

УДК 548.736.4:538.214:537.312.3

**ЕЛЕКТРОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК  $R_3Cu_4Sn_4$   
( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ )**

**Л. Ромака<sup>1</sup>, В. Ромака<sup>2</sup>, Б. Кужель<sup>1</sup>, Ю. Стадник<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна  
e-mail: romakal@franko.lviv.ua

Досліджено електротранспортні властивості сполук  $R_3Cu_4Sn_4$  ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) зі структурою типу  $Gd_3Cu_4Ge_4$  (просторова група *Immm*) в інтервалі температур 2–300 К. Досліджені сполуки мають металічний тип провідності та невеликі значення термо-е.р.с. Для досліджених сполук  $R_3Cu_4Sn_4$  проаналізовано зв'язок магнітних та електричних властивостей.

*Ключові слова:* інтерметаліди, питомий електроопір, термо-е.р.с.

Одними з найбільш відомих рядів сполук, що утворюються в потрійних системах  $R-M-X$  ( $R$  – рідкісноземельний метал,  $M$  –  $d$ -елемент,  $X$  – Si, Ge, Sn) і які інтенсивно досліджують, є інтерметаліди  $R_3M_4X_4$ , які кристалізуються в структурному типі  $Gd_3Cu_4Ge_4$  (просторова група *Immm*) [1–4]. Численні дослідження магнітної поведінки сполук  $R_3Me_4X_4$  свідчать, що для цих інтерметалідів з магнітними рідкісноземельними елементами антиферомагнітне впорядкування за низьких температур переважає, а магнітні моменти локалізовані на атомах рідкісноземельних елементів [5–9]. Вивчення магнітної структури для окремих сполук  $R_3M_4X_4$  з використанням методу нейтронографії дало змогу виявити різне магнітне впорядкування двох підгруп атомів рідкісноземельних елементів, які в структурі займають дві нееквівалентні кристалографічні позиції  $4e$  і  $2d$  [8, 9].

Відомо, що на електротранспортних характеристиках інтерметалічних сполук за участю рідкісноземельних металів підгрупи Ітрію виявляються, зокрема, особливості магнітного стану сполуки. Відбувається це через зміни механізмів розсіювання електронів залежно від наявності чи відсутності магнітного компонента в сполуці, значення та природи просторової орієнтації магнітних моментів тощо. Тому вивчення електричних властивостей інтерметалідів слугує додатковим підтвердженням наявності в сполуках магнітного впорядкування або його відсутності.

Нижче наведено результати дослідження електричних властивостей станідів  $R_3Cu_4Sn_4$  ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) в інтервалі температур 2–300 К. Зразки стехіометричного складу  $R_3Cu_4Sn_4$ , де  $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ , готували сплавленням шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижче 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону. Сплави запаювали у вакуумовані кварцові ампули та відпалювали при 773 К протягом 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз проводили

за дифрактограмами зразків, знятих на дифрактометрі ДРОН-2,0 М (FeK $\alpha$ -випромінювання). Для розрахунку періодів ґратки застосовували комплекс програм CSD [10]. Для вимірювання електричних властивостей використовували зразки правильної геометричної форми, виготовлені із застосуванням електроіскрової різки. Температурні залежності питомого електроопору (двзондовий метод) та диференціальної термо-е.р.с. (стосовно міді) вимірювали в інтервалі температур 2–300 К.

Згідно з рентгенофазовим аналізом, синтезовані зразки  $R_3Cu_4Sn_4$  ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) належать до структурного типу  $Gd_3Cu_4Ge_4$  (просторова група  $Immm$ ). Кристалографічні характеристики сполук наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Сполука	Періоди ґратки, нм		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Ce <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	0,4595(1)	0,7023(1)	1,5092(3)
Nd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	0,4541(2)	0,6985(1)	1,4952(3)
Sm <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	0,4505(4)	0,6956(2)	1,4827(4)
Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	0,4468(4)	0,6935(7)	1,4729(1)
Dy <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	0,4433(4)	0,6917(6)	1,4623(1)

