

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

РОМАНІВ ІВАННА МИХАЙЛІВНА

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

**ПОТРІЙНІ СИСТЕМИ {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn: КРИСТАЛІЧНА, ЕЛЕКТРОННА
СТРУКТУРИ І ДЕЯКІ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Павлюк Володимир Васильович,
Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України,
професор кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Пехньо Василь Іванович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
імені В. І. Вернадського НАН України (м. Київ),
директор

кандидат хімічних наук

Вербовицький Юрій Володимирович,
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка
НАН України (м. Львів),
старший науковий співробітник відділу водневих технологій та
матеріалів альтернативної енергетики

Захист відбудеться 1 липня 2020 р. о 16⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий _____ 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Яремко З.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 та NdFe_{14}B – 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 , $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Er}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$, $\text{LaNi}_5\text{Sn}_{0,15}$). Станіди з високим вмістом РЗМ, наприклад, $\text{Er}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$ проявляють магнетокалоричний ефект і можуть бути використані в криогенних системах. Особливу увагу науковців привертають тернарні станіди рідкісноземельних металів з високим вмістом стануму, для яких характерна надпровідність, зокрема, можливість поверненої надпровідності досліджена для $\text{Er}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{19}$, $\text{HoRh}_{1,2}\text{Sn}_{3,9}$, $\text{TmRh}_{1,3}\text{Sn}_4$. 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” (№ державної реєстрації 0112U001279);

- ХН – 13Ф “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257);
- ХН – 73Ф “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної реєстрації 0118U003609).

Дисертантка 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 К;
- 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 К, Ho-Ni-Sn при 673 та 873 К, Sm-Ag-Sn при 873 К та Ho-Ag-Sn при 673 та 873 К 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.

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 К.

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 $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}$), $\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ та $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$, 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 $\{\text{Sm}, \text{Ho}\}$ - $\{\text{Ni}, \text{Ag}\}$ - 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 $R\text{AgSn}_2$ зі структурою Cu_3Au або твердих розчинів $R\text{Ag}_x\text{Sn}_{3-x}$ залежить від структури бінарних сполук $R\text{Sn}_3$. На основі аналізу літературних даних та власних досліджень зроблено узагальнюючий висновок щодо утворення фаз структурного типу Cu_3Au в системах $R\text{-Ag-Sn}$.

Було проведено дослідження фізичних властивостей для п'яти рядів ізоструктурних сполук: $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), $R_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ ($R = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ і Tb), $R\text{AgSn}_2$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) та $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$). Згідно результатів всі досліджувані сполуки з магнітними атомами РЗМ вище температури 80 К є парамагнетиками Кюрі-Вейса, а з Lu та Y – парамагнетиками Паулі. Розрахунки розподілу густини електронних станів сполук $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}$), $\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$, $R\text{AgSn}_2$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) та $\text{Ho}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ 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. В. В. Павлюком. Аспірантка 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 пр.н.сп. П.Ю. Демченком. Дослідження зразків на скануючому растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі PEMMA-102-02 проведені у Науково-технічному та навчальному центрі низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка разом з інж. Р.Я. Серкізом. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДРС) на приладах Carl Zeiss DSM 962 і Zeiss Supra 55VP проведена у співпраці з д.т.н., доцентом В.В. Ромакою. Разом з ст.н.сп А.М. Горинем 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 проведено разом з ст.н.сп. Б.С. Кужелем в центрі низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка. Вимірювання магнітних властивостей в межах температур 2-300 К для сполук $R\text{AgSn}_2$ здійснювали спільно з проф. А. Шитулою (Інститут фізики, Ягеллонський університет, м. Краків, Польща), а для $R_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ – 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. В.В. Павлюком.

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, 2015, 2019 рр.); V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого 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, російською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і двох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 166 сторінок, у тому числі основний текст – 127 сторінок. Робота містить 92 рисунки та 40 таблиць. Список використаних джерел нараховує 153 найменування.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та тематику дослідження, сформульовано його мету і завдання. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими

програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Приведено перелік методів дослідження. Охарактеризовано новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** узагальнено та проаналізовано літературні відомості про подвійні системи, що обмежують досліджувані потрійні $\{Sm, Ho\}$ - $\{Ni, Ag\}$ -Sn, а також кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Здійснено аналіз літературних відомостей про споріднені потрійні системи R - $\{Ni, Ag\}$ -Sn (R – рідкісноземельний елемент). Узагальнено відомості про кристалічні структури сполук, що утворюються в цих системах. Розглянуто електричні та магнітні властивості окремих сполук систем R - $\{Ni, Ag\}$ -Sn.

У **другому розділі** описано використані методи експериментальних досліджень. Зразки масою 0,5-2,0 г виготовляли сплавленням шихти вихідних компонентів, зважених з точністю $\pm 0,001$ г в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском $6 \cdot 10^4$ Па на мідному водоохолоджуваному поді (анод). Після плавлення зразки піддавалися гомогенізуючому відпалу при 673-873 К, залежно від складу сплаву.

Рентгенівський фазовий аналіз здійснювали шляхом порівняння дифрактограм синтезованих сплавів з теоретично розрахованими (програма Powder Cell) дифрактограмами відомих бінарних, тернарних сполук і простих речовин. Порошкові рентгенограми отримано на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$).

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 (розрахунок теоретичних дифрактограм) та пакету програм WinCSD і Fullprof Suite (уточнення періодів ґратки і кристалічної структури). Візуалізацію кристалічної структури проводили з використанням програми VESTA.

Для дослідження температурних залежностей питомого електроопору ($\rho(T)$) і диференціальної термо-е.р.с. ($\alpha(T)$) зразки вирізали з полікристалічних сплавів у вигляді прямокутних паралелепіпедів ($\sim 1 \times 1 \times 4$ мм³). Температура зразків контролювалась мідь-константановими термопарами, електрорушійна сила яких і спади напруги на зразках реєструвались за допомогою цифрового універсального мікрвольтметра. Для вимірювань $\rho(T)$ і $\alpha(T)$ в інтервалі температур 80-400 К 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.

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 проводилися 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.

Вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості проводилось в інтервалі температур 2-300 К і магнітних полях до 50 кЕ 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 кЕ вимірювали відносним методом Фарадея з використанням термогравіметричної установки з електронною вагою ЭМ-5-ЗМП у вакуумі 0,1 Па. Контроль температури проводився каліброваною за допомогою еталонної сполуки мідь-константовою термопарою. Магнітні вимірювання сполук в діапазоні температур від 2 К до 300 К проводили на полікристалічних зразках в магнітних полях до 10 Тл методом екстракції.

Для встановлення температур фазових переходів використовувались методи диференціального термічного аналізу (ДТА) та диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), відповідно. Диференціальний термічний аналіз проведено на термоаналізаторі LINSEIS STA RT 1600, а диференціальну скануючу калориметрію – на приладі NETZSCH STA449C Jupiter. Всі вимірювання здійснювались в атмосфері аргону при швидкості нагрівання 10 К/хв.

Розрахунки DFT проводилися за допомогою пакету програм Elk v2.3.22 у наближенні повнопотенціального методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) з функцією обміну-кореляції в узагальненому наближенні градієнта (GGA). Візуалізація об'ємних даних проводилася за допомогою пакету програм VESTA.

У **третьому розділі** наведено результати рентгенівського фазового аналізу сплавів, локального рентгеноспектрального аналізу, диференціального термічного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії окремих сплавів, подано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn при відповідних температурах дослідження у повному концентраційному інтервалі. Наведено результати визначення кристалічної та електронної структури сполук, а також електричні і магнітні властивості сполук окремих ізоструктурних рядів.

Таким чином, методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та рентгеноспектрального аналізів побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Sm-Ni-Sn (при 773 К), Ho-Ni-Sn (при 673 та 873 К), Sm-Ag-Sn (при 873 К) та Ho-Ag-Sn (при 673 та 873 К).

Система Sm-Ni-Sn. Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 773 К (рис. 1). Для побудови ізотермічного перерізу діаграми стану системи Sm-Ni-Sn при 773 К було виготовлено та досліджено 100 подвійних і потрійних зразків. Згідно результатів ЕДРС при 773 К область гомогенності сполуки Ni_3Sn_2 обмежена складами $Ni_{60,7}Sn_{39,3}$ та $Ni_{56,1}Sn_{43,9}$.

