

Л.П. Ромака¹, І.М. Романів¹, В.В. Ромака², М.Б. Коник¹,
А.М. Горинь¹, Ю.В. Стадник¹

Ізотермічний переріз потрійної системи Ho–Cu–Sn при 670 К

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,

²Національний університет “Львівська політехніка”, вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна

Взаємодія компонентів у потрійній системі Ho–Cu–Sn досліджена за температури 670 К в повному концентраційному інтервалі методами рентгенівської дифракції і рентгеноспектрального аналізу. При 670 К в системі утворюються чотири тернарні сполуки: HoCuSn (структурний тип LiGaGe, просторова група $R\bar{6}_3mc$), Ho₃Cu₄Sn₄ (структурний тип Gd₃Cu₄Ge₄, просторова група $I\bar{m}3m$), HoCu₅Sn (структурний тип CeCu₅Au, просторова група $Pn\bar{3}m$) і Ho_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8} (структурний тип Dy_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8}, просторова група $R\bar{6}_3/mmc$). Встановлено утворення твердого розчину включення на основі бінарної сполуки HoSn₂ (структурний тип ZrSi₂) до вмісту 5 ат. % Cu.

Ключові слова: інтерметаліди; фазові діаграми; рентгенівська дифракція; кристалічна структура

Стаття поступила до редакції 22.05.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Потрійні системи рідкісноземельних металів, купруму і стануму вивчені найбільш повно серед систем R–M–Sn (R– рідкісноземельний елемент, M–d–елемент) [1–14] і характеризуються значною різноманітністю стехіометрій і кристалічних структур проміжних тернарних фаз. Аналіз раніше вивчених систем R–Cu–Sn з легкими і важкими рідкісноземельними елементами засвідчує значний вплив f–елемента на утворення, хімічні і структурні характеристики тернарних сполук. Сполуки RCu_{1-x}Sn₂ (структурний тип CeNiSi₂) і RCu₉Sn₄ (структурний тип LaFe₉Si₄) [15, 16] є типовими для систем з легкими рідкісноземельними елементами, тоді як станіди RCuSn (структурні типи LiGaGe, CeCu₂ (Eu, Yb), AlB₂ (La)), R₃Cu₄Sn₄ (структурний тип Gd₃Cu₄Ge₄), R_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8} (структурний тип Dy_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8}) і RCu₅Sn (структурні типи CeCu₅Au, CeCu₆) реалізуються в більшості систем R–Cu–Sn [17, 18]. Попередні дослідження систем R–Cu–Sn з рідкісноземельними елементами підгрупи Ітрію (R = Y, Gd, Dy, Er, Lu) [1, 9–11, 14] засвідчили зменшення кількості тернарних сполук до трьох в системі Lu–Cu–Sn. Винятком є система Yb–Cu–Sn, в якій утворюються десять проміжних фаз при 673 К [13]. У випадку Yb структура і стехіометрія окремих сполук відрізняється від сполук з іншими рідкісноземельними металами: Yb₃Cu₆Sn₅ (структурний тип Dy₃Co₆Sn₅), Yb₃Cu₈Sn₄

(структурний тип Lu₃Co_{7,77}Sn₄), Yb₅Cu₁₁Sn₈ (власний структурний тип) [19], Yb₄Cu₂Sn₅ (власний структурний тип) [20]. В області високого вмісту Cu в системах R–Cu–Sn утворюються сполуки RCu₅Sn (за винятком фази “LuCu₅Sn” в системі Lu–Cu–Sn) і R_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8} (R = Y, Ce–Nd, Sm, Gd–Lu). Структура обох фаз є похідною від структурного типу CaCu₅ [21, 22].

Результати дослідження фазових рівноваг системи Ho–Cu–Sn при 670 К і кристалографічні характеристики тернарних сполук приведені в представленій роботі. Дані стосовно подвійної системи Ho–Sn взяті з праць [23–27], для систем Ho–Cu і Cu–Sn – з праць [28, 29].

І. Методика дослідження

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (з титановим геттером) на мідному водоохолоджуваному піді. Втрати вихідної шихти після плавки не перевищували 1 %. Термічна обробка сплавів системи Ho–Cu–Sn полягала у гомогенізуючому відпалі при 670 К в евакуйованих кварцових ампулах впродовж місяця. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули. Температура гомогенізуючого відпалювання

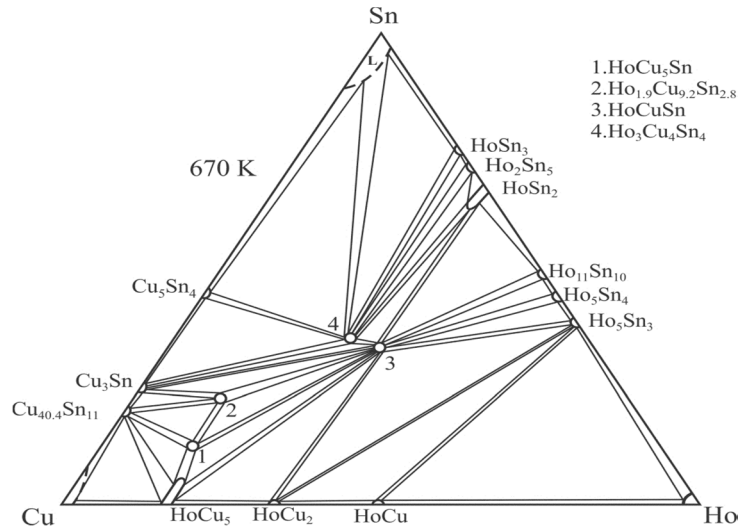


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи Ho–Cu–Sn при 670 К.