Хід температурних залежностей  $\rho(T)$  та невеликі значення питомого електроопору доводять, що для всіх досліджених станідів  $R_3Cu_4Sn_4$  характерний металічний тип провідності в заданому температурному інтервалі. Залежність питомого електроопору від температури для станідів  $Gd_3Cu_4Sn_4$  і  $Dy_3Cu_4Sn_4$  показано на рис. 1. Обидві сполуки мають невеликі значення питомого електроопору близько 40 мкОм·см за кімнатної температури, які зменшуються при 2 К до 3,5 мкОм·см для  $Gd_3Cu_4Sn_4$  і 0,6 мкОм·см для  $Dy_3Cu_4Sn_4$ , відповідно. В інтервалі низьких температур на залежностях  $\rho(T)$  обох сполук простежуються чіткі максимуми за температур ( $T_T$ ) (табл. 2), які добре узгоджуються з температурами антиферомагнітного впорядкування ( $T_N$ ), отриманими під час вимірювання магнітних властивостей (табл. 2) [6, 7].

Таблиця 2

Температури впорядкування для сполук  $R_3Cu_4Sn_4$  за даними вимірювання магнітних і електричних властивостей

Сполука	$T_N$ , К	
	$M^*$	$R^{**}$
Ce <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	10,4	9,9(1)
Nd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	1,8	2,9(1)
Sm <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	5; 7,5; 8,5	4,7(1); 6,8(1); 9,4(1)
Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	13,0	13,5(1)
Dy <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	12,9	13,2(1)

$M^*$  Дані вимірювань магнітних властивостей згідно з [5–7, 11].

$R^{**}$  Дані вимірювання електричних властивостей.

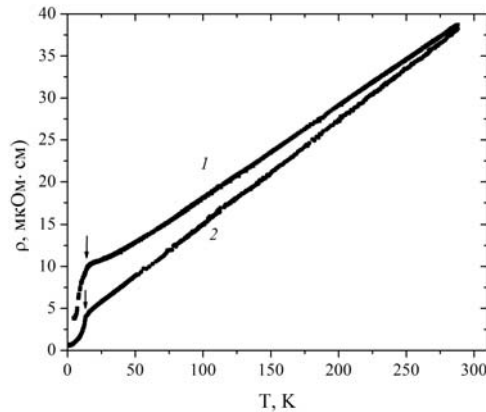


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору сполук:  
1 –  $Gd_3Cu_4Sn_4$ ; 2 –  $Dy_3Cu_4Sn_4$

Залежність питомого електроопору від температури для станідів  $Nd_3Cu_4Sn_4$  і  $Sm_3Cu_4Sn_4$  відображено на рис. 2. Максимум за низьких температур ( $T_{tr} = 2,9$  К) на залежності  $\rho(T)$  для сполуки  $Nd_3Cu_4Sn_4$  відповідає антиферромагнітному переходу на температурній залежності магнітної сприйнятливості ( $T_N = 1,8$  К) [6]. Залежність питомого електроопору від температури для сполуки  $Sm_3Cu_4Sn_4$  в інтервалі низьких температур має три максимуми при температурах 4,7, 6,8 і 9,4 К (див. табл. 2), що повністю узгоджується з точками магнітного впорядкування антиферромагнітного типу для станіду Sm на підставі вимірювання магнітних властивостей і питомої теплоємності [11]. Згідно з отриманими результатами, для сполук  $R_3Cu_4Sn_4$ , де  $R = Nd, Sm, Gd, Dy$ , вище температур упорядкування характерні лінійні залежності питомого електроопору від температури, що свідчить про електрон-фононний механізм розсіювання носіїв заряду в цьому інтервалі температур (див. рис. 1, 2).

Хід температурної залежності  $\rho(T)$  для сполуки  $Ce_3Cu_4Sn_4$  (рис. 3) характерний і для важкоферміонних систем. Проте дослідження магнітної поведінки станіду  $Ce_3Cu_4Sn_4$ , а також дані нейтронографічних досліджень [7, 8] засвідчили, що іони церію в цій сполуці перебувають у стані  $Ce^{3+}$ , а за низьких температур відбувається антиферромагнітне впорядкування. Цей результат підтверджений у ході детальнішого аналізу залежності  $\rho(T)$  в інтервалі температур 4,2–40,0 К (вставка на рис. 3), де простежується перехід за температури 9,9 К, що узгоджується з даними вимірювання магнітних властивостей станіду  $Ce_3Cu_4Sn_4$  [7].

