

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК У СИСТЕМІ Eu–Zn–Ga

Ю. В. ВЕРБОВИЦЬКИЙ

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

Встановлено фазові рівноваги у потрійній системі Eu–Zn–Ga в діапазоні концентрацій європію 0...33,3 at.% при 400°C. Рентгенівську порошкову дифракцію, сканувальну електронну мікроскопію та енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію використано для ідентифікації фаз та дослідження їхніх складу і кристалічної структури. Фазові рівноваги системи Eu–Zn–Ga при 400°C характеризуються утворенням чотирьох твердих розчинів, розчинністю галію в EuZn_{13} , EuZn_{11} і EuZn_5 та цинку в EuGa_4 , а також одного неперервного твердого розчину $\text{EuZn}_2\text{–EuGa}_2$. В системі виявлено потрійну інтерметалічну сполуку $\text{EuZn}_x\text{Ga}_{3-x}$, $x = 0,15$. Ця нова сполука кристалізується у структурному типі CeNiSi_2 (просторова група *Cmcm*) з параметрами ґратки $a = 4,2900(6)$ Å, $b = 18,405(2)$ Å, $c = 4,3836(7)$ Å. Досліджений частковий ізотермічний розріз має вісім потрійних фазових полів при 400°C.

Ключові слова: сполуки європію, сполуки цинку, сполуки галію, інтерметаліди, спікання, потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура.

The phase equilibria in the ternary Eu–Zn–Ga system have been established for the partial isothermal section in the range of europium concentration 0...33.3 at.% at 400°C. X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy, complemented with energy dispersive X-ray spectroscopy are used to identify the phases and investigate their crystal structures and compositions. The phase equilibria of this Eu–Zn–Ga partial section at 400°C are characterized by the formation of four extended homogeneity ranges, gallium solubility in EuZn_{13} , EuZn_{11} and EuZn_5 and of zinc solubility in EuGa_4 , one continuous $\text{EuZn}_2\text{–EuGa}_2$ solid solution, and the existence of one ternary intermetallic compound, $\text{EuZn}_x\text{Ga}_{3-x}$, $x = 0.15$. This new compound crystallizes in the CeNiSi_2 structure type (space group *Cmcm*), with $a = 4.2900(6)$ Å, $b = 18.405(2)$ Å, $c = 4.3836(7)$ Å. The studied partial isothermal section has eight ternary phase fields at 400°C.

Keywords: europium compounds, zinc compounds, gallium compounds, intermetallics, sintering, ternary system, phase equilibria, crystal structure.

Вступ. Сполуки на основі рідкісноземельних елементів відомі своїми цікавими фізичними властивостями, зокрема, високотемпературною надпровідністю, ефектом Кондо та проміжною валентністю. Їх давно застосовують для виготовлення термоелектричних, магнетних, напівпровідникових матеріалів, а також сплавів з ефектом пам'яті, воденьсорбційних композитів, каталізаторів тощо. Тому систематичне дослідження фазових діаграм, як найефективніший спосіб ідентифікації нових фаз з потенційно цікавими фізичними властивостями, є надзвичайно важливе. На сьогодні досліджено більшість потрійних систем R (рідкісноземельний метал)–T (*d*-метал)–X (*p*-елемент), за винятком елементів 12 групи (Zn, Cd, Hg) [1]. Високий тиск пари цих металів ускладнює виготовлення зразків і вимагає ретельного контролю їхнього складу. Тому звичайні методи синтезу такі, як дугове або індукційне плавлення у відкритих тиглях, не можна викорис-

товувати. Раніше повідомляли про фазові рівноваги для систем Yb–Zn–In [2], Yb–Zn–Ga [3] та Eu–Zn–Al [4]. Виконано велику роботу з визначення кристалічної структури, дослідження магнетних і транспортних властивостей тернарних інтерметалічних сполук цинку з алюмінієм [5], галієм [5–9], індієм [2] та оловом [10]. Нижче наведено експериментальні результати дослідження взаємодії компонентів у системі Eu–Zn–Ga за температури 400°C від 0 до 33,3 at.% Eu та структурні характеристики потрійних фаз. Також зроблено короткий огляд літературних даних щодо бінарних систем, які обмежують досліджувану потрійну систему Eu–Zn–Ga.

