

УДК 548.736.4:538.214:537.312.3

## ЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $R_2Ni_2Sn$ І $RNi_{2-x}Sn$ ( $R = Ho, Er, Tm, Yb$ та $Lu$ )

І. Романів<sup>1</sup>, А. Горинь<sup>1</sup>, Л. Ромака<sup>1</sup>, В. Ромака<sup>2</sup>, Ю. Стадник<sup>1</sup>, В. Павлюк<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. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна  
e-mail: romakal@franko.lviv.ua

Досліджено електричні та магнітні властивості сполук  $R_2Ni_2Sn$  (структурний тип  $Mo_2FeB_2$ ) і  $RNi_{2-x}Sn$  зі структурою типу  $YbNi_{1.7}Sn$  ( $R = Ho, Er, Tm, Yb$  та  $Lu$ ). Ці сполуки мають металічний тип провідності та малі значення термо-е.р.с. у вивченому температурному інтервалі. Усі сполуки, окрім  $Lu_2Ni_2Sn$ , є парамагнетиками Кюрі–Вейса, а  $Lu_2Ni_2Sn$  – парамагнетиком Паулі.

*Ключові слова:* станіди, питомий електроопір, термо-е.р.с., магнітна сприйнятливність.

У ході дослідження потрійних систем  $R-Ni-Sn$  ( $R = Ce, Nd, Gd, Tb, Dy$ ) за температури 1 070 К [1] виявлено тернарні станіди  $R_2Ni_2Sn$ , які кристалізуються в структурному типі  $W_2CoB_2$  (просторова група  $Immm$ ). Автори зазначають, що за таких умов не вдалося отримати ізоструктурних сполук з  $Ho$  і  $Er$ . Під час подальших досліджень у праці [2] вивчено кристалічну структуру сполук  $R_2Ni_2Sn$ , де  $R = Pr, Ho, Er, Tm$ , і з'ясовано, що станід  $Pr_2Ni_2Sn$  кристалізується в структурному типі  $W_2CoB_2$ , а сполуки  $R_2Ni_2Sn$ , де  $R = Ho, Er, Tm$ , належать до структурного типу  $Mo_2FeB_2$  (просторова група  $P4/mbm$ ). Сполуки  $R_2Ni_2Sn$  з  $Nd, Gd, Tb, Dy$  мають антиферомагнітне упорядкування за низьких температур,  $Ce_2Ni_2Sn$  є магнітнупорядкованою Кондо-системою [1, 3]. У праці [4] повідомлено про існування сполук  $LuNi_2Sn$  і  $YbNi_2Sn$ , які мають кубічну структуру типу  $MnCu_2Al$ , а також зазначено, що сполуку  $YbNi_2Sn$  отримано у невідпаленому зразку. У ході подальших досліджень методом монокристала [5] визначено структуру сполуки  $YbNi_{1.705}Sn$ , з'ясовано, що вона кристалізується у власному структурному типі (просторова група  $P6_3/mmc$ ). Під час вивчення систем  $\{Ho, Er, Lu\}-Ni-Sn$  [6, 7] знайдено тернарні сполуки зі структурою типу  $YbNi_{1.705}Sn$ , а також при 670 К підтверджено існування сполук  $R_2Ni_2Sn$  зі структурою типу  $Mo_2FeB_2$ . Нижче наведено результати дослідження електричних та магнітних властивостей сполук  $R_2Ni_2Sn$  і  $RNi_{2-x}Sn$  ( $R = Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ).

Зразки складів  $R_{27}Ni_{46}Sn_{27}$  і  $R_{40}Ni_{40}Sn_{20}$  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 670 К протягом 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Склад фаз контролювали за допомогою рентгенографічного (ДРОН-2,0м,  $\text{FeK}_\alpha$ -випромінювання) та металографічного (електронний мікроскоп JEOL-840A) аналізів. Для розрахунку періодів ґратки застосовували комплекс програм CSD [8]. Магнітну сприйнятливість вимірювали в інтервалі температур 80–300 К і за значень полів 10 кЕрст методом Фарадея. Для дослідження електричних властивостей використовували зразки правильної геометричної форми, виготовлені із застосуванням електроіскрового різання. Температурні залежності питомого електроопору досліджували двозондовим методом, а термо-е.р.с. щодо міді – в інтервалі температур 80–400 К.

