

УДК 533.214 : 548.736.4

Юр'єв С. О., Ющук С. І.^{*}, Ракобовчук Л. М., Сколождра Р.В.^{*}
 ДУ "Львівська політехніка", кафедра електронних приладів
^{*}ДУ "Львівська політехніка", кафедра фізики

МАГНІТНІ ПОЛЯ НА ЯДРАХ Sn^{119} У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x=0,0\ldots 1,0$)

© Юр'єв С. О., Ющук С. І., Ракобовчук Л. М., Сколождра Р.В.

Досліджено ядерний гамма-резонанс на ядрах Sn^{119} у твердих розчинах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x=0,0; 0,3; 0,6$ і $1,0$) при $T=295$ і 80 К. Зесманівське розщеплення для Sn^{119} в TiCo_2Sn має місце при $T=295$ і 80 К, а для складів з $x=0,3\ldots 1,0$ при $T=80$. Спостерігається підвищення H_{ef} на ядрах Sn^{119} для складу з $x=0,6$ порівняно з $x=0,3$. Установлено, що в твердих розчинах з $x=0$ і $0,3$ всі атоми олова $\text{Sn}(1)$ знаходяться в однакових кристалографічних положеннях і мають близькі значення ізомерного зсуву ($\delta \approx 1,5$ мм/с). У сплавах з $x=0,6$ і $1,0$ з'являється ще один гатунок атомів олова $\text{Sn}(2)$, які займають тетраедричні вакансії і характеризуються більшим значенням δ .

The nuclear gamma-resonance on Sn^{119} nuclei in solid solutions $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x=0,0; 0,3; 0,6$ and $1,0$) about $T=295$ and 80 K was investigated. The Zeeman splitting for Sn^{119} in TiCo_2Sn were observed at $T=295$ and 80 K, and for compounds with $x=0,3\ldots 1,0$ at $T=80$ K. The increasing of H_{ef} is observing on Sn^{119} nuclei for compound with $x=0,6$ in comparison with $x=0,3$. There was found that all $\text{Sn}(1)$ atoms in solid solutions with $x=0,0$ and $x=0,3$ are dislocated at equivalent crystallographic positions and have close values of isomer shifts ($\delta \approx 1,5$ mm/s). Another kind of $\text{Sn}(2)$ atoms appear in alloys with $x=0,6$ and $1,0$, which occupying tetrahedral vacancies and characterized by more δ value.

Вступ

Відомі роботи, наприклад [1,2], в яких методом ядерного гамма-резонансу (ЯГР) на ядрах Sn^{119} досліджені сплави MeCo_2Sn ($\text{Me}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}$). Такі сплави належать до фаз Гейслера, магнітні та електричні властивості яких зумовлено не тільки хімічною природою елементу Me , але і ступенем досконалості їх кристалічної решітки [3]. Сьогодні ще не має однозначного розуміння механізму формування магнітних надтонких взаємодій для немагнітного атома Sn у фазах MeCo_2Sn . Тому дослідження магнітних полів на ядрах атомів олова у сплавах ізоструктурних з фазою MeCo_2Sn є важливими для розв'язання цієї проблеми.

Робота присвячена встановленню взаємозв'язку величини магнітного поля на ядрах олова в твердих розчинах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ з їх складом та особливостями кристалічної структури.

Відомо, що сплави $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ утворюють тверді розчини, область гомогенності яких містить значення $x=0,0\ldots 1,0$ [4]. Крайній сплав з цього ряду – TiCo_2Sn ($x=0,0$) належить до просторової групи $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [5]. Елементарна комірка TiCo_2Sn наведена на рис.1. У структурі цього сплаву атоми олова, позначимо їх $\text{Sn}(1)$, утворюють щільне кубічне упакування, в

