

УДК 546:548.736

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Tm–Cu–Si

I. P. МОКРА¹, А. О. ФЕДОРЧУК², Л. О. ФЕДИНА³, М. Ф. ФЕДИНА⁴

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка;

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

³ Львівський інститут економіки і туризму;

⁴ Національний лісотехнічний університет України, Львів

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і частково мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги в потрійній системі Tm–Cu–Si, побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 870 К. За цієї температури встановлено існування семи тернарних сполук: Tm₃Cu₁₁Si₄, TmCu₂Si₂, Tm₆Cu₈Si₈, TmCuSi, TmCu_{0,5}Si_{1,5}, TmCu_{0,39–0,09}Si_{1,61–1,91} і TmCu_{0,05}Si_{1,66}. Виявлено, що тільки бінарна сполука TmCu₂ розчиняє 5 at.% Si, помітної розчинності третього компонента в інших бінарних сполуках подвійних систем не зафіксовано. Вивчено структурні параметри тернарних сполук Tm₃Cu₁₁Si₄ (СТ Sc₃Ni₁₁Si₄, ПГ P6₃/mmc, СП hP36, $a = 8,3898(6)$, $c = 8,6425(7)$ Å, $R_B = 0,0606$, $R_F = 0,0442$, $R_P = 0,0351$, $R_{wp} = 0,0570$, $\chi^2 = 1,74$); TmCuSi (ZrBeSi, P6₃/mmc, hP6, $a = 4,1399(3)$, $c = 7,1471(7)$ Å, $R_B = 0,0493$, $R_F = 0,0449$, $R_P = 0,0698$, $R_{wp} = 0,0930$, $\chi^2 = 1,98$) та TmCu_{0,5}Si_{1,5} (AlB₂, P6/mmm, hP3, $a = 3,9799(3)$, $c = 3,9197(4)$ Å, $R_I = 0,0543$, $R_P = 0,0293$, $\chi^2 = 1,01$). Проаналізовано особливості системи та її спорідненість з раніше вивченими R–Cu–Si.

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

Система Tm–Cu–Si вирізняється серед інших подібних тим, що містить елементи, які суттєво відрізняються як розмірними характеристиками, так і електронною будовою. У металічних системах за участю *f*-, *d*- та *p*-елементів і компоненти – прості речовини, і хімічні сполуки, утворені ними, мають особливі властивості. Бінарні та тернарні сполуки, які формуються у таких системах, застосовують у металургії, а також хімічній, електронній та інших галузях промисловості.

Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану для систем Ce–Cu–Si при 670 К (до 33 at.% Ce) та 870 К (>33 at.% Ce) [1]; у повному концентраційному інтервалі для систем {Nd, Y, Gd, Tb}–Cu–Si при 870 К [2–5], Eu–Cu–Si при 670 К [6], Dy–Cu–Si при 1170 К [7]. Систему Y–Cu–Si досліджували ще й на литих сплавах при 300 К [8], а Tm–Cu–Si систематично не вивчали. В літературі є відомості про тернарні сполуки Tm₃Cu₁₁Si₄ [9], TmCu₂Si₂ [10], Tm₆Cu₈Si₈ [11], TmCuSi [12], TmCu_{0,67}Si_{1,33} [13], які виявили під час пошуку фаз зі структурою відомих структурних типів (СТ) Sc₃Ni₁₁Si₄, CeGa₂Al₂, Gd₆Cu₈Ge₈, ZrBeSi та AlB₂.

Методики досліджень. Сплави масою 1 г виготовляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з наважок металів високої чистоти: тулію TuM-1 (99,82 mass% Tm), міді МОК (99,83 mass% Cu) та полікристалічного кремнію (99,99 mass% Si). Склад сплавів контролювали, порівнюючи масу шихти та виготовлених зразків. За відхилення понад 1 mass% зразки синтезували повторно. Як гетер використовували губчастий титан. Сплави гомогенізували при 870 К упродовж 720 h у ваку-

