

УДК 546:548.736

ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК $\text{LaCu}_{13-x}\text{Si}_x$ ПРИ 870 К

Л. О. ФЕДИНА¹, А. О. ФЕДОРЧУК², В. М. МИХАЛІЧКО³, М. Ф. ФЕДИНА⁴

¹ Львівський інститут економіки і туризму;

² Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
ім. С. З. Гжицького;

³ Національний університет "Львівська політехніка";

⁴ Національний лісотехнічний університет України, Львів

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги на розрізі 7,14 at.% La у потрійній системі La–Cu–Si при 870 К. Встановлено існування двох нових тернарних сполук $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ і $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ та рентгенівським методом порошку вивчено їхню кристалічну структуру. Обидві сполуки є першими представниками структурного типу NaZn_{13} та його тетрагонально-деформованої надструктури $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ у системах R–Cu–Si. Проаналізовано структурні перетворення на базі структурного типу NaZn_{13} та спорідненість досліджених сполук зі структурами бінарних і тернарних силіцидів лантану і купруму відповідно до найближчого координаційного оточення навколо найменш електронегативних атомів. Проілюстровано структурний взаємозв'язок досліджених сполук з простими речовинами – міддю та кремнієм, з якими вони перебувають у рівновазі в системі La–Cu–Si.

Ключові слова: лантан, купрум, силіцій, потрійна система, фазові перетворення, тернарна сполука, кристалічна структура, структурний тип.

Вступ. З потрійних систем R–Cu–Si на сьогодні систематично досліджено та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану для систем: Ce–Cu–Si при 670 К (до 33 at.% Ce) та при 870 К (в області > 33 at.% Ce) [1], в повному концентраційному інтервалі для систем {Nd, Y, Gd, Tb, Tm}–Cu–Si при 870 К [2–6], Eu–Cu–Si – при 670 К [7], Dy–Cu–Si – при 1170 К [8] та 300 К [9]. Системи з рідкісноземельним металом (РЗМ) церієвої підгрупи достатньо сильно відрізняються від систем ітрієвої підгрупи як характером фазових рівноваг, так і кристалічними структурами та кількістю тернарних силіцидів. Загальною характеристикою систем першої підгрупи є утворення тернарних сполук зі структурами типів: BaCd_{11} , CeGa_2Al_2 чи BaAl_4 , $\text{U}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$, CeNiSi_2 , $\alpha\text{-ThSi}_2$, ZrBeSi та AlB_2 [1, 2]. Тільки в системі з Nd в області до 20 at.% РЗМ утворюється тернарна сполука $\text{NdCu}_{8,6}\text{Si}_{2,4}$, яка належить до структурного типу BaCd_{11} [2], в решті систем перші тернарні силіциди виявлено за вмісту РЗМ 20 at.%. Під час систематичного дослідження системи La–Cu–Si при 870 К на розрізі 7,14 at.% La встановлено існування двох нових тернарних силіцидів складу $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ та $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$. Мета роботи – вивчити їх кристалічну структуру та структурні взаємозв'язки. Тернарні силіциди феруму $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, які утворюються на цьому перерізі і належать до структурного типу (СТ) NaZn_{13} , виявили суттєвий магнетокалориметричний ефект і тому запропоновані як магнетні холодоагенти [10]. Вивчення магнетних властивостей сплавів складу $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($x = 1,4; 1,6; 1,8; 2,0$) показало, що температура Кюрі зростає із вмістом Si, тоді як зміни магнетної ентропії зменшуються [11].

Сполука $\text{LaFe}_{9,8}\text{Si}_{1,2}$ демонструє термічний та індукований магнетним полем фазовий перехід першого порядку [12], тому дослідження умов утворення кристалічної структури ізоструктурних сполук є важливим як для теоретичної неорганічної та кристалохімії, так і для матеріалознавства.