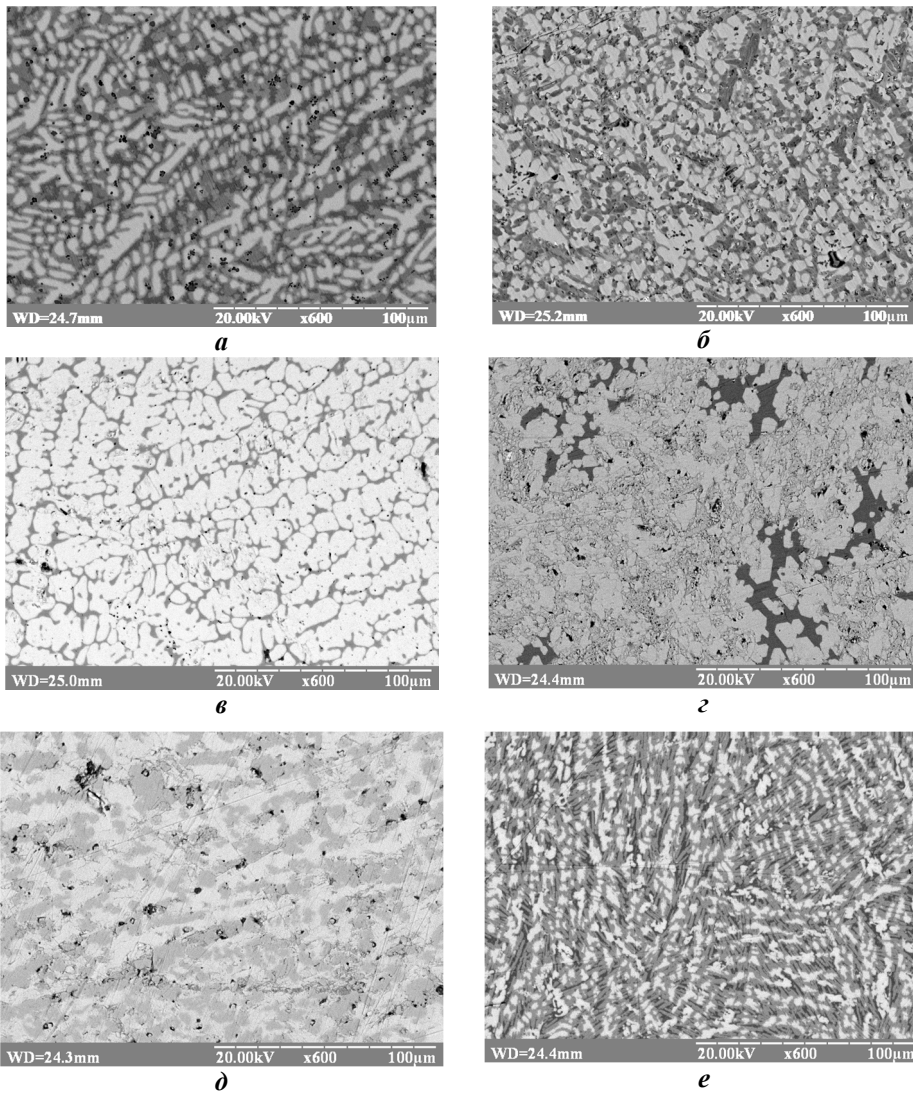


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів системи Ho–Cu–Sn (нумерація сплавів згідно табл. 1): *a*) 4. Ho₃₀Cu₅₅Sn₁₅ (HoCuSn–світлосіра фаза, HoCu_{5-x}Sn_x–сіра фаза, HoCu₂–темна фаза); *б*) 5. Ho₄₀Cu₄₀Sn₂₀ (HoCuSn–світла фаза, Ho₅Sn₃–сіра фаза, HoCu₂–темна фаза); *в*) 7. Ho₃₀Cu₄₄Sn₂₆ (HoCuSn–світла фаза, HoCu_{5-x}Sn_x–темна фаза); *г*) 13. Ho₂₀Cu₃₃Sn₄₇ (Ho₃Cu₄Sn₄–світла фаза, Cu₅Sn₄–сіра фаза, Sn–темна фаза); *д*) 14. Ho₃₀Cu₁₅Sn₅₅ (Ho₃Cu₄Sn₄–сіра фаза, HoSn₂–світла фаза, Ho₁₁Sn₁₀–темна фаза); *е*) 6. Ho₁₅Cu₆₀Sn₂₅ (Ho_{1.9}Cu_{9.2}Sn_{2.8}–сіра фаза, HoCuSn–світлосіра, Cu₃Sn–темна фаза).