умованих кварцових ампулах, які гартували у холодній воді, не розбиваючи. Для рентгенівського фазового аналізу використовували дифрактограми (дифрактометр ДРОН-2.0М, FeK $_{\alpha}$ -випромінювання). Структурні параметри порошків уточнювали на дифрактометрах Guinier Huber G 670 за методом Гін'є на проходження (CuK $_{\alpha 1}$ -випромінювання), HZG-4а та ДРОН-3.М (CuK $_{\alpha}$ -випромінювання, 2 θ інтервал 10...120°, крок сканування 0,020°, час 20 s у точці). Межі твердих розчинів на основі бінарних сполук та зони гомогенності тернарних фаз визначали за зміною періодів кристалічних ґраток, розрахованих за дифрактометричними даними, а для фази TmCu $_{0,39-0,09}$ Si $_{1,61-1,91}$ – ще й за результатами мікроструктурних досліджень.

Кусочки зразків для мікроструктурних досліджень заправляли сплавом Вуда у металеві кільця, шліфували і полірували за допомогою суспензії Cr $_2$ O $_3$ у воді. Одержані поверхні протравляли розчинами хлоридної кислоти різних концентрацій. Готові шліфи вивчали візуально за допомогою мікроскопа "NEOPHOT 30" у відбитому світлі. Оскільки зразки мали надто розвинуту пористу структуру, то їх мікрокристалоскопічно досліджували без фотографування. Профільні і структурні параметри уточнювали методом Рітвельда, порівнюючи теоретично розраховані профілі дифрактограм з експериментальними. Розраховували, використовуючи комплекси програм FullProf Suite та WinCSD [14, 15].

Результати досліджень. При 870 К підтверджено існування таких бінарних сполук: TmSi $_{1,67}$ (CT AlB $_2$), TmSi (CrB), Tm $_5$ Si $_3$ (Mn $_5$ Si $_3$), TmCu $_5$ (AuBe $_5$), TmCu $_2$ (KHg $_2$), TmCu (CsCl), Cu $_3$ Si (Li $_7$ Pb $_2$), Cu $_{15}$ Si $_4$ (власний CT), Cu $_{0,83}$ Si $_{0,17}$ (Mg $_3$ Ru $_2$) і Cu $_{0,88}$ Si $_{0,12}$ (Mg). Лише бінарна сполука TmCu $_2$ розчиняє 5 at.% Si (для складу Tm $_{33}$ Cu $_{62}$ Si $_5$ (просторова група (ПГ) *Imma*, символ Пірсона (СП) *oI12*, $a = 4,251(1)$, $b = 6,647(2)$, $c = 7,242(1)$ Å), розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках систем Tm–Cu, Tm–Si та Cu–Si не перевищує 2 at.%. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tm–Cu–Si при 870 К, побудований за результатами рентгенофазового, рентгеноструктурного та частково мікроструктурного аналізів, подано на рис. 1.

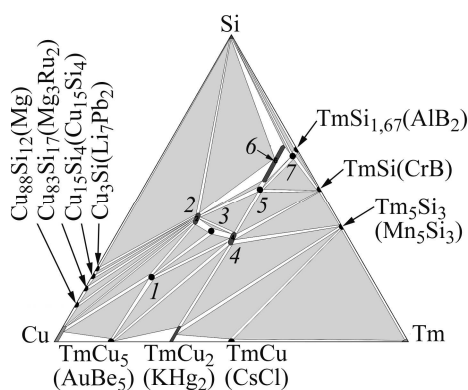


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tm–Cu–Si при 870 К:

- 1 – Tm $_3$ Cu $_{11}$ Si $_4$; 2 – TmCu $_2$ Si $_2$;
3 – Tm $_6$ Cu $_8$ Si $_8$; 4 – TmCuSi;
5 – TmCu $_{0,5}$ Si $_{1,5}$; 6 – TmCu $_{0,39-0,09}$ Si $_{1,61-1,91}$;
7 – TmCu $_{0,05}$ Si $_{1,66}$.

Fig. 1. Isothermal section of the phase diagram of Tm–Cu–Si system at 870 K:

- 1 – Tm $_3$ Cu $_{11}$ Si $_4$; 2 – TmCu $_2$ Si $_2$;
3 – Tm $_6$ Cu $_8$ Si $_8$; 4 – TmCuSi;
5 – TmCu $_{0,5}$ Si $_{1,5}$;
6 – TmCu $_{0,39-0,09}$ Si $_{1,61-1,91}$; 7 – TmCu $_{0,05}$ Si $_{1,66}$.

