

УДК 546:548.736.3

СИСТЕМИ {Nd, Sm}–Co–Sb ПРИ 770 К

М. Коник, Л. Ромака, А. Горинь, Б. Кужель, Ю. Стадник

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: m_konyk@franko.lviv.ua

Методами рентгенофазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено взаємодію компонентів і побудовано діаграми фазових рівноваг потрійних систем {Nd, Sm}–Co–Sb при 770 К. За температури дослідження в обох системах утворюються тернарні сполуки $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$, $\text{SmCo}_{1-x}\text{Sb}_2$ (структурний тип HfCuSi_2 , просторова група $P4/nmm$) та NdCoSb_3 , SmCoSb_3 (структурний тип CeNiSb_3 , просторова група $Pbcm$). Розчинність кобальту в бінарних антимонідах NdSb і SmSb зі структурою типу NaCl сягає 4 ат. %. Температурні залежності питомого електроопору та диференціальної термо-е.р.с. для фаз $\text{Nd}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ і $\text{Sm}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (структурний тип $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$, просторова група $Im\bar{3}$) свідчать про металічний тип електропровідності.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, ізотермічний переріз, тернарна сполука, питомий електроопір, термо-е.р.с.

Систематичні дослідження потрійних систем $R\text{--}M\text{--}X$ (R – рідкісноземельний метал, M – $3d$ -елемент, X – p -елемент III–V груп періодичної системи) інтенсивно проводяться з метою пошуку нових сполук, вивчення їхніх кристалічних структур та фізичних властивостей.

Бінарний антимонід CoSb_3 , який належить до класу скутерудитів, зарекомендував себе як термоелектричний матеріал [1, 2]. Легування сполук CoX_3 ($X = \text{P, As, Sb, Ge}$) перехідними чи рідкісноземельними металами дає змогу отримувати тернарні фази, перспективні щодо подальшої оптимізації їхніх термоелектричних характеристик [3, 4].

Аналіз літературних даних стосовно дослідження потрійних систем $R\text{--}Co\text{--}Sb$ засвідчив, що вони вивчені недостатньо [5–10]. У повному концентраційному інтервалі досліджено системи Ce--Co--Sb при 670 °С (виявлено існування трьох тернарних сполук $\text{CeCo}_{1,33}\text{Sb}_2$, $\text{CeCo}_{1-x}\text{Sb}_2$, CeCoSb_3) [6]; Eu--Co--Sb при 770 °С [7] і Gd--Co--Sb при 770 °С [8], у яких тернарних сполук не виявлено, та Nd--Co--Sb при 870 °С (виявлено існування трьох тернарних сполук $\sim \text{NdCo}_3\text{Sb}_2$, $\sim \text{Nd}_4\text{CoSb}_{15}$, $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$) [9]. Для сполуки $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$ характерна невелика область гомогенності, яка становить 5,5 ат. % Sb . У пізніших працях виявлено існування тернарної фази $\text{Nd}_{0,1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (структурний тип (СТ) $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$, символ Пірсона (СП) $cI32$, просторова група (ПГ) $Im\bar{3}$, $a = 0,9406$ нм) [3] та ізоструктурних сполук RCoS_3 , де $R = \text{La} - \text{Nd, Sm}$ (СТ CeNiSb_3 , СП $oP40$, ПГ $Pbcm$) [10].

Наша мета – дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах {Nd, Sm}–Co–Sb, побудова діаграм фазових рівноваг при 770 К, визначення кристалічної структури тернарних сполук і вимірювання електротранспортних властивостей для деяких із них.

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів. Втрати шихти під час плавлення контролювали повторним зважуванням і, якщо маса зразка не відхилялась від маси шихти більше ніж на 1–2 %, склад сплаву вважали таким, що дорівнює складу шихти. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання при 770 К протягом 1 440 год з подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенофазовий аналіз виконували за дифрактограмами зразків, одержаних на дифрактометрі ДРОН-4,0 (FeK_{α} -випромінювання). Хімічний склад фаз у синтезованих зразках контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02. Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм виконували з використанням програми PowderCell [11] (розрахунок теоретичних дифрактограм) та пакета програм WinCSD [12] (уточнення періодів ґратки). Питомий електроопір вимірювали двозондовим методом з використанням криостатної системи (Advanced Research Systems, США) для оптичних та електрофізичних досліджень на базі гелієвого рефрижератора із замкнутим циклом у діапазоні температур 11–310 К, диференціальну термоелектрорушійну силу – потенціометричним щодо міді в інтервалі температур 80–380 К за методикою, описаною в [13].

