

І. Романів, Б. Кужель, Л. Ромака, В. Павлюк

## Електротранспортні властивості сполук $R_3Ag_4Sn_4$ ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ )

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: ivona6250@gmail.com

Електротранспортні властивості інтерметалідів  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ), які належать до структурного типу  $Gd_3Cu_4Ge_4$  (просторова група  $Immm$ ), досліджено в інтервалі температур 11 – 300 К. За результатами вимірювання температурних залежностей питомого електроопору встановлено, що досліджені сполуки характеризуються металічним типом провідності. Для станідів з  $Gd, Tb$  та  $Dy$  проаналізовано зв'язок магнітних та електричних властивостей. Для сполуки  $Ho_3Ag_4Sn_4$  зміни питомого електроопору, пов'язаної з магнітним упорядкуванням, не виявлено в дослідженому температурному інтервалі.

**Ключові слова:** інтерметаліди, питомий електроопір, рентгенівський фазовий аналіз.

Стаття постуила до редакції 18.10.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### Вступ

Одним з найбільш відомих рядів сполук, що утворюються в потрійних системах  $R-M-Sn$  ( $R$  – рідкісноземельний метал,  $M$  –  $d$ -елемент), є інтерметаліди  $R_3M_4Sn_4$ , які кристалізуються в структурному типі  $Gd_3Cu_4Ge_4$  (просторова група  $Immm$ ) [1-5]. Структура станідів  $R_3M_4Sn_4$  структурного типу  $Gd_3Cu_4Ge_4$  є комбінацією фрагментів структурних типів  $AlB_2$  і  $MgCuAl_2$ . Дослідження магнітних властивостей сполук  $R_3M_4Sn_4$  показали, що інтерметаліди з магнітними рідкісноземельними елементами характеризуються антиферомагнітним впорядкуванням за низьких температур, а магнітні моменти локалізовані на атомах рідкісноземельних елементів [5-10]. Вивчення магнітної структури для окремих сполук  $R_3M_4Sn_4$  методом нейтронографії засвідчило різне магнітне впорядкування двох підґраток атомів рідкісноземельних елементів, які в структурі займають дві нееквівалентні кристалографічні позиції  $4e$  і  $2d$  [9, 10]. У станідах  $R_3Mn_4Sn_4$  ( $R = Ce, Pr, Nd, Sm$ ) магнітні моменти атомів рідкісноземельних металів і мангану впорядковуються при різних температурах [5]. За результатами дослідження магнітних властивостей сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy$ ) з використанням методів нейтронографії та Месбауерівської спектроскопії встановлено, що ці сполуки

характеризуються антиферомагнітним впорядкуванням за низьких температур [11-13].

Відомо, що на електротранспортних властивостях інтерметалевих сполук за участю рідкісноземельних металів підгрупи Ітрію проявляються особливості магнітного стану сполуки. Це пов'язано зі зміною механізмів розсіювання електронів залежно від наявності чи відсутності магнітного компонента в сполуці, значення та природи просторової орієнтації магнітних моментів тощо. Тому вивчення електричних властивостей інтерметалідів слугує додатковим підтвердженням наявності чи відсутності в сполуках магнітного впорядкування.

