

УДК 546:548.736.4

СИСТЕМИ {La, Tb}–Zn–{Sn, Pb}

І. Ощাপовський, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
e-mail: romaniuk@ua.fm*

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і, частково, локального рентгеноспектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів у системах {La, Tb}–Zn–{Sn, Pb}, уперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при 600 °С. Знайдено 17 нових тернарних сполук, для 14 з яких уперше визначено кристалічні структури. Знайдено 5 нових структурних типів: $Tb_{13}ZnSn_{13}$, $Tb_{0,83}Zn_{0,14}Sn_{2,86}$, $LaZn_4$, βTb_3Sn_7 та $Tb_{10}ZnPb_9$.

Ключові слова: Лантан, Тербій, Цинк, Станум, Плюмбум, потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура, тернарні сполуки.

Сьогодні системи РЗМ–Zn–{Sn, Pb} є мало вивченими. Відомі ізотермічні перерізи діаграм стану лише для систем {Nd, Gd}–Zn–{Sn, Pb} [1, 2]. Інші дослідження присвячені, головню, пошуку тернарних сполук та визначенню їхніх структур [3–10]. Вивчення систем {La, Tb}–Zn–{Sn, Pb}, що містять РЗМ з ітрієвої та церієвої підгруп, дасть змогу визначити основні закономірності утворення сполук і фазові рівноваги в системах РЗМ–Zn–{Sn, Pb} та зробити прогноз для ще не досліджених систем.

У процесі дослідження систем {La, Tb}–Zn–{Sn, Pb} готували зразки з чистих компонентів методами дугового плавлення в атмосфері аргону, плавленням у танталових контейнерах, корундових тиглях та вакуумованих кварцових ампулах, а також спіканням порошків чистих компонентів (для систем із Tb) і лігатур La–Zn, La–Sn, La–Pb (для систем із La). Спікання порошків металів було основним методом синтезу. Надалі всі зразки піддавали гомогенізаційному відпалу протягом 30 діб при 600 °С.

Масиви дифракційних даних одержано на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0, ДРОН-3.0, АДП-2, STOE STADI P, Philipps X'PERT Pro та на монокристальних дифрактометрах XCALIBUR, Bruker Каппа APEX II, Xcalibur Eos Gemini ultra, Agilent SuperNova Dual, Stoe IPDS-ИТ, IPDS-II.

Система Tb–Zn–Sn. Фазові рівноваги в системі Tb–Zn–Sn при 600 °С визначено на підставі досліджень 94 подвійних і потрійних сплавів 69 складів (рис. 1). За температури відпалу в системі утворюється сім тернарних сполук: $TbZnSn$, $TbZnSn_2$, $\sim TbZn_3Sn$, $TbZn_3Sn_{2-3}$, $TbZn_{2-3}Sn_{13}$, $Tb_{13}ZnSn_{13}$, $Tb_{0,83}Zn_{0,14}Sn_{2,86}$.

Ми вперше знайшли сполуки $TbZnSn_2$, $\sim TbZn_3Sn$, $TbZn_3Sn_{2-3}$, $Tb_{13}ZnSn_{13}$ і $Tb_{0,83}Zn_{0,14}Sn_{2,86}$ та монокристал метастабільної за температури відпалу сполуки $TbZn_{20}Sn_2$. Підтверджено існування бінарних сполук при 600 °С: $TbZn$, $TbZn_2$, $TbZn_3$, Tb_3Zn_{11} , $Tb_{13}Zn_{-58}$, Tb_2Zn_{17} і $TbZn_{12}$, Tb_5Sn_3 , Tb_5Sn_4 , $Tb_{11}Sn_{10}$, $TbSn_2$, αTb_3Sn_7 .

