad (2.3)$$

$$R_{exp} = \left\{ \frac{N - P + C}{\sum (w_i \cdot y_{oi})^2} \right\}^{1/2} \times 100, \% \text{ – очікуваний фактор розбіжності;} \quad (2.4)$$

$$\chi^2 = \left\{ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right\}^2 \text{ – фактор добротності опису профілю;} \quad (2.5)$$

$$R_F = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum |F_{obs}|} \times 100, \% \text{ – кристалографічний фактор} \quad (2.6)$$

де  $y_{oi}$  та  $y_{ci}$  – спостережувана та розрахована інтенсивність на  $i$ -му кроці, відповідно;

$$w_i = \frac{1}{y_i}; \quad (2.7)$$

$I_o$  та  $I_c$  – спостережувані та розраховані інтенсивності рефлексів;

$N$  – кількість точок, що були використані при уточненні;

$P$  – кількість параметрів, що уточнювали;

$C$  – кількість функцій обмеження.

Кристалічна структура вважається визначеною вірно при значеннях  $R_p < 0,1$ .

Експериментальні масиви інтенсивностей монокристалів одержували з допомогою автоматичних монокристалічних дифрактометрів Xcalibur Oxford Diffraction (Mo  $K\alpha$ -випромінювання) та Bruker PLATFORM/SMART APEX II CCD (Mo  $K\alpha$ -випромінювання). На основі цих даних обчислювали карти міжатомної функції та електронної густини, міжатомні відстані та валентні кути, уточнювали координати атомів, їхні ізотропні, анізотропні теплові параметри та заселеність позицій. Усі необхідні розрахунки здійснювали методом повно-матричного уточнення із використанням пакету програм SHELXL-97 [132].

Критерієм достовірності моделі кристалічної структури була відсутність додаткових максимумів на фінальних синтезах Фур'є, а також значення факторів розбіжності  $R_F$ ,  $wR$  і добротності  $S$ .

$$R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|} \text{ – фактор розбіжності,} \quad (2.8)$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right\}^{1/2} \text{ – ваговий фактор розбіжності,} \quad (2.9)$$

$$Goof = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2} \text{ – фактор добротності,} \quad (2.10)$$

де  $F_o$  та  $F_c$  – спостережувані та обчислені структурні фактори;  $w$  – ваговий коефіцієнт;  $n$  – число рефлексів;  $p$  – кількість уточнених параметрів.

## 2.4 Спектральні методи аналізу

Для контролю складу сплавів (особливо з високим вмістом цинку) під час синтезу та дослідження морфології поверхні шліфів та порошкоподібних зразків використали такі методи як скануюча електронна мікроскопія, рентгенфлуоресцентна спектроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.

Скануючу електронну мікроскопію та енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію проводили на автоматичному скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU, оснащеному енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором (система Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max<sup>N</sup>20) у Центрі колективного користування “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук” ЛНУ ім. Івана Франка, скануючому електронному мікроскопі з елементним мікроаналізатором REMMA-102-02 у Науково-технічному і навчальному центрі низькотемпературних досліджень ЛНУ ім.

Івана Франка та скануючому електронному мікроскопі EVO-40 XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350 у Фізико-механічному інституті НАН України ім. Г.В.Карпенка.

Мікроскоп Tescan Vega3 LMU оснащений двома детекторами SE та BSE. У режимі SE-детектора (“вторинних електронів”) можна оцінити стан поверхні (топографічний контраст) зразка, у режимі BSE-детектора (“відбитих вторинних електронів”) можна ідентифікувати фази на основі контрасту за середнім атомним номером (фаза із більшою кількістю електронів буде забарвлена світліше, ніж фази на основі елементів з меншим порядковим номером). При бомбардуванні об’єктів електронним пучком, окрім гальмівного неперервного рентгенівського спектру ми отримували спектр характеристичного випромінювання, лінії якого виявляють присутні хімічні елементи. Кількісно можна визначати інтегральний склад зразка та розподіл елементів по поверхні, склад кожної фази зокрема, вміст різноманітних включень, продуктів реакцій. Для дослідження різних типів зразків є спеціальні електропровідні тримачі та струмопровідна графітизована плівка. Діапазон визначення цим методом елементів складає від Be до Cf. Кількісні результати аналізу можна отримувати у мас. % та в ат. %.

Порошки досліджуваних сплавів наносили на графітизовану електропровідну стрічку. Сканування поверхні зразків здійснювали з допомогою електронного пучка (генерується гарматою W-термокатада) діаметром декілька нанометрів та прискореного напругою 20-25 кВ. Максимальна роздільна здатність сягає 30,0 Å за високого вакууму ( $9 \cdot 10^{-3}$  Па) та напруги 30 кВ (збільшення  $\sim 1000000$  разів). Робоча відстань (WD) від електронної гармати до зразка в SEM-методі варіюється від необхідного збільшення, для шліфів металічних сплавів становить 15-20 мм.

Рентгенофлуоресцентну спектроскопію зразків проводили з використанням лабораторного аналізатора ElvaX Pro. Метод дозволяє контролювати загальний склад сплавів під час синтезу, а також електродів під час електрохімічних процесів (зміщення складу під час протравлення поверхні

чи корозійних процесів). Для отримання рентгенівського спектру використали Rh-рентгенівську трубку напругою до 60 кВ. Результати представлені у мас. % (метод внутрішньої нормалізації).

## 2.5 Електрохімічне дослідження сплавів

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування здійснювали у прототипах хімічних джерел електричної енергії (ХДЄЄ) “Swagelok-cell”. За анод брали зразок кількістю 0,3 г, який розтирали в порошок, змішували з електролітом до гомогенної консистенції і заповнювали простір анодної частини ХДЄЄ. Як катод застосовували змочену електролітом суміш свіжо приготованого Ni(OH)<sub>2</sub> і графіту (90 та 10 мас. %, відповідно). Додавання невеликої кількості графіту покращує електропровідність. Катод та анод в ХДЄЄ розділені сепаратором із целюлози, просоченим електролітом – 6 М розчином калій гідроксиду.

Усі електрохімічні дослідження проводили на двоканальному гальваностаті MТech G410-2 [133].

Питому ємність електрода обчислювали за формулою:

$$C_m = I_p \cdot t / m, \quad (2.11)$$

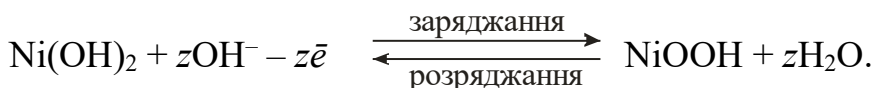
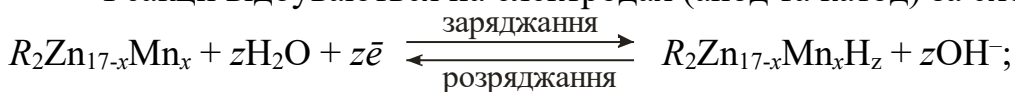
де  $C_m$  – питома ємність (мА·год);  $I_p$  – струм розряду;  $t$  – час розряду,  $m$  – маса електрода.

Масу поглинутого Гідрогену визначали згідно закону Фарадея:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}, \quad (2.12)$$

де  $M$  – молярна маса,  $I$  – сила струму,  $t$  – час розряду,  $n$  – число електронів,  $F$  – стала Фарадея (96485 Кл/моль).

Реакції відбуваються на електродах (анод та катод) за схемою:



## 2.6 Вольтамперні дослідження

Циклічну вольтамперометрію та електрохімічну імпедансну спектроскопію проводили з використанням 3-електродного прототипу та потенціостату-гальваностату від CH Instruments (Остін, Техас, США). З метою електрохімічного гідрування електродні матеріали на основі досліджуваних сплавів готували подрібненням їх у порошок 80 мас. %, що діє як активний матеріал, 10 мас. % чорного вуглецю (електропровідна добавка) і 10 мас. % сполучного полімеру (PVDF) в агатовій ступці. Електрохімічні вимірювання проводили в електродній комірці “Swagelok-cell”. Як електрод порівняння використовували  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  або  $\text{Hg}/\text{HgO}$ . Швидкість сканування потенціалу становила 10 мВ/с у напрямку від катоду до аноду.

Літій-іонні ХДЄЕ містили електрод на основі синтезованого сплаву як робочий електрод; металічний  $\text{Li}$  як електрод порівняння та  $\text{LiCoO}_2$  як протилежний електрод. Електрод на основі металічного  $\text{Na}$  використали як електрод порівняння, матеріал на основі  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  як протиелектрод, відповідно. Використовували неводний електроліт етиленкарбонат/диметилкарбонат, що містить іони  $\text{Li}^+$  або  $\text{Na}^+$ . Анод і катод були розділені сепаратором Celgard 2320 просоченим відповідним електролітом.

## 2.7 Розрахунок функції локалізації електронної густини

Розрахунковий метод ТВ–LMTO–ASA інтерпретує метод лінійної комбінації атомних орбіталей в апроксимації молекулярних орбіталей. Для розрахунків електронної структури вихідною інформацією є фізико-хімічні характеристики елементів, кристалічна структура сполук. Програмний пакет ТВ–LMTO–ASA [134, 135, 136] дає можливість якісно та кількісно оцінити функцію електронної локалізації (ELF), а також пояснити розподіл електронної густини в площині чи в просторі та оцінити тип хімічного зв'язку.

## РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 3.1 Система La–Fe–Zn

#### 3.1.1 Фазові рівноваги та ізотермічний переріз діаграми стану в системі La–Fe–Zn при 670 К

Для дослідження потрібної системи La–Fe–Zn було синтезовано 24 сплави, кількісний та фазовий склад зразків зображено на рис. 3.1 та наведено у додатку Б таблиця 1. Методом рентгенофазового аналізу порошку встановлено кількість фаз в сплавах, їхній якісний склад, а також уточнено параметри елементарних комірок. На основі результатів рентгенофазового аналізу сплавів та скануючої електронної мікроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи в повному концентраційному інтервалі при 670 К (рис. 3.2) [137, 138, 139].

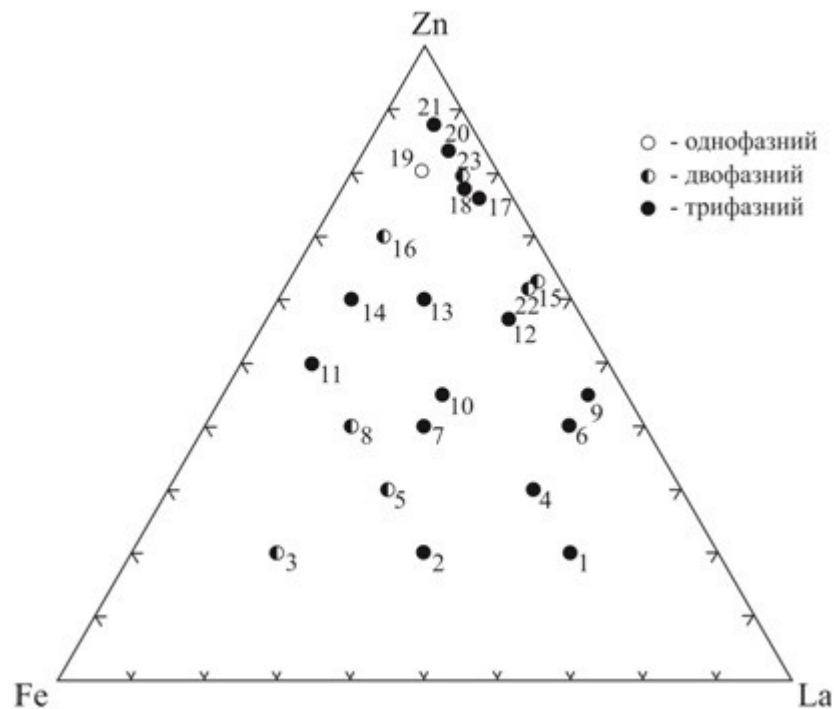


Рисунок 3.1 – Кількісний і фазовий склад сплавів у системі La–Fe–Zn

За температури відпалу в системі нами підтверджено існування і кристалічну структуру бінарних фаз: LaZn (СТ CsCl), LaZn<sub>2</sub> (СТ CeCu<sub>2</sub>), LaZn<sub>4</sub> (СТ LaZn<sub>4</sub>), LaZn<sub>5</sub> (СТ CaCu<sub>5</sub>), La<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>), LaZn<sub>13</sub> (СТ NaZn<sub>13</sub>), Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub> (СТ Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>), Fe<sub>11</sub>Zn<sub>40</sub> (СТ Fe<sub>11</sub>Zn<sub>40</sub>), FeZn<sub>10</sub> (СТ FeZn<sub>10</sub>) та FeZn<sub>13</sub> (СТ CoZn<sub>13</sub>).

З'ясовано, що для сполуки  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$ , яка може існувати в двох поліморфних модифікаціях, термодинамічно стабільною при 670 К є структура типу  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ .

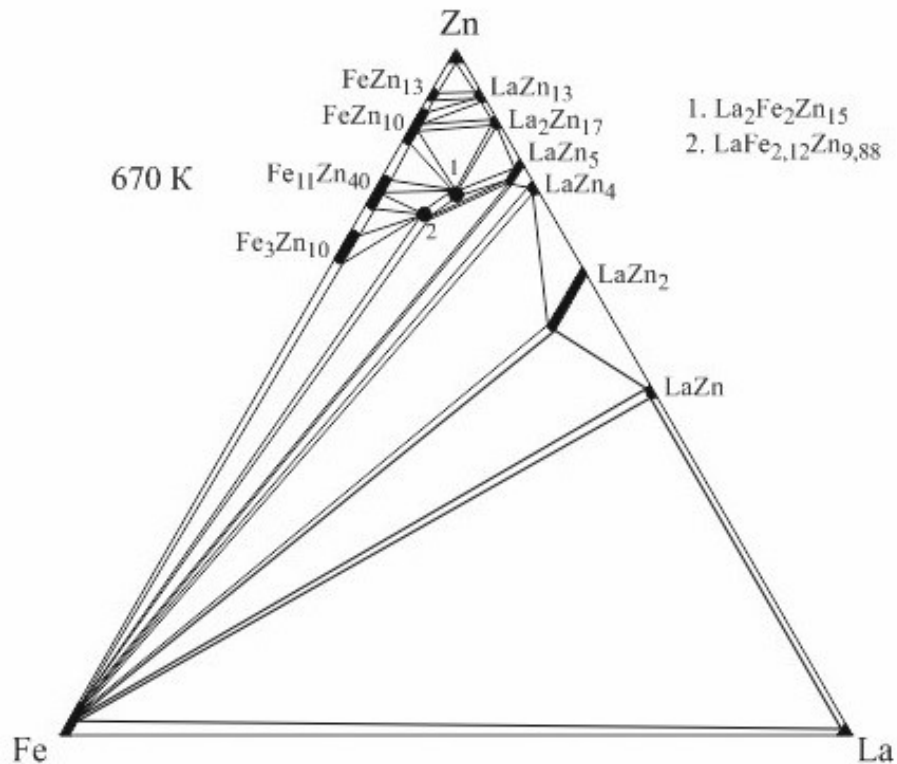


Рисунок 3.2 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К

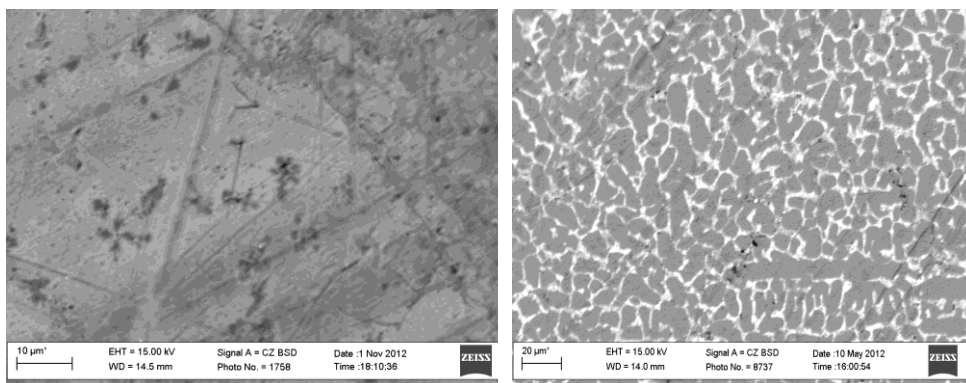
У літературних джерелах [87] є дані про існування тернарної сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ,  $a = 9,127 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,341 \text{ \AA}$ ). Ми підтвердили її існування, проте уточнення кристалічної структури сполуки вказує на склад  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  та структуру типу  $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$  (див. підрозділ 3.1.2), в якому кристалізуються ізоструктурні сполуки потрійних систем  $R\text{--}M\text{--}Zn$  знайдені раніше наступними авторами [110, 140].

У зразку  $\text{La}_{11}\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{78}$  знайдено монокристал, розшифрування якого дало нам склад сполуки  $\text{LaZn}_{9,88}\text{Fe}_{2,12}$ , що кристалізується у власному структурному типі (див. підрозділ 3.1.3). Кристалографічні характеристики сполук системи La–Fe–Zn наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Кристалографічні характеристики сполук системи La–Fe–Zn

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
La <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Zn <sub>15</sub>	Ce <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Co <sub>15</sub>	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9,1251(4)	–	13,3333(7)
LaZn <sub>9,88</sub> Fe <sub>2,12</sub>	власний	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>tI128</i>	8,9777(2)	21,4820(8)	1731,43(8)

На основі бінарних сполук системи La–Fe–Zn простежується утворення незначних твердих розчинів заміщення вздовж ізоконцентрати La. Причому найбільшу протяжність ~ 8 ат. % має твердий розчин на основі бінарної сполуки LaZn<sub>2</sub> (СТ CeCu<sub>2</sub>, ПГ *Imma*, СП *oI12*) (див. рис. 3.3, зразок 1). Параметри та об'єм елементарної комірки зі збільшенням вмісту Феруму змінюються в межах  $a = 4,689-4,623(8)$  Å,  $b = 7,638-7,645(11)$  Å,  $c = 7,593-7,559(7)$  Å,  $V = 271,9-267,1(4)$  Å<sup>3</sup>. Сполука LaZn<sub>5</sub> (СТ CaCu<sub>5</sub>, ПГ *P6/mmm*, СП *hP6*) розчиняє до 3 ат. % Fe. Зі збільшенням вмісту Феруму параметри та об'єм елементарної комірки змінюються в межах  $a = 5,471-5,436(3)$  Å,  $c = 4,264-4,257(2)$  Å,  $V = 110,5-109,0(1)$  Å<sup>3</sup>. Сполука LaZn за результатами мікроструктурного (див. рис. 3.3, зразок 3) та рентгенофазового аналізу, як і інші бінарні фази, третього компонента практично не розчиняє. [141].



**1. La<sub>20</sub>Fe<sub>40</sub>Zn<sub>40</sub>:**  
темно-сіра фаза – Fe  
світло-сіра фаза –  
La<sub>33,32</sub>Zn<sub>58,66</sub>Fe<sub>8,02</sub>

**3. La<sub>20</sub>Fe<sub>60</sub>Zn<sub>20</sub>:**  
темно-сіра фаза – Fe  
світло-сіра фаза – La<sub>50,05</sub>Zn<sub>49,95</sub>

Рис. 3.3 – СЕМ-зображення шліфів та склад фаз у сплавах системи La–Fe–Zn



Для деяких зразків цієї системи виконано повнопрофільне уточнення кристалічної структури виявлених фаз методом Рітвельда із використанням програми FullProfSuite [131]. Координати атомів виявлених фаз та фактори розбіжності, отримані при дослідженні їхньої кристалічної структури, наведені в таблиці 3.2, а дифрактограми зразків відображені на рис. 3.4.

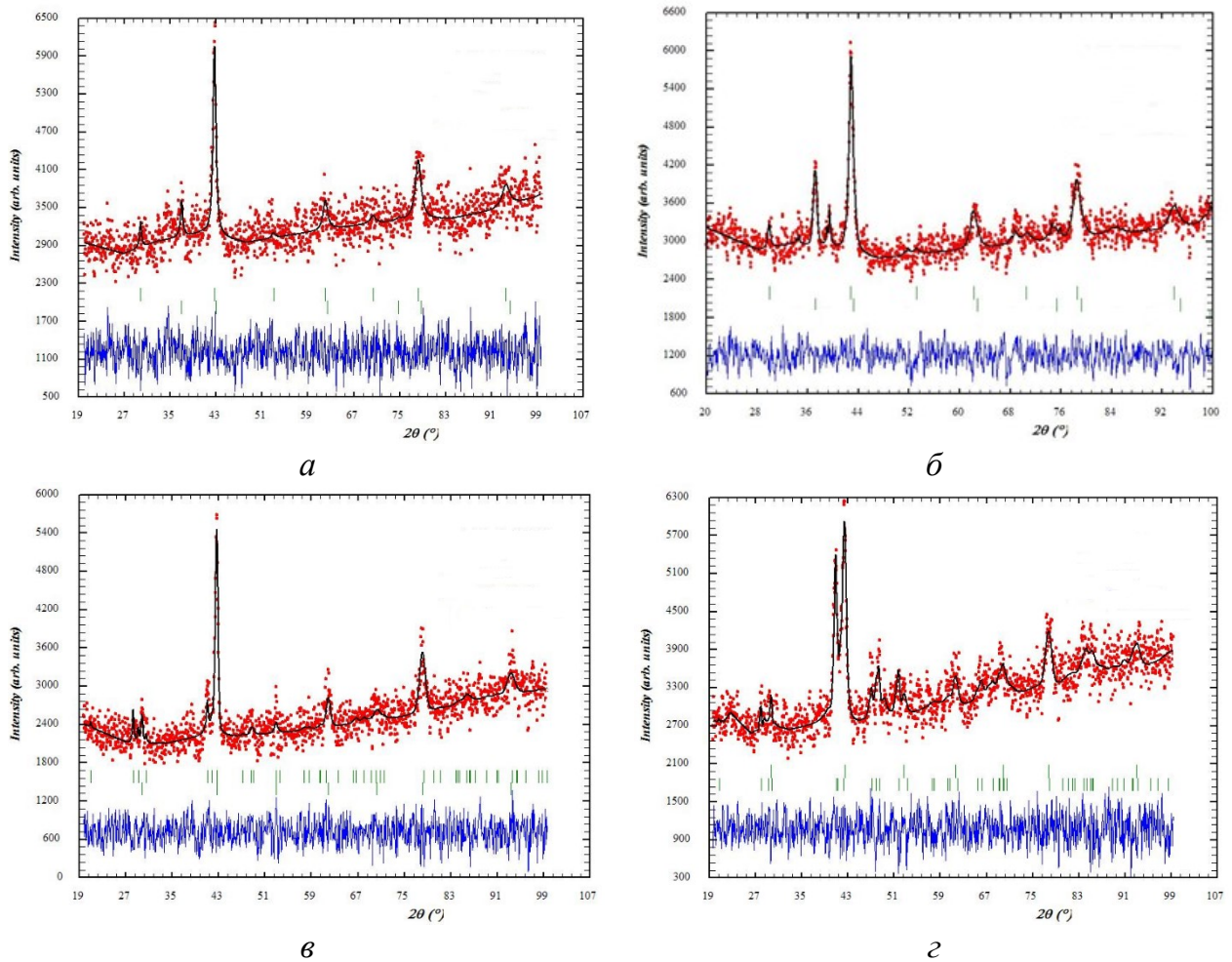


Рисунок 3.4 – Експериментальна (точки), розрахована (верхня лінія) та різницева (нижня лінія) дифрактограми зразків  $\text{La}_{50}\text{Fe}_5\text{Zn}_{45}$  (*a*),  $\text{La}_{50}\text{Fe}_{10}\text{Zn}_{40}$  (*b*),  $\text{La}_{34}\text{Fe}_3\text{Zn}_{63}$  (*v*),  $\text{La}_{33}\text{Fe}_{10}\text{Zn}_{57}$  (*z*)

Таблиця 3.2 – Параметри елементарних комірок фаз і фактори розбіжності досліджених зразків методом Рітвельда

Зразки	Спостережені фази		
	I	II	III
La <sub>50</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>45</sub>	<b>LaZn</b> ( <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , <i>cP2</i> ), $a = 3,751(2) \text{ \AA}$ , $V = 52,77(8) \text{ \AA}^3$ , $R_{\text{Bragg}} = 11,2 \%$ , $R_{\text{F}} = 8,28 \%$	<b><math>\beta</math>La</b> ( <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , <i>cF4</i> ), $a = 5,277(3) \text{ \AA}$ , $V = 146,9(2) \text{ \AA}^3$ , $R_{\text{Bragg}} = 23,6 \%$ , $R_{\text{F}} = 9,75 \%$	<b><math>\alpha</math>Fe</b> ( <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , <i>cI2</i> ) сліди.
La <sub>50</sub> Fe <sub>10</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>LaZn</b> ( <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , <i>cP2</i> ), $a = 3,750(2) \text{ \AA}$ , $V = 52,75(8) \text{ \AA}^3$ , $R_{\text{Bragg}} = 4,95 \%$ , $R_{\text{F}} = 2,80 \%$ ;	<b><math>\beta</math>La</b> ( <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , <i>cF4</i> ), $a = 5,278(5) \text{ \AA}$ , $V = 147,0(4) \text{ \AA}^3$ , $R_{\text{Bragg}} = 6,57 \%$ , $R_{\text{F}} = 2,79\%$ ;	<b><math>\alpha</math>Fe</b> ( <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , <i>cI2</i> ) сліди
La <sub>34</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>63</sub>	<b>LaZn</b> ( <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , <i>cP2</i> ), $a = 3,7491(18) \text{ \AA}$ , $V = 52,70(8) \text{ \AA}^3$ , $R_{\text{Bragg}} = 8,61 \%$ , $R_{\text{F}} = 7,06 \%$ ;	<b>LaZn<sub>2</sub></b> ( <i>Imma</i> , <i>oI12</i> ), $a = 4,666(8) \text{ \AA}$ , $b = 7,594(16) \text{ \AA}$ , $c = 7,621(14) \text{ \AA}$ , $V = 270,0(6) \text{ \AA}^3$ , $R_{\text{Bragg}} = 19,3 \%$ , $R_{\text{F}} = 11,6 \%$	–
La <sub>33</sub> Fe <sub>10</sub> Zn <sub>57</sub>	<b>LaZn</b> ( <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , <i>cP2</i> ), $a = 3,7506(12) \text{ \AA}$ , $V = 52,76(5) \text{ \AA}^3$ , $R_{\text{Bragg}} = 5,67 \%$ , $R_{\text{F}} = 4,5 \%$ ;	<b>LaZn<sub>2</sub></b> ( <i>Imma</i> , <i>oI12</i> ), $a = 4,623(8) \text{ \AA}$ , $b = 7,645(11) \text{ \AA}$ , $c = 7,559(7) \text{ \AA}$ , $V = 267,1(4) \text{ \AA}^3$ , $R_{\text{Bragg}} = 5,94 \%$ , $R_{\text{F}} = 3,63 \%$ ;	<b><math>\alpha</math>Fe</b> ( <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , <i>cI2</i> ) сліди.

### 3.1.2 Кристалічна структура сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$

Здійснивши РФА досліджуваної системи, при температурі відпалу нами виявлено існування нової потрійної сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ , що кристалізується у структурі типу  $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$ , надструктурі до  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ,  $a = 9,1251(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,3333(7) \text{ \AA}$ ) [142].

Масив експериментальних даних, одержаний із використанням порошкового дифрактометра ДРОН-2.0М ( $\text{FeK}\alpha$  – випромінювання,  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок сканування 0,05). Кристалічна структура сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  уточнена методом Рітвельда із застосуванням програми FullProfSuite [131] до факторів розбіжності  $R_F = 0,0939$  і  $R_{\text{Bragg}} = 0,0994$ . Як вихідну модель використали структуру типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , запропоновану авторами [87], де положення атомів Th займали атоми La, у положенні  $6c$ ,  $18f$  і  $18h$  знаходились атоми Zn, а в положенні  $9d$  – атоми Fe. Проте уточнення теплових параметрів та заселеності позицій атомами вказало, що атоми Fe розміщені у положенні  $6c$ , а атоми Zn у положеннях  $9d$ ,  $18f$  і  $18h$ , відповідно.

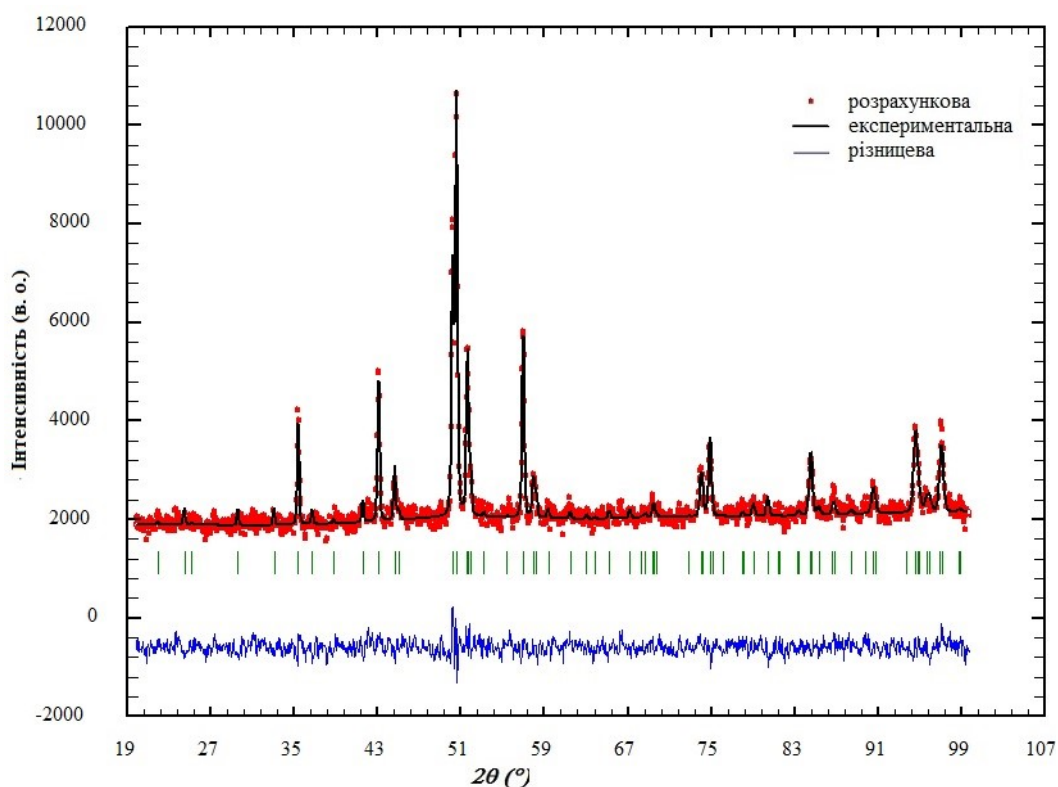


Рисунок 3.5 – Уточнена дифрактограма сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$

Уточнені значення координат та теплових параметрів атомів досліджуваної сполуки в ізотропному наближенні приведені в табл. 3.3. Дифрактограма, уточнення сполуки методом Рітвельда наведена на рис. 3.5.

Таблиця 3.3 – Координати та ізотропні теплові параметри атомів сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$

АТОМ	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{ізо}}, \text{\AA}^2$
La	6c	0	0	0,3348(9)	3,5(3)
Fe	6c	0	0	0,0929(12)	2,3(5)
Zn1	9d	1/2	0	1/2	2,1(4)
Zn2	18f	0,2993(13)	0	0	3,5(3)
Zn3	18h	0,4980(7)	0,5020(7)	0,1607(8)	2,7(3)

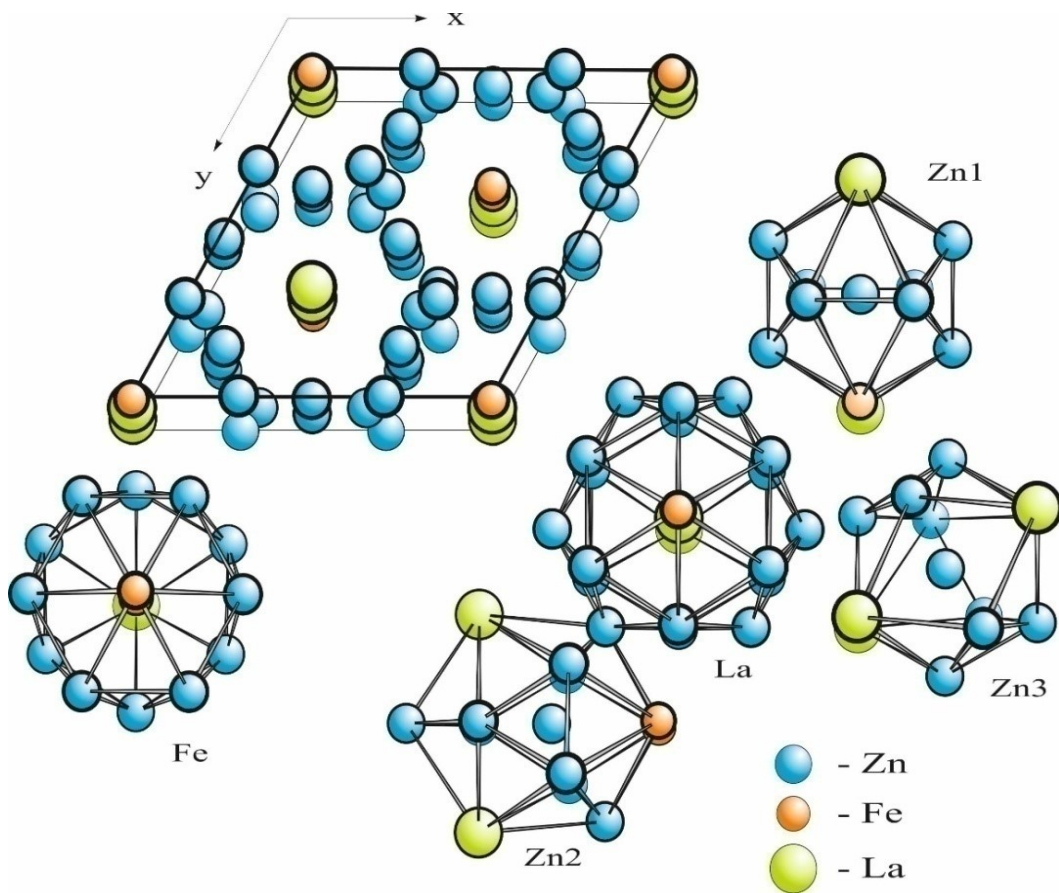


Рисунок 3.6 – Кристалічна структура сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  та КМ атомів

У структурі сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  координаційний многогранник атома La – 20-вершинник. Атоми Zn1 та Zn3 мають форму ікосаедра (КЧ = 12), в атома Zn2 коопдинаційний многогранник – 13-вершинник, похідний від ікосаедра із додатковим атомом (КЧ = 13), в атома Fe – це 14-вершинник. Кристалічна структура сполуки та координаційні многогранники атомів зображені на рис. 3.6.

### 3.1.3 Кристалічна структура сполуки $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$ .

Зразок складу  $\text{La}_{11}\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{78}$  дослідили методом монокристалу. Синтез зразка здійснювали методом спікання порошків металів у вакуумованій кварцовій ампулі при 1170 К з наступним повільним охолодженням до 770 К, двотижневим відпалюванням при цій температурі та гартуванням в холодній воді. Масив експериментальних інтенсивностей рефлексів одержували методом рентгенівської дифракції монокристалу на дифрактометрі Bruker PLATFORM/SMART APEX II CCD (MoK $\alpha$ -випромінювання,  $\omega$ -сканування,  $5,40 < \theta < 32,70^\circ$ ).

Сполука  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$  кристалізується у структурі, похідній від структурного типу  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$  (рис. 3.7) (ПГ  $I4_1/amd$ , СП  $tI128$ ,  $Z = 8$ ) з параметрами комірки  $a = 8,9777(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,4820(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 1731,43(8) \text{ \AA}^3$ . Деталі проведення експерименту і результати розрахунків для сполуки наведені в табл. 3.4. Координати та параметри теплового зміщення атомів були уточнені методом найменших квадратів в анізотропному наближенні до  $R_F = 0,0611$  і  $wR = 0,1240$  для 506 незалежних рефлексів табл. 3.5-3.6.

Таблиця 3.4 – Деталі експерименту та кристалографічні характеристики сполуки  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$

Емпірична формула	$\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$
Температура, К	296(2)
Просторова група	$I4_1/amd$
Символ Пірсона	$tI128$
Параметри елементарної комірки:	
$a$ , Å	8,9777(2)
$c$ , Å	21,4820(8)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1731,43(8)
Число формульних одиниць, $Z$	8
Розрахована густина, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	6,755
Коефіцієнт поглинання, $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	33,995
Випромінювання	$\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å
Монохроматор	графіт
Межі $\Theta$ при зйомці кристалу	2,46÷26,33
Загальна кількість рефлексів	21235
Кількість незалежних рефлексів	506
Кількість незалежних рефлексів з ( $I_o > 2\sigma(I_o)$ )	470
Кількість параметрів	40
Вагова схема	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0,0868P)^2 + 1531,1973P]$ де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Фактори розбіжності:	
$R_p$	0,0611
$wR$	0,1240
Фактор добротності, $S$	1,179
Максимум та мінімум електронної густини на різницевій карті Фур'є	
$\Delta\rho_{\max}(\text{e} \cdot \text{Å}^{-3})$	2,34
$\Delta\rho_{\min}(\text{e} \cdot \text{Å}^{-3})$	-2,32

Таблиця 3.5 – Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$

Атом	ПСТ	Заселеність	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}, \text{Å}^2$
La1	8e	1	1/2	3/4	0,0659(2)	0,010(1)
Zn1	8e	0,5	1/2	3/4	0,3109(4)	0,015(2)
Fe1	16h	0,5	1/2	0,6044(1)	0,3046(6)	0,010(3)
Zn2	16h	0,44	0,652(2)	3/4	0,2023(6)	0,016(3)
Fe2	16h	0,56	0	0,472(2)	0,0635(6)	0,015(3)
Zn3	16g	1	0,2393(4)	0,5107(4)	1/8	0,013(1)
Zn4	16f	1	0,2713(8)	1/2	0	0,025(2)
Zn5	16h	1	1/2	0,3985(5)	0,0739(2)	0,010(1)
Zn6	16h	1	1/2	0,5158(6)	0,1899(2)	0,014(1)

Таблиця 3.6 – Анізотропні параметри теплового зміщення атомів для  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
La1	0,012(2)	0,011(2)	0,007(2)	0	0	0
Zn3	0,013(2)	0,013(2)	0,013(2)	0,002(1)	0,002(1)	0,001(1)
Zn4	0,027(3)	0,029(3)	0,019(3)	0,008(2)	0	0
Zn5	0,013(2)	0,003(2)	0,015(3)	0,001(1)	0	0
Zn6	0,014(3)	0,017(3)	0,012(2)	0,003(2)	0	0

У структурі наявні дві спліт позиції Zn1/Fe1 та Zn2/Fe2. Слід зазначити, що ця сполука є неупорядкованою похідною гексагонального типу  $\text{CaCu}_5$  (ПГ  $P6/mmm$ ), а також інших багатих Zn потрійних фазах, які часто кристалізуються в різних похідних цього структурного типу, зокрема  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ge}_3\text{Zn}_6$ ,  $\text{Gd}_2\text{Co}_3\text{Zn}_{14}$  та ін. [143]. Координаційним многогранником для атомів лантану є 20-вершинник, для атомів фкруму – ікосаедр з одним додатковим атомом (КЧ = 13), для атомів цинку – ікосаедри або їх похідні з одним чи двома додатковими атомами (КЧ = 12, 13, 14), а для Zn1 – гексагональна біпіраміда (КЧ = 8). Міжатомні віддалі приведені у додатку В табл. 5. Якщо число одиниць рівне 1 (128 атомів в елементарній комірці)

отримаємо склад  $\text{La}_8\text{Fe}_{16,9}\text{Zn}_{79,046}$ , якщо  $Z=2$ , тоді склад –  $\text{La}_4\text{Fe}_{8,4}\text{Zn}_{39,528}$ , якщо  $Z=4$  (споріднена фаза до  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22} - \text{La}_2\text{Fe}_{4,2}\text{Zn}_{19,764}$ ), якщо для  $Z=8$  (похідна структура до  $\text{ThMn}_{12}$ ), тоді отримаємо склад  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$  або  $\text{LaFe}_x\text{Zn}_{12-x}$  ( $x=2,12$ ).

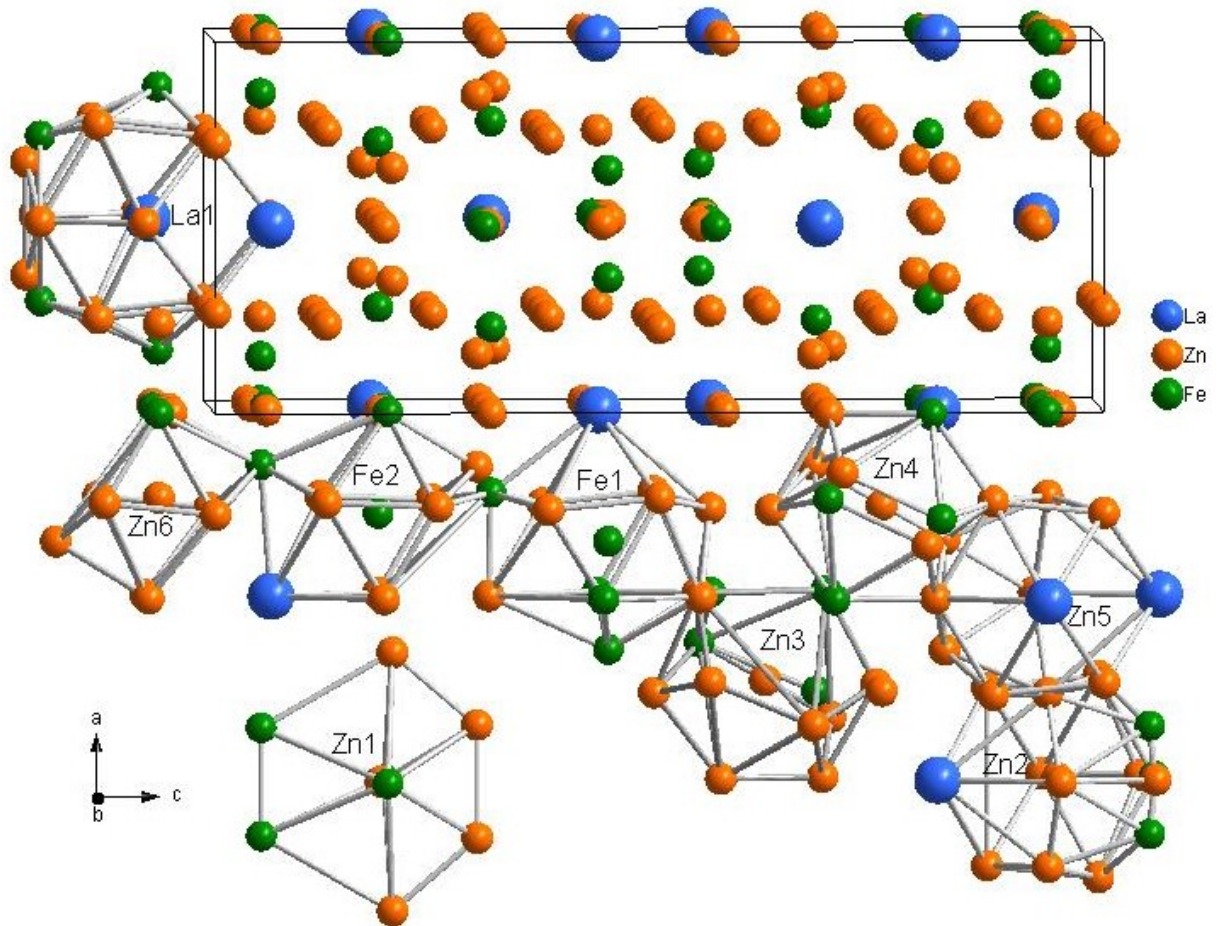


Рисунок 3.7 – Кристалічна структура сполуки  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$  та координаційні многогранники атомів.



## 3.2 Система La–Mn–Zn

### 3.2.1 Фазові рівноваги та ізотермічний переріз діаграми стану в системі La–Mn–Zn при 770 К

Для дослідження взаємодії компонентів в потрійній системі La–Mn–Zn нами було синтезовано 30 зразків, їхній кількісний та фазовий склад представлено на рисунку 3.8. Методом рентгенофазового аналізу встановлено кількість фаз в сплавах, якісний склад і уточнено параметри елементарних комірок виявлених фаз. (додаток Б табл. 2) [144, 145], 146].

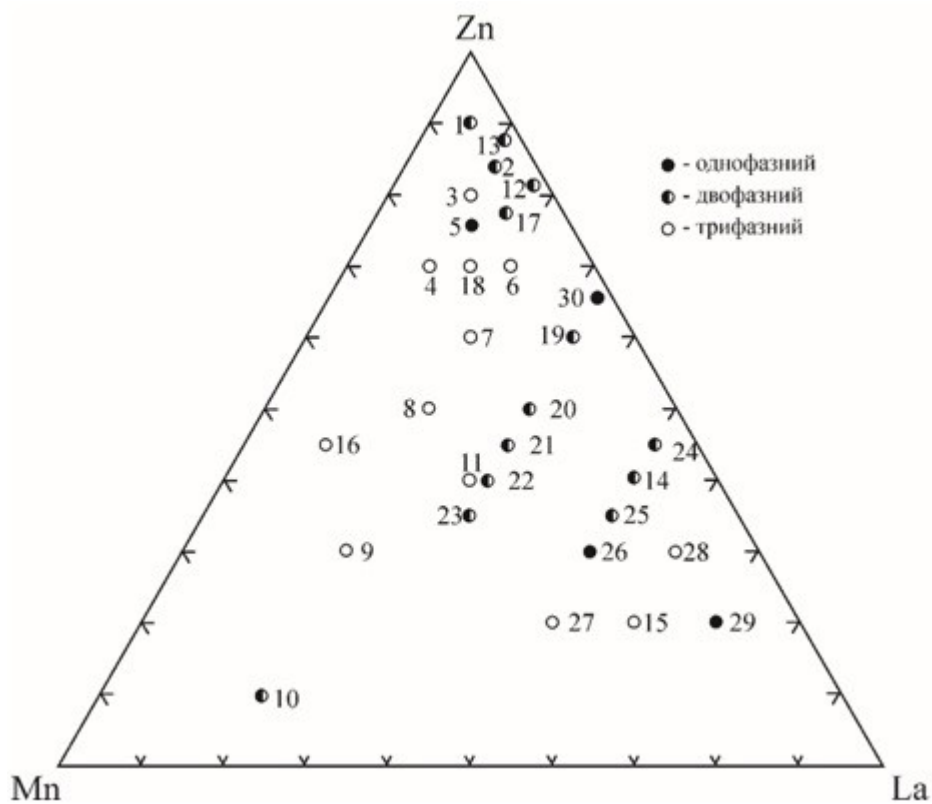


Рисунок 3.8 – Кількісний і фазовий склад зразків у системі La–Mn–Zn

З допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу восьми зразків ми підтвердили дані, одержані методом рентгенівської дифракції порошку, а також – спрогнозовані рівноваги під час РФА. Ізотермічний переріз даної діаграми стану потрійної системи при 770 К наведений на рисунку 3.9.

При температурі відпалу в дослідженій системі підтверджено існування і кристалічну структуру для наступних бінарних фаз: LaZn (СТ CsCl), LaZn<sub>2</sub> (СТ

KHg<sub>2</sub>), LaZn<sub>4</sub> (власний СТ), LaZn<sub>5</sub> (СТ CaCu<sub>5</sub>), La<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (СТ Ce<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>), LaZn<sub>11</sub> (СТ BaCd<sub>11</sub>) і LaZn<sub>13</sub> (СТ NaZn<sub>13</sub>) (в системі La–Zn), ε (СТ Mg), ε<sub>1</sub> (СТ Ni<sub>3</sub>Sn) і ε<sub>2</sub> (СТ невідомий) (в системі Mn–Zn) і відсутність сполук в подвійній системі La–Mn.

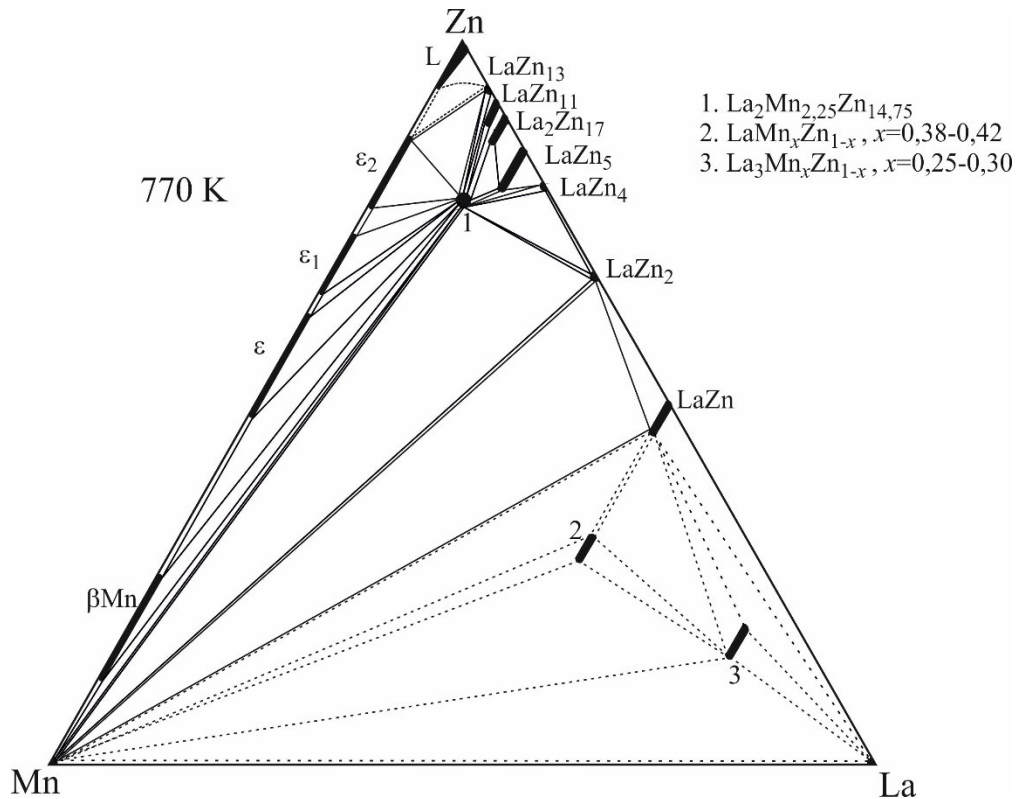
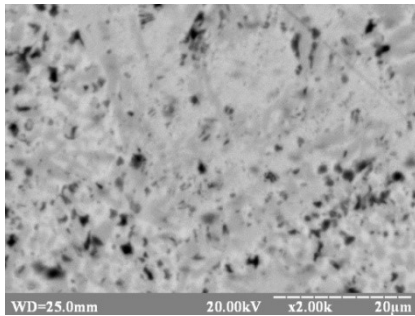


Рисунок 3.9 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Mn–Zn при 770 К

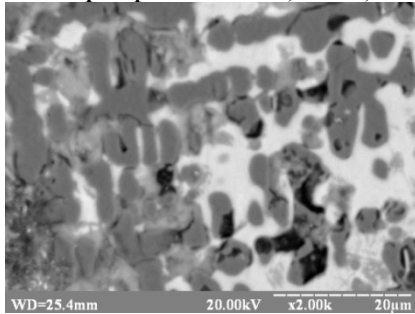
Зміна параметрів комірки для подвійної фази LaZn у зразка вказує на ймовірне розчинення Mn в цій фазі. Результати СЕМ (рис. 3.10) підтвердили наявність твердого розчину заміщення протяжністю 4,4 ат. % (ПГ  $Pm\bar{3}m$ , СП  $hcP2$ ,  $a = 3,764(1)\text{--}3,750(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 53,3(4)\text{--}52,73(3) \text{ \AA}^3$ ). РФА зразків і уточнення параметрів елементарних комірок виявлених фаз показали, що їхні значення для бінарної фази LaZn<sub>5</sub> змінюються в межах  $a = 5,470(1)\text{--}5,445(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,298(1)\text{--}4,291(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 111,39(5)\text{--}110,17(6) \text{ \AA}^3$ , що свідчить про ймовірне розчинення Mn в цій фазі. Результати СЕМ підтвердили, що бінарна сполука LaZn<sub>5</sub> розчиняє близько 6 ат. % Mn. (Рис 3.10 №5, 6) [147, 148]. Розчиняють Mn і інші фази, зокрема La<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>– 3,9 ат.% і LaZn<sub>11</sub>– 2,9 ат.% Mn. Розчинність третього компонента у бінарних сполуках визначено на основі результатів енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії [141].

Із твердого розчину на основі фази  $\text{LaZn}_5$  був відібраний монокристал для дослідження кристалічної структури твердого розчину методом рентгенівської дифракції монокристалу. Фаза  $\text{LaZn}_{4,64}\text{Mn}_{0,36}$  кристалізується зі структурою типу  $\text{CaCu}_5$  (ПГ  $R\bar{3}m$ , СПН $R57$ ,  $a = 5,4463(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,2920(10) \text{ \AA}$ ,  $V = 110,25(3) \text{ \AA}^3$ ) (див. підрозділ 3.2.3).



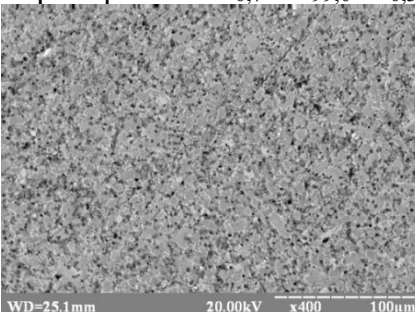
#### 6. $\text{La}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Zn}_{70}$

світло-сіра фаза –  $\text{La}_{22,1}\text{Mn}_{3,5}\text{Zn}_{74,4}$   
світла фаза –  $\text{La}_{31,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{67,8}$   
темно-сіра фаза –  $\text{La}_{16,2}\text{Mn}_{8,6}\text{Zn}_{75,2}$



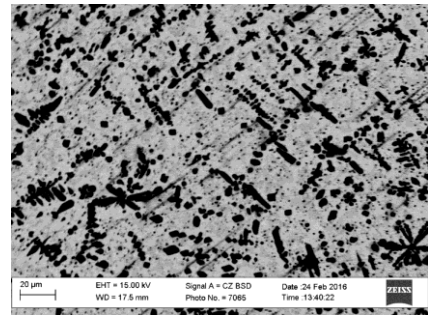
#### 10. $\text{La}_{20}\text{Mn}_{70}\text{Zn}_{10}$

світло-сіра фаза –  $\text{La}_{48,14}\text{Mn}_{4,44}\text{Zn}_{47,41}$   
сіра фаза –  $\text{La}_{98,03}\text{Mn}_{1,16}\text{Zn}_{0,81}$   
чорна фаза –  $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{99,0}\text{Zn}_{0,3}$



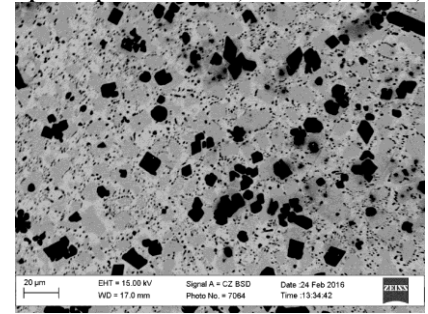
#### 14. $\text{La}_{50}\text{Mn}_{10}\text{Zn}_{40}$

сіра фаза –  $\text{La}_{49,44}\text{Mn}_{4,42}\text{Zn}_{46,14}$   
світло-сіра фаза –  $\text{La}_{89,43}\text{Mn}_{7,63}\text{Zn}_{2,94}$



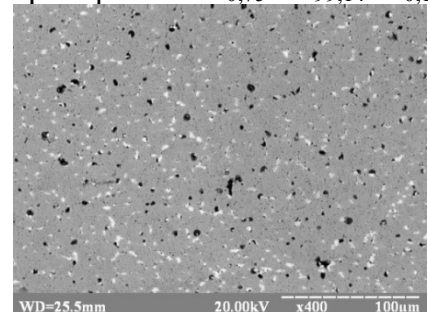
#### 9. $\text{La}_{20}\text{Mn}_{50}\text{Zn}_{30}$

світло-сіра фаза –  $\text{La}_{46,87}\text{Zn}_{53,13}$   
сіра фаза –  $\text{La}_{32,5}\text{Zn}_{67,5}$   
чорна фаза –  $\text{La}_{5,91}\text{Mn}_{89,24}\text{Zn}_{4,85}$



#### 11. $\text{La}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Zn}_{40}$

світло-сіра фаза –  $\text{La}_{46,76}\text{Mn}_{1,07}\text{Zn}_{52,17}$   
сіра фаза –  $\text{La}_{32,30}\text{Mn}_{1,36}\text{Zn}_{66,34}$   
чорна фаза –  $\text{La}_{0,75}\text{Mn}_{99,14}\text{Zn}_{0,11}$



#### 19. $\text{La}_{33,3}\text{Mn}_{6,7}\text{Zn}_{60}$

сіра фаза –  $\text{La}_{31,72}\text{Mn}_{1,51}\text{Zn}_{66,77}$   
світло-сіра фаза –  $\text{La}_{48,12}\text{Mn}_{2,68}\text{Zn}_{49,20}$

Рисунок 3.10– СЕМ-зображення шліфів та склад фаз у сплавах системи  $\text{La-Mn-Zn}$

В області високого вмісту цинку встановлено існування нової тернарної сполуки складу  $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$ , також досліджено її кристалічну структуру методом рентгенівської дифракції монокристалу (див. підрозділ 3.2.1). Встановлено, що сполука кристалізується в структурному типі  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ,  $a = 9,0732(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,2610(11) \text{ \AA}$ ,  $V = 945,43(12) \text{ \AA}^3$ ), як і ВТМ подвійної сполуки  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$ , яка, ймовірно, стабілізується в потрійній системі із додаванням третього компонента. Склад сполуки підтверджено ЕДРС п'ятого зразка складу  $\text{La}_{12}\text{Mn}_{12}\text{Zn}_{76}$  (рис. 3.10, сіра фаза –  $\text{La}_{10,33}\text{Mn}_{10,46}\text{Zn}_{79,20}$ ).

В області високого вмісту лантану виявлено фазу змінного складу  $\text{LaMn}_{0,42-0,38}\text{Zn}_{0,58-0,62}$  зі структурою типу  $\text{CsCl}$  (ПГ  $Pm\bar{3}m$ , СП  $cP2$ ,  $a = 3,7741(3)-3,7785(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 53,758(7)-53,946(10) \text{ \AA}^3$ ). Її кристалічну структуру досліджено методом рентгенівської дифракції монокристалу (див. підрозділ 3.2.4).

Наявність в цій області неідентифікованих піків на дифрактограмах зразків №10, 14, 15, 24-29 (додаток Б, таблиця 2 та рис. 3.11) нашттовхнула нас на думку про існування ще однієї нової потрійної сполуки складу  $\text{La}_6\text{MnZn}$ , що кристалізується у структурі типу  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  (детальніше див. пункт 3.2.5).

Кристаліграфічні характеристики сполук системи  $\text{La-Mn-Zn}$  представлені у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Кристаліграфічні характеристики сполук системи  $\text{La-Mn-Zn}$

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, $\text{ \AA}$	
				$a$	$c$
$\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	$hR57$	9,0732(6)	13,2610(11)
$\text{LaMn}_{0,42-0,38}\text{Zn}_{0,58-0,62}$	$\text{CsCl}$	$Pm\bar{3}m$	$cP2$	3,7741(3)- 3,7785(4)	–
$\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$ ( $x=0,25-0,30$ )	$\text{Mg}_3\text{Cd}$	$P6_3/mmc$	$hP8$	7,126(3)	5,491(3)

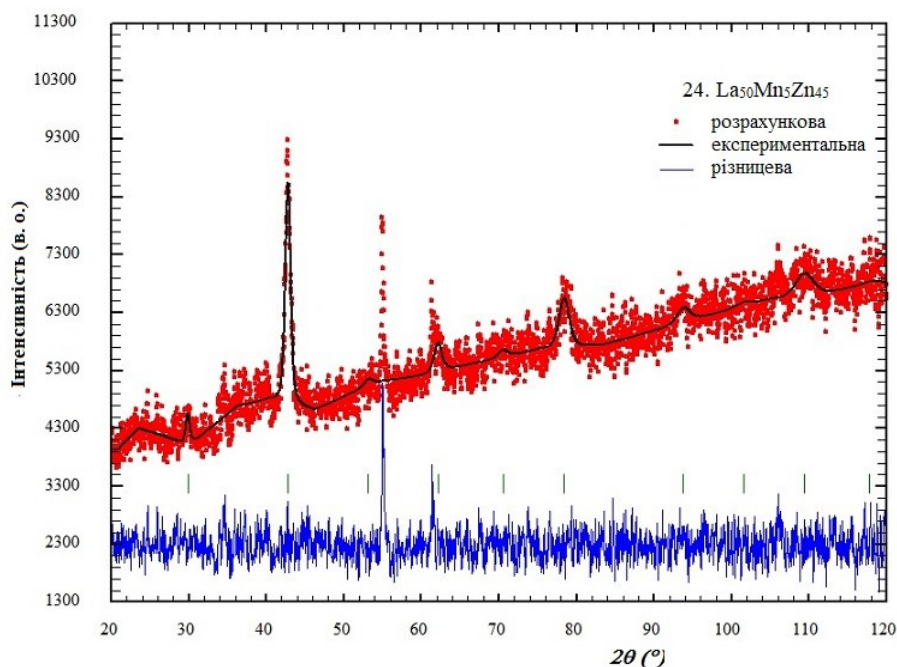


Рисунок 3.11 – Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різниця (суцільна лінія внизу) дифрактограма зразка 24.  $\text{La}_{50}\text{Mn}_5\text{Zn}_{45}$ .