Короткий огляд літератури. Діаграму фазових рівноваг бінарної системи Eu–Ga досліджено в праці [11]. У цій системі існує шість сполук: EuGa_4 (структурний тип BaAl_4 , просторова група $I4/mmm$, символ Пірсона $tI10$), Eu_3Ga_8 (власний структурний тип, просторова група $Immm$, символ Пірсона $oI22$), EuGa_2 (структурний тип CeCu_2 , просторова група $Imma$, символ Пірсона $oI12$), Eu_3Ga_5 (власний структурний тип, просторова група $Amm2$, символ Пірсона $oS32$), EuGa (власний структурний тип, просторова група $P-1$, символ Пірсона $aP8$) і Eu_3Ga_2 (власний структурний тип, просторова група $C2/c$, символ Пірсона $mS20$) [12–15]. Сполука EuGa_2 плавиться конгруентно при 1030°C. Інші п'ять сполук утворюються за такими перитектичними реакціями: $L + \text{Eu}_3\text{Ga}_8 = \text{EuGa}_4$, $L + \text{EuGa}_2 = \text{Eu}_3\text{Ga}_8$, $L + \text{EuGa}_2 = \text{Eu}_3\text{Ga}_5$, $L + \text{Eu}_3\text{Ga}_5 = \text{EuGa}$ і $L + \text{EuGa} = \text{Eu}_3\text{Ga}_2$ при 970, 1013, 790, 660, 607°C відповідно. Слід зазначити, що нещодавнє дослідження [16, 17] вказало на існування невеликих областей гомогенності для сполук Eu_3Ga_8 та EuGa_2 . Склад цих фаз можна описати як $\text{Eu}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ ($x = 0,12\dots0,23$) і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ ($x = 0\dots0,10$), причому остання кристалізується зі структурою типу AlB_2 між 28 і 32 at.% Eu.

Бінарну систему Eu–Zn у повному концентраційному інтервалі не побудовано. Частина діаграми подана Массальським [18]. Встановлено існування п'яти сполук: EuZn_{13} (структурний тип NaZn_{13} , просторова група $Fm-3c$, символ Пірсона $cF112$), EuZn_{11} (структурний тип BaCd_{11} , просторова група $I4_1/amd$, символ Пірсона $tI48$), EuZn_5 (структурний тип CaCu_5 , просторова група $P6/mmm$, символ Пірсона $hP6$), EuZn_2 (структурний тип CeCu_2 , просторова група $Imma$, символ Пірсона $oI12$) та EuZn (структурний тип CsCl , просторова група $Pm-3m$, символ Пірсона $cP2$) [19–22]. Сполуки EuZn і EuZn_2 плавляться конгруентно при 660 і 740°C відповідно. Температури перетворень інших сполук досі невідомі.

Експериментальні та термодинамічні дослідження діаграми Zn–Ga описано в працях [23, 24]. У всій системі Zn–Ga немає бінарних сполук. У ній при 25°C спостерігаємо лише одну евтектичну реакцію зі складом $\text{Zn}_{3,7}\text{Ga}_{9,3}$.

Наскільки відомо, даних про взаємодію компонентів у системі Eu–Zn–Ga у літературі немає. До цього часу у цій системі описано кристалічну структуру лише для двох фаз: EuZn_2Ga_2 (структурний тип BaAl_4) [5] та EuZnGa (структурний тип CeCu_2) [25].