Подвійні системи $\{Nd,Sm\}-Sb$, $Co-Sb$, $\{Nd,Sm\}-Co$ достатньо добре вивчені, для них побудовано діаграми стану в повному концентраційному інтервалі та визначено кристалічні структури сполук [14–21].

Для уточнення і перевірки літературних відомостей та проведення фазового аналізу системи $Nd-Co-Sb$ синтезовано 17 подвійних і 46 потрійних сплавів. За результатами рентгенофазового та ЕДРС аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $Nd-Co-Sb$ при 770 К, зображений на рис. 1.

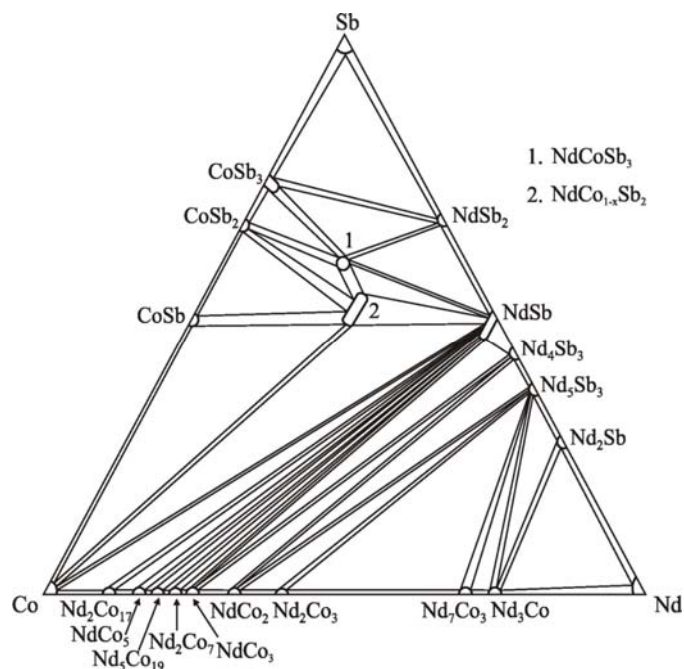


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Nd-Co-Sb$ при 770 К.

За температури відпалювання підтверджено існування бінарних сполук: NdSb_2 (СТ LaSb_2), NdSb (СТ NaCl), Nd_4Sb_3 (СТ Th_3P_4), Nd_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3), Nd_2Sb (СТ La_2Sb), CoSb (СТ NiAs), CoSb_2 (СТ FeS_2), CoSb_3 (СТ CoAs_3), $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$), NdCo_5 (СТ CaCu_5), $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}$ (СТ $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$), Nd_2Co_7 (СТ Gd_2Co_7), NdCo_3 (СТ PuNi_3), NdCo_2 (СТ MgCu_2), Nd_2Co_3 (СТ La_2Ni_3), Nd_7Co_3 (СТ Th_2Fe_3), Nd_3Co (СТ Fe_3C).

З метою визначення якісного і кількісного складу сплавів досліджено їхню мікроструктуру. Фотографії мікрошліфів окремих сплавів і їхній фазовий склад показані на рис. 2, 3. У системі Nd-Co-Sb за температури дослідження виявлено існування двох тернарних антимонідів, кристалографічні характеристики яких наведено в табл. 1. Згідно з результатами рентгеноспектрального аналізу, для сполуки NdCoSb_2 характерна область гомогенності вздовж ізоконцентрати Nd зі зміною вмісту Sb від 50 ат. % до 56 ат. %, що відповідає граничному складу $\text{Nd}_{25}\text{Co}_{19}\text{Sb}_{56}$ – $\text{Nd}_{27}\text{Co}_{17}\text{Sb}_{56}$, а сполуку описує формула $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$ ($x = 0,2$).