### 3.2.2. Кристалічна структура сполуки $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$

Кристалічну структуру тернарної сполуки  $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$  досліджували методом монокристалу. Зі сплаву складу  $\text{La}_{12}\text{Mn}_{12}\text{Zn}_{76}$  виокремили монокристал у формі призми. Масив експериментальних даних для дослідження отримали за допомогою монокристалного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction (Mo  $K\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор,  $\omega$ -сканування). Індексуння рефлексів вказало на належність даної сполуки до тригональної (ромбоєдричної) сингонії з дифракційним класом Лауе  $\bar{3}m$  та параметрами елементарної комірки  $a = 9,0732(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,2610(11) \text{ \AA}$ . Кристалічну структуру сполуки розшифровано прямими методами із застосуванням пакету програм SHELXL-97 [132]. Деталі проведення експерименту та результати монокристалних розрахунків сполуки наведені в табл. 3.8.

Координати та параметри теплового зміщення атомів уточнені методом найменших квадратів в анізотропному наближенні до  $R_F = 0,0497$  і  $wR = 0,1117$  для 258 незалежних рефлексів (табл. 3.9, 3.10). Міжатомні віддалі мають допустимі для інтерметалічних сполук значення та наведені в додатку В табл. 6.

Таблиця 3.8 – Деталі експерименту та кристалографічні характеристики  
сполуки  $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$

Емпірична формула	$\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$
Просторова група	$R\bar{3}m$
Символ Пірсона	$hR57$
Параметри елементарної комірки:	
$a$ , Å	9,0732(6)
$c$ , Å	13,2610(11)
$V$ , Å <sup>3</sup>	945,43(12)
Число формульних одиниць, $Z$	3
Розрахована густина, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	7,210
Коефіцієнт поглинання, $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	36,409
Випромінювання	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å
Межі $\Theta$ при зйомці кристалу	3,01÷26,35
Загальна кількість рефлексів	2153
Кількість незалежних рефлексів	258
Кількість незалежних рефлексів з $F_o > 4\sigma(F_o)$	169
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0534P)^2 + 0,00P]$ , де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Фактори розбіжності:	
$R_F$	0,0497
$wR$	0,1117
Фактор добротності, $S$	0,970
Максимум та мінімум електронної густини на різницевій карті Фур'є	
$\Delta\rho_{\max}(\text{e} \cdot \text{Å}^{-3})$	3,04
$\Delta\rho_{\min}(\text{e} \cdot \text{Å}^{-3})$	-1,77

Сполука  $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$  кристалізується в ромбоєдричній структурі типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (ПГ  $R\bar{3}m$ , СПг  $hR57$ ,  $a = 9,0732(6)$  Å,  $c = 13,2610(11)$  Å,  $V = 945,43(12)$  Å<sup>3</sup>). У

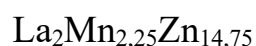
структурі сполуки атоми La повністю займають положення  $6c$ , Zn1 – положення  $18f$ , Zn2 –  $18h$ , а статистичної суміші  $M1(60\% \text{ Mn} + 40\% \text{ Zn})$  – положення  $6c$ ,  $M2(35\% \text{ Mn} + 65\% \text{ Zn})$  –  $9d$ . Координаційний многогранник атома La має форму 19-вершинника, атомів Zn1, Zn2 і  $M2$  – ікосаедра (КЧ = 12). Атоми  $M1$  мають многогранник у вигляді гексагональної антипризми з двома додатковими атомами навпроти основ (КЧ = 14). Проекція елементарної комірки сполуки  $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$  на площину  $xu$  та координаційні многогранники атомів представлені на рис. 3.12.

Таблиця 3.9 – Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі  $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}, \text{Å}^2$
La1	$6c$	0	0	0,3363(2)	0,006(1)
$M1$	$6c$	0	0	0,1031(5)	0,013(1)
$M2$	$9d$	1/2	0	1/2	0,016(1)
Zn1	$18f$	0,2967(4)	0	0	0,023(1)
Zn2	$18h$	0,4995(2)	0,5005(2)	0,1519(2)	0,213(9)

$$M1 = 0,60 \text{ Mn} + 0,40 \text{ Zn}; M2 = 0,35 \text{ Mn} + 0,65 \text{ Zn}$$

Таблиця 3.10 – Анізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі



Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
La1	0,0080(8)	0,0080(8)	0,0030(13)	0,0040(4)	0,00000	0,00000
$M1$	0,0137(19)	0,0137(19)	0,013(3)	0,0068(9)	0,00000	0,00000
$M2$	0,0154(17)	0,019(2)	0,014(2)	0,0095(12)	0,0025(9)	0,0049(19)
Zn1	0,0268(17)	0,0220(17)	0,0179(17)	0,0110(9)	0,0001(7)	0,0002(13)
Zn2	0,0185(12)	0,0185(12)	0,0233(17)	0,0067(13)	0,0011(7)	0,0011(7)

$$M1 = 0,60 \text{ Mn} + 0,40 \text{ Zn}; M2 = 0,35 \text{ Mn} + 0,65 \text{ Zn}$$

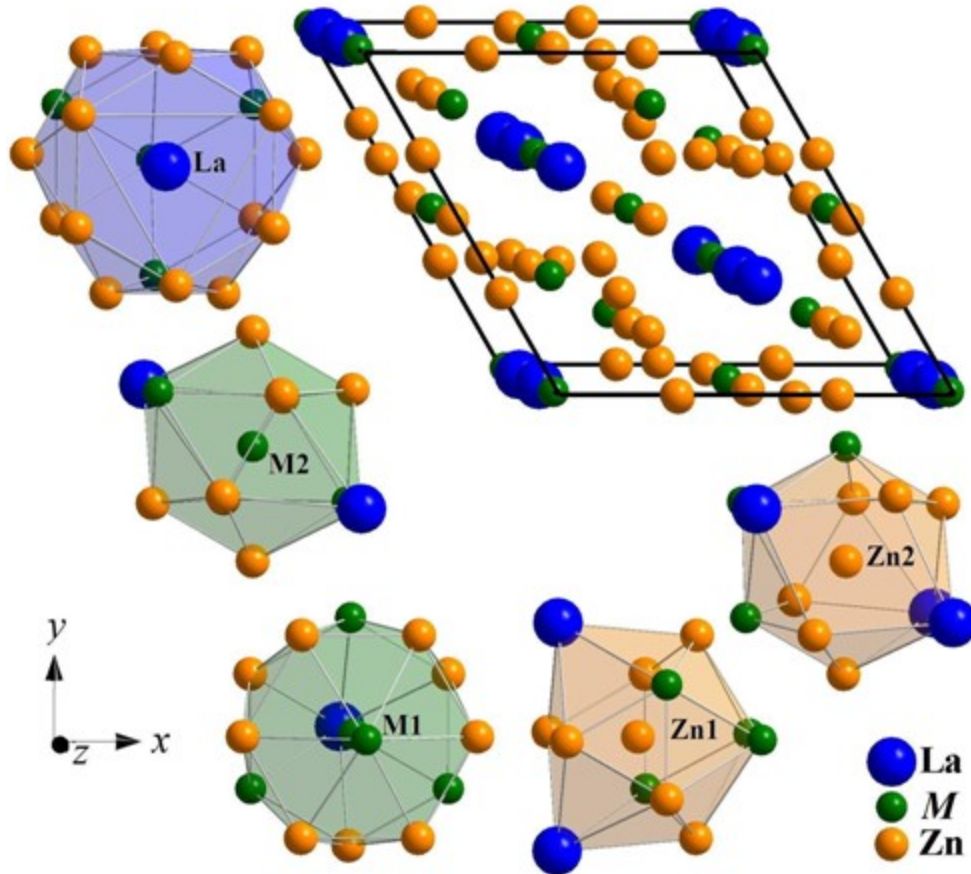


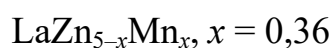
Рисунок 3.12 – Проекція елементарної комірки сполуки  $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$  на площину  $xy$  і координаційні многогранники атомів

### 3.2.3 Кристалічна структура фази $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ , $x = 0-0,36$ [148]

Монокристал для дослідження кристалічної структури твердого розчину відібрано зі сплаву складу  $\text{La}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Zn}_{80}$ . Масив інтенсивностей із 1342 рефлексів отримано експериментально за допомогою монокристалного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction (MoK $\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор,  $\omega$ -сканування). Індексуння рефлексів свідчить про належність синтезованої фази до гексагональної сингонії з примітивною елементарною коміркою та параметрами комірки  $a = 5,4463(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,2920(10) \text{ \AA}$ . Кристалічну структуру розшифрували прямими методами з використанням програми SHELXL [132]. Деталі проведення експерименту та кристалографічні характеристики фази наведено в табл.3.11.



Таблиця 3.11 – Деталі експерименту та кристалографічні характеристики фази



Формула	$\text{LaZn}_{4,64}\text{Mn}_{0,36}$
Молярна маса, $M$ (г/моль)	462,01
Просторова група	$R\bar{6}/mmm$
Символ Пірсона	$hP6$
Параметри елементарної комірки:	
$a$ , Å	5,4463(8)
$c$ , Å	4,2920(10)
$V$ , Å <sup>3</sup>	110,25(3)
Число формульних одиниць, $Z$	1
Розрахована густина, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	6,958
Випромінювання	$\text{MoK}\alpha, \lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Коефіцієнт поглинання, $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	35,08
Межі $\theta$ при зйомці кристала	$4,32^\circ \div 26,14^\circ$
Обмеження масиву	$-6 \leq h \leq 6, -6 \leq k \leq 6, -5 \leq l \leq 5$
Загальне число рефлексів	1312
Число незалежних рефлексів	66
Число уточнених параметрів	11
Коефіцієнт екстинкції	0,05(2)
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0000P)^2 + 20,33P]$ , де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Фактори розбіжності:	
$R_F$	0,0563
$wR$	0,1391
Фактор добротності, $S$	1,360
Максимум та мінімум електронної густини на різницевій карті Фур'є	
$\Delta\rho_{\max}(\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3})$	3,52
$\Delta\rho_{\min}(\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3})$	-3,18

Координати атомів та їхні параметри теплового зміщення уточнено методом найменших квадратів за допомогою програми SHELXL-97 в анізотропному наближенні до  $R_F = 0,0563$  і  $wR = 0,1391$  для 66 незалежних рефлексів. Уточнення показало (табл. 3.12, 3.13), що атоми в структурі твердого розчину займають ті ж правильні системи точок, що і в структурі типу  $\text{CaCu}_5$ , однак для дослідженого зразка в положенні  $3c$  існує статистика  $M$  (12 % Mn + 88 % Zn). Тому розрахований склад у цьому випадку відповідає формулі  $\text{LaZn}_{4,64}\text{Mn}_{0,36}$ . Міжатомні віддалі мають типові значення для інтерметалічних сполук і наведені в додатку В табл. 7.

Таблиця 3.12 – Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}, \text{Å}^2$
La	$1a$	0	0	0	0,003(2)
Zn	$2c$	1/3	2/3	0	0,016(2)
$M$	$3g$	1/2	0	1/2	0,014(2)

$$M = 0,12 \text{ Mn} + 0,88 \text{ Zn.}$$

Таблиця 3.13 – Анізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
La	0,002(1)	0,002(1)	0,006(2)	0	0	0,001(1)
Zn	0,021(3)	0,021(3)	0,007(3)	0	0	0,010(2)
$M$	0,019(3)	0,013(3)	0,008(2)	0	0	0,007(2)

$$M = 0,12 \text{ Mn} + 0,88 \text{ Zn.}$$

Твердий розчин  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  кристалізується в гексагональній структурі типу  $\text{CaCu}_5$ . Атоми La є в положенні  $1a$  і мають координаційний многогранник у вигляді 18-вершинника (гексагональна призма з шістьма додатковими атомами навпроти бічних граней), атоми Zn розташовані в положенні  $2c$  та мають у формі 12-вершинника, а статистична суміш (12 % Mn + 88 % Zn) є в положенні  $3g$  та

має координаційний многогранник у формі ікосаедра. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$  зображені на рис. 3.13.

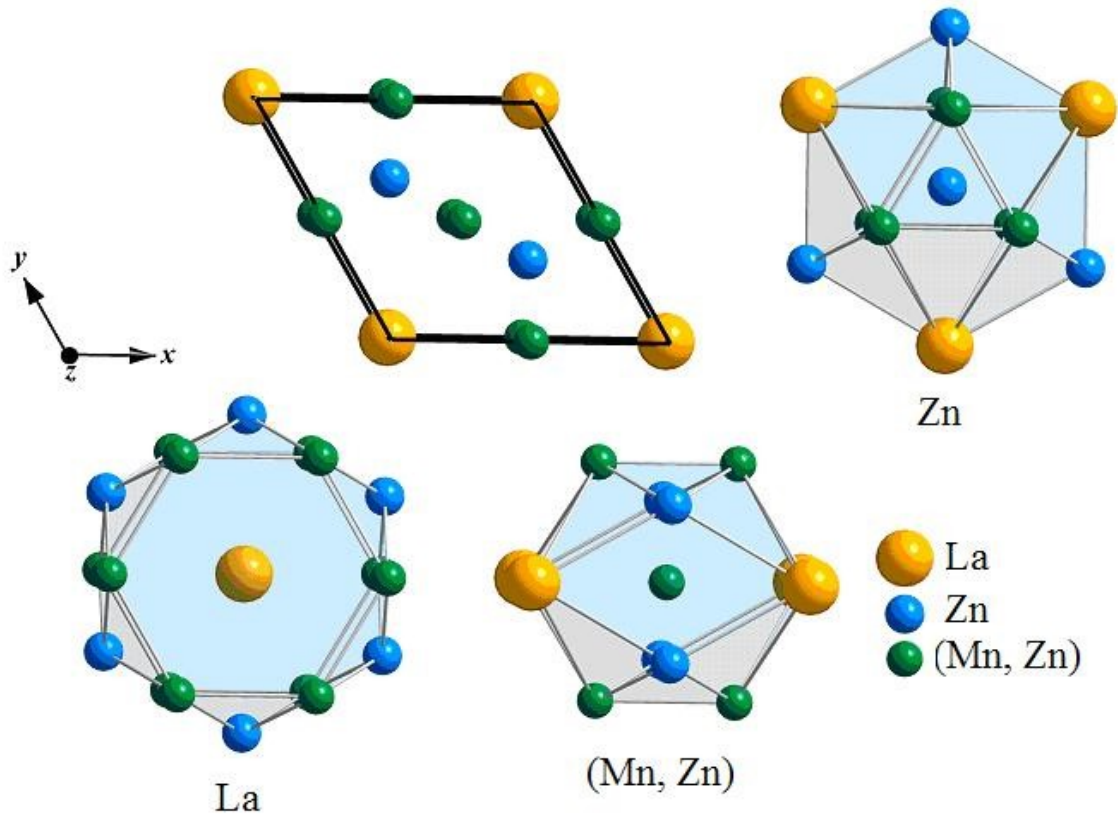


Рисунок 3.13 – Кристалічна структура  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$  та координаційні многогранники атомів.

### 3.2.4 Кристалічна структура фази $\text{LaMn}_{0,42-0,38}\text{Zn}_{0,58-0,62}$

Під час дослідження фазових рівноваг у системі  $\text{La-Mn-Zn}$  на основі бінарного інтерметаліда  $\text{LaZn}$  зі структурою типу  $\text{CsCl}$  виявлено існування твердого розчину заміщення  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x$  невеликої протяжності (до 4,4 ат. %  $\text{Mn}$ ). При більшому вмісті  $\text{Mn}$  (~20 ат. %) знайдено тернарну сполуку з подібною структурою.

Монокристали для більш прецизійних структурних досліджень відібрано зі сплаву складу  $\text{La}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Zn}_{20}$ , синтез якого здійснювали методом спікання порошків металів у вакуумованій кварцовій ампулі при 1170 К з наступним повільним охолодженням до 770 К, двотижневим відпалюванням при цій температурі та гартуванням в холодній воді. Масив експериментальних

інтенсивностей рефлексів одержали методом рентгенівської дифракції монокристалу на дифрактометрі Bruker PLATFORM/SMART APEX II CCD (Mo  $K\alpha$ -випромінювання,  $\omega$ -сканування,  $5,40 < \theta < 32,70^\circ$ ). Уточнення кристалічної структури сполуки провели методом найменших квадратів в анізотропному наближенні для 36 незалежних рефлексів за допомогою програми SHELXL-97 [132] до факторів розбіжності  $R_1 = 0,0098$ ,  $wR_2 = 0,0193$  для монокристалу  $\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$  та  $R_1 = 0,0170$ ,  $wR_2 = 0,0334$  для монокристалу  $\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$ . Деталі експерименту та кристалографічні характеристики фази наведені в табл. 3.14.

Таблиця 3.14 – Деталі експерименту та кристалографічні характеристики фази  $\text{LaMn}_{0,42-0,38}\text{Zn}_{0,58-0,62}$

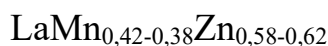
Формула	$\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$	$\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$
Просторова група	$Pm\bar{3}m$	
Символ Пірсона	$cP2$	
Параметри елементарної комірки:		
$a$ , Å	3,7785(4)	3,7741(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	53,946(10)	53,758(7)
Число формульних одиниць, $Z$	1	
Розрахована густина, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	6,256	6,149
Коефіцієнт поглинання, $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	29,61	27,605
Випромінювання	Mo $K\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å	
Межі $\theta$ при зйомці кристала	5,40÷32,70	
Загальне число рефлексів	1785	1897
Число незалежних рефлексів	36	
Число уточнених параметрів	36	
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0001P)^2 + 0,00P]$ , де $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$	
Фактори розбіжності:		
$R_F$	0,0170	0,0098
$wR$	0,0334	0,0193

Продовження таблиці 3.14

Фактор добротності, $S$	0,914	0,721
Максимум та мінімум електронної густини на різнищевій карті Фур'є		
$\Delta\rho_{\max}(\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3})$	0,65	0,40
$\Delta\rho_{\min}(\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3})$	-0,63	-0,43

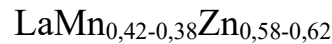
Результати експерименту підтвердили, що виявлена тернарна сполука кристалізується в структурному типі CsCl (ПГ  $Pm\bar{3}m$ , СП  $cP2$ ). Параметри елементарної комірки становлять:  $a = 3,7741(3)$  Å для складу  $\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$  та  $a = 3,7785(4)$  Å для складу  $\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$ . У структурі сполуки атоми La займають положення  $1b$  ( $1/2$   $1/2$   $1/2$ ), атоми статистичної суміші (Zn, Mn) займають положення  $1a$  ( $0$   $0$   $0$ ). Ізотропні параметри теплового зміщення атомів La становлять  $U_{\text{екв}} = 0,0186(1)$  Å<sup>2</sup> для  $\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$  та  $U_{\text{екв}} = 0,0186(3)$  Å<sup>2</sup> для  $\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$  (табл. 3.15). Закономірно, що ізотропний параметр теплового зміщення атомів статистичної суміші характеризується більшими значеннями:  $U_{\text{екв}} = 0,0232(2)$  Å<sup>2</sup> для  $\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$  та  $U_{\text{екв}} = 0,0233(4)$  Å<sup>2</sup> для  $\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$  (табл. 3.16). Координаційними многогранниками для усіх сортів атомів у структурному типі CsCl є ромбододекаедри (КЧ = 14) (додаток В табл. 8-9).

Таблиця 3.15 – Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів

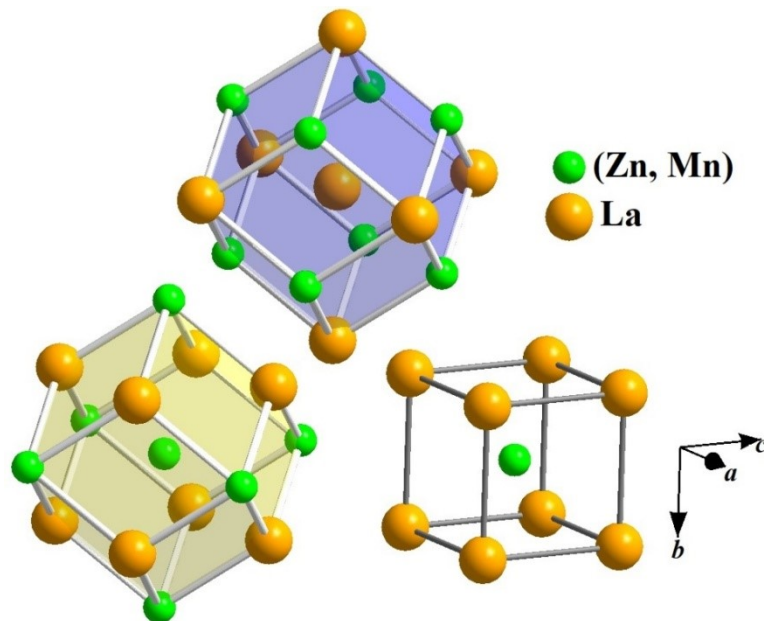


Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
$\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$					
La	$1b$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0,0186(3)
$M1$ (0,42Mn + 0,58Zn)	$1a$	0	0	0	0,0233(4)
$\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$					
La	$1b$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0,0186(1)
$M1$ (0,38Mn + 0,62Zn)	$1a$	0	0	0	0,0232(2)

Таблиця 3.16 – Анізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі



Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
$\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$						
La	0,0191(3)	0,0191(3)	0,0191(3)	0	0	0
$\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$						
La	0,0186(16)	0,0186(16)	0,0186(16)	0	0	0

Рисунок 3.14 – Кристалічна структура  $\text{LaMn}_{0,42-0,38}\text{Zn}_{0,58-0,62}$  та координаційні многогранники атомів

### 3.2.5 Кристалічна структура сполуки $\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$ , $x=0,25-0,30$

У системі La–Mn–Zn на ізоконцентраті La 75 ат. % утворюється нова тернарна сполука гексагональної симетрії зі щільною гексагональною укладкою атомів  $\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$  ( $x = 0,25-0,30$ ) з невеликою областю гомогенності ~5 ат. %, що кристалізується зі структурою типу  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  (ПГ  $P6_3/mmc$ ,  $a = 7,126(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,491(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 241, 5(2) \text{ \AA}^3$ ). Приблизну стехіометрію сполуки спершу було визначено за допомогою методів СЕМ та ЕДРС. Зразки в цій області були багатофазними та швидко окиснювалися за рахунок великого вмісту лантану, тому інтерпретація порошкових дифрактограм була складною. Спочатку ми

припускали кристалічну структуру типу  $\text{AuCu}_3$ , який є поширеним для сполук із лантаном та  $p$ -елементом, наприклад  $\text{La}_3\text{Sn}$  [149]. В подальшому синтезували сплави стехіометрії близької до 3:0,5:0,5. Аналіз дифрактограм показав утворення сполуки саме з  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  типом. Протяжність області гомогенності визначена за зміною параметрів елементарної комірки та за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

У цій структурі атоми La займають положення  $6h$ , а атоми Mn та Zn знаходяться у статистичній суміші і займають положення  $2d$ . (табл. 3.17)

Таблиця 3.17 – Координати та ізотропні теплові параметри атомів сполуки  $\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$ ,  $x = 0,25-0,30$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
La	$6h$	0,16667	0,33333	1/4	0,9(1)
$M$	$2d$	1/3	2/3	3/4	1,3(1)

$$M = 0,3 \text{ Mn} + 0,7 \text{ Zn}$$

На рис. 3.15 зображено кристалічну структуру та координаційні многогранники для атомів La і статистичної суміші (Zn,Mn). Атоми La утворюють анти-кубооктаедр з КЧ = 12 [ $\text{La}_4(\text{Zn,Mn})_8$ ]. Атоми статистичної суміші також утворюють анти-кубооктаедр з атомів цинку та мангану з КЧ = 12 [ $(\text{Zn,Mn})_{12}$ ].

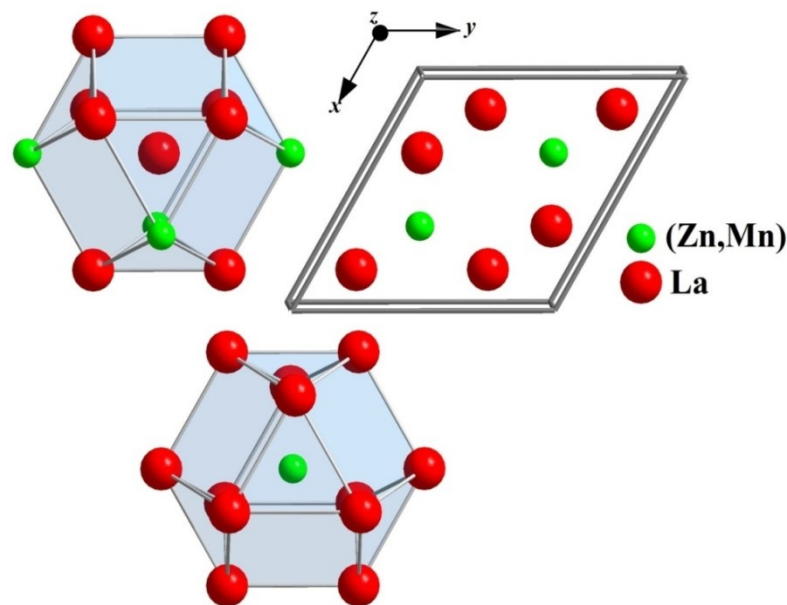


Рисунок 3.15 – Кристалічна структура сполуки  $\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$ ,  $x = 0,25-0,30$  та координаційні многогранники атомів

### 3.3 Система Gd-Fe-Zn

#### 3.3.1 Фазові рівноваги та ізотермічний переріз діаграми стану в системі Gd-Fe-Zn при 770 К

Для вивчення взаємодії компонентів у потрійній системі Gd-Fe-Zn було синтезовано 31 тернарний та 3 бінарні сплави, кількісний і фазовий склад яких зображено на рис. 3.16. Всі синтезовані зразки дослідили методом рентгенівської дифракції порошку, визначили кількісний та якісний склад, уточнили параметри елементарних комірок знайдених фаз із використанням програми LATCON. Одержані результати РФА зразків наведені у додатку А табл. 3.

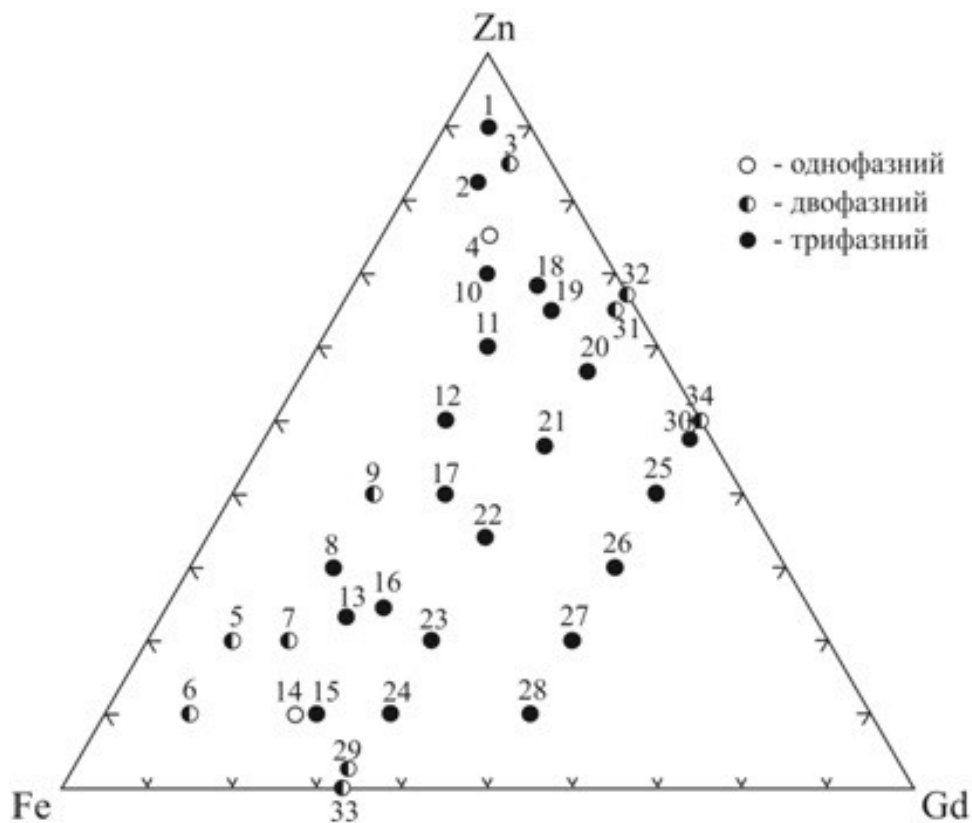


Рисунок 3.16 – Кількісний і фазовий склад сплавів у системі Gd-Fe-Zn

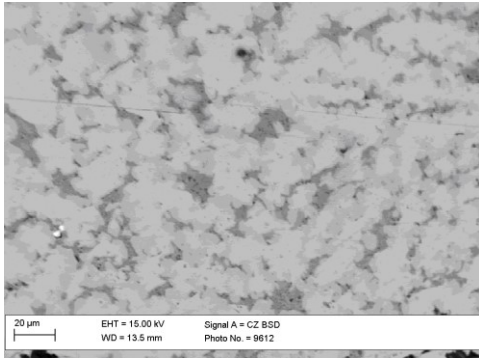
З допомогою скануючої електронної мікроскопії зразків підтверджено дані, одержані методом порошку (РФА). Для цього відібрали п'ять зразків наступного складу: 2.  $Gd_{7,5}Fe_{10}Zn_{82,5}$ , 4.  $Gd_{10}Fe_{15}Zn_{75}$ , 7.  $Gd_{16,5}Fe_{63,5}Zn_{20}$ , 25.  $Gd_{50}Fe_{10}Zn_{40}$  та 22.  $Gd_{33,33}Fe_{33}Zn_{33,67}$ .



Згідно результатів РФА та СЕМ-аналізу зразків досліджено фазові рівноваги та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Fe–Zn при температурі відпалу 770 К в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.18).

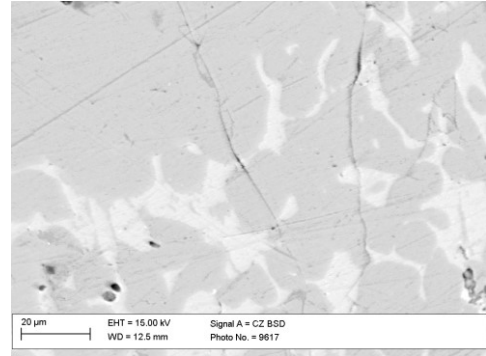
За температури відпалу у системі підтверджено існування і кристалічну структуру наступних подвійних фаз: GdZn (СТ CsCl), GdZn<sub>2</sub> (СТ KHg<sub>2</sub>), GdZn<sub>3</sub> (СТ YZn<sub>3</sub>), Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub> (СТ La<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>), Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub> (СТ Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub>), Gd<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub> (СТ Ce<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>), Gd<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>, СТ Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>), GdZn<sub>12</sub> (СТ ThMn<sub>12</sub>) (в системі Gd–Zn) GdFe<sub>2</sub> (СТ MgCu<sub>2</sub>), GdFe<sub>3</sub> (СТ PuNi<sub>3</sub>), Gd<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub> (СТ Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>), Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>, СТ Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>), (в системі Gd–Fe),  $\Gamma_1$  (СТ Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>),  $\Gamma_2$  (СТ Fe<sub>11</sub>Zn<sub>40</sub>),  $\delta$  (СТ FeZn<sub>10</sub>),  $\zeta$  (СТ CoZn<sub>13</sub>) (в системі Fe–Zn). Бінарні сполуки GdZn та GdFe<sub>2</sub> утворюють обмежені тверді розчини заміщення протяжністю ~ 2 ат. %, що видно також із СЕМ-аналізу (рис. 3.17). У 25 зразку темно-сіра фаза відповідає бінарній сполуці GdZn, а світло-сіра підтверджує, що дана фаза розчиняє близько 2 ат. % Fe та у 22 зразку темно-сіра і світло-сіра фази відповідають невеликому твердому розчину на основі бінарної сполуки GdFe<sub>2</sub>, протяжність якого теж становить близько 2 ат. % Zn. Темно-сіра фаза зразка №2 вказує на незначну розчинність Gd в Zn, а темно-сіра фаза зразка №7 підтверджує розчинність Zn у Fe. Фотографії досліджених мікроструктур деяких зразків цієї системи зображено на рис. 3.17. Параметри елементарної комірки для тернарного твердого розчину GdZn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> змінюються в межах  $a = 3,602(1)-3,585(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 46,73(3)-46,08(4) \text{ \AA}^3$ , а для твердого розчину GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> – в межах  $a = 7,362(1)-7,380(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 399,0(2)-402,0(3) \text{ \AA}^3$  [156].

Параметри комірки фаз GdZn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> та GdZn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub> закономірно зменшуються із збільшенням вмісту феруму, а GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> – дещо збільшується із збільшенням вмісту цинку, що добре узгоджується з розміром атомів ( $r_{\text{Fe}} = 1,26 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Zn}} = 1,33 \text{ \AA}$ ), які заміщають. Видимих діпазонів однорідності на основі інших бінарних сполук при температурі відпалу не виявлено (рис. 3.18).



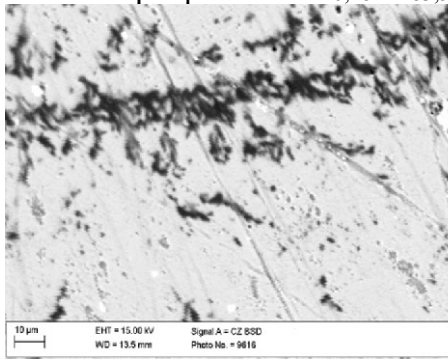
**2.  $Gd_{7,5}Fe_{10}Zn_{82,5}$ :**

темно-сіра фаза –  $Gd_{1,31}Zn_{98,69}$   
 сіра –  $Gd_{10,85}Fe_{10,97}Zn_{78,18}$   
 світло-сіра фаза –  $Gd_{16,48}Zn_{83,52}$



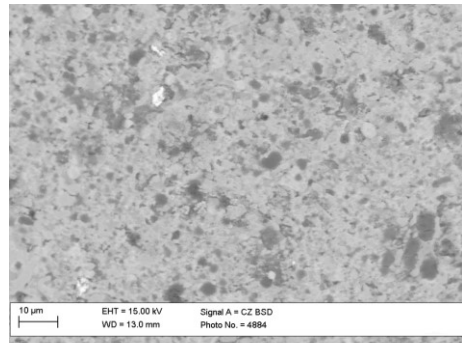
**4.  $Gd_{10}Fe_{15}Zn_{75}$ :**

сіра фаза –  $Gd_{10,58}Fe_{10,7}Zn_{78,72}$   
 світло-сіра фаза –  $Gd_{17,04}Zn_{82,96}$



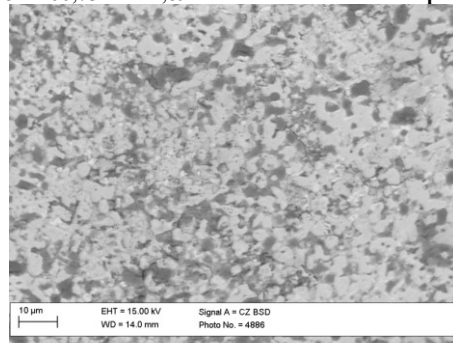
**7.  $Gd_{16,5}Fe_{63,5}Zn_{20}$  :**

темно-сіра фаза –  $Fe_{93,71}Zn_{6,29}$   
 світло-сіра фаза –  $Gd_{18,38}Fe_{66,73}Zn_{14,89}$



**22.  $Gd_{33,33}Fe_{33}Zn_{33,67}$ :**

темно-сіра фаза –  $Gd_{35,25}Fe_{62,72}Zn_{2,03}$   
 світло-сіра фаза –  $Gd_{35,88}Fe_{61,79}Zn_{2,33}$



**25.  $Gd_{50}Fe_{10}Zn_{40}$ :**

темно-сіра фаза –  $Gd_{47,52}Zn_{52,48}$   
 світло-сіра фаза –  $Gd_{50,27}Fe_{2,40}Zn_{47,33}$

Рисунок 3.17– СЕМ-зображення шліфів та склад фаз у сплавах системи Gd–Fe–Zn

Автори праці [87] повідомляють про існування двох тернарних сполук, а саме:  $Gd_2FeZn_{20}$  (СТ  $CeCr_2Al_{20}$ ) та  $Gd_2Fe_3Zn_{14}$  (СТ  $Th_2Zn_{17}$ ). Проте при

температурі відпалу ми підтвердили тільки сполуку  $\text{Gd}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$ . Однак, виявили існування нової тернарної сполуки складу  $\sim\text{Gd}_{13}(\text{Fe},\text{Zn})_{58}$ , що кристалізується в структурному типі бінарної фази  $\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$ , та уточнили до складу  $\text{Gd}_{13}\text{Fe}_3\text{Zn}_{55}$  [150, 151]. Кристалографічні характеристики виявлених тернарних сполук наведені у табл. 3.18.

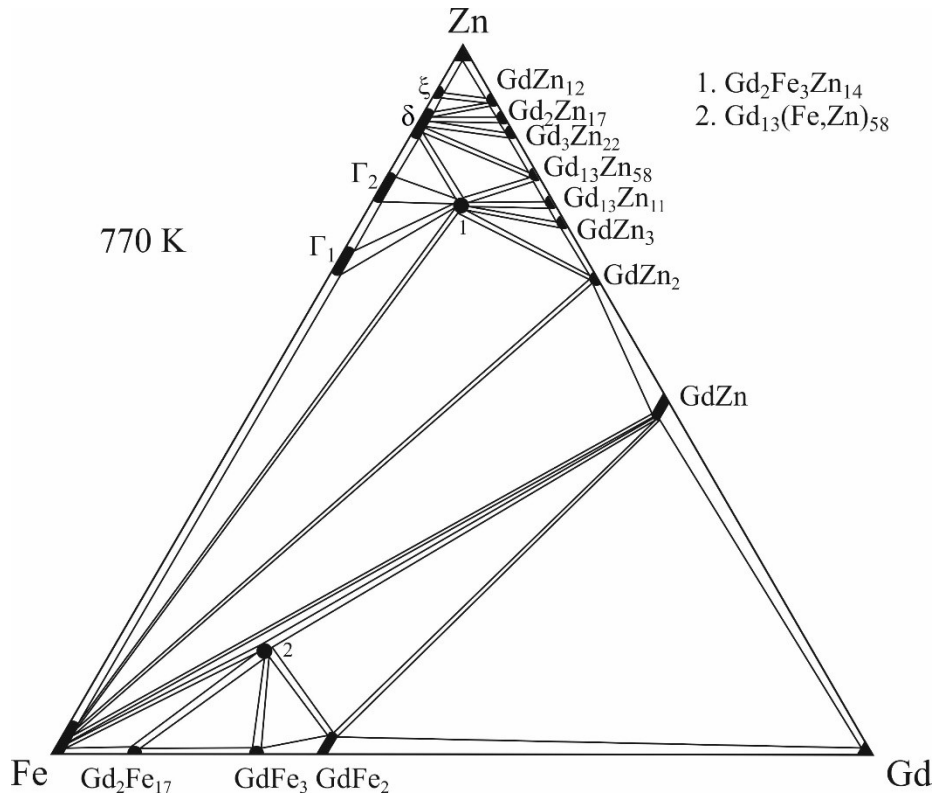


Рисунок 3.18 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Fe–Zn при 770 К

Таблиця 3.18 – Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Fe–Zn

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å	
				<i>a</i>	<i>c</i>
$\text{Gd}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	$R\bar{3}m$	$hR63$	9,0025(10)	13,160(3)
$\text{Gd}_{13}\text{Fe}_3\text{Zn}_{58}$	$\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$	$P6_3/mmc$	$hP142$	14,306(5)	14,000(2)

### 3.3.2 Кристалічна структура сполуки $\text{Gd}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$

Для дослідження кристалічної структури сполуки ми синтезували зразок складу  $\text{Gd}:\text{Fe}:\text{Zn} = 11:11:78$  з подальшим гомогенізуючим відпалом при 1170 та

повільним охолодженням до 770 К протягом двох тижнів та гартуванням у холодній воді. Кристалічну структуру сполуки досліджували за допомогою монокристалічної рентгенівської дифракції (дифрактометр Bruker PLATFORM/SMART APEX II CCD). Уточнення структури та доопрацювання проводились за допомогою програмного пакету SHELXL-97 [132]. Деталі експерименту та кристалографічні характеристики сполуки  $Gd_2Fe_3Zn_{14}$  представлені в таблиці 3.19.

Таблиця 3.19 – Деталі експерименту та кристалографічні характеристики сполуки  $Gd_2Fe_3Zn_{14}$

Емпірична формула	$Gd_2Fe_3Zn_{14}$
Просторова група	$R\bar{3}m$
Символ Пірсона	$hR63$
Параметри елементарної комірки:	
$a, \text{Å}$	9,0025(1)
$c, \text{Å}$	13,160(3)
$V, \text{Å}^3$	933,66(3)
Число формульних одиниць, $Z$	3
Розрахована густина, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	7,581
Коефіцієнт поглинання, $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	13,802
Випромінювання	Mo $K\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$
Межі $\theta$ при зйомці кристалу	$3,04 \div 26,40$
Загальна кількість рефлексів	7525
Кількість незалежних рефлексів	256
Кількість незалежних рефлексів з $F_o > 4\sigma(F_o)$	237
Вагова схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0000P)^2+76,4653P]$ , де $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
Межі індексів $hkl$	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$ ,
Фактори розбіжності:	
$R_F$	0,035
$wR$	0,089
Фактор добротності, $S$	1,146
$\Delta\rho_{\max}(\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}), \Delta\rho_{\min}(\text{e} \cdot \text{Å}^{-3})$	3,08, -2,49

Сполука  $Gd_2Fe_3Zn_{14}$  кристалізується у структурі типу  $Th_2Zn_{17}$  (ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR63$ ) [152] і характеризується статистичним розташуванням атомів Fe1/Zn1 в положенні  $9d$ , а положення  $6c$  та  $3a$  є заняті частково Zn2 та Fe2, відповідно і є взаємовиключні (спліт позиція). Отже вона є композитною структурою і відрізняється від 2:17 та від 2:2:15. Координати, ізотропні та анізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі сполуки наведені в таблицях 3.20 і 3.21.

Таблиця 3.20 – Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі сполуки  $Gd_2Fe_3Zn_{14}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}, \text{Å}^2$	Заселеність
Gd1	$6c$	0,6667	0,3333	-0,0022(1)	0,0126(4)	1,00
M1	$9d$	0,8333	0,1667	0,1667	0,0112(5)	0,54
Zn2	$6c$	0,0000	0,0000	0,1004(2)	0,0087(6)	0,82
Fe2	$3a$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0087(6)	0,18
Zn3	$18f$	0,7023(2)	0,0000	0,0000	0,0180(5)	1,00
Zn4	$18h$	0,4964(1)	0,5036(1)	0,1538(1)	0,0162(5)	1,00

$$M1 = 0,54 \text{ Zn} + 0,46 \text{ Fe}$$

Таблиця 3.21 – Анізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі сполуки  $Gd_2Fe_3Zn_{14}$

Атом	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Gd1	0,0119(5)	0,0119(5)	0,0139(6)	0,0059(2)	0	0
M1	0,0084(8)	0,0084(8)	0,0124(10)	0,0011(8)	0,0004(4)	-0,0004(4)
Zn2	0,0078(8)	0,0078(8)	0,0104(13)	0,0039(4)	0	0
Fe2	0,0078(8)	0,0078(8)	0,0104(13)	0,0039(4)	0	0
Zn3	0,0228(7)	0,0149(8)	0,0137(8)	0,0075(4)	-0,0006(3)	-0,0011(6)
Zn4	0,0131(6)	0,0131(6)	0,0191(8)	0,0040(6)	-0,0005(3)	0,0005(3)

$$M1 = 0,54 \text{ Zn} + 0,46 \text{ Fe}$$

У структурі сполуки атоми Gd повністю займають положення  $6c$ , атоми Zn повністю займають два положення  $18f$  і  $18h$ , положення  $6c$  і  $9d$  займають Zn і Fe

статистично, що дозволяє вважати цю сполуку статистично неупорядкованою похідню  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі сполуки  $\text{Gd}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$  наведені у додатку В таблиця 10.

### 3.3.3 Кристалічна структура сполуки $\text{Gd}_{13}\text{Fe}_3\text{Zn}_{55}$

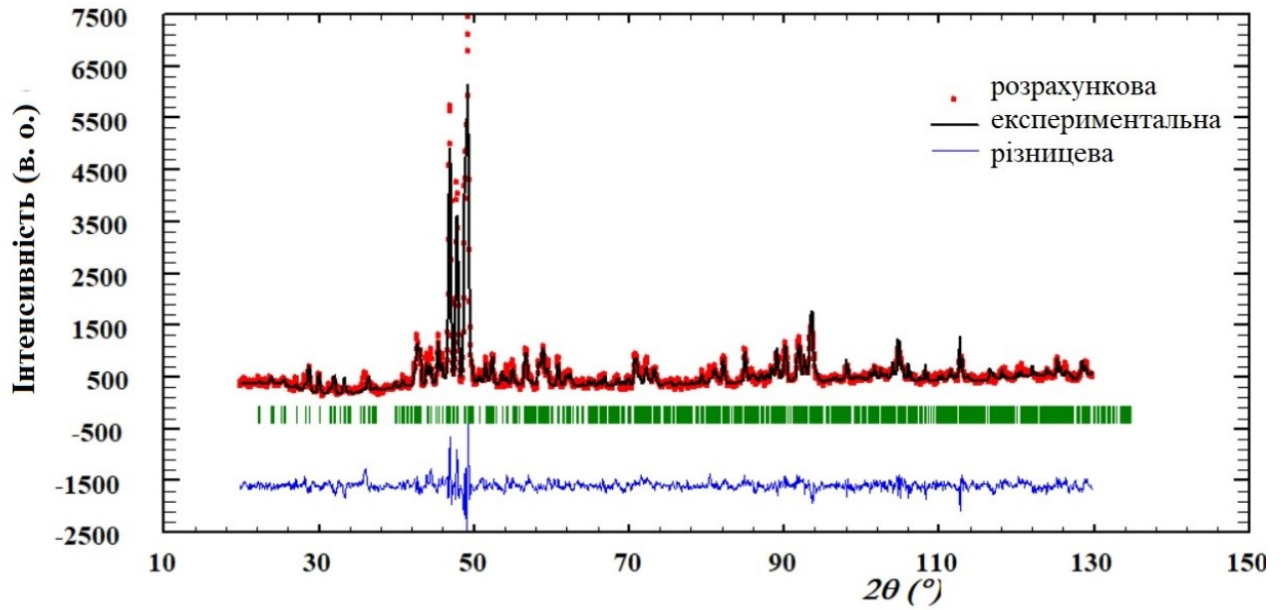
Під час дослідження потрійної системи  $\text{Gd-Fe-Zn}$  виявлено існування нової тернарної сполуки складу  $\sim\text{Gd}_{13}(\text{Fe,Zn})_{58}$

, що кристалізується в надструктурі до бінарного типу  $\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$  (ПГ  $P6_3/mmc$ , СП  $hP142$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 14,335968 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,058716 (1) \text{ \AA}$ ,  $V = 2502,25(9) \text{ \AA}^3$ ) [150, 151].

Масив експериментальних даних одержаний із використанням порошкового дифрактометра ДРОН-2.0М ( $\text{FeK}\alpha$  – випромінювання,  $20^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ , крок сканування 0,05). Кристалічна структура сполуки  $\sim\text{Gd}_{13}(\text{Fe,Zn})_{58}$  уточнена методом Рітвельда [132] до факторів розбіжності  $R_p = 10,778$ ,  $wR_p = 13,907$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 14,195$  та характеризується впорядкованим розташуванням атомів і має склад  $\text{Gd}_{13}\text{Fe}_3\text{Zn}_{55}$ .

Уточнені значення координат та теплових параметрів атомів досліджуваної сполуки в ізотропному наближенні наведені в табл. 3.19. Дифрактограма сполуки уточнена методом Рітвельда представлена на рис. 3.21. Варто зазначити, що положення 6g ( $\text{Fe}12$ ) заповнене лише атомами Fe на 100%.

У структурному типі сполуки  $\text{Gd}_{13}\text{Fe}_3\text{Zn}_{55}$  координаційні многогранники атомів Zn1, Zn11 та Zn2 – тригональна призма з трьома додатковими атомами (КЧ = 9), Fe12 – куб (КЧ = 8), Zn6, Zn8 та Zn10 – деформований ікосаедр (КЧ = 12), Zn3 та Zn5 – ікосаедр (КЧ = 12), Zn7 і Gd1 – чотирнадцятивершинник (КЧ = 14), Zn4 та Zn9 – одинадцятивершинник (КЧ = 11), Gd2 – шістнадцятивершинник (КЧ = 16), Gd3 і Gd4 – сімнадцятивершинник (КЧ = 17). Кристалічна структура сполуки  $\text{Gd}_{13}(\text{Fe,Zn})_{58}$  та координаційні многогранники атомів представлені на рис. 3.20

Рисунок 3.19 – Дифрактограма сполуки  $Gd_{13}Fe_3Zn_{55}$ Таблиця 3.22– Координати та ізотропні теплові параметри атомів сполуки  $Gd_{13}Fe_3Zn_{55}$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{ov}^*, \text{Å}^2$
Zn4	24l	0,36330	0,03620	0,10120	0,01419
Zn5	12k	0,09730	0,19460	0,15990	0,01419
Gd2	12k	0,20650	0,41300	0,05150	0,01419
Zn9	12k	0,23740	0,47480	0,66060	0,01419
Zn7	12k	0,56280	0,12560	0,63950	0,01419
Zn8	12k	0,60110	0,20220	0,05270	0,01419
Zn6	12j	0,08330	0,36660	1/4	0,01419
Zn11	12i	0,19020	0	0	0,01419
Zn10	6h	0,26920	0,53840	1/4	0,01419
Gd3	6h	0,54140	0,08280	1/4	0,01419
Gd4	6h	0,87150	0,74300	1/4	0,01419
Fe12	6g	1/2	0	0	0,01419
Zn3	4f	1/3	2/3	0,09490	0,01419
Zn2	2d	1/3	2/3	3/4	0,01419
Zn1	2b	0	0	1/4	0,01419
Gd1	2a	0	0	0	0,01419

 $B_{ov}^*$  – узагальнене значення

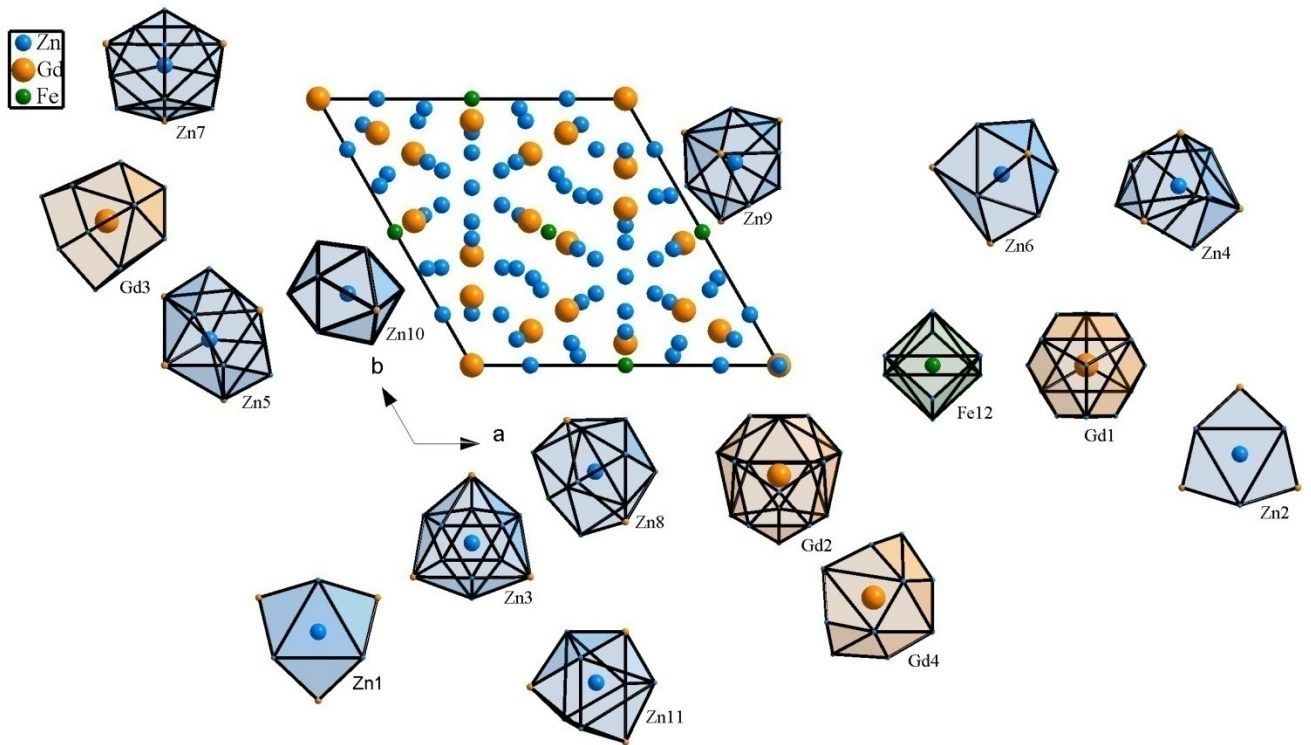


Рисунок 3.20 – Кристалічна структура сполуки  $Gd_{13}Fe_3Zn_{55}$  та координаційні многогранники атомів



### 3.4 Система Gd–Mn–Zn

#### 3.4.1 Фазові рівноваги та ізотермічний переріз діаграми стану в системі Gd–Mn–Zn при 770 К

У потрійній системі Gd–Mn–Zn досліджено 39 тернарних і бінарних сплавів, кількісний і фазовий склад яких зображено на рис. 3.21 та уточнено параметри елементарних комірок усіх виявлених фаз (додаток Б, табл.4). Ізотермічний переріз діаграми стану системи побудований в повному концентраційному інтервалі при 770 К та представлений на рис. 3.22 [144].

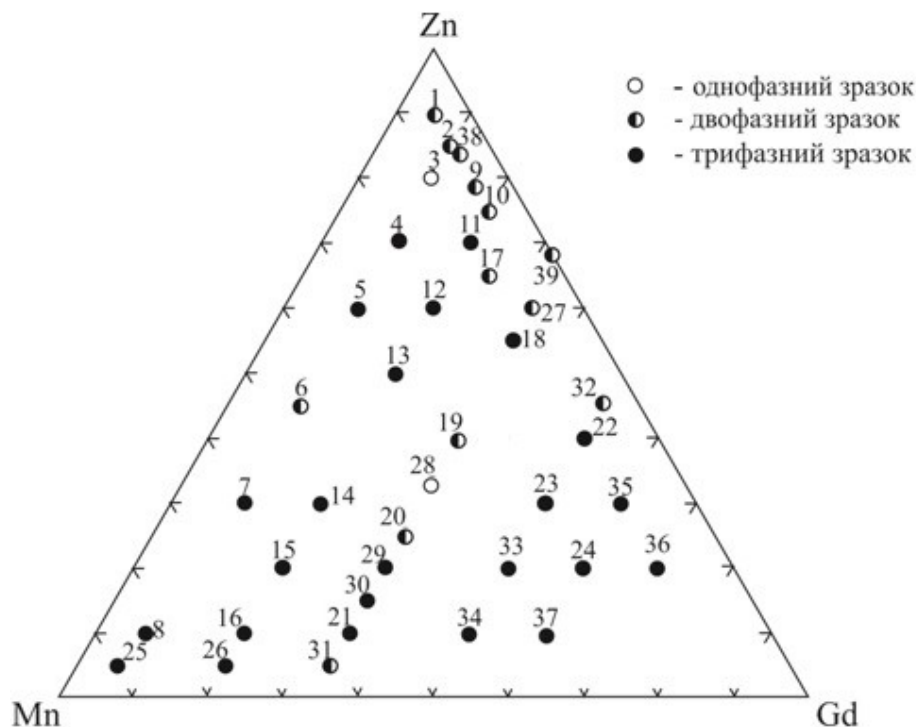


Рисунок 3.21 – Кількісний і фазовий склад сплавів у системі Gd–Mn–Zn

У системі підтверджено існування низки бінарних сполук, а саме: GdZn (СТ CsCl), GdZn<sub>2</sub> (СТ KHg<sub>2</sub>), GdZn<sub>3</sub> (СТ YZn<sub>3</sub>), Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub> (СТ La<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>), Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub> (СТ Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub>), Gd<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub> (СТ Ce<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>), Gd<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>, СТ Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>), GdZn<sub>12</sub> (СТ ThMn<sub>12</sub>) та GdMn<sub>2</sub> (СТ MgCu<sub>2</sub>), Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub> (СТ Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>) і GdMn<sub>12</sub> (СТ ThMn<sub>12</sub>) (у системі Gd–Mn). Сполука GdMn<sub>2</sub> розчиняє невелику кількість Zn (~2,5 ат.%), утворюючи твердий розчин заміщення невеликої протяжності. Фаза GdZn розчиняє ~4,5 ат.%, GdZn<sub>2</sub> – 4,6 ат.% Mn, Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub>– 3,7 ат.% Mn і Gd<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>– 3,5

ат.% Mn. Розчинність Mn в інших бінарних сполуках не перевищує 2 ат. %. Розчинність третього компонента у бінарних сполуках визначено на основі результатів ЕДРС (рис 3.21-3.22) [147].

У системі вперше виявлено існування двох тернарних сполук. Нова сполука  $Gd_2Mn_2Zn_{15}$  досліджена методом монокристалу та кристалізується в структурі, похідній від бінарного типу  $Th_2Zn_{17}$  (ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR63$ ,  $a = 9,0076(2)$  Å,  $c = 13,2629(6)$  Å) [152]. Детальніше вона описана в підрозділі 3.4.2. Інша сполука складу  $GdMnZn$  кристалізується в структурі типу  $CaIn_2$  (ПГ  $P6_3/mmc$ , СП  $hP6$ ,  $a = 4,201$  Å,  $c = 7,031$  Å) (підрозділ 3.4.3). Існування цієї сполуки підтверджено також з допомогою скануючої електронної мікроскопії, зокрема у зразках 15, 19, 20, 28 (рис. 3.24). Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Fe–Zn наведені в таблиці 3.23.

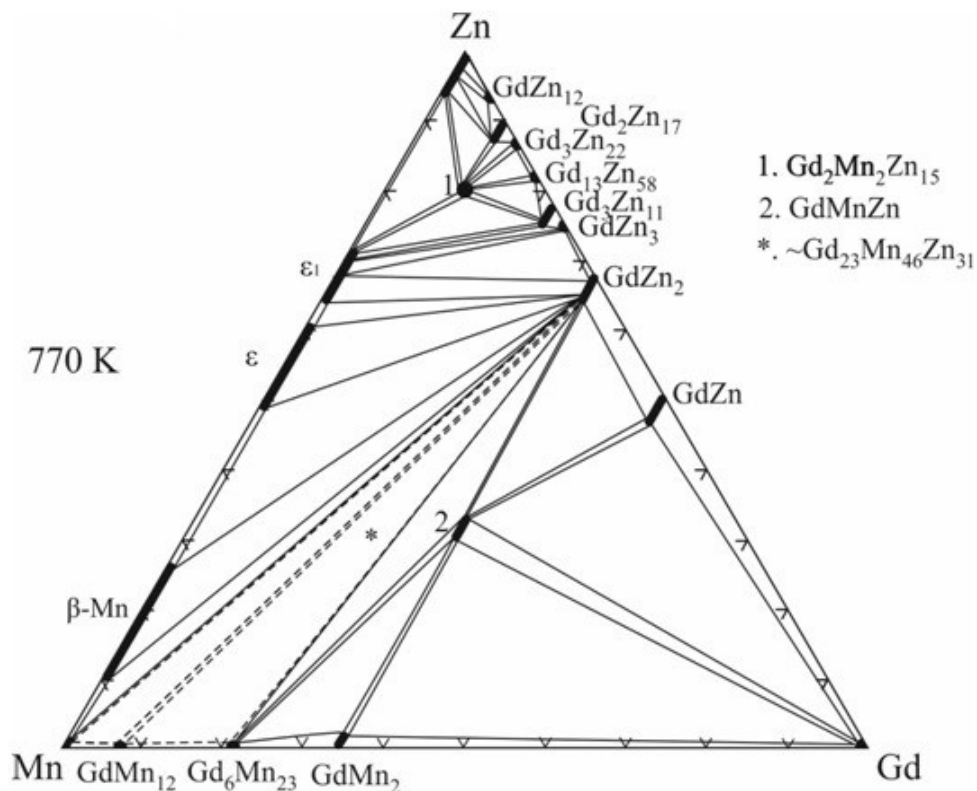
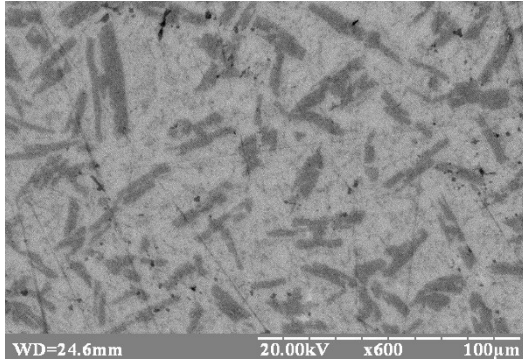


Рисунок 3.22 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Mn–Zn при 770 К

На основі результатів СЕМ-аналізу зразків 14, 15, 19 (рис. 3.24) бачимо

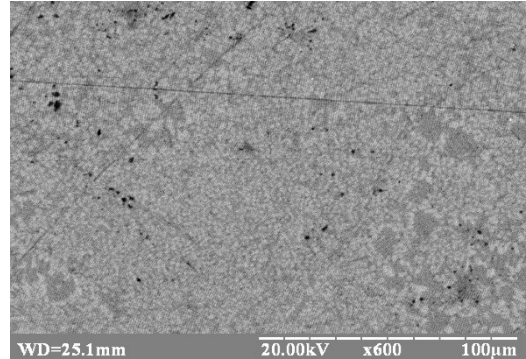
зародження метастабільної фази складу  $\sim\text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$ , кристалічна структура та параметри комірки якої ще не встановлені.