У системі Tm–Cu–Si при температурі дослідження виявили сім тернарних інтерметалідів. Підтверджено існування сполук: Tm $_3$ Cu $_{11}$ Si $_4$, TmCu $_2$ Si $_2$, Tm $_6$ Cu $_8$ Si $_8$, TmCuSi, що добре узгоджується з літературними даними [9–12]. Тернарний інтерметалід зі структурою типу AlB $_2$ утворюється за складу TmCu $_{0,5}$ Ge $_{1,5}$. Вперше знайдено ще дві нові сполуки – TmCu $_{0,39-0,09}$ Si $_{1,61-1,91}$ і TmCu $_{0,05}$ Si $_{1,66}$ (табл. 1).

Всі тернарні силіциди утворюються за постійного складу у частині системи з вмістом Tm не більше 40 at.%, за винятком фази зі структурою α -ThSi $_2$, яка має область гомогенності вздовж ізоконцентрати Tm. Зміну параметрів елементарної комірки для фази TmCu $_{0,39-0,09}$ Si $_{1,61-1,91}$ у межах області гомогенності ілюструє рис. 2. Періоди кристалічної ґратки тернарних сполук TmCu $_2$ Si $_2$ і TmCuSi зміню-

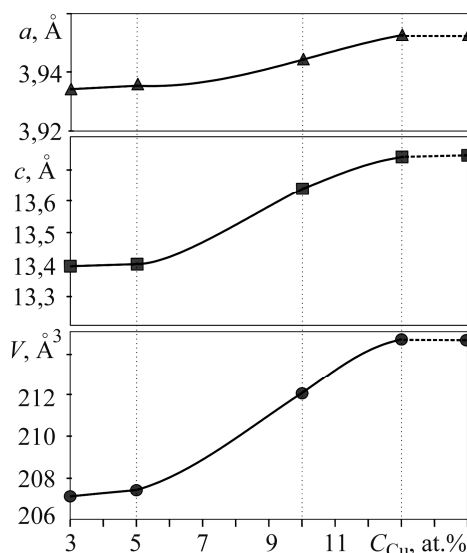
ються несуттєво, що може вказувати про невелику (менше 5 at.%) область гомогенності.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Tm–Cu–Si (див. рис. 1)

№	Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ-ра
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	Tm ₃ Cu ₁₁ Si ₄	Sc ₃ Cu ₁₁ Si ₄	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP36</i>	8,3898(6)	–	8,6425(7)	
2	TmCu ₂ Si ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>I4/mmm</i>	<i>tI10</i>	3,9250	–	9,9922	[16]
3	Tm ₆ Cu ₈ Si ₈	Gd ₆ Cu ₈ Ge ₈	<i>Immm</i>	<i>oI22</i>	14,1075	6,6782	4,2572	[17]
4	TmCuSi	ZrBeSi	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP6</i>	4,1399(3)	–	7,1471(7)	
5	TmCu _{0,5} Si _{1,5}	AlB ₂	<i>P6/mmm</i>	<i>hP3</i>	3,9799(3)	–	3,9197(4)	
6	TmCu _{0,39–0,09} × ×Si _{1,61–1,91}	α-ThSi ₂	<i>I4₁/amd</i>	<i>tI12</i>	3,9341(7)– 3,9525(1)	–	13,3891(2)– 13,7368(2)	
7	TmCu _{0,05} Si _{1,66}	α-GdSi ₂	<i>Imma</i>	<i>oI12</i>	3,95437	3,90963	13,3288	[18]

Рис. 2. Зміна параметрів елементарної комірки для сполуки TmCu_{0,39–0,09}Si_{1,61–1,91} у межах області гомогенності.

Fig. 2. Changing of the unit-cell parameters for the compound TmCu_{0,39–0,09}Si_{1,61–1,91} within a homogeneity range.