Таблиця 1

Фазовий склад окремих сплавів системи Ho–Cu–Sn

№	Склад сплаву (ат.%)			Фази		
	Ho	Cu	Sn	1 фаза	2 фаза	3 фаза
1	17	78	5	HoCu _{5-x} Sn _x <i>a</i> = 0,7048(2) нм		
2	40	53	7	HoCu ₂ <i>a</i> = 0,4277(4) нм <i>b</i> = 0,6758(3) нм <i>c</i> = 0,7269(5) нм	HoCu <i>a</i> = 0,3444(3) нм	Ho ₅ Sn ₃ <i>a</i> = 0,8844(4) нм <i>c</i> = 0,6452(4) нм
3	17	68	15	HoCu ₅ Sn <i>a</i> = 0,8189(4) нм <i>b</i> = 0,4960(4) нм <i>c</i> = 1,0568(6) нм	Ho _{1,9} Cu _{9,2} Sn _{2,8} <i>a</i> = 0,5055(4) нм <i>c</i> = 2,0580(6) нм	HoCuSn <i>a</i> = 0,4470(3) нм <i>c</i> = 0,7155(5) нм
4	30	55	15	HoCuSn <i>a</i> = 0,4471(3) нм <i>c</i> = 0,7153(5) нм	HoCu _{5-x} Sn _x <i>a</i> = 0,7038(3) нм	HoCu ₂ <i>a</i> = 0,4277(3) нм <i>b</i> = 0,6759(4) нм <i>c</i> = 0,7270(5) нм
5	40	40	20	HoCuSn <i>a</i> = 0,4472(3) нм <i>c</i> = 0,7153(4) нм	Ho ₅ Sn ₃ <i>a</i> = 0,8843(4) нм <i>c</i> = 0,6453(3) нм	HoCu ₂ <i>a</i> = 0,4278(4) нм <i>b</i> = 0,6757(5) нм <i>c</i> = 0,7270(5) нм
6	15	65	25	Ho _{1,9} Cu _{9,2} Sn _{2,8} <i>a</i> = 0,5054(3) нм <i>c</i> = 2,0580(5) нм	HoCuSn <i>a</i> = 0,4470(3) нм <i>c</i> = 0,7153(4) нм	Cu ₃ Sn (не визначені)
7	30	44	26	HoCuSn <i>a</i> = 0,4470(3) нм <i>c</i> = 0,7152(3) нм	HoCu _{5-x} Sn _x <i>a</i> = 0,7047(2) нм	
8	25	55	20	HoCuSn <i>a</i> = 0,4473(3) нм <i>c</i> = 0,7155(3) нм	HoCu ₅ <i>a</i> = 0,7046(2) нм	HoCu ₅ Sn (сліди)
9	15	55	30	Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4421(3) нм <i>b</i> = 0,6940(6) нм <i>c</i> = 1,4549(8) нм	Cu ₃ Sn <i>a</i> = 0,4317(3) нм <i>b</i> = 0,5486(4) нм <i>c</i> = 0,4737(4) нм	HoCuSn (сліди)
10	50	13	37	HoCuSn <i>a</i> = 0,4470(3) нм <i>c</i> = 0,7154(4) нм	Ho ₅ Sn ₃ <i>a</i> = 0,8845(4) нм <i>c</i> = 0,6457(4) нм	Ho ₅ Sn ₄ <i>a</i> = 0,7961(4) нм <i>b</i> = 1,5300(7) нм <i>c</i> = 0,8053(4) нм
11	12	50	38	Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4420(4) нм <i>b</i> = 0,6936(5) нм <i>c</i> = 1,4548(8) нм	Cu ₅ Sn ₄ <i>a</i> = 1,1015(6) нм <i>b</i> = 0,7273(4) нм <i>c</i> = 0,9817(5) нм <i>b</i> = 98,79	Cu ₃ Sn (сліди)
12	45	10	45	HoCuSn <i>a</i> = 0,4471(3) нм <i>c</i> = 0,7153(5) нм	Ho ₁₁ Sn ₁₀ <i>a</i> = 1,1519(5) нм <i>c</i> = 1,6788(5) нм	
13	20	33	47	Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4419(3) нм <i>b</i> = 0,6938(6) нм <i>c</i> = 1,4545(8) нм	Cu ₅ Sn ₄ <i>a</i> = 1,1014(7) нм <i>b</i> = 0,7274(4) нм <i>c</i> = 0,9819(6) нм <i>b</i> = 98,81(1)	Sn <i>a</i> = 0,5808(4) нм <i>c</i> = 0,3177(5) нм
14	40	10	50	HoCuSn <i>a</i> = 0,4474(2) нм <i>c</i> = 0,7156(3) нм	HoSn ₂ <i>a</i> = 0,4389(3) нм <i>b</i> = 1,6188(5) нм <i>c</i> = 0,4294(4) нм	Ho ₁₁ Sn ₁₀ (не визначені)
15	30	15	55	Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4419(3) нм <i>b</i> = 0,6938(6) нм <i>c</i> = 1,4547(8) нм	HoSn ₂ <i>a</i> = 0,4393(3) нм <i>b</i> = 1,6193(5) нм <i>c</i> = 0,4297(4) нм	

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Ho-Sn (670 К)

