Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

РОМАНІВ ІВАННА МИХАЙЛІВНА

УДК [546.65+546.81]-19-162:[544.344:543.4]

ДИСЕРТАЦІЯ

Потрійні системи {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn: кристалічна, електронна структури і деякі фізичні властивості сполук

02.00.01 – неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Романів І.М._____

Науковий керівник – доктор хімічних наук, професор Павлюк В.В.

Львів – 2020

АНОТАЦІЯ

Романів І. М. Потрійні системи {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn: кристалічна, електронна структури і деякі фізичні властивості сполук. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 “Неорганічна хімія”. – Міністерство освіти і науки України, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2020. – Львівський національний університет імені Івана Франка.

Зміст анотації:

В ході дослідження фізичних властивостей інтерметалідів важливим етапом є побудова діаграм фазових рівноваг металевих систем для отримання необхідних відомостей про фазовий склад сплавів, температурні та концентраційні межі стабільності проміжних фаз, кристалічну та електронну структури сполук та їхній зв'язок з фізичними властивостями.

В роботі приведені експериментальні результати з дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn, кристалічної та електронної структури, магнітних і електричних властивостей тернарних станідів.

Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Sm-Ni-Sn при 773 K, Ho-Ni-Sn при 673 та 873 K, Sm-Ag-Sn при 873 K та Ho-Ag-Sn при 673 та 873 K у повних концентраційних інтервалах та вивчено вплив температури на стабільність проміжних фаз, використовуючи диференціальний термічний аналіз і диференціальну скануючу калориметрію. За результатами рентгенівського фазового, мікроструктурного і рентгеноспектрального аналізів встановлено межі існування твердих розчинів заміщення: $SmNi_{5-x}Sn_x$ (до 8 ат. % Sn), $HoNi_{5-x}Sn_x$ (до 5 ат. % Sn), $Ho_2Ni_{17-x}Sn_x$ (до 3 ат. % Sn), $SmAg_{1-x}Sn_x$ (до 5 ат. % Sn), $SmAg_xSn_{3-x}$ (до 15 ат. % Ag), $HoAg_{1-x}Sn_x$ (до 5 ат. % Sn) та включення – $HoNi_xSn_2$ (до

8 ат. % Ni). Межі твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$ підтверджені термодинамічними розрахунками в наближенні гармонічних коливань атомів у структурі. Визначено область гомогенності для тернарного станіду $HoAgSn_2$ за температур 673 та 873 K.

Встановлено утворення та досліджено структурні характеристики семи нових тернарних станідів Sm_6Ni_2Sn (СТ Ho_6Co_2Ga, ПГ *Immm*), $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$ (СТ Mo_5SiB_2, ПГ *I*4/*mcm*), $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ (СТ $CeNi_5Sn$, ПГ *P*6$_3$/*mmc*), $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ (СТ $Ce_3Pd_4Sn_6$, ПГ *Pnma*), $Sm_4Ni_2Sn_5$ (похідна структурного типу Mg_5Si_6, ПГ *C*2/*m*), $HoNi_{1,73}Sn$ (СТ $YbNi_{1,7}Sn$, ПГ *P*6$_3$/*mmc*) і Ho_2Ni_2Sn (СТ Mo_2FeB_2, ПГ *P4/mbm*). На основі кристалохімічного аналізу тернарних сполук системи Sm-Ni-Sn з високим вмістом нікелю встановлено їхню спорідненість зі структурним типом $CaCu_5$.

Для рядів ізоструктурних сполук: R_2Ni_2Sn (*R*=Ho, Er, Tm, Lu), $RNi_{2-x}Sn$ (*R*=Ho, Er, Tm, Yb), $R_3Ni_8Sn_4$ (*R*=Y, Nd, Sm, Gd, Tb), $RAgSn_2$ (*R*=Y, Tb, Dy, Ho, Er) проведено дослідження електричних та магнітних властивостей та електричних властивостей для станідів $R_3Ag_4Sn_4$ (*R*=Gd, Tb, Dy, Ho). Встановлено, що всі досліджувані сполуки, у яких атоми рідкісноземельного металу володіють локалізованим магнітним моментом, вище температури 80 K є парамагнетиками Кюрі-Вейса, сполуки Lu та Y – парамагнетиками Паулі, а для станіду $Sm_3Ni_8Sn_4$ властивий слабкий парамагнетизм. Для сполук $R_3Ni_8Sn_4$ (*R*=Gd, Tb) і $RAgSn_2$ (*R*=Tb, Dy, Ho, Er) в області низьких температур встановлено наявність магнітного впорядкування, природа якого викликана виключно магнітною взаємодією між атомами рідкісноземельних металів. За результатами вимірювання електричних властивостей встановлено металічний тип провідності для всіх досліджених станідів. Проаналізовано взаємозв’язок магнітних та електричних властивостей сполук. На основі розрахунку розподілу електронної густини (DOS) підтверджено поведінку електричних властивостей.

Проведено аналіз впливу природи *f*- і *d*-елемента в системах {Sm, Ho}-{Ni, Ag }-Sn на характер фазових рівноваг, стехіометрію та

кількість утворюваних сполук і їхній хімічний зв'язок. Встановлено, що заповнення електронами *d*-підрівня перехідних елементів (Ni, Ag) чи *f*-підрівня рідкісноземельних металів (Sm, Ho) впливає на характер взаємодії компонентів, кількість утворених тернарних сполук та їхні кристалічні структури.

Ключові слова: рідкісноземельний метал, станід, рентгенівський фазовий та структурний аналізи, рентгенівська спектроскопія, діаграми фазових рівноваг, кристалічна структура, електронна структура, хімічний зв'язок, питомий електроопір, термо-е.р.с., магнітна сприйнятливість.

Список публікацій:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Romaka L. Structural, magnetic and electronic transport studies of RAgSn$_2$ compounds (R=Y, Tb, Dy, Ho and Er) with Cu$_3$Au-type / L. Romaka, V. V. Romaka, I. Lototska (Romaniv), A. Szytula, B. Kuzhel, A. Zarzycki, E. K. Hlil, D. Fruchart // Bull. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 36(7). – P. 1247–1253.

2. Романів І. Взаємодія компонентів у системі Sm-Ag-Sn при 870 K / І. Романів, Л. Ромака, В. В. Ромака, Ю. Стадник // Вісник Львівського університету. Сер. хім. – Львів, 2014. – С. 3–11.

3. Romaka L. Phase relationships in the {Ho, Er}-Ni-Sn ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds. / L. Romaka, I. Romaniv, V. V. Romaka, V. Pavlyuk // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 631. – P. 288–297.

4. Романів І. Електричні та магнітні властивості сполук R_2Ni$_2$Sn і RNi$_{2-x}$Sn (R=Ho, Er, Tm, Yb та Lu). / І. Романів, А. Горинь, Л. Ромака, В. Ромака, Ю. Стадник, В. Павлюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56. – С. 122–130.

5. Ромака Л. Взаємодія компонентів у потрійних системах {Ho, Er}-Ni-Sn при 870 K / Л. Ромака, І. Романів, В. Ромака, А. Горинь //

Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2016. – Вип. 57. – С. 45–52.

6. Romaka L. Formation and stability of ternary phases in the Ho-Ag-Sn and Tm-Ag-Sn metallic systems / L. Romaka, I. Romaniv, V. V. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk // Chem. Met. Alloys. – 2016. – Vol. 9. – P. 135–146.

7. Romaka V. Crystallographic, magnetic and electrical characteristics of $R_3Ni_8Sn_4$ compounds (R = Y, Nd, Sm, Gd, and Tb) / V. V. Romaka, L. Romaka, I. Romaniv, E. K. Hlil, Z. Rykavets, B. Kuzhel. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 701. – P. 358–365.

8. Романів І. Електротранспортні властивості сполук R_3Ag_4Sn (R = Gd, Tb, Dy, Ho) / І. Романів, Б. Кужель, Л. Ромака, В. Павлюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – №4. – С. 316–321.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. Romaniv I. Features of formation, physical properties and electronic structure of cubic $R(Ag,Sn)_3$ ternary phases in R-Ag-Sn systems / I. Romaniv, L. Romaka, V. V. Romaka, A. Szytula, E. K. Hlil, A. Zarzycki, B. Kuzhel // Coll. Abs. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. – Lviv, 2013. – P. 185 *(стендова доповідь).*

2. Романів І. М. Особливості взаємодії компонентів у системах {Sm, Gd, Ho}-Ag-Sn / І. М. Романів, Л. П. Ромака // Зб. тез допов. V Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання”. – Харків, 2013. – С. 64–65 *(усна доповідь)*.

3. Романів І. Взаємодія компонентів у потрійній системі Sm-Ag-Sn при 673 і 873 K / І. Романів, Л. Ромака, В. Павлюк, Ю. Стадник // Тези доп. XIV наук. конф. “Львів. хім. чит.” – Львів, 2013. – Н46 (*стендова доповідь*).

4. Romaka L. Phase relationships in {Ho, Er}-Ni-Sn ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds / L. Romaka, I. Romaniv, V. V. Romaka, V. Pavlyuk, A. Horyn // Coll. Abs. 19 Int. Conf. Solid Compd. Transition Elem. –Italy, Genoa. – 2014. – P. 138 (*стендова доповідь*).

5. Романів І. Особливості взаємодії компонентів у системах {Ho, Tm}-Ag-Sn / І. М. Романів, Л. П. Ромака, В. В. Ромака, В. В. Павлюк //

Тези доп. XIX Укр. конф. з неорг. хім. – 2014, Одеса. – С. 181 (*стендова доповідь*).

6. Ромака Л. Кристалічна структура тернарних станідів у системі Sm-Ni-Sn / Л. Ромака, І. Романів, В. Ромака, П. Демченко // Тези доп. XV Наук. конф. “Львів. хім. Чит.” – Львів, 2015. – С. Н20 (*стендова доповідь*).

7. Romaka L. Crystallographic, magnetic and electrical characteristics of $R_3Ni_8Sn_4$ stannides (R=Y, Nd, Sm, Gd, Tb) / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka, B. Kuzhel, Yu. Stadnyk, V. Rudyk // Coll. Abs. XXth Int. Sem. Phys. Chem. Solids. – Lviv. – 2015. – P. 53–54 (*стендова доповідь*).

8. Романів І. М. Особливості взаємодії компонентів в потрійних системах *R*-Ni-Sn / І. М. Романів, В. В. Павлюк, Л. П. Ромака // Тези доп. V Всеукр. науково-практичної конф. молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи“. – Луцьк, 2018 – С. 57–60 (*стендова доповідь*).

9. Romaka L. Formation and stability of the ternary phases in the Ho-Ag-Sn and Tm-Ag-Sn metallic systems / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk. // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Crystal Chem. of Intermet. Compds. – Ukraine, Lviv. – 2016. – C. 56 (*стендова доповідь*).

10. Романів І. Особливості взаємодії компонентів в потрійних системах Sm-M-Sn / І. Романів, Л. Ромака, В. Павлюк // Тези доп. XVII наук. конф. “Львів. хім. чит.” – Львів, 2019. – Н16 (*стендова доповідь*).

SUMMARY

Romaniv I.M. The {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn ternary systems: crystal, electronic structures and some physical properties of ternary stannides. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for a PhD degree in chemical sciences, speciality 02.00.01 "Inorganic chemistry" – Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2020. – Ivan Franko National University of Lviv.

Content of the summary:

In the study of the physical properties of intermetallics, an important step is to construct phase equilibrium diagrams of the metallic systems to obtain the necessary information about the phase composition of alloys, the temperature and concentration limits of the stability of intermediate phases, the crystalline and electronic structures of compounds, and their relationship with physical properties.

The experimental results of the study of the interaction between the components in the {Sm, Ho}–{Ni, Ag}–Sn ternary systems, crystal and electronic structure, magnetic and electrical properties of the ternary stannides are presented in the work.

Isothermal sections of the phase diagrams of the ternary systems Sm-Ni-Sn at 773 K, Ho-Ni-Sn at 673 and 873 K, Sm-Ag-Sn at 873 K and Ho-Ag-Sn at 673 and 873 K over the whole concentration range were constructed for the first time. The influence of temperature on the stability of the intermediate phases was studied using differential thermal analysis and differential scanning calorimetry.

According to the data of X-ray phase, metallographic and electron microprobe analyzes, the limits of the substitutional solid solutions $SmNi_{5-x}Sn_x$ (up to 8 at. % Sn), $HoNi_{5-x}Sn_x$ (up to 5 at. % Sn), $Ho_2Ni_{17-x}Sn_x$ (up to 3 at. % Sn), $SmAg_{1-x}Sn_x$ (up to 5 at. % Sn), $SmAg_xSn_{3-x}$ (up to 15 at. % Ag), $HoAg_{1-x}Sn_x$ (up to 5 at. % Sn) and the interstitial solid solution $HoNi_xSn_2$ (up to 8 at.% Ni) were established. The

limits of the $SmAg_xSn_{3-x}$ solid solution were confirmed by thermodynamic calculations in the approximation of the harmonic oscillations of the atoms in the structure. The homogeneity region for the ternary $HoAgSn_2$ compound at 673 and 873 K was determined.

The formation and structural characteristics of seven new ternary stannides: Sm_6Ni_2Sn (Ho_6Co_2Ga-type, space group *Immm*), $Sm_{4.75}Ni_{1.6}Sn_{1.25}$ (Mo_5SiB_2-type, space group *I*4/*mcm*), $SmNi_{4.84}Sn_{1.16}$ ($CeNi_5Sn$-type, space group *P*6$_3$/*mmc*), $Sm_3Ni_{3.75}Sn_{6.25}$ ($Ce_3Pd_4Sn_6$ -type, space group *Pnma*), $Sm_4Ni_2Sn_5$ (Mg_5Si_6-type, space group *C*2/*m*), $HoNi_{1.73}Sn$ ($YbNi_{1.7}Sn$-type, space group *P*6$_3$/*mmc*) and Ho_2Ni_2Sn (Mo_2FeB_2-type, space group *P4/mbm*) were established and investigated. The crystal chemistry analysis of ternary compounds of the Sm-Ni-Sn system showed that the structures of the ternary stannides with high Ni content are derivative of the $CaCu_5$ structure type.

The electrical and magnetic properties for the series of isostructural compounds: R_2Ni_2Sn (*R*=Ho, Er, Tm, Lu), $RNi_{2-x}Sn$ (*R*=Ho, Er, Tm, Yb), $R_3Ni_8Sn_4$ (*R*=Y, Nd, Sm, Gd, Tb), $RAgSn_2$ (*R*=Y, Tb, Dy, Ho, Er) and electrical properties for $R_3Ag_4Sn_4$ (*R* = Gd, Tb, Dy, Ho) stannides have been studied. It was found that all investigated compounds in which rare earth atoms have a localized magnetic moment, are Curie Weiss paramagnets above 80 K. Lu and Y compounds are Pauli paramagnets, while $Sm_3Ni_8Sn_4$ exhibits a weak paramagnetism. For the $R_3Ni_8Sn_4$ (*R* = Gd, Tb) and $RAgSn_2$ (*R* = Tb, Dy, Ho, Er) compounds the presence of the magnetic ordering has been established in the low temperature region, which is caused only by the magnetic interaction between rare earth atoms. According to electrical property measurements a metallic type of conductivity for all the studied compounds was established. The correlation between the magnetic and electrical properties of the compounds is analyzed. The behavior of the electrical properties was confirmed by calculation of electron density state distribution (DOS).

The influence of the nature of the *f*- and *d*-element in {Sm, Ho}-{Ni, Ag} -Sn systems on the phase equilibria, stoichiometry, the number of formed compounds and their chemical bonding are analyzed. It has been

established that electron filling of the *d*-level of transition elements (Ni, Ag) or the *f*-level of the rare earth metals (Sm, Ho) affects the nature of the component interaction, the number of formed ternary compounds and their crystal structures.

Keywords: rare earth metal, stannide, X-ray phase and structural analyzes, X-ray spectroscopy, phase equilibrium diagrams, crystal structure, electronic structure, chemical bonding, electrical resistivity, thermopower, magnetic susceptibility.

List of publications:

Publications in which the main scientific results of the thesis are published:

1. Romaka L. Structural, magnetic and electronic transport studies of RAgSn$_2$ compounds (R=Y, Tb, Dy, Ho and Er) with Cu$_3$Au-type / L. Romaka, V. V. Romaka, I. Lototska, A. Szytula, B. Kuzhel, A. Zarzycki, E. K. Hlil, D. Fruchart // Bull. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 36(7). – P. 1247–1253.

2. Romaniv I. Interaction of components in the Sm-Ag-Sn system at 870 K / I. Romaniv, L. Romaka, V. V. Romaka, Yu. Stadnyk // Bull. Lviv. Univ., Ser. Chem. – 2014. – P. 3–11. [in Ukrainian]

3. Romaka L. Phase relationships in the {Ho, Er}-Ni-Sn ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds. / L. Romaka, I. Romaniv, V. V. Romaka, V. Pavlyuk // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 631. – P. 288–297.

4. Romaniv I. Electrical and magnetic properties of R_2Ni$_2$Sn and RNi$_{2-x}$Sn compounds (R=Ho, Er, Tm, Yb та Lu). / I. Romaniv, A. Horyn, L. Romaka, V. Romaka, Yu. Stadnyk, V. Pavlyuk // Bull. Lviv. Univ., Ser. Chem. – 2015. – Issue. 56. – P. 122–130. [in Ukrainian]

5. Romaka L. Interaction of components in the ternary systems {Ho,Er}-Ni-Sn at 870 K / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka, A. Horyn // Bull. Lviv. Univ., Ser. Chem. – 2016. – Issue. 57. – P. 45–52. [in Ukrainian]

6. Romaka L. Formation and stability of ternary phases in the Ho-Ag-Sn and Tm-Ag-Sn metallic systems / L. Romaka, I. Romaniv, V. V. Romaka,

A. Horyn, Yu. Stadnyk // Chem. Met. Alloys. – 2016. – Vol. 9. – P. 135–146.

7. Romaka V. Crystallographic, magnetic and electrical characteristics of $R_3Ni_8Sn_4$ compounds (*R*=Y, Nd, Sm, Gd, and Tb). / V. V. Romaka, L. Romaka, I. Romaniv, E. K. Hlil, Z. Rykavets, B. Kuzhel. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 701. – P. 358–365.

8. Romaniv I. The electrical transport properties of $R_3Ag_4Sn_4$ compounds (*R*=Gd, Tb, Dy, Ho) / I. Romaniv, B. Kuzhel, L. Romaka, V.Pavlyuk. // Physics and Chemistry of Solid State. – 2018. – Vol. 4. – P. 316–321.

Scientific works which testify the approbation of the results of the thesis:

1. Romaniv I. Features of formation, physical properties and electronic structure of cubic $R(Ag,Sn)_3$ ternary phases in *R*-Ag-Sn systems / I. Romaniv, L. Romaka, V. V. Romaka, A. Szytula, E. K. Hlil, A. Zarzycki, B. Kuzhel // Coll. Abs. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. – Lviv, 2013. – P. 185. *(poster presentation)*

2. Romaniv I. Features of component interaction in {Sm, Gd, Ho}-Ag-Sn systems / I. Romaniv, L. Romaka // Coll. Abs. V Conf. “Chem. Karazin readings”. – Kharkiv, 2013. – P. 64–65. *(oral presentation)* [in Ukrainian]

3. Romaniv I. Features of component interaction in ternary systems Sm-Ag-Sn at 673 and 873 K / I. Romaniv, L. Romaka, V. Pavlyuk, Yu. Stadnyk // Coll. Abs. XIV Scient. Conf. “Lviv Chemical Readings – 2013”. – Lviv, 2013. – P. H46. (*poster presentation*) [in Ukrainian].

4. Romaka L. Phase relationships in {Ho,Er}-Ni-Sn ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds / L. Romaka, I. Romaniv, V.V. Romaka, V. Pavlyuk, A. Horyn //19th Intern. Conf. SCTE. Italy, Genoa. – 2014. – P. 138 (*poster presentation*).

5. Romaniv I. Features of component interaction in {Ho, Tm}-Ag-Sn systems / I. M. Romaniv, L. P. Romaka, V. V. Romaka, V. V. Pavlyuk // XIX Ukr.

Confer. on Inorg. Chemistry. – Odesa, 2014. – P. 181. *(poster presentation)* [in Ukrainian]

6. Romaka L. Crystal structure of ternary stannids in the Sm-Ni-Sn system / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka P. Demchenko // Coll. Abs. XVI Scient. Conf. “Lviv Chemical Readings – 2015”. – Lviv, 2015. – P. H20. (*poster presentation*) [in Ukrainian].

7. Romaka L. Crystallographic, magnetic and electrical characteristics of $R_3Ni_8Sn_4$ stannides (*R*=Y, Nd, Sm, Gd, Tb) / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka, B. Kuzhel, Yu. Stadnyk, V. Rudyk // XXth Int. Seminar Physics Chem. Solids. Lviv. – 2015. – P. 53–54 *(poster presentation).*

8. Romaka L. Formation and stability of the ternary phases in the Ho-Ag-Sn and Tm-Ag-Sn metallic systems / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk. // XIII Int. Conf. crystal chemistry of intermet. compds. Ukraine, Lviv. – 2016. – C. 56 *(poster presentation).*

9. Romaniv I. M. Features of component interaction in *R*-Ni-Sn systems / I. M. Romaniv, V. V. Pavlyuk, L. P. Romaka // V Ukr. Scien. and Pract. Conf. “Physics and chemistry of solid state: status, achievements and prospects”. – Lutsk, 2018. – P. 57–60 *(poster presentation)* [in Ukrainian].

10. Romaniv I. Features of component interaction in ternary systems Sm-M-Sn / I. Romaniv, L. Romaka, V. Pavlyuk // Coll. Abs. XVII Scient. Conf. “Lviv Chemical Readings – 2019”. – Lviv, 2019. – P. H16 *(poster presentation)* [in Ukrainian].

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 5
ВСТУП 6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 13
1.1. Характеристика подвійних систем, що обмежують потрійні системи {Sm, Ho}-{Ni, Ag }-Sn 13
1.1.1. Система Sm-Sn 13
1.1.2. Система Ho-Sn 14
1.1.3. Система Sm-Ni 15
1.1.4. Система Ho-Ni 17
1.1.5. Система Ni-Sn 18
1.1.6. Система Sm-Ag 19
1.1.7. Система Ho-Ag 20
1.1.8. Система Ag-Sn 21
1.2. Потрійні системи *R*-{ Ni, Ag}-Sn 22
1.2.1. Системи *R*-Ni-Sn 22
1.2.2. Системи *R*-Ag-Sn 30
1.3. Фізичні властивості тернарних сполук систем {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn. 35
1.4. Висновки з літературного огляду 39
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ 41
2.1. Вихідні матеріали 41
2.2. Виготовлення та термічна обробка сплавів 41
2.3. Рентгенівський фазовий аналіз 42
2.4. Металографічний аналіз сплавів 42
2.5. Визначення кристалічної структури сполук 42
2.6. Дослідження питомого електроопору і диференціальної термо-е.р.с. 43
2.7. Дослідження магнітних властивостей 44

2.8. Термічний аналіз 45
2.9. Розрахунок розподілу густини електронних станів 45
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ 47
3.1. Потрійні системи 47
3.1.1. Система Sm-Ni-Sn 47
3.1.2. Система Ho-Ni-Sn 54
3.1.3. Система Sm-Ag-Sn 61
3.1.4. Система Ho-Ag-Sn 65
3.2. Кристалічні структури сполук 71
3.2.1. Кристалічна структура сполуки $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ 71
3.2.2. Кристалічна структура сполуки Sm_2Ni_2Sn 73
3.2.3. Кристалічна структура сполуки $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$ 74
3.2.4. Кристалічна структура сполуки $SmNi_2Sn_2$ 76
3.2.5. Кристалічна структура сполуки $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ 77
3.2.6. Кристалічна структура сполуки $Sm_4Ni_2Sn_5$ 80
3.2.7. Кристалічна структура сполук R_2Ni_2Sn (R = Ho, Er, Tm, Lu) 80
3.2.8. Кристалічна структура сполуки $RNi_{2-x}Sn$ (Ho – Yb) 82
3.2.9. Кристалічна структура сполук $R_3Ag_4Sn_4$ (R = Sm, Gd – Ho) 85
3.3. Фізичні властивості тернарних сполук 87
3.3.1. Магнітні, електричні властивості та електронна структура сполук R_2Ni_2Sn (R = Ho, Er, Tm, Lu) 87
3.3.2. Магнітні, електричні властивості та електронна структура сполук $RNi_{2-x}Sn$ (R = Ho, Er, Tm, Yb) 91
3.3.3. Магнітні, електричні властивості та електронна структура сполук $R_3Ni_8Sn_4$ (R = Y, Nd, Sm, Gd, Tb) 95
3.3.4. Магнітні, електричні властивості та електронна структура сполук $RAgSn_2$ (R = Y, Tb, Dy, Ho, Er) 104
3.3.5. Магнітні, електричні властивості та електронна структура сполук $R_3Ag_4Sn_4$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho) 111
РОЗДІЛ 4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ 115

4.1. Особливості взаємодії компонентів в потрійних системах {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn 115

4.2. Аналіз кристалічних структур досліджених сполук 122

4.2.1. Структури тернарних станідів системи Sm-Ni-Sn похідні структурного типу $CaCu_5$ 122

4.2.2. Особливості структури сполук $Sm_{12}Ni_6Sn$ та Sm_6Ni_2Sn 124

4.2.3. Особливості кристалічної структури сполук R_2Ni_2Sn 125

4.2.4. Особливості кристалічної структури сполук $RNi_{2-x}Sn$ 126

4.2.5. Особливості утворення твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$ 128

4.2.6. Особливості кристалічної структури сполук $RAgSn_2$ 130

4.2.7. Особливості кристалічної структури сполук $R_3Ag_4Sn_4$ 131

4.3. Особливості фізичних властивостей сполук систем *R*-{Ni, Ag}-Sn. 133

ВИСНОВКИ 141

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 144

ДОДАТКИ 160

Додаток А. Фотографії поверхонь шліфів деяких полікристалічних зразків та їхній фазовий склад 160

Додаток Б. Список публікацій здобувача за темою дисертаційної роботи 164

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПГ	– просторова група;
СТ	– структурний тип;
СП	– символ Пірсона
R, РЗМ	– рідкісноземельний метал чи Ітрій;
втм, нтм	– високотемпературна і низькотемпературна модифікація;
М	– перехідний метал;
КЧ	– координаційне число;
КМ	– координаційний многогранник;
V	– об’єм елементарної комірки;
x, *y*, *z*	– координати атомів
ПСТ	– правильна система точок;
КЗП	– коефіцієнт заповнення позиції
МНК	– метод найменших квадратів
$B_{ізо}$	– ізотропний параметр атомного зміщення;
U_{ij}	– анізотропний параметр атомного зміщення;
$U_{екв.}$	– еквівалентний параметр атомного зміщення;
R_{Bragg}	– бреггівський фактор розбіжності (за інтенсивністю);
R_p	– профільний фактор розбіжності;
R_{wp}	– ваговий профільний фактор розбіжності;
δ	– міжатомна віддаль;
$r_{еф.}$	– ефективний радіус елемента;
$r_{ков.}$	– ковалентний радіус елемента;
DOS	– густина електронних станів;
ELF	– функція локалізації електрона
θ_p	– парамагнітна температура Кюрі (параметр Вейса);
T_N	– температура Нееля;
T_C	– температура Кюрі;
$T_{впор.}$	– температура магнітного переходу;
H	– напруженість магнітного поля;
$\mu_{теор.}$	– теоретично розрахований магнітний момент;
$\mu_{еф}$	– ефективний магнітний момент;
$\mu_Б$	– магнетон Бора;
ф.о.	– формульна одиниця;

ВСТУП

Актуальність теми. Удосконалення вже існуючих і розробка нових сплавів і матеріалів ґрунтується на фундаментальних знаннях. Науковці всього світу щоденно ведуть пошуки матеріалів з особливими властивостями: фізичними, технічними, механічними та експлуатаційними. Інтерметалічні сполуки здавна привертають до себе увагу цікавими властивостями, і багато інтерметалідів незамінні в техніці. Перелік таких матеріалів постійно поповнюється новими речовинами з новими властивостями і це, безумовно, спонукає створювати на їхній основі матеріали з кращими фізико-технічними характеристиками.

В розробці матеріалів з унікальними властивостями особливе місце посідають інтерметаліди, які містять рідкісноземельний (РЗМ) та перехідний метали. Значна кількість сполук РЗМ володіє рекордними магнітними характеристиками, здатністю поглинати за нормальних умов великі кількості водню, підвищеною міцністю та жаростійкістю. Такі інтерметаліди вже знайшли своє застосування в промисловості. Наприклад, матеріали на основі сполуки $LaNi_5$ широко використовуються як акумулятори водню, на основі $SmCo_5$ – у виготовленні постійних магнітів. Інтерметалічні напівпровідники структурного типу MgAgAs, а саме станіди ZrNiSn, TiNiSn, та тверді розчини на їхній основі інтенсивно досліджуються як перспективні термоелектричні матеріали.

При дослідженні металічних систем рідкісноземельних, перехідних елементів та Стануму встановлено утворення значного числа інтерметалідів, серед яких окремі сполуки є перспективними в галузі електротехніки (CeNiSn, YbNiSn, $Yb_3Co_4Sn_{13}$, Er_6Ni_2Sn, $LaNi_5Sn_{0,15}$). Станіди з високим вмістом РЗМ, наприклад, Er_6Ni_2Sn проявляють магнетокалоричний ефект і можуть бути використані в кріогенних системах. Особливу увагу науковців привертають тернарні станіди рідкісноземельних металів з високим вмістом стануму, для яких характерна надпровідність, зокрема, можливість

поверненої надпровідності досліджена для $Er_4Rh_6Sn_{19}$, $HoRh_{1,2}Sn_{3,9}$, $TmRh_{1,3}Sn_4$. Встановлено, що для цих сполук надзвичайно важливим є вплив концентраційного фактору на фізичні властивості.

Вивчення природи фізико-хімічної взаємодії компонентів та побудова відповідних діаграм фазових рівноваг металічних систем є основою пошуку нових інтерметалічних сполук, вивчення впливу температурного фактору на утворення та стабільність нових проміжних фаз. Вивчення таких характеристик як кристалічна та електронна структури інтерметалідів має важливе значення для розуміння фізичних властивостей сполук. Комплексний підхід до вивчення діаграм фазових рівноваг металічних систем, кристалічної структури і властивостей тернарних сполук дасть змогу накопичити експериментальні результати, необхідні для вирішення важливої проблеми – встановлення взаємозв'язку між складом, структурою і властивостями речовин.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема таких держбюджетних тем:

- ХН – 114Ф "Синтез, кристалічна структура, властивості нових сполук і фазові рівноваги в металічних системах", науковий керівник – член-кор. НАН України, професор Гладишевський Р.Є. (№ державної реєстрації 0112U001279);
- ХН – 13Ф "Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями", науковий керівник – член-кор. НАН України, професор Гладишевський Р.Є. (№ державної реєстрації 0115U003257);
- ХН–73Ф "Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення", науковий керівник – член-кор. НАН України, професор Гладишевський Р. Є. (№ державної реєстрації 0118U003609).

Дисертант виконувала роботи, пов'язані з синтезом та дослідженням

зразків, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану систем, пошуком нових сполук, визначенням їхньої кристалічної структури та дослідженням фізичних властивостей окремих рядів ізоструктурних станідів.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є встановлення фазових рівноваг у трикомпонентних металічних системах {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn, визначення кристалічної структури тернарних фаз, що утворюються в цих системах та вивчення їхніх магнітних і електричних характеристик. Для досягнення поставленої мети було необхідно:

- дослідити фазовий склад синтезованих сплавів, встановити фазові рівноваги у системах, визначити розчинність третього компонента у бінарних сполуках та області гомогенності тернарних фаз, побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 673, 773 і 873 K;
- визначити кристалічну та електронну структуру сполук та здійснити пошук ізоструктурних сполук у споріднених системах;
- порівняти особливості взаємодії компонентів у досліджених системах та встановити закономірності утворення тернарних сполук та їхніх кристалічних структур;
- дослідити електричні та магнітні властивості ізоструктурних сполук;
- встановити взаємозв’язок між складом, кристалічною структурою і властивостями сполук.

Об’єкт дослідження – взаємодія компонентів у металічних системах {Sm, Ho}-{Ni, Ag }-Sn.

Предмет дослідження – фазові рівноваги у системах Sm-Ni-Sn, Ho-Ni-Sn, Sm-Ag-Sn та Ho-Ag-Sn, кристалічна та електронна структура, електричні та магнітні властивості сполук.

Методи дослідження – електродугова плавка та гомогенізуючий відпал; рентгенівський фазовий та структурний аналізи методом порошку; скануюча електронна мікроскопія та локальний рентгеноспектральний аналіз; диференціальний термічний аналіз і диференціальна скануюча калориметрія;

вимірювання питомого електроопору і диференціальної термо-е.р.с. потенціометричним методом; вимірювання магнітних властивостей методом Фарадея і екстракційним методом; розрахунки електронної структури та аналіз хімічного зв’язку.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено системи Sm-Ni-Sn при 773 K, Ho-Ni-Sn при 673 та 873 K, Sm-Ag-Sn при 873 K та Ho-Ag-Sn при 673 та 873 K у повних концентраційних інтервалах. Визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем при температурах дослідження. Встановлено утворення у цих системах 29 тернарних фаз. З метою дослідження фізичних властивостей було синтезовано 22 сполуки різних ізоструктурних рядів.

Визначено кристалічну структуру для 7 нових тернарних фаз і уточнено параметри кристалічної структури для трьох відомих сполук. Встановлено області гомогенності твердих розчинів заміщення та включення. Виявлено існування протяжної області гомогенності для тернарного станіду $HoAgSn_2$ за температур 673 та 873 K.

З використанням диференціальної скануючої калориметрії та диференціального термічного аналізу для окремих сполук було встановлено температурні межі існування. Проведено розрахунок електронної структури в рамках теорії функціонала густини для сполук Ho_2Ni_2Sn, $Y_3Ni_8Sn_4$ та $Sm_3Ag_4Sn_4$, згідно якого підтверджено металічний тип провідності, а також те, що ці сполуки є полярними інтерметалідами.

Проведено порівняльний аналіз впливу природи *f*- і *d*-елемента в системах {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn на характер фазових рівноваг, кількість утворюваних сполук і їхній хімічний зв'язок. Показано, що кількість, стехіометрія та структура сполук визначаються заповненням електронами енергетичних рівнів.

Вперше встановлено, що утворення тернарних станідів $RAgSn_2$ зі структурою Cu_3Au або твердих розчинів RAg_xSn_{3-x} залежить від структури бінарних сполук RSn_3. На основі аналізу літературних даних та власних

досліджень зроблено узагальнюючий висновок щодо утворення фаз структурного типу Cu_3Au в системах R-Ag-Sn.

Було проведено дослідження фізичних властивостей для 5 рядів ізоструктурних сполук: R_2Ni_2Sn (R=Ho, Er, Tm, Lu), $RNi_{2-x}Sn$ (R=Ho, Er, Tm,Yb), $R_3Ni_8Sn_4$ (R=Y, Nd, Sm, Gd і Tb), $RAgSn_2$ (R=Y, Tb, Dy, Ho, Er) та $R_3Ag_4Sn_4$ (R=Gd, Tb, Dy, Ho). Згідно результатів всі досліджувані сполуки з магнітними атомами РЗМ вище температури 80 K є парамагнетиками Кюрі-Вейса, а з Lu та Y – парамагнетиками Паулі. Розрахунки розподілу густини електронних станів сполук R_2Ni_2Sn (R=Ho, Er), $Y_3Ni_8Sn_4$ та $RAgSn_2$ (R=Y, Tb, Dy, Ho, Er) свідчать про металічний тип провідності та металічний тип зв'язку.

Практичне значення одержаних результатів. Результати можуть бути використані під час дослідження взаємодії компонентів у споріднених системах та пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук. На основі наведених у роботі даних можна прогнозувати взаємодію компонентів у споріднених системах за участю рідкісноземельних металів, *d*-металів, та *p*-елементів. Деякі з одержаних результатів (ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічна, електронна структури сполук та фізичні властивості) можуть бути використані під час викладання фахових навчальних дисциплін. Дані про фазові рівноваги та кристалічні структури сполук, що утворюються в досліджених системах, можуть стати основою для розробки новітніх функціональних матеріалів. Експериментальні масиви даних можуть бути використані для пошуку оптимальних характеристик нових матеріалів, а також як довідковий матеріал для науковців у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла і матеріалознавства.

Особистий внесок здобувача. Формулювання та обґрунтування мети та завдань дослідження проведено разом з науковим керівником проф. Павлюком В.В. Аспірант самостійно виконала експериментальну частину дослідження, обробку та аналіз одержаних результатів. Масиви рентгенівських дифракційних даних окремих зразків для визначення

кристалічної структури сполук одержано на порошковому дифрактометрі STOE STADI P у міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка разом з пров.н.сп. Демченком П.Ю. Дослідження зразків на скануючому растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102-02 проведені у Науково-технічному та навчальному центрі низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка разом з інж. Серкізом Р.Я. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДРС) на приладах Carl Zeiss DSM 962 і Zeiss Supra 55VP проводилась у співпраці з д.т.н., доцентом Ромакою В.В. Разом з ст.н.сп. Горинем А.М. проведено дослідження методом диференційного термічного аналізу на приладі Linseis STA PT1600 (Міжфакультетська лабораторія диференціального термічного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка), а також дослідження магнітних та електричних властивостей в інтервалі температур 80-400 К. Вимірювання електротранспортних властивостей в температурному інтервалі 4,2-300 К проводилось разом з ст.н.сп. Кужелем Б.С. в центрі низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка. Поміри магнітних властивостей в межах температур 2-300 К для сполук RAgSn$_2$ здійснювались спільно з проф. А. Шитулою (Інститут фізики, Ягеллонський університет, м. Краків, Польща), а для R_3Ni$_8$Sn$_4$ – з науковим співробітником Е.К. Хлілем (Інститут Нееля, Національний центр наукових досліджень, м. Гренобль, Франція). Обговорення результатів досліджень та формулювання висновків дисертаційної роботи проведені разом з науковим керівником проф. Павлюком В.В.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи висвітлено в усних та стендових доповідях: 19 Міжнародна конференція сполук перехідних елементів. (Італія, м. Генуя 2014); XIX Українська Конференція з неорганічної хімії (м. Одеса, 2014); XX Міжнародний семінар з фізики та хімії твердого тіла (м. Львів, 2015); XV та XVII Наукові конференції “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2013, 2015,

2019 рр.); V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів “Фізика і хімія тверд. тіла: стан, досягнення і перспективи (Луцьк, 2018); XIII Міжнародна конференція з кристалохімії інтерметалічних сполук (м. Львів, 2016). Результати досліджень апробовано на звітних конференціях і семінарах кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. Івана Франка (2014, 2018-2019 р.).

Публікації. Основний зміст роботи висвітлений у 8 статтях, опублікованих у фахових виданнях та тезах 10 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і двох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 166 сторінки, у тому числі основний текст – 127 сторінок. Робота містить 92 рисунки та 40 таблиць. Список використаних джерел нараховує 153 найменування.

РОЗДІЛ 1.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Характеристика подвійних систем, що обмежують потрійні системи {Sm, Ho}-{Ni, Ag }-Sn

Подвійні системи, які обмежують досліджувані системи Sm-Ni-Sn, Ho-Ni-Sn, Sm-Ag-Sn та Ho-Ag-Sn, є описані в довідковій та періодичній літературі. Нижче приведені діаграми стану та кристалографічні характеристики сполук систем {Sm, Ho}-Ni, Ni-Sn, { Sm, Ho}-Sn, {Sm, Ho}-Ag та Ag-Sn.

1.1.1. Система Sm-Sn

Діаграма стану подвійної системи Sm-Sn побудована в повному концентраційному інтервалі [1] (рис. 1.1). У системі утворюється сім бінарних сполук, кристалографічні характеристики яких наведені в таблиці 1.1. Сполуки Sm_5Sn_3 і $SmSn_3$ плавляться конгруентно, інші утворюються за перитектичною реакцією. В роботі [2] повідомляється про існування сполук Sm_2Sn_5 і Sm_3Sn_7, які відсутні на діаграмі стану.

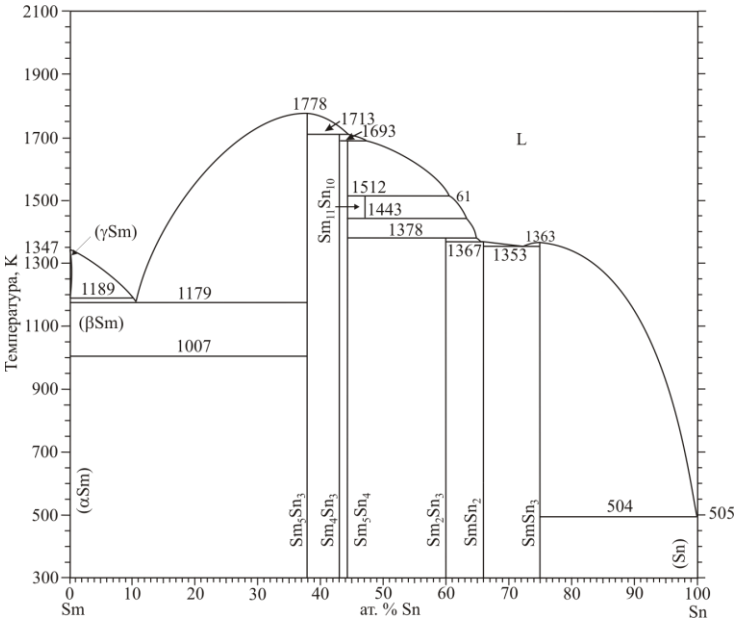


Рисунок 1.1. Діаграма стану подвійної системи Sm-Sn.

Таблиця 1.1

Кристалографічні характеристики сполук системи Sm-Sn

Сполука	ПГ	СТ	СП	Періоди ґратки, нм			Літ.
				a	*b*	*c*	
Sm_5Sn_3	$P6_3/mcm$	Mn_5Si_3	*hP*16	0,9089	–	0,6610	3
Sm_4Sn_3	*I*-43*d*	Th_3P_4	*cI*28	0,79241	–	–	3
Sm_5Sn_4	*Pnma*	Sm_5Ge_4	*oP*36	0,8126	1,567	0,829	4
$Sm_{11}Sn_{10}$	*I*4/*mmm*	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84	1,176	–	1,732	4
Sm_2Sn_3	*P*-1	Nd_2Sn_3	*aP*20	0,6337 α=108,4	0,8351 β=96,5	1,0995 γ=99,9	5
$SmSn_2$	*Cmmm*	$ZrGa_2$	*oS*12	0,44203	0,45054	0,82226	2
Sm_2Sn_5	*Cmmm*	Ce_2Sn_5	*oS*28	0,45379	3,49123	0,45861	2
Sm_3Sn_7	*Cmmm*	Tb_3Sn_7	*oS*28	0,44468	2,59918	0,45229	2
$SmSn_3$	*Pm*-3*m*	Cu_3Au	*cP*4	0,4690	–	–	6

1.1.2. Система Ho-Sn

Діаграма стану системи досліджена у повному концентраційному інтервалі [7] (рис. 1.2). В системі спостерігається утворення семи бінарних сполук Ho_5Sn_3, Ho_5Sn_4, $Ho_{11}Sn_{10}$, Ho_4Sn_5, $HoSn_2$, Ho_2Sn_5 та $HoSn_3$. Всі сполуки, окрім Ho_5Sn_3, утворюються за перитектичними реакціями. Кристалічна структура сполуки Ho_4Sn_5 не досліджена. Для сполуки $HoSn_3$ встановлено існування високотискової модифікації зі структурою типу Cu_3Au [8]. Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Ho-Sn наведені в таблиці 1.2.

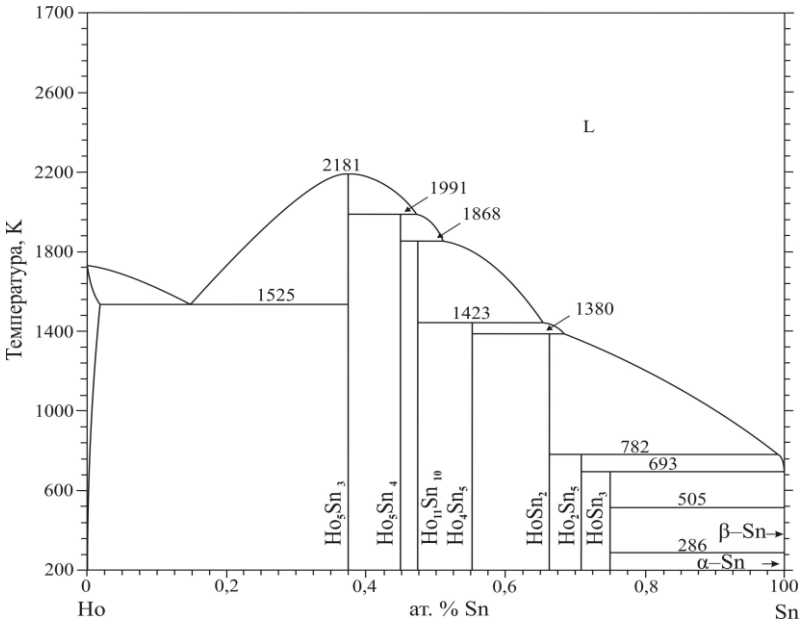


Рисунок 1.2. Діаграма стану подвійної системи Ho-Sn.

Таблиця 1.2

Кристалографічні характеристики сполук системи Ho-Sn

Сполука	ПГ	СТ	СП	Періоди ґратки, нм			Літ.
				a	*b*	*c*	
Ho_5Sn_3	*P*6$_3$/*mcm*	Mn_5Si_3	*hP*16	0,8847	–	0,6458	9
Ho_5Sn_4	*Pnma*	Sm_5Ge_4	*oP*36	0,7962	1,5300	0,8053	10
$Ho_{11}Sn_{10}$	*I*4/*mmm*	$Ho_{11}Ge_{10}$	*tI*84	1,1520	–	1,680	4
$HoSn_2$	*Cmcm*	$ZrSi_2$	*oS*12	0,4377	1,6185	0,4292	11
Ho_2Sn_5	*Pmmn*	Er_2Ge_5	*oP*14	0,4307	0,4391	1,8928	12
$HoSn_3$	*Amm*2	$GdSn_{2,75}$	*oS*16	0,4335	0,4373	2,1757	12
$HoSn_3$(вт)	*Pm*-3*m*	Cu_3Au	*cP*4	0,4653	–	–	8

1.1.3. Система Sm-Ni

У праці [13] наведено результати дослідження системи Sm-Ni в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.3), згідно з якими в системі утворюється десять бінарних сполук, які характеризуються постійним складом: Sm_2Ni_{17}, $SmNi_5$, Sm_5Ni_{19}, Sm_2Ni_7, $SmNi_3$, $SmNi_2$, SmNi, Sm_3Ni_2, Sm_7Ni_3 і Sm_3Ni. Для сполук Sm_7Ni_3 та Sm_3Ni_2, які існують в невеликому інтервалі температур, кристалічна структура невідома. У працях [14, 15]

зазначено, що сполуки Sm_5Ni_{19} і Sm_2Ni_7 існують у двох поліморфних модифікаціях – гексагональній та ромбоедричній, проте на діаграмі стану не вказано границю переходу однієї модифікації в іншу. Кристалографічні характеристики сполук системи Sm-Ni приведені в табл. 1.3

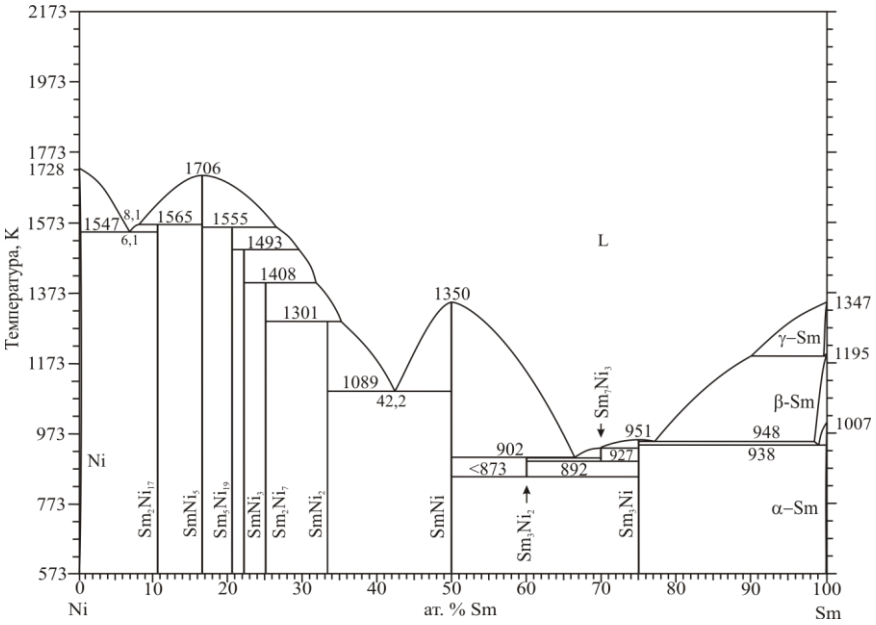


Рисунок 1.3. Діаграма стану подвійної системи Sm-Ni.

Таблиця 1.3

Кристалографічні характеристики сполук системи Sm-Ni

Сполука	ПГ	СТ	СП	Періоди ґратки, нм			Літ.
				a	*b*	*c*	
1	2	3	4	5	6	7	8
Sm_2Ni_{17}	$P6_3/mmc$	Th_2Ni_{17}	*hP*38	0,8470	–	0,8060	16
$SmNi_5$	$P6/mmm$	$CaCu_5$	*hP*6	0,4926	–	0,3980	17
Sm_5Ni_{19}	$P6_3/mmc$	Sm_5Co_{19}	*hP*48	0,5000	–	3,2500	14
Sm_5Ni_{19}	R-3m	Ce_5Co_{19}	*hR*72	0,5000	–	4,9000	14
Sm_2Ni_7	$P6_3/mmc$	Ce_2Ni_7	*hP*36	0,4969	–	2,4350	15
Sm_2Ni_7	R-3m	Gd_2Co_7	*hR*54	0,4969	–	3,6530	15
$SmNi_3$	R-3m	$PuNi_3$	*hR*36	0,5000	–	2,4590	18

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5	6	7	8
$SmNi_2$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	*cF*24	0,7230	–	–	19
SmNi	*Cmcm*	TlI	*oS*8	0,3776	1,0358	0,4291	20
Sm_3Ni	*Pnma*	Fe_3C	*oP*16	0,6990	0,9720	0,6370	21

1.1.4. Система Ho-Ni

Діаграма стану подвійної системи Ho-Ni досліджена в повному концентраційному інтервалі [22] (рис. 1.4). В системі утворюється шість бінарних сполук за перитектичною реакцією: Ho_3Ni, Ho_3Ni_2, $HoNi_2$, $HoNi_3$, Ho_2Ni_7, Ho_2Ni_{17}, і дві з розплаву: HoNi та $HoNi_5$. Сполука Ho_3Ni_2 характеризується двома поліморфними модифікаціями зі структурами типів Dy_3Ni_2 (нтм) і Er_3Ni_2 (втм). Сполука $HoNi_2$ характеризується незначною областю гомогенності. Кристалографічні характеристики сполук наведені в таблиці 1.4.

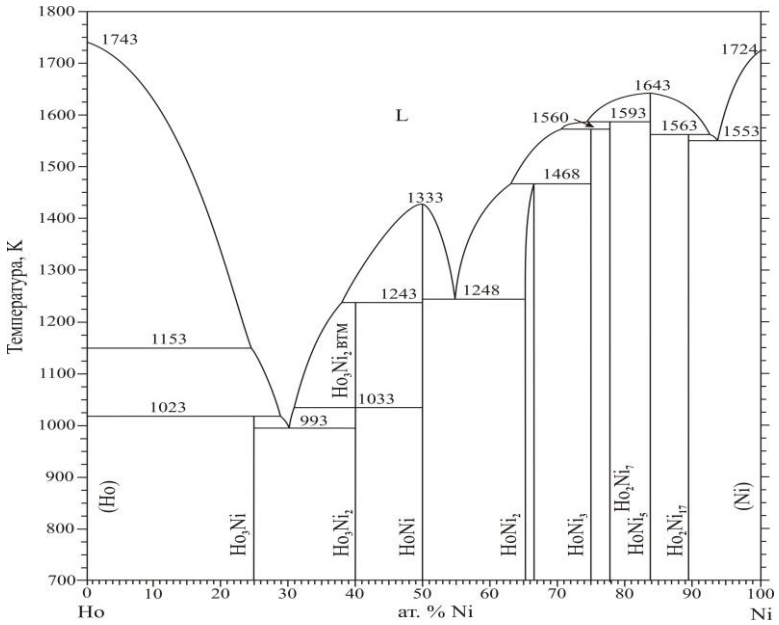


Рисунок 1.4. Діаграма стану подвійної системи Ho-Ni.

Таблиця 1.4

Кристалографічні характеристики сполук системи Ho-Ni

Сполука	ПГ	СТ	СП	Періоди ґратки, нм			Літ.
				a	*b*	*c*	
Ho_2Ni_{17}	$P6_3/mmc$	Th_2Ni_{17}	*hP*38	0,8295	–	0,8034	23
$HoNi_5$	*P*6/*mmm*	$CaCu_5$	*hP*6	0,4867	–	0,3967	24
Ho_2Ni_7	*R*-3*m*	Gd_2Co_7	*hR*54	0,4921	–	3,6090	15
$HoNi_3$	*R*-3*m*	$PuNi_3$	*hR*36	0,4951	–	2,4310	15
$HoNi_2$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	*cF*24	0,7143	–	–	25
HoNi	*Pnma*	FeB-*b*	*oP*8	0,7020	0,4140	0,5432	26
Ho_3Ni_2 (нтм)	*C*2/*m*	Dy_3Ni_2	*mS*20	1,3300	0,3650	0,9510	27
Ho_3Ni_2 (втм)	*R*-3	Er_3Ni_2	*hR*45	0,8520	–	1,5750	27
Ho_3Ni	*Pnma*	Fe_3C	*oP*16	0,6780	0,9450	0,6190	22

1.1.5. Система Ni-Sn

Діаграма стану подвійної системи Ni-Sn побудована в повному концентраційному інтервалі [28] (рис. 1.5). В системі утворюються такі бінарні сполуки: Ni_3Sn (Ni_3Sn втм), Ni_3Sn_2 (Ni_3Sn_2 втм) і Ni_3Sn_4. В роботах [29, 30] є відомості про існування двох поліморфних модифікацій сполуки NiSn: ромбічної та гексагональної. Низькотемпературна модифікація сполуки Ni_3Sn (СТ $CdMg_3$) характеризується незначною областю гомогенності, а при переході до високотемпературної модифікації даної сполуки типу BiF_3 область гомогенності збільшується. Сполука Ni_3Sn_2 характеризується двома поліморфними модифікаціями зі структурами Ni_2In (втм) та Ni_3Sn_2 (нтм), температурні межі існування та області гомогенності яких зображені на діаграмі стану (рис. 1.5). Область гомогенності сполуки Ni_3Sn_4 знаходиться в межах 53-56 ат. % Sn. Кристалографічні характеристики сполук системи наведені в таблиці 1.5.

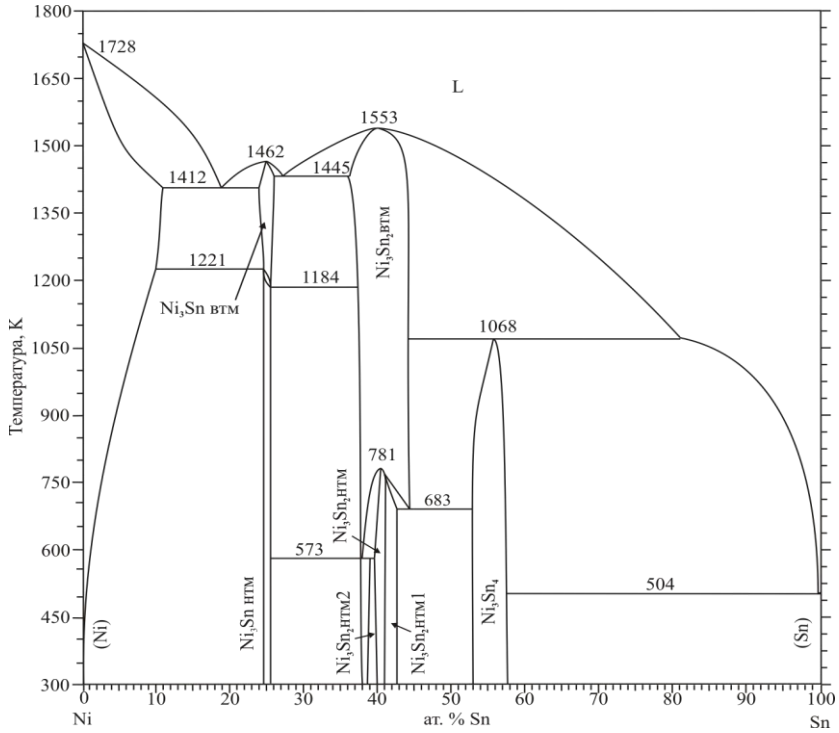


Рисунок 1.5. Діаграма стану подвійної системи Ni-Sn.

Таблиця 1.5

Кристалографічні характеристики сполук системи Ni-Sn

Сполука	ПГ	СТ	СП	Періоди ґратки, нм			Літ.
				a	*b*	*c*	
Ni_3Sn (нтм)	$P6_3/mmc$	$CdMg_3$	*hP*8	0,3601	–	–	31
Ni_3Sn (втм)	*Pmmn*	Cu_3Ti	*oP*8	0,4600	0,5275	0,4254	31
Ni_3Sn (втм-к)	$Fm\text{-}3m$	BiF_3	*cF*16	0,598	–	–	31
Ni_3Sn_2 (нтм)	*Pnma*	Ni_3Sn_2	*oP*20	0,71240	0,51970	0,81562	32
Ni_3Sn_2 (втм)	$P6_3/mmc$	$InNi_2$	*hP*6	0,40781	–	0,51970	32
Ni_3Sn_4*	$C2/m$	Ni_3Sn_4	*mS*14	1,2214	0,4060	0,5219	33
NiSn	*Pbam*	NiSn	*oP*32	0,5200	2,4452	0,4091	29
NiSn	$P6_3/mmc$	NiAs	*hP*4	0,4170	–	0,5150	30

*β = 105,0º

1.1.6. Система Sm-Ag

Діаграма стану системи Sm-Ag вивчена в повному концентраційному інтервалі [34] (рис. 1.6). В таблиці 1.6 наведено кристалографічні характеристики сполук SmAg та $Sm_{14}Ag_{51}$, для сполуки $SmAg_2$ кристалічна

структура невідома. Сполука $SmAg_2$ утворюється за перитектичною реакцією, дві інші з розплаву. Сполука $Sm_{14}Ag_{51}$ характеризується областю гомогенності протяжністю до 5 ат. % Sm.