Твердий розчин $\text{SmNi}_{5-x}\text{Sn}_x$, який утворюється шляхом заміщення атомів нікелю в сполуці SmNi_5 (СТ CaCu_5) на атоми стануму, простягається до 8 ат. % Sn. В системі було підтверджено утворення одинадцяти тернарних сполук: $\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{Sn}$, SmNi_5Sn , SmNi_4Sn_2 , SmNi_3Sn_2 , $\text{SmNi}_{1-x}\text{Sn}_2$, $\text{Sm}_{4,75}\text{Ni}_{12}\text{Sn}_{24,3}$, $\text{Sm}_3\text{Ni}_{7,6}\text{Sn}_{4,4}$, SmNiSn , $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$, SmNi_2Sn_2 і Sm_2NiSn_4 . У ході дослідження нами виявлено п'ять нових тернарних станідів - $\text{SmNi}_{4,84}\text{Sn}_{1,16}$, $\text{Sm}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$, $\text{Sm}_{4,75}\text{Ni}_{1,6}\text{Sn}_{1,25}$, $\text{Sm}_3\text{Ni}_{3,75}\text{Sn}_{6,25}$ і $\text{Sm}_4\text{Ni}_2\text{Sn}_5$. Кристалографічні параметри тернарних сполук системи Sm-Ni-Sn приведено в таблиці 1.

Система Ho-Ni-Sn. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи при 673 К та 873 К (рисунок 2). Для побудови ізотермічних перерізів діаграми стану було синтезовано та досліджено 71 подвійних та потрійних сплави.

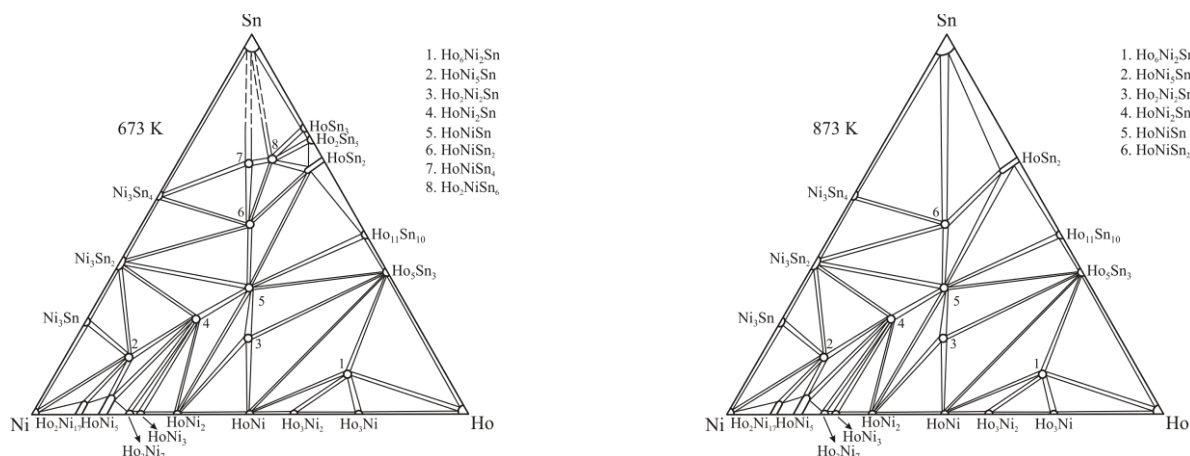


Рис. 2. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ho-Ni-Sn при 673 та 873 К.

Утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук HoNi_5 (СТ CaCu_5) та $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) до вмісту 5 ат. % Sn та 3 ат. % Sn відповідно, спостерігається за обох температур дослідження. Твердий розчин включення HoNi_xSn_2 на основі бінарної сполуки HoSn_2 (СТ ZrSi_2) утворюється при 673 К і 873 К.

Згідно з результатами виконаного дослідження, у системі Ho-Ni-Sn при температурі 673 К підтверджено утворення шести тернарних сполук: $\text{Ho}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$, HoNi_5Sn , HoNiSn , HoNiSn_2 , HoNiSn_4 , Ho_2NiSn_6 , а також встановлено існування двох нових станідів $\text{HoNi}_{1,73}\text{Sn}$ та $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$. Кристалографічні характеристики сполук системи наведені в таблиці 1. Сполуки з високим вмістом стануму (понад 60 ат. % Sn) Ho_2NiSn_6 і HoNiSn_4 , які існують при 673 К, за температури відпалювання 873 К не утворюються. Тому для цих сполук виконано дослідження з

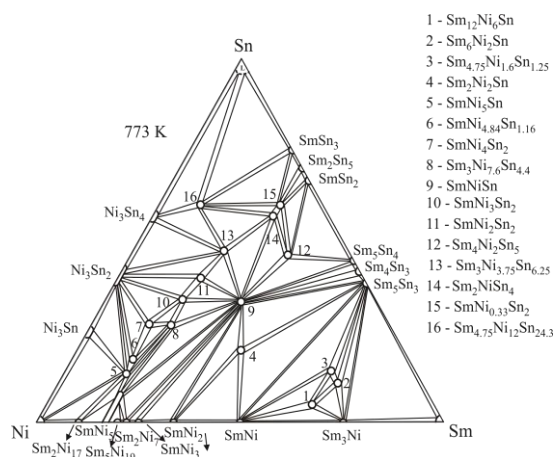


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm-Ni-Sn при 773 К.

12 ат. % Ag при 673 К та 15 ат. % Ag при 873 К. Обмежений склад для сполуки HoAgSn₂ було підтверджено даними ЕДРС.

Таблиця 1

**Кристаліграфічні характеристики сполук потрійних систем
{Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn**

№	Сполука	СТ	ПГ	Параметри ґратки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	Sm ₁₂ Ni ₆ Sn	Sm ₁₂ Ni ₆ In	<i>Im-3m</i>	0,9858(1)	–	–
2	Sm ₆ Ni ₂ Sn	Ho ₆ Co ₂ Ga	<i>Immm</i>	0,9500(5)	0,9701(8)	1,0029(3)
3	Sm _{4,75} Ni _{1,6} Sn _{1,25}	Mo ₅ SiB ₂	<i>I4/mcm</i>	0,77910(2)	–	1,37272(7)
4	Sm ₂ Ni ₂ Sn	W ₂ CoB ₂	<i>Immm</i>	0,43222(4)	0,56536(5)	0,84239(8)
5	SmNi ₅ Sn	CeCu _{4,38} In _{1,62}	<i>Pnmm</i>	1,6210(8)	1,0245(4)	0,4885(2)
6	SmNi _{4,84} Sn _{1,16}	CeNi ₅ Sn	<i>P6₃/mmc</i>	0,49240(1)	–	1,97299(8)
7	Sm ₃ Ni _{7,6} Sn _{4,4}	Lu ₃ Co _{7,77} Sn ₄	<i>P6₃mc</i>	0,89328(4)	–	0,75078(6)
8	SmNi ₄ Sn ₂	KAu ₄ Sn ₂	<i>I-4c2</i>	0,7663(1)	–	0,7899(2)
9	SmNiSn	TiNiSi	<i>Pnma</i>	0,7276(3)	0,4502(2)	0,7671(4)
10	SmNi ₃ Sn ₂	HoGa _{2,4} Ni _{2,6}	<i>P6/mmm</i>	0,9211(2)	–	0,4285(3)
11	SmNi ₂ Sn ₂	CaBe ₂ Ge ₂	<i>P4/nmm</i>	0,43825(2)	–	1,00713(5)
12	Sm ₄ Ni ₂ Sn ₅	Mg ₅ Si ₆	<i>C2/m</i>	1,4124(8)	0,4469(1) β=103,03(1)	0,8566(1)
13	Sm ₃ Ni _{3,75} Sn _{6,25}	Ce ₃ Pd ₄ Sn ₆	<i>Pnma</i>	1,62627(5)	0,44304(1)	1,49545(4)
14	SmNi _{0,33} Sn ₂	CeNiSi ₂	<i>Cmcm</i>	0,4428(4)	1,6742(4)	0,4423(3)
15	Sm ₂ NiSn ₄	Sm ₂ NiSn ₄	<i>Pnma</i>	1,6877(7)	0,4447(5)	0,8914(5)
16	Sm _{4,75} Ni ₁₂ Sn _{24,3}	GdNi _{2,67} Sn _{5,44}	<i>Im-3</i>	1,1868(3)	–	–
1	Ho ₆ Ni ₂ Sn	Ho ₆ Ni ₂ Ga	<i>Immm</i>	0,9292(8)	0,9412(7)	0,9802(4)
2	HoNi ₅ Sn	CeCu _{4,38} In _{1,62}	<i>Pnmm</i>	1,6148(2)	1,0212(1)	0,48755(5)
3	Ho ₂ Ni ₂ Sn	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,72881(1)	–	0,36702(1)
4	HoNi _{1,73} Sn	YbNi _{1,7} Sn	<i>P6₃/mmc</i>	0,44358(6)	–	1,5362(6)
5	HoNiSn	TiNiSi	<i>Pnma</i>	0,70663(3)	0,44336(1)	0,76402(3)
6	HoNiSn ₂	LuNiSn ₂	<i>Pnma</i>	1,5993(7)	0,4403(3)	1,4497(2)
7	HoNiSn ₄ ^{*673 K}	LuNiSn ₄	<i>Ammm</i>	0,4392(6)	2,7973(4)	0,4351(6)
8	Ho ₂ NiSn ₆ ^{*673 K}	Lu ₂ NiSn ₆	<i>Cmmm</i>	0,4294(2)	2,2494(8)	0,4383(3)
1	SmAgSn	LiGaGe	<i>P6/mmm</i>	0,4727(3)	–	0,7488(4)
2	Sm ₃ Ag ₄ Sn ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	<i>Immm</i>	0,4625(3)	0,7295(4)	1,5397(5)
1	HoAgSn	LiGaGe	<i>P6/mmm</i>	0,46161(3)	–	0,7299(3)
2	Ho ₃ Ag ₄ Sn ₄ ^{*673 K}	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	<i>Immm</i>	0,4519(3)	0,7282(4)	1,5093(3)
3	HoAgSn ₂	Cu ₃ Au	<i>Pm-3m</i>	0,45140(1)	–	–
				0,45708(9)		