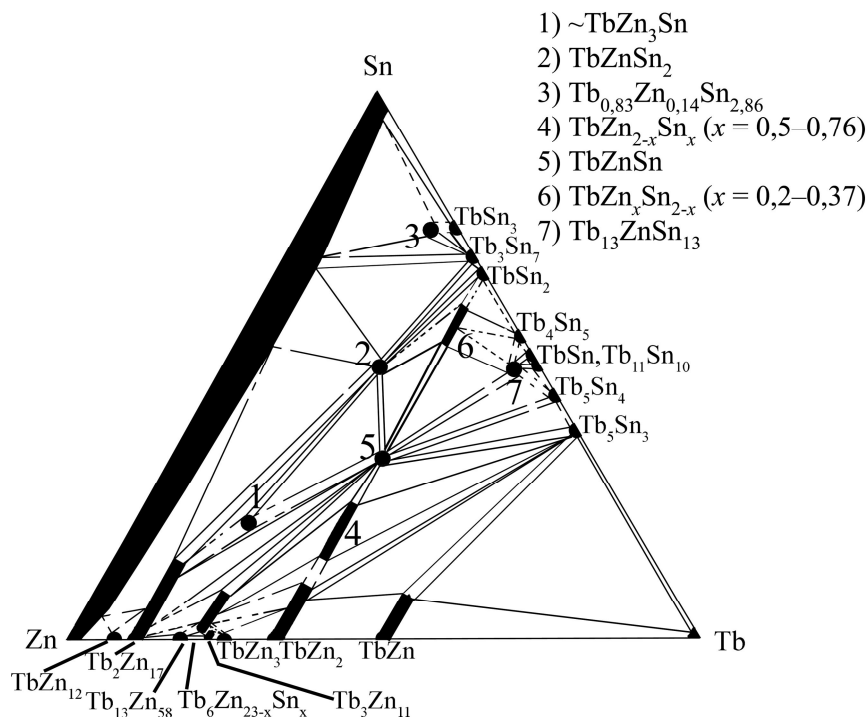


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–Zn–Sn при 600 °С.

Окрім них утворюються дві фази, стабілізовані додаванням третього компонента: $Tb_6Zn_{23-x}Sn_x$ і $TbZn_xSn_{3-x}$ (структурний тип (СТ) $AuCu_3$).

Бінарна сполука $TbSn_3$ зі структурою типу Gd_4Sn_{11} розкладається при ~ 450 °С і за температури відпалу у подвійних та потрійних сплавах її нема. Існування сполук $TbSn$ і Tb_4Sn_5 у потрійних сплавах не підтверджено рентгенівськими методами.

Тернарні сполуки $TbZn_xSn_{2-x}$ та $TbZn_{2-x}Sn_x$ мають невеликі області гомогенності. Простежується утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук $TbZn_{2-x}Sn_x$ ($x = 0-0,30$), $TbZn_{1-x}Sn_x$ ($x = 0-0,17$), $Tb_2Zn_{17-x}Sn_x$ ($x = 0-2,6$) і стабілізованої фази $Tb_6Zn_{23-x}Sn_x$ ($x < 2,4$). У сплавах системи трапляються обидві модифікації сполуки Tb_2Zn_{17} . На ізоконцентраті 33,3 ат. % Тербію є концентраційний поліморфізм фази $TbZn_{2-x}Sn_x$: твердий розчин з $x = 0-0,30$ у разі зміни вмісту Стануму перетворюється в тернарну сполуку з $x = 0,5-0,76$. Параметри структури, межі областей гомогенності тернарних і досліджених бінарних сполук систем $\{La, Tb\}-Zn-\{Sn, Pb\}$ наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних, досліджених бінарних сполук систем {La, Tb}-Zn-{Sn, Pb}.
Виділено нові сполуки та результати, вперше отримані нами.