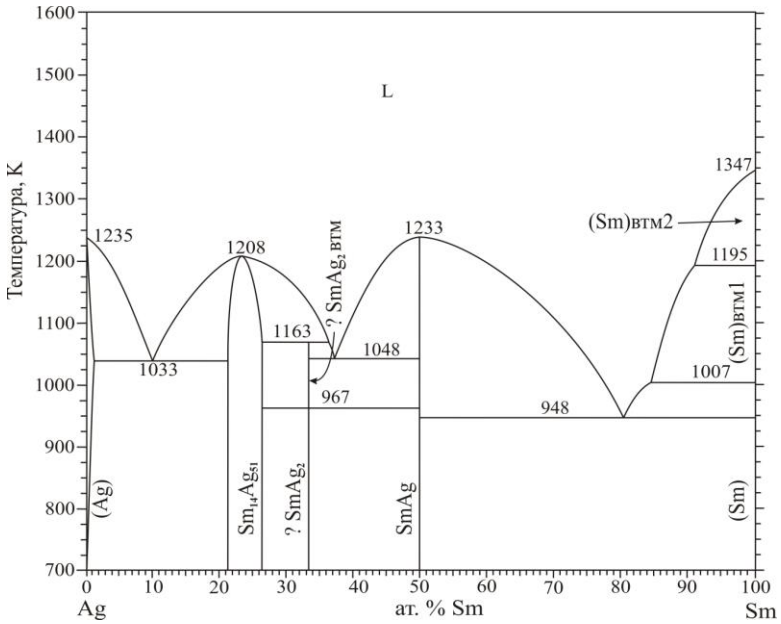


Рисунок 1.6. Діаграма стану подвійної системи Sm-Ag.

Таблиця 1.6

Кристалографічні характеристики сполук системи Sm-Ag

Сполука	ПГ	СТ	СП	Періоди ґратки, нм			Літ.
				a	*b*	*c*	
$Sm_{14}Ag_{51}$	*P*6/*m*	$Gd_{14}Ag_{51}$	*hP*68	1,271	–	0,943	35
SmAg	*Pm*-3*m*	CsCl	*cP*2	0,367	–	–	36

1.1.7. Система Ho-Ag

Діаграма стану подвійної системи Ho-Ag досліджена в повному концентраційному інтервалі [37] (рис. 1.7). Для даної системи характерно утворення трьох бінарних сполук $Ho_{14}Ag_{51}$, $HoAg_2$ та HoAg, кристалографічні характеристики яких наведені в таблиці 1.7. Сполука $Ho_{14}Ag_{51}$ характеризується невеликою областю гомогенності (3-4 ат. % Ho).

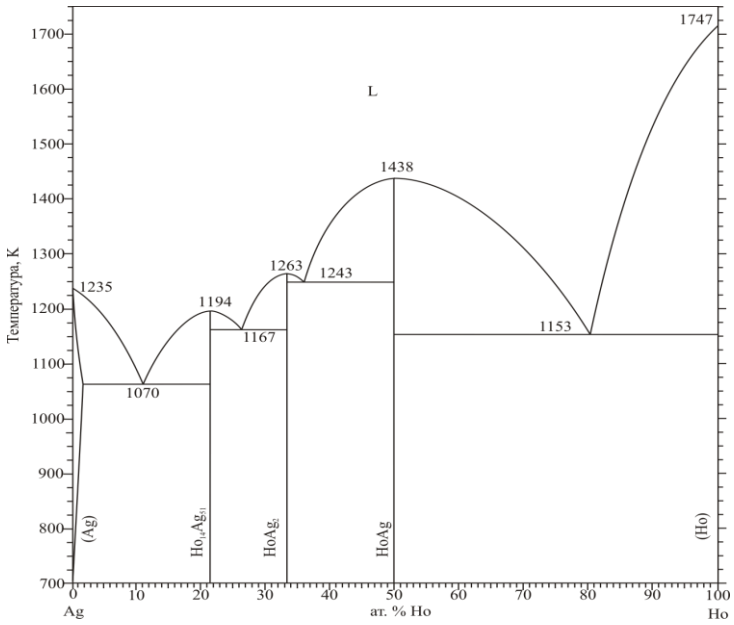


Рисунок 1.7. Діаграма стану подвійної системи Ho-Ag.

Таблиця 1.7

Кристалографічні характеристики сполук системи Ho-Ag

Сполука	ПГ	СТ	СП	Періоди ґратки, нм			Літ.
				a	*b*	*c*	
$Ho_{14}Ag_{51}$	*P*6/*m*	$Gd_{14}Ag_{51}$	*hP*68	1,2609	–	0,9257	38
$HoAg_2$	*I*4/*mmm*	$MoSi_2$	*t*16	0,3677	–	0,9189	39
HoAg	*Pm*-3*m*	CsCl	*cP*2	0,3601	–	–	40

1.1.8. Система Ag-Sn

Діаграма стану подвійної системи Ag-Sn досліджена в повному концентраційному інтервалі [41] (рис. 1.8). В системі за перитектичними реакціями утворюються дві бінарні сполуки ζ та Ag_3Sn (табл. 1.8). Сполука ζ характеризується значною областю гомогенності, яка становить 8-15 ат. % Sn.

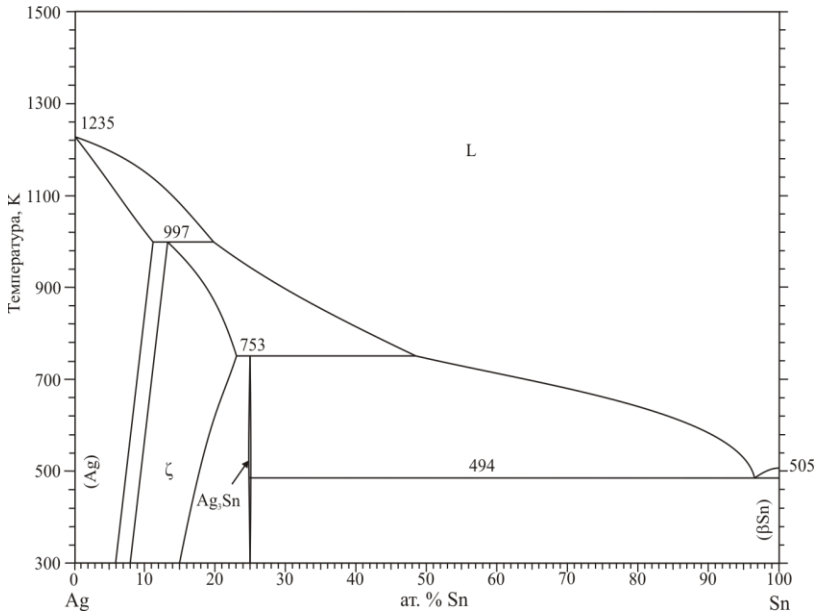


Рисунок 1.8. Діаграма стану подвійної системи Ag-Sn.

Таблиця 1.8

Кристалографічні характеристики сполук системи Ag-Sn

Сполука	ПГ	СТ	СП	Періоди ґратки, нм			Літ.
				a	*b*	*c*	
ζ	$P6_3/mmc$	Mg	*hP*2	0,29658	–	0,47824	42
Ag_3Sn	*Pmmm*	Cu_3Ti	*oP*8	0,47802	0,5968	0,51843	43

1.2. Потрійні системи *R*-{ Ni, Ag}-Sn

Найбільше іформації про системи *R*-{Ni, Ag}-Sn та сполуки, які в них утворюються, міститься в роботах [44, 45, 46]. Ізотермічні перерізи побудовано тільки для частини РЗМ, для інших наведено дані про існування окремих сполук, їхню структуру та деякі фізичні властивості. Детальніший розгляд систем наведено нижче.

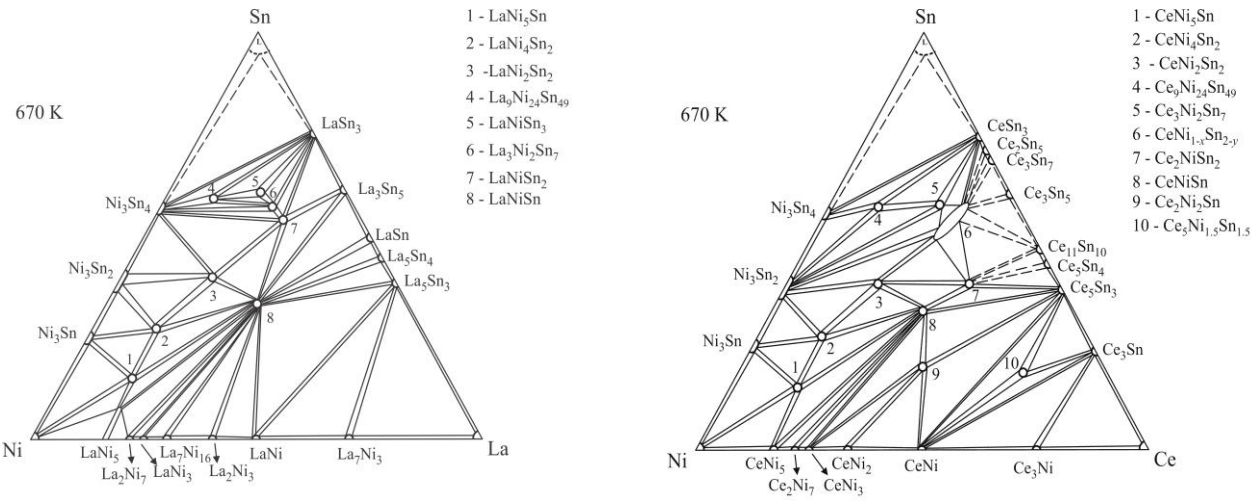
1.2.1. Системи *R*-Ni-Sn

Найбільш повно потрійні системи *R*-Ni-Sn на даний час досліджені з Y, La, Ce, Nd, Gd, Dy, Er та Lu. Для решти систем досліджувалися окремі ізоструктурні сполуки з метою вивчення кристалічної структури та фізичних

властивостей. Ізоструктурні ряди сполук, що утворюються в системах *R*-Ni-Sn, наведені в табл. 1.9.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи La-Ni-Sn побудовано при 670 K в повному концентраційному інтервалі [47] (рис. 1.9*а*). В системі утворюється вісім сполук: $LaNi_5Sn$, $LaNi_4Sn_2$, $LaNi_2Sn_2$, $LaNiSn_2$, $La_3Ni_2Sn_7$, $La_9Ni_{24}Sn_{49}$, LaNiSn і ~$LaNiSn_3$ з невідомою структурою. На основі бінарної сполуки $LaNi_5$ (СТ $CaCu_5$) утворюється твердий розчин заміщення протяжністю до 8 ат. % Sn.

Діаграма фазових рівноваг системи Ce-Ni-Sn [48] побудована при 670 K (рис. 1.9*б*) В системі утворюється десять тернарних сполук, з яких кристалічна структура не встановлена лише для сполуки $Ce_{40}Ni_{20}Sn_{40}$. Сполука $CeNi_{1-x}Sn_{2-y}$ зі структурою типу $CeNiSi_2$ характеризується значною областю гомогенності.



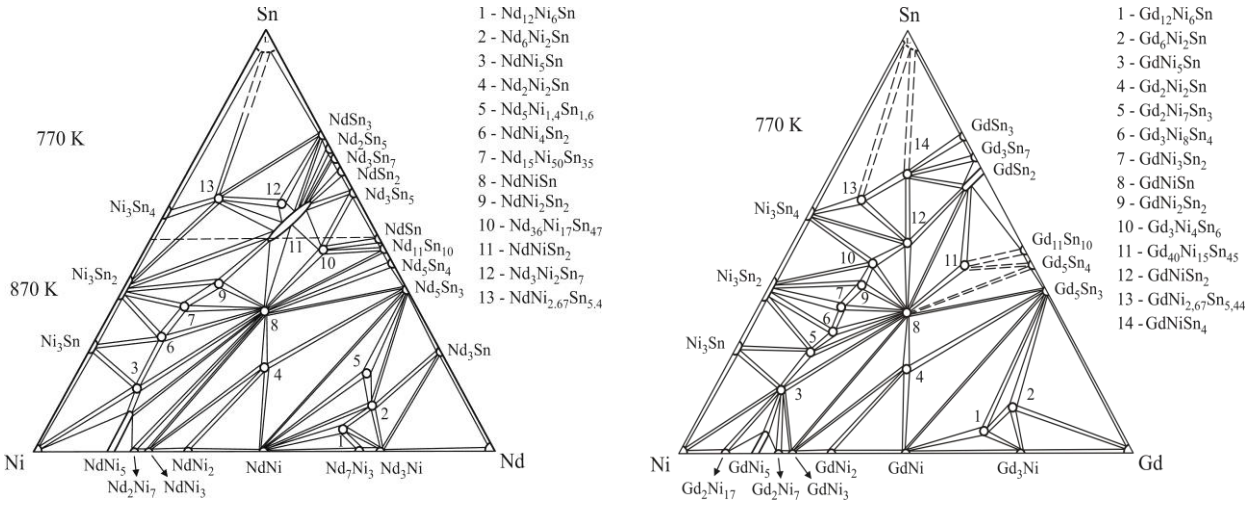
а *б*

Рисунок 1.9. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем La-Ni-Sn (*а*) і Ce-Ni-Sn (*б*).

Система Nd-Ni-Sn досліджена в повному концентраційному інтервалі при 870 K (0-50 ат. % Sn) і 770 K (вище 50 ат. % Sn) [49] (рис. 1.10*а*). В системі утворюється 13 тернарних сполук: $Nd_{12}Ni_6Sn$, Nd_6Ni_2Sn, $NdNi_5Sn$, $Nd_5Ni_{1,5}Sn_{1,5}$, Nd_2Ni_2Sn, $NdNi_4Sn_2$, $NdNi_2Sn_2$, NdNiSn, $Nd_{15}Ni_{50}Sn_{35}$,

~$Nd_{36}Ni_{17}Sn_{47}$, $NdNiSn_2$, $Nd_9Ni_{24}Sn_{49}$, $Nd_3Ni_2Sn_7$. Сполука $NdNi_{1-x}Sn_{2-y}$ (СТ $CeNiSi_2$) характеризується значною областю гомогенності. На основі бінарної сполуки $NdNi_5$ (СТ $CaCu_5$) утворюється твердий розчин заміщення $NdNi_{5-x}Sn_x$ протяжністю до 10 ат. % Sn. Розчинності третього компонента в інших бінарних сполуках не спостерігається.

Система Gd-Ni-Sn вивчена в повному концентраційному інтервалі при 770 К [50] (рис. 1.10*б*). Встановлено існування 14 тернарних станідів: $Gd_{12}Ni_6Sn$, Gd_6Ni_2Sn, $GdNi_{5-x}Sn_{1+x}$, Gd_2Ni_2Sn, $Gd_2Ni_7Sn_3$, $Gd_3Ni_8Sn_4$, $GdNi_3Sn_2$, $GdNi_2Sn_2$, GdNiSn, $Gd_3Ni_4Sn_6$, $GdNiSn_2$, ~$Gd_{45}Ni_{10}Sn_{45}$, $Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$, $GdNiSn_4$. На основі бінарної сполуки $GdNi_5$ (СТ $GdCu_5$) утворюється твердий розчин заміщення $GdNi_{5-x}Sn_x$ протяжністю до 5 ат. % Sn, розчинність Ni в $GdSn_2$ (СТ $ZrSi_2$) становить 5 ат. %.



а *б*

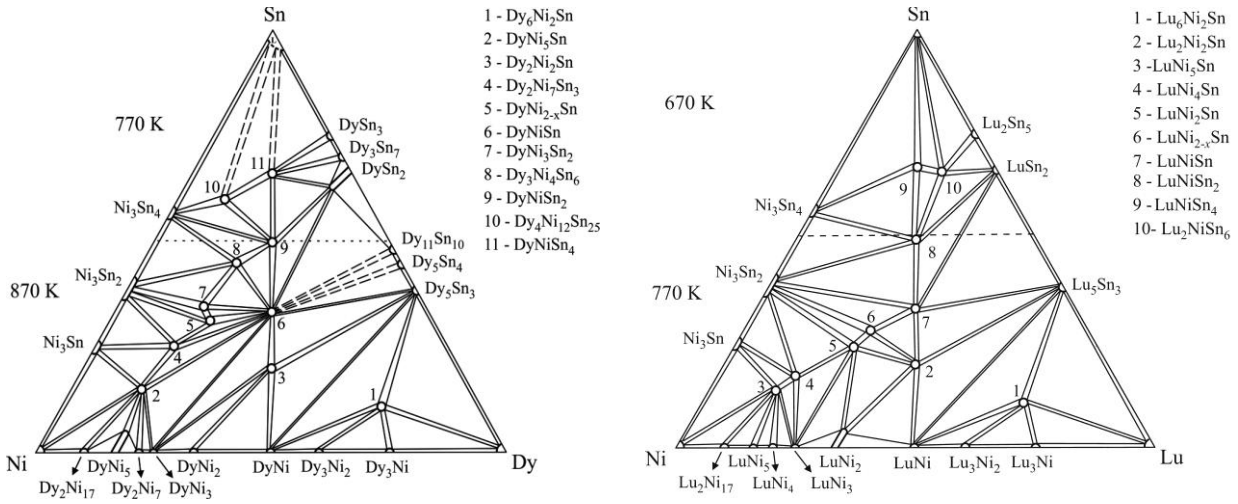
Рисунок 1.10. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Nd-Ni-Sn (*а*) та Gd-Ni-Sn (*б*).

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy-Ni-Sn побудований при 870 К (0-50 ат. % Sn) і 770 К (вище 50 ат. % Sn) в повному концентраційному інтервалі [51] (рис. 1.11*а*). За температур дослідження в системі утворюється одинадцять сполук: Dy_6Ni_2Sn, $DyNi_5Sn$, $DyNiSn_2$, DyNiSn, Dy_2Ni_2Sn, $DyNiSn_4$, $DyNi_3Sn_2$, $Dy_2Ni_7Sn_3$, $DyNi_{2-x}Sn$, $Dy_3Ni_4Sn_6$ і

$Dy_4Ni_{12}Sn_{25}$. На основі бінарної сполуки $DyNi_5$ (СТ $CaCu_5$) утворюється твердий розчин заміщення до 5 ат. % Sn, на основі $DySn_2$ (СТ $ZrSi_2$) – твердий розчин включення $DyNi_xSn_2$ (до 5 ат. % Ni).

У праці [52] приведено результати вивчення системи Er-Ni-Sn при 670 K, проте діаграми стану не представлено. Згідно праці [49] в системі утворюється одинадцять тернарних сполук: Er_6Ni_2Sn, $ErNi_{5-x}Sn_{1+x}$, $Er_{40}Ni_{40}Sn_{20}$, $Er_{30}Ni_{50}Sn_{20}$, $Er_{15}Ni_{60}Sn_{25}$, $Er_2Ni_3Sn_2$, ErNiSn, $ErNiSn_2$, $ErNiSn_4$, Er_2NiSn_6, $Er_{20}Ni_{10}Sn_{70}$. За винятком сполуки $ErNi_{5-x}Sn_{1+x}$, всі станіди системи утворюються при постійному складі.

Система Lu-Ni-Sn вивчена при 770 K (0-50 ат. % Sn) і 670 K (вище 50 ат. % Sn) (рис. 1.11*б*). Згідно даних роботи [53] в системі утворюється 10 тернарних сполук: Lu_6Ni_2Sn, Lu_2Ni_2Sn, $LuNi_5Sn$, $LuNi_4Sn$, $LuNi_2Sn$, $LuNi_{2-x}Sn$, $LuNiSn_4$, LuNiSn, $LuNiSn_2$, Lu_2NiSn_6. На основі сполуки $LuNi_2$ (СТ $MgCu_2$) утворюється твердий розчин заміщення до 5 ат. % Sn.



а *б*

Рисунок 1.11. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Dy–Ni–Sn (*а*) та Lu-Ni-Sn (*б*).

Таблиця 1.9

Кристалографічні характеристики сполук систем *R*-Ni-Sn

Сполука	СТ	ПГ	Періоди гратки, нм			Літ.
			a	*b*	*c*	
1	2	3	4	5	6	7
$Y_{12}Ni_6Sn$	$Sm_{12}Ni_6In$	*Im*-3	0,9720			54
$YNi_{4,85}Sn$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	*Pnnm*	1,6108	1,0238	0,4877	55
YNi_3Sn_2	$HoGa_{2,4}Ni_{2,6}$	*P*6/*mmm*	0,9151		0,4253	56
YNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7121	0,4427	0,7649	57
$YNiSn_2$	$LuNiSn_2$	*Pnma*	1,60115	0,44139	1,45757	58
$YNi_{2,92}Sn_{6,07}$	$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	*Im*3	1,1837			59
$LaNi_5Sn$	$CeNi_5Sn$	$P6_3/mmc$	0,4971		1,999	60
$LaNi_4Sn_2$	KAu_4Sn2	*I*4-*c*2	0,7766		0,7851	61
$La_5Ni_{1,5}Sn_{1,5}$	Cr_5B_3	*I*4/*mcm*	0,8117		1,392	44, 45
LaNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7652	0,4648	0,7586	57
$LaNi_2Sn_2$	$CaBe_2Ge_2$	*P*4/*nmm*	0,4461		1,019	62
$LaNiSn_2$	$CeNiSi_2$	*Cmcm*	0,4513	1,781	0,4513	63, 64
$La_3Ni_2Sn_7$	$La_3Co_2Sn_7$	*Cmmm*	0,4584	2,751	4,587	65
$La_9Ni_{24}Sn_{49}$	$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	*Im*3	1,1965			59
$CeNi_5Sn$	$CeNi_5Sn$	$P6_3/mmc$	0,49049		1,9731	66
Ce_2Ni_2Sn	Mo_2NiB_2	*Immm*	0,43936	0,57396	0,85967	67
$CeNi_4Sn_2$	KAu_4Sn2	*I*4-*c*2	0,7753		0,7869	61
$Ce_5Ni_{1,5}Sn_{1,5}$	Cr_5B_3	*I*4/*mcm*	0,7975		1,359	44, 45
CeNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7523	0,4592	0,7561	57
$CeNi_2Sn_2$	$CaBe_2Ge_2$	*P*4/*nmm*	0,4436		1,014	62
$CeNi_2Sn_2$	$LaPt_2Ge_2$	$P2_1$	0,4438	0,4407	1,0108 β = 91,4°	68
$CeNiSn_2$	$CeNiSi_2$	*Cmcm*	0,4485	1,774	0,4485	63
$Ce_3Ni_2Sn_7$	$La_3Co_2Sn_7$	*Cmmm*	0,4565	2,731	4,565	65
$Ce_9Ni_{24}Sn_{49}$	$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	*Im*3	1,1933			59
$Pr_{12}Ni_6Sn$	$Sm_{12}Ni_6In$	*Im*-3	0,9963			54

Продовження табл. 1.9

1	2	3	4	5	6	7
$PrNi_5Sn$	$CeNi_5Sn$	*P*6$_3$/*mmc*	0,4925		1,984	60
$PrNi_4Sn_2$	KAu_4Sn2	*I*4-*c*2	0,7728		0,7898	61
$Pr_5Ni_{1,5}Sn_{1,5}$	Cr_5B_3	*I*4/*mcm*	0,7947		1,367	44,45
PrNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7442	0,4551	0,7661	57
$PrNi_2Sn_2$	$CaBe_2Ge_2$	*P*4/*nmm*	0,4429		1,013	62
$PrNiSn_2$	$CeNiSi_2$	*Cmcm*	0,4543	1,753	0,4472	63, 64
$Pr_3Ni_2Sn_7$	$La_3Co_2Sn_7$	*Cmmm*	0,4540	2,723	4,541	65
$Pr_9Ni_{24}Sn_{49}$	$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	*Im*3	1,1903			59, 69
$Nd_{12}Ni_6Sn$	$Sm_{12}Ni_6In$	*Im*-3	0,99406			54
Nd_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	*Immm*	0,9271	0,9205	0,9959	49
$NdNi_5Sn$	$CeNi_5Sn$	*P*6$_3$/*mmc*	0,4923		1,973	60
Nd_2Ni_2Sn	W_2CoB_2	*Immm*	0,4360	0,5695	0,8498	70
$NdNi_4Sn_2$	KAu_4Sn_2	*I*4-*c*2	0,7707		0,7903	61
$Nd_5Ni_{1,5}Sn_{1,5}$	Cr_5B_3	*I*4/*mcm*	0,7924		1,367	44, 45
NdNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7305	0,4523	0,7740	57
$NdNi_2Sn_2$	$CaBe_2Ge_2$	*P*4/*nmm*	0,4411		1,012	62
$NdNiSn_2$	$CeNiSi_2$	*Cmcm*	0,4495	1,755	0,4496	63, 64
$Nd_3Ni_2Sn_7$	$La_3Co_2Sn_7$	*Cmmm*	0,4524	2,710	4,524	65
$Nd_9Ni_{24}Sn_{49}$	$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	*Im*3	1,1892			59
$Sm_{12}Ni_6Sn$	$Sm_{12}Ni_6In$	*Im*-3	0,9893			54
$SmNi_{5-x}Sn_{1+x}$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	*Pnnm*	1,6155	1,0276	0,4705	55
$Sm_3Ni_8Sn_4$	$Lu_3Co_{7,77}Sn_4$	*P*6$_3$*mc*	0,89241		0,75052	71
$SmNi_4Sn_2$	KAu_4Sn_2	*I*4-*c*2	0,7666		0,7851	61
$SmNi_3Sn_2$	$HoGa_{2,4}Ni_{2,6}$	*P*6/*mmm*	0,9207		0,4280	56
SmNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7277	0,4501	0,7675	57
$SmNi_2Sn_2$	$CaBe_2Ge_2$	*P*4/*nmm*	0,4391		1,009	62
$SmNi_{0,52}Sn_{1,71}$	$CeNiSi_2$	*Cmcm*	0,4469	1,659	0,4378	63, 64
$Sm_9Ni_{24}Sn_{49}$	$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	*Im*3	1,1871			59, 69
Sm_2NiSn_4	Sm_2NiSn_4	*Pnma*	1,6878	0,44490	0,8915	72

Продовження табл. 1.9

1	2	3	4	5	6	7
$Eu_2Ni_{1,49}Sn_5$	$Eu_2Ni_{1,49}Sn_5$	*Cmcm*	0,46603	3,8431	0,46292	73
$Gd_{12}Ni_6Sn$	$Sm_{12}Ni_6In$	*Im*-3	0,9863			54
Gd_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	*Immm*	0,9480	0,9658	1,0023	74
$GdNi_{5-x}Sn_{1+x}$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	*Pnnm*	1,6152	1,0276	0,4892	55
Gd_2Ni_2Sn	W_2CoB_2	*Immm*	0,4294	0,5638	0,8390	70
$Gd_2Ni_7Sn_3$	$Dy_2Ni_7Sn_3$	*Cmca*	0,86341	2,3779	0,75553	50
$Gd_3Ni_8Sn_4$	$Lu_3Co_{7,77}Sn_4$	$P6_3mc$	0,89003		0,74711	71
$GdNi_3Sn_2$	$HoGa_{2,4}Ni_{2,6}$	*P*6/*mmm*	0,9197		0,4271	56
GdNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7198	0,4469	0,7671	57
$GdNi_2Sn_2$	$CaBe_2Ge_2$	*P*4/*nmm*	0,4369		0,9709	44, 45
$GdNi_2Sn_2$	$LaPt_2Ge_2$	$P12_11$	0,4367	0,4365	0,9700 β = 90,22°	50
$Gd_3Ni_4Sn_6$	$Ce_3Pd_4Sn_6$	*Pnma*	1,5221	0,4361	1,4406	50
$GdNiSn_2$	$LuNiSn_2$	*Pnma*	1,6131	0,4434	1,4670	75
$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	*Im*3	1,1854			59
$GdNiSn_4$	$LuNiSn_4$	*Ammm*	0,4410	2,8325	0,4369	76
$Tb_{12}Ni_6Sn$	$Sm_{12}Ni_6In$	*Im*-3	0,9837			54
Tb_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	*Immm*	0,9397	0,9596	0,9989	74
$TbNi_{5-x}Sn_{1+x}$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	*Pnnm*	1,6122	1,0233	0,4884	55
Tb_2Ni_2Sn	W_2CoB_2	*Immm*	0,4278	0,5614	0,8332	70
$TbNi_3Sn_2$	$HoGa_{2,4}Ni_{2,6}$	*P*6/*mmm*	0,9157		0,4264	56
TbNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7138	0,4450	0,7660	57
$TbNiSn_2$	$LuNiSn_2$	*Pnma*	1,6062	0,4425	1,4605	75
$Tb_9Ni_{24}Sn_{49}$	$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	*Im*3	1,1965			59, 69
$TbNiSn_4$	$LuNiSn_4$	*Ammm*	0,4403	2,8179	0,4363	76
Dy_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	*Immm*	0,9349	0,9515	0,9925	74
$DyNi_{5-x}Sn_{1+x}$	$CeCu_{4,38}In_{1.62}$	*Pnnm*	1,6102	1,0227	0,4875	55
Dy_2Ni_2Sn	W_2CoB_2	*Immm*	0,4247	0,5615	0,8273	70
$Dy_2Ni_7Sn_3$	$Dy_2Ni_7Sn_3$	*Cmca*	0,85964	2,36415	0,75383	77

Продовження табл. 1.9

1	2	3	4	5	6	7
$DyNi_{2-x}Sn$	$YbNi_{2-x}Sn$	$P6_3/mmc$	0,44128		1,5417	51
$DyNi_3Sn_2$	$HoGa_{2,4}Ni_{2,6}$	$P6/mmm$	0,9155		0,4264	78
DyNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7088	0,4435	0,7655	57
$DyNiSn_2$	$LuNiSn_2$	*Pnma*	1,6029	0,4415	1,4556	75
$Dy_4Ni_{12}Sn_{25}$	$Ce_4Pt_{12}Sn_{25}$	*Im*3	1,18399			79
$DyNiSn_4$	$LuNiSn_4$	*Ammm*	0,4397	2,8100	0,4362	55
Dy_2NiSn_6	Lu_2NiSn_6	*Cmmm*	0,43130	2,24812	0,43817	51
Ho_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	*Immm*	0,9309	0,9486	0,9879	74
HoNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7050	0,4422	0,7629	57
$HoNi_{5-x}Sn_{1+x}$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	*Pnnm*	1,6103	1,0210	0,4870	55
$HoNiSn_2$	$LuNiSn_2$	*Pnma*	1,6000	0,4404	1,4503	75
$HoNiSn_4$	$LuNiSn_4$	*Ammm*	0,4395	2,8011	0,4359	75
Ho_2NiSn_6	Lu_2NiSn_6	*Cmmm*	0,4305	2,2421	0,4387	80
Er_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	*Immm*	0,9245	0,9417	0,9819	74
$ErNi_{5-x}Sn_{1+x}$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	*Pnnm*	1,6047	1,0201	0,4851	55
ErNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7012	0,4410	0,7615	57
$ErNiSn_2$	$LuNiSn_2$	*Pnma*	1,5986	0,4399	1,4470	75
$ErNiSn_4$	$LuNiSn_4$	*Ammm*	0,4390	2,7925	0,4357	76
Er_2NiSn_6	Lu_2NiSn_6	*Cmmm*	0,4311	2,2411	0,4379	80
Tm_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	*Immm*	0,9233	0,9408	0,9805	74
$TmNi_{5-x}Sn_{1+x}$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	*Pnnm*	1,6025	1,0178	0,4851	55
TmNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,6977	0,4401	0,7614	57
$TmNiSn_2$	$LuNiSn_2$	*Pnma*	1,5979	0,4382	1,4409	75
$TmNiSn_4$	$LuNiSn_4$	*Ammm*	0,4395	2,7892	0,4363	76
Tm_2NiSn_6	Lu_2NiSn_6	*Cmmm*	0,4299	2,2300	0,4369	80
$YbNi_{5-x}Sn_{1+x}$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	*Pnnm*	1,5779	1,0159	0,4837	55
$Yb_{1-x}Ni_4Sn_{1+x}$	$MgCu_4Sn$	*F*-43*m*	0,6987			81, 82
$YbNi_{2-x}Sn$	$YbNi_{2-x}Sn$	$P6_3/mmc$	0,4424		1,5232	83
$YbNi_2Sn$	$MnCu_2Al$	*Fm*3*m*	0,6355			81

Закінчення табл. 1.9

1	2	3	4	5	6	7
YbNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,6960	0,4396	0,7597	57
$Yb_5Ni_4Sn_{10}$	$Sc_5Co_4Si_{10}$	*P*4/*mbm*	1,3785		0,4492	84
$Yb_7Ni_4Sn_{13}$	$Yb_7Co_4InGe_{12}$	*P*4/*m*	1,11429		0,45318	84
Lu_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	*Immm*	0,9141	0,9279	0,9710	74
$LuNi_5Sn$	$CeCu_5Au$	*Pnma*	0,79841	0,48328	1,01907	85
$LuNi_4Sn$	$MgCu_4Sn$	*F*-43*m*	0,6981			81
$LuNi_2Sn$	$MnCu_2Al$	*Fm*3*m*	0,6345			81
Lu_2Ni_2Sn	Mo_2FeB_2	*P*4/*mbm*	0,7238		0,3602	53
$LuNi_{2-x}Sn$	$YbNi_{2-x}Sn$	$P6_3/mmc$	0,44035		1,51289	53
LuNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,6916	0,4386	0,7589	57
$LuNiSn_2$	$LuNiSn_2$	*Pnma*	1,5944	0,4361	1,4345	75
$LuNiSn_4$	$LuNiSn_4$	*Ammm*	0,4386	2,7742	0,4353	76
Lu_2NiSn_6	Lu_2NiSn_6	*Cmmm*	0,4305	2,2421	0,4387	80

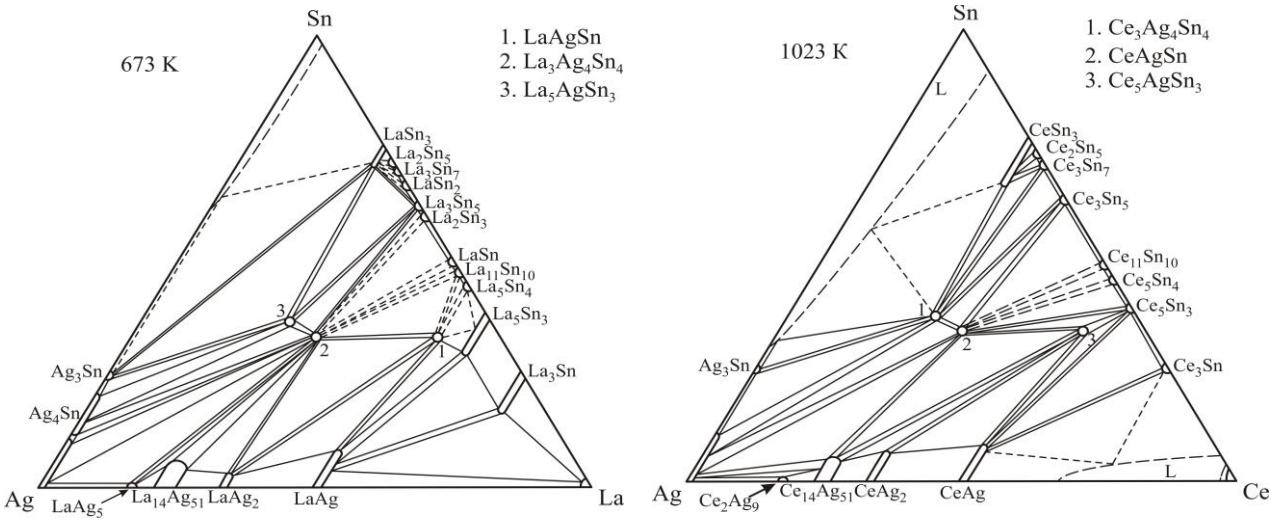
1.2.2. Системи *R*-Ag-Sn

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем *R*-Ag-Sn в повному концентраційному інтервалі на даний час побудовані для *R* – La, Ce, Pr, Nd, Dy, Er, Yb і Lu, в інших системах досліджувалися окремі сполуки з метою дослідження їхніх структур та фізичних властивостей. Кристалографічні характеристики ізоструктурних сполук систем *R*-Ag-Sn наведені в табл. 1.10.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи La-Ag-Sn побудований при температурі 673 K [86] (рис. 1.12*а*). У системі утворюються три тернарні сполуки LaAgSn, $La_3Ag_4Sn_4$ та La_5AgSn_3. На основі бінарних сполук LaAg, $LaAg_2$ і $La_{14}Ag_{51}$ утворюються тверді розчини заміщення до 9 ат. %, 3 ат. % і 6 ат. % Sn, відповідно. Розчинність арґентуму в бінарних сполуках La_5Sn_3 і La_3Sn становить 9 ат. %, для $LaSn_3$ – 4,7 ат. %.

Діаграма фазових рівноваг потрійної системи Ce-Ag-Sn побудована при 1023 K [87] (рис. 1.12*б*). В системі утворюються три тернарні сполуки: CeAgSn, Ce_5AgSn_3, $Ce_3Ag_4Sn_4$. Розчинність Sn у бінарній сполуці $Ce_{14}Ag_{51}$

становить 5 ат. %, дві інші бінарні сполуки, $CeAg_2$ та CeAg, розчиняють 7 та 8 ат. % Sn, відповідно. На основі бінарного станіду $CeSn_3$ утворюється твердий розчин заміщення протяжністю 10 ат. % Ag.

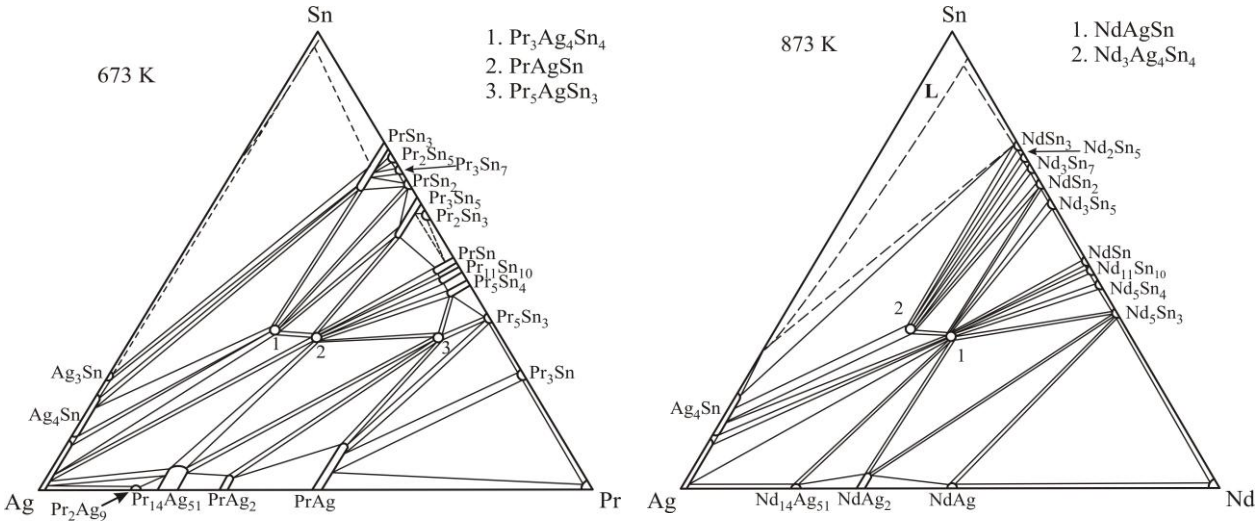


а *б*

Рисунок 1.12. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем La-Ag-Sn (*а*) та Ce-Ag-Sn (*б*).

Система Pr-Ag-Sn досліджена при температурі 673 K в повному концентраційному інтервалі [84] (рис. 1.13*а*). У системі утворюються три тернарні сполуки PrAgSn, Pr_5AgSn_3 та $Pr_3Ag_4Sn_4$. Бінарні сполуки $PrSn_3$ та PrAg розчиняють до 10 ат. % Ag і Sn, відповідно. Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках систем Pr-Ag і Pr-Sn сягає до 5 ат. % Sn і Ag.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Nd-Ag-Sn побудований при температурі 873 K [89] (рис. 1.13*б*). У системі утворюються дві тернарні сполуки NdAgSn та $Nd_3Ag_4Sn_4$.

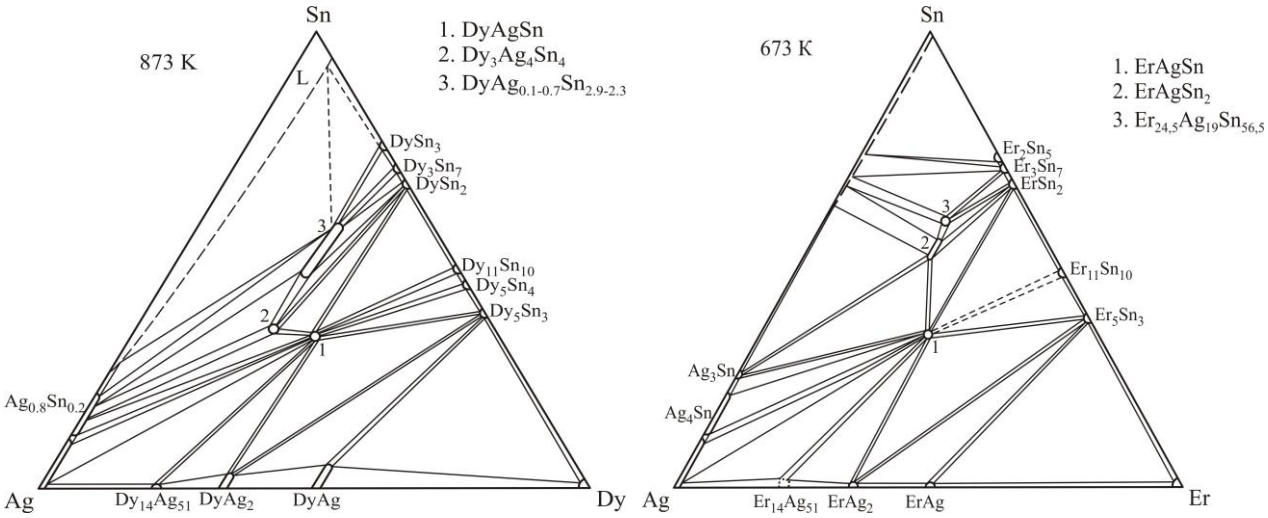


а *б*

Рисунок 1.13. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Pr-Ag-Sn (*а*) та Nd-Ag-Sn (*б*).

Діаграма фазових рівноваг потрійної системи Dy-Ag-Sn побудована при 870 K у повному концентраційному інтервалі [90] (рис. 1.14*а*). В системі утворюються три тернарні сполуки: DyAgSn, $Dy_3Ag_4Sn_4$ і $DyAgSn_2$. Сполука $DyAgSn_2$ характеризується областю гомогенності до 8 ат. % Sn. Розчинність Sn у бінарних сполуках $DyAg_2$ та DyAg становить 3 та 5 ат. %, відповідно.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Er-Ag-Sn при 673 K побудований у повному концентраційному інтервалі [91] (рис. 1.14*б*). В системі утворюються три тернарні сполуки: ErAgSn, $ErAgSn_2$ і $Er_{24,5}Ag_{19}Sn_{56,5}$.

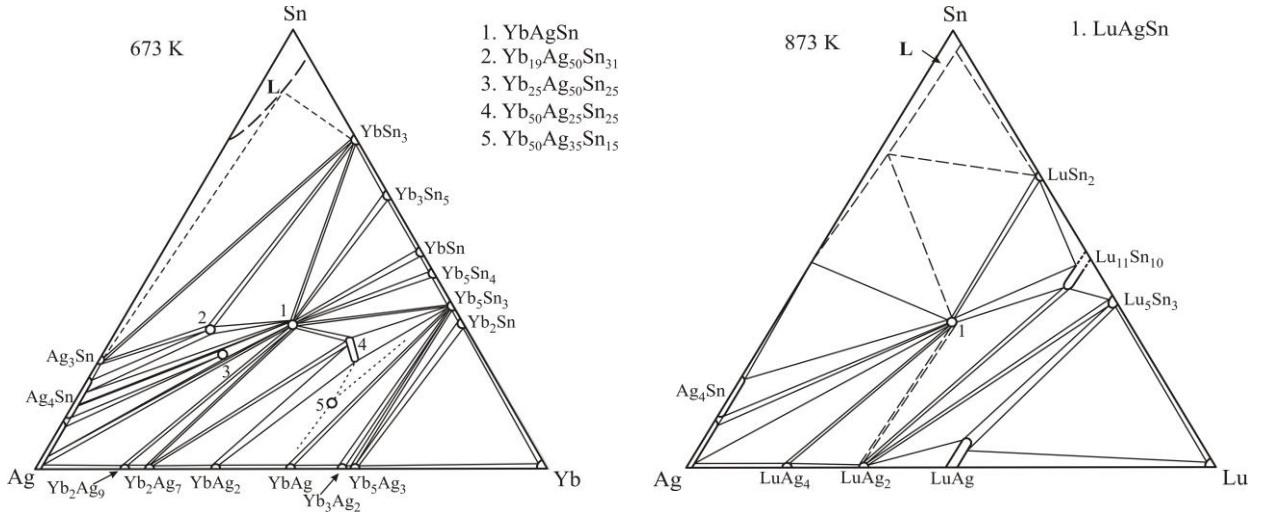


а *б*

Рисунок 1.14. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Dy-Ag-Sn (*а*) Er-Ag-Sn (*б*).

Система Yb-Ag-Sn досліджена за температури 673 K у повному концентраційному інтервалі [92] (рис. 1.15*а*). При температурі дослідження в системі утворюються п’ять тернарних сполук. Кристалічна структура встановлена тільки для сполуки YbAgSn, тоді як для решти сполук структура не вивчалася. Фаза складу $Yb_{50}Ag_{25}Sn_{25}$ характеризується невеликою областю гомогенності до складу $Yb_{46}Ag_{24}Sn_{30}$.

Діаграма фазових рівноваг системи Lu-Ag-Sn побудована при 873 K [93] (рис. 1.15*б*). В системі підтверджено існування тернарної сполуки LuAgSn у вигляді низькотемпературної модифікації (CT ZrNiAl). У праці [89] повідомляється про існування високотемпературної модифікації даної сполуки, яка кристалізується в структурному типі NdPtSb. На основі бінарних сполук $Lu_{11}Sn_{10}$ та LuAg утворюються тверді розчини заміщення до 7 і 5 ат. % Ag і Sn, відповідно.



а *б*

Рисунок 1.15. Ізотермічний переріз діаграм стану систем Yb-Ag-Sn (*а*) та Lu-Ag-Sn (*б*).

Таблиця 1.10

Кристалографічні характеристики сполук систем *R*-Ag-Sn

Сполука	ПГ	СТ	Періоди ґратки, нм			Літ.
			a	*b*	*c*	
1	2	3	4	5	6	7
YAgSn	$P6_3mc$	LiGaGe	0,4683	–	0,7372	95
$Y_3Ag_4Sn_4$	*Immm*	$Gd_3Cu_4Ge_4$	1,5211	0,7308	0,4567	96
$YAgSn_2$	*Pm-3m*	Cu_3Au	0,45636	–	–	97
LaAgSn	$P6_3/mmc$	$CaIn_2$	0,4799	–	0,7777	86
$La_3Ag_4Sn_4$	*Immm*	$Gd_3Cu_4Ge_4$	1,56955	0,73399	0,45835	86
La_5AgSn_3	$P6_3/mcm$	Hf_5CuSn_3	0,06827	–	0.68847	86
CeAgSn	$P6_3/mmc$	$CaIn_2$	0,4784	–	0,7749	87
$Ce_3Ag_4Sn_4$	*Immm*	$Gd_3Cu_4Ge_4$	1,5528	0,7363	0,4682	87
Ce_5AgSn_3	$P6_3/mcm$	Ti_5Ga_4	0,9572	–	0,6728	87
PrAgSn	$P6_3mc$	LiGaGe	0,4768	–	0,7656	88
$Pr_3Ag_4Sn_4$	*Immm*	$Gd_3Cu_4Ge_4$	1,54305	0,73363	0,46501	88
Pr_5AgSn_3	$P6_3/mcm$	Hf_5CuSn_3	0,9511	–	0,6721	88
NdAgSn	$P6_3/mmc$	$CaIn_2$	0,4754	–	0,7593	89
$Nd_3Ag_4Sn_4$	*Immm*	$Gd_3Cu_4Ge_4$	1,54051	0,73378	0,46321	89

Продовження таблиці 1.10

1	2	3	4	5	6	7
SmAgSn	*P*6$_3$/*mmc*	CaIn$_2$	0,4732	–	0,7495	98
Sm$_3$Ag$_4$Sn$_4$	*Immm*	Gd$_3$Cu$_4$Ge$_4$	1,54091	0,7308	0,46397	99
EuAgSn	*Imma*	KHg$_2$	0,4881	0,7684	0,8373	100
GdAgSn	*P*6$_3$*mc*	LiGaGe	0,53825	–	0,44453	98
Gd$_3$Ag$_4$Sn$_4$	*Immm*	Gd$_3$Cu$_4$Ge$_4$	0,45658	0,730063	1,52210	99
Gd(Ag,Sn)$_3$	*Pm*-3*m*	Cu$_3$Au	0,46039-0,46217	–	–	97
TbAgSn	*P*6$_3$/*mmc*	CaIn$_2$	0,4695	–	0,7372	101
Tb$_3$Ag$_4$Sn$_4$	*Immm*	Gd$_3$Cu$_4$Ge$_4$	1,4575	0,6887	0,5012	99
TbAgSn$_2$	*Pm*-3*m*	Cu$_3$Au	0,45504	–	–	97
DyAgSn	*P*6$_3$/*mmc*	CaIn$_2$	0,4691	–	0,7337	98
Dy$_3$Ag$_4$Sn$_4$	*Immm*	Gd$_3$Cu$_4$Ge$_4$	1,51225	0,72887	0,45316	99
DyAgSn$_2$	*Pm*-3*m*	Cu$_3$Au	0,45310	–	–	97
HoAgSn	*P*6$_3$/*mmc*	CaIn$_2$	0,4672	–	0,7319	101
Ho$_3$Ag$_4$Sn$_4$	*Immm*	Gd$_3$Cu$_4$Ge$_4$	1,50945	0,72815	0,45195	96
HoAgSn$_2$	*Pm*-3m	Cu$_3$Au	0,45172	–	–	97
ErAgSn	*P*6$_3$/*mmc*	CaIn$_2$	0,4661	–	0,7291	98
ErAgSn$_2$	*Pm*-3*m*	Cu$_3$Au	0,45343	–	–	97
TmAgSn	*P*-62*m*	ZrNiAl	0,7264	–	0,44	95
YbAgSn	*P*3*m*1	CaLiSn	0,4879	–	1,1121	92
LuAgSn (нтм)	*P*-62*m*	ZrNiAl	0,72	–	0,44	95
LuAgSn (втм)	*P*6$_3$*mc*	NdPtSb	0,4635	–	0,7232	94

1.3. Фізичні властивості тернарних сполук систем {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn.

Для окремих сполук, які утворюються в системах {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn, досліджувались фізичні властивості. Огляд магнітних та електричних властивостей окремих тернарних станідів Sm і Ho з нікелем і аргентумом приведено в працях [44, 45], проте, згідно приведених даних, для більшості сполук фізичні властивості досліджувались в інтервалі температур

78-300 K, що не дало змогу встановити наявність чи відсутність магнітного впорядкування за нижчих температур. Згідно праць [44, 45] сполука Ho_2NiSn_6 є парамагнетиком Кюрі-Вейса в температурному інтервалі 78-293 K та характеризується парамагнітною температурою Кюрі θ_p = 0 K, але не виключено, що при нижчих температурах цей станід може магнітно впорядковуватись. Питомий електропір сполуки Ho_2NiSn_6 змінюється лінійно з температурою, а значення термо-е.р.с. практично не залежать від температури в інтервалі 78-300 K. Вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості сполуки $SmNi_2Sn_2$ при 90-300 K показали, що в інтервалі температур 225-300 K магнітна сприйнятливість не змінюється з температурою, а нижче 225 K значення магнітної сприйнятливості зростають [44, 45].

Магнітні властивості сполук $SmNi_5Sn$ і $HoNi_5Sn$ досліджені в інтервалі температур 4,5–300 K [55]. Встановлено, що для обох сполук наявне магнітне впорядкування за температур 24 і 35 K, відповідно. Вище температури впорядкування температурна залежність магнітної сприйнятливості сполуки $HoNi_5Sn$ відповідає закону Кюрі-Вейса з парамагнітною температурою Кюрі θ_p=-3 K. Температурна залежність магнітної сприйнятливості сполуки $SmNi_5Sn$ в парамагнітній області описується модифікованим законом Кюрі-Вейса за значення $\chi_0 \approx 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ см^3/г.

Для сполуки HoNiSn досліджено магнітну сприйнятливість в інтервалі температур 78-293 K [44, 45] та встановлено, що вона є парамагнетиком Кюрі-Вейса (θ_p= –2 K). Дослідження з використанням нейтронної дифракції [102] показали, що сполука впорядковується антиферомагнітно при T_N=4,2 K і характеризується модульованою магнітною структурою за температури 1,4 K. Для станіду SmNiSn встановлено антиферомагнітне впорядкування за температури T_N=9,4 K і другий магнітний перехід при 4,4 K [103]. В парамагнітній області сполука характеризується парамагнетизмом Ван-Флека.

Магнітні властивості сполуки $HoNiSn_4$ вивчались в інтервалі

температур 1,5-300 K [76]. Даний інтерметалід впорядковується антиферомагнітно при T_N = 11,6 K, а вище цієї температури є парамагнетиком Кюрі-Вейса (θ_p = −13 K). Хід температурної залежності питомого електропору сполуки в інтервалі температур 4-300 K засвідчує металічний тип провідності.

За результатами дослідження магнітних і електричних властивостей сполука $SmNi_3Sn_2$ характеризується наявністю антиферомагнітного впорядкування нижче температури 5 K, зумовленого локалізованими станами іонів Sm^{3+}, і металічним типом провідності в інтервалі температур 4-300 K [78, 104].

У праці [69] приведені результати дослідження магнітних та електричних властивостей інтерметаліду $Sm_9Ni_{24}Sn_{49}$. Температурна залежність магнітної сприйнятливості сполуки вище 15 K описується модифікованим законом Кюрі-Вейса з параметрами $\mu_{еф.}$=0,70$\mu_Б$/Sm, θ_p=13,4 K і χ_0=8,02·10^{-4} $см^3$/моль. Хід температурної залежності питомого електроопору в інтервалі температур 4,2-300 K засвідчує металічний тип провідності сполуки $Sm_9Ni_{24}Sn_{49}$.

Магнітні та електричні властивості сполуки $SmNi_4Sn_2$ описані в праці [105]. Встановлено, що станід впорядковується антиферомагнітно при T_N=54,5 K, а у парамагнітній області температурна залежність магнітної сприйнятливості не відповідає закону Кюрі-Вейса. Наявність магнітного переходу підтверджена вимірюваннями питомої теплоємності і питомого електроопору. Температурна залежність питомого електроопору цієї сполуки є характерною для металічного типу провідності.

Дослідження сполуки $HoNiSn_2$ методами вимірювання магнітних властивостей (1,8-300 K) і нейтронної дифракції описано в праці [106]. Встановлено, що сполука $HoNiSn_2$ зазнає антиферомагнітного впорядкування при T_N = 2,2 K, вище цієї температури залежність магнітної сприйнятливості від температури слідує закону Кюрі-Вейса (θ_p=−7,9 K). За результатами нейтронної дифракції встановлено, що магнітні моменти атомів Ho

утворюють колінеарну антиферомагнітну структуру з різними значеннями магнітних моментів у кожній підґратці. За результатами нейтронографічного дослідження фази $HoNi_xSn_2$ встановлено наявність антиферомагнітного впорядкування з температурою T_N=6,6 K [107] і існування колінеарної магнітної структури за температури 1,5 K, яка описується хвильовим вектором ***k***=(1/2, 1/2, 0).

Магнітні та електричні властивості сполук SmAgSn і HoAgSn описані в працях [101, 108, 109]. Встановлено, що обидві сполуки впорядковуються антиферомагнітно з температурами Нееля 28 і 9,5 K, відповідно. Вище температури впорядкування температурна залежність магнітної сприйнятливості станіду HoAgSn відповідає закону Кюрі-Вейса, а для станіду SmAgSn залежність χ^{-1}(T) є нелінійною. Методом нейтронографії встановлено [109], що сполука HoAgSn характеризується колінеарною антиферомагнітною структурою, магнітні моменти в якій напрямлені вздовж гексагональної осі. Температурні залежності питомого електроопору сполук SmAgSn і HoAgSn в температурному інтервалі 4,2-300 K є характерними для металічного типу провідності. Значення термо-е.р.с. обох сполук позитивні і зростають лінійно з температурою.

Згідно [110] магнітні властивості сполуки $Sm_3Ag_4Sn_4$ досліджувались в температурному інтервалі 5–300 K. За температури 9 K встановлено існування антиферомагнітного переходу, вище температури якого температурна залежність магнітної сприйнятливості не описується законом Кюрі-Вейса. Антиферомагнітне впорядкування станіду підтверджено лінійною залежністю намагніченості від величини магнітного поля. За результатами дослідження сполуки $Sm_3Ag_4Sn_4$ з використанням спектроскопії Месбауера і нейтронної дифракції підтверджено антиферомагнітне впорядкування станіду, проте значення температури Нееля є вищим і становить 26 K [110].

1.4. Висновки з літературного огляду

- Виходячи з літературного огляду подвійних систем {Sm, Ho}-Sn, {Sm, Ho}-Ni, Ni-Sn, {Sm, Ho}-Ag і Ag-Sn, що обмежують досліджувані потрійні системи, можна зробити певні висновки. Для цих подвійних систем побудовані діаграми стану в повному концентраційному інтервалі та приведені кристалографічні характеристики сполук цих систем (для сполук Sm_3Ni_2, Sm_7Sn_3, Ho_4Sn_5 та $SmAg_2$ структура невідома). Системи {Sm, Ho}-Sn і {Sm, Ho}-Ni характеризуються більшою кількістю сполук у порівнянні з системами Ni-Sn, {Sm, Ho}-Ag і Ag-Sn. Вивчаючи діаграми стану описаних подвійних систем, можна зауважити, що основна кількість сполук утворюється в області 37–75 ат. % Sn для систем {Sm, Ho}-Sn і 25-90 ат. % Ni для {Sm, Ho}-Ni. Система Ni-Sn особлива тим, що кожна сполука характеризується областю гомогенності і поліморфним перетворенням (окрім Ni_3Sn_4). Діаграми стану систем {Sm, Ho}-Ag і Ag-Sn не виділяються великою кількістю сполук і тільки сполуки складу 14:51 мають невелику область гомогенності.

- Отож, судячи з характеру фазових рівноваг, кількості утворюваних сполук та їх температурних меж існування в подвійних системах, можна передбачити якими будуть потрійні системи. Наші прогнози підтверджуються і аналізом ізотермічних перерізів діаграм стану досліджених споріднених потрійних систем. Головною відмінністю проаналізованих систем *R*-Ni-Sn і *R*-Ag-Sn є кількість тернарних сполук. У системах з аргентумом утворюється максимум чотири сполуки, а у системах з нікелем 8–14 тернарних сполук. Бінарні сполуки систем {Ni, Ag}-Sn практично не розчиняють третього компоненту. Низька температура плавлення олова (505,1 K) ускладнює дослідження фазових рівноваг усіх діаграм стану систем *R*-{ Ni, Ag}-Sn в області 80 і більше ат. % Sn.

