

ФАЗОВІ ТА СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ Ce–Zn–Ga

Ю. В. ВЕРБОВИЦЬКИЙ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено фазовий склад литих та відпалених за температури 400°C сплавів системи Ce–Zn–Ga в області до 33,3 at.% Ce з використанням рентгенівської порошкової дифракції та сканувальної електронної мікроскопії. Підтверджено існування двох твердих розчинів на основі бінарних сполук CeZn_2 та CeGa_2 , трьох тернарних фаз складу $\text{Ce}_5\text{Zn}_2\text{Ga}_{17}$, CeZnGa_4 , CeZn_2Ga_2 та вперше синтезовано сім нових фаз, для трьох з них повністю досліджено кристалічну структуру. Фаза $\text{CeZn}_{3,5}\text{Ga}_{0,5}$ кристалізується в структурному типі LaZn_4 (просторова група $Cmcm$), сполука $\text{Ce}_7\text{Zn}_{20}\text{Ga}_3$ ізоструктурна до $\text{Ce}_7\text{Zn}_{21}\text{Si}_2$ (просторова група $Pbam$), а фаза $\text{Ce}_3\text{Zn}_{32}\text{Ga}_4$ поповнює ряд структур похідних від типу $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (просторова група $P6_3/mmc$).

Ключові слова: *потрійна система, Ce–Zn–Ga, спікання, рентгенівський дифракційний аналіз, інтерметаліди, тернарні фази, кристалічна структура.*

The phase composition of cast and annealed of Ce–Zn–Ga alloys up to 33.3 at.% Ce at a temperature of 400°C was studied using X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. The existence of two solid solutions based on the binary compounds CeZn_2 and CeGa_2 , and three ternary phases with the composition $\text{Ce}_5\text{Zn}_2\text{Ga}_{17}$, CeZnGa_4 , and CeZn_2Ga_2 were confirmed. Additionally, seven new phases were synthesized for the first time, with the crystal structures of three fully determined. The $\text{CeZn}_{3,5}\text{Ga}_{0,5}$ phase crystallizes in the LaZn_4 structure type (space group $Cmcm$), the $\text{Ce}_7\text{Zn}_{20}\text{Ga}_3$ compound is isostructural to $\text{Ce}_7\text{Zn}_{21}\text{Si}_2$ (space group $Pbam$), and the $\text{Ce}_3\text{Zn}_{32}\text{Ga}_4$ phase completes the series of structures derived from the $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ type (space group $P6_3/mmc$).

Keywords: *ternary system, Ce–Zn–Ga, sintering, X-ray diffraction analysis, intermetallics, ternary phases, crystal structure.*

Вступ. Каталізатори, магнети, акумулятори, скло, кераміка, люмінофори, пігменти, полірувальні порошки – неповний перелік використання рідкісноземельних металів [1]. Лантан, церій та неодим найчастіше використовують як каталізатори для переробки нафти, у виробництві магнетів для електродвигунів та генераторів, портативній електроніці, є важливими для виготовлення паливних елементів, нікель-металогідридних батарей, рідкокристалічних та плазмових екранів, волоконної оптики та лазерів. Крім практичного застосування, сполуки на основі рідкісноземельних металів є цікаві з погляду фундаментальних досліджень. Наприклад, інтерметалічні сполуки церію є об'єктом активних досліджень через різноманітні екзотичні стани, які виникають за низьких температур [2]. Зокрема, нефермі-рідинні характеристики мають такі сполуки: $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}_5$ [3], $\text{Ce}_2\text{Co}_6\text{Al}_{19}$ [4], CeNi_5Ge_4 [5], а змінну валентність – CeNiSi_2 [6], $\text{Ce}_2\text{Co}_3\text{Ge}_5$ [7], CeRuSn [8], CeNi_2Al_3 [9] тощо. Найефективніший метод пошуку нових сполук – це систематичні дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем. Потрійні системи R (рідкісноземельний метал)–T (d-метал)–X (p-елемент), за винятком елементів 12 групи (Zn, Cd, Hg), є найбільш вивченими [10]. Високий тиск парів цинку, кадмію та ртуті ускладнює виготовлення зразків, вимагає відповідного обладнання для їх синтезу

та ретельного контролю їхнього складу. Серед тернарних систем типу церій–цинк–*p*-елемент третьої та четвертої групи ізотермічні перерізи побудовано для Ce–Zn–B [11], Ce–Zn–Al [12], Ce–Zn–Si [13, 14], Ce–Zn–Ge [15], Ce–Zn–Sn [16], а кристалічну структуру тернарних сполук або/їхні фізичні властивості досліджено для CeZnX [17–26], CeZn₂X₂ [27–31], Ce₂Zn₆X₃ [32], Ce₂Zn₃X₆ [33], Ce₂Zn₅X [34] та Ce₇Zn₂₁X₂ [35, 36]. Систему Ce–Zn–Ga систематично не вивчали, досліджували лише окремі сплави щодо утворення ізоструктурних сполук [29–31]. Нижче наведено експериментальні результати фазового аналізу литих сплавів системи Ce–Zn–Ga та відпалених за температури 400°C від 0 до 33,3 at.% Ce, вперше синтезовано та уточнено кристалічну структуру нових потрійних Ce_xZn_yGa_z фаз.

