ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2024. Випуск 65. С. 3–11 Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2024. Issue 65. Р. 3–11

# Неорганічна хімія

УДК 546.882

## ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Lu-Co-Sn ПРИ 870 К

# Л. Ромака<sup>1\*</sup>, Ю. Стадник<sup>1</sup>, В. Ромака<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Інститут дослідження твердого тіла імені Лейбніца, Дрезден, Німеччина \*e-mail: lyubov.romaka@gmail.com

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu–Co–Sn побудовано при 870 К методами рентгенофазового, мікроструктурного та локального рентгеноспектрального аналізів у повному концентраційному інтервалі. За температури дослідження в системі Lu–Co–Sn утворюється сім тернарних сполук: Lu<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Sn (структурний тип Ho<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Ga), Lu<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub> (структурний тип Lu<sub>3</sub>Co<sub>7,77</sub>Sn<sub>4</sub>), LuCoSn (структурний тип TiNiSi), ~LuCo<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (тетрагон.), Lu<sub>117</sub>Co<sub>58,9</sub>Sn<sub>109,3</sub> (структурний тип Dy<sub>117</sub>Co<sub>57</sub>Sn<sub>112</sub>), LuCo<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> (структурний тип YCo<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>), Lu<sub>4,38</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>18,62</sub> (структурний тип Er<sub>4,33</sub>Rh<sub>6</sub>Sn<sub>18,67</sub>). Твердий розчин включення LuCo<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> на основі бінарної сполуки LuSn<sub>2</sub> (структурний тип ZrSi<sub>2</sub>) утворюється до вмісту ~5 ат. % Co (*x*=0,15).

*Ключові слова*: потрійна система, фазові рівноваги, рентгенофазовий, мікроструктурний аналізи.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6501.003

#### 1. Вступ

Інтерметаліди рідкісноземельних (R) та перехідних металів (M=Mn, Fe, Co) є основою для пошуку і створення нових матеріалів з потенційними магнітними характеристиками. Дослідження магнітних властивостей сполук систем R-Co-Sn засвідчили, що сполуки  $R_3 Co_8 Sn_4$  характеризуються високими температурами магнітного впорядкування (~100 К) [1-3], La<sub>6</sub>Co<sub>13</sub>Sn виявляє феромагнітні властивості з температурою Кюрі 190 К [4]. Серед представників структурного типу Yb<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> сполука Ce<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> є важко ферміонною системою [5], а для станідів La<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> і Yb<sub>3</sub>Co<sub>4,3</sub>Sn<sub>12,7</sub> виявлено надпровідність за низьких температур [5, 6]. Експериментальні дослідження взаємодії компонентів у металічних системах дають змогу отримати важливу інформацію стосовно утворення, температурної і концентраційної стабільності та кристалічної структури проміжних фаз для подальшого вивчення фізичних властивостей інтерметалідів. Взаємодію компонентів у потрійних системах R-Co-Sn вивчено повною мірою для R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er i Y [7–14], для інших рідкісноземельних металів досліджували кристалографічні характеристики та фізичні властивості окремих сполук. У цій праці наведено експериментальні результати вивчення взаємодії компонентів у системі Lu-Co-Sn при 870 К.

<sup>©</sup> Ромака Л., Стадник Ю., Ромака В., 2024

#### 2. Матеріали та методика експерименту

Синтез зразків для дослідження виконували методом електродугового сплавляння шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента до 99,9 мас. %) з наступним гомогенізуючим відпалюванням за температури 870 К упродовж двох місяців. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2,0М (Fe $K_{\alpha}$ -випромінювання). Для підтвердження результатів рентгенівського фазового аналізу з метою контролю хімічного складу синтезованих зразків і визначення точного вмісту компонентів у фазах використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (електронний мікроскоп TESCAN VEGA 3 LMU, який оснащений рентгенівським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією). Для уточнення параметрів елементарної комірки використовували пакет програм WinCSD [15]. Масиви дифракційних даних отримано у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu  $K\alpha_1$  – випромінювання). Для розрахунків кристалічної структури використовували комплекс програми WinPLOTR [16].

#### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Для дослідження взаємодії компонентів у системі Lu–Co–Sn інформацію про подвійні системи Lu–Co, Co–Sn і Lu–Sn використано з довідників [17, 18]. За температури відпалювання 870 K у системі Co–Sn підтверджено існування сполук Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (структурний тип (CT) Ni<sub>2</sub>In) і CoSn (CT CoSn). У системі Lu–Sn згідно з діаграмою стану [17] за температури 870 K підтверджено існування сполук Lu<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> (CT Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) і LuSn<sub>2</sub> (CT ZrSi<sub>2</sub>). Додатково виявлено існування сполуки Lu<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub> (CT Lu<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub>, a = 1,1287(5), c = 1,6393(5) нм), про яку повідомлено в праці [19]. У подвійній системі Lu–Co підтверджено існування всіх сполук за температури 870 K, що відповідають літературним даним: Lu<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> (CT Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>), Lu<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> (CT Gd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>), LuCo<sub>3</sub> (CT PuNi<sub>3</sub>), LuCo<sub>2</sub> (CT MgCu<sub>2</sub>), Lu<sub>6</sub>Co<sub>4,5</sub> (CT Ho<sub>6</sub>Co<sub>4,5</sub>), Lu<sub>3</sub>Co (CT Fe<sub>3</sub>C).



Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu–Co–Sn при 870 К Fig. 1. Isothermal section of the Lu–Co–Sn system at 870 К

4

Діаграму фазових рівноваг системи Lu–Co–Sn побудовано при 870 К за результатами рентгенівського фазового, мікроструктурного та локального рентгеноспектрального аналізів виготовлених зразків (рис. 1). Фазовий склад окремих сплавів системи Lu–Co–Sn за результатами ЕДРС аналізу наведено в табл. 1.

У системі Lu–Co–Sn за температури 870 К підтверджено існування шести раніше досліджених сполук [20, 21] та угочнено для них параметри елементарної комірки. Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Lu–Co–Sn наведено в табл. 2. Згідно з результатами рентгенофазового та локального рентгеноспектрального аналізів за складу ~Lu<sub>20</sub>Co<sub>40</sub>Sn<sub>40</sub> виявлено утворення нової тернарної сполуки ~LuCo<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>. Дифрактограму сполуки проіндексовано в тетрагональній сингонії з періодами гратки a = 0,4302(2), c = 0,9120(5) нм. Наші спроби отримати достатньої якості зразок для розрахунку структури, на жаль, не були успішними.

Для визначення елементного складу сплавів та уточнення меж фазових полів використано мікроструктурний та локальний рентгеноспектральний аналізи, фотографії мікрошліфів для деяких зразків зображено на рис. 2.



Рис. 2. Мікроструктури сплавів: *a*) Lu<sub>25</sub>Co<sub>50</sub>Sn<sub>25</sub>; *б*) Lu<sub>20</sub>Co<sub>45</sub>Sn<sub>35</sub>; *b*) Lu<sub>65</sub>Co<sub>25</sub>Sn<sub>10</sub>; *c*) Lu<sub>40</sub>Co<sub>20</sub>Sn<sub>40</sub> Fig. 2. Microphotographs of the alloys: *a*) Lu<sub>25</sub>Co<sub>50</sub>Sn<sub>25</sub>; *b*) Lu<sub>20</sub>Co<sub>45</sub>Sn<sub>35</sub>; *c*) Lu<sub>65</sub>Co<sub>25</sub>Sn<sub>10</sub>; *d*) Lu<sub>40</sub>Co<sub>20</sub>Sn<sub>40</sub>

Таблиця 1 Фазовий склад окремих сплавів системи Lu–Co–Sn за результатами ЕДРС Table 1

