

УДК 548.736.4

¹Стецьків А.О., д.х.н., доц.; ²Павлюк В.В., д.х.н., проф.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Sm-Li-Co-Si ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400°C

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: andrijstetskiy69@gmail.com²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Дослідження діаграм стану систем за участю рідкісноземельних металів цікавлять дослідників, оскільки сполуки, які в них утворюються можна використовувати як модифікуючі добавки до металів і сплавів, а також є основою до пошуку нових металічних матеріалів із специфічними фізичними (магнітними, електричними, надпровідними) чи хімічними властивостями.

Останнім часом велика увага приділяється вивченню інтерметалічних сполук, які утворюються в багатокомпонентних системах внаслідок взаємодії елементів з різними електронними конфігураціями атомів і при цьому вирізняються цікавими властивостями. Для чотирьохкомпонентних систем РЗМ–Li–T–{Si, Ge, Sn} (де T = Co, Ni, Cu, Zn) до початку проведення наших досліджень у літературі була відсутня інформація про побудову фазових діаграм за різних температур. У них синтезувалися лише окремі зразки з метою пошуку інтерметалічних сполук певних стехіометричних складів і дослідження їх властивостей. Зокрема, є лише окремі дані про дослідження твердих розчинів складу $RLi_xCu_{2-x}Ge_2$ [1], окремих фаз $Er_{11}Li_{0,4}Ni_{1,6}Ge_8$, $ErLi_{0,545}Ni_{0,455}Ge_2$, $ErLi_{0,53}Ni_{0,43}Ge_2$, $Er_3Li_{0,2}Co_{1,8}Ge_3$, $Er_3Li_{0,1}Co_{1,9}Ge_3$ та $ErLi_{0,1}Ni_{0,9}Ge$; при цьому встановлено структуру нового типу $ErLi_{1-x}Ni_xGe$ ($0,1 < x < 0,3$) [2].

Метою нашої роботи було вивчення взаємодії компонентів у системі Sm-Li-Co-Si за температури 400°C і побудова проекції частини фазових рівноваг.

Відомостей про вивчення початкової системи Sm-Li-Co-Si у літературі не знайдено. Фазові рівноваги у потрійній системі Sm-Li-Si систематично не досліджувалися. У роботі [3] повідомляється

про утворення тернарного силіциду $Sm_2Li_2Si_3$. Ізотермічний переріз діаграми стану в потрійній системі Sm-Co-Si за температури 500 °C було досліджено в основному за рахунок методу дифракції рентгенівських променів [4]. При цьому було підтверджено існування 6 потрійних сполук: $SmCoSi$, $SmCoSi_2$, $SmCoSi_3$, $SmCo_{0,4}Si_{1,6}$, $SmCo_2Si_2$, $SmCo_9Si_2$. Встановлено утворення нової тернарної фази $SmCo_9Si_4$, для якої характерною є тетрагональна структура з просторовою групою *I4/mcm*. Існування сполук складу $SmCo_{5,85}Si_{0,9}$ та $Sm_6Co_2Si_3$ при цій температурі не підтверджено.

Літературні джерела не повідомляють про систематичне дослідження потрійних систем Sm-Li-Co та Li-Co-Si; також відсутня інформація щодо утворення в них сполук. Для вивчених потрійних систем Самарію характерне утворення невеликої кількості тернарних сполук і відсутність існування твердих розчинів на основі бінарних фаз. Кристалографічні характеристики тернарних фаз вищезгаданих систем наведено в табл. 1 (тут і далі СТ – структурний тип; СП – символ Пірсона; ПГ – просторова група).