- Структурні типи, в яких кристалізуються тернарні станіди систем *R*-Ni-Sn і *R*-Ag-Sn, є досить різноманітними. Найбільш поширеними структурними типами в системах *R*-Ni-Sn є TiNiSi, $CeCu_{4,38}In_{1,62}$, $LuNiSn_2$ та

$GdNi_{2,67}Sn_{5,44}$. Варто зазначити, що сполуки з високим вмістом перехідного елементу, які утворюються в системах з Ni, кристалізуються в структурних типах, що є похідними від структури $CaCu_5$, або містять її фрагменти.

- В досліджених системах *R*-Ag-Sn найбільш характерними є сполуки еквіатомного складу *R*AgSn, для яких реалізуються структурні типи $CaIn_2$ (для La, Ce, Nd, Sm, Gd-Ho), LiGaGe (для Pr), KHg_2 (для Eu), ZrNiAl (для Tm і Lu), CaLiSn (для Yb) та $R_3Ag_4Sn_4$ зі структурою типу $Gd_3Cu_4Ge_4$. Тернарні станіди структурного типу Hf_5CuSn_3 характерні тільки для РЗМ підгрупи Ce.

- Огляд фізичних властивостей відомих сполук систем {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn, вказує, що вони перш за все цікаві своїми магнітними властивостями. Практично усі досліджені сполуки характеризуються наявністю магнітного впорядкування за низьких температур, серед яких найвищі температури впорядкування властиві станідам Sm_2Ni_2Sn і $Sm_{12}Ni_6Sn$. Вище температур магнітних переходів станіди гольмію є парамагнетиками Кюрі-Вейса. Досліджені електричні властивості деяких сполук цих систем вказують, що всі вони характеризуються металічним типом провідності.

РОЗДІЛ 2.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вихідні матеріали

Для виготовлення зразків використовувались метали, які характеризуються таким вмістом основного елементу: Самарій (СмМ-1)–99,9 мас. %, Гольмій (ГоМ-1)–99,9 мас. %.Нікель (Н0)–99,99 мас. %, Аргентум (Ср 999,9) – 99,99 мас. %, Станум (ОВЧ-000) – 99,999 мас. %, Ітрій (ИтМ-1)–99,8 мас. %, Неодим (НМ-1)–99,9 мас. %, Гадоліній (ГдМ-1)–99,9 мас. %, Тербій (ТбМ-1)–99,9 мас. %, Диспрозій (ДиМ-1)–99,9 мас. %, Ербій (ЕрМ-1)–99,9 мас. %, Тулій (ТуМ-1)–99,9 мас. %, Ітербій (ИтбМ-1)–99,9 мас. %, Лютецій (ЛюМ-1)–99,9 мас. %.

2.2. Виготовлення та термічна обробка сплавів

Зразки масою 0,5–2,0 г виготовляли сплавленням шихти вихідних компонентів, зважених з точністю ±0,001 г, в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском $6 \cdot 10^4$ Па на мідному водоохолоджуваному поді (анод). В якості гетеру використовували термічно відновлений магнієм губчатий титан. Втрати шихти після плавки перевіряли повторним зважуванням зразка. Якщо маса зразка змінилася менше ніж на 1 – 2 % в порівнянні з масою шихти вихідних компонентів, то склад сплаву приймали рівним складу шихти.

Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні при 673–873 К в залежності від складу сплавів впродовж одного місяця. Відпал проводили у вакуумованих до 0,1 Па ампулах з кварцового скла у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ±10 К. Час відпалу встановлювався експериментально і становив 720 годин. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули.

2.3. Рентгенівський фазовий аналіз

Основним методом для побудови ізотермічних перерізів діаграм стану досліджуваних систем був рентгенівський аналіз [111, 112]. Для точного визначення кутів відбиття, необхідних для розрахунку параметрів елементарної комірки, і приблизних інтенсивностей інтерференцій, використовувався дифрактометр ДРОН-2.0М з характеристичним відфільтрованим випромінюванням Fe$K\alpha$ (Mn-фільтр). Дифрактометричне сканування проводилося за схемою Брегга-Брентано, при якій площина нанесеного зразку і лічильник імпульсів обертаються у горизонтальній площині навколо спільної осі гоніометра. Режим роботи підбирався з найбільш вигідним співвідношенням інтенсивності піків до фону. Отримані дифрактограми з допомогою комп'ютерної програми PowderCell [113] порівнювали з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів, бінарних і тернарних сполук.

2.4. Металографічний аналіз сплавів

Для виготовлення металографічних шліфів у латунне кільце висотою 1,0-1,5 см поміщували шматок досліджуваного зразка та заливали сплавом Вуда. Далі проводилось механічне шліфування та полірування на шліфувальному колі з використанням шліфувального паперу різної зернистості (від Р400 до Р2500).

Металографічний аналіз проводився з використанням скануючих електронних мікроскопів РЕММА 102-02, Carl Zeiss DSM 962, Zeiss Supra 55VP. Склад фаз відповідних зразків визначався з використанням електронного мікрозондового аналізу на основі енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС).

2.5. Визначення кристалічної структури сполук

Дослідження кристалічної структури сполук проводили методом порошку з використанням масиву даних, отриманих на порошковому

дифрактометрі STOE STADI P (графітовий монохроматор, Cu$K\alpha_1$ випромінювання). Розрахунки та індексування дифрактограм проводилися з використанням програми PowderCell [113] (розрахунок теоретичних дифрактограм) та пакету програм WinCSD [114] і Fullprof Suite [115] (уточнення періодів ґратки і кристалічної структури).

Візуалізацію кристалічної структури проводили з використанням програми VESTA [116]

2.6. Дослідження питомого електроопору і диференціальної термо-е.р.с.

Для дослідження температурних залежностей питомого електроопору ρ(T) і диференціальної термо-е.р.с. α(T) зразки вирізали з полікристалічних сплавів у вигляді прямокутних паралелепіпедів (1×1×4 мм^3). Температура зразків контролювалась мідь-константановими термопарами, електрорушійна сила яких і спади напруги на зразках реєструвались за допомогою цифрового універсального мікровольтметра. Для вимірювань ρ(T) і α(T) в інтервалі температур 80–400 K для охолодження і термостатування нижче кімнатної температури використовувалась посудина Дюара з рідким азотом, а для високих температур – електричний підігрів.

Температурні залежності диференціальної термо-е.р.с. α (коефіцієнта Зеебека) вимірювались відносно міді потенціометричним методом, описаним в [117]. Зразок закріплювався між мідними фіксаторами із впаяними в них двома мідь-константановими термопарами. Фіксатори одночасно служили провідниками тепла до торців зразка. За допомогою пічки, встановленій в одному з фіксаторів, на зразках створювався градієнт температури 5–10 K. Температура обох торців зразка визначалась за стандартними таблицями переводу термо-е.р.с. термопар у градуси. В якості реєструючого пристрою використовувався універсальний мікровольтметр-наноамперметр В7-21А.

Розрахунок диференціальної термо-ЕРС проводили за формулою:

$$\alpha = \frac{E}{T_2 - T_1} \qquad (2.1)$$

де E – інтегральна термо-ЕРС, поміряна на мідних вітках термопар;

T_1 і T_2 – температури “холодного” і “гарячого” країв зразка, відповідно.

Температурні залежності питомого електроопору зразків у температурному інтервалі 4,2-300 К вимірювали двозондовим методом, диференціальну термо-е.р.с. відносно міді з автоматичним записом даних на жорсткий диск комп’ютера. Для охолодження використовували гелієвий кріостат.

Питомий електроопір зразків в інтервалі температур 11-300 К вимірювався чотирьохзондовим методом, а диференціальна термо-е.р.с. – відносно міді з автоматичним записом на жорсткий диск комп’ютера. Температурні дослідження питомого електроопору зразків проводились за стандартною методикою з використанням кріостатної системи (Advanced Research Systems, США) для оптичних та електрофізичних досліджень на базі гелієвого рефрижератора замкнутого циклу, з робочим температурним діапазоном 11–300 К.

Для обчислень значень ρ, α і переводу температури використовувалась комп’ютерна програма.

2.7. Дослідження магнітних властивостей

Вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості проводилось в інтервалі температур 2-300 К і магнітних полях до 50 КОе з використанням магнетометра Quantum Design MPMS-5 SQUID. Для охолодження використовувався гелієвий термостат.

Магнітну сприйнятливість в інтервалі температур 80–300 К і за значень полів до 10 кЕрст вимірювали відносним методом Фарадея [117] з використанням термогравіметричної установки з електронною вагою ЭМ-5-ЗМП у вакуумі 0,1 Па. Контроль температури проводився каліброваною за допомогою еталонної сполуки мідь-константановою термопарою.

З температурних залежностей $\chi(T)$ ефективний магнітний момент $\mu_{еф}$ для нормальних парамагнетиків розраховувався за формулою:

$$\mu_{еф} = 2{,}828\sqrt{\chi_i \cdot M \cdot (T_i - \theta_P)},\ \mu_Б \qquad (2.2)$$

де χ_i – питома магнітна сприйнятливість, визначена в полі H_i;

M – молярна маса сполуки;

T_i – температура;

$\theta_р$ – парамагнітна температура Кюрі (параметр Вейса).

Обчислення парамагнітних температур Кюрі та $\mu_{еф}$ проводилось МНК.

Магнітні вимірювання сполук в діапазоні температур від 2 К до 300 К проводилися на полікристалічних зразках в магнітних полях до 10 Тл методом екстракції.

2.8. Термічний аналіз

Для встановлення температур та ентальпій фазових переходів використовувались методи диференціального термічного аналізу (ДТА) та диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), відповідно. В основі методу ДСК лежить вимірювання різниці кількості теплоти, яку необхідно затратити на нагрівання зразка з лінійною швидкістю у порівнянні з еталонним зразком як функції температури. У методі ДТА зразку та еталону надається однакова кількість теплоти і вимірюється різниця кінцевих температур зразка та еталону.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) проведено на термоаналізаторі LINSEIS STA PT 1600, а диференціальну скануючу калориметрію – на приладі NETZSCH STA449C Jupiter. Всі вимірюваня здійснювались в атмосфері аргону при швидкості нагрівання 10 К/хв. Втрати ваги в процесі нагрівання практично відсутні (менше 0,3%)

2.9. Розрахунок розподілу густини електронних станів

Розрахунки DFT проводилися за допомогою пакету програм Elk v2.3.22

[118] у наближенні повнопотенціального методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) з функцією обміну-кореляції в узагальненому наближенні градієнта (GGA) [119]. Релятивістські ефекти враховано з застосуванням повністю релятивістського режиму для внутрішніх станів і за допомогою скалярного релятивістського наближення [120] без спін-орбітальної взаємодії для валентних станів. Валентно-базисні набори для атомів встановлено за замовчуванням, як це передбачено в програмному коді. Візуалізація об'ємних даних проводилася за допомогою пакету VESTA [116].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1 Потрійні системи

Використовуючи методи рентгенофазового, металографічного та рентгеноспектрального аналізів побудовані повні діаграми фазових рівноваг потрійних систем Sm-Ni-Sn (при 773 K), Ho-Ni-Sn (при 673 та 873 K), Sm-Ag-Sn (при 873 K) та Ho-Ag-Sn (при 673 та 873 K).

3.1.1 Система Sm-Ni-Sn [121]

Для побудови ізотермічного перерізу діаграми стану системи Sm-Ni-Sn при 773 K було проведено рентгенофазовий аналіз 100 подвійних і потрійних зразків. Для підтвердження результатів рентгенофазового аналізу та визначення фазового складу для окремих зразків було проведено металографічний аналіз (рисунки А1). Фазовий склад зразків приведено на рисунку 3.1, а в таблиці 3.1 – фазовий склад окремих зразків згідно даних ЕДРС. Діаграма фазових рівноваг системи Sm-Ni-Sn за відповідної температури приведена на рисунку 3.2.

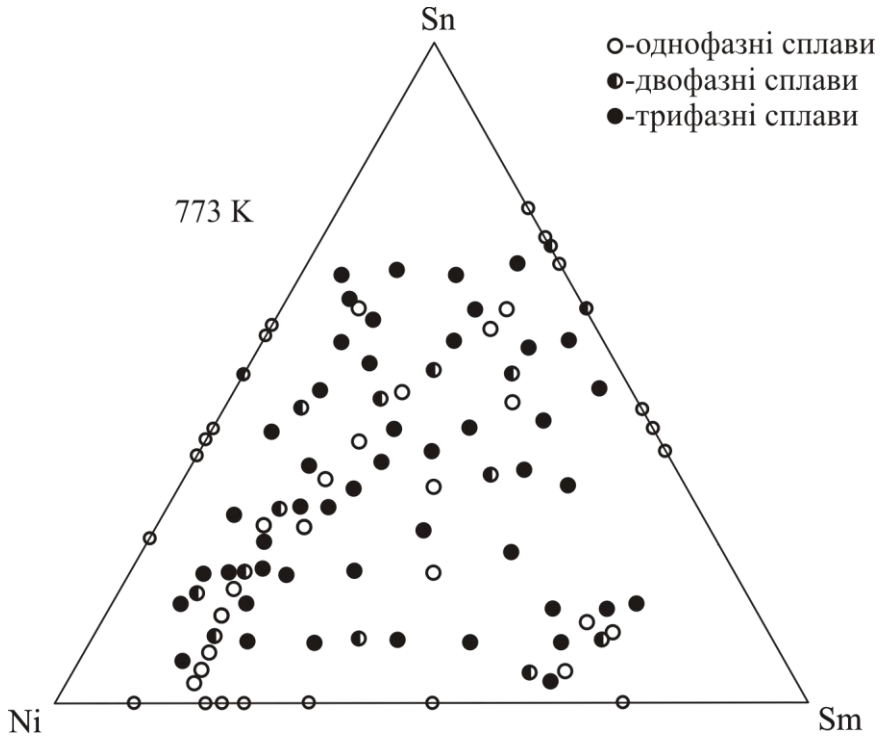


Рисунок 3.1. Фазовий і хімічний склад сплавів системи Sm-Ni-Sn при 773 K.

Таблиця 3.1

Фазовий склад окремих сплавів системи Sm-Ni-Sn при 773 К

№	Склад сплаву (ат. %)/склад сплаву згідно даних ЕДРС (ат. %)			Фази	Періоди гратки, нм
	Sm	Ni	Sn		
1	2	3	4	5	6
1	17	80	3	$SmNi_{5-x}Sn_x$	*a*=0,4926(1); *c*=0,3969(2)
2	60 60,79	35 34,36	5 4,85	$Sm_{12}Ni_6Sn$ ($Sm_{63,52}Ni_{31,53}Sn_{4,95}$)	*a*=0,9853(2)
				SmNi ($Sm_{51,48}Ni_{48,52}$)	*a*=0,3778(2); *b*=1,0365(4); *c*=0,4288(3)
3	30 29,67	60 60,22	10 10,11	SmNiSn ($Sm_{33,15}Ni_{32,97}Sn_{33,88}$)	*a*=0,7271(4); *b*=0,4511(3); *c*=0,7673(8)
				$SmNi_2$ ($Sm_{33,04}Ni_{66,96}$)	*a*=0,7228(3)
				$SmNi_3$ ($Sm_{25,03}Ni_{74,97}$)	*a*=0,5002(3); *c*=2,4592(5)
4	35 35,54	55 53,57	10 10,89	Sm_2Ni_2Sn ($Sm_{40,89}Ni_{38,73}Sn_{20,38}$)	*a*=0,4321(5); *b*=0,5355(3); *c*=0,8423(9)
				$SmNi_2$ ($Sm_{33,03}Ni_{66,97}$)	*a*=0,7227(2)
5	65	20	15	Sm_6Ni_2Sn	*a*=0,9488(3); *b*=0,9701(8); *c*=1,0027(6)
				$Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$	*a*=0,7790(3); *c*=1,3721(6)
				Sm_5Sn_3	*a*=0,9081(2); *c*=0,6598(3)
6	70 69,12	15 16,46	15 14,42	Sm_5Sn_3 ($Sm_{63,52}Sn_{36,48}$)	*a*=0,9083(3); *c*=0,6592(3)
				Sm_6Ni_2Sn ($Sm_{66,25}Ni_{22,13}Sn_{11,62}$)	*a*=0,9489(3); *b*=0,9700(3); *c*=1,0024(5)
				Sm_3Ni ($Sm_{74,71}Ni_{25,29}$)	*a*=0,6981(3); *b*=0,9679(3); *c*=0,6358(5)
7	58 57,32	27 27,07	15 15,61	$Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$ ($Sm_{61,63}Ni_{24,67}Sn_{13,70}$)	*a*=0,7789(3); *c*=1,3725(7)
				SmNi ($Sm_{50,16}Ni_{49,75}$)	*a*=0,3782(3); *b*=1,0371(5); *c*=0,4281(4)
				Sm_5Sn_3 ($Sm_{61,59}Sn_{38,41}$)	*a*=0,9086(3); *c*=0,6601(3)
8	10 10,72	73 72,00	17 17,28	$SmNi_5Sn$ ($Sm_{14,62}Ni_{70,06}Sn_{15,01}$)	*a*=1,6149(3); *b*=1,0269(3); *c*=0,4835(4)
				Ni_3Sn ($Ni_{75,21}Sn_{24,79}$)	*a*=0,5309(4); *c*=0,4257(4)
9	15 14,68	65 64,37	20 20,95	$SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ ($Sm_{14,69}Ni_{68,90}Sn_{16,41}$)	*a*=0,4922(2); *c*=1,9731(5)
				$SmNi_4Sn_2$ ($Sm_{14,25}Ni_{56,79}Sn_{28,96}$)	*a*=0,7659(3); *c*=0,7893(4)

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6
10	17 17,81	65 63,31	18 18,88	$SmNi_{5-x}Sn_x$ ($Sm_{16,57}Ni_{75,91}Sn_{7,52}$)	*a*=0,4937(3); *c*=0,3982(3)
				$SmNi_5Sn$ ($Sm_{14,50}Ni_{69,52}Sn_{15,98}$)	*a*=1,6149(3); *b*=1,0269(3); *c*=0,4835(4)
				$Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$ ($Sm_{20,66}Ni_{50,77}Sn_{28,58}$)	*a*=0,8933(4); *c*=0,7507(3)
11	20	60	20	$SmNi_{5-x}Sn_x$	*a*=0,4938(4); *c*=0,3983(3)
				SmNiSn	*a*=0,7275(3); *b*=0,4503(3); *c*=0,7670(5)
				$Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$	*a*=0,8936(4); *c*=0,7508(5)
12	15 16,10	60 57,96	25 25,94	$SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ ($Sm_{15,07}Ni_{68,17}Sn_{16,76}$)	*a*=0,4921(3); *c*=1,9730(5)
				$Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$ ($Sm_{19,43}Ni_{50,79}Sn_{29,78}$)	*a*=0,8931(2); *c*=0,7505(1)
				$SmNi_4Sn_2$ ($Sm_{14,32}Ni_{56,92}Sn_{28,76}$)	*a*=0,7661(3); *c*=0,7895(4)
13	15 15,14	55 54,68	30 30,18	$SmNi_3Sn_2$ ($Sm_{17,45}Ni_{50,23}Sn_{32,32}$)	*a*=0,9209(5); *c*=0,4281(4)
				$SmNi_4Sn_2$ ($Sm_{14,52}Ni_{56,72}Sn_{28,76}$)	*a*=0,7661(3); *c*=0,7895(4)
14	13 12,61	57 56,59	30 30,80	$SmNi_4Sn_2$ ($Sm_{14,52}Ni_{56,72}Sn_{28,76}$)	*a*=0,7660(4); *c*=0,7894(5)
				$SmNi_3Sn_2$ ($Sm_{17,29}Ni_{50,19}Sn_{32,52}$)	*a*=0,9207(4); *c*=0,4283(4)
				Ni_3Sn_2 ($Ni_{60,02}Sn_{39,98}$)	*a*=0,7159(5); *b*=0,5191(3); *c*=0,8209(5)
15	23 22,57	44 43,85	33 33,58	$SmNi_3Sn_2$ ($Sm_{17,32}Ni_{50,78}Sn_{31,90}$)	*a*=0,9209(5); *c*=0,4281(4)
				$Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$ ($Sm_{21,67}Ni_{48,61}Sn_{29,28}$)	*a*=0,8932(3); *c*=0,7506(4)
				SmNiSn ($Sm_{30,80}Ni_{34,98}Sn_{34,22}$)	*a*=0,7273(4); *b*=0,4509(3); *c*=0,7674(5)
16	40 40,67	25 23,54	35 35,79	SmNiSn ($Sm_{30,86}Ni_{34,62}Sn_{34,51}$)	*a*=0,7274(3); *b*=0,4505(2); *c*=0,7674(5)
				Sm_5Sn_3 ($Sm_{64,52}Sn_{35,25}$)	*a*=0,9087(6); *c*=0,6589(4)

Закінчення табл. 3.1

1	2	3	4	5	6
17	15 14,87	47 48,39	37 36,74	$SmNi_3Sn_2$ ($Sm_{17,25}Ni_{48,60}Sn_{34,15}$)	*a*=0,9209(4); *c*=0,4282(3)
				$SmNi_2Sn_2$ ($Sm_{20,36}Ni_{38,28}Sn_{41,35}$)	*a*=0,4380(3); *c*=1,0069(6)
				Ni_3Sn_2 ($Ni_{59,49}Sn_{40,51}$)	*a*=0,7160(5); *b*=0,5193(3); *c*=0,8210(6)
18	10 10,27	45 45,18	45 44,55	$Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ ($Sm_{22,32}Ni_{29,30}Sn_{48,38}$)	*a*=1,6262(7); *b*=0,4429(2); *c*=1,4957(4)
				Ni_3Sn_2 ($Ni_{57,16}Sn_{42,84}$)	*a*=0,4047(2); *c*=0,5127(3)
19	37 36,06	17 17,51	46 46,43	$Sm_4Ni_2Sn_5$ ($Sm_{36,06}Ni_{17,51}Sn_{46,43}$)	*a*=1,4124(8); *b*=0,4469(1); *c*=0,8566(1) *β*=103,03(1)

20	20
	19,48
		32
		31,99
			48
			48,52
				$Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$
				($Sm_{22,52}Ni_{29,21}Sn_{48,27}$)
					a=1,62627(5);
					b=0,44304(1);
					c=1,49545(4)

				Ni_3Sn_2 ($Ni_{56,84}Sn_{43,16}$)	*a*=0,40475(1); *c*=0,51283(2)
21	35 34,78	15 14,69	50 50,53	$Sm_4Ni_2Sn_5$ ($Sm_{36,45}Ni_{16,73}Sn_{46,82}$)	*a*=1,4124(8); *b*=0,4465(4); *c*=0,8564(6) *β*=103,03(1)
				Sm_2NiSn_4 ($Sm_{28,69}Ni_{14,74}Sn_{57,17}$)	*a*=1,6884(6); *b*=0,4457(2); *c*=0,8911(8)
22	25 25,33	25 23,99	50 50,68	$Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ ($Sm_{23,49}Ni_{28,71}Sn_{47,80}$)	*a*=1,6254(6); *b*=0,4427(2); *c*=1,5007(8)
				Sm_2NiSn_4 ($Sm_{28,65}Ni_{13,86}Sn_{57,49}$)	*a*=1,6885(7); *b*=0,4456(3); *c*=0,8913(7)
23	10	35	55	$Sm_{4,75}Ni_{12}Sn_{24,3}$	*a*=1,1868(2)
				$Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$	*a*=1,6262(7); *b*=0,4431(3); *c*=1,4955(5)

				Ni_3Sn_4	*a*=1,2283(5);
					b=0,4067(3); *c*=0,5215(4);
					β=104,67(3)

24	25 26,07	20 19,67	55 54,26	$Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ ($Sm_{22,32}Ni_{29,30}Sn_{48,38}$)	*a*=1,6261(8); *b*=0,4431(3); *c*=1,4954(4)
				$Sm_{4,75}Ni_{12}Sn_{24,3}$ ($Sm_{10,94}Ni_{29,39}Sn_{59,67}$)	*a*=1,1872(2)
				Sm_2NiSn_4 ($Sm_{28,59}Ni_{13,94}Sn_{57,47}$)	*a*=1,6885(6); *b*=0,4455(4); *c*=0,8912(7)

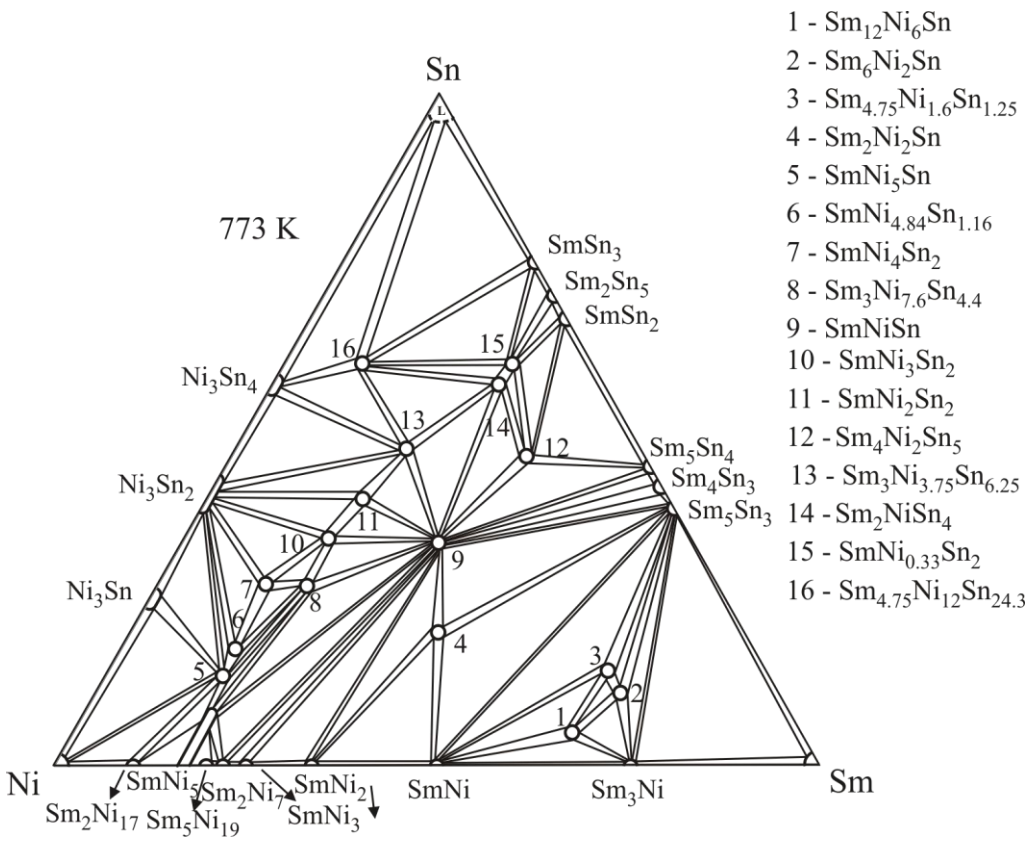


Рисунок 3.2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm-Ni-Sn при 773 K.

З метою перевірки літературних даних про сполуки подвійних систем Sm-Sn, Sm-Ni і Ni-Sn було виготовлено сплави, склади яких відповідають описаним в літературі бінарним сполукам. При температурі відпалу 773 K в подвійних системах, які обмежують досліджувану потрійну, підтверджено існування сполук $SmSn_3$ (СТ Cu_3Au), Sm_2Sn_5 (СТ Ce_2Sn_5), $SmSn_2$ (СТ $ZrGa_2$), Sm_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3), Sm_2Ni_{17} (СТ Th_2Ni_{17}), Sm_5Ni_{19} (СТ Sm_5Co_{19}), Sm_2Ni_7 (СТ Ce_2Ni_7), $SmNi_3$ (СТ $PuNi_3$), $SmNi_2$ (СТ $MgCu_2$), Sm_3Ni (СТ CFe_3), $SmNi_5$ (СТ $CaCu_5$) SmNi (СТ TlJ), Ni_3Sn (СТ Mg_3Cd), Ni_3Sn_2 (СТ Ni_3Sn_2 та Ni_2In) та Ni_3Sn_4 (СТ Ni_3Sn_4). За умов дослідження утворення сполук Sm_2Sn_3, Sm_3Sn_7 та NiSn не підтверджено. Згідно результатів ЕДРС при 773 K область гомогенності сполуки Ni_3Sn_2 обмежена складами $Ni_{60,7}Sn_{39,3}$ та $Ni_{56,1}Sn_{43,9}$. При меншому вмісті Sn спостерігалася орторомбічна поліморфна

модифікація сполуки Ni_3Sn_2, а при більш високому вмісті Sn - гексагональна модифікація типу Ni_2In.

Розчинність Sm та Ni у фазах Ni-Sn та Sm-Sn, відповідно, може вважатися незначною (1-2 ат. %). Проте твердий розчин $SmNi_{5-x}Sn_x$, який утворюється шляхом заміщення атомів нікелю в сполуці $SmNi_5$ (СТ $CaCu_5$) на атоми станому, простягається до 8 ат. % Sn (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2

Склад і параметри комірки зразків твердого розчину $SmNi_{5-x}Sn_x$

Склад	Параметри комірки, нм			V, нм^3
	a	*b*	*c*	
$Sm_{17}Ni_{83}$*	0,4922(2)	–	0,3961(3)	0,0834
$Sm_{17}Ni_{80,5}Sn_{2,5}$*	0,4925(1)	–	0,3966(6)	0,0837
$Sm_{17}Ni_{78}Sn_5$*	0,4927(8)	–	0,3975(1)	0,0840
$Sm_{17}Ni_{76}Sn_7$*	0,4938(4)	–	0,3980(7)	0,0844
$Sm_{17}Ni_{73}Sn_{10}$**	0,4938(1)	–	0,3982(1)	0,0844

*- однофазний зразок

**- двофазний зразок

Для перевірки процесу дифузії після термічної обробки деякі сплави досліджували в невідпаленому та відпаленому стані. Як приклад, електронні мікрофотографії вибраних сплавів представлені на рисунку 3.3. Невідпалений зразок $Sm_{35}Ni_{55}Sn_{10}$ в своєму складі містить $SmNi_2$, $SmNi_3$ та невелику кількість Sm_2Ni_2Sn (рисунок 3.3, *а*). Після відпалу при 770 K $SmNi_3$ зникає, і основна фаза Sm_2Ni_2Sn ($Sm_{40,89}Ni_{38,73}Sn_{20,38}$) перебуває в рівновазі з бінарною сполукою $SmNi_2$ (рисунок 3.3, *б*). Зразок $Sm_{10}Ni_{73}Sn_{17}$ у литому стані містить $SmNi_5Sn$, SmNiSn, $Sm_3Ni_8Sn_4$ та сліди Ni_3Sn (рисунок 4.4, *в*). Відпалений зразок показує фазу $SmNi_5Sn$ у великих кількостях у рівновазі з Ni_3Sn (рисунок 3.3, *г*). Відпалений сплав $Sm_{10}Ni_{45}Sn_{45}$ містить дрібнозернисту фазу $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ та Ni_3Sn_2 (рисунок 3.3, *е*).

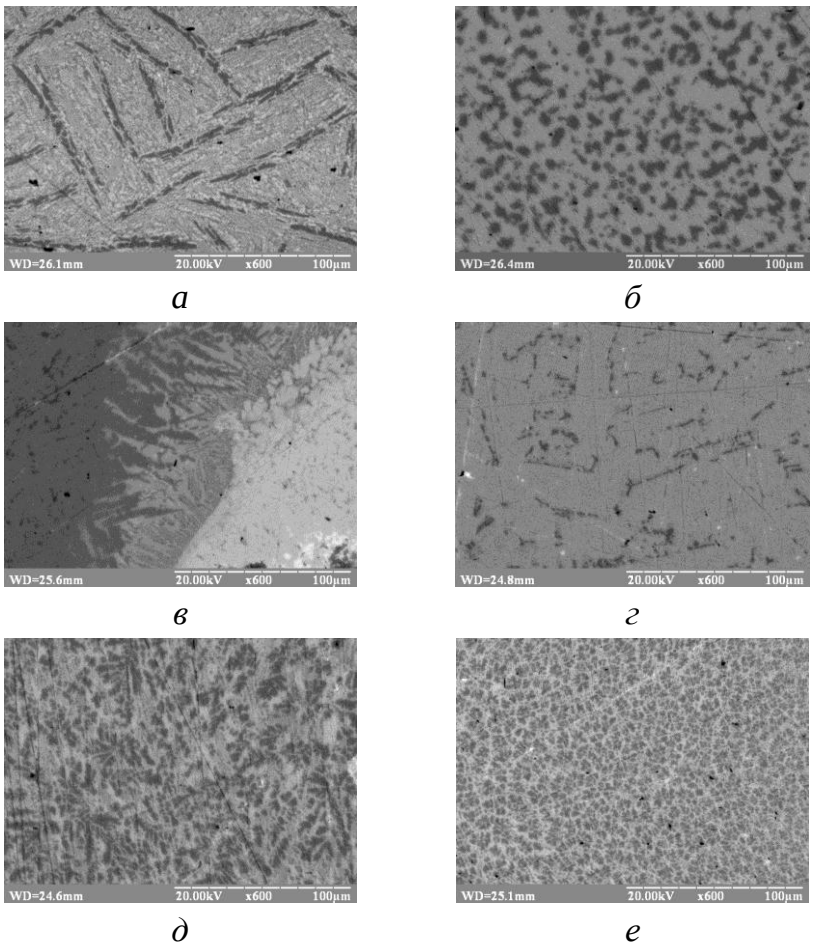


Рисунок 3.3. Фотографії мікроструктур невідпалених і відпалених зразків: $Sm_{35}Ni_{55}Sn_{10}$ (*а*,*б*); $Sm_{10}Ni_{73}Sn_{17}$ (*в*,*г*); $Sm_{10}Ni_{45}Sn_{45}$ (*д*,*е*).

Методами рентгенофазового та мікроструктурного аналізу в системі було підтверджено утворення одинадцяти тернарних сполук: $Sm_{12}Ni_6Sn$, $SmNi_5Sn$, $SmNi_4Sn_2$, $SmNi_3Sn_2$, $SmNi_{1-x}Sn_2$, $Sm_{4,75}Ni_{12}Sn_{24,3}$ і $Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$, SmNiSn, Sm_2Ni_2Sn, $SmNi_2Sn_2$ і Sm_2NiSn_4. У ході дослідження нами виявлено п'ять нових тернарних станідів - $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$, Sm_6Ni_2Sn, $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$, $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ і $Sm_4Ni_2Sn_5$. Кристалографічні параметри тернарних сполук системи Sm-Ni-Sn приведено в таблиці 3.3. Згідно з літературними даними [63, 64] підтверджено утворення сполуки $SmNi_{1-x}Sn_2$ з дефектною структурою типу $CeNiSi_2$. Проведений фазовий та рентгеноспектральний аналізи відповідних зразків вказали на наявність цієї фази при складі $Sm_{29,04}Ni_{10,69}Sn_{60,27}$, що відповідає стехіометрії $SmNi_{0,33}Sn_2$. Такий склад дещо відрізняється від складу $SmNi_{0,44}Sn_2$ [64], що може бути спричинено нижчою температурою відпалювання. Рентгеноспектральний аналіз зразка

$Sm_{25}Ni_{25}Sn_{50}$ (стехіометрія 1: 1: 2) показав присутність сполуки Sm_2NiSn_4 ($Sm_{28,65}Ni_{13,86}Sn_{57,49}$), яка знаходиться у рівновазі зі сполукою $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ ($Sm_{23,49}Ni_{28,71}Sn_{47,80}$).

Таблиця 3.3

Кристалографічні параметри сполук потрійної системи Sm-Ni-Sn

№	Сполука	СТ	ПГ	Параметри гратки, нм		
				a	*b*	*c*
1	$Sm_{12}Ni_6Sn$	$Sm_{12}Ni_6In$	*Im*-3*m*	0,9858(1)	–	–
2	Sm_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	*Immm*	0,9500(5)	0,9701(8)	1,0029(3)
3	$Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$	Mo_5SiB_2	*I*4/*mcm*	0,77910(2)	–	1,37272(7)
4	Sm_2Ni_2Sn	W_2CoB_2	*Immm*	0,43222(4)	0,56536(5)	0,84239(8)
5	$SmNi_5Sn$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	*Pnnm*	1,6210(8)	1,0245(4)	0,4885(2)
6	$SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$	$CeNi_5Sn$	$P6_3/mmc$	0,49240(1)	–	1,97299(8)
7	$Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$	$Lu_3Co_{7,77}Sn_4$	$P6_3mc$	0,89328(4)	–	0,75078(6)
8	$SmNi_4Sn_2$	KAu_4Sn_2	*I*-4*c*2	0,7663(1)	–	0,7899(2)
9	SmNiSn	TiNiSi	*Pnma*	0,7276(3)	0,4502(2)	0,7671(4)
10	$SmNi_3Sn_2$	$HoGa_{2,4}Ni_{2,6}$	*P*6/*mmm*	0,9211(2)	–	0,4285(3)
11	$SmNi_2Sn_2$	$CaBe_2Ge_2$	*P*4/*nmm*	0,43825(2)	–	1,00713(5)
12	$Sm_4Ni_2Sn_5$	Mg_5Si_6	C*2*/*m*	1,4124(8)	0,4469(1) β=103,03(1)	0,8566(1)
13	$Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$	$Ce_3Pd_4Sn_6$	*Pnma*	1,62627(5)	0,44304(1)	1,49545(4)
14	$SmNi_{0,33}Sn_2$	$CeNiSi_2$	*Cmcm*	0,4428(4)	1,6742(4)	0,4423(3)
15	Sm_2NiSn_4	Sm_2NiSn_4	*Pnma*	1,6877(7)	0,4447(5)	0,8914(5)
16	$Sm_{4,75}Ni_{12}Sn_{24,3}$	$GdNi_{2,67}Sn_{5,44}$	*Im*-3	1,1868(3)	–	–

3.1.2 Система Ho-Ni-Sn [122-124]

Фазові рівноваги в системі Ho-Ni-Sn вивчали при двох температурах 673 K та 873 K. Нами було синтезовано та досліджено з використанням рентгенофазового та, частково, металографічного аналізів 71 подвійних та потрійних сплави. Хімічний і фазовий склад зразків при 673 K та 873 K

приведено на рисунках 3.4 і 3.5, відповідно, та в таблиці 3.4 (при 673 К). Фотографії мікроструктур окремих зразків зображено на рисунку А2 (див. додаток). Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ho-Ni-Sn при 673 К і 873 К зображено на рис. 3.6 і 3.7, відповідно.

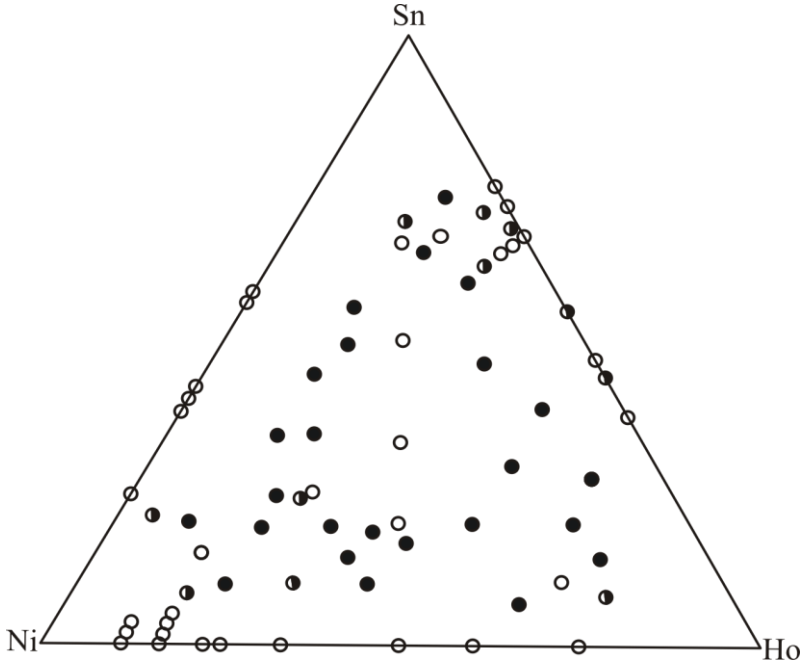


Рисунок 3.4. Фазовий і хімічний склад сплавів системи Ho-Ni-Sn при 673 К.

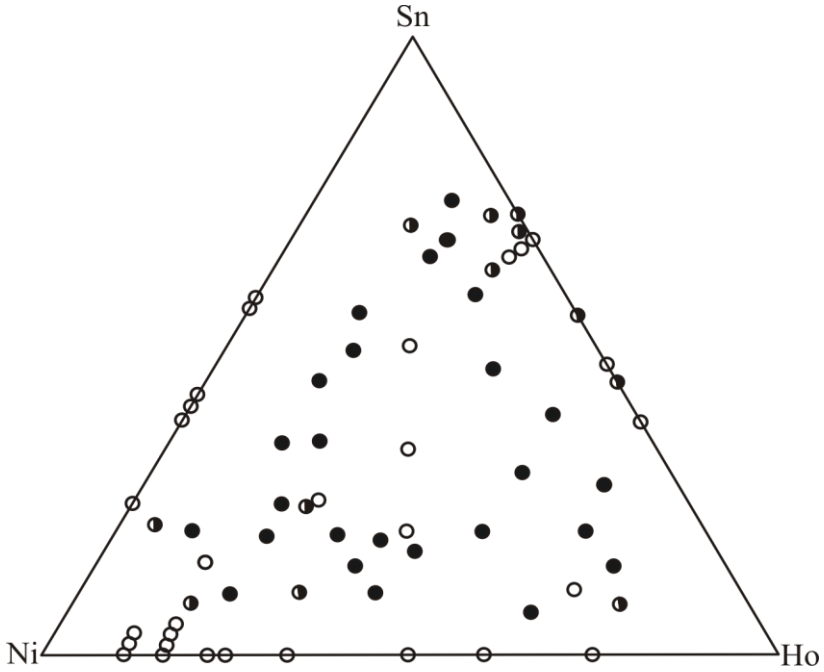


Рисунок 3.5. Фазовий і хімічний склад сплавів системи Ho-Ni-Sn при 873 К.

Таблиця 3.4

Фазовий склад окремих сплавів системи Ho-Ni-Sn при 673 K

№	Склад сплаву (ат. %)			Фази		
	Ho	Ni	Sn	1	2	3
1	2	3	4	5	6	7
1	15	78	7	$HoNi_{5-x}Sn$ *a* = 0,4890(3) нм *c* = 0,3981(3) нм	$HoNi_5Sn$ *a* = 1,6138(3) нм *b* = 1,0213(4) нм *c* = 0,4871(2) нм	
2	35	50	15	Ho_2Ni_2Sn *a* = 0,7275(3) нм *c* = 0,3678(4) нм	$HoNi_2$ *a* = 0,7152(2) нм	HoNiSn *a* = 0,7063(3) нм *b* = 0,4435(4) нм *c* = 0,7638(3) нм
3	65	20	15	Ho_6Ni_2Sn *a* = 0,9289(4) нм *b* = 0,9478(4) нм *c* = 0,9875(3) нм	Ho_5Sn_3 *a* = 0,8851(3) нм *c* = 0,6468(2) нм	HoNi *a* = 0,7001(5) нм *b* = 0,4109(4) нм *c* = 0,5402(3) нм
4	38	44	18	Ho_2Ni_2Sn *a* = 0,7278(4) нм *c* = 0,3669(4) нм	HoNiSn *a* = 0,7062(4) нм *b* = 0,4431(4) нм *c* = 0,7641(5) нм	$HoNi_2$ *a* = 0,7152(2) нм
5	20	60	20	$HoNi_5Sn$ *a* = 1,6144(5) нм *b* = 1,0212(2) нм *c* = 0,4873(3) нм	$HoNi_{1,73}Sn$ *a* = 0,4433(6) нм *c* = 1,5358(4) нм	$HoNi_{5-x}Sn$ *a* = 0,4889(2) нм *c* = 0,3980(3) нм
6	20	55	25	$HoNi_{1,73}Sn$ *a* = 0,4435(5) нм *c* = 1,5360(4) нм	$HoNi_5Sn$ *a* = 1,6147(4) нм *b* = 1,0209(5) нм *c* = 0,4871(3) нм	Ni_3Sn_2 *a* = 0,7124(3) нм *b* = 0,5197(4) нм *c* = 0,8161(3) нм
7	25	50	25	$HoNi_{1,73}Sn$ *a* = 0,4434(4) нм *c* = 1,5359(5) нм	$HoNi_5Sn$ *a* = 1,6144(4) нм *b* = 1,0210(5) нм *c* = 0,4871(3) нм	
8	50	20	30	Ho_5Sn_3 *a* = 0,8844(3) нм *c* = 0,6463(2) нм	HoNiSn *a* = 0,7067(3) нм *b* = 0,4433(4) нм *c* = 0,7638(3) нм	Ho_2Ni_2Sn *a* = 0,7274(5) нм *c* = 0,3649(4) нм
9	15	50	35	HoNiSn *a* = 0,7060(3) нм *b* = 0,4433(4) нм *c* = 0,7639(2) нм	Ni_3Sn_2 *a*=0,7127(3) нм *b*=0,5196(3) нм *c*=0,8164(5) нм	$HoNi_{1,73}Sn$ *a* = 0,4435(3) нм *c* = 1,5359(7) нм

Продовження табл. 3.4

1	2	3	4	5	6	7
10	15	40	45	Ni_3Sn_2 *a*=0,7125(2) нм *b*=0,5198(3) нм *c*=0,8167(3) нм	$HoNiSn_2$ *a* = 1,6003(5) нм *b* = 0,4397(7) нм *c* = 1,4498(3) нм	HoNiSn *a* = 0,7064(4) нм *b* = 0,4435(3) нм *c* = 0,7640(4) нм
11	38	15	47	HoNiSn *a* = 0,7068(5) нм *b* = 0,4431(3) нм *c* = 0,7639(4) нм	$HoSn_2$ *a* = 0,4379(4) нм *b* = 1,6231(3) нм *c* = 0,4311(5) нм	$Ho_{11}Sn_{10}$ (сліди)
12	17	33	50	$HoNiSn_2$ *a* = 1,6000(5) нм *b* = 0,4399(4) нм *c* = 1,4495(3) нм	Ni_3Sn_2 *a*=0,7125(3) нм *b*=0,5161(4) нм *a*=0,8162(4) нм	Ni_3Sn_4 (сліди)
13	28	12	60	$HoSn_2$ *a* = 0,4380(5) нм *b* = 1,6232(3) нм *c* = 0,4314(5) нм	Ho_2NiSn_6 *a* = 0,4293(4) нм *b* = 2,2493(8) нм *c* = 0,4383(4) нм	$HoNiSn_2$ *a* = 1,6002(6) нм *b* = 0,4400(5) нм *c* = 1,4498(5) нм
14	31	2	67	$HoSn_2$ *a* = 0,4378(2) нм *b* = 1,6177(7) нм *c* = 0,4302(2) нм	Ho_2Sn_5 *a*=0,4306(5) нм *b*=0,4388(4) нм *a*=1,8919(3) нм	
15	15	15	70	$HoNiSn_4$ *a* = 0,4396(5) нм *b* = 2,7992(7) нм *c* = 0,4363(3) нм	Sn *a* = 0,5793(3) нм *c* = 0,3179(4) нм	
16	20	10	70	Ho_2NiSn_6 *a* = 0,4292(5) нм *b* = 2,2491(9) нм *c* = 0,4382(6) нм	$HoSn_3$ *a* = 0,4337(3) нм *b* = 0,4335(4) нм *c* = 2,1776(7) нм	Sn *a* = 0,5828(4) нм *c* = 0,3191(3) нм

Що стосується подвійних систем, які обмежують досліджувану систему Ho-Ni-Sn, то всі бінарні сполуки, окрім Ho_4Sn_5 (структура невідома) та Ho_5Sn_4 (СТ Sm_5Ge_4), були підтверджені при обох температурах. Утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук $HoNi_5$ (СТ $CaCu_5$) та Ho_2Ni_{17} (СТ Th_2Ni_{17}) до вмісту 5 ат. % Sn та 3 ат. % Sn відповідно, спостерігається за обох температур дослідження. Склад та параметри ґратки зразків твердих розчинів $HoNi_{5-x}Sn_x$ і $Ho_2Ni_{17-x}Sn_x$ наведені у таблиці 3.5. Твердий розчин $HoNi_xSn_2$ (при 673 К – $Ho_{30}Ni_7Sn_{63}$ (*a* = 0,4380(2) нм,

b = 1,6230(8) нм, *c* = 0,4314(3) нм), при 873 К – $Ho_{30}Ni_8Sn_{62}$ (*a* = 0,4384(3), *b* = 1,6233(7), *c* = 0,4317(3) нм)) на основі бінарної сполуки $HoSn_2$ (СТ $ZrSi_2$) спостерігався аналогічно як описано в роботі [64]. Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках при 673 К і 873 К не спостерігалася.

Таблиця 3.5

Склад і періоди гратки зразків твердих розчинів $HoNi_{5-x}Sn_x$ та $Ho_2Ni_{17-x}Sn_x$

Склад	Періоди ґратки, нм			*V*, нм^3
	a	*b*	*c*	
$Ho_{17}Ni_{83}$	0,4856(2)	–	0,3967(2)	0,0813
$Ho_{17}Ni_{81}Sn_2$	0,4876(1)	–	0,3961(1)	0,0815
$Ho_{17}Ni_{80}Sn_3$	0,4883(1)	–	0,3970(1)	0,0820
$Ho_{17}Ni_{78}Sn_5$	0,4888(2)	–	0,3978(2)	0,0823
$^*Ho_{17}Ni_{76}Sn_7$	0,4890(3)	–	0,3981(3)	0,0824
$Ho_{11}Ni_{89}$	0,8287(5)	–	0,8032(7)	0,477
$Ho_{11}Ni_{87}Sn_2$	0,8293(3)	–	0,8042(4)	0,479
$Ho_{11}Ni_{86}Sn_3$	0,8302(5)	–	0,8058(6)	0,481
$^*Ho_{11}Ni_{84}Sn_5$	0,8300(8)	–	0,8046(1)	0,480

*- двофазний зразок

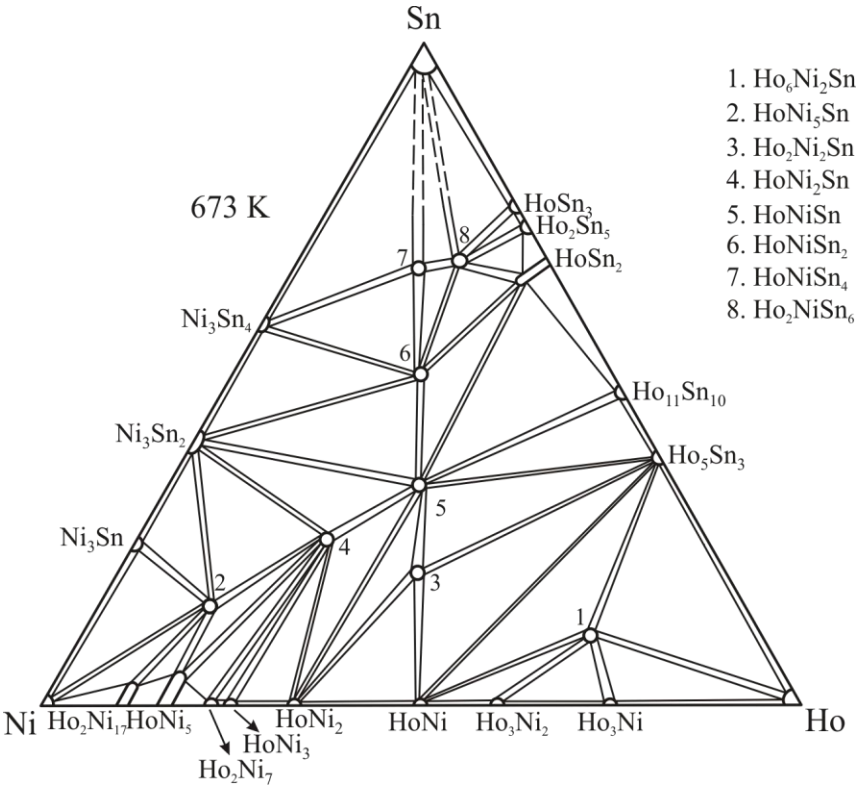


Рисунок 3.6. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho-Ni-Sn при 673 K.

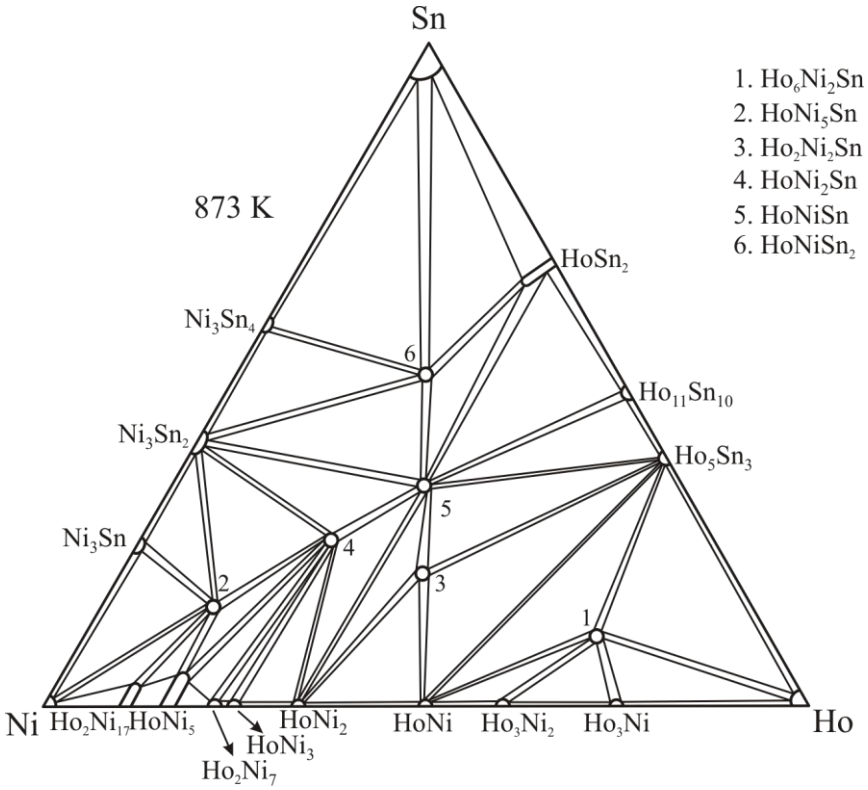


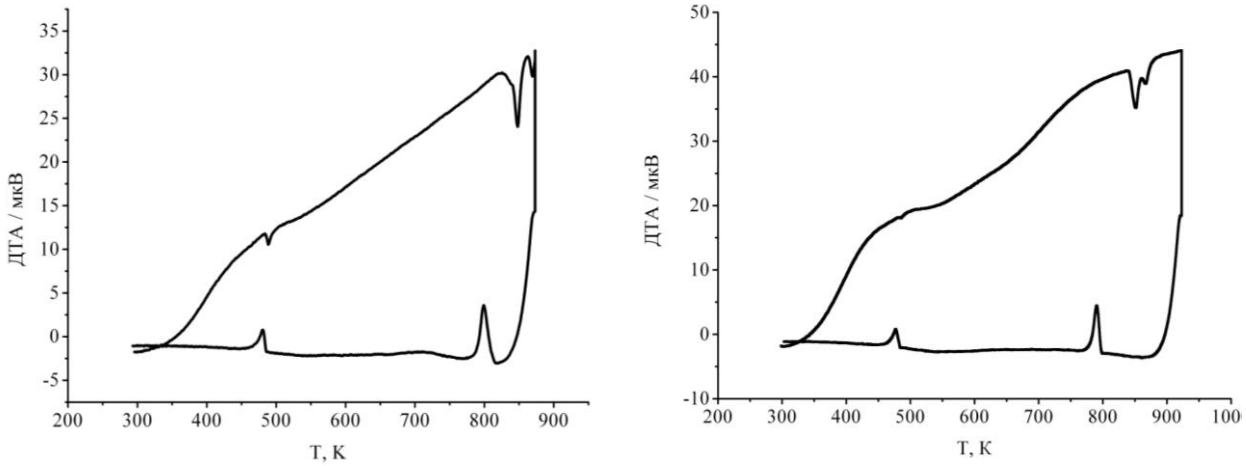
Рисунок 3.7. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho-Ni-Sn при 873 K.

Згідно з результатами виконаного дослідження, у системі Ho-Ni-Sn при температурі 673 K підтверджено утворення шести тернарних сполук: Ho_6Ni_2Sn, $HoNi_5Sn$, HoNiSn, $HoNiSn_2$, $HoNiSn_4$, Ho_2NiSn_6, а також встановлено існування двох нових станідів $HoNi_{1,73}Sn$ та Ho_2Ni_2Sn. Існування нових сполук підтверджено результатами рентгеноспектрального аналізу. Аналіз зразка $Ho_{25}Ni_{50}Sn_{25}$ (рисунок А2,*а*) вказав на основну фазу $HoNi_{2-x}Sn$ ($Ho_{27,48}Ni_{44,08}Sn_{28,44}$) та $HoNi_5Sn$. Зразок $Ho_{41}Ni_{41}Sn_{18}$ (рисунок А2,*б*) містить три фази в рівновазі –Ho_2Ni_2Sn ($Ho_{42,53}Ni_{38,34}Sn_{19,12}$), HoNiSn та $HoNi_2$. За температури 873 K система Ho-Ni-Sn характеризується існуванням шести тернарних станідів (рис. 3.6). Кристалографічні характеристики сполук системи наведені в таблиці 3.6. Сполуки з високим вмістом стануму (понад 60 ат. % Sn) R_2NiSn_6 і $RNiSn_4$, які існують при 673 K, за температури відпалювання 873 K не утворюються і, згідно з результатами рентгенофазового аналізу, зразки відповідних складів є трифазними (рисунок 3.4). Тому для цих сполук виконано дослідження з використанням диференціального термічного аналізу (ДТА), які підтвердили обмежений температурний інтервал існування станідів Ho_2NiSn_6 і $HoNiSn_4$. На графіках термічного аналізу сполук Ho_2NiSn_6 і $HoNiSn_4$ (рисунки 3.8 *а* і *б*, режим нагрівання та охолодження) є фазові переходи близько 500 K, які свідчать про утворення обох сполук. Температурні переходи за температур 868 K (Ho_2NiSn_6) і 848 K ($HoNiSn_4$) свідчать про розпад обох сполук вище від зазначених температур, підтверджуючи їхній обмежений температурний інтервал існування. Зміни маси досліджених зразків у ході вимірювання практично немає. Згідно з даними рентгенофазового і рентгеноспектрального аналізів, сполуки системи Ho-Ni-Sn за вмісту стануму до 50 ат. % включно (станіди $RNiSn_2$) є стабільними за температури відпалювання 873 K (рисунок А2, *в*).

Таблиця 3.6

Кристалографічні параметри сполук потрійної системи Ho-Ni-Sn

№	Сполука	ПГ	СТ	Періоди ґратки, нм		
				a	*b*	*c*
1	Ho_6Ni_2Sn	*Immm*	Ho_6Ni_2Ga	0,9292(8)	0,9412(7)	0,9802(4)
2	$HoNi_5Sn$	*Pnnm*	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	1,6148(2)	1,0212(1)	0,48755(5)
3	Ho_2Ni_2Sn	*P4/mbm*	Mo_2FeB_2	0,72881(1)		0,36702(1)
4	$HoNi_{1,73}Sn$	$P6_3/mmc$	$YbNi_{1,7}Sn$	0,44358(6)		1,5362(6)
5	HoNiSn	*Pnma*	TiNiSi	0,70663(3)	0,44336(1)	0,76402(3)
6	$HoNiSn_2$	*Pnma*	$LuNiSn_2$	1,5993(7)	0,4403(3)	1,4497(2)
7	$HoNiSn_4$	*Ammm*	$LuNiSn_4$	0,4392(6)	2,7973(4)	0,4351(6)
8	Ho_2NiSn_6	*Cmmm*	Lu_2NiSn_6	0,4294(2)	2,2494(8)	0,4383(3)



а *б*

Рис. 3.8. Криві диференціального термічного аналізу сполук Ho_2NiSn_6 (*а*) і $HoNiSn_4$ (*б*).