**16.  $\text{Gd}_{20}\text{Mn}_{70}\text{Zn}_{10}$**

сіра фаза –  $\text{Gd}_{35,8}\text{Mn}_{3,2}\text{Zn}_{61,0}$

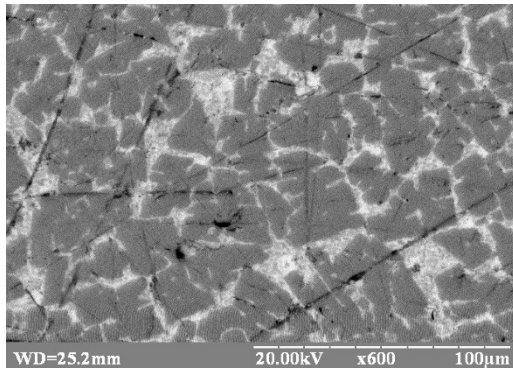
темна –  $\text{Gd}_{24,4}\text{Mn}_{35,2}\text{Zn}_{40,3}$



**18.  $\text{Gd}_{33}\text{Mn}_{10}\text{Zn}_{57}$**

сіра фаза –  $\text{Gd}_{52,5}\text{Mn}_{1,3}\text{Zn}_{46,2}$

темна –  $\text{Gd}_{37,1}\text{Mn}_{1,5}\text{Zn}_{61,4}$

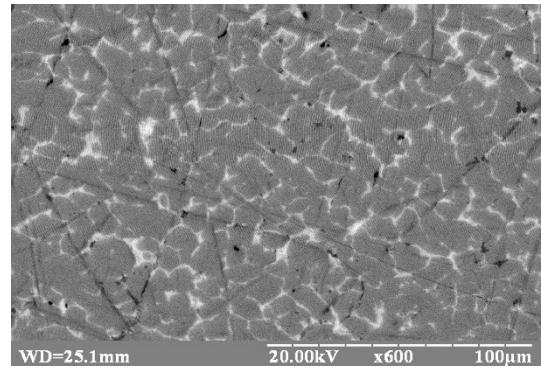


**22.  $\text{Gd}_{50}\text{Mn}_{10}\text{Zn}_{40}$**

світла фаза –  $\text{Gd}_{95,2}\text{Mn}_{3,1}\text{Zn}_{1,7}$

сіра –  $\text{Gd}_{57,2}\text{Mn}_{12,9}\text{Zn}_{29,9}$

темна –  $\text{Gd}_{36,5}\text{Mn}_{58,4}\text{Zn}_{5,1}$



**31.  $\text{Gd}_{33}\text{Mn}_{63}\text{Zn}_4$**

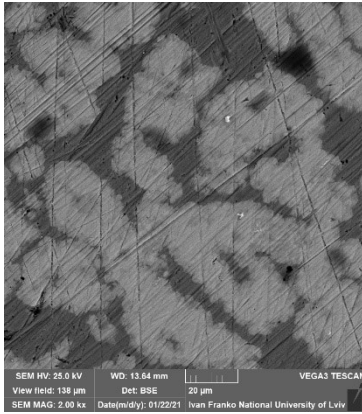
світла фаза –  $\text{Gd}_{89,2}\text{Mn}_{9,4}\text{Zn}_{1,4}$

сіра –  $\text{Gd}_{36,7}\text{Mn}_{60,8}\text{Zn}_{2,5}$

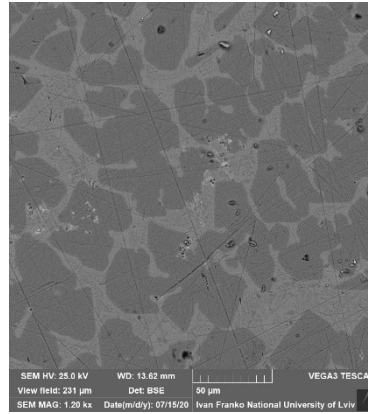
Рисунок 3.23 – СЕМ-зображення шліфів та склад фаз у сплавах системи Gd–Mn–Zn

Таблиця 3.23 – Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Mn–Zn

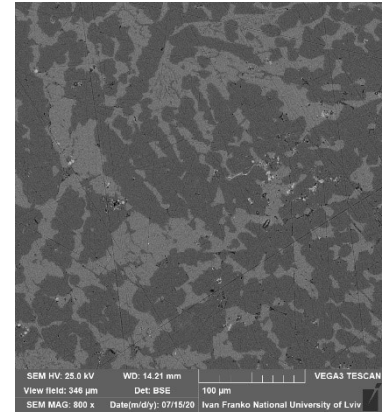
Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å	
				<i>a</i>	<i>c</i>
$\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_{15}$	$\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9,0076(2)	13,2629(6)
$\text{GdMnZn}$	$\text{CaIn}_2$	$P6_3/mmc$	<i>hP6</i>	4,192(1)	7,083(2)
$\sim\text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$	–	–	–	–	–



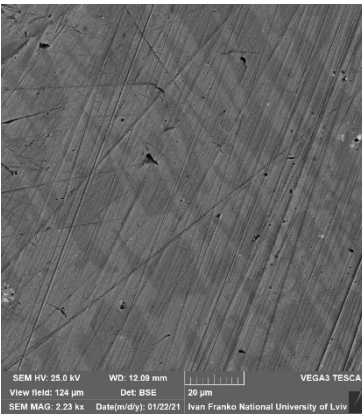
1.  $Gd_5Mn_5Zn_{90}$   
 Інтегральний склад зразка  
 $Gd_{5,5}Mn_{4,2}Zn_{90,3}$   
 світла фаза:  
 $Gd_{10,0(4)}Mn_{2,6(3)}Zn_{87,4(5)}$   
 темна фаза:  
 $Gd_{0,4(4)}Mn_{1,2(4)}Zn_{98,4(5)}$



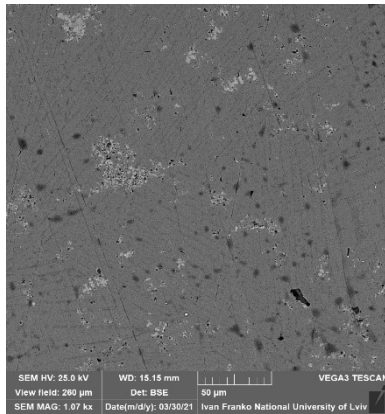
2.  $Gd_{10}Mn_5Zn_{85}$   
 Інтегральний склад зразка  
 $Gd_{11,54}Mn_{3,23}Zn_{85,22}$   
 світла фаза:  
 $Gd_{17,4(5)}Mn_{1,5(6)}Zn_{81,1(5)}$   
 темна фаза:  
 $Gd_{10,6(2)}Mn_{3,2(4)}Zn_{86,2(3)}$



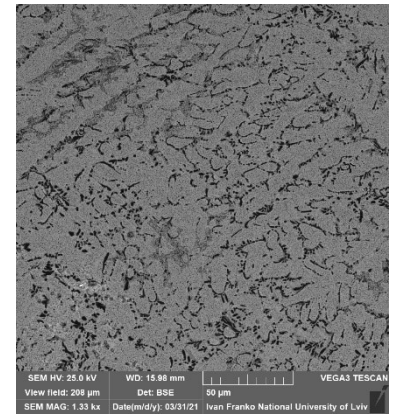
3.  $Gd_{10}Mn_{10}Zn_{80}$   
 Інтегральний склад зразка  
 $Gd_{10,18}Mn_{6,02}Zn_{83,80}$   
 світла фаза:  
 $Gd_{17,2(4)}Mn_{0,9(6)}Zn_{81,9(7)}$   
 темна фаза:  
 $Gd_{10,4(2)}Mn_{2,2(6)}Zn_{87,4(6)}$   
 чорна фаза:  
 $Gd_{3,9(6)}Mn_{0,8(6)}Zn_{95,3(5)}$



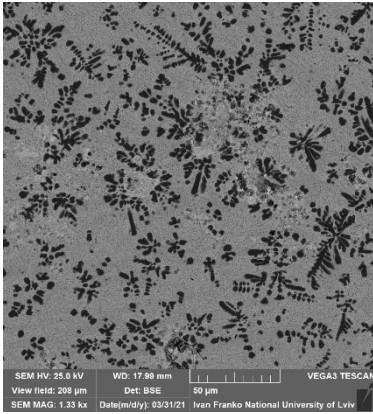
10.  $Gd_{20}Mn_5Zn_{75}$   
 Інтегральний склад зразка  
 $Gd_{19,7}Mn_{6,7}Zn_{73,6}$   
 світла фаза:  
 $Gd_{31,9}Zn_{62,9}Mn_{5,2}$   
 темна фаза:  
 $Gd_{18,1(3)}Mn_{6,7(5)}Zn_{75,2(7)}$



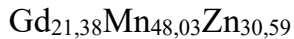
11.  $Gd_{20}Mn_{10}Zn_{70}$   
 Інтегральний склад зразка  
 $Gd_{21,82}Mn_{6,71}Zn_{71,47}$   
 світла фаза: (Gd)\*  
 евтектика з великим  
 вмістом Gd;  
 сіра основна:  
 $Gd_{22,0(5)}Mn_{6(1)}Zn_{72(1)}$



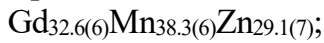
14.  $Gd_{20}Mn_{50}Zn_{30}$   
 Інтегральний склад зразка  
 $Gd_{24,27}Mn_{45,12}Zn_{30,61}$   
 Сіра основна:  
 $Gd_{29(2)}Mn_{41(1)}Zn_{30(1)}$ ;  
 темно сіра (окиснена):  
 $Gd_{19(1)}Mn_{45(2)}Zn_{36(1)}$ ;  
 темна: твердий розчин на  
 основі Mn.

15.  $Gd_{20}Mn_{60}Zn_{20}$ 

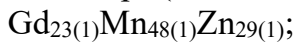
Інтегральний склад зразка



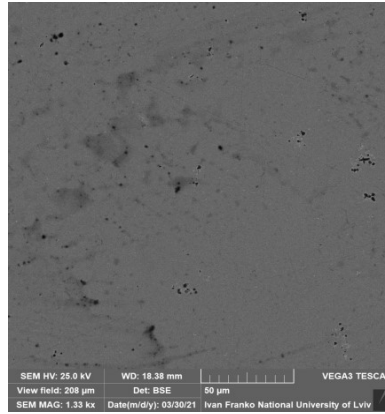
сіра основна:



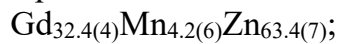
темна сіра (окиснена):



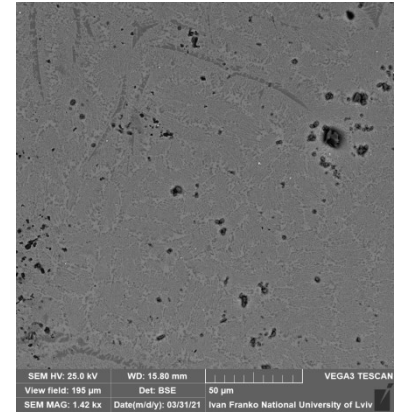
чорні вкраплення: твердий розчин на основі Mn.

17.  $Gd_{25}Mn_{10}Zn_{65}$ 

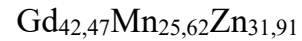
сіра основна:



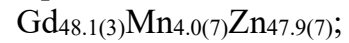
чорні вкраплення: твердий розчин на основі Mn.

19.  $Gd_{33}Mn_{27}Zn_{40}$ 

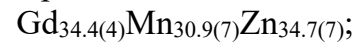
Інтегральний склад зразка



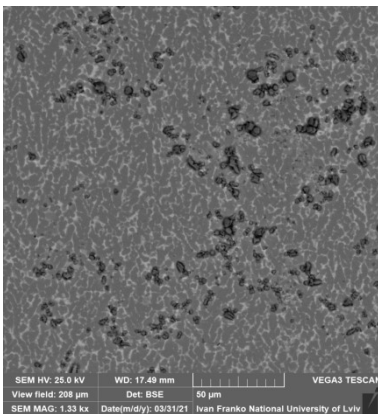
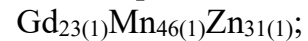
сіра світла:



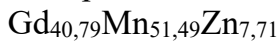
сіра основна:



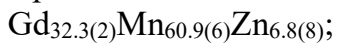
темна сіра:

20.  $Gd_{33}Mn_{40}Zn_{27}$ 

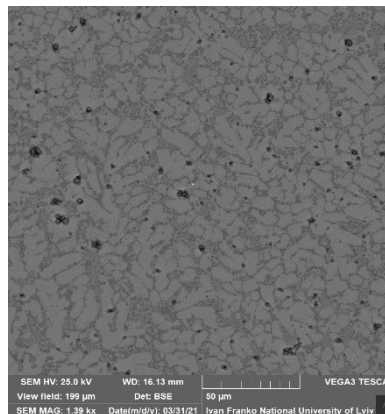
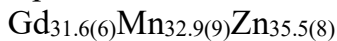
Інтегральний склад зразка



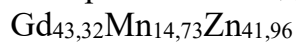
сіра світла:



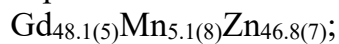
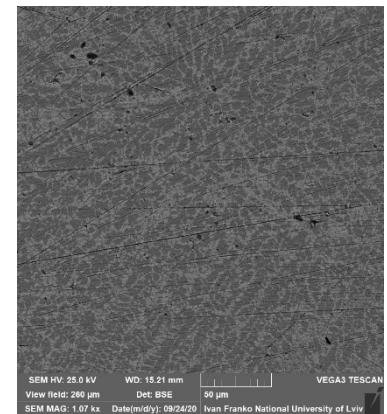
сіра основна:

28.  $Gd_{33,3}Mn_{33,3}Zn_{33,3}$ 

Інтегральний склад зразка



Сіра світла:

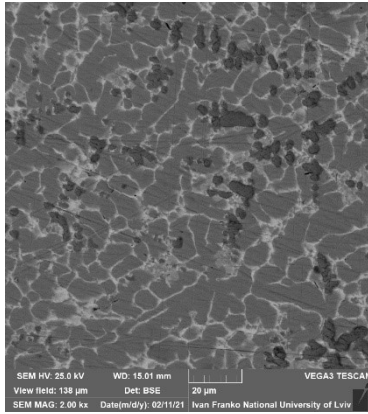
Сіра:  $Gd_{34,1(3)}Mn_{32,8(6)}Zn_{33,1(9)}$ 33.  $Gd_{50}Mn_{30}Zn_{20}$ :

Інтегральний склад зразка



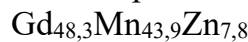
Основна фаза:

Сіра фаза:  $Gd_{32,5}Mn_{34}Zn_{64,1}$



### 34. $Gd_{50}Mn_{40}Zn_{10}$ :

Інтегральний склад зразка

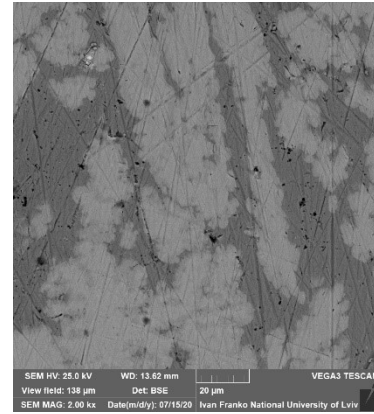
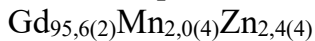


основна фаза:  $Gd_{32,7(2)}Mn_{63,1(4)}Zn_{4,2(7)}$

темна фаза: оксиди Gd і Zn

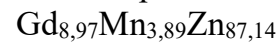
світла фаза:  $Gd_{14,6(4)}Mn_{79,0(5)}Zn_{6,4(6)}$

Склад потрійної евтектики:



### 38. $Gd_{10,5}Mn_5Zn_{84,5}$

Інтегральний склад зразка



світла фаза:  $Gd_{9,6(3)}Mn_{3,5(5)}Zn_{86,9(8)}$

темна фаза:  $Gd_{1,1(3)}Mn_{0,9(5)}Zn_{98,0(7)}$

чорні точки:  $\sim Zn$

Рисунок 3.24 – СЕМ-зображення шліфів та склад фаз у сплавах системи Gd–Mn–Zn

## 3.4.2 Кристалічна структура сполуки $Gd_2Mn_2Zn_{15}$

Для дослідження кристалічної структури сполуки ми синтезували зразок складу  $Gd:Mn:Zn = 11:11:78$  з подальшим гомогенізуючим відпалом при 1170, повільним охолодженням до 770 К протягом двох тижнів та гартуванням вхолонній воді. Кристалічну структуру сполуки досліджували за допомогою монокристалічної рентгенівської дифракції (дифрактометр Bruker PLATFORM/SMART APEX II CCD). Уточнення структури проводилось за допомогою програмного пакету SHELXL-97 [132].

Сполука  $Gd_2Mn_2Zn_{15}$  кристалізується у ромбоєдричній структурі та є спорідненою до структурних типів  $Th_2Zn_{17}$  та  $Ce_2Al_2Co_{15}$ . Деталі експерименту та кристалографічні характеристики сполуки  $Gd_2Mn_2Zn_{15}$  наведені у таблицях 3.24-3.26.

У структурі сполуки атоми Gd повністю займають положення  $6c$ , атоми Zn повністю займають два положення  $18f$  і  $18h$ . У структурі атоми Zn і Mn частково займають спліт-позиції  $6c$ , які є взаємовиключними. Положення  $9d$  зайняте

атомами Zn і Fe статистично, що дозволяє вважати цю сполуку невпорядкованим варіантом  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі сполуки  $\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_{15}$  наведені у додатку В таблиця 11.

Таблиця 3.24— Деталі експерименту та кристалографічні характеристики сполуки  $\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_{15}$

Емпірична формула	$\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_{15}$
Просторова група	$R\bar{3}m$ ,
Символ Пірсона	$hR63$
Параметри елементарної комірки:	
$a$ , Å	9,0076(2)
$c$ , Å	13,2629(6)
$V$ , Å <sup>3</sup>	931,94(5)
Число формульних одиниць, $Z$	3
Розрахована густина, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	5,473
Коефіцієнт поглинання, $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	29,671
Випромінювання	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å
Межі $\theta$ при зйомці кристалу	$3,03^\circ \div 33,09^\circ$
Загальна кількість рефлексів	12214
Кількість незалежних рефлексів	463
Обмеження масиву	$-13 \leq h \leq 13$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-20 \leq l \leq 20$ ,
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0000P)^2 + 33,5829P]$ , де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R_F$	0,0185
$wR$	0,0460
Фактор добротності, $S$	1,013
$(\Delta\rho)_{\max}$ ,	2,42,
$\Delta\rho_{\min}$ (e·Å <sup>-3</sup> )	-1,33

Таблиця 3.25 – Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів



Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Заселеність	$U_{eq}, \text{Å}^2$
Gd1	6c	2/3	1/3	-0,00342(3)	1	0,0059(1)
Zn1	6c	2/3	1/3	0,234(1)	0,66	0,007(1)
Mn1	6c	2/3	1/3	0,225(4)	0,34	0,007(1)
<i>M</i>	9d	5/6	1/6	1/6	1	0,0078(2)
Zn3	18f	0,70535(7)	0	0	1	0,0093(1)
Zn4	18h	0,49724(4)	0,50276(4)	0,15170(4)	1	0,0094(1)

$$M = 0,56 \text{ Zn} + 0,44 \text{ Mn}$$

Таблиця 3.26 – Анізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі



Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Gd1	0,0059(1)	0,0059(1)	0,0060(2)	0,0029(1)	0	0
Zn1	0,0088(3)	0,0088(3)	0,004(3)	0,0044(1)	0	0
Mn1	0,0088(3)	0,0088(3)	0,004(3)	0,0044(1)	0	0
<i>M</i>	0,0071(3)	0,0071(3)	0,0060(3)	0,0012(3)	0,0010(1)	-0,0010(1)
Zn3	0,0127(2)	0,0076(2)	0,0058(2)	0,0038(1)	-0,0007(1)	-0,0014(2)
Zn4	0,0071(2)	0,0071(2)	0,0109(2)	0,0012(2)	-0,0008(1)	0,0008(1)

$$M = 0,56 \text{ Zn} + 0,44 \text{ Mn}$$

### 3.4.3 Кристалічна структура сполуки GdMnZn

У системі Gd–Mn–Zn на ізоконцентраті Gd 33,3 ат. % утворюється тернарна сполука гексагональної симетрії GdMnZn з невеликою областю гомогенності (<5 ат.%) зі структурою типу CaIn<sub>2</sub> (ПГ  $P6_3/mmc$ , СП  $hP6$ ,  $a = 4,192(1) \text{ Å}$ ,  $c = 7,083(2) \text{ Å}$ ,  $V = 107,79(10) \text{ Å}^3$ ) [153]. Протяжність області гомогенності визначена за зміною параметрів елементарної комірки та за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії зразків, склад є близьким до еквіатомного складу.



Масив експериментальних даних одержаний із допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-2.0М ( $\text{FeK}\alpha$  – випромінювання,  $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ , крок сканування 0,05). Кристалічна структура сполуки  $\text{GdMnZn}$  уточнена повнопрофільним методом Рітвельда із використанням програми FullProf Suite [131] до факторів розбіжності  $R_p = 7,2\%$ ,  $R_{wp} = 9,5\%$ .

У структурі сполуки  $\text{GdMnZn}$  атоми Gd займають позицію  $2b$ , а атоми Mn та Zn знаходяться статистично у положенні  $4f$ . Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів цій структурі наведено в таблиці 3.27.

Таблиця 3.27 – Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі  $\text{GdMnZn}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Gd	$2b$	0	0	1/4	0,97 (1)
$M$	$4f$	1/3	2/3	0,455(1)	1,23 (2)

$$M = 0,5 \text{ Mn} + 0,5 \text{ Zn}$$

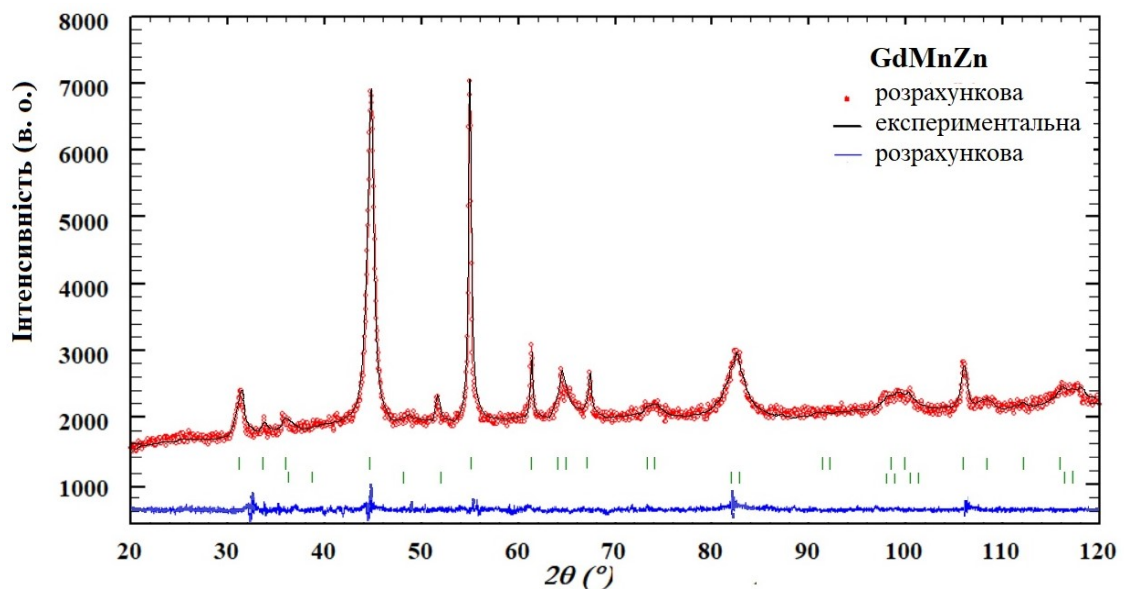


Рисунок 3.25 – Дифрактограма зразка  $\text{Gd}_{33,3}\text{Mn}_{33,3}\text{Zn}_{33,3}$ .

На рисунку 3.26 зображено кристалічну структуру та поліедри для атомів Gd і статистичної суміші (Zn,Mn). Атоми Gd утворюють ромбододекаедр з  $KЧ = 14$  [ $\text{Gd}_2(\text{Zn,Mn})_{12}$ ]. Атоми статистичної суміші через значно менші атомні

радіуси утворюють координаційний поліедр (квадратна призма з 2 додатковими атомами) з КЧ = 10 [ $\text{Gd}_6(\text{Zn},\text{Mn})_4$ ].

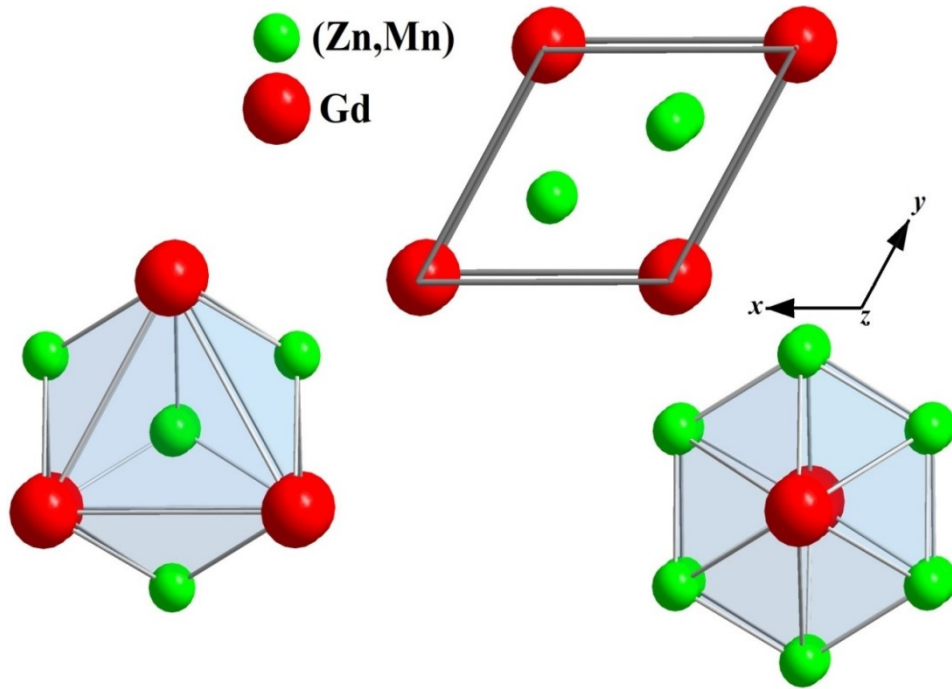


Рисунок 3.26 – Кристалічна структура сполуки  $\text{GdMnZn}$  та координаційні многогранники атомів.

### 3.5 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ

#### 3.5.1 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу CsCl

Для проведення електрохімічного гідрування фаз зі структурою типу CsCl (ПГ  $Pm\bar{3}m$ , СП  $cP2$ ) синтезували бінарні та тернарні сполуки складів:  $La_{50}Zn_{45}Fe_5$ ,  $La_{50}Zn_{45}Mn_5$ ,  $Gd_{50}Zn_{50}$  та  $Gd_{50}Zn_{45}Fe_5$  виготовили та дослідили електродні матеріали для прототипів металогідридних хімічних джерел електричної енергії (ХДЕЕ).

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування сплавів, що відігравали роль анодного матеріалу ХДЕЕ, здійснювали впродовж 50 (для зразка  $LaZn_{1-x}Mn_x$ ,  $x = 0,1$  впродовж 30), циклів заряду-розряду. Заряджання зібраного джерела енергії проводили в гальваностатичному режимі за струму 0,6 мА ( $LaZn_{1-x}Fe_x$ ,  $x = 0,04$  при 0,5 мА), а розрядження – за струму 0,2 мА.

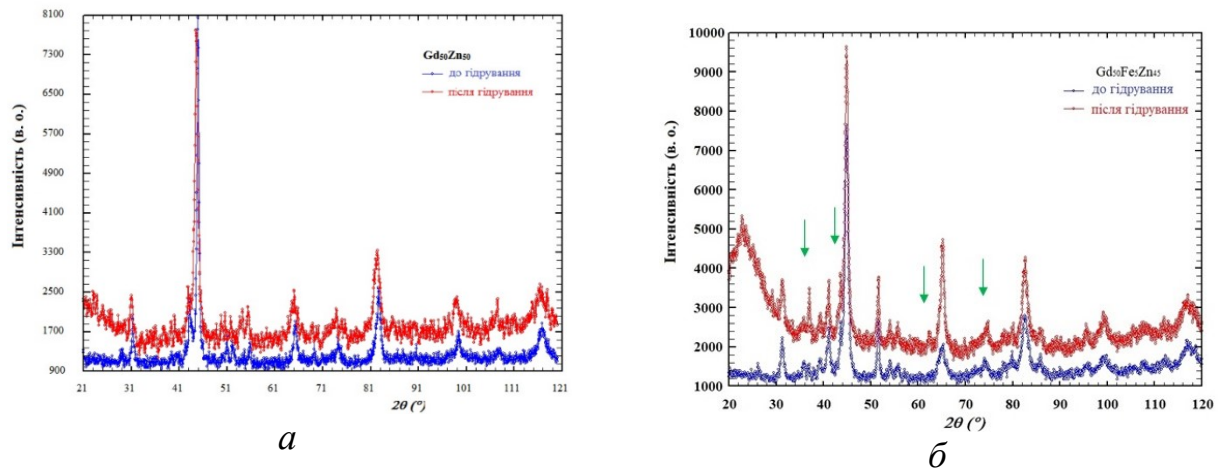
Для усіх анодних матеріалів протягом перших 5-10 циклів відбувається активація поверхні та об'єму. Потенціал заряджання зі збільшенням вмісту поглинутого водню поступово зростає. Зарядні та розрядні криві для анодного матеріалу наведені в додатку Г, рис. 4.

Характер розрядних кривих (додаток Г, рис. 4., б, з, д, е) показує, що до 10 циклу відбувалася активація матеріалу анода, і лише після цього ХДЕЕ почало працювати в оптимальному режимі роботи. Номінальна напруга ХДЕЕ знаходилась в межах 1,1-1,3 В. Максимальна кількість поглинутого водню становила: 0,005 Н/ф.о. для фаз  $LaZn_{1-x}Fe_x$ ,  $x = 0,04$ ; 0,002 Н/ф.о. для  $LaZn_{1-x}Mn_x$ ,  $x = 0,1$ ; 0,006 Н/ф.о. для  $GdZn$ ; 0,009 Н/ф.о. для  $GdZn_{1-x}Fe_x$ ,  $x = 0,04$ . Параметри елементарної комірки гідридів  $LaZn_{0,96}Fe_{0,04}H_{0,005}$ ,  $LaZn_{0,9}Mn_{0,1}H_{0,002}$ ,  $GdZnH_{0,006}$  та  $GdZn_{0,96}Fe_{0,04}H_{0,009}$  порівняно з вихідними сполуками дещо збільшились (табл. 3.28).

Рентгенофазовий аналіз матеріалу електродів  $LaZn_{1-x}Fe_x$ ,  $x = 0,04$  та  $LaZn_{1-x}Mn_x$ ,  $x = 0,1$  до та після електрохімічного гідрування показав, що вони зазнає суттєвих змін. Зі збільшенням числа циклів заряду-розряду та часу перебування в середовищі електроліту 6 М розчин КОН відбувається повне

( $\text{LaZn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,04$ ) або часткове ( $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,1$ ) руйнування первинної структури сполуки та утворення продуктів взаємодії сплаву і електроліту, зокрема  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Це призводить до аморфізації матеріалу електродів, про що свідчить поява широкого максимумів на дифрактограмах зразків після гідрування (додаток Д рис. 7, а, б).

Рентгенофазовий аналіз зразків  $\text{Gd}_{50}\text{Zn}_{50}$  та  $\text{Gd}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Fe}_5$  до гідрування (рис. 3.27, а, б) показав, що вони містять основну фазу  $\text{GdZn}$  (табл. 3.28) та незначні домішки  $\text{GdZn}_2$  (СТ  $\text{K}\text{Hg}_2$ , ПГ  $\text{Imma}$ ,  $a = 4,504(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,20(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,57(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 245,0(2) \text{ \AA}^3$ ) для  $\text{Gd}_{50}\text{Zn}_{50}$  та  $\text{GdFe}_2$  (СТ  $\text{MgCu}_2$ , ПГ  $\text{Fd}\bar{3}m$ ,  $a = 7,38(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 402,0(3) \text{ \AA}^3$ ) і  $\text{Gd}$  (СТ  $\text{Mg}$ , ПГ  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ,  $a = 3,620(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,759(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 65,4(8) \text{ \AA}^3$ ) для  $\text{Gd}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Fe}_5$ . Після електрохімічного гідрування зразки не зазнавали суттєвих змін – на дифрактограмі присутні рефлекси вихідних фаз. Параметри елементарної комірки гідридів порівняно з вихідними сполуками дещо збільшились, відносне збільшення об'єму елементарної комірки наведено в табл. 3.28.



(стрілками позначені рефлекси  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )

Рисунок 3.27 – Дифрактограми зразків (а –  $\text{Gd}_{50}\text{Zn}_{50}$  та б –  $\text{Gd}_{50}\text{Fe}_5\text{Zn}_{45}$ ) до та після електрохімічного гідрування.

Параметри елементарної комірки домішкових фаз після електрохімічного гідрування зразка практично не змінились. Слід також зауважити, що зі

збільшенням числа циклів заряджання-розряджання та часу перебування в середовищі електроліту матеріали анодів частково аморфізуються, про що свідчить поява широкого максимуму на дифрактограмах зразків після гідрування.

Таблиця 3.28 – Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу CsCl

Склад сплаву/фази	Параметри елементарної комірки, Å (Å <sup>3</sup> )		$\Delta V/V$ , %
	До гідрування	Після гідрування	
LaZn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> , $x = 0,04$	$a = 3,751(2)$ , $V = 52,77(8)$	–	–
LaZn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> , $x = 0,1$	$a = 3,750(1)$ , $V = 527,3(3)$	$a = 3,762(2)$ , $V = 532,6(9)$	1,06
GdZn	$a = 3,592(7)$ , $V = 46,3(3)$	$a = 3,595(2)$ , $V = 46,5(1)$	0,432
GdZn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> , $x = 0,04$	$a = 3,5897(1)$ , $V = 46,26(1)$	$a = 3,5912(1)$ , $V = 46,31(3)$	0,108

Згідно літературних даних, водень у структуру інтерметалічних сполук може втілюватися як в тетраедричні пустоти, так і в октаедричні пустоти. Переважно заповнені пустоти, утворені атомами з вищою спорідненістю до водню та радіусом не менше 0,4 Å. А мінімально допустимою віддалю Н–Н є віддаль 2 Å.

У структурі еквіатомних сполук 1:1 з кубічною структурою типу CsCl (рис. 3.28) атоми водню можуть втілюватися в октаедричні пустоти  $3c$  ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ), утворені атомами рідкісноземельних та перехідних металів, або тетраедричні пустоти  $12h$  ( $0 \frac{1}{4} \frac{1}{2}$ ). Октаедрична пустота  $3d$  з координатами ( $\frac{1}{2} 0 0$ ) має занадто малий об'єм для включення водню, що підтверджують міжатомні віддалі.

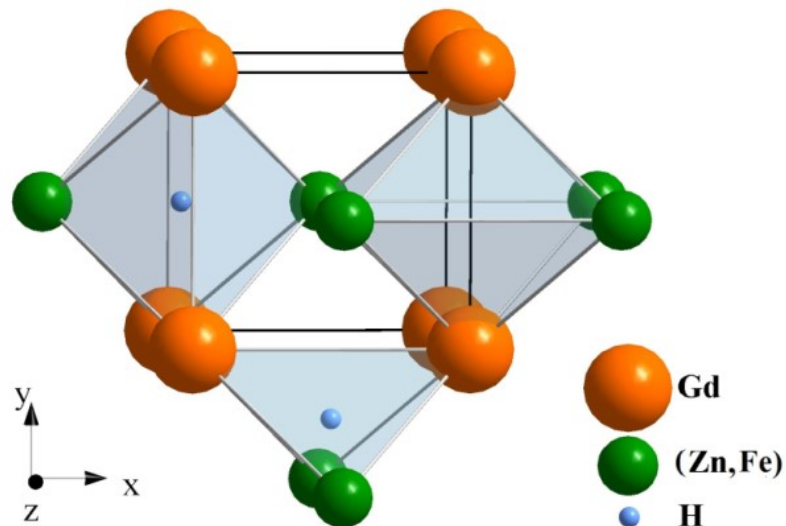


Рисунок 3.28– Кристалічна структура фази  $GdZn_{1-x}Fe_x$  та пустоти, придатні для електрохімічного втілення гідрогену

Якщо порівнювати електрохімічні характеристики та хімічну стійкість зразка  $LaZn_{1-x}Fe_x$  в середовищі електроліту з аналогічними показниками для зразка з області гомогенності ізоструктурного твердого розчину  $LaZn_{1-x}Mn_x$ ,  $x = 0,1$ , то можна побачити, що легування Mn покращує гідрогенсорбційні властивості. Дещо більшою є і кількість поглинутого гідрогену: 0,005 Н/ф.о. для  $LaZn_{1-x}Fe_x$  порівняно з 0,002 Н/ф.о. для  $LaZn_{1-x}Mn_x$ . Проте обидва зразки не є хімічно стійкими в розчині електроліту і з часом вони руйнуються з утворенням продуктів взаємодії зразка і електроліту, а саме  $La(OH)_3$  та частково переходять в аморфний стан. Також, можна побачити, що анодний матеріал на основі фази з Gd перевершив аналогічний зразок з La за цими показниками, що виявляється, зокрема, у кращій його хімічній стійкості, довшому часі розряду та більшій кількості поглинутого гідрогену [154, 155].

### 3.5.2 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу $KHg_2$

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування фаз зі структурою типу  $KHg_2$  (ПГ *Imma*, СП *oI12*) здійснювали на основі сплавів  $La_{33,3}Fe_5Zn_{61,7}$ ,  $La_{33,3}Mn_2Zn_{64,7}$ ,  $Gd_{33,3}Zn_{66,7}$  і  $Gd_{33,3}Zn_{64,7}Fe_2$ . Гідрування зразків

проводили в гальваностатичному режимі впродовж 50 ( $\text{La}_{33,3}\text{Mn}_2\text{Zn}_{66,7}$  – впродовж 30) зарядно-розрядних циклів.

Характер розрядних кривих (рис. 3.29, б, з, д та додаток Г рис. 6) підтвердив, що до 10 циклу відбувалася активація анодного матеріалу і лише після цього ХДЄЕ почало працювати в оптимальному режимі роботи. Номінальна напруга ХДЄЕ становила 1,1-1,25 В.

Максимальна кількість поглинутого водню для зразків  $\text{LaZn}_{2-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,15$ ,  $\text{LaZn}_{2-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,06$ ,  $\text{GdZn}_2$  становила 0,012 Н/ф.о., а для  $\text{GdZn}_{2-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,06$  збільшилася до 0,016 Н/ф.о. Параметри елементарної комірки гідридів  $\text{LaZn}_{1,94}\text{Mn}_{0,06}\text{H}_{0,012}$ ,  $\text{LaZn}_{1,94}\text{Mn}_{0,06}\text{H}_{0,012}$ ,  $\text{GdZn}_2\text{H}_{0,012}$ ,  $\text{GdZn}_{1,94}\text{Fe}_{0,06}\text{H}_{0,016}$  порівняно з вихідними сполуками збільшились та наведені у таблиці 3.2.

Рентгенофазовий аналіз матеріалу анода на основі бінарної сполуки  $\text{LaZn}_2$  легованні ферумом або манганом до та після електрохімічного гідрування показав, що він, як і попередні зразки на основі  $\text{LaZn}$ , зазнає суттєвих змін. Відбувається повне (у випадку легування ферумом) або часткове (у випадку легування манганом) руйнування первинної структури сполуки та утворення продуктів взаємодії сплаву і електроліту. Це призводить до аморфізації матеріалу аноду, про що свідчить поява широкого максимуму на дифрактограмі зразка після гідрування (додаток Д рис. 8, а, б).

Рентгенофазовий аналіз зразків  $\text{Gd}_{33,3}\text{Zn}_{66,7}$  та  $\text{Gd}_{33,3}\text{Zn}_{64,72}\text{Fe}_2$  до гідрування (рис. 3.30, а, б) показав, що вони містять основну фазу  $\text{GdZn}_2$  (СТ  $\text{KHg}_2$ , ПГ *Imma*, параметри комірки наведені у таблиці 3.29) та незначні домішки  $\text{GdZn}_3$  (СТ  $\text{YZn}_3$ , ПГ *Pnma*,  $a = 6,828(2)$  Å,  $b = 4,419(2)$  Å,  $c = 10,089(1)$  Å,  $V = 304,41(4)$  Å<sup>3</sup>). Після електрохімічного гідрування зразки не зазнають суттєвих змін, параметри елементарних комірок гідридів  $\text{GdZn}_2\text{H}_{0,012}$  та  $\text{GdZn}_{1,94}\text{Fe}_{0,06}\text{H}_{0,016}$  порівняно з вихідною сполукою дещо збільшились (таблиця 3.29). Відносне збільшення об'єму елементарної комірки також наведене у таблиці 3.29.

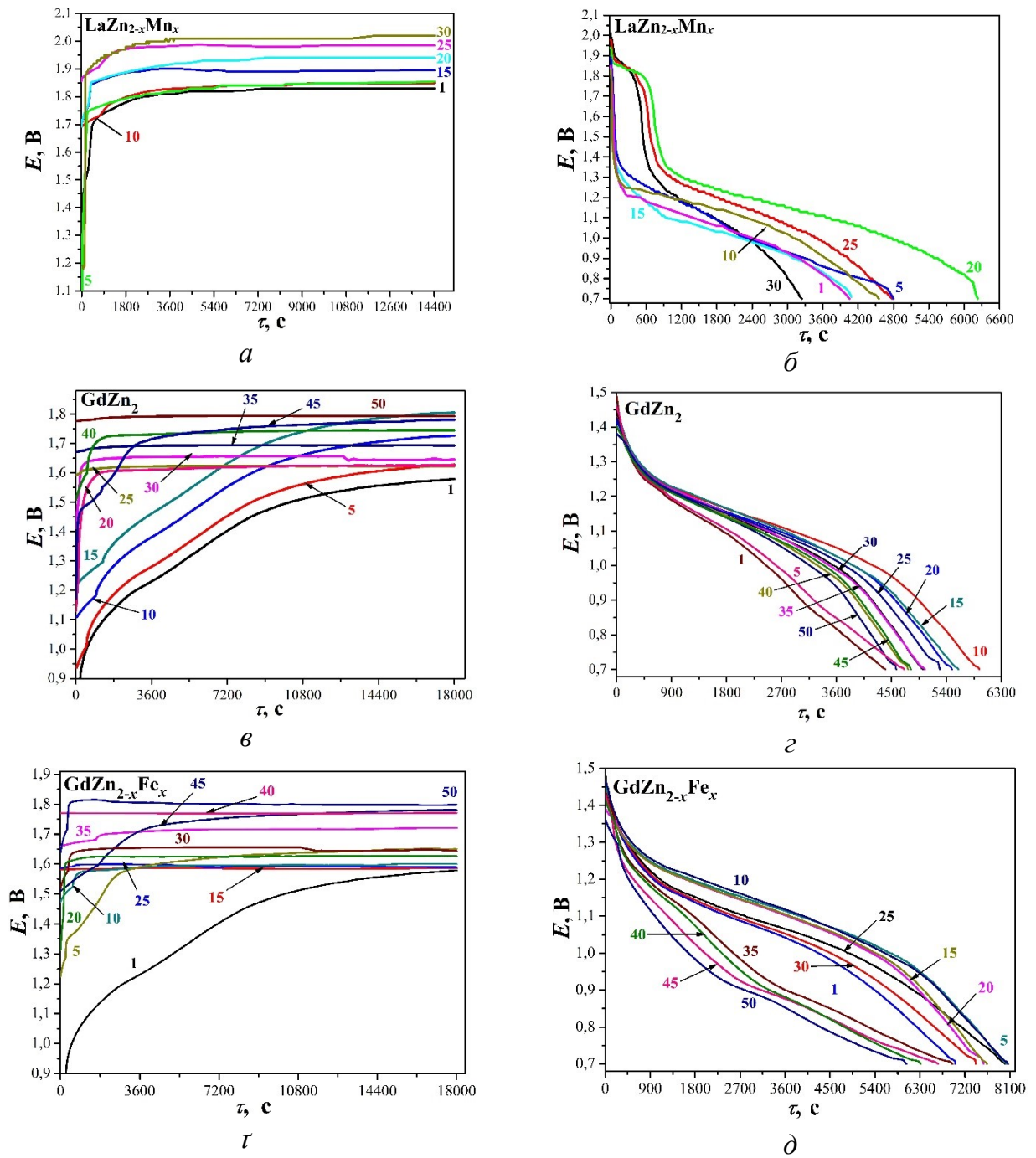


Рисунок 3.29 – Вибрані зарядні та розрядні криві ХДЕЕ з електродом на основі  $\text{LaZn}_{2-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,06$  (а, б),  $\text{GdZn}_2$  (в, г),  $\text{GdZn}_{2-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,06$  (д, е) (цифрою позначено номер циклу заряду чи розряду).



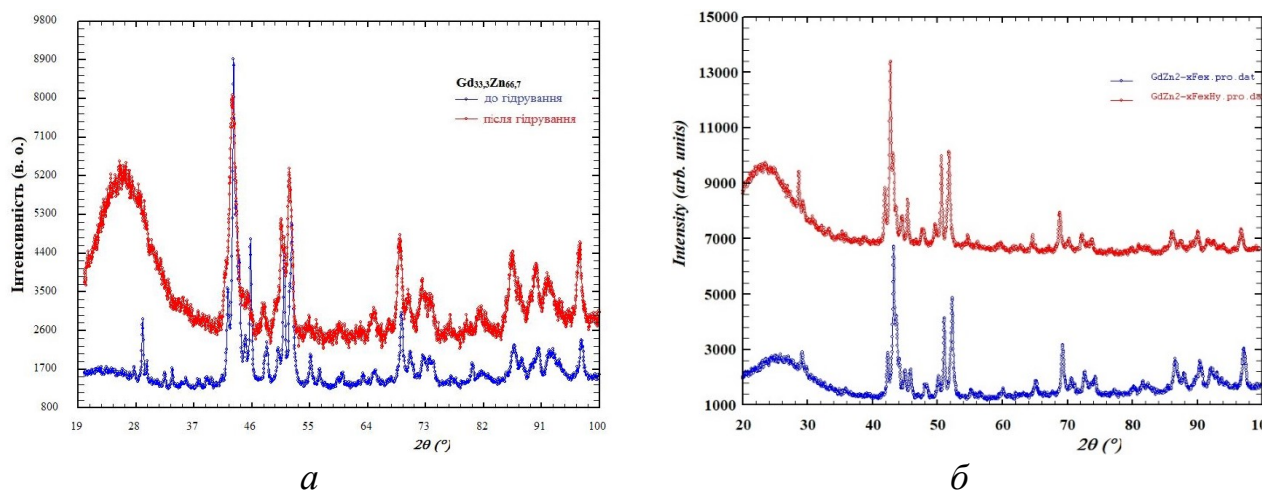


Рисунок 3.30 – Дифрактограми зразків сплавів  $Gd_{33,3}Zn_{66,7}$  (а),  $Gd_{33,3}Zn_{64,7}Fe_2$  (б) до та після електрохімічного гідрування.

Для зразка  $Gd_{33,3}Zn_{64,7}Fe_2$  приведені результати скануючої електронної мікроскопії до та після електрохімічного гідрування. (додаток Г рис. 2). Можна простежити чітку зміну морфології поверхонь зерен – збільшення площі поверхні за рахунок розрихлення.

Таблиця 3.29 – Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу  $KHg_2$

Склад сплаву/фази	Параметри елементарної комірки, Å (Å <sup>3</sup> )		$\Delta V/V$ , %
	До гідрування	Після гідрування	
$LaZn_{2-x}Fe_x$ , $x = 0,15$	$a = 4,681(1)$ , $b = 7,653(1)$ , $c = 7,529(1)$ , $V = 269,73(7)$	—	—
$LaZn_{2-x}Mn_x$ , $x = 0,06$	$a = 4,692(2)$ , $b = 7,6949(4)$ , $c = 7,578(3)$ , $V = 272,0(2)$	$a = 4,669(4)$ , $b = 7,620(7)$ , $c = 7,861(7)$ , $V = 279,7(6)$	2,831
$GdZn_2$	$a = 4,503(2)$ , $b = 7,20(3)$ , $c = 7,56(5)$ , $V = 245,1(2)$	$a = 4,507(7)$ , $b = 7,21(1)$ , $c = 7,57(1)$ , $V = 246,0(4)$	0,367
$GdZn_{2-x}Fe_x$ , $x = 0,06$	$a = 4,500(3)$ , $b = 7,204(5)$ , $c = 7,556(7)$ , $V = 245,0(2)$	$a = 4,501(2)$ , $b = 7,209(3)$ , $c = 7,556(5)$ , $V = 245,5(2)$	0,204

Якщо порівнювати електрохімічні характеристики зразків – вони суттєво не відрізняються, проте легування цинком дещо покращує результат. Зразки на основі лантану втрачають первинну структуру та відбувається аморфізація матеріалу анода [155].

У структурі сполук 1:2 з ромбічною структурою типу  $KHg_2$  відсутні октаедричні та тетраедричні пустоти, а атоми водороду втілюються між шари атомів рідкісноземельних металів (рис. 3.31), утворюючи координаційні многогранники у формі деформованих тригональних і тетрагональних призм.

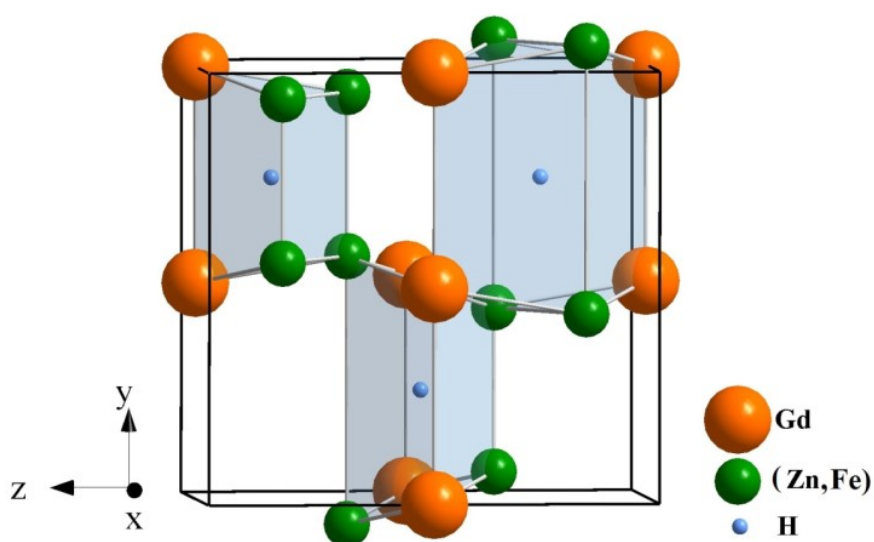


Рисунок 3.31 – Кристалічна структура фази  $GdZn_{2-x}Fe_x$  та пустоти, придатні для електрохімічного втілення водороду

### 3.5.3 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу $MgCu_2$

Для проведення електрохімічного гідрування інтерметалідів ми синтезували бінарні та тернарні інтерметаліди, що є твердими розчинами заміщення на основі бінарних сполук  $GdFe_2$  та  $GdMn_2$  зі структурою типу  $MgCu_2$  (ПГ  $Fd\bar{3}m$ , СП  $cF24$ ).

Найбільш ефективними з точки зору електрохімічного гідрування як показав експеримент, є представники фаз Лавеса (СТ  $MgCu_2$ ). Атоми водороду входять тетраедричні пустоти  $8a$  (0 0 0), утворені атомами перехідних металів, що мають достатній розмір для такого включення (рис. 3.32)[148].

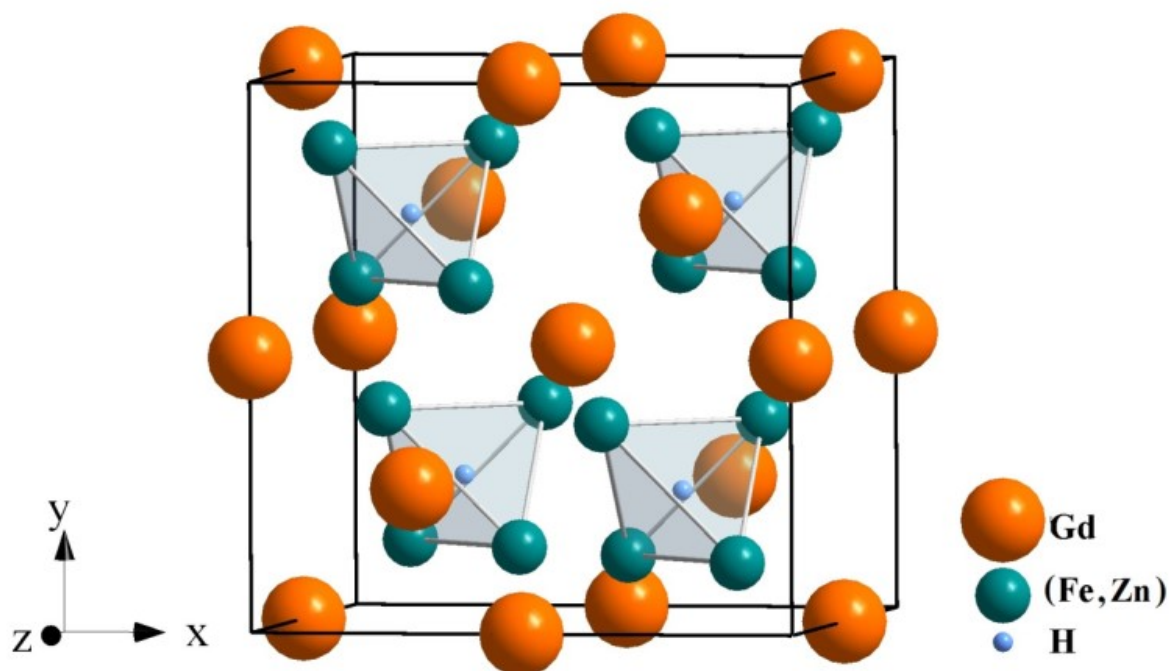


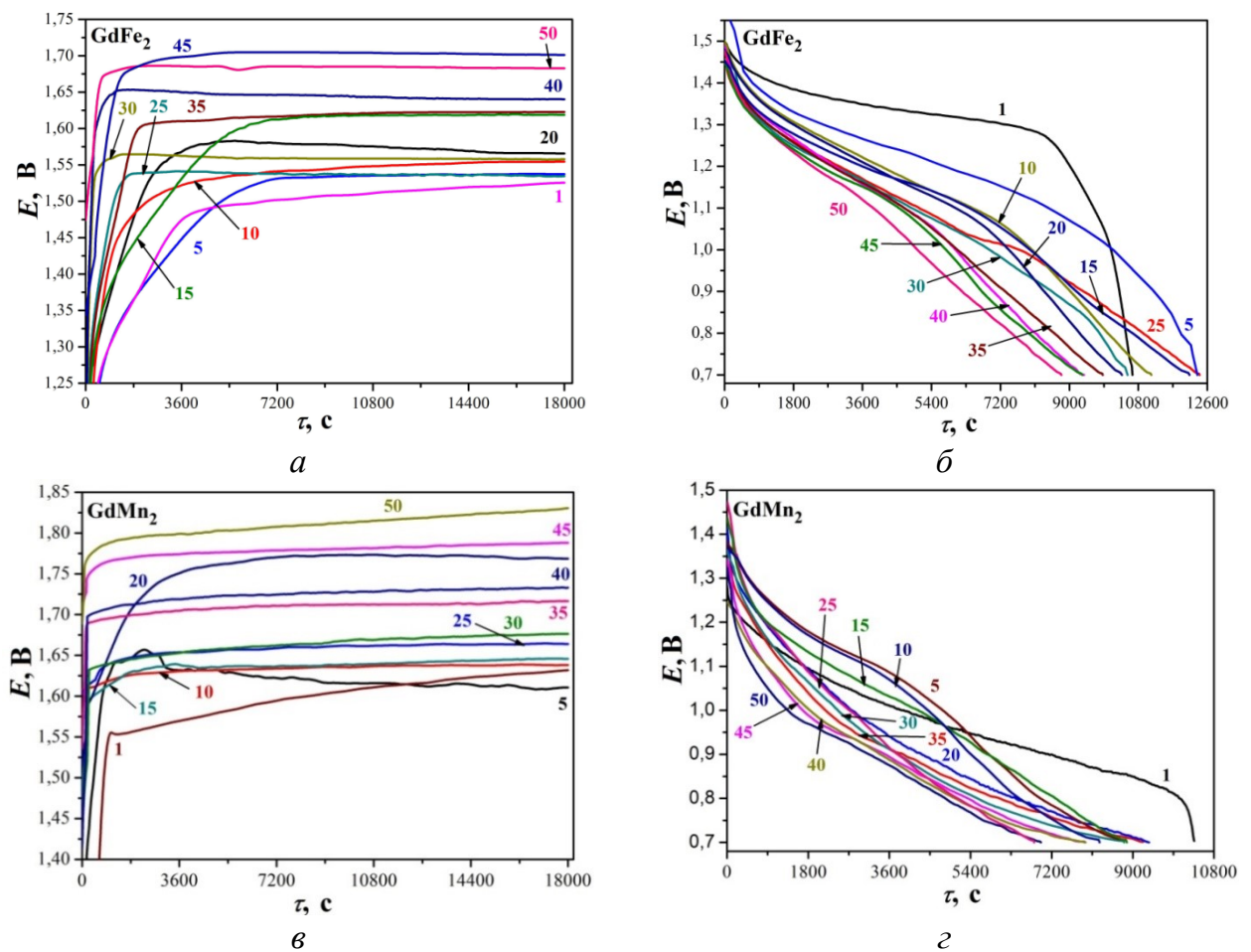
Рисунок 3.32 – Кристалічна структура фази  $GdFe_{2-x}Zn_x$  та пустоти, придатні для електрохімічного втілення водню

### 3.5.3.1 Вплив легуючого компонента на водносорбційні властивості фаз зі структурою $MgCu_2$

Інтерметалічні сполуки на основі  $GdMn_2$  та  $GdFe_2$  можуть розчиняти третій компонент, утворюючи тверді розчини заміщення. Для досліджуваних сполук легуючими компонентами були: Zn, Ni, Co, Mg, Mn (для фази на основі  $GdFe_2$ ) та Fe (для фази на основі  $GdMn_2$ ). Легуючі добавки додавали для покращення абсорбційної здатності сплавів, корозійної стійкості у агресивному середовищі 6M KOH та для зменшення аморфізації зерен досліджуваних зразків внаслідок багатьох циклів електрохімічного гідрування-дегідрування.

Вибрані зарядно-розрядні криві для прототипу ХДЕЕ на основі досліджуваних матеріалів представлені на рисунку 3.33 та у Додатку Г рис. 5. Гідрування проводили протягом 50 циклів в гальваностатичному режимі. Зарядні криві заряду відображають електрохімічні процеси та побічні ефекти, що виникають при зарядці акумулятора. Наприклад, на початку гідрування ми спостерігали утворення твердої поверхні розділу електроліту (SEI) (рис. 3.33, e), яка вказана як невеликий стрибок потенціалу, що зник при проходженні струму. Ця

побічна реакція сприяла травленню поверхні електрода і зменшенню ємності електрода. Рисунок 3.33 є демонструє типову залежність заряду для зразків  $\text{GdMn}_{2-x}\text{Ni}_x$ . Збільшення плато заряду залежить від пасивації поверхні зерен, що є небажаним і спричиняє втрату енергії. Час розряду та номінальне значення потенціалу плато були різними для кожного з електродів. Зменшення часу розряду та Н-сорбції після 30-го циклу можна пояснити значною аморфізацією електродних матеріалів.