Методика експерименту. Вихідні компоненти для синтезу зразків такі: церій у вигляді злитків (99,9 wt%), цинкові гранули (99,9 wt%) та галій у вигляді крапель (99,995 wt%). Зразки синтезували у вакуумованих кварцових ампулах із чистих компонентів або пресованих бінарних лігатур Ce_xGa_y та Ce_xZn_y за температури 800...1000°C. Потім сплави відпалювали при 400°C впродовж двох місяців. Через високу пружність парів цинку довготривале спікання або відпал його сплавів вище 400°C призводить до випаровування Zn. Це призводить до зміни складу вихідних сплавів. Експериментально встановлено, що за температури 400°C за довготривалого відпалу це випаровування мінімальне, а склад сплаву збігається зі складом шихти. Деталі експерименту описано раніше [37, 38]. Рентгенівський фазовий та структурний аналізи здійснювали за дифрактограмами, які отримані на порошковому дифрактометрі PANalytical X'Pert Pro (CuK_α-випромінювання). Уточнювали кристалічну структуру методом Рітвельда за допомогою програми FullProf. Хімічний склад вибраних сплавів Ce_xZn_yGa_z перевіряли ваговим методом та за допомогою сканувального електронного мікроскопа Hitachi S2400.

Результати та обговорення. В області багатій на галій підтверджено існування двох бінарних сполук CeGa₆ (структурний тип PuGa₆) та CeGa₂ (структурний тип AlB₂) за температури 400°C [39]. Слід зазначити, що бінарна фаза CeGa₂ має область гомогенності від 66,7 до 78,0 at.% Ga. У литих зразках складу Ce₂₀Ga₈₀ на дифрактограмах спостерігали розщеплення деяких дифракційних піків та появу додаткових піків малої інтенсивності, що може вказувати про утворення у цій області нової фази із надструктурою до типу AlB₂. Зазначимо, що в області багатій на галій (> 66,7 at.% Ga) в інших бінарних системах із рідкісноземельними металами є поширеним явищем утворення ряду впорядкованих (структурні типи LaGa₄, CaGa₄ та BaAl₄), розпорядкованих (структурні типи NdGa_{2+x}, LaGa_{2+x}, SmGa_{2+x}, YbGa_{2+x}), а деколи й модульованих структур (структурний тип It-YbGa₆), із різним складом та відповідними температурними межами існування [40].

У системі Ce–Zn–Ga із вмістом галію > 50 at.% підтверджено існування тернарних фаз складу Ce₅Zn₂Ga₁₇ (структурний тип Rb₅Hg₁₉), CeZnGa₄ (власний структурний тип) [31], твердого розчину CeZn_xGa_{2-x} (структурний тип AlB₂) (граничне значення *x* залежить від умов синтезу) у литих або/ї відпалених сплавах та ідентифіковано три нові сполуки приблизного складу CeZnGa₃, Ce₃Zn₂Ga₆ та Ce₃Zn₂Ga₉ за температури 400°C. Структуру цих сполук ще вивчають, однак, можемо припустити, що CeZnGa₃ є подібною до структури BaAl₄ (параметри підгратки *a*₀ = 4,260(2) Å, *c*₀ = 10,547(5) Å), а Ce₃Zn₂Ga₆ – до структури Yb₃Ga₈ (параметри підгратки *a*₀ = 4,304(2) Å, *b*₀ = 4,309(2) Å, *c*₀ = 25,498(7) Å). Дифрактограма литих сплавів CeZnGa₃ добре індексується у тетрагональній сингонії (*a* = 4,2860(4) Å, *c* = 10,6459(13) Å, *V* = 195,57(3) Å³), підтверджуючи приналежність до структурного типу BaAl₄.

Псевдобінарний розріз CeZn₂–CeGa₂ вивчали [20] за температури 750°C. Згідно з цим дослідженням, ідентифіковано три проміжні фази: CeZn_{2-x}Ga_x (*x* < 1; струк-

турний тип CeCu_2), $\text{CeZn}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 1...1,3$; структурний тип CaIn_2) та $\text{CeZn}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x > 1,8$; структурний тип AlB_2). У литих та відпалених сплавах підтвердили існування лише фаз зі структурними типами CeCu_2 та AlB_2 . У литих сплавах еквіатомного складу реалізується тип AlB_2 , а у відпалених – CeCu_2 . Розраховані параметри ґратки такі: Hf-CeZnGa ($a = 4,32942(11) \text{ \AA}$, $c = 4,33587(18) \text{ \AA}$, $V = 70,383(4) \text{ \AA}^3$) та Hf-CeZnGa ($a = 4,6004(3) \text{ \AA}$, $b = 7,5641(7) \text{ \AA}$, $c = 7,5832(6) \text{ \AA}$, $V = 263,88(4) \text{ \AA}^3$).