Методики експериментальних досліджень. Сплави масою 1 г виготовляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з наважок металів високої чистоти: лантану ЛаМ-1 (99,85 mass% La), міді МОК (99,83 mass% Cu) та полікристалічного кремнію (99,99 mass% Si). Гетером слугував губчастий титан. Склад сплавів контролювали порівнянням маси шихти та виготовлених зразків. Сплави гомогенізували при 870 К упродовж 750 h у вакуумованих кварцових ампулах, гартували їх у холодній воді без розбивання ампул. Зберігали виготовлені зразки під шаром очищеної вазелінової олії.

Рентгенівський фазовий аналіз виконували за дифрактограмами (дифрактометр ДРОН-2М, FeK_{α} -випромінювання). Порошкові дані для уточнення структурних параметрів отримали на дифрактометрах Guinier Huber G 670 за методом Гінґе (випромінювання $\text{CuK}_{\alpha 1}$) та ДРОН-3М (випромінювання CuK_{α}) (табл. 1).

Таблиця 1. Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ та $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$

Склад зразка	$\text{La}_7\text{Cu}_{69}\text{Si}_{24}$	$\text{La}_7\text{Cu}_{60}\text{Si}_{33}$
Склад сполуки	$\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$	$\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$
Структурний тип	NaZn_{13}	$\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$
Просторова група	<i>Fm-3c</i>	<i>I4/mcm</i>
Параметри комірки: <i>a</i> , Å	11,52278(8)	8,05844(5)
<i>c</i> , Å	–	11,53445(9)
Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³	1529,93(3)	749,03(2)
Густина <i>D_x</i> , g·cm ⁻³	7,3356(2)	7,1016(2)
Дифрактометр	Guinier Huber G 670	ДРОН-3М
Випромінювання	$\text{CuK}_{\alpha 1}$	CuK_{α}
Інтервал 2θ, degree	5...100	10...100
Крок сканування, degree	0,005	0,025
Фактори достовірності: <i>R_I</i>	0,0540	0,0568
<i>R_p</i>	0,1091	0,0921

Профільні і структурні параметри уточнювали методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки здійснювали з використанням комплексу програм WinCSD [13].

Результати досліджень. При 870 К на розрізі ~ 7 at.% La утворюються дві тернарні сполуки $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ та $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$, які є в рівновазі між собою та обмеженим твердим розчином Si в Cu і Si. Обидві нові сполуки є першими представниками структурного типу NaZn_{13} [14] та його тетрагонально-деформованої надструктури $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ [15] в системах R–Cu–Si і не утворюються в жодній з повністю вивчених систем {Ce, Nd, Eu, Y, Gd, Dy, Tb, Tm}–Cu–Si.

Особлива поведінка лантану у цій системі очевидно є проявом природи його *d*-елемента, на відміну від рідкісноземельних елементів, з якими у більшості систем він схожий за фазовими рівновагами та кристалічними структурами як бінарних, так і тернарних фаз.

Рентгенівським методом полікристала вивчено параметри структур за масивами дифракційних результатів зразків складів $\text{La}_7\text{Cu}_{69}\text{Si}_{24}$ та $\text{La}_7\text{Cu}_{60}\text{Si}_{33}$, отриманих на дифрактометрах Guinier Huber G 670 та ДРОН-3М (рис. 1). Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук подано в табл. 1, а координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 2. Елементарні комірки досліджених сполук та координаційні многогранники атомів показані на рис. 2.