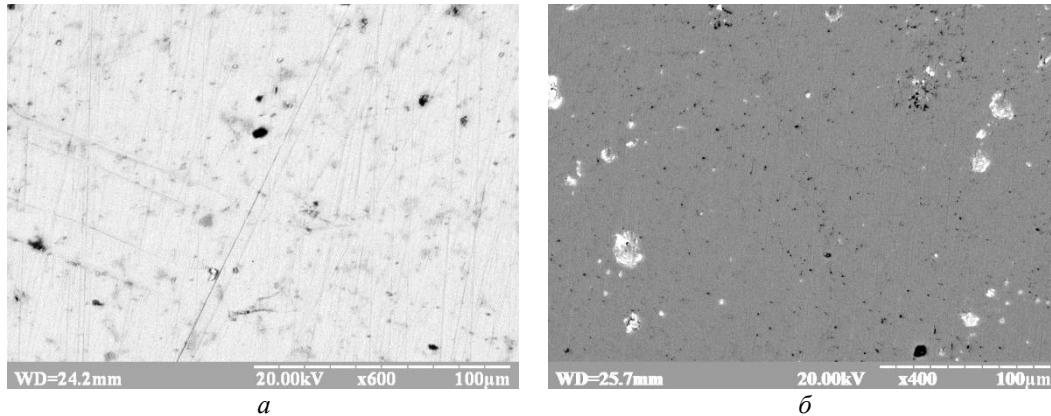
В цій праці приведено результати дослідження електричних властивостей станідів  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) в температурному інтервалі 11 – 300 К та проаналізовано їхній зв'язок з поведінкою магнітних властивостей.

### І. Методики дослідження

Зразки складу  $R_{28}Ag_{36}Sn_{36}$ , де  $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ , готували шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Сплави запаювали у вакуумовані кварцові ампули та відпалювали при температурі 770 К протягом 720 год

Періоди ґратки і дані ЕДРС аналізу сполук  $R_3Ag_4Sn_4$ 

Сполука	Дані ЕДРС, ат. %	Періоди ґратки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$Gd_3Ag_4Sn_4$	$Gd_{28,93}Ag_{35,46}Sn_{35,61}$	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)

Рис. 1. Фотографії мікроструктур сполук  $Gd_3Ag_4Sn_4$  (а) і  $Tb_3Ag_4Sn_4$  (б).

з подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами зразків, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2,0м ( $FeK_{\alpha}$ -випромінювання). Хімічний і фазовий склад зразків контролювали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (електронний скануючий мікроскоп РЕММА 102-02). Для розрахунку періодів ґратки використовували комплекс програм WinCSD [14]. Для вимірювання електричних властивостей використовували зразки правильної геометричної форми, виготовлені із застосуванням електроіскрової різки. Температурні дослідження питомого електроопору зразків проводились за стандартною методикою двозондовим методом з використанням кріостатної системи (Advanced Research Systems, США) для оптичних та електрофізичних досліджень на базі гелієвого рефрижератора із замкнутим циклом, з робочим діапазоном температур 11 – 300 К.

## II. Результати експерименту

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  $Im\bar{3}m$ ). Розраховані періоди ґратки і дані ЕДРС аналізу сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  приведені в таблиці 1. Фотографії мікроструктур сполук  $Gd_3Ag_4Sn_4$  і  $Tb_3Ag_4Sn_4$  показані на рис. 1.

Хід температурних залежностей  $\rho(T)$  та невеликі значення питомого електроопору (6,7 – 101,5 мкОм·см) доводять, що для всіх досліджених станідів  $R_3Ag_4Sn_4$  характерний металічний тип

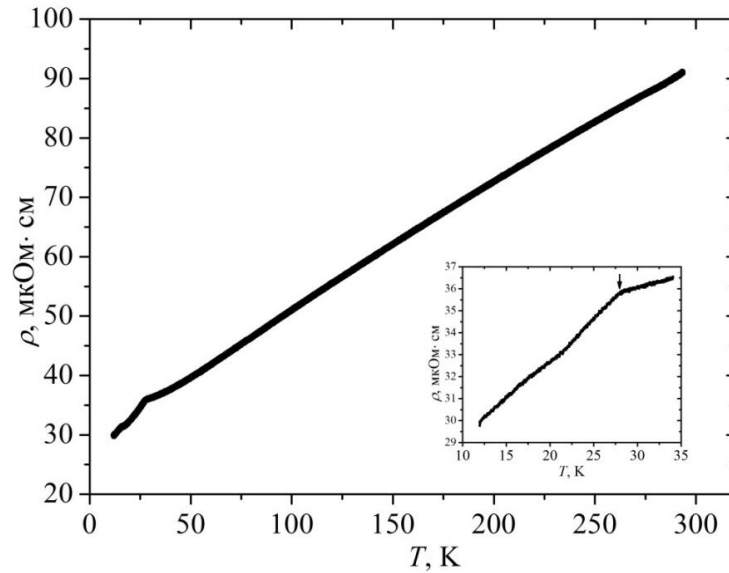
провідності в заданому температурному інтервалі (рис. 2-5).