3.1.3. Система Sm-Ag-Sn [125-127]

Для побудови діаграми фазових рівноваг системи Sm–Ag–Sn виготовлено 26 потрійних і 11 подвійних сплавів, гомогенізуюче відпалювання яких проводили при 873 К впродовж 720 годин. Контроль сплавів після відпалювання проводили методом рентгенівського фазового, мікроструктурного та рентгеноспектрального аналізів. Хімічний і фазовий

склад синтезованих зразків ми привели на рисунку 3.9 та в таблиці 3.7. Фотографії мікроструктур деяких зразків приведено в додатку на рисунку А3.

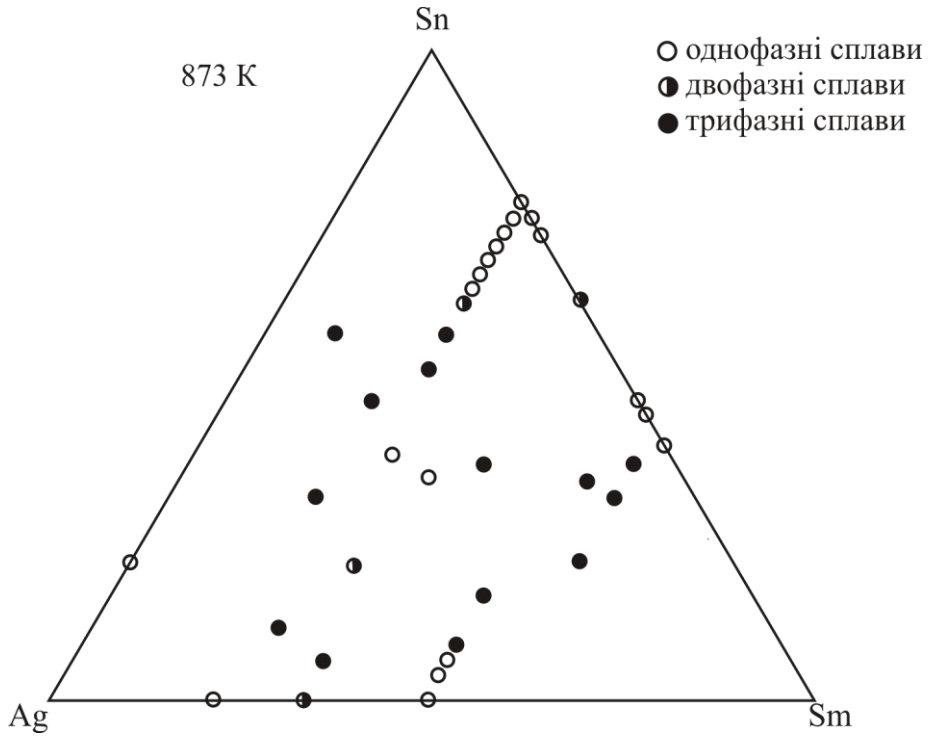


Рисунок 3.9. Фазовий і хімічний склад сплавів системи Sm-Ag-Sn при 873 K.

Таблиця 3.7

Фазовий склад сплавів системи Sm-Ag-Sn при 873 K.

№	Склад сплавів (ат. %)			Фази		
	Sm	Ag	Sn	1	2	3
1	2	3	4	5	6	7
1	30	50	20	SmAgSn *a*=0,4725(1) нм *c*=0,7485(4) нм	$Sm_{14}Ag_{51}$ *a*=1,2651(4) нм *c*=0,9269(3) нм	
2	60	20	20	SmAg *a*=0,3679(1) нм	Sm_5Sn_3 *a*=0,9001(3) нм *c*=0,6599(3) нм	Sm

Продовження таблиці 3.7

1	2	3	4	5	6	7
3	20	50	30	$Sm_3Ag_4Sn_4$ *a*=0,4595(3) нм *b*=0,7320(5) нм *c*=1,5297(2) нм	Ag_4Sn *a*=0,2963(2) нм *c*=0,4779(3) нм	$Sm_{14}Ag_{51}$ *a*=1,2656(4) нм *c*=0,9270(3) нм
4	56	11	33	Sm_5Sn_3 *a*=0,9081(3) нм *c*=0,66649(2) нм	SmAgSn *a*=0,4724(2) нм *c*=0,7486(3) нм	SmAg *a*=0,3685(1) нм
5	30	35	35	SmAgSn *a*=0,4723(2) нм *c*=0,7484(3) нм	$Sm_3Ag_4Sn_4$ *a*=0,4595(3) нм *b*=0,7320(5) нм *c*=1,5297(2) нм	$SmSn_2$ *a*=0,4429(3) нм *b*=1,5841(4) нм *c*=0,4512(3) нм
6	20	35	45	$Sm_3Ag_4Sn_4$ *a*=0,4595(3) нм *b*=0,7320(5) нм *c*=1,5297(2) нм	$Sm(Ag,Sn)_3$ *a*=0,4621(2) нм	Ag_4Sn *a*=0,2965(2) нм *c*=0,4780(1) нм
7	25	25	50	$Sm_3Ag_4Sn_4$ *a*=0,4595(3) нм *b*=0,7320(5) нм *c*=1,5297(2) нм	$Sm(Ag,Sn)_3$ *a*=0,4619(3) нм	Ag_4Sn (сліди)
8	10	35	55	$Sm(Ag,Sn)_3$ *a*=0,4621(2) нм	Sn *a*=0,5829(2) нм *c*=0,3182(3) нм	Ag_4Sn
9	25	20	55	$Sm(Ag,Sn)_3$ *a*=0,4618(3) нм	$Sm_3Ag_4Sn_4$ *a*=0,4595(3) нм *b*=0,7320(5) нм *c*=1,5297(2) нм	Ag_4Sn *a*=0,2965(3) нм *b*=0,4781(4) нм

Встановлені фазові рівноваги в системі Sm-Ag-Sn при 873 K зображено на рисунку 3.10. З метою перевірки літературних даних про сполуки подвійних систем Sm–Sn, Sm–Ag і Ag–Sn виготовлено сплави, склади яких відповідають описаним в літературі бінарним сполукам. При температурі відпалу 873 K в системах Sm-Sn, Sm-Ag і Ag-Sn підтверджено існування

сполук SmAg (СТ CsCl), $Sm_{14}Ag_{51}$ (СТ $Gd_{14}Ag_{51}$), Sm_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3), Sm_4Sn_3 (СТ Th_3P_4), Sm_5Sn_4 (СТ Sm_5Ge_4), $SmSn_2$ (СТ $ZrGa_2$), Sm_2Sn_5 (СТ Ce_2Sn_5), $SmSn_3$ (СТ Cu_3Au), Ag_4Sn (СТ Mg). Утворення сполуки $SmAg_2$ в ході дослідження не підтверджено, рентгенофазовий аналіз зразка складу $Sm_{33,3}Ag_{66,6}$ вказав на присутність двох фаз – $Sm_{14}Ag_{51}$ і SmAg. На основі бінарної сполуки SmAg встановлено утворення твердого розчину заміщення до 5 ат. % Sn. Склад і періоди гратки зразків в області твердого розчину $SmAg_{1-x}Sn_x$ наведено в таблиці 3.8.

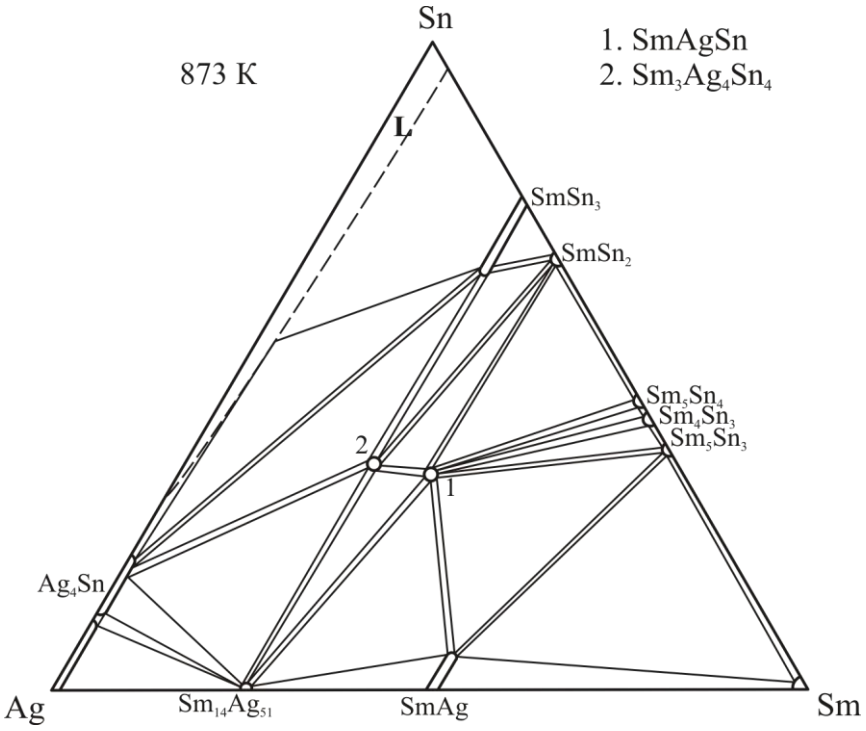


Рисунок 3.10. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm-Ag-Sn при 873 K.

Таблиця 3.8

Склад і періоди гратки зразків твердого розчину $SmAg_{1-x}Sn_x$

Склад сплавів	Період ґратки *a*, нм	Склад сплавів	Період ґратки *a*, нм
$Sm_{50}Ag_{50}$	0,3670(1)	$Sm_{50}Ag_{45}Sn_5$	0,3685(1)
$Sm_{50}Ag_{48}Sn_2$	0,3681(2)	*$Sm_{50}Ag_{43}Sn_7$	0,3687(1)

*- двофазний зразок.

Згідно результатів досліджень в системі Sm-Ag-Sn при 873 K підтверджено існування сполук SmAgSn (СТ LiGaGe, *a*=0,4727(3) нм, *c*=0,7488(4) нм) і $Sm_3Ag_4Sn_4$ (СТ $Gd_3Cu_4Ge_4$, *a*=0,4625(3) нм, *b*=0,7295(4) нм, *c*=1,5397(5) нм). При температурі дослідження за результатами фазового і мікроструктурного аналізів потрійних зразків вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Sm встановлено утворення твердого розчину заміщення $SmAg_xSn_{3-x}$ на основі бінарного станіду $SmSn_3$ зі структурою типу Cu_3Au протяжністю до 15 ат. % Ag. Межа твердого розчину підтверджена результатами рентгеноспектрального аналізу зразка $Sm_{25}Ag_{25}Sn_{50}$, який містить у рівновазі три фази (рисунок А3, *а*). Склад і періоди ґратки зразків твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$ наведено в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

Склад і періоди гратки зразків твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$

Склад сплаву, ат. %	Період ґратки *a*, нм	Склад сплаву, ат. %	Період ґратки *a*, нм
$Sm_{25}Sn_{75}$	0,4687(1)	$Sm_{25}Ag_{10}Sn_{65}$	0,4637(3)
$Sm_{25}Ag_3Sn_{72}$	0,4668(2)	$Sm_{25}Ag_{12}Sn_{63}$	0,4634(1)
$Sm_{25}Ag_5Sn_{70}$	0,4645(2)	$Sm_{25}Ag_{15}Sn_{60}$	0,4616(5)
$Sm_{25}Ag_7Sn_{68}$	0,4640(1)	$^{*}Sm_{25}Ag_{17}Sn_{58}$	0,4612(3)

*- двофазний зразок

3.1.4. Система Ho-Ag-Sn [128-130]

Система Ho-Ag-Sn досліджувалась при температурах 673 K та 873 K. Для побудови діаграми фазових рівноваг системи було синтезовано 35 подвійних і потрійних сплавів. Окремі частинки сплавів відпалювали за температури 673 і 873 K впродовж 720 год. Хімічний і фазовий склад виготовлених зразків при обох температурах дослідження наведено на рисунках 3.11 і 3.12 та в таблиці 3.10 (при 673 K). Фотографії мікроструктур окремих зразків наведено на рисунку А4 (див. додаток). Ізотермічні перерізи

діаграми стану системи при 673 К і 873 К зображено на рисунках 3.13 і 3.14, відповідно.

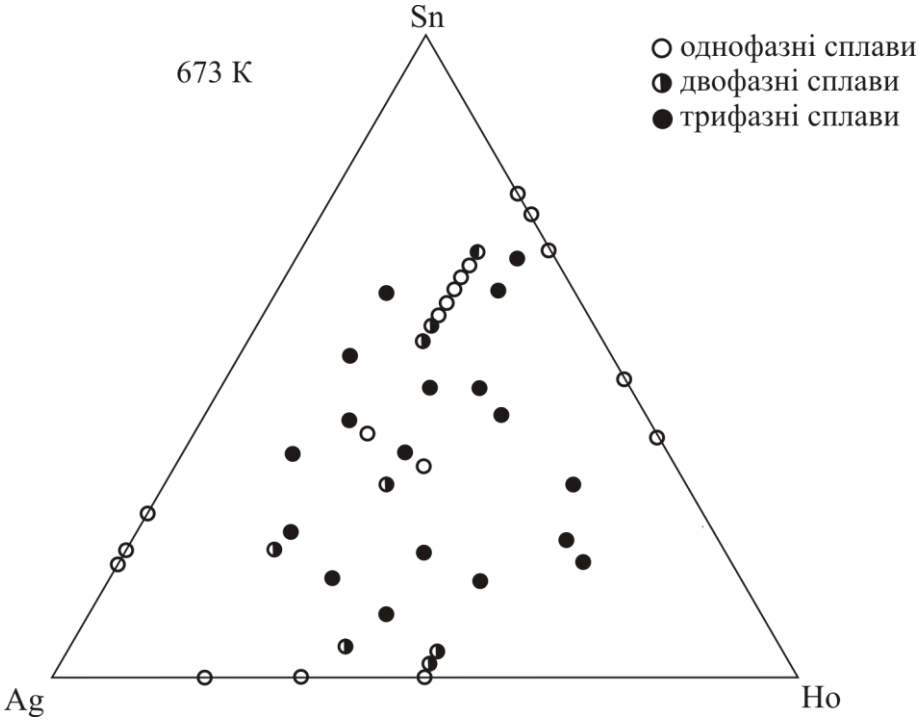


Рисунок 3.11. Фазовий і хімічний склад сплавів системи Ho-Ag-Sn при 673 К.

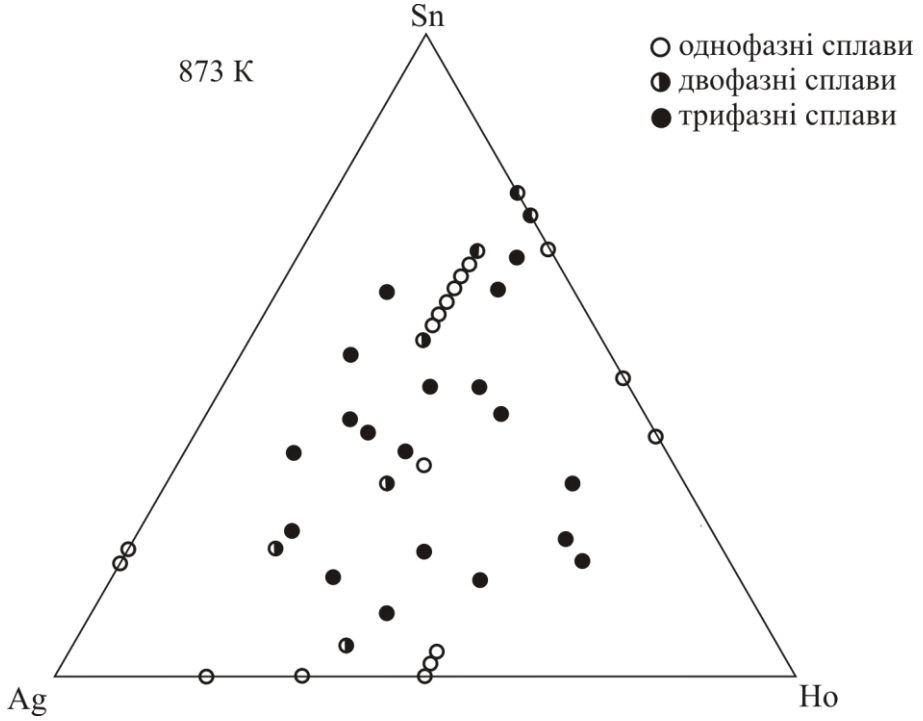


Рисунок 3.12. Фазовий і хімічний склад сплавів системи Ho-Ag-Sn при 873 К.

Таблиця 3.10.

Фазовий склад окремих сплавів системи Ho-Ag-Sn при 673 К

№	Склад сплаву (ат.%)			Фази		
	Ho	Ag	Sn	1 фаза	2 фаза	3 фаза
1	2	3	4	5	6	7
1	40	50	10	HoAgSn *a* = 0,4666(2) нм *c* = 0,7314(3) нм	$HoAg_2$ *a* = 0,3674(3) нм *c* = 0,9179(4) нм	Ho_5Sn_3 *a*=0,8845(3) нм *c*=0,6452(3) нм
2	50	35	15	Ho_5Sn_3 *a* = 0,8844(5) нм *c* = 0,6451(3) нм	$HoAg_2$ *a* = 0,3673(3) нм *c* = 0,9178(5) нм	HoAg *a* = 0,3587(3) нм
3	30	55	15	HoAgSn *a* = 0,4666(2) нм *c* = 0,7315(3) нм	$Ho_{14}Ag_{51}$ *a*= 1,2589(6) *c* = 0,9241(5)	$HoAg_2$ *a* = 0,3674(3) нм *c* = 0,9180(5) нм
4	20	60	20	HoAgSn *a* = 0,4665(2) нм *c* = 0,7316(4) нм	Ag *a* = 0,4102(3) нм	
5	30	40	30	HoAgSn *a* = 0,4666(3) нм *c* = 0,7315(4) нм	$Ag_{0,8}Sn_{0,2}$ *a* = 0,2968(3) нм *c* = 0,4783(4) нм	
6	55	15	30	Ho_5Sn_3 *a* = 0,8846(4) нм *c* = 0,6452(4) нм	HoAgSn *a* = 0,4667(3) нм *c* = 0,7314(4) нм	$HoAg_2$ *a* = 0,3674(3) нм *c* = 0,9179(4) нм
7	30	35	35	$Ho_3Ag_4Sn_4$ *a* = 0,4520(4) нм *b*= 0,7280(4) нм *c* = 1,5090(5) нм	HoAgSn *a* = 0,4666(3) нм *c* = 0,7315(4) нм	
8	20	40	40	$Ho_3Ag_4Sn_4$ *a* = 0,4519(4) нм *b*= 0,7280(5) нм *c* = 1,5092(5) нм	$HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$ *a* = 0,4523(4) нм	Ag_3Sn *a* = 0,4774(4) нм *b* = 0,5964(3) нм *c* = 0,5181(5) нм
9	40	20	40	HoAgSn *a* = 0,4665(2) нм *c* = 0,7316(4) нм	$HoSn_2$ *a* = 0,4381(3) нм *b* = 1,6192(4) нм *c* = 0,4289(3) нм	$Ho_{11}Sn_{10}$ *a*=1,1518(6) нм *c*=1,6777(7) нм
10	28	27	45	HoAgSn *a* = 0,4665(4) nm *c* = 0,7317(3) nm	$Ho_3Ag_4Sn_4$ *a* = 0,4518(2) нм *b* = 0,7281(3) нм *c* = 1,5090(5) нм	$HoSn_2$ *a* = 0,4383(3) нм *b* = 1,6190(5) нм *c* = 0,4289(4) нм

Продовження таблиці 3.10

1	2	3	4	5	6	7
11	35	20	45	HoAgSn *a* = 0,4666(2) нм *c* = 0,7315(3) нм	$HoSn_2$ *a* = 0,4384(3) нм *b* = 1,6189(6) нм *c* = 0,4288(5) нм	Ag_3Sn *a* = 0,4776(4) нм *b* = 0,5966(4) нм *c* = 0,5182(5) нм
12	15	35	50	$HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$ *a* = 0,4549(4) нм	(Sn) *a* = 0,5809(3) нм *c* = 0,3179(3) нм	Ag_3Sn *a* = 0,4775(4) нм *b* = 0,5964(3) нм *c* = 0,5181(5) нм
13	30	10	60	$Ho_3Ag_4Sn_4$ *a* = 0,4519(4) нм *b*= 0,7281(4) нм *c* = 1,5090(5) нм	$HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$ *a* = 0,4528(3) нм	$HoSn_2$ *a* = 0,4383(4) нм *b* = 1,6187(5) нм *c* = 0,4291(4) нм
14	25	10	65	$HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$ *a* = 0,4568(2) нм	$HoSn_3$ *a* = 0,4328(3) нм *b* = 0,4369(4) нм *c* = 2,1754(8) нм	
15	30	5	65	$HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$ *a* = 0,4568(2) нм	$HoSn_2$ *a* = 0,4382(4) нм *b* = 1,6187(6) нм *c* = 0,4290(4) нм	Ho_2Sn_5 *a* = 0,4305(3) нм *b* = 0,4385(4) нм *c* = 1,8903(7) нм

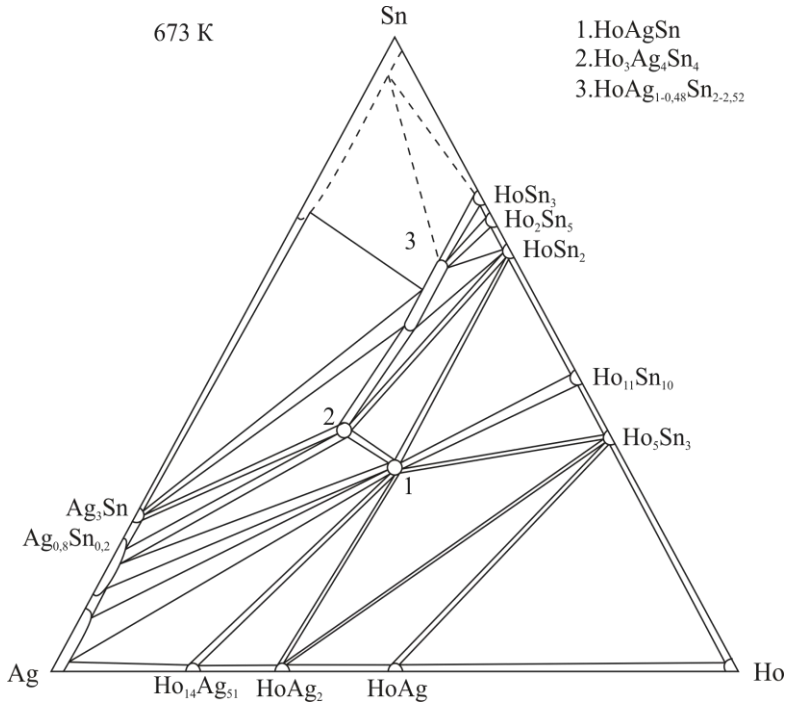


Рисунок 3.13. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho-Ag-Sn при 673 K.

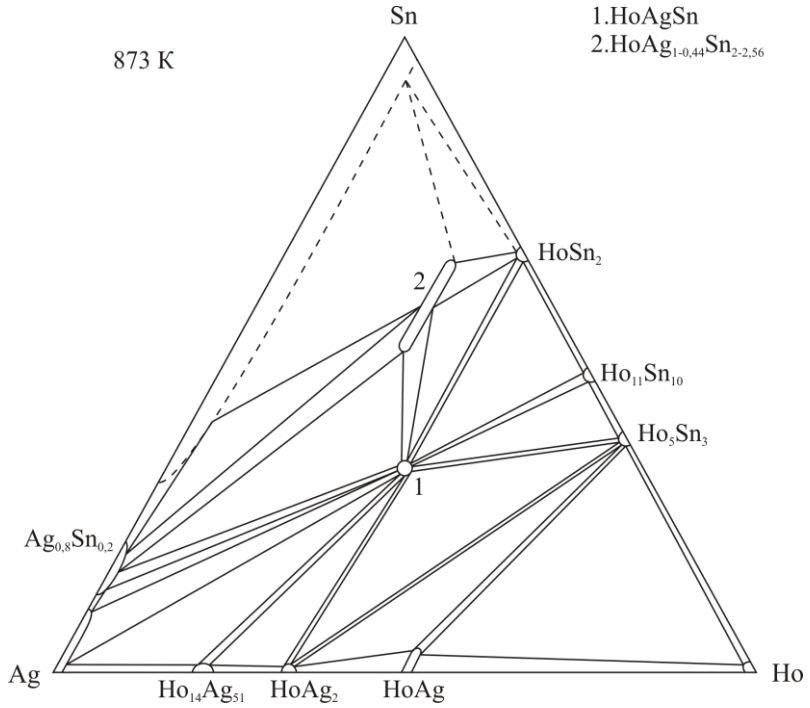


Рисунок 3.14. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho-Ag-Sn при 873 K.

Для перевірки літературних даних щодо систем Ho-Sn, Ho-Ag та Ag-Sn всі відомі бінарні сполуки були синтезовані та підтверджені в ході нашого дослідження. У системі Ho-Sn сполуки Ho_2Sn_5 (СТ Er_2Ge_5) та $HoSn_3$ (СТ $GdSn_{2,75}$) спостерігалися лише при 673 K, аналогічно як в системі Ho-Ni-Sn.

В результаті рентгенофазового та мікроструктурного аналізів в системі Ho-Ag-Sn підтверджено існування тернарних сполук HoAgSn і $HoAgSn_2$ при обох температурах дослідження, а $Ho_3Ag_4Sn_4$ – тільки при 673 K. Кристалографічні параметри сполук системи Ho-Ag-Sn приведено в таблиці 3.11. Обмежений температурний інтервал існування сполуки $Ho_3Ag_4Sn_4$ підтверджено методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), що вказує на розпад станіду вище 850 K (рис. 3.15). Для сполуки $HoAgSn_2$ виявлено існування області гомогенності вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Ho, яка становить 12 ат. % Ag при 673 K та 15 ат. % Ag при 873 K. Обмежений склад для сполуки $HoAgSn_2$ було підтверджено даними ЕДРС. Зразки складів $Ho_{25}Ag_{10}Sn_{65}$ (рисунок А4, *а* та *б*) та $Ho_{25}Ag_{30}Sn_{45}$ (рисунок А4, *в*) розміщені в трифазних областях, а сполука $HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$

знаходиться в рівновазі з фазами Ag_3Sn і Sn, HoAgSn і $Ho_3Ag_4Sn_4$ відповідно. Склад і періоди гратки зразків в області гомогенності сполуки приведено в таблиці 3.12. При 873 К на основі бінарної сполуки HoAg встановлено утворення твердого розчину заміщення до 5 ат. % Sn ($Ho_{50}Ag_{45}Sn_5$, *a*=0,3599(1) нм).

Таблиця 3.11

Кристалографічні параметри сполук потрійної системи Ho-Ag-Sn

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди ґратки, нм		
			a	*b*	*c*
HoAgSn	LiGaGe	*P*6/*mmm*	0,46161(3)	–	0,7299(3)
$Ho_3Ag_4Sn_4$*	$Gd_3Cu_4Ge_4$	*Immm*	0,4519(3)	0,7282(4)	1,5093(3)
$HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$	Cu_3Au	*Pm*-3*m*	0,45140(1)-0,45708(9)	–	–

*- при 673 К

Таблиця 3.12

Склад і періоди гратки зразків в області гомогенності

сполуки $HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$ (673 К)

Склад сплаву, ат. %	Період гратки, *a*, нм	Склад сплаву, ат. %	Період гратки, *a*, нм
$Ho_{25}Ag_{25}Sn_{50}$	0,45190(1)	$Ho_5Ag_{15}Sn_{60}$	0,45590(1)
$Ho_{25}Ag_{22}Sn_{53}$	0,45208(3)	$Ho_{25}Ag_{12}Sn_{63}$	0,45711(7)
$Ho_{25}Ag_{20}Sn_{55}$	0,45231(1)	*$Ho_{25}Ag_{10}Sn_{65}$	0,45855(1)

*- двофазний зразок

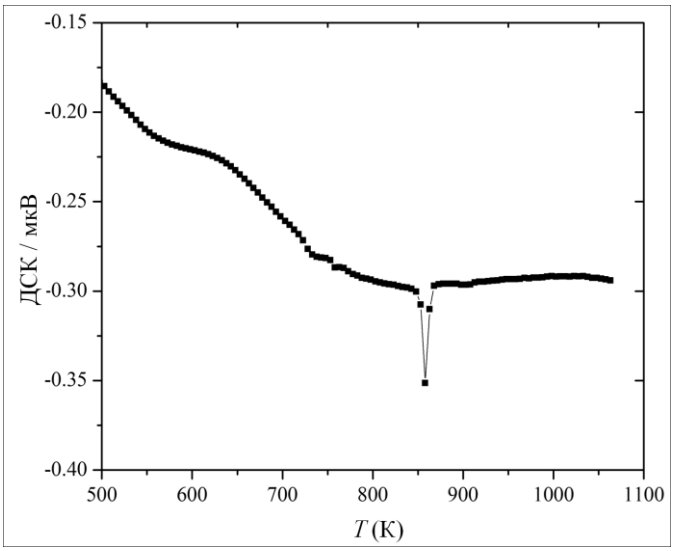


Рисунок 3.15. Графік ДСК для сполуки $Ho_3Ag_4Sn_4$.

3.2. Кристалічні структури сполук

3.2.1. Кристалічна структура сполуки $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$

Згідно з літературними даними [55] у системі Sm-Ni-Sn в області з високим вмістом Ni було знайдено сполуку $SmNi_5Sn$ з орторомбічною структурою типу $CeCu_{4,38}In_{1,62}$. Наявність сполуки $SmNi_5Sn$ було підтверджено під час використання наших робочих умов, але додатково була виявлена нова потрійна фаза у зразку $Sm_{13}Ni_{67}Sn_{20}$, яка подібна до гексагональної структури $CeNi_5Sn$. Для детальнішого дослідження цієї області потрійної системи ми виготовили додаткові сплави вздовж ізоконцентрати 15 ат. % Sm до вмісту Sn 22 ат. %. Порівняння дифрактограм підготовлених зразків з теоретично розрахованими чітко показало наявність орторомбічної фази $SmNi_5Sn$ при 15 ат. % Sn і гексагональної $SmNi_{5-x}Sn_{1+x}$ при більш високому вмісті Sn. Перші етапи індексування порошкової дифракційної картини зразка $Sm_{13}Ni_{67}Sn_{20}$ та розраховані періоди решітки (a = 0,49240 (1) нм, c = 1,97299 (8) нм) показали, що кристалічна структура нової сполуки є гексагональною і дуже схожою зі структурою $CeNi_5Sn$, але уточнення структури з використанням цієї вихідної моделі не були задовільними. Для наступного етапу уточнення використовувалась вихідна

модель структури $Dy_{1,9}Cu_{9,20}Sn_{2,8}$ [131], як частково невпорядкований варіант структури $CeNi_5Sn$ (просторова група $P6_3/mmc$). Остаточні атомні параметри, уточнені до R_p = 0,054, R_{wp} = 0,072, R_{Bragg} = 0,068, представлені в таблиці 3.13. Згідно з результатами аналізу структури, положення 2*c* зайняте статистичною сумішшю (1,35Ni + 0,65Sn). Хімічна формула сполуки, згідно з даними структурних розрахунків та рентгеноспектрального аналізу, може бути виражена як $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Sm_{13}Ni_{67}Sn_{20}$ показані на рисунку 3.16. Модель кристалічної структури сполуки $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ представлена на рисунку 3.17. Міжатомні відстані не показують помітного відхилення від суми атомних радіусів компонентів. Максимальне скорочення міжатомних віддалей спостерігається між атомами Ni2-Sn (0,2545(1) нм) та Ni3-Sn (0,2708(2) нм).

Таблиця 3.13

Координати атомів та ізотропні параметри атомного зміщення у структурі сполуки $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$

Атом	ПСТ	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	$B_{iso}\cdot10^2$ (нм^2)
Sm1	2*a*	0	0	0	0,81(1)
Sm2	2*d*	0,333	0,667	0,75	0,83(1)
Ni1	2*b*	0	0	0,25	0,43(2)
Ni2	4*f*	0,333	0,667	0,0413(3)	0,58(2)
Ni3	12*k*	0,1637(1)	0,3273(2)	0,1448(2)	0,38(1)
*M	2*c*	0,333	0,667	0,25	0,57(6)
Sn	4*f*	0,333	0,667	0,5877(1)	0,78(9)

*M = 1,35Ni+0,65Sn

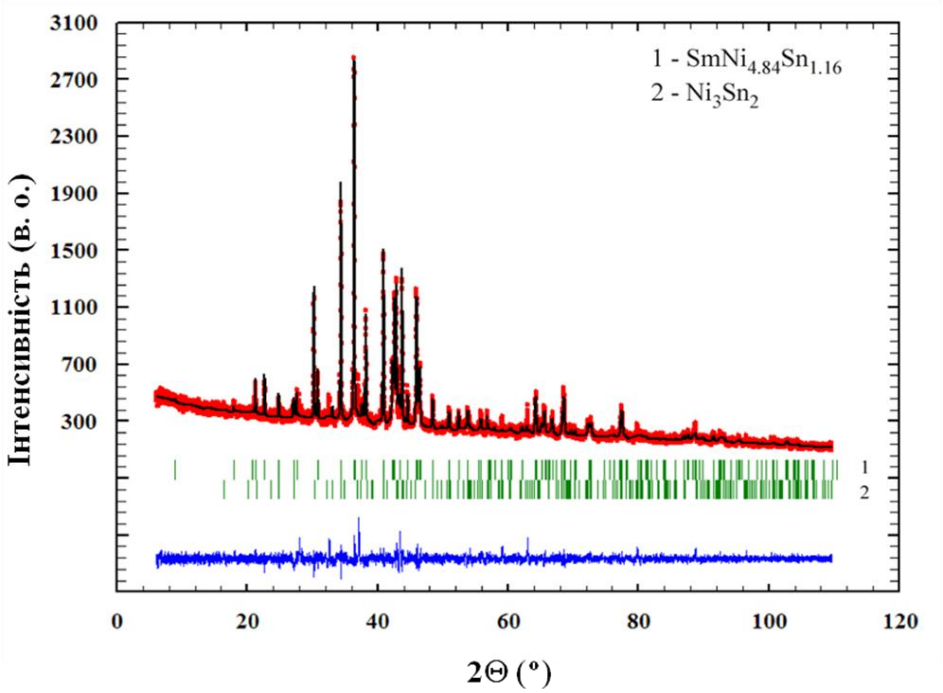


Рисунок 3.16. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Sm_{13}Ni_{67}Sn_{20}$.

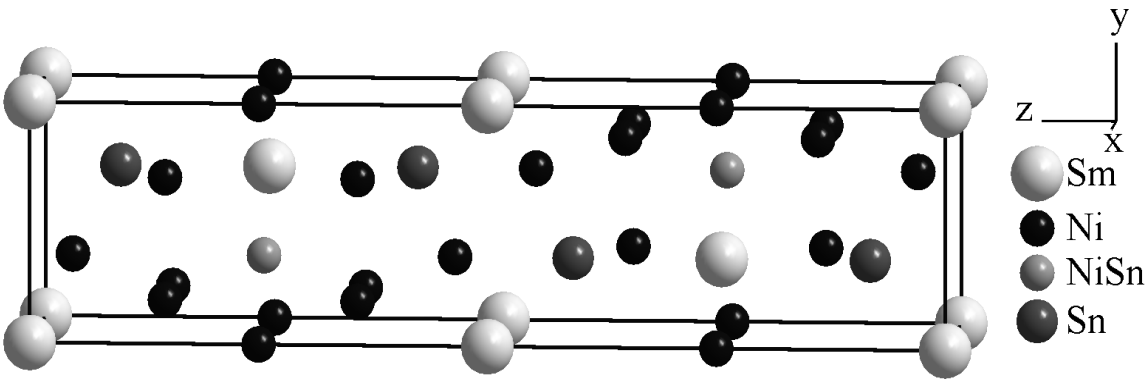


Рисунок 3.17. Модель кристалічної структури сполуки $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$.

3.2.2. Кристалічна структура сполуки Sm_2Ni_2Sn

Уточнення кристалічної структури сполуки Sm_2Ni_2Sn за дифракційними даними зразка $Sm_{40}Ni_{40}Sn_{20}$ підтвердило її приналежність до структурного типу W_2CoB_2 (ПГ *Immm*, a = 0,43222(4), b = 0,56536(5), c = 0,84239(8) нм). Уточнені атомні координати та параметри атомного зміщення приведено в таблиці 3.14, а модель кристалічної структури на рисунку 3.18.

Таблиця 3.14

Координати атомів та ізотропні параметри атомного зміщення у структурі сполуки Sm_2Ni_2Sn

Атом	ПСТ	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	$B_{iso}\cdot10^2$ (нм^2)
Sm	4*j*	0,5	0	0,2967(9)	0,55(1)
Ni	4*h*	0	0,2235(4)	0,5	1,53(6)
Sn2	2*a*	0	0	0	0,44(1)

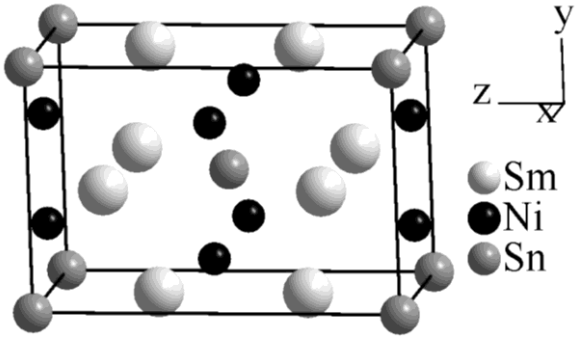


Рисунок 3.18. Модель кристалічної структури сполуки Sm_2Ni_2Sn

3.2.3. Кристалічна структура сполуки $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$

В результаті рентгенофазового аналізу зразків в області системи з високим вмістом Sm, було виявлено нову сполуку приблизного складу ~$Sm_{65}Ni_{20}Sn_{15}$. Порошкова дифрактограма зразка $Sm_{65}Ni_{20}Sn_{15}$ добре проіндексувалася в тетрагональній сингонії з періодами ґратки a = 0,77910(2), c = 1,37272(7) нм. Розраховані періоди гратки та аналіз дифракційної картини вказав на приналежність цієї сполуки до структурного типу Mo_5SiB_2 (ПГ *I*4/*mcm*). Кристалічна структура уточнювалась методом порошку до значень R_p = 0,0245, R_{wp} = 0,0314, R_{Bragg} = 0,0965, атомні параметри приведені в таблиці 3.15. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Sm_{65}Ni_{20}Sn_{15}$ зображені на рисунку 3.19. Уточнення коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій показало, що

позиції 4*a* і 4*c* зайняті статистичними сумішами (0,905Sm/3,095Sn) і (2,08Sm/1,92Sn), відповідно. Позиція 8*h* зайнята атомами Ni на 81,5%. Отож, хімічна формула сполуки може бути представлена як $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$. Модель кристалічної структури та укладку октаедрів з атомів Ni та M (Sm/Sn) в структурі сполуки $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$ представлено на рисунку 3.20 та 3.21.

Таблиця 3.15

Атомні параметри і параметри атомного зміщення

у структурі сполуки $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$

Атом	ПСТ	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	$B_{iso}\cdot10^2$ (нм^2)
Sm	16*l*	0,1611(2)	0,6611(2)	0,1390(1)	0,72(1)
*M1	4*c*	0	0	0	1,28(3)
**M2	4*a*	0	0	0,25	1,38(4)
***Ni	8*h*	0,3461(1)	0,8461(1)	0	1,47(3)

*M = 2,08(1)Sm + 1,92(1)Sn; **M = 0,905Sm + 3,095Sn; ***Ni = 6,52

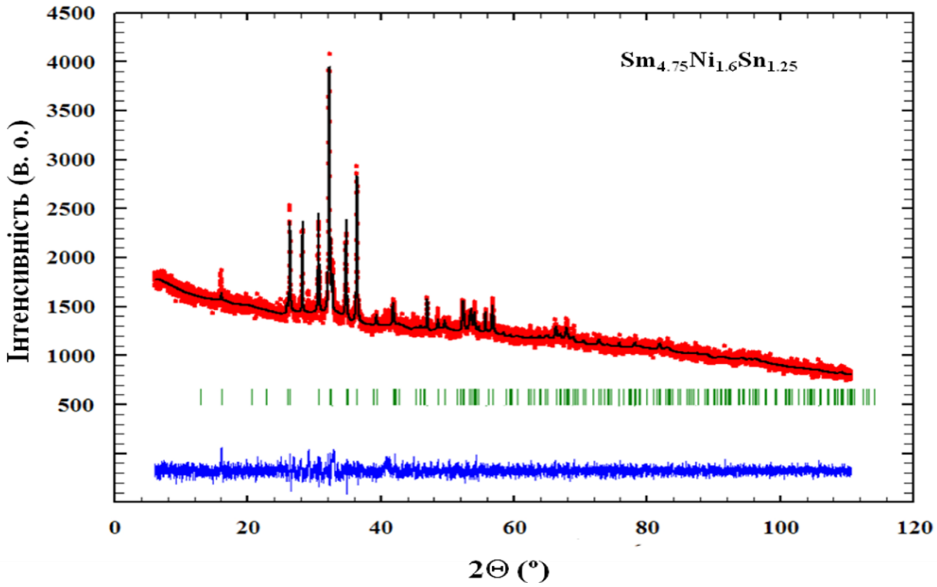


Рисунок 3.19. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Sm_{65}Ni_{20}Sn_{15}$.

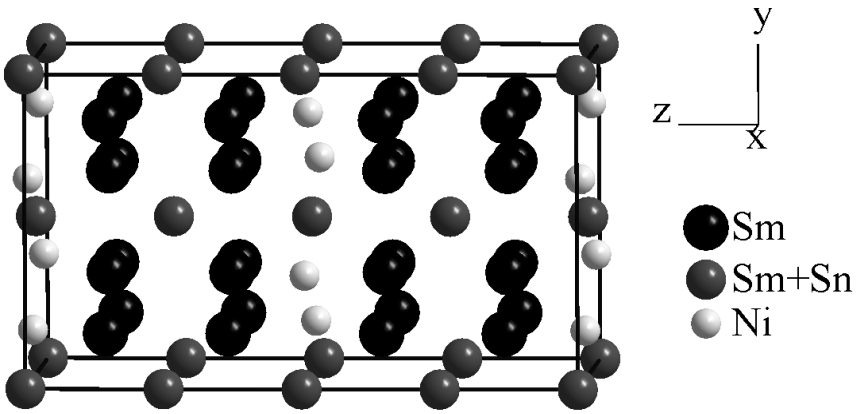


Рисунок 3.20. Модель кристалічної структури сполуки $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$.

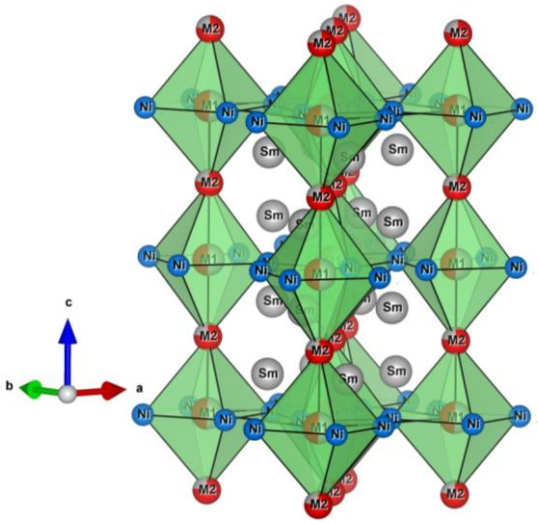


Рисунок 3.21. Укладка октаедрів у структурі $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$.

3.2.4. Кристалічна структура сполуки $SmNi_2Sn_2$

В літературі для сполуки $SmNi_2Sn_2$ приведені тільки періоди гратки [62]. В ході наших досліджень ми уточнили кристалічну структуру даної сполуки методом порошкової дифракції. Станід $SmNi_2Sn_2$ кристалізується в структурному типі $CaBe_2Ge_2$ (ПГ *P*4/*nmm*, *a* = 0,43825(2), *c* = 1,00713(5) нм), модель його кристалічної структури зображена на рисунку 3.20, а уточнені атомні параметри представлені в таблиці 3.16 (R_p = 0,0588, R_{wp} = 0,0821, R_{Bragg} = 0,0607).

Таблиця 3.16

Атомні параметри і параметри атомного зміщення

у структурі сполуки $SmNi_2Sn_2$

Атом	ПСТ	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	$^{*}B_{iso}\cdot10^{2}$ (нм^{2})
Sm	2*c*	0,25	0,25	0,2401(2)	0,83(3)
Ni1	2*c*	0,25	0,25	0,6344(3)	1,48(4)
Ni2	2*a*	0,75	0,25	0	1,48(4)
Sn1	2*c*	0,25	0,25	0,8737(1)	0,83(2)
Sn2	2*b*	0,75	0,25	0,5	0,83(2)

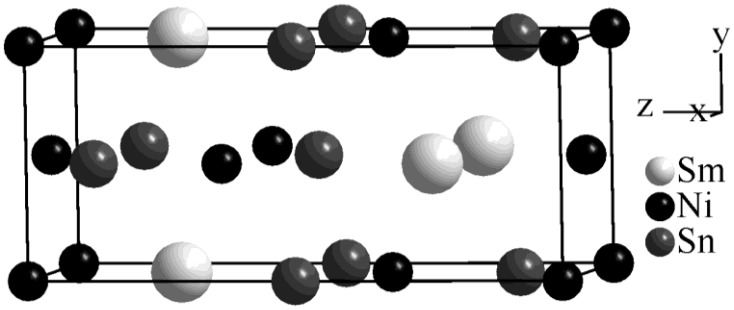


Рисунок 3.22. Модель кристалічної структури сполуки $SmNi_2Sn_2$.

3.2.5. Кристалічна структура сполуки $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$

Нову потрійну фазу ідентифікували за допомогою рентгенівського порошкового дифракційного аналізу зразків в області стехіометрії 1:1:2. Відповідно до даних ЕДРС склад нової фази є $Sm_{22,65}Ni_{28,96}Sn_{48,39}$ (рисунок А1, *е*).

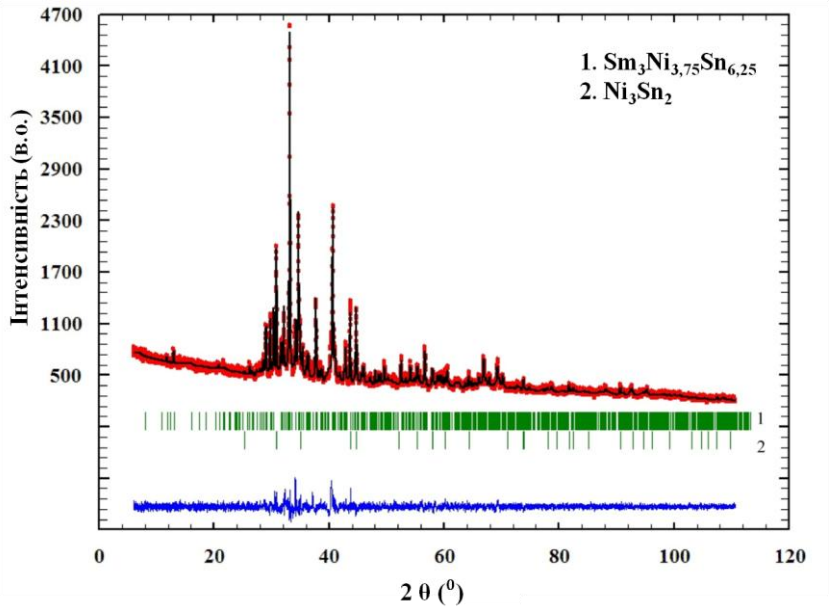


Рисунок 3.23. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Sm_{20}Ni_{32}Sn_{48}$.

Згідно результатів рентгенофазового аналізу дифрактограма зразка $Sm_{20}Ni_{32}Sn_{48}$ містила дві фази – основну, яка добре проіндексувалася на основі орторомбічної гратки з параметрами a = 1,62627 (5), b = 0,44304 (1), c = 1,49455 (4) нм, та незначну кількість домішкової фази Ni_3Sn_2 (СТ Ni_2In, a = 0,40475 (1) нм, c = 0,51283 (2) нм). Аналіз інтенсивностей та розрахованих параметрів комірки показав, що ця сполука належить до структурного типу $Ce_3Pd_4Sn_6$ (просторова група *Pnma*). Розраховані координати атомів, уточнені до R_p = 0,0431, R_{wp} = 0,0580, R_{Bragg} = 0,0626, наведені в таблиці 3.17. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Sm_{20}Ni_{32}Sn_{48}$ наведені на рис. 3.23. В результаті уточнення кристалічної структури встановлено наявність статистичного заповненення одного з положень атомів Ni (2,58Ni + 1,42Sn) і одного положення атомів Sn (3,63Sn + 0,37Ni). Хімічна формула сполуки згідно даних рентгеноспектрального аналізу і методу Рітвельда може бути виражена як $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$. На рисунку 3.24 представлено модель структури даної сполуки. Аналогічно структурі типу $LuNiSn_2$ [75] в структурі $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$

атоми Ni і Sn вибудовують сітку, в якій атоми Sm розміщуються в п’ятиатомному і шестиатомному оточенні (рисунок 3.25).

Таблиця 3.17

Атомні параметри і параметри атомного зміщення

у структурі сполуки $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$

Атом	ПСТ	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	$B_{iso}\cdot 10^2$ (нм^2)
Sm1	4*c*	0,1397(6)	0,25	0,8897(5)	1,2(2)
Sm2	4*c*	0,3479(6)	0,25	0,0227(6)	1,4(2)
Sm3	4*c*	0,3891(6)	0,25	0,7573(6)	0,7(2)
Ni1	4*c*	0,0155(1)	0,25	0,1452(1)	0,6(6)
Ni2	4*c*	0,0524(2)	0,25	0,4155(2)	1,8(6)
Ni3	4*c*	0,2517(2)	0,25	0,2414(2)	1,7(6)
*M1	4*c*	0,2911(9)	0,25	0,5279(1)	1,3(1)
**M2	4*c*	0,4463(6)	0,25	0,2433(8)	1,2(7)
Sn1	4*c*	0,0221(6)	0,25	0,5805(7)	0,8(2)
Sn2	4*c*	0,1702(6)	0,25	0,1175(8)	1,0(2)
Sn3	4*c*	0,1860(1)	0,25	0,6699(6)	0,7(2)
Sn4	4*c*	0,2106(6)	0,25	0,3750(7)	0,7(2)
Sn5	4*c*	0,4509(7)	0,25	0,5432(7)	1,4(3)

*M1 = 2,58(1)Ni+1,42(1)Sn; **M2 = 3,63(1)Sn + 0,37(1)Ni

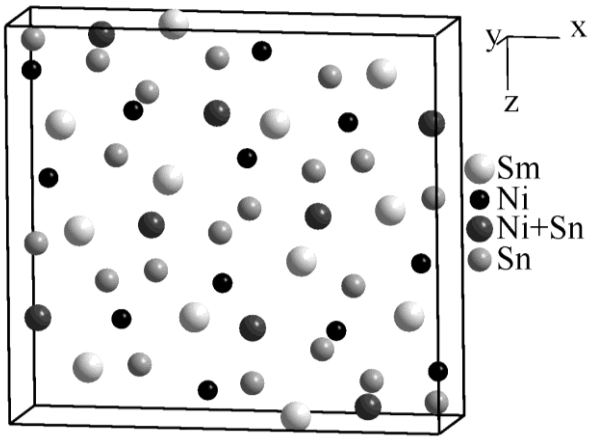
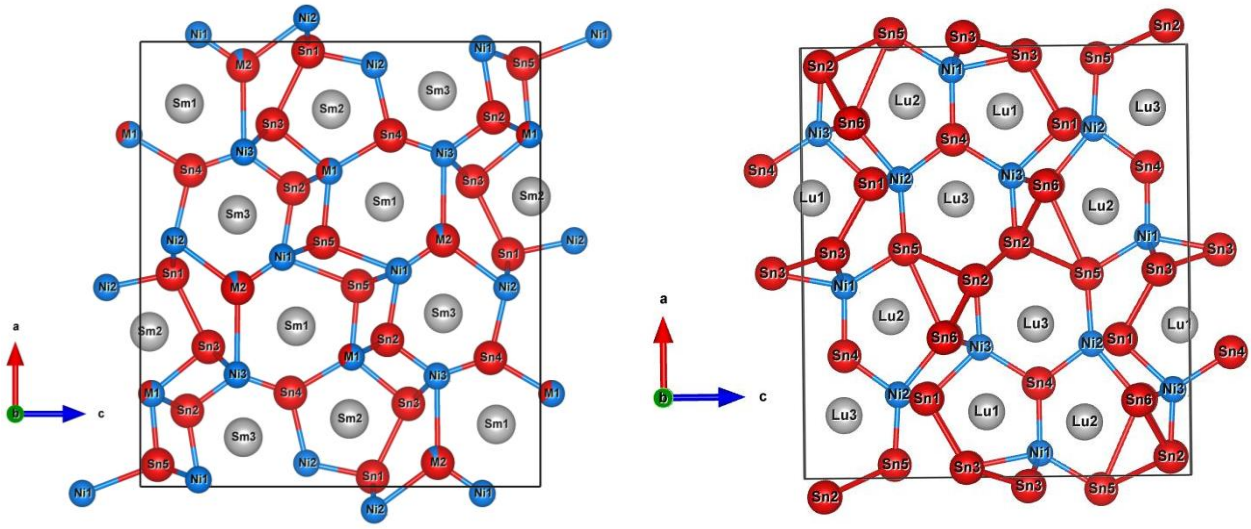


Рисунок 3.24. Модель кристалічної структури сполуки $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$



а *б*

Рисунок 3.25. Сітка з пентагональних і гексагональних кілець в структурі $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ (*а*) та $LuNiSn_2$ (*б*)

3.2.6. Кристалічна структура сполуки $Sm_4Ni_2Sn_5$

Нову тернарну фазу ідентифікували в зразку $Sm_{37}Ni_{17}Sn_{46}$. Згідно з даними ЕДРС аналізу, склад нової фази був скоригований до $Sm_{36,06}Ni_{17,51}Sn_{46,43}$ (рисунок А1, *в*), який може відповідати стехіометрії $Sm_4Ni_2Sn_5$. З аналізу літератури нам відомо про існування інтерметалідів $Yb_4Mn_2Sn_5$ і $Ho_4Ni_2InGe_4$ з аналогічною стехіометрією. Кристалічні структури обох фаз є похідними бінарного типу Mg_5Si_6 (просторова група *C*2/*m*) [132, 133]. Дифрактограма зразка $Sm_{37}Ni_{17}Sn_{46}$ добре проіндексувалася в просторовій групі *C*2/*m* з періодами гратки a = 1,4124 (8), b = 0,4469 (1), c = 0,8566 (2) нм, β = 103,03 (2)°. Для повного визначення кристалічної структури сполуки необхідні дослідження методом монокристалу.

3.2.7 Кристалічна структура сполук R_2Ni_2Sn (*R* = Ho, Er, Tm, Lu)

У попередніх дослідженнях сполуки R_2Ni_2Sn, які кристалізуються в орторомбічному структурному типі W_2CoB_2, були отримані для *R* = Ce, Nd, Gd, Tb і Dy при 1070 K [70]. Автори вказали, що спроби синтезувати

ізоструктурні сполуки Ho_2Ni_2Sn та Er_2Ni_2Sn не були успішними при використанні даних умов.

Проте, під час вивчення фазових рівноваг в системах Ho-Ni-Sn та Er-Ni-Sn при 673 K виявлено нові потрійні фази при стехіометрії ~R_2Ni_2Sn. За даними ЕДРС відповідних зразків нова фаза відповідає складу ~$R_{40}Ni_{40}Sn_{20}$ (рисунок А2, *б*). Дифрактограми зразків $Ho_{40}Ni_{40}Sn_{20}$ (рисунок 3.26) і $Er_{40}Ni_{40}Sn_{20}$ індексувалися на основі тетрагональної ґратки з параметрами комірки a = 0,72881(1) нм, c = 0,36702(1) нм і a = 0,72762(1) нм, c = 0,36502(8) нм, відповідно. Склади зразків $R_{40}Ni_{40}Sn_{20}$, інтенсивність відбиттів і розраховані періоди ґраток показали, що ці сполуки належать до структурного типу Mo_2FeB_2 (ПГ *P*4/*mbm*). Кристалічні структури сполук Ho_2Ni_2Sn та Er_2Ni_2Sn визначали методом рентгенівської порошкової дифракції і отримані дані наведені в таблиці 3.18. Модель кристалічної структури сполук R_2Ni_2Sn зображено на рисунку 3.27.

Сполуки складу R_2Ni_2Sn були синтезовані також з Tm і Lu. Рентгенографічне дослідження цих сполук показало, що вони є ізоструктурними до сполуки Ho_2Ni_2Sn (Tm_2Ni_2Sn (a = 0,7239(4) нм, c = 0,3630(2) нм) і Lu_2Ni_2Sn (a = 0,7216(2) нм, c = 0,3601(4) нм)).

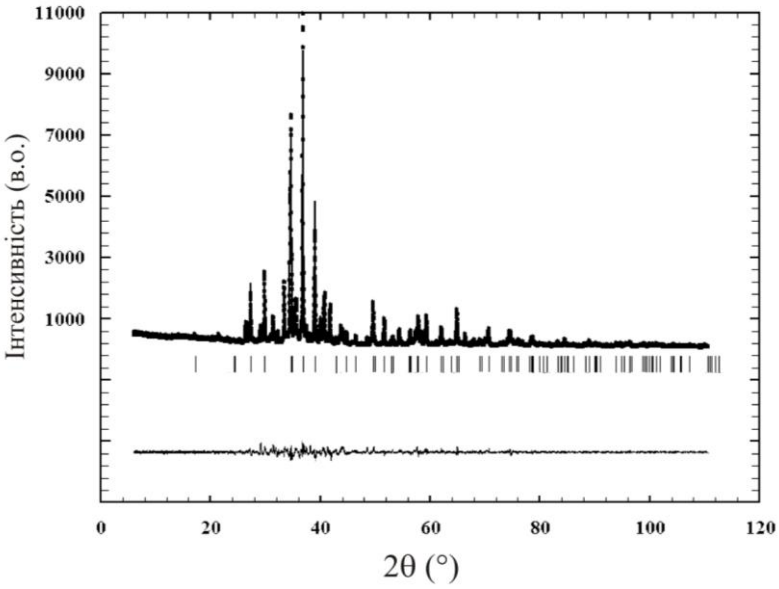


Рисунок 3.26. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Ho_{40}Ni_{40}Sn_{20}$.