Кристалічна структура сполуки SmNi_{4,84}Sn_{1,16} (табл. 1, $R_p = 0,054$, $R_{wp} = 0,072$, $R_{Bragg} = 0,068$). Параметри атомів (ПСТ $x/a y/b z/c$, $B_{iso} \cdot 10^2$ (нм²)): Sm1 2a 0 0 0, $B_{iso} = 0,81(1)$, Sm2 2d 0,333 0,667 0,75, $B_{iso} = 0,83(1)$, Ni1 2b 0 0 0,25, $B_{iso} = 0,43(2)$, Ni2 4f 0,333 0,667 0,0413(3), $B_{iso} = 0,58(2)$, Ni3 12k 0,1637(1) 0,3273(2) 0,1448(2), $B_{iso} = 0,38(1)$, Ni/Sn 2c 0,333 0,667 0,25, $B_{iso} = 0,57(6)$, Sn 4f 0,333 0,667 0,5877(1), $B_{iso} = 0,78(9)$.

Кристалічна структура сполуки Sm_{4,75}Ni_{1,6}Sn_{1,25} (табл. 1, $R_p = 0,0245$, $R_{wp} = 0,0314$, $R_{Bragg} = 0,0965$). Параметри атомів (ПСТ $x/a y/b z/c$, $B_{iso} \cdot 10^2$ (нм²)): Sm

16l 0,1611(2) 0,6611(2) 0,1390(1), $B_{\text{iso}} = 0,72(1)$, Sm/Sn1 4c 0 0 0, $B_{\text{iso}} = 1,28(3)$, Sm/Sn2 4a 0 0 0,25, $B_{\text{iso}} = 1,38(4)$, Ni(6,52) 8h 0,3461(1) 0,8461(1) 0, $B_{\text{iso}} = 0,147(3)$.

Кристалічна структура сполуки $\text{Sm}_3\text{Ni}_{3,75}\text{Sn}_{6,25}$ (табл. 1, $R_p = 0,0431$, $R_{\text{wp}} = 0,0580$, $R_{\text{Bragg}} = 0,0626$). Параметри атомів (ПСТ $x/a y/b z/c$, $B_{\text{iso}} \cdot 10^2$ (нм²)): Sm1 4c 0,1397(6) 0,25 0,8897(5), $B_{\text{iso}} = 1,2(2)$, Sm2 4c 0,3479(6) 0,25 0,0227(6), $B_{\text{iso}} = 1,4(2)$, Sm3 4c 0,3891(6) 0,25 0,7573(6), $B_{\text{iso}} = 0,7(2)$, Ni1 4c 0,0155(1) 0,25 0,1452(1), $B_{\text{iso}} = 0,6(6)$, Ni2 4c 0,0524(2) 0,25 0,4155(2), $B_{\text{iso}} = 1,8(6)$, Ni3 4c 0,2517(2) 0,25 0,2414(2), $B_{\text{iso}} = 1,7(6)$, Ni/Sn1 4c 0,2911(9) 0,25 0,5279(1), $B_{\text{iso}} = 1,3(1)$, Ni/Sn2 4c 0,4463(6) 0,25 0,2433(8), $B_{\text{iso}} = 1,2(7)$, Sn1 4c 0,0221(6) 0,25 0,5805(7), $B_{\text{iso}} = 0,8(2)$, Sn2 4c 0,1702(6) 0,25 0,1175(8), 1,0(2), Sn3 4c 0,1860(1) 0,25 0,6699(6), $B_{\text{iso}} = 0,7(2)$, Sn4 4c 0,2106(6) 0,25 0,3750(7), $B_{\text{iso}} = 0,7(2)$, Sn5 4c 0,4509(7) 0,25 0,5432(7), $B_{\text{iso}} = 1,4(3)$.

Кристалічна структура сполуки $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ (табл. 1, $R_p = 0,0352$, $R_{\text{wp}} = 0,128$, $R_{\text{Bragg}} = 0,0884$). Параметри атомів (ПСТ $x/a y/b z/c$, $B_{\text{iso}} \cdot 10^2$ (нм²)): Ho 4h 0,1736(2) 0,6736(2) 0,5, $B_{\text{iso}} = 0,79(5)$, Ni 4g 0,3747(4) 0,8747(4) 0, $B_{\text{iso}} = 0,87(3)$, Sn 2a 0 0 0, $B_{\text{iso}} = 0,73(7)$.

Кристалічна структура сполуки $\text{HoNi}_{2-x}\text{Sn}$ (табл. 1, $R_p = 0,106$, $R_{\text{wp}} = 0,144$, $R_{\text{Bragg}} = 0,066$). Параметри атомів (ПСТ $x/a y/b z/c$, $B_{\text{iso}(\text{fix})} \cdot 10^2$ (нм²)): Ho 4f 1/3 2/3 0,6323(2), $B_{\text{iso}} = 0,50$, КЗП = 1, Ni1 4f 1/3 2/3 0,0496(5), $B_{\text{iso}} = 1,0$, КЗП = 1, Ni2 2b 0 0 1/4, $B_{\text{iso}} = 1,0$, КЗП = 0,54(1), Ni3 4e 0 0 0,1639(1), $B_{\text{iso}} = 1,0$, КЗП = 0,46(1), Sn1 2a 0 0 0 $B_{\text{iso}} = 0,8$, КЗП = 1, Sn2 2c 1/3 2/3 1/4, $B_{\text{iso}} = 0,8$, КЗП = 1.

Для ізоstrukturних сполук $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) проведено дослідження магнітних та електричних властивостей (табл. 2). Встановлено, що досліджені сполуки, за винятком $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$, є парамагнетиками Кюрі–Вейса. Сполука $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ є парамагнетиком Паулі. Обчислені ефективні магнітні моменти μ_{ef} на атом R близькі до значень теоретично розрахованих магнітних моментів для відповідних іонів R^{3+} , а парамагнітні температури Кюрі мають позитивні значення

Температурні залежності питомого електроопору та термоелектрорушійної сили досліджено для сполук $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ у температурному інтервалі 80-400 К. Для всіх досліджених станідів характерний металічний тип провідності в заданому температурному інтервалі. Невеликі від'ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с. сполук $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ вказують на переважаючий електронний тип провідності. Результати розрахунку розподілу густини електронних станів (DOS) станідів $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ і $\text{Er}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ підтверджують металічний характер провідності обох сполук, оскільки рівень Фермі розміщений в зоні неперервних енергій.