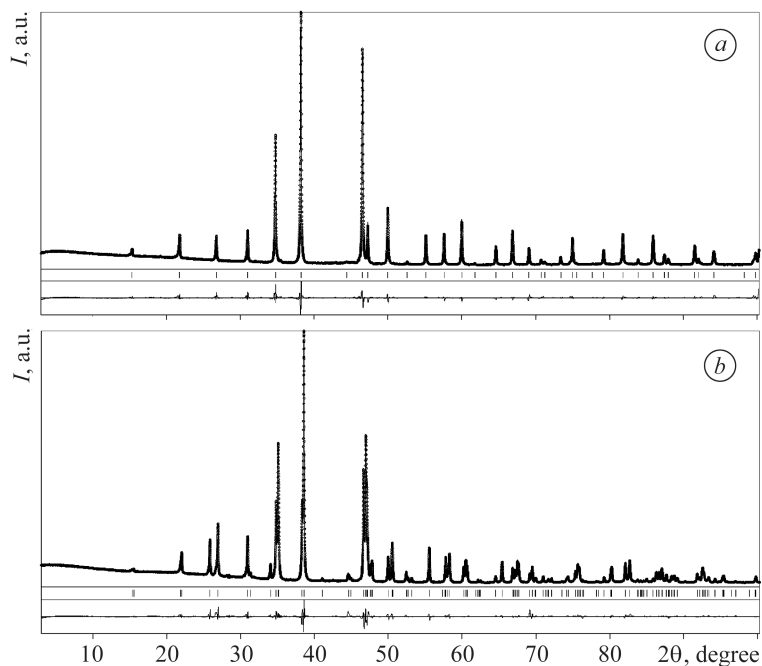


Рис. 1. Експериментальні (точки), розраховані (суцільна лінія) та різниці (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразків $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ (a) та $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ (b).

Fig. 1. Experimental (dots), calculated (continuous line) and difference (continuous line at the bottom of the figure) diffractograms of the $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ (a) and $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ (b) samples.

Таблиця 2. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах сполук $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ та $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$					
La	8(a)	1/4	1/4	1/4	0,83(1)
Cu	8(b)	0	0	0	1,16(3)
M^*	96(i)	0	0,17915(5)	0,11945(5)	1,24(2)
$\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$					
La	4(a)	0	0	1/4	0,74(2)
Cu1	16(k)	0,0603(1)	0,2059(1)	0	0,72(2)
Cu2	16(l)	0,62303(7)	0,12303(7)	0,18186(7)	0,78(2)
$M1^{**}$	4(d)	0	1/2	0	0,42(5)
$M2^{***}$	16(l)	0,1770(2)	0,6770(2)	0,1166(2)	0,73(4)

* $M \equiv 0,718(3) \text{ Cu} + 0,282(3) \text{ Si}$; ** $M1 \equiv 0,805(5) \text{ Si} + 0,195(5) \text{ Cu}$;

*** $M2 \equiv 0,955(3) \text{ Si} + 0,045(3) \text{ Cu}$.

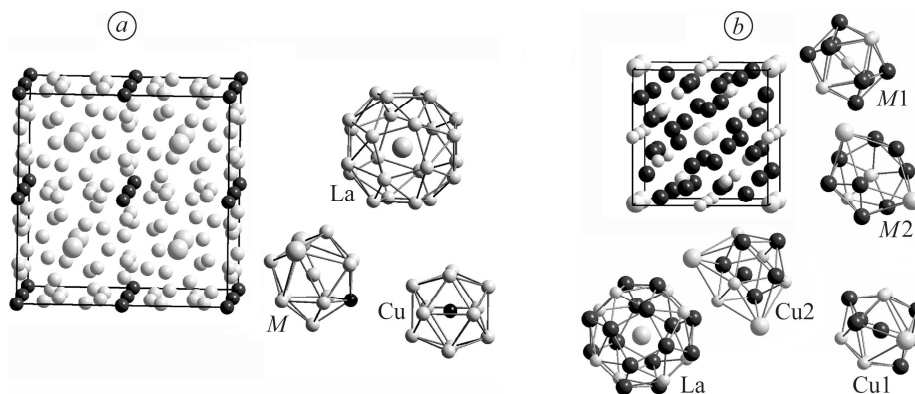


Рис. 2. Елементарні комірки та координаційні многогранники атомів у структурах сполук $\text{LaCu}_{9.61}\text{Si}_{3.39}$ (a) та $\text{LaCu}_{8.37}\text{Si}_{4.63}$ (b).

Fig. 2. Elemental cells and coordination polyhedron of atoms of $\text{LaCu}_{9.61}\text{Si}_{3.39}$ (a) and $\text{LaCu}_{8.37}\text{Si}_{4.63}$ compounds structure (b).