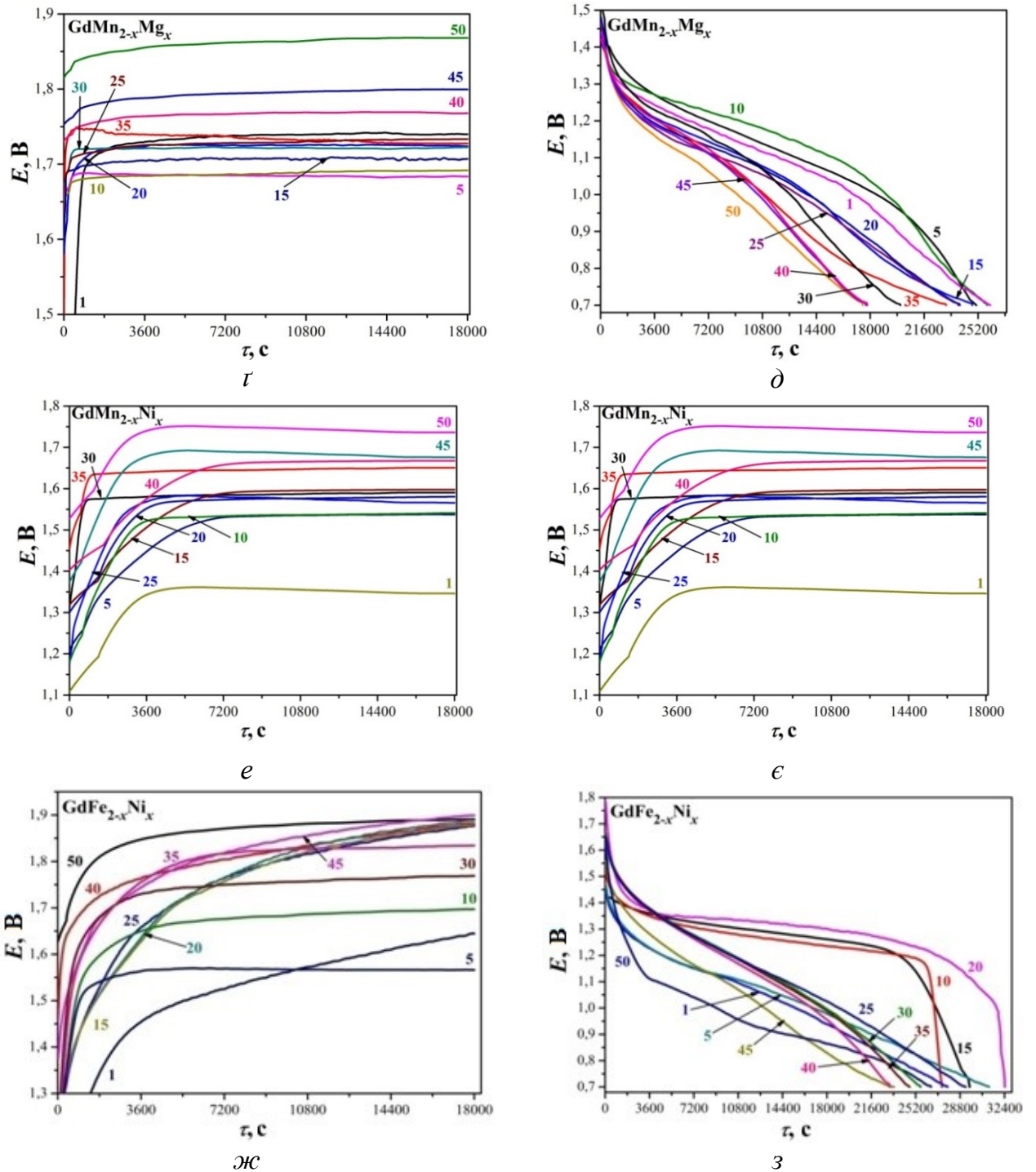


Рисунок 3.33 – Вибрані зарядні та розрядні криві ХДЕЕз електродом на основі  $GdFe_2$  (а, б),  $GdMn_2$  (в, з),  $GdMn_{2-x}Mg_x$  (r, д),  $GdMn_{2-x}Ni_x$  (е, є),  $GdFe_{2-x}Ni_x$  (ж, з) (цифрою позначено номер циклу заряду чи розряду).

Під час електрохімічного гідрування ми спостерігали часткову аморфізацію електродних матеріалів, про що свідчить поява аморфного гало в малому діапазоні кутів та розширені профілі піків на дифрактограмах  $GdFe_2$  та

GdMn<sub>2</sub> після гідрування. Іноді взаємодія поверхні матеріалу та електроліту призводила до змін у морфології та складі зерен, що ми підтвердили за допомогою EDX-аналізу (рис. 3.34).

Антикорозійні добавки, такі як Co та Ni, зменшують вилугування поверхні (рис. 3.34, в-д). Інтегральний склад електродних матеріалів на основі GdFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub> та GdFe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub> перед 50 циклами електрохімічного гідрування за допомогою рентгенівської флуоресцентної спектроскопії представлений на рис.3.35, а, б. Результати подібні до даних, отриманих в результаті EDX-аналізу порошкоподібних зразків. У випадку із GdMn<sub>2</sub> вимивання Gd під час електрохімічних процесів є більш значним, тому ми спостерігали зменшення вмісту Gd у зразку (рис. 3.36, а, б). Цілісний склад та відображення елементів для електроду GdMn<sub>2</sub>, легованих Zn або Fe, підтвердили номінальний склад зразків (рис.3.37 та додаток Г рис.3). Слідові кількості твердого розчину на основі Gd, що спостерігається на СЕМ-зображеннях та дифрактограмах, не впливає на електрохімічні властивості зразків. У всіх випадках результати рентгенівської дифракції порошку добре узгоджувались з результатами енергетично-дисперсійного рентгенофазового аналізу та рентгенівської флуоресцентної спектроскопії.

За результатами рентгенівської дифракції порошку перед гідруванням всі синтезовані фази кристалізуються в очікуваному структурному типі із незначними домішками іншої фази (структура типу PuNi<sub>3</sub> у випадку твердих розчинів GdFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> або структура типу Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub> у випадку твердих розчинів GdMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>) (рис. 3.38). Після електрохімічного гідрування у всіх зразках спостерігали збільшення параметрів елементарних комірок порівняно з вихідними сплавами за рахунок утворення гідридів включення (табл. 3.30).

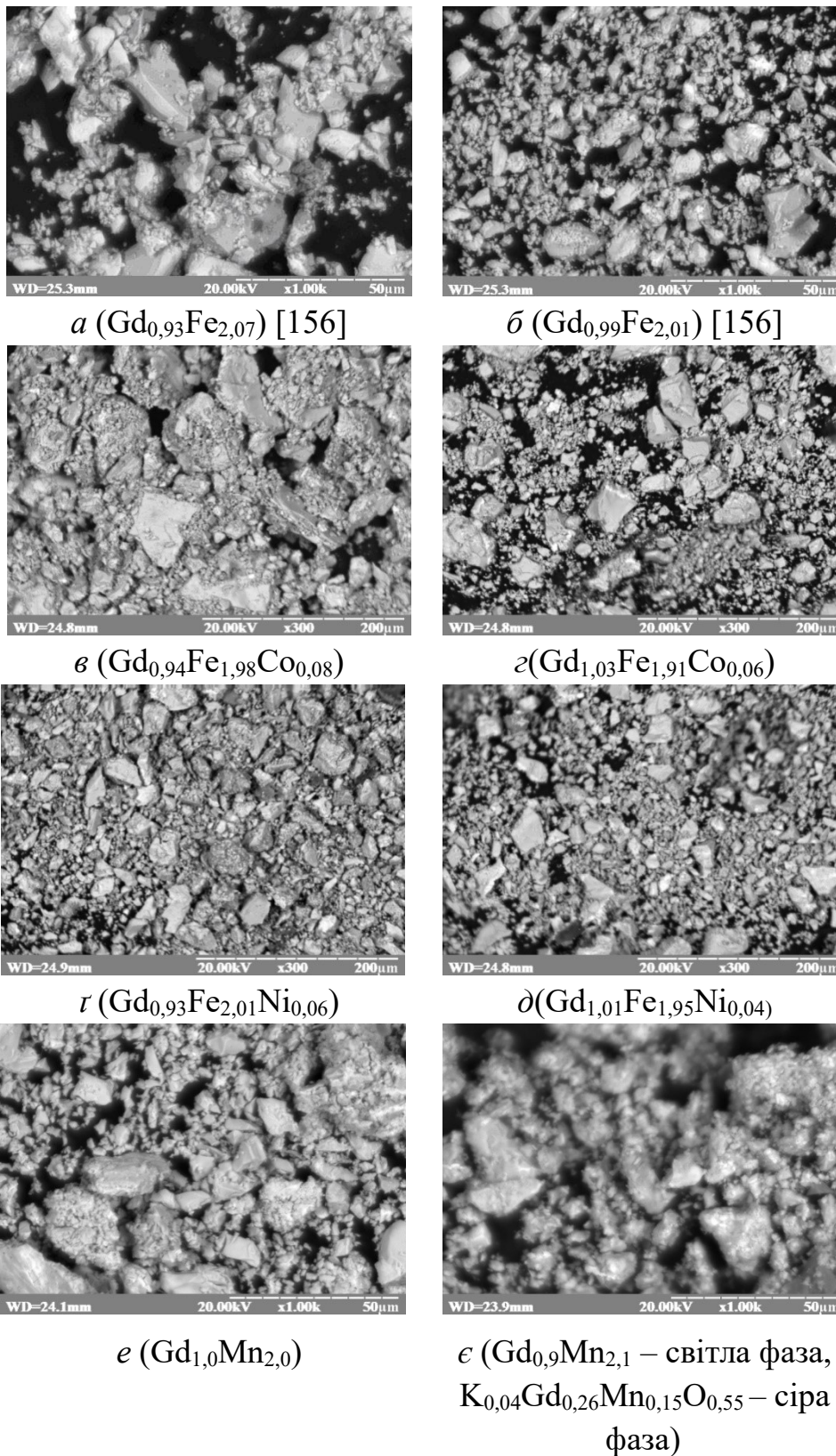
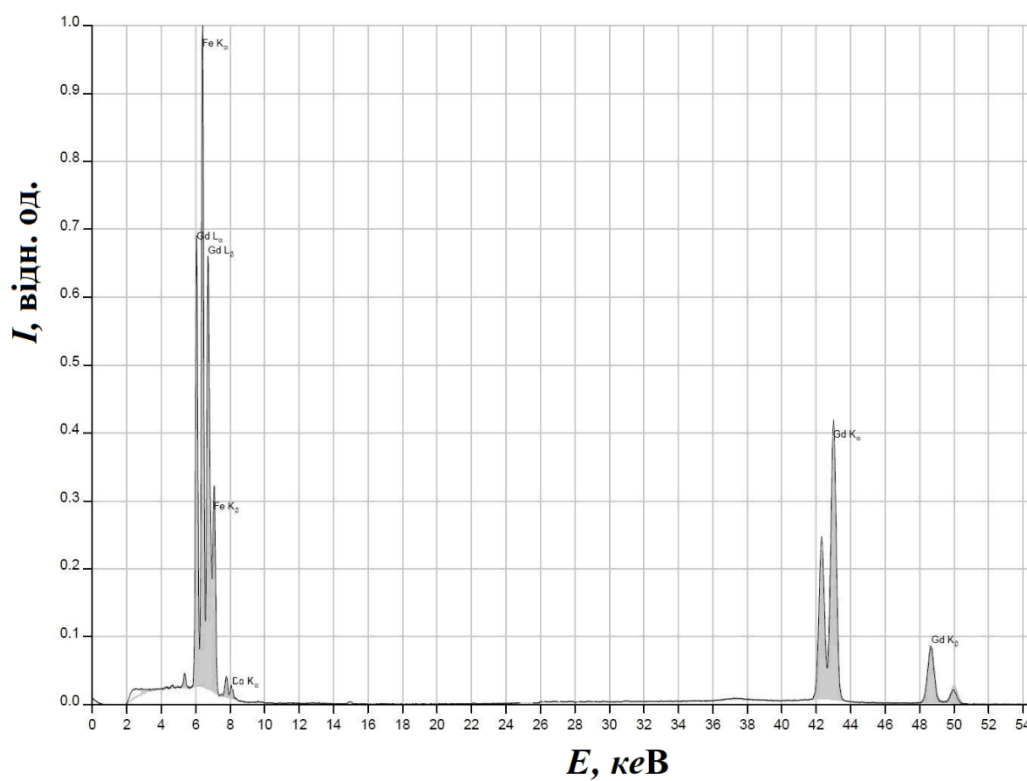
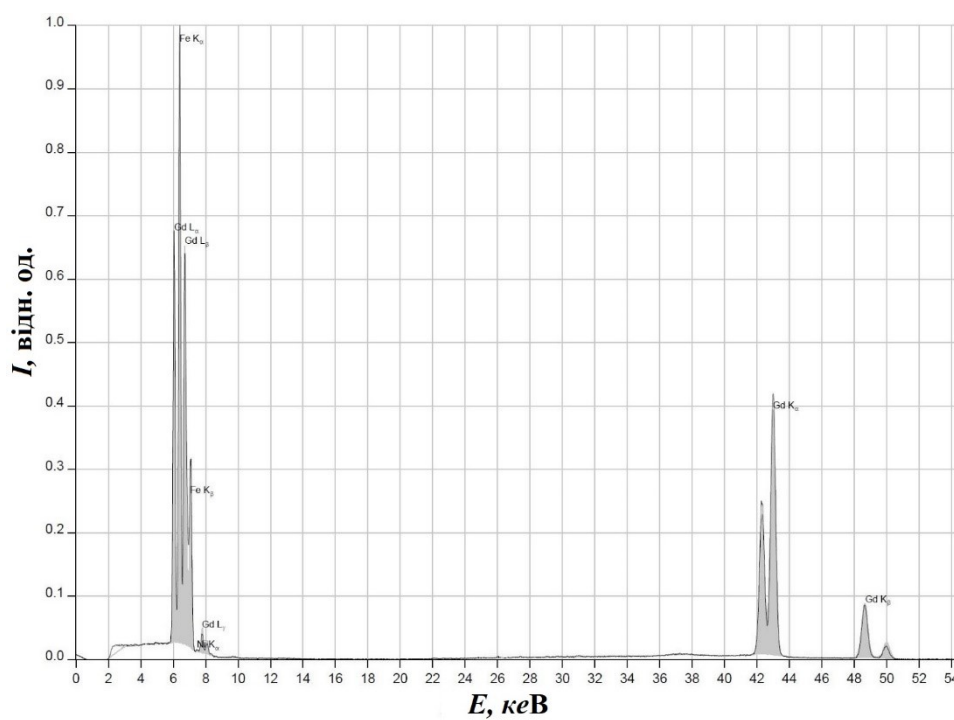


Рисунок 3.34 – СЕМ-зображення електродних матеріалів на основі досліджуваних сплавів до ( $a, \bar{c}, \bar{r}, e$ ) та після ( $\bar{b}, \bar{z}, \bar{d}, \bar{\epsilon}$ ) електрохімічного гідрування (інтегральний склад зерен наведено в дужках)



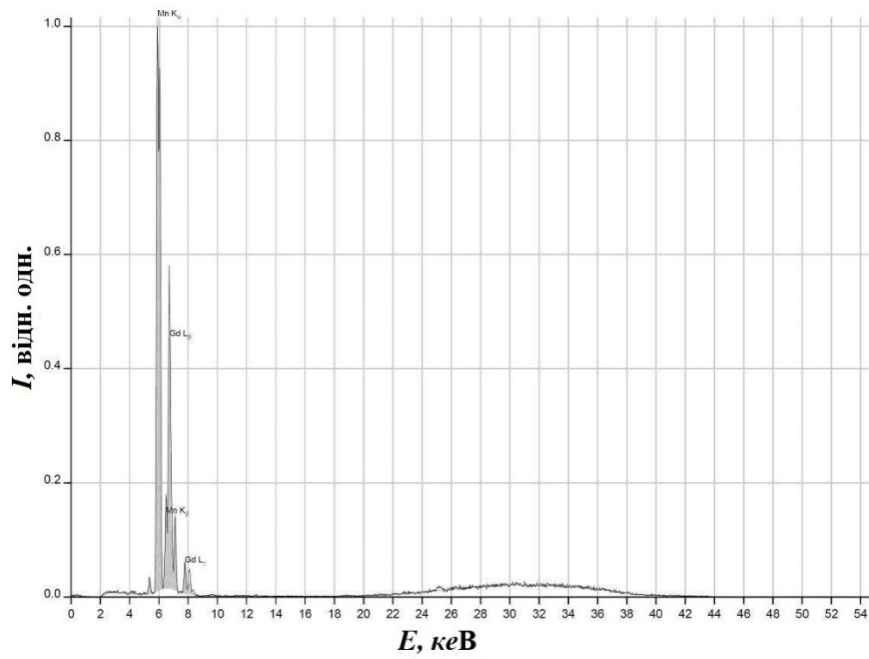
*a* ( $\text{Gd}_{32,8}\text{Fe}_{65,0}\text{Co}_{2,2}$ )



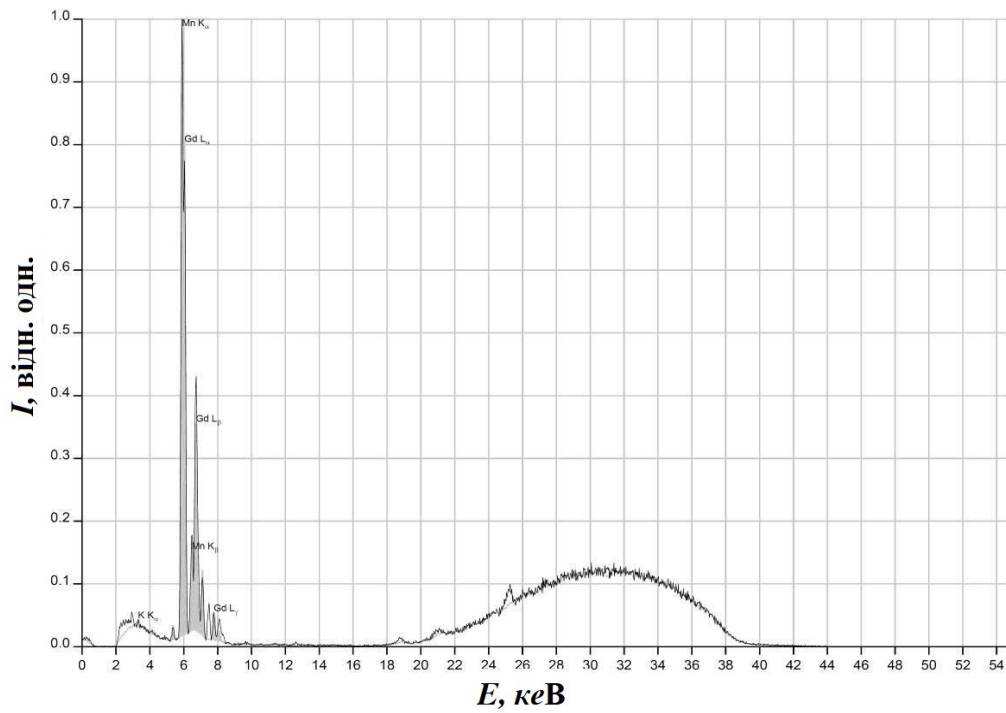
*б* ( $\text{Gd}_{32,6}\text{Fe}_{65,0}\text{Ni}_{2,4}$ )

Рисунок 3.35 – Рентгенофлуоресцентні спектри для  $\text{Gd}_{32,8}\text{Fe}_{65,0}\text{Co}_{2,2}$  (*a*) та  $\text{Gd}_{32,6}\text{Fe}_{65,0}\text{Ni}_{2,4}$  (*б*) до електрохімічного гідрування.



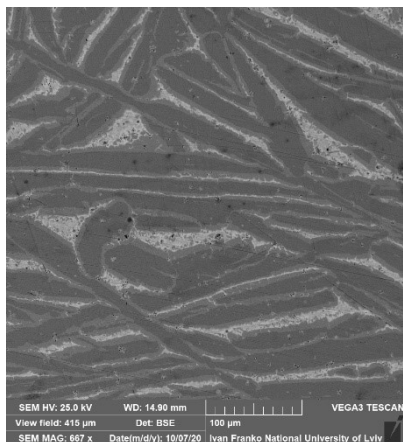


*a* ( $Gd_{33,9}Mn_{66,1}$ )



*б* ( $Gd_{32,6}Mn_{67,4}K^*$ )

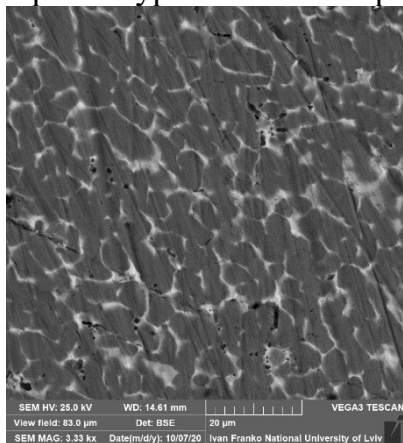
Рисунок 3.36 – Рентгенофлуоресцентні спектри для  $Gd_{33,3}Mn_{66,7}$  до (*a*) та після (*б*) 50 циклів гідрування (інтегральний склад зразків наведений в дужках).



Сіра основна:  $\text{Gd}_{33,5(8)}\text{Fe}_{63,1(8)}\text{Mg}_{3,4(6)}$

Світла фаза:  $\text{Gd}_{91(1)}\text{Fe}_{7(1)}\text{Mg}_{2(1)}$

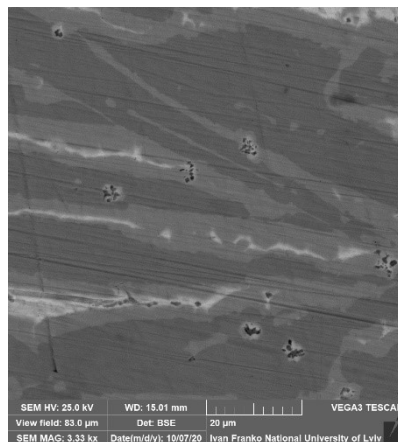
евтектика з великим вмістом Gd;  
сірі контури: окиснені зерна.



Основна фаза:  $\text{Gd}_{33,0(4)}\text{Mn}_{64,2(5)}\text{Zn}_{2,8(7)}$ ,

біла фаза:  $\text{Gd}_{94,2(5)}\text{Mn}_{3,4(5)}\text{Zn}_{2,4(4)}$

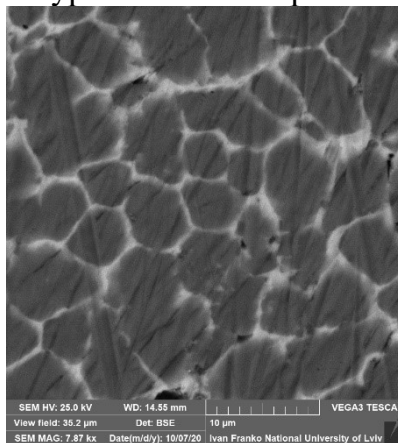
евтектика з великим вмістом Gd



Сіра основна:  $\text{Gd}_{32,5(5)}\text{Fe}_{65,4(1)}\text{Ni}_{2,1(7)}$ ;

Світла фаза:  $\text{Gd}_{92,9(3)}\text{Fe}_{6,6(5)}\text{Ni}_{0,5(4)}$

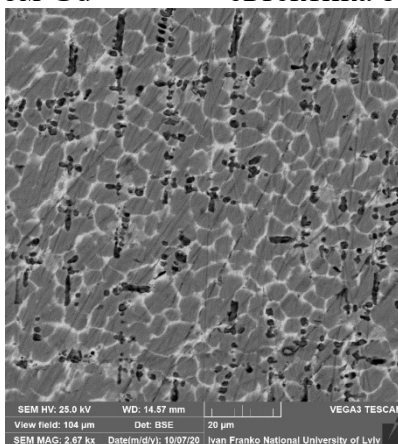
евтектика з великим вмістом Gd;  
сірі контури: окиснені зерна.



Основна фаза:  $\text{Gd}_{31,8(5)}\text{Mn}_{64,2(5)}\text{Fe}_{2,2(9)}$ ,

біла фаза:  $\text{Gd}_{93,4(7)}\text{Mn}_{4,0(6)}\text{Fe}_{2,6(7)}$

евтектика з великим вмістом Gd

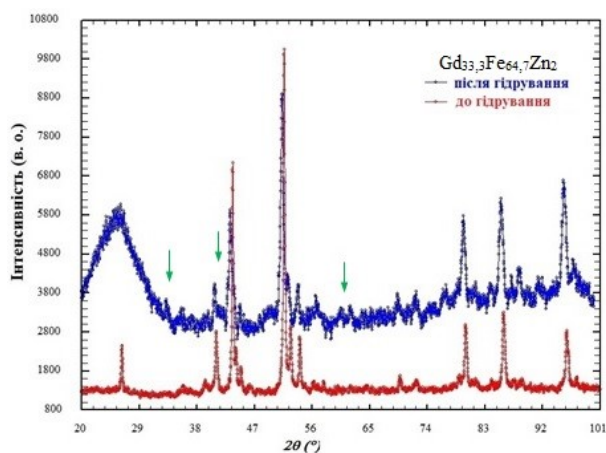
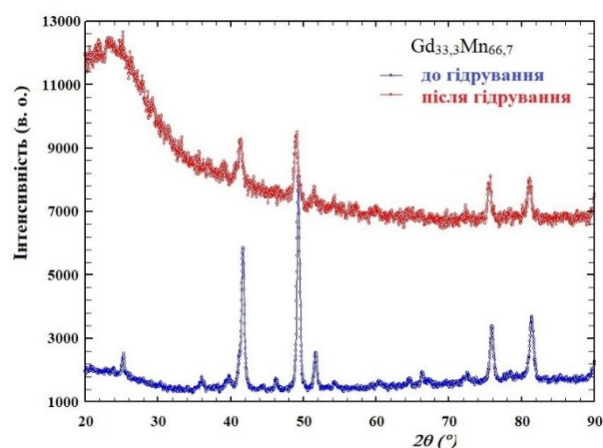


Основна фаза:  $\text{Gd}_{32,1(6)}\text{Mn}_{65,4(6)}\text{Mg}_{2,5(8)}$ , біла фаза:  $\text{Gd}_{90(1)}\text{Mn}_{8(2)}\text{Mg}_{2(1)}$  евтектика з великим вмістом Gd, чорні вкраплення: окиснені зерна.

Рисунок 3.37 – СЕМ-зображення зразків Gd–Mn–M (M = )

Таблиця 3.30 – Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу  $MgCu_2$ 

Склад сплаву/фази	Параметри елементарної комірки, Å ( $\text{Å}^3$ )				$\Delta V/V$ , %
	До гідрування		Після гідрування		
	$a$ , Å	$V$ , $\text{Å}^3$	$a$ , Å	$V$ , $\text{Å}^3$	
GdFe <sub>2</sub>	7,376(2)	401,4(3)	7,399(1)	405,0(1)	0,89
GdFe <sub>1,94</sub> Zn <sub>0,06</sub>	7,3796(2)	401,98(4)	7,409(1)	406,8(2)	1,22
GdFe <sub>1,94</sub> Ni <sub>0,06</sub>	7,3689(3)	400,15(5)	7,3840(8)	402,6(1)	0,61
GdFe <sub>1,94</sub> Co <sub>0,06</sub>	7,3744(7)	401,0(3)	7,3824(8)	402,3(1)	0,32
GdFe <sub>1,94</sub> Mn <sub>0,06</sub>	7,3786(4)	401,72(7)	7,393(1)	404,0(2)	0,57
GdFe <sub>1,94</sub> Mg <sub>0,06</sub>	7,3882(9)	403,3(1)	7,424(1)	409,2(2)	1,46
GdMn <sub>2</sub>	7,7362(9)	463,0(2)	7,759(1)	467,1(2)	0,88
GdMn <sub>1,94</sub> Zn <sub>0,06</sub>	7,7504(6)	465,5(1)	7,7664(9)	468,4(2)	0,62
GdMn <sub>1,94</sub> Ni <sub>0,06</sub>	7,718(2)	459,7(4)	7,751(3)	465,6(6)	1,28
GdMn <sub>1,94</sub> Co <sub>0,06</sub>	7,7234(7)	460,7(1)	7,758(1)	466,9(2)	1,35
GdMn <sub>1,94</sub> Fe <sub>0,06</sub>	7,7269(8)	461,3(1)	7,739(2)	463,5(3)	0,48
GdMn <sub>1,94</sub> Mg <sub>0,06</sub>	7,7579(5)	466,92(9)	7,779(3)	470,7(5)	0,81

*a**б*

(стрілками позначено рефлекси від

 $Gd_2O_3$ ).Рисунок 3.38 – Дифрактограми зразків сплавів  $Gd_{33,3}Fe_{66,7}Zn_2$  (*a*),  $Gd_{33,3}Mn_{66,7}$  (*б*) до та після електрохімічного гідрування.

Корозія зразків як побічна реакція спостерігалася паралельно з електрохімічним інтеркалюванням водню. Взаємний вплив цих процесів вперше спостерігався у бінарній фазі. Коли ми легували її компонентами з вищою корозійною стійкістю, то спостерігали більшу ємність і вищу напругу ХДДЕ. За однакових експериментальних умов кількість поглинутого водню зростала в ряді  $Zn < Mn < Mg < Co < Ni$  [157] для електродів на основі  $GdFe_{2-x}M_x$  та в ряді  $Zn < Fe < Mg < Co < Ni$  [158] для електродів на основі  $GdMn_{2-x}M_x$ . Наприклад, це значення 0,023 Н/ф.о. для анодного матеріалу на основі  $GdFe_2$  та 0,020 Н/ф.о. для анодного матеріалу на основі  $GdMn_2$ . Легування бінарних фаз Zn дало значення 0,027 Н/ф.о. для  $GdFe_{2-x}Zn_x$  та 0,025 Н/ф.о. для  $GdMn_{2-x}Zn_x$ . Серед електродів на основі  $GdFe_{2-x}Zn_x$  найкращий результат по водневій ємності 0,047 Н/ф.о., 0,054 Н/ф.о. та 0,061 Н/ф.о. продемонстрували зразки, леговані Mg, Co та Ni, відповідно. Електроди на основі  $GdMn_{2-x}Zn_x$  демонстрували подібну поведінку, тому найвище значення водневої ємності 0,049 Н/ф.о., 0,067 Н/ф.о. та 0,081 Н/ф.о. давали зразки, леговані тими ж компонентами Mg, Co і Ni, відповідно. Електрод на основі  $GdFe_{1,94}Mn_{0,06}$  показав кількість десорбованого водню 0,044 Н/ф.о., а на основі оберненого складу  $GdMn_{1,94}Fe_{0,06}$  дав трохи більше значення 0,047 Н/ф.о. Загалом обидві серії твердих розчинів як електродних матеріалів характеризуються подібним ефектом легуючих добавок, включаючи стабільність в середовищі електроліту та зменшення потенційних бар'єрів для рухливості водню в об'ємі твердих речовин.

Електроди з Mg, Co та Ni демонстрували кращу циклічну стабільність і не свідчили про значне окислення, тоді як для електрода з Zn утворення оксидів  $ZnO$  та  $Gd_2O_3$  було виявлено за допомогою РФА та EDX-аналізів під час гідрування. Подібну електрохімічну поведінку ми спостерігали раніше під час гідрування фази з високим вмістом Zn, а саме  $LaZn_{5-x}Mn_x$  [148].

### 3.5.3.2 Дослідження корозійної стійкості електродів вольтамперометрією та електрохімічною імпедансною спектроскопією

Циклічна вольт-амперограма (ЦВА) для ХДЕЕ з Ni-вмісним електродом не свідчить про виділення молекулярного водню в області катода та кисню в області анода досліджуваних зразків з контактом електроліту в діапазоні потенціалів від  $-1,6$  до  $+1,6$  В. Криві потенційно-динамічної поляризації отримані логарифмізацією значення струму показують реальний діапазон стабільності електродів. ХДЕЕ демонструють стабільність в 3-електродній комірці протягом 20 циклів про що свідчить хронопотенціограма (рис. 3.39). Характер кривих добре узгоджується із вибраними заряд-розрядними характеристиками отриманими у двохелектродному прототипі. ХДЕЕ з Ni-вмісним електродом, показує довший час розряду і стабільніше відтворення циклів. Отримані розгортки циклічної вольт-амперограми (ЦВА), що демонструють відносну стабільність в катодній та анодній області зображені на рис. 3.40, б, г. Потенціо-динамічна крива показує потенціал корозії на рівні  $E_{\text{кор}} = -0,162$  В для електрода на основі  $\text{GdFe}_2$ . Це значення є досить високим, що говорить про деякі побічні процеси на електроді, такі як пасивація.

Тривалість плато розряду для електрода на основі  $\text{GdFe}_{2-x}\text{Ni}_x$  є більшим як в  $\text{GdFe}_2$ . ЦВА показує стабільність в розчині електроліту в інтервалах потенціалу  $-1,6$  до  $1,6$  В. Потенціо-динамічна крива зсунута в область від'ємних потенціалів, тому потенціал корозії є значно менший. Також діапазон стійкості до корозії більший, ніж для бінарного електрода (від  $-0,650$  В до  $+0,750$  В). Це підтверджує, що електрод є стабільніший, ніж на основі  $\text{GdFe}_2$ . Потенціо-динамічна крива показує потенціал корозії на рівні  $E_{\text{кор}} = -0,695$  В.

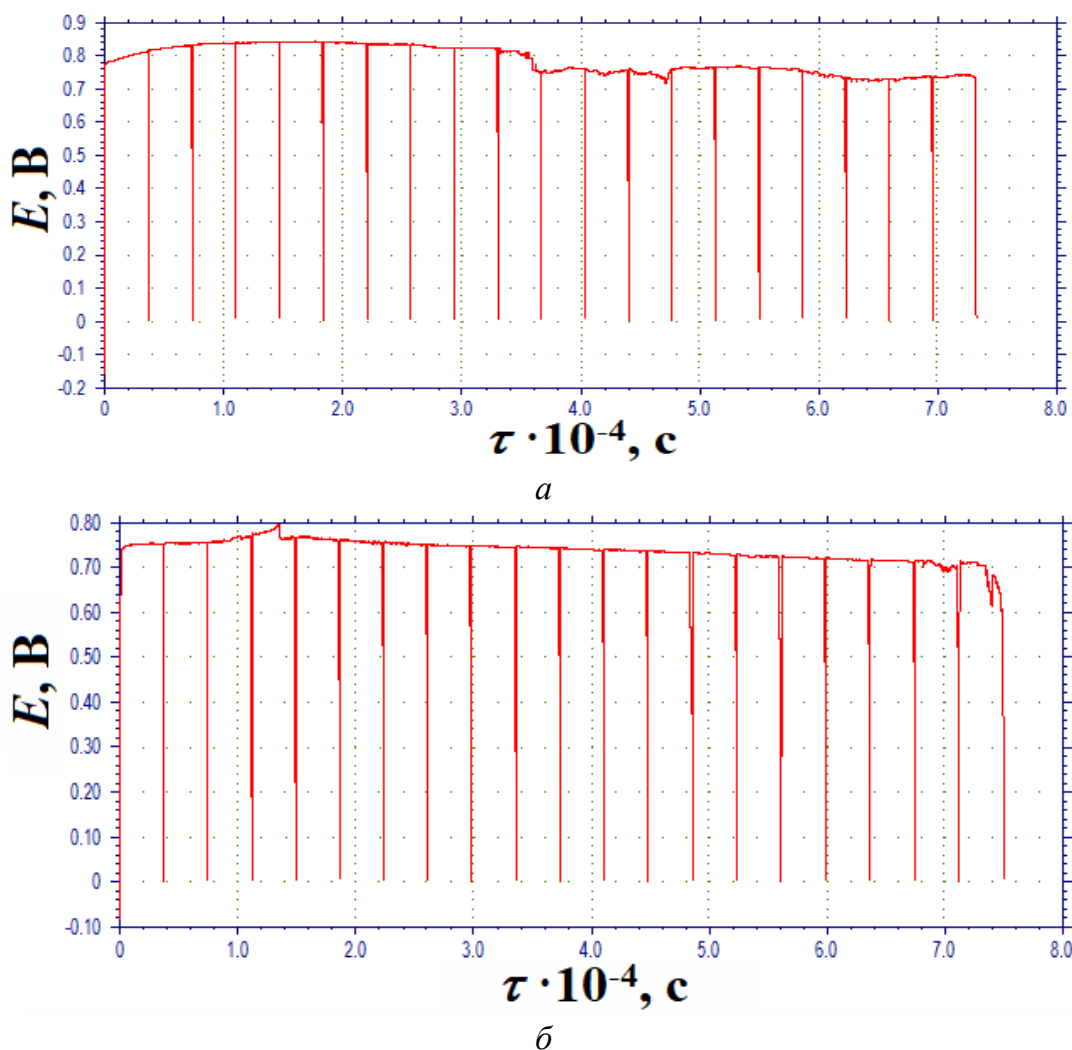


Рисунок 3.39 – Хронопотенціограма для ХДЕЕ з електродом на основі  $\text{GdFe}_2(a)$  і  $\text{GdFe}_{2-x}\text{Ni}_x(b)$  отримана у трьохелектродній комірці.

Оскільки зразок на основі  $\text{GdFe}_{2-x}\text{Ni}_x$ , крім основної фази, містив  $\text{GdFe}_3$  (СТ  $\text{PuNi}_3$ , ПГ  $R\bar{3}m$ ), що демонструє електрохімічну активність, ми можемо побачити два півкола на діаграмі Найквіста і два максимуми на іншій електрохімічній імпедансній спектроскопії (EIS) залежності (рис 3.43 *a*). Дифузія в об'ємі є обмеженою через значний опір. Це підтверджує те, що кількість гідрогену за умовами експерименту мало визначається. Ми склали електричну еквівалентну схему та спробували розрахувати кількісні параметри методом фітування. Еквівалентну схему склали таким чином: опір електроліту ( $R_1$ ), опір ( $R_2$ ) та ємність (CPE1) подвійного електричного шару першої фази,

опір ( $R_3$ ) та ємність (CPE2) на поверхні другої фази, параметр Варбурга ( $Ws1$ ) (рис. 3.40).

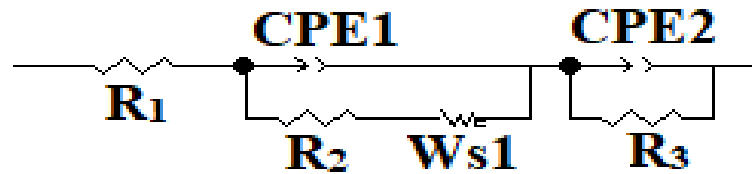


Рисунок 3.40 – Електрохімічна еквівалентна схема для зразка на основі  $GdFe_2$ .

Для зразка на основі  $GdFe_2$  діаграма Найквіста (рис. 3.43, б) показала півколо, яке характеризує наявність однієї електрохімічно активної фази. Варто зазначити, що параметр Варбурга для Ni-вмісного електроду є значно меншим, ніж для бінарної фази, що свідчить про значно кращу дифузію в об'ємі тіла, меншій кількості побічних процесів на межі електроліт–тверде тіло, а також легкості оборотного гідрування. Склали електричну еквівалентну схему та розраховували параметри на кожному етапі, а саме: опір електроліту ( $R_1$ ), опір ( $R_2$ ) та ємність (CPE1) подвійного електричного шару твердої фази та параметр Варбурга ( $Ws1$ ) (рис. 3.41).

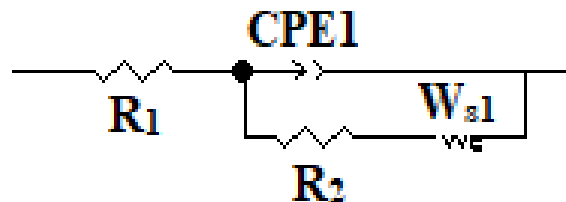


Рисунок 3.41 – Електрохімічна еквівалентна схема для зразка на основі  $GdFe_{2-x}Ni_x$

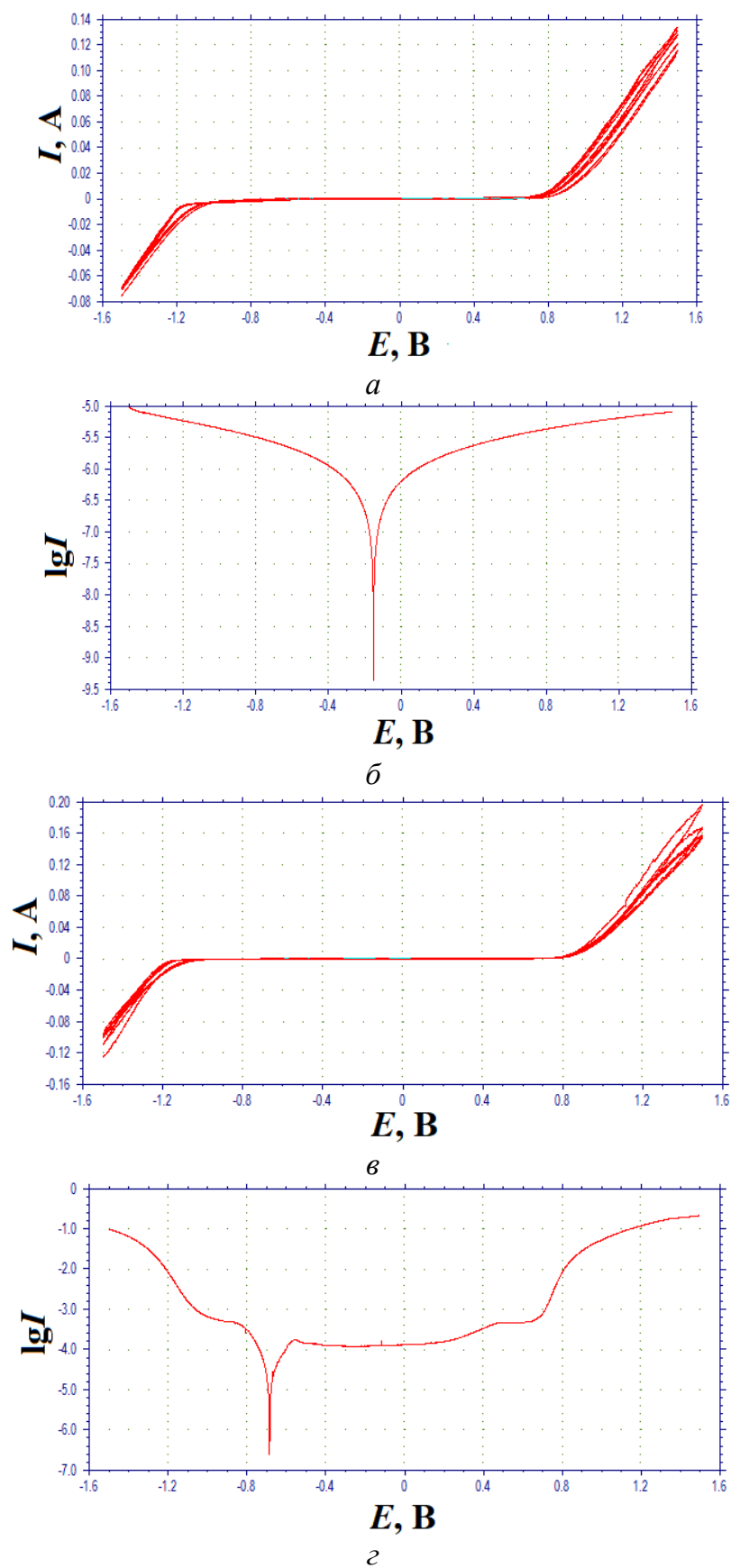


Рисунок 3.42 – Циклічна вольтамперометрія для електродів на основі  $\text{GdFe}_2$  (*a*),  
та  $\text{GdFe}_{1.94}\text{Ni}_{0.06}$  (*в*), криві потенціодинамічної поляризації для  $\text{GdFe}_2$  (*б*),  
 $\text{GdFe}_{1.94}\text{Ni}_{0.06}$  (*г*)



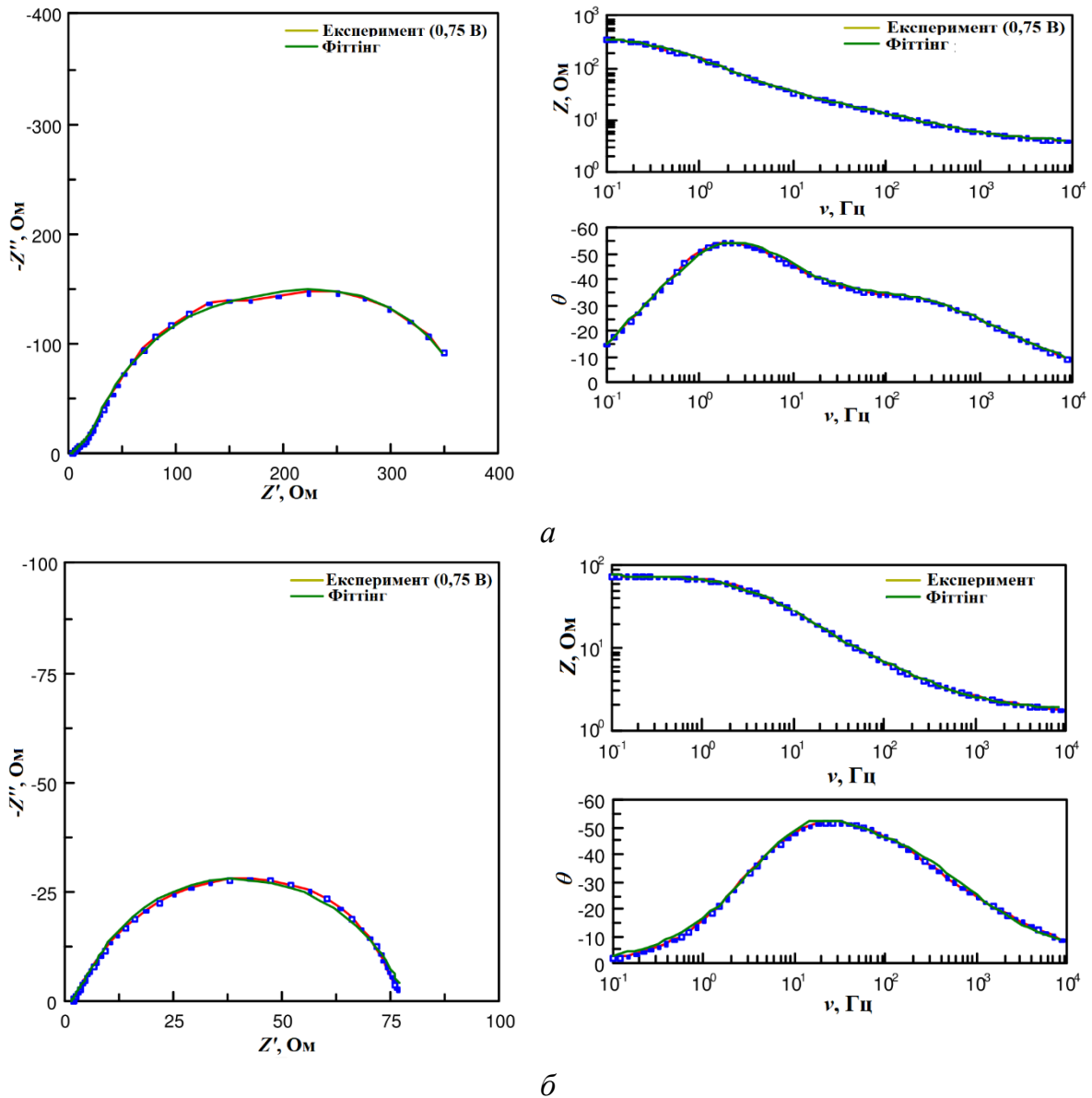


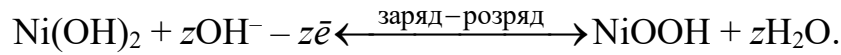
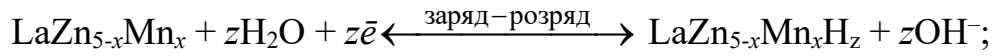
Рисунок 3.43—Залежність імпедансної спектроскопії для  $GdFe_{1.94}Ni_{0.06}$  (а) та  $GdFe_2$  (б)

### 3.5.4 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу $CaCu_5$

Для проведення електрохімічного гідрування фаз зі структурою типу  $CaCu_5$  (ПГ  $R6/mmm$ , СП  $hP6$ ) синтезували тернарні зразки складу  $La_{16,6}Fe_5Zn_{78,4}$  і  $La_{16,6}Mn_2Zn_{81,4}$ .

Ефективність електрохімічного гідрування прототипу акумулятора, що містив досліджувані сплави у ролі анодного матеріалу, досліджували впродовж 30 (50 для  $La_{16,6}Mn_5Zn_{78,4}$ ) циклів заряду-розряду. Зарядження зібраного джерела енергії проводили в гальваностатичному режимі при струмі 0,8 мА, а

розрядження – при струмі 0,2 мА. Окисно-відновні процеси, які відбувалися на електродах під час заряджання і розрядження, можна зобразити такою схемою:



Вибрані зарядно-розрядні криві ХДЕЕ на основі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,3$  та  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0,12$ ) представлені на рис. 3.44. Зі збільшенням числа циклів значення потенціалу плато заряджання зростало. Максимальна кількість поглинутого Гідрогену для анодного матеріалу  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,3$  становила 0,030 Н/ф.о., а для  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0,12$ ) становила 0,044 Н/ф.о. Параметри елементарної комірки гідридів порівняно з вихідною сполукою дещо збільшились (табл. 3.31).

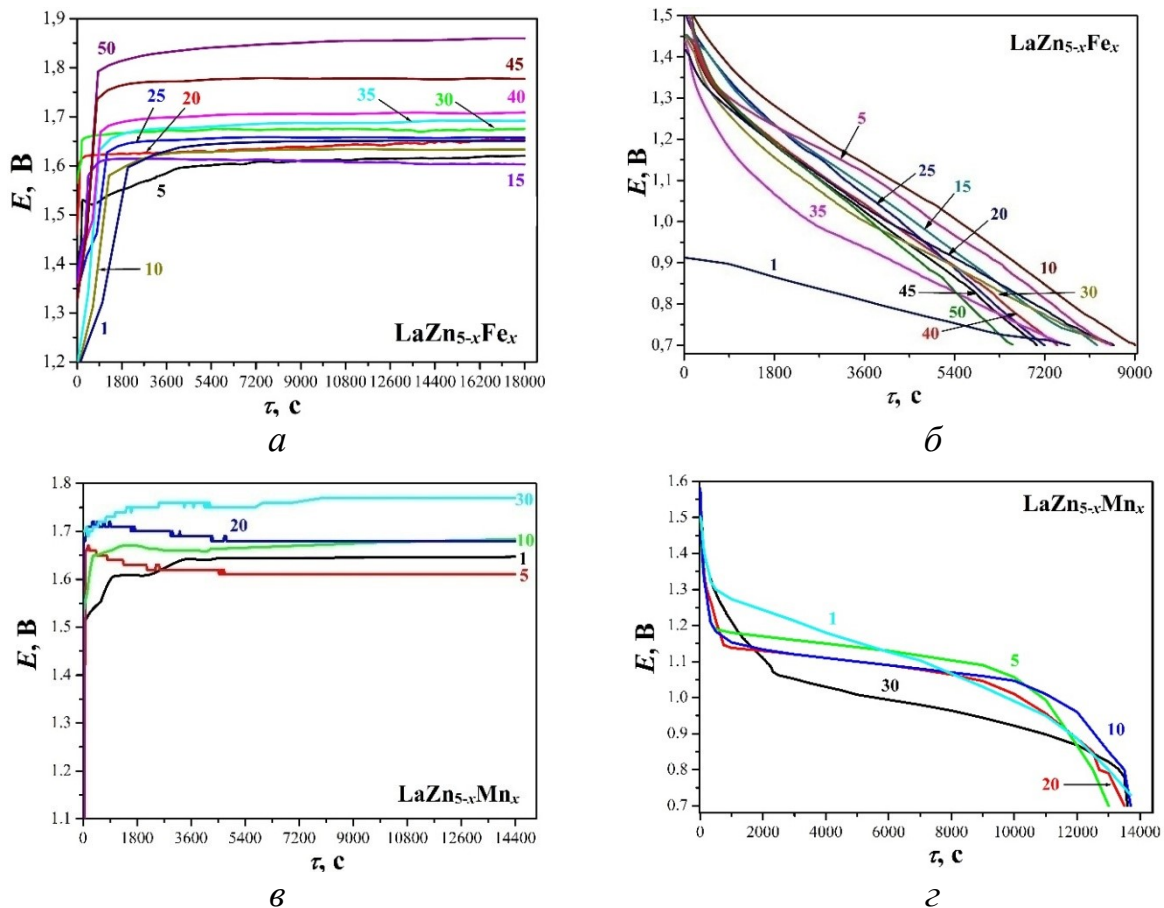


Рисунок 3.44 – Вибрані зарядні (а, в) та розрядні криві (б, г) ХДЕЕ з електродом на основі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Fe}_x$ ,  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  відповідно (цифрою позначено номер циклу заряду чи розряду).

Рентгенофазовий аналіз матеріалу анода  $\text{La}_{16,6}\text{Mn}_2\text{Zn}_{81,4}$  до та після електрохімічного гідрування показав, що він не зазнає суттєвих змін. Незважаючи на те, що зі збільшенням числа циклів заряду-розряду та часу перебування в середовищі електроліту, матеріал частково аморфізується та спостерігається утворення продуктів взаємодії сплаву і електроліту ( $\text{ZnO}$ ), матеріал все ж зберігає первинну структуру вихідної сполуки (рис. 3.45, б). Анодний матеріал на основі  $\text{La}_{16,6}\text{Fe}_5\text{Zn}_{78,4}$  аморфізується та утворюються продукти взаємодії сплаву та електроліту ( $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{La(OH)}_3$ ), проте первинна структура все ж зберігається (рис. 3.45, а).

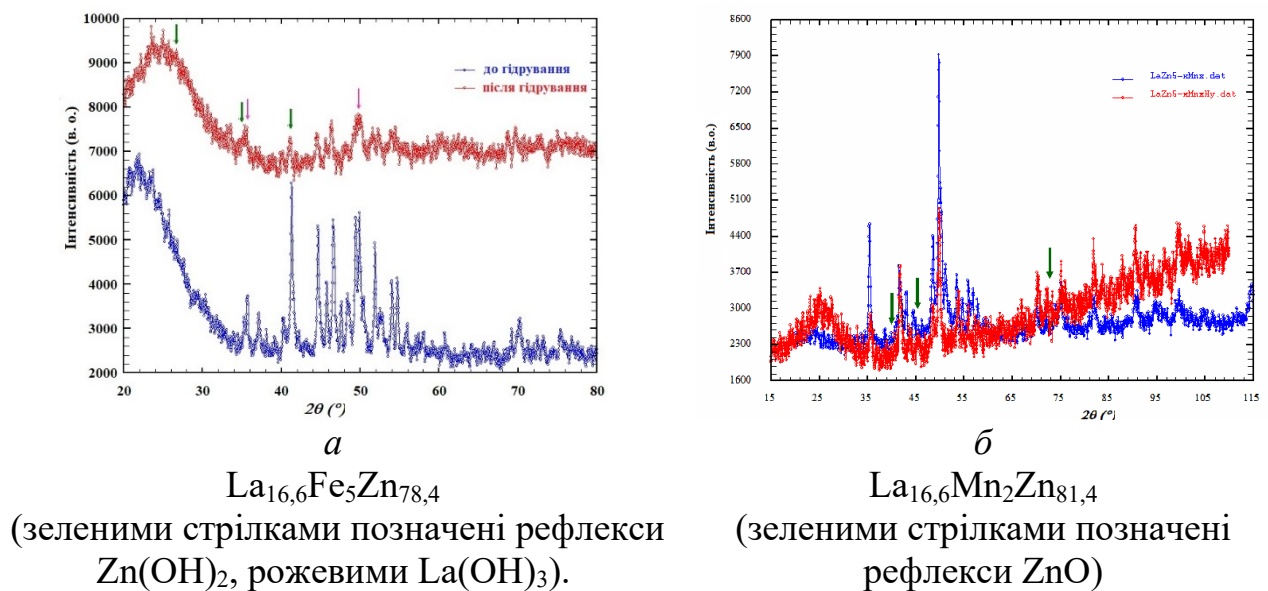


Рисунок 3.45 – Дифрактограми зразків сплавів  $\text{La}_{16,6}\text{Fe}_5\text{Zn}_{78,4}$  (а),  $\text{La}_{16,6}\text{Mn}_2\text{Zn}_{81,4}$  (б) до та після електрохімічного гідрування.

Таблиця 3.31 – Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу  $\text{CaCu}_5$

Склад сплаву/фази	Параметри елементарної комірки, Å (Å <sup>3</sup> )		$\Delta V/V$ , %
	До гідрування	Після гідрування	
$\text{LaZn}_{5-x}\text{Fe}_x$ , $x = 0,3$	$a = 5,4739(4)$ , $c = 4,3189(7)$ , $V = 112,07(2)$	$a = 5,4798(5)$ , $c = 4,3193(5)$ , $V = 112,32(3)$	0,223
$\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ , $x = 0,12$	$a = 5,4443(5)$ , $c = 4,2882(5)$ , $V = 110,07(2)$	$a = 5,4495(6)$ , $c = 4,2851(9)$ , $V = 110,20(3)$	0,118

### 3.5.5 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$

Фази зі стехіометрією 2:17 характеризуються двома типами кристалічної структури: ромбоедричним  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  та гексагональним  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ . Ромбоедричний тип характеризується октаедричними пустотами з центром положення  $9e$  ( $1/2$  0 0). Невеликі атоми, такі як С, Н, можуть включатись у цю порожнечу, утворюючи надбудову з типом  $\text{Ce}_2\text{Mn}_{17}\text{C}_{2,5}$ . Гексагональний тип  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  характеризується двома придатними для включення водню пустотами: октаедричними  $6h$  ( $x$ ,  $2x$ ,  $1/4$ ) і тетраедричними  $12i$  ( $x$ , 0, 0) (рис. 3.46). При газовому гідруванні інтерметалідів утворюються гідриди з зайнятими пустотами обох типів. У випадку електрохімічного гідрування ми передбачаємо, що лише октаедричні пустоти будуть зайняті воднем з геометричних та координаційних причин ( $[\text{HR}_2\text{M}_4]$ ), утворюючи надструктуру типу  $\text{Tb}_2\text{Mn}_{17}\text{C}_{2,5}$ .

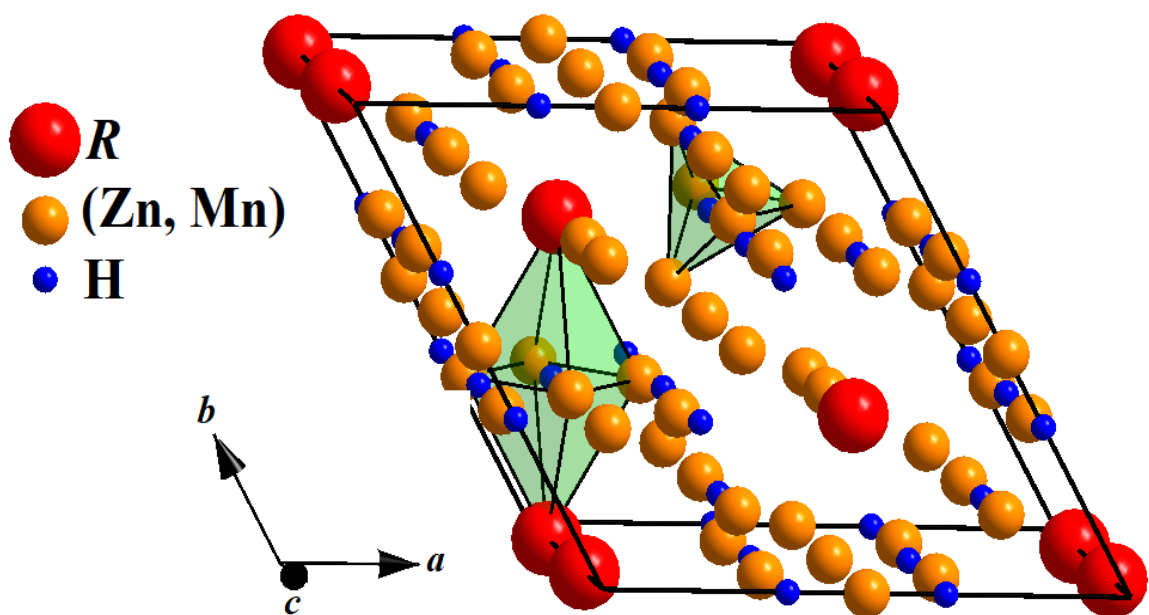
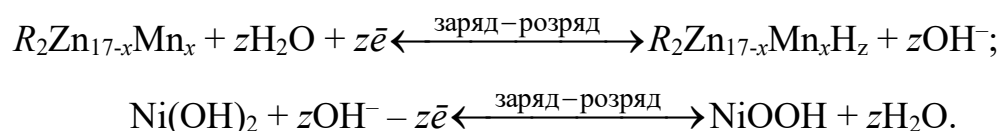


Рисунок 3.46 – Структура фаз  $R_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$  (стр. тип  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ) та позиції, зайняті атомами водню.