Температурну залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ досліджено для сполук $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) в температурному інтервалі 80-300 К. З аналізу залежності $\chi^{-1}(T)$ слідує, що всі досліджені сполуки є парамагнетиками Кюрі–Вейса в інтервалі температур 80-300 К. Розраховані ефективні моменти μ_{ef} сполук є близькими до теоретичних значень магнітних моментів відповідних іонів R^{3+} (табл. 2).

Лінійний хід температурних залежностей $\rho(T)$ та невеликі значення питомого електроопору доводять, що для всіх досліджених сполук характерний металічний тип провідності в досліджуваному температурному інтервалі. Температурні залежності $\alpha(T)$ сполук $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$ вказали на те, що станіди $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$, окрім сполуки з

Yb, характеризуються невеликими позитивними значеннями α до температури 350 К, що вказує на переважаючий дірковий тип провідності.

Таблиця 2

Кристаллографічні та магнітні характеристики сполук R_2Ni_2Sn і $RNi_{2-x}Sn$

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, нм		θ_p , К	$\mu_{\text{эф.}}, \mu_B$	$\mu_{\text{теор.}}, \mu_B$ $g(J(J+1))^{1/2}$
			a	c			
Ho ₂ Ni ₂ Sn	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,7303(4)	0,3632(3)	77,74	10,95	10,60
Er ₂ Ni ₂ Sn	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,7251(3)	0,3651(2)	82,92	9,90	9,59
Tm ₂ Ni ₂ Sn	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,7239(4)	0,3630(2)	72,46	7,83	7,57
Lu ₂ Ni ₂ Sn	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	0,7216(2)	0,3601(4)	Парамагнетик Паулі		
HoNi _{2-x} Sn	YbNi _{1,7} Sn	<i>P6₃/mmc</i>	0,44358(6)	1,5362(6)	56,66	10,71	10,60
ErNi _{2-x} Sn	YbNi _{1,7} Sn	<i>P6₃/mmc</i>	0,4427(7)	1,5294(3)	58,72	9,81	9,59
TmNi _{2-x} Sn	YbNi _{1,7} Sn	<i>P6₃/mmc</i>	0,44207(1)	1,5219(4)	53,21	7,75	7,57
YbNi _{2-x} Sn	YbNi _{1,7} Sn	<i>P6₃/mmc</i>	0,4403(2)	1,516(1)	7,70	4,73	4,54

Для вимірювання магнітних і електричних властивостей синтезували ізоструктурні сполуки $R_3Ni_8Sn_4$ ($R = Y, Nd, Sm, Gd$ і Tb) і дослідили їх з допомогою методу рентгенівської дифракції (табл. 3). Згідно результатів дослідження вони кристалізуються в структурному типі Lu₃Co_{7,77}Sn₄ (просторова група *P6₃mc*).

Таблиця 3

Кристаллографічні і магнітні характеристики сполук $R_3Ni_8Sn_4$

R	Сполука ЕДРС, ат. %	Періоди ґратки, нм		$T_{\text{впор.}}$ (К)		θ_p (К)	$\mu_{\text{эф.}}(\mu_B)$	
		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.

Залежність магнітної сприйнятливості від температури для станідів Y₃Ni₈Sn₄ і Sm₃Ni₈Sn₄ наведено на рисунку 5. Для сполуки з немагнітним Y сприйнятливість є незалежною від температури до 25 К, 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. Аналіз температурної залежності оберненої магнітної

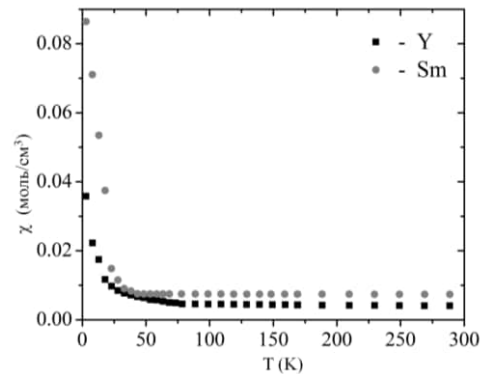


Рис. 5. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для сполук Y₃Ni₈Sn₄ і Sm₃Ni_{7,6}Sn_{4,4}.

сприйнятливості для сполуки $\text{Sm}_3\text{Ni}_{7,6}\text{Sn}_{4,4}$ показав, що $\chi^{-1}(T)$ не відповідає модифікованому закону Кюрі-Вейса. Збільшення магнітної сприйнятливості, що спостерігається при низьких температурах до $0,072 \text{ см}^3/\text{моль}$, свідчить про те, що станід $\text{Sm}_3\text{Ni}_{7,6}\text{Sn}_{4,4}$ є слабким парамагнетиком.

Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ сполуки $\text{Tb}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$, виміряна в полі $0,1 \text{ Тл}$ вказує на антиферромагнітне впорядкування при $T_N = 12,5 \text{ К}$. Ефективний магнітний момент $\mu_{\text{еф}}$ близький до значення для іона Tb^{3+} .

Температурна поведінка магнітної сприйнятливості сполуки $\text{Gd}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ в області низьких температур вказує на феромагнітне впорядкування за температури 24 К . У парамагнітному стані температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ добре описується законом Кюрі-Вейса зі значенням ефективного моменту, близьким до значення для вільного іона Gd^{3+} (табл. 3).

Результати вимірювань залежностей $\rho(T)$ інтерметалідів $R_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ ($R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) показані на рис. 6,а. Всі досліджені сполуки виявляють металічний характер провідності в діапазоні температур $11\text{-}300 \text{ К}$. Для сполук з $R = \text{Nd}, \text{Gd}$ і Tb спостерігається різка зміна нахилу кривих $\rho(T)$ при температурі переходу, що відповідає температурі магнітного впорядкування ($T_{\text{впор}}$). У випадку з $\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ та $\text{Sm}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ (рис. 6,б) температурна залежність питомого опору визначається залишковим опором і опором пов'язаним з електрон-фононою взаємодією.

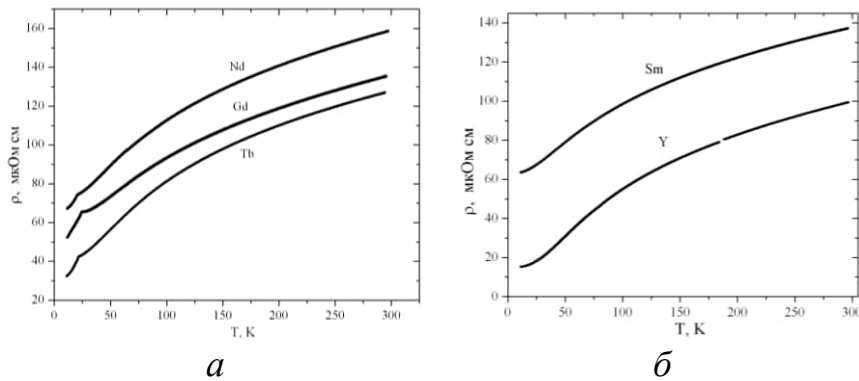


Рис. 6. Температурні залежності питомого електроопору сполук $R_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$:
а – $R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ і б – $R = \text{Sm}, \text{Y}$.

Розподіл загальної DOS станіду $\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ (рис. 7, а) передбачає металічні властивості, оскільки відсутній енергетичний мінімум поблизу рівня Фермі (E_F). Розподіл функції локалізації електрона для сполуки $\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ представлено на рисунку 7,б. 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. Загалом, структура $\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ може бути описана як полярний інтерметалід з іонною взаємодією між $[\text{Y}]$ та групами $[\text{NiSn}]$.