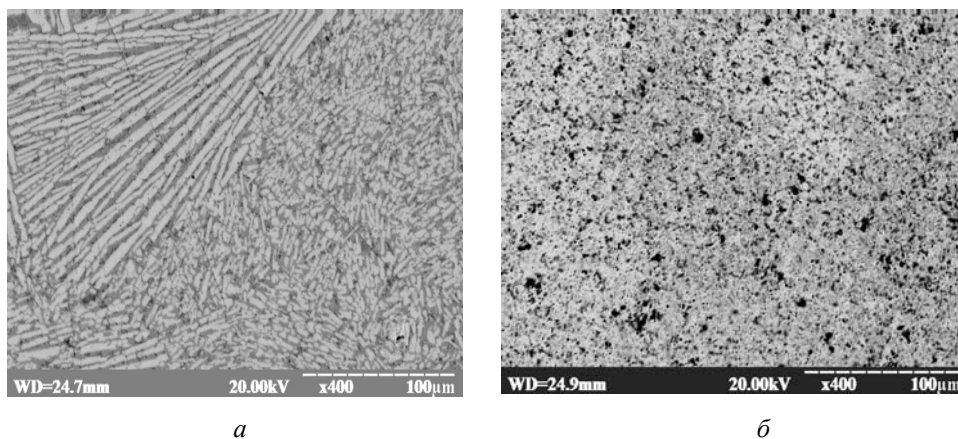


Рис. 2. Фотографії мікрошліфів сплавів: *a* – $\text{Nd}_{15}\text{Co}_{40}\text{Sb}_{45}$ (темна фаза – CoSb , світла – $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$, чорна – Co); *б* – $\text{Nd}_{65}\text{Co}_5\text{Sb}_{30}$ (світла фаза – Nd_5Sb_3 , сіра – Nd_2Sb , чорна – Nd_3Co).

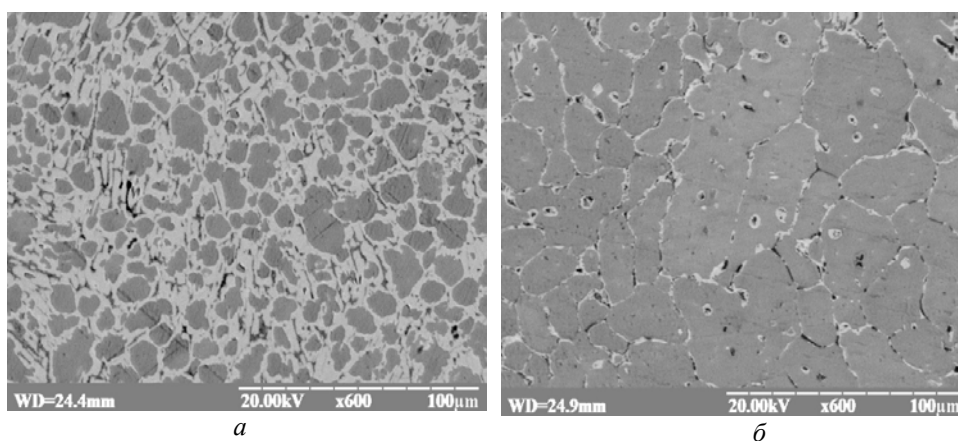


Рис. 3. Фотографії мікрошліфів сплавів: *a* – $\text{Nd}_{30}\text{Co}_{20}\text{Sb}_{50}$ (світла фаза – $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$, сіра – $\text{NdCo}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($\text{Nd}_{51,46}\text{Co}_{2,12}\text{Sb}_{46,42}$)); *б* – $\text{Nd}_{35}\text{Co}_{15}\text{Sb}_{50}$ (сіра фаза – $\text{NdCo}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($\text{Nd}_{50,60}\text{Co}_{4,07}\text{Sb}_{45,33}$), світла – $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук систем {Nd,Sm}-Co-Sb

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
NdCoSb ₃	CeNiSb ₃	<i>oP40</i>	<i>Pbcm</i>	1,2626(7)	0,6116(2)	1,2086(8)
NdCo _{1-x} Sb ₂ , <i>x=0.2</i>	HfCuSi ₂	<i>tP8</i>	<i>P4/nmm</i>	0,4355(3)- 0,4341(3)	–	0,9697(5)- 0,9679(4)
SmCoSb ₃	CeNiSb ₃	<i>oP40</i>	<i>Pbcm</i>	1,2576(8)	0,6119(4)	1,2003(9)
SmCo _{1-x} Sb ₂ , <i>x=0.2</i>	HfCuSi ₂	<i>tP8</i>	<i>P4/nmm</i>	0,4332(2)	–	0,9651(2)

Попередні дослідження сполук $RCo_{1-x}Sb_2$ за температури відпалювання 1 070 К [22, 23] засвідчили, що їхній склад відхиляється від стехіометричного, вказуючи на наявність неповної зайнятості позиції $2a$ для атомів Co. Результати, отримані в ході дослідження системи Nd-Co-Sb при 770 К, підтверджують склад сполуки з дефектністю атомів Co і наявність області гомогенності до стехіометричного складу $Nd_{25}Co_{25}Sb_{50}$ зі зміною параметрів комірки $a = 0,4355(3)$ – $0,4341(3)$ нм, $c = 0,9697(5)$ – $0,9679(6)$ нм.