Дослідження зразків із структурним типом  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  (ПГ  $P6_3/mmc$ , СП  $hP38$ ) здійснювали шляхом тестування сплавів складу:  $\text{La}_{10,5}\text{Mn}_2\text{Zn}_{87,5}$  і  $\text{Gd}_{10,5}\text{Mn}_5\text{Zn}_{84,5}$  як анодних матеріалів у прототипі металогідридного ХДЕЕ.

Ефективність електрохімічного гідрування прототипу акумулятора, що містив досліджувані сплави у ролі анодного матеріалу, досліджували впродовж

30 (50 – для  $\text{La}_{10,5}\text{Mn}_2\text{Zn}_{87,5}$ ) циклів заряду-розряду. Зарядження зібраного джерела енергії проводили в гальваностатичному режимі при струмі 0,8 мА (0,6 мА – для  $\text{La}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ ), а розрядження – при струмі 0,2 мА. Окисно-відновні процеси, які відбувалися на електродах під час зарядження і розрядження, можна зобразити такою схемою:



Склад зразків електродних матеріалів вивчали за допомогою рентгенівської флуоресцентної спектроскопії. На рисунку 3.47 представлені рентгенфлуоресцентні спектри та вказаний інтегральний склад зразка  $\text{Gd}_{10,5}\text{Mn}_5\text{Zn}_{84,5}$  до гідрування та на рисунку 3.46 після 10-ти (а) і 50-ти (б) циклів гідрування. Склад зразків визначали методом внутрішньої нормалізації, вміст кисню і калію (з електроліту) не брали до уваги. Відбувається вимивання Gd під час електрохімічних процесів, тому ми спостерігали зменшення вмісту Gd у зразку.

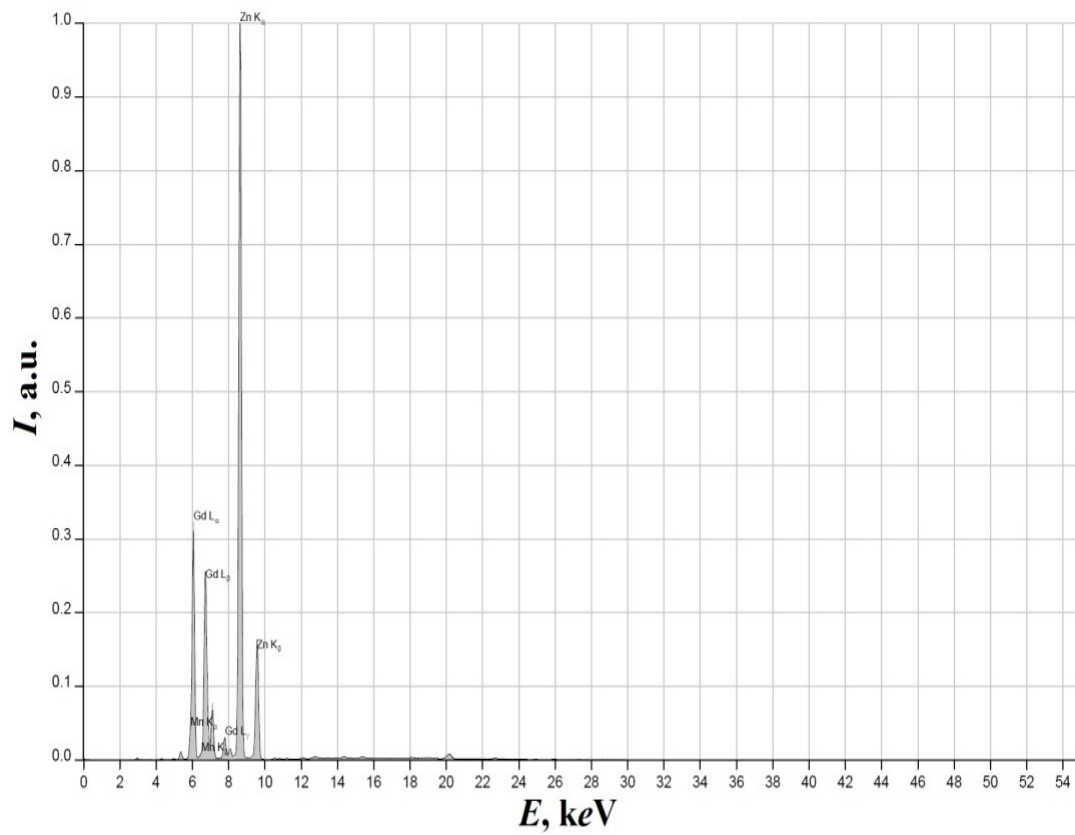
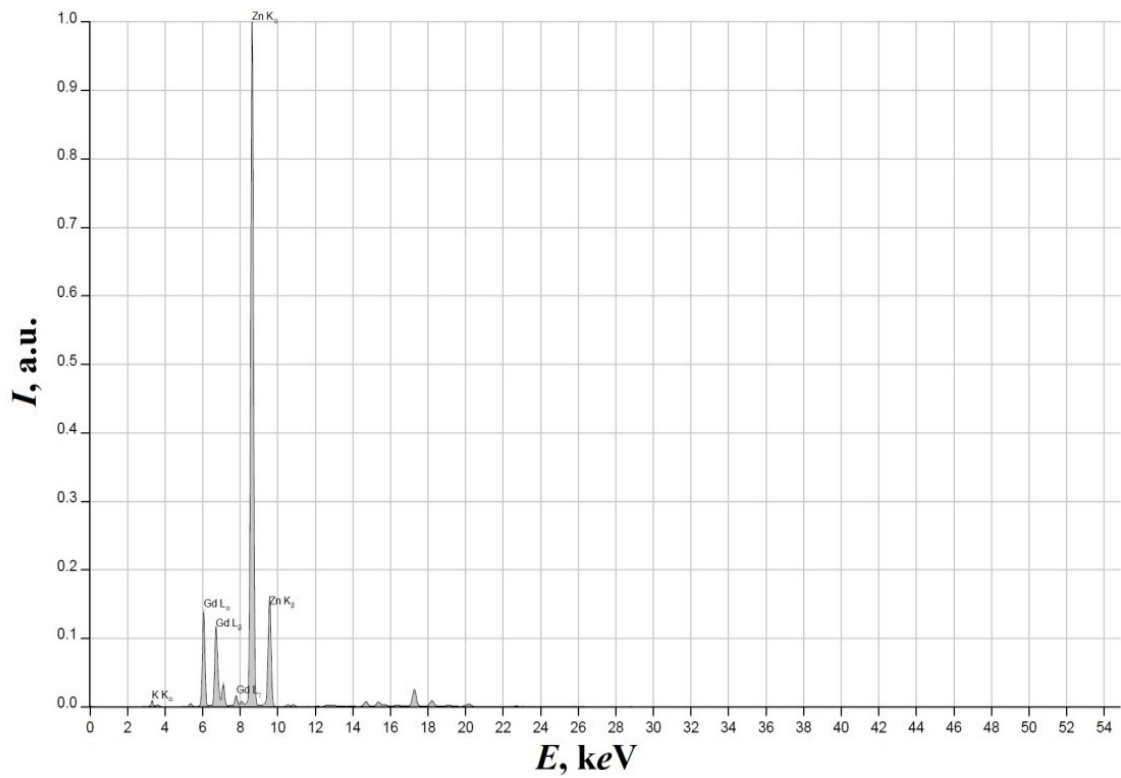


Рисунок 3.47 – Рентгенівський флуоресцентний спектр електродного матеріалу  $Gd_{10,5}Mn_5Zn_{84,5}$  до гідрування



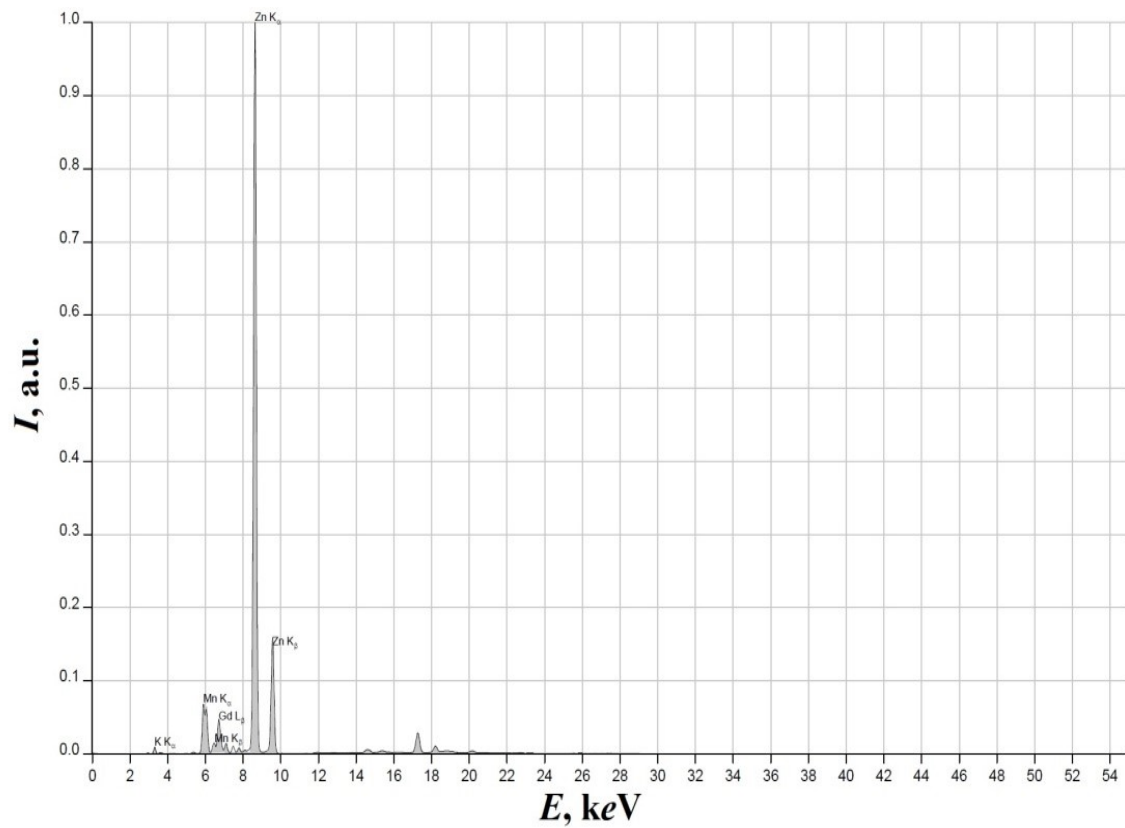
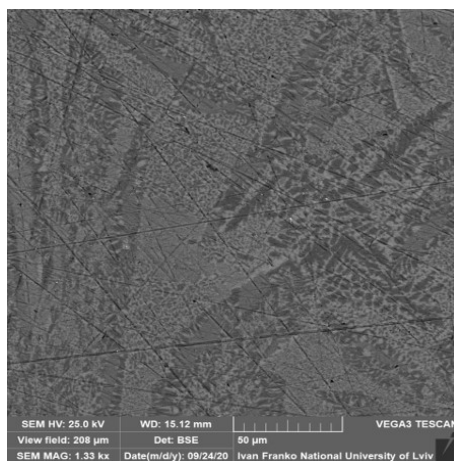
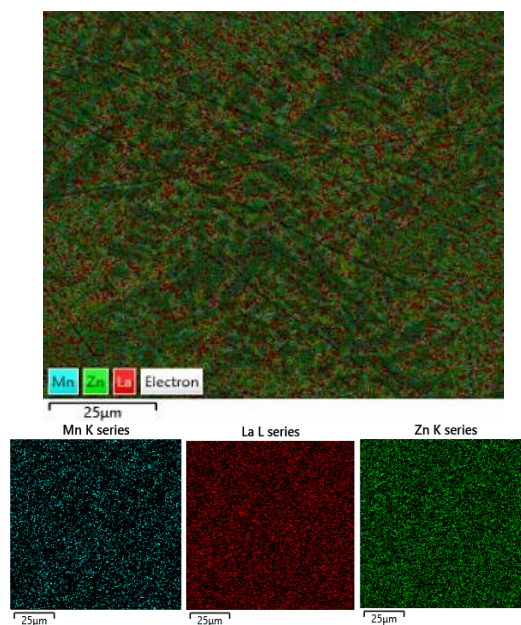
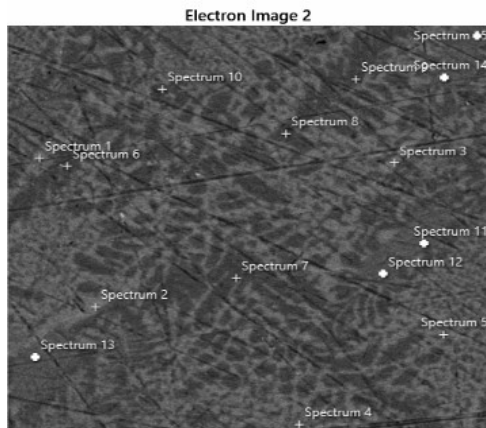


Рисунок 3.48—Рентгенівський флуоресцентний спектр електродного матеріалу  $\text{Gd}_{10,5}\text{Mn}_5\text{Zn}_{84,5}$  після 10-ти (а) і 50-ти (б) циклів заряду-розряду.

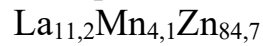


Номинальний склад:  
 $\text{La}_{10,5}\text{Mn}_5\text{Zn}_{84,5}$





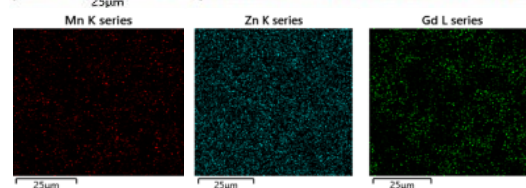
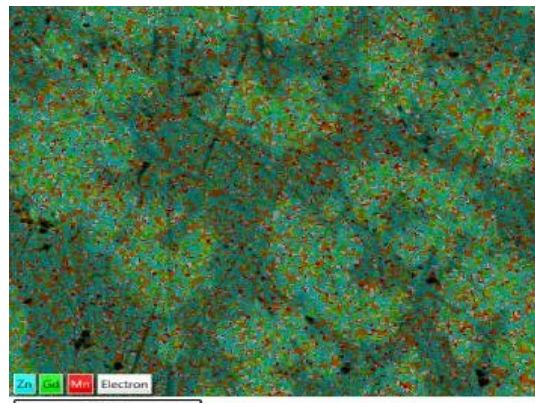
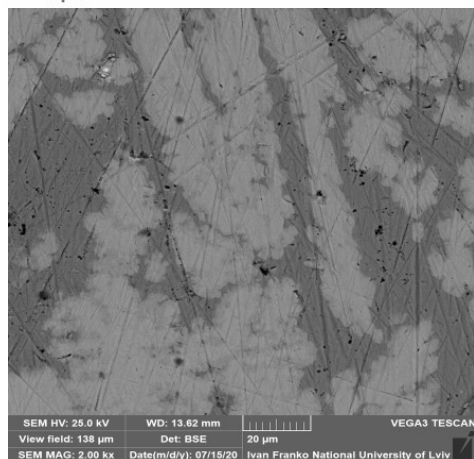
Інтегральний склад:



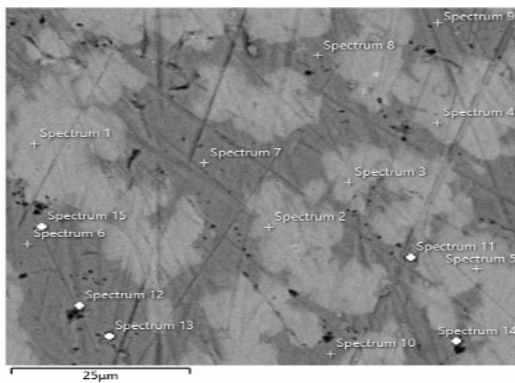
світла фаза:  $\text{La}_{11,7(4)}\text{Mn}_{3,9(6)}\text{Zn}_{84,4(7)}$ ;

сіра фаза:  $\text{La}_{9,1(7)}\text{Mn}_{2,8(6)}\text{Zn}_{88,1(8)}$ ;

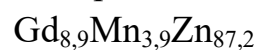
темна фаза:  $\text{La}_{2,1(6)}\text{Mn}_{1,8(5)}\text{Zn}_{96,1(9)}$



Номинальний склад:



Інтегральний склад:



світла фаза:  $\text{Gd}_{9,6(3)}\text{Mn}_{3,5(5)}\text{Zn}_{86,9(8)}$ ;

темна фаза:  $\text{Gd}_{1,1(3)}\text{Mn}_{0,9(5)}\text{Zn}_{98,0(7)}$ ;

чорна фаза:  $\text{ZnO}$

Рисунок 3.49—SEM-зображення шліфа сплаву складу  $\text{La}_{10,5}\text{Mn}_5\text{Zn}_{89,5}$  (а) та  $\text{Gd}_{10,5}\text{Mn}_5\text{Zn}_{89,5}$  (б), детектор зворотно відбитих електронів, розподіл елементів по поверхні.



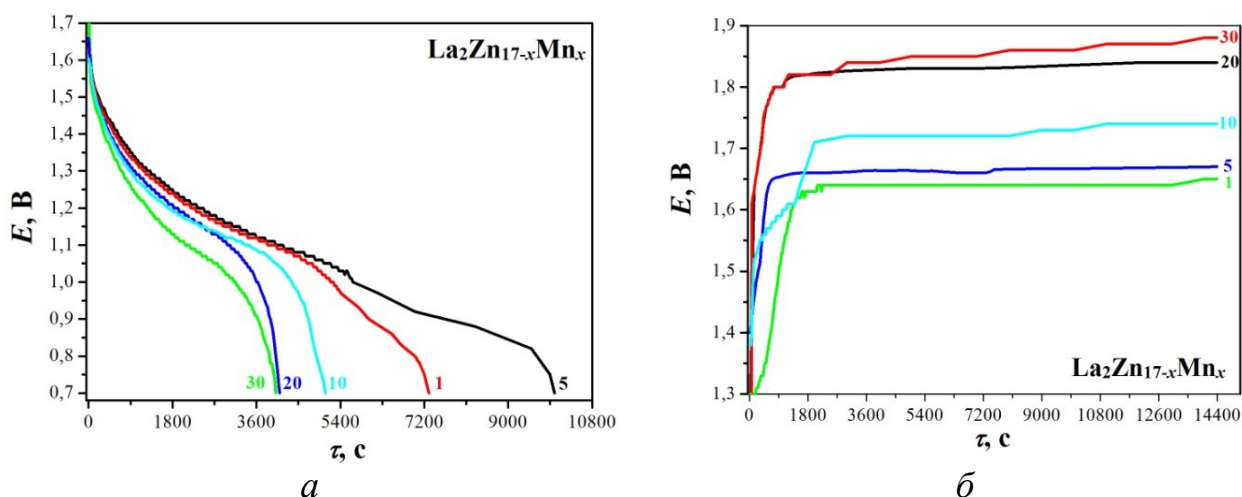


Рисунок 3.50 – Вибрані зарядні та розрядні криві ХДЕЕ з електродом на основі  $\text{La}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0,5$ ).

Вибрані зарядні та розрядні криві ХДЕЕ з електродом на основі  $\text{La}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0,5$ ) представлені на рис. 3.48.

Рентгенофазовий аналіз сплавів показав, що всі вони містять фази з гексагональною структурою  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ . СЕМ-аналіз підтвердив кількісний склад сформованих фаз. Інтегральний склад зрзка та склад фаз добре корелює зі складом вихідної шихти (рис. 3.49). Сплав з La містить також сліди ромбоедричної фази 2:17 з розчинністю  $\text{Mn} < 4$  ат. %. Анодний матеріал  $\text{La}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ , внаслідок електрохімічного процесу зазнає суттєвих змін, імовірно також відбуваються корозійні процеси, про що свідчить поява рефлексів оксидів та гідроксидів ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). Відбувається деяка аморфізація електродного матеріалу, про що свідчить поява широкого максимуму – “гало” на дифрактограмі зразка після гідрування (додаток Д рис. 10, в).

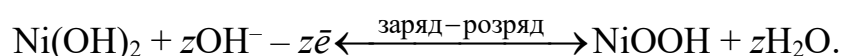
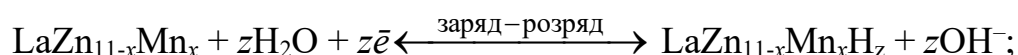
Після електрохімічного гідрування, параметри комірки усіх фаз зростають, як результат включення водню в октаедричні пустоти структури; підтвердженням цього є відносне збільшення параметрів елементарних комірок ( $\Delta V/V$ ) (табл. 3.32). Очікувано, що параметри комірки для Gd-вмісного зразка є меншими через менший радіус його атома порівняно з лантаном ( $r_{\text{La}} = 1,86 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Gd}} = 1,78 \text{ \AA}$ ) [159, 160]. Максимальна кількість поглинутого водню для  $\text{La}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,38$  становила 0,68 Н/ф.о., а для  $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0,38$ ) – 1,92 Н/ф.о.

Таблиця 3.32– Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>

Склад сплаву/фази	Параметри елементарної комірки, Å (Å <sup>3</sup> )		ΔV/V, %
	До гідрування	Після гідрування	
La <sub>2</sub> Zn <sub>17-x</sub> Mn <sub>x</sub> , x = 0,38	a = 9,118(2), c = 8,877(4), V = 639,3(3)	a = 9,146(1), c = 8,944(3), V = 648,0(3)	1,36
Gd <sub>2</sub> Zn <sub>17-x</sub> Mn <sub>x</sub> x = 0,38	a = 8,988(1) b = 8,811(2) V = 616,5(2)	a = 8,9929(9) b = 8,858(2) V = 620,4(1)	0,63

### 3.5.6 Електрохімічне гідрування фаз зі структурою типу BaCd<sub>11</sub>

Ефективність електрохімічного гідрування прототипу акумулятора, що містив фазу La<sub>8,3</sub>Mn<sub>2</sub>Zn<sub>89,7</sub> зі структурою типу BaCd<sub>11</sub> (ПГ *I4<sub>1</sub>/amd*, СП *tI48*). у ролі анодного матеріалу досліджували впродовж 30 циклів заряду-розряду. Зарядження зібраного джерела енергії проводили в гальваностатичному режимі при струмі 0,6 мА, а розрядження – при струмі 0,2 мА. Окисно-відновні процеси, які відбувалися на електродах під час зарядження і розрядження, можна зобразити такою схемою:



На рис. 3.51 наведені вибрані заряд-розрядні криві для прототипу ХДЕЕ Ni(OH)<sub>2</sub> // LaZn<sub>11-x</sub>Mn<sub>x</sub> (x = 0,24). Із зарядних кривих для ХДЕЕ (рис. 3.51, а) видно, що електродний матеріал потребує тривалого процесу активації поверхні та об'єму (до 10 циклів). Максимальна кількість поглинутого Гідрогену становила 0,06 Н/ф.о.

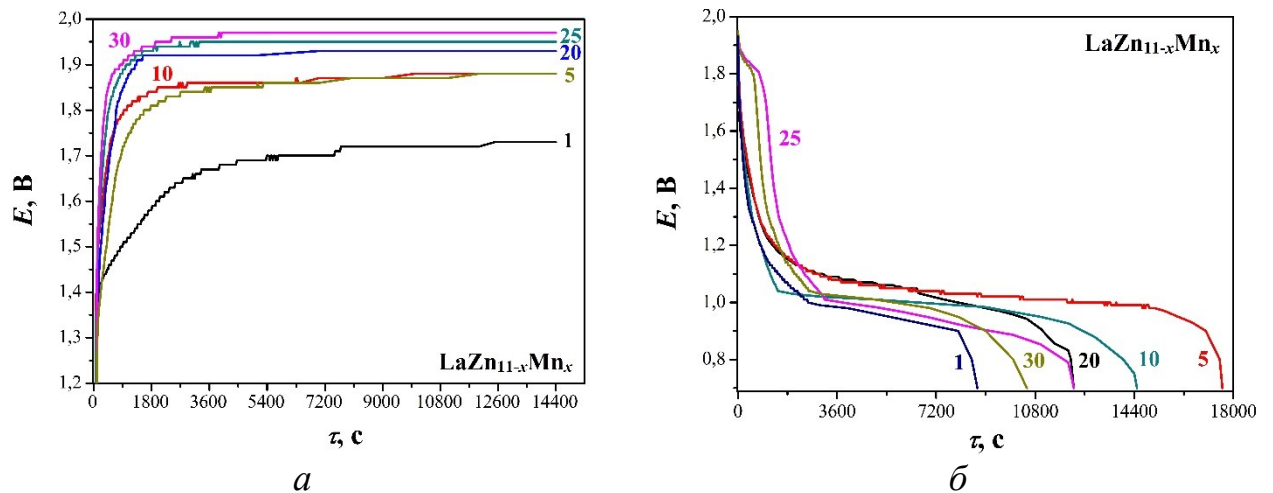


Рисунок 3.51 – Вибрані зарядні (а) та розрядні(б) криві ХДЕЕ з електродом на основі  $\text{LaZn}_{11-x}\text{Mn}_x$  (цифрою позначено номер циклу заряду чи розряду).

Рентгенофазовий аналіз підтвердив у зразку наявність очікуваної фази з параметрами комірки  $a = 10,641(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,882(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 779,3(3) \text{ \AA}^3$ . Анодний матеріал  $\text{LaZn}_{11-x}\text{Mn}_x$ , внаслідок електрохімічного процесу зазнає суттєвих змін, ймовірно також відбуваються корозійні процеси та аморфізація, про що свідчить поява рефлексів оксидів та гідроксидів ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). (додаток Д, рис.10, з), проте первинна структура зберігається, параметри комірки після гідрування  $a = 10,676(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,885(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 784,8(7) \text{ \AA}^3$ .

Після електрохімічного гідрування, параметри комірки усіх фаз зростають, як результат включення водню в октаедричні пустоти структури; підтвердженням цього є відносне збільшення б'ємів елементарних комірок ( $\Delta V/V = 0,706 \%$ ).

## РОЗДІЛ 4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 4.1 Особливості взаємодії компонентів у досліджуваних системах

Опрацювання літературних джерел, та порівняння їх із результатами, одержаними в результаті експериментального дослідження потрійних систем {La, Gd}–{Fe, Mn}–Zn, дозволили виявити ряд закономірностей, властивих таким системам та зробити певні висновки. Як відомо, характер взаємодії компонентів у потрійних системах залежить від природи і фізико-хімічних властивостей чистих компонентів, а також характеру їх взаємодії у подвійних системах. Визначальними факторами, які впливають на взаємодію, є атомний радіус, електронегативність, електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня та кристалічна будова. Вихідні компоненти систем є типовими металами. Невелика різниця між радіусами атомів Fe і Zn, Mn і Zn ( $r_{\text{Fe}} = 1,26 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Mn}} = 1,30 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Zn}} = 1,33 \text{ \AA}$ ) та подібність їхніх електронних оболонок (*d*-метали) призводить до утворення бінарних сполук з протяжними областями гомогенності в системах Fe–Zn, Mn–Zn. Проте деяка відмінність у кристалохімічних характеристиках (Fe і Mn має кубічну, а Zn – гексагональну структуру) спричиняє обмеження заміщення. Вплив вище вказаних факторів проявляється і в досліджуваних системах.

Трикомпонентні системи {La, Gd}–Zn характеризуються утворенням бінарних фаз зі стехіометрією 1:1, 1:2, 1:5, 2:17 [154, 155, 158, 159, 160]. Фази зі стехіометрією 1:4, 1:5, 1:11 і 1:13 характерні для системи La–Zn, тоді як для системи Gd – Zn утворюються фази  $\text{GdZn}_3$ ,  $\text{Gd}_3\text{Zn}_{11}$ ,  $\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Zn}_{22}$  і  $\text{GdZn}_{12}$ . Атомні радіуси рідкісноземельного елемента ( $r_{\text{La}} = 1,87 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Gd}} = 1,80 \text{ \AA}$ ) впливають на тип утворених сполук. Рентгенофазовий аналіз трикомпонентних сплавів показав утворення твердих розчинів заміщення Mn (Fe). Варто зауважити, що кристалічні структури відомих тернарних сполук у системах R–{Fe, Co, Ni, Cu, Mn}–Zn, як і чисті компоненти, є високо симетричними і кристалізуються переважно в кубічній, тригональній, тетрагональній або гексагональній сингоніях. Для тернарних сполук типовими структурними

типами є  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{ZrNiAl}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{Zn}_2$ ,  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$ ,  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{AuBe}_5$  та ін. (табл.4.1).

Таблиця 4.1 – Розподіл найбільш поширених структурних типів у системах  $R\text{--}\{\text{Fe, Co, Ni, Cu, Mn}\}\text{--Zn}$

СТ	Системи $R\text{--}\{\text{Fe, Co, Ni, Cu, Mn}\}\text{--Zn}$													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-
$\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+
$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Si}$	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{Zn}_2$	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-
$\text{AuCu}_3$	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{BiF}_3$	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{AuBe}_5$	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-
$\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-
$\text{PrCo}_2\text{Ga}$	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{YRh}_2\text{Si}$	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-
$\text{ErCuCd}_2$	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{ZrNiAl}$	+	+	+	-	+	-	+	+	+	-	+	-	-	-
$\text{CaCu}_5$	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{YLiSn}$	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{ZrNiAl}$	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-
$\text{BaCd}_{11}$	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ga}$	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
$\text{NaZn}_{13}$	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{W}_3\text{CoB}_3$	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{La}_7\text{Ni}_2\text{Zn}$	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TII	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Th}_7\text{Fe}_3$	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{CeNi}_3$	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{CsCl}$	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Ce}_2\text{Ni}_7$	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{KHg}_2$	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{MgCu}_2$	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Розглядаючи споріднені потрійні системи  $R\text{--}\{\text{Fe, Co, Ni, Cu, Mn}\}\text{--Zn}$ , можна побачити, що найбільш дослідженими є системи з Fe, Co, Ni. Значну

частину систем досліджували лише на предмет утворення сполук. Потрійні споріднені системи з Cu, Mn є недостатньо добре вивченими, імовірно, це пов'язано із проблемами синтезу сплавів. У таблиці 4.2 представлена інформація щодо кількості сполук, а також відомості про дослідження фазових рівноваг у системах. Для багатьох систем досі не побудовані ізотермічні перерізи та не знайдені тернарні сполуки. Сплави збагачені цинком у досліджених системах, а також взяті з літературних відомостей розчинність Mn чи Fe у бінарних сполуках  $R_xZn_y$  була підтверджена енерго-дисперсійною рентгенівською спектроскопією.

Таблиця 4.2 – Ступінь вивченості та кількість тернарних сполук систем

$R-\{Fe, Co, Ni, Cu, Mn\}-Zn$

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Zn	Fe	2/Δ	2/Δ	2/○	1/○	3/○	–	2/Δ	2/Δ	2/○	2/○	2/○	2/○	–	1/○
	Co	12/Δ	8/Δ	–	1/○	7Δ	–	7/Δ	6/Δ	2/○	2/○	2/○	2/○	–	1/○
	Ni	18/Δ	13/Δ	1/○	2/○	2○	*	2/○	3/○	3/○	2/○	3/○	2/○	–	1/○
	Cu	2/○	2/Δ	–	–	–	–	–	*	–	–	–	–	–	–
	Mn	3/Δ	–	–	–	–	–	2/Δ	–	–	–	–	–	–	–

Δ - результати отримані автором

○ - система вивчена частково;

Δ - система вивчена повністю;

– - дані відсутні;

\* - система вивчена частково, сполук не знайдено.

Загалом, у потрійних системах  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$  встановлено існування 9 тернарних сполук постійного та змінного складів. Їхні кристалічні структури належать до 6 структурних типів. У всіх досліджуваних системах сплавів виявлена або підтверджена сполука, що кристалізується в структурі типу  $Th_2Zn_{17}$  (ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ , лише у потрійній системі La–Fe–Zn зі структурою типу  $Ce_2Al_2Co_{15}$  У літературі [87] є відомості про існування тернарної сполуки  $La_2Fe_3Zn_{14}$  (СТ  $Th_2Zn_{17}$ , ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ,  $a = 9,127 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,341 \text{ \AA}$ ). Ми підтвердили її існування, однак уточнення кристалічної структури цієї сполуки

вказало на склад  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ , і відповідно структурний тип  $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$ , у якому кристалізуються і виявлені раніше авторами праць [110, 140] ізоструктурні сполуки систем  $R-M-Zn$ .

Параметри комірки для досліджених потрійних сполук Mn-вмісної фази (СТ  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ) є:  $a = 9,0076(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,2629 (6) \text{ \AA}$ ,  $V = 931,94(5) \text{ \AA}^3$  (на основі Gd) та  $a = 9,0732(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,2610 (11) \text{ \AA}$ ,  $V = 945,43(12) \text{ \AA}^3$  (на основі La). Заміна більших атомів Mn ( $r_{\text{Mn}} = 1,30 \text{ \AA}$ ) меншими атомами Fe ( $r_{\text{Fe}} = 1,26 \text{ \AA}$ ) призводить до зменшення параметрів комірки для Fe-вмісної фази ( $a = 9,0025 (10) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,160 (3) \text{ \AA}$ ,  $V = 923,6 (3) \text{ \AA}^3$ ). У структурі сполук атоми Gd повністю займають положення  $6c$ , атоми Zn повністю займають два положення  $18f$  і  $18h$ , положення  $6c$  і  $9d$  займають Zn і Mn або Fe статистично, що дозволяє вважати ці сполуки неупорядкованими похідними  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . [152]

Системи  $R-M-Zn$ , де  $M = \text{Ni}$  характеризуються протяжними твердими розчинами заміщення на основі бінарних сполук систем  $R-Zn$  та  $R-Ni$ . Деякі із сполук, наприклад  $\text{LaNi}_5$  розчиняють третій компонент до 50 ат. %. Схожа ситуація простежується в системах з Co, де бінарні сполуки такі як  $\text{CeZn}$ ,  $\text{CeZn}_5$  максимально розчиняють до 18-23 ат. % третього компонента. У потрійних системах  $\text{Ce-Fe-Zn}$  та  $\text{Tb-Fe-Zn}$  утворюються тверді розчини заміщення з невеликою розчинністю третього компонента (до 5-7 ат. %). Подібні закономірності щодо протяжності твердих розчинів були виявлені і в досліджуваних системах  $\{\text{La, Gd}\}-\{\text{Fe, Mn}\}-\text{Zn}$ .

На підставі аналізу потрійної системи  $\text{La-Fe-Zn}$  та порівняння її зі спорідненими системами  $R-\{\text{Fe, Co, Ni}\}-\text{Zn}$  можна побачити, що характер взаємодії компонентів у цих системах багато в чому залежить від природи і фізико-хімічних властивостей чистих компонентів, а також особливостей їхньої взаємодії в подвійних системах.

Зі зміною перехідного металу з Fe на Co та Ni у системах  $\text{La}-\{\text{Fe, Co, Ni}\}-\text{Zn}$  ускладнюється характер фазових рівноваг і зростає протяжність твердих

розчинів на основі бінарних фаз. Це, очевидно, пов'язане зі зміною електронної концентрації  $d$ -елемента четвертого періоду. Зазначимо, що найбільша кількість тернарних сполук утворюється з Co (сім), менше – з Ni (чотири) та найменше – з Fe (одна). Щодо структур тернарних сполук, то вони, як і чисті компоненти та бінарні сполуки, є високосиметричними і кристалізуються переважно в кубічній або гексагональній сингоніях. Такі ж закономірності спостерігали раніше під час порівняння систем Ce–{Fe, Co, Ni}–Zn [85] та Tb–{Fe, Co, Ni}–Zn [91].

## 4.2 Інтерпретація електронної структури сполук

### 4.2.1 Електронна структура сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$

Тернарна сполука  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  характеризується типовим мотивом кристалічної структури для фаз із рідкісноземельним елементом та великим вмістом перехідного елемента. Кристалічна структура сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  є спорідненою зі структурами бінарних фаз систем  $R-M$  (де  $M$  – перехідний метал), зокрема  $\text{LaZn}_5$  (СТ  $\text{CaCu}_5$ ) та  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ). Для останньої сполуки відомим є явище поліморфізму і крім ромбоедричної модифікації є інформація про гексагональну (СТ  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ). На рис. 4.1 зображена схема перетворення від материнської 1:5 до впорядкованої 2:2:15 фази. Останню сполуку можна одержати з першої одночасною дією двох механізмів – кратного та впорядкованого заміщення. Кратне заміщення третини атомів La у трьох базових комірках  $\text{LaZn}_5$  приводить до утворення бінарної сполуки  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$ . Упорядковане заміщення атомів Zn на атоми Fe зумовлює утворення відповідної надструктури до цього типу  $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$ .

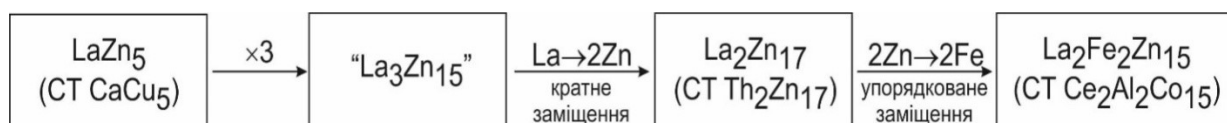


Рисунок 4.1 – Взаємозв'язок між структурами сполук  $\text{LaZn}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$  та  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$



Аналіз функції електронної локалізації та її ізоповерхонь у сполуці  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  показує, що майже в усьому об'ємі елементарної комірки значення її концентрації не перевищує 0,3, що характеризує делокалізовані електрони з атомів лантану та забезпечує металічну провідність. Це підтверджується значною густиною станів на рівні Фермі. Цікавим є факт наявності надлишкової електронної локалізації між атомами Fe, що вказує на можливу додаткову взаємодію між ними (рис. 4.2) [142]. Ми можемо припускати про невелику частку ковалентної складової між цими парами атомів Fe–Fe (функція електронної локалізації набуває значень  $> 0,5$ ).

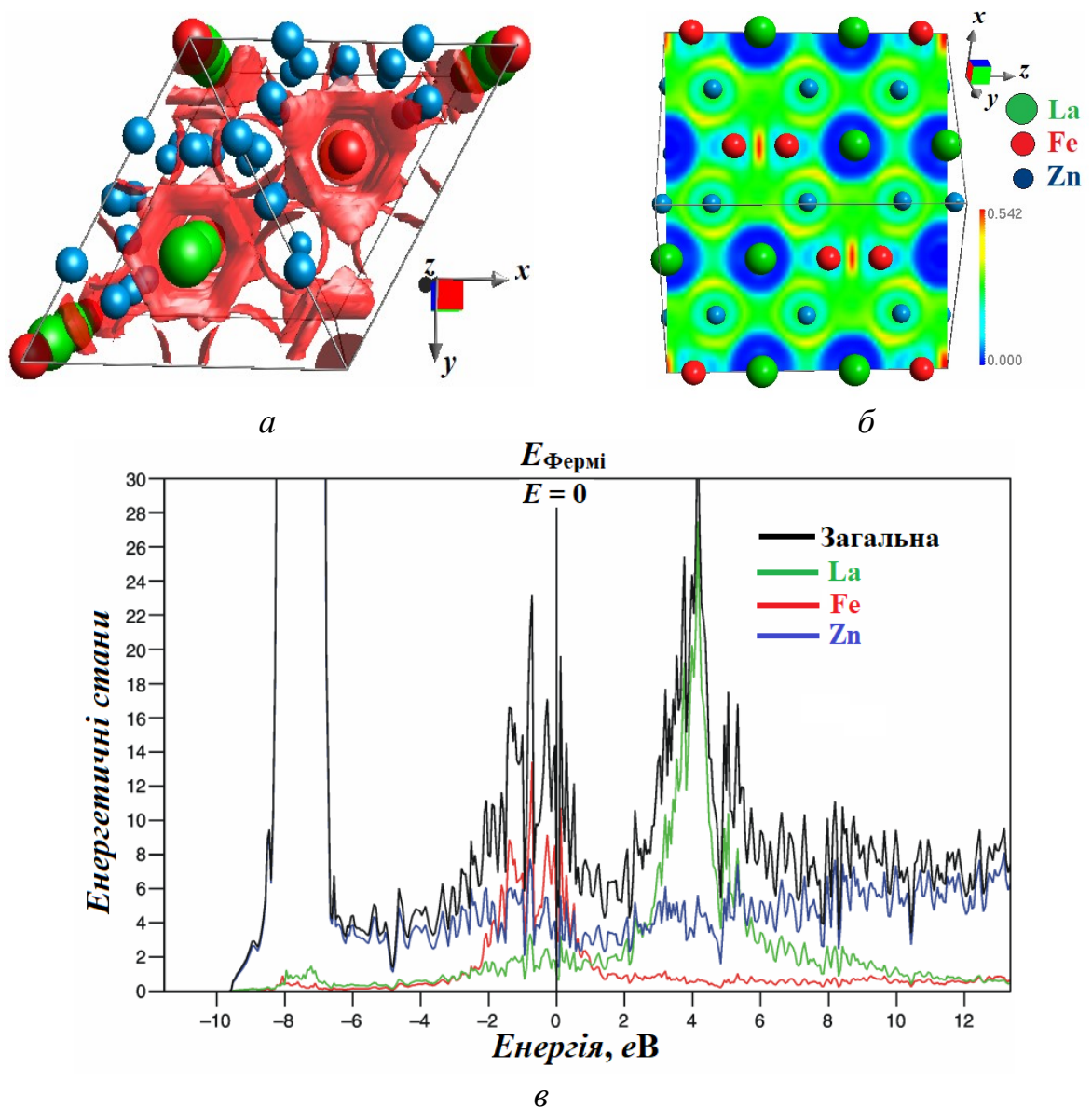


Рисунок 4.2 – Ізоповерхня функції електронної локалізації у напрямку [110] (а); проєкція функції електронної локалізації (б); діаграма густини енергетичних станів для сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$

#### 4.2.2 Електронна структура фаз “LaZn” та “LaMn”

Розрахунок функції електронної локалізації для сполуки LaZn та моделі бінарного інтерметаліду “LaMn” аналогічно провели на основі експериментальних даних. Як видно із рис. 4.3, *a* навколо атомів лантану утворюється частково позитивний заряд, тоді як негативний заряд сконцентровується навколо атомів Zn чи (Zn, Mn) у випадку тернарної сполуки. Таке явище є наслідком зміщення електронної густини від атома рідкісноземельного до *3d*-елемента. У бінарній сполуці LaMn такий перерозподіл заряду утворює аніонний 3D-каркас з атомів цинку  $[Zn]_{\infty}^{\delta-}$ . Подібний каркас зі статистичною сумішшю  $[Mn, Zn]_{\infty}^{\delta-}$  буде утворюватися у тернарній сполуці. Шари з атомів лантану будуть виконувати роль катіона (на висоті  $z = 1/2$ ). Утворення 3D-каркасу є вигідним енергетично (значна частка ковалентного зв'язку між атомами цинку:  $-iCOHP(Zn-Zn) > 1$  eV) та геометрично. Значна енергія зв'язку між атомами, що утворюють пустоти для інтеркаляції менших атомів, наприклад гідрогену, велика енергія взаємодії між аніонним каркасом та включеними атомами у цих пустотах негативно впливають дифузійні процеси під час інтеркаляції/деінтеркаляції менших атомів. Для кращих електрохімічних параметрів необхідно, щоб частка ковалентного зв'язку між каркасу пустот та включених атомів була мінімальною.

Іншу ситуацію спостерігаємо для моделі сполуки “LaMn” (4.3, *b*). Ізоповерхні функції електронної локалізації не є цілісними в об'ємі сполуки, а дискретно розірвані, сконцентровані приблизно на половині зв'язку Mn–Mn. Відсутність хімічного зв'язку між атомами лантану та мангану пояснює факт, чому ця сполука не існує. У цих випадках електронний розподіл перехідних елементів грає вирішальну роль, оскільки розміри атомів Zn та Mn є близькими ( $r_{Zn} = 1,33$  Å,  $r_{Mn} = 1,30$  Å). Утворення частки ковалентного зв'язку в межах структури сполук є локальним, тоді як усереднений тип зв'язку в об'ємі є, зрозуміло, металічним. Ковалентне зв'язування можна дослідити

експериментально, шляхом вимірювання фізичних властивостей монокристалічного зразка вздовж різних кристалохімічних напрямів.

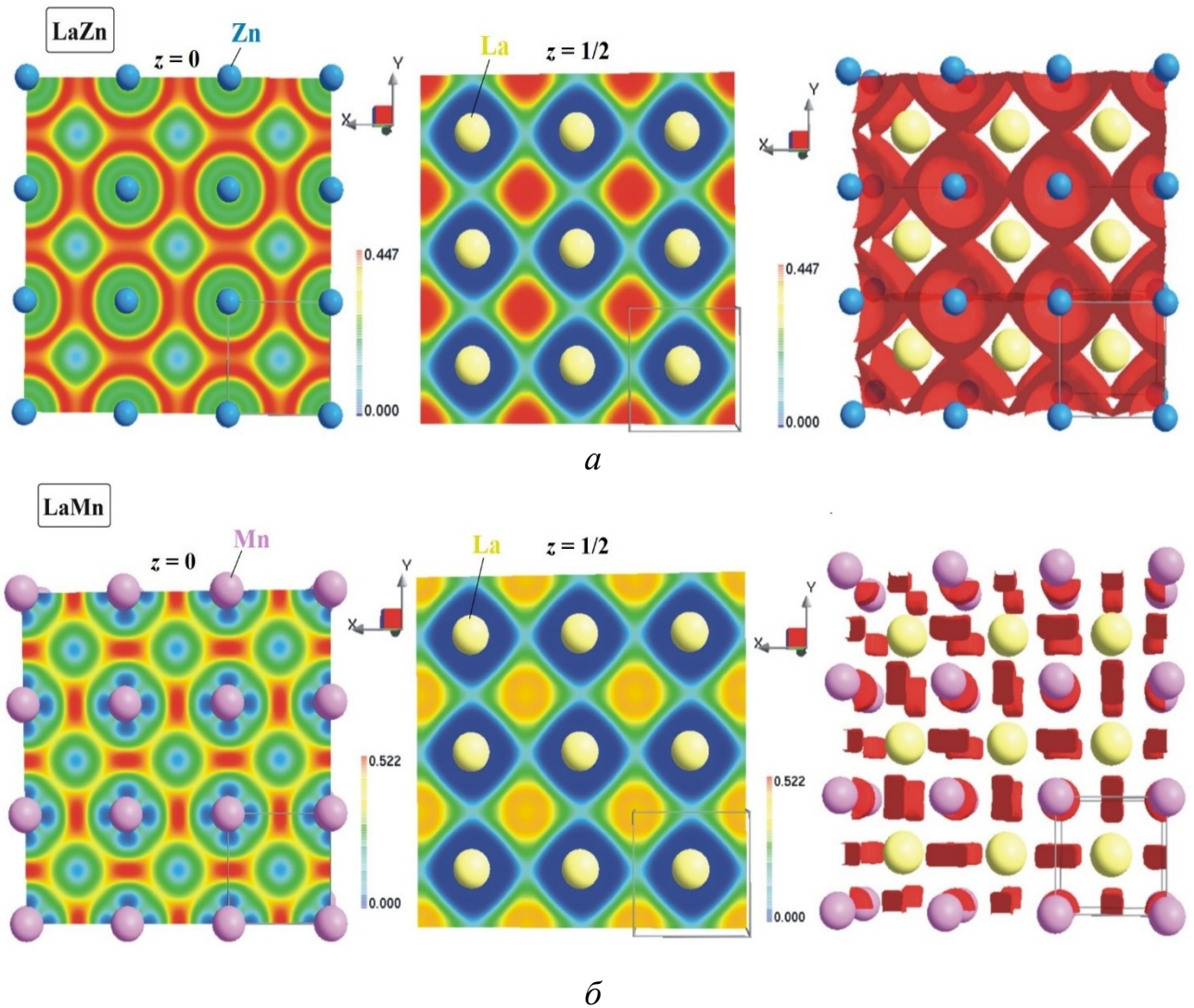


Рисунок 4.3 – Проекція функції електронної локалізації ( $z = 0$  та  $z = 1/2$ ) та ізоповерхні функції електронної локалізації для сполуки LaZn (*a*) та моделі “LaMn” (*б*)

### 4.3 Новий структурний тип $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$

Більшість бінарних та тернарних сполук із вмістом Zn більше як 70 ат. % кристалізується у структурних типах які є похідними від структурного типу  $\text{CaCu}_5$ . Це є закономірним, оскільки мотив із “материнської” структури є енергетично вигідним та він проявляється у структурах таких типів як  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  (гексагональний),  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (ромбоедричний), їхніх впорядкованих надструктур, а також фаз зі стехіометрією 1:3, 2:7, 3:11, 3:22, 1:12 та 1:11. Ми вважаємо, що тернарна сполука складу  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$  (ПГ  $I4_1/amd$ , СП  $tI128$ ,  $a = 8,9777(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,4820(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 1731,43(8) \text{ \AA}^3$ ) є новим структурним типом, який можна вважати похідним включення-заміщення від сполуки  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$  (тетрагональної симетрії) або структурою заміщення від типу  $\text{ThMn}_{12}$ . На рис. 4.4 зображено кристалічні структури типів  $\text{CaCu}_5$  та двох моделей ( $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$  та  $\text{ThMn}_{12}$ ), які можна взяти за основу при інтерпретації нового структурного типу. Ми вважаємо, що структурні особливості “материнського” типу  $\text{CaCu}_5$  щодо гідрогенсорбційної здатності повинні зберігатися і для похідних сполук, в тому числі і для нової фази. У Додатку Е представлено кристалохімічні параметри споріднених структурних типів.

Впорядкована сполука зі стехіометрією 13:58 характеризується типовим координаційним оточенням для систем  $R-T1-T2$ , де  $R$  - рідкісноземельний елемент,  $T1$  та  $T2$  - перехідні елементи.

Для атомів  $R$  характерними координаційними многогранниками є поліедри Франка-Каспера з КЧ  $> 16$ , тоді як для атомів цинку (КЧ = 8-13) – тригональні призми з додатковими атомами та ікосаедри чи похідні від них.

Оскільки атоми феруму ( $\text{Fe}_{12}$ ) мають найменший розмір, то для них координаційне оточення представлено кубом з КЧ = 8. Подібними координаційними багатогранниками характеризуються сполуки і тверді розчини зі стехіометрією 1:5, 1:12, 2:17 та 3:22, що є спорідненими до типу  $\text{CaCu}_5$ . Ймовірно, що сполука  $\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,05$  теж має здатність до оборотного накопичення гідрогену.

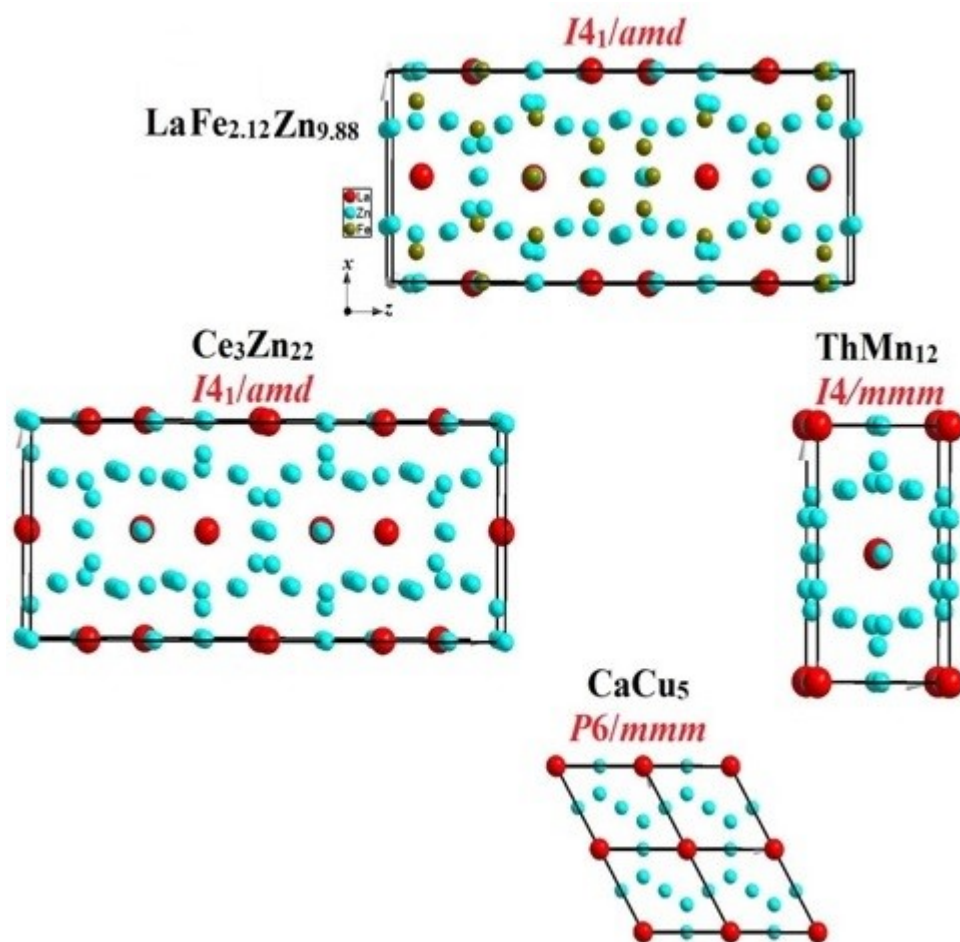


Рисунок 4.4 – Взаємозв'язок структурних типів CaCu<sub>5</sub>, Ce<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>, ThMn<sub>12</sub> та LaFe<sub>2.12</sub>Zn<sub>9.88</sub>.

#### 4.4 Особливості електрохімічних властивостей фаз зі структурою MgCu<sub>2</sub>

З літератури відомо, що інтерметалічні сполуки рідкісноземельних металів з перехідними (зокрема Mn, Fe, Co, Ni) характеризуються високою здатністю до поглинання водню. Серед них бінарні сполуки складу  $RM_2$  (стр. тип MgCu<sub>2</sub>),  $RM_3$  (стр. тип PuNi<sub>3</sub> або CeNi<sub>3</sub>) та  $RM_5$  (стр. тип CaCu<sub>5</sub>). Ці сполуки починають сорбувати водень при тиску  $\sim 10^{-1}$  МПа вже при кімнатній температурі.

У структурах сполук атоми водню займають октаедричні і тетраедричні пустоти. У структурі досліджених фаз Лавеса типу MgCu<sub>2</sub> найбільш придатними для включення водню є тетраедричні пустоти  $8a$ . Ймовірні положення атомів водню у пустотах структур інтерметалідів на прикладі сплавів системи Gd–Fe–Zn наведені у табл. 4.3.

Важливими факторами, які визначають заповнення або вакантність пустот, є їхній розмір та хімічне оточення. Здебільшого заповнюються пустоти, утворені атомами з вищою спорідненістю до гідрогену та радіусом не менше 0,4 Å, а оптимальною віддаллю Н–Н є віддаль  $\geq 2$  Å.

Проведення електрохімічного гідрування фаз  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  та  $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  та  $\text{Mg}$ ) показує, що параметри ємності зростають у ряду  $\text{Zn} < \text{Mn} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$  для електродів на основі  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  та в ряду  $\text{Zn} < \text{Fe} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$  для електродів на основі  $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$ . Найкращу корозійну стійкість мають електроди з  $\text{Co}$  та  $\text{Ni}$ , що здатні пасивуватися в розчині електроліту. Параметр елементарної комірки  $a$  твердих розчинів добре узгоджується з металічним радіусом легуючого компонента; існує чітка залежність параметрів елементарної комірки синтезованих фаз та атомних радіусів легуючих речовин. У випадку  $\text{Mg}$  вибір ковалентного радіуса краще корелює із отриманою залежністю  $a = f(r)$ .

Таблиця 4.3 – Імовірні положення атомів гідрогену у пустотах структур інтерметалідів на прикладі системи Gd–Fe–Zn

Ймовірні положення атомів H	Координаційне оточення	$\delta$ , Å
<b>GdZn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub></b> (стр. тип CsCl)		
H1 (3c)0 ½ ½	4Gd	2,539
	2M	1,796
H2 (3d)½ 0 0	2Gd	1,796
	4M	2,539
H3 (12h)0 ¼ ½	2M	2,008
	2Gd	2,008
<b>GdZn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub></b> (стр. тип KHg <sub>2</sub> )		
H1 (4e) ½ ¼ ½	2M	1,843
	2M	2,552
	4Gd	2,883
H2 (8i) 0.290 ¼ 0.155	2Gd	2,349
	2M	2,160
	2M	1,893
H3 (4d) ¼ ¾ ¼	4M	2,587
	2Gd	2,845
<b>GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub></b> (стр. тип MgCu <sub>2</sub> )		
H1 (8a) 0 0 0	4M	0,1604

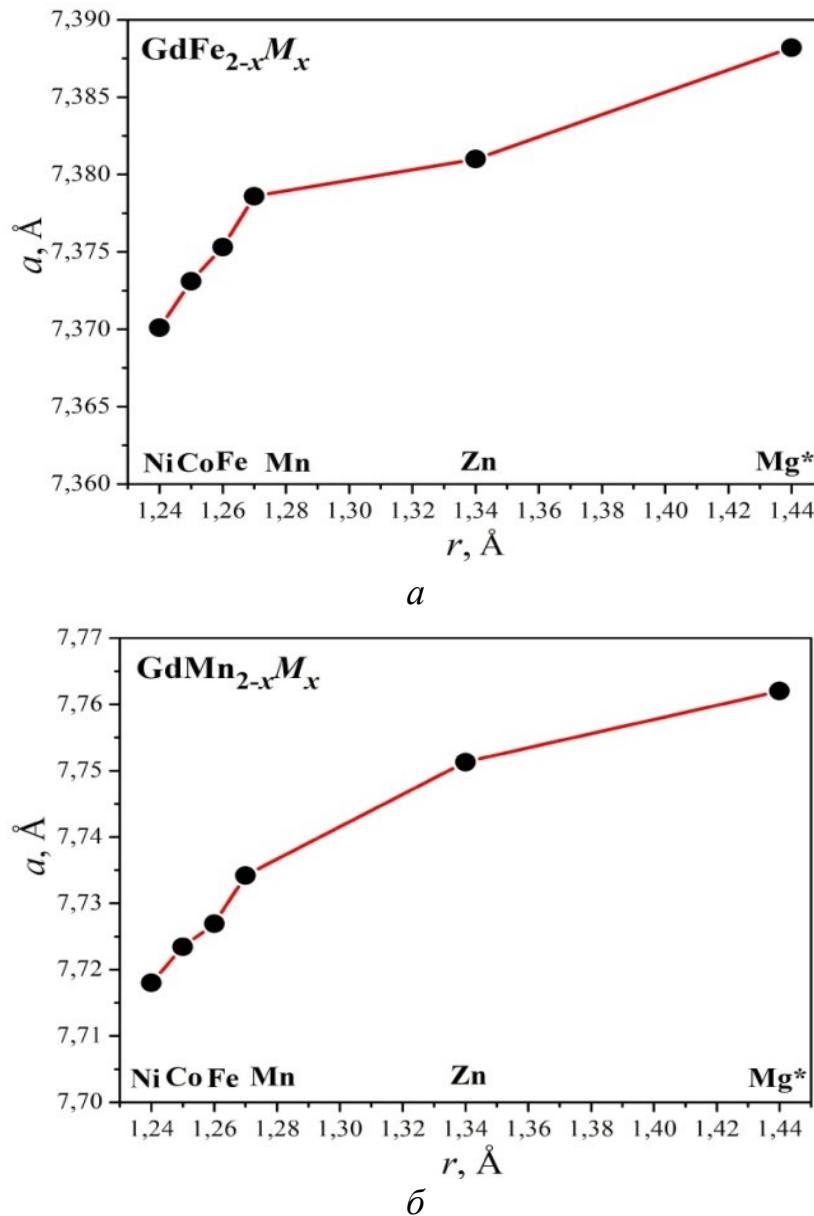
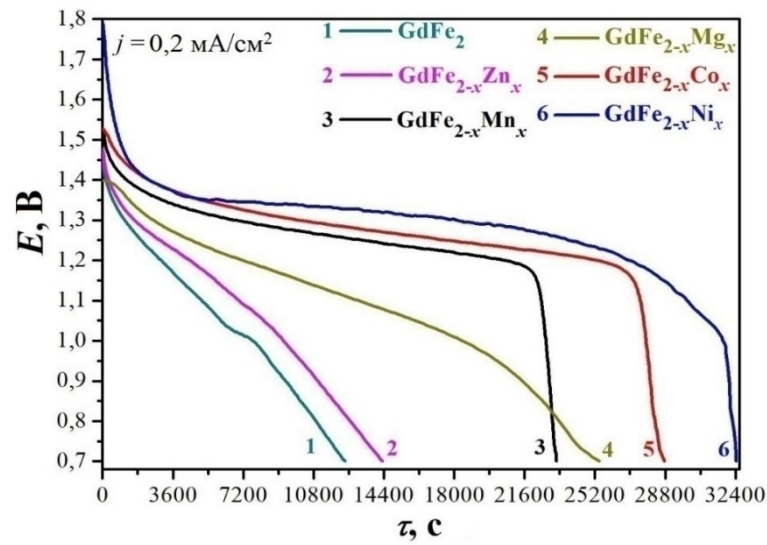


Рисунок 4.5 – Залежність параметрів комірки  $a$  від атомного радіуса  $r$  легуючих елементів (\* – ковалентний радіус) для серії твердих розчинів

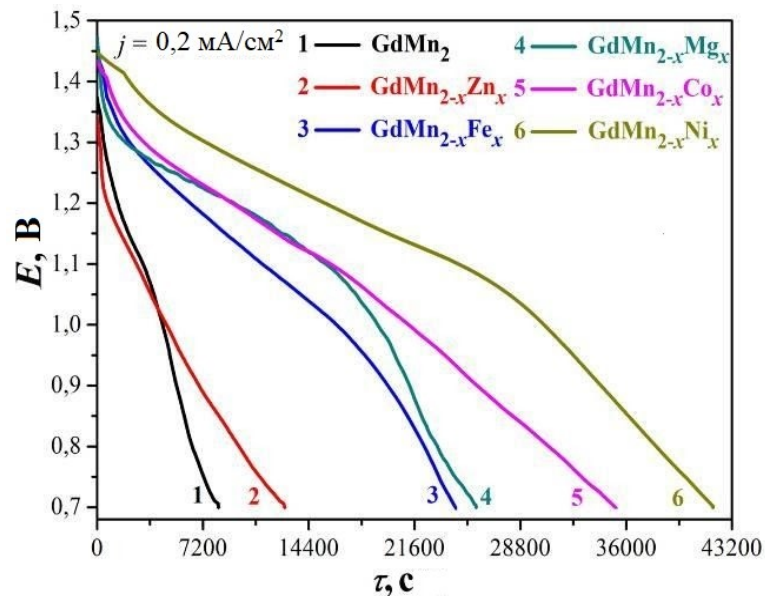
$GdFe_{2-x}M_x$  (а) та  $GdMn_{2-x}M_x$  (б)

Вибрані криві розряду для двох досліджуваних серій сплавів на 10-му циклі, коли завершилися процеси активації на поверхні зерен та в об'ємі електродів, представлені на рис. 4.6. Потенціал плато найвищий для електродів, легованих Mn, Co та Ni, серії  $GdFe_{2-x}Zn_x$  і знаходяться в діапазоні 1,07-1,38 В. У випадку електродів  $GdMn_{2-x}Zn_x$  найвищий потенціал плато для зразків легованих Mg, Co, Ni (0,98-1,35 В). Якщо потенціал дегідрування (номінальна напруга розряду) вищий, то, відповідно і питома енергоємність матеріалу більша.





a



б

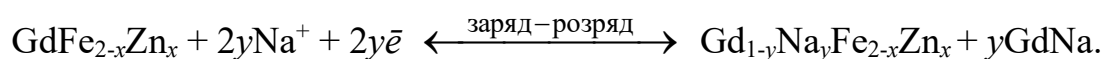
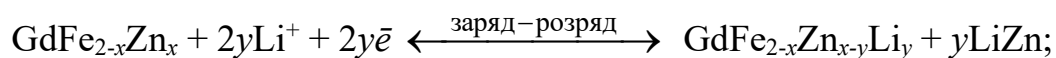
Рисунок 4.6 – Вибрані розрядні криві (10-й цикл) для ХДЕЕ з електродами на основі  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  (а) та  $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$  (б)

Для детального дослідження електрохімічних реакцій  $\text{GdFe}_{2-x}\text{Zn}_x$  та  $\text{GdMn}_{2-x}\text{Zn}_x$  з літєм та натрієм при кімнатній температурі проводили електрохімічне літіювання та натріювання за низької густини струму ( $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).