В області низьких температур для станідів з магнітними рідкісноземельними елементами  $R = Gd, Tb, Dy$ , на залежностях  $\rho(T)$  простежуються чіткі максимуми (рис. 2-4), що відповідають магнітному впорядкуванню на температурних залежностях магнітних властивостей цих сполук, вивчених у працях [11-13]. Аналіз температурної залежності питомого електроопору сполуки  $Gd_3Ag_4Sn_4$  (рис. 2, вставка) засвідчив наявність переходу в області низьких температур, який підтверджує магнітне впорядкування сполуки за температури 28 К [11]. Використаний у нашій праці температурний інтервал вимірювання не дав можливості підтвердити наявність другого переходу за температури 8 К, пов'язаного зі спіноювою переорієнтацією.

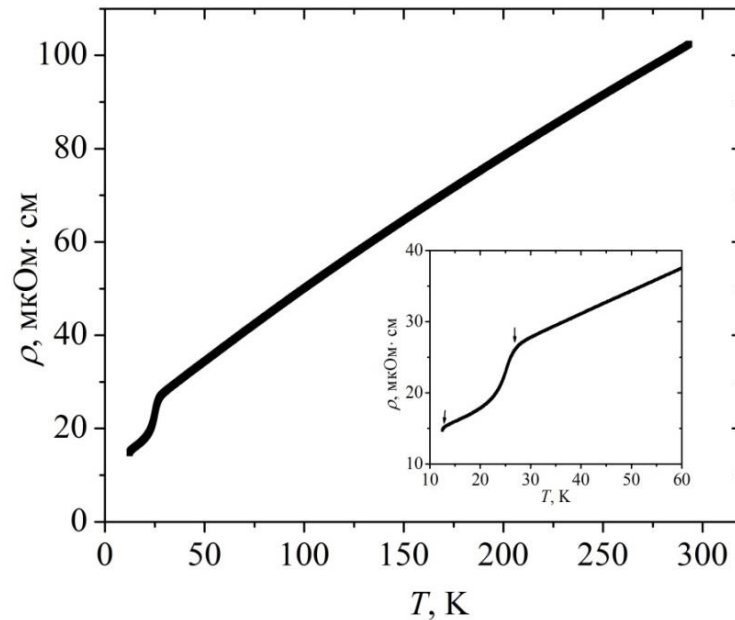
Для сполуки  $Tb_3Ag_4Sn_4$  на залежності питомого електроопору від температури (рис. 3, вставка) спостерігаються два переходи за температур 27,2 К і 13,1 К. Отриманий результат добре узгоджується з поведінкою магнітних властивостей сполуки, згідно яких температура 27,2 К відповідає антиферромагнітному впорядкуванню сполуки ( $T_N = 28$  К), а за температури 13,1 К відбувається переорієнтація спінів [12].

Стрімке падіння питомого електроопору на залежності  $\rho(T)$  в області температури 15,7 К для сполуки  $Dy_3Ag_4Sn_4$  (рис. 4, вставка) добре узгоджується з температурою її антиферромагнітного впорядкування  $T_N = 16$  К, визначеною за результатами досліджень магнітних властивостей [13].

Як слідує з рис. 5, для сполуки  $Ho_3Ag_4Sn_4$



**Рис. 2.** Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $Gd_3Ag_4Sn_4$ . На вставці показана залежність  $\rho(T)$  в області низьких температур.



**Рис. 3.** Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $Tb_3Ag_4Sn_4$ . На вставці показана залежність  $\rho(T)$  в області низьких температур.