Phase composition of the selected Lu-Co-Sn alloys from EDX data

Фаза/Вміст	Lu, ат. %	Со, ат. %	Sn, ат. %					
компонента								
$1. Lu_{25}Co_{50}Sn_{25}$								
LuCoSn	32,96	33,44	33,60					
Lu <sub>3</sub> Co <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>	19,57	54,18	26,25					
Lu <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	9,94	90,06						
	2. Lu <sub>15</sub> Co	<sub>20</sub> Sn <sub>65</sub>						
Lu <sub>4,38</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18,62</sub>	15,46	20,69	63,85					
(Sn)			100.0					
CoSn	1,38	48,95	49,67					
$3. Lu_{20}Co_{45}Sn_{35}$								
LuCoSn	32,41	32,84	34,75					
LuCo <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	20,97	38,52	40,51					
Lu <sub>3</sub> Co <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>	19,05	53,21	27,74					
4. Lu <sub>25</sub> Co <sub>25</sub> Sn <sub>50</sub>								
LuCoSn	32,67	33,50	33,83					
Lu <sub>4,38</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18,62</sub>	15,16	21,81	63,03					
	5. Lu <sub>40</sub> Co	$_{20}$ Sn <sub>40</sub>						
Lu117C058 9Sn 109 3	41.30	21.22	37.48					
$Lu_{11}Sn_{10}$	52,26	1,89	45,85					
	6. Lu <sub>10</sub> Co	$_{40}$ Sn <sub>50</sub>	,					
LuCo <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub>	7,93	45,83	46,24					
CoSn	1,15	48,28	50,57					
Lu <sub>4,38</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18,62</sub>	15,33	21,64	63,03					
$7. Lu_{65}Co_{25}Sn_{10}$								
Lu <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sn	26,81	15,78	57,41					
Lu <sub>3</sub> Co	75,31	24,69						
Lu <sub>6</sub> Co <sub>4,5</sub>	57,71	42,29						
8. Lu <sub>15</sub> Co <sub>50</sub> Sn <sub>35</sub>								
$Lu_3Co_8Sn_4$	19,63	53,30	27.07					
LuCo <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	20,73	39,02	40,25					
Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	0,89	58,8	40,31					
9. $Lu_{40}Co_{10}Sn_{50}$								
Lu <sub>117</sub> Co <sub>58,9</sub> Sn <sub>109,3</sub>	41,23	20,69	38,08					
$Lu_{11}Sn_{10}$	52,06	1,74	46,20					
$LuCo_xSn_2$	31,54	5,17	63,29					
10. $Lu_{55}Co_{25}Sn_{20}$								
LuCo <sub>2</sub>	35,42	64,58						
Lu <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	62,83		37,17					
$Lu_6Co_{45}$	57,28	42,72						

У системі Lu–Co–Sn за температури 870 К підтверджено існування шести раніше досліджених сполук [20, 21] та уточнено для них параметри елементарної комірки. Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Lu–Co–Sn наведено в табл. 2. Згідно з результатами рентгенофазового та локального рентгеноспектрального аналізів за складу ~Lu<sub>20</sub>Co<sub>40</sub>Sn<sub>40</sub> виявлено утворення нової тернарної сполуки ~LuCo<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>. Дифрактограму сполуки проіндексовано в тетрагональній сингонії з періодами гратки a = 0,4302(2), c = 0,9120(5) нм. Наші спроби отримати достатньої якості зразок для розрахунку структури, на жаль, не були успішними.

Для визначення елементного складу сплавів та уточнення меж фазових полів використано мікроструктурний та локальний рентгеноспектральний аналізи, фотографії мікрошліфів для деяких зразків зображено на рис. 2.

Таблиця 2

Table 2

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Lu-Co-Sn

Сполука	Структурний	Просторова	Пара	метри комірк	и, нм
	тип	група	а	b	С
Lu <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sn	Ho <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Ga	Immm	0,9161(5)	0,9208(2)	0,9728(2)
Lu <sub>3</sub> Co <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>	Lu <sub>3</sub> Co <sub>7,77</sub> Sn <sub>4</sub>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> <i>mc</i>	0,8772(4)	-	0,7463(3)
LuCoSn	TiNiSi	Pnma	0,7041(4)	0,4502(4)	0,7442(5)
~LuCo <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	тетрагональна сингонія		0,4302(2)		0,9120(5)
Lu <sub>117</sub> Co <sub>58,9</sub> Sn <sub>109,3</sub>	Dy <sub>117</sub> Co <sub>57</sub> Sn <sub>112</sub>	Fm-3m	2,9341(5)	-	-
LuCo <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub>	YCo <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub>	P6/mmm	0,5344(3)	—	0,4251(2)
Lu <sub>4,38</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18,62</sub>	$Er_{4,33}Rh_6Sn_{18,67}$	$I4_1/acd$	1,34678(4)	_	2,6894(1)