Під час літіювання та натріювання фаз  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  та  $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$  не спостерігалось включення літію чи натрію у порожнечу структури. Літій заміщує

атоми  $M$ -компонента у структурі, а натрій – атоми Gd. Ця різниця у взаємодії зумовлена різними значеннями розмірів атомів. Параметри елементарної комірки фаз до та після літіювання та натріювання наведені у таблиці 4.4. Зрозуміло, що утворені тверді розчини заміщення з літієм та натрієм будуть характеризуватися більшими параметрами комірки.

Як приклад, наведені цикли гальваностатичного заряду / розряду для сплавів, що містять Mn (рис. 4.7). Електрохімічне літіювання та натріювання фаз можна описати такими реакціями:



Таблиця 4.4 – Параметри комірки сплавів  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  і  $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$  до та після літіювання та натріювання

Літіювання		Натріювання	
Склад фаз	Параметр комірки $a$ , Å	Склад фаз	Параметр комірки $a$ , Å
$\text{GdFe}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}$	7,3801(2)	$\text{GdFe}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}$	7,3801(2)
$\text{GdFe}_{1,80}\text{Zn}_{0,15}\text{Li}_{0,05}$	7,3861(4)	$\text{Gd}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x$	7,3791(5)
$\text{GdFe}_{1,80}\text{Zn}_{0,10}\text{Li}_{0,10}$	7,3927(5)	$\text{Gd}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x$	7,3773(5)
$\text{GdFe}_{1,80}\text{Zn}_{0,05}\text{Li}_{0,15}$	7,3991(6)	$\text{Gd}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x$	7,3765(7)
$\text{GdMn}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}$	7,7563(3)	$\text{GdMn}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}$	7,7563(3)
$\text{GdMn}_{1,80}\text{Zn}_{0,15}\text{Li}_{0,05}$	7,7592(4)	$\text{Gd}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x$	7,7547(5)
$\text{GdMn}_{1,80}\text{Zn}_{0,10}\text{Li}_{0,10}$	7,7631(6)	$\text{Gd}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x$	7,7533(6)
$\text{GdMn}_{1,80}\text{Zn}_{0,05}\text{Li}_{0,15}$	7,7693(7)	$\text{Gd}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x$	7,7521(8)

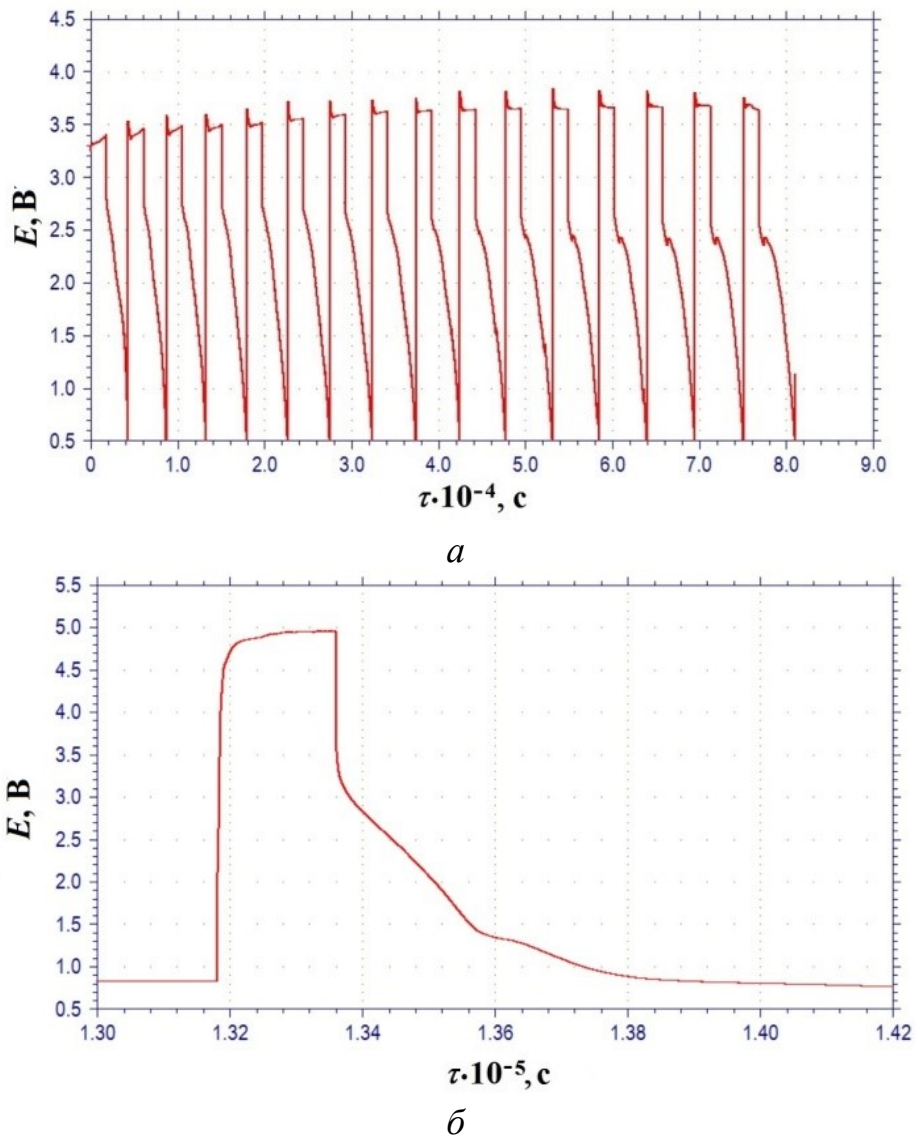


Рисунок 4.7 – Хронопотенціограма (гальваностатичні заряд-розрядні цикли при літуванні/делітуванні електрода на основі  $\text{GdMn}_{2-x}\text{Zn}_x$  (*a*) та перший заряд-розрядний цикл при натріюванні/денатріюванні електрода на основі  $\text{GdMn}_{2-x}\text{Zn}_x$  (*б*))

На рис. 4.8 зображено узагальнюючу схему електрохімічного включення та заміщення за участю атомів водню, літію та натрію у структурі твердих розчинів на основі  $\text{GdM}_2$  (кубічна фаза Лавеса).

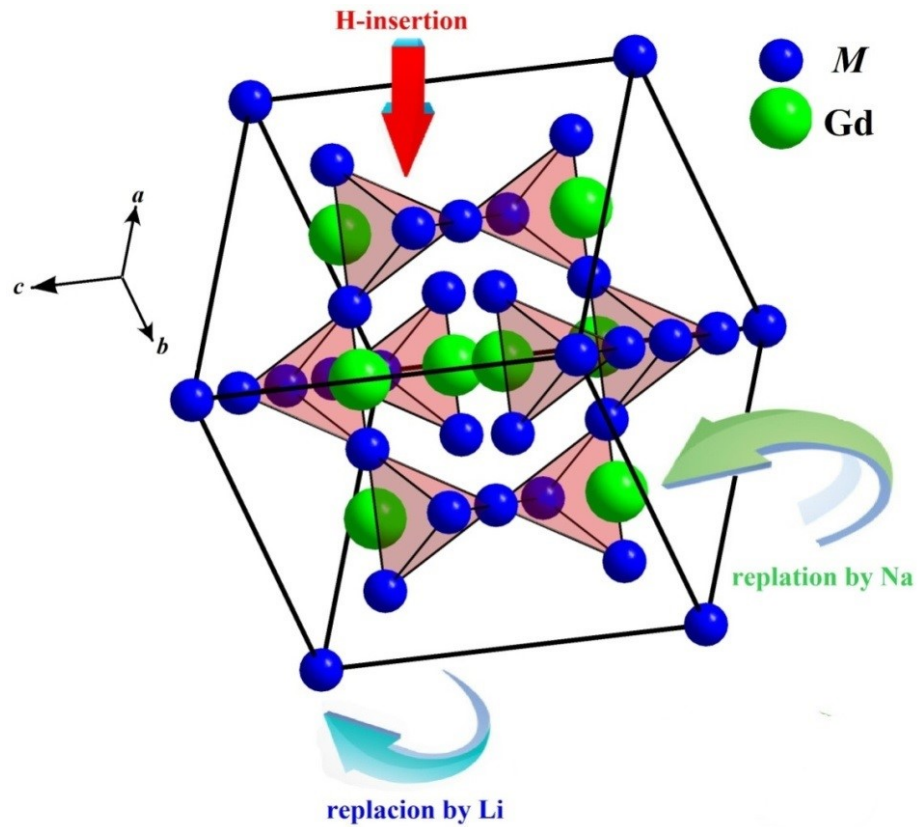


Рисунок 4.8 – Модель кристалічної структури фази  $GdM_2$  та схеми електрохімічних реакцій (включення гідрогену в тетраедричні пустоти, заміщення атомів  $M$  на  $Li$ , заміщення атомів  $Gd$  на  $Na$ )

## ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенівського фазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вперше визначено фазові рівноваги в потрійних системах  $\{La,Gd\}-\{Fe,Mn\}-Zn$  та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 670 К (система  $La-Fe-Zn$ ) та 770 К (системи  $La-Mn-Zn$ ,  $Gd-Fe-Zn$ ,  $Gd-Mn-Zn$ ). Рентгенівським структурним аналізом встановлено кристалічну структуру 10 тернарних сполук:  $LaMn_{0,42-0,38}Zn_{0,58-0,62}$  (СТ CsCl),  $La_3Mn_xZn_{1-x}$ ,  $x = 0,25-0,30$  (СТ  $Mg_3Cd$ ),  $Gd_{13}Fe_3Zn_{58}$  (СТ  $Gd_{13}Zn_{58}$ ),  $GdMnZn$  (СТ  $CaIn_2$ ),  $\sim Gd_{23}Mn_{46}Zn_{31}$  (невідомої структура),  $LaZn_{12-x}Fe_x$ ,  $x = 2,12$  (СТ власний),  $La_2Mn_{2,25}Zn_{14,75}$  (СТ  $Th_2Zn_{17}$ ),  $Gd_2Fe_2Zn_{15}$  (СТ  $Th_2Zn_{17}$ ),  $Gd_2Mn_2Zn_{15}$  (СТ  $Th_2Zn_{17}$ ) та  $La_2Fe_2Zn_{15}$  (СТ  $Ce_2Co_2Al_{15}$ ).
2. Встановлено, що у системах  $\{La,Gd\}-\{Fe,Mn\}-Zn$  утворюються обмежені тверді розчини заміщення на основі бінарних інтерметалідів, максимальна протяжність яких досягає 5 ат. % третього компонента. Незначна протяжність твердих розчинів зумовлена відмінностями фізико-хімічних характеристик елементів Zn, Fe та Mn та відмінностями у їх кристалічних структурах.
3. На основі квантово-хімічних розрахунків електронної структури для сполуки  $La_2Fe_2Zn_{15}$  виявлено значну взаємодію між атомами Fe-Fe, яка забезпечує металічний тип провідності. Для бінарної сполуки  $LaZn$  окрім металічного зв'язку характерним є посилення ковалентної взаємодії між атомами цинку ( $-iCOHP(Zn-Zn) > 1 \text{ eV}$ ) та утворення шарів з атомів  $\{nLa^{\delta+}\}$  з частково позитивним зарядом.
4. Кристалохімічний аналіз нових тернарних фаз  $LaZn_{12-x}Fe_x$  ( $x = 2,12$ ),  $La_2Mn_{2,25}Zn_{14,75}$ ,  $LaZn_{5-x}Mn_x$  ( $x = 0,36$ ),  $Gd_2Fe_2Zn_{15}$ ,  $Gd_2Mn_2Zn_{15}$  та  $La_2Fe_2Zn_{15}$  показав, що досліджені сполуки є спорідненими до структурного типу  $CaCu_5$  та утворюють подібні структурні мотиви, які структурно можуть забезпечувати покращені гідрогенсорбційні властивості.

5. На основі монокристальних досліджень встановлено, що новий структурний тип  $\text{LaZn}_{12-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 2,12$  (ПГ  $I4_1/amd$ ,  $a = 8,9777(2) \text{ \AA}$   $c = 21,4820(8) \text{ \AA}$ ) можна вважати похідним за механізмом включення-заміщення від структурного типу  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$  (ПГ  $I4_1/amd$ ) або структурою заміщення від типу  $\text{ThMn}_{12}$  (ПГ  $I4/mmm$ ).
6. Дослідження ефективності електрохімічного гідрування сплавів систем  $\{\text{La,Gd}\}-\{\text{Fe,Mn}\}-\text{Zn}$  показало, що найкращі гідрогенсорбційні характеристики демонструють фази зі структурами типів  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  та  $\text{MgCu}_2$ . Гідрогенсорбційні властивості залежать від кристалічної структури фази та її хімічної стійкості в середовищі електроліту. Номінальна напруга розряду для прототипів хімічних джерел електричної енергії з електродами на основі досліджених сплавів є в межах 1,0-1,3 В, що є типовим значенням для нікель-металогідридних акумуляторів.
7. Методами циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії встановлено, що легування нікелем покращує гідрогенсорбційні властивості та корозійну стійкість електроду на основі  $\text{GdFe}_2$ . Ємнісні характеристики електродів  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  зростають за рахунок легування компонентом  $M$  в ряду  $\text{Zn} < \text{Mn} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$  та в ряду  $\text{Zn} < \text{Fe} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$  для електродів на основі фаз  $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$ . Атоми гідрогену у структурі фаз Лавеса займають тетраедричні пустоти.
8. Визначено механізми електрохімічного літіювання та натріювання багатокомпонентних фаз Лавеса  $\text{GdM}_2$ : атоми літію заміщають атоми  $M$ -компонента в структурі, а під час натріювання атоми натрію заміщають атоми гадолінію, що добре узгоджується зі значенням радіусів атомів  $\text{Li}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  та  $\text{Gd}$ ,  $\text{Na}$ .

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Emsley John Elements / John Emsley. – Clarendon Press. – 1998. – 292 p.
2. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2017/18.
3. Massalsky T.B. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. By T.B. Massalsky, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak // American Society for Metals. Metal Park. OH 44073. – 1990. – Vol. 1-3 – P.3589.
4. Wang Y. Thermodynamic reassessment of the La-Mn system / Y.Wang, B.Hu, S.Liu, Y.Du // J.Min.Metall.Sect.B-Metall. – 2012. – Vol. 48. – P. 391-394.
5. Rolla L. Contribution to the Knowledge of Rare Earth Metals and Their Compounds: The La-Mn Alloys / L. Rolla, A. Landelli // Ber. Deut. Chem. Ges. – 1942. – Vol. 75. – P. 2091-2095.
6. Kripyakevich P.I. Compounds with  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -type structures in alloys of the rare-earth metals with manganese and iron / P.I. Kripyakevich, D.P. Frankevich, Y.V. Voroshilov // Poroshk. Metall. – 1965. – Vol. 11. – P. 55-61.
7. Wang F.E. Size Factor Limitation in  $\text{A}_6\text{B}_{23}$  Type Compounds Due to the Enveloping Effect, New Compounds Between Manganese and the Lanthanide Elements / F.E. Wang, J.R. Holden // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1965. – Vol. 233. – P. 731-736.
8. Kirchmayer H.R. Structures of the Rare Earth – Manganese Compounds / H.R. Kirchmayer // Z. Kristallogr. – 1967. – Vol. 124. – P. 152-160.
9. Gschneider K.A. Binary Alloy Phase Diagrams / K.A. Gschneider; Ed. T.B. Massalski // Materials Park (OH) . – 1990. – Vol. 1-3. – P. 1718-1719.
10. Zhang W. The Fe-La (Iron-Lanthanum) System/ W. Zhang, C. Li // J. Phase Equilib. – 1997. – Vol.18. No 3. – P. 301-304.
11. Richerd J. Lanthanum and Cerium in Pure Iron / J. Richerd // Mem. Sci. Rev. Metall. – 1962. – Vol.59(7-8). – P. 539-548( in French)

12. Gschneidner K.A. Rare Earth Alloys / K.A. Gschneidner // Van Nostrand, New York. – 1961. – P. 283.
13. Mirgalovskaya M.S. Study on Mn-Ce System / M.S. Mirgalovskaya, I.A. Strel'nikova // Trans. Inst. Metall. Im. A.A. Baikova. – 1957. – Vol. 2. – P. 135-138.
14. Kubaschewski O. Iron-Lanthanum / O. Kubaschewski // Iron-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, New York. – 1982. – P. 57-59.
15. Berche A. Critical Review of the La-Zn System / A. Berche, M.-C. Record, J. Rogez // The Open Thermodynamics Journal. – 2009. – Vol. 3. – P. 7-16.
16. Rolla L. Contributi alla conoscenza dei metalli e delle leghe delle terre rare Nota I. Il sistema Lantanio-Zinco / L. Rolla, A. Iandelli // Ricerca Scientifica. – 1941. – Vol. 20, № 12. – P. 1216-1226.
17. Okamoto H. La-Zn (Lanthanum-Zinc) / H. Okamoto // J. Phase Equilib. Diffus. – 2011. – Vol. 32, Issue 1. – P. 76–77.
18. Nowotny H. Die Kristallstrukturen von  $Ni_5Ce$ ,  $Ni_5La$ ,  $Ni_5Ca$ ,  $Cu_5La$ ,  $Cu_5Ca$ ,  $Zn_5La$ ,  $Zn_5Ca$ ,  $Ni_2Ce$ ,  $MgCe$ ,  $MgLa$  and  $MgSr$  / H. Nowotny // Z. Metallk. – 1942. – Vol. 34. – P. 247-253.
19. Sanderson M.J. The Crystal Structure of  $BaCd_{11}$  / M.J. Sanderson, N.C. Baenziger // Acta Cryst. – 1953. – Vol. 6. – P. 627-631.
20. Iandelli A. Zinc-rich phases of the rare-earth-zinc alloys / A. Iandelli, A. Palenzona // J. Less-Common Met. – 1967. – Vol. 12. – P. 333-343.
21. Johnson I. Thermodynamic of cadmium- and zinc-rich alloys in the Cd-La, Cd-Ce, Cd-Pr, Zn-La, Zn-Ce and Zn-Pr systems / I. Johnson, R.M. Yonco // Met. Trans. – 1970. – Vol. 1. – P. 905-910.
22. Kropyakevych P.I. Crystal Structure of the Compounds  $Ce_3Zn_{22}$ ,  $La_3Zn_{22}$  and  $Pr_3Zn_{22}$  / P.I. Kropyakevych, Y.B. Kuz'ma, N.S. Ugrin // J. Struct. Chem.. – 1967. – Vol. 8, № 4. – P. 703-705.
23. Iandelli A. Sulla struttura cristallina di alcuni composti intermetallici delle terre rare / A. Iandelli, E. Botti // Gazzetta chimica Italiana. – 1937. – Vol. 67. – P. 638-644.
24. Ray A.E. Synthese sur les systemes binaires cobalt-terres rayes / A.E. Ray // Cobalt.



- 
- 1974. – Vol. 1. – P. 13-20.
25. Chao C.C. New CsCl-type intermediate phases in binary alloys involving rare-earth elements / C.C. Chao, P. Duwez // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37, № 7. – P. 2631-2632.
26. Veleckis E. Intermetallic Phases in the Systems of Zinc with Lanthanum, Cerium, Praseodymium, Neodymium and Yttrium / E. Veleckis, R.V. Schoblaske, I. Johnson, N.M. Feder // *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* – 1967. – Vol. 239, № 1. – P. 58-63.
27. Pierre J. Evidence for Kondo-type behavior in  $Ce_xR_{1-x}M$  compounds with  $R = La, Y$  and  $M = Mg, Zn$  / J. Pierre, R.M. Galera, E. Sjaud // *J. Physique.* – 1985. – Vol. 46. – P. 621-626.
28. Iandelli A. On the occurrence of the  $MX_2$  phases of the rare earths with the IB, IIB and IIIB group elements and their crystal structures / A. Iandelli, A. Palenzona // *J. Less-Common Met.* – 1968. – Vol. 15, № 3. – P. 273-284.
29. Michel D.J. Melting points of  $REZn_2$  intermetallic compounds / D.J. Michel, E. Ryba, P.K. Kejriwal // *J. Less-Common Met.* – 1966. – Vol. 11, № 1. – P. 67-69.
30. Fornasini M.L. Sui composti di formula  $MX_2$  formati dalle Terre rare con lo Zinco / M.L. Fornasini, F. Merlo // *Atti Acad. Nazl. Lincei Rend.* – 1967. – Vol. 43. – P. 357-363.
31. Bruzzone G. Sur les Composés Intermetalliques des Terres Rares Avec le Zinc Autour de la Composition 1:4 / G. Bruzzone, M.L. Fornasini, F. Merlo // *Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.* – 1970. – Vol. 1, № 180. – P. 125-133.
32. Bruzzone G. Rare-earth intermediate phases with zinc / G. Bruzzone, M.L. Fornasini, F. Merlo // *J. Less-Common Met.* – 1970. – Vol. 32. – P. 253-264.
33. Olivier M. Magnetic susceptibility and electrical resistivity of some  $Th_2Zn_{17}$ -type rare-earth zinc phases / M. Olivier, T. Siegrist, S.P. McAlister // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1987. – Vol. 66. – P. 281-290.
34. Siegrist T. Crystal chemistry of some  $Th_2Zn_{17}$ -type rare-earth-zinc phases / T. Siegrist, Y. Le Page // *J. Less-Common Met.* – 1987. – Vol. 127. – P. 189-197.

- 
35. Kuz'ma Y.B. New Compounds of the Rare Earth Metals With Zinc and Their Crystal Structures / Y.B. Kuz'ma, P.I. Krypyakevych, N.S.Ugrin // *Inorg. Mater.* – 1966. – Vol. 2. – P. 544-548.
36. Contardi V. On some ternary La–Co–Zn alloys / V. Contardi, G. Zanocchi, R. Marazza, R. Ferro // *J. Less-Common Met.* – 1983. – Vol. 90. – 25-26.
37. Kirchmayr H.R. Strukturen Seltener Erdmetall-Mangan-Verbindungen / H.R. Kirchmayr // *Z. Kristallogr.* – 1967. – Vol.124. – P. 152-160.
38. Kalychak Y.M. The Ce–Gd–Mn and Ce–Y–Mn systems / Y.M. Kalychak, O.I. Bodak, G.M. Chuiko // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR (Ser. B).* – 1984. – P. 3-39.
39. Kirchmayr H.R. Strukturen Seltener Erdmetall-Mangan-Verbindungen / H.R. Kirchmayr // *Z. Kristallogr.* – 1967. – Vol. 124. – P.152-160.
40. Wang F.E. Report on the crystal structure of  $Gd_6Mn_{23}$ / F.E. Wang, J.V. Gilfrich, D.W. Ernst, W.M. Hubbard // *Acta Crystallogr.* – 1964. – Vol. 17. – P. 931-932.
41. Wernick J.H. Rare-Earth Compounds with the  $MgCu_2$  Structure / J.H. Wernick, S. Geller // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1960. – Vol. 218. – P. 866-868.
42. Inoue K. Thermal Expansion of C14 Laves Phase  $RMn_2$  (R= Y, Gd, Dy and Yb) / K.Inoue, Y. Nakamura, Ikeda Y., Bando Y., A.V. Tsvyashchenko, L. Fomicheva // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1995. – Vol. – 64. – P. 4901-4905.
43. Inoue K. Thermal Expansion of C14-Laves Phase  $RMn_2$  (R= Y, Gd, Dy and Yb) / K. Inoue, Y. Nakamura, Y. Ikeda, Y. Bando, A.V. Tsvyashchenko, L. Fomicheva // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1995. – Vol. – 64. – P. 4901-4905.
44. Hubbard W.M. Intermetallic compounds of iron and cobalt with gadolinium / W.M. Hubbard, E. Adams // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1962. – Vol.17. – P. 143.
45. Novy V.F. The Gadolinium-Iron System / V.F. Novy, R.C. Vickery, E.V. Kleber // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1961. – Vol. 221. – P. 580-585.
46. Mori K. Magnetic properties of crystalline and amorphous  $GdFe_2H_x$  alloys prepared by hydrogenation / K. Mori, H. Onodera, K. Aoki, T. Masumoto // *J. Alloys Compd.* – 1998. – Vol. 270. – P. 35-41.

- 
47. Saleh A.S. Structural and magnetic studies of the alloy system  $GdAg_{1-x}Fe_x$  / A.S. Saleh, L.A. Saleh, N.M. Nayfeh, S.H. Mahmood, I. Abu Aljarayesh // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71. – P. 1893-1895.
48. Ichinose K. NMR Study of  $Gd(T_{1-x}Co_x)_2$  (T= Mn, Fe, Ni, Al) / K. Ichinose // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1987. – Vol. 56. – P. 2908-2917.
49. Seitabla D. The study of the magnetic behaviours of some compounds between gadolinium and 3d transition metals / D. Seitabla // *Stud. Cercet. Fiz.* – 1985. – Vol. 37. – P. 27-49.
50. Kupriyanov A.K. Magnetic properties of intermetallic compounds  $Gd_xY_{1-x}Fe_3$  / A.K. Kupriyanov, S.A. Nikitin, R.S. Torchinova // *Phys. Met. Metallogr.* – 1978. – Vol. 45. – P. 5-39.
51. Mattern N. Influence of Zr addition on phase formation and magnetic properties of the  $Fe_{17}Gd_2$  phase / N. Mattern, M. Zinkevich, A. Handstein, W. Gruner, S. Roth, O. Gutfleisch // *J. Alloys Compd.* – 2003. – Vol. 358. – P. 1-6.
52. Huo G.Y. Phase relations in the Fe-rich region of the Gd-Fe-Ti system at 1373 K / G.Y. Huo, Z.Y. Qiao, G.H. Rao, J.K. Liang, Q.L. Liu, J.H. Tian // *J. Alloys Compd.* – 1998. – Vol. 268. – P. 152-154.
53. Nagai H. The Magnetic properties of pseudo-binary compounds / H. Nagai, N. Oyama, Y. Ikami, H. Yoshie, A. Tsujimura // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1986. – Vol. 55. – P. 177-183.
54. Krypyakevych P.I. Compounds with  $Th_6Mn_{23}$ -Type Structures in Alloys of the Rare-Earth Metals with Manganese and Iron / P.I. Krypyakevych, D.P. Frankevich, Y.V. Voroshilov // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* – 1965. – Vol. 4. – P. 915-919.
55. Givord F. Structures cristallines du composé intermétallique  $(Gd_{2/3}Fe_{1/3})Fe_5$  / F. Givord, R. Lemaire // *J. Less-Common Met.* – 1970. – Vol. 21. – P. 463-468.
56. Green M.L. Lattice parameters of compounds of the  $RE(Zn)_5$  having  $CaCu_5$  structure / M.L. Green // *J. Less-Common Met.* – 1973. – Vol. 32. – P. 391-394.
57. Wang F.E. The crystal structure of  $Gd_{13}Zn_{58}$  / F.E. Wang // *Acta Cryst.* – 1967. – Vol. 22. – P. 579-584.
58. Cromer D.T. On the structures of  $Y_2Zn_9$ ,  $Gd_2Zn_9$ , and related compounds /

- 
- D.T. Cromer, A.C. Larson // *Acta Cryst.* – 1972. – Vol. 28B. – P. 1016-1022.
59. Laube E. Strukturen von neuen SE-Verbindungen, 1. Mitt.// *Monatshefte fuer chemie.* – 1966. – Vol. 97. – P. 722-732.
60. Kuz'ma Y.B. New compounds of the rare earth metals with Zinc and their crystal structures / Y.B. Kuz'ma, P.I. Krypyakevych, N.S. Ugrin // *Inorg. Mater.* – 1966. – Vol. 2. – P. 544-548.
61. Kuz'ma Y.B. Compounds of the rare earth metals with Zinc and their crystal structures / Y.B. Kuz'ma, P.I. Krypyakevych, D.P. Frankevich // *Inorg. Mater.* – 1965. – Vol. 1. – P. 1410-1415.
62. Green M.L. Lattice parameters of compounds of the  $RE(Zn)_5$  having  $CaCu_5$  structure / M.L. Green // *J. Less-Common Met.* – 1973. – Vol. 32 – P. 391-394.
63. Debray D. Crystal chemistry of the  $CeCu_2$ -type structure / D. Debray // *J. Less-Common Met.* – 1973. – Vol. 30. – P. 237-248.
64. Iandelli A. Su alcuni composti intermetallici e semimetallici del Gadolinio / A. Iandelli // *Atti Acad. Nazl. Lincei Rend.* – 1960. – Vol. 29. – P. 62-69.
65. Chao C.C. CsCl-type compounds in binary alloys of rare-earth metals with zinc and copper / C.C. Chao, H.L. Luo, P. Duwez // *J. Appl. Phys.* – 1964. – Vol. 35(1). – P. 257-258.
66. Adamyan V.Y. Temperature dependences of the susceptibility and magnetization of solid solutions of the system  $Gd_xPr_{1-x}Zn$  / V.Y. Adamyan, V.V. Aleksandryan, M.A. Melikyan e.a. // *Phys. Met. Metallogr.* – 1981. – Vol. 51, № 3. – P. 88-93.
67. Okamoto H. The Mn-Zn (Manganese-Zinc) system / H. Okamoto, L.E. Tanner // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* – 1990. – Vol. 11. – P. 377-384.
68. Wachtel E. Magnetic Properties of Zinc-rich Zinc-Manganese Alloys in the Liquid and Solid State / E. Wachtel, K. Tsiuplaki // *Z. Metallkd.* – 1967. – Vol. 58, No. 1. – P. 41-45.
69. Romer O. The Constitution of the Zinc-Manganese and the Zinc-Manganese-Aluminum Systems / O. Romer, E. Wachtel // *Z. Metallkd.* – 1971. – Vol. 62, No. 11. – P. 820-825.

- 
70. Nakagawa Y. Phase diagram of manganese-zinc system / Y. Nakagawa, T. Hori // Trans. Jpg. Inst. Mel. – 1972 – Vol. 13(3). – P. 167-170.
71. Schramm J. Das System Mangan-Zink von 0 bis 50% Mn / J. Schramm // Z. Metallkd. – 1940. – Vol. 32, No.12. – P. 399-407.
72. Hori T. Magnetization and magnetic structure of Mn–Zn and Mn–Zn–Ga alloys of CsCl-type structure / T. Hori, Y. Nakagawa, J. Sakurai // J. Phys. Soc. Japan. – 1968 – Vol. 24, No.5. – P. 971-976.
73. Farrar R.A. Axial ratios and solubility limits of H.C.P.  $\eta$  and  $\epsilon$  phases in the systems Cd-Mn and Zn-Mn / R.A. Farrar, H.W. King // Metallography. – 1970. – Vol. 3, No.1. – S. 61-70.
74. Zhu L. Phase equilibria and diffusion coefficients in the Fe-Zn binary system / L. Zhu, S. Honrao, B. Rijal, R.G. Hennig, M. V. Manue / Materials and Design. – 2020. – Vol. 188. – P.108-437.
75. Norihiko L. Okamoto et al. Structure refinement of the  $\delta 1p$  phase in the Fe-Zn system by single-crystal X-ray diffraction combined with scanning transmission electron microscopy / L. Norihiko // Acta Cryst. – 2014. – Vol.70. – P. 275-282.
76. Moriaz C. Application de la diffracton X a l'étude des phases intermetalliques fer-zinc dans les toles galvanisees en continu / C. Moriaz, B. Thierry // Ind. Chem. Belg. – 1972. – Vol. 37. – P. 654-656.
77. Brown P.J. The structure of the  $\zeta$ -phase in the transition metal-zinc alloy systems / P.J. Brown // Acta Crystalogr. – 1962. – Vol. 15. – P. 608-612.
78. Belin C. Synthesis and crystal structure determinations in the  $\zeta$  and  $\delta$  phase domains of the iron-zinc system: electronic and bonding analysis of  $Fe_{13}Zn_{39}$  and  $FeZn_{10}$ , a subtle deviation from the Hume-Rothery standard / C. Belin, R. Belin // J. Solid State Chem. – 2000. – Vol. 151 – P. 85-95.
79. Bradon J.K. New refinement of the  $\gamma$  brass type structures  $Cu_5Zn_8$ ,  $Cu_5Cd_8$  and  $Fe_3Zn_{10}$  / J.K. Bradon, R.Y. Brizard, P.C. Chien, R.K. McMillan, W.B. Pearson // Acta Crystalogr. – 1974. – Vol. B30. – P. 1412-1417.

- 
80. Johanson A. X-ray and neutron diffraction studies on  $\zeta$ -Ni, Zn and  $\zeta$ -Fe, Zn / A. Johanson, Y. Ljung, S. Westman // *Acta Chem. Scand.* – 1968. – Vol. 22. – P. 2743-2753.
81. Bastin G.F. A new compound in the iron-zinc system / G.F. Bastin, F.J. Van Loo // *Z. Metallk.* – 1967. – Vol. 65. – P. 656-660.
82. Koster A.S. Structure of the cubic iron-zinc phase  $\text{Fe}_{22}\text{Zn}_{78}$  / A.S. Koster, J.C. Schoone // *Acta Crystallogr.*, 1981. – Vol. 37. – P. 1065-1097.
83. Contardi V. On some ternary La–Co–Zn alloys / V. Contardi, G. Zanicchi, R. Marazza, R. Ferro // *J. Less-Com. Met.* – 1983. – Vol. 90. – P. 25-26.
84. Makaryk O.Ya., Pavlyuk V.V., Dmytriv G.S., Kozioł J.J., Ciesielski W., Kapuśniak J. Interaction of the components in the La–Co–Zn ternary system at 470 K // *Prace Naukowe WSP w Częstochowie, Chemia.* – 1999. – Vol. 3. – P. 85-90.
85. Makaryk O.Ya. Comparison of the interaction of components in La–Co–Zn and Ce–Co–Zn ternary systems at 470 K / O.Ya. Makaryk, G.S. Dmytriv, D.G. Kevorkov, V.V. Pavlyuk // *J. Alloys Compd.* – 2001. – Vol. 317-318. – P. 448-449.
86. Зелінська О.Я. Взаємодія Цинку з рідкісноземельними металами (La, Ce, Sm, Gd, Tb) та Кобальтом: фазові рівноваги, кристалічна структура сполук та деякі фізичні властивості: дис. канд. хім. наук: 02.00.01 / Зелінська Оксана Ярославівна. – Львів, 2003. – 140 с.
87. Gross N. Ternary rare earth transition metal zinc compounds  $\text{Ln}_2\text{T}_3\text{Zn}_{14}$  (T= Fe, Co, Rh, Ni, Pd, Pt) with ordered  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  - type structure and structure refinement of the corresponding binary compound  $\text{Ln}_2\text{Zn}_{17}$  / N. Gross, G. Block, W. Jeitschko // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – P. 24-32.
88. Pavlyuk V.V. Interaction of components in the La–Ni–Zn system / V.V. Pavlyuk, I.M. Opainych, O.I. Bodak, T. Palasinska, B. Rożdżynska, H. Bala // *Polish J. Chem.* – 1997. – Vol. 71. – P. 309-313.

- 
89. De Negri S. Isothermal section of the La–Ni–Zn system from 16.7 to 100at.% La at 400°C / S. De Negri, P. Solokha, A. Saccone, V. Pavlyuk // *Intermetallics*. – 2008. – Vol. 16(2). – P. 168-178.
90. Iandelli A. Equiatomic ternary compounds of rare earth with the Fe<sub>2</sub>P or ZrNiAl structure type / A.Iandelli // *J. Alloys Compd.* – 1992. – Vol. 182. – P. 87-90.
91. Solokha P. Crystal structure investigation of RE–Ni–Zn ternary compounds (RE = La, Ce, Tb) / P. Solokha, S. De Negri, A. Saccone, V. Pavlyuk // *Z. Anorg. Chem.* – 2007. – Vol. 633(3) . – P. 482-489.
92. Горечий А.І. Структурні та калориметричні дослідження сплавів RT<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> (R – рідкісноземельні елементи, T–перехідні метали, M = Zn, Cd) / А.І. Горечий, Г.С. Дмитрів, В.В. Павлюк, О.І. Бодак, Я. Капусняк, В.Цесельський, Я. Козиол // *Вісник Львів. ун-ту, Серія фіз.* – 1998. – Вип. 31. – С. 33-36.
93. Zelinska O. New R<sub>3</sub>T<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub> compounds with AuCu<sub>3</sub> structure type / O. Zelinska, P. Solokha, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy, // *Prace Naukowe WSP w Częstochowie, Chemia*. – 2003. – Vol. 8 – P. 89-91.
94. Fornasini M.L. Crystal structure of the RCuZn, RAgZn intermetallic compounds (R= rare earth metals) / M.L. Fornasini, A. Iandelli, F. Merlo, M. Pani // *Intermetallics*. – 2000. – Vol. 8. – P. 239-246.
95. Opainych I.M. Investigation of the Ce–Fe–Mg and Ce–Fe–Zn systems at 200°C / I.M. Opainych, V.V. Pavlyuk, O.I. Bodak, P.K. Starodub // *Six International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. – Lviv. – 1995. – P. 45.
96. Опайнич І.М. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах Ce–{Fe, Ni}–{Mg, Zn} та Ce–Zn–Ge: Автореф. дис. ... к-та хім. наук: 02.00.01/ Львівський державний університет. – Львів., 1996. – 21 с.
97. Malik Z. Phase relations and crystal structures in the system Ce–Ni–Zn at 800 °C / Z. Malik, A. Grytsiv, P. Rogl, G. Giester // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – Vol. 194. – P. 80-90.
98. Solokha P. Interaction of the components in the Ce–Cu–Zn ternary system at 200 °C / V. Pavlyuk, W. Prochwicz , P. Solokha, O. Zelinska, B. Marciniak,

- 
- E. Ro'zycka-Sokołowska // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 407. – P. 226-231.
99. Zelinska O.Ya. Isothermal section of the Sm–Co–Zn and Gd–Co–Zn phase diagrams at 470 K / O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys.– 2008. – Vol. 1(2) –P.168-173.
100. Nasch T. Ternary rare earth transition metal zinc compounds  $RT_2Zn_{20}$  with  $T=Fe, Ru, Co, Rh$  and  $Ni$  / T. Nasch, W. Jeitschko, U.C. Rodewald // Z. Naturforsch. – 1997. – Vol. 52b – P. 1023-1030.
101. Солоха П.Г. Взаємодія компонентів у системах Tb–{Fe, Ni, Cu}–{Zn, Mg} та споріднених до них (фазові рівноваги, кристалічна структура сполук та їх властивості): дис. канд. хім. наук: 02.00.01 / Солоха Павло Григорович. – Львів, 2008. – 244 с.
102. Зелінська О.Я. Фазові рівноваги в системі Tb–Co–Zn при 470 K / О.Я. Зелінська, В.В. Павлюк, А.В. Зелінський, О.І. Бодак // Вісник Львів. ун-ту, Серія хім. – 2002. – Вип. 41 – С. 36-39.
103. P. Solokha, V. Pavlyuk, J.-C. Tedenac. X-ray investigation of TbNi<sub>5+1.1</sub>Zn<sub>0+3.9</sub> solid solution // XII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv (Ukraine), 28-31 May 2006. – P.128.
104. Basha A.F. Magnetic properties of certain terbium alloys with CsCl structure / A.F. Basha, V.I. Chechernikov, L.G. Sinayan and A. Tavansi // Sov. Phys. – JEPT. – 1977. – Vol. 45, № 4. – P. 808-809.
105. Weitzer F. Magnetism of ternary compounds  $RE_6Fe_{13}X$ ;  $Re = Pr, Nd$ ;  $X = Cu, Ag, Au, Zn, Cd$  and  $Hg$ / F.Weitzer, A.Leithe-Jasper, P.Rogl, K.Hiebl, A. Rainbacher, G.Wiesinger, W.Steiner, J.Friedland, F.E.Wagner // Japan. J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 75, №12. – P. 7745-7751.
106. Орапnych I.M. New Ternary Intermetallic Compounds with the BiF<sub>3</sub>-Type Structure / I.M. Орапnych, V.V. Pavlyuk, O.I. Bodak // Inorg. Mater. – 1996. – Vol. 32. – P. 158-159.



- 
107. Bauminger E.R. Mixed valences of Eu in intermetallic compounds with the  $\text{CaCu}_5$  structure / E.R. Bauminger, I. Felner, S. Ofer // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1978. – Vol.7. – P. 317-325.
108. Zelinska O.Ya. Crystal structure of  $\text{LaCo}_{2.17}\text{Zn}_{0.83}$  / O.Ya. Zelinska, V.V. Pavlyuk, A.V. Zelinskiy, V.M. Davydov // *J. Alloys Compd.* – 2002. – Vol. 333 – P. 81-83.
109. Zelinska O.Ya. New intermetallic compounds with the  $\text{ErCuCd}_2$  type of structure / O.Ya.Zelinska, P.G.Solokha, V.V.Pavlyuk // *J. Alloys Compd.* – 2004. – Vol. 367 – P. 176-179.
110. Opaynych I.M. Crystal Structure of the  $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Zn}_{15}$  Compound / I.M. Opaynych, V.V.Pavlyuk, O.I. Bodak, R. Cerny, K. Yvon // *Crystallogr. Rep.*– 1996. – Vol. 41, № 5 – P. 851-854.
111. Pavlyuk V. Rhombohedral  $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{Zn}_2$  and hexagonal  $\text{CeNi}_2\text{Zn}$ : the first ternary compounds from the Ce-Ni-Zn system / V. Pavlyuk, I. Opainych, O. Bodak // *Acta Cryst.* – 1995. – C 51. – P. 2464-2466.
112. Zelinska O.Ya. Isothermal Section of the Sm–Co–Zn Phase Diagram at 470 K / O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // 88<sup>th</sup> Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Saskatoon (Canada) . – May 28 - June 1, 2005. – INP 833.
113. Зелінська О. Кристалічна структура і магнітні властивості тернарної сполуки  $\text{SmCo}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$  / О. Зелінська, В. Павлюк, Ю. Гореленко, А. Зелінський, В. Давидов // *Вісник Львів. ун-ту, Серія хім.* – 2004. – Вип. 44 – С. 67-71.
114. Zelinska O.Ya. Synthesis and crystal structure of the  $\text{Tb}_2\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$  compound / O.Ya. Zelinska, V.V. Pavlyuk, A.V. Zelinskiy, V.M. Davydov // *J. Alloys Compd.* – 2002. – Vol. 343 – P. 132-134.
115. Johnscher M.  $\text{RE}_{10}\text{TCd}_3$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Tb} - \text{Tm}, \text{Lu}; \text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$ ) – Rare Earth-rich Phases with Ordered anti- $\text{Co}_2\text{Al}_5$  Structure / M. Johnscher, T. Block, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2014. – Vol.0000, 0–0. – P 1-7.

- 
116. Dogan A. Structure and magnetic properties of  $RE_4CoCd$  and  $RE_4RhCd$  ( $RE = Tb, Dy, Ho$ ) / A. Dogan, S. Rayaprol, R. Pottgen // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol.19. – P. 1-13.
117. Horechyy A.I. X-ray investigation of the Ce–Cu–Cd system at 570 K / A.I. Horechyy, V.V.Pavlyuk, O.I. Bodak // *Polish J. Chem.* – 1999. – Vol. 73. – P. 1681-1685.
118. Pavlyuk V.V. New ternary phases  $RCu_{5-x}Zn_x$  ( $R = Ce, Gd, Tb$  and  $Yb$ ) with the  $AuBe_5$  structure type / V.V. Pavlyuk, A.I. Horechyy, D.G. Kevorkov, G.S. Dmytriv, O.I. Bodak, J.J. Koziol, W. Ciesielski, J. Kapusniak // *J. Alloys Compd.* – 2000. – Vol. 296. – P. 276-279.
119. Niehaus O. Magnetic properties of  $RE_{10}TCd_3$  ( $RE = Ho, Er, Tm, Lu; T = Fe, Co, Ni, Ru$ ) and  $^{57}Fe$  Mössbauer spectroscopic data of  $Y_{10}FeCd_3$  / O. Niehaus, M.Johnscher, T. Block, B. Gerke and R. Pöttgen // *Z. Naturforsch.* – 2016. – Vol. 71(1)b. – P. 57-63.
120. Tappe F. Dimorphic  $Nd_2Cu_2Cd$  – structures and magnetic properties of  $RE_2Cu_2Cd$  ( $RE \frac{1}{4} Ce, Pr, Nd$ ) / F. Tappe, R.-D. Hoffmann, M. Eul et al // *Z. Kristallogr.* – 2011. – Vol. 226. – P. 201-213.
121. Johnscher M. Copper-rich Intermetallic Compounds  $RECu_9Cd_2$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd$ ) with  $YNi_9In_2$ -type Structure / M. Johnscher, R. Pottgen // *Z. Naturforsch.* – 2012. – Vol. 67b. – P. 1225-1228.
122. Villars P. Handbook of inorganic substances 2017 / P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii // Walter de Gruyter GmbH & Co KG. – 2017. – P-1970.
123. Tappe F. Dimorphic  $EuCu_5Cd$  / F. Tappe, C. Schwickert, R. Pottgen // *Z. Naturforsch.* – 2012. – Vol. 67b. – P.1107-1114.
124. Tappe F. Segregation of  $Cd_2$  Pairs in  $CaCu_9Cd_2$  and  $EuCu_9Cd_2$ / F.Tappe, C. Schwickert, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – Vol. 638. – P.1-6.
125. David, W.I. Structure determination from powder diffraction data./ W. I. David, K. Shankland, L.B. McCusker, C. Baerlocher (Eds.). // OUP Oxford. – 2006. – Vol. 13. – P. 387.

- 
126. Pecharsky V.K. Fundamentals of diffraction / V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij // Springer US. – 2003. – P. 99-260.
127. Harris, K.D. Crystal structure determination from powder diffraction data / K.D. Harris, M. Tremayne // Chemistry of materials. – 1996. – Vol.8(11). – P. 2554-2570.
128. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. – Berlin. – 1999.
129. King G., Schwarzenbach D. Latcon. Xtal3.7 System. / Eds. S.R.Hall, D.J.du Boulay, R.Olthof-Hazekamp. – University of Western Australia. – 2000.
130. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // J. Appl. Cryst. – 1969. – Vol. 2. – P. 65-71.
131. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis / J. Rodriguez-Carvajal // Abstr.Satell. Meet. Powd. Diffr., XV Congr. IUCr. – Toulouse, France. – 1990. – P. 127.
132. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. – University of Goettingen, Germany. – 1997.
133. <http://mtech-lab.com.ua/devices.htm#d02>
134. Andersen O.K. Linear methods in band theory / O. K. Andersen // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 12. – P. 3060-3083.
135. Andersen O.K. Explicit, first-principles tight-binding theory / O.K.Andersen, O. Jepsen // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 53. – P. 2571-2574.
136. Andersen O.K. Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si / O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 34. – P. 5253-5269.
137. Дичко Н. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К / Н. Дичко, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. –2015. – Вип. 56, Ч. 1. – С. 46-52.
138. Дичко Н.О. Дослідження сплавів системи La–Fe–Zn при вмісті цинку 0-70 ат. % Zn / Н.О. Дичко, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В.Павлюк// Матер. II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів «Фізика і

- хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (19-20 жовтня 2012, м. Луцьк, Україна). – С. 59.
139. Дичко Н.О. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670K / Н.О. Дичко, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Зб. наук. праць XII Наук. конф. «Львівські хімічні читання–2013» (26-29 травня 2013, м. Львів, Україна). – Н24.
140. Zelinska O.Ya. Synthesis and crystal structure of the Tb<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub> intermetallic compound / O.Ya Zelinska, V.V. Pavlyuk, A.V. Zelinskyu, V.M. Davydov // J. AlloysCompd. – 2002. – Vol. 343. – P. 132-134.
141. Sagan N. Solid solutions on the basis of the binary phases in the {La, Gd}–Fe–Zn systems / N. Sagan, N. Dychko, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Proc. Int. Scient. Congr. “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology” (September 29-October 2, 2015). – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 91.
142. Дичко Н. Кристалічна і електронна структура сполуки La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub> / Н. Дичко, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Зб. наук. праць XV Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015” (24-27 травня 2015, м. Львів, Україна). – С. 268.
143. Chorna N. Crystal structure of the new ternary compound La<sub>3</sub>Fe<sub>6,36</sub>Zn<sub>29,64</sub> / N. Chorna, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy, V. Kordan, A. Mar // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'20) (June 17-19, Ukraine, Lviv) . – P. 34.
144. Dychko N.O. Phase equilibria in the {La,Gd}-Mn-Zn ternary systems at 0-70 at.% Zn /N.O. Dychko, V.V. Andrash, O.Yu. Porodko, O.Ya. Zelinska, and V.V. Pavlyuk //XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds(September 25-29, 2016, Lviv, Ukraine). – P. 66.
145. Дичко Н. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Mn–Zn при 500 °С / Н. Дичко, В. Андраш , О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // XVI Наукової конференції «Львівські хімічні читання –2017» (28-29 травня 2017, м. Львів, Україна). – Н. 48.

- 
146. Chorna N. Isothermal section of the La–Mn–Zn phase diagram at 500°C / N. Chorna, V. Andrash, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk, R. Serkiz // XX Українська конференція з неорганічної хімії (17-20 вересня 2018, м. Дніпро, Україна). – С. 92.
147. Chorna N.O. Solubility of manganese in the binary La–Zn and Gd–Zn intermetallics / N.O. Chorna, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // IV International (XIV Ukrainian) scientific conference for students and young scientists "Current Chemical Problems" (CCP-2021) (March 23–25, Vinnytsia, Ukraine). – С. 72.
148. Дичко Н. Кристалічна структура сполуки  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  та електрохімічні властивості / Н. Дичко, В. Андраш, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2018. – Вип. 59, Ч. 1. – С. 107–114
149. Garde C.S. Resistivity and thermopower studies on  $\text{La}_3\text{X}$  (X= Al, Sn, In, Ru, Ir, Co, Ni, Ge, Ga) systems / Garde C.S., Ray J., Chandra G. // J. Alloys Compd. – 1993. – Vol. 198. – P 165-172.
150. Chorna N. Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn and electrochemical hydrogenation of the phases / N. Chorna, N. Sagan, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2018. – Vol. 11. – P. 27-33.
151. Dychko N.O. Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn / N.V. Sagan, N.O. Dychko, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Матеріали III Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (24-25 жовтня 2014, м. Луцьк, Україна). – С. 100.
152. Chorna N. Crystal structure of new zinc-rich ternary compounds  $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{M}_x$  (M = Mn, Fe) / N. Chorna, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy, V. Kordan, A. Mar // XIV International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine). – P 119.

153. Chorna N. New ternary compound  $GdMn_{1-x}Zn_{1+x}$ ,  $-0.075 \leq x \leq 0.075$  / N. Chorna, O. Porodko, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // VI International (XVI Ukrainian) scientific conference for students and young scientists "Current Chemical Problems" (CCP-2023) (March 21-23, Vinnytsia, Ukraine). – P. 42.
154. Чорна Н.О. Структурні та електрохімічні характеристики фаз  $LaZn_{1-x}Fe_x$  та  $GdZn_{1-x}Fe_x$ ,  $x = 0,4$  / Н.О. Чорна, І.Ю. Думас, Л.В. Мирош, О.Я. Зелінська, В.М. Кордан, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів « Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (25-26 жовтня 2018, Луцьк). – С. 68-70.
155. Чорна Н. Синтез та електрохімічні властивості деяких інтерметалідів зі структурою  $CsCl$ ,  $KHg_2$  та  $MgCu_2$  / Н. Чорна, В. Кордан, О. Зелінська, А.Зелінський, Г. Ковальські, Р. Серкіз, В. Павлюк// XVII Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019» (2-5 червня 2019, м. Львів, Україна). – У 9.
156. Chorna N. Phase equilibria in the ternary system  $Gd-Fe-Zn$  and electrochemical hydrogenation of the phases / N. Chorna, N.Sagan, O.Zelinska, V.Kordan, A.Zelinskiy, V.Pavlyuk //Chemistry of Metals and Alloys. – 2018. – Vol. 11, Iss. 1/2. – P. 27-33.
157. Chorna N.O. The influence of doping components on the electrochemical hydrogenation of the  $GdFe_{2-x}M_x$  phases /N.O. Chorna, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinsky, V.V.Pavlyuk // III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists current chemical problems (March 25–27, 2020 Vinnytsia, Ukraine) . – P 62.
158. Чорна Н.О. Електрохімічне гідрування інтерметаліду  $GdMn_2$  та його легованих похідних / Н.О. Чорна, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // XXI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії" (20-22 травня 2020 р., Київ) . – С 131.
159. Чорна Н. Електрохімічне гідрування фаз  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$ , ( $R = La, Gd$ ) / Н. Чорна, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк //

---

VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи (16 – 17 жовтня 2020 року» Луцьк, Україна). – С. 44-45.

160. Chorna N. Electrochemical hydrogenation of the  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$  phases ( $R = Y, La, Gd, Tb$ ) / N. Chorna, V. Kordan, V. Nytko, O. Zelinska, I. Tarasiuk, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2020. – Vol. 13 . – P. 78-84.

## ДОДАТОК А

**Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:**

1. **Дичко Н.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К / **Н. Дичко**, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56, Ч. 1. – С. 46–52.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків виконано спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., дифрактограми отримано спільно з доц. Зелінською О.Я., рентгенофазовий аналіз проведено самостійно; обговорення результатів відбувалося за участю всіх авторів; написання та оформлення рукопису статті проведено спільно з доц. Зелінською О.Я. та проф. Павлюком В.В.

2. **Чорна Н.** Кристалічна структура сполуки  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  та електрохімічні властивості / **Н. Чорна**, В. Андраш, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Вісн. Львів.ун-ту. Серія хім. 2018 . – Вип. 59. Ч. 1. – С. 107–114.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків здійснено спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., дифрактограми отримано спільно з студ. Андраш В. та доц. Зелінською О.Я.; рентгенофазовий аналіз зразків проведено самостійно; електрохімічні дослідження здійснено спільно з наук. співроб. Корданом В.М.; обговорення результатів проведено за участю всіх авторів; підготовка рукопису статті до друку здійснено спільно з доц. Зелінською О.Я. та проф. Павлюком В.В.

3. **Chorna N.** Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn and electrochemical hydrogenation of the phases / **N. Chorna**, N. Sagan, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2018. – Vol. 11. – P. 27–33.

*Особистий внесок здобувачки:* зразки синтезовано спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., отримання дифрактограм проведено спільно з студ. Саган Н. та доц. Зелінською О.Я., рентгенофазовий аналіз зразків здійснено самостійно, електрохімічні дослідження – спільно з наук.



співроб. Корданом В.М.; обговорення результатів відбувалося за участю всіх авторів; написання та оформлення рукопису статті проведено спільно з доц. Зелінською О.Я. проф. Павлюком В.В.

4. **Chorna N.** Electrochemical hydrogenation of the  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$  phases ( $R = Y, La, Gd, Tb$ ) / **N. Chorna**, V. Kordan, V. Nytko, O. Zelinska, I. Tarasiuk, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2020. – Vol. 13 . – P. 78–84.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків проведено спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., отримання дифрактограм здійснено спільно з асп. Ниткою В. та наук. співроб. наук. співроб. Тарасюком І.І., рентгенофазовий аналіз проведено самостійно; електрохімічні дослідження, СЕМ та ЕДРС зразків здійснено спільно із наук. співроб. Корданом В.М.; обговорення результатів проведено за участю всіх авторів; написання та оформлення статті проведено спільно з доц. Зелінською О.Я., наук. співроб. Корданом В.М. та проф. Павлюком В.В.

5. **Chorna N.O.** Electrochemical hydrogenation, lithiation and sodiation of the  $GdFe_{2-x}M_x$  and  $GdMn_{2-x}M_x$  intermetallics / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, A.M. Mykhailevych, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, K. Kluziak, R.Ya. Serkiz, V.V. Pavlyuk / Jss.Chem.Chem. Technol. – 2021. – No. 2. – P. 139–149.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків проведено з наук. співроб. Зелінським А.В. та студ. Михайлович А.М., отримання дифрактограм здійснено спільно з наук. співроб. Корданом В.М., рентгенофазовий аналіз здійснено самостійно; проведення електрохімічних досліджень та отримання СЕМ-зображень та ЕДРС зразків проведено спільно з наук. співроб. Корданом В.М. та наук. співроб. Серкізом Р.Я.; дослідження з використанням методу імпедансної спектроскопії проведено у співпраці з д-р Ключак К.; обговорення результатів та підготовка рукопису статті здійснено за участю всіх авторів.

### Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Дичко Н.О.** Дослідження сплавів системи La–Fe–Zn при вмісті цинку 0-70 ат. % Zn / **Н.О. Дичко**, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Матер. II Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вчен. та студ. «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (19-20 жовтня 2012, м. Луцьк, Україна). – С. 59. (стендова доповідь).
2. **Дичко Н.О.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К / **Н.О. Дичко**, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Зб. наук. праць XII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2013» (26-29 травня 2013, м. Львів, Україна). – С. Н24. (стендова доповідь).
3. Sagan N.V. Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn / N.V. Sagan, **N.O. Dychko**, О.Ya, Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Матер. III Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вчен. та студ. «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (24-25 жовтня 2014, м. Луцьк, Україна). – С. 100. (стендова доповідь).
4. **Дичко Н.** Кристалічна і електронна структура сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  / **Н. Дичко**, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Зб. наук. праць XV Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2015» (24-27 травня 2015, м. Львів, Україна). – С. 268. (стендова доповідь).
5. **Dychko N.** Solid solutions on the basis of the binary phases in the {La, Gd}–Fe–Zn systems / **N. Dychko**, N. Sagan, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Proc. Intern. Scient. Congr. “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology” (September 29-October 2, 2015, Lviv, Ukraine). – P. 91. (стендова доповідь).
6. **Dychko N.O.** Phase equilibria in the {La,Gd}–Mn–Zn ternary systems at 0-70 at.% Zn / **N.O. Dychko**, V.V. Andrash, O.Yu. Porodko, O.Ya. Zelinska, V.V. Pavlyuk // Coll. Abs. XIII Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 25-29, 2016, Lviv, Ukraine). – P. 66. (стендова доповідь).
7. **Дичко Н.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Mn–Zn при 500 °С / **Н. Дичко**, В. Андраш , О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк //

- Зб. наук. праць XVI Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2017» (28-29 травня 2017, м. Львів, Україна). – С. Н48. (стендова доповідь).
8. Andrash V. Structural and electrochemical characteristics of the La–Mn–Zn Alloys / V. Andrash, **N. Chorna**, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk, R. Serkiz // Book Abs. XXI Intern. Sem. Phys. Chem. Solids Adv. Mater. (June 10-13, 2018, Częstochowa, Poland). – P. 85. (стендова доповідь).
9. Andrash V. Isothermal section of the La–Mn–Zn phase diagram at 500°C / V. Andrash, **N. Chorna**, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk, R. Serkiz // Тези доп. XX Укр. конф. з неорг. хімії за уч. закорд. учених до 100-річчя засн. Нац. акад. наук Укр. (17-20 вересня 2018, м. Дніпро, Україна). – С. 92. (стендова доповідь).
10. **Чорна Н.О.** Структурні та електрохімічні характеристики фаз  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Fe}_x$  та  $\text{GdZn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,4$  / **Н.О. Чорна**, І.Ю. Думас, Л.В. Мирош, О.Я. Зелінська, В.М. Кордан, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // V Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вчен. та студент. «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (25-26 жовтня 2018, м. Луцьк, Україна). – С. 68–70. (стендова доповідь).
11. **Чорна Н.О.** Синтез та електрохімічне гідрування фаз системи Gd–Fe–Zn із стехіометрією 1:2 / **Н.О. Чорна**, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // II Міжн. (XII Укр.) наук. конф. студ., асп. і молод. учен. «Хімічні проблеми сьогодення» (19-21 березня 2019, м. Вінниця, Україна). – С. 67. (стендова доповідь).
12. **Чорна Н.** Електрохімічні властивості деяких інтерметалідів зі структурою CsCl,  $\text{KHg}_2$  та  $\text{MgCu}_2$  / **Н. Чорна**, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, Г. Ковальські, Р. Серкіз, В. Павлюк // Зб. наук. праць XVII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2019» (2-5 червня 2019, м. Львів, Україна). – С. У9. (усна доповідь).
13. **Chorna N.** Crystal structure of new zinc-rich ternary compounds  $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) / **N. Chorna**, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy,

- V. Kordan, and A. Mar // Coll. Abs. XIV Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine). – P. 119. (стендова доповідь).
14. **Chorna N.O.** The influence of doping components on the electrochemical hydrogenation of the  $GdFe_{2-x}M_x$  phases / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskyu, V.V. Pavlyuk // Book Abs. III Intern. (XIII Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (March 25-27, 2020, Vinnytsia, Ukraine). – P. 62. (стендова доповідь).
15. **Чорна Н.О.** Електрохімічне гідрування інтерметаліду  $GdMn_2$  та його легованих похідних / **Н.О. Чорна**, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Тези допов. XXI Міжнар. конф. студ., асп. та молод. вчен. «Сучасні проблеми хімії» (20-22 травня 2020, м. Київ, Україна). – С. 131. (стендова доповідь).
16. **Chorna N.** Crystal structure of the new ternary compound  $La_3Fe_{6.36}Zn_{29.64}$  / **N. Chorna**, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy, V. Kordan, A. Mar // Book Abs. XXII Intern. Sem. Phys. Chem. Solids (eISPCS'20) (June 17-19, Ukraine, Lviv). – P. 34. (стендова доповідь).
17. **Чорна Н.** Електрохімічне гідрування фаз  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$ , ( $R = La, Gd$ ) / **Н. Чорна**, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Матер. VI Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вч. та студ. «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (16-17 жовтня 2020, м. Луцьк, Україна). – С. 44–45. (стендова доповідь).
18. **Chorna N.O.** Solubility of manganese in the binary La–Zn and Gd–Zn intermetallics / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Book Abs. IV Intern. (XIV Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (CCP-2021) (March 23-25, Vinnytsia, Ukraine). – P. 72. (стендова доповідь).
19. **Чорна Н.О.** Кристалічна структура сполуки  $LaMn_{0,42-0,38}Zn_{0,58-0,62}$  / **Н.О. Чорна**, Г.С. Дмитрів, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк, А. Мар // Зб. наук. праць XVIII Наук. конф «Львівські хімічні

- читання – 2021» (31 травня - 2 червня 2021, м. Львів, Україна). – С. Н34. (стендова доповідь).
20. **Chorna N.** New ternary compound  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Zn}_{1+x}$ ,  $-0.075 \leq x \leq 0.075$  / **N. Chorna**, O. Porodko, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Book Abs. VI Intern. (XVI Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (CCP-2023) (March 21-23, 2023, Vinnytsia, Ukraine). – P. 42. (стендова доповідь).
21. **Чорна Н.** Структурні та електрохімічні характеристики інтерметалідів систем  $\{\text{La, Gd}\}-\{\text{Mn, Fe}\}-\text{Zn}$  / Н. Чорна, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, А. Михайлович, Р. Серкіз, К. Клузяк, В. Павлюк // Зб. наук. праць XIX Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2023» (29-31 травня 2023 року, м. Львів, Україна). – С. 52. (усна доповідь).
22. **Chorna N.** New ternary compounds of the La–Mn–Zn system / **N. Chorna**, V. Andrash, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 25-27, 2023, Lviv, Ukraine). – P. 95. (стендова доповідь).

## ДОДАТОК Б

Результати рентгенофазового аналізу сплавів досліджених систем

Таблиця 1 – Результати рентгенофазового аналізу сплавів системи La–Fe–Zn

№ п/п	Склад сплаву, ат. %	Спостережені фази		
		I	II	III
1	2	3	4	5
1.	La <sub>60</sub> Fe <sub>20</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>βLa</b> $a = 5,286(4) \text{ \AA}$ $V = 147,7(3) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn</b> $a = 3,742(2) \text{ \AA}$ $V = 52,41(7) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
2.	La <sub>40</sub> Fe <sub>40</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,7516(9) \text{ \AA}$ $V = 52,80(4) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,856(1) \text{ \AA}$ $V = 23,29(3) \text{ \AA}^3$	<b>βLa*</b>
3.	La <sub>20</sub> Fe <sub>60</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>Fe</b> $a = 2,8587(9) \text{ \AA}$ $V = 23,36(2) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn*</b>	–
4.	La <sub>50</sub> Fe <sub>20</sub> Zn <sub>30</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,749(2) \text{ \AA}$ $V = 52,69(7) \text{ \AA}^3$	<b>βLa</b> $a = 5,257(5) \text{ \AA}$ $V = 145,3(4) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
5.	La <sub>30</sub> Fe <sub>40</sub> Zn <sub>30</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,7457(8) \text{ \AA}$ $V = 52,55(3) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,857(1) \text{ \AA}$ $V = 23,33(4) \text{ \AA}^3$	–
6.	La <sub>50</sub> Fe <sub>10</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,750(2) \text{ \AA}$ $V = 52,75(8) \text{ \AA}^3$	<b>βLa</b> $a = 5,278(5) \text{ \AA}$ $V = 147,0(4) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
7.	La <sub>30</sub> Fe <sub>30</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,751(1) \text{ \AA}$ $V = 52,78(5) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,8525(6) \text{ \AA}$ $V = 23,21(1) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,653(5) \text{ \AA}$ $b = 7,614(10) \text{ \AA}$ $c = 7,588(12) \text{ \AA}$ $V = 268,8(4) \text{ \AA}^3$
8.	La <sub>20</sub> Fe <sub>40</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,654(4) \text{ \AA}$ $b = 7,613(8) \text{ \AA}$ $c = 7,589(10) \text{ \AA}$ $V = 268,9(3) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,853(1) \text{ \AA}$ $V = 23,2(1) \text{ \AA}^3$	–
9.	La <sub>50</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>45</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,751(2) \text{ \AA}$ $V = 52,77(8) \text{ \AA}^3$	<b>βLa</b> $a = 5,277(3) \text{ \AA}$ $V = 146,9(2) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
10.	La <sub>30</sub> Fe <sub>25</sub> Zn <sub>45</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,7506(11) \text{ \AA}$ $V = 52,76(5) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,652(6) \text{ \AA}$ $b = 7,652(13) \text{ \AA}$ $c = 7,544(15) \text{ \AA}$ $V = 268,5(5) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5
11.	La <sub>10</sub> Fe <sub>40</sub> Zn <sub>50</sub>	<b>LaZn<sub>5</sub></b> $a = 5,449(2) \text{ \AA}$ $c = 4,252(3) \text{ \AA}$ $V = 109,34(9) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,634(6) \text{ \AA}$ $b = 7,598(7) \text{ \AA}$ $c = 7,523(9) \text{ \AA}$ $V = 264,9(3) \text{ \AA}^3$	<b>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>*</b> $a = 8,979(3) \text{ \AA}$ $V = 723,9(7) \text{ \AA}^3$
12.	La <sub>33</sub> Fe <sub>10</sub> Zn <sub>57</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,7506(12) \text{ \AA}$ $V = 52,76(5) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,623(8) \text{ \AA}$ $b = 7,645(11) \text{ \AA}$ $c = 7,559(7) \text{ \AA}$ $V = 267,1(4) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
13.	La <sub>20</sub> Fe <sub>20</sub> Zn <sub>60</sub>	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,660(3) \text{ \AA}$ $b = 7,609(7) \text{ \AA}$ $c = 7,562(7) \text{ \AA}$ $V = 268,1(3) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>	<b>La<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub>*</b>
14.	La <sub>10</sub> Fe <sub>30</sub> Zn <sub>60</sub>	<b>LaZn<sub>5</sub></b> $a = 5,446(2) \text{ \AA}$ $c = 4,258(3) \text{ \AA}$ $V = 109,36(8) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,634(6) \text{ \AA}$ $b = 7,598(7) \text{ \AA}$ $c = 7,523(9) \text{ \AA}$ $V = 264,9(3) \text{ \AA}^3$	<b>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub> *</b>
15.	La <sub>34</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>63</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,7491(18) \text{ \AA}$ $V = 52,70(8) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,666(8) \text{ \AA}$ $b = 7,594(16) \text{ \AA}$ $c = 7,621(14) \text{ \AA}$ $V = 270,0(6) \text{ \AA}^3$	–
16.	La <sub>10</sub> Fe <sub>20</sub> Zn <sub>70</sub>	<b>LaZn<sub>5</sub></b> $a = 5,4535(11) \text{ \AA}$ $c = 4,2567(17) \text{ \AA}$ $V = 109,64(5) \text{ \AA}^3$	<b>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub> *</b> $a = 8,979(3) \text{ \AA}$ $V = 723,9(7) \text{ \AA}^3$	–
17.	La <sub>20</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>75</sub>	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,338(3) \text{ \AA}$ $b = 7,571(6) \text{ \AA}$ $c = 7,547(8) \text{ \AA}$ $V = 265,0(2) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub></b> $a = 9,101(3) \text{ \AA}$ $c = 13,273(5) \text{ \AA}$ $V = 952,1(5) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,860(2) \text{ \AA}$ $V = 23,40(1) \text{ \AA}^3$
18.	La <sub>17</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>78</sub>	<b>La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub></b> $a = 9,093(3) \text{ \AA}$ $c = 13,301(6) \text{ \AA}$ $V = 952,4(6) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,639(2) \text{ \AA}$ $b = 7,584(7) \text{ \AA}$ $c = 7,525(6) \text{ \AA}$ $V = 264,8(2) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,859(1) \text{ \AA}$ $V = 23,38(3) \text{ \AA}^3$
19.	La <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub> Zn <sub>80</sub>	<b>La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub></b> $a = 9,098(4) \text{ \AA}$ $c = 13,293(10) \text{ \AA}$ $V = 952,8(9) \text{ \AA}^3$	–	–

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5
20.	La <sub>11</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>84</sub>	<b>LaZn<sub>5</sub></b> $a = 5,436(3) \text{ \AA}$ $c = 4,257(2) \text{ \AA}$ $V = 109,0(1) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub></b> $a = 9,093(3) \text{ \AA}$ $c = 13,302(7) \text{ \AA}$ $V = 952,5(8) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub></b> *
21.	La <sub>7</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>88</sub>	<b>La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub></b> $a = 9,094(1) \text{ \AA}$ $c = 13,302(3) \text{ \AA}$ $V = 952,8(2) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub></b> $a = 9,093(2) \text{ \AA}$ $c = 8,853(3) \text{ \AA}$ $V = 633,9(3) \text{ \AA}^3$	<b>FeZn<sub>10</sub></b> *
22.	La <sub>33,3</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>61,7</sub>	<b>LaZn<sub>2</sub></b> $a = 4,680(1) \text{ \AA}$ $b = 7,653(2) \text{ \AA}$ $c = 7,529(1) \text{ \AA}$ $V = 269,73(7) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn</b> $a = 3,7516(6) \text{ \AA}$ $V = 52,80(2) \text{ \AA}^3$	–
23.	La <sub>16,6</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>85</sub>	<b>LaZn<sub>5</sub></b> $a = 5,4739(4) \text{ \AA}$ $c = 4,4739(4) \text{ \AA}$ $V = 112,07(2) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub></b> $a = 9,101(3) \text{ \AA}$ $c = 13,273(5) \text{ \AA}$ $V = 952,1(5) \text{ \AA}^3$	–
24.	La <sub>50</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>45</sub>	<b>LaZn</b> $a = 3,758(2) \text{ \AA}$ $V = 53,072(2) \text{ \AA}^3$	<b>βLa</b> $a = 5,284(4) \text{ \AA}$ $V = 147,533(1) \text{ \AA}^3$	–

\* – уточнення параметрів елементарних комірок для цих фаз не проводилось у зв'язку з невеликим вмістом їх у сплавах.

Таблиця 2 – Результати рентгенофазового аналізу сплавів системи La–Mn–Zn

№ п/п	Склад сплаву, ат %	Спостережені фази		
		I	II	III
1	2	3	4	5
1.	La <sub>5</sub> Mn <sub>5</sub> Zn <sub>90</sub>	<b>La<sub>2</sub>Mn<sub>2,25</sub>Zn<sub>14,75</sub></b> $a = 9,0732(6) \text{ \AA}$ $c = 3,2610(11) \text{ \AA}$ $V = 945,43(12) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>13</sub></b> *	–
2.	La <sub>11</sub> Mn <sub>5</sub> Zn <sub>84</sub>	<b>LaZn<sub>5</sub></b> $a = 5,458(1) \text{ \AA}$ $c = 4,291(1) \text{ \AA}$ $V = 110,69(4) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>11</sub></b> *	–
3.	La <sub>10</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>80</sub>	<b>□Mn</b> $a = 8,900(1) \text{ \AA}$ $V = 704,9(2) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 5,455(2) \text{ \AA}$ $c = 4,291(3) \text{ \AA}$ $V = 110,55(2) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>2</sub>Mn<sub>2,25</sub>Zn<sub>14,75</sub></b> *



## Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5
4.	La <sub>10</sub> Mn <sub>20</sub> Zn <sub>70</sub>	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 4,695(4) Å b = 7,644(7) Å c = 7,604(1) Å V = 272,9(4) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>4</sub></b> a = 4,684(2) Å b = 7,623(4) Å c = 7,591(4) Å V = 271,0(1) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>13</sub>*</b>
5.	La <sub>12</sub> Mn <sub>12</sub> Zn <sub>76</sub>	<b>La<sub>2</sub>Mn<sub>2,25</sub>Zn<sub>14,75</sub></b> a = 9,0732(6) Å c = 13,2610(11) Å V = 945,43(12) Å <sup>3</sup>	–	–
6.	La <sub>20</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>70</sub>	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 4,687(1) Å b = 7,662(3) Å c = 7,567(3) Å V = 271,7(2) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 5,4702(12) Å c = 4,2984(12) Å V = 111,39(5) Å <sup>3</sup>	<b>La<sub>2</sub>Mn<sub>2,25</sub>Zn<sub>14,75</sub>*</b>
7.	La <sub>20</sub> Mn <sub>20</sub> Zn <sub>60</sub>	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 4,694(2) Å b = 7,654(3) Å c = 7,575(3) Å V = 272,2(2) Å <sup>3</sup>	<b>αMn</b> a = 8,930(3) Å V = 712,2(4) Å <sup>3</sup>	<b>La<sub>2</sub>Mn<sub>2,25</sub>Zn<sub>14,75</sub>*</b>
8.	La <sub>30</sub> Mn <sub>20</sub> Zn <sub>50</sub>	<b>αMn</b> a = 8,9058(7) Å V = 706,36(10) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 3,7606(6) Å V = 53,18(1) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 4,682(2) Å b = 7,638(4) Å c = 7,562(4) Å V = 270,4(2) Å <sup>3</sup>
9.	La <sub>20</sub> Mn <sub>50</sub> Zn <sub>30</sub>	<b>αMn</b> a = 8,9145(5) Å V = 708,42(7) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 3,7636(5) Å V = 53,31(1) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 4,654(2) Å b = 7,571(6) Å c = 7,868(6) Å V = 277,2(3) Å <sup>3</sup>
10.	La <sub>20</sub> Mn <sub>70</sub> Zn <sub>10</sub>	<b>αMn</b> a = 8,9123(14) Å V = 707,91(19) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 3,7619(13) Å V = 0,053,24(3) Å <sup>3</sup>	<b>La<sub>6</sub>MnZn*</b>
11.	La <sub>30</sub> Mn <sub>30</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>αMn</b> a = 8,9061(15) Å V = 706,4(2) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 3,7606(9) Å V = 53,18(2) Å <sup>3</sup>	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 4,669(2) Å b = 7,620(5) Å c = 7,861(4) Å V = 279,7(3) Å <sup>3</sup>
12.	La <sub>16,6</sub> Mn <sub>2</sub> Zn <sub>81,4</sub>	<b>LaZn<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> a = 5,449(1) Å c = 4,293(1) Å V = 110,40(6) Å <sup>3</sup>	<b>La<sub>2</sub>Mn<sub>2,25</sub>Zn<sub>14,75</sub>*</b>	–

## Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5
13.	$\text{La}_{10,5}\text{Mn}_2\text{Zn}_{87,5}$	<b>LaZn<sub>11-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 1,0642(2) \text{ \AA}$ $c = 6,882(3) \text{ \AA}$ $V = 779,4(3) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>2</sub>Mn<sub>2,25</sub>Zn<sub>14,75</sub>*</b>	–
14.	$\text{La}_{50}\text{Mn}_{10}\text{Zn}_{40}$	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 3,750(1) \text{ \AA}$ $V = 52,73(3) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>6</sub>MnZn</b> $a = 7,1047(7) \text{ \AA}$ $c = 5,4846(6) \text{ \AA}$ $V = 239,75(4) \text{ \AA}^3$	–
15.	$\text{La}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Zn}_{20}$	<b><math>\beta</math>La</b> $a = 5,311(1) \text{ \AA}$ $V = 149,80(9) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>6</sub>MnZn</b> $a = 7,115(2) \text{ \AA}$ $c = 5,482(2) \text{ \AA}$ $V = 240,3(1) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>Mn*</b>
16.	$\text{La}_{10}\text{Mn}_{45}\text{Zn}_{45}$	<b>LaZn<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 5,455(1) \text{ \AA}$ $c = 4,291(1) \text{ \AA}$ $V = 110,59(5) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 4,678(2) \text{ \AA}$ $b = 7,619(4) \text{ \AA}$ $c = 7,578(4) \text{ \AA}$ $V = 270,1(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>Mn</b> $a = 8,897(1) \text{ \AA}$ $V = 704,2(3) \text{ \AA}^3$
17.	$\text{La}_{16,7}\text{Mn}_{5,3}\text{Zn}_{78}$	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 4,685(2) \text{ \AA}$ $b = 7,634(6) \text{ \AA}$ $c = 7,586(7) \text{ \AA}$ $V = 271,3(2) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>2</sub>Mn<sub>2,25</sub>Zn<sub>14,75</sub>*</b>	–
18.	$\text{La}_{16,7}\text{Mn}_{13,3}\text{Zn}_{70}$	<b><math>\alpha</math>Mn</b> $a = 8,899(1) \text{ \AA}$ $V = 704,9(3) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 5,463(8) \text{ \AA}$ $c = 4,292(2) \text{ \AA}$ $V = 110,24(4) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 4,698(4) \text{ \AA}$ $b = 7,645(7) \text{ \AA}$ $c = 7,605(1) \text{ \AA}$ $V = 273,1(4) \text{ \AA}^3$
19.	$\text{La}_{33,3}\text{Mn}_{6,7}\text{Zn}_{60}$	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 4,694(6) \text{ \AA}$ $b = 7,698(19) \text{ \AA}$ $c = 7,599(15) \text{ \AA}$ $V = 274,6(6) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn*</b>	–
20.	$\text{La}_{33,3}\text{Mn}_{16,7}\text{Zn}_{50}$	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 4,701(2) \text{ \AA}$ $b = 7,672(8) \text{ \AA}$ $c = 7,588(6) \text{ \AA}$ $V = 273,7(3) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>Mn*</b>	–
21.	$\text{La}_{33,3}\text{Mn}_{21,7}\text{Zn}_{45}$	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 4,692(3) \text{ \AA}$ $b = 7,634(5) \text{ \AA}$ $c = 7,613(4) \text{ \AA}$ $V = 272,7(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>Mn*</b>	–

## Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5
22.	La <sub>33,3</sub> Mn <sub>26,7</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 4,682(3) \text{ \AA}$ $b = 7,682(7) \text{ \AA}$ $c = 7,599(6) \text{ \AA}$ $V = 273,3(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>Mn*</b>	–
23.	La <sub>33,3</sub> Mn <sub>32,7</sub> Zn <sub>35</sub>	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 4,692(2) \text{ \AA}$ $b = 7,635(7) \text{ \AA}$ $c = 7,633(5) \text{ \AA}$ $V = 273,4(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>Mn</b> $a = 0,8914(5) \text{ \AA}$ $V = 0,7083(7) \text{ \AA}^3$	–
24.	La <sub>50</sub> Mn <sub>5</sub> Zn <sub>45</sub>	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 3,762(2) \text{ \AA}$ $V = 53,26(9) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>6</sub>MnZn</b> $a = 7,1142(6) \text{ \AA}$ $c = 5,4909(7) \text{ \AA}$ $V = 240,68(4) \text{ \AA}^3$	–
25.	La <sub>50</sub> Mn <sub>15</sub> Zn <sub>35</sub>	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 3,7583(4) \text{ \AA}$ $V = 52,08(2) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>6</sub>MnZn</b> $a = 7,132(2) \text{ \AA}$ $c = 5,497(2) \text{ \AA}$ $V = 242, 2(1) \text{ \AA}^3$	–
26.	La <sub>50</sub> Mn <sub>20</sub> Zn <sub>30</sub>	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 3,752(1) \text{ \AA}$ $V = 52,81(4) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>6</sub>MnZn</b> $a = 7,119(1) \text{ \AA}$ $c = 5,491(1) \text{ \AA}$ $V = 241, 04(8) \text{ \AA}^3$	–
27.	La <sub>50</sub> Mn <sub>30</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>La<sub>6</sub>MnZn</b> $a = 7,126(3) \text{ \AA}$ $c = 5,491(3) \text{ \AA}$ $V = 241, 5(2) \text{ \AA}^3$	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 3,7584(4) \text{ \AA}$ $V = 53,09(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta</math>La</b> $a = 5,301(2) \text{ \AA}$ $V = 149,0(2) \text{ \AA}^3$
28.	La <sub>60</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>30</sub>	<b>LaZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 3,757(2) \text{ \AA}$ $V = 53,01(7) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta</math>La</b> $a = 5,301(2) \text{ \AA}$ $V = 149,0(2) \text{ \AA}^3$	<b>La<sub>6</sub>MnZn</b> $a = 7,176(2) \text{ \AA}$ $c = 5,534(1) \text{ \AA}$ $V = 206,8(1) \text{ \AA}^3$
29.	La <sub>70</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>La<sub>6</sub>MnZn</b> $a = 7,108(2) \text{ \AA}$ $c = 5,495(1) \text{ \AA}$ $V = 240,45(9) \text{ \AA}^3$	–	–
30.	La <sub>33</sub> Mn <sub>2</sub> Zn <sub>65</sub>	<b>LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub></b> $a = 4,683(2) \text{ \AA}$ $b = 7,633(4) \text{ \AA}$ $c = 7,559(6) \text{ \AA}$ $V = 270,2(2) \text{ \AA}^3$	–	–

\* – уточнення параметрів елементарних комірок для цих фаз не проводилось у зв'язку з невеликим вмістом їх у сплавах.

Таблиця 3 – Результати рентгенофазового аналізу сплавів системи Gd–Fe–Zn

№ за/п	Склад сплаву, ат %	Спостережені фази		
		I	II	III
1	2	3	4	5
1.	Gd <sub>5</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>90</sub>	<b>Gd<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub></b> $a = 8,982(2) \text{ \AA}$ , $c = 8,771(3) \text{ \AA}$ , $V = 612,9(3) \text{ \AA}^3$	<b>Zn</b> $a = 0,9760(2) \text{ \AA}$ , $c = 1,8084(9) \text{ \AA}$ , $V = 1,49(8) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>3</sub></b> $a = 06,709(2) \text{ \AA}$ , $b = 04,433(2) \text{ \AA}$ , $c = 10,148(7) \text{ \AA}$ , $V = 301,8(2) \text{ \AA}^3$
2.	Gd <sub>7,5</sub> Zn <sub>82,5</sub> Fe <sub>10</sub>	<b>Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub></b> $a = 8,976(2) \text{ \AA}$ , $c = 13,138(4) \text{ \AA}$ , $V = 916,6(4) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub></b> $a = 14,287(5) \text{ \AA}$ , $c = 14,287(5) \text{ \AA}$ , $V = 2484 (18) \text{ \AA}^3$	<b>FeZn<sub>10</sub>*</b>
3.	Gd <sub>10</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>85</sub>	<b>Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub></b> $a = 14,286(4) \text{ \AA}$ , $c = 14,017(9) \text{ \AA}$ , $V = 2477(14) \text{ \AA}^3$	<b>FeZn<sub>10</sub>*</b>	–
4.	Gd <sub>12,5</sub> Fe <sub>12,5</sub> Zn <sub>75</sub>	<b>Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub></b> $a = 8,975(1) \text{ \AA}$ , $c = 13,136(1) \text{ \AA}$ , $V = 916,8(1) \text{ \AA}^3$	–	–
5.	Gd <sub>10</sub> Fe <sub>70</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>~Gd<sub>18</sub>Fe<sub>67</sub>Zn<sub>15</sub></b> $a = 14,308(3) \text{ \AA}$ , $c = 14,049(8) \text{ \AA}$ , $V = 2482,0 (3) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,8624(6) \text{ \AA}$ , $V = 23,45(1) \text{ \AA}^3$	–
6.	Gd <sub>10</sub> Fe <sub>80</sub> Zn <sub>10</sub>	<b>Fe</b> $a = 2,8625(9) \text{ \AA}$ , $V = 23,46(2) \text{ \AA}^3$	<b>~Gd<sub>18</sub>Fe<sub>67</sub>Zn<sub>15</sub></b> $a = 1,4,299(4) \text{ \AA}$ , $c = 1,4,01(4) \text{ \AA}$ , $V = 2480,0(2) \text{ \AA}^3$	–
7.	Gd <sub>16,5</sub> Fe <sub>63,5</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>~Gd<sub>18</sub>Fe<sub>67</sub>Zn<sub>15</sub></b> $a = 14,31(1) \text{ \AA}$ , $c = 1,402(4) \text{ \AA}$ , $V = 2483 (6) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,8626(3) \text{ \AA}$ , $V = 23,459(8) \text{ \AA}^3$	–
8.	Gd <sub>16,5</sub> Fe <sub>53,5</sub> Zn <sub>30</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,5928(6) \text{ \AA}$ , $V = 46,38(2) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 04,482(3) \text{ \AA}$ , $b = 7,199(3) \text{ \AA}$ , $c = 7,552(4) \text{ \AA}$ , $V = 244,2(2) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,859(1) \text{ \AA}$ , $V = 23,36(2) \text{ \AA}^3$
9.	Gd <sub>16,5</sub> Fe <sub>43,5</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,497(3) \text{ \AA}$ , $b = 7,202(4) \text{ \AA}$ , $c = 7,562(4) \text{ \AA}$ , $V = 244,9(2) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,8651(3) \text{ \AA}$ , $V = 23,518(7) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub>*</b>

Продовження табл. 3

1	2	3	4	5
10.	$\text{Gd}_{15}\text{Fe}_{15}\text{Zn}_{70}$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,499(4) \text{ \AA}$ , $b = 7,198(6) \text{ \AA}$ , $c = 7,562(6) \text{ \AA}$ , $V = 244,8(2) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,866(2) \text{ \AA}$ , $V = 23,53(5) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub>*</b>
11.	$\text{Gd}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Zn}_{60}$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,497(3) \text{ \AA}$ , $b = 7,207(6) \text{ \AA}$ , $c = 7,562(7) \text{ \AA}$ , $V = 245,1(2) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,8601(7) \text{ \AA}$ , $V = 23,39(2) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub>*</b>
12.	$\text{Gd}_{20}\text{Fe}_{30}\text{Zn}_{50}$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,500(3) \text{ \AA}$ , $b = 7,196(5) \text{ \AA}$ , $c = 7,569(5) \text{ \AA}$ , $V = 245,1(2) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,590(2) \text{ \AA}$ , $V = 46,26(6) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub>*</b>
13.	$\text{Gd}_{22}\text{Fe}_{55}\text{Zn}_{23}$	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,381(1) \text{ \AA}$ , $V = 402,0(2) \text{ \AA}^3$	<b>GdFe<sub>3</sub></b> $a = 5,156(2) \text{ \AA}$ , $c = 24,60(2) \text{ \AA}$ , $V = 566,4(6) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,588(1) \text{ нм}$ , $V = 46,19(5) \text{ \AA}^3$
14.	$\text{Gd}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Zn}_{10}$	<b>Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub></b> $a = 14,306(5) \text{ \AA}$ , $c = 14,00(2) \text{ \AA}$ , $V = 2490(11) \text{ \AA}^3$	–	–
15.	$\text{Gd}_{22,5}\text{Fe}_{67,5}\text{Zn}_{10}$	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,383(2) \text{ \AA}$ , $V = 402,4(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdFe<sub>3</sub></b> $a = 5,153(2) \text{ \AA}$ , $c = 24,595(2) \text{ \AA}$ , $V = 565,6(5) \text{ \AA}^3$	<b>~Gd<sub>18</sub>Fe<sub>67</sub>Zn<sub>15</sub>*</b>
16.	$\text{Gd}_{25}\text{Fe}_{50}\text{Zn}_{25}$	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,381(2) \text{ \AA}$ , $V = 402,01(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,5891(9) \text{ \AA}$ , $V = 46,24(4) \text{ \AA}^3$	<b>~Gd<sub>18</sub>Fe<sub>67</sub>Zn<sub>15</sub>*</b>
17.	$\text{Gd}_{25}\text{Fe}_{35}\text{Zn}_{40}$	<b>GdZn</b> $a = 3,590(4) \text{ \AA}$ , $V = 46,27(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,497(8) \text{ \AA}$ , $b = 7,19(2) \text{ \AA}$ , $c = 7,61(1) \text{ \AA}$ , $V = 245,9(5) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
18.	$\text{Gd}_{21,5}\text{Fe}_{10}\text{Zn}_{68,5}$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,495(3) \text{ \AA}$ , $b = 7,193(4) \text{ \AA}$ , $c = 7,559(4) \text{ \AA}$ , $V = 244,4(2) \text{ \AA}^3$	<b>Fe</b> $a = 2,8601(7) \text{ \AA}$ , $V = 23,39(2) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub>*</b>

1	2	3	4	5
19.	Gd <sub>32</sub> Fe <sub>9</sub> Zn <sub>59</sub>	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,502(2) \text{ \AA}$ , $b = 7,19(1) \text{ \AA}$ , $c = 7,557(7) \text{ \AA}$ , $V = 244,7(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,5902(8) \text{ \AA}$ , $V = 46,28(3) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
20.	Gd <sub>33,33</sub> Fe <sub>10</sub> Zn <sub>56,67</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,5898(6) \text{ \AA}$ , $V = 46,26(2) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,504(2) \text{ \AA}$ , $b = 7,205(9) \text{ \AA}$ , $c = 7,568(5) \text{ \AA}$ , $V = 245,6(2) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
21.	Gd <sub>33,33</sub> Fe <sub>20</sub> Zn <sub>46,67</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,5886(7) \text{ \AA}$ , $V = 46,21(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,487(4) \text{ \AA}$ , $b = 7,175(8) \text{ \AA}$ , $c = 2,443(2) \text{ \AA}$ , $V = 244,3(3) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
22.	Gd <sub>33,33</sub> Fe <sub>33</sub> Zn <sub>33,67</sub>	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,381(2) \text{ \AA}$ , $V = 402,0 (2) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,5893(7) \text{ \AA}$ , $V = 46,24(3) \text{ \AA}^3$	<b>Fe*</b>
23.	Gd <sub>33,33</sub> Fe <sub>46,67</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,5879(5) \text{ \AA}$ , $V = 46,19(2) \text{ \AA}^3$	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,376(2) \text{ \AA}$ , $V = 401,4(3) \text{ \AA}^3$	~ <b>Gd<sub>18</sub>Fe<sub>67</sub>Zn<sub>15</sub>*</b>
24.	Gd <sub>33,33</sub> Fe <sub>53,67</sub> Zn <sub>10</sub>	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,378(2) \text{ \AA}$ , $V = 401,7(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,582(1) \text{ \AA}$ , $V = 45,95 \text{ \AA}^3$	~ <b>Gd<sub>18</sub>Fe<sub>67</sub>Zn<sub>15</sub>*</b>
25.	Gd <sub>50</sub> Fe <sub>10</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>GdZn</b> $a = 0358,5(1) \text{ \AA}$ , $V = 46,08(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,371(3) \text{ \AA}$ , $V = 400,4(5) \text{ \AA}^3$	<b>Gd</b> $a = 3,618(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,761(2) \text{ \AA}$ , $V = 65,30(4) \text{ \AA}^3$
26.	Gd <sub>50</sub> Fe <sub>20</sub> Zn <sub>30</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,589(1) \text{ \AA}$ , $V = 46,25(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,377(2) \text{ \AA}$ , $V = 401,4(2) \text{ \AA}^3$	<b>Gd</b> $a = 3,628(2) \text{ \AA}$ , $c = 5,762(4) \text{ \AA}$ , $V = 65,67(6) \text{ \AA}^3$
27.	Gd <sub>50</sub> Fe <sub>30</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,376(2) \text{ \AA}$ , $V = 401,3(4) \text{ \AA}^3$	<b>Gd</b> $a = 3,620(2) \text{ \AA}$ , $c = 5,771(7) \text{ \AA}$ , $V = 65,50(9) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,777(2) \text{ \AA}$ , $V = 457,6(9) \text{ \AA}^3$
28.	Gd <sub>50</sub> Fe <sub>40</sub> Zn <sub>10</sub>	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,380(2) \text{ \AA}$ , $V = 402,0(3) \text{ \AA}^3$	<b>Gd</b> $a = 3,633(2) \text{ \AA}$ , $c = 5,771(4) \text{ \AA}$ , $V = 659,6(7) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,586(6) \text{ \AA}$ , $V = 46,1(2) \text{ \AA}^3$

## Продовження таблиці 3

	2	3	4	5
29.	Gd <sub>33,3</sub> Fe <sub>64,7</sub> Zn <sub>2</sub>	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,3796(2) \text{ \AA}$ , $V = 401,98(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdFe<sub>3</sub>*</b>	–
30.	Gd <sub>50</sub> Fe <sub>2</sub> Zn <sub>48</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,5897(1) \text{ \AA}$ , $V = 46,26(1) \text{ \AA}^3$	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,38(2) \text{ \AA}$ , $V = 402, 0 (3) \text{ \AA}^3$	<b>Gd</b> $a = 3,620(2) \text{ \AA}$ , $c = 5,759(6) \text{ \AA}$ , $V = 65,4(8) \text{ \AA}^3$
31.	Gd <sub>33,3</sub> Zn <sub>64,7</sub> Fe <sub>2</sub>	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 3,5897(1) \text{ \AA}$ , $V = 46,26(1) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>3</sub></b> $a = 6,828(2) \text{ \AA}$ , $b = 4,419(2) \text{ \AA}$ , $c = 10,089(1) \text{ \AA}$ , $V = 304,41(4) \text{ \AA}^3$	–
32.	Gd <sub>33,3</sub> Zn <sub>66,7</sub>	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,503(2) \text{ \AA}$ , $b = 7,20(3) \text{ \AA}$ , $c = 7,56(5) \text{ \AA}$ , $V = 245,1(2) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>3</sub>*</b>	–
33.	GdFe <sub>2</sub>	<b>GdFe<sub>2</sub></b> $a = 7,376(2) \text{ \AA}$ , $V = 401,4(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdFe<sub>3</sub>*</b>	–
34.	Gd <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,592(7) \text{ \AA}$ , $V = 46,3(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,504(2) \text{ \AA}$ , $b = 7,20(9) \text{ \AA}$ , $c = 7,57(5) \text{ \AA}$ , $V = 245, 0 (2) \text{ \AA}^3$	–

\* – уточнення параметрів елементарних комірок для цих фаз не проводилось у зв'язку з невеликим вмістом їх у сплавах.

Таблиця 4 – Результати рентгенофазового аналізу сплавів системи Gd–Mn–Zn

№ п/п	Склад сплаву, ат %	Спостережені фази		
		I	II	III
1	2	3	4	5
1	Gd <sub>5</sub> Mn <sub>5</sub> Zn <sub>90</sub>	<b>GdZn<sub>12</sub></b> $a = 8,889(1) \text{ \AA}$ $c = 5,1961(8) \text{ \AA}$ $V = 410.6(1) \text{ \AA}^3$	<b>Zn</b> $a = 2,6624(4) \text{ \AA}$ $c = 4,938 \text{ \AA}$ $V = 30,317(9) \text{ \AA}^3$	–
2	Gd <sub>10</sub> Mn <sub>5</sub> Zn <sub>85</sub>	<b>Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub></b> $a = 14.291(2) \text{ \AA}$ $c = 4.046(6) \text{ \AA}$ $V = 2484.6(8) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub></b> $a = 9.0018(6) \text{ \AA}$ $c = 8.750(1) \text{ \AA}$ $V = 614.08(8) \text{ \AA}^3$	–

Продовження таблиці 4

1	2	3	4	5
3	Gd <sub>10</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>80</sub>	<b>Gd<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub></b> $a = 9,0732(6) \text{ \AA}$ , $c = 13,2610(11) \text{ \AA}$ , $V = 945,43(12) \text{ \AA}^3$	–	–
4	Gd <sub>10</sub> Mn <sub>20</sub> Zn <sub>70</sub>	<b>GdZn<sub>12</sub></b> $a = 8,920 (3) \text{ \AA}$ $c = 5,214 (2) \text{ \AA}$ $V = 414,9(2) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub></b> $a = 8,996(1) \text{ \AA}$ $b = 8,800 (3) \text{ \AA}$ $V = 616,8 (2) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub></b> $a = 4,4235(8) \text{ \AA}$ $b = 8,820(2) \text{ \AA}$ $c = 3,086(2) \text{ \AA}$ $V = 510,6 (1) \text{ \AA}^3$
5	Gd <sub>10</sub> Mn <sub>30</sub> Zn <sub>60</sub>	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,9036(3) \text{ \AA}$ $V = 705,84(7) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub></b> $a = 4,4163(9) \text{ \AA}$ $b = 8,819(2) \text{ \AA}$ $c = 13,086(2) \text{ \AA}$ $V = 509,7(1) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>3</sub></b> $a = 6,704(1) \text{ \AA}$ $b = 4,4425(6) \text{ \AA}$ $c = 10,165(2) \text{ \AA}$ $V = 302,80(7) \text{ \AA}^3$
6	Gd <sub>10</sub> Mn <sub>45</sub> Zn <sub>45</sub>	<b>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub></b> $a = 4,4202(4) \text{ \AA}$ $b = 8,8204(6) \text{ \AA}$ $c = 13,045(1) \text{ \AA}$ $V = 508,62(5) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,9051(1) \text{ \AA}$ $V = 706,19(3) \text{ \AA}^3$	–
7	Gd <sub>10</sub> Mn <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub>	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,9042(1) \text{ \AA}$ $V = 705,97(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,5109(7) \text{ \AA}$ $b = 7,2110(7) \text{ \AA}$ $c = 7,589(1) \text{ \AA}$ $V = 246,88(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>12</sub></b> $a = 8,6121(5) \text{ \AA}$ $c = 4,7643 \text{ \AA}$ $V = 353,36(4) \text{ \AA}^3$
8	Gd <sub>7</sub> Mn <sub>83</sub> Zn <sub>10</sub>	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,509(2) \text{ \AA}$ $b = 7,197(2) \text{ \AA}$ $c = 7,614(2) \text{ \AA}$ $V = 247,16(7) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub></b> $a = 4,4133(7) \text{ \AA}$ $b = 8,834(2) \text{ \AA}$ $c = 13,067(2) \text{ \AA}$ $V = 509,52(9) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,9045 \text{ \AA}$ $V = 706,04 \text{ \AA}^3$
9	Gd <sub>16</sub> Mn <sub>5</sub> Zn <sub>79</sub>	<b>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub></b> $a = 4.4273(2) \text{ \AA}$ $b = 8.8269(8) \text{ \AA}$ $c = 3.069(1) \text{ \AA}$ $V = 510.75(4) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub></b> $a = 14.3260(5) \text{ \AA}$ $c = 14.029(2) \text{ \AA}$ $V = 2493.5(3) \text{ \AA}^3$	–
10	Gd <sub>20</sub> Mn <sub>5</sub> Zn <sub>75</sub>	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4.498(2) \text{ \AA}$ $b = 7.216(4) \text{ \AA}$ $c = 7,647(6) \text{ \AA}$ $V = 248,2(2) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub></b> $a = 4.4260(4) \text{ \AA}$ $b = 8.838(1) \text{ \AA}$ $c = 13.079(1) \text{ \AA}$ $V = 511.65(6) \text{ \AA}^3$	–
11	Gd <sub>20</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>70</sub>	<b>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub></b> $a = 4,4124(2) \text{ \AA}$ $b = 8,8474(3) \text{ \AA}$ $c = 13,0575(6) \text{ \AA}$ $V = 509,76(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,8986(5) \text{ \AA}$ $V = 704,6(1) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>3</sub>*</b>



Продовження таблиці 4

1	2	3	4	5
12	Gd <sub>20</sub> Mn <sub>20</sub> Zn <sub>60</sub>	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,9057 \text{ \AA}$ $V = 706,3(1) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub></b> $a = 4,4239(4) \text{ \AA}$ $b = 8,936(1) \text{ \AA}$ $c = 13,043(1) \text{ \AA}$ $V = 515,66(7) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,5126(3) \text{ \AA}$ $b = 2,2137(5) \text{ \AA}$ $c = 7,607(1) \text{ \AA}$ $V = 75,99(1) \text{ \AA}^3$
13	Gd <sub>20</sub> Mn <sub>30</sub> Zn <sub>50</sub>	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,5130(5) \text{ \AA}$ $b = 2,2144(8) \text{ \AA}$ $c = 7,604(2) \text{ \AA}$ $V = 75,99(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,9031 \text{ \AA}$ $V = 705,72(9) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub>*</b>
14	Gd <sub>20</sub> Mn <sub>50</sub> Zn <sub>30</sub>	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,9052(1) \text{ \AA}$ $V = 706,19(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,51296(9) \text{ \AA}$ $b = 2,2139(1) \text{ \AA}$ $c = 7,6059(4) \text{ \AA}$ $V = 75,994(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>12</sub>*</b>
15	Gd <sub>20</sub> Mn <sub>60</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub></b> $a = 12,5781(2) \text{ \AA}$ $V = 1989,97(9) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,5131(1) \text{ \AA}$ $b = 2,2140(2) \text{ \AA}$ $c = 7,6062(5) \text{ \AA}$ $V = 76,001(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>12</sub>*</b>
16	Gd <sub>20</sub> Mn <sub>70</sub> Zn <sub>10</sub>	<b>GdMn<sub>2</sub></b> $a = 7,7699(2) \text{ \AA}$ $V = 469,09(3) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub></b> $a = 12,5782(2) \text{ \AA}$ $V = 1990,0(1) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b>
17	Gd <sub>25</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>65</sub>	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,5129(1) \text{ \AA}$ $b = 2,2136(2) \text{ \AA}$ $c = 7,6068(5) \text{ \AA}$ $V = 75,992(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>3</sub></b> $a = 6,774(5) \text{ \AA}$ $b = 4,4254(2) \text{ \AA}$ $c = 10,1419(8) \text{ \AA}$ $V = 301,94(2) \text{ \AA}^3$	–
18	Gd <sub>33</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>57</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,60096(6) \text{ \AA}$ $V = 46,93(2) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,5129(1) \text{ \AA}$ $b = 2,2137(2) \text{ \AA}$ $c = 7,6064(4) \text{ \AA}$ $V = 75,991(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdMnZn</b> $a = 4,1901(5) \text{ \AA}$ $c = 7,102(5) \text{ \AA}$ $V = 107,99(4) \text{ \AA}^3$
19	Gd <sub>33</sub> Mn <sub>27</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,581(3) \text{ \AA}$ $V = 45,92(10) \text{ \AA}^3$	<b>GdMnZn</b> $a = 4,182(1) \text{ \AA}$ $c = 7,041(8) \text{ \AA}$ $V = 106,6(1) \text{ \AA}^3$	–
20	Gd <sub>33</sub> Mn <sub>40</sub> Zn <sub>27</sub>	<b>GdMn<sub>2</sub></b> $a = 7,7689(2) \text{ \AA}$ $V = 468,91(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdMnZn</b> $a = 4,196(6) \text{ \AA}$ $c = 7,039(7) \text{ \AA}$ $V = 107,37(6) \text{ \AA}^3$	–

## Продовження таблиці 4

21	Gd <sub>33</sub> Mn <sub>47</sub> Zn <sub>10</sub>	<b>GdMn<sub>2</sub></b> $a = 7,75511(9) \text{ \AA}$ $V = 466,40(2) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub></b> $a = 12,5038(2) \text{ \AA}$ $V = 1954,9(1) \text{ \AA}^3$	<b>GdMnZn</b> $a = 4,1982(9) \text{ \AA}$ $c = 7,060(6) \text{ \AA}$ $V = 107,77(7) \text{ \AA}^3$
22	Gd <sub>50</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>40</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,6024(3) \text{ \AA}$ $V = 46,75(1) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6206(8) \text{ \AA}$ $c = 5,7622(12) \text{ \AA}$ $V = 65,42(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>2</sub></b> $a = 7,7472(4) \text{ \AA}$ $V = 464,99(7) \text{ \AA}^3$
23	Gd <sub>50</sub> Mn <sub>20</sub> Zn <sub>30</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,6009(2) \text{ \AA}$ $V = 46,693(8) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6279(4) \text{ \AA}$ $c = 5,7644(16) \text{ \AA}$ $V = 65,70(2) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>2</sub></b> $a = 7,7616(3) \text{ \AA}$ $V = 467,58(5) \text{ \AA}^3$
24	Gd <sub>60</sub> Mn <sub>20</sub> Zn <sub>20</sub>	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6280(2) \text{ \AA}$ $c = 5,7640(9) \text{ \AA}$ $V = 65,702(10) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>2</sub></b> $a = 7,7508(3) \text{ \AA}$ $V = 465,63(6) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,6008(1) \text{ \AA}$ $V = 46,89(4) \text{ \AA}^3$
25	Gd <sub>7</sub> Mn <sub>88</sub> Zn <sub>5</sub>	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,9051(1) \text{ \AA}$ $V = 706,19(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>12</sub></b> $a = 8,6282(6) \text{ \AA}$ $c = 4,7460(8) \text{ \AA}$ $V = 353,32(5) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub></b> $a = 12,5063(6) \text{ \AA}$ $V = 1956,1(3) \text{ \AA}^3$
26	Gd <sub>20</sub> Mn <sub>75</sub> Zn <sub>5</sub>	<b>Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub></b> $a = 12,5781(3) \text{ \AA}$ $V = 1990,0(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>12</sub></b> $a = 8,6235(3) \text{ \AA}$ $c = 4,7819(3) \text{ \AA}$ $V = 355,61(3) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,9052(1) \text{ \AA}$ $V = 706,19(3) \text{ \AA}^3$
27	Gd <sub>33</sub> Mn <sub>7</sub> Zn <sub>60</sub>	<b>GdZn<sub>2</sub></b> $a = 4,5129(1) \text{ \AA}$ $b = 2,2137(2) \text{ \AA}$ $c = 7,6064(5) \text{ \AA}$ $V = 75,991(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,6010(1) \text{ \AA}$ $V = 46,695(2) \text{ \AA}^3$	–
28	Gd <sub>33,3</sub> Mn <sub>33,3</sub> Zn <sub>33,3</sub>	<b>GdMnZn</b> $a = 4,192(2) \text{ \AA}$ $c = 7,08(1) \text{ \AA}$ $V = 107,8(1) \text{ \AA}^3$	–	–
29	Gd <sub>33</sub> Mn <sub>47</sub> Zn <sub>20</sub>	<b>GdMn<sub>2</sub></b> $a = 7,7689(1) \text{ \AA}$ $V = 468,91(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6302(2) \text{ \AA}$ $c = 5,7879(36) \text{ \AA}$ $V = 66,058(8) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn*</b> $a = 3,60106(7) \text{ \AA}$ $V = 46,697(3) \text{ \AA}^3$
30	Gd <sub>33</sub> Mn <sub>52</sub> Zn <sub>15</sub>	<b><math>\alpha</math>-Mn</b> $a = 8,90517(9) \text{ \AA}$ $V = 706,19(2) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub></b> $a = 12,5778(2) \text{ \AA}$ $V = 1989,86(8) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6305(2) \text{ \AA}$ $c = 5,7749(6) \text{ \AA}$ $V = 65,918(8) \text{ \AA}^3$

## Продовження таблиці 4

1	2	3	4	5
31	Gd <sub>33</sub> Mn <sub>63</sub> Zn <sub>4</sub>	<b>GdMn<sub>2</sub></b> $a = 7,7318(2) \text{ \AA}$ $V = 462,16(8) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6281(2) \text{ \AA}$ $c = 5,7644(3) \text{ \AA}$ $V = 65,714(4) \text{ \AA}^3$	—
32	Gd <sub>50</sub> Mn <sub>5</sub> Zn <sub>45</sub>	<b>GdZn</b> $a = 3,6009(1) \text{ \AA}$ $V = 46,690(3) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6280(1) \text{ \AA}$ $c = 5,7640(3) \text{ \AA}$ $V = 65,704(4) \text{ \AA}^3$	—
33	Gd <sub>50</sub> Mn <sub>30</sub> Zn <sub>20</sub>	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6281(1) \text{ \AA}$ $c = 5,736(3) \text{ \AA}$ $V = 65,702(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,6010(1) \text{ \AA}$ $V = 46,694(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>2</sub>*</b>
34	Gd <sub>50</sub> Mn <sub>40</sub> Zn <sub>10</sub>	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6280(1) \text{ \AA}$ $c = 5,7637(3) \text{ \AA}$ $V = 65,703(5) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,6008(1) \text{ \AA}$ $V = 46,688(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>2</sub>*</b>
35	Gd <sub>60</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>30</sub>	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6280(1) \text{ \AA}$ $c = 5,750(3) \text{ \AA}$ $V = 65,714(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,6008(1) \text{ \AA}$ $V = 46,688(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>2</sub>*</b>
36	Gd <sub>70</sub> Mn <sub>10</sub> Zn <sub>20</sub>	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6281(1) \text{ \AA}$ $c = 5,7637(3) \text{ \AA}$ $V = 65,703(4) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,6010(1) \text{ \AA}$ $V = 46,694(6) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>2</sub>*</b>
37	Gd <sub>60</sub> Mn <sub>30</sub> Zn <sub>10</sub>	<b><math>\alpha</math>-Gd</b> $a = 3,6280(1) \text{ \AA}$ $c = 5,7638(3) \text{ \AA}$ $V = 65,703(5) \text{ \AA}^3$	<b>GdZn</b> $a = 3,6008(1) \text{ \AA}$ $V = 46,88(3) \text{ \AA}^3$	<b>GdMn<sub>2</sub>*</b>
38	Gd <sub>10,5</sub> Mn <sub>5</sub> Zn <sub>84,5</sub>	<b>Gd<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub></b> $a = 8,988(1) \text{ \AA}$ $b = 8,811(2) \text{ \AA}$ $V = 616,5(2) \text{ \AA}^3$	<b>Zn<sub>1-x-y</sub>Gd<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>*</b>	—
39	Gd <sub>33,3</sub> Mn <sub>66,7</sub>	<b>GdMn<sub>2</sub></b> $a = 7,7362(9) \text{ \AA}$ $V = 463,0(2) \text{ \AA}^3$	<b>Gd<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>*</b>	—

\* – уточнення параметрів елементарних комірок для цих фаз не проводилось у зв'язку з невеликим вмістом їх у сплавах.

## ДОДАТОК В

## Характеристика міжатомних відстаней і координаційних чисел атомів у структурах деяких сполук

Таблиця 5 – Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі сполуки  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$ 

Атом		$\delta$ , Å	КЧ	Атом		$\delta$ , Å	КЧ
La1	2Zn5	3,160(5)	20	Zn1	2Fe2	2,4946(4)	8
	2Fe1	3,191(10)			2Zn2	2,704(15)	
	2Zn2	3,234(14)			2Zn2	3,135(14)	
	2Fe2	3,271(11)			2Fe1	3,171(14)	
	2Zn5	3,285(5)		Zn3	2Fe2	2,546(8)	12
	4Zn4	3,355(4)			2Zn4	2,7023(8)	
	2Zn6	3,394(5)			2Zn6	2,725(6)	
	4Zn3	3,422(4)			2Fe1	2,759(9)	
Fe1	Zn6	2,589(14)	13	2Zn5	2,774(4)	13	
	Fe1	2,614(18)		2Zn2	2,885(13)		
	2Zn3	2,759(9)		Zn4	2Zn6		2,611(5)
	2Zn4	2,773(9)			2Zn3		2,702(8)
	2Fe2	2,822(9)			2Zn5	2,751(6)	
	2Zn2	2,899(16)			2Fe1	2,773(12)	
	Fe2	3,072(18)		2Zn2	2,785(15)	13	
	Zn1	3,171(15)		2Fe2	2,803(8)		
La1	3,191(13)	La1	3,355(4)				
Fe2	Zn1	2,495(14)	13	Zn5	Zn5	2,666(6)	12
	2Zn3	2,546(8)			Zn6	2,705(3)	
	Zn2	2,642(18)			2Zn6	2,750(4)	
	Fe2	2,774(18)			2Zn4	2,751(6)	
	2Zn4	2,803(8)			2Zn3	2,774(4)	
	2Fe1	2,822(17)			2Zn5	2,894(6)	
	2Zn6	2,899(11)			La1	3,160(5)	
	Fe1	3,072(18)			La1	3,285(5)	
La1	3,271(14)	Zn6	2Zn2	2,522(9)	12		
Zn2	2Zn6		2,522(9)	Fe1		2,589(14)	
	Fe2		2,642(18)	2Zn4		2,611(6)	
	Zn2		2,699(19)	Zn5		2,705(6)	
	Zn1		2,704(15)	2Zn3		2,725(4)	
	Zn2		2,733(20)	2Zn5		2,750(6)	
	2Zn4		2,785(7)	2Fe2		2,899(11)	
	2Zn3		2,885(9)				
	2Fe1	2,899(16)					
Zn1	3,135(14)						
La1	3,234(14)						

Таблиця 6 – Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі  
 $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$

АТОМ		$\delta, \text{Å}$	КЧ	АТОМ		$\delta, \text{Å}$	КЧ
La	M1	3,094(7)	19	Zn1	2M2	2,604(1)	12
	6Zn1	3,2038(2)			2Zn1	2,692(4)	
	3Zn2	3,274(3)			2Zn2	2,731(3)	
	3Zn2	3,335(3)			2Zn2	2,773(3)	
	3M2	3,453(2)			2M1	3,019(4)	
	3Zn2	3,524(3)			2La	3,204(4)	
M1	M1	2,734(12)	14	Zn2	2M2	2,630(2)	12
	3M2	2,752(2)			2Zn2	2,641(2)	
	3Zn2	2,825(3)			2Zn1	2,7319(3)	
	6Zn1	3,019(4)			2Zn1	2,773(3)	
	La	3,093(7)			M1	2,825(3)	
M2	4Zn1	2,604(1)	12		3La	3,524(3)	
	4Zn2	2,630(2)					
	2M1	2,752(2)					
	2La	3,453(2)					

M1(60% Mn + 40% Zn), M2(35% Mn + 65% Zn)

Таблиця 7 – Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі  
 $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x, x = 0,36$

АТОМ		$\delta, \text{Å}$	КЧ	АТОМ		$\delta, \text{Å}$	КЧ
La	6Zn	3,1444(5)	18	M	4Zn	2,6603(4)	12
	12M	3,4671(4)			4M	2,7232(4)	
Zn	6M	2,6603(4)	12		4La	3,4671(4)	
	3Zn	3,1446(5)					
	3La	3,1444(5)					

M = 12 % Mn + 88 % Zn.