Методика експерименту. Метали та сплави зберігали та обробляли в наповненій аргоном камері, щоб запобігти окисненню та мінімізувати ймовірність потрапляння домішок. Вихідні компоненти для синтезу зразків такі: європій у вигляді злитків (99,9 wt.%), цинкові гранули (99,9 wt.%) та галій у вигляді крапель (99,995 wt.%). На першому етапі готували лігатури Eu_xGa_y електродуговим плавленням шматочків Eu і Ga в атмосфері аргону на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом. Серію сплавів Zn_xGa_y виготовляли прямим плавленням Zn і Ga всередині герметичних кварцових трубок. Крім того, цинкові порошки отримали за допомогою невеликих надфілів. Шматочки сплавів Zn–Ga та стружки Eu, а також порошкоподібні сплави Eu–Ga та ошурки Zn змішували у

відповідних пропорціях, пресували в таблетки масою до 3 g та запаювали у вакуумовані кварцові трубки. Реакційну суміш витримували за 800...950°C упродовж 24 h, а потім охолоджували до кімнатної температури. На другому етапі таблетки розламували та подрібнювали до порошкоподібного стану для забезпечення гомогенізації (в наповненій аргоном камері). Далі знову пресували в таблетки, герметизували у вакуумовані кварцові трубки і нагрівали вдруге за температури 600...800°C упродовж 24...48 h, а потім відпалювали при 400°C впродовж двох місяців. Отримані сплави $\text{Eu}_x\text{Zn}_y\text{Ga}_z$ зберегли форму таблеток та мали сірий колір. Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих сплавів здійснювали за дифрактограмами, отриманими на порошковому дифрактометрі PANalytical X'Pert Pro (CuK_α -випромінювання). Уточнювали кристалічну структуру методом Рітвельда з допомогою програми FullProf. Мікроструктури зразків не отримали через їх пористу структуру та крихкість. Проте хімічний склад обраних сплавів $\text{Eu}_x\text{Zn}_y\text{Ga}_z$ перевіряли за допомогою сканувального електронного мікроскопа Hitachi S2400. Сторонніх домішок не виявили.

Результати та обговорення. Ізотермічний переріз системи Eu-Zn-Ga за 400°C у концентраційному інтервалі 0...33,3 at.% Eu подано на рис. 1. Зразки з багатой галієм області зазвичай містять бінарні сполуки EuGa_4 (структурний тип BaAl_4), Eu_3Ga_8 (власний структурний тип) та EuGa_2 (структурний тип CeCu_2), що узгоджується з літературними даними, які свідчать про їх стабільність за 400°C. Підтверджено існування інших чотирьох бінарних фаз зі системи Eu-Zn : EuZn_{13} (структурний тип NaZn_{13}), EuZn_{11} (структурний тип BaCd_{11}), EuZn_5 (структурний тип CaCu_5) та EuZn_2 (структурний тип CeCu_2), про які також раніше повідомляли як стабільні при цій температурі. Їхні кристалографічні параметри добре узгоджуються з літературними даними.

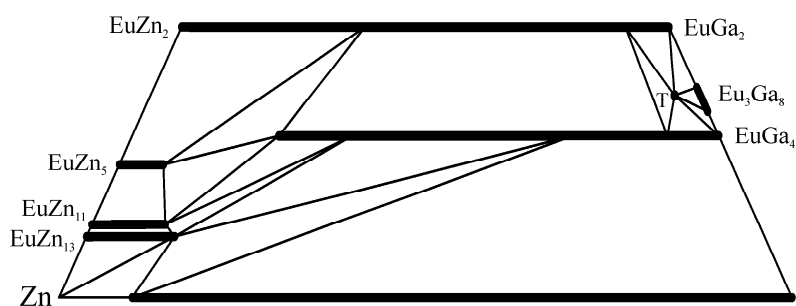


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Eu-Zn-Ga (0...33,3 at.% Eu) при 400°C.