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
HoSn ₃	<i>Amm2</i>	GdSn _{2.75}	0,4338(3)	0,4389(3)	2,1756(7)
Ho ₂ Sn ₅	<i>Pmmn</i>	Er ₂ Ge ₅	0,4305(1)	0,4385(5)	1,8903(1)
HoSn ₂	<i>Cmcm</i>	ZrSi ₂	0,4382(2)	1,6193(3)	0,4290(2)
Ho ₁₁ Sn ₁₀	<i>I4/mmm</i>	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1,1526(5)		1,6768(6)
Ho ₅ Sn ₄	<i>Pnma</i>	Sm ₅ Ge ₄	0,7963(3)	1,5302(5)	0,8053(2)
Ho ₅ Sn ₃	<i>P6₃/mcm</i>	Mn ₅ Si ₃	0,8846(2)		0,6453(3)

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Ho-Cu-Sn

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
HoCu ₅ Sn	<i>Pnma</i>	CeCu ₅ Au	0,81889(7)	0,49599(4)	0,50652(8)
Ho _{1.9} Cu _{9.2} Sn _{2.8}	<i>P6₃/mmc</i>	Dy _{1.9} Cu _{9.2} Sn _{2.8}	0,5056(3)	-	2,0581(6)
HoCuSn	<i>P6₃mc</i>	LiGaGe	0,4474(2)	-	0,7155(3)
Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄	<i>Immm</i>	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0,44197(1)	0,69065(1)	1,45799(3)

Таблиця 4

Координати атомів та ізотропні параметри атомного зміщення сполуки HoCu₅Sn $(R_p = 0.0358, R_{wp} = 0.0565, R_I = 0.0448)$

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$B_{\text{ізо}}^2 \cdot 10^2$ (нм ²)
Ho	4 <i>c</i>	0.2530(2)	0,25	0,5630(1)	1,49(3)
Cu1	8 <i>d</i>	0.0688(2)	0,4997(3)	0,3110(2)	1,07(4)
Cu2	4 <i>c</i>	0.0597(3)	0,25	0,0977(3)	1,25(5)
Cu3	4 <i>c</i>	0.3190(3)	0,25	0,2410(2)	1,16(6)
Cu4	4 <i>c</i>	0.4162(3)	0,25	0,0143(2)	1,15(6)
Sn	4 <i>c</i>	0.1386(2)	0,25	0,8605(1)	0,88(2)

вибрана з огляду на невисоку температуру плавлення Sn (232 °С) і бінарних сполук системи Ho-Sn з високим вмістом Sn. Рентгенівський фазовий аналіз сплавів проводили за дифрактограмами, знятими на порошковому дифрактометрі ДРОН-2,0М (Fe *K*_α-випромінювання) методом порівняння з теоретичними дифрактограмами відомих тернарних, бінарних сполук і чистих компонентів. Хімічний склад фаз у синтезованих зразках контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02. Для розрахунку кристалічної структури використані експериментальні масиви даних, отримані у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu *K*_{α1}-випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів фаз використовували комплекс програм WinCSD і WinPLOTR [30, 31].

Сполука Ho₃Cu₄Sn₄ досліджена методом диференціальної скануючої калориметрії

(синхронний термоаналізатор LINSEIS STA PT 1600). Зразок Ho₃Cu₄Sn₄ нагрівали в атмосфері аргону до 1023 К зі швидкістю 10 К/хв. Втрати маси зразка в ході нагрівання практично відсутні (менші за 0,3 %).

II. Результати

2.1. Ізотермічний переріз системи Ho-Cu-Sn.

Фазові рівноваги в системі Ho-Cu-Sn досліджені методами рентгенівського фазового аналізу і скануючої електронної мікроскопії 15 подвійних і 29 потрійних сплавів, відпалених при 670 К (рис. 1). Фазовий склад окремих зразків приведений в таблиці 1, фотографії мікроструктур деяких сплавів показані на рис. 2. Існування всіх бінарних сполук в системах Ho-Cu і Cu-Sn підтверджено при 670 К згідно літературних даних. Виходячи з літературних даних по системі Ho-Sn, що включають експериментальні дослідження і термодинамічну оптимізацію, а також відомі раніше бінарні сполуки [23-27], зразки відповідних складів були синтезовані і аналізовані