Формула	СТ	ПГ	x	Параметри комірки, Å			Посилання
				a	b	c	
TbZn _x Sn _{2-x} x = 0,2–0,37	CeNiSi ₂	Cmcm	0,2	4,407(1)	16,308(3)	4,306(1)	[11]
			0,37	4,4056(3)	16,300(1)	4,3070(3)	
TbZnSn ₂	HfCuSi ₂	P4/nmm		4,3365(1)	-	9,8754(5)	[7]
TbZnSn	YPtAs	P6 ₃ /mmc		4,4799(6)	-	15,816(3)	[7,10]
Tb ₁₃ ZnSn ₁₃	власний	I4/mmm		11,599(2)	-	27,247(5)	[12]
TbZn _{2-x} Sn _x x = 0,5–0,76	CaIn ₂	P6 ₃ /mmc	0,5	4,5390(3)	-	7,261(1)	[5]
			0,76	4,535(1)	-	7,250(1)	
~TbZn ₃ Sn	невідомий						
Tb _{0,83} Zn _{0,14} Sn _{2,86}	власний	Pmm2		4,332(3)	4,427(3)	5,479(4)	
βTb ₃ Sn ₇	власний	Pmmm		4,3352(1)	4,4251(1)	26,7006(9)	[13]
TbZn ₂₀ Sn ₂	CeCr ₂ Al ₂₀	Fd-3m		14,2205(3)	-	-	[14]
LaZn _{1+x} Sn ₂ x = 0,74–0,44	UCo _{1,41} Sn _{1,85}	P4/nmm		4,485(1)	-	10,569(3)	[15]
				4,498(1)	-	10,556(1)	
LaZnSn	YPtAs	P6 ₃ /mmc		4,588	-	17,044	[10]
La ₅ Zn ₂ Sn	Mo ₅ SiB ₂	I4/mcm		8,3277(1)	-	14,3339(3)	[16]
LaZn _{2-x} Sn _x x = 0,5–0,6	AlB ₂	P6/mmm		4,640	-	3,965	[5]
				4,701(2)	-	3,970(2)	
LaZnSn ₂	CuInPt ₂	P-42m		4,754(5)	-	4,764(9)	
La(Zn,Sn) ₂	невідомий						
LaZn _{0,26} Sn _{0,49}	NaCl	Fm-3m		5,6437	-	-	
LaZn ₄	власний	Cmcm		6,340(2)	10,312(3)	6,122(2)	[17]
LaZn ₅	CaCu ₅	P6/mmm		5,465(2)	-	4,257(2)	[18]
LaZn _{12,37}	NaZn ₁₃	Fm-3c		12,094(1)	-	-	[19]
Tb ₁₆ ZnPb ₉	власний	Fmmm		16,579(3)	17,099(3)	39,850(8)	
~TbZnPb ₂	невідомий						
~Tb _{1,6} ZnPb _{1,2}	невідомий						
TbPb _{2-x} (x ≈ 0,5)	CuZr ₂	I4/mmm		3,232(1)	-	15,875(1)	
La ₅ Zn _{2-x} Pb _{1+x} x = 0,20–0,32	Mo ₅ SiB ₂	I4/mcm	0,20	8,167(1)	-	15,367(3)	
			0,32	8,133(2)	-	15,635(4)	
La ₅ Zn _{1-x} Pb _{2+x} x = 0,6	Nb ₅ Sn ₂ Si	I4/mcm		12,763(2)	-	6,368(1)	[20]
LaZnPb ₂	AuCu ₃	Pm-3m		4,9011(1)	-	-	[21]
LaPb ₃				4,9028	-	-	
LaZnPb	YPtAs	P6 ₃ /mmc		4,6492(2)	-	17,011(1)	
LaZn _{2-x} Pb _x x = 0,22	AlB ₂	P6/mmm		4,660(4)	-	4,016(4)	

Система La–Zn–Sn. Фазові рівноваги в системі La–Zn–Sn визначено на підставі досліджень 62 подвійних і потрійних сплавів 59 складів (рис. 2). У системі La–Zn–Sn за температури відпалу існує сім тернарних сполук: LaZnSn , LaZnSn_2 , $\text{LaZn}_{2-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,5-0,6$), $\text{LaZn}_{1+x}\text{Sn}_2$ ($x = 0,44-0,74$), $\text{La}(\text{Zn},\text{Sn})_2$, $\text{La}_5\text{Zn}_2\text{Sn}$, $\text{LaZn}_{0,26}\text{Sn}_{0,49}$. Сполуки LaZnSn_2 , $\text{LaZn}_{1+x}\text{Sn}_2$, $\text{La}_5\text{Zn}_2\text{Sn}$ і $\text{LaZn}_{0,26}\text{Sn}_{0,49}$ знайдено нами вперше. Зафіксовано утворення таких бінарних сполук при 600 °C: LaZn , LaZn_2 , LaZn_4 , $\text{La}_3\text{Zn}_{22}$, LaZn_5 , $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$, LaZn_{11} і $\text{LaZn}_{12,37}$, La_5Sn_3 , La_5Sn_4 , $\text{La}_{11}\text{Sn}_{10}$, αLaSn , La_3Sn_4 , La_2Sn_3 , La_3Sn_5 , $\text{LaSn}_{1,58}$, La_2Sn_5 , La_3Sn_7 і LaSn_3 . Сполуку βLaSn (утворюється у подвійних сплавах понад 1000 °C [22]) та гіпотетичну сполуку LaSn_2 у сплавах не знайдено. Підтверджено існування фази La_3Sn , можливо, стабілізованої додаванням Цинку.