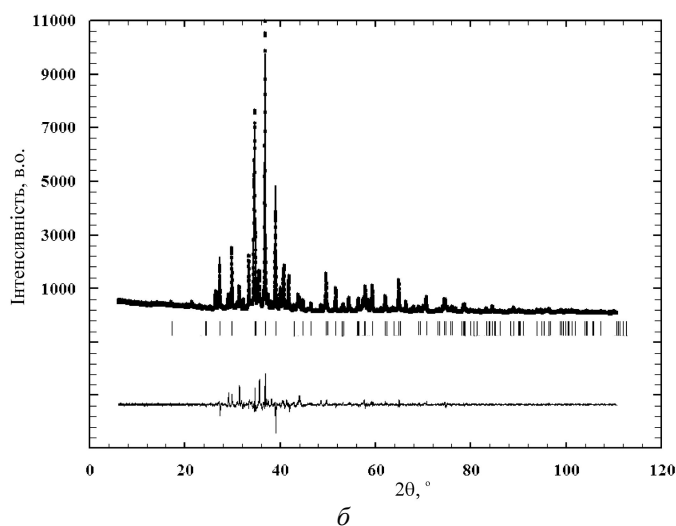
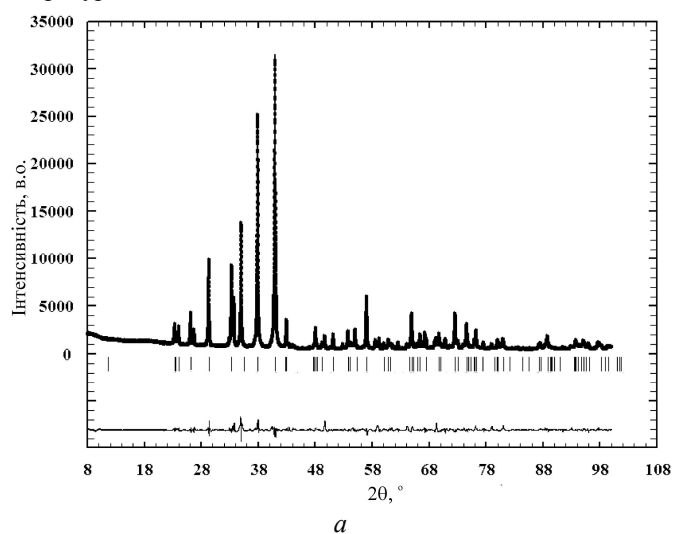


Рис. 1. Дифрактограми сполук  $\text{ErNi}_{2-x}\text{Sn}$  (*a*) та  $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  (*б*).

Кристалографічні характеристики синтезованих сполук за результатами рентгенофазового аналізу наведено в таблиці. Приклад дифрактограм сполук  $\text{ErNi}_{2-x}\text{Sn}$  та  $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  показано на рис. 1.

Кристалографічні та магнітні характеристики сполук  
 $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  і  $\text{RNi}_{2-x}\text{Sn}$