Fig. 1. Isothermal cross-section of the ternary Eu-Zn-Ga phase diagram with 0...33.3 at.% Eu at 400°C.

Рентгенофазовий аналіз відпалених зразків системи Eu-Zn-Ga з 20 at.% європію показав існування протяжного твердого розчину на основі бінарної сполуки EuGa_4 (див. таблицю), до складу якої входить фаза EuZn_2Ga_2 , описана раніше [5]. Зміна параметрів ґратки та об'єму елементарної комірки залежно від вмісту цинку подано на рис. 2a. Очевидно, що заміщення атомів Ga на атоми Zn у бінарній сполуці EuGa_4 призводить до стиснення елементарної комірки. Проте спостерігаємо чіткі нерегулярні зміни параметрів a і c , що можна пояснити певним пріоритетом у заміщенні Zn на Ga в окремих кристалографічних позиціях, що можливо є результатом різних взаємодій між атомами Eu, Zn і Ga. Проте дифракція рентгенівських променів не може дати чіткої інформації про розподіл атомів Zn і Ga в елементарній комірці через їх близькі атомні номери.

Встановлено незначну розчинність цинку в бінарній сполуці Eu_3Ga_8 .

Між сполуками EuGa_2 та EuZn_2 (див. таблицю), які належать до одного структурного типу, а саме до CeCu_2 , утворюється неперервний твердий розчин. Згадана в літературі тернарна фаза EuZnGa [25] не є окремою сполукою, а є частиною цього твердого розчину. Для вивчення еволюції параметрів ґратки дослідили десять зразків $\text{EuZn}_{2-x}\text{Ga}_x$ з різними співвідношеннями Zn/Ga . Як бачимо (рис. 2b), заміщення атомів Zn на атоми Ga призводить до комплексної зміни всіх параметрів елементарної комірки. Незважаючи на майже однакові радіуси атомів Zn і $\text{Ga} \sim 1,39 \text{ \AA}$, об'єм ґратки фаз $\text{EuZn}_{2-x}\text{Ga}_x$ спочатку різко зменшується при зміні x від 0 до 0,5, а потім демонструє майже сталі значення (від $x \sim 0,5$ до 2). Таку незвичайну поведінку спостерігали [26] для багатьох інших фаз $\text{RZn}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}$). Наразі не можна чітко пояснити природу цієї зміни.

Кристалографічні характеристики інтерметалічних фаз системи Eu-Zn-Ga

Фаза	Структурний тип	Просторова група	Параметри ґратки				x
			$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	
$\text{EuZn}_x\text{Ga}_{4-x}$	BaAl_4	$I4/mmm$	4,4015(2)	–	10,6757(7)	206,82(2)	0
			4,3520(1)	–	10,7872(4)	204,30(1)	0,5
			4,3271(1)	–	10,8582(3)	203,31(1)	0,75
			4,3096(1)	–	10,9023(4)	202,48(1)	1
			4,2978(3)	–	10,9205(8)	201,71(2)	1,5
			4,2962(2)	–	10,9153(5)	201,47(2)	2
			4,2910(1)	–	10,8685(3)	200,12(1)	2,5
			4,3153(3)	–	10,7520(8)	200,22(2)	3
$\text{EuZn}_{2-x}\text{Ga}_x$	CeCu_2	$Imma$	4,7127(4)	7,6336(8)	7,6645(8)	275,73(5)	0
			4,6676(5)	7,6299(9)	7,7361(9)	275,51(5)	0,3
			4,6076(5)	7,5974(9)	7,7338(8)	270,73(6)	0,6
			4,6021(4)	7,6007(6)	7,7267(5)	270,27(3)	0,69
			4,6013(4)	7,6026(6)	7,7233(6)	270,18(4)	0,75
			4,6002(4)	7,5887(6)	7,7211(6)	269,54(4)	0,81
			4,6049(3)	7,6100(6)	7,7157(6)	270,39(3)	1
			4,6089(2)	7,6164(4)	7,6919(4)	270,01(2)	1,26
			4,6135(5)	7,6287(9)	7,6694(9)	269,92(6)	1,41
			4,6179(4)	7,6361(8)	7,6536(8)	269,89(5)	1,62
$\text{EuZn}_{13-x}\text{Ga}_x$	NaZn_{13}	$Fm-3c$	12,2327(7)	–	–	1830,5(2)	0
			12,0961(8)	–	–	1769,8(2)	1,6
$\text{EuZn}_{11-x}\text{Ga}_x$	BaCd_{11}	$I4_1/amd$	10,7347(8)	–	6,8869(5)	793,6(1)	0
			10,7140(7)	–	6,8745(5)	789,1(1)	1,2
$\text{EuZn}_{5-x}\text{Ga}_x$	CaCu_5	$P6/mmm$	5,4717(2)	–	4,2839(2)	111,08(1)	0
			5,4784(3)	–	4,2762(3)	111,14(1)	0,4
$\text{EuZn}_x\text{Ga}_{3-x}$ (T)	CeNiSi_2	$Cmcm$	4,2900(6)	18,405(2)	4,3836(7)	346,12(8)	0,15