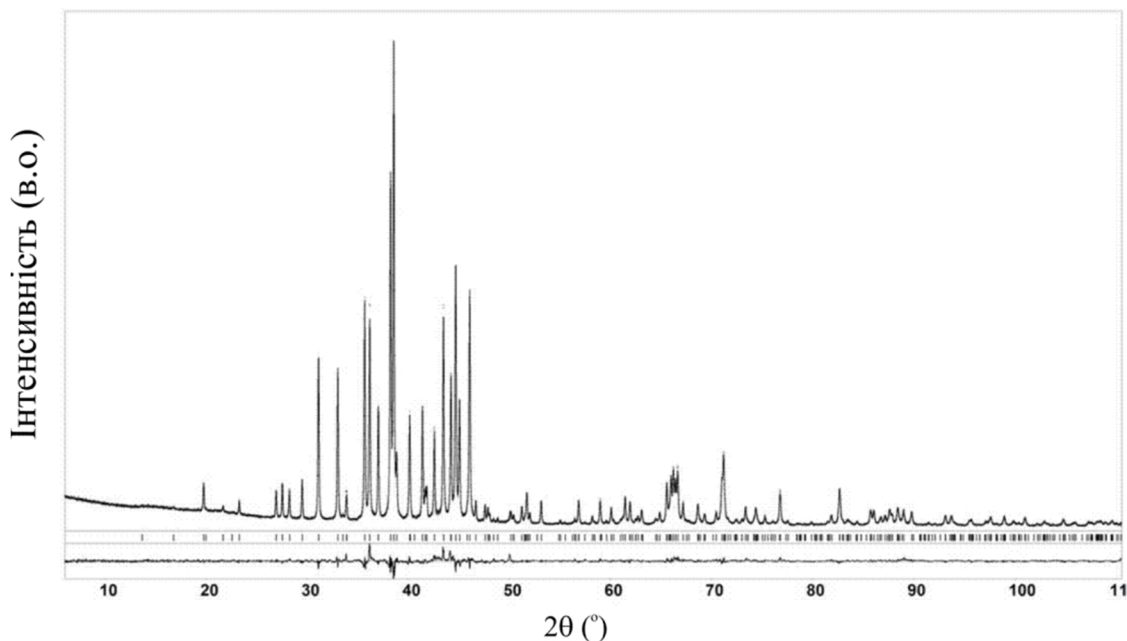


Рис. 3. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сполуки HoCu₅Sn.

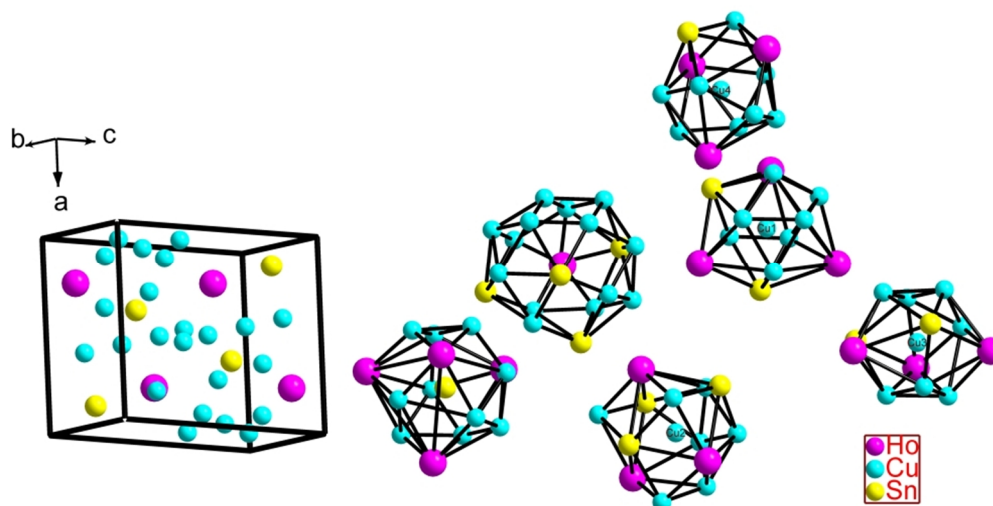


Рис. 4. Модель кристалічної структури сполуки HoCu₅Sn.

методом рентгенофазового аналізу. За результатами проведеного аналізу підтверджено існування сполук Ho₅Sn₃ (структурний тип Mn₅Si₃), Ho₅Sn₄ (структурний тип Sm₅Ge₄), Ho₁₁Sn₁₀ (структурний тип Ho₁₁Ge₁₀), HoSn₂ (структурний тип ZrSi₂), Ho₂Sn₅ (структурний тип Er₂Ge₅) і HoSn₃ (структурний тип GdSn_{2.75}). Дві сполуки Ho₄Sn₅ і Ho₃Sn₇ не ідентифіковані за температури відпалювання, відповідні зразки містили фази Ho₁₁Sn₁₀, HoSn₂ і Ho₂Sn₅, HoSn₂, відповідно. Отримані результати узгоджуються з останньою версією діаграми стану Ho–Sn [27]. Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Ho–Sn приведені в таблиці 2. На основі бінарної сполуки HoCu₅ (структурний тип AuBe₅) встановлено утворення твердого розчину заміщення до вмісту 5 ат.% Sn ($a = 0,7028(2)$ нм для HoCu₅, $a = 0,7048(2)$ нм для Ho₁₇Cu₇₈Sn₅). Граничний склад підтверджений результатами рентгеноспектрального аналізу (Ho_{17.62}Cu_{77.55}Sn_{4.83},

рис. 2, а). Утворення твердого розчину включення HoCu_xSn₂ (до 5 ат.% Cu) на основі HoSn₂ (структурний тип ZrSi₂) узгоджується з даними праці [32] ($a = 0,4393(3)$, $b = 1,6197(5)$, $c = 0,4298(4)$ нм для Ho_{31.5}Cu₅Sn_{63.5}). Помітної розчинності третього компонента в інших бінарних сполуках не спостерігається за використаних умов дослідження.