Для дослідження нами було виготовлено 42 сплави (з них 28 – чотирьохкомпонентних, 8 – трикомпонентних та 6 – двохкомпонентних). Зразки виготовляли сплавленням шихти з компактних металів високої чистоти з вмістом основного компоненту > 99,8 мас. % в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електроду, що не витрачається, в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Ar), додатково очищеного за допомогою Ti-гетера, під тиском 1,0 атм. Втрати під час плавлення не перевищували 1-2 мас. % для кожного

сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах у муфельній печі МП-2У з автоматичним регулюванням температури (точність $\pm 10^\circ\text{C}$) за температури 400°C впро-

довж 480 год. Відпалені сплави гартували в холодній воді, без попереднього розбивання ампул. Контроль гомогенності і рівноважності зразків здійснювався рентгенографічно та мікроструктурно.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Sm-Li-Si та Sm-Co-Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Літ-ра
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Sm ₂ Li ₂ Si ₃	Ce ₂ Li ₂ Ge ₃	oS28	<i>Cmcm</i>	0,4333	1,8280	0,6736	[3]
SmCoSi	PbClF	tP6	<i>P4/nmm</i>	0,4010	0,4010	0,6776	[5]
SmCoSi ₂	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4088	1,6320	0,4008	[6]
SmCo ₂ Si ₂	CeAl ₂ Ga ₂	tI10	<i>I4/mmm</i>	0,3926	0,3926	0,9822	[7, 8]
SmCo ₉ Si ₂	BaCd ₁₁	tI48	<i>I4₁/amd</i>	0,9752	0,9752	0,6304	[9]
SmCo ₉ Si ₂	CeNi _{8,6} Si _{2,4}	tI48	<i>I4₁/amd</i>	0,9775	0,9775	0,6306	[10]
SmCo ₉ Si ₄	CeNi _{8,5} Si _{4,5}	tI56	<i>I4/mcm</i>	0,7786	0,7786	1,1505	[4]
SmCoSi ₃	BaNiSn ₃	tI10	<i>I4mm</i>	0,4091	0,4091	0,9560	[11]
SmCo _{5,85} Si _{0,9}	Cu _{5,44} Tb _{0,78}	hP8	<i>P6/mmm</i>	0,49218	0,49218	0,40079	[12]
Sm ₆ Co ₂ Si ₃	Ce ₆ Ni ₂ Si ₃	hP22	<i>P6₃/m</i>	1,1859	1,1859	0,4194	[13]
SmCo _{0,4} Si _{1,6}	AlB ₂	hP3	<i>P6/mmm</i>	0,4017	0,4017	0,4180	[14]

Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за дифрактограмами зразків, одержаними за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2,0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання) та URD-6 (Cu $K\alpha$ -випромінювання), в інтервалі кутів $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, з кроком сканування $0,02^\circ$ і часом сканування в кожній точці 7 с. Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K\alpha$ -випромінювання) з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гінье за кімнатної температури (інтервал кутів $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, крок сканування $0,015^\circ$, крок детектора $0,480^\circ 2\theta$, час сканування 200 с).

Зразки наносили на поверхню кварцової кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентній олії. Режим роботи підбирали з найбільш вигідним відношенням інтенсивності піків до фону. Для усунення інструментальних помилок, що впливають на точність вимірів кутів відбиття на дифрактограмі, в досліджуваній сплав вводили внутрішній стандарт – порошок Силіцію.

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використан-

ням програм LATCON [15] і POWDER CELL-2.3 [16] Рентгенівський профільний та фазовий аналізи для уточнення структури зразків проводили за допомогою пакетів програм WinCSD [17] та FullProf 98 [18]. Хімічний склад деяких зразків досліджуваної системи підтвердили методом локальної енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС), використовуючи скануючий електронний мікроскоп РЕММА-102-02. Для дослідження зразки заправляли в алюмінієві кільця сплавом Вуда та полірували за допомогою абразивного матеріалу. Точність вимірювань становить 1 ат. % визначуваного елемента.

Вміст Літію у сплавах визначали за допомогою методу полуменевої фотометрії, використовуючи полуменевий фотометр Carl Zeiss Flapho-4. Для експериментального визначення вмісту Літію сплав масою до 150 мг попередньо розчиняли в 25 см^3 одномолярного розчину хлоридної кислоти, а потім досліджували за допомогою полуменевого фотометра Flapho-4, використовуючи інтерференційний фільтр (довжина хвилі – 671 нм). Значення вмісту Літію у виготовленому розчині вимірювали в $\text{мг}/\text{дм}^3$, що дало змогу відповідно перерахувати його в атомні або масові відсотки досліджуваного лужного металу у сплаві.