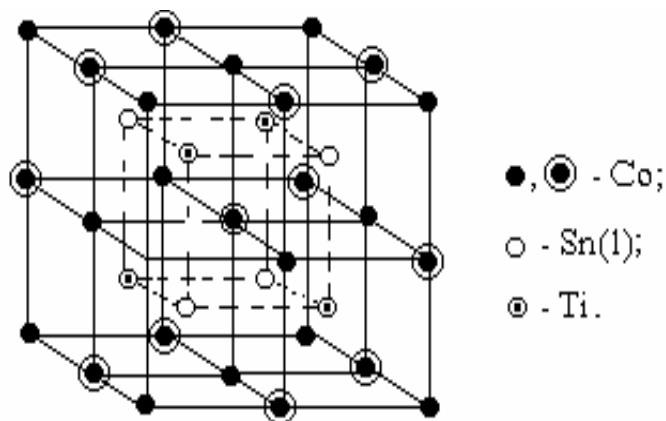


Рис. 1. Елементарна комірка сплаву TiCo_2Sn

якому тетраедричні та октаедричні положення заповнені відповідно атомами Co та Ti. У першій координаційній сфері атома Sn(1) знаходяться вісім атомів Co, в другій – шість атомів Ti. Рентгеноструктурні дослідження показали, що сплав TiCoSn має кристалічну структуру, яка є дефектною похідною від структури сплаву TiCo_2Sn , де атоми Co займають лише по-ловину тетраедричних положень [6]. Друга половина положень, які є незаповнені атомами Co, утворює в кристалічній решітці TiCoSn тетраедричні вакансії. Але, як показали результати прецизійних рентгеноструктурних досліджень та розрахунки структури, у сплаві TiCoSn спостерігається надлишок над стехіометричним складом атомів Co та олова (Sn(2)), кожного на 0,14 ат. часток, які статистично розподіляються по утворених тетраедричних вакансіях [3], позначених на рис.1 великими кружками. Тому у сплаві TiCoSn в найближчому оточенні атома Sn(1) знаходяться чотири атоми Co, які розташовані у вершинах чотирикутної піраміди, та атоми Co і Sn(2), які статистично розподілені в тетраедричних вакансіях. Водночас атоми Sn(2) мають кубічне оточення з чотирьох атомів Ti та чотирьох атомів Sn(1).

Приготування зразків, методи досліджень

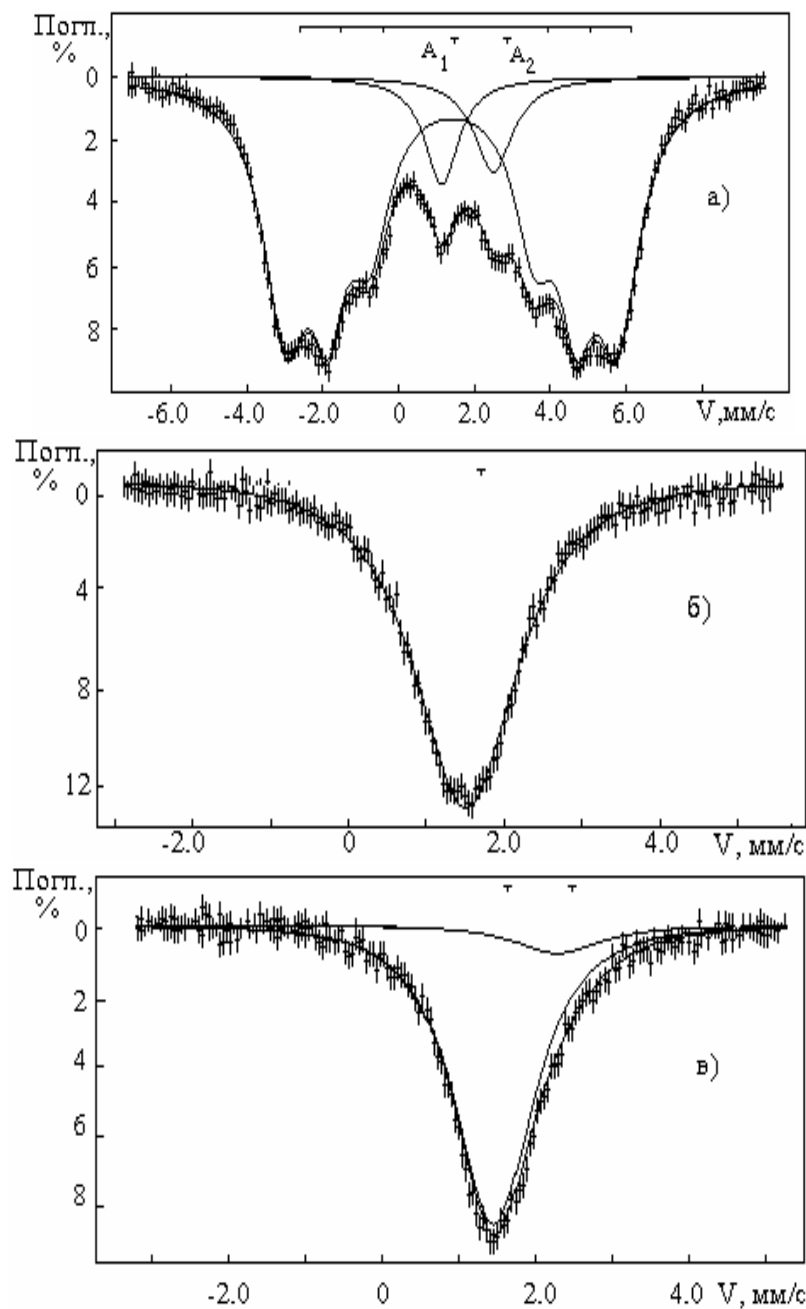
Зразки сплавів $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x=0,0; 0,3; 0,6; 1,0$) виплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону з чистих металів, які вміщали не менше ніж 99,99% основного компонента. Гомогенізацію сплавів виконували їх відпалом у вакуумованих кварцових ампулах при $T=1070$ K протягом 500 год. Рентгеноструктурні дослідження показали, що всі виготовлені зразки є однофазними.