Таблиця 3.18

Розраховані структурні параметри для сполук Ho_2Ni_2Sn та Er_2Ni_2Sn

Параметри /Сполуки	Ho_2Ni_2Sn	Er_2Ni_2Sn
ПГ, структурний тип	*P*4/*mbm*, Mo_2FeB_2	
Склад, ЕДРС, ат. %	$Ho_{42,53}Ni_{38,34}Sn_{19,12}$	$Er_{38,26}Ni_{38,81}Sn_{22,93}$
a, *c*, нм	*a* = 0,72881(1), *c* = 0,36702(1)	*a* = 0,72762(1), *c* = 0,36502(8)
$R_F = \Sigma\|F_o-F_c\|/\Sigma F_o$	0,0352	0,0389
$R_{wP}=[\Sigma w_i\|y_{oi}-y_{ci}\|^2/\Sigma w_i\|y_{oi}\|^2]^{½}$	0,128	0,143
$R_P = \Sigma\|y_{oi}-y_{ci}\|/\Sigma\|y_{0i}\|$	0,0884	0,0971
Атомні параметри		
R (4*h* (*x*, ½+*x*, ½))	*x* = 0,1736(2)	*x* = 0,1733(1)
B_{iso} (10^2 нм^2)	0,79(5)	0,51(4)
Ni (4*g* (*x*, ½+*x*, 0))	*x* = 0,3747(4)	*x* = 0,3769(4)
B_{iso} (10^2 нм^2)	0,87(3)	1,04(2)
Sn (2*a* (0, 0, 0))		
B_{iso} (10^2 нм^2)	0,73(7)	1,08(7)

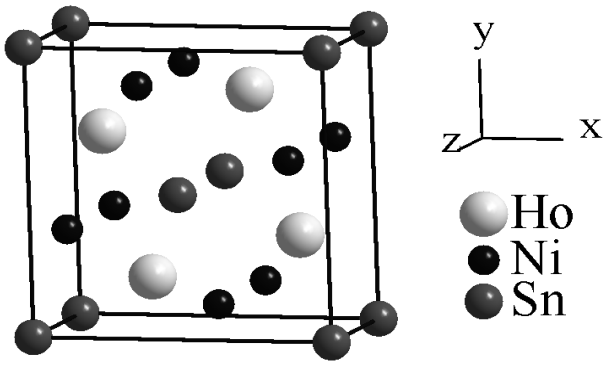


Рисунок 3.27. Модель кристалічної структури сполуки Ho_2Ni_2Sn

3.2.8. Кристалічна структура сполук $RNi_{2-x}Sn$ (Ho – Tm)

Дані про утворення та кристалічну структуру сполук $LuNi_2Sn$ (відпалених при 873 і 1073 K) і $YbNi_2Sn$ (невідпалених зразків) з кубічною

структурою типу $MnCu_2Al$ приведені в праці [81]. Пізніше було виявлено низькотемпературну гексагональну модифікацію сполуки $YbNi_{2-x}Sn$ [83]. Співіснування структур двох поліморфних модифікацій з невеликою різницею в складі спостерігалося в системі Lu-Ni-Sn (кубічний тип $MnCu_2Al$ і гексагональний тип $YbNi_{2-x}Sn$) [53]. З урахуванням всіх даних і важливого впливу температурного фактора було синтезовано кілька зразків складу $R_{25}Ni_{50}Sn_{25}$ – $R_{27}Ni_{46}Sn_{27}$ (R=Ho, Er) з наступним відпалом при 673, 873 і 1073 K. Фазовий аналіз відповідних зразків показав наявність тільки гексагональної фази при всіх досліджених температурах і в невідпалених зразках (рисунок 3.28).

Дифрактограми сплавів $Ho_{27}Ni_{46}Sn_{27}$ і $Er_{27}Ni_{46}Sn_{27}$ успішно проіндексувалися на основі гексагональної ґратки з періодами a = 0,44358(6), c = 1,5362(6) нм і a = 0,44274(7), c = 1,5294(3) нм, відповідно. Уточнення кристалічної структури проводили з використанням моделі структурного типу $YbNi_{2-x}Sn$ (ПГ $P6_3/mmc$) [83]. Остаточні координати атомів для $HoNi_{2-x}Sn$ (R_{Bragg} = 0,066, R_P = 0,106, R_{wp} = 0,144) та $ErNi_{2-x}Sn$ (R_{Bragg} = 0,079, R_p = 0,108, R_{wp} = 0,145) наведені в таблиці 3.19. Уточнення зайнятості позицій показали, що позиції 2b та 4e для атомів Ni2 та Ni3 заповнені на 54 та 46 %, відповідно, і хімічна формула сполук повинна бути записана як $HoNi_{1,73}Sn$ та $ErNi_{1,72}Sn$. Отримані результати добре узгоджуються з даними ЕДРС (рис. А2, a). На рисунку 3.29 зображено модель кристалічної структури сполук $HoNi_{2-x}Sn$.

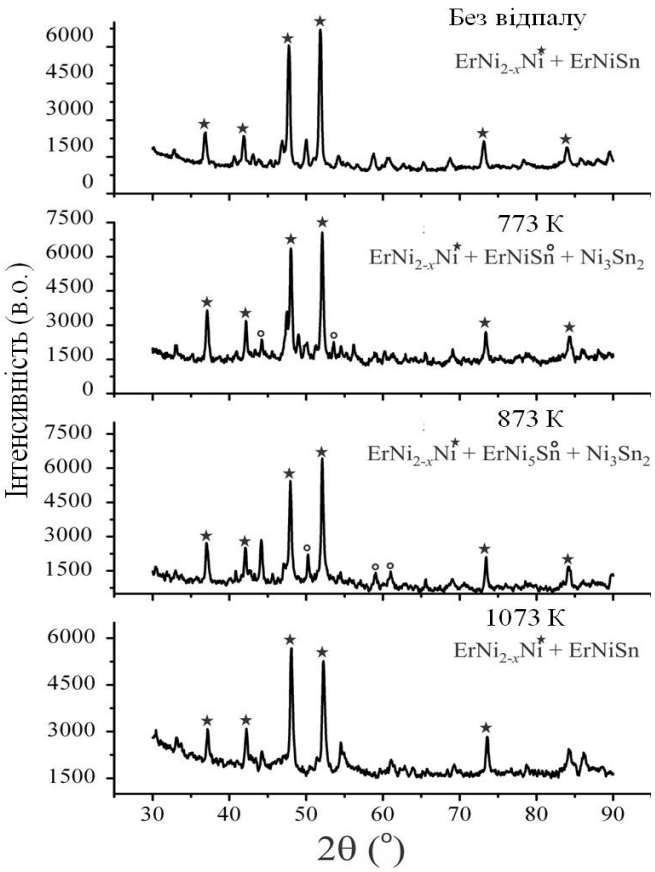


Рисунок 3.28. Дифрактограми зразка $Er_{27}Ni_{46}Sn_{27}$ при різних температурах дослідження.

Таблиця 3.19

Атомні координати у структурах сполук $HoNi_{2-x}Sn$ та $ErNi_{2-x}Sn$

Атом	*R*	ПСТ	*x*	*y*	*z*	КЗП
R	Ho Er	4*f*	1/3	2/3	0,6323(2) 0,6327(7)	1 1
Ni1	Ho Er	4*f*	1/3	2/3	0,0496(5) 0,0542(3)	1 1
Ni2	Ho Er	2*b*	0	0	1/4	0,54(1) 0,55(2)
Ni3	Ho Er	4*e*	0	0	0,1639(1) 0,1687(5)	0,46(1) 0,45(1)
Sn1	Ho Er	2*a*	0	0	0	1 1
Sn2	Ho Er	2*c*	1/3	2/3	1/4	1 1

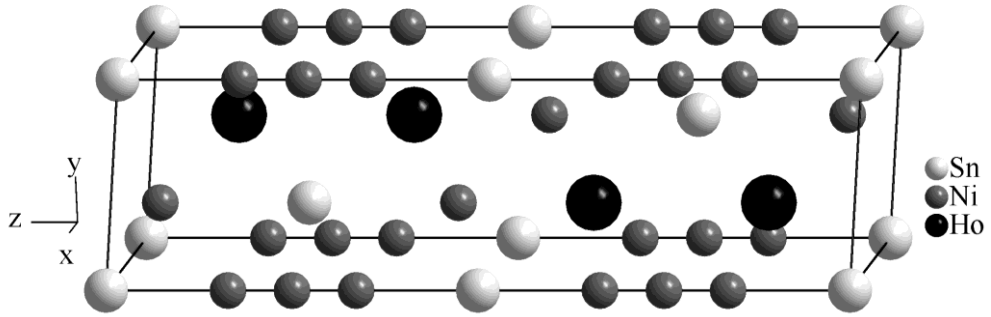


Рисунок 3.29. Модель кристалічної структури сполуки $HoNi_{2-x}Sn$.

Сполуки складу $RNi_{2-x}Sn$ були синтезовані і з Tm ($TmNi_{2-x}Sn$ (a=0,44207(1), c=1,5219(4) нм). Залежність об'єму елементарної комірки від природи рідкісноземельного елемента в сполуках $RNi_{2-x}Sn$ (R = Ho, Er, Tm, Yb, Lu [53]) показана на рисунку 3.30. Закономірне зменшення об'єму елементарної комірки від Ho до Lu пов'язане зі зменшенням атомних радіусів рідкісноземельних елементів (лантаноїдний стиск).

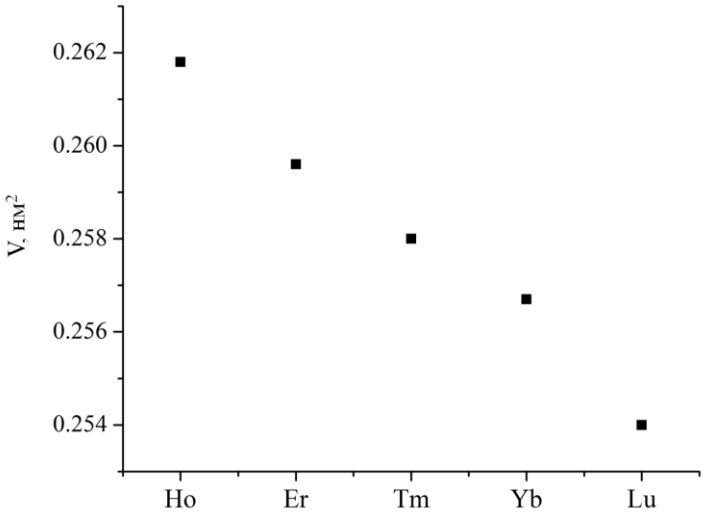


Рисунок 3.30. Графік залежності об'єму елементарної комірки від природи рідкісноземельного елемента в сполуках $RNi_{2-x}Sn$.

3.2.9. Кристалічна структура сполук $R_3Ag_4Sn_4$ (R = Sm, Gd – Ho)

Для сполуки $Sm_3Ag_4Sn_4$ було уточнено кристалічну структуру методом порошку, який підтвердив приналежність цієї сполуки до структурного типу $Gd_3Cu_4Ge_4$ (ПГ *Immm*, a=0,4595(3) нм, b=0,7320(5) нм, c=1,5297(2) нм, R_p = 0,042, R_{wp} = 0,054, R_{Brag} = 0,049). Розраховані координати атомів наведені в

таблиці 3.20. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Sm_{27}Ag_{37}Sn_{36}$ зображені на рисунку 3.31, модель структури – на рисунку 3.32.

Таблиця 3.20

Атомні координати та ізотропні параметри атомного зміщення у структурі сполуки $Sm_3Ag_4Sn_4$

Атом	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$B_{ізо}\cdot 10^2$ (нм^2)
Sm1	2*a*	0	0	0	0,70(5)
Sm2	4*j*	1/2	0	0,3709(6)	0,94(9)
Ag	8*l*	0	0,3038(9)	0,3295(6)	1,08(9)
Sn1	4*i*	0	0	0,2160(6)	0,59(7)
Sn2	4*h*	0	0,1918(9)	1/2	0,68(4)

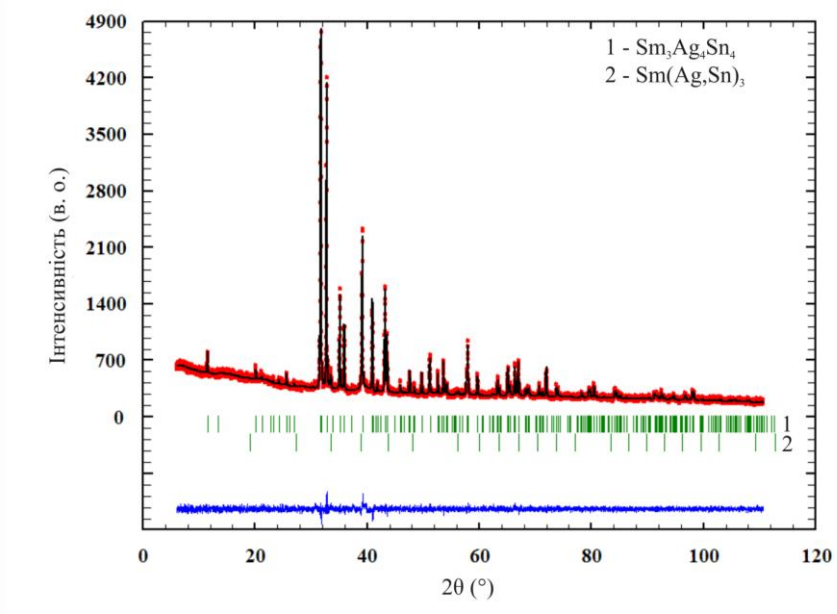


Рисунок 3.31. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Sm_{27}Ag_{37}Sn_{36}$

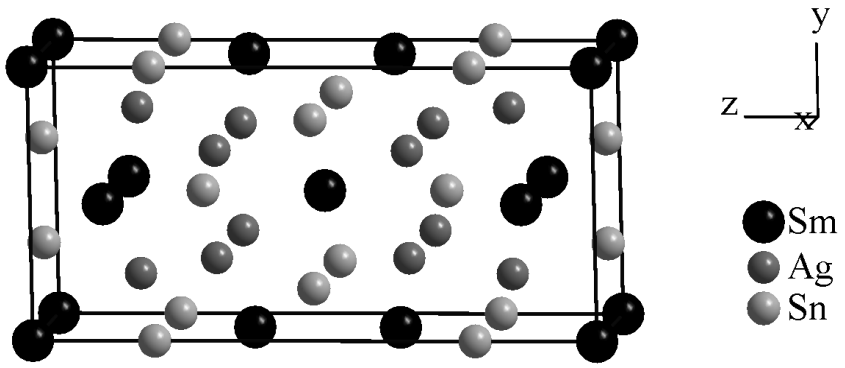


Рисунок 3.32. Модель кристалічної структури сполуки $Sm_3Ag_4Sn_4$

Сполуки складу $R_3Ag_4Sn_4$ були синтезовані і з іншими елементами (R = Gd-Ho). Підтверджено, що вони всі кристалізуються в структурному типі $Gd_3Cu_4Ge_4$.

3.3. Фізичні властивості тернарних сполук

З метою можливого практичного використання окремих сполук, що утворюються в досліджених та споріднених системах, проведено дослідження магнітних (намагніченість та магнітна сприйнятливість) та електричних (питомий електроопір та диференціальна термо-е.р.с.) властивостей. Майже для всіх сполук було пораховано розподіл густини електронних станів (DOS).

3.3.1. Магнітні, електричні властивості та електронна структура сполук R_2Ni_2Sn (R = Ho, Er, Tm, Lu) [134]

Для дослідження фізичних властивостей ізоструктурнихсполук R_2Ni_2Sn було виготовлено зразки складу $R_{40}Ni_{40}Sn_{20}$. Зразки відпалювались при 673 K протягом 720 годин. Фазовий склад сплавів контролювали з допомогою рентгенографічного та металографічного аналізів. Кристалографічні характеристики зразків приведено в таблиці 3.21. Температурну залежність магнітної сприйнятливості χ(T) досліджено в температурному інтервалі 80-300 K. Аналіз характеру температурної залежності оберненої магнітної

сприйнятливості χ^{-1}(T) (рис. 3.33) засвідчив, що всі досліджені сполуки, за винятком Lu_2Ni_2Sn, є парамагнетиками Кюрі–Вейса в досліджених інтервалах температур.

Таблиця 3.21

Кристалографічні та магнітні характеристики сполук R_2Ni_2Sn

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, нм		Θ_P, K	$\mu_{еф.}$, $\mu_Б$	$\mu_{теор.}$, $\mu_Б$ $g(J(J+1))^{1/2}$
			a	*c*			
Ho_2Ni_2Sn	Mo_2FeB_2	*P4/mbm*	0,7303(4)	0,3632(3)	77,74	10,95	10,60
Er_2Ni_2Sn	Mo_2FeB_2	*P4/mbm*	0,7251(3)	0,3651(2)	82,92	9,90	9,59
Tm_2Ni_2Sn	Mo_2FeB_2	*P4/mbm*	0,7239(4)	0,3630(2)	72,46	7,83	7,57
Lu_2Ni_2Sn	Mo_2FeB_2	*P4/mbm*	0,7216(2)	0,3601(4)	Парамагнетик Паулі		

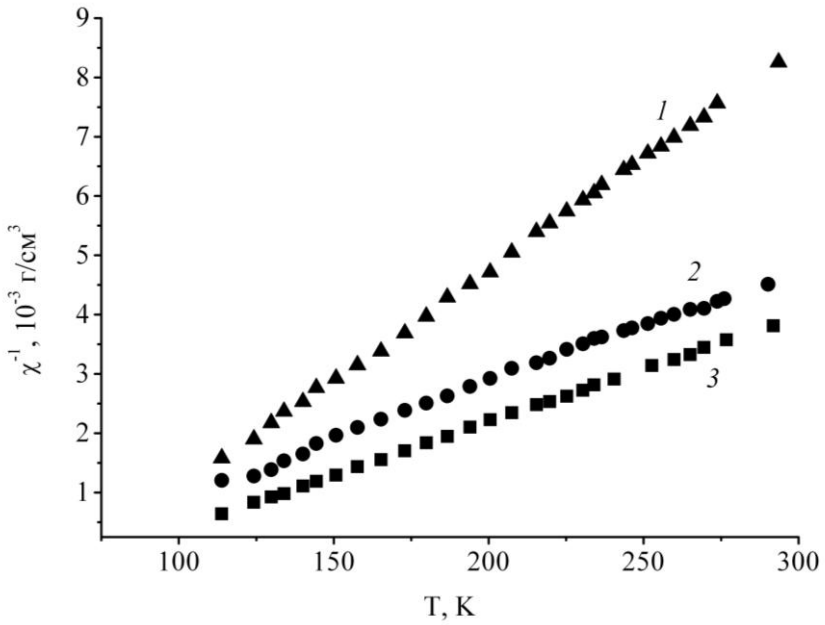


Рисунок 3.33. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості сполук: 1– Tm_2Ni_2Sn; 2 – Er_2Ni_2Sn; 3 – Ho_2Ni_2Sn.

Для сполук R_2Ni_2Sn, де R = Ho, Er, Tm, обчислені ефективні магнітні моменти $\mu_{еф}$ на атом рідкісноземельного елемента близькі до значень теоретично розрахованих магнітних моментів для відповідних йонів R^{3+}, а парамагнітні температури Кюрі мають позитивні значення (див. табл. 3.19).

Сполука Lu_2Ni_2Sn є парамагнетиком Паулі, магнітна сприйнятливість якої має невеликі значення близько 0,872 – 0,638·10^{-6} г/см^3 у досліджуваному температурному інтервалі. Парамагнетизм Паулі станіду Lu_2Ni_2Sn та відповідність значень розрахованих $\mu_{еф}$ для сполук з Ho, Er та Tm магнітним моментам іонів R^{3+}, засвідчують, що магнітні властивості досліджених сполук визначаються тільки атомами рідкісноземельних елементів.

Електротранспортні властивості (температурні залежності питомого електроопору (ρ(T)) та термоелектрорушійної сили (α(T)) досліджено для сполук R_2Ni_2Sn у температурному інтервалі 8–400 K. Лінійний хід температурних залежностей ρ(T) (рис. 3.34) та невеликі значення питомого електроопору доводять, що для всіх досліджених станідів характерний металічний тип провідності в заданому температурному інтервалі. Температурні залежності α(T) сполук R_2Ni_2Sn показані на рис. 3.35. Досліджуваним станідам R_2Ni_2Sn властиві невеликі від’ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с., що вказує на переважаючий електронний тип провідності. Результати розрахунку розподілу густини електронних станів (DOS) станідів Ho_2Ni_2Sn і Er_2Ni_2Sn (рис. 3.36) підтверджують металічний характер провідності обох сполук, оскільки рівень Фермі розміщений в зоні неперервних енергій.

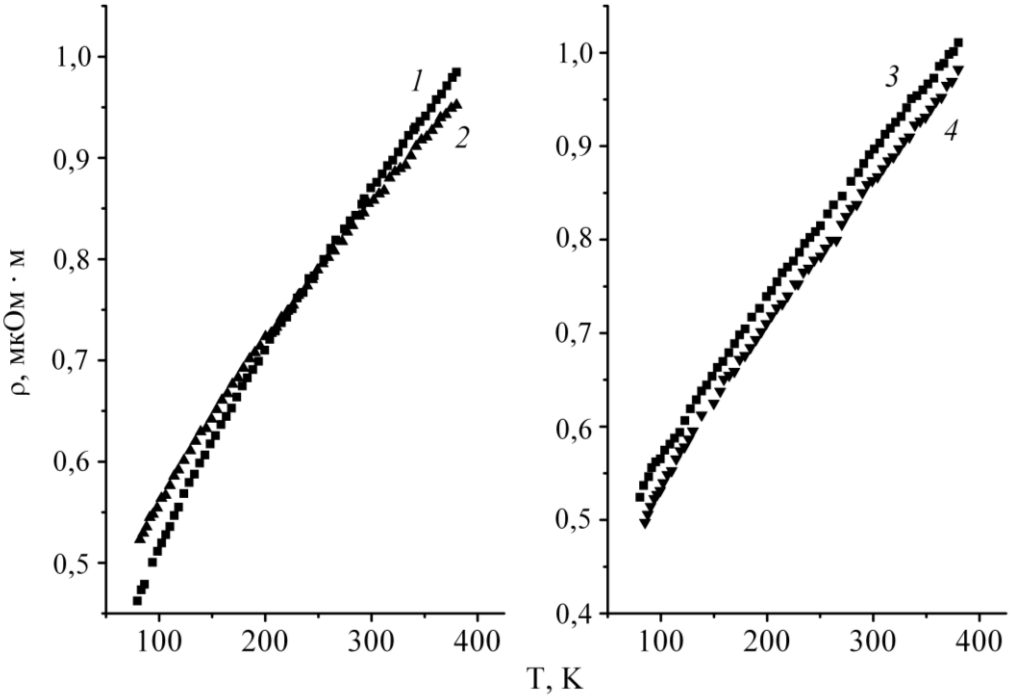


Рисунок 3.34. Температурна залежність питомого електроопору сполук: 1 – Lu_2Ni_2Sn; 2 – Ho_2Ni_2Sn; 3 – Er_2Ni_2Sn; 4 – Tm_2Ni_2Sn.

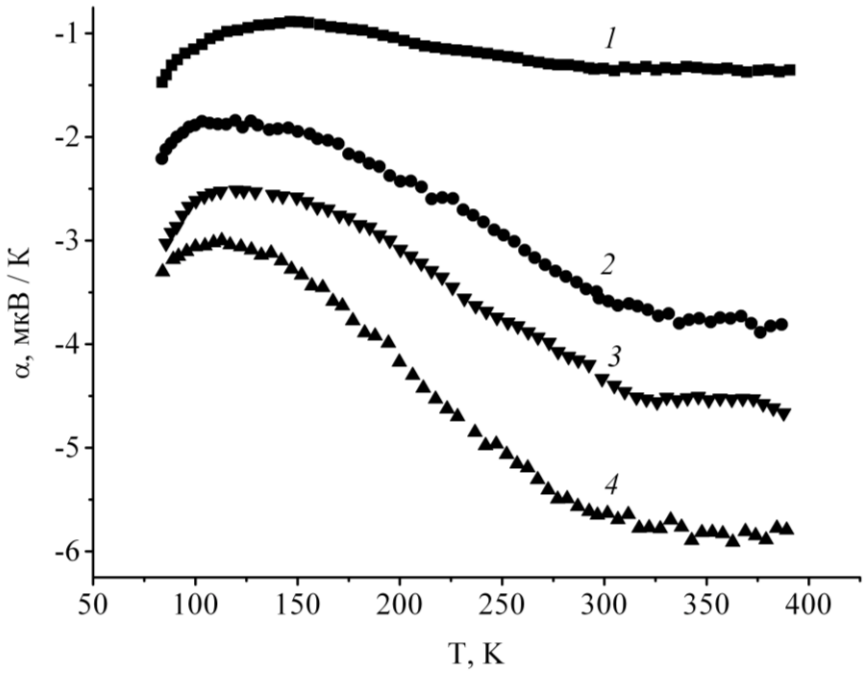


Рисунок 3.35. Температурна залежність термо-е.р.с. сполук: 1 – Lu_2Ni_2Sn; 2 – Tm_2Ni_2Sn; 3 – Er_2Ni_2Sn; 4 – Ho_2Ni_2Sn.

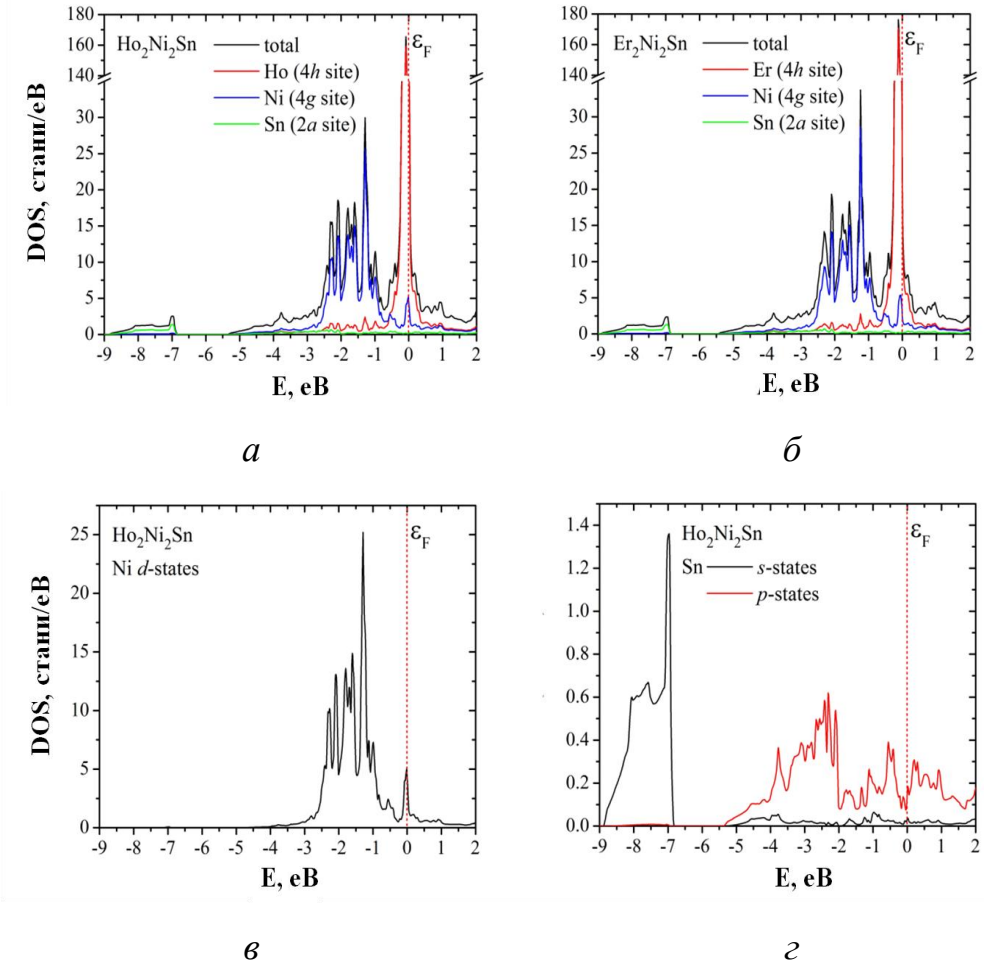


Рисунок 3.36. Загальний та парціальний розподіл DOS для сполук Ho_2Ni_2Sn (*а*) і Er_2Ni_2Sn (*б*); Парціальна густина станів атомів Ni (*в*) і Sn (*г*) у сполуці Ho_2Ni_2Sn.

3.3.2. Магнітні, електричні властивості та електронна структура сполук $RNi_{2-x}Sn$ (*R* = Ho, Er, Tm, Yb) [134]

Відпалені при 673 K зразки складу $R_{27}Ni_{46}Sn_{27}$, де *R* = Ho, Er, Tm та Yb, досліджували з допомогою рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів. Результати досліджень приведено в таблиці 3.22. Як видно з кристалографічних даних, сполуки $RNi_{2-x}Sn$ характеризуються гексагональною структурою типу $YbNi_{1,7}Sn$.

Таблиця 3.22

Кристалографічні та магнітні характеристики сполук RNi$_{2-x}$Sn

Сполука	СТ	ПГ	Періоди гратки, нм		Θ_P, K	$\mu_{еф.}$, $\mu_Б$	$\mu_{теор.}$, $\mu_Б$ $g(J(J+1))^{1/2}$
			a	*c*			
HoNi$_{2-x}$Sn	YbNi$_{1,7}$Sn	*P*6$_3$/*mmc*	0,44358(6)	1,5362(6)	56,66	10,71	10,60
ErNi$_{2-x}$Sn	YbNi$_{1,7}$Sn	*P*6$_3$/*mmc*	0,4427(7)	1,5294(3)	58,72	9,81	9,59
TmNi$_{2-x}$Sn	YbNi$_{1,7}$Sn	*P*6$_3$/*mmc*	0,44207(1)	1,5219(4)	53,21	7,75	7,57
YbNi$_{2-x}$Sn	YbNi$_{1,7}$Sn	*P*6$_3$/*mmc*	0,4403(2)	1,516(1)	7,70	4,73	4,54

Температурну залежність магнітної сприйнятливості χ(T) досліджено для сполук RNi$_{2-x}$Sn (R = Ho, Er, Tm, Yb) в температурному інтервалі 80-300 K. З аналізу температурної залежності оберненої магнітної сприйнятливості χ^{-1}(T) (рисунок 3.37) слідує, що всі досліджені сполуки є парамагнетиками Кюрі-Вейса в інтервалі температур 80–300 K. Розраховані ефективні моменти усіх сполук є близькими до теоретичних значень магнітних моментів відповідних іонів R^{3+} (табл. 3.22).

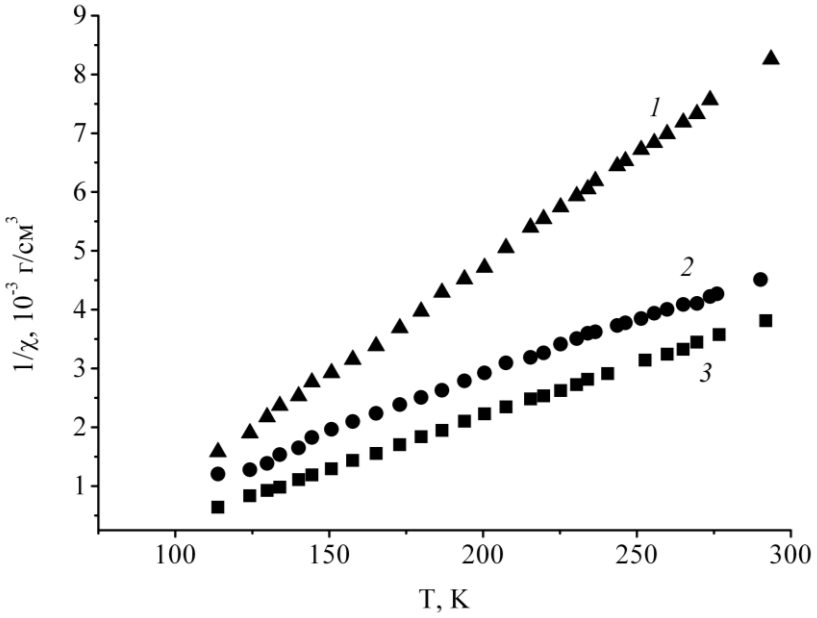


Рисунок 3.37. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості сполук: 1– TmNi$_{2-x}$Sn; 2 – ErNi$_{2-x}$Sn; 3 – HoNi$_{2-x}$Sn.

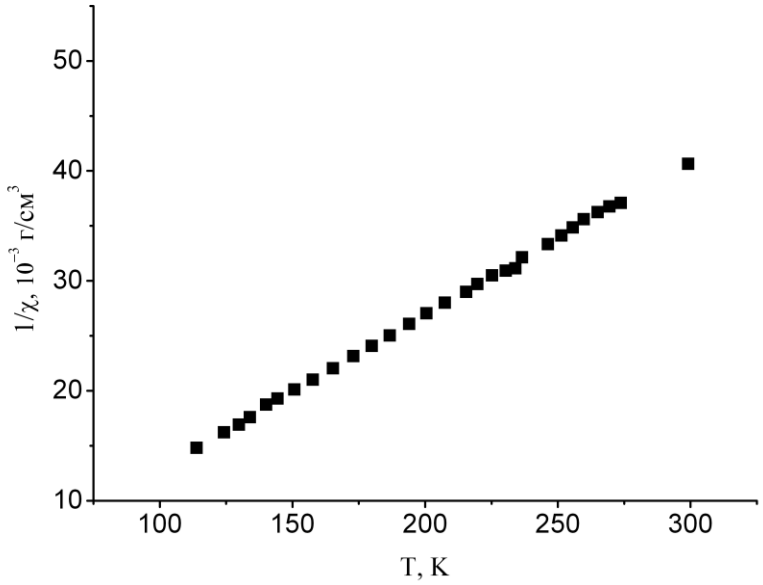


Рисунок 3.38. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості сполуки $YbNi_{2-x}Sn$.

Під час аналізу магнітної поведінки сполуки $YbNi_{2-x}Sn$ з'ясовано, що залежність χ^{-1}(T) (рис. 3.38) відповідає закону Кюрі-Вейса в інтервалі 80-300 K, а розрахований ефективний магнітний момент ($\mu_{еф}$ = 4,75 $\mu_Б$/Yb) є близьким до теоретичного значення для йона Yb^{3+} ($\mu_{еф}$ = 4,54 $\mu_Б$) ($^2F_{7/2}$). Беручи до уваги значення розрахованого ефективного моменту, можна стверджувати, що Yb у цій сполуці перебуває в стані Yb^{3+}.

Електротранспортні властивості (температурні залежності питомого електроопору (ρ(T)) та термоелектрорушійної сили (α(T))) досліджено для сполук $RNi_{2-x}Sn$ у інтервалі температур 80–400 K. Лінійний хід температурних залежностей ρ(T) (рисунок 3.39) та невеликі значення питомого електроопору доводять, що для всіх досліджених сполук характерний металічний тип провідності в дослідженому температурному інтервалі. Температурні залежності α(T) сполук $RNi_{2-x}Sn$ показані на рисунку 3.40. Як слідує з рис. 3.40, станіди $RNi_{2-x}Sn$, окрім сполуки з Yb, характеризуються невеликими позитивними значеннями α до температури 350 K, що вказує на переважаючий дірковий тип провідності. Для сполуки

$YbNi_{2-x}Sn$ від'ємні значення термо-е.р.с. характерні у всьому інтервалі температур.

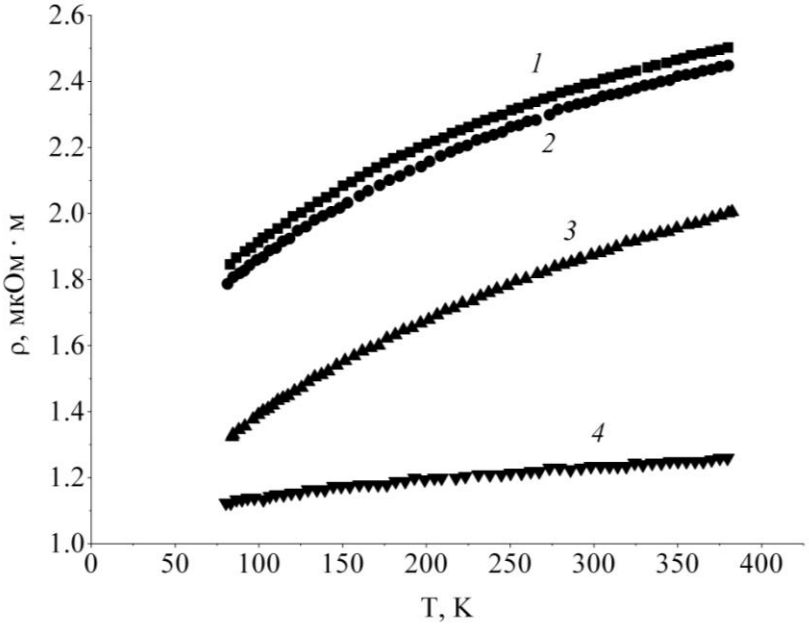


Рисунок 3.39. Температурна залежність питомого електроопору сполук: 1– $TmNi_{2-x}Sn$; 2 – $ErNi_{2-x}Sn$; 3 – $HoNi_{2-x}Sn$; 4 – $YbNi_{2-x}Sn$.

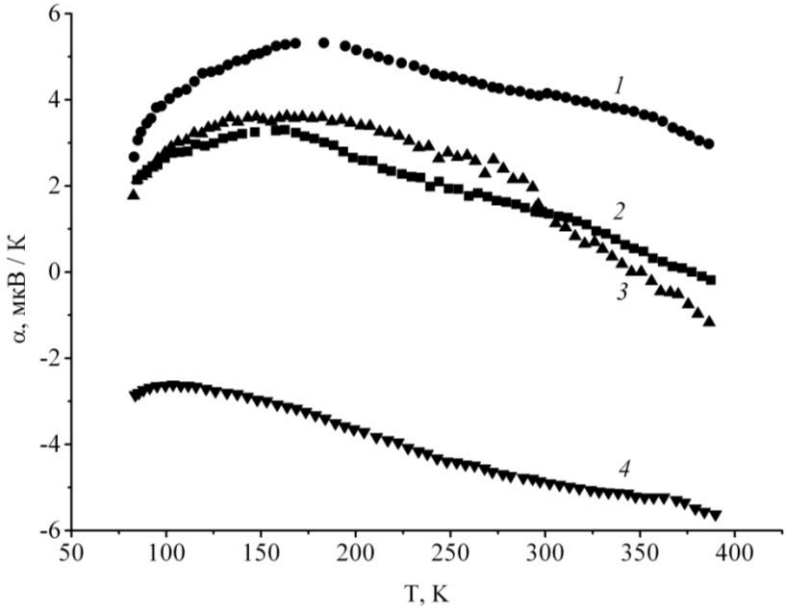


Рисунок 3.40. Температурна залежність термо-е.р.с. сполук: 1– $TmNi_{2-x}Sn$; 2 – $ErNi_{2-x}Sn$; 3 – $HoNi_{2-x}Sn$; 4 – $YbNi_{2-x}Sn$.

3.3.3. Магнітні, електричні властивості та електронна структура сполук $R_3Ni_8Sn_4$ (R = Y, Nd, Sm, Gd, Tb) [135-136]

Для вимірювання магнітних і електричних властивостей синтезували ізоструктурні сполуки $R_3Ni_8Sn_4$ (R = Y, Nd, Sm, Gd і Tb). Аналіз отриманих зразків за допомогою рентгенівської дифракції засвідчив, що вони кристалізуються в структурному типі $Lu_3Co_{7,77}Sn_4$ (просторова група $P6_3mc$) і характеризуються різною зайнятістю деяких атомних положень, даючи стехіометрію 3: 8: 4 в одному випадку, або статистичну суміш Ni і Sn в іншому. Кристалографічні характеристики, дані ЕДРС та результати магнітних і електричних вимірювань сполук $R_3Ni_8Sn_4$ наведені в таблиці 3.23.

Таблиця 3.23

Кристалографічні і магнітні характеристики сполук $R_3Ni_8Sn_4$

R	Сполука ЕДРС, ат. %	Періоди ґратки, нм		$T_{впор.}$ (K)		θ_p (K)	$\mu_{еф}(\mu_Б)$	
		a	c	M*	R**		експ.	теор.
Y	$Y_{19,72}Ni_{53,82}Sn_{29,46}$	0,88642(1)	0,74477(1)	Парамагнетик Паулі				
Nd	$Nd_{19,91}Ni_{52,97}Sn_{27,12}$	0,89662(5)	0,75592(4)		20,5			3,62
Sm	$Sm_{20,31}Ni_{51,09}Sn_{29,60}$	0,89241(8)	0,75052(7)	Слабкий парамагнетик				0,845
Gd	$Gd_{20,35}Ni_{52,74}Sn_{26,91}$	0,89003(2)	0,74711(5)	23,5	24,0	20	8,11	7,94
Tb	$Tb_{20,15}Ni_{52,98}Sn_{26,97}$	0,8884(3)	0,7464(5)	10,5	17,6	-4	9,92	9,72

M* – дані магнітних вимірювань;

R** – дані електричних вимірювань.

Температурні залежності магнітної сприйнятливості досліджувалися в діапазоні температур 2–300 K (H = 0,1 Тл) для визначення температур магнітного впорядкування та вимірювань намагніченості в полях до 10 Тл при різних температурах для отримання характеру кривих намагнічування.

Залежність магнітної сприйнятливості від температури для станідів $Y_3Ni_8Sn_4$ і $Sm_3Ni_8Sn_4$ наведено на рисунку 3.41. Обидві досліджувані сполуки

характеризуються малими значеннями магнітної сприйнятливості. Для сполуки з немагнітним Y сприйнятливість є незалежною від температури до 25 K, що вказує на парамагнетизм Паулі, і відповідає поляризації електронів провідності. Збільшення сприйнятливості, що спостерігається при низьких температурах, може виникати від присутності домішки з парамагнітною поведінкою.

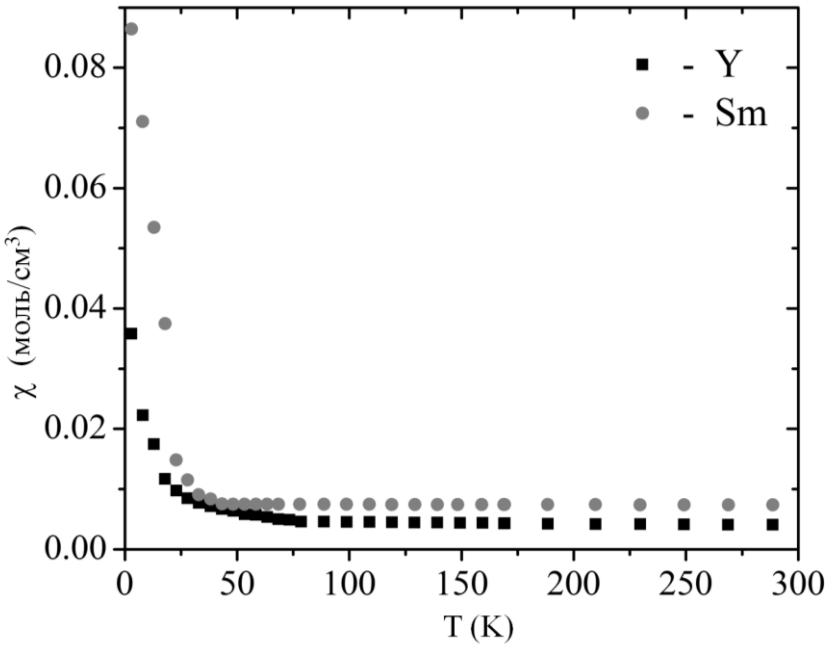


Рисунок 3.41. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для сполук $Y_3Ni_8Sn_4$ і $Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$.

Значення магнітної сприйнятливості сполуки з Sm дещо вищі у порівнянні з $Y_3Ni_8Sn_4$. Аналіз температурної залежності оберненої магнітної сприйнятливості для сполуки $Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$ показав, що $\chi^{-1}(T)$ не відповідає модифікованому закону Кюрі-Вейса. Як магнітна сприйнятливість, так і обернена магнітна сприйнятливість майже не залежать від температури в діапазоні 30–300 K. Але збільшення магнітної сприйнятливості, що спостерігається при низьких температурах до 0,072 $см^3$/ моль, свідчить про те, що станід $Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$ є слабким парамагнетиком.

Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості сполуки $Tb_3Ni_8Sn_4$, виміряна в полі 0,1Тл, наведена на рисунку 3.42. Ефективний

магнітний момент $\mu_{еф}$ близький до значення для іона Tb^{3+}. Дані низькотемпературної сприйнятливості проілюстровані на вставці до рисунку 3.42. Виражений максимум на залежності χ(T) вказує на антиферомагнітне впорядкування при T_N = 12,5 K. Спостережуваний характер максимуму ми можемо пояснити переходом від однієї антиферромагнітної структури до іншої, що спостерігалося і для інших сполук з тербієм, наприклад, $TbNi_3Sn_2$ [78] та $TbAgSn_2$ [137] .

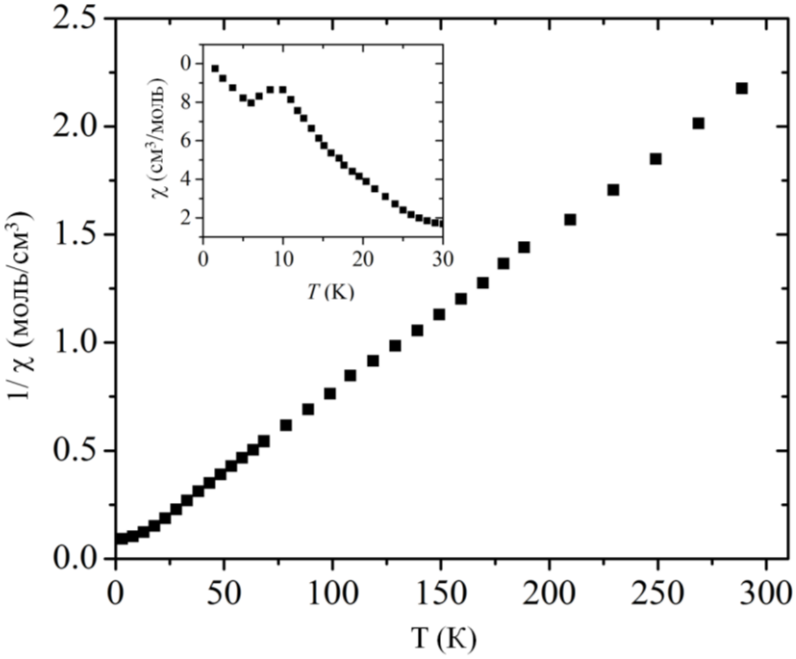


Рисунок 3.42. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості для сполуки $Tb_3Ni_8Sn_4$.

На рисунку 3.43 приведено температурну залежність оберненої магнітної сприйнятливості сполуки $Gd_3Ni_8Sn_4$. Температурна поведінка магнітної сприйнятливості в області низьких температур вказує на феромагнітне впорядкування за температури 24 K. У парамагнітному стані температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості χ^{-1}(T) добре описується законом Кюрі-Вейсса зі значенням ефективного моменту, близьким до значення для вільного іона Gd^{3+} (табл. 3.23). Парамагнітна температура Кюрі θ_P = 20 K нижча від температури магнітногопереходу, але все ще позитивна, що вказує на переважаючі феромагнітні взаємодії.

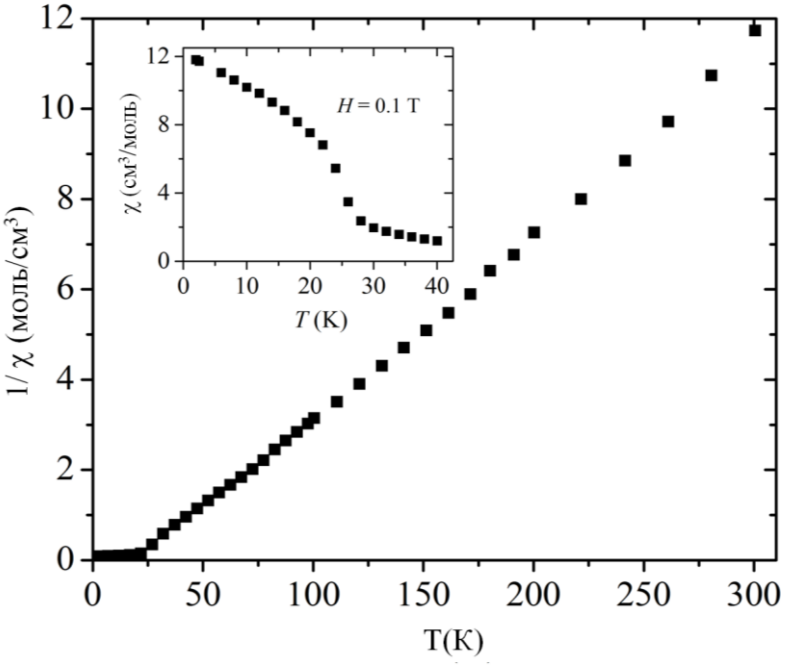


Рисунок 3.43. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості для сполуки $Gd_3Ni_8Sn_4$.

Польові залежності намагніченості в магнітних полях до 10 Тл при низьких температурах для станідів $Gd_3Ni_8Sn_4$ і $Tb_3Ni_8Sn_4$ наведені на рисунках 3.44 та 3.45. У обох сполуках насиченість намагніченості не досягається в прикладеному полі. При 2 K намагніченість зразка $Gd_3Ni_8Sn_4$ приймає значення 20,99 $\mu_Б$ / ф.о. у полі 10 Тл, що відповідає 6,99 $\mu_Б$/Gd (для іону Gd $\mu = 7{,}94$ $\mu_Б$). Феромагнітне впорядкування $Gd_3Ni_8Sn_4$, що спостерігається при низькій температурі на залежності χ(T), підтверджується ізотермічними кривими намагнічування, на яких проявляється збільшення кривизни нижче температури магнітного впорядкування. Намагніченість сполуки $Tb_3Ni_8Sn_4$ не виходить на насичення навіть при застосованому магнітному полі 10 Тл і досягає значення 20,75 $\mu_Б$ / ф.о. що відповідає 6,91 $\mu_Б$ /Tb, (для іону Tb^{3+} $\mu = 9$ $\mu_Б$).

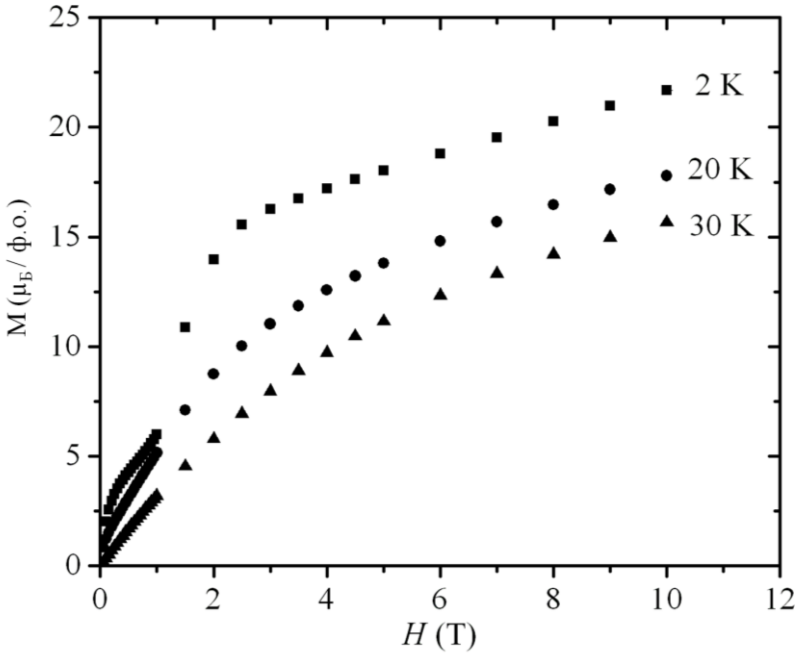


Рисунок 3.44. Залежність намагніченості від поля при 2 К, 20 К, 30 К для сполуки $Gd_3Ni_8Sn_4$.

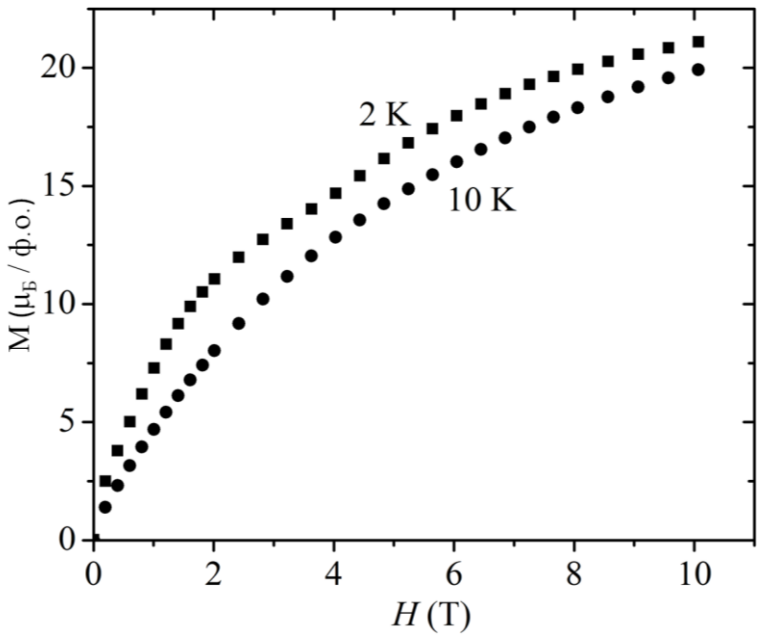


Рисунок 3.45. Залежність намагніченості від поля при 2 К, 20 К, 30 К для сполуки $Tb_3Ni_8Sn_4$.

Незначна кривизна температурних залежностей намагніченості (рисунок 3.45) підтверджує антиферомагнітне впорядкування сполуки $Tb_3Ni_8Sn_4$. Цикли гістерезису, що виконуються при 4 К для сполук Gd і Tb зі

збільшенням і зменшенням магнітного поля (рисунки 3.46 та 3.47), не проявляються. У випадку сполуки $Tb_3Ni_8Sn_4$ відсутність гістерезису на кривій намагніченості підтверджує антиферомагнітне впорядкування. Відсутність гістерезису для $Gd_3Ni_8Sn_4$ може бути викликана слабким феромагнетизмом з низькою температурою Кюрі. Подібний ефект спостерігався для станіду $Pr_3Co_8Sn_4$, який характеризується феромагнітним впорядкуванням при T_K = 17 K [138].

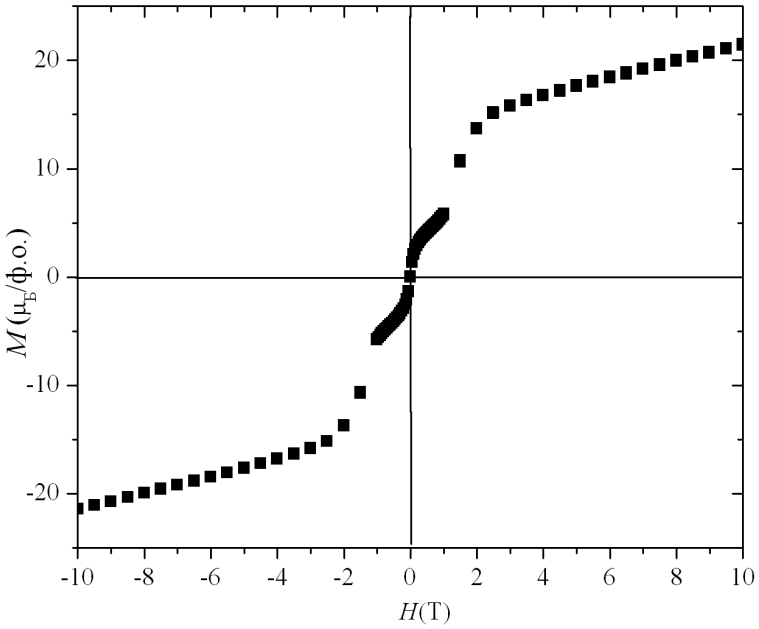


Рисунок 3.46. Цикл гістерезису сполуки $Gd_3Ni_8Sn_4$.

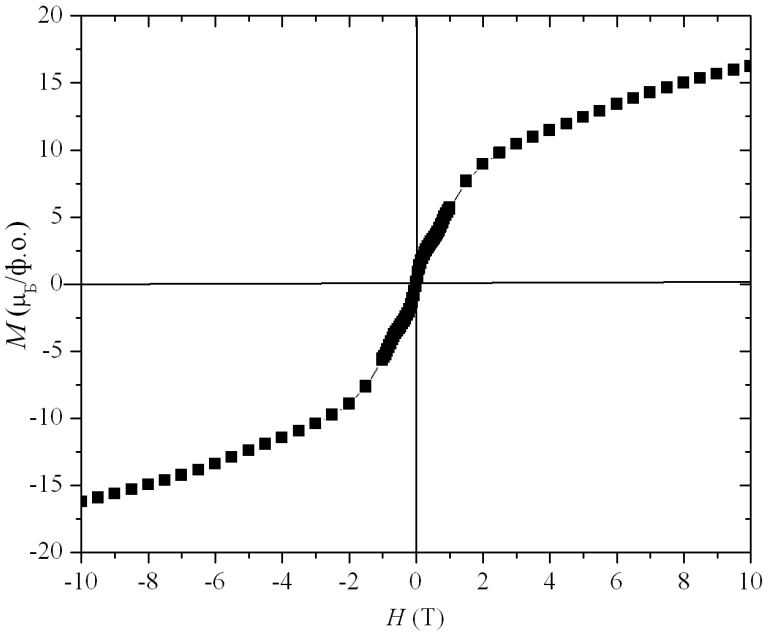


Рисунок 3.47. Цикл гістерезису сполуки $Tb_3Ni_8Sn_4$.

Результати вимірювань температурних залежностей питомого електричного опору (ρ(T)), виконаних на інтерметалідах $R_3Ni_8Sn_4$ (R = Nd, Gd, Tb), показані на рисунку 3.48. Всі досліджені сполуки виявляють металоподібну поведінку провідності в досліджуваному діапазоні температур. Їхній питомий опір при кімнатній температурі становить порядку 85–160 мкОм • см і при зниженні температури до 11 K він зменшується до значення близько 17–35 мкОм • см. Така температурна поведінка і малі значення електричного опору характерні для інтерметалідів. Для сполук з R = Nd, Gd і Tb спостерігається різка зміна нахилу кривих ρ(T) при температурі переходу, що відповідає температурі магнітного впорядкування ($T_{впор}$). У випадку з $Y_3Ni_8Sn_4$ та $Sm_3Ni_8Sn_4$ (рисунок 3.48) температурна залежність питомого опору визначається залишковим опором і опором пов'язаним з електрон-фононною взаємодією. У сполуках $R_3Ni_8Sn_4$, що демонструють магнітне впорядкування, додатковий внесок до значень опору роблять процеси розсіювання електронів провідності. У цьому випадку ρ(T) характеризується вираженим піком поблизу температури впорядкування і сильно зменшується з пониженням температури.