Дослідження температурних залежностей термоелектрорушійної сили сполук  $R_3Cu_4Sn_4$  ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) засвідчили, що досліджувані сполуки з Nd, Sm, Gd і Dy мають невеликі значення коефіцієнта термо-е.р.с. в інтервалі температур 4,2–300 К (табл. 3). Для сполуки  $Ce_3Cu_4Sn_4$  за низьких температур характерні невеликі від'ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с., а в разі підвищення температури спостерігаємо зростання термоелектрорушійної сили за абсолютною величиною до (-3,2 мкВ/К).

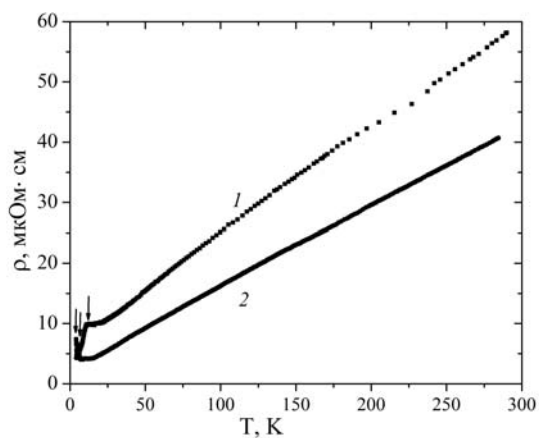


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору сполук:  
1 –  $\text{Sm}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ ; 2 –  $\text{Nd}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$

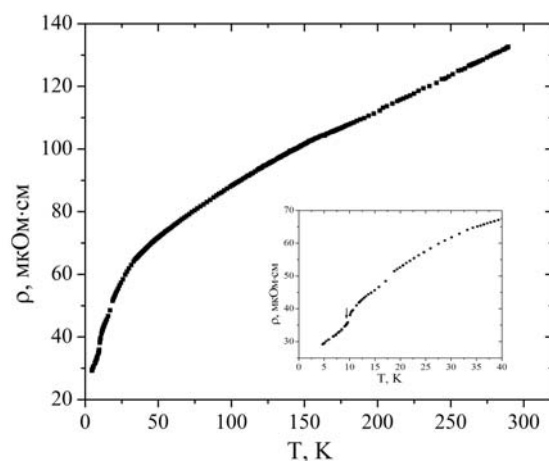


Рис. 3. Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $\text{Ce}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$

Таблиця 3

Значення коефіцієнта термо-е.р.с. для сполук  $\text{R}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$   
(точність вимірювання 0,1 мкВ/К)

Сполука	$S$ , мкВ/К (5 К)	$S$ , мкВ/К (125 К)	$S$ , мкВ/К (285 К)
$\text{Ce}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$	-0,6	-0,9	-3,2
$\text{Nd}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$	0,1	0,2	0,2
$\text{Sm}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$	0,6	0,1	0,4
$\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$	0,2	0,2	0,1
$\text{Dy}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$	0,1	-0,1	-0,1

Отже, на підставі результатів вивчення поведінки електричних властивостей сполук  $R_3Cu_4Sn_4$  можна стверджувати, що дослідженим станідам з магнітними рідкісноземельними металами притаманна наявність максимумів на електротранспортних властивостях, які відповідають температурам магнітного впорядкування інтерметалідів  $R_3Cu_4Sn_4$ . Дослідження структурних характеристик станідів  $R_3Cu_4Sn_4$  у комплексі з експериментальними дослідженнями температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта термо-е.р.с. дає змогу характеризувати магнітний стан компонентів і речовини загалом і виявляти взаємозв'язок між цими характеристиками інтерметалічних сполук.