Фазові рівноваги при 400°C у системі Sm-Li-Co-Si досліджувалися в концентраційній області SmSi-LiSi-CoSi-Si з використанням рентгенівського фазового, рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів і представлено на рис. 1 (гіпотетичні рівноваги показано пунктиром).

У процесі побудови діаграми стану підтверджено існування більшості тернарних сполук систем Sm-Co-Si і Sm-Li-Si та виявлено, що на перерізі між сполуками SmLiSi₂ та SmCoSi₂ утворюються обмежені тверді розчини SmLi_{1-x}Co_xSi₂ (із структурою типу CaLiSi₂) та SmLi_xCo_{1-x}Si₂ (структура типу CeNiSi₂). Протяжність цих твердих розчинів є невеликою і їх границі встановлені за графіками зміни об'єму елементарних

комірок (рис. 2) та підтверджені за допомогою методу локального рентгеноспектрального аналізу. У межах існування фаз твердих розчинів характер зміни об'єму елементарних комірок є майже лінійний і відхилення від правила Вегарда не спостерігається. Сплав SmLiSi₂ не є однофазним і містить домішки бінарної фази SmSi₂, але при додаванні невеликих кількостей Кобальту сплав SmLi_{0,9}Co_{0,1}Si₂ стає однофазним. Така поведінка вказує на те, що відбувається стабілізація утворення твердого розчину SmLi_{1-x}Co_xSi₂.

Кристалографічні характеристики сплавів твердих розчинів SmLi_xCo_{1-x}Si₂ (x = 0-0,27) та SmLi_{1-x}Co_xSi₂ (x = 0-0,31) приведені в табл. 2.