Псевдобінарні розрізи $\text{RT}_4\text{-RX}_4$ уже давно привертають увагу дослідників, оскільки на ізоконцентраті 20 at.% R утворюються сотні інтерметалічних сполук [10] із різноманітними структурами (типу BaAl_4 та його похідних) та різним співвідношенням T/X [41]. Окремі сплави на розрізі $\text{CeZn}_4\text{-CeGa}_4$ досліджено у працях [29–31]. Сполуки CeZn_2Ga_2 та $\text{CeZn}_{1,5}\text{Ga}_{2,5}$ зі структурою типу BaAl_4 не індивідуальні, а належать тернарній фазі загального складу $\text{CeZn}_x\text{Ga}_{4-x}$ зі значною областю гомогенності, протяжність якої залежить від умов синтезу цих сплавів. Для литих сплавів $x = 1...2,75$, а для відпалених $x = 1,25...2,25$. Розраховані параметри ґратки для $\text{CeZn}_{2,25}\text{Ga}_{1,75}$ такі: $a = 4,2510(2) \text{ \AA}$, $c = 10,7239(6) \text{ \AA}$, $V = 193,796(17) \text{ \AA}^3$. На цьому ж розрізі в області багатій на цинк виявлено нову фазу $\text{CeZn}_{3+x}\text{Ga}_{1-x}$ (структурний тип LaZn_4) із невеликою областю гомогенності до 5 at.% Zn/Ga . Як і в попередньому випадку, область існування фази залежить від умов синтезу. Однофазних зразків отримати не вдалося як у відпалених, так і в литих сплавах. Кристалічну структуру досліджено для литого двофазного сплаву складу $\text{Ce}_{20}\text{Zn}_{60}\text{Ga}_{10}$, де основної фази було 86% (табл. 1). Його дифрактограма подана на рис. 1.

Таблиця 1. Кристалографічні параметри фази $\text{CeZn}_{3,5}\text{Ga}_{0,5}$ (просторова група $Cmcm$)

Атом	Позиція	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
1,00Ce	4c	0	0,7354(3)	1/4	0,8(1)
1,00Zn	4c	0	0,1549(6)	1/4	1,0(2)
1,00Zn	4c	0	0,3957(4)	1/4	0,9(2)
0,75Zn	8e	0,2161(7)	0	0	1,2(1)
0,25Ga	8e	0,2161(7)	0	0	1,2(1)
Параметри ґратки: $a = 6,2735(3) \text{ \AA}$, $b = 10,2878(5) \text{ \AA}$, $c = 6,0190(3) \text{ \AA}$, $V = 388,46(3) \text{ \AA}^3$. Фактори достовірності: $R_1 = 6,18\%$, $R_p = 8,57\%$.					

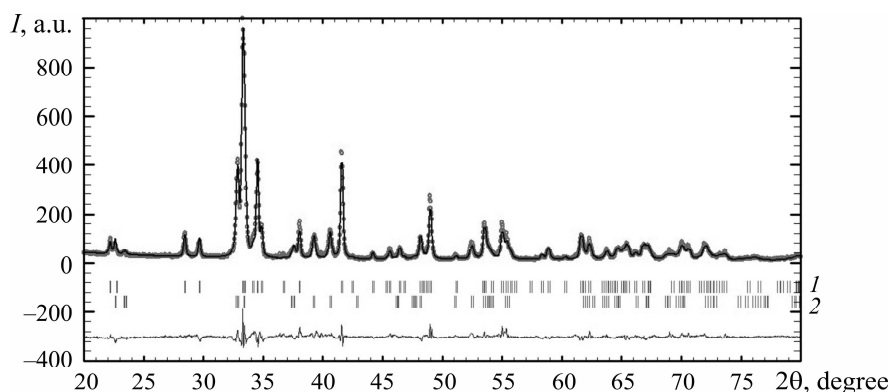


Рис. 1. Дифрактограма литого сплаву $\text{Ce}_{20}\text{Zn}_{60}\text{Ga}_{10}$ (1 – $\text{CeZn}_{3,5}\text{Ga}_{0,5}$; 2 – CeZn_2).

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the as-cast $\text{Ce}_{20}\text{Zn}_{60}\text{Ga}_{10}$ alloy (1 – $\text{CeZn}_{3,5}\text{Ga}_{0,5}$; 2 – CeZn_2).

У багатій на цинк області системи Ce-Zn-Ga підтверджено існування восьми бінарних сполук, зокрема, CeZn_{11} (структурний тип BaCd_{11}), $\text{Ce}_2\text{Zn}_{17}$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$), $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$ (власний структурний тип), CeZn_5 (CaCu_5), $\text{Ce}_{13}\text{Zn}_{58}$ ($\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$), $\text{Ce}_3\text{Zn}_{11}$ ($\text{La}_3\text{Al}_{11}$), CeZn_3 (власний структурний тип) та CeZn_2 (CeCu_2) [42], та встановле-

но, що вони, за винятком CeZn_2 , розчиняють невелику кількість (до 2...5 at.%) Ga. У ній виявлено ще три нові фази приблизного складу $\text{Ce}_3\text{Zn}_{32}\text{Ga}_4$, $\text{Ce}_7\text{Zn}_{20}\text{Ga}_3$ та CeZn_2Ga із невеликими областями гомогенності. Дифрактограма сполуки $\text{Ce}_3\text{Zn}_{32}\text{Ga}_4$ добре проіндексувалася у гексагональній сингонії. Ці результати разом із характерним розташуванням піків на дифрактограмі засвідчили про можливу приналежність сполуки до структурного типу $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (рис. 2). Однак склад сполуки та спостережувані інтенсивності піків вказували на похідні структури типу $\text{Lu}_{1-x}\text{Fe}_{5+2x}$, U_2Zn_{17} та $\text{Yb}_{12+x}\text{Zn}_{97-y}\text{Al}_{4+z}$ [10]. Уточнені координати атомів та їх заселеність вказують на близьку спорідненість зі структурним типом $\text{Lu}_{1-x}\text{Fe}_{5+2x}$ (табл. 2).