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, нм		$\Theta_p$ , К	$\mu_{\text{эф}}$ , $\mu_B$	$\mu_{\text{теор}}$ , $\mu_B$ $g(J(J+1))^{1/2}$
			<i>a</i>	<i>c</i>			
$\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$	$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	$P4/mbm$	0,7303(4)	0,3632(3)	77,74	10,95	10,60
$\text{Er}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$	$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	$P4/mbm$	0,7251(3)	0,3651(2)	82,92	9,90	9,59
$\text{Tm}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$	$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	$P4/mbm$	0,7239(4)	0,3630(2)	72,46	7,83	7,57
$\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$	$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	$P4/mbm$	0,7216(2)	0,3601(4)	Парамагнетик Паулі		
$\text{HoNi}_{2-x}\text{Sn}$	$\text{YbNi}_{1,7}\text{Sn}$	$P6_3/mmc$	0,44358(6)	1,5362(6)	56,66	10,71	10,60
$\text{ErNi}_{2-x}\text{Sn}$	$\text{YbNi}_{1,7}\text{Sn}$	$P6_3/mmc$	0,4427(7)	1,5294(3)	58,72	9,81	9,59
$\text{TmNi}_{2-x}\text{Sn}$	$\text{YbNi}_{1,7}\text{Sn}$	$P6_3/mmc$	0,44207(1)	1,5219(4)	53,21	7,75	7,57
$\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}$	$\text{YbNi}_{1,7}\text{Sn}$	$P6_3/mmc$	0,4403(2)	1,516(1)	7,70	4,73	4,54

Температурну залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  досліджено для станідів  $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) та  $\text{RNi}_{2-x}\text{Sn}$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ). Аналіз характеру температурної залежності оберненої магнітної сприйнятливості  $\chi^{-1}(T)$  (рис. 2–4) засвідчив, що всі досліджені сполуки, за винятком  $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ , є парамагнетиками Кюрі–Вейса в досліджених інтервалах температур.

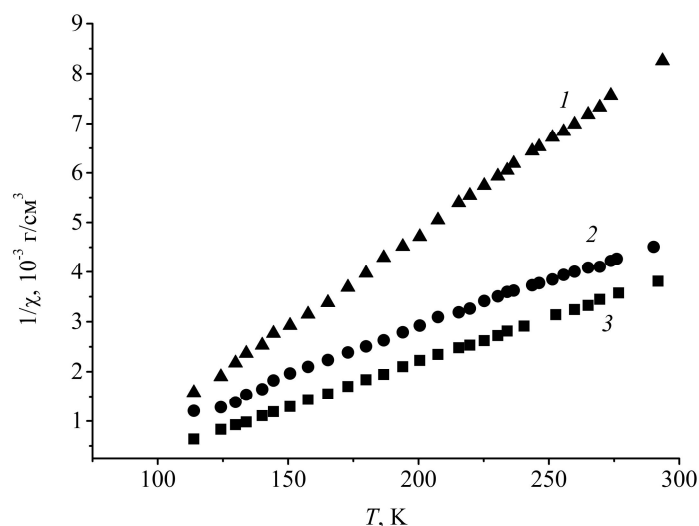


Рис. 2. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості сполук:  
1 –  $\text{Tm}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ; 2 –  $\text{Er}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ; 3 –  $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ .

Обчислені ефективні магнітні моменти  $\mu_{\text{ef}}$  на атом рідкісноземельного елемента близькі до значень теоретично розрахованих магнітних моментів для іонів  $R^{3+}$ , парамагнітні температури Кюрі мають позитивні значення (див. табл.).

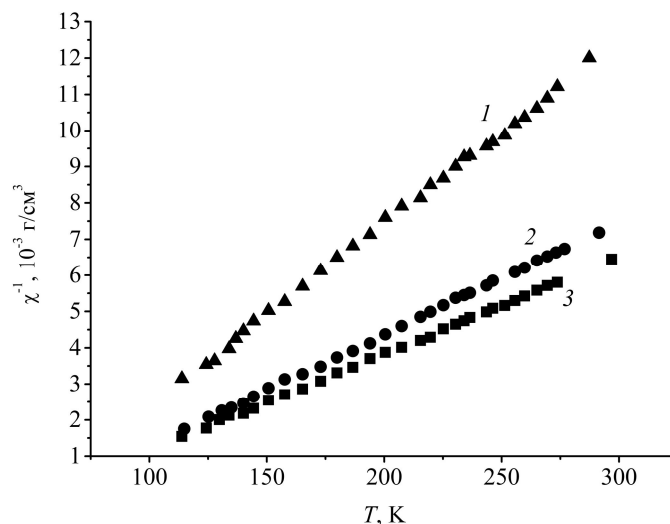


Рис. 3. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості сполук: 1 –  $\text{TmNi}_{2-x}\text{Sn}$ ; 2 –  $\text{ErNi}_{2-x}\text{Sn}$ ; 3 –  $\text{HoNi}_{2-x}\text{Sn}$ .