На основі бінарної сполуки NdSb (СТ NaCl) встановлено утворення твердого розчину заміщення до 4 ат. % Co ($a = 0,6340(2)$ – $0,6335(2)$ нм). Згідно з даними рентгеноспектрального аналізу, кінцевий склад твердого розчину $NdCo_xSb_{1-x}$ відповідає складу $Nd_{50,60}Co_{4,07}Sb_{45,33}$. На основі бінарного скутерудиту $CoSb_3$ простежується незначна розчинність неодиму, про що свідчить зміна періоду комірки від $a = 0,9016(1)$ нм для $CoSb_3$ до $a = 0,9036(1)$ нм для фази $Nd_{0,08}Co_4Sb_{12}$, яка належить до структурного типу $LaFe_4P_{12}$ (СП *cI34*, ПГ *Im-3*) [24].

Для дослідження фазових рівноваг потрібної системи Sm-Co-Sb виготовлено 14 подвійних і 32 потрійні сплави. У подвійній системі Sm-Co підтверджено існування семи бінарних сполук: Sm_2Co_{17} (СТ $Zn_{17}Th_2$), $SmCo_5$ (СТ $CaCu_5$), $SmCo_3$ (СТ $PuNi_3$), Sm_2Co_7 (СТ Gd_2Co_7), $SmCo_2$ (СТ $MgCu_2$), Sm_5Co_2 (СТ Mn_5C_2), Sm_3Co (СТ Fe_3C). У системі Sm-Sb підтверджено чотири бінарні сполуки: $SmSb$ (СТ NaCl), Sm_4Sb_3 (СТ Th_3P_4), Sm_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3), $SmSb_2$ (СТ $LaSb_2$).

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm-Co-Sb при 770 К побудовано за результатами рентгенофазового та, частково, ЕДРС аналізів (рис. 4) у повному концентраційному інтервалі (рис. 5). У системі Sm-Co-Sb підтверджено існування сполук $SmCoSb_3$ і $SmCo_{1-x}Sb_2$, кристалографічні характеристики яких наведено в табл. 1. Помітні кількості третього компонента розчиняють дві бінарні сполуки: $SmSb$ (СТ NaCl) до 4 ат. % Co та $CoSb_3$ (СТ $CoAs_3$) до 1 ат. % Sm. У межах твердого розчину включення за результатами рентгенофазового аналізу простежується незначне збільшення періоду комірки від $a = 0,9016(1)$ нм для $CoSb_3$ до $a = 0,9063(2)$ нм для фази $Sm_{0,08}Co_4Sb_{12}$. У межах твердого розчину на основі $SmSb$ $a = 0,6265(2)$ нм для зразка складу $Sm_{50}Co_4Sb_{46}$ та $a = 0,6273(3)$ нм для $SmSb$.