Уперше визначено структури сполук LaZn_4 , LaZn_5 і $\text{LaZn}_{12,37}$ методом монокристала, перша з яких є новим структурним типом. Серед досліджених фаз помітні області гомогенності мають тернарні сполуки $\text{LaZn}_{1+x}\text{Sn}_2$ і $\text{LaZn}_{2-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,5-0,6$, СТ AlB_2) та тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук $\text{LaZn}_{2-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0-0,4$, СТ KHg_2) і $\text{LaZn}_{12,37}$ (у межах $\text{LaZn}_{12,37}-\text{LaZn}_{11,5}\text{Sn}_{0,8}$, СТ NaZn_{13}). Межі області гомогенності $\text{LaZn}_{12,37}$ визначали за даними рентгеноструктурного аналізу (РСА) сплаву $\text{La}_2\text{Zn}_{15}\text{Sn}_2$.

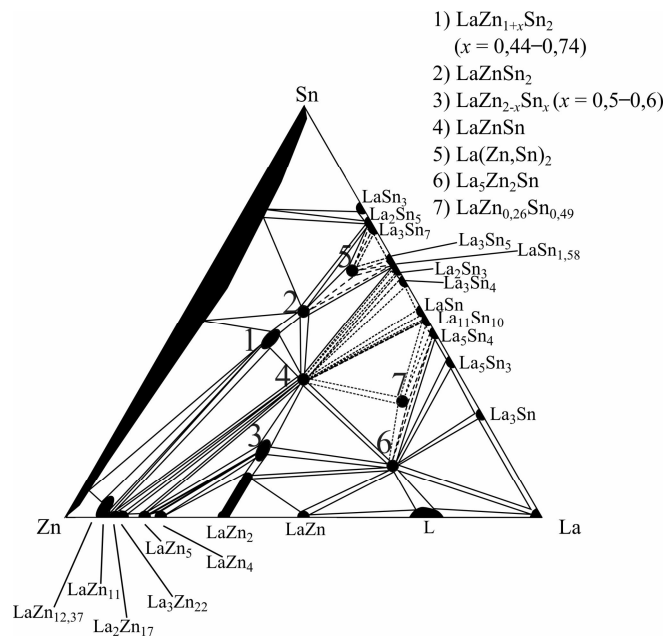


Рис. 2. Ізогермічний переріз діаграми стану системи La–Zn–Sn при 600 °C.

На ізоконцентраті 33,3 ат. % La подібно до системи Tb–Zn–Sn простежується утворення твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки LaZn_2 , структура якого споріднена зі структурою тернарної сполуки $\text{LaZn}_{2-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,5-0,6$). У разі зміни вмісту Sn структури цих двох фаз можуть переходити одна в одну.