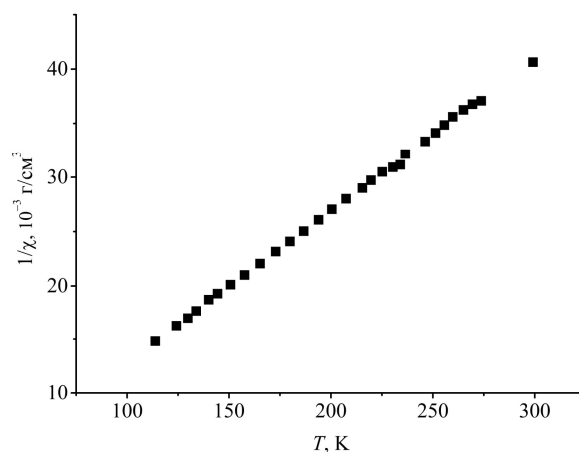


Рис. 4. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості сполуки  $\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}$ .

Сполука  $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  є парамагнетиком Паулі, магнітна сприйнятливості якої має невеликі значення  $\chi$  близько  $0,872 - 0,638 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$  у дослідженому температурному інтервалі. Парамагнетизм Паулі станіду  $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  та відповідність значень розрахованих  $\mu_{\text{ef}}$  для сполук з Ho, Er, Tm і Yb, магнітним моментам іонів  $R^{3+}$ , засвідчують, що магнітні властивості досліджених сполук визначені тільки атомами рідкісноземельних елементів. Під час аналізу магнітної поведінки сполуки  $\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}$

з'ясовано, що залежність  $\chi^{-1}(T)$  відповідає закону Кюрі - Вейса в інтервалі 80–300 К, а розрахований ефективний магнітний момент ( $\mu_{\text{еф}} = 4,75 \mu_{\text{Б/Уб}}$ ) є близьким до теоретичного значення для йона  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\mu_{\text{еф}} = 4,54 \mu_{\text{Б}}$ ) ( $^2F_{7/2}$ ). Беручи до уваги значення розрахованого ефективного моменту, можна стверджувати, що Yb у цій сполуці перебуває в стані  $\text{Yb}^{3+}$ .

Електротранспортні властивості (температурні залежності питомого електроопору ( $\rho(T)$ ) та термоелектрорушійної сили ( $\alpha(T)$ ) досліджено для сполук  $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  і  $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$  у температурному інтервалі 80–400 К. Лінійний хід температурних залежностей  $\rho(T)$  (рис. 5, 6) та невеликі значення питомого електроопору доводять, що для всіх досліджених станідів характерний металічний тип провідності в заданому температурному інтервалі. Залежності  $\alpha(T)$  сполук  $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  і  $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$  показані на рис. 7, 8. Станіди  $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$  мають невеликі позитивні значення  $\alpha$ , сполукам  $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  властиві невеликі від'ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с. Результати розрахунку розподілу густини електронних станів станідів  $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  і  $\text{Er}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  (рис. 9) підтверджують металічний характер провідності обох сполук, оскільки рівень Фермі є в зоні неперервних енергій.