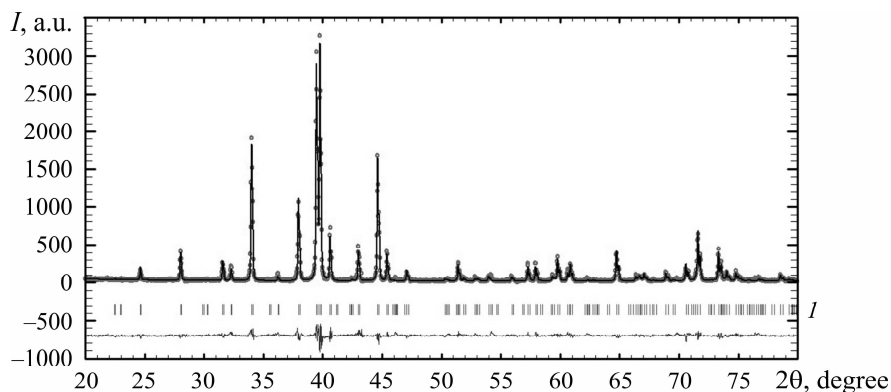


Рис. 2. Дифрактограма відпаленого сплаву $\text{Ce}_{10}\text{Zn}_{80}\text{Ga}_{10}$ ($1 - \text{Ce}_3\text{Zn}_{32}\text{Ga}_4$).

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the annealed $\text{Ce}_{10}\text{Zn}_{80}\text{Ga}_{10}$ alloy ($1 - \text{Ce}_3\text{Zn}_{32}\text{Ga}_4$).

Таблиця 2. Кристалографічні параметри фази $\text{Ce}_3\text{Zn}_{32}\text{Ga}_4$ (просторова група $P6_3/mmc$)

Атом	Позиція	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
0,50(1)Ce	2b	0	0	1/4	0,92(4)
1,00Ce	2c	1/3	2/3	1/4	0,93(4)
0,48(2)Zn	4e	0	0	0,1150(14)	0,86(4)
1,00Ga	4f	1/3	2/3	0,6010(6)	0,98(4)
1,00Zn	6g	1/2	0	0	0,94(4)
0,711(5)Zn	12j	0,3747(5)	0,0404(9)	1/4	0,99(4)
0,289(5)Zn	12j	0,3239(18)	0,0219(18)	1/4	1,03(4)
0,634(8)Zn	12k	0,1558(8)	2x	0,0062(6)	0,94(4)
0,366(8)Zn	12k	0,1704(17)	2x	0,0466(13)	1,00(4)
Параметри ґратки: $a = 9,1241(2) \text{\AA}$, $c = 8,8762(2) \text{\AA}$, $V = 639,94(2) \text{\AA}^3$.					
Фактори достовірності: $R_1 = 7,12\%$, $R_p = 9,96\%$.					

Тернарну фазу CeZn_2Ga у чистому вигляді не вдалося синтезувати, тому структуру уточнювали із багатофазних відпалених сплавів Ce-Zn-Ga . Відбиття на дифрактограмах із новою сполукою виявились подібними до розрахованої для структури тернарної сполуки $\text{CeZn}_{2-x}\text{Si}_{1+x}$ [14]. Розподіл атомів у сполуці $\text{CeZn}_{2-x}\text{Si}_{1+x}$ вказує на приналежність її до антитипу CeNiSi_2 , де одна позиція атомів кремнію заповнена атомами цинку, а решта позицій – статистичною сумішшю із атомів цинку та кремнію. Розраховані параметри ґратки CeZn_2Ga для вищевказаної моделі такі: $a = 4,2627(3) \text{\AA}$, $b = 18,1515(16) \text{\AA}$, $c = 4,2852(4) \text{\AA}$, $V = 331,56(5) \text{\AA}^3$.

Тернарна фаза $\text{Ce}_7\text{Zn}_{20}\text{Ga}_3$ утворюється за довготривалого відпалу сплавів Ce-Zn-Ga в області багатій на цинк вздовж ізоконцентрати близької до 25 at.% Ce. Подібні сполуки $\text{R}_7\text{Zn}_{21}\text{X}_2$ раніше синтезовані в системах із рідкісноземельними

металами підгрупи лантану, Si, Ge, Sn та Pb [35, 36]. Структуру таких сполук описують як новий тип зрощення $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ та LaRhSn_2 . Структуру сполуки $\text{Ce}_7\text{Zn}_{20}\text{Ga}_3$ уточнено із двофазного зразка із вмістом основної фази $> 90\%$ (рис. 3). У запропонованій моделі чотири позиції зайняті атомами Ce, решта дванадцять позицій ділять між собою атоми Zn та Ga (табл. 3).