Система Tb–Zn–Pb. Фазові рівноваги в системі Tb–Zn–Pb при 600 °С визначено на підставі досліджень 56 подвійних і потрійних сплавів 53 складів (рис. 3). За температури відпалу знайдено три нові тернарні сполуки складів $Tb_{10}ZnPb_9$, $\sim TbZnPb_2$ та $\sim Tb_{1,6}ZnPb_{1,2}$. Перша з них є новим структурним типом, дві інші – невідомої структури. Окрім них, у сплавах перебувають у рівновазі такі бінарні сполуки: $TbZn$, $TbZn_2$, $TbZn_3$, Tb_3Zn_{11} , $Tb_{13}Zn_{58}$, Tb_2Zn_{17} і $TbZn_{12}$, Tb_5Pb_3 , Tb_5Pb_4 , $TbPb_{2-x}$ і $TbPb_3$. Бінарну сполуку $TbPb_{2-x}$ ми знайшли вперше і для неї запропонували модель структури. Подібно до раніше вивченої нами системи Tb–Zn–Sn, у системі Tb–Zn–Pb знайдено стабілізовану додаванням третього компонента фазу $Tb_6Zn_{23-x}Pb_x$. За результатами рентгенофазового (РФА) та рентгеноструктурного аналізу (РСА) потрійних сплавів встановлено помітну розчинність Pb у бінарних сполуках $TbZn$ ($TbZn_{1-x}Pb_x$, $x = 0-0,09$) та Tb_2Zn_{17} ($Tb_2Zn_{17-x}Pb_x$, $x = 0-2$). Сполука Tb_5Pb_3 утворює твердий розчин $Tb_{5-4,63}Zn_{0,42}Pb_{3-2,67}$ унаслідок включення атомів Zn в октаедричні пустоти з одночасним відніманням атомів Tb і заміщенням частини атомів Pb на Zn. За даними EDX-аналізу, $TbPb_{2-x}$ може розчиняти до 4 ат. % Zn. У сплавах системи за температури відпалу трапляється, головню, фаза $Tb_2Zn_{17-x}Pb_x$ зі структурою типу Th_2Ni_{17} .

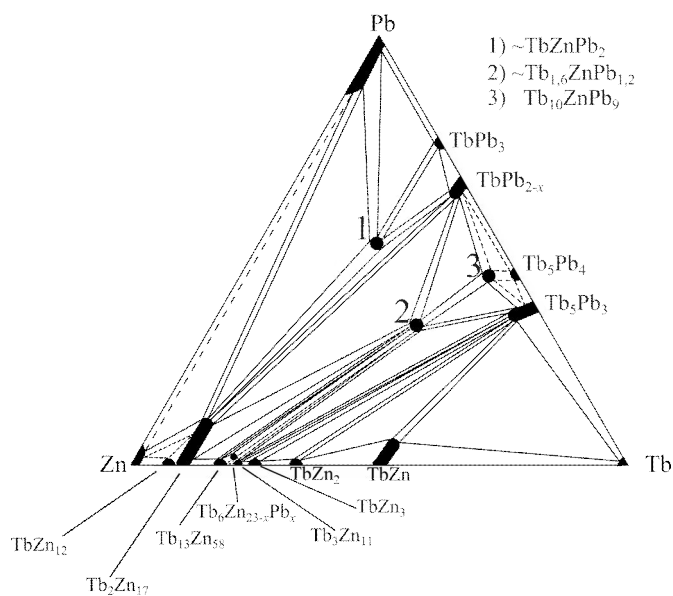


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–Zn–Pb при 600 °С.

Система La–Zn–Pb. Фазові рівноваги у системі La–Zn–Pb при 600 °С визначено на підставі досліджень 53 подвійних і потрійних сплавів 44 складів (рис. 4). За температури відпалу існують чотири тернарні сполуки: $LaZnPb$, $LaZn_{2-x}Pb_x$ ($x = 0,22$), $La_5Zn_{2-x}Pb_{1+x}$ ($x = 0,20-0,32$) і $La_5Zn_{1-x}Pb_{2+x}$ ($x = 0,60$). Окрім них, ми знайшли нову фазу складу $LaZn_xPb_{3-x}$ ($x = 2$), що є ізоструктурною до бінарної сполуки $LaPb_3$ і має близьке значення параметра комірки. Наявні дані РФА, РСА та EDX-аналізу (зерна складу $La_{25}Zn_{14}Pb_{61}$) не дають однозначної відповіді, чи ця фаза – самостійна

сполука, чи твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки LaPb_3 . У сплавах системи за температури відпалу підтверджено існування таких бінарних сполук: LaZn , LaZn_2 , LaZn_4 , $\text{La}_3\text{Zn}_{22}$, LaZn_5 , $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$, LaZn_{11} і $\text{LaZn}_{12,37}$, La_5Pb_3 , La_5Pb_4 , La_4Pb_3 , La_3Pb_4 , LaPb_2 і LaPb_3 . Сполуку La_3Pb у сплавах системи La-Zn-Pb ми не знайшли.