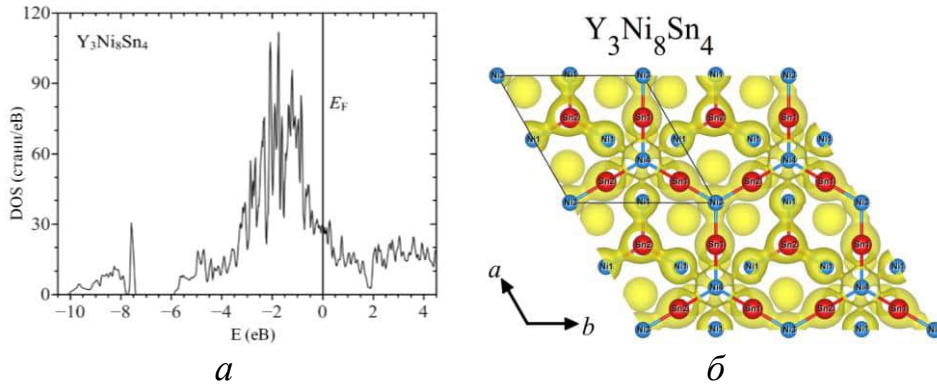


Рис. 7. Розподіл DOS (а) та розподіл функції локалізації електрона (ізоповерхня 0,41) (б) для сполуки $Y_3Ni_8Sn_4$.

Магнітні властивості ізоstrukturних сполук $RAgSn_2$ ($R = Y, Tb, Dy, Ho$ і Er) досліджували в температурному інтервалі 2-300 К при зовнішньому магнітному полі 1 кЕ. Як видно з рисунків 8 (а, б) температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості для кожної сполуки описується законом Кюрі-Вейса. Парамагнітна температура Кюрі сполук характеризується від'ємними значеннями, а розраховані ефективні магнітні моменти є близькими до теоретичних моментів кожного із іонів РЗМ (табл. 4). Наявність максимумів на залежностях $\chi(T)$ (вставки на рисунках 8 (а, б) в області низьких температур вказує на антиферомагнітне впорядкування з температурами Нееля T_N , значення яких подані в табл. 4.

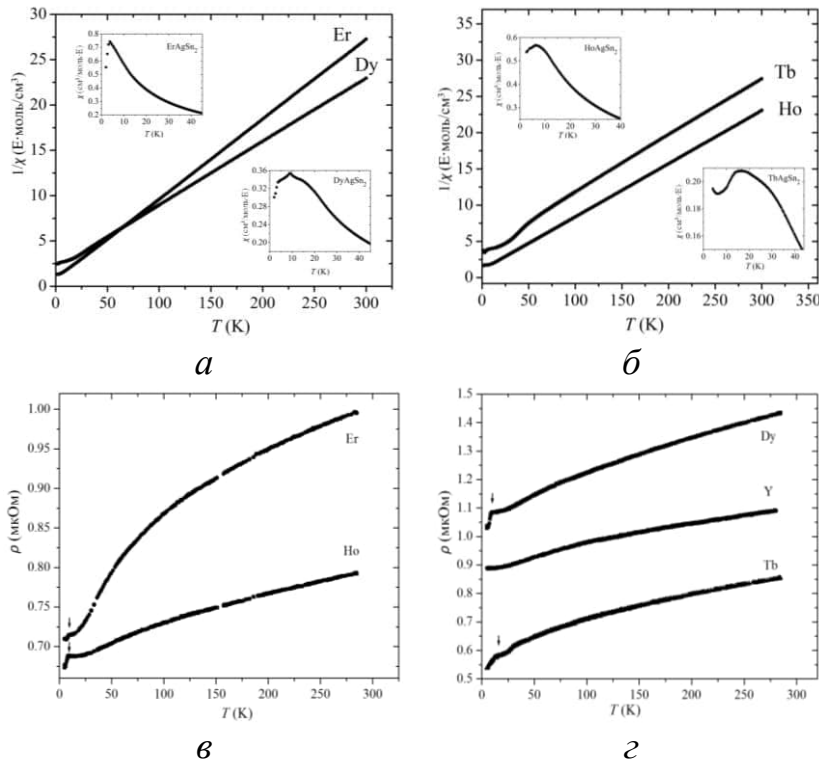


Рис. 8. Температурні залежності оберненої магнітної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ (на вставках – $\chi(T)$) та питомого електроопору $\rho(T)$ для сполук $RAgSn_2$ ($R = Er, Dy$ (а); Tb, Ho (б); Er, Ho (в); Dy, Y, Tb (г)).

Кристаллографічні і магнітні характеристики сполук $R\text{AgSn}_2$

R	a , нм	T_N , К		θ_P , К	$\mu_{\text{эф}}$ (μ_B)	
		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 електричних вимірювань.

Результати вимірювання температурної залежності питомого електроопору, виконані на інтерметалідах $R\text{AgSn}_2$ ($R = Y, \text{Tb-Er}$) (4,2-300 К) вказують на металевий характер провідності в досліджуваному діапазоні температур (рис. 8 (в, з)). Для сполук з $R = \text{Tb, Dy, Ho}$ та Er спостерігається більша або менша зміна нахилу на залежності $\rho(T)$ при температурі переходу ($T_{\text{пер.}}$), близькій до T_N .

Термо-е.р.с. всіх досліджених сполук $R\text{AgSn}_2$ показує дуже схожі температурні залежності. При 5 К вона позитивна (0,02-0,09 мкВ/ К для $R = Y, \text{Tb, Ho, Er}$ і 1,1 мкВ/ К для Dy) та з підвищенням температури до 300 К (-1,03 – (-2,1) мкВ/К) стає від'ємною, що свідчить про переважання електронної провідності. Сумарна зміна коефіцієнта Зеебека незначна (~ 2 мкВ/К) і це відповідає металічному характеру провідності всіх досліджених станідів.

Загальна густина станів (DOS), виведена з розрахунків зонної структури для всіх сполук (включаючи сполуку з Gd для порівняння), підтверджує металічний характер провідності станідів $R\text{AgSn}_2$.

Таблиця 5

**Параметри залежностей $\rho(T)$
сполук $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ ($R=\text{Gd, Tb, Dy, Ho}$)**

Сполука	$\rho_{290\text{ К}}$, мкОм·см	$\rho_{11\text{ К}}$, мкОм·см	$T_{\text{впор.}}$, К	
			R^*	M^{**}
$\text{Gd}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$	90,3	29,9	27,5	28; 8
$\text{Tb}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$	101,5	14,7	27,2; 13,1	28; 13
$\text{Dy}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$	52,7	11,9	15,7	16
$\text{Ho}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$	46,2	6,7	–	–

R^* – за результатами електричних вимірювань

M^{**} – за результатами магнітних вимірювань;

Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T)$ сполук $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ вимірювались в інтервалі температур 11-300 К (табл. 5). Хід температурних залежностей $\rho(T)$ та невеликі значення питомого електроопору (6,7-101,5 мкОм·см) доводять, що для всіх досліджених станідів $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ характерний металічний тип провідності в заданому температурному інтервалі.

У четвертому розділі проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано характер взаємодії компонентів у досліджених системах та висвітлено особливості кристалічної та електронної структури сполук. Проаналізовано поведінку фізичних властивостей сполук систем $R\text{-}\{\text{Ni, Ag}\}\text{-Sn}$.

Аналіз літературних відомостей та виконаного дослідження систем $R\text{-Ni-Sn}$ засвідчує вплив f -елементів на кількість, стехіометрію та структуру тернарних сполук. 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 та Lu-Ni-Sn . В системі утворюються сполуки структурних типів, які є характерними лише для систем з легкими РЗМ (СТ CeNi_5Sn , Mo_5SiB_2 , CeNi_5Sn , KAu_4Sn_2). З іншого боку, деякі сполуки системи Sm-Ni-Sn кристалізуються зі структурами, типовими для РЗМ підгрупи Y - $\text{CeCu}_{4,38}\text{In}_{1,62}$, $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$, $\text{Lu}_3\text{Co}_{7,77}\text{Sn}_4$ і $\text{HoGa}_{2,4}\text{Ni}_{2,6}$. В цьому аспекті в багатій на Ni області системи цікавим є співіснування станідів SmNi_5Sn (СТ $\text{CeCu}_{4,38}\text{In}_{1,62}$) і $\text{SmNi}_{4,84}\text{Sn}_{1,16}$ (неупорядкований варіант СТ CeNi_5Sn).