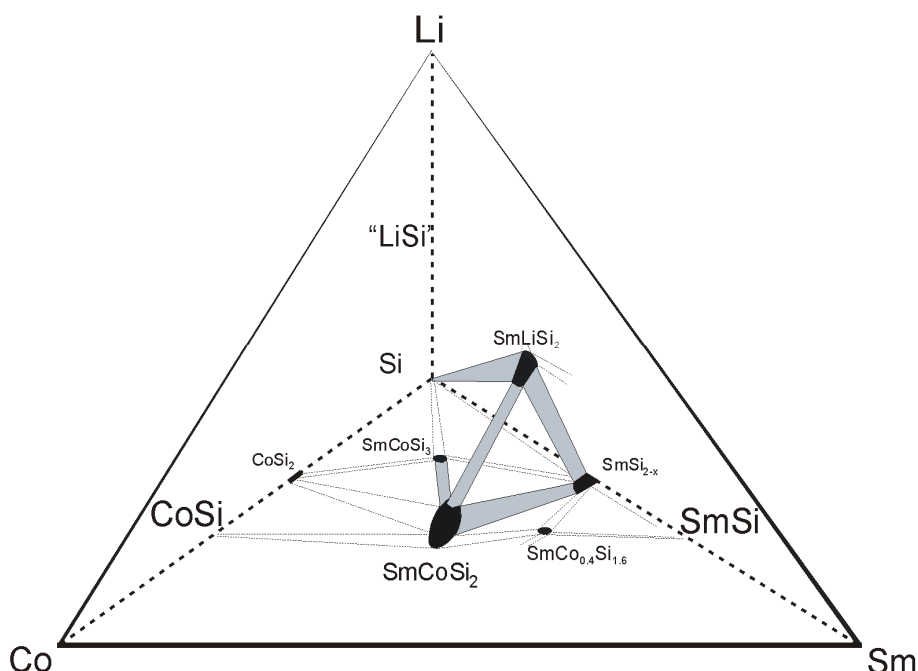


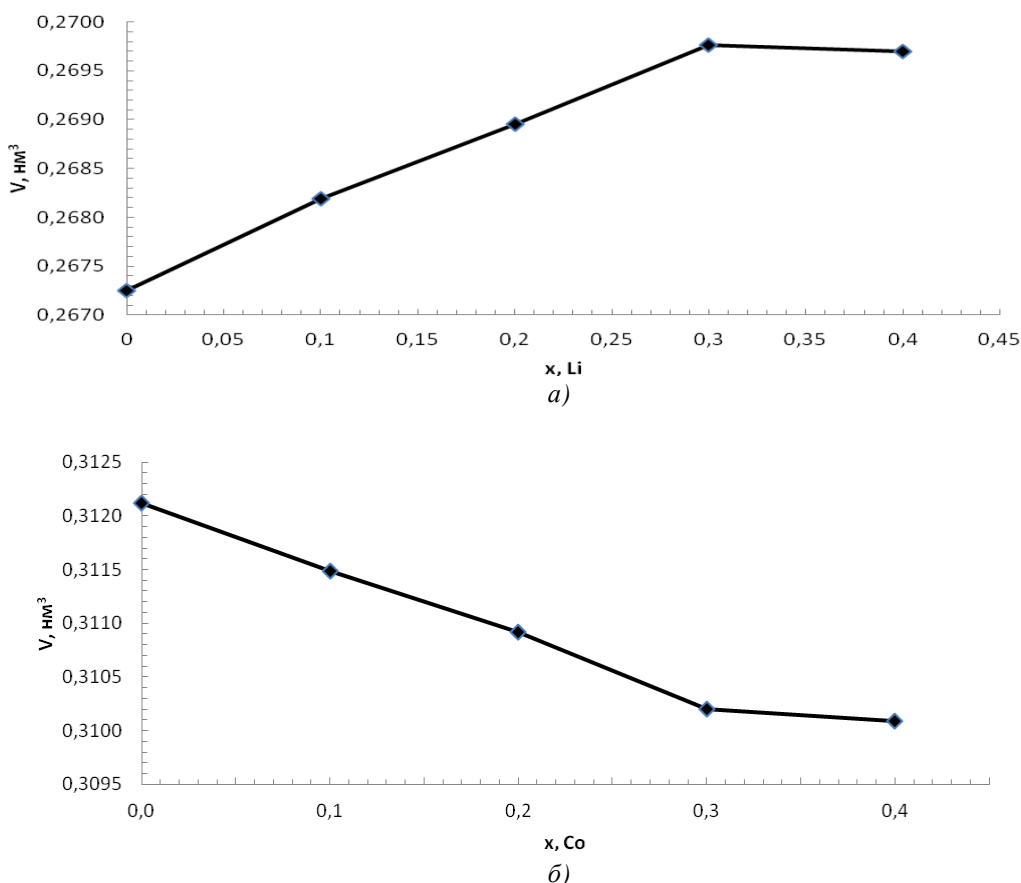
Рис. 1. Проекція частини фазової діаграми почетвірної системи Sm-Li-Co-Si при 400°C.

Особливістю взаємодії компонентів у системі Sm-Li-Co-Si в області SmSi-LiSi-CoSi-Si за температури 400°C є відсутність утворення тетрарних сполук. При цьому встановлено утворення невеликих твердих розчинів заміщення складів SmLi_xCo_{1-x}Si₂ та SmLi_{1-x}Co_xSi₂. Слід зазначити, що й при вивченні рівноваг з іншими рідкісноземельними елементами сполук у системах R-Li-Co-Si (R = рідкісноземельний метал) не виявлено. У роботі [19] повідомляється про існування твердих розчинів заміщення подібного складу у системі La-Li-Co-Si.

Встановлено, що при утворенні такого типу твердих розчинів атоми Літію заміщають перехідний метал і навпаки. У цих випадках, очевидно, геометричний чинник є вирішальним фактором, оскільки ефективний радіус атома Літію ($r_{\text{эф.}} = 0,135$ нм) є близьким до атомних радіусів перехідних металів (Co, Ni, Cu, Zn). Ймовірно, у подібних системах з Li та Si інших рідкісноземельних металів також не будуть утворюватись тетрарні сполуки або будуть існувати за інших температур.