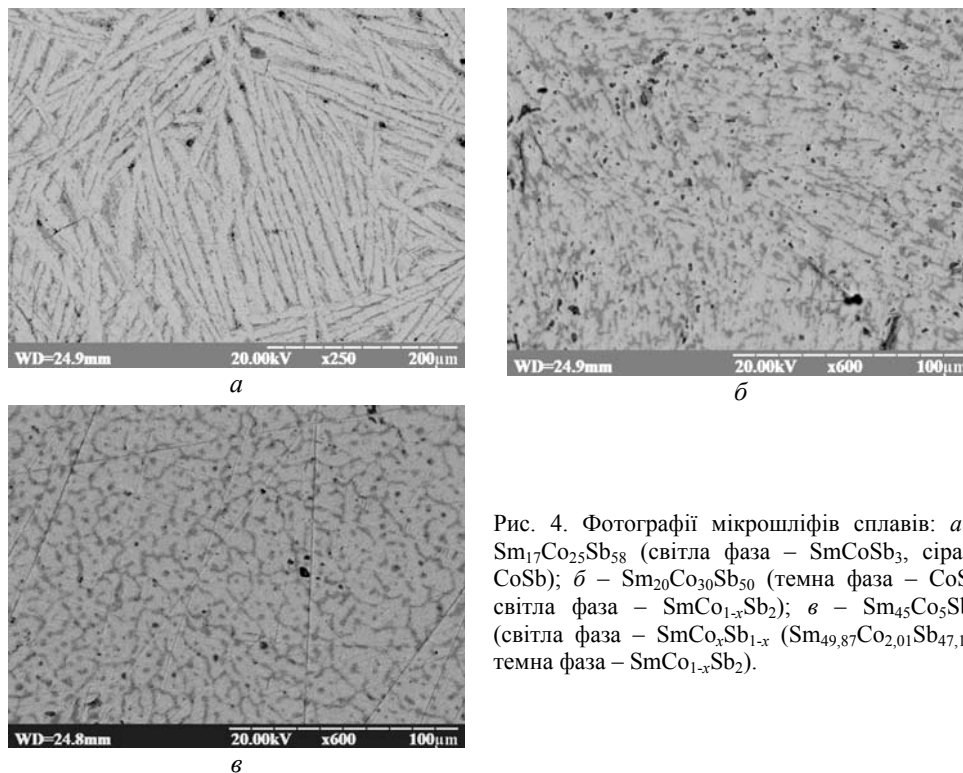


Рис. 4. Фотографії мікрошліфів сплавів: *a* – $\text{Sm}_{17}\text{Co}_{25}\text{Sb}_{58}$ (світла фаза – SmCoSb_3 , сіра – CoSb); *б* – $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{30}\text{Sb}_{50}$ (темна фаза – CoSb , світла фаза – $\text{SmCo}_{1-x}\text{Sb}_2$); *в* – $\text{Sm}_{45}\text{Co}_5\text{Sb}_{50}$ (світла фаза – $\text{SmCo}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($\text{Sm}_{49,87}\text{Co}_{2,01}\text{Sb}_{47,12}$), темна фаза – $\text{SmCo}_{1-x}\text{Sb}_2$).

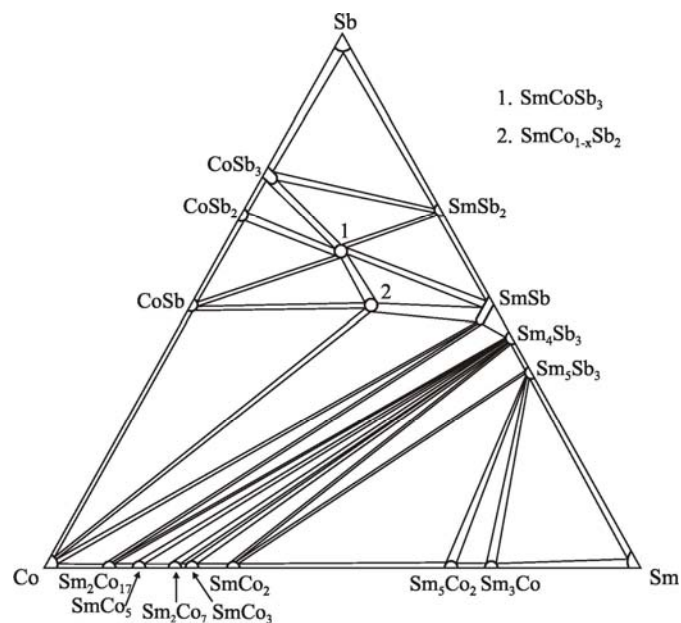


Рис. 5. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm–Co–Sb при 770 К.

Для фаз $\text{Nd}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ та $\text{Sm}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ досліджено електротранспортні властивості. Залежності питомого електроопору вимірювали в інтервалі температур 11–300 К; диференціальної термо-е.р.с. – 80–380 К. Температурні залежності питомого електроопору та від'ємні значення диференціальної термо-е.р.с. (рис. 6) свідчать про металічний тип провідності досліджених фаз. Для обох зразків питомий електроопір зростає з підвищенням температури (рис. 7, 8). Залежність $\rho(T)$ для $\text{Nd}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ має від'ємну кривизну в температурному діапазоні 25–300 К, для $\text{Sm}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ відхилення від лінійності є незначним. Такий характер залежностей питомого електроопору від температури засвідчує, що окрім основного фононного механізму розсіювання, який впливає на зростання ρ у разі підвищення температури, в обох фазах простежується розсіювання s - d -електронів провідності перехідного металу кобальту. Наявність мінімуму в низькотемпературній ділянці залежності $\rho(T)$ для $\text{Nd}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (див. рис. 7), а також логарифмічне зростання електроопору зі зниженням температури нижче $T = 15$ К (вставка на рис. 6) можуть означати наявність розсіювання типу Кондо. Різка зміна нахилу кривої нижче 15 К на залежності $\rho(T)$ для $\text{Sm}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (вставка на рис. 8) передбачає наявність магнітного впорядкування йонів рідкісноземельного і перехідного металів.