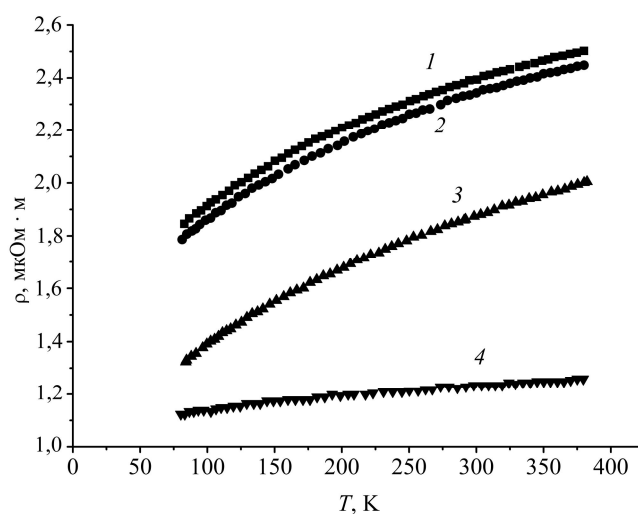


Рис. 5. Температурна залежність питомого електроопору сполук: 1 –  $\text{TmNi}_{2-x}\text{Sn}$ ; 2 –  $\text{ErNi}_{2-x}\text{Sn}$ ; 3 –  $\text{HoNi}_{2-x}\text{Sn}$ ; 4 –  $\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}$ .

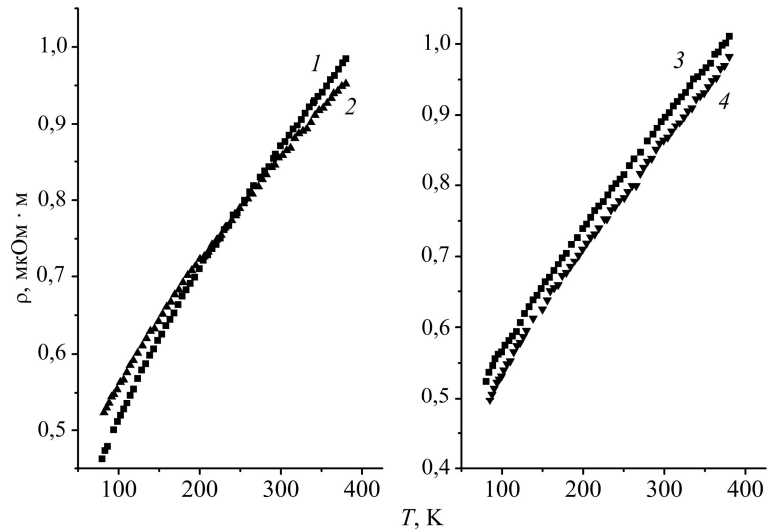


Рис. 6. Температурна залежність питомого електроопору сполук: 1 –  $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ; 2 –  $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ; 3 –  $\text{Er}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ; 4 –  $\text{Tm}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ .

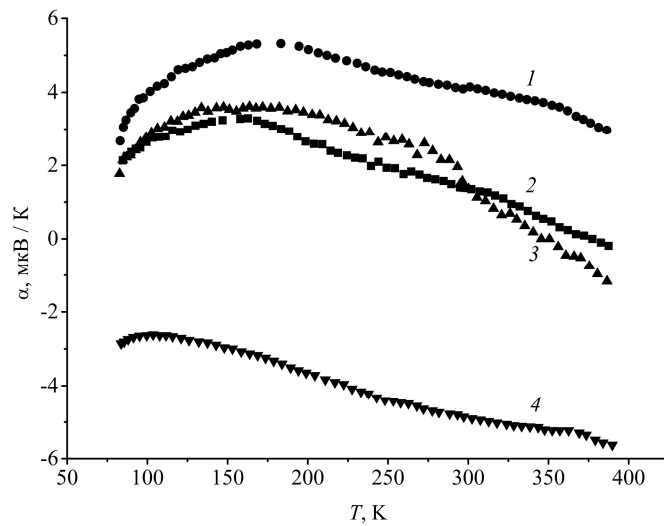


Рис. 7. Температурна залежність термо-е.р.с. сполук: 1 –  $\text{HoNi}_{2-x}\text{Sn}$ ; 2 –  $\text{ErNi}_{2-x}\text{Sn}$ ; 3 –  $\text{TmNi}_{2-x}\text{Sn}$ ; 4 –  $\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}$ .