Згідно результатів рентгенофазового і мікроструктурного аналізів фазові рівноваги в системі Ho–Cu–Sn характеризуються утворенням чотирьох тернарних сполук, кристалографічні характеристики яких приведені в таблиці 3. За температури дослідження всі сполуки утворюються при постійному складі. Серед сполук системи Ho–Cu–Sn найвищий вміст стануму властивий для сполуки Ho₃Cu₄Sn₄ (36 ат. %), для якої проведено дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC). Результати дослідження не виявили наявності піків на термограмі до 1023 К, які

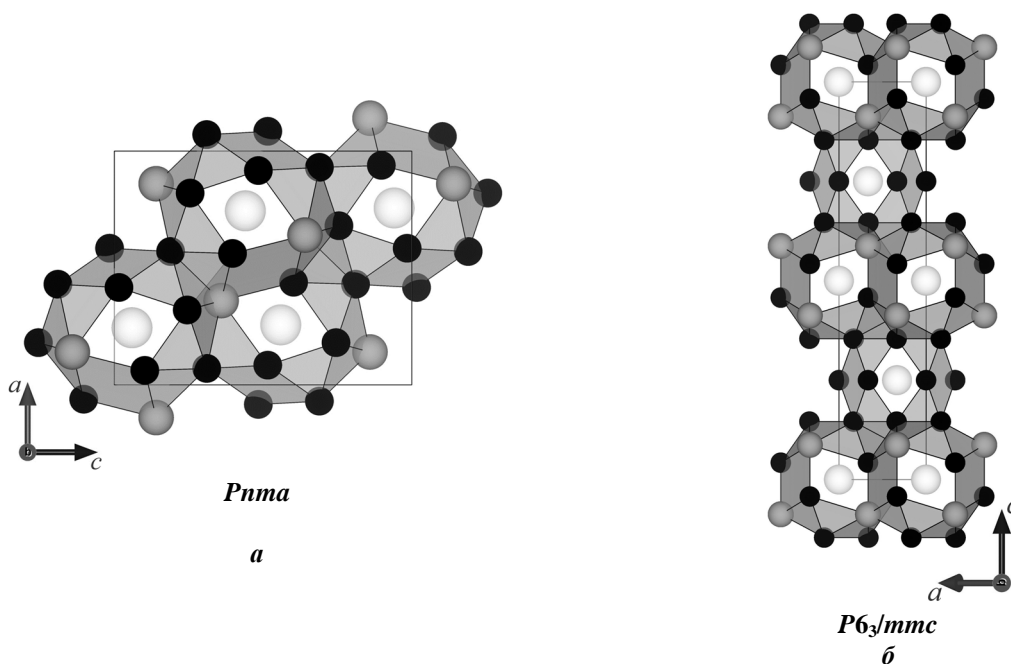


Рис. 5. Укладка полієдрів для атомів рідкісноземельного металу в структурах CeCu_5Au (а) і CeNi_5Sn (б).

Таблиця 5

Координати атомів та ізотропні параметри атомного зміщення сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$
 ($R_p = 0,0856$, $R_{wp} = 0,115$, $R_{Bragg} = 0,0647$)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2$ (нм ²)
Ho1	4j	1/2	0	0.3692(1)	1.25(6)
Ho2	2a	0	0	0	1.20(8)
Cu	8l	0	0,3075(4)	0.3283(2)	1.04(8)
Sn1	4i	0	0	0.2152(1)	0.59(7)
Sn2	4h	0	0.2020(3)	1/2	0.68(4)

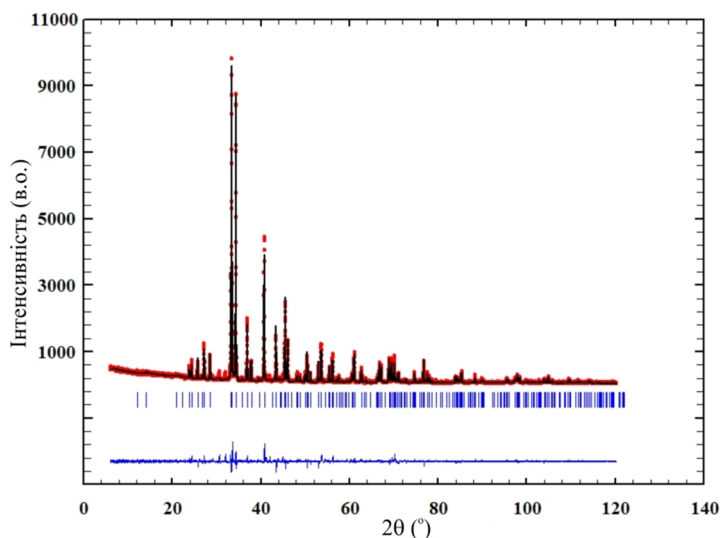


Рис. 6. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$.

б вказували на розпад сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$.

2.2. Кристалічна структура.