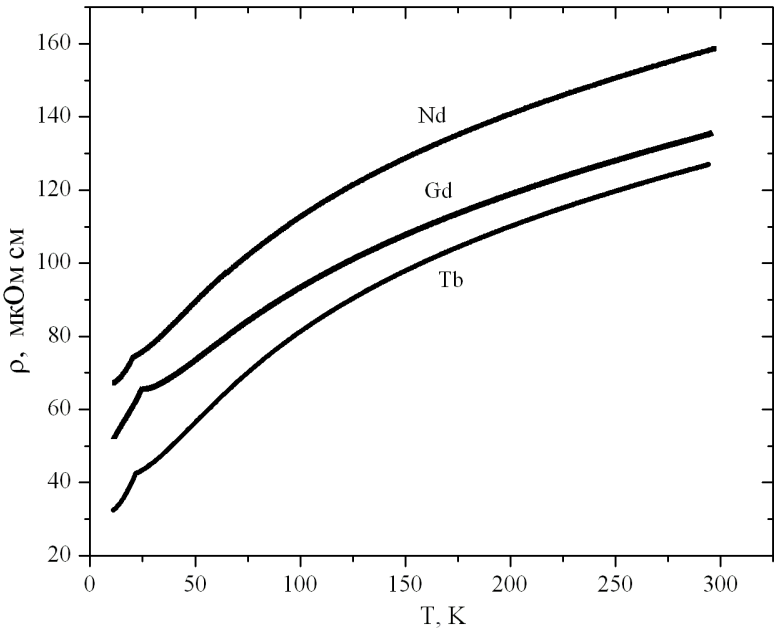


Рисунок 3.48. Температурні залежності питомого електроопору сполук $R_3Ni_8Sn_4$ (R = Nd, Gd, Tb).

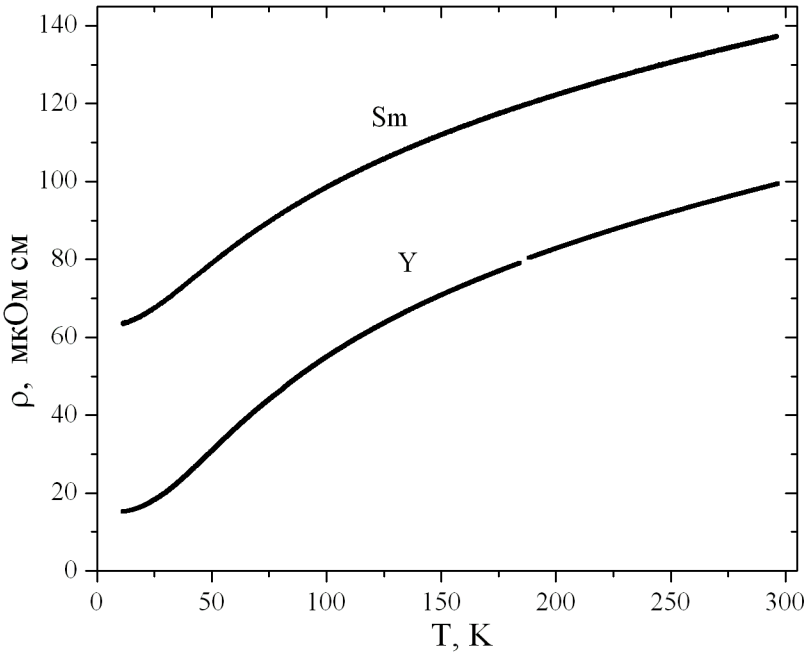


Рисунок 3.49. Температурні залежності питомого електроопору сполук $R_3Ni_8Sn_4$ (R = Sm, Y).

У парамагнітній області поведінку температурних залежностей питомого електроопору станідів $R_3Ni_8Sn_4$ можна описати формулою Блоха – Грюнайзена – Мотта (БГМ) [139]. Застосувавши рівняння БГМ ми отримали наступні значення температури Дебая θ_D: 133,1 K ($Sm_3Ni_8Sn_4$), 133,0 K ($Y_3Ni_8Sn_4$), 135,0 K ($Nd_3Ni_8Sn_4$), 129,7 K ($Tb_3Ni_8Sn_4$) і 137,8 K ($Gd_3Ni_8Sn_4$). Значення θ_D подібні для сполук $R_3Ni_8Sn_4$, як і передбачалося для ізоструктурних сполук, що вказує на коректність проведеного аналізу.

Магнітні властивості сполуки $Nd_3Ni_8Sn_4$ не вимірювалися через наявність додаткової фази NdNiSn. Що стосується літературних даних, то сполука NdNiSn впорядковується антиферомагнітно з $T_N \approx 3$ K [140, 141]. Таким чином, перехід, що спостерігається на залежності ρ(T) (рис. 3.48). для сполуки $Nd_3Ni_8Sn_4$ при 20,5 K, може відповідати її магнітному впорядкуванню .

Щоб краще зрозуміти зв'язок між сполуками $R_3Ni_8Sn_4$ і їхніми фізичними властивостями, ми розрахували електронну структуру для $Y_3Ni_8Sn_4$ (рисунок 3.50), оскільки вона виявилася парамагнетиком Паулі всупереч іншим ізоструктурним станідам з магнітними рідкісноземельними

металами. Розподіл загальної DOS передбачає металічні властивості станіду $Y_3Ni_8Sn_4$, оскільки відсутній енергетичний мінімум поблизу рівня Фермі (E_F). Більша частина електронних станів охоплює діапазон від -1 до -3 еВ. Енергетичний розрив від -6 до -7,5 еВ розділяє *s* і *p*-стани атомів Sn і є типовим для станідів з сильним зв'язуванням Sn-M (M - перехідний метал). Атоми ітрію характеризуються головним чином порожніми *d*-станами в зоні провідності.

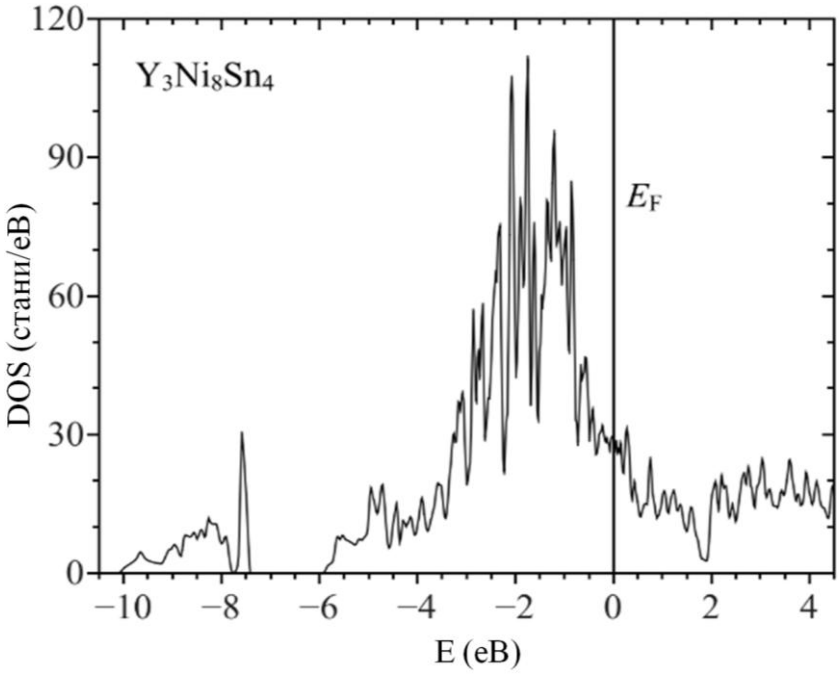


Рисунок 3.50. Розподіл DOS сполуки $Y_3Ni_8Sn_4$.

Розподіл функції локалізації електрона для сполуки $Y_3Ni_8Sn_4$ представлено на рисунку 3.51. Електронна густина навколо атомів Y має сферичну форму, що підтверджує стан Y^{3+}. Значна концентрація електронної густини між атомами Ni та Sn означає їх міцний зв’язок. Ці результати узгоджуються зі скороченими міжтомними відстанями Ni-Sn в структурі. Загалом, структура $Y_3Ni_8Sn_4$ може бути описана як полярний інтерметалід з іонною взаємодією між [Y] та групами [NiSn].

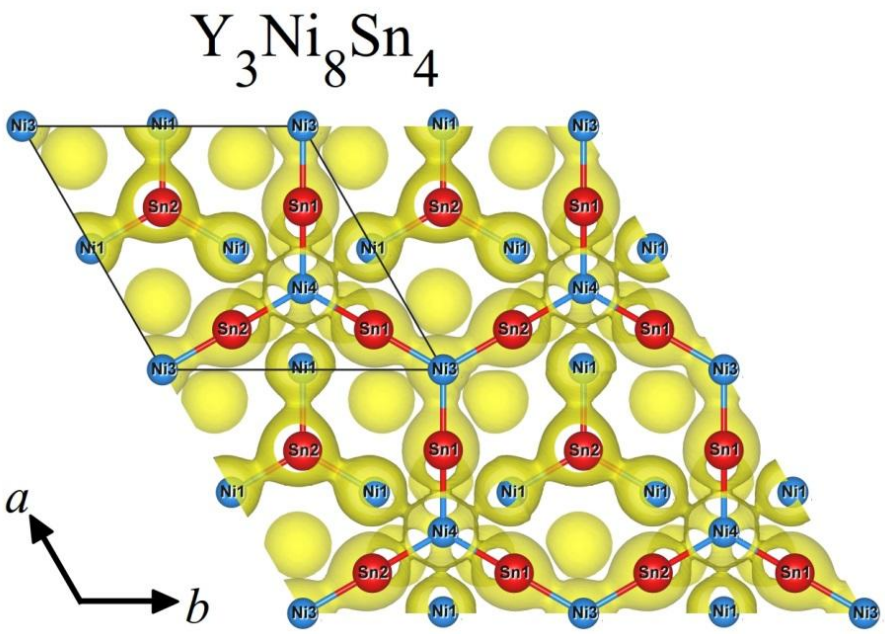


Рисунок 3.51. Розподіл функції локалізації електрона для сполуки $Y_3Ni_8Sn_4$ (ізоповерхня 0,41)

3.3.4. Магнітні, електричні властивості та електронна структура сполук *R*AgSn$_2$ (*R* = Y, Tb, Dy, Ho, Er) [137]

Сполуки *R*AgSn$_2$, де *R* = Y, Tb, Dy, Ho і Er, були синтезовані дуговим сплавлянням з подальшим відпалом при 873 K. Утворення кубічних фаз зі структурою типу Cu_3Au (просторова група $Pm\overline{3}m$) перевіряли з допомогою рентгеноструктурного і мікроструктурного аналізів. Періоди ґратки сполук приведені в таблиці 3.24.

Магнітні властивості ізостуктурних сполук *R*AgSn$_2$ досліджували в температурному інтервалі 2-300 K при зовнішньому магнітному полі 1 кЕ. Як видно з рисунків 3.52 та 3.53 температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості для кожної сполуки описується законом Кюрі-Вайса. Парамагнітна температура Кюрі сполук характеризується від'ємними значеннями, а розраховані ефективні магнітні моменти є близькими до теоретичних моментів кожного із іонів РЗМ (таблиця 3.24). Наявність максимумів на залежностях χ(T) (вставки на рисунках 3.52 та 3.53) в області низьких температур вказують на антиферомагнітне впорядкування з температурами Нееля T_N, значення яких подані в таблиці 3.24.

Таблиця 3.24

Кристалографічні і магнітні характеристики сполук RAgSn$_2$

R	a, нм	T_N, K		θ_P, K	$\mu_{еф}$ ($\mu_Б$)	
		M*	R**		експ.	теор.
Tb	0,45504(3)	14,0	12,5	-43,1(1)	9,66(1)	9,72
Dy	0,45308(1)	9,5	9,8	-26,3(1)	10,53(1)	10,65
Ho	0,45198(2)	6,5	9	-14,8(1)	10,42(1)	10,61
Er	0,45143(2)	4,9	8,8	-8,6(1)	9,45(1)	9,58
Y	0,45634(2)	Парамагнетик Паулі				

M*– за результатами магнітних вимірювань;

R**– за результатами вимірювань питомого електроопору.

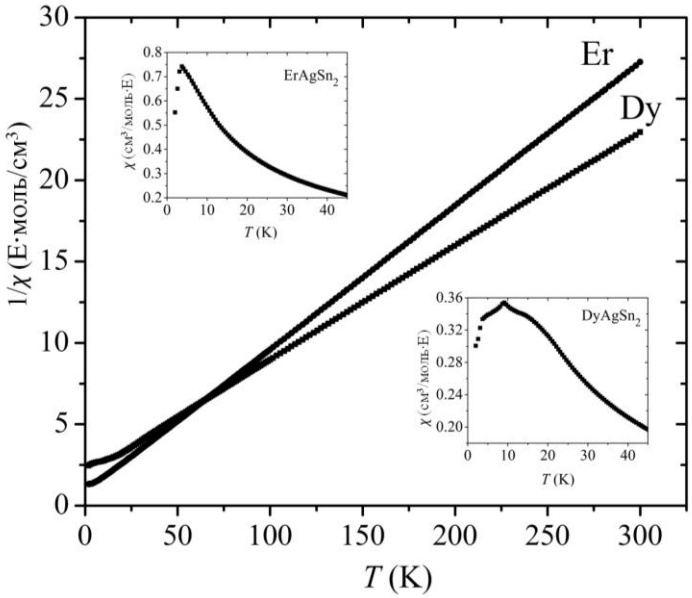


Рисунок 3.52. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості (на вставках залежність χ(T)) для сполук DyAgSn$_2$ та ErAgSn$_2$.

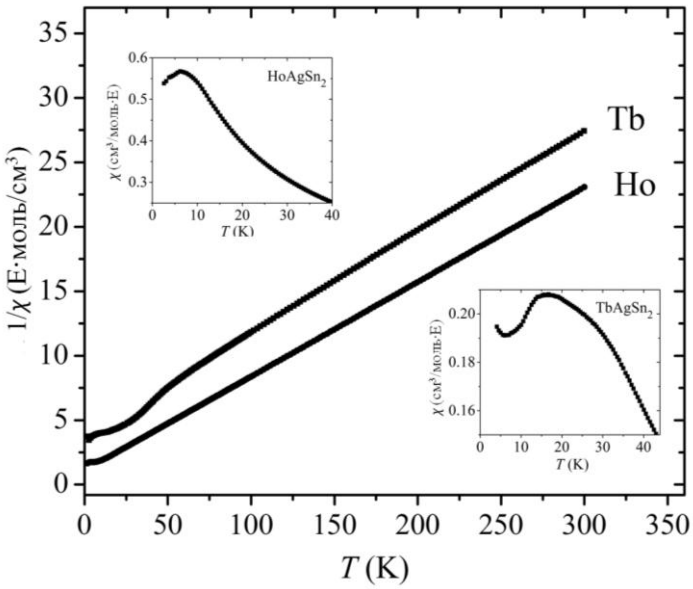


Рисунок 3.53. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятивості (на вставках – χ(T)) для сполук $TbAgSn_2$ та $HoAgSn_2$.

Для станіду $TbAgSn_2$ (рис. 3.53) максимум значно ширший, ніж для інших сполук і при 20 K спостерігається незначна аномалія, тоді як максимум виникає при 14 K. Насправді, така поведінка досить схожа до тієї, що спостерігається для станіду $TbNi_3Sn_2$, а саме перехід від однієї антиферомагнітної структури до іншої. Можна зробити висновок, що подібний перехід, ймовірно, виникає і в сполуці $TbAgSn_2$.

Залежність намагніченості від поля при 2 K для сполук з R = Tb-Er майже лінійна (рис. 3.54), що корелює з антиферомагнітним впорядкуванням. Вимірювання магнітної сприйнятливості сполуки $YAgSn_2$ проводилось в інтервалі температур 100–300 K. Невеликі значення магнітної сприйнятливості порядку $2\cdot10^{-6}$ см^3/г та відсутність зміни з температурою засвідчують парамагнетизм Паулі сполуки $YAgSn_2$.

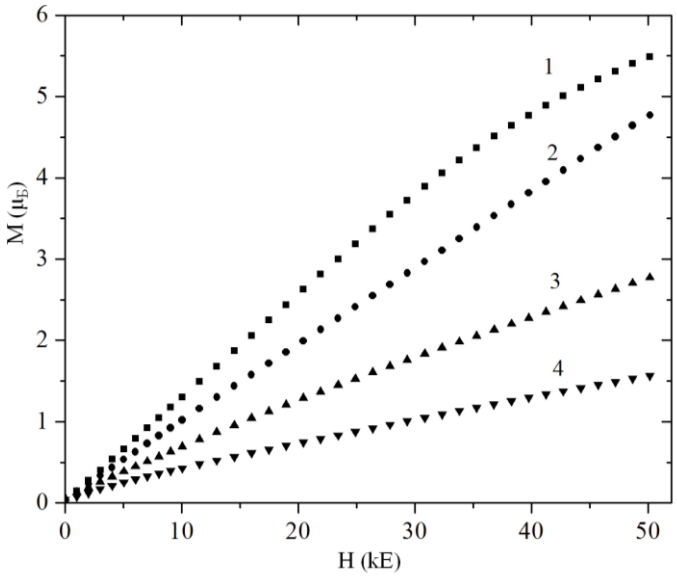


Рисунок 3.54. Залежність намагніченості M від поля H при 2 K для сполук RAgSn$_2$ (1- Er, 2- Ho, 3-Dy, 4-Tb).

Результати вимірювання температурної залежності питомого електроопору виконані на інтерметалідах RAgSn$_2$ (R = Y, Tb-Er) в інтервалі температур 4,2–300 K показані на рисунках 3.55 та 3.56. Всі досліджувані сполуки виявляють металевий характер провідності в досліджуваному діапазоні температур. Значення питомого електроопору при кімнатній температурі складає приблизно 0,72–1,43 мкОм·м і при зниженні температури до 4,2 K постійно зменшуються до значень близько 0,42-1,03 мкОм·м. Для сполук з R = Tb, Dy, Ho та Er спостерігається більша або менша зміна нахилу на залежності ρ(T) при температурі переходу ($T_{\text{пер.}}$), близькій до T_N.

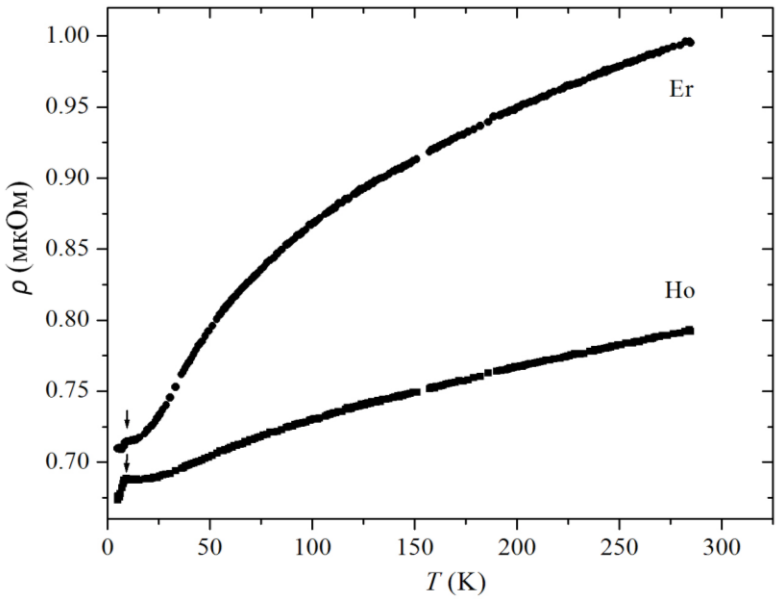


Рисунок 3.55. Температурні залежності питомого електроопору сполук $RAgSn_2$ (R = Er, Ho).

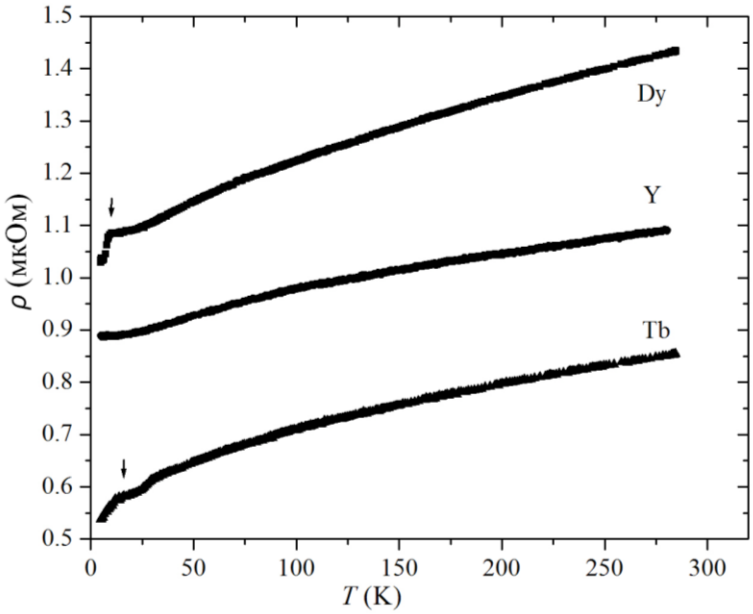


Рисунок 3.56. Температурні залежності питомого електроопору сполук $RAgSn_2$ (R = Dy, Y, Tb).

Термо- е.р.с. всіх досліджених сполук показує дуже схожі температурні залежності (рисунки 3.57 і 3.58). При 5 K вона позитивна (0,02–0,09 мкВ/ K для R = Y, Tb, Ho, Er і 1,1 мкВ/ K для Dy), а з підвищенням температури до 300 K є негативною (-1,03 – (-2,1) мкВ / K), що свідчить про переважання

електронної провідності. Сумарна зміна коефіцієнта Зеебека дуже мала (~ 2 мкВ/К) і це відповідає металічному характеру провідності всіх досліджених станідів.

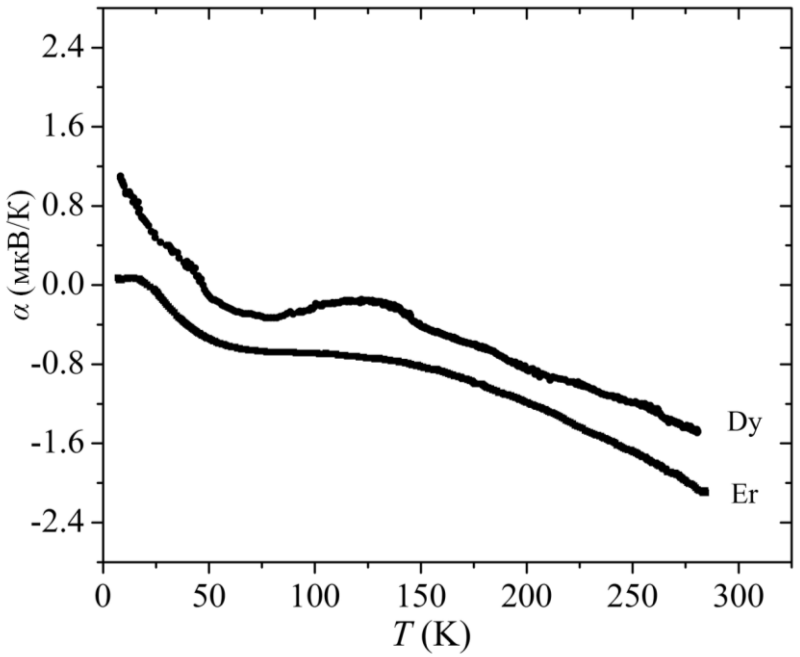


Рисунок 3.57. Температурна залежність диференціальної термо-е.р.с. для сполук $DyAgSn_2$ та $ErAgSn_2$.

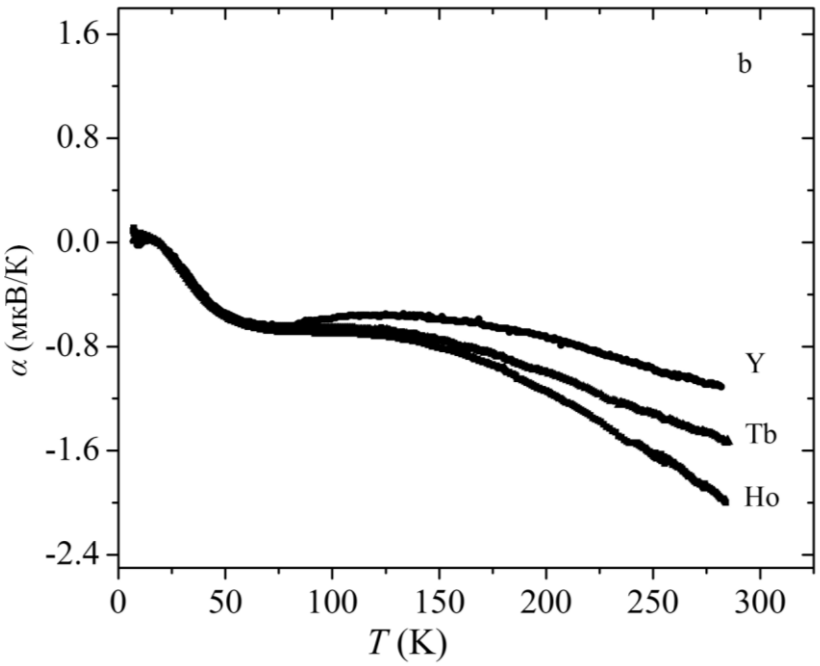


Рисунок 3.58. Температурна залежність диференціальної термо-е.р.с. для сполук $YAgSn_2$, $TbAgSn_2$ та $HoAgSn_2$.

Поведінка температурної залежності термо-е.р.с. аналогічна для всіх досліджених сполук RAgSn$_2$, включаючи магнітні рідкісноземельні елементи (Tb-Er) і немагнітний Y. Незначна аномальність залежності α(T) в області близько 50 K може бути викликана дуже малими значеннями абсолютної термо-е.р.с., а також наявністю статистичного розподілу атомів (Ag, Sn) в кристалічній структурі.

Загальна густина станів (DOS), виведена з розрахунків зонної структури для всіх сполук (включаючи сполуку з Gd для порівняння), представлена на рисунку 3.59, що підтверджує металічний характер провідності цих сплавів. Розрахунки дозволяють також обчислити локалізований магнітний момент на атомах. Як приклад, ми отримали значення 7,41 і 10,22 $\mu_Б$ для Gd і Dy в GdAgSn$_2$ і DyAgSn$_2$, відповідно. Розраховане значення магнітного моменту для сполуки DyAgSn$_2$ добре узгоджується з отриманим в результаті магнітних вимірювань.

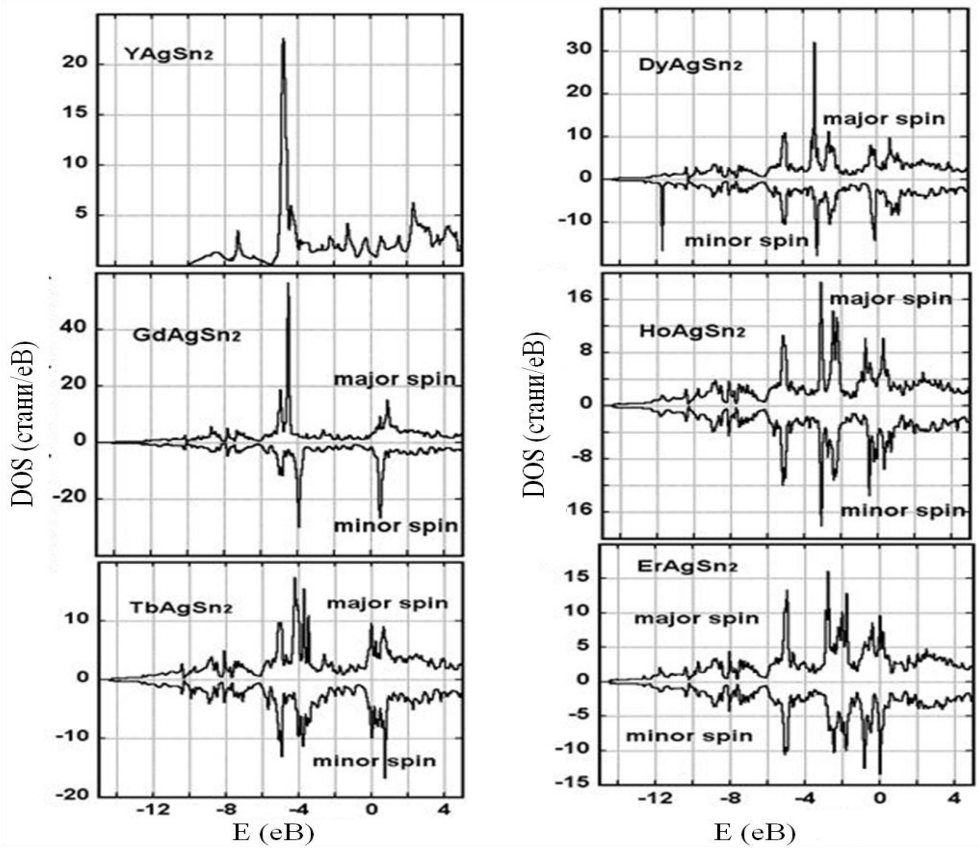


Рисунок 3.59. Загальний розподіл DOS для сполук RAgSn$_2$.

3.3.5. Електричні властивості та електронна структура сполук $R_3Ag_4Sn_4$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho) [142]

Згідно з проведеним рентгенофазовим аналізом, синтезовані сполуки $R_3Ag_4Sn_4$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho) належать до структурного типу $Gd_3Cu_4Ge_4$ (просторова група *Immm*). Розраховані періоди гратки і дані ЕДРС аналізу сполук $R_3Ag_4Sn_4$ приведені в таблиці 3.25.

Таблиця 3.25

Періоди гратки і дані ЕДРС аналізу сполук $R_3Ag_4Sn_4$

Сполука	Дані ЕДРС, ат. %	Періоди гратки, нм		
		a	*b*	*c*
$Gd_3Ag_4Sn_4$	$Gd_{28,93}Ag_{35,46}Sn_{35,61}$	0,4566(3)	0,7306(3)	1,5222(4)
$Tb_3Ag_4Sn_4$	$Tb_{28,09}Ag_{35,56}Sn_{36,35}$	0,4558(2)	0,7282(4)	1,5182(7)
$Dy_3Ag_4Sn_4$	$Dy_{27,99}Ag_{36,30}Sn_{35,71}$	0,4532(1)	0,7288(2)	1,5123(4)
$Ho_3Ag_4Sn_4$	$Ho_{27,98}Ag_{36,28}Sn_{35,74}$	0,4520(2)	0,7281(3)	1,5092(3)

Температурні залежності питомого електроопору сполук $R_3Ag_4Sn_4$ вимірювались в інтервалі температур 11–300 K. Хід температурних залежностей ρ(T) (рисунок 3.60) та невеликі значення питомого електроопору (6,7–101,5 мкОм·см) доводять, що для всіх досліджених станідів $R_3Ag_4Sn_4$ характерний металічний тип провідності в заданому температурному інтервалі.

В області низьких температур для станідів з магнітними рідкісноземельними елементами (R = Gd, Tb, Dy), на залежностях ρ(T) простежуються чіткі максимуми, що відповідають магнітному впорядкуванню на температурних залежностях магнітних властивостей цих сполук, вивчених у працях [99, 143, 144]. Аналіз температурної залежності питомого електроопору сполуки $Gd_3Ag_4Sn_4$ засвідчив наявність переходу в області низьких температур (вставка на рис. 3.60*a*), який підтверджує магнітне впорядкування сполуки за температури 28 K [99]. Використаний у нашій праці температурний інтервал вимірювання не дав можливості підтвердити наявність другого переходу за температури 8 K, пов’язаного зі

спіновою переорієнтацією.

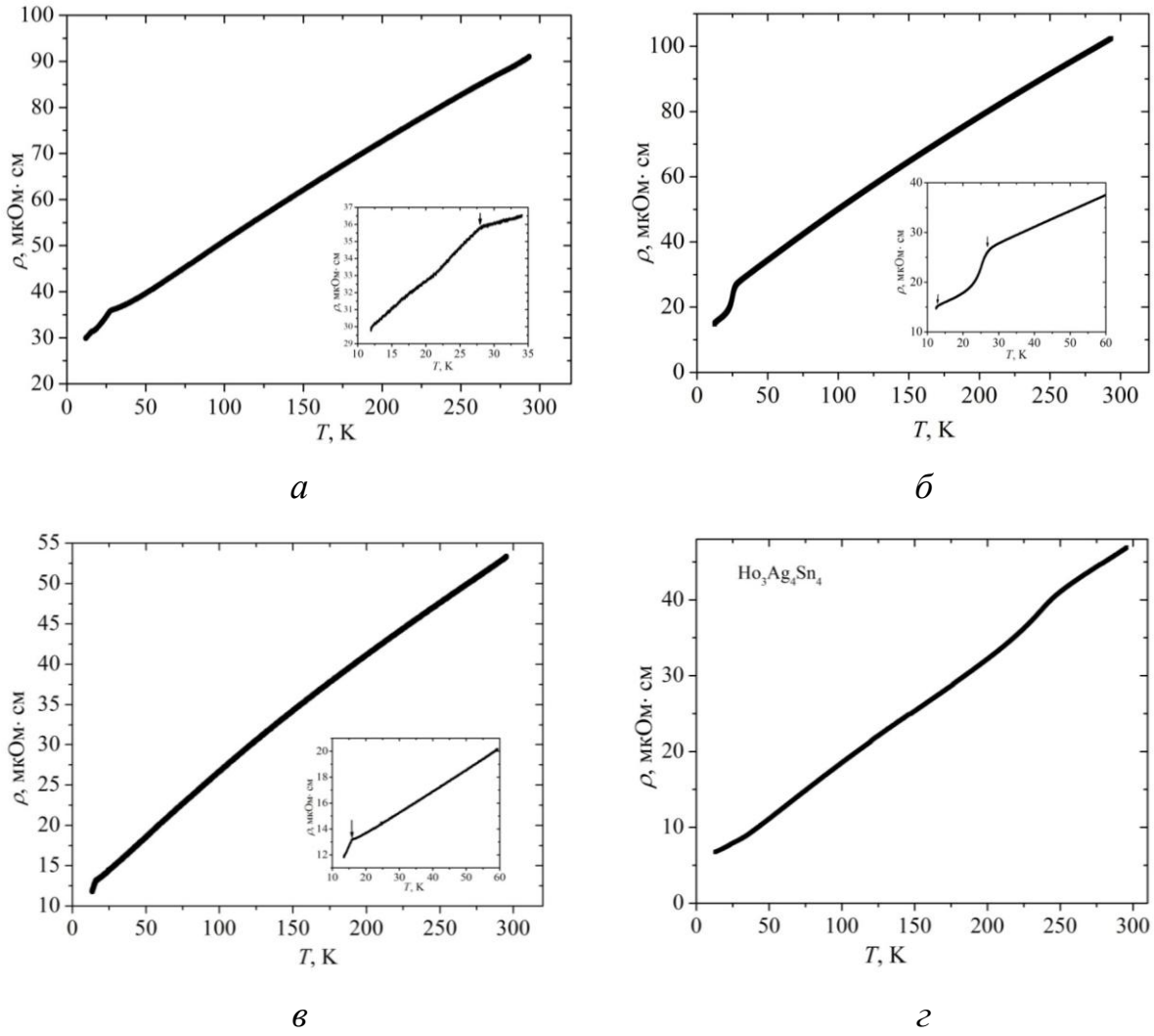


Рисунок 3.60. Температурні залежності питомого електроопору сполук $Gd_3Ag_4Sn_4$ (*а*), $Tb_3Ag_4Sn_4$ (*б*), $Dy_3Ag_4Sn_4$ (*в*) $Ho_3Ag_4Sn_4$ (*г*).

Для сполуки $Tb_3Ag_4Sn_4$ на залежності питомого електроопору від температури (рис. 3.60*б*, вставка) спостерігаються два переходи за температур 27,2 K і 13,1 K. Отриманий результат добре узгоджується з поведінкою магнітних властивостей сполуки, згідно яких температура 27,2 K відповідає антиферомагнітному впорядкуванню сполуки (T_N = 28 K), а за температури 13,1 K відбувається переорієнтація спінів [143].

Стрімке падіння питомого електроопору на залежності ρ(T) в області температури 15,7 K для сполуки $Dy_3Ag_4Sn_4$ добре узгоджується з температурою її антиферомагнітного впорядкування T_N = 16 K, визначеною

за результатами досліджень магнітних властивостей [144].

Для сполуки $Ho_3Ag_4Sn_4$ відсутня наявність переходу на залежності $\rho(T)$ до температури 11 K. Оскільки магнітні властивості цього станіду не досліджені, можна припустити можливість такого переходу за температур, нижчих 11 K. Електричні характеристики сполук $R_3Ag_4Sn_4$ подані в таблиці 3.26.

Таблиця 3.26

Параметри температурних залежностей питомого електроопору сполук $R_3Ag_4Sn_4$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho)

Сполука	$\rho_{290\ K}$, мкОм·см	$\rho_{11\ K}$, мкОм·см	$T_{впор.}$, K	
			R*	M**
$Gd_3Ag_4Sn_4$	90,3	29,9	27,5	28; 8
$Tb_3Ag_4Sn_4$	101,5	14,7	27,2; 13,1	28; 13
$Dy_3Ag_4Sn_4$	52,7	11,9	15,7	16
$Ho_3Ag_4Sn_4$	46,2	6,7	–	–

R* – дані вимірювання електричних властивостей;

M** – дані вимірювання магнітних властивостей [99, 143, 144].

З огляду на невелику не лінійність, температурні залежності електроопору сполук $Gd_3Ag_4Sn_4$, $Tb_3Ag_4Sn_4$ і $Dy_3Ag_4Sn_4$ вище температур впорядкування можуть бути задовільно описані за допомогою формули Блоха–Грюнайзена–Мотта [141]:

$$\rho(T) = \rho_0 + 4RT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} - AT^3 \qquad (3.1)$$

де ρ_0 – температурно-незалежна складова опору, що включає розсіювання електронів провідності на дефектах кристалічної гратки (залишковий опір) і розсіювання, пов’язане із спіновим розупорядкуванням при наявності розупорядкованих магнітних моментів; параметр θ_D – температура Дебая. В таблиці 3.27 вказані математичні параметри

апроксимації температурних залежностей питомого електроопору за допомогою формули Блоха–Грюнайзена–Мотта та значення температури Дебая для сполук $R_3Ag_4Sn_4$ (R = Gd, Tb, Dy).

Таблиця 3.27

Параметри апроксимації температурних залежностей питомого електроопору сполук $R_3Ag_4Sn_4$ (R = Gd, Tb, Dy)

Сполука	K_0 (ρ_0, мкОм·см)	K_1 (C)	K_2 (Θ_D, K)	K_3 (A, мкОм·см/K^3)
$Gd_3Ag_4Sn_4$	34,98	160,4	201,1	$3{,}787\cdot10^{-8}$
$Tb_3Ag_4Sn_4$	20,99	83,2	69,6	$2{,}335\cdot10^{-7}$
$Dy_3Ag_4Sn_4$	12,36	50,0	83,9	$1{,}066\cdot10^{-7}$

Отримані нами результати з поведінки електричних властивостей сполук $R_3Ag_4Sn_4$ узгоджуються з розрахунком розподілу густини електронних станів для ізоструктурного станіду $Sm_3Ag_4Sn_4$ [123], згідно з яким передбачався металічний характер провідності сполуки, оскільки рівень Фермі знаходиться у зоні неперервних енергій. Аналіз поведінки температурних залежностей питомого електроопору сполук $R_3Ag_4Sn_4$ вказує на їхню подібність до інших сполук рідкісноземельних, перехідних металів і стануму, зокрема, RAgSn$_2$ [137], $R_3Cu_4Sn_4$ [145], RNi$_3$Sn$_2$ [104], RNiSn$_4$ [76], які характеризуються невеликими значеннями питомого електроопору та металічним типом провідності.

РОЗДІЛ 4

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

4.1. Особливості взаємодії компонентів в потрійних системах {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn

Взаємодія компонентів у металічних системах залежить від впливу низки чинників. Одними з найвагоміших є розмірне співвідношення, електронна будова та відносна електронегативність компонентів системи. Вивчення діаграм стану є основним етапом для отримання необхідних відомостей про сумісність різних металів за обраних температур дослідження, фазовий склад сплавів, концентраційні та температурні межі стабільності проміжних фаз, що є передумовою наукового прогнозу створення матеріалів з прикладними властивостями. Огляд наукових публікацій з дослідження систем *R*-M-Sn (*R* – рідкісноземельний елемент, M – *d*-елемент) засвідчує, що потрійні системи з рідкісноземельними металами, нікелем і оловом характеризуються великою різноманітністю стехіометрій і кристалічних структур проміжних тернарних фаз у порівнянні з системами, які містять аргентум.

Проаналізувавши досліджені системи {Sm, Ho}-Ni-Sn, ми можемо зробити висновок, що дані системи характеризуються утворенням найбільшої кількості тернарних сполук серед систем {Sm, Ho}-M-Sn (M - перехідний метал). Порівнюючи ці системи з раніше вивченими *R*-Ni-Sn, де *R* = La, Ce, Nd, Gd, Dy, Er, Lu та Y, можна стверджувати, що тернарні сполуки в цих системах характеризуються різноманітними складами з високим вмістом як Ni та Sn так і РЗМ (таблиця 4.1). Оскільки електронна структура рідкісноземельних елементів підпорядковується певній періодичності, тернарні фази в системах з РЗМ також утворюються з деякою закономірністю. До прикладу, сполуки структурного типу TiNiSi реалізуються практично для повного ряду РЗМ і Y, за виключенням Eu, для

якого сполуки еквіатомного складу не знайдено. Літературні відомості з дослідження тернарних сполук в системах *R*-Ni-Sn вказують, що сполуки при однаковому складі можуть відрізнятись типом кристалічної структури в залежності від електронної конфігурації чи розміру РЗМ. Для сполук RNi_5Sn характерні структурні типи $CeNi_5Sn$ (*R* = La-Nd), $CeCu_{4,38}In_{1,62}$ (*R* = Y, Sm, Gd-Yb), $CeCu_5Au$ (*R* = Lu). Морфотропний перехід властивий і для сполук $RNiSn_2$, для яких в залежності від РЗМ реалізуються СТ $CeNiSi_2$ і $LuNiSn_2$, а також для станідів R_2Ni_2Sn (СТ W_2CoB_2, Mo_2FeB_2). Також сполуки однакового складу та структури можуть утворюватись тільки з елементами церієвої, чи ітрієвої підгрупи. Прикладом служать сполуки структурного типу KAu_4Sn_2 (*R* = La-Sm), а для РЗМ підгрупи Y - $RNiSn_4$ (*R* = Y, Gd-Tm, Lu), які належать до структурного типу $LuNiSn_4$.

Таблиця 4.1

Ізоструктурні ряди сполук, що утворюються в системах *R*-Ni-Sn

(“+” - сполука існує, “–” - відомостей про сполуку не знайдено)

Склад	СТ	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
RNi_4Sn_2	KAu_4Sn_2	+	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$RNiSn_4$	$LuNiSn_4$	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+	+	+	+	–	+
R_2Ni_2Sn	W_2CoB_2	–	+	–	+	–	–	–	+	+	+	–	–	–	–	–
	Mo_2FeB_2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+
*R*NiSn	TiNiSi	+	+	+	+	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	CeNiSn	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	ZrNiAl	+	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$R_{12}Ni_6Sn$	$Sm_{12}Ni_6In$	–	–	+	+	+	–	+	+	+	–	–	–	–	–	–
RNi_2Sn_2	$CaBe_2Ge_2$	+	+	+	+	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–
	$LaPt_2Ge_2$	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$RNi_{1-x}Sn_{2-y}$	$CeNiSi_2$	+	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–
$RNiSn_2$	$LuNiSn_2$	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+	+	+	+	–	+
RNi_5Sn	$CeNi_5Sn$	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	$CeCu_5Au$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+
$RNi_{5-x}Sn_{1+x}$	$CeCu_{4,38}In_{1,62}$	–	–	–	–	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+	–
$R_3Ni_2Sn_7$	$La_3Co_2Sn_7$	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
RNi_3Sn_2	$HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$	–	–	–	–	+	–	+	+	+	–	–	–	–	–	–

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
R_6Ni_2Sn	Ho_6Co_2Ga	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+	+	+	+	–	+
RNi_4Sn	$MgCu_4Sn$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+
$R_5Ni_{1,5}Sn_{1,5}$	Cr_5B_3	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
R_2NiSn_6	Lu_2NiSn_6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+	–	+
RNi_2Sn	$MnCu_2Al$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+
$RNi_{2-x}Sn$	$YbNi_{2-x}Sn$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	+	–
$R_2Ni_7Sn_3$	$Dy_2Ni_7Sn_3$	–	–	–	–	–	–	+	+	–	+	–	–	–	–	–
$R_9Ni_{24}Sn_{49}$	$Gd_9Ni_{24}Sn_{49}$	+	+	+	+	+	–	+	+	+	–	–	–	–	–	–
$R_4Ni_{12}Sn_{25}$	$Ce_4Pt_{12}Sn_{25}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–
$R_3Ni_8Sn_4$	$Lu_3Co_{7,77}Sn_4$	–	–	–	–	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–
R_2NiSn_4	Sm_2NiSn_4	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$R_5Ni_4Sn_{10}$	$Sc_5Co_4Si_{10}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–
$R_3Ni_4Sn_6$	$Ce_3Pd_4Sn_6$	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+	–	–	–	–	–
$R_7Ni_4Sn_{13}$	$Ca_7Ni_4Sn_{13}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–
$R_2Ni_{1,49}Sn_5$	$Eu_2Ni_{1,49}Sn_5$	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	+	–

Структурні переходи пов’язані як з температурним фактором (перехід від тетрагональної структури $CaBe_2Ge_2$ до моноклінної $LaPt_2Ge_2$), так і з використанням високого тиску, який викликає, наприклад, перехід від орторомбічної структури W_2CoB_2 для станідів Tb_2Ni_2Sn і Dy_2Ni_2Sn до тетрагональної структури типу Mo_2FeB_2 [70]. Особливістю систем *R*-Ni-Sn, де *R* – рідкісноземельний елемент підгрупи церію, є утворення тернарних фаз $RNi_{1-x}Sn_2$ з дефектною структурою типу $CeNiSi_2$ (похідна структурного типу $ZrSi_2$), що проявляється і в дослідженій системі Sm-Ni-Sn. Натомість, для систем з РЗМ підгрупи Ітрію характерно утворення твердих розчинів включення RNi_xSn_2 на основі відповідних бінарних сполук RSn_2, які кристалізуються в структурному типі $ZrSi_2$, що підтверджено і при дослідженні систем {Y, Ho, Er}-Ni-Sn [146, 122-124].

В ряду досліджених систем *R*-Ni-Sn з РЗМ підгрупи ітрію найбільше відрізняється система з Yb, як кількістю сполук, так і їхніми кристалічними структурами, особливо при високому вмісті стануму. Сполуки $Yb_5Ni_4Sn_{10}$

(СТ $Sc_5Co_4Si_{10}$) і $Yb_7Ni_4Sn_{13}$ (СТ $Ca_7Ni_4Sn_{13}$) [84] реалізуються тільки в системі з Yb, що можна пояснити валентним станом Ітербію, який може виявляти проміжну валентність.

Аналіз літературних відомостей та виконаного дослідження систем *R*-Ni-Sn засвідчує вплив *f*-елементів на кількість, стехіометрію та структуру тернарних сполук. Найбільша кількість сполук властива для систем Sm-Ni-Sn (16) та Gd-Ni-Sn (15). При переході від Sm і Gd до інших РЗМ підгрупи Y число проміжних фаз у системах зменшується до 8 для систем з Ho і Er.

Існування 16 потрійних фаз є результатом взаємодії компонентів у системі Sm-Ni-Sn, які утворюються у всіх частинах діаграми стану. Враховуючи стехіометрію та кристалічну структуру утворених проміжних фаз, досліджена тернарна система Sm-Ni-Sn займає проміжну позицію між системами La-Ni-Sn [86] та Lu-Ni-Sn [93]. В системі утворюються сполуки структурних типів, які є характерними лише для систем з легкими рідкісноземельними елементами (СТ $CeNiSi_2$, Mo_5SiB_2, $CeNi_5Sn$, KAu_4Sn_2). З іншого боку, деякі сполуки системи Sm-Ni-Sn кристалізуються зі структурами, типовими для рідкісноземельних елементів підгрупи Y - $CeCu_{4,38}In_{1,62}$, Ho_6Co_2Ga, $Lu_3Co_{7,77}Sn_4$ і $HoGa_{2,4}Ni_{2,6}$. В цьому аспекті в багатій на Ni області системи цікавим є співіснування станідів $SmNi_5Sn$ (СТ $CeCu_{4,38}In_{1,62}$) і $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ (неупорядкований варіант структурного типу $CeNi_5Sn$).

Виконане дослідження системи Ho-Ni-Sn та спорідненої Er-Ni-Sn [122-124] за температур відпалювання 673 і 873 K засвідчує важливий вплив температурного чинника на характер фазових рівноваг металевих систем, утворення та стабільність проміжних сполук. У системах {Ho, Er}–Ni–Sn сполуки з високим вмістом станнуму (понад 60 ат. %) R_2NiSn_6 і $RNiSn_4$, які існують при 673 K, за температури відпалювання 873 K не утворюються. Результати дослідження сполук R_2NiSn_6 (СТ Lu_2NiSn_6) і $RNiSn_4$ (СТ $LuNiSn_4$) методом диференціального термічного аналізу засвідчили їхнє існування до

~850 K. Обмежений температурний інтервал стабільності тернарних станідів за високого вмісту станиму пов'язаний з невисокою температурою плавлення Sn (505 K), що проявляється і на діаграмах стану подвійних систем *R*-Sn (*R*-рідкісноземельний метал підгрупи Ітрію) [1, 7], в яких бінарні сполуки за вмісту Sn понад 70 ат. % – R_2Sn_5 і RSn_3 існують до ~770 K і ~400 K, відповідно.

Згідно літературних джерел для потрійних систем *R*-Ag-Sn, де *R* = La, Ce, Pr, характерне існування трьох тернарних сполук складів *R*AgSn (СТ LiGaGe, KHg_2 (*R* = Eu)), $R_3Ag_4Sn_4$ (СТ $Gd_3Cu_4Ge_4$) і R_5AgSn_3 (СТ Ti_5Ga_4). Для систем з рідкісноземельними елементами підгрупи Ітрію, окрім сполук *R*AgSn, які кристалізуються в структурних типах $CaIn_2$/LiGaGe (*R* = Y, Gd-Er), CaLiSn, YbAgPb (*R* = Yb) і ZrNiAl (*R* = Tm, Lu) та $R_3Ag_4Sn_4$ (СТ $Gd_3Cu_4Ge_4$, *R* = Y, Gd-Ho), відомо про утворення кубічних фаз $RAgSn_2$ зі структурою типу Cu_3Au. Виняток складає система Yb-Ag-Sn, для якої характерно утворення п’яти проміжних фаз, з яких тільки сполука зі стехіометрією YbAgSn є подібна до інших систем.

Аналіз відомостей про системи *R*-Ag-Sn та виконаного дослідження системи Ho-Ag-Sn за температур 673 і 873 K і споріднених систем Gd-Ag-Sn (673, 873 K) [147] і Tm-Ag-Sn (873 K) [128] засвідчує важливий вплив температурного чинника на стабільність тернарних фаз - обмежений температурний інтервал існування станіду $Ho_3Ag_4Sn_4$ (див. рис. 3.15), поліморфний перехід для сполуки TmAgSn від низькотемпературної модифікації типу ZrNiAl, яка існує в обмеженому інтервалі температур, до високотемпературної зі СТ LiGaGe [95]. Крива ДТА для сполуки TmAgSn (рисунок 4.1), виміряна в режимі нагрівання, показує два теплові піки при 795 K та 1196 K які можуть бути пов'язані з формуванням структури типу ZrNiAl і з подальшим її поліморфним перетворенням в структурний тип LiGaGe ($CaIn_2$ – неупорядкований варіант СТ LiGaGe). На рисунку 4.2 приведено укладки атомів в структурах обох поліморфних модифікацій сполуки TmAgSn.

670 K CT LiGaGe	770 K CT LiGaGe	870 K CT ZrNiAl	1070 K CT ZrNiAl	1270 K CT LiGaGe

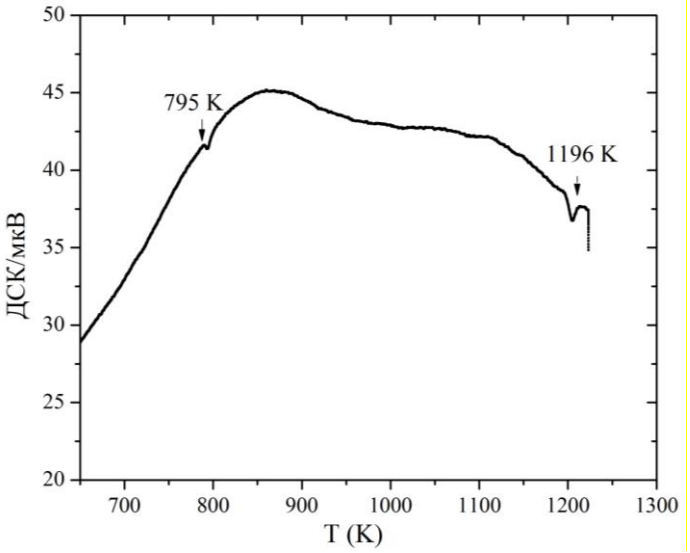


Рисунок 4.1. Термограма сполуки TmAgSn.

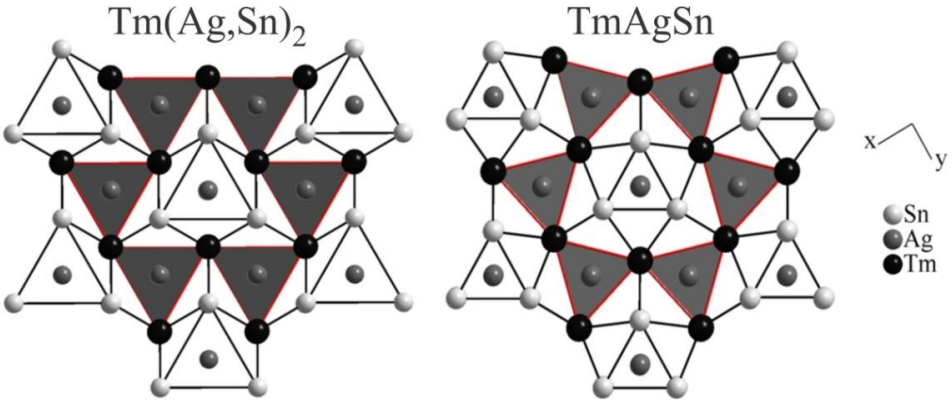


Рисунок 4.2. Укладка тригональних призм в структурі $Tm(Ag,Sn)_2$ і TmAgSn.

Беручи до уваги поліморфізм бінарного станіду $GdSn_3$, який до 670 K характеризується ромбічною структурою типу $GdSn_{2,75}$, а при вищих температурах належить до кубічного структурного типу Cu_3Au [12], ми вирішили вивчити вплив температури відпалювання на характер фазових рівноваг та утворення сполук у системі Gd-Ag-Sn [137].

Виконані дослідження із взаємодії компонентів у системі Gd-Ag-Sn при 670 і 870 K (рисунок 4.3) дають змогу зробити наступні висновки:

а) при 670 К бінарний станід $GdSn_{2,75}$ кристалізується в структурному типі $GdSn_{2,75}$, а в потрійній області системи за вмісту Ag > 3 ат. % виявлено утворення тернарної сполуки $GdAgSn_2$ зі структурою типу Cu_3Au;

б) при 870 К бінарна сполука $GdSn_3$ має кубічну структуру типу Cu_3Au, на основі якої утворюється твердий розчин заміщення $GdAg_xSn_{3-x}$.

Таким чином, за температури відпалювання 870 К в системі Gd-Ag-Sn спостерігається утворення твердого розчину на основі станіду $GdSn_3$, як і в дослідженій системі Sm-Ag-Sn. Натомість, при 670 К в системі утворюється тернарна фаза структурного типу Cu_3Au, що властиво і для інших систем з РЗМ підгрупи ітрію. Варто зазначити, що на відміну від систем {Dy, Ho, Tm}-Ag-Sn, в яких сполуки $RAgSn_2$ утворюються при стехіометрії 1:1:2, сполука з Gd утворюється за вищого вмісту Sn.

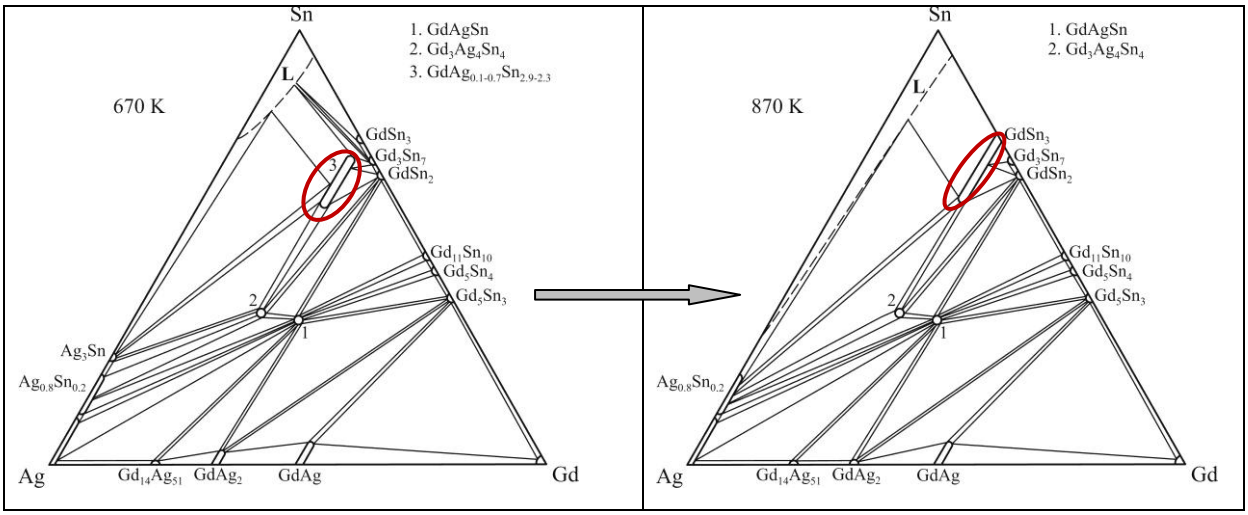


Рисунок 4.3. Діаграми фазових рівноваг системи Gd–Ag–Sn при 670 і 870 К.

Отже, заміна перехідного металу Ni на Ag приводить до суттєвого зменшення кількості утворених тернарних сполук в системах *R*-Ag-Sn, що обумовлено відмінністю електронної будови і розмірами атомів Ni і Ag. Подібний характер взаємодії прослідковується і для відповідних подвійних систем *R*-Ni та *R*-Ag, [13, 22, 36, 37] в яких при заміні Ni на Ag суттєво

зменшується кількість бінарних сполук, а структурні типи, в яких вони кристалізуються, не мають аналогів в системах *R*-Ni.