Встановлено [9, 12, 13] формування тернарних сполук Tm₃Cu₁₁Si₄, TmCuSi і TmCu_{0,67}Si_{1,33} зі структурами відомих структурних типів Sc₃Ni₁₁Si₄, ZrBeSi і AlB₂, відповідно, та виконано тільки перший етап досліджень. Рентгенівським методом полікристала вивчено параметри структур за масивами дифракційних даних зразків складу Tm₁₇Cu₆₁Si₂₂, Tm_{33,3}Cu_{33,3}Si_{33,4}, Tm₃₃Cu₁₇Si₅₀, одержаних на дифрактометрах Guinier Huber G 670 за методом Гін'є на проходження (CuK_{α1}-випромінювання), та ДРОН-2.0М (FeK_α-випромінювання) (табл. 2 і 3).

Таблиця 2. Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук Tm₃Cu₁₁Si₄, TmCuSi і TmCu_{0,5}Si_{1,5}

Склад зразка	Tm ₁₇ Cu ₆₁ Si ₂₂	Tm _{33,3} Cu _{33,3} Si _{33,4}	Tm ₃₃ Cu ₁₇ Si ₅₀
Склад сполуки	Tm ₃ Cu ₁₁ Si ₄	TmCuSi	TmCu _{0,5} Si _{1,5}
Структурний тип	Sc ₃ Ni ₁₁ Si ₄	ZrBeSi	AlB ₂
Просторова група	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6/mmm</i>
Параметри комірки:			
<i>a</i> , Å	8,3898(6)	4,1399(3)	3,9799(3)
<i>c</i> , Å	8,6425(7)	7,1471(7)	3,9197(4)
Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³	526,84(7)	106,08(1)	53,77(1)

Продовження таблиці 2

Густина D_x , g·cm ⁻³	8,257(2)	8,157(1)	7,499(2)
Дифрактометр	Guinier Huber G 670	Guinier Huber G 670	ДРОН-2.0М
Випромінювання	CuK _{α1}	CuK _{α1}	FeK _α
Програма для уточнення	FullProf Suite	FullProf Suite	WinCSD
Інтервал 2θ, grad	5...85	20...110	10...100
Крок сканування, grad	0,005	0,05	0,025
Параметр текстури G , [напря́м]	0,982(4), [110]	0,836(10), [110]	0,987(1), [110]
Параметри ширини піків:			
U	0,26(4)	0,016(3)	–
V	–0,09(3)	0,04(4)	–
W	0,121(7)	0,041(11)	–
Параметр зміщення η	0,796(8)	0,77(3)	–
Параметр асиметрії піків P	0,017(4)	–0,063(11)	0,0017(1)
Чинники достовірності:			
$R_{B(I)}$	0,0606	0,0493	0,0543
R_F	0,0442	0,0449	–
R_P	0,0351	0,0698	0,0293
R_{wp}	0,0570	0,0930	–
χ^2	1,74	1,98	1,01

Таблиця 3. Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурах сполук Tm₃Cu₁₁Si₄, TmCuSi та TmCu_{0,5}Si_{1,5}

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso} , Å ²
Tm ₃ Cu ₁₁ Si ₄					
Tm	6h	0,1911(2)	0,3823(3)	1/4	0,384(15)
Cu1	12k	0,1624(2)	0,3247(5)	0,5876(3)	0,66(11)
Cu2	6h	0,5636(6)	0,1251(4)	1/4	0,66(11)
Cu3	4f	1/3	2/3	–0,0006(4)	0,66(11)
Si1	6g	1/2	0	0	0,87(8)
Si2	2b	0	0	1/4	0,87(8)
TmCuSi					
Tm	2a	0	0	0	0,359(6)
Cu	2c	1/3	2/3	1/4	0,923(7)
Si	2d	1/3	2/3	3/4	1,079(11)
TmCu _{0,5} Si _{1,5}					
Tm	1a	0	0	0	0,36(13)
M*	2d	1/3	2/3	1/2	0,60(3)

*M = 0,251(2)Cu + 0,749(2)Si; ПСТ – правильна система точок.