Про існування сполуки HoCu_5Sn зі структурою типу CeCu_6 та її періоди ґратки повідомляється в

праці [21]. В ході нашого дослідження кристалічна структура станіду досліджена методом порошку (дифрактометр STOE STADI P, пакет програм WinCSD). За результатами розрахунків встановлено,

що ця сполука належить до структурного типу CeCu_5Au (надструктура до структурного типу CeCu_6 , просторова група $R\bar{3}m$, $a = 0,81889(7)$, $b = 0,49599(4)$, $c = 0,50652(8)$ нм) з впорядкованим розміщенням всіх атомів у структурі. Уточнені координати атомів приведені в таблиці 4. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сполуки HoCu_5Sn показані на рис. 3. Міжатомні відстані в структурі HoCu_5Sn корелюють з сумою атомних радіусів компонентів. Модель кристалічної структури сполуки HoCu_5Sn показана на рис. 4. Структурний тип CeCu_5Au як і структурний тип CeNi_5Sn , в якому кристалізуються сполуки RNi_5Sn з рідкісноземельними металами підгрупи церію [17], є похідним від структури CaCu_5 . Обидві структури містять фрагменти структурного типу CaCu_5 [33, 34]. Укладка поліедрів для атомів рідкісноземельного металу в структурах CeCu_5Au (а) і CeNi_5Sn (б) показана на рис. 5.

В ході виконання досліджень кристалічна структура станіду $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ досліджена методом порошку (дифрактометр STOE STADI P, пакет програм WinPLOTR). За результатами проведених розрахунків підтверджено приналежність сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ до структурного типу $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ (просторова група Immm , $a = 0,44197(1)$ нм, $b = 0,69065(1)$ нм, $c = 1,45799(3)$ нм). Уточнені координати атомів приведені в таблиці 5. Спостережна, розрахована і різницева дифрактограми сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ показані на рис. 6.

Висновки

Порівняння дослідженої Ho–Cu–Sn і раніше

вивчених систем R–Cu–Sn з рідкісноземельними металами підгрупи Ітрію засвідчує певну аналогію в стехіометрії і кристалічних структурах утворених тернарних сполук. Подібність взаємодії компонентів в усіх досліджених системах проявляється в утворенні сполук RCuSn , $\text{R}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$, $\text{R}_{1,9}\text{Cu}_{9,2}\text{Sn}_{2,8}$ і RCu_5Sn (за винятком Lu). Кристалічна структура сполуки HoCu_5Sn характеризується впорядкованим розподілом атомів відповідно до структурного типу CeCu_5Au на противагу раніше дослідженій сполуці з Er (структурний тип CeCu_6), стехіометрія якої відрізняється від ErCu_5Sn до $\text{ErCu}_{4,5}\text{Sn}_{1,5}$ [21]. Сполуки еквіатомного складу RCuSn утворюються зі всіма рідкісноземельними елементами, проте в залежності від валентного стану і розміру рідкісноземельного елемента кристалізуються в різних структурних типах – LiGaGe (або CaIn_2) (Y, La–Sm, Gd–Er, Lu) [35–38], CeCu_2 (Eu) [39], TiNiSi (Yb) [40] і ZrBeSi (La, Ce) [35, 41]. Сполуки структурного типу $\text{Sm}_2\text{Cu}_4\text{Sn}_5$ реалізуються в системах з Gd, Tb і Dy. Станіди зі структурою типу MgCu_4Sn є типовими для систем Y–Cu–Sn і Yb–Cu–Sn.

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;

Романів І.М. - аспірант

Ромака В.В. - д.т.н., к.х.н., доцент

Коник М.Б. - к.х.н., доцент;

Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник;

Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник.

- [1] L. Romaka, I. Romaniv, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, R. Serkiz, R. Gladyshevskii, Chem. Met. Alloys 7, 132 (2014).
- [2] Y. Zhan, H. Xie, J. Jiang, Y. Xu, Y. Wang, Y. Zhuang, J. Alloys Compd. 461, 570 (2008).
- [3] P. Riani, D. Mazzone, G. Zanichchi, R. Marazza, R. Ferro, F. Faudot, M. Harmelin, J. Phase Equilibria 3, 239 (1998).
- [4] Л.П. Комаровская, Л.А. Мыхайлив, Р.В. Сколоздра, Изв. АН СССР. Металлы 4, 209 (1989).
- [5] P. Riani, D. Mazzone, G. Zanichchi, R. Marazza, R. Ferro, Intermetallics 8, 259 (2000).
- [6] D. Mazzone, P.L. Paulose, S.K. Dhar, M.L. Fornasini, P. Manfrinetti, J. Alloys Compd. 453, 24 (2008).
- [7] P. Riani, D. Mazzone, G. Zanichchi, R. Marazza, J. Alloys Compd. 247, 148 (1997).
- [8] P. Riani, M.L. Fornasini, R. Marazza, D. Mazzone, G. Zanichchi, R. Ferro, Intermetallics 7, 835 (1999).
- [9] I. V. Senkovska, Ya.S. Mudryk, L.P. Romaka, O.I. Bodak, J. Alloys Compd. 312, 124 (2000).
- [10] L. Romaka, V.V. Romaka, E.K. Hlil, D. Fruchart, Chem. Met. Alloys 2(1,2), 68 (2009).
- [11] O.I. Bodak, V.V. Romaka, L.P. Romaka, A.V. Tkachuk, Yu.V. Stadnyk, J. Alloys Compd. 395, 113 (2005).
- [12] В. Ромака, Ю. Гореленко, Л. Ромака, Вісник Львів. унів. Сер. хім. 49, 3 (2008).
- [13] G. Zanichchi, D. Mazzone, M.L. Fornasini, P. Riani, R. Marazza, R. Ferro, Intermetallics 7, 957 (1999).
- [14] L. Romaka, V.V. Romaka, V. Davydov, Chem. Met. Alloys. 1(2), 192 (2008).
- [15] Л.П. Комаровская, С.А. Садьков, Р.В. Сколоздра, Изв. АН СССР. Металлы 33(8), 1249 (1988).
- [16] S. Singh, M.L. Fornasini, P. Manfrinetti, A. Palenzona, S.K. Dhar, P.L. Paulose, J. Alloys Compd. 317–318, 560 (2001).
- [17] R.V. Skolozdra, in: K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 24, 1997, 399 p.
- [18] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (Львівська політехніка, Львів, 2015).
- [19] M.L. Fornasini, P. Manfrinetti, D. Mazzone, P. Riani, G. Zanichchi, J. Solid State Chem. 177, 1919 (2004).