Crystallographic characteristics of the ternary compounds of the Lu-Co-Sn system

Відомості про кристалічну структуру сполуки Lu<sub>3</sub>Co<sub>7,77</sub>Sn<sub>4</sub> наведено в [20]. За умов нашого дослідження згідно з результатами ЕДРС область гомогенності станіду Lu<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub> сягає до ~2 ат. % Sn уздовж ізоконцентрати Lu. Відомості про сполуку LuCo<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> з тетрагональною структурою типу Er<sub>4,33</sub>Rh<sub>6</sub>Sn<sub>18,67</sub> (просторова група *I*4<sub>1</sub>/*acd*) наведено у праці [22]. Розрахунок структури зразка Lu<sub>15</sub>Co<sub>20</sub>Sn<sub>65</sub> підтвердив приналежність сполуки LuCo<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> до типу Er<sub>4,33</sub>Rh<sub>6</sub>Sn<sub>18,67</sub> (*R*<sub>Bragg</sub> = 0,081,  $R_{\rm f}$  = 0,086,  $R_{\rm p}$  = 0,0693,  $R_{\rm wp}$  = 0,0887,  $\chi^2$  = 1.13) (табл. 3, рис. 3). Згідно з виконаним розрахунком структури відповідно до типу Er<sub>4,33</sub>Rh<sub>6</sub>Sn<sub>18,67</sub> кристалографічну позицію 8*b* займає статистична суміш (Lu<sub>5</sub>N). Склад сполуки підтверджено результатами рентгеноспектрального аналізу (Lu<sub>14,89</sub>Co<sub>21,51</sub>Sn<sub>63,60</sub>).

0,0405(15)

1/4

#### Таблиця 3

0.41(8)

0.41(8)

	Коорді	инати атомів у ст	руктурі сполуки I	Lu <sub>4,38</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18,62</sub>	Та
	Ato	mic coordinates i	n the Lu <sub>4.38</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18</sub>	.62 structure	-
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{i30}$ , ${ m HM}^2$
(Lu1,Sn1) <sup>*</sup>	8 <i>b</i>	0	1/4	1/8	0.41(8)
Lu2	32g	0,1305(11)	0,1192(10)	0,3082(3)	0.97(15)
Co1	16d	0	1/4	0,255(2)	0.41(8)
Co2	32g	0,002(2)	0,010(2)	0,375(4)	0.41(8)
Sn2	32g	0,0916(11)	0,1619(10)	0,4225(4)	0.41(8)
Sn3(31)	16f	0,1798(8)	0,4298(8)	1/8	0.41(8)
Sn4(32)	16f	0,3227(9)	0,5727(9)	1/8	0.41(8)
Sn5(33)	32g	0,169(2)	0,2553(8)	0,0408(15)	0.41(8)

0,081(2)

0

Sn7 16e 0,2844(7)

32g

0,0027(8)

\*(Lu1, Sn1) – 0,375Lu+0,625Sn.

Sn6(34)



Рис. 3. Експериментальна (точки), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразка Lu<sub>15</sub>Co<sub>20</sub>Sn<sub>65</sub>

Fig. 3. The observed, calculated and difference X-ray patterns of  $Lu_{15}Co_{20}Sn_{65}$  sample

На основі бінарної сполуки LuSn<sub>2</sub> (CT ZrSi<sub>2</sub>) визначено утворення твердого розчину включення LuCo<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> до вмісту ~5 ат. % Со, що відповідає формулі LuCo<sub>0.15</sub>Sn<sub>2</sub>. Параметри елементарної комірки змінюються від a = 0.4331(2); b = 1.5977(4); c = 0.4251(2) нм (для станіду LuSn<sub>2</sub>) до a = 0.4373(4); b = 1.5997(5); c = 0.4318(4) нм (для зразка складу Lu<sub>32</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>63</sub>). Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках не перевищує 1–2 ат. % (табл. 1).

Порівняння дослідженої потрійної системи Lu–Co–Sn з раніше вивченими {Y, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er}–Co–Sn [7–14] засвідчує, що для систем *R*–Co–Sn, за винятком системи Ce–Co–Sn [7], властиво утворення тернарних сполук як в області зі значним вмістом Кобальту, так і за високого вмісту Стануму і рідкісноземельного металу. Особливістю системи Ce–Co–Sn є утворення чотирьох тернарних сполук за вмісту стануму вище 40 ат. %. Станіди  $R_{117}$ Co<sub>54+x</sub>Sn<sub>112+y</sub> зі структурою типу Dy<sub>117</sub>Co<sub>57</sub>Sn<sub>112</sub> реалізуються практично для повного ряду рідкісноземельних металів, за винятком Eu i Yb, а сполуки структурних типів Dy<sub>3</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, Lu<sub>3</sub>Co<sub>7,77</sub>Sn<sub>4</sub> характерні для більшості рідкісноземельних елементів. За високого вмісту Sn сполуки зі структурою типу Yb<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> (просторова група *Pm3n*) утворюються з *R* = La–Tb, Yb, для *R* = Dy–Tm, Lu реалізується структурний тип Er<sub>4</sub>Rh<sub>6</sub>Sn<sub>19</sub> (просторова група *I*4<sub>1</sub>/*acd*).