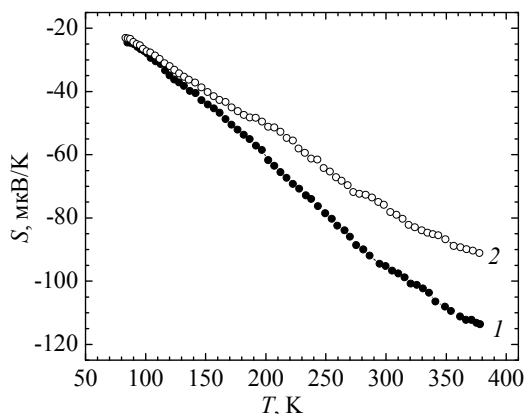


Рис. 6. Залежність диференціальної термо-е.р.с. від температури для фаз (1) – $\text{Nd}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ і (2) – $\text{Sm}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

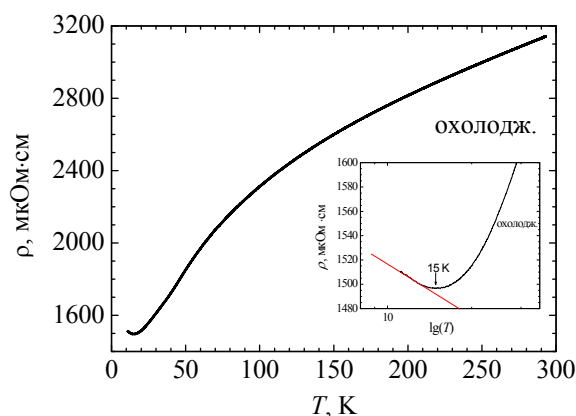


Рис. 7. Залежність питомого електроопору від температури для фази $\text{Nd}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

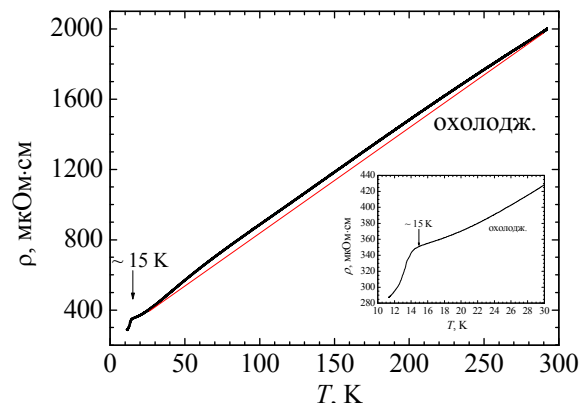


Рис. 8. Залежність питомого електроопору від температури для фази $\text{Sm}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

Диференціальна термо-е.р.с. має від’ємні значення, які зростають за абсолютною величиною від -24,4 до -113,5 мкВ/К для зразка з неодимом та від -23,0 до -91,1 мкВ/К для зразка з самарієм в інтервалі температур 80–380 К (табл. 2). Фази включення мають досить високі від’ємні значення термо-е.р.с., які характерні і для вихідної бінарної сполуки CoSb_3 [25]. Додавання рідкісноземельного металу приводить до зміни типу провідності з напівпровідникової на металеву, як засвідчують температурні залежності питомого електроопору.

Таблиця 2

Електротранспортні характеристики зразків $\text{Nd}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ і $\text{Sm}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

Фаза	$\rho_{290\text{ K}}$, мкОм · см	$\rho_{290\text{ K}}/\rho_{15\text{ K}}$	$S_{80\text{ K}}$, мкВ/К	$S_{290\text{ K}}$, мкВ/К
$\text{Nd}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	3196	2,1	-24,4	-93,1
$\text{Sm}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1987	5,7	-23,0	-74,0

Аналіз результатів поведінки електричних властивостей фаз $\text{Nd}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ і $\text{Sm}_{0,08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ свідчать про необхідність виконання вимірювань питомого електроопору до нижчих температур, а також дослідження магнітних властивостей.

Дослідження фазових рівноваг системи Nd–Co–Sb довело, що в цій системі за температури 770 К утворюються дві тернарні сполуки NdCoSb_3 і $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$, які кристалізуються в структурних типах CeNiSb_3 і HfCuSi_2 . Тернарні сполуки приблизних складів $\sim\text{NdCo}_3\text{Sb}_2$ та $\sim\text{Nd}_4\text{CoSb}_5$ з невідомою структурою, про які повідомлено у праці [9], не були виявлені. Додаткові дослідження зразків цих складів, відпалених за температури 870 К, не підтвердили їхнього утворення. Потрійна система Sm–Co–Sb як за характером фазових рівноваг, так і за кількістю й типом кристалічної структури тернарних сполук подібна до системи з неодимом. Наявність області гомогенності сполуки $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$ і відхилення від стехіометричного складу сполуки $\text{SmCo}_{1-x}\text{Sb}_2$ добре узгоджуються з даними для ізоструктурних сполук $\text{RCo}_{1-x}\text{Sb}_2$, наведеними у працях [22, 23].