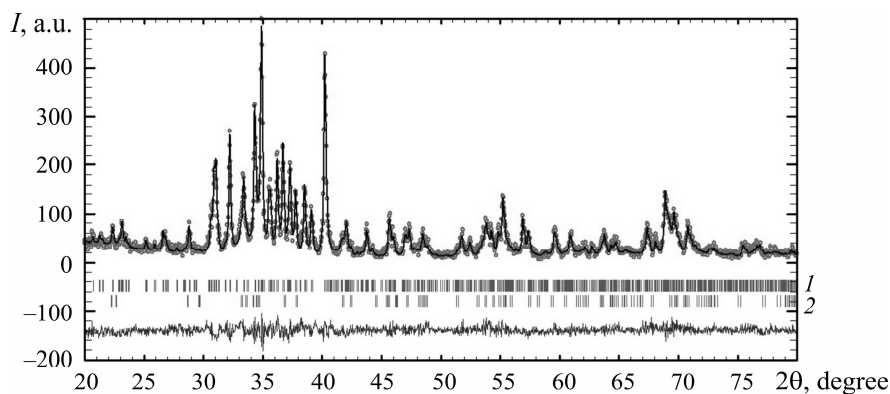


Рис. 3. Дифрактограма відпаленого сплаву $\text{Ce}_{25}\text{Zn}_{65}\text{Ga}_{10}$ (1 – $\text{Ce}_7\text{Zn}_{20}\text{Ga}_3$; 2 – $\text{CeZn}_{3,5}\text{Ga}_{0,5}$).

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the annealed $\text{Ce}_{25}\text{Zn}_{65}\text{Ga}_{10}$ alloy (1 – $\text{Ce}_7\text{Zn}_{20}\text{Ga}_3$; 2 – $\text{CeZn}_{3,5}\text{Ga}_{0,5}$).

Таблиця 3. Кристалографічні параметри фази $\text{Ce}_7\text{Zn}_{20}\text{Ga}_3$ (просторова група *Pbam*)

Атом	Позиція	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
1,00Ce	2b	0	0	1/2	1,1(1)
1,00Ce	4g	0,1621(6)	0,4549(6)	0	1,1(1)
1,00Ce	4h	0,1730(7)	0,1820(6)	1/2	1,1(1)
1,00Ce	4h	0,4210(7)	0,2619(6)	1/2	1,1(1)
1,00Ga	2d	0	1/2	1/2	1,2(2)
1,00Ga	4g	0,0235(13)	0,1431(13)	0	1,2(2)
1,00Zn	4g	0,0732(13)	0,2847(13)	0	1,2(2)
1,00Zn	4g	0,1494(13)	0,0579(12)	0	1,2(2)
1,00Zn	4g	0,2508(13)	0,2764(11)	0	1,2(2)
1,00Zn	4g	0,3074(13)	0,1487(13)	0	1,2(2)
1,00Zn	4g	0,3654(11)	0,4014(12)	0	1,2(2)
1,00Zn	4g	0,4531(15)	0,0945(14)	0	1,2(2)
1,00Zn	4h	0,0784(12)	0,3651(13)	1/2	1,2(2)
1,00Zn	4h	0,2587(14)	0,3484(12)	1/2	1,2(2)
1,00Zn	4h	0,2925(12)	0,5091(13)	1/2	1,2(2)
1,00Zn	4h	0,3391(15)	0,0803(12)	1/2	1,2(2)
Параметри ґратки: $a = 15,5415(13) \text{ \AA}$, $b = 17,1427(15) \text{ \AA}$, $c = 4,4807(2) \text{ \AA}$, $V = 1193,78(16) \text{ \AA}^3$. Фактори достовірності: $R_1 = 6,45\%$, $R_p = 8,25\%$.					

Взаємодія компонентів у системі Ce–Zn–Ga є складнішою від вже досліджених систем R–Zn–Ga як за кількістю, так і за структурою сполук [20, 29–31, 37, 43–52]. Спільною рисою є утворення протяжних твердих розчинів вздовж псевдобінарних розрізів $\text{RZn}_2\text{-RGa}_2$ [20, 37, 46, 47] та тернарних фаз зі значними областями гомогенності зі складом RZn_2Ga_2 [29, 30, 50, 52]. За фазовим складом сплавів та структурою сполук у багатій на цинк області система Ce–Zn–Ga є подібною до Ce–Zn–Si [13, 14] та Ce–Zn–Ge [15]. Враховуючи близькість атомних радіусів цинку та галію ($r_{\text{Zn}} = r_{\text{Ga}} = 1,39 \text{ \AA}$), припускаємо, що визначальним чинником в утворенні тернарних сполук у системах R–Zn–Ga є електронна концентрація, яка дорівнює відношенню кількості валентних електронів до атомів у кристалічній ґратці.