#### 4. Висновки

Методами рентгенівського фазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено взаємодію компонентів і побудовано діаграму фазових рівноваг системи Lu–Co–Sn за температури 870 К у повному інтервалі концентрацій. За умов дослідження система характеризується утворенням семи тернарних сполук: Lu<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Sn, Lu<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub>, LuCoSn, ~LuCo<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>, Lu<sub>117</sub>Co<sub>58,9</sub>Sn<sub>109,3</sub>, LuCo<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>, Lu<sub>4,38</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>18,62</sub>. На основі бінарної сполуки LuSn<sub>2</sub> (CT ZrSi<sub>2</sub>) визначено утворення твердого розчину включення LuCo<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> до вмісту ~5 ат. % Co (x=0,15).

<sup>1.</sup> Canepa F., Napoletano M., Manfrinetti P., Cirafici S. Magnetism in  $R_3Co_8Sn_4$  compounds (R = Pr, Nd, Sm) // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 314. P. 29–36. DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01246-9

Canepa F., Manfrinetti P., Napoletano M., Cirafici S. Ferrimagnetism in Tb<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub> intermetallic compound // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 317–318. P. 556–559. DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01387-6

<sup>3.</sup> *Canepa F., Napoletano M.* Magnetic properties of Dy<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub> // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 325. P. L4–L6. DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01271-3

<sup>4.</sup> Weitzer F., Leithe Jasper A., Rogl P., Hiebl K. et al. Magnetism of (Fe, Co)-based alloys with the La<sub>6</sub>Co<sub>11</sub>Ga<sub>3</sub>-type // J. Solid State Chem. 1993. Vol. 104. P. 368–376. DOI: https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1172

Israel C., Bittar E. M., Aguero O. E., Urbano R. R. et al. Crystal structure and low-temperature physical properties of R<sub>3</sub>M<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> (R = Ce, La; M=Ir, Co) intermetallics // Phys. B. 2005. Vol. 359–361. P. 251–253. DOI: https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.01.053

Mudryk Ya., Kaczorowski D., Romaka L. P., Bodak O. I. et al. Physical properties and superconductivity of skutterudite-related Yb<sub>3</sub>Co<sub>4.3</sub>Sn<sub>12.7</sub> and Yb<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Ge<sub>13</sub> // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. Vol. 13. P. 7391–7402. DOI: 10.1088/0953-8984/13/33/319