ЯГР-спектри вимірювали на спектрометрі зі сталим прискоренням [7]. Як джерело гамма-квантів використовували $\text{BaSn}^{119\text{m}}\text{O}_3$ активністю $1,5 \cdot 10^8$ Бк, яке знаходилося при кімнатній температурі. Спектри поглинання отримували при температурах $T=295$ K та 80 K на зразках, які мали природну концентрацію Sn^{119} . Товщина поглиначів становила $0,1 \text{ мг/см}^2$ по Sn^{119} .

Експериментальні ЯГР-спектри апроксимувались сумою елементарних резонансних ліній, які мали лоренцівську форму. Обробку ЯГР-спектрів проводили з використанням програми UNIWEM 3.0. Вибрані моделі розрахунку дозволяли отримувати розклад експериментальних спектрів на елементарні при значеннях $\chi^2 = 1,15 \dots 1,24$.

Результати експерименту

На рис. 2 і 3 наведені ЯГР-спектри сплавів $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x=0,0; 0,3; 0,7; 1,0$), а в таблиці – результати розрахунків їх параметрів на ПЕОМ. Як видно з рис.2,а, спектр поглинання фази TiCo_2Sn при температурі $T=295$ К характеризується зєсманівською структурою. В центральній частині спектра спостерігається накладання двох окремих резонансних ліній A_1 та A_2 з ізомерними зсувами $\delta_1=1,14\pm0,02$ мм/с та $\delta_2=2,57\pm0,02$ мм/с. Як показали розрахунки, їх інтенсивності є практично однаковими і кожна становить 7...8% від загальної площі спектра. Походження парамагнітних компонент на рис.2,а викликане наявністю в зразку атомів олова, що не увійшли до фази TiCo_2Sn . Вимірювання ЯГР спектра TiCo_2Sn при $T=295$ К в зовнішньому полі з індукцією $B=1,6$ Тл показало, що знак ефективного магнітного поля $H_{\text{еф}}$ на ядрах атомів $\text{Sn}(1)$ є додатним.