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики сплавів твердих розчинів $\text{SmLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$ ($x = 0-0,27$) та $\text{SmLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x = 0-0,31$)

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{SmLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$ ($x=0-0,27$)						
SmCoSi_2	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4087(1)	1,6319(2)	0,4007(1)
$\text{SmLi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Si}_2$	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4093(1)	1,6324(1)	0,4014(1)
$\text{SmLi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_2$	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4097(1)	1,6330(2)	0,4020(1)
$\text{SmLi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Si}_2$	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4103(2)	1,6335(6)	0,4025(2)
$\text{SmLi}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Si}_2$	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4102(3)	1,6335(8)	0,4025(2)
$\text{SmLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x=0-0,31$)						
SmLiSi_2	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7711(3)	0,3862(2)	1,0481(7)
$\text{SmLi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Si}_2$	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7707(2)	0,3858(1)	1,0476(3)
$\text{SmLi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Si}_2$	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7703(1)	0,3854(1)	1,0473(2)
$\text{SmLi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Si}_2$	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7699(2)	0,3849(1)	1,0468(3)
$\text{SmLi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Si}_2$	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7699(3)	0,3848(3)	1,0467(8)

**Рис. 2.** Зміна об'єму елементарних комірок фаз $\text{SmLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 0,27$) (а) і $\text{SmLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 0,31$) (б).

Цікавим є також факт, що у випадку іншого лужного металу – Натрію, спостерігається також утворення твердих розчинів заміщення, але при цьому він замінює рідкісноземельний елемент. Така відмінність, швидше за все зумовлена тим,

що ефективний радіус атома Натрію ($r_{\text{еф.}} = 0,180$ нм) має числове значення ближче до розмірів атомів РЗМ ($r_{\text{еф.}} = 0,175\text{--}0,200$ нм), ніж до атомів перехідних металів ($r_{\text{еф.}} = 0,122\text{--}0,130$ нм) [19]. Таким чином, збільшення кількості компонентів у

потрійних системах R–Li–{Si, Ge, Sn} не призводить до збільшення числа інтерметалічних сполук, натомість стає більш характерним утворення обмежених твердих розчинів.

Список використаних джерел

1. Павлюк В.В., Бодак О.І., Кеворков Д.Г., Печарський В.К. Дослідження твердих розчинів $\text{LaLi}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Si}_2$ та $\text{LaLi}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Ge}_2$ в системах {La, Ce}-Li-Cu-{Si, Ge} при 470 К. *Доп. АН України*. 1993, 9, 87–89.
2. Матвіїшин Р.І. Взаємодія Ербію із перехідними металами (Co, Ni), Літієм та р-елементами IV групи (Si, Ge). *Автореф. дис. канд. хім. наук. Львів*, 2009.
3. Merlo F., Palenzona A., Pani M., Dhar S.K., Kulkarni R. Structural and magnetic properties of the new $\text{R}_2\text{Li}_2\text{Si}_3$ compounds (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm). *J. Alloys Compd.* 2005, 394(1–2), 101–106.
4. Wei H., Lingmin Z., Yinghong Z., Ziqin W., Wei H. The 773 K isothermal section of the Sm–Co–Si ternary system. *J. Alloys Compd.* 2000, 298, 173–176.
5. Bodak O.I., Gladyshevskii E.I., Krypyakevych P.I. Crystal structure of CeFeSi and related compounds. *J. Struct. Chem.* 1970, 11, 283–288.
6. Morozkin A.V., Seropegin Yu.D., Portnoy V.K., Sviridov I.A., Leonov A.V. New ternary compounds SmCoSi_2 and $\text{Tm}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$. *J. Alloys Compd.* 1998, 264, L13–L14.
7. Morozkin A.V., Seropegin Yu.D., Griбанov A.V., Barakatova J.M. Analysis of the melting temperature of RT_2 compounds (MgCu_2 structure) (R= Rare Earth, T=Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) and RT_2X_2 compounds (R=La, Ce, Sm, Er; T=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt; X=Si, Ge). *J. Alloys Compd.* 1997, 256, 175–191.
8. Morozkin A.V., Seropegin Yu.D., Griбанov A.V., Sviridov I.A., Kurenbaeva J.M. Analysis of the melting temperatures of RTX_2 (CeNiSi_2 structure) and RT_2X_2 (CeGa_2Al_2 structure) compounds

[R=La,Ce,Sm,Er,Tm; T=Fe,Co,Ni; X=Si,Ge]. *J. Alloys Compd.* 1998, 264, 190–196.