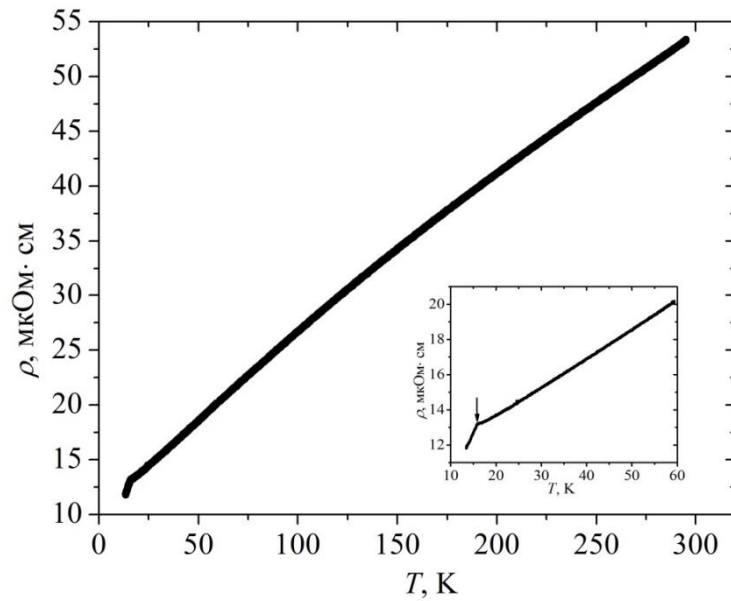
відсутня наявність переходу на залежності  $\rho(T)$  до температури 11 К. Оскільки магнітні властивості цього станіду не досліджені, можна припустити можливість такого переходу за температур, нижчих 11 К. Електричні характеристики сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  подані в табл. 2.

З огляду на невелику нелінійність 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 [15]:

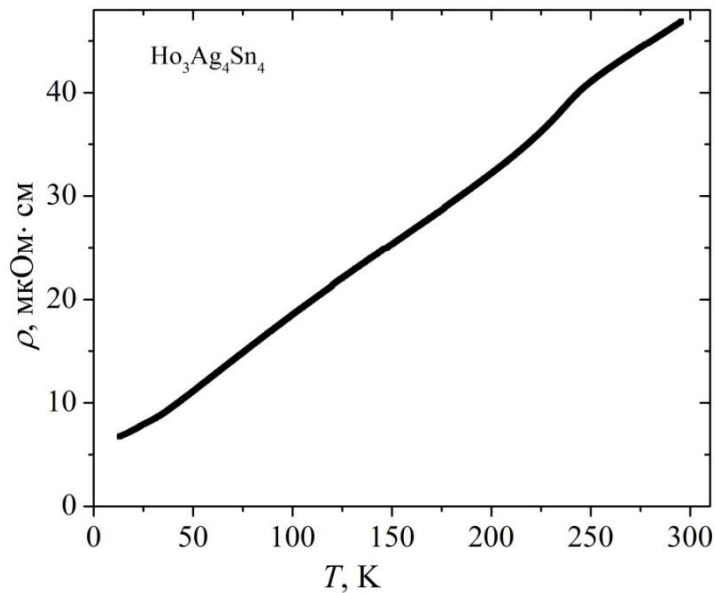
$$\rho(T) = \rho_0 + 4RT \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \Theta_D^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} - AT^3$$

де  $\rho_0$  - температурно-незалежна складова опору, що включає розсіювання електронів провідності на дефектах кристалічної ґратки (залишковий опір) і розсіювання, пов'язане із спіновим розупорядкуванням при наявності розупорядкованих магнітних моментів; параметр  $\Theta_D$  - температура Дебая. В таблиці 3 вказані математичні параметри апроксимації температурних залежностей питомого електроопору за допомогою формули Блоха–Грюнайзена–Мотта та значення температури Дебая для сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy$ ).

Отримані нами результати з поведінки електричних властивостей сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  узгоджуються з розрахунком розподілу густини



**Рис. 4.** Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $Dy_3Ag_4Sn_4$ . На вставці показана залежність  $\rho(T)$  в області низьких температур.