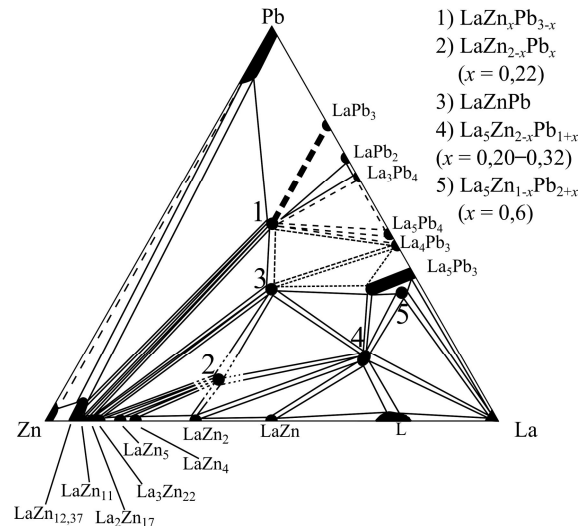


Рис. 4. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La-Zn-Pb при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Серед досліджених сполук помітну область гомогенності має тернарна сполука $\text{La}_5\text{Zn}_{2-x}\text{Pb}_{1+x}$, зафіксовано утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук $\text{LaZn}_{12,37}$ (у межах $\text{LaZn}_{12,37}\text{-LaZn}_{11,6}\text{Pb}_{0,91}$) та LaPb_3 ($\text{LaZn}_x\text{Pb}_{3-x}$, принаймні для $x = 0\text{-}0,56$ за даними EDX-аналізу).

На підставі кристалохімічного аналізу тернарних сполук можна стверджувати, що для систем $\{\text{La}, \text{Tb}\}\text{-Zn}\text{-}\{\text{Sn}, \text{Pb}\}$ спільним є утворення біля ізоконцентрат 22 ат. % РЗМ сполук зі структурами, спорідненими до СТ AuCu_3 (рис. 5, а), та сполук зі структурами, спорідненими до СТ AlB_2 (див. рис. 5, б), на ізоконцентраціях 33,3 ат. % РЗМ. Лише для систем із Tb характерне утворення сполук із неупорядкованими структурами з гігантськими елементарними комірками (див. рис. 5, в) в області, близькій до складів TbSn або TbPb (50 ат. % Tb), для систем із La – утворення сполук на ізоконцентраті 62,5 ат. % La (див. рис. 5, г). У сполук із багатой La області (див. рис. 5, д) координаційне оточення атома найбільшого розміру (La) поступово перебудовується з ромбододекаедра до тригон-тетрагексаедра і далі до кубооктаедра.

У поки що не вивчених системах $\text{R-Zn}\text{-}\{\text{Sn}, \text{Pb}\}$ можна очікувати утворення сполук у багатій рідкісноземельним металом області для легких РЗМ та існування сполук зі складними розупорядкованими структурами біля складів RSn або RPb для важких РЗМ.

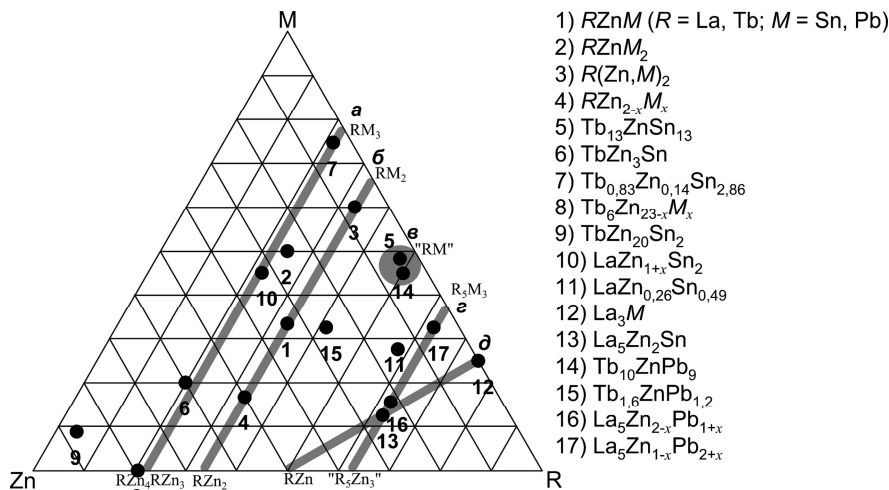


Рис. 5. Групи споріднених структур тернарних сполук і стабілізованих фаз.