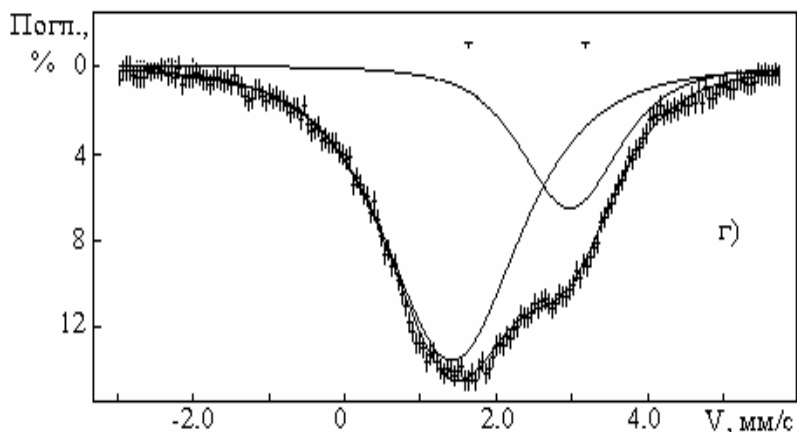


Рис.2. ЯГР-спектр поглинання сплавів $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ при $T=295\text{ K}$ а – TiCo_2Sn ; б – $\text{TiCo}_{1.7}\text{Sn}$; в – $\text{TiCo}_{1.4}\text{Sn}$; г – TiCoSn

Параметри ЯГР-спектрів Sn^{119} в $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x=0,0\ldots 1,0$)

Сплав	T=295 K				T=80 K			
	Sn (1)		Sn(2)		Sn(1)		Sn(2)	
	δ , мм/с	$H_{\text{эф.}}$, кЕ	δ , мм/с	$H_{\text{эф.}}$, кЕ	δ , мм/с	$H_{\text{эф.}}$, кЕ	δ , мм/с	$H_{\text{эф.}}$, кЕ
TiCo_2Sn	1,41(2)	65,5(5)	-	-	1,44(3)	82,2(5)	-	-
$\text{TiCo}_{1.7}\text{Sn}$	1,51(3)	-	-	-	1,48(2)	28,1(5)	-	-
$\text{TiCo}_{1.4}\text{Sn}$	1,46(2)	-	2,61(3)	-	1,52(3)	50,6(5)	2,99(3)	-
TiCoSn	1,42(2)	-	2,97(2)	-	1,56(3)	19,9(5)	2,99(4)	15,6(8)

Примітка. Ізомерні зсуви (δ) визначали відносно SnO_2 .

Обговорення результатів

У кристалічній структурі фази $\text{TiCo}_{1.7}\text{Sn}$ порівняно з TiCo_2Sn відсутні близько 15% атомів Co, що призводить до появи в $\text{TiCo}_{1.7}\text{Sn}$ тетраедричних вакансій. ЯГР-спектр сплаву $\text{TiCo}_{1.7}\text{Sn}$ при $T=295\text{ K}$ має вигляд розширеної ($\Gamma_{1/2}=1,54\pm 0,02$ мм/с) одиночної лінії (рис.2,б). Розширення резонансної лінії, очевидно, пов'язане з статистичним розподілом утворених вакансій відносно атомів Sn(1). При переході від сплаву $\text{TiCo}_{1.7}\text{Sn}$ до $\text{TiCo}_{1.4}\text{Sn}$ в резонансному спектрі останнього (рис.2,в) з'являється додаткова лінія з більшим значенням ізомерного зсуву (табл.1), що відповідає атомам олова Sn(2).

Зупинимося на аналізі спектра поглинання сплаву TiCoSn (рис. 2,г), в кристалічній структурі якого відсутня вже половина атомів кобальту. Як було зазначено вище, атоми Sn(1) в цій структурі розташовані в центрах пірамід, утворених з чотирьох атомів кобальту, а надлишкові атоми олова Sn(2) та кобальту розміщені статистично в тетраедричних вакансіях. В результаті накладання ліній резонансного поглинання гамма-квантів ядрами атомів Sn(1) і Sn(2) отримано ЯГР-спектр, розкладений на дві одиночні лінії шириною $\Gamma_{1/2}=1,50\pm 0,02$ мм/с, які характеризуються різними значеннями інтенсивностей та ізомерних зсувів (табл.1). З наших розрахунків виходить, що в TiCoSn кількість атомів Sn(1) є більшою в 2,85 раза, ніж атомів Sn(2).