**Рис. 5.** Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $Ho_3Ag_4Sn_4$ .

**Таблиця 2**

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

Сполука	$\rho_{290\text{ K}}$ , мкОм·см	$\rho_{11\text{ K}}$ , мкОм·см	$T_{\text{впор.}}$ , К	
			$R^*$	$M^{**}$
$Gd_3Ag_4Sn_4$	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 [11-13].

**Таблиця 3**

Параметри апроксимації температурних залежностей питомого електроопору сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy$ ) за формулою Блоха–Грюнайзена–Мотта ( $K_0$  – залишковий опір;  $K_1$  – температурно-незалежна константа;  $K_2$  – температура Дебая;  $K_3$  – коефіцієнт Мотта)

Сполука	$K_0$ ( $\rho_0$ , мкОм·см)	$K_1$ (С)	$K_2$ ( $\Theta_D, K$ )	$K_3$ ( $A$ , мкОм·см/ $K^3$ )
$Gd_3Ag_4Sn_4$	34,98	160,4	201.1	$3,787 \cdot 10^{-8}$
$Tb_3Ag_4Sn_4$	20,99	83,2	69.6	$2,335 \cdot 10^{-7}$
$Dy_3Ag_4Sn_4$	12,36	50,0	83.9	$1,066 \cdot 10^{-7}$

електронних станів для ізоструктурного станіду  $Sm_3Ag_4Sn_4$  [16], згідно якого 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 для інших сполук рідкісноземельних, перехідних металів і стануму, зокрема,  $RAgSn_2$  [17],  $R_3Cu_4Sn_4$  [18],  $RNi_3Sn_2$  [19],  $RNiSn_4$  [20], які характеризуються невеликими значеннями питомого електроопору та металічним типом провідності.

## Висновки

Проведене вимірювання електричних властивостей сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  показало, що сполукам з магнітними рідкісноземельними металами,  $R = Gd$ ,

$Tb, Dy$ , притаманна наявність максимумів на електротранспортних властивостях, які відповідають температурам їхнього магнітного впорядкування. Для сполуки  $Ho_3Ag_4Sn_4$  в температурному інтервалі 11 – 300 К не спостерігається зміни питомого електроопору, пов'язаної з магнітним упорядкуванням. Отже, результати вимірювання температурних залежностей питомого електроопору дають можливість характеризувати магнітний стан інтерметалічних сполук.

**Романів І.М.** - аспірант кафедри неорганічної хімії;  
**Кужель Б.С.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Ромака Л.П.** - кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;  
**Павлюк В.В.** – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії.