ВИСНОВКИ

Аналіз литих та відпалених сплавів системи Ce–Zn–Ga підтвердив три та встановив існування семи нових тернарних $\text{Ce}_x\text{Zn}_y\text{Ga}_z$ фаз. У багатій на цинк області виявлено морфотропний перехід структур $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ($\text{Ce}_2\text{Zn}_{17}$) $\rightarrow$ related- $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ($\text{Ce}_3\text{Zn}_{32}\text{Ga}_4$). Ще один такий перехід спостерігаємо на ізоконцентраті 20 at.% Ce: $\text{La}_2\text{Al}_{11}$ ($\text{Ce}_2\text{Zn}_{11}$) $\rightarrow$ LaZn_4 ($\text{CeZn}_{3+x}\text{Ga}_{1-x}$) $\rightarrow$ BaAl_4 ($\text{CeZn}_x\text{Ga}_{4-x}$). Структуру сполуки $\text{Ce}_3\text{Zn}_{32}\text{Ga}_4$ можна розглядати як новий тип, споріднений зі структурними типами $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Fe}_{5+2x}$, U_2Zn_{17} та $\text{Yb}_{12+x}\text{Zn}_{97-y}\text{Al}_{4+z}$. Фаза $\text{Ce}_7\text{Zn}_{20}\text{Ga}_3$ є першим представником структурного типу $\text{Ce}_7\text{Zn}_{21}\text{Si}_2$ серед відомих галідів та доповнює ряд фаз $\text{R}_7\text{Zn}_{21-x}\text{X}_{2+x}$, утворених рідкісноземельними металами підгрупи лантану (R) та кремнієм, германієм, оловом і свинцем (X).

1. Zhou B., Li Z., and Chen C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies // *Minerals*. – 2017. – 7, № 11. – P. 1–14.
<https://doi.org/10.3390/min7110203>
2. Matar S. F. Review on cerium intermetallic compounds: A bird's eye outlook through DFT // *Progress Solid State Chem.* – 2013. – 41. – P. 55–85.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2013.03.001>
3. Non-Fermi liquid behavior in $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}_5$ above the critical pressure of the antiferromagnetic instability / K. Umeo, T. Takabatake, S. Hane, H. Mitamura, and T. Goto // *Physica B: Cond. Mat.* – 2002. – 312–313. – P. 403–405.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)01511-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)01511-3)
4. Non-Fermi liquid behavior in $\text{Ce}_2\text{Co}_6\text{Al}_{19}$ / D. Kaczorowski, O. Tougaard, A. Czopnik, C. Marucha, and H. Noël // *J. Mag. Mag. Mat.* 2004. – 272–276. – P. 239–241.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.11.098>
5. Unusual non-Fermi liquid behavior in CeNi_9Ge_4 / H. Michor, D.T. Adroja, E. Bauer, R. Bewley, D. Dobozanov, A.D. Hillier, G. Hilscher, U. Killer, M. Koza, S. Manalo, P. Manuel, M. Reissner, P. Rogl, M. Rotter, and E.-W. Scheidt // *Physica B: Cond. Mat.* – 2006. – 378–380. – P. 640–643. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.01.345>
6. On the intermediate valence of ternary silicides CeRhSi_2 and CeIrSi_2 / B. Chevalier, P. Rogl, K. Hiebl, and J. Etourneau // *J. Solid State Chem.* – 1993. – 107. – P. 327–331.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1355>
7. Layek S., Anand V. K., and Hossain Z. Valence fluctuation in $\text{Ce}_2\text{Co}_3\text{Ge}_5$ and crystal field effect in $\text{Pr}_2\text{Co}_3\text{Ge}_5$ // *J. Mag. Mag. Mat.* – 2009. – 321. – P. 3447–3452.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.06.039>
8. Valence modulations in CeRuSn / R. Feyerherm, E. Dudzik, K. Prokeš, J. A. Mydosh, Y.-K. Huang, and R. Pöttgen // *Phys. Rev. B.* – 2014. – 90. – 041104(R). – P. 1–4.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.041104>
9. Intermediate valence of CeNi_2Al_3 compound and its evidences: Theoretical and experimental approach / A. Szajek, Z. Śniadecki, P. Skokowski, G. Chełkowska, B. Szymański, T. Łuciński, and A. Kowalczyk // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2020. – 145. – 109576. – P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109576>
10. Villars P. and Cenzual K. Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. – Ohio, Materials Park: ASM Int., 2017.
11. The system Ce–Zn–B at 800°C / Z. Malik, O. Sologub, G. Giester, and P. Rogl // *J. Solid State Chem.* – 2011. – 184. – P. 2840–2848. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.020>
12. Phase equilibria in the Al–Zn–Ce system at 593 K (320°C) / Z. Ikromov, I. N. Ganiev, A. V. Vakhobov, and V. V. Kinzhbalo // *Russ. Metall.* – 1991. – 2. – P. 219–221.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.120>
13. Phase equilibria and crystal structures in the system Ce–Zn–Si / Z. Malik, A. Grytsiv, P. Rogl, and G. Giester // *Intermetallics.* – 2013. – 36. – P. 118–126.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.12.019>
14. The system Ce–Zn–Si for < 33.3 at.% Ce: phase relations, crystal structures and physical properties / F. Failamani, A. Grytsiv, R. Podloucky, H. Michor, E. Bauer, P. Broz, G. Giester, and P. Rogl // *RSC Adv.* – 2015. – 5. – P. 36480–36497. <https://doi.org/10.1039/C5RA02789F>
15. Опайнич І. М. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах Ce–{Fe,Ni}–{Mg,Zn} та Ce–Zn–Ge, Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Львів, 1996. – 22 с.