В результаті уточнення кристалографічних параметрів підтверджено приналежність структури досліджуваного тернарного силіциду $\text{LaCu}_{9.61}\text{Si}_{3.39}$ [16] до структурного типу NaZn_{13} , а $\text{LaCu}_{8.37}\text{Si}_{4.63}$ [17] – до СТ $\text{CeNi}_{8.5}\text{Si}_{4.5}$.

Міжатомні віддалі добре корелюють з сумами атомних радіусів компонентів. Найбільше скорочення віддалей ($\Delta = (\delta - \Sigma r) / \Sigma r \cdot 100\%$ ($r(\text{Si}) = 1,170 \text{ \AA}$; $r(\text{Cu}) = 1,278 \text{ \AA}$; $r(\text{La}) = 1,877 \text{ \AA}$ [18])) спостерігаємо між атомами статистичної суміші $M-M$ (3,02%) та $M-Cu$ (1,78%) у структурі сполуки $\text{LaCu}_{9.61}\text{Si}_{3.39}$ та між атомами Cu1-Cu1 (4,34%), Cu2-M2 (2,16%), Cu1-M1 (2,00%) для сполуки $\text{LaCu}_{8.37}\text{Si}_{4.63}$, що не виходить за межі допустимих скорочень для інтерметалічних сполук.

Обговорення результатів. У подвійній системі La-Cu , яка обмежує досліджувану потрійну систему La-Cu-Si , існує високотемпературна бінарна сполука LaCu_{13} зі структурою типу NaZn_{13} [19]. За температури дослідження 870 К цю фазу не виявили, однак структурний тип проявляє себе у тернарній сполуці та його тетрагонально-деформованій похідній. Структуру NaZn_{13} [20], як і інші його похідні – SrNi_8In_5 , SrCu_7In_6 , LaNi_7In_6 [21], можна описати як укладку атомів натрію та ікосаедрів з атомів цинку Zn_{12} за мотивом структури CsCl .

Найповніше структурні перетворення на базі СТ NaZn_{13} описано раніше [22–24]. Так, в системах $\text{La}(\text{Ce})-\text{Ni}-\text{Ga}$ спостерігали [22] чотири структурно-фазові переходи, спричинені вмістом ніколу і галію: $Fm-3c - I4/mcm$ (I), $I4/mcm$ (I) – $Ibam$, $Ibam - Fmmm$ і $Fmmm - I4/mcm$ (II). Деформація основної кубічної структури в зразках $\text{La/Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_x)_{13}$ сильно залежала від складу атомів меншого розміру. Детально досліджено [24] фазові переходи на розрізі 7,14 at.% Pr і виявлено сполуки $\text{PrNi}_{9,0-8,5}\text{Ga}_{4,0-4,5}$ (СТ $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$, ПГ $I4/mcm$), $\text{PrNi}_{8,25-6,50}\text{Ga}_{4,75-6,50}$ (LaNi_7In_6 , $Ibam$), $\text{PrNi}_{6,25-6,00}\text{Ga}_{6,75-7,00}$ ($\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$, $Fmmm$) та $\text{PrNi}_{5,75-5,50}\text{Ga}_{7,25-7,50}$ ($\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$, $I4/mcm$). У системах зі силіциєм утворення цих сполук є швидше винятком і тому з лантаном реалізується тільки один структурний перехід – $Fm-3c - I4/mcm$.

Структуру тернарних силіцидів $\text{LaCu}_{9.61}\text{Si}_{3.39}$ та $\text{LaCu}_{8.37}\text{Si}_{4.63}$ можна подати як укладання з гексагональних антипризм з дванадцятьма додатковими атомами навпроти базисних граней навколо найменш електронегативного атома лантану, які з'єднані між собою чотирикутними гранями. Простір між ними заповнений статистичною сумішшю з атомів купруму та силіцію. У вихідній структурі типу NaZn_{13} атоми меншого розміру в положенні 8(b) мають ідеальне ікосаедричне оточення, а в 96(i) – незначно деформованого ікосаедра (рис. 2). Подібні поліедри зберігаються і в надструктурі $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$.