Спільні фрагменти: *a* – координаційний многогранник (КМ) РЗМ похідний від кубооктаедра;

b – КМ найменшого атома, похідний від тригональної призми;

e – лише для систем з Tb – КМ атомів Zn, Sn або Pb похідні від тетрагональної антипризми;

c – лише для систем з La – КМ атомів Zn, Sn або Pb похідні від тетрагональної антипризми;

d – лише для систем з La – перехід КМ атомів La від ромбододекаедра до кубооктаедра.

1. Salamakha P. S., Demchenko P. Y., Sologub O. L., Bodak O. I. X-ray Investigation of the Ternary Nd-Zn-(Sn,Pb) Systems // Polish J. Chem. 1999. Vol. 73. P. 885–888.
2. Демченко П. Ю. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {Nd, Gd}-Zn-{Si, Ge, Sn, Pb} та деяких споріднених системах: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2002. 20 с.
3. Merlo F., Pani M., Fornasini M. L. RMX compounds formed by alkaline earths, europium and ytterbium II: Ternary phases with $M = Zn, Cd$ and $X = Si, Ge, Sn, Pb$ // J. Less-Common Met. 1991. Vol. 171. P. 329–336.
4. Guloy A. M., Corbett J. D. Exploration of the Interstitial Derivatives of La_5Pb_3 (Mn_3Si_3 -Type) // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 109. P. 352–358.
5. Rossi D., Ferro R. On $RZn_{1,5}X_{0,5}$ intermetallic compounds ($R = rare\ earth, X = germanium, tin$) // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 236. P. 212–215.
6. Pöttgen R. Syntheses and crystal structures of $EuZnIn$, $EuPtIn$ and $EuZnSn$: three different site occupancies of the transition metal and indium (tin) atoms on the copper position of the $CeCu_2$ type // Z. Kristallogr. 1996. Vol. 211. P. 884–890.
7. Pavlyuk V., Oshchapovsky I., Marciniak B. Crystal structure of the $TbZnSn_2$ and $TbZnSn$ ternary compounds // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 477. P. 145–148.
8. Verbovitsky Yu., Latka K., Przewoznik J. et al. On the new ternary $RZnSn_2$ compounds with $HfCuSi_2$ structure type // Intermetallics. 2012. Vol. 20. P. 176–182.
9. Hermes W., Rodewald U. Ch., Chevalier B. et al. The plumbide $CeZnPb$ – Structure, magnetism, and chemical bonding // Solid State Sci. International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid-State Materials, May 2010. Vol. 12. P. 929–937.