4.2. Аналіз кристалічних структур досліджених сполук

4.2.1. Структури тернарних станідів системи Sm-Ni-Sn похідні структурного типу $CaCu_5$

В ході дослідження системи Sm-Ni-Sn в області багатій на Ni встановлено утворення тернарної сполуки $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$, яка, згідно виконаних структурних розрахунків, кристалізується в структурному типі $CeNi_5Sn$ (просторова група $P6_3/mmc$). Як було зазначено в праці [131] структурний тип $CeNi_5Sn$ є похідним від структурного типу $CaCu_5$ ($P6/mmm$), основним структурним елементом якого є гексагональна призма з шістьма додатковими центруючими атомами, утворена з атомів Cu розміщених навколо атомів Ca. Структурний тип $CeNi_5Sn$ утворюється шляхом включення атомів Sn в бінарні сполуки RNi_5, які належать до структурного типу $CaCu_5$. Структуру $CeNi_5Sn$ можна розглядати як побудовану з фрагментів структурного типу $CaCu_5$ і гіпотетичної структури “RX_7” (*R*, X – атоми більшого і меншого розмірів, відповідно) (рисунок 4.4). Окрім сполуки $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ з гексагональною структурою типу $CeNi_5Sn$, в області системи багатій на Ni утворюється тернарна сполука $SmNi_5Sn$ з орторомбічною структурою типу $CeCu_{4,38}In_{1,62}$ (просторова група *Pnnm*). Аналіз структурного типу $CeCu_{4,38}In_{1,62}$ [60] засвідчив, що структура є похідною від структурного типу $CeCu_6$, який, як і структура $CeNi_5Sn$, побудований з фрагментів структурного типу $CaCu_5$ і гіпотетичної структури “RX_7”. У структурі $CeNi_5Sn$ ці фрагменти чергуються вздовж осі Z, а в структурі $CeCu_6$ складені у вигляді “паркетного” узору.

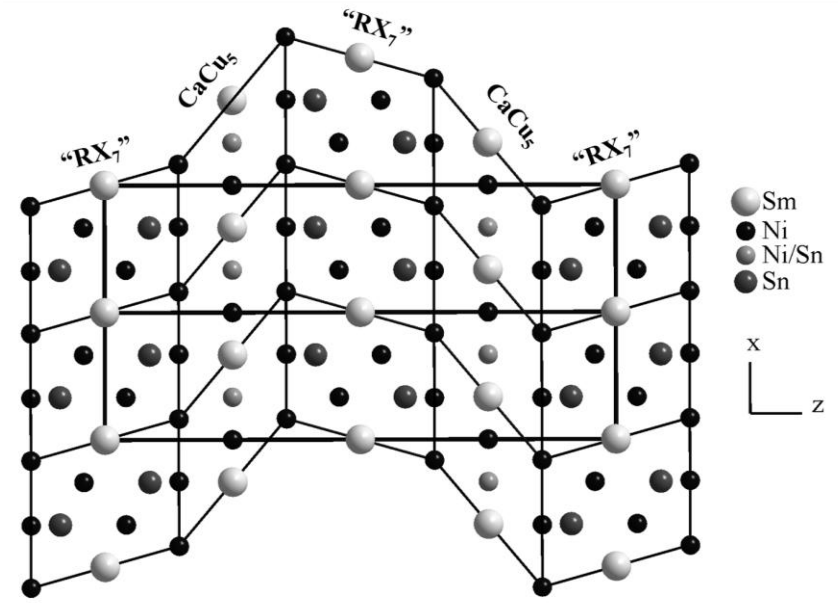


Рисунок 4.4. Укладка фрагментів в структурі сполуки $CeNi_5Sn$.

Ще однією сполукою системи Sm-Ni-Sn, структура якої є похідною від структурного типу $CaCu_5$, є станід $SmNi_3Sn_2$ (СТ $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$). Просторова група обох структур є однаковою (ПГ *P*6/*mmm*), проте розмір елементарної комірки структури $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ є більшим, оскільки співвідношення періодів гратки *a* складає: $a_{HoNi2,6Ga2,4} \approx \sqrt{3} a_{CaCu5}$.

Отже, структури тернарних станідів в області значного вмісту Ni є похідними від структури типу $CaCu_5$. Це пов'язано з бінарними сполуками системи Sm-Ni, де $SmNi_5$ належить до гексагонального типу $CaCu_5$ (ПГ *P*6/*mmm*), а структури бінарних сполук Sm_2Ni_{17}, Sm_2Ni_7, Sm_5Ni_{19} і $SmNi_3$ є похідними від структури $CaCu_5$. Відповідно, у потрійній системі в області значного вмісту Ni включення станому призводить до утворення тернарних станнідів зі структурами, які будуються на фрагментах структури $CaCu_5$ – $SmNi_5Sn$ (СТ $CeCu_{4,38}In_{1,62}$), $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ (розупорядкований варіант типу $CeNi_5Sn$), $Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,5}$ (СТ $Lu_3Co_{7,77}Sn_4$), $SmNi_3Sn_2$ (СТ $HoCo_{2,6}Ga_{2,4}$). Як показано на рис. 4.5, спільним фрагментом для усіх структур є гексагональні призми з шістьма додатковими атомами, утворені атомами Ni(Sn) навколо атомів Sm, та їхні похідні.

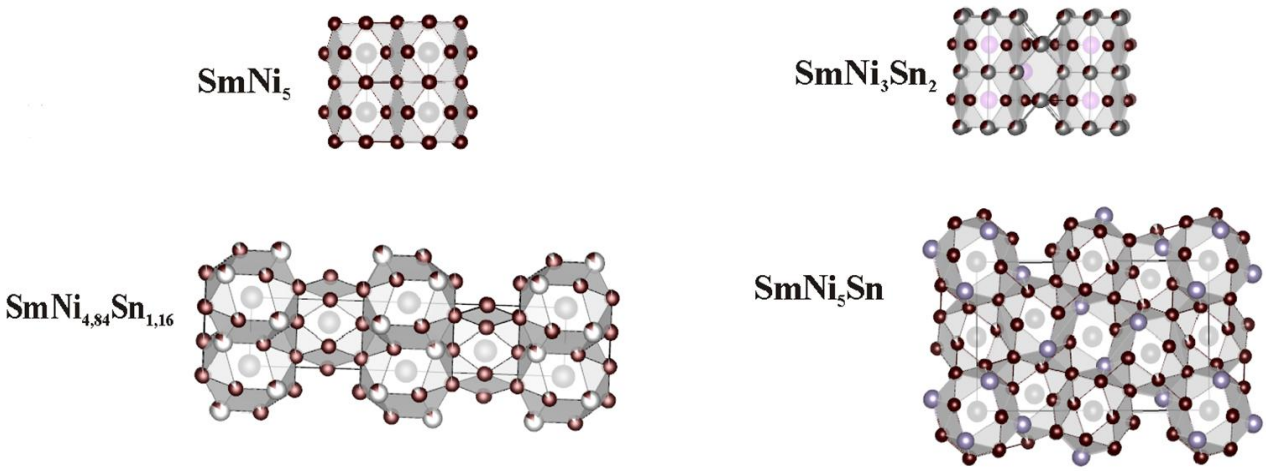


Рисунок 4.5. Упаковка гексагональних призм в структурі сполук $SmNi_5$, $SmNi_3Sn_2$, $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ та $SmNi_5Sn$.

4.2.2. Особливості структури сполук $Sm_{12}Ni_6Sn$ та Sm_6Ni_2Sn

В області системи Sm-Ni-Sn за високого вмісту рідкісноземельного металу утворюються сполуки $Sm_{12}Ni_6Sn$ (кубічна структура типу $Sm_{12}Ni_6In$) та Sm_6Ni_2Sn (орторомбічна структура типу Ho_6Co_2Ga). Обидві структури характеризуються антипризматично-тетрагональною координацією атомів Ni та ікосаедричною координацією атомів станиму (рисунок 4.6). Структуру $Sm_{12}Ni_6Sn$ можна отримати з Sm_6Ni_2Sn шляхом заміщення двох атомів Sn та двох пар атомів Ni. З іншого боку, станіди Sm_6Ni_2Sn (11 ат. % Sn) і $Sm_{4,75}Ni_{12}Sn_{24,3}$ (60 ат. % Sn, СТ $GdNi_{2,67}Sn_{5,44}$) мають однаковий бінарний прототип WAl_{12} і можуть бути отримані шляхом включення в гіпотетичну бінарну сполуку “$R_{12}Sn$” (СТ WAl_{12}) додаткових атомів (2Sn+8Ni) і (8*R*+24Ni+24Sn), відповідно [48].

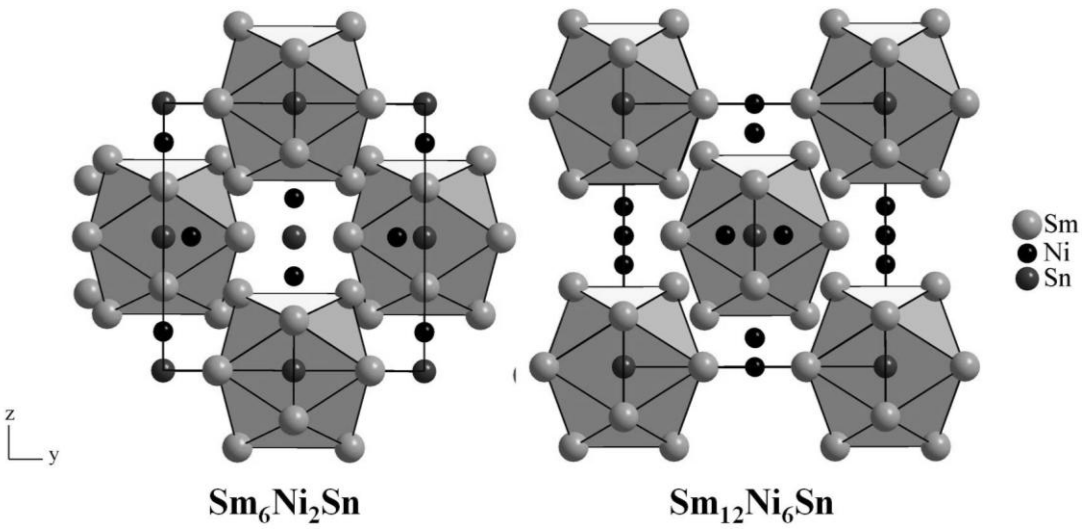


Рисунок 4.6. Моделі структури сполук $Sm_{12}Ni_6Sn$ і Sm_6Ni_2Sn

4.2.3. Особливості кристалічної структури сполук R_2Ni_2Sn

Розрахунки кристалічної та електронної структури станідів Ho_2Ni_2Sn та Er_2Ni_2Sn дають змогу побудувати модель хімічного зв'язку в цих сполуках. Розподіл загальної густини електронних станів (DOS) передбачив металічний характер провідності (рисунок 3.35). Валентна зона обох сполук утворена *f*-станами Ho/Er, *d*-станами Ni разом з *s*- і *p*-станами Sn. Детальніший аналіз розподілу електронної густини та функції локалізації електрона показав зв'язок між атомами Ni та Sn (рисунок 4.7). Деякий надлишок електронної густини спостерігається між атомами Ni. У всіх цих випадках міжатомні відстані майже співмірні з сумою відповідних атомних радіусів (таблиця 4.2). Схоже, атоми Ho знаходяться в стані Ho^{3+}, оскільки додаткової густини електронів між Ho і Sn/Ni не спостерігалося. Геометрія структури показує, що кожен атом Ni обмежений двома атомами Sn, а кожен атом Sn - чотирма атомами Ni (рисунок 3.27). Така координація відповідає sp^2d- квадратно-площинній гібридизації з повністю зайнятими *d*-станами Ni, повністю зайнятими *s*-станами та частково зайнятими *p*-станами Sn. Розподіл DOS *d*-станів Ni доводить, що вони повністю зайняті і розташовані у валентній зоні. Однак лише 2/3 *p*-станів Sn зайняті електронами. Отже, кожному з атомів Ni і Sn потрібно по два електрони, щоб закрити *d*-орбіталь і заповнити відповідно 2/3 *p*-орбіталі. Оскільки в елементарній комірці є чотири атоми Ni та два

атоми Sn, загальна кількість електронів, необхідних підгратці [NiSn], дорівнює $12e^-$. Ці дванадцять електронів переносяться з чотирьох атомів Ho, які знаходяться в стані Ho^{3+} і роблять сполуку нейтрально зарядженою. Запропонована модель зв'язку в Ho_2Ni_2Sn представляє обидві сполуки як полярні інтерметаліди.

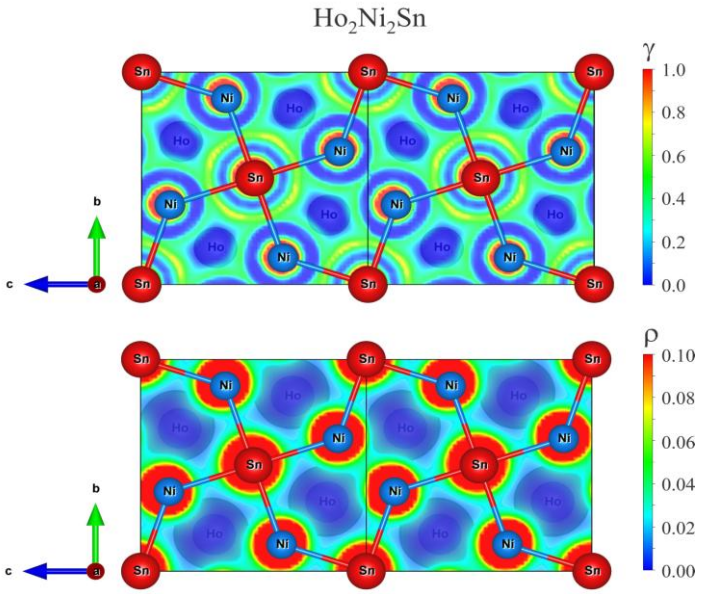


Рисунок 4.7. Розподіл функції локалізації електронів (ELF) (вгорі) і густина електронів (внизу) для сполуки Ho_2Ni_2Sn.

Таблиця 4.2

Міжатомні відстані в структурі сполук Ho_2Ni_2Sn і Er_2Ni_2Sn

Атом			δ (нм)	Атом			δ (нм)
Ho	1	Ho	0,3579	Er	1	Er	0,3567
	2	Ho	0,3670		2	Er	0,3650
	4	Ho	0,3810		4	Er	0,3805
	2	Ni	0,2768		2	Ni	0,2779
	4	Ni	0,2870		4	Ni	0,2849
	4	Sn	0,3260		4	Sn	0,3251
Ni	1	Ni	0,2583	Ni	1	Ni	0,2533
	2	Sn	0,2879		2	Sn	0,2885

4.2.4. Особливості кристалічної структури сполук $RNi_{2-x}Sn$

Згідно кристалохімічного аналізу, міжтомні відстані (δ) в структурі сполук $RNi_{2-x}Sn$ (R = Ho, Er) не показують помітного відхилення від суми

атомних радіусів компонентів (таблиця 4.3). Максимальне скорочення міжатомних відстаней спостерігалося для Ho-Ni3, Er-Ni3 (0,2607(3) нм, 0,2615(1) нм) і Ni3-Sn1 (0,2518(4) і 0,2580(2) нм, відповідно). Отримані результати добре узгоджуються з [83] і це може бути пов'язано з неповним заповненням атомних орбіталей. Кристалохімічний аналіз сполук $HoNi_{2-x}Sn$ та $ErNi_{2-x}Sn$ показав, що їхня структура (СТ $YbNi_{2-x}Sn$) може вважатися похідною структури YPt_2In (ПГ $P6_3/mmc$, a = 0,4539, c = 0,8919 нм) [148]. Сполуки $YbNi_{2-x}Sn$, і YPt_2In кристалізуються в гексагональній просторовій групі $P6_3/mmc$. Порівнюючи параметри комірок сполук $YbNi_{2-x}Sn$ і YPt_2In, можна стверджувати, що a ($YbNi_{2-x}Sn$) ≈ a (YPt_2In), в той час як $c_{YbNi2-xSn} \approx \sqrt{3}c_{YPt2In}$. При збільшенні параметра ґратки c структура сполук $HoNi_{2-x}Sn$ та $ErNi_{2-x}Sn$ може бути складена з фрагментів структур YPt_2In та ZrBeSi [149], укладених уздовж осі Z таким чином, що стовпці, побудовані зі структури YPt_2In, розділені фрагментом структури ZrBeSi (рисунок 4.8).

Таблиця 4.3

Міжатомні відстані в структурі сполук $HoNi_{2-x}Sn$ і $ErNi_{2-x}Sn$

Атом			δ (нм)	Атом			δ (нм)
Ho	1	Ho	0,3616	Er	1	Er	0,3588
	1	Ni1	0,2794		1	Ni1	0,2858
	3	Ni1	0,2859		3	Ni1	0,2824
	3	Ni2	0,3135		3	Ni2	0,3123
	3	Ni3	0,2607		3	Ni3	0,2615
	3	Sn1	0,3269		3	Sn1	0,3264
	3	Sn2	0,3135		3	Sn2	0,3123
Ni1	3	Ni1	0,2980	Ni1	3	Ni1	0,3047
	3	Ni3	0,3105		3	Ni3	0,3098
	3	Sn1	0,2672		3	Sn1	0,2687
	1	Sn2	0,3079		1	Sn2	0,2995
Ni2	2	Sn1	0,3841	Ni2	2	Sn1	0,3823
	3	Sn2	0,2561		3	Sn2	0,2556
Ni3	1	Ni3	0,2645	Ni3	1	Ni3	0,2487
	1	Sn1	0,2518		1	Sn1	0,2580
	3	Sn2	0,2882		3	Sn2	0,2843

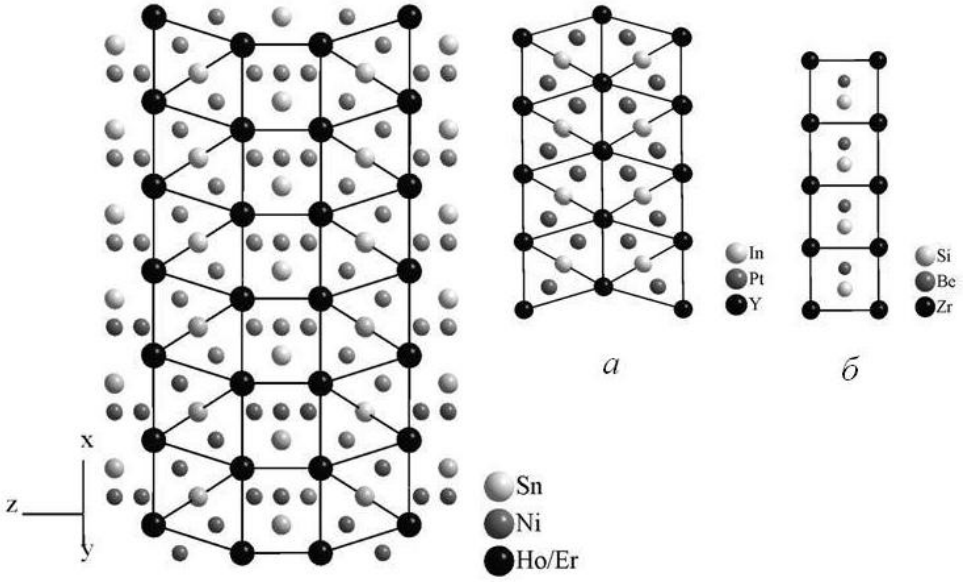


Рисунок 4.8. Фрагменти структури сполуки (Ho,Er)$Ni_{2-x}Sn$:
а – YPt_2In і *б* – ZrBeSi

4.2.5. Особливості утворення твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$

Для детальнішого дослідження умов утворення твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$ виконано розрахунок електронної структури для складів $Sm_{25}Sn_{75}$, $Sm_{25}Ag_{12,5}Sn_{62,5}$, $Sm_{25}Ag_{25}Sn_{50}$ та $Sm_{25}Ag_{50}Sn_{25}$. Оптимізація періоду елементарної комірки для всіх зазначених складів засвідчила його лінійне спадання зі збільшенням вмісту Ag (рисунок 4.9). Оскільки розраховані значення періодів комірки систематично занижені через використаний потенціал для розрахунку, то для них уведено сталу поправку (+0,0046 нм), яка дорівнює різниці між експериментальними та розрахованими значеннями періоду елементарної комірки для бінарного станіду $SmSn_3$. З рисунку 4.8 бачимо, що експериментально одержані періоди ґратки узгоджуються із теоретично розрахованими. Для визначення меж твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$ проведено термодинамічні розрахунки в наближенні гармонічних коливань атомів у структурі (рис. 4.10). З підвищенням температури значення вільної енергії (потенціал Гельмгольца) досягають мінімуму в разі концентрації 13 ат. % Ag за температури 200 K. Одержане значення є близьким до експериментально визначеної межі твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$

(15 ат. % Ag за температури 870 K), а на підставі тенденції до збільшення розчинності з підвищенням температури результат можна вважати задовільним.

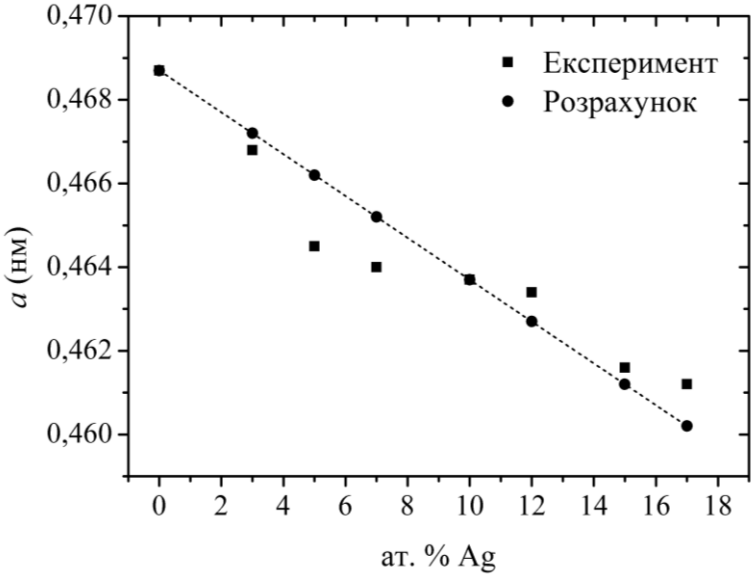


Рисунок 4.9. Концентраційні залежності експериментальних і теоретично розрахованих значень періоду ґратки твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$.

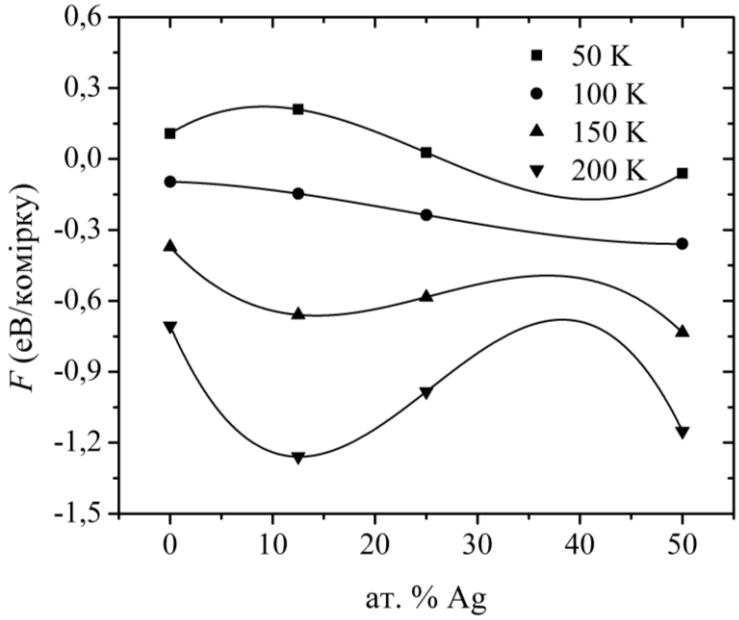


Рисунок 4.10. Концентраційні залежності вільної енергії за температур 50, 100, 150 та 200 K у твердому розчині $SmAg_xSn_{3-x}$.

4.2.6. Особливості кристалічної структури сполук *R*AgSn$_2$

В системах *R*-Ag-Sn, де *R* = Gd-Er [147, 90-91, 128, 150], утворюються сполуки *R*AgSn$_2$ з кубічною структурою типу Cu$_3$Au. Особливістю цих фаз є те, що вони утворюються на ізоконцентраті 25 ат. % рідкісноземельного металу і характеризуються значною областю гомогенності (перемінним складом Ag і Sn). Згідно даних [12] бінарні сполуки *R*Sn$_3$ (*R* = Y, Tb-Er) зі структурою Cu$_3$Au утворюються тільки при високому тиску. У відповідних подвійних системах *R*-Sn бінарні станіди *R*Sn$_3$ кристалізуються у структурному типі GdSn$_{2,75}$ (ПГ *Amm*2) [12]. Аналіз раніше досліджених та вивчених у цій роботі систем *R*-Ag-Sn показав, що утворення тернарних станідів *R*AgSn$_2$ зі структурою Cu$_3$Au або твердих розчинів *R*Ag$_x$Sn$_{3-x}$ залежить від структури бінарних сполук *R*Sn$_3$. У системах *R*-Ag-Sn з РЗМ підгрупи Ce (*R* = Ce, Pr, Sm), у яких бінарні сполуки *R*Sn$_3$ належать до структурного типу Cu$_3$Au, утворюються тверді розчини заміщення *R*Ag$_x$Sn$_{3-x}$ різної протяжності на основі сполук *R*Sn$_3$. Заміщення Sn в потрійній області систем *R*-Ag-Sn, де *R* = Y, Tb-Er, атомами Ag в бінарних сполуках *R*Sn$_3$ (структурний тип GdSn$_{2,75}$) вздовж ізоконцентрати 25 ат. % *R* приводить до утворення тернарних фаз *R*AgSn$_2$, які характеризуються тією ж структурою, що і високотискові модифікації бінарних станідів *R*Sn$_3$. В системі Gd-Ag-Sn внаслідок наявності поліморфного переходу для бінарного станіду GdSn$_3$ (СТ GdSn$_{2,75}$ (ПГ *Amm*2)→СТ Cu$_3$Au (ПГ *Pm*-3*m*) вище 670 K встановлено, що заміщення атомів Sn атомами Ag в бінарній сполуці GdSn$_3$ вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Gd приводить: а) до утворення тернарної сполуки Gd(Ag,Sn)$_3$ зі структурою Cu$_3$Au при 670 K, в якій атоми Gd займають позицію 1*a* (0 0 0), а статистична суміш (Ag, Sn) - позицію 3*c* (0 1/2 1/2); б) до утворення твердого розчину заміщення GdAg$_x$Sn$_{3-x}$ при 870 K на основі сполуки GdSn$_3$ зі структурою Cu$_3$Au. Аналіз структур Cu$_3$Au і GdSn$_{2,75}$ показав, що орторомбічна структура GdSn$_{2,75}$ включає фрагменти кубічної структури Cu$_3$Au. Як приклад, взаємозв’язок структур GdSn$_{2,75}$ і GdAgSn$_2$

(СТ Cu_3Au) показано на рисунку 4.11. Узагальнюючий висновок щодо утворення фаз СТ Cu_3Au в системах *R*-Ag-Sn наведено на рисунку 4.12.

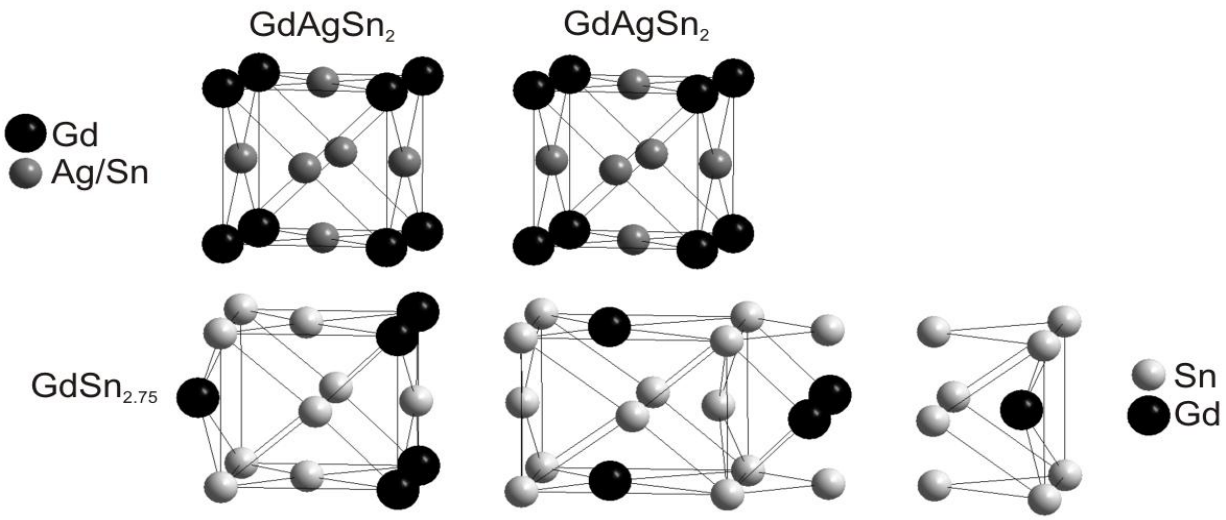


Рисунок 4.11. Взаємозв'язок структур $GdSn_{2.75}$ і $GdAgSn_2$.

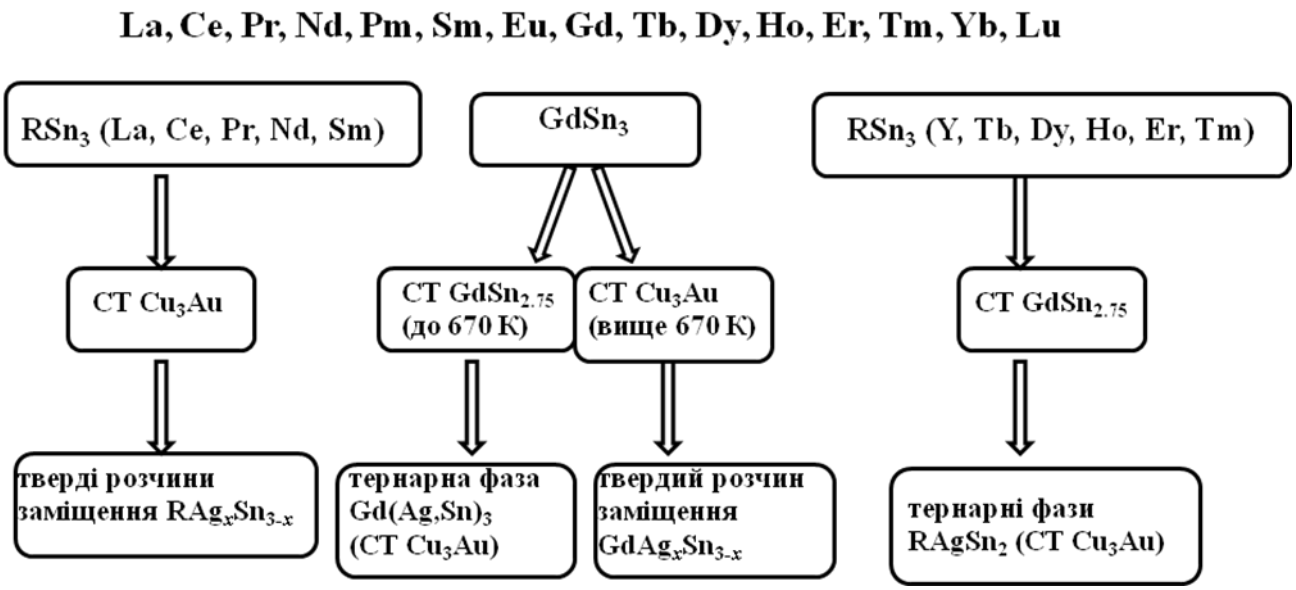


Рисунок 4.12. Закономірності утворення кубічних фаз зі структурою типу Cu_3Au у системах *R*-Ag-Sn.

4.2.7. Особливості кристалічної структури сполук $R_3Ag_4Sn_4$

Серед систем *R*-Ag-Sn найбільш поширеними є сполуки $R_3Ag_4Sn_4$ (*R* = Y, Gd-Ho), які кристалізується в структурному типі $Gd_3Cu_4Ge_4$.

Кристалохімічний аналіз структури сполуки $Sm_3Ag_4Sn_4$ (рис. 4.13) засвідчив, що у сполуці є сильна ковалентна взаємодія між атомами Sn2-Sn2, оскільки міжатомна віддаль сумірна з сумою ковалентних радіусів атомів Sn: d(Sn2-Sn2) = 0,281 нм, r_{cov}(Sn) × 2 = 0,282 нм. Це дає підстави очікувати значної локалізації електронної густини між цими атомами. Міжатомні віддалі Ag-Sn1 (d = 0,280 нм) та Ag-Sn2 (d = 0,273 нм) теж сумірні з сумою ковалентних радіусів атомів Sn (r_{cov} = 0,141) та Ag (r_{cov} = 0,134), однак, беручи до уваги різницю у значеннях відносної електронегативності (за Полінгом) цих атомів (χ(Sn) = 1,96, χ(Ag) = 1,76), можна очікувати зміщення електронної густини в напрямі більш електронегативних атомів Sn.

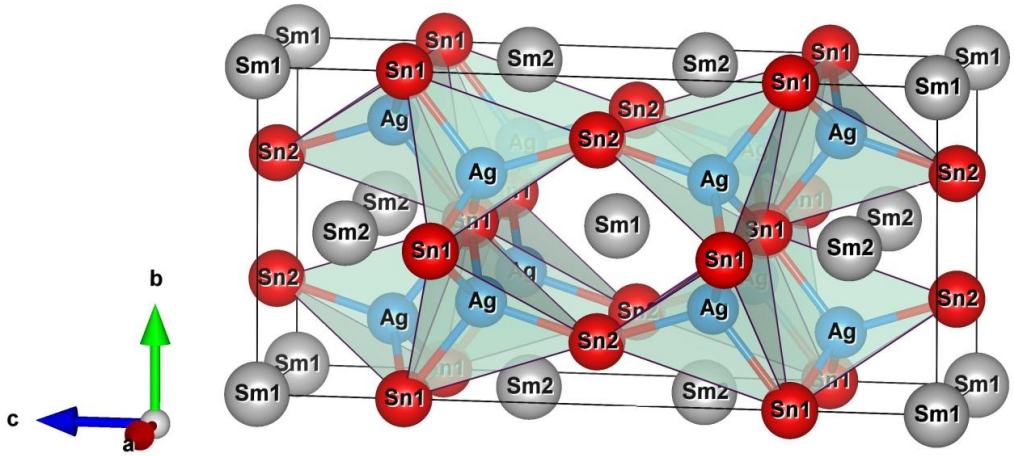


Рисунок 4.13. Модель кристалічної структури сполуки $Sm_3Ag_4Sn_4$ та укладка координаційних поліедрів атомів Ag.

Для детальнішого вивчення розподілу електронної густини в структурі сполуки $Sm_3Ag_4Sn_4$ виконано розрахунки електронної структури. Зокрема, розподіл функції локалізації електрона (рисунок 4.14) вказав на значний ступінь локалізації електронної густини між атомами Sn2-Sn2, а також сильну взаємодію між атомами Ag і Sn з локалізацією електронної густини поблизу атомів Sn, що повністю узгоджується з результатами кристалохімічного аналізу. З огляду на розподіл ELF навколо атомів Sm та між атомами Ag-Ag, сполуку $Sm_3Ag_4Sn_4$ можна зачислити до полярних

інтерметалідів із переважною системою іонно-ковалентних зв'язків у структурі. Результати розрахунку розподілу густини електронних станів станіду $Sm_3Ag_4Sn_4$ передбачають металічний характер провідності сполуки, оскільки рівень Фермі є в зоні неперервних енергій.

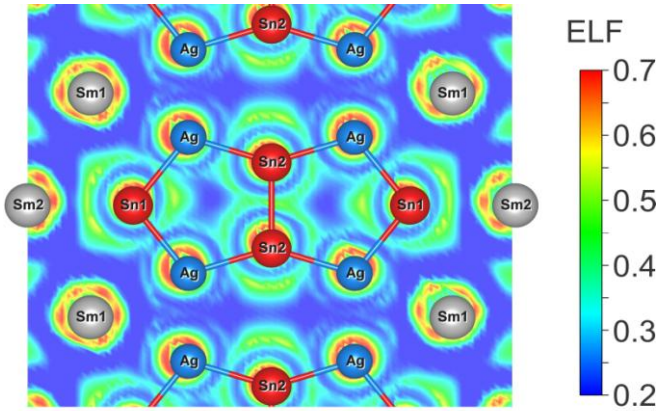


Рисунок 4.14. Проекція розподілу значень функції локалізації електрона (ELF) у площині [100] сполуки $Sm_3Ag_4Sn_4$

4.3. Особливості фізичних властивостей сполук систем *R*-{Ni, Ag}-Sn.

Інтерметаліди, які містять рідкісноземельний та перехідний метали, викликають особливу увагу науковців як джерело матеріалів з унікальними властивостями, і, в першу чергу, магнітними. Магнетизм атомів рідкісноземельних елементів і сполук на їхній основі зумовлений особливостями електронної конфігурації атомів РЗМ, пов'язаної з наявністю локалізованих 4*f*-електронних станів. Оскільки, внаслідок локалізованих 4*f*-електронів пряма обмінна взаємодія між атомами РЗМ неможлива, природа магнетизму в сполуках рідкісноземельних металів описується теорією Рудермана-Кіттеля-Касуї-Іосіди (РККІ) [151]. Згідно теорії РККІ в сполуках рідкісноземельних металів прояв магнетизму відбувається внаслідок непрямої обмінної взаємодії між 4*f*-електронами через поляризацію електронів провідності.

Дослідження поведінки магнітних властивостей в залежності від

температури для сполук систем *R*-{Ni, Ag}-Sn дало можливість вивчити магнітну поведінку нікелю та арґентуму в сполуках з рідкісноземельними елементами, а також вклад атомів РЗМ в магнетизм цих тернарних станідів.

Дослідження магнітних властивостей сполук R_2Ni_2Sn засвідчили, що станіди з магнітними РЗМ (*R* = Ho, Er, Tm) є парамагнетиками Кюрі-Вейса вище температури 78 K, а розраховані ефективні магнітні моменти близькі до теоретичних значень для відповідних іонів R^{3+}. Цей факт, а також парамагнетизм Паулі ізоструктурної сполуки Lu_2Ni_2Sn, атоми Lu в якій мають повністю заповнений 4*f*-підрівень, засвідчує немагнітний стан атомів Ni, обумовлений заповненням його 3*d*-підрівня.

Аналіз результатів дослідження магнітних властивостей сполук $RNi_{2-x}Sn$ (*R* = Ho, Er, Tm, Yb) вказав, що поведінка магнітної сприйнятливості зі зміною температури описується законом Кюрі-Вейса, а значення $\mu_{еф.}$ відповідають значенням відповідних іонів R^{3+}. Залежність χ^{-1}(T) станіду $YbNi_{2-x}Sn$ підлягає закону Кюрі-Вейса вище 80 K. Беручи до уваги близькість значень розрахованого ефективного магнітного моменту на атом ітербію ($\mu_{еф}$ = 4,75 $\mu_{Б/Yb}$) та йона Yb^{3+} ($\mu_{еф}$ = 4,54 $\mu_Б$) ($^2F_{7/2}$)), можна стверджувати, що Yb у цій сполуці перебуває в стані Yb^{3+}.

Вимірювання магнітних властивостей серії ізоструктурних сполук $R_3Ni_8Sn_4$ (*R*=Y, Sm, Gd, Tb) показали, що за низьких температур для сполук з Gd і Tb спостерігається магнітне впорядкування, вище температур якого обидві сполуки є парамагнетиками Кюрі-Вейса. У сполуці $Y_3Ni_8Sn_4$, усі три компоненти якої немагнітні, парамагнетизм Паулі обумовлений електронами провідності. Станід $Sm_3Ni_8Sn_4$ є слабким парамагнетиком, магнітна сприйнятливість якого практично не змінюється з температурою.

Немагнітний стан атомів нікелю в сполуках $R_3Ni_8Sn_4$ підтверджують розрахунки густини електронних станів (DOS) на прикладі сполуки $Y_3Ni_8Sn_4$ (рисунок 3.49). Згідно виконаних розрахунків *s*-стани атомів Ni у всіх кристалографічних позиціях в структурі є практично незайняті, підтверджуючи заповнення d^{10}-станів атомів Ni.

При порівнянні магнітних характеристик сполук $R_3Ni_8Sn_4$, які належать до структурного типу $Lu_3Co_{7,77}Sn_4$, з серією ізоструктурних сполук $R_3Co_8Sn_4$ [152] простежується вплив *d*-елемента на поведінку їхніх магнітних властивостей. Заміна Ni на Co приводить до відносно високих температур магнітного впорядкування сполук $R_3Co_8Sn_4$ (порядку 60-100 К). Така відмінність у магнітних властивостях сполук $R_3Ni_8Sn_4$ і $R_3Co_8Sn_4$ спричинена сильною взаємодією магнітних атомів Co-Co, яка обумовлює високі температури магнітного впорядкування. Варто зазначити, що особливістю сполук зі структурою типу $Lu_3Co_{7,77}Sn_4$ є значне скорочення міжатомних віддалей між атомами перехідного металу [153], що у випадку сполук $R_3Co_8Sn_4$ в значній мірі обумовлює сильну взаємодію між атомами кобальту і, відповідно, феро- чи феримагнітні переходи за відносно високих температур. Варто зазначити, що для сполук $R_3Co_8Sn_4$ феромагнітне впорядкування зі значеннями магнітних моментів на атомах Co 0,32 і 1,86 $\mu_Б$, відповідно, властиве і для станідів з немагнітними атомами Y і Lu, у той час як $Y_3Ni_8Sn_4$ є парамагнетиком Паулі.

Результати досліджень магнітних характеристик сполук $RAgSn_2$ у температурному діапазоні 4,2–300 К підтверджують результати їхніх структурних досліджень. Для сполук $RAgSn_2$, у яких атоми рідкісноземельного металу володіють локалізованим магнітним моментом, в області низьких температур має місце антиферомагнітне упорядкування, про що свідчить наявність екстремуму на залежностях магнітної сприйнятливості від температури (розділ 3.3.4). Для сполуки $YAgSn_2$, яка є парамагнетиком Паулі, значення магнітної сприйнятливості незначно змінюються з температурою. Такий магнітний стан сполуки пояснюється відсутністю у атомів Y 4*f*-оболонки з неспареними електронами. Міжатомні віддалі між атомами *R*-*R* в сполуках $RAgSn_2$ порядку ~0,45 нм виключають пряму обмінну взаємодію між ними. Отже, природа магнітного упорядкування у сполуках $RAgSn_2$ викликана виключно непрямою обмінною магнітною взаємодією між атомами рідкісноземельних металів через поляризацію

електронів провідності і підпорядковується механізму теорії РККІ. В рамках цієї теорії парамагнітні температури Кюрі θ_p і температури Нееля T_N сполук RAgSn$_2$ пропорційні фактору де Жена $G=(g-1)^2J(J+1)$ (рисунок 4.15).

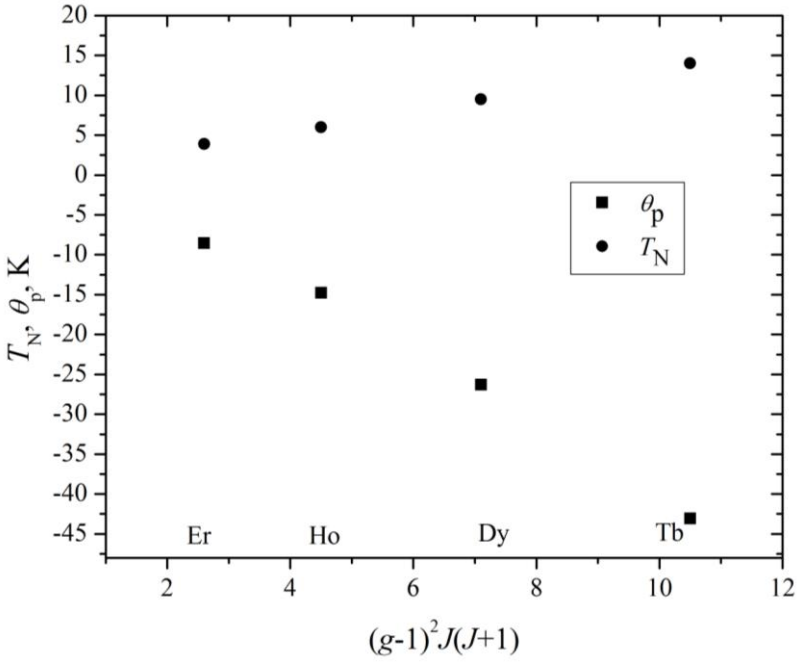


Рисунок 4.15. Залежність парамагнітних температур Кюрі θ_p і температур Нееля T_N від функції де Жена

Різниця у формі спектрів густини електронних станів для спінів різної орієнтації (вверх і вниз) (рис. 4.16) підтверджує магнітний стан сполук RAgSn$_2$ з магнітними рідкісноземельними елементами (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Згідно виконаних розрахунків форма спектрів DOS змінюється в залежності від природи рідкісноземельного елемента і, відповідно, вкладу 4f-електронних станів. Розраховані значення локалізованих магнітних моментів на атомах РЗМ для сполук GdAgSn$_2$ і DyAgSn$_2$ становлять 7,41 і 10,22 $\mu_Б$, відповідно, і узгоджуються з отриманими експериментально.

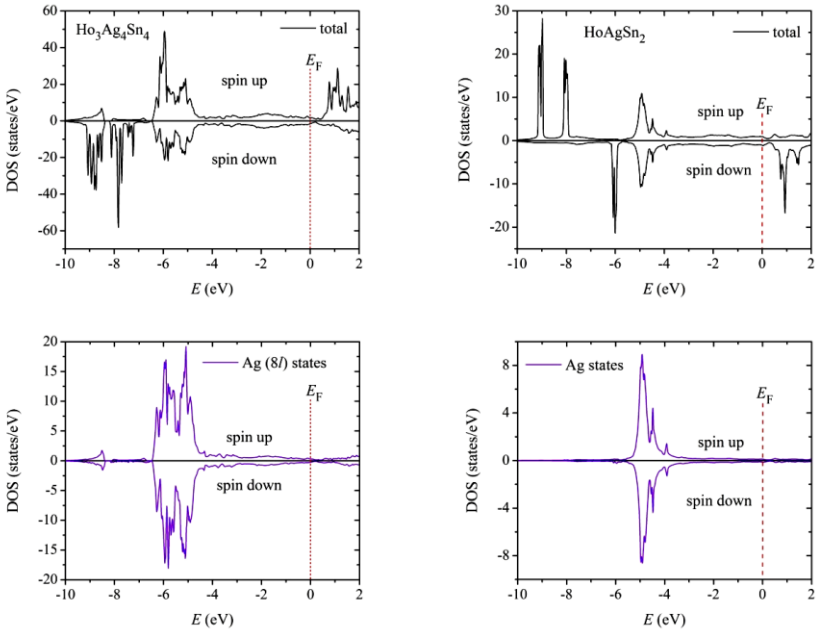


Рисунок 4.16. Густина станів сполук $HoAgSn_2$ і $Ho_3Ag_4Sn_4$.

Виконані дослідження станідів R_2Ni_2Sn, $RNi_{2-x}Sn$, $R_3Ni_8Sn_4$, $RAgSn_2$ засвідчують, що магнітні властивості досліджених сполук визначаються тільки атомами рідкісноземельних елементів, що підтверджується значеннями розрахованих магнітних ефективних моментів для сполук з магнітними РЗМ і парамагнетизмом Паулі сполук з Y і Lu.

Відомо, що на електротранспортних властивостях інтерметалічних сполук за участю рідкісноземельних металів проявляються особливості магнітного стану сполуки. Відбувається це у силу зміни механізмів розсіювання електронів у залежності від наявності чи відсутності магнітного компонента у сполуці, величини та природи просторової орієнтації магнітних моментів тощо. Наявність атомів рідкісноземельного металу у сполуці зумовлює поляризацію електронів провідності у силу як непрямої обмінної взаємодії між 4*f*-електронами, так і прямої обмінної взаємодії між 4*f*- та електронами провідності сполуки. Все це вносить вклад у механізм розсіювання електронів провідності речовини. У цьому випадку питомий електроопір сполуки може бути записаний у вигляді

$$\rho(T) = \rho_{зал.} + \rho_{фон.}(T) + \rho_{маг.}(T), \qquad (4.1)$$

де $\rho_{зал.}$–залишковий питомий опір, обумовлений дефектами кристалічної структури речовини, $\rho_{фон.}(T)$–електроопір, що виникає при розсіюванні електронів провідності на фононах, значення якого пропорційні T^n при низьких температурах і пропорційні T при високих температурах; $\rho_{маг.}(T)$ – внесок, обумовлений розупорядкуванням у системі спінів. Тому дослідження температурних залежностей електроопору може дати суттєву інформацію про магнітний стан компонентів інтерметалічних сполук.

Згідно з результатами вимірювання температурних залежностей питомого електроопору всі досліджені нами станіди з Ni і Ag характеризуються металічним типом електропровідності та невеликими значеннями питомого електроопору. Для усіх сполук R_2Ni_2Sn (R = Ho, Er, Tm, Lu) значення питомого електроопору знаходяться в межах від 50 μОм·см (80 K) до 90 μОм·см (300 K), а невеликі значення термо-ерс від'ємного знаку вказують, що електрони є основними носіями струму. Металічний тип провідності сполук підтверджений розрахунками густини електронних станів станідів Ho_2Ni_2Sn і Er_2Ni_2Sn, які засвідчують відсутність енергетичної щілини в енергетичному спектрі, розміщенні рівня Фермі в зоні неперервних енергій та значною густиною станів на рівні Фермі.

Серед досліджених станідів найвищі значення питомого електроопору властиві сполукам $RNi_{2-x}Sn$ (R = Ho, Er, Tm, Yb), що може бути пов'язано з структурою сполук, в якій спостерігається дефектність в заповненні позицій 2*b* і 4*e* атомів Ni (табл. 3.17). Невеликі позитивні значення коефіцієнта термо-е.р.с. сполук $RNi_{2-x}Sn$ вказують на переважаючий дірковий тип провідності.

Певна закономірність у зменшенні значень питомого електроопору простежується для сполук $R_3Ni_8Sn_4$ при переході від Nd до Tb, а для сполуки $Y_3Ni_8Sn_4$, яка є парамагнетиком Паулі, значення питомого електроопору найменші (15-99 μОм·см), що корелює із значно меншим значенням електроопору для металічного ітрію.

Результати дослідження поведінки питомого електроопору узгоджуються з результатами магнітних вимірювань станідів $R_3Ni_8Sn_4$,

RAgSn$_2$, R_3Ag$_4$Sn$_4$. За низьких температур у сполуках, які містять рідкісноземельні елементи з локалізованими магнітними моментами і характеризуються магнітним впорядкуванням, має місце розсіювання електронів провідності як фононами, так і магнонами. Це приводить до стрімкого зростання значень питомого електроопору з температурою. Вище температур упорядкування розсіювання електронів зменшується і визначається, в основному, розсіюванням на фононах. Внесок у розсіювання електронів через наявність механізму непрямої обмінної взаємодіє між атомами рідкісноземельних металів (механізм РККІ) є значно меншим, ніж розсіювання на фононах. Зменшення імовірності розсіювання електронів провідності при $T \geq T_{впор.}$ є причиною зменшення значень питомого електроопору за температур незначно більших $T_{впор.}$. При збільшенні температури питомий електроопір знову зростає через розсіювання електронів на фононах. Узгодження температур впорядкування за результатами вимірювань магнітних і електричних властивостей на прикладі сполуки Gd$_3$Ni$_8$Sn$_4$ ілюструє рисунок 4.17. У випадку сполук Y$_3$Ni$_8$Sn$_4$ і YAgSn$_2$, де відсутнє магнітне упорядкування, екстремуми на залежностях ρ(T) не спостерігаються, а зміна значень питомого електроопору визначається лише тепловими коливаннями ґратки.

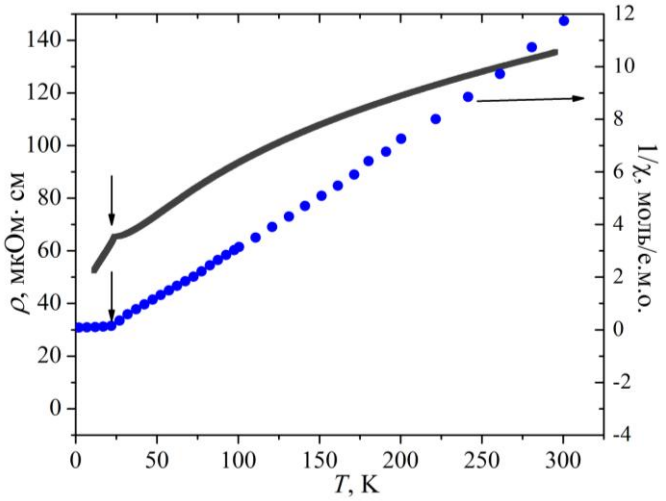


Рисунок 4.17. Порівняння залежностей $\rho(T)$ і $\chi^{-1}(T)$ для сполуки Gd$_3$Ni$_8$Sn$_4$.

Розрахунки густини електронних станів сполук $HoAgSn_2$ і $Ho_3Ag_4Sn_4$ (рис. 4.16) засвідчили, що основний вклад в провідність сполук вносять *d*-електрони Ag.

Поведінка температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. у сполуках $RAgSn_2$ є характерною для металів. Значення термо-е.р.с. є невеликими та від'ємного знаку, вказуючи, що електрони є основними носіями струму.

Таким чином, дослідження магнітних властивостей тернарних станідів систем *R*-Ni-Sn і *R*-Ag-Sn у комплексі з дослідженням питомого електроопору та коефіцієнту термо-е.р.с. дозволяє характеризувати як магнітний стан компонентів і речовини у цілому, так і виявляти взаємозв'язок між цими характеристиками інтерметалічних сполук.

ВИСНОВКИ

Методами рентгенівського фазового, структурного, металографічного, локального рентгеноспектрального, диференціального термічного аналізів вперше досліджено взаємодію компонентів в потрійних системах Sm-Ni-Sn, Ho-Ni-Sn, Sm-Ag-Sn та Ho-Ag-Sn; на основі термодинамічних розрахунків та розподілу електронної густини проаналізовано взаємозв'язок між кристалічною, електронною структурами, хімічним зв'язком та фізичними властивостями.

1. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Sm-Ni-Sn при 773 K, Ho-Ni-Sn при 673 та 873 K, Sm-Ag-Sn при 873 K та Ho-Ag-Sn при 673 та 873 K у повних концентраційних інтервалах.
2. У системі Sm-Ni-Sn при 773 K утворюється 16 тернарних сполук, з яких для п'яти нових сполук встановлена кристалічна структура: Sm_6Ni_2Sn (СТ Ho_6Co_2Ga, ПГ *Immm*), $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$ (СТ Mo_5SiB_2, ПГ *I*4/*mcm*), $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ (СТ $CeNi_5Sn$, ПГ *P*6$_3$/*mmc*), $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ (СТ $Ce_3Pd_4Sn_6$, ПГ *Pnma*) і $Sm_4Ni_2Sn_5$ (похідна структурного типу Mg_5Si_6, ПГ *C*2/*m*). Згідно результатів рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії сполука $SmNi_{0,33}Sn_2$ (СТ $CeNiSi_2$) при 773 K існує при точковому складі. На основі бінарної сполуки $SmNi_5$ (СТ $CaCu_5$) встановлено існування твердого розчину заміщення $SmNi_{5-x}Sn_x$ протяжністю до 8 ат. % Sn.
3. Система Ho-Ni-Sn при 673 K характеризується існуванням восьми тернарних сполук, дві з яких є новими: $HoNi_{1,73}Sn$ (СТ $YbNi_{1,7}Sn$, ПГ *P*6$_3$/*mmc*) і Ho_2Ni_2Sn (СТ Mo_2FeB_2, ПГ *P4/mbm*). При 873 K у системі існує шість сполук. Відповідно до результатів диференціального термічного аналізу сполуки за високого вмісту станиуму $HoNiSn_4$ і Ho_2NiSn_6 є стабільними до температур 845 і 840 K, відповідно. Встановлено існування та визначено межі твердих розчинів заміщення

$HoNi_{5-x}Sn_x$ (СТ $CaCu_5$, до 5 ат. % Sn), $Ho_2Ni_{17-x}Sn_x$ (СТ Th_2Ni_{17}, до 3 ат. % Sn) і твердого розчину включення $HoNi_xSn_2$ (СТ $ZrSi_2$, до 8 ат. % Ni).

4. У системі Sm-Ag-Sn за температури 873 K утворюються дві тернарні сполуки SmAgSn (СТ LiGaGe) та $Sm_3Ag_4Sn_4$ (СТ $Gd_3Cu_4Ge_4$). Визначено межі розчинності третього компонента в твердих розчинах заміщення $SmAg_{1-x}Sn_x$ (СТ CsCl, до 5 ат. % Sn) та $SmAg_xSn_{3-x}$ (СТ Cu_3Au, до 15 ат. % Ag). Для встановлення меж твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$ (Cu_3Au) проведено термодинамічні розрахунки в наближенні гармонічних коливань атомів у структурі, які підтвердили експериментально визначену межу твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$ (15 ат. % Ag за температури 873 K).
5. Дослідження системи Ho-Ag-Sn встановило утворення трьох тернарних сполук при 673 K (HoAgSn, СТ LiGaGe; $Ho_3Ag_4Sn_4$, СТ $Gd_3Cu_4Ge_4$; $HoAgSn_2$, СТ Cu_3Au) і двох сполук при 873 K. Відповідно до результатів диференціальної скануючої калориметрії сполука $Ho_3Ag_4Sn_4$ є стабільною до температури 850 K.
6. Проведено дослідження електричних та магнітних властивостей для рядів ізоструктурних сполук: R_2Ni_2Sn (R = Ho, Er, Tm, Lu), $RNi_{2-x}Sn$ (R = Ho, Er, Tm, Yb), $R_3Ni_8Sn_4$ (R = Y, Nd, Sm, Gd, Tb), $RAgSn_2$ (R=Y, Tb, Dy, Ho, Er) та електричних властивостей для $R_3Ag_4Sn_4$ (R=Gd, Tb, Dy, Ho). Згідно результатів всі досліджувані сполуки з магнітними атомами РЗМ вище температури 80 K є парамагнетиками Кюрі-Вейса, розраховані ефективні моменти яких відповідають іонам R^{3+}, а сполуки Lu та Y – парамагнетиками Паулі. Для сполук $R_3Ni_8Sn_4$ (R = Gd, Tb) і $RAgSn_2$ (R = Tb, Dy, Ho, Er) за температур нижче 80 K встановлено магнітні впорядкування, підтверджені дослідженнями як магнітних, так і електричних властивостей.
7. Температурні залежності питомого електроопору та диференціальної термо-ерс досліджених сполук вказують на металічний тип провідності. Розрахунки розподілу густини електронних станів сполук

R_2Ni_2Sn (R = Ho, Er), $Y_3Ni_8Sn_4$ та RAgSn$_2$ (R = Y, Tb, Dy, Ho, Er) вказують на розміщення рівня Фермі в зоні неперервних енергій, що підтверджує металічний тип провідності, а основний внесок в провідність належить атомам перехідних металів Ni і Ag.