Порівняння досліджених систем зі спорідненими $\{\text{Nd,Sm}\}-\{\text{Fe,Ni}\}-\text{Sb}$ [5] засвідчує, що системи цих рідкісноземельних металів за участю металів тріади феруму мають невелику кількість тернарних сполук. У випадку заміни перехідного металу кобальту на ферум кількість сполук не змінюється, лише частково

змінюється їхня стехіометрія і тип кристалічної структури. У системах з нікелем кількість сполук незначно зростає, проте більше змінюються стехіометрія та кристалічна структура. Для всіх вивчених систем характерні сполуки зі структурою типу HfCuSi_2 . Сполуки зі структурою типу $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ утворюються тільки в системах з Fe, тоді як антимоніди $\{\text{Nd,Sm}\}\text{Ni}_2\text{Sb}_2$ (СТ CeGa_2Al_2) і $\{\text{Nd,Sm}\}\text{NiSb}$ (СТ AlB_2) характерні для систем з нікелем. Виконаний аналіз свідчить, що особливості взаємодії компонентів у потрійних системах $\{\text{Nd,Sm}\}-\{\text{Fe,Co,Ni}\}-\text{Sb}$ значно зумовлені перехідним металом.

Автори висловлюють подяку Р. Серкізу за допомогу в дослідженні мікрошліфів окремих сплавів у лабораторії низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка.

1. Schmidt T. Structure Refinement of Skutterudite-Type Cobalt Triantimonide // Acta Crystallogr. C. 1987. Vol. 43. P. 1678–1679.
2. Kawaharada Y., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Thermoelectric properties of CoSb_3 // J. Alloys Comp. 2001. Vol. 315. P. 193–197.
3. Kuznetsov V. L., Kuznetsova L. A., Rowe D. M. Effect of partial void filling on the transport properties of $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. 5035–5048.
4. Мельниченко Н., Горинь А., Ромака Л., Стадник Ю. Дослідження твердого розчину $\text{Zr}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2014. Вип. 55. Ч. 1. С. 71–76.
5. Sologub O. L., Salamakha P. S. Rare earth–antimony systems // Handbook on the physics and chemistry of rare earths/ Eds. K. A. Gschneidner, Jr. L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 2003. Vol. 33. P. 35–146.
6. Luo R. M., Liu F. S., Li J. Q., Feng X. W. The isothermal section of the Ce–Co–Sb ternary system at 400 °C // J. Alloys Comp. 2009. Vol. 471. P. 60–63.
7. Li J. Q., Feng X. W., Liang J. L. et. al. The isothermal section of the Eu–Co–Sb ternary system at room temperature // J. Alloys Comp. 2007. Vol. 439. P. 143–145.
8. Zeng L., Yang L., Xu X., Wei X. The isothermal section of the Gd–Co–Sb ternary system at 773 K // J. Alloys Comp. 2005. Vol. 403. P. 124–126.
9. Sologub J., Salamakha P. Isothermal section of the Nd–M–Sb system at 870 K ($M = \text{Cr, Fe, Co, Zn}$) // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 285. P. L16–L18.
10. Weizhao C., Liming W., Longhua L., Ling C. Syntheses, structures, and theoretical studies of new ternary antimonides beta- RECoSb_3 ($\text{RE} = \text{La–Nd, Sm}$) // European J. Inorgan. Chem. 2009. Vol. 2. P. 230–237.
11. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Crystallogr. 1996. Vol. 29. P. 301–304.
12. Akselrud L. G., Zavalij P. Yu., Gryn Yu. N. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
13. Гореленко Ю. К., Гладичевський П. Є., Стадник Ю. В. та ін. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсу: “Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів” і “Сучасні неорганічні матеріали” Львів, 2008. 30 с.