Обговорення результатів. Досліджена потрійна система суттєво відрізняється від решти вивчених не тільки кількістю тернарних фаз, а й характером фазових рівноваг та розчинністю третього компонента у бінарних сполуках, що їх обмежують. Характерною є відсутність помітної розчинності РЗМ у бінарних фазах системи Cu–Si, що легко пояснити різницею у розмірах атомів. Бінарні сполуки систем R–Si відрізняються за вмістом розчиненого купруму: максимум (27 at.%) розчиняє YSi_{1,56}, DySi₂ – 15 at.%, CeSi₂ – 7 at.%, LaSi₂ та TbSi_{2-x} по 5 at.%; його розчинність у сполуках еквіатомного складу виявили лише в системі з Y (10 at.%), Gd та Tb (5 at.%). Тверді розчини на основі бінарних сполук систем

R–Cu помітної протяжності утворюються на основі фаз RCu_5 (до 10 at.% Si з Y та Tb, 9 at.% з Ce, 8 at.% з Eu, 5 at.% з Nd та Dy), по 10 at.% Si розчиняють сполуки YCu та TbCu. У всіх випадках розчинність третього компонента не виявили, однак, 5 at.% Si розчиняє сполука $TmCu_2$, як і в системах з La, Y та Dy. Зафіксували загальну тенденцію збільшення протяжності твердих розчинів за переходу від РЗМ церієвої підгрупи до ітрієвої, а далі в межах ітрієвої розчинність третього компонента у бінарних сполуках зменшується.

Коректно порівняти системи складно через різну температуру дослідження. Однак, якщо у системах з РЗМ церієвої підгрупи на ізотермічних перерізах відображено по п'ять тернарних сполук з Ce та Nd і шість з Eu, то за переходу до РЗМ ітрієвої підгрупи їх кількість зростає: 10 з Gd; 9 з Tb; 7 з Y і 5 з Dy. Значними областями гомогенності вирізняються фази зі структурами типу AIB_2 ($CeCu_{1,19-1,10}Si_{0,81-0,90}$ та $CeCu_{0,76-0,44}Si_{1,24-1,56}$, $EuCu_{0,8-0,2}Si_{1,2-1,8}$, $YCu_{1,25-1,10}Si_{0,75-0,90}$, $GdCu_{0,75-0,60}Si_{1,25-1,40}$, $TbCu_{1,0-1,2}Si_{1,0-0,8}$, $TbCu_{0,75-0,60}Si_{1,25-1,40}$ та $DyCu_{1,0-0,5}Si_{1,0-1,5}$) та $\alpha-ThSi_2$ ($NdCu_{0,18-0,52}Si_{1,82-1,48}$, $YCu_{0,56-0,08}Si_{1,44-1,92}$, $GdCu_{0,56-0,08}Si_{1,44-1,92}$, $TbCu_{0,56-0,08}Si_{1,44-1,92}$). Структурний тип $CeGa_2Al_2$ утворився у всіх вивчених системах, однак, знайдена лише одна фаза $EuCu_{2,25-1,50}Si_{1,75-2,50}$ змінного складу.

Тулій у металічних системах часто проявляється індивідуально: ряди ізоструктурних сполук обриваються або починаються у його системах, сполуки зазнають морфотропних переходів, а також зменшується кількість бінарних фаз, що, в свою чергу, призводить до спрощення діаграм фазових рівноваг потрійних систем. Зокрема, у системі Tm–Cu–Ge [19] кількість сполук зменшується до чотирьох зі шести після ербію з обривом ряду сполук зі структурами типів $CeNiSi_2$ та AIB_2 . У системах з силіцієм особливість тулію проявляється у відсутності твердих розчинів на основі бінарних сполук, утворенні тернарної сполуки $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$, яка належить до СТ $\alpha-GdSi_2$, що формується поряд з інтерметалідом змінного складу $TmCu_{0,39-0,09}Si_{1,61-1,91}$ зі структурою типу $\alpha-ThSi_2$. Обидва структурні типи близькоспоріднені: СТ $\alpha-GdSi_2$ – ромбічно деформована надструктура до типу $\alpha-ThSi_2$, який реалізується у всіх системах R–Cu–Si, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи. Найбільшу кількість фазових рівноваг у потрійній системі Tm–Cu–Si при 870 К формують фази $TmCu_2Si_2$ та $TmCuSi$ зі структурами типу $CeAl_2Ga_2$ і $ZrBeSi$, які характеризуються максимальною кількістю представників у споріднених системах R–Cu–Si, що може свідчити про їхню термодинамічну стабільність.