Після відпаалу виявили, що бінарні сполуки EuZn_{13} , EuZn_{11} та EuZn_5 розчиняють помітні кількості галію, а саме: EuZn_{13} розчиняє приблизно до 11 at.% Ga ; близько 10 at.% Ga замінює цинк у бінарній сполуці EuZn_{11} ; розчинність галію в

EuZn₅ сягає складу EuZn_{4,6}Ga_{0,4} (~ 7 at.% Ga). Граничні склади твердих розчинів на основі бінарних сполук встановлено як за систематичним аналізом зміни періодів ґратки зразків, так і за результатами рентгенофазового та рентгеноспектрального аналізів. Параметри ґратки для вищезгаданих розчинів подані в таблиці. Результати уточнення методом Рітвельда відпалених сплавів, що містять деякі з цих фаз, наведені на рис. 3а–с.

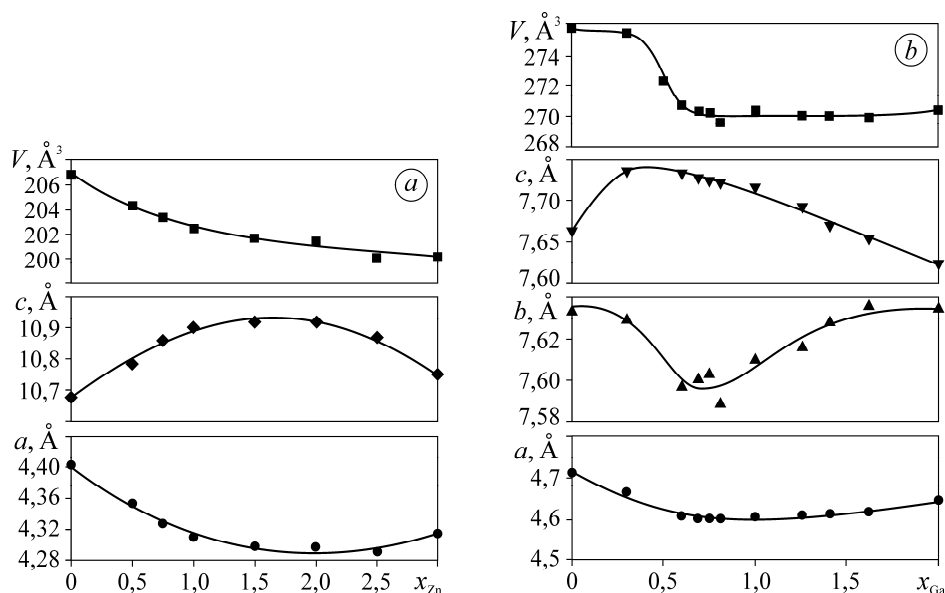


Рис. 2. Зміна параметрів ґратки у твердих розчинах:
 а – EuZn_xGa_{4-x} від вмісту Zn; б – EuZn_{2-x}Ga_x від вмісту Ga.