- [20] M.L. Fornasini, G. Zanocchi, D. Mazzone, P. Riani, Z. Kristallogr. 216(1), 21 (2001).
[21] Ya. Mudryk, O. Isnard, L. Romaka, D. Fruchart, Solid State Commun. 119, 423 (2001).
[22] V.V. Romaka, D. Fruchart, R. Gladyshevskii, P. Rogl, N. Koblyuk, J. Alloys Compd. 460, 283 (2008).
[23] A. Palenzona, P. Manfrinetti, J. Alloys Compd. 201, 43 (1993).
[24] M.L. Fornasini, F. Merlo, G.B. Bonino, Atti Accad. Naz. Lincei 50, 186 (1971).
[25] M.V. Bulanova, V.N. Eremenko, V.M. Petjukh, V.R. Sidorko, J. Phase Equil. 19, 136 (1998).
[26] X.C. Zhong, M. Zou, H. Zhang, Z. W. Liu, D.C. Zeng, K.A.Jr. Gschneidner, V.K. Pecharsky, J. Appl. Phys. 109, 07A917 (2011).
[27] J. Kim, J.-H. Jung, Calphad 55, 134 (2016).
[28] T.B. Massalski, in: Binary Alloy Phase Diagr., ASM, Metals Park, Ohio, 1990.
[29] P. Villars, L.D. Calvert, in: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, Metals Park, OH, 1991.
[30] L. Akselrud, Yu. Grin, WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4), J. Appl. Cryst. 47, 803 (2014).
[31] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. Mater. Sci. Forum 378–381, 118 (2001).
[32] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. less-Common Met. 160, 197 (1990).
[33] Р.В. Сколоздра, В.М. Мандзюк, Л.Г. Аксельруд, Кристаллография 26, 272 (1981).
[34] M. Ruck, G. Portish, H.G. Schlager, M. Sieck, H. Löhneysen, Acta Crystallogr. B49 (1993) 936–941.
[35] C.P. Sebastian, C. Fehse, H. Eckert, R.D. Hoffmann, R. Pottgen, Solid State Sci. 8(11), 1386 (2006).
[36] J.P. Maehlen, M. Stange, V.A. Yartys', R.G. Delaplane, J. Alloys Compd. 404, 112 (2005).
[37] J.V. Pacheco, K. Yvon, E. Gratz, Z. Kristallogr. 213, 510 (1998).
[38] S. Baran, V. Ivanov, J. Leciejewicz, N. Stusser, A. Szytula, A. Zygmunt, Y.F. Ding, J. Alloys Compd. 257, 5 (1997).
[39] R. Pottgen, J. Alloys Compd. 243, L1 (1996).
[40] K. Katon, T. Takabatake, A. Minami, I. Oguro, H. Sawa, J. Alloys Compd. 261, 32 (1997).
[41] F. Yang, J.P. Kuang, J. Li, E. Brueck, H. Nakotte, F.R. de Boer, X. Wu, Z. Li, Y. Wang, J. Appl. Phys. 69(8), 4705 (1991).

L. Romaka¹, I. Romaniv¹, V.V. Romaka², M. Konyk¹, A. Horyn¹, Yu. Stadnyk¹

Isothermal Section of the Ho–Cu–Sn Ternary System at 670 K

¹*Inorganic Chemistry Department, Ivan Franko L'viv National University, Kyryla and Mefodiya str. 6, 79005 L'viv, Ukraine*

²*Department of Materials Engineering and Applied Physics, Lviv Polytechnic National University, Ustyianovycha Str. 5, 79013, Lviv, Ukraine*

The interaction of the components in the Ho–Cu–Sn ternary system was investigated at 670 K over the whole concentration range using X-ray diffraction and EPM analyses. Four ternary compounds were formed in the Ho–Cu–Sn system at 670 K: HoCuSn (LiGaGe type, space group $P6_3mc$), Ho₃Cu₄Sn₄ (Gd₃Cu₄Ge₄-type, space group $Immm$), HoCu₅Sn (CeCu₅Au-type, space group $Pnma$), and Ho_{1.9}Cu_{9.2}Sn_{2.8} (Dy_{1.9}Cu_{9.2}Sn_{2.8}-type, space group $P6_3/mmc$). The formation of the interstitial solid solution based on HoSn₂ (ZrSi₂-type) binary compound up to 5 at. % Cu was found.

Keywords: Intermetallics; Phase diagrams; X-ray diffraction; Crystal structure.