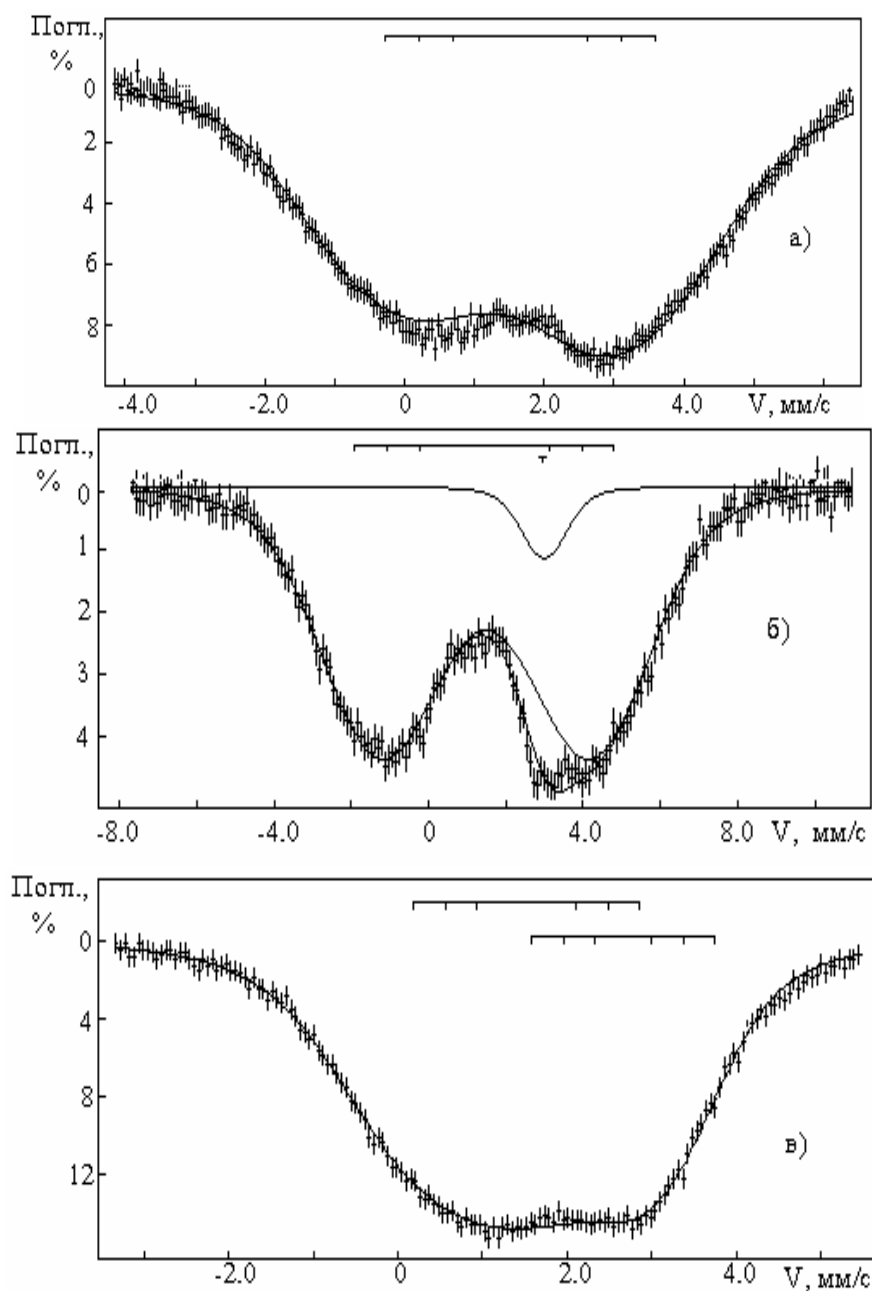


Рис.3. ЯГР-спектри поглинання сплавів $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ при $T=80\text{ K}$: а – $\text{TiCo}_{1.7}\text{Sn}$; б – $\text{TiCo}_{1.4}\text{Sn}$; в – TiCoSn