Таблиця 8. – Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі  
 $\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$

АТОМ		$\delta, \text{Å}$	КЧ
La	6La	3,7785(4)	14
	8M1	3,2723(3)	
M1	6M1	3,7785(4)	14
	8La	3,2723(3)	

Таблиця 9. – Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі  
LaMn<sub>0,38</sub>Zn<sub>0,62</sub>

Атом		$\delta$ , Å	КЧ
La	6La	3,7741(3)	14
	8M1	3,2685(3)	
M1	6M1	3,7741(3)	14
	8La	3,2685(3)	

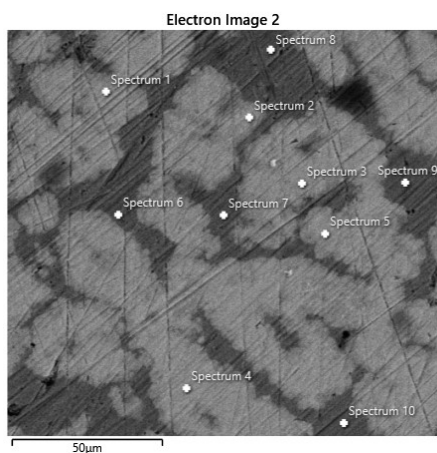
Таблиця 10 – Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі  
сполуки Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub>

Атом		$\delta$ , Å	КЧ	Атом		$\delta$ , Å	КЧ
Gd1	Zn2	3,094(3)	19	Fe2	6Zn3	2,680(1)	12
	2Zn3	3,173(2)			3M1	3,4000(4)	
	4Zn3	3,174(2)			3M1	3,4013(4)	
	3Zn4	3,232(1)		Zn3	2M1	2,585(1)	10
	2Zn4	3,356(1)			2M1	2,586(1)	
	Zn4	3,357(2)			2Zn3	2,680(1)	
	3Fe1	3,419(1)			2Zn4	2,723(2)	
	3Zn4	3,451(2)			2Zn4	2,737(2)	
M1	2Zn3	2,585(1)	12	2Gd1	3,174(2)	12	
	2Zn3	2,586(1)		Zn4	2Zn4		2,564(1)
	4Zn4	2,633(1)			2M1		2,633(1)
	Zn2	2,741(1)			2Zn3		2,723(2)
	Zn2	2,742(1)			2Zn3		2,737(2)
	2Gd1	3,419(1)			Zn2		2,852(2)
Zn2	Zn2	2,643(4)	14		Gd1	3,232(1)	
	3M1	2,742(1)		Gd1	3,357(2)		
	3Zn4	2,853(1)		Gd1	3,451(2)		
	6Zn3	2,988(2)					
	Gd1	3,094(3)					

Таблиця 11 – Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі сполуки  $Gd_2Mn_2Zn_{15}$

Атом		$\delta$ , Å	КЧ	Атом		$\delta$ , Å	КЧ		
Gd	Mn1	3,03(5)	20	<i>M</i>	2Zn3	2,5954(1)	12		
	Zn1	3,154(17)			2Zn3	2,5963(2)			
	2Zn3	3,1909(6)			2Zn4	2,6293(3)			
	2Zn3	3,1914(4)			2Zn4	2,6298(3)			
	2Zn3	3,1918(3)			Mn1	2,712(16)			
	2Zn4	3,2258(5)			Mn1	2,714(16)			
	Zn4	3,2264(5)			Zn1	2,750(6)			
	2Zn4	3,3494(6)			Zn1	2,752(6)			
	Zn4	3,3500(5)			Zn3	<i>M</i>		2,5954(1)	12
	<i>M</i>	3,4419(3)				<i>M</i>		2,5963(1)	
	2 <i>M</i>	3,4425(3)		2Zn3		2,6541(4)			
	Zn4	3,4819(6)			2Zn4	2,7334(6)			
	2Zn4	3,4824(5)			2Zn4	2,7719(5)			
Zn1	Zn1	2,62(2)	14	2Zn1	2,961(8)				
	Mn1	2,74(6)		2Gd	3,1909(4)				
	<i>M</i>	2,750(6)		Zn4	2Zn4		2,5878(5)	12	
	2 <i>M</i>	2,751(6)			2 <i>M</i>		2,6293(3)		
	3Zn4	2,862(7)			2Zn3		2,7334(5)		
	2Zn3	2,960(8)			2Zn3		2,7719(5)		
	4Zn3	2,961(8)			Mn1		2,817(18)		
Mn1	3 <i>M</i>	2,712(15)	14	Zn1	2,862(7)				
	Zn1	2,75(6)		Gd	3,2258(5)				
	2Zn4	2,816(19)		Gd	3,3500(5)				
	Zn4	2,817(18)							
	Mn1	2,87(8)							
	6Zn3	3,018(3)							

## SEM-зображення та результати ЕДРС зразків

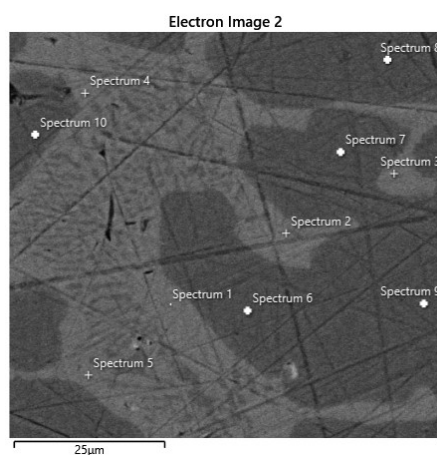
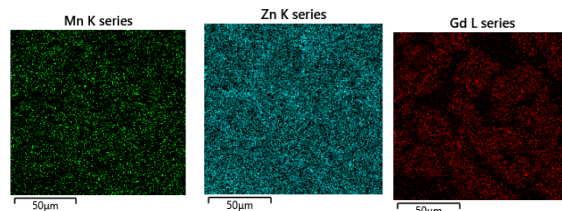
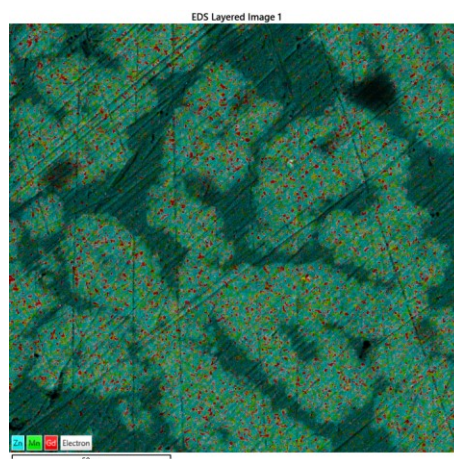


### 1. $Gd_5Mn_5Zn_{90}$

Інтегральний склад:  $Gd_{5,5}Mn_{4,2}Zn_{90,3}$ ;

світла фаза:  $Gd_{10,0(4)}Mn_{2,6(3)}Zn_{87,4(5)}$ ;

темна фаза:  $Gd_{0,4(4)}Mn_{1,2(4)}Zn_{98,4(5)}$ .

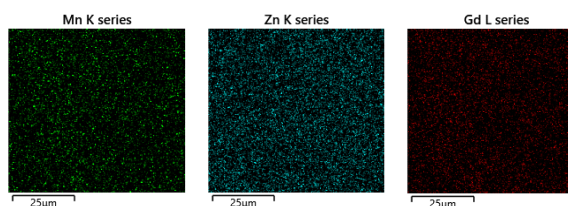
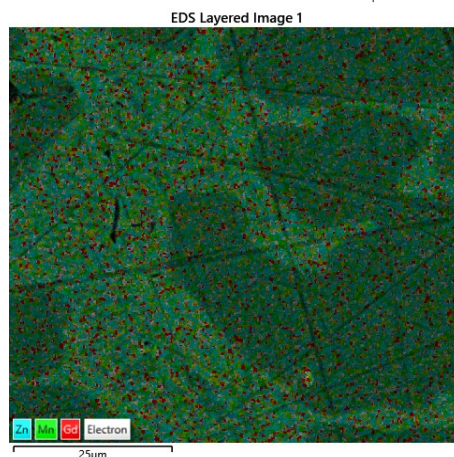


### 2. $Gd_{10}Mn_5Zn_{85}$

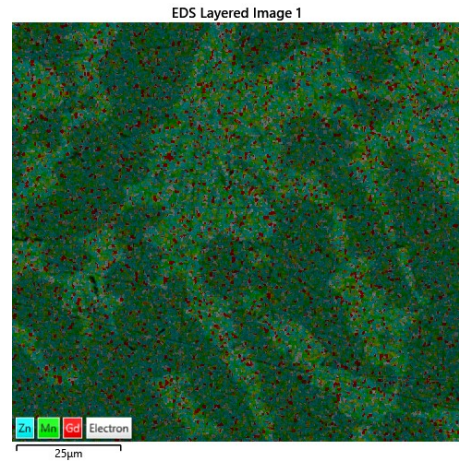
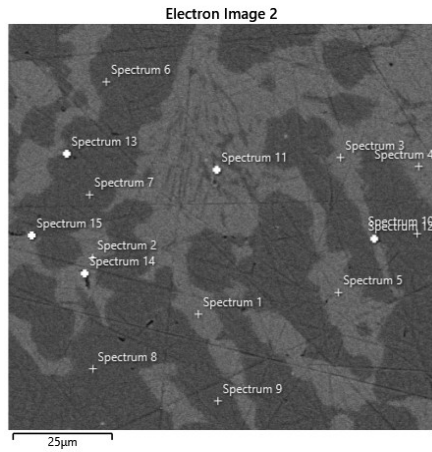
Інтегральний склад:  $Gd_{11,54}Mn_{3,23}Zn_{85,22}$ ;

світла фаза:  $Gd_{17,4(5)}Mn_{1,5(6)}Zn_{81,1(5)}$ ;

темна фаза:  $Gd_{10,6(2)}Mn_{3,2(4)}Zn_{86,2(3)}$ .







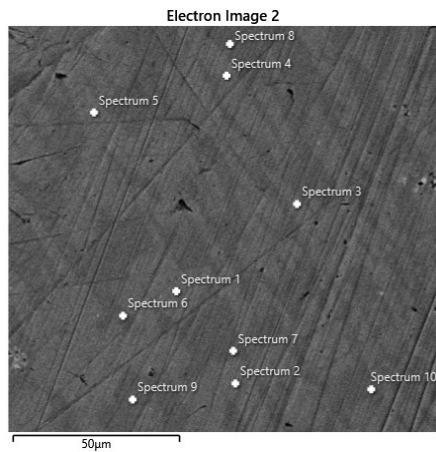
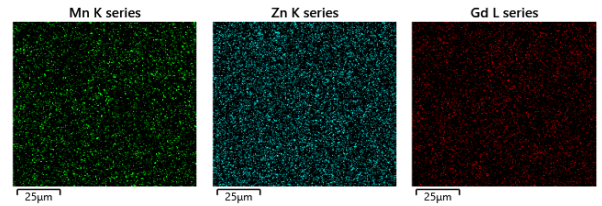
### 3. $Gd_{10}Mn_{10}Zn_{80}$

Інтегральний склад:  $Gd_{10,18}Mn_{6,02}Zn_{83,80}$ ;

світла фаза:  $Gd_{17,2(4)}Mn_{0,9(6)}Zn_{81,9(7)}$ ;

темна фаза:  $Gd_{10,4(2)}Mn_{2,2(6)}Zn_{87,4(6)}$ ;

чорна фаза:  $Gd_{3,9(6)}Mn_{0,8(6)}Zn_{95,3(5)}$ .

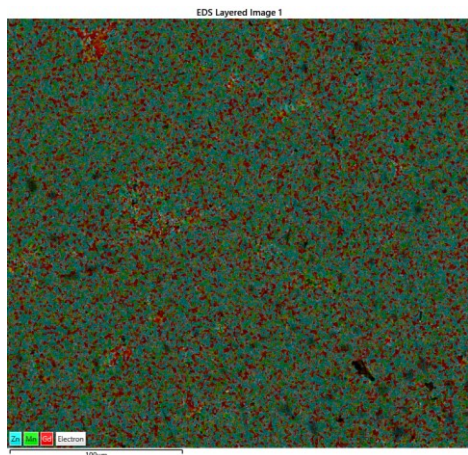
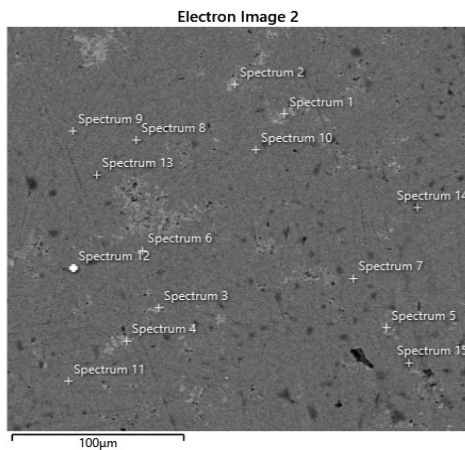
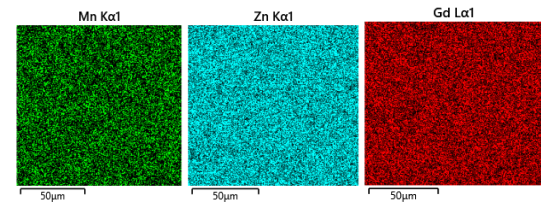


### 10. $Gd_{20}Mn_5Zn_{75}$

Інтегральний склад:  $Gd_{19,7}Mn_{6,7}Zn_{73,6}$ ;

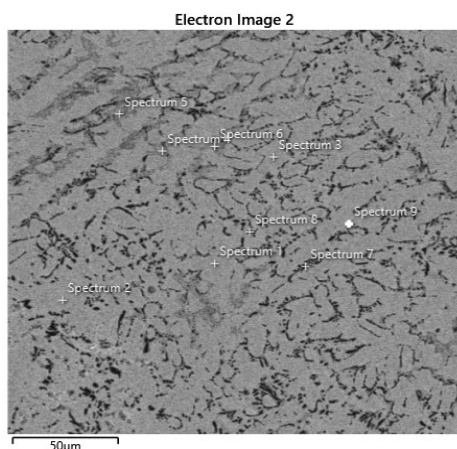
світла фаза:  $Gd_{31,9}Zn_{62,9}Mn_{5,2}$ ;

темна фаза:  $Gd_{18,1(3)}Mn_{6,7(5)}Zn_{75,2(7)}$



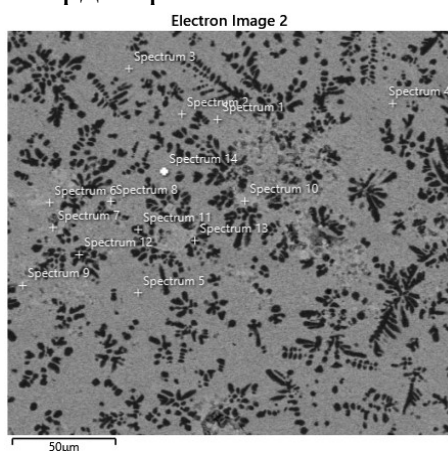
### 11. $Gd_{20}Mn_{10}Zn_{70}$

Інтегральний склад:  $Gd_{21,82}Mn_{6,71}Zn_{71,47}$ ;  
 світла фаза: (Gd)\* евтектика з великим  
 вмістом Gd;  
 сіра основна:  $Gd_{22,0(5)}Mn_{6(1)}Zn_{72(1)}$ .



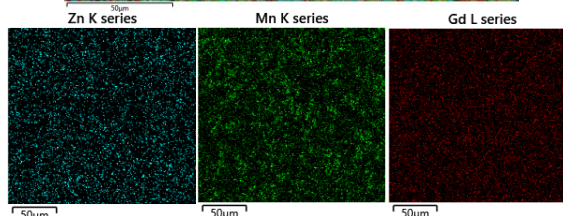
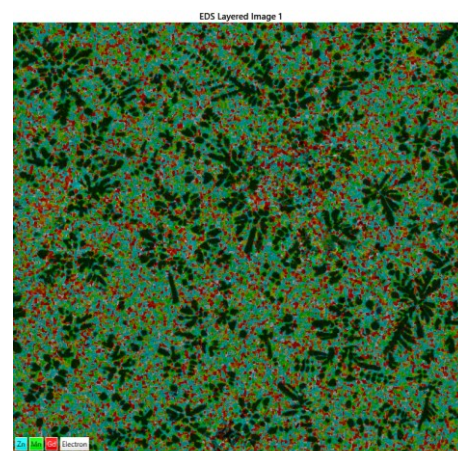
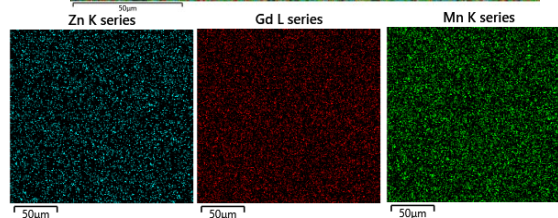
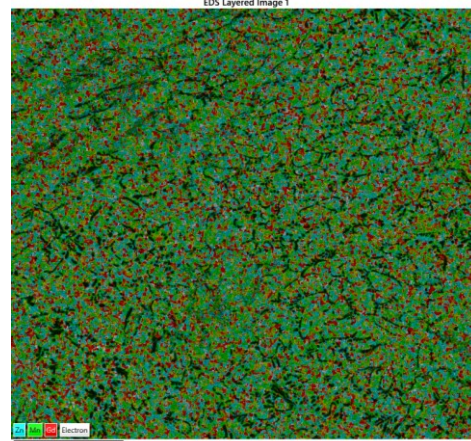
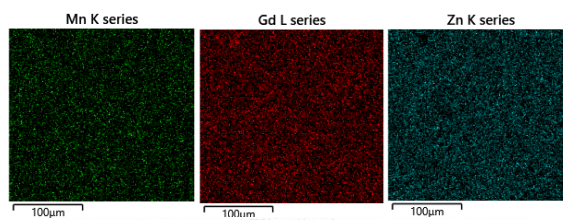
#### 14. $Gd_{20}Mn_{50}Zn_{30}$

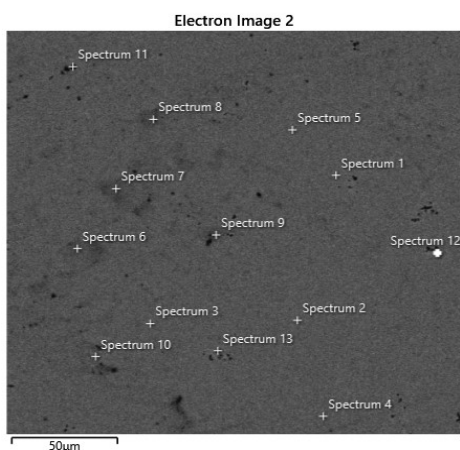
Інтегральний склад:  $Gd_{24,27}Mn_{45,12}Zn_{30,61}$ ;  
 сіра основна:  $Gd_{29(2)}Mn_{41(1)}Zn_{30(1)}$ ;  
 темно сіра (окиснена):  
 $Gd_{19(1)}Mn_{45(2)}Zn_{36(1)}$ ;  
 темна: твердий розчин на основі Mn.



#### 15. $Gd_{20}Mn_{60}Zn_{20}$

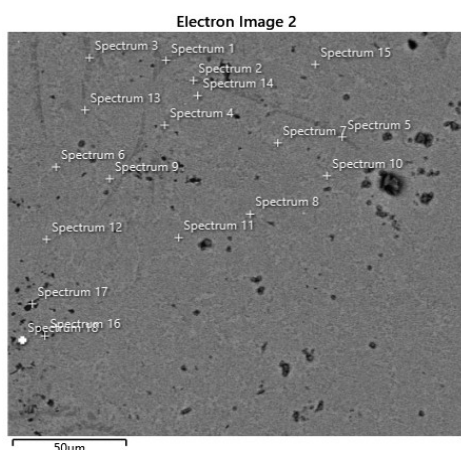
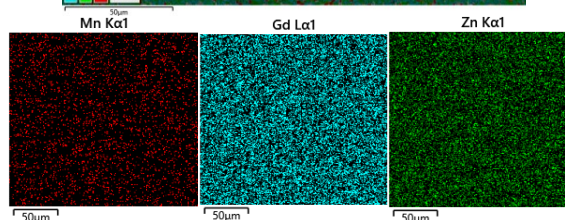
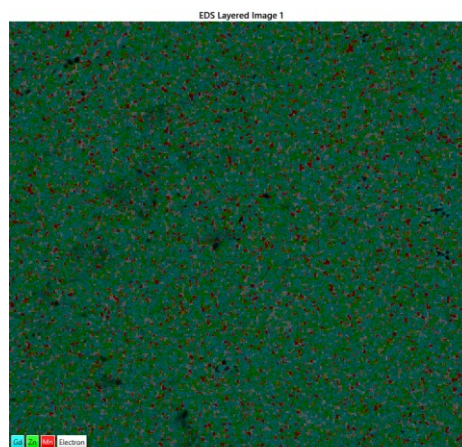
Інтегральний склад:  $Gd_{21,38}Mn_{48,03}Zn_{30,59}$ ;  
 сіра основна:  $Gd_{32,6(6)}Mn_{38,3(6)}Zn_{29,1(7)}$ ;  
 темна сіра (окиснена):  $Gd_{23(1)}Mn_{48(1)}Zn_{29(1)}$ ;  
 чорні крапління: твердий розчин на  
 основі Mn.





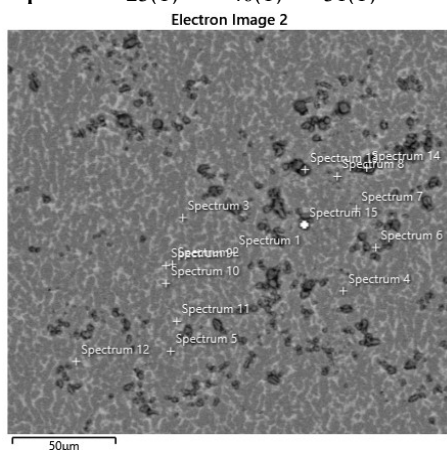
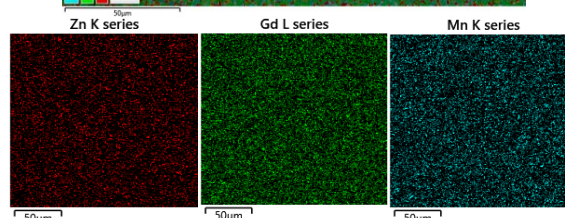
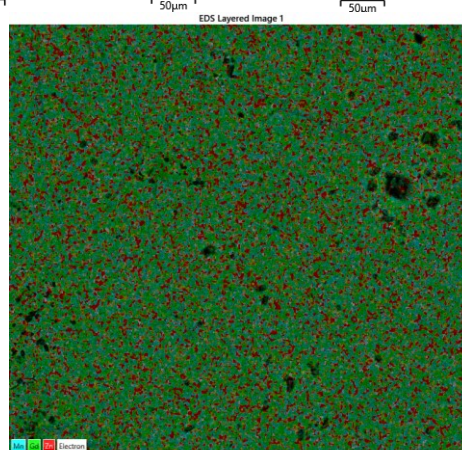
### 17. $Gd_{25}Mn_{10}Zn_{65}$

сіра основна:  $Gd_{32,4(4)}Mn_{4,2(6)}Zn_{63,4(7)}$ ;  
чорні вкраплення: твердий розчин на основі Mn.

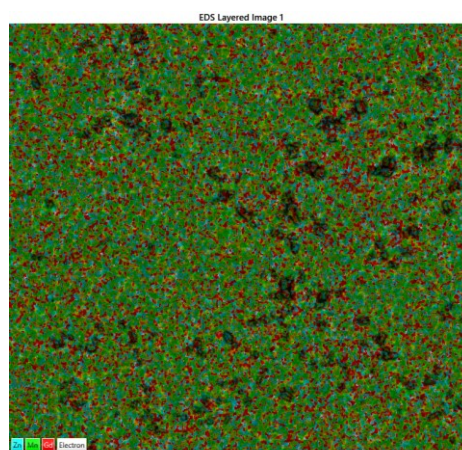


### 19. $Gd_{33}Mn_{27}Zn_{40}$

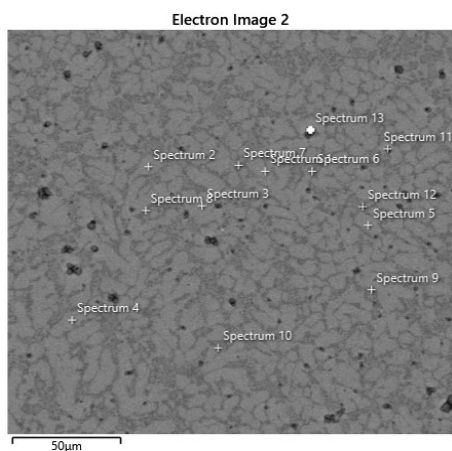
Інтегральний склад:  $Gd_{42,47}Mn_{25,62}Zn_{31,91}$   
сіра світла:  $Gd_{48,1(3)}Mn_{4,0(7)}Zn_{47,9(7)}$ ;  
сіра основна:  $Gd_{34,4(4)}Mn_{30,9(7)}Zn_{34,7(7)}$ ;  
темна сіра:  $Gd_{23(1)}Mn_{46(1)}Zn_{31(1)}$ .



### 20. $Gd_{33}Mn_{40}Zn_{27}$

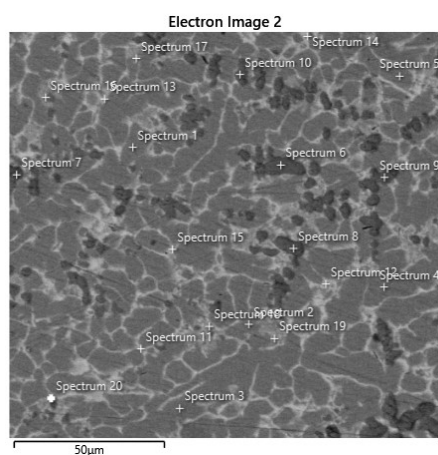


Інтегральний склад:  $Gd_{40,79}Mn_{51,49}Zn_{7,71}$   
 сіра світла:  $Gd_{32,3(2)}Mn_{60,9(6)}Zn_{6,8(8)}$ ;  
 сіра основна:  $Gd_{31,6(6)}Mn_{32,9(9)}Zn_{35,5(8)}$ .



### 28. $Gd_{33,3}Mn_{33,3}Zn_{33,3}$

Інтегральний склад:  $Gd_{43,32}Mn_{14,73}Zn_{41,96}$ ;  
 Сіра світла:  $Gd_{48,1(5)}Mn_{5,1(8)}Zn_{46,8(7)}$ ;  
 Сіра:  $Gd_{34,1(3)}Mn_{32,8(6)}Zn_{33,1(9)}$ .



### 34. $Gd_{50}Mn_{40}Zn_{10}$

Інтегральний склад:  $Gd_{48,3}Mn_{43,9}Zn_{7,8}$ ;  
 основна фаза:  $Gd_{32,7(2)}Mn_{63,1(4)}Zn_{4,2(7)}$ ;  
 темна фаза: оксиди Gd і Zn;  
 світлі фази:  $Gd_{14,6(4)}Mn_{79,0(5)}Zn_{6,4(6)}$ ;  
 Склад потрійної евтектики:  
 $Gd_{95,6(2)}Mn_{2,0(4)}Zn_{2,4(4)}$ .

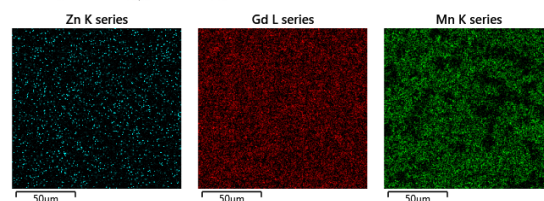
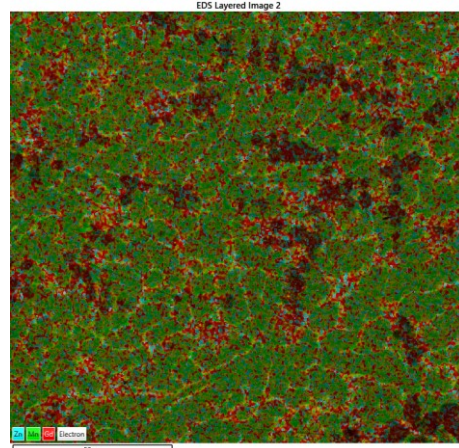
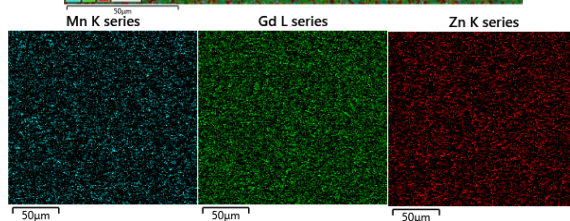
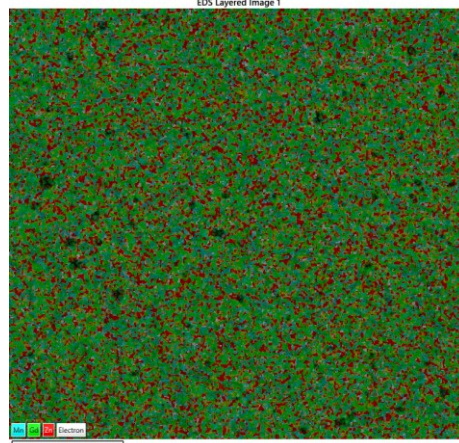
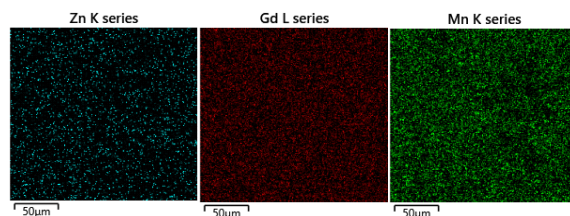
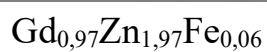
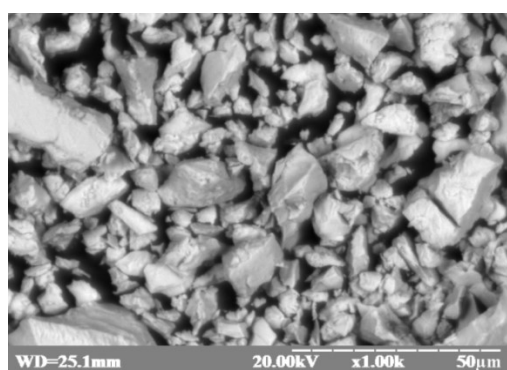
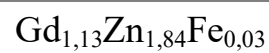
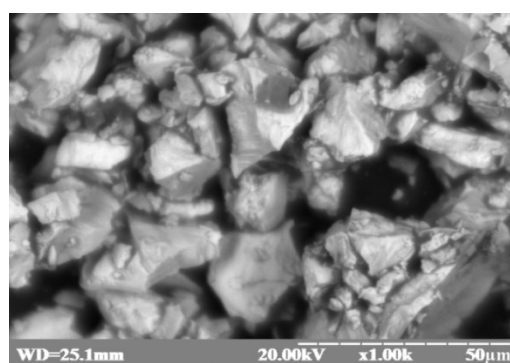


Рисунок 1 – СЕМ-зображення (детектор зворотно відбитих електронів) і розподіл елементів по поверхні зразків системи Gd–Mn–Zn

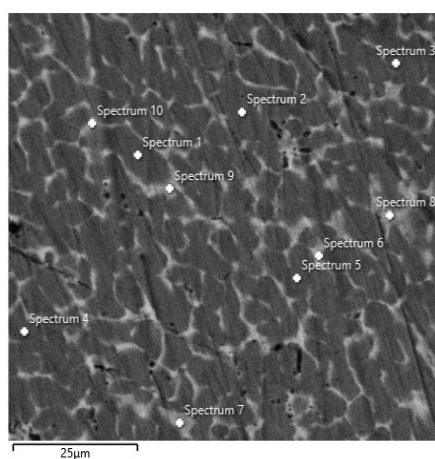


*a*

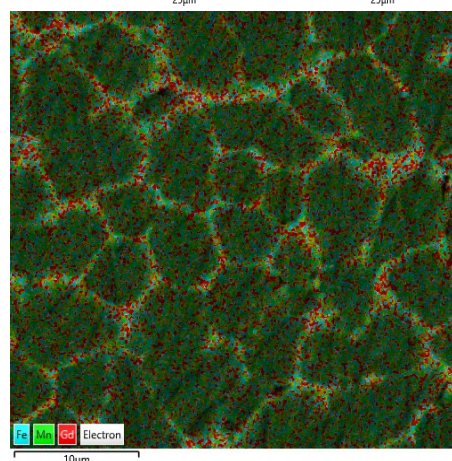
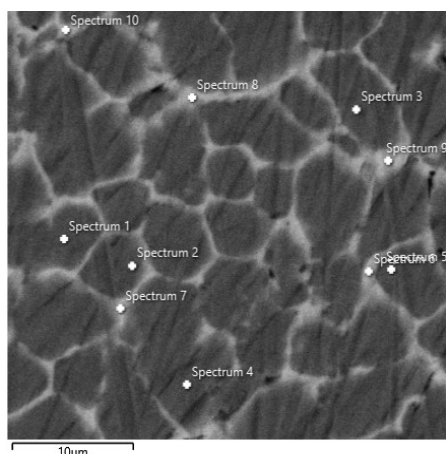
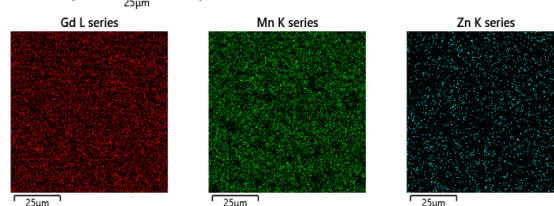
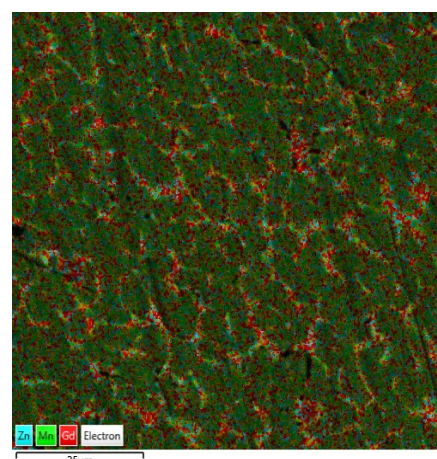


*б*

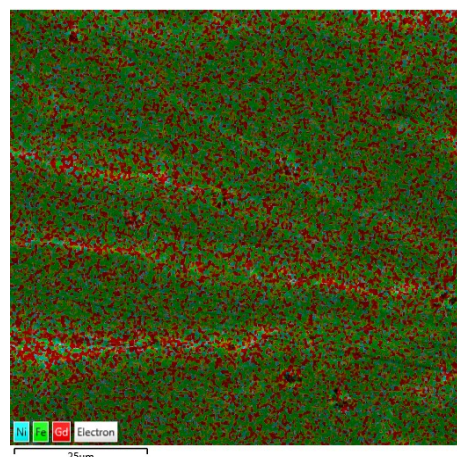
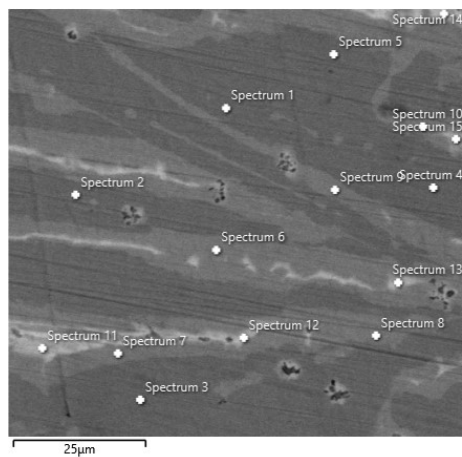
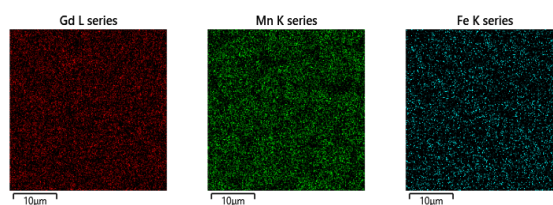
Рисунок 2 – СЕМ-зображення шліфа сплаву складу  $\text{Gd}_{33,3}\text{Zn}_{64,72}\text{Fe}_2$  до (а) та після (б) електрохімічного гідрування.



Інтегральний склад:  
 $\text{Gd}_{35,1}\text{Mn}_{61,6}\text{Zn}_{3,3}$



Інтегральний склад:  
 $Gd_{35,7}Mn_{61,7}Fe_{2,6}$



$Gd_{33,3}Fe_{64,7}Ni_2$

Інтегральний склад:  $Gd_{32,9}Fe_{64,5}Ni_{2,6}$

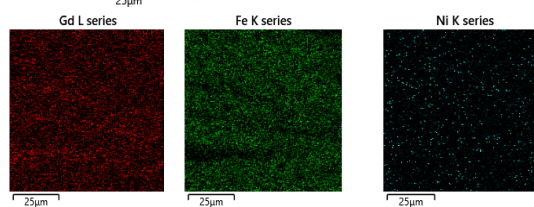


Рисунок 3 – СЕМ-зображення (детектор зворотно відбитих електронів) і розподіл елементів по поверхні зразків системи Gd–Mn–Zn

## ДОДАТОК Г

## Електрохімічні характеристики ХДЕЕ з електродом на основі досліджених фаз

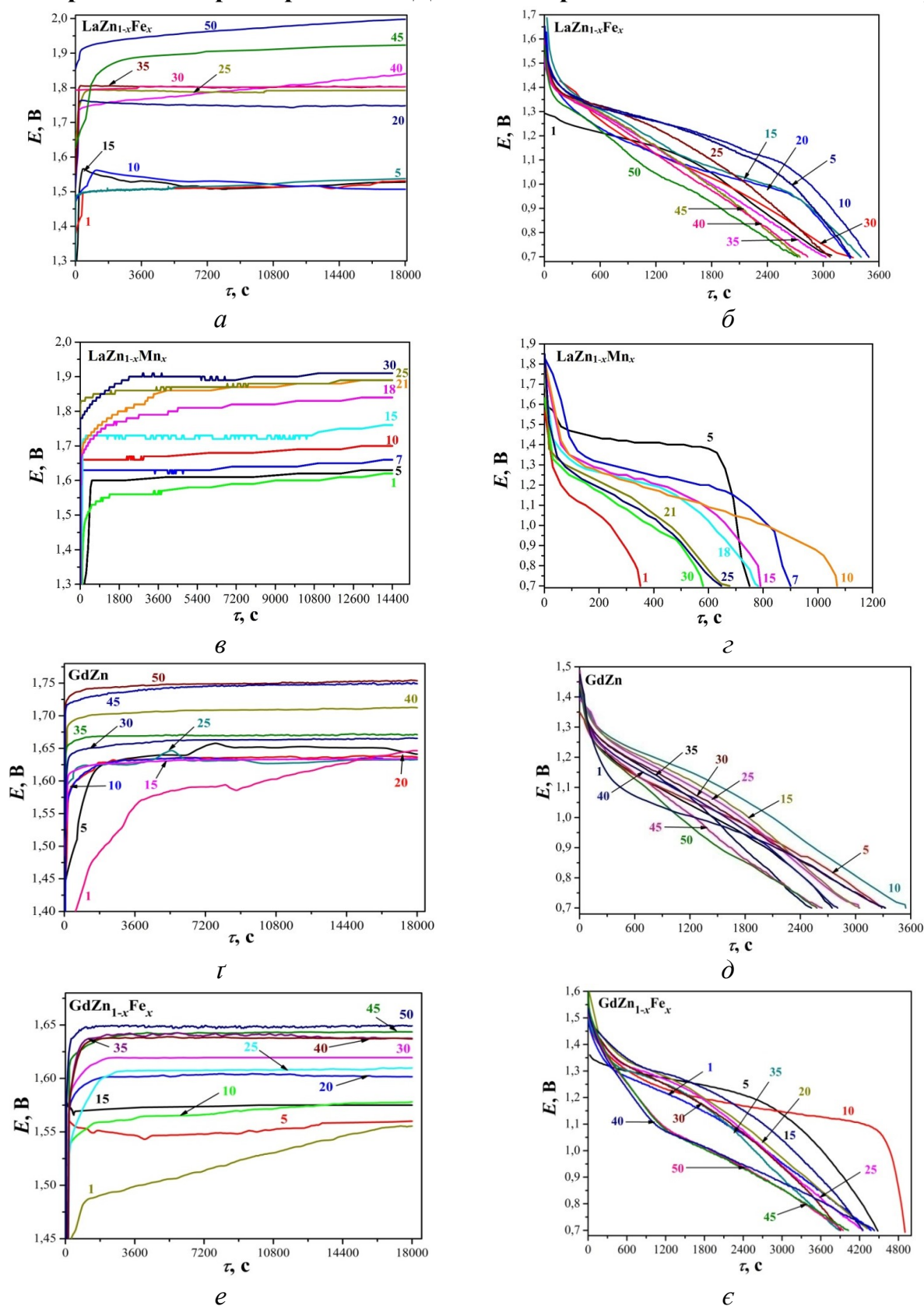


Рисунок 4 – Вибрані зарядні та розрядні криві ХДЕЕ з електродом на основі зразків із структурою типу CsCl (цифрою позначено номер циклу заряду чи розряду).

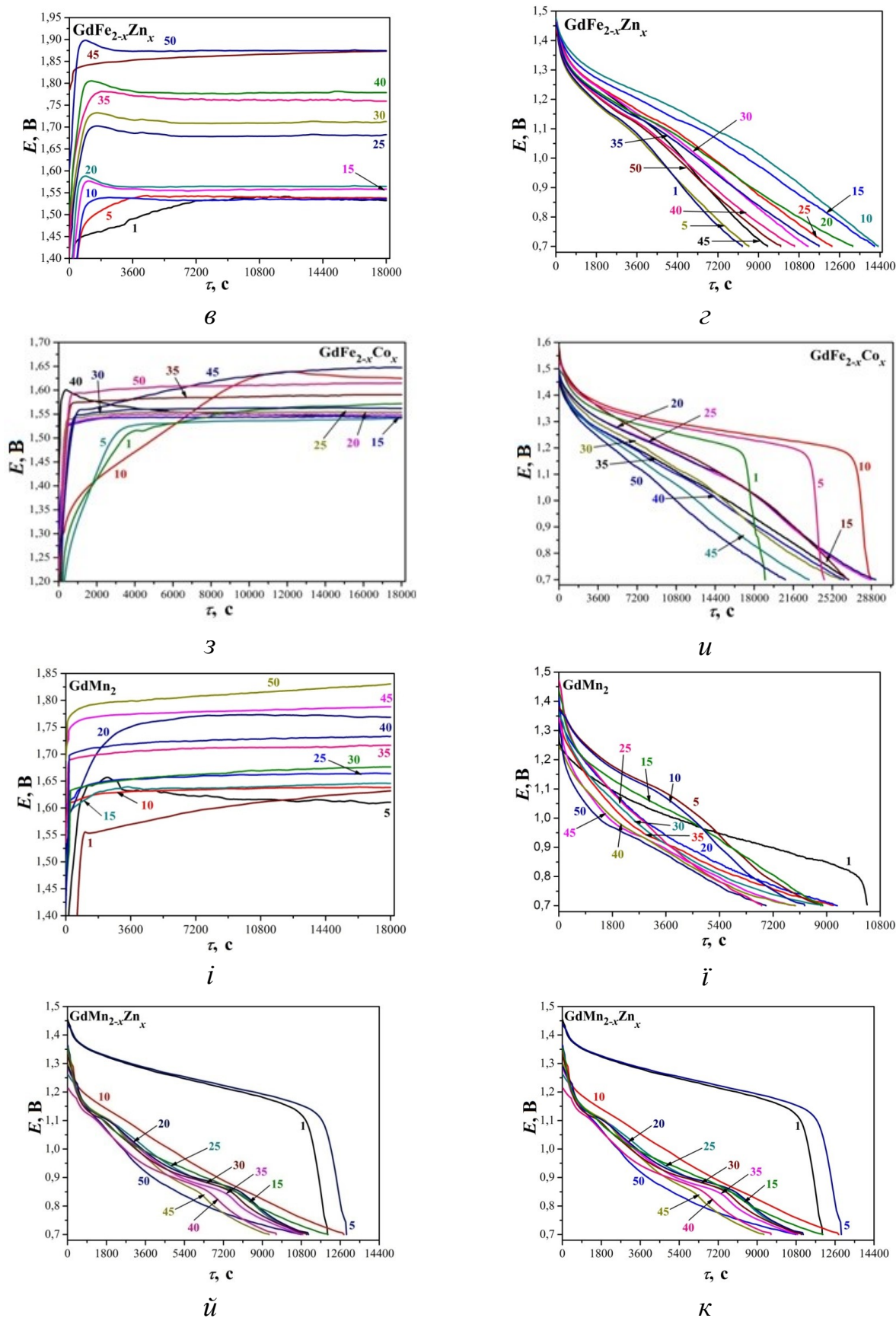


Рисунок 5 – Вибрані зарядні та розрядні криві ХДЕЕ з електродом на основі зразків із структурою типу  $\text{MgCu}_2$  (цифрою позначено номер циклу заряду чи розряду).



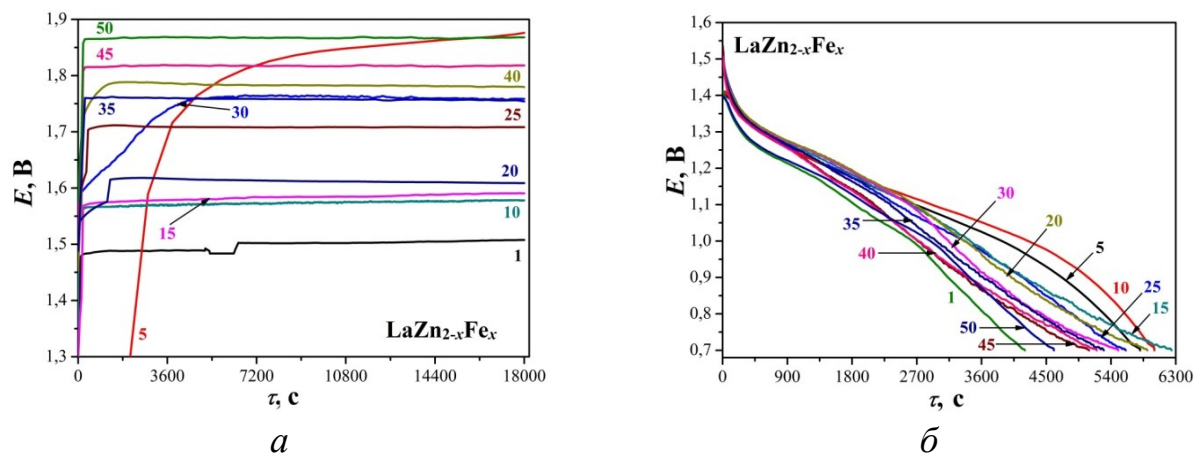
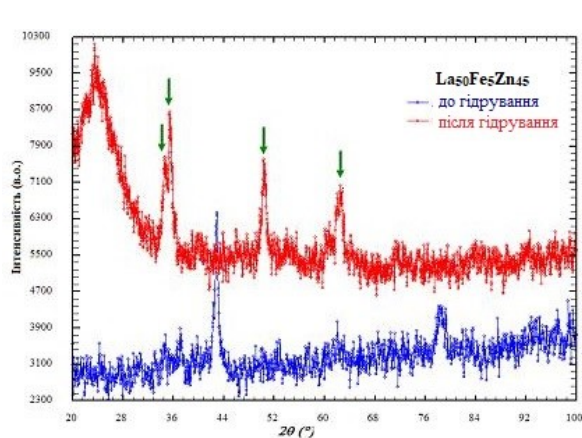


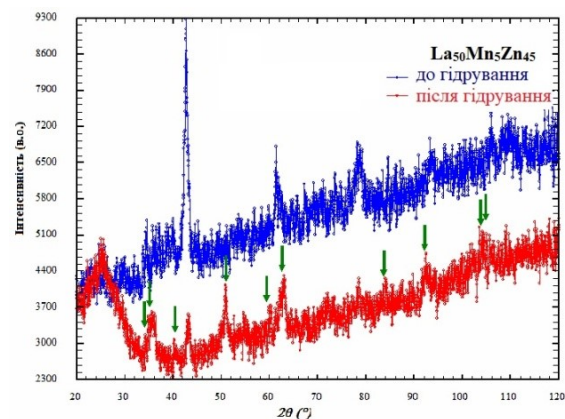
Рисунок 6 – Вибрані зарядні та розрядні криві ХДЕЕ з електродом на основі зразків із структурою типу  $\text{KHg}_2$  (цифрою позначено номер циклу заряду чи розряду).

### Дифрактограми зразків до та після електрохімічного гідрування



*a*

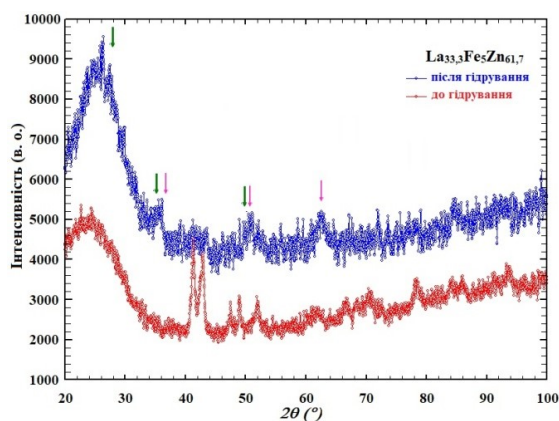
(стрілками позначені рефлекси  $\text{La}(\text{OH})_3$ )



*б*

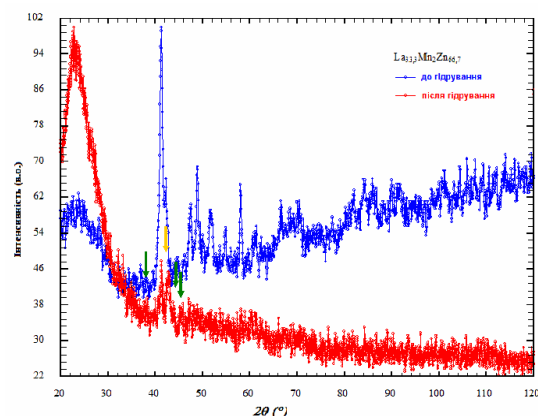
(стрілками позначені рефлекси  $\text{La}(\text{OH})_3$ )

Рисунок 7 – Дифрактограми зразків  $\text{La}_{50}\text{Fe}_5\text{Zn}_{45}$  (*a*),  $\text{La}_{50}\text{Mn}_5\text{Zn}_{45}$  (*б*) до та після електрохімічного гідрування.



*a*

(зеленими стрілками позначені рефлекси  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , рожевими  $\text{La}(\text{OH})_3$ )



*б*

(зеленими стрілками позначені рефлекси  $\text{ZnO}$ , а жовтою –  $\text{LaZn}$ )

Рисунок 8 – Дифрактограми зразків  $\text{La}_{33,3}\text{Fe}_5\text{Zn}_{61,7}$  (*a*),  $\text{La}_{33,3}\text{Zn}_{64,7}\text{Mn}_2$  (*б*) до та після електрохімічного гідрування.

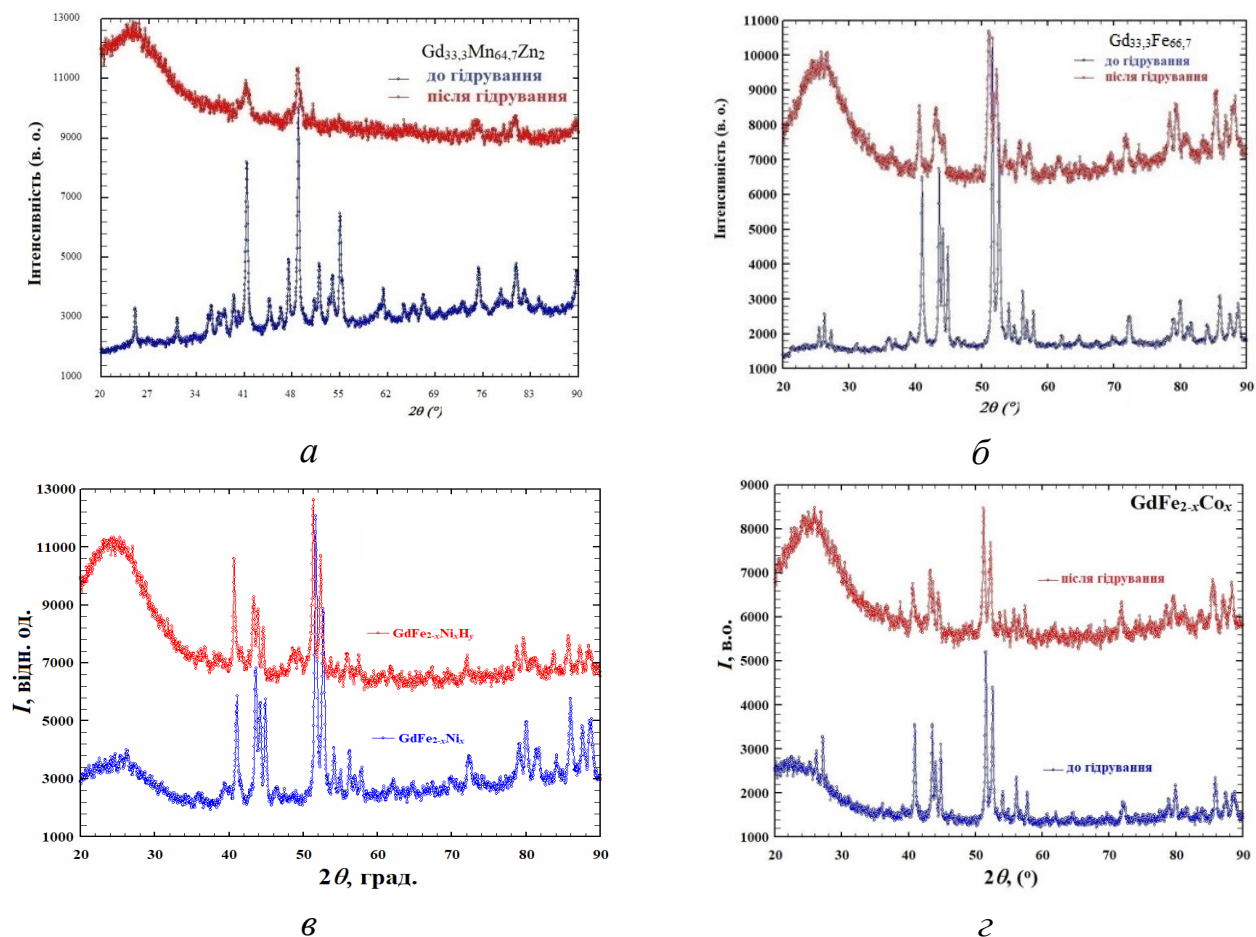
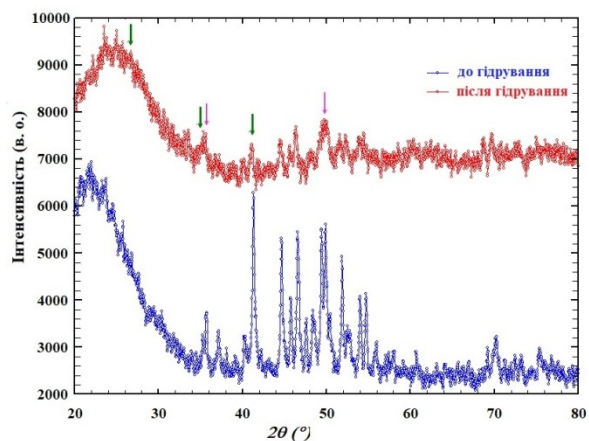


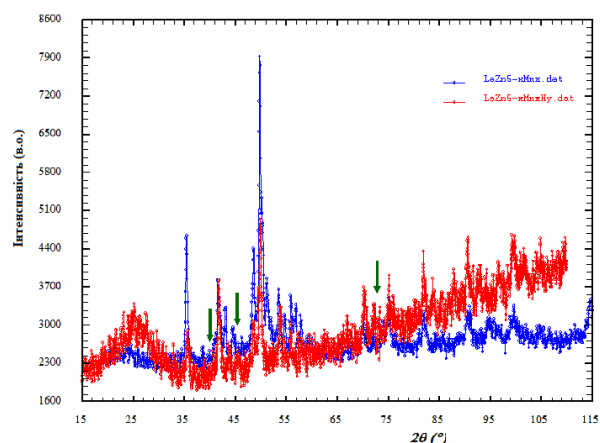
Рисунок 9 – Дифрактограми зразків сплавів  $Gd_{33.3}Mn_{64.7}Zn_2$  (а),  $Gd_{33.3}Fe_{66.7}$  (б),  $GdFe_{2-x}Ni_x$ ,  $x = 0,06$  (в),  $GdFe_{2-x}Co_x$ ,  $x = 0,06$  (г) до та після електрохімічного гідрування.



а



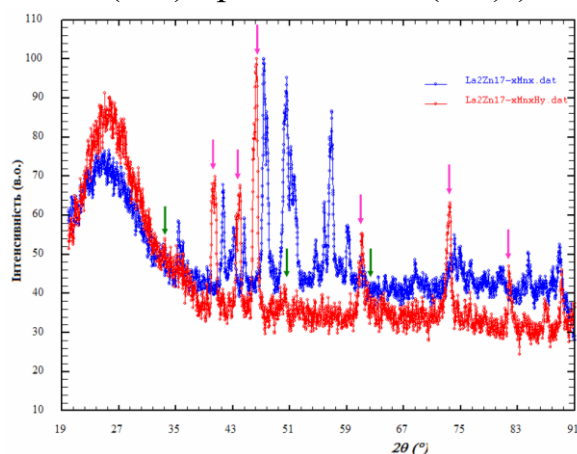
(зеленими стрілками позначені рефлекси  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , рожевими  $\text{La}(\text{OH})_3$ )



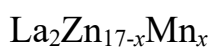
б



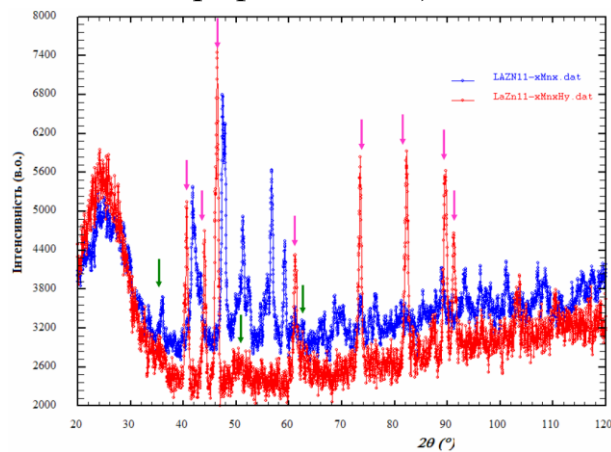
(зеленими стрілками позначені рефлекси  $\text{ZnO}$ )



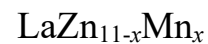
в



(зеленими стрілками позначені рефлекси  $\text{La}(\text{OH})_3$ , рожевими – рефлекси  $\text{ZnO}$ )



г



(зеленими стрілками позначені рефлекси  $\text{La}(\text{OH})_3$ , рожевими – рефлекси  $\text{ZnO}$ )

Рисунок 10 – Дифрактограми зразків сплавів  $\text{La}_{16,6}\text{Fe}_5\text{Zn}_{78,4}$  (а),  $\text{La}_{16,6}\text{Mn}_2\text{Zn}_{81,4}$  (б),  $\text{La}_{10,5}\text{Mn}_2\text{Zn}_{87,5}$  (в),  $\text{La}_{8,3}\text{Mn}_2\text{Zn}_{89,7}$  (г) до та після електрохімічного гідрування.

## ДОДАТОК Е

Структурний тип:  $\text{La}_8\text{Zn}_{79,04}\text{Fe}_{16,96}$

Просторова група:  $R\bar{3}m$ , символ Пірсона:  $hR57$

Координати атомів:

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
La	$6c$	0	0	0,3348(9)
Fe	$6c$	0	0	0,0929(12)
Zn1	$9d$	1/2	0	1/2
Zn2	$18f$	0,2993(13)	0	0
Zn3	$18h$	0,4980(7)	0,5020(7)	0,1607(8)

Структурний тип:  $\text{CaCu}_5$

Просторова група:  $P6/mmm$ , символ Пірсона:  $hP6$

Координати атомів:

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
M1	$3(g)$	1/2	0	1/2
M2	$2(c)$	1/3	2/3	0
R	$1(a)$	0	0	0

Структурний тип:  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$

Просторова група:  $R\bar{3}m$ , символ Пірсона:  $hR57$

Координати атомів:

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
M1	$18(h)$	1/2	1/2	0,1667
M2	$18(f)$	0,3333	0	0
M3	$9(d)$	1/2	0	1/2
M4	$6(c)$	0	0	0,097
R	$6(c)$	0	0	0,3333

Структурний тип:  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$

Просторова група:  $P6_3/mmc$ , символ Пірсона:  $hP38$

Координати атомів:

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
M1	$12(k)$	0,1667	0,3333	0,0000
M2	$12(j)$	0,0000	0,3333	1/4
M3	$6(g)$	1/2	0	1/2
M4	$4(f)$	1/3	2/3	0,61
R1	$2(c)$	1/3	2/3	1/4
R2	$2(b)$	0	0	1/4

Структурний тип:  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$

Просторова група:  $I4_1/amd$ , символ Пірсона  $tI100$

Координати атомів:

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
R1	$4a$	0	$3/4$	$1/8$
R2	$8e$	0	$1/4$	0,491
M1	$8c$	0	0	0
M2	$16h$	0	0,43	0,75
M3	$16h$	0	0,60	0,875
M4	$16h$	0	0,03	0,375
M5	$32i$	0,25	0,5	0,9375

Структурний тип:  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{11}$

Просторова група:  $Immm$ , символ Пірсона  $oI28$

Координати атомів:

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
M1	$8l$	0	0,2729	0,1378
M2	$8l$	0	0,3683	0,3338
R 1	$4i$	0	0	0,31688
M3	$4h$	0	0,2181	$1/2$
M4	$2d$	$1/2$	0	$1/2$
R2	$2a$	0	0	0

Структурний тип:  $\text{CeZn}_{11}$

Просторова група:  $I4_1/amd$  символ Пірсона  $tI48$

Координати атомів:

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
M3	$32i$	0,20584	0,12811	0,07211
M2	$8c$	0	0	0
R	$4b$	0	$1/4$	$3/8$
M1	$4a$	0	$3/4$	$1/8$

Структурний тип:  $\text{ThMn}_{12}$

Просторова група:  $I4/mmm$  символ Пірсона  $tI26$

Координати атомів:

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
M1	$8j$	0,277	$1/2$	0
M2	$8i$	0,361	0	0
M3	$8f$	$1/4$	$1/4$	$1/4$
R1	$2a$	0	0	0

Структурний тип: **Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>**

Просторова група: *P6<sub>3</sub>/mmc* символ Пірсона *hP36*

Координати атомів:

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
<i>M1</i>	<i>12k</i>	0,1662	0,3324	0,0854
<i>M2</i>	<i>6h</i>	0,1649	0,3298	1/4
<i>M3</i>	<i>4f</i>	1/3	2/3	0,1666
<i>R1</i>	<i>4f</i>	1/3	2/3	0,5302
<i>R2</i>	<i>4f</i>	1/3	2/3	0,6747
<i>M4</i>	<i>4e</i>	0	0	0,1670
<i>M5</i>	<i>2a</i>	0	0	0

Структурний тип: **Gd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>**

Просторова група: *R-3m* символ Пірсона *hR54*

Координати атомів:

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
<i>M1</i>	<i>18h</i>	0,5	0,5	0,111
<i>M2</i>	<i>9e</i>	1/2	0	0
<i>R1</i>	<i>6c</i>	0	0	0,055
<i>R2</i>	<i>6c</i>	0	0	0,149
<i>M3</i>	<i>6c</i>	0	0	0,278
<i>M4</i>	<i>6c</i>	0	0	0,388
<i>M5</i>	<i>3b</i>	0	0	1/2

Структурний тип: **PuNi<sub>3</sub>**

Просторова група: *R-3m* символ Пірсона *hR36*

Координати атомів:

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
<i>M1</i>	<i>18h</i>	0,5002	0,4998	0,0829
<i>R1</i>	<i>6c</i>	0	0	0,1414
<i>M2</i>	<i>6c</i>	0	0	0,3336
<i>M3</i>	<i>3b</i>	0	0	1/2
<i>R2</i>	<i>3a</i>	0	0	0