- Romaka L., Konyk M., Romaka V. V., Stadnyk Yu. Phase equilibria in Ce–Co–Sn system at 770 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Vol. 59. P. 28–35 (in Ukrainian). DOI: https://dx.doi.org/10.30970/vch.5901.028
- Babyuk V., Bodak O., Romaka L., Tkachuk A., Gorelenko Yu. Isothermal crosssections of the Nd–Co–Sn ternary system at 670 K and 770 K // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 441. P. 107–110. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.078
- Romaka L., Romaka V. V., Konyk M., Melnychenko-Koblyuk N. Phase equilibria in the Sm–Co–Sn ternary system at 870 K and 770 K // Chem. Met. Alloys. 2008. Vol. 1(2). P. 198–203. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123213
- 10. *Romaka L., Melnychenko N.* Interaction of the components in Gd–Co–Sn system at 770 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2009. Vol. 50. P. 66–71 (in Ukrainian).
- 11. Romaka V., Gladyshevskii R., Gorelenko Yu. Interaction of the components in Dy-Co-Sn system at 870 K and 770 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2008. Vol. 49. P. 21-25.
- Romaka L., Stadnyk Yu., Konyk M., Horyn A., Serkiz R. Isothermal section of the Ho–Co–Sn system at 770 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2020. Vol. 61. P. 36–43. DOI: https://dx.doi.org/10.30970/vch.6101.036
- Skolozdra R. V., Mudryk Ya. S., Romaka L. P. The ternary Er–Co–Sn system // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 296. P. 290–292. DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00545-9
- 14. *Romaka L., Stadnyk Yu., Serkiz R.* Interaction of the components in the Y–Co–Sn system at 770 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2017. Vol. 58. P. 27–33 (in Ukrainian).
- Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600576714001058
- Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum. 2001. Vol. 378–381. P. 118–123. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118
- 17. *Massalski T. B.* Binary Alloys Phase Diagrams // ASM International, Metals Park, Ohio, 1990. Vol. 2. P. 1196–1197.
- 18. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys // Materials Park (OH): ASM. 2000.
- 19. *Yue C. Y., Zhou F. X., Wang M. F., Zhang H. P., Lei X. W.* Synthesis, crystal structure and chemical bonding of a new binary Lu-Sn phase: Lu<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub> // Chinese J. Struct. Chem. 2013. Vol. 32. P. 857–862.
- 20. *Skolozdra R. V.* Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths; K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (eds.) // North-Holland. Amsterdam, 1997. Vol. 24.
- 21. Romaka V. V., Romaka L. P., Krajovskyj V. Ya., Stadnyk Yu. V. Stannides of rare earth and transition metals // Lviv Polytech. Univ. 2015. 221 p. (in Ukrainian).
- Espinosa G. P., Cooper A. S., Barz H. Isomorphs of the superconducting/magnetic ternary stannides // Mater. Res. Bull. 1982. Vol. 17. P. 963–969. DOI: https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90121-0

# ISOTHERMAL SECTION OF THE Lu-Co-Sn SYSTEM AT 870 K

# L. Romaka<sup>1\*</sup>, Yu. Stadnyk<sup>1</sup>, V. Romaka<sup>2</sup>

### <sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;

### <sup>2</sup>Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) Dresden, Helmholtz Str., 20, 01069 Dresden, Germany \*e-mail:lyubov.romaka@gmail.com

The phase equilibrium diagram of the Lu–Co–Sn ternary system was constructed over the whole concentration range at 870 K using methods of powder X-ray diffractometry, metallography and electron microprobe analysis. The alloys for investigation were prepared by direct arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements under high purity Ti-gettered argon atmosphere on a water-cooled copper bottom. The arc-melted ingots were then annealed at 870 K in evacuated silica glass tubes for two months and subsequently quenched in cold water. The synthesized and annealed samples are stable in atmospheric conditions. For the characterization of the annealed samples X-ray powder diffraction on DRON-2.0M diffractometer with FeK $\alpha$ -radiation was performed. The chemical and phase compositions of the obtained samples were examined by scanning electron microscopy (TESCAN VEGA 3 LMU electron microscope). Interaction of lutetium with cobalt and tin at 870 K resulted in the formation of seven ternary intermetallic compounds: Lu<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Sn (Ho<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Ga-type), Lu<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub> (Lu<sub>3</sub>Co<sub>7.77</sub>Sn<sub>4</sub>-type), LuCoSn (TiNiSi-type), ~LuCo<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (tetrag.), Lu<sub>117</sub>Co<sub>58.9</sub>Sn<sub>109.3</sub> (Dy<sub>117</sub>Co<sub>57</sub>Sn<sub>112</sub>-type), LuCo<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> (YCo<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>-type), and Lu<sub>4.38</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>18.62</sub> (Er<sub>4.33</sub>Rh<sub>6</sub>Sn<sub>18.67</sub>-type). Homogeneity range of the Lu<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub> compound is up to ~2 at. % Sn along isoconcentrate of Lu.

The formation of the interstitial-type solid solution  $LuCo_xSn_2$  based on  $LuSn_2$  (ZrSi<sub>2</sub>-type) binary compound was found up to 5 at. % Co (a = 0.4331(2), b = 1.5977(4), c = 0.4251(2) nm for LuSn<sub>2</sub>; a = 0.4373(4); b = 1.5997(5); c = 0.4318(4) nm for Lu<sub>32</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>63</sub> sample. Solubility of the third component in other binary compounds is less than 1–2 at. %.

Keywords: ternary system, phase equilibria, X-ray phase analysis, microstructure analysis.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2023 Прийнята до друку 09.09.2024