Згідно літературних джерел для потрійних систем $R\text{-Ag-Sn}$, де $R = \text{La, Ce, Pr}$, характерне існування трьох тернарних сполук складів $R\text{AgSn}$ (СТ LiGaGe , KHg_2 ($R=\text{Eu}$)), $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ (СТ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$) і $R_5\text{AgSn}_3$ (СТ Ti_5Ga_4). Для систем з РЗМ підгрупи Ітрію, окрім сполук $R\text{AgSn}$, які кристалізуються в структурних типах $\text{CaIn}_2/\text{LiGaGe}$ ($R = \text{Y, Gd-Er}$), CaLiSn , YbAgPb ($R = \text{Yb}$) і ZrNiAl ($R = \text{Tm, Lu}$) та $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ (СТ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$, $R = \text{Y, Gd-Ho}$), відомо про утворення кубічних фаз $R\text{AgSn}_2$ (СТ Cu_3Au). Виняток складає система Yb-Ag-Sn , для якої характерно утворення п'яти проміжних фаз.

Аналіз відомостей про системи $R\text{-Ag-Sn}$ та виконаного дослідження системи Ho-Ag-Sn за температур 673 і 873 К і споріднених систем Gd-Ag-Sn (673, 873 К) і Tm-Ag-Sn (873 К) засвідчує важливий вплив температурного чинника на стабільність тернарних фаз – обмежений температурний інтервал існування станіду $\text{Ho}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$, поліморфний перехід для сполуки TmAgSn від низькотемпературної модифікації типу ZrNiAl , яка існує в обмеженому інтервалі температур, до високотемпературної зі СТ LiGaGe .

Структури тернарних станідів системи Sm-Ni-Sn похідні структурного типу CaCu_5 (рис. 9). 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 $R\text{Ni}_5$, 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). Окрім сполуки $\text{SmNi}_{4,84}\text{Sn}_{1,16}$ з гексагональною структурою типу CeNi_5Sn , в

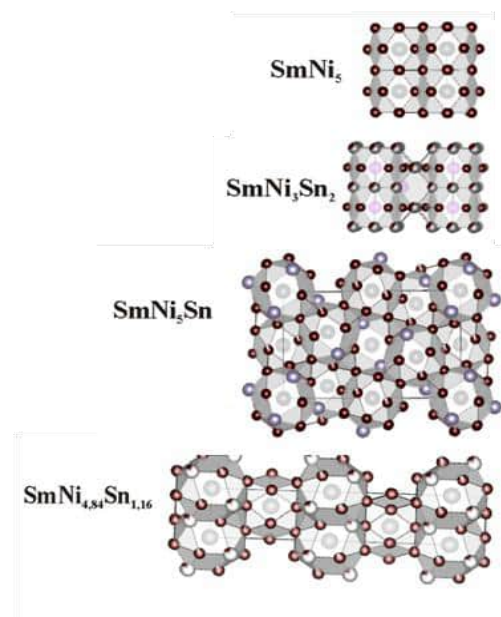


Рис. 9. Укладки координаційних многогранників у сполуках SmNi_5 , SmNi_3Sn_2 , SmNi_5Sn та $\text{SmNi}_{4,84}\text{Sn}_{1,16}$.

області системи багатій на Ni утворюється тернарна сполука SmNi_5Sn з орторомбічною структурою типу $\text{CeCu}_{4,38}\text{In}_{1,62}$ (ПГ $Pnmm$). Аналіз структурного типу $\text{CeCu}_{4,38}\text{In}_{1,62}$ 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. Ще однією сполукою системи Sm-Ni-Sn, структура якої є похідною від структурного типу CaCu_5 , є станід SmNi_3Sn_2 (СТ $\text{HoNi}_{2,6}\text{Ga}_{2,4}$).

Особливості структури сполук $\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{Sn}$ та $\text{Sm}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$. В області системи Sm-Ni-Sn за високого вмісту рідкісноземельного металу утворюються сполуки $\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{Sn}$ (СТ $\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$) та $\text{Sm}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$ (СТ $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$). Обидві структури характеризуються антипризматично-тетрагональною координацією атомів Ni та ікосаедричною координацією атомів стануму. Структуру $\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{Sn}$ можна отримати з $\text{Sm}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$ шляхом заміщення двох атомів Sn та двох пар атомів Ni. З іншого боку, станіди $\text{Sm}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$ (11 ат. % Sn) і $\text{Sm}_{4,75}\text{Ni}_{12}\text{Sn}_{24,3}$ (60 ат. % Sn, СТ $\text{GdNi}_{2,67}\text{Sn}_{5,44}$) мають однаковий бінарний прототип WAl_{12} і можуть бути отримані шляхом включення в гіпотетичну бінарну сполуку “ $R_{12}\text{Sn}$ ” (СТ WAl_{12}) додаткових атомів ($2\text{Sn}+8\text{Ni}$) і ($8R+24\text{Ni}+24\text{Sn}$), відповідно.

Особливості кристалічної структури сполук $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$. Розрахунки кристалічної та електронної структури станідів $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ та $\text{Er}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ дають змогу побудувати модель хімічного зв’язку в цих сполуках. Розподіл загальної густини електронних станів (DOS) передбачив металічний характер провідності. 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 представляє обидві сполуки як полярні інтерметаліди.

Особливості кристалічної структури сполук $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$. Кристалохімічний аналіз сполук $\text{HoNi}_{2-x}\text{Sn}$ та $\text{ErNi}_{2-x}\text{Sn}$ показав, що їхня структура (СТ $\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}$) може вважатися похідною структури YPt_2In (ПГ $P6_3/mmc$). Сполуки $\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}$, і YPt_2In кристалізуються в просторовій групі $P6_3/mmc$. Порівнюючи параметри комірок сполук $\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}$ і YPt_2In , можна стверджувати, що $a(\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}) \approx a(\text{YPt}_2\text{In})$, в той час як $c_{\text{YbNi}_{2-x}\text{Sn}} \approx \sqrt{3}c_{\text{YPt}_2\text{In}}$. При збільшенні параметра ґратки c структура сполук $\text{HoNi}_{2-x}\text{Sn}$ та $\text{ErNi}_{2-x}\text{Sn}$ може бути складена з фрагментів структур YPt_2In та ZrBeSi , укладених уздовж осі Z таким чином, що стовпці, побудовані зі структури YPt_2In , розділені фрагментом структури ZrBeSi (рис. 10).

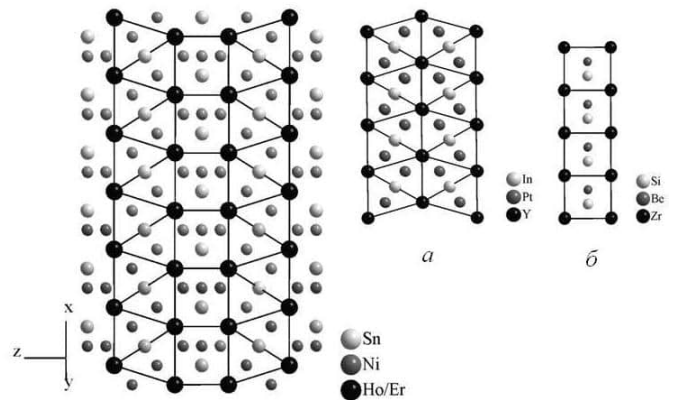


Рис. 10. Фрагменти структури сполук $(\text{Ho}, \text{Er})\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$: a – YPt_2In і b – ZrBeSi .

Особливості утворення твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$. Для визначення меж твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ проведено термодинамічні розрахунки в наближенні гармонічних коливань атомів у структурі (рис. 11). З підвищенням температури значення вільної енергії (потенціал Гельмгольца) досягають мінімуму в разі концентрації 13 ат. % Ag за температури 200 К. Одержане значення є близьким до експериментально визначеної межі твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ (15 ат. % Ag за температури 873 К), а на підставі тенденції до збільшення розчинності з підвищенням температури результат можна вважати задовільним.