16. *Experimental investigation on phase equilibria of Ce–Sn–Zn system at 400°C* / J. Liang, Y. Han, Y. Ouyang, S. Xie, J. Meng, L. Zhu, and M. Ling // *J. Rare Earths*. – 2012. – **30**. – P. 916–922. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60154-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60154-9)
17. *Lattice parameters of RInZn and RPbCu ternary alloys of the rare earths* / D. Mazzone, D. Rossi, R. Marazza, and R. Ferro // *J. Less-Common Met.* – 1982. – **84**. – P. 301–305. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90155-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90155-2)
18. *Lattice parameters of RZnTl compounds (R= rare earth element)* / D. Mazzone, D. Rossi, R. Marazza, and R. Ferro // *J. Less-Common Met.* – 1983. – **90**. – P. L35–L36. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90084-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90084-X)
19. *Preparation and magnetic and electrical properties of RZnSi* / H. Kido, T. Hoshikawa, M. Shimada, and M. Koizumi // *Phys. Status Solidi A*. – 1983. – **80**. – P. 601–605. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210800224>
20. *Iandelli A. Crystallographic studies of some pseudobinary intermetallic systems of rare earths* // *J. Less-Common Met.* – 1991. – **169**. – P. 187–196. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90067-E](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90067-E)
21. *Manfrinetti P. and Pani M. RZnSn (R= rare earth): a novel series of intermetallic compounds with the YPtAs structure type* // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **393**. – P. 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.010>
22. *Pani M., Manfrinetti P., and Palenzona A. The new series of RZnGe compounds (R= rare earth element) with the YPtAs structure type* // *Intermetallics*. – 2009. – **17**. – P. 146–149. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.10.008>
23. *Ferromagnetic ordering in CeZnSn* / W. Hermes, S. F. Matar, T. Harmening, U. C. Rodewald, M. Eul, and R. Pöttgen // *Z. Naturforsch. B*. – 2009. – **64**. – P. 175–183. <https://doi.org/10.1515/znb-2009-0206>
24. *Hermes W. and Pöttgen R. Magnetic ordering in CeZnGe* // *Z. Naturforsch. B*. – 2009. – **64**. – P. 361–364. <https://doi.org/10.1515/znb-2009-0321>
25. *The plumbide CeZnPb – Structure, magnetism, and chemical bonding* / W. Hermes, U. C. Rodewald, B. Chevalier, S.F. Matar, V. Eyert, and R. Pöttgen // *Solid State Sci.* – 2010. – **12**. – P. 929–937. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.029>
26. *Heletta L. and Pöttgen R. Zinc-lead ordering in equiatomic rare earth plumbides REZnPb (RE=La–Nd and Sm–Tb)* // *Z. Naturforsch. B*. – 2019. – **74**. – P. 227–232. <https://doi.org/10.1515/znb-2018-0256>
27. *Zarechnyuk O. S., Krypyakevych P. I., and Gladyshevskii E. I. Ternary intermetallic compounds with a BaAl₄-type superlattice* // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1965. – **9**. – P. 706–708.
28. *Structural characterization of new ternary compounds of uranium and cerium* / G. Cordier, E. Czech, H. Schäfer, and P. Woll // *J. Less-Common Met.* – 1985. – **110**. – P. 327–330. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90340-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90340-6)
29. *Verbovytsky Yu. V., Kaczorowski D., and Gonçalves A. P. Novel RZn₂Ga₂ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) intermetallic compounds with BaAl₄-type structure* // *J. Alloys Compd.* – 2010. – **508**. – P. 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.227>
30. *Verbovytsky Yu. and Gonçalves A. P. The BaAl₄ structure and its derivatives from the R–Zn–Ga systems* // *Solid State Phenomena*. – 2012. – **194**. – P. 5–9. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.194.5>
31. *Verbovytsky Yu., Pasturel M., and Gonçalves A. P. On the crystal structure of the CeZn_{1.35}Ga_{2.65} and CeZnGa₄ ternary phases* // *Intermetallics*. – 2013. – **40**. – P. 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.04.008>
32. *Novel Zn₉-cluster Compounds RE₂Zn₆Ge₃ (RE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd): crystal structure and physical properties* / A. Grytsiv, E. Bauer, St. Berger, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, P. Rogl, A. Daoud-Aladine, L. Keller, and T. Roisnel // *J. Phys.: Condens. Mat.* – 2003. – **15**. – P. 3053–3067. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/19/308>
33. *Intermetallic compounds with near Zintl phase behavior: RE₂Zn₃Ge₆ (RE = La, Ce, Pr, Nd) grown from liquid indium* / J. R. Salvador, D. Bilc, J. R. Gour, S. D. Mahanti, and M. G. Kanatzidis // *Inorg. Chem.* – 2005. – **44**. – P. 8670–8679. <https://doi.org/10.1021/ic050941i>
34. *Suen N.-T. and Bobev S. New polar intermetallic phases RE₂Zn₅Ti (RE = La–Nd; Ti = Sn and Pb): Synthesis, structure, chemical bonding, and magnetic properties* // *Inorg. Chem.* – 2013. – **52**. – P. 9102–9110. <https://doi.org/10.1021/ic401339v>