8. Кристалохімічний аналіз тернарних станідів системи Sm-Ni-Sn з високим вмістом нікелю вказав на їхню спорідненість з гексагональною структурою типу $CaCu_5$. На основі розрахунку функції локалізації електрона проведено аналіз хімічного зв’язку для сполук R_2Ni_2Sn (R = Ho, Er), $R_3Ag_4Sn_4$ (R = Sm, Ho) та $Y_3Ni_8Sn_4$, згідно якого сполуки є полярними інтерметалідами.
9. Проведено порівняльний аналіз впливу природи *f* і *d*-елемента в системах {Sm, Ho}-{Ni, Ag }-Sn на характер фазових рівноваг, кількість утворюваних сполук і їхній хімічний зв'язок. Показано, що кількість, стехіометрія та структура сполук визначаються заповненням електронами енергетичних рівнів. Системи за участю Ni характеризуються більш складним характером взаємодії компонентів та більшою кількістю сполук, ніж системи за участю Ag.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Okamoto H. J. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Bi-Ga, Bi-Y, Ca-H, Cd-Fe, Cd-Mn, Cr-La, Ge-Ru, H-Li, Mn-Sr, Ni-Sr, Sm-Sn, and Sr-Ti / H. J. Okamoto // Phase Equilib. Diffus. – 2015. – Vol. 36. – P. 292–303.

2. Weitzer F. Cristal Chemistry and Magnetism of Neodymium Stannides Including Compounds of the Struktural Series RE_nSn_{3n-2} / F. Weitzer, K. Hiebl, P. Rogl // J. Solid State Chem. – 1992. – Vol. 98. – P. 291–300.

3. Percheron A. Etude du systeme Etain – Samarium / A. Percheron // Colloques Internat. du Centre National de Recherche Scientifique. – 1970. – Vol. 1. – P. 165–172.

4. Fornasini M. L. Composti di formula M_3Sn_1 e $M_{11}Sn_{10}$ formati dale terre rare con lo stagno / M. L. Fornasini, F. Merlo, G. B. Bonino // Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. – 1971. – Vol. 50. – P. 186–196.

5. Fornasini M. L. R_2Sn_3 (R = La – Nd, Sm): Family of Intermetallic Compounds with their Own Triclinic Structure / L. M. Fornasini, P. Manfrinetti, A. Palenzona, S. K. Dhar // Z. Naturforsch. – 2003. –Vol. 58b. – P. 521–527.

6. Charvolin T. Magnetic and electrical properties of the heavy fermion compound $NpSn_3$ / T. Charvolin, A. Braise, M. N. Bouillet, P. Burlet, C. Fournier, J. Larroque, J. Rossat Mignod, J. P. Sanchez // J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – Vol. 132. – P. 46–54.

7. Bulanova M. V. The Ho-Sn (Holmium-Tin) system / M. V. Bulanova, V. N. Eremenko, V. M. Petjukh, V. R. Sidorko // Journal of Phase Equilibria. – 1998. – Vol. 19. – P. 136–141.

8. Miller K. High-Pressure Synthesis of Rare Earth-Tritin Compounds / K. Miller, H. T. Hall // Inorg. Chem. –1972. – Vol. 11. – P. 1188–1191.

9. Jeitschko W. $D8_8$ Phases of the Rare Earth Elements with Tin and Lead / W. Jeitschko, E. Parthe // Acta Crystallogr. – 1967. – Vol. 22. – P. 551–555.

10. Zhong X. C. Crystal structure and magnetic propertics of R_5Sn_4 alloys, where R is Tb, Dy, Ho, and Er / X. C. Zhong, M. Zou, H. Zhang, Z. W. Liu,

D. C. Zeng, K. A. Gschneidner, Jr., and V. K. Pecharsky. // Journal of applicol physics. – 2011. – Vol. 109. – P. 07A917.

11. Jandelli A. Sulla struttura dei composti intermetallici delle terre rare di formula MSn_2 / A. Jandelli, A. Palenzona, G.B. Bonino // Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. – 1966. – Vol. 40. – P. 623–628.

12. Palenzona A. The tin-rich side of the rare earth-tin systems (*R*= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y) / A. Palenzona, P. Manfrinetti // J. Alloys Compd. – 1993. – Vol. 201. – P. 43–47.

13. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Al-Ni, B-Hf, Ca-Sc, Cr-Sc, Fe-Rh, Hf-Mn, La-Sb, Ni-Re, Ni-Sm, Ni-Zr, Sb-Tb, and Ti-Zr / H. Okamoto // J. Phase Equilib. Diffus. –2019.– Vol. 40. – P. 830–841.

14. Takeda S. Polytypes of the intermetallic compound Sm_5Ni_{19} / S. Takeda, Y. Kitano, Y. Komura // J. Less–Common Metals. – 1982. – Vol. 84. – P. 317–325.

15. Buschow K. H. J. The crystal structure of Rare-Earth Nickel compounds of the type R_2Ni_7 / K. H. J. Buschow, A. S. Van Der Goot // J. Less–Common Metals. – 1970. – Vol. 22. – P. 419–428.

16. Laforest J. Proprietes magnetiques des alliages de terres rares avec le nickel, de formule T_2Ni_{17} / J. Laforest, R. Lemaire, D. Paccard, R. Pauthenet // C. R. Seances Acad. Sci., Ser. B. – 1967. – Vol. 264. – P. 676–679.

17. Pasturel A. Theoretical and Experimental Study of the Enthalpies of Formation of $LaNi_5$-Type Compounds / A. Pasturel, C. Colinet, C. Allibert, P. Hicter, A. Percheron Guegan, J. C. Achard // Phys. Status Solidi B. – 1984. – Vol. 125. – P. 101–106.

18. Shilov A. L. Hydride phases based on SmM_3 (M=Co,Ni,Ru) compounds / A. L. Shilov, E. I. Iaropolova, M. E. Kost // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1980. – Vol. 252. – P. 1397–1400.

19. Shilov A. L. The thermodynamic instability and structure of the hydrides of intermetallic compounds / A. L.Shilov // Russ. J. Inorg. Chem. – 1991.

– Vol. 36. – P. 1256–1261.

20. Dwight A. E. Equiatomic Compounds of the Transition and Lanthanide Elements with Rh, Ir, Ni and Pt / A. E. Dwight, R. A. Jr. Conner, J. W. Downey // Acta Crystallogr. – 1965. – Vol. 18. – P. 835–839.

21. Lemaire R. Structure cristallographique des composes intermetalliques T_3Ni, T designant un metal de terre rare ou l'yttrium / R. Lemaire, D. Paccard // Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. – 1967. – Vol. 90. – P. 311–315.

22. Huaiying Z. An investigation of the Ho-Ni phase diagram / Z. Huaiying, O. Xiangli, Z. Xiaping // J. Alloys Compd. – 1991. – Vol. 177. – P. 101–106.

23. Chuang Y. C. Structure and magnetic properties of $Ho_2Co_{17-x}M_x$ pseudobinary compounds / Y. C. Chuang, C. H. Wu, T. C. Li, S. C. Chang, L. Kao // J. Less-Common Met. – 1984. – Vol. 96. – P. 183–189.

24. Chuyev V. V. Crystal structure and magnetic state of pseudobinary intermetallic compounds $Ho(Co_{1-x}Ni_x)_5$ / V. V. Chuyev, V. V. Kelarev, A. N. Pirogov, S. K. Sidorov, V. S. Koryakova // Phys. Met. Metallogr. – 1983. – Vol. 55. – P. 80–89.

25. Levitin R. Z. Magnetoelastic properties of RE-3d intermetallics / R. Z. Levitin, A. S. Markosyan // J. Magn. Magn. Mater. – 1990. – Vol. 84. – P. 247–254.

26. Isikawa Y. Neutron diffraction measurement and the magnetic structure of the HoNi compound / Y. Isikawa, K. Mori, K. Sato, M. Ohashi, Y. Yamaguchi // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 55. – P. 2031–2033.

27. Moreau J. M. The Monoclinic, CrB-Related, Crystal Structure of Tb_3Ni_2, Dy_3Ni_2 and Ho_3Ni_2 / J. M. Moreau, D. Paccard, E. Parthé // Acta Crystallogr. B. – 1974. – Vol 30. – P. 2583–2586.

28. Okamoto H. J. Ni-Sn (Nickel-Tin) / H. J. Okamoto // Phs. Eqil. and Diff. – 2008. – Vol. 29. – P. 297-298.

29. Bhargava M. K. Kristallstruktur von NiSn / M. K. Bhargava, K. Schubert // J. Less-Common Met. – 1973. – Vol. 33. – P. 181–189.

30. Lo C. C. Structure of electrodeposited equiatomic tin-nickel alloy / C. C. Lo // J. Appl. Phys. – 1980. – Vol. 51. – P. 2007–2013.

31. Shadangi S. K. Structural Studies on Ni-Sn-In Ternary System / S. K. Shadangi, M. Singh, S. C. Pandat, S. Bhan // Indian J. Technol. – 1986. – Vol. 24. – P. 105–107.

32. Fjellvag H. Structural Properties of Co_3Sn_2, Ni_3Sn_2 and Some Ternary Derivatives / H. Fjellvag, A. Kjekshus // Acta Chem. Scand. A. – 1986. – Vol. 40. – P. 23–30.

33. Jeitschko W. Structure Refinement of Ni_3Sn_4 / W. Jeitschko, B. Jaberg // Acta Crystallogr. B. – 1982. – Vol. 38. – P. 598–600.

34. Massalski T.B. Binary Alloys Phase Diagrams / T.B. Massalski // ASM International, Metals Park, Ohio. – 1990. – Vol. 1. – P. 94–95.

35. Жак О. В. О кристаллической структуре соединения $Sm_{14}Ag_{51-x}$ (x=0,13) / О. В. Жак, Ю. А. Можаривський, Ю. Б. Кузьма // Метталы. – 1999. – № 1. – С. 88–90.

36. Gebhardt E. The Systems Silver-Yttrium and Silver-Samarium / E. Gebhardt, M. V. Erdberg, U. Lüty // Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology, IMD Special Report Series. –1964. – Vol. 10. – P.303–314.

37. Okamoto H. J. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Ho, Ag-Tb, Ag-Y, Cd-Na, Ce-Sn, Co-Dy, Cu-Dy, Cu-Sn, Ir-Pt, Mg-Pb, Mo-Ni, and Sc-Y / H. J. Okamoto // Phase Equilib. Diffus. – 2014. – Vol. 35. – P. 208–219.

38. McMasters O. D. Crystallography of the Silver-Rich Rare-Earth-Silver intermetallic compounds / O. D. McMasters, K. A. Jr. Gschneidner, R. F. Venteicher // Acta Crystallogr. B – 1970. – Vol. 26. – P.1224–1229.

39. Morin P. Determination of the crystalline electric field in the tetragonal symmetry rare earth intermetallic $HoAg_2$ / P. Morin, J. A. Blanco // J. Magn. Magn. Mater. – 1993. – Vol. 119. – P. 59–68.

40. Kaneko T. Thermal expansion anomalies at magnetic transitions in intermetallic compounds DyAg and HoAg / T. Kaneko, S. Ohta, S. Abe,

H. Yoshida, M. Ohashi // J. Magn. Magn. Mater. – 1990. – Vol. 90/91. – P. 583-584.

41. Okamoto H. J. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Li, Ag-Sn, Be-Pu, C-Mn, C-Si, Ca-Li, Cd-Pu, Cr-Ti, Cr-V, Cu-Li, La-Sc, and Li-Sc / H. J. Okamoto // Phase Equilib. Diffus. – 2017. – Vol. 38. – P. 70–81.

42. King H.W. Lattice Spacing Relationships and the Electronic Structure of H.C.P. ζ Phases Based on Silver / H. W. King, T. B. Massalski // Philos. Mag. – 1961. – Vol. 6. – P. 669–682.

43. Fairhurst C.W. The Crystal Structures of Two Compounds Found in Dental Amalgam: Ag_2Hg_3 and Ag_3Sn / C. W. Fairhurst, J. B. Cohen // Acta Crystallogr. B. – 1972. – Vol. 28. – P. 371–378.

44. Сколоздра Р. В. Станіди перехідних і рідкісноземельних елементів / Р.В. Сколоздра – Львів: Світ, 1993. – 200 с.

45. Skolozdra R. V. Stannides of rare-earth and transition metals. In K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1997. – Vol. 24. – P. 399-517.

46. Ромака В. В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів / В. В. Ромака, Л. П. Ромака, В. Я. Крайовський, Ю. В. Стадник // Видавництво Львівської політехніки. – 2015. – 223 с.

47. Zhuang Y. The 673 K isothermal section of the La-Ni-Sn / Y. Zhuang, H Deng, Q. Yao // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 363. – P. 223–226.

48. Сколоздра Р. В. Изотермический разрез при 670 К диаграммы состояния Ce-Ni-Sn / Р. В. Сколоздра, Л. П. Комаровская. // Изв. АН СССР, Металлы. – 1988. – Vol. 2. –P. 214–218.

49. Romaka L. Phase equilibria in Nd-Ni-Sn ternary system / L. Romaka, M. Konyk, V.V. Romaka, N. Melnychenko, P. Rogl. // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 454. – P. 136–141.

50. Romaka L. Interaction of the components in the Gd-Ni-Sn ternary system at 770 K / L. Romaka, V. V. Romaka, Yu. Stadnyk, P. Demchenko. //

J. Alloys Compd. –2010. – Vol. 505. – P. 70–75.

51. Romaka V. V. Interaction of the components in Dy-Ni-Sn ternary system and crystal structure of new compounds / V. V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, N. Melnychenko. // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 485. – P. 275–279.

52. Mudryk Ya.S. The Er-Ni-Sn ternary system / Ya. S. Mudryk, L. P. Romaka, O. I. Bodak, M. B. Konyk // VII Intern. Conf. Cryst. Chem. Intermetallic Compd. – Lviv (Ukraine). – 1999. – P. B14.

53. Romaka V. V. Contribution to the investigation of ternary Lu-Ni-Sn system / V. V. Romaka, L. Romaka. // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. 4530–4533.

54. Romaka L. Crystal structure and magnetic properties of the new rare earth $R_{12}Ni_6Sn$ compounds / L. Romaka, O. Senkovska, D. Fruchart, D. Gignoux // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – Vol. 242–245. – P. 854–857.

55. Skolozdra R. Crystal structure and magnetic properties of the new stannides $RNi_{5-x}Sn_{1+x}$ / R. Skolozdra, R. Szymczak, H. Szymczak, L. Romaka, M. Baran // J. Phys. Chem. Solids. – 1996. – Vol. 57. – P. 357–363.

56. Сколоздра Р. В. Магнитная восприимчивость соединений $RNiSn_2$ и RNi_3Sn_2 (R – Р.З.М.) / Р. В. Сколоздра, Л. П. Комаровская, Л. Г. Аксельруд // Изв. АН СССР, Неорг. Матер. – 1988. – № 24. – С. 1490–1493.

57. Сколоздра Р. В. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений RNiSn (R – редкоземельные металлы) / Р. В. Сколоздра, О. Э. Корецкая, Ю. К. Гореленко // Изв. АН СССР, Неорг. Матер. – 1984. – № 20(4). – С. 604–607.

58. Sebastian C. P. The Stannides YNi_xSn_2 (x = 0, 0,14, 0,21, 1) – Syntheses, Structure, and 119 Sn Mössbauer Spectroscopy / C. P. Sebastian, R. Pöttgen // MONATSH CHEM. – 2007. – Vol. 138(5). – P.381–388.

59. Комаровська Л.П. Нові представники структурного типу $GdNi_{2,67}Sn_{5,44}$ та їх магнітна сприйнятливість / Л.П. Комаровська, Р.В. Сколоздра // Доп. АН УРСР, Сер. А. – 1985. – № 1. – С. 78–80.

60. Сколоздра Р.В. Кристаллическая структура и магнитная

восприимчивость соединений RNi_5Sn / Р.В. Сколоздра, Л.П. Комаровская // Докл. АН ССР, Сер. А. – 1982. – № 6. – С. 83–85.

61. Сколоздра Р.В. Кристаллическая структура и свойства соединений RNi_4Sn_2 (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm) / Р.В. Сколоздра, И.В. Ясницкая, Л.Г. Аксельруд, Л.П. Комаровская // Изв. АН СССР, Неорган. Матер. – 1988. – № 24(1). – С. 65–69.

62. Сколоздра Р.В. Кристаллическая структура и свойства соединений RNi_2Sn_2 / Р.В. Сколоздра, В.М. Мандзык, Ю.К. Гореленко, В.Д. Ткачук // Физ. Мет. Металловед. – 1981. - № 52(5). – С. 966–970.

63. Сколоздра Р.В. Магнитная восприимчивость и кристаллическая структура соединений $RNi_{1-x}Sn_{2-y}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) / Р.В. Сколоздра, С.А. Садыков, Л.П. Комаровская, О.К. Кувандиков // Физ. Мет. Металловед. – 1988. – № 65(3). – С. 527–531.

64. Francois M. Nouveaux isotypes de $CeNiSi_2$ dans les systems R-M-X (R=La-Lu, M=metaux des groupes 7 a 11 et X=Ge, Sn). I. Compositions et parameters cristallins / M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques // J. less-Common Met. – 1990. – Vol. 160. – P. 197–213.

65. Сколоздра Р.В. Свойства новых станнидов редкоземельных металлов со структурой типа $La_3Co_2Sn_7$ / Р. В. Сколоздра, И. В. Ясницкая, Л. Г. Аксельруд // Укр. Физ. Ж. – 1987. – № 32(5). – С. 729–732.

66. Сколоздра Р. В. Кристаллическая структура соединения $CeNi_5Sn$ / Р. В. Сколоздра, В. М. Мандзык, Л. Г. Аксельруд // Кристаллография. –1981. – № 26(3). –С. 480–483.

67. Fourgeot F. Crystal structure and electrical properties of the new ternary stannide Ce_2Ni_2Sn / F. Fourgeot, B. Chevalier, P. Gravereau, L. Fournes, J. Etourneau // J. Alloys Compd. – 1995. – Vol. 218. – P. 90–94.

68. Slebarski A. Structural properties of $CeNi_2Sn_2$ / A. Slebarski, J. Pierre, K. Kaczmarska // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. –Vol. 140/144. – P. 893–894.

69. Kaczorowski D. Magnetic and electrical properties of $RE_9Ni_{24}Sn_{49}$ compounds (RE=Y, Ce, Pr, Sm and Tb) / K. Gofryk, L. Romaka, Ya. Mudryk,

M. Konyk, P. Rogl //Intermetallics – 2005. – Vol. 13. – P. 484–489.

70. Chevalier B. Crystal chemistry and magnetic properties of ternary stannides R_2M_2Sn (R = rare earth or uranium, M = Ni, Pd) / B. Chevalier, F. Fourgeot, D. Laffargue, P. Gravereau, L. Fournes, J. Etourneau // J. Alloys Compd. – 1997. – Vol. 262–263. – P. 114–117.

71. Ромака Л. Нові представники структурного типу $Lu_3Co_{7,77}Sn_4$ в системах {Sm, Gd}-Ni-Sn / Л. Ромака, В. Давидов, В. В. Ромака // Вісник ЛНУ. Сер. хім. –2008. – №49. – С. 16–20.

72. Zhong-Ming Sun. Sm_2NiSn_4: The intermediate structure type between $ZrSi_2$ and $CeNiSi_2$ / Zhong-Ming Sun., Da-Chun Pan, Xiao-Wu Lei, Jiang-Gao Mao // J. Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179. – P. 3378–3384.

73. Harmening T. Nickel-deficient Stannides $Eu_2Ni_{2-x}Sn_5$ – Structure, Magnetic Properties, and Mossbauer Spectroscopic Characterization / T. Harmening, M. Eul, R. Pöttgen // Z. Naturforsch. – 2009. –Vol.64b. – P. 1107-1114.

74. Сичевич О.М. Кристаллическая структура и магнитные свойства соединений $R_6Ga\{Co,Ni\}_2$ и R_6SnNi_2 / О. М. Сичевич, Л. П. Комаровская, Ю. Н. Гринь, Я. П. Ярмолюк, Р. В. Сколоздра // Укр. Физ. Ж. – 1984. – № 29(9). – С. 1342–1345.

75. Комаровская Л.П. Кристаллическая структура соединения $LuNiSn_2$ и его аналогов / Л.П. Комаровская, Л.Г. Аксельруд, Р.В. Сколоздра //Кристаллогр. – 1983. – № 28(6). – С. 1201–1203.

76. Skolozdra R. V. New RNiSn$_4$ compounds (R = rare earth): crystal structure of new $LuNiSn_4$ type, magnetic and transport properties / R. V. Skolozdra, J. S. Mudryk, L. G. Akselrud, D. Fruchart, D. Gignoux, J. Pierre, L. P. Romaka, D. Schmitt // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 296. – P. 303–311.

77. Romaka V. $Dy_2Ni_7Sn_3$: a new member of the $CaCu_5$ family of intermetallics / V. Romaka, R. Gladyshevskii, B. Marciniak, V. Pavlyuk // Acta Crystallogr., Sect. C:Cryst. Struct. Commun. – 2008. – Vol. C64. – P. i45–i46.

78. Romaka V. V. Magnetic properties of RNi$_3$Sn$_2$ compounds

(*R*=Y,Sm,Gd, Tb,Dy) / V.V. Romaka, D. Gignoux, D. Fruchart, L. Romaka, Yu. Gorelenko. //J. Alloys Comp. – 2008. – Vol. 454. – P. 5–9.

79. Romaka V. V. Crystal structure and magnetic properties of $Dy_4Ni_{12}Sn_{25}$ compound / V. V. Romaka, R. Gladyshevskii, Yu. Gorelenko // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 453. – P. L8–L10.

80. Корецкая О.Э. Свойства и структура новых тернарных станнидов редкоземельных металлов с высоким содержанием олова / О.Э. Корецкая, Л.П. Комаровская, Р.В. Сколоздра // Изв. АН СССР, Неорган. Матер. – 1988. – № 24(8). – С. 1299–1302.

81. Сколоздра Р.В. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость $LuNi_2Sn$, $YbNi_2Sn$ и $LuNi_4Sn$ /Р.В. Сколоздра, Л.П. Комаровская // Укр. Физ. Ж. – 1983. – № 28(7). – С. 1093–1095.

82. Rizzoli C. Single crystal investigation of the $Yb_{1-x}Ni_4Sn_{1+x}$ compound / C. Rizzoli, O. L. Sologub, P. S. Salamakha // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol. 337. – P. L1–L3.

83. Rizzoli C. The $YbNi_{2-x}Sn$ compound, a new structure type of ternary stannides / C. Rizzoli, P. S. Salamakha, O. L. Sologub, G. Bocelli // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol. 340. – P. 146–150.

84. Lei X. –W. $Yb_5Ni_4Sn_{10}$ and $Yb_7Ni_4Sn_{13}$: New polar intermetallics with 3D framework structures / X. –W. Lei, Z. –M. Sun, L. –H. Li, G. –H. Zhong, C. -L. Hu, J. –G. Mao // J. Solid State Chem. – 2010. –Vol. 183. – P. 920–926.

85. Romaka V. V. $LuNi_5Sn$: A first representative of RNi_5Sn stannides with $CeCu_5Au$ structure / V. V. Romaka, B. Marciniak, L. Romaka, Yu. Gorelenko, V. Pavlyuk // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 493.–P. L12–L14.

86. Liang J. The isothermal section of the La-Ag-Sn ternary system at 400ºC / J. Liang, C. Liao, Y. Du, Y. Tang, Y. Han, Y. He, S. Liu // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 493. – P. 122–127.

87. Boulet P. The system Ce-Ag-Sn: phase equilibria and magnetic properties / P. Bulet, D. Mazzone, H. Noël, P. Riani, P. Rogl, R. Ferro // Intermetallics. –1999. – Vol. 7. – P. 931–935.

88. Mazzone D. The isothermal section at 400ºC of the Pr-Ag-Sn ternary system / D. Mazzone, P. Riani, G. Zanicchi, R. Marazza, R. Ferro // Intermetallics. –2002. – Vol. 10. – P. 801–809.

89. Salamakha P. Interaction behavior of neodymium and silver with elements of Group IVa at 600ºC / P. Salamakha, O. Zaplatynsky, O. Sologub, O. Bodak // J. Alloys Compd. –1996. – Vol. 239. – P. 94–97.

90. Romaka V. V. Interaction of the components in the Dy-Ag-Sn ternary system at 870 K / V. V. Romaka, A. Tkachuk, V. Davydov // J. Alloys Compd. – 2007. – Vol. 439. –P. 128–131.

91. Liang J. Interaction of the components in the Er-Ag-Sn ternary system at 400ºC / J. Liang, C. Liao, Y. Tang, C. Yin, Y. Han, L. Nong, S. Xie // J. Alloys Compd. –2010. – Vol. 490. –P.308-311.

92. Zanicchi G. The isothermal section at 400ºC of the Yb-Ag-Sn ternary system / G. Zanicchi, D. Mazzone, P. Riani, R. Marazza, R. Ferro // J. Alloys Compd. –2001. – Vol. 317. – P. 513-520.

93. Elnyakov D. Isothermal sections of Tm-Ag-Sn and Lu-Ag-Sn ternary systems at 873 K / D. Elnyakov, K. Kalmykov, S. Tarelkin, S. Dunaev // 2016. – Vol. 688. – P. 828–839.

94. Heying B. The High-temperature Modification of LuAgSn and High-pressure High-temperature Experiments on DyAgSn, HoAgSn, and YbAgSn / B. Heying, Ute Ch. Rodewald, G. Heymann, W. Hermes, F. M. Schappacher, Jan F. Riecken, C. P. Sebastianc, H. Huppertz,and R. Pöttgen // Z. Naturforsch. – 2008. – Vol. 63b. – P. 193–198.

95. Sebastian C.P. Structural, magnetic, and spectroscopic studies of YAgSn, TmAgSn, and LuAgSn / C.P. Sebastian, H. Eckert, C. Fehse, J.P. Wright, et al. // J. Solid State Chem.– 2006. –Vol. 179.– P. 2367–2385.

96. Romaka V.V. Crystal structure of the ternary $R_3Ag_4Sn_4$ stannides (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho) with $Gd_3Cu_4Ge_4$-type structure / V. V. Romaka., V. Davydov, R. Gladyshevskii, N. Melnychenko // J. Alloys Compd. 2007. – Vol. 443. – P. 68–70.

97. Romaka V.V. Crystal structure of new *R*AgSn$_2$ ternary compounds/ V.V. Romaka, V. Davydov, L. Romaka, Yu. Stadnyk // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 457. – P. 329–331.

98. Mazzone D. A contribution to the crystal chemistry of ternary 1:1:1 alloys: *R*AgSn and *R*CuTl compounds (*R*=rare earth) / D. Mazzone, D. Rossi, R. Marazza, R. Ferro // J. Less-Common Met. –1981. – Vol. 80. – P. 47–52.

99. Mazzone D. The magnetism of Sm$_3$Ag$_4$Sn$_4$ and Gd$_3$Ag$_4$Sn$_4$ / D. Mazzone, P. Riani, M. Napoletano, F. Canepa // J. Alloys Compd. –2005. – Vol. 387. – P. 15–19.

100. Pöttgen R. The stannides EuCuSn and EuAgSn / R. Pöttgen // J. Alloys Compd. – 1996. – Vol. 243. – P. 1–4.

101. Bażela W. Magnetic structure of TbAgSn and HoAgSn/ W. Bażela, J. Leciejewicz, K. Małetka, A. Szytuła // J. Magn. Magnet. Mater. – 1992. – Vol. 117. – P. 1–4.

102. Yakinthos J.K. Amplitude-modulated type structure of HoNiSn / J.K. Yakinthos, Ch.D. Routsi, E. Roudaut. // J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – Vol. 136. – P. 65–69.

103. Kurisu M. Magnetic properties of a SmNiSn single crystal / M. Kurisu, Y. Andoh. // Physica B: Condens. Mater. – 2003. – 327. P. 393–396.

104. Romaka V. V. Electric transport properties of *R*Ni$_3$Sn$_2$ compounds (*R* = Y, Sm, Gd, Tb, Dy) and electronic structure of YNi$_3$Sn$_2$ and GdNi$_3$Sn$_2$ / V.V. Romaka, B. Kuzhel, E.K. Hlil, L. Romaka, D. Fruchart, D. Gignoux. //JALCOM – 2008. – Vol. 459. – P. 8–12.

105. Dhar S. K. The magnetic properties of *R*Ni$_4$Sn$_2$ (*R* = La, Ce, Pr, Nd, and Sm) compounds./ S.K. Dhar, Y. Kimura, M. Kozaki, R. Settai, Y. Onuki, W. Zhao, J. Tang. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1997. – Vol. 66(1). – P. 235–241.

106. Romaka L. Magnetic structures of *R*NiSn$_2$ (*R* = Tb, Dy, Ho) compounds / L. Romaka, B. Penc, S. Baran, J. Leciejewicz, A. Szytula, N. Stüsser, J. Hernandez-Velasco, A. Zygmunt // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol. 343. – P. 66–70.

107. Gil A. Magnetic structures of RNi_xSn_2 (R=Tb, Ho) compounds /A. Gil, B. Penc, S. Baran, J. Hernandez-Velasco, A. Szytula, A. Zygmunt // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 361. – P. 32–35.

108. Adam A. Magnetic and transport studies on RAgSn (R:rare earth metals) / A. Adam, J. Sakurai, Y. Yamaguchi, H. Fujiwara, K. Mibu, T. Shinjo. // J. Magn. Magn. Mater. – 1990. – Vol. 90-91. – P. 544–546.

109. Szytula A. Neutron diffraction study of magnetic ordering in RAgSn (R=Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) compounds / A. Szytula, S. Baran, J. Leciewicz, N. Stusser, Y. Ding, A. Zygmunt. // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – Vol. 170. – P. 143–154.

110. Voyer C. J. Neutron diffraction and ^{119}Sn Mossbauer study of $Sm_3Ag_4Sn_4$ / C. J. Voyer, D. H. Ryan, J. M. Cadogan, L. M. D. Cranswick, M. Napoletano, P. Riani and F. Canepa // Journal of Physics – 2007. – Vol. 19. – P. 12

111. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин // М.: Физматгиз. – 1961. – 684 с.

112. Gladyshevskii R. E. Methods to Determine Crystal Structures: навчальний посібник англійською мовою. Видання друге / R. E. Gladyshevskii. – Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2015 – 135 с.

113. Kraus W. POWDER CELL for Windows / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin, 1999.

114. Akselrud L. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver. 4). / L. Akselrud, Yu. Grin // J. Appl. Crystallogr., 2014. - 47.

115. Roisnel T. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // Proc. European Powder Diffraction Conference (EPDIC7), Mater. Sci. Forum. – 2001.– 118 – P. 378–381.

116. Momma K. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. / K. Momma, F. Izumi // J. Appl. Crystallogr. – 2008. – Vol. 41. – P. 653–658.

117. Гореленко Ю.К. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт зі спецкурсів: “Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів” і “Сучасні неорганічні матеріали”. – Львів: Вид. центр ЛНУ, 2008. – 30 с.

118. ELK, Program package; http://elk.sourceforge.net.

119. Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple. / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. // Generalized Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.

120. Koelling D. D. A technique for relativistic spin-polarised calculations / D. D. Koelling, B. N. Harmon // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1977. – Vol. 10, N 16. – P. 3107–3114.

121. Ромака Л. Кристалічна структура тернарних станідів у системі Sm-Ni-Sn / Л. Ромака, І. Романів, В. Ромака, П. Демченко // XV наук. конф. “Львів. хім. чит”. – Львів, 2015. – С. Н20.

122. Romaka L. Phase relationships in the {Ho,Er}-Ni-Sn ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds / L. Romaka, I. Romaniv, V.V. Romaka, V. Pavlyuk // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 631. – P. 288-297.

123. Ромака Л. Взаємодія компонентів у потрійних системах {Ho,Er}-Ni-Sn при 870 К / Л. Ромака, І. Романів, В. Ромака, А. Горинь // Вісник ЛНУ. Сер. Хім. – 2016. – Вип. 57. – С. 45-52.

124. Romaka L. Phase relationships in {Ho,Er}-Ni-Sn ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds / L. Romaka, I. Romaniv, V.V. Romaka, V. Pavlyuk, A. Horyn //19th Intern. Conf. SCTE. Italy, Genoa. – 2014. – P. 138.

125. Романів І. Взаємодія компонентів у системі Sm-Ag-Sn при 870 К / І. Романів, Л. Ромака, В. В. Ромака, Ю. Стадник // Вісник Львівського університету. Сер. хім. / Львів. нац. ун-т ім. І. Франка. — Львів, 2014. — С. 3-11.

126. Романів І. Взаємодія компонентів у потрійній системі Sm-Ag-Sn при 673 К і 873 К / І. Романів, Л. Ромака, В. Павлюк, Ю. Стадник. //14 конф.

“Львів. хім. чит”. – 2013. – С. Н46.

127. Романів І. Особливості взаємодії компонентів у системах {Sm, Gd, Ho}-Ag-Sn / І. М. Романів, Л. П. Ромака. // V Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання-2013”. – 2013,Харків. – С. 64-65.

128. Romaka L. Formation and stability of ternary phases in the Ho-Ag-Sn and Tm-Ag-Sn metallic systems / L. Romaka, I. Romaniv, V.V. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk // Chem.Met.Alloys. – 2016. – Vol. 9. – P. 135 - 146.

129. Романів І. Особливості взаємодії компонентів у системах {Ho,Tm}-Ag-Sn / І.М. Романів, Л.П. Ромака, В.В. Ромака, В.В. Павлюк // XIX Укр. Конф. з неорган. хімії. – 2014, Одеса. – С. 181.

130. Romaka L. Formation and stability of the ternary phases in the Ho-Ag-Sn and Tm-Ag-Sn metallic systems / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk. // XIII Int. Conf. crystal chemistry of intermet. Compds. Ukraine, Lviv. – 2016. – С. 56.

131. Romaka V.V. Crystal structure of new ternary $RE_{1.9}Cu_{9.2}Sn_{2.8}$ compounds (RE=Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu). / V.V. Romaka, D. Fruchart, R. Gladyshevskii, P. Rogl, N. Koblyuk. // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 460. – P. 283-288.

132. Lei X.-W. Yb_3CoSn_6 and $Yb_4Mn_2Sn_5$: New polar intermetallics with 3D open-framework structures / X.-W. Lei, G.-H. Zhong, M.-L. Li, J.-G. Mao // J. Solid State Chem. – 2008. – Vol. 181. – P. 2448-2455.

133. Salvador J.R. Indium flux synthesis of $RE_4Ni_2InGe_4$ (RE=Dy, Ho, Er, and Tm): An ordered quaternary variation on the binary phase Mg_5Si_6 / J.R. Salvador, M.G. Kanatzidis // Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 45(18). – P. 7091-7099.

134. Романів І. Електричні та магнітні властивості сполук R_2Ni_2Sn і $RNi_{2-x}Sn$ (R=Ho, Er, Tm, Yb та Lu) / І. Романів, А. Горинь, Л. Ромака, В. Ромака, Ю. Стадник, В. Павлюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56. – С. 122–130.

135. Romaka V. Crystallographic, magnetic and electrical characteristics of $R_3Ni_8Sn_4$ compounds (R=Y, Nd, Sm, Gd, and Tb) / V. V. Romaka, L. Romaka, I. Romaniv, E. K. Hlil, Z. Rykavets, B. Kuzhel. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 701. – P. 358–365.

136. Romaka L. Crystallographic, magnetic and electrical characteristics of $R_3Ni_8Sn_4$ stannides (R=Y, Nd, Sm, Gd, Tb) / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka, B. Kuzhel, Yu. Stadnyk, V. Rudyk) // XXth Int. Seminar Physics Chem. Solids. Lviv. – 2015. – P. 53–54.

137. Romaka L. Structural, magnetic and electronic transport studies of RAgSn$_2$ compounds (R=Y, Tb, Dy, Ho and Er) with Cu_3Au-type / L. Romaka, V. V. Romaka, I. Lototska, A. Szytula, B. Kuzhel, A. Zarzycki, E. K. Hlil, D. Fruchart // Bull. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 36(7). – P. 1247 - 1253.

138. Canepa F. Magnetism in $R_3Co_8Sn_4$ compounds (R=Pr, Nd, Sm). / F. Canepa, M. Napoletano, P. Manfrinetti, S. Cirafici // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 314. – P. 29–36.

139. Mott N. F. The theory of the properties of metals and alloys / N. F. Mott, H. Jones. // Oxford University press. – 1958.

140. Öner Y. Magnetic and electrical properties of NdNiSn / Y. Öner, O. Kamer, Joseph H. Ross Jr. // J. Alloys Compd. – 2008.– Vol. 460. – P. 69–73.

141. Szytula A. Incommensurate magnetic ordering in NdNiSn / A. Szytula, B. Penc, N. Stüsser // J. Magn. Mater. – 2003. – Vol. 265. – P. 94–97.

142. Романів І. Електротранспортні властивості сполук $R_3Ag_4Sn_4$ (R=Gd, Tb, Dy, Ho) / І. Романів, Б. Кужель, Л. Ромака, В. Павлюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – №4. – С. 316–321.

143. Perry L.K. Complex magnetic ordering in $Tb_3Ag_4Sn_4$ / L.K. Perry, D.H. Ryan, F. Canepa, M. Napoletano, D. Mazzone, P. Riani, and J. M. Cadogan // J. of Appl. Physics. – 2006. – Vol. 99. – P. 08J502.

144. Perry L. K. Complex antiferromagnetic order in $Dy_3Ag_4Sn_4$ / L. K. Perry, J. M. Cadogan, D. H. Ryan, F. Canepa, M. Napoletano, D. Mazzone, P. Riani // J. Phys.;Condens. Mater. – 2006. – Vol.18. – P. 5783.

145. Ромака Л. Електротранспортні властивості сполук $R_3Cu_4Sn_4$ (R = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy). / Л. Ромака, В. Ромака, Б. Кужель, Ю. Стадник. / Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2013. – Вип. 54. – С. 136.

146. Romaka L. Interaction of the components in Y-Ni-Sn ternary system at 770 K and 670 K / L. Romaka, Yu. Dovgalyuk, V. V. Romaka, I. Lototska, Yu. Stadnyk. // Intermetallics. – 2012. – Vol. 29. – P. 116–122.

147. Лотоцька І. Особливості взаємодії компонентів у системі Gd-Ag-Sn при 670 і 870 K / І. Лотоцька, В. Ромака, Л. Ромака, Ю. Стадник // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 20–27.

148. Dwigth A.E. YPt_2In and other compounds of $ZrPt_2Al$-type. / A.E. Dwigth. // Mater. Res. Bullet. – 1987. – Vol. 22. – P. 201–204.

149. Rudy E. Die Kristallstruktur von $HfBe_2$, $HfBe_{13}$ und HfBeSi. / E. Rudy, F. Benesovsky, H. Nowotny, L. E. Toth. // Monatsh. Chem. – 1916. – Vol. 92. – P. 692–700.

150. Romaniv I. Features of formation, physical properties and electronic structure of cubic $R(Ag,Sn)_3$ ternary phases in R-Ag-Sn systems. / I. Romaniv, L. Romaka, V. V. Romaka, A. Szytula, E. K. Hlil, A.Zarzycki, B. Kuzhel.// XII Intern. Conf. crystal chemistry IMC. Lviv. Ukraine. – 2013. – P. 185.

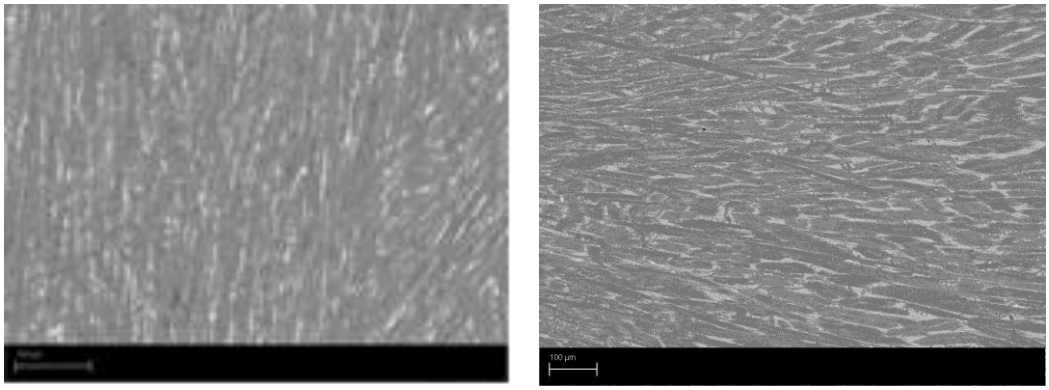
151. Тейлор К. Физика редкоземельных соединений. / К. Тейлор, М. Дарбл. // Москва: “Мир”. – 1974. – 373 стр.

152. Gondek L. Neutron-diffraction studies of $R_3Co_8Sn_4$ (R=Y, Tb, Ho, Er) compounds. / L. Gondek, A. Szytula, S. Baran, A. Szajek, J. Hernandes-Velasko // Physica B:Condens. Matter. – 2004. – Vol. 350. – P. E123–E125.

153. Capera F. Crystal structure of $R_3Co_8Sn_4$ compounds (R=Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) / F. Capera, S. Cirafici, M. L. Fornasini, F. Merlo, A. Palenzona, M. Pani // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 297. – P. 109–113.

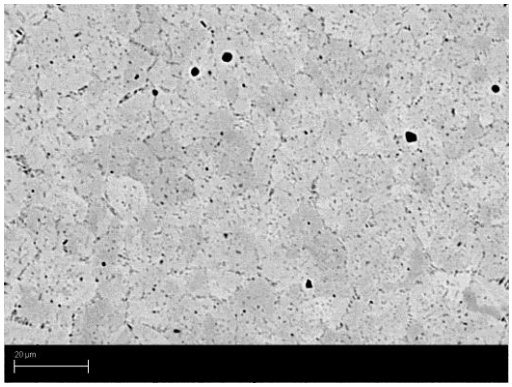
ДОДАТОК

Додаток А. Фотографії поверхонь шліфів деяких полікристалічних зразків та їхній фазовий склад, отримані на електронних мікроскопах

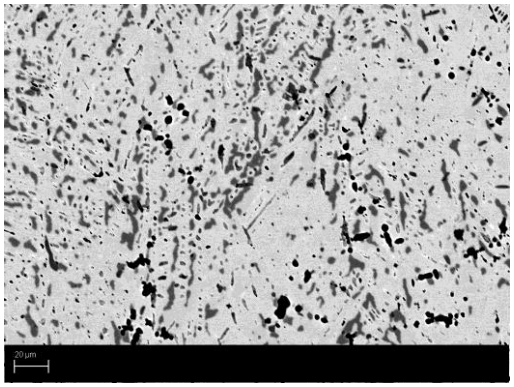


а

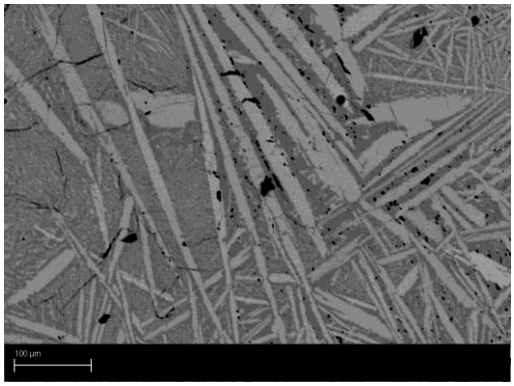
б



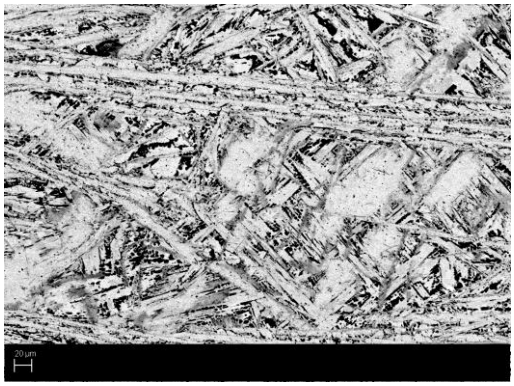
в



г



д



е

Рисунок А1. Фотографії мікроструктур деяких зразків системи Sm-Ni-Sn:

а). $Sm_{17}Ni_{65}Sn_{18}$ – $SmNi_{5-x}Sn_x$ (темно-сіра фаза); $SmNi_5Sn$ (сіра фаза);

$Sm_3Ni_{7,6}Sn_{4,4}$ (біла фаза);

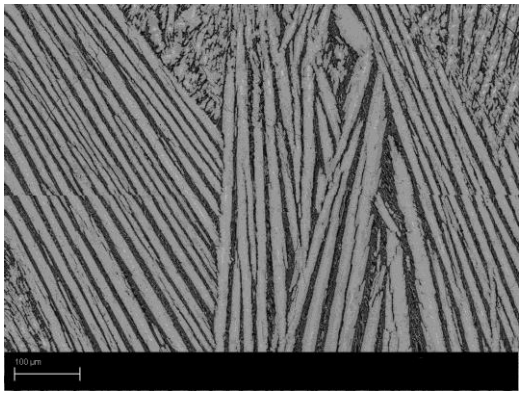
б). $Sm_{15}Ni_{65}Sn_{20}$ – $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ (сіра фаза); $SmNi_4Sn_2$ (світла фаза);

в). $Sm_{37}Ni_{17}Sn_{46}$ – $Sm_4Ni_2Sn_5$;

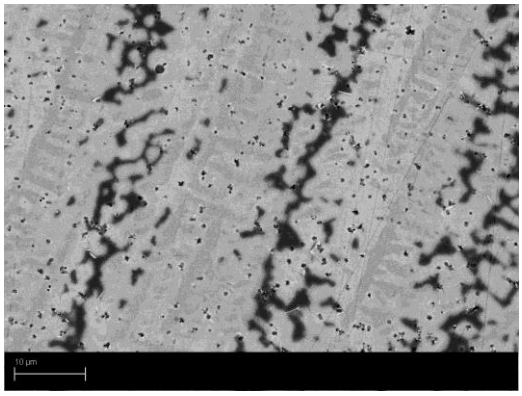
г). $Sm_{58}Ni_{27}Sn_{15}$ – $Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25}$ (світло-сіра фаза); SmNi (темно-сіра фаза); Sm_5Sn_3 (темна фаза);

д). $Sm_{20}Ni_{32}Sn_{48}$ – $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ (сіра фаза); Ni_3Sn_2 (темно-сіра фаза);

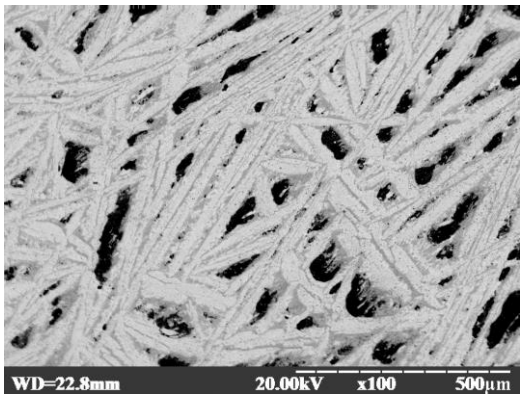
е). $Sm_{25}Ni_{20}Sn_{55}$ – $SmNi_{1-x}Sn_2$ (світло-сіра фаза); $Sm_3Ni_{3,75}Sn_{6,25}$ (сіра фаза).



а



б



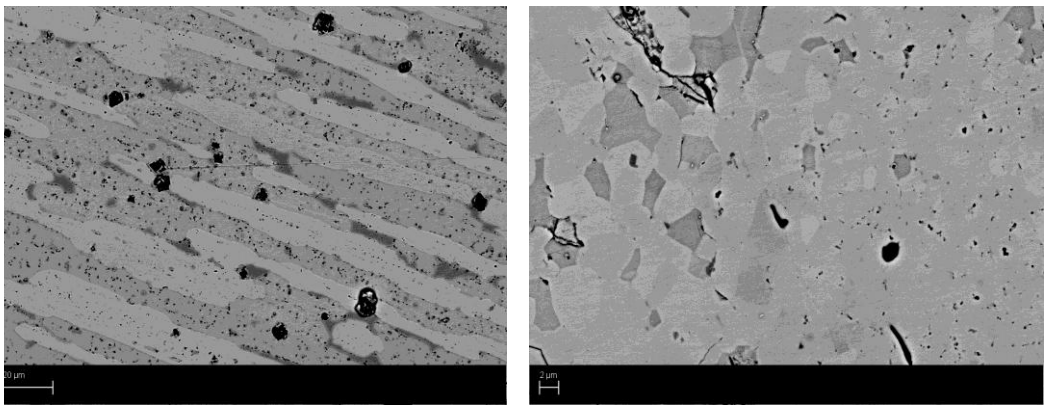
в

Рисунок А2. Фотографії мікроструктур деяких зразків системи Ho-Ni-Sn:

а). $Ho_{25}Ni_{50}Sn_{25}$, 673 K: $HoNi_{2-x}Sn$ ($Ho_{44,08}Ni_{27,48}Sn_{28,44}$, сіра фаза), $HoNi_5Sn$ (темно-сіра фаза);

б). $Ho_{41}Ni_{41}Sn_{18}$, 673 K: Ho_2Ni_2Sn ($Ho_{42,53}Ni_{38,34}Sn_{19,12}$, світло-сіра фаза); HoNiSn (сіра фаза); $HoNi_2$ (темно-сіра фаза);

в). $Ho_{10}Ni_{35}Sn_{55}$, 873 K: $HoNiSn_2$ (сіра фаза), Ni_3Sn_4 (темна фаза)

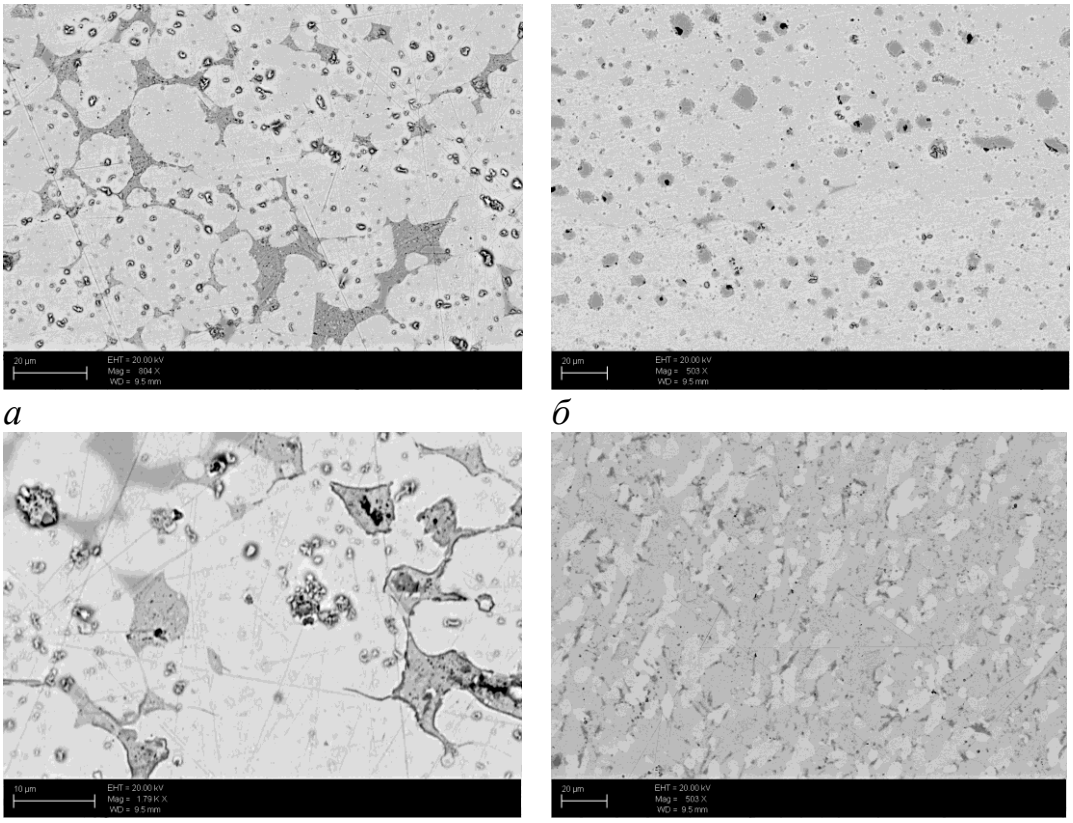


ı *б*

Рисунок А3. Фотографії мікроструктур деяких зразків системи Sm-Ag-Sn:

а). $Sm_{25}Ag_{25}Sn_{50}$: $Sm_3Ag_4Sn_4$ (світлосіра фаза), $SmAg_xSn_{3-x}$ ($Sm_{24,77}Ag_{14,40}Sn_{60,83}$– сіра фаза), Ag_4Sn (темносіра фаза);

б). $Sm_{30}Ag_{27}Sn_{33}$: SmAgSn (основна фаза), $Sm_3Ag_4Sn_4$ (сіра фаза), $SmAg_xSn_{3-x}$ (темносіра фаза)



а *б*

в *г*

Рисунок А4. Фотографії мікроструктур деяких зразків системи Ho-Ag-Sn:

а). $Ho_{10}Ag_{25}Sn_{65}$, 673 K: $HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$ ($Ho_{24,99}Ag_{12,20}Sn_{62,81}$ – світло-сіра фаза), Ag_3Sn (темно-сіра фаза), Sn (сіра фаза);

б). $Ho_{10}Ag_{25}Sn_{65}$, 873 K: $HoAg_{1-0,44}Sn_{2-2,56}$ ($Ho_{25,28}Ag_{11,07}Sn_{63,65}$ – світло-сіра фаза), Ag_4Sn (темно-сіра фаза), Sn (сіра фаза);

в). $Ho_{25}Ag_{30}Sn_{45}$, 673 K: $HoAg_{1-0,48}Sn_{2-2,52}$ ($Ho_{25,82}Ag_{23,63}Sn_{50,55}$ – світло-сіра фаза), HoAgSn (біла фаза), $Ho_3Ag_4Sn_4$ (темна фаза);

г). $Ho_{24}Ag_{24}Sn_{52}$, 873 K: $HoAg_{1-0,44}Sn_{2-2,56}$ ($Ho_{25,64}Ag_{20,99}Sn_{53,37}$ – світло-сіра фаза), Ag_4Sn (сіра фаза).

Додаток Б. Список публікацій здобувача за темою дисертаційної роботи:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Romaka L. Structural, magnetic and electronic transport studies of *R*AgSn$_2$ compounds (*R*=Y,Tb,Dy,Ho and Er) with Cu$_3$Au-type / L. Romaka, V. V. Romaka, I. Lototska (Romaniv), A. Szytula, B. Kuzhel, A. Zarzycki, E. K. Hlil, D. Fruchart // Bull. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 36(7). – P. 1247–1253.

2. Романів І. Взаємодія компонентів у системі Sm-Ag-Sn при 870 К / І. Романів, Л. Ромака, В. В. Ромака, Ю. Стадник // Вісник Львівського університету. Сер. хім. – Львів, 2014. – С. 3–11.

3. Romaka L. Phase relationships in the {Ho, Er}-Ni-Sn ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds. / L. Romaka, I. Romaniv, V. V. Romaka, V. Pavlyuk // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 631. – P. 288–297.

4. Романів І. Електричні та магнітні властивості сполук R_2Ni$_2$Sn і *R*Ni$_{2-x}$Sn (*R*=Ho, Er, Tm, Yb та Lu). / І. Романів, А. Горинь, Л. Ромака, В. Ромака, Ю. Стадник, В. Павлюк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56. – С. 122–130.

5. Ромака Л. Взаємодія компонентів у потрійних системах {Ho, Er}-Ni-Sn при 870 К / Л. Ромака, І. Романів, В. Ромака, А. Горинь // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2016. – Вип. 57. – С. 45–52.

6. Romaka L. Formation and stability of ternary phases in the Ho-Ag-Sn and Tm-Ag-Sn metallic systems / L. Romaka, I. Romaniv, V. V. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk // Chem. Met. Alloys. – 2016. – Vol. 9. – P. 135–146.

7. Romaka V. Crystallographic, magnetic and electrical characteristics of R_3Ni$_8$Sn$_4$ compounds (*R*=Y, Nd, Sm, Gd, and Tb). / V. V. Romaka, L. Romaka, I. Romaniv, E. K. Hlil, Z. Rykavets, B. Kuzhel. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 701. – P. 358–365.

8. Романів І. Електротранспортні властивості сполук R_3Ag$_4$Sn (*R*=Gd, Tb, Dy, Ho) / І. Романів, Б. Кужель, Л. Ромака, В. Павлюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – №4. – С. 316–321.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. Romaniv I. Features of formation, physical properties and electronic structure of cubic R(Ag, Sn)$_3$ ternary phases in R-Ag-Sn systems / I. Romaniv, L. Romaka, V. V. Romaka, A. Szytula, E. K. Hlil, A. Zarzycki, B. Kuzhel // Coll. Abs. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. – Lviv, 2013. – P. 185. *(стендова доповідь).*

2. Романів І. М. Особливості взаємодії компонентів у системах {Sm, Gd, Ho}-Ag-Sn / І. М. Романів, Л. П. Ромака // Зб. тез допов. V Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання”. – Харків, 2013. – С. 64–65 *(усна доповідь)*.

3. Романів І. Взаємодія компонентів у потрійній системі Sm-Ag-Sn при 673 і 873 K / І. Романів, Л. Ромака, В. Павлюк, Ю. Стадник // Тези доп. XIV наук. конф. “Львів. хім. чит.” – Львів, 2013. – Н46 (*стендова доповідь*).

4. Romaka L. Phase relationships in {Ho, Er}-Ni-Sn ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds / L. Romaka, I. Romaniv, V. V. Romaka, V. Pavlyuk, A. Horyn // Coll. Abs. 19 Int. Conf. Solid Compd. Transition Elem. –Italy, Genoa. – 2014. – P. 138 (*стендова доповідь*).

5. Романів І. Особливості взаємодії компонентів у системах {Ho, Tm}-Ag-Sn / І. М. Романів, Л. П. Ромака, В. В. Ромака, В. В. Павлюк // Тези доп. XIX Укр. конф. з неорг. хім. – 2014, Одеса. – С. 181 (*стендова доповідь*).

6. Ромака Л. Кристалічна структура тернарних станідів у системі Sm-Ni-Sn / Л. Ромака, І. Романів, В. Ромака, П. Демченко // Тези доп. XV наук. конф. “Львів. хім. чит.” – Львів, 2015. – С. Н20 (*стендова доповідь*).

7. Romaka L. Crystallographic, magnetic and electrical characteristics of $R_3Ni_8Sn_4$ stannides (R=Y, Nd, Sm, Gd, Tb) / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka, B. Kuzhel, Yu. Stadnyk, V. Rudyk // Coll. Abs. XXth Int. Sem. Phys. Chem. Solids. – Lviv. – 2015. – P. 53–54 (*стендова доповідь*).

8. Романів І. М. Особливості взаємодії компонентів в потрійних системах R-Ni-Sn / І. М. Романів, В. В. Павлюк, Л. П. Ромака // Тези доп. V

Всеукр. науково-практичної конф. молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи“. – Луцьк, 2018 – С. 57–60 (*стендова доповідь*).

9. Romaka L. Formation and stability of the ternary phases in the Ho-Ag-Sn and Tm-Ag-Sn metallic systems / L. Romaka, I. Romaniv, V. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk. // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Crystal Chem. of Intermet. Compds. – Ukraine, Lviv. – 2016. – С. 56 (*стендова доповідь*).

10. Романів І. Особливості взаємодії компонентів в потрійних системах Sm-M-Sn / І. Романів, Л. Ромака, В. Павлюк // Тези доп. XVII наук. конф. “Львів. хім. чит.” – Львів, 2019. – Н16 (*стендова доповідь*).