Структури обох споріднених тернарних силіцидів $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ та $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ можна вивести зі структури бінарних та тернарних сполук у системі La-Cu-Si згідно з найближчим координаційним оточенням (НКО) навколо найменш електро-негативних атомів [25] (рис. 3): якщо в гексагональній призмі у структурі типу AlB_2 чи її впорядкованій надструктурі ZrBeSi центрувати дві бічні суміщені грані, то одержимо структуру типу CeNiSi_2 . СТ BaAl_4 та його впорядкована надструктура CeGa_2Al_2 вирізняється двома парами центрованих суміщених граней, тоді як у СТ $\text{U}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$ гексагональна призма злегка деформується і навпроти однієї з бічних граней з'являється додатковий атом. У структурі типу CaCu_5 , до якої належить бінарна сполука LaCu_5 , центровані всі шість бокових граней гексагональної призми. За додавання додаткових атомів навпроти базових граней одержуємо структури типів LaCu_6 та ThMn_{12} (останній не представлений в системі La-Cu-Si). Здеформувавши гексагональну призму в антипризму та замінивши чотири додаткових атоми на тетради, одержуємо структури типу NaZn_{13} та $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$.

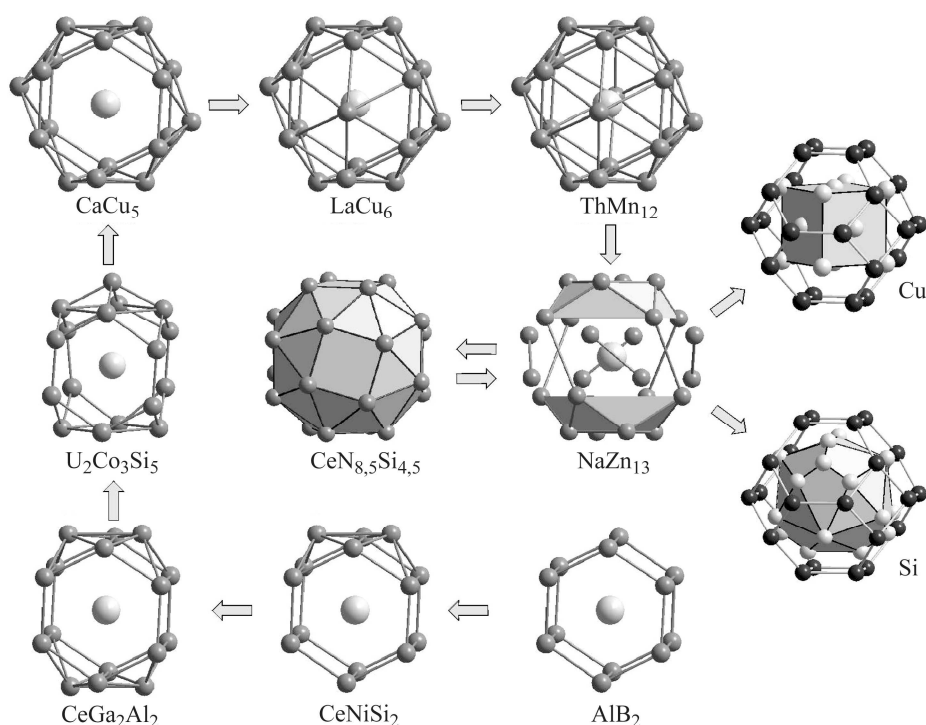


Рис. 3. Взаємозв'язок структурних типів AlB_2 , CeNiSi_2 , CeGa_2Al_2 , $\text{U}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$, CaCu_5 , LaCu_6 та ThMn_{12} зі СТ NaZn_{13} чи $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ та укладання атомів навколо кластера з 14 атомів у структурі типу Cu та кластера з 24 атомів у структурі Si (СТ C).