9. Garcia-Landa B., Fruchart D., Gignoux D., Skolozdra R. Synthesis, structural and magnetic properties of the interstitial compounds $\text{RCO}_9\text{Si}_2\text{C}_x$ with R= Sm, Nd, Y and $0 \leq x \leq 1.8$. *J. Alloys Compd.* 1998, 278, 6–16.
10. Бодак О.І., Гладишевський Є.І. Кристалічна структура сполуки $\text{CeNi}_{8,6}\text{Si}_{2,4}$ і споріднених до неї сполук. *Доп. АН УРСР. Сер. А*. 1969, 5, 452–455.
11. Wang X.Z., Lloret B., Wee Lam Ng., Wang X.Z., Chevalier B., Etourneau J.R., Hagemmuller P. Aspects cristalochimiques et existence des siliciures ternaires MTSi_3 de structure type BaNiSn_3 (M= Th, Y, Ln et T= Ru, Os, Co, Rh, Ir). *Rev. Chim. Miner.* 1985, 22, 711–721.
12. Luo J., Liang J.K., Guo Y.Q., Liu Q.L., Yang L.T. Crystal structure and magnetic properties of $\text{SmCo}_{5,85}\text{Si}_{10,90}$ compound. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 3094–3096.
13. Morozkin A.V., Klyamkin S.N., Sviridov I.A. New ternary $\text{Ce}_6\text{Ni}_2\text{Si}_3$ -type $\text{Sm}_6\{\text{Co}, \text{Ni}\}_2\text{Si}_3$ compounds and their interaction with hydrogen. *J. Alloys Compd.* 2001, 316, 236–238.
14. Mayer I., Tassa M. Rare earth-iron (cobalt, nickel)-silicon compounds. *J. Less-Common Met.* 1969, 19, 173–177.
15. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters.- Lausanne: *University of Lausanne*, 1966.
16. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows.- Berlin: *Federal Institute for Materials Research and Testing*, 1999.
17. Akselrud L.G., Grin Yu.N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Fppl Crystallogr.* 2014, 47, 803–805.
18. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): *Saclay, France*, 1998.
19. Стецьків А.О. Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісно-земельних металів: *Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Львів*, 2017.

Стаття надійшла до редакції: 26.02.2019.

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF COMPONENT IN THE Sm–Li–Co–Si SYSTEM

¹A. Stetskiv, ²V. Pavlyuk

¹Ivano-Frankivsk National Medical University, Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

²Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

The interaction of the components in the Sm-Li-Co-Si system in the SmSi-LiSi-CoSi-Si region was investigated by X-ray phase, local X-ray spectral analyses and microstructural analysis at 400°C.

The alloys were prepared by arc melting of stoichiometric amounts of the constituent elements in an arc furnace under argon atmosphere. The alloys were annealed in evacuated silica tubes at 400°C for 480 hours and quenched in cold water. Flame photometer Flapho-4 was used for the experimental determination of lithium amount. To confirm the phase composition of some system samples energy-dispersive X-ray spectroscopy method (EDX) was used (scanning electron microscope REMMA-102-02).

The calculations and indexing of diffraction powder pattern (STOE STADI P diffractometer, Cu $K\alpha_1$ -radiation) have been conducted using LATCON and POWDER CELL-2.3 software. Calculations to refine the structure of samples have been carried out by with WinCSD and FullProf 98 programs.