10. *Manfrinetti P., Pani M.* RZnSn (*R* = rare earth): a novel series of intermetallic compounds with the YPtAs structure type // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 393. P. 180–184.
11. *Ощеповський І., Павлюк В., Стецьків А.* Дослідження області гомогенності сполуки TbZn_хSn_{2-х} // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2012. Вип. 53. С. 140–145.
12. *Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Fässler T. F., Hlukhyu V.* Tb₁₃ZnSn₁₃: A novel intergrowth structure type // *Chem. Met. Alloys.* 2010. Vol. 3. P. 177–183.
13. *Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Chumak I.* Tb₃Sn₇: polymorphism and crystal structure of high-temperature modification // *Acta Cryst. B.* 2013. Vol. 69. P. 527–533.
14. *Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Marciniak B., Różycka-Sokolowska E.* The investigation of Zinc-rich region of Tb-Zn-Sn ternary system // XVIth Int. Sem. Phys. Chem. Solids (ISPCS'10). Abstr. 6–9 June, 2010, Lviv, Ukraine. P. 142.
15. *Ощеповський І. В., Павлюк В. В., Зелінська О. Я.* Синтез і кристалічна структура сполуки LaZn_{1,436}Sn₂ // XVIII Укр. конф. неорган. хімії: зб. тез доп., 27 червня-1 липня 2011 р., Харків, 2011. С. 188.
16. *Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Dmytriv G. et al.* La₅Zn₂Sn // *Acta Cryst. E.* 2011. Vol. 67. P. i65.
17. *Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Dmytriv G., Griffin A.* Crystal structure of the LaZn₄ compound // *Acta Cryst. C.* 2012. Vol. 68. P. i37–i40.
18. *Oshchapovsky I., Zelinska O., Rozdzynska-Kielbik B., Pavlyuk V.* Redetermination of LaZn₅ based on single crystal X-ray diffraction data // *Acta Cryst. E.* 2012. Vol. 68. P. i1.
19. *Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Dmytriv G., White F.* LaZn_{12.37(1)}, a zinc-deficient variant of the NaZn₁₃ structure type // *Acta Cryst. E.* 2011. Vol. 67. P. i43.
20. *Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Dmytriv G., Harbrecht B.* Pentalanthanum zinc diplumbide, La₅Zn_{1-х}Pb_{2+х} (*x* ≈ 0,6) // *Acta Cryst. E.* 2014. Vol. 70. P. i2–i3.
21. *Canepa F., Costa G. A., Olcese G. L.* Thermodynamic and magnetic properties of LaPb₃ and CePb₃ // *Solid State Commun.* 1983. Vol. 45. P. 725–728.
22. *Dürr I.* Binäre Lanthan-Stannide mit Sn:La-Verhältnissen nahe 1:1 – Synthesen, Kristallstrukturen, Chemische Bindung // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012. Vol. 638. P. 163–176.

{La, Tb}–Zn–{Sn, Pb} SYSTEMS

I. Oshchapovsky, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: romaniuk@ua.fm*

Ternary systems {La, Tb}–Zn–{Sn, Pb} were investigated in the whole concentration range for the first time using X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy, isothermal sections at 600 °C were constructed. 17 new ternary compounds TbZnSn₂, ~TbZn₃Sn, TbZn_хSn_{2-х}, Tb₁₃ZnSn₁₃, Tb_{0,83}Zn_{0,14}Sn_{2,86}, TbZn₂₀Sn₂ (metastable at 600 °C), LaZnSn₂, LaZn_{1+х}Sn₂ (*x* = 0.44–0.74), La₅Zn₂Sn, LaZn_{0,26}Sn_{0,49}, Tb₁₀ZnPb₉,

$\sim\text{TbZnPb}_2$, $\sim\text{Tb}_{1.6}\text{ZnPb}_{1.2}$, LaZnPb , $\text{LaZn}_{2-x}\text{Pb}_x$ ($x = 0.22$), $\text{La}_5\text{Zn}_{2-x}\text{Pb}_{1+x}$ ($x = 0.20\text{--}0.32$), $\text{La}_5\text{Zn}_{1-x}\text{Pb}_{2+x}$ ($x = 0.60$) and new binary compound TbPb_{2-x} ($x \approx 0.5$) were found for the first time. The structures of 10 ternary and 4 binary compounds determined using single crystal diffraction data. Among them 5 new structure types were found: $\text{Tb}_{13}\text{ZnSn}_{13}$, $\text{Tb}_{0.83}\text{Zn}_{0.14}\text{Sn}_{2.86}$, LaZn_4 , $\beta\text{Tb}_3\text{Sn}_7$ and $\text{Tb}_{10}\text{ZnPb}_9$. Series of ternary compounds with similar structure fragments are formed in systems both with La and Tb near lines with 22 and 33.3 at. % of rare earths. The formation of ternary compounds in the rare earth-rich region (62.5 at. % R) of the systems with La is observed. In the systems with Tb ternary compounds with complicated disordered structures near compositions TbSn or TbPb are formed.

Key words: rare earth metals, zinc, tin, lead, ternary systems, ternary compounds, crystal structure, phase equilibria.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014