Fig. 2. Change of lattice parameters in solid solutions
 a – EuZn_xGa_{4-x} vs. Zn; b – EuZn_{2-x}Ga_x vs. Ga content.

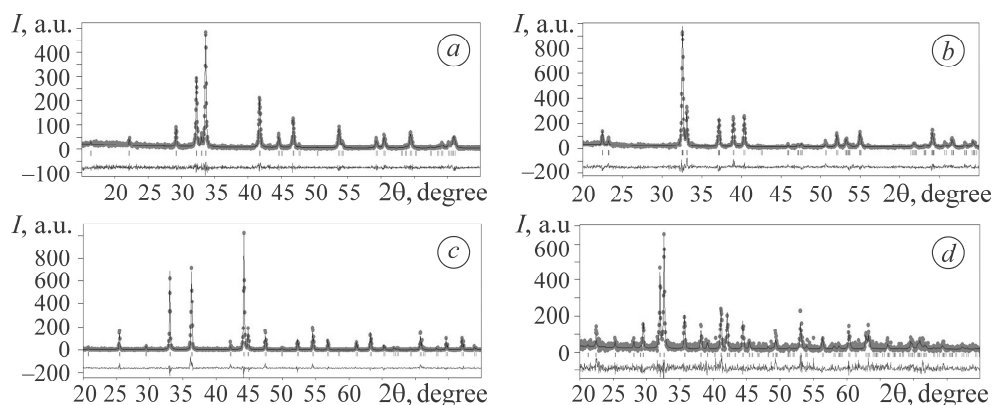


Рис. 3. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми вибраних Eu–Zn–Ga зразків: а – Eu₂₀Zn₁₅Ga₆₅; б – Eu₃₄Zn₁₀Ga₅₆; с – Eu₇Zn₈₂Ga₁₁; д – Eu₂₅Zn₄Ga₇₁.

Fig. 3. Observed, calculated and differencediffraction patterns of selected Eu–Zn–Ga alloys:
 а – Eu₂₀Zn₁₅Ga₆₅; б – Eu₃₄Zn₁₀Ga₅₆; с – Eu₇Zn₈₂Ga₁₁; д – Eu₂₅Zn₄Ga₇₁.

У системі Eu–Zn–Ga виявлено одну нову потрійну фазу EuZn_xGa_{3-x} з x = 0,15. Порівняння експериментальної та змодельованої діаграми показує, що ця фаза кристалізується у структурному типі CeNiSi₂ (рис. 3d). Розраховані параметри ґратки наведені в таблиці. EuZn_{0,15}Ga_{2,85} зі структурними типом CeNiSi₂ є першим

представником серед сполук систем R–Zn–Ga. Слід також зазначити, що $\text{EuMn}_{0,3}\text{Ga}_{2,7}$, $\text{EuCo}_{0,2}\text{Ga}_{2,8}$, $\text{EuCu}_{0,2}\text{Ga}_{2,8}$ та $\text{EuAg}_{0,13}\text{Ga}_{2,87}$ є єдиними відомими сполуками $\text{EuT}_x\text{Ga}_{3-x}$ зі структурним типом CeNiSi_2 і їхні кристалічні структури досліджені лише на основі результатів порошкової рентгенівської дифракції [27–30]. У зв'язку з подібним хімічним складом Європію та металів з групи Іа періодичної системи утворення тернарних сполук структурного типу CeNiSi_2 та протяжних твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук можна очікувати і в потрібних системах {Ca, Ba, Sr}–перехідний метал–галій.