Fig. 3. Interrelation of structural types AlB_2 , CeNiSi_2 , CeGa_2Al_2 , $\text{U}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$, CaCu_5 , LaCu_6 and ThMn_{12} with NaZn_{13} or $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ structural types and atomic packing around cluster of 14 atoms in the structure of copper (own ST) and cluster of 24 atoms in the structure of silicon (ST C).

Структурний тип $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ є надструктурою до СТ NaZn_{13} (його тетрагонально-деформованою похідною), а також його можна вивести зі структури вихідних компонентів – міді (власний структурний тип, символ Пірсона $cF4$, просторова група $Fm-3m$) та кремнію (C, $cF8$, $Fd-3m$). НКО у структурі досліджених сполук близьке до другої координаційної сфери у структурі Cu навколо гранецентрованого куба чи кластера з 24 атомів у структурі Si .

ВИСНОВКИ

У потрійній системі La–Cu–Si при 870 К на розрізі 7,14 ат.% La встановлено існування двох тернарних силіцидів $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ та $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$, які є першими представниками структурних типів NaZn_{13} та $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ у системах R–Cu–Si. Методом порошку вивчено їхню кристалічну структуру: $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ належить до структурного типу NaZn_{13} , а сполука $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ – до СТ $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$. Проаналізовано структурні перетворення на базі СТ NaZn_{13} та спорідненість структур досліджених сполук зі структурами бінарних і тернарних силіцидів лантану і купруму. Проілюстровано структурний взаємозв'язок досліджених сполук з простими речовинами – міддю та кремнієм, з якими вони перебувають у рівновазі в системі La–Cu–Si.

SUMMARY. The phase equilibria on the section of 7.14 at.% of La in the ternary system La–Cu–Si at 870 K was investigated using X-ray phase and structural methods of analysis. The existence of two new ternary compounds $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ and $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ was established and their crystal structures were studied by X-ray powder diffraction method at the temperature of investigation. Both compounds are the first representatives of the NaZn_{13} structure and its deformed superstructure $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ in the R–Cu–Si systems. The structural transitions on the base of NaZn_{13} structure as well as structure relations of investigated compounds with binary compounds and ternary silicides of lanthanum and copper were analyzed. Also the structural interrelations of investigated compounds with crystal structures of copper and silicon, with which they are in the phase equilibria in the La–Cu–Si system, were illustrated.

Keywords: lanthanum, copper, silicon, ternary system, phase transitions, ternary compound, crystal structure, structural type.

1. Бодак О. И., Калычак Я. М., Гладышевский Е. И. Система Ce–Cu–Si // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1974. – **10**, № 3. – С. 450–455.
2. Zaplatynsky O. V. and Salamakha P. S. X-ray investigation of the ternary Nd–Cu–Si and Nd–Cu–Pb systems // J. Alloys Compd. – 1997. – **260**. – P. 127–130.
3. Діаграма фазових рівноваг системи Y–Cu–Si при 870 К / О. Бодак, Л. Чорнобривець, Д. Березюк, Н. Герман // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2002. – Вип. 41. – С. 55–62.
4. Чорнобривець Л., Бодак О., Березюк Д. Система Gd–Cu–Si // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2001. – Вип. 40. – С. 44–47.
5. Бодак О., Чорнобривець Л., Березюк Д. Изотермічний переріз системи Tb–Cu–Si при 870 К // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2006. – Вип. 47. – С. 7–11.
6. Особливості фазоутворення та кристалічні структури сполук у потрійній системі Tm–Cu–Si / І. Р. Мокра, А. О. Федорчук, Л. О. Федина, М. Ф. Федина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – **53**, № 2. – С. 41–46.
(Specific features of phase formation and the crystal structures of compounds in the ternary Tm–Cu–Si system <https://link.springer.com/article/10.1007/s11003-017-0059-x> / I. R. Mokra, A. O. Fedorchuk, L. O. Fedyna, and M. F. Fedyna // Materials Science. – 2017. – **53**, № 2. – P. 171–178.)
7. Belan B., Manyako M., and Gladyshevskii R. The ternary Eu–Cu–Si system at 400°C // Chem. Met. Alloys. – 2008. – **1**. – P. 343–347.
8. Morozkin A. V. and Manfrinetti P. Dy–Cu–Si system at 1170 K // J. Alloys Compd. – 2007. – **437**. – P. 165–168.
9. Lu H., Chen R.-Z., and Zheng J.-X. Phase diagram of the Cu–Si–Y ternary system // Proc. 5th Nat. Symp. Phase Diagr. (Wuhan, 18–21 November, 1988). – Wuhan, 1988. – P. 19.
10. Wang L.-G. and Tegus O. Development of NaZn_{13} -type $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ magnetic refrigerants // Chin. Rare Earths. – 2015. – **36**, № 1. – P. 93–100.
11. A novel preparation method and magnetic properties of NaZn_{13} -type $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ compounds / L. Bao, W. Wei, W. Fan, and O. Tegus // J. Alloys Compd. – 2013. – **589**. – P. 416–419.
12. Phejar M., Paul-Boncour V., and Bessais L. Structural and magnetic properties of magneto-caloric $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds synthesized by high energy ball-milling // Intermetallics. – 2010. – **18**. – P. 2301–2307.
13. Akselrud L. and Grin. Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. – 2014. – **47**. – P. 803–805.