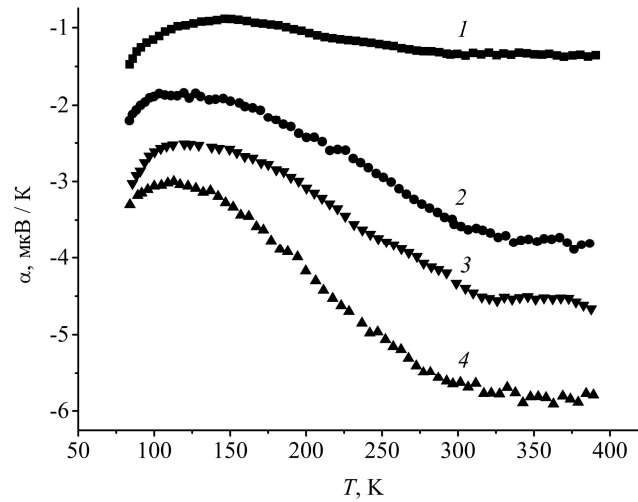


Рис. 8. Температурна залежність термо-е.р.с. сполук:  
1 –  $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ; 2 –  $\text{Tm}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ; 3 –  $\text{Er}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ; 4 –  $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ .

Подібну поведінку температурних залежностей питомого електроопору та термо-е.р.с. простежуємо для інших серій сполук рідкісноземельних металів з нікелем і станумом, зокрема,  $\text{RNi}_3\text{Sn}_2$  [9],  $\text{R}_9\text{Ni}_{24}\text{Sn}_{49}$  [10],  $\text{RNiSn}_4$  [11], які мають металічний тип провідності та невеликі значення термо-е.р.с.

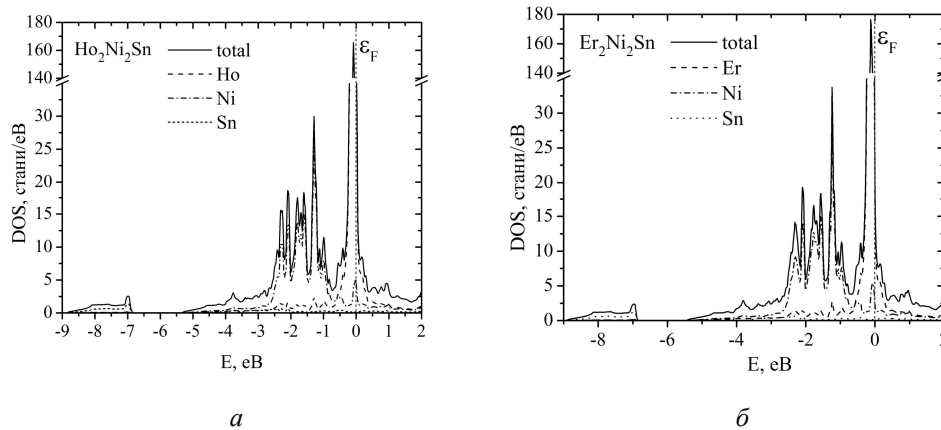


Рис. 9. Розподіл густини електронних станів у сполуках  $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  (а) і  $\text{Er}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  (б). Рівень Фермі є при  $E = 0$  eВ.