It was discovered for the first time, that in the investigated system limited solid solutions of $\text{SmLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ (structural type CaLiSi_2 , Pearson symbol $oP16$, space group $Pnma$, $0 \leq x \leq 0,31$, $a = 0,7711(3)-0,7699(3)$; $b = 0,3862(2)-0,3848(3)$; $c = 1,0481(7)-1,0467(8)$ nm) and $\text{SmLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$ (structural type CeNiSi_2 , Pearson symbol $oS16$, space group rpm , $0 \leq x \leq 0,27$, $a = 0,4087(1)-0,4102(3)$; $b = 1,6319(2)-1,6335(8)$; $c = 0,4007(1)-0,4025(2)$ nm) were formed on the cross-section between SmLiSi_2 and SmCoSi_2 compounds. The boundary lines of solid solutions are set according to the graphs of unit cell volume change.

Existence of SmSi_{2-x} , SmSi , CoSi_2 , CoSi compounds, Sm–Si and Co–Si binary systems, and four ternary phases of Sm–Li–Si та Sm–Co–Si systems has been confirmed. Quaternary compounds in the investigated areas were not observed.

Keywords: Samarium; Lithium; Cobalt; Silicon; phase equilibria; synthesis; crystal structure; solid solution.

References

1. Pavlyuk V.V., Bodak O.I., Kevorkov D.G., Pecharsky V.K. *Dop. AN of Ukraine*. 1993, 9, 87–89 (in Ukr.).
2. Matviyishy'n R.I. *Vzaemodia Erbiu z perehidnimi metalami (Co, Ni), Litiem ta p-elementami IV grupi. Avtoref. dis. ... k-ta khim. nauk. Lviv, 2009* (in Ukr.).
3. Merlo F., Palenzona A., Pani M., Dhar S.K., Kulkarni R. *J. Alloys Compd.* 2005, 394(1–2), 101–106.
4. Wei H., Lingmin Z., Yinghong Z., Ziqin W., Wei H. *J. Alloys Compd.* 2000, 298, 173–176.
5. Bodak O.I., Gladyshevskii E.I., Krypyakevych P.I. *J. Struct. Chem.* 1970, 11, 283–288.
6. Morozkin A.V., Seropegin Yu.D., Portnoy V.K., Sviridov I.A., Leonov A.V. *J. Alloys Compd.* 1998, 264, L13–L14.
7. Morozkin A.V., Seropegin Yu.D., Gribanov A.V., Barakatova J.M. *J. Alloys Compd.* 1997, 256, 175–191.
8. Morozkin A.V., Seropegin Yu.D., Gribanov A.V., Sviridov I.A., Kurenbaeva J.M. *J. Alloys Compd.* 1998, 264, 190–196.
9. Garcia-Landa B., Fruchart D., Gignoux D., Skolozdra R. *J. Alloys Compd.* 1998, 278, 6–16.
10. Bodak O.I., Gladyshevskii E.I. *Dop. AN of Ukraine. Ser. A.* 1969, 5, 452–455 (in Ukr.).
11. Wang X.Z., Lloret B., Wee Lam Ng., Wang X.Z., Chevalier B., Etourneau J.R., Hagemuller P. *Rev. Chim. Miner.* 1985, 22, 711–721.
12. Luo J., Liang J.K., Guo Y.Q., Liu Q.L., Yang L.T. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 3094–3096.
13. Morozkin A.V., Klyamkin S.N., Sviridov I.A. *J. Alloys Compd.* 2001, 316, 236–238.
14. Mayer I., Tassa M. *J. Less-Common Met.* 1969, 19, 173–177.
15. Schwarzenbach D. *Program LATCON: refine lattice parameters*. University of Lausanne, 1966.
16. Kraus W., Nolze G. *PowderCell for Windows*.- Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
17. Akselrud L.G., Grin Yu.N. *J. Fppl Crystallogr.* 2014, 47, 803–805.
18. Rodriguez-Carvajal J. *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d*; Saclay, France, 1998.
19. Stetskiv A.O. *Struktura khimia silicidiv, germanidiv ta stanidiv luznyh ta ridkiszozemelnyh metaliv: Avtoref. dis. ... d-ra khim. nauk. Lviv, 2017* (in Ukr.).