14. Zintl E. and Hauke W. Konstitution der intermetallischen Phasen NaZn_{13} , KZn_{13} , KCd_{13} , RbCd_{13} und CsCd_{13} // Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. – 1938. – **44**. – P. 104–111.
15. Бодак О. И. Кристаллическая структура соединения $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ // Кристаллогр. – 1979. – **24**, № 6. – С. 1280–1282.
16. Fedyna M. F., Fedyna L. O., and Fedorchuk A. O. Crystal structure of new ternary silicide $\text{LaCu}_{9,61}\text{Si}_{3,39}$ // XII Intern. Conf. Crystal Chem. Intermet. Compd. – Lviv, 2013. – P. 123.
17. Токайчук Я. О., Федорчук А. О., Федина М. Ф. Кристалічна структура нового тернарного силіциду $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ // Тези доп. XVIII Укр. конф. неорг. хім. – Харків, 2011. – С. 202.
18. Emsley J. Die Elemente / Ed.: E. Riedel. – Berlin; New-York: Walter de Gruyter, 1994. – 256 s.
19. Bloch J. M., Shaltiel D., and Davidov D. Preparation and study of new intermetallic compounds with the NaZn_{13} structure: LaCu_{13} , PrCu_{13} // J. Less-Common Met. – 1981. – **79**. – P. 323–327.
20. Крип'якевич П. И. Структурные типы интерметаллических соединений. – М.: Наука, 1977. – 290 с.
21. Муць І. Р. Взаємодія компонентів в системах $\text{Sr}(\text{Ni}, \text{Cu})\text{-In}$ та споріднених (ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічні структури та деякі фізичні властивості сполук): Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Львів, 2009. – 20 с.
22. New distorted variants of the NaZn_{13} type of structure / L. Vasylechko, Yu. Prots, U. Burkhardt, C. Drathen, D. Kaczorowski, and Yu. Grin // Coll. Abs. 14 Europ. Conf. Solid State Chem. – Bordeaux, 2013. – P. 118.
23. Демченко П. Нові представники похідних структурного типу NaZn_{13} // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2014. – Вип. 55, Ч. 1. – С. 124–134.
24. Структурні перетворення на перерізі 7,14 ат.% Pr системи Pr-Ni-Ga при 600°C / І. Чернюх, Г. Демченко, П. Демченко, Р. Гладішевський // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2015. – Вип. 56, Ч. 1. – С. 62–71.
25. Федорчук А., Федина М., Кітик І. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. – Чернівці: Видавничий дім “Родовід”, 2013. – 198 с.

Одержано 23.01.2020