35. Suen N.-T. and Bobev S. Synthesis and structural characterization of $\text{RE}_7\text{Zn}_{21}\text{Ti}_2$ (RE = La–Nd; Ti = Ge, Sn, and Pb): new structure type among the polar intermetallic phases // *Inorg. Chem.* – 2013. – **52**. – P. 12731–12740. <https://doi.org/10.1021/ic4019844>
36. Hoos J., Suen N.-T., and Bobev S. Synthesis and crystal structures of $\text{RE}_7\text{Zn}_{21+x}\text{Si}_{2-x}$ [RE = Ce, Pr, and Nd; $0.09(1) < x < 0.95(1)$] // *Acta Cryst. C.* – 2014. – **70**. – P. 945–948. <https://doi.org/10.1107/S2053229614019822>
37. Verbovytskyy Yu. V. Interaction of the Components and the Crystal Structure of Compounds in the Eu–Zn–Ga System // *Materials Science.* – 2022. – **58**. – P. 357–363. <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00671-9>
38. The $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{MgNi}_{4-y}\text{Co}_y$ alloys: Synthesis, structure and hydrogenation properties / V. O. Opyrsk, Yu. V. Verbovytskyy, V. V. Shtender, P. Ya. Lyutyy, and I. Yu. Zavaliy // *Solid State Sci.* – 2018. – **84**. – P. 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.08.009>
39. Thermodynamic description of the Ce–Ga and Ga–Gd systems / J. Liu, F. Li, J. Liu, X. Zhang, T. Ahmad, and T. Liang // *Monatsh. Chem.* – 2019. – **150**. – P. 1225–1233. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-02420-8>
40. Fedorchuk A. and Grin Yu. Crystal structure and chemical bonding in gallides of rare-earth metals // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 2018. – **53**. – P. 81–143.
41. Seidel S. and Pöttgen R. Coloring and distortion variants of the bcc packing and for the aristotypes BaAl_4 and CeMg_2Si_2 // *Z. Naturforsch. B.* – 2021. – **76**. – P. 249–262. <https://doi.org/10.1515/znb-2021-0022>
42. Thermodynamic assessment of the Ca–Zn, Sr–Zn, Y–Zn and Ce–Zn systems / P. J. Spencer, A. D. Pelton, Y.-B. Kang, P. Chartrand, and C. D. Furst // *Calphad.* – 2008. – **32**. – P. 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.03.001>
43. Structure and properties of EuZnGa / R. Pöttgen, G. Kotzyba, F. M. Schappacher, B. D. Mosel, H. Eckert, and Yu. Grin // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2001. – **627**. – P. 1299–1304. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200106\)627:6%3C1299::AID-ZAAC1299%3E3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200106)627:6%3C1299::AID-ZAAC1299%3E3.0.CO;2-K)
44. Zhao J.-T., Seo D.-K., and Corbett J. D. Synthesis, structures and properties of CaGa , YGa and $\text{Y}(\text{Ga,Z})$ phases: a model for the transformation of a CrB to a MoB-type structure in doped YGa phases // *J. Alloys Compd.* – 2002. – **334**. – P. 110–117. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01784-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01784-4)
45. Inherent instabilities of some W_5Si_3 -type binary phases with large electropositive metal atoms: six examples in the Ba–Pb, Ca–Sn–Mg, Cu, Zn, and La–Ga–Al, Zn systems / A. K. Ganguli, S. Gupta, J.-T. Zhao, E. A. Leon-Escamilla, and J. D. Corbett // *J. Solid State Chem.* – 2005. – **178**. – P. 2959–2972. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.044>
46. Crystal structure of the ternary gallide ErZnGa / O. Mykhalichko, R. E. Gladyshevskii, V. H. Hlukhyy, and T. F. Fässler // *Chem. Met. Alloys.* – 2009. – **2**. – P. 183–186. <https://doi.org/10.30970/cma2.0114>
47. Verbovytskyy Yu. and Gonçalves A. P. The Yb–Zn–Ga system: Partial isothermal section at 400°C with 0–33.3 at.% Yb // *Intermetallics.* – 2010. – **18**. – P. 655–665. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.11.001>
48. Verbovytskyy Yu., Kaczorowski D., and Gonçalves A. P. On new ternary phases from Eu–Zn–T (T = Al and Ga) systems // *Intermetallics.* – 2011. – **19**. – P. 613–620. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.12.011>
49. Verbovytskyy Yu., Leal N., and Gonçalves A. P. New representatives with BaAl_4 , $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ and BaHg_{11} structure types from the R–Zn–Ga systems (R = Y, Lu, Gd–Tm) // *Intermetallics.* – 2011. – **19**. – P. 1080–1084. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.011>
50. Crystal structure and properties of the new ternary $\text{YbZn}_x\text{Ga}_{4-x}$ and $\text{YbZn}_{11-x}\text{Ga}_x$ phases / Yu. Verbovytskyy, L. C. J. Pereira, E. B. Lopes, and A. P. Gonçalves // *Intermetallics.* – 2011. – **19**. – P. 1989–1995. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.06.019>
51. Verbovytskyy Yu., Pereira L. C. J., and Gonçalves A. P. Crystal structure and magnetic properties of $\text{YbZn}_{8.3-9.2}\text{Ga}_{2.7-1.8}$ with BaHg_{11} structure type // *J. Alloys Compd.* – 2011. – **509**. – P. L14–L17. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.137>
52. Crystal structure and magnetic properties of GdZn_2Ga_2 / Yu. Verbovytskyy, K. Łątka, J. Przewoźnik, and A. P. Gonçalves // *Intermetallics.* – 2012. – **22**. – P. 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.10.012>