ВИСНОВОК

Ізотермічний переріз діаграми стану потрібної системи Eu–Zn–Ga (0...33,3 at.% Eu) побудовано при 400°C методом рентгенівської дифракції. Взаємодія компонентів у цій системі призводить до утворення однієї потрібної фази ($\text{EuZn}_{0,15}\text{Ga}_{2,85}$) та п'яти твердих розчинів заміщення ($\text{EuZn}_x\text{Ga}_{4-x}$, $\text{EuZn}_{2-x}\text{Ga}_x$, $\text{EuZn}_{13-x}\text{Ga}_x$, $\text{EuZn}_{11-x}\text{Ga}_x$ та $\text{EuZn}_{5-x}\text{Ga}_x$). На частковому ізотермічному розрізі виявлено вісім потрібних фазових полів. Останні наводимо в порядку збільшення вмісту галію: $\text{EuZn}_{2-x}\text{Ga}_x + \text{EuZn}_x\text{Ga}_{4-x} + \text{EuZn}_{5-x}\text{Ga}_x$; $\text{EuZn}_{11-x}\text{Ga}_x + \text{EuZn}_{5-x}\text{Ga}_x + \text{EuZn}_x\text{Ga}_{4-x}$; $\text{EuZn}_{13-x}\text{Ga}_x + \text{EuZn}_{11-x}\text{Ga}_x + \text{EuZn}_x\text{Ga}_{4-x}$; $\text{EuZn}_{13-x}\text{Ga}_x + \text{Zn} + \text{Ga}(\text{Zn})$; $\text{EuZn}_{13-x}\text{Ga}_x + \text{EuZn}_x\text{Ga}_{4-x} + \text{Ga}(\text{Zn})$; $\text{EuZn}_{2-x}\text{Ga}_x + \text{EuZn}_x\text{Ga}_{4-x} + \text{EuZn}_x\text{Ga}_{3-x}(\text{T})$; $\text{EuGa}_2 + \text{Eu}_3\text{Ga}_8 + \text{EuZn}_x\text{Ga}_{3-x}(\text{T})$; $\text{Eu}_3\text{Ga}_8 + \text{EuGa}_4 + \text{EuZn}_x\text{Ga}_{3-x}(\text{T})$.

1. Villars P. and Cenzual K. Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. – Ohio: ASM International, Materials Park, 2017.
2. Verbovitsky Yu. and Gonçalves A. P. The Yb–Zn–In system at 400°C: Partial isothermal section with 0–33.3 at.% Yb // J. Alloys Compd. – 2009. – **486**. – P. 148–153.
3. Verbovitsky 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.
4. Verbovitsky Yu., Alves L. C., and Gonçalves A. P. Phase relations of the Eu–Zn–Al system at 400°C from 0 to 33.3 at.% Eu // J. Alloys Compd. – 2010. – **495**. – P. 39–44.
5. Verbovitsky 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.
6. Verbovitsky Yu., Kaczorowski D., and Gonçalves A. P. Novel RZn_2Ga_2 (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) intermetallic compounds with BaAl_4 -type structure // J. Alloys Compd. – 2010. – **508**. – P. 20–23.
7. Verbovitsky 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.
8. Verbovitsky 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.
9. Crystal structure and magnetic properties of GdZn_2Ga_2 / Yu. Verbovitsky, K. Łątka, J. Przewoźnik, and A. P. Gonçalves // Intermetallics. – 2012. – **22**. – P. 106–109.
10. On the new ternary RZnSn_2 compounds with HfCuSi_2 structure type / Yu. Verbovitsky, K. Łątka, J. Przewoźnik, N. Leal, and A. P. Gonçalves // Intermetallics. – 2012. – **20**. – P. 176–182.
11. Phase diagrams of rare earth metals with gallium / S. P. Yatsenko, A. A. Semyannikov, B. G. Semenov, and K. A. Chuntanov // J. Less-Common Met. – 1979. – **64**. – P. 185–199.
12. Single crystal growth, and magnetic and electronic properties of EuGa_4 / S. Bobev, E. D. Bauer, J. D. Thompson, and J. L. Sarrao // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – **277**. – P. 236–243.
13. De Mooij D. B. and Buschow K. H. J. The crystal structure of Eu_3Ga_8 // J. Less-Common Met. – 1985. – **109**. – P. 117–122.
14. The crystal structure of Eu_3Ga_5 / Y. Grin, S. P. Yatsenko, E. G. Fedorova, N. A. Sabirianov, O. M. Sichevych and Y. P. Yarmolyuk // J. Less-Common Met. – 1987. – **136**. – P. 55–60.
15. Fornasini M. L. and Cirafici S. Crystal structures of Eu_3Ga_2 , EuGa , Eu_2In , EuIn and EuIn_4 // Z. Kristallogr. – 1990. – **190**. – P. 295–304.