- [1] G. Hanel, H. Nowothy, *Monatsh. Chem.* 101, 463 (1970) (doi:10.1007/BF00910231).
- [2] W. Rieger, *Monatsh. Chem.* 101, 449 (1970) (doi:10.1007/BF00910230).
- [3] R. V. Skolozdra, L. P. Komarovskaya, L. G. Akselrud, *Ukr. J. Phys.* 29(9), 1395 (1984).
- [4] V. V. Romaka, V. Davydov, R. Gladyshevskii, N. Melnychenko, *J. Alloys Compd.* 443, 68 (2007) (doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.129).
- [5] A. Szytula, E. Wawrzynska, B. Penc, N. Stusser, Z. Tomkowicz, A. Zygmunt, *J. Alloys Compd.* 367, 224 (2004) (doi:10.1016/j.jallcom.2003.08.042).
- [6] B. Pens, D. Kaczorowski, A. Szytula, A. Winiarski, A. Zarzycki, *Intermetallics* 15, 1489 (2007) (doi:10.1016/j.intermet.2007.05.010).
- [7] A. Szytula, E. Wawrzynska, A. Zarzycki, *J. Alloys Compd.* 442, 200 (2007) (doi:10.1016/j.jallcom.2006.10.171).
- [8] S. Singh, S. K. Dhar, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *J. Alloys Compd.* 298, 68 (2000) (doi:10.1016/S0925-8388(99)00661-1).
- [9] O. Zaharko, E. Keller, C. Ritter, *J. Magn. Magn. Mater.* 253, 130 (2002) (doi:10.1016/S0304-8853(02)00440-7).
- [10] E. Wawrzynska, J. Hernandez-Velasco, B. Penc B, M. Rams, A. Szytula, *J. Magn. Magn. Mater.* 288, 111 (2005) (doi:10.1016/j.jmmm.2004.08.032).
- [11] D. Mazzone, P. Riani, M. Napolitano, F. Canepa, *J. Alloys Compd.* 387, 15 (2005) (doi:10.1016/j.jallcom.2004.06.085).
- [12] L. K. Perry, D. H. Ryan, F. Canepa, M. Napolitano, D. Mazzone, P. Riani, *J. M. Cadogan, J. Appl. Phys.* 99, 08J502 (2006) (doi:10.1063/1.2162826).
- [13] L. K. Perry, J. M. Cadogan, D. H. Ryan, F. Canepa, M. Napolitano, D. Mazzone, P. Riani, *J. Phys. Condens. Mater.* 18, 5783 (2006) (doi:10.1088/0953-8984/18/24/018).
- [14] L. Akselrud, Yu. Grin, WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4), *J. Appl. Cryst.* 47, 803 (2014) (doi:10.1107/S1600576714001058).
- [15] N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford University Press, 1958.
- [16] I. Romaniv, L. Romaka, V. V. Romaka, Yu. Stadnyk, *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chem.* 55, 3 (2014).

- [17] L. Romaka, V. V. Romaka, I. Lototska, A. Szytula, B. Kuzhel, A. Zarzycki, E. K. Hlil, D. Fruchart, Bull. Mater. Sci. 36(7), 1247 (2013) (doi:10.1007/s12034-013-0584-7).
- [18] L. Romaka, V. Romaka, B. Kuzhel, Yu. Stadnyk, Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chem. 54, 136 (2013).
- [19] V. V. Romaka, B. Kuzhel, E. K. Hlil, L. Romaka, D. Fruchart, D. Gignoux, J. Alloys Compd. 459, 8 (2008) (doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.298).
- [20] R. V. Skolozdra, J. S. Mudryk, L. G. Akselrud, D. Fruchart, D. Gignoux, J. Pierre, L. P. Romaka, D. Schmitt, J. Alloys Compd. 296, 303 (2000) (doi:10.1016/S0925-8388(99)00548-4).

I. Romaniv, B. Kuzhel, L. Romaka, V. Pavlyuk

## Electrical Transport Properties of $R_3Ag_4Sn_4$ ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) Compounds

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: ivona6250@gmail.com

Electrical transport properties of the  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) compounds with the orthorhombic  $Gd_3Cu_4Ge_4$  structure type (space group  $Immm$ ) were studied. Electrical resistivity measurements (11 – 300 K) showed that the resistivity values of the all studied compounds increase with temperature indicating metallic type of conductivity. The slope change of the resistivity at low temperature part of  $\rho(T)$  dependencies observed for  $Gd_3Ag_4Sn_4$ ,  $Tb_3Ag_4Sn_4$  and  $Dy_3Ag_4Sn_4$  compounds is connected with their magnetic ordering. In the temperature interval above transition temperatures for compounds with Gd, Tb, Dy the temperature behavior of the resistivity for  $R_3Ag_4Sn_4$  stannides is nearly linear caused by prevailing mechanism of phonon scattering. In paramagnetic state  $\rho(T)$  dependencies can be approximated by Bloch–Grüneisen–Mott (BGM) formula, the Debye temperature  $\Theta_D$  was calculated. Temperature dependence of the electrical resistivity for the  $Ho_3Ag_4Sn_4$  stannide do not show the transition at low temperature up to 11 K. Relation between magnetic and electric properties of investigated  $R_3Ag_4Sn_4$  compounds was analyzed.