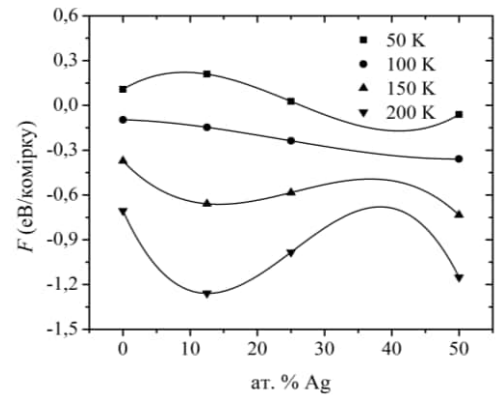


Рис. 11. Концентраційні залежності вільної енергії у твердому розчині $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$.

Особливості кристалічної структури сполук $R\text{AgSn}_2$. В системах $R\text{-Ag-Sn}$, де $R = \text{Gd-Er}$, утворюються сполуки $R\text{AgSn}_2$ з кубічною структурою типу Cu_3Au . Особливістю цих фаз є те, що вони утворюються на ізоконцентраті 25 ат. % РЗМ і характеризуються значною областю гомогенності. Бінарні сполуки $R\text{Sn}_3$ ($R = \text{Y, Tb-Er}$) зі структурою Cu_3Au утворюються тільки при високому тиску. У відповідних подвійних системах $R\text{-Sn}$ бінарні станіди $R\text{Sn}_3$ кристалізуються у СТ $\text{GdSn}_{2,75}$ (ПГ $Amm2$). Аналіз раніше досліджених та вивчених у цій роботі систем $R\text{-Ag-Sn}$ показав, що утворення тернарних станідів $R\text{AgSn}_2$ зі структурою Cu_3Au або твердих розчинів $R\text{Ag}_x\text{Sn}_{3-x}$ залежить від структури бінарних сполук $R\text{Sn}_3$. Узагальнюючий висновок щодо утворення фаз СТ Cu_3Au в системах $R\text{-Ag-Sn}$ наведено на рис. 12.

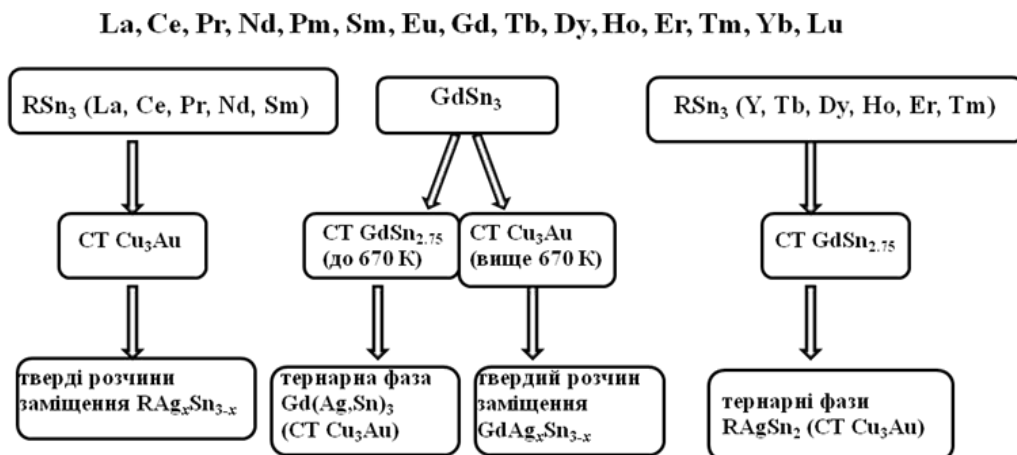


Рис. 12. Закономірності утворення кубічних фаз зі структурою типу Cu_3Au у системах $R\text{-Ag-Sn}$.

Особливості кристалічної структури сполук $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$. Кристалохімічний аналіз структури сполуки $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ (рис. 13) засвідчив, що у сполуці є сильна ковалентна взаємодія між атомами $\text{Sn}2\text{-Sn}2$, оскільки міжатомна віддаль сумірна з сумою ковалентних радіусів атомів Sn: $d(\text{Sn}2\text{-Sn}2) = 0,281$ нм, $r_{\text{cov}}(\text{Sn}) \times 2 = 0,282$ нм.

Згідно рис. 13 між цими атомами є значна локалізація електронної густини. 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 ($\chi(\text{Sn}) = 1,96$, $\chi(\text{Ag}) = 1,76$), зміщення електронної густини відбувається в напрямі більш електронегативних атомів Sn.

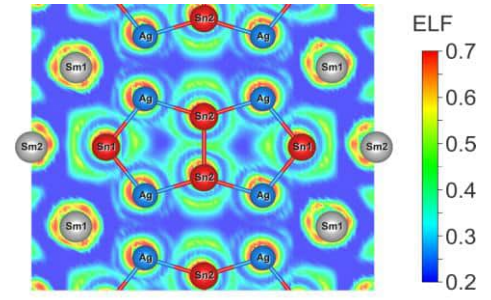


Рис. 13. Проекція розподілу ELF у площині [100] сполуки $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$

Особливості фізичних властивостей сполук систем R-{Ni, Ag}-Sn. Виконані дослідження станідів $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$, $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$, $R_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$, $R\text{AgSn}_2$ 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.

Результати дослідження поведінки питомого електроопору узгоджуються з результатами магнітних вимірювань станідів $R_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$, $R\text{AgSn}_2$, $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$. 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 взаємодії між атомами рідкісноземельних металів (механізм РККІ) є значно меншим, ніж розсіювання на фононах. Зменшення імовірності розсіювання електронів провідності при $T \geq T_{\text{впор.}}$ є причиною зменшення значень питомого електроопору за температур незначно більших $T_{\text{впор.}}$. 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 $\text{Gd}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ ілюструє рисунок 14. У випадку сполук $\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ і YAgSn_2 , де відсутнє магнітне упорядкування, екстремуми на залежностях $\rho(T)$ не спостерігаються, а зміна значень питомого електроопору визначається лише тепловими коливаннями ґратки. 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.

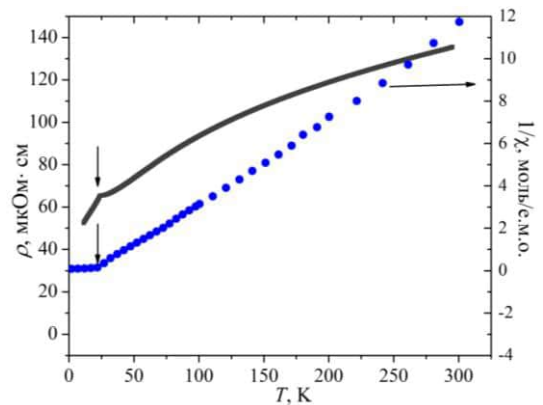


Рис. 14. Порівняння залежностей $\rho(T)$ і $\chi^{-1}(T)$ для сполуки $\text{Gd}_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$.