ВИСНОВКИ

У системах Tm–Cu–Si при 870 К утворюється сім тернарних сполук, з яких шість – постійного складу ($Tm_3Cu_{11}Si_4$, $TmCu_2Si_2$, $Tm_6Cu_8Si_8$, $TmCuSi$, $TmCu_{0,5}Ge_{1,5}$ і $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$) та одна – змінного ($TmCu_{0,39-0,09}Si_{1,61-1,91}$) у частині системи до 40 at.% тулію. Бінарні сполуки подвійних систем Tm–Cu, Tm–Si та Cu–Si розчиняють до 2 at.% Si, за винятком $TmCu_2$, де розчинність Si досягає 5 at.%. Крім цього, у системі Tm–Cu–Si є сполука зі структурою типу $\alpha-GdSi_2$, якої в подібних системах не виявлено. За характером фазових рівноваг, областями та складом тернарних сполук, а також їхніми кристалічними структурами досліджена система Tm–Cu–Si більше подібна до вивчених R–Cu–Si, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного и частично микроструктурного анализів дослідовані фазові рівноваги в трійній системі Tm–Cu–Si, побудовано ізотермічне сечення діаграмми стану при 870 К. При цій температурі встановлено існування семи тернарних сполук: $Tm_3Cu_{11}Si_4$, $TmCu_2Si_2$, $Tm_6Cu_8Si_8$, $TmCuSi$, $TmCu_{0,5}Si_{1,5}$, $TmCu_{0,39-0,09}Si_{1,61-1,91}$ і $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$. Виявлено, що тільки бінарне сполука $TmCu_2$ розчиняє 5 at.% Si, помітної розчинності третього компонента в інших бінарних сполуках подвійних систем не виявлено. Досліджені структурні параметри тернарних сполук: $Tm_3Cu_{11}Si_4$ (СТ $Sc_3Ni_{11}Si_4$, ПГ $P6_3/mmc$,

СП *hP36*, $a = 8,3898(6)$, $c = 8,6425(7)$ Å, $R_B = 0,0606$, $R_F = 0,0442$, $R_P = 0,0351$, $R_{wp} = 0,0570$, $\chi^2 = 1,74$); TmCuSi (ZrBeSi, *P6₃/mmc*, *hP6*, $a = 4,1399(3)$, $c = 7,1471(7)$ Å, $R_B = 0,0493$, $R_F = 0,0449$, $R_P = 0,0698$, $R_{wp} = 0,0930$, $\chi^2 = 1,98$) та TmCu_{0,5}Si_{1,5}(AlB₂, *P6/mmm*, *hP3*, $a = 3,9799(3)$, $c = 3,9197(4)$ Å, $R_I = 0,0543$, $R_P = 0,0293$, $\chi^2 = 1,01$). Проаналізовані особливості системи та її родство з раніше вивченими R–Cu–Si.

SUMMARY. Using the X-ray diffractive phase and structural analysis and partially microstructural analysis the phase equilibria in the ternary system Tm–Cu–Si were investigated and the isothermal section of the phase diagram of the system at 870 K was constructed. The existence of seven ternary compounds – Tm₃Cu₁₁Si₄, TmCu₂Si₂, Tm₆Cu₈Si₈, TmCuSi, TmCu_{0,5}Si_{1,5}, TmCu_{0,39–0,09}Si_{1,61–1,91} and TmCu_{0,05}Si_{1,66} at the temperature of investigation was established. It was found that only one binary compound TmCu₂ dissolves 5 at.% of Si. Appreciable solubility of the third component in other binary compounds was not observed. The structure parameters were determined for ternary compounds: Tm₃Cu₁₁Si₄ (ST Sc₃Ni₁₁Si₄, SG *P6₃/mmc*, PS *hP36*, $a = 8,3898(6)$, $c = 8,6425(7)$ Å, $R_B = 0,0606$, $R_F = 0,0442$, $R_P = 0,0351$, $R_{wp} = 0,0570$, $\chi^2 = 1,74$); TmCuSi (ZrBeSi, *P6₃/mmc*, *hP6*, $a = 4,1399(3)$, $c = 7,1471(7)$ Å, $R_B = 0,0493$, $R_F = 0,0449$, $R_P = 0,0698$, $R_{wp} = 0,0930$, $\chi^2 = 1,98$) and TmCu_{0,5}Si_{1,5} (AlB₂, *P6/mmm*, *hP3*, $a = 3,9799(3)$, $c = 3,9197(4)$ Å, $R_I = 0,0543$, $R_P = 0,0293$, $\chi^2 = 1,01$). The peculiarity of the investigated system Tm–Cu–Si and its relationship with previously studied R–Cu–Si systems were analyzed.