1. *Chevalier B., Fourgeot F., Laffargue D.* et al. Crystal chemistry and magnetic properties of ternary stannides  $R_2M_2Sn$  ( $R$  = rare earth or uranium,  $M$  = Ni, Pd) // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 262–263. P. 114–117.
2. *Heying B., Rodewald U.Ch., Chevalier B.* et al. The stannides  $RE_2Ni_2Sn$  ( $RE$  = Pr, Ho, Er, Tm) – structural transition from the  $W_2B_2Co$  to the  $Mo_2B_2Fe$  type as a function of rare earth size // *Z. Naturforsch. B* 2013. Vol. 68. P. 10–16.
3. *Fourgeot F., Chevalier B., Laffargue D.* et al. Crystal structure, magnetic and electrical properties of the new ternary stannides  $Ce_2Ni_2Sn$  // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 218. P. 90–94.
4. *Сколоздра Р. В., Комаровская Л. П.* Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений  $LuNi_2Sn$ ,  $YbNi_2Sn$ ,  $LuNi_4Sn$  // *Укр. физ. журн.* 1983. Т. 28. С. 1093–1095.
5. *Rizzoli C., Salamakha P. S., Sologub O. L., Bocelli G.* The  $YbNi_{2-x}Sn$  compound, a new structure type of ternary stannides // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 340. P. 146–150.
6. *Romaka V. V., Romaka L.* Contribution to the investigation of ternary  $Lu-Ni-Sn$  system // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 4530–4533.
7. *Romaka L., Romaniv I., Romaka V. V.* et al. Phase relationships in  $\{Ho, Er\}-Ni-Sn$  ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds // 19<sup>th</sup> Intern. Conf. SCTE. Italy, Genoa. 21-26 june. 2014. P. 138.
8. *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.
9. *Romaka V. V., Kuzhel B., Hlil E. K.* et al. Electric transport properties of  $RNi_3Sn_2$  compounds ( $R$  = Y, Sm, Gd, Tb, Dy) and electronic structure of  $YNi_3Sn_2$  and  $GdNi_3Sn_2$  // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 459. P. 8–12.
10. *Kaczorowski D., Gofryk K., Romaka L.* et al. Magnetic and electrical properties of  $RE_9Ni_{24}Sn_{49}$  compounds ( $RE$  = Y, Ce, Pr, Sm and Tb) // *Intermetallics.* 2005. Vol. 13. P. 484–489.
11. *Skolozdra R. V., Mudryk J. S., Akselrud L. G.* et al. New  $RNiSn_4$  compounds ( $R$  = rare earth): crystal structure of new  $LuNiSn_4$  type, magnetic and transport properties // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 296. P. 303–311.



**ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF  $R_2Ni_2Sn$  AND  $RNi_{2-x}Sn$  COMPOUNDS ( $R = Ho, Er, Tm, Yb$  and  $Lu$ )****I. Romaniv<sup>1</sup>, A. Horyn<sup>1</sup>, L. Romaka<sup>1</sup>, V. Romaka<sup>2</sup>, Yu. Stadnyk<sup>1</sup>, V. Pavlyuk<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*<sup>2</sup>*Lviv Polytechnic National University,  
Ustyianovycha Str. 5, 79013, Lviv, Ukraine  
e-mail: romakal@franko.lviv.ua*

The study of electric and magnetic properties of  $R_2Ni_2Sn$  ( $Mo_2FeB_2$ -type, space group  $P4/mbm$ ) and  $RNi_{2-x}Sn$  with the structure of  $YbNi_{1.7}Sn$  type (space group  $P6_3/mmc$ ) ( $R = Ho, Er, Tm, Yb$  and  $Lu$ ) compounds was carried out. The alloys were prepared by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 670 K for 720 hours and cold water quenched. The prepared samples were studied by X-ray and EPM analyses. Electric properties measurements indicated that the investigated compounds are characterized by metallic type of conductivity and small values of the thermopower. All compounds, except  $Lu_2Ni_2Sn$ , are Curie-Weiss paramagnets in the investigated temperature range. Calculated effective magnetic moments per formula unit are closed to the magnetic moment values of the respective free  $R^{+3}$  ions. The  $Lu_2Ni_2Sn$  stannide is characterized by the small values of the magnetic susceptibility ( $0.872-0.638 \cdot 10^{-6}$  g/emu) and is a Pauli paramagnet. Temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility of the  $YbNi_{1.7}Sn$  compound is characterized by Curie-Weiss paramagnetism, the value of the calculated effective magnetic moment corresponds to the  $Yb^{3+}$  ion. The DFT calculations confirmed metallic behavior for  $Ho_2Ni_2Sn$  and  $Er_2Ni_2Sn$  stannides.

*Key words:* stannides, electrical resistivity, thermopower, magnetic susceptibility.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014