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 К, Ho-Ni-Sn при 673 та 873 К, Sm-Ag-Sn при 873 К та Ho-Ag-Sn при 673 та 873 К у повних концентраційних інтервалах.
2. У системі Sm-Ni-Sn при 773 К утворюється 16 тернарних сполук, з яких для п'яти нових сполук встановлена кристалічна структура: $\text{Sm}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$ (СТ $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$, ПГ *Immm*), $\text{Sm}_{4,75}\text{Ni}_{1,6}\text{Sn}_{1,25}$ (СТ Mo_5SiB_2 , ПГ *I4/mcm*), $\text{SmNi}_{4,84}\text{Sn}_{1,16}$ (СТ CeNi_5Sn , ПГ *P63/mmc*), $\text{Sm}_3\text{Ni}_{3,75}\text{Sn}_{6,25}$ (СТ $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Sn}_6$, ПГ *Pnma*) і $\text{Sm}_4\text{Ni}_2\text{Sn}_5$ (похідна структурного типу Mg_5Si_6 , ПГ *C2/m*). Згідно результатів рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії сполука $\text{SmNi}_{0,33}\text{Sn}_2$ (СТ CeNiSi_2) при 773 К існує при точковому складі. На основі бінарної сполуки SmNi_5 (СТ CaCu_5) встановлено існування твердого розчину заміщення $\text{SmNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ протяжністю до 8 ат. % Sn.
3. Система Ho-Ni-Sn при 673 К характеризується існуванням восьми тернарних сполук, дві з яких є новими: $\text{HoNi}_{1,73}\text{Sn}$ (СТ $\text{YbNi}_{1,7}\text{Sn}$, ПГ *P63/mmc*) і $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ (СТ Mo_2FeB_2 , ПГ *P4/mbm*). При 873 К у системі існує шість сполук. Відповідно до результатів диференціального термічного аналізу сполуки за високого вмісту стануму HoNiSn_4 і Ho_2NiSn_6 є стабільними до температур 845 і 840 К, відповідно. Встановлено існування та визначено межі твердих розчинів заміщення $\text{HoNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ (СТ CaCu_5 , до 5 ат. % Sn), $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17-x}\text{Sn}_x$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, 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 К утворюються дві тернарні сполуки SmAgSn (СТ LiGaGe) та $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ (СТ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$). Визначено межі розчинності третього компонента в твердих розчинах заміщення $\text{SmAg}_{1-x}\text{Sn}_x$ (СТ CsCl , до 5 ат. % Sn) та $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ (СТ Cu_3Au , до 15 ат. % Ag). Для встановлення меж твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ (Cu_3Au) проведено термодинамічні розрахунки в наближенні гармонічних коливань атомів у структурі, які підтвердили експериментально визначену межу твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ (15 ат. % Ag за температури 873 К).
5. Дослідження системи Ho-Ag-Sn встановило утворення трьох тернарних сполук при 673 К (HoAgSn , СТ LiGaGe ; $\text{Ho}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$, СТ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$; HoAgSn_2 , СТ Cu_3Au) і двох сполук при 873 К. Відповідно до результатів диференціальної скануючої калориметрії сполука $\text{Ho}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ є стабільною до температури 850 К.
6. Проведено дослідження електричних та магнітних властивостей для рядів ізоструктурних сполук: $R_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($R=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $R\text{Ni}_{2-x}\text{Sn}$ ($R=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), $R_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ ($R=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$), $R\text{AgSn}_2$ ($R=\text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) та електричних властивостей для $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ ($R=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$). Згідно результатів всі досліджувані сполуки з магнітними атомами РЗМ вище температури 80 К є парамагнетиками Кюрі-Вейса, розраховані ефективні моменти яких відповідають іонам R^{3+} , а сполуки Lu та Y – парамагнетиками Паулі. Для сполук $R_3\text{Ni}_8\text{Sn}_4$ ($R=\text{Gd}, \text{Tb}$) і $R\text{AgSn}_2$ ($R=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) за температур нижче 80 К встановлено

магнітні впорядкування, підтвержені дослідженнями як магнітних, так і електричних властивостей.

7. Температурні залежності питомого електроопору та диференціальної термо-е.р.с. 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.

ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

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_3Au -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.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; рентгеноспектральний аналіз спільно з доц. В.В.Ромакою; кристалохімічний аналіз – разом з пр.н.сп. Л.П.Ромакою; вимірювання електротранспортних властивостей спільно з ст.н.сп. Б.С.Кужелем; дослідження магнітних властивостей – разом з проф. А. Шитулою; розрахунки електронної структури – з доц. Е.К.Хлілем; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

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.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; рентгеноспектральний аналіз та розрахунок електронної структури – спільно з доц. В.В.Ромакою; уточнення кристалічної структури – разом з пр.н.сп. Л.П.Ромакою; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

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.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; рентгеноспектральний аналіз спільно з доц. В.В.Ромакою; розрахунок кристалічної структури, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

4. **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.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; рентгеноспектральний аналіз проведено спільно з доц. В.В.Ромакою; дослідження електричних і магнітних властивостей спільно з ст.н.сп. А.М.Горинем; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

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.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; диференціальний термічний аналіз проводився спільно з ст. н. сп. А.М.Горинем; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

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.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; рентгеноспектральний аналіз проведено спільно з доц. В.В.Ромакою; диференціальна скануючи калориметрія та вимірювання магнітних властивостей – спільно з ст.н.сп. А.М.Горинем; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

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

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; рентгеноспектральний і кристалохімічний аналіз спільно з доц. В.В.Ромакою; вимірювання електротранспортних властивостей спільно з ст.н.сп. Б.С.Кужелем; дослідження магнітних властивостей – разом з доц. Е. К. Хлілем; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

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.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; вимірювання електротранспортних властивостей спільно з ст.н.сп. Б.С.Кужелем; обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

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, V. Kuzhel // Coll. Abs. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. 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 К / **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. H20 (*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*).

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.

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 К, Ho-Ni-Sn при 673 та 873 К, Sm-Ag-Sn при 873 К та Ho-Ag-Sn при 673 та 873 К у повних концентраційних інтервалах. Встановлено межі існування семи твердих розчинів. Встановлено утворення та досліджено структурні характеристики семи нових тернарних станідів.

Для чотирьох рядів ізоструктурних сполук проведено дослідження електричних та магнітних властивостей та електричних властивостей для станідів $R_3Ag_4Sn_4$. Встановлено, що всі досліджувані сполуки, у яких атоми рідкісноземельного металу володіють локалізованим магнітним моментом, вище температури 80 К є парамагнетиками Кюрі-Вейса, сполуки Lu та Y – парамагнетиками Паулі, а для станіду $Sm_3Ni_8Sn_4$ властивий слабкий парамагнетизм. 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 утворених 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 сприйнятливність.

АННОТАЦИЯ

Романив И. М. Тройные системы $\{Sm, Ho\}$ - $\{Ni, Ag\}$ - Sn: кристаллическая, электронная структуры и некоторые физические свойства соединений. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 "Неорганическая химия". – Министерство образования и науки Украины, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2020.

В работе приведены экспериментальные результаты исследования взаимодействия компонентов в тройных системах $\{Sm, Ho\}$ - $\{Ni, Ag\}$ - Sn, кристаллической и электронной структуры, магнитных и электрических свойств тройных станнидов.

Впервые построены изотермические сечения диаграмм состояния тройных систем Sm-Ni-Sn при 773 К, Ho-Ni-Sn при 673 и 873 К, Sm-Ag-Sn при 873 К и Ho-Ag-Sn при 673 и 873 К в полных концентрационных интервалах. Определены границы существования семи твердых растворов. Обнаружено образование и исследованы структурные характеристики семи новых тернарных станнидов.

Для 4-х рядов изоструктурных соединений проведено исследование электрических и магнитных свойств и электрических свойств для станнидов $R_3Ag_4Sn_4$. Установлено, что все исследуемые соединения, в которых атомы редкоземельного металла владеют локализованным магнитным моментом выше температуры 80 К являются парамагнетиками Кюри-Вейсса, соединения Lu и Y - парамагнетиками Паули, а для станнида $Sm_3Ni_8Sn_4$ свойственный слабый парамагнетизм. По результатам измерения электрических свойств установлен металлический тип проводимости для всех исследованных станнидов. Проанализирована взаимосвязь магнитных и электрических свойств соединений. На основе расчета распределения электронной плотности (DOS) подтверждено поведение электрических свойств.

Проведен анализ влияния природы f - и d -элемента в системах $\{Sm, Ho\}$ - $\{Ni, Ag\}$ -Sn на характер фазовых равновесий, стехиометрию и количество образуемых соединений и их химическую связь. Установлено, что заполнение

электронами *d*-подуровня переходных элементов (Ni, Ag) или *f*-подуровня редкоземельных металлов (Sm, Ho) влияет на характер взаимодействия компонентов, количество образованных тернарных соединений и их кристаллические структуры.

Ключевые слова: редкоземельный металл, станид, рентгеновский фазовый и структурный анализы, рентгеновская спектроскопия, диаграммы фазовых равновесий, кристаллическая структура, электронная структура, химическая связь, удельное электросопротивление, термо-э.д.с., магнитная восприимчивость.

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.

The experimental results of the study of the interaction between the components in the {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn ternary systems, crystal and electronic structures, 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 limits of existence of the seven solid solutions were established. Formation of seven new ternary stannides were found and their structural characteristics were studied.

The electrical and magnetic properties for four series of isostructural compounds and electrical properties for $R_3Ag_4Sn_4$ 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. 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 was 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*-elements in the {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.