1. Hanel G., Nowothy H. Silicide und germanide mit  $Gd_6Cu_8Ge_8$ -struktur // Monatsh. Chem. 1970. Vol. 101. P. 463–468.
2. Rieger W. Die Kristallstruktur von  $Gd_6Cu_8Ge_8$  und isotypen phasen // Monatsh. Chem. 1970. Vol. 101. P. 449–462.
3. Сколоздра П.В., Комаровская Л.П., Аксельруд Л.Г. Кристаллическая структура и магнитные свойства соединений  $R_6Cu_8Sn_8$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ ) // Укр. физ. журн. 1984. Т. 29(9). С. 1395–1398.
4. Romaka V.V., Davydov V., Gladyshevskii R., Melnychenko N. Crystal structure of the ternary  $R_3Ag_4Sn_4$  stannides ( $R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho$ ) with  $Gd_3Cu_4Ge_4$ -type structure // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 443 P. 68–70.
5. Pens B., Kaczorowski D., Szytula A. et al. Magnetic properties and electronic structure of  $R_3T_4X_4$  compounds ( $R = Pr, Nd; T = Cu, Ag; X = Ge, Sn$ ) // Intermetallics. 2007. Vol. 15. P. 1489–1496.
6. Szytula A., Wawrzynska E., Zarzycki A. Magnetic properties of  $R_3Cu_4X_4$  ( $R = Tb-Er; X = Si, Ge, Sn$ ) compounds // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 442. P. 200–202.
7. Singh S., Dhar S.K., Manfrinetti P., Palenzona A. Magnetic properties of  $R_3Cu_4Sn_4$  ( $R = Ce, Gd$  and  $Y$ ) // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 298. P. 68–72.
8. Zaharko O., Keller E., Ritter C. Magnetic ordering in  $Ce_3Cu_4Sn_4$  and  $Ce_3Cu_4Ge_4$  // J. Magn. Magn. Mater. 2002. Vol. 253. P. 130–139.
9. Wawrzynska E., Hernandez-Velasco J., Penc B. et al. Magnetic structures of  $R_3Pd_4Ge_4$  ( $R = Tb$  and  $Er$ ) // J. Magn. Magn. Mater. 2005. Vol. 288. P. 111–120.
10. Akselrud L.G., Zavalii P.Yu., Grin 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.
11. Singh S., Dhar S.K., Manfrinetti P., Palenzona A. Magnetic properties of  $R_3Cu_4Sn_4$  ( $R = La, Pr, Nd$  and  $Sm$ ) // J. Magn. Magn. Mater. 2002. Vol. 250. P. 190–196.

**ELECTRIC TRANSPORT PROPERTIES of  $R_3Cu_4Sn_4$   
( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) COMPOUNDS**

**L. Romaka<sup>1</sup>, V. Romaka<sup>2</sup>, B. Kuzhel<sup>1</sup>, Yu. Stadnyk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup> *National University "Lvivska Politechnika",  
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine  
e-mail: romakal@franko.lviv.ua*

The electric transport properties of the  $R_3Cu_4Sn_4$  ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) compounds with  $Gd_3Cu_4Ge_4$ -type (space group *Immm*) were studied in the temperature range 2–300 K. Investigated compounds are characterized by metallic-like conductivity and small values of the thermopower. Relation between magnetic and electric properties was analyzed for investigated  $R_3Cu_4Sn_4$  compounds.

*Key words:* intermetallics, electrical resistivity, thermopower.

**ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
 $R_3Cu_4Sn_4$  ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ )**

**Л. Ромака<sup>1</sup>, В. Ромака<sup>2</sup>, Б. Кужель<sup>1</sup>, Ю. Стадник<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,*

<sup>2</sup> *Национальный университет "Львовская политехника",  
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина  
e-mail: romakal@franko.lviv.ua*

Исследовано электротранспортные свойства соединений  $R_3Cu_4Sn_4$  ( $R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) со структурой типа  $Gd_3Cu_4Ge_4$  (пространственная группа *Immm*) в интервале температур 2–300 К. Исследованные соединения имеют металлический тип проводимости и небольшие значения термо-э.д.с. Для исследованных соединений  $R_3Cu_4Sn_4$  проанализировано связь между магнитными и электрическими свойствами.

*Ключевые слова:* интерметаллиды, удельное электросопротивление, термо-э.д.с.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012