16. *Sichevych O., Prots Yu., and Grin Yu.* Re-investigation of the crystal structure of trieuropium octagallide, $\text{Eu}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ ($x = 0.12$) // *Z. Kristallogr. NCS.* – 2006. – **221**. – P. 265–266.
17. *Sichevych O., Cardoso–Gil R., and Grin Yu.* Refinement of the crystal structure of europium digallide, EuGa_2 // *Z. Kristallogr. NCS.* – 2006. – **221**. – P. 261–262.
18. *Massalski T. B.* Binary Alloy Phase Diagrams. – Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. – Vol. 2. – P. 1688–1689.
19. *Saparov B. and Bobev S.* Zinc-deficiency in intermetallics with the NaZn_{13} type: re-determination of the crystal structure and physical properties of EuZn_{13-x} ($x = 0.25(1)$) // *J. Alloys Compd.* – 2008. – **463**. – P. 119–123.
20. *Iandelli A. and Palenzona A.* Zinc-rich phases of the rare-earth-zinc alloys // *J. Less-Common Met.* – 1967. – **12**. – P. 333–343.
21. *Кузьма Ю. Б., Крипякевич П. И., Франкевич Д. П.* Соединения редкоземельных металлов с цинком и их кристаллическая структура // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1965. – Т. 1. – С. 1547–1553.
22. *Villars P.* Pauling File. Inorganic Material and Design System. – Tokio, Vitznau: Japan Science and Technology & Material Phases Data System, 2002.
23. *Heumann T. and Predel B.* Phase diagrams of gallium–cadmium and gallium–zinc systems // *Z. Metallkd.* – 1958. – **49**. – P. 90–95.
24. *Zivkovic D., Manasijevic D., and Zivkovic Z.* Thermodynamic study of Ga–Sn and Ga–Zn systems using quantitative differential thermal analysis // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2003. – **74**. – P. 85–96.
25. *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.
26. *Iandelli A.* Crystallographic studies of some pseudobinary intermetallic systems of rare earths // *J. Less-Common Met.* – 1991. – **169**. – P. 187–196.
27. *Маркив В. Я., Белявина Н. Н., Шевченко И. П.* Изотермические сечения диаграмм состояния систем Eu–Mn–Ga и Yb–Mn–Ga // *Металлы.* – 1998. – **3**. – С. 119–121.
28. *Сичевич О. М.* Фазовые равновесия и кристаллические структуры соединений в системах РЗМ–Co–Ga. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Львов, 1985. – 24 с.
29. *Шевченко И. П., Маркив В. Я.* Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах Eu–Cu–Ga и Yb–Cu–Ga // *Изв. АН СССР. Металлы.* – 1993. – № 6. – С. 183–189.
30. *Verbovytskyu Yu., Pereira M. F. C., and Gonçalves A. P.* On the 500°C isothermal section of the ternary Eu–Ag–Ga system up to 33.3 at.% Eu // *J. Alloys Compd.* – 2014. – **584**. – P. 447–453.

Одержано 14.03.2022