1. Бодак О. И., Калычак Я. М., Гладышевский Е. И. Система Ce–Cu–Si // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1974. – **10**, № 3. – С. 450–455.
2. Zaplatynsky O. V. and Salamakha P. S. X-ray investigation of the ternary Nd–Cu–Si and Nd–Cu–Pb systems // J. Alloys Compd. – 1997. – **260**. – P. 127–130.
3. Діаграма фазових рівноваг системи Y–Cu–Si при 870 К / О. Бодак, Л. Чорнобривець, Д. Березюк, Н. Герман // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2002. – Вип. 41. – С. 55–62.
4. Чорнобривець Л., Бодак О., Березюк Д. Система Gd–Cu–Si // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2001. – Вип. 40. – С. 44–47.
5. Бодак О., Чорнобривець Л., Березюк Д. Изотермічний переріз системи Tb–Cu–Si при 870 К // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2006. – Вип. 47. – С. 7–11.
6. Belan B., Manyako M., and Gladyshevskii R. The ternary Eu–Cu–Si system at 400°C // Chem. Met. Alloys. – 2008. – **1**. – P. 343–347.
7. Morozkin A. V. and Manfrinetti P. Dy–Cu–Si system at 1170 K // J. Alloys Compd. – 2007. – **437**. – P. 165–168.
8. Lu H., Chen R.-Z., and Zheng J.-X. Phase diagram of the Cu–Si–Y ternary system // Proc. 5 Nat. Symp. Phase Diag. Wuhan. – 1988. – P. 19.
9. Чорнобривець Л. Д., Бодак О. І. Кристалічна структура сполуки Tb₃Cu₁₁Si₄ // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2000. – Вип. 39. – С. 104–106.
10. Rieger W. and Parthe E. Ternäre erdalkali- und seltene erdmetall-silicide und germanide mit ThCr₂Si₂-struktur // Monatsh. Chem. – 1969. – **Bd. 100**, № 2. – S. 444–454.
11. Hanel G. and Nowotny H. Silicide und germanide mit Gd₆Cu₈Ge₈-struktur // Monatsh. Chem. – 1970. – **Bd. 101**. – S. 463–468.
12. Iandelli A. A low temperature crystal modification of the rare earth ternary compounds RCuSi // J. Less-Common Met. – 1983. – **90**. – P. 121–126.
13. Rieger W. and Parthe E. Ternäre erdalkali- und seltene erd-silicide und-germanide mit AlB₂-struktur // Monatsh. Chem. – 1969. – **Bd. 100**, № 2. – S. 439–443.
14. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001. – **26**. – P. 12–19.
15. Use of the CSD program package for structure determination from powder data / L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalii, Yu. N. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wölfel // Mat. Sci. Forum. – 1993. – **133–136**. – P. 335–340.
16. Magnetic order in the ternary compound TmCu₂Si₂ / Y. Allain, F. Bourée Vigneron, A. Oles, and A. Szytula // J. Magn. Magn. Mater. – 1988. – **75**. – P. 303–308.
17. Кристалічна структура сполук Tm₆Cu₈Si₈, Sc₆Cu₈Si₈ та Tm₂Sc₄Cu₈Si₈ / М. Ф. Федина, Л. О. Федина, А. О. Федорчук, Я. О. Токайчук // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 92–99.
18. Нові тернарні силіциди TmCu_{0,05}Si_{1,66} та TmCu_{0,09}Si_{1,91} / М. Федина, А. Федорчук, Л. Федина, Я. Токайчук // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 121–126.
19. Ternary system Tm–Cu–Ge: isothermal section of the phase diagram at 870 K and crystal structures of the compounds / L. O. Fedyna, O. I. Bodak, Ya. O. Tokajchuk, M. F. Fedyna, and I. R. Mokra // J. Alloys Compd. – 2004. – **367**. – P. 70–75.

Одержано 05.08.2016