14. *Massalski T. B.* Binary Alloys Diagrams: 2nd Edition – Ohio. ASM International, Metals Park. 1992. Vol. 223. P. 1–2.
15. *Kobzenko G. F., Chernogorenko V. B., Martynchuk E. L.* et. al. Phase diagram and some properties of the alloys of the system neodymium-antimony // *Metallofizika*. 1972. Vol. 41. P. 87–93.
16. *Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C.* et al. Pauling File. Inorganic Materials Database and Desing System. Binaries Edition – Materials Park (OH):ASM International, 2002.
17. *Singh P. P., Raman A.* Intermediate phases in the Lanthanum- and Neodymium-Cobalt systems // *Mater. Res. Bull.* 1968. Vol. 3. P. 843–854.
18. *Borzzone G., Borsese A., Delfino S., Ferro R.* Antimony Compounds of the Rare Earth: Heats of Formation of the Sm–Sb Alloys // *Z. Metallkunde*. 1985. Vol. 76. P. 208–213.
19. *Abulkhaev V. D.* Phase diagram of the Sm - Sb system // *Neorg. Mater.* 1992. Vol. 28. P. 64–68.
20. *Khan Y.* A Contribution to the Sm–Co Phase Diagram // *Acta Crystallogr. B*. 1974. Vol. 30. P. 861–864.
21. *Khan Y.* Über die Konstitution der *R-T*-Systeme (*R* = Lanthanide und Yttrium, *T* = Eisen, Kobalt und Nickel) // *Z. Metallkunde*. 1974. Vol. 65. P. 489–495.
22. *Wollesen P., Jeitschko W., Brylak M., Dietrich L.* Ternary antimonides $LnM_{1-x}Sb_2$ with *Ln* = La - Nd, Sm, Gd, Tb and *M* = Mn, Co, Au, Zn, Cd // *J. Alloys Comp.* 1996. Vol. 245. P. L5–L8.
23. *Leithe-Jasper A., Rogl P.* The crystal structure of $NdFe_{1-x}Sb_2$ and isotypic compounds $RE(Fe,Co)_{1-x}Sb_2$ (*RE* = La, Ce, Pr, Sm, Gd) // *J. Alloys Comp.* 1994. Vol. 203. P. 133–136.
24. *Jeitschko W., Braun D.* $LaFe_4P_{12}$ with filled $CoAs_3$ -type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides // *Acta Crystallogr. B*. 1977. Vol. 33(11) P. 3401–3406.
25. *Kawaharada Y., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S.* Thermoelectric properties of $CoSb_3$ // *J. Alloys Comp.* 2001. Vol. 315. P. 193–197.

THE SYSTEMS {Nd, Sm} – Co – Sb AT 770 K**M. Konyk, L. Romaka, A. Horyn, B. Kuzel, Yu. Stadnyk**

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: m_konyk@franko.lviv.ua*

The interaction between the components in the Nd–Co–Sb and Sm–Co–Sb ternary systems was studied using X-ray and microstructure analyses and isothermal sections of the systems at 770 K have been constructed.

In the Nd–Co–Sb system at 770 K the existence of the ternary compounds $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$ (ST HfCuSi_2 , SG $P4/nmm$, $a = 0.4355(3) - 0.4341(3)$, $c = 0.9697(5) - 0.9679(4)$ nm) and NdCoSb_3 (ST CeNiSb_3 , SG $Pbcm$, $a = 1.2626(7)$, $b = 0.6116(2)$, $c = 1.2086(8)$ nm) was confirmed. According to the results of X-ray analysis the $\text{NdCo}_{1-x}\text{Sb}_2$ compound is characterized by a small homogeneity range which is limited by $\text{Nd}_{25}\text{Co}_{19}\text{Sb}_{56}$ and $\text{Nd}_{27}\text{Co}_{17}\text{Sb}_{56}$ compositions. On the basis of binary compound NdSb (ST NaCl) the existence of the substitutional solid solution up to 4 at. % Co ($a = 0.6340(2) - 0.6335(2)$ nm) was found.

The Sm–Co–Sb ternary system under used conditions is characterized by the existence of the ternary compounds $\text{SmCo}_{1-x}\text{Sb}_2$ (ST HfCuSi_2 , SG $P4/nmm$, $a = 0.4332(2)$, $c = 0.9651(2)$ nm) and SmCoSb_3 (ST CeNiSb_3 , SG $Pbcm$, $a = 1.2576(8)$, $b = 0.6119(4)$, $c = 1.2003(9)$ nm). Solubility of cobalt in the binary compound SmSb (ST NaCl) reaches up to 4 at. % Co ($a = 0.6273(3) - 0.6265(2)$ nm).

The formation of the interstitial solid solutions with $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ type (SG $Im-3$, $a = 0.9036(1)$ nm for $\text{Nd}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ and $a = 0.9063(2)$ nm for $\text{Sm}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) based on CoSb_3 binary phase (ST CoAs_3 , SG $Im-3$) was observed in both studied systems.

Temperature dependences of the electrical resistivity and differential thermopower indicated metallic-like type of conductivity for $\text{Nd}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{Sm}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ phases.

Key words: X-ray analysis, isothermal section, ternary compound, electrical resistivity, thermopower.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016