Як показано в [3], температури Кюрі сплавів з $x=0,0; 0,3; 0,6; 1,0$ становлять 372, 218, 160 і 135 K, відповідно. Зеєманівська картина ЯГР-спектрів Sn^{119} в TiCo_2Sn спостерігається і при $T=80\text{ K}$ [1], а для складів з $x=0,3; 0,6$ та $1,0$ при $T=80\text{ K}$ наведена на рис.3, що свідчить про наявність ефективних магнітних полів на ядрах олова та магнітного упорядкування сплавів. Установлено, що при переході від складу з $x=0,0$ до $x=1,0$ середні значення ефективних магнітних полів H_{ef} на ядрах олова $\text{Sn}(1)$ змінюються немонотонно (рис. 4), причому спостерігається підвищення значень H_{ef} для зразка з $x=0,6$, в якому є менше магнітних атомів Co , ніж у зразку з $x=0,3$. Це підвищення H_{ef} узгоджується з найбільшим значенням ефективного магнітного моменту на атом кобальту в ряду сплавів $0,3 \leq x \leq 1,0$ [3].

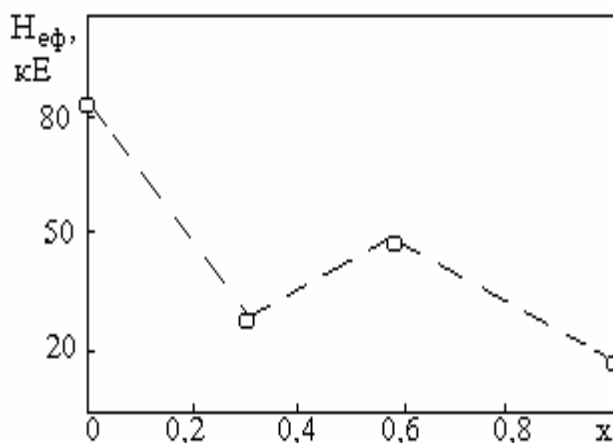


Рис.4. Залежність $H_{\text{эф}}(x)$ на ядрах Sn (1) для сплавів $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ при $T=80$ К

У досліджуваних сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ магнітний момент мають тільки атоми кобальту. Якщо взяти до уваги, що найближчі відстані між атомами кобальту в $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($3,00 \text{ \AA}$) перевищують відстані Co-Co в металічному кобальті ($2,51 \text{ \AA}$), то магнітне упорядкування у сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$, очевидно, викликане непрямими обмінними взаємодіями, які мають далекодіючий характер. Такі взаємодії можуть здійснюватись через поляризацію електронів провідності і призводити до появи ефективних магнітних полів на ядрах немагнітних атомів олова [8]. Додатний знак $H_{\text{эф}}$ на ядрах Sn^{119} в TiCo_2Sn свідчить про те, що спінова густина створюється електронами провідності, скоріш за все, в зовнішніх s-оболонках атомів олова.

Згідно з результатами наших вимірювань, електропровідності сплавів TiCoSn та TiCo_2Sn є близькими. Якщо припустити, що концентрації електронів провідності для обох сплавів також є близькими, то зменшення кількості атомів Co в TiCoSn порівняно з TiCo_2Sn призводить до перерозподілу електронів між атомами Co і створює більшу заповненість 3d-зони в TiCoSn , що обумовлює зменшення магнітного моменту атома Co [9]. Тоді стає зрозумілим наявність невеликих значень магнітних полів на ядрах олова в TiCoSn порівняно з TiCo_2Sn .

[1] Keizo Endo, Akiza Shinogi, Imze Vincze. Hyperfine Fields at Tine Site in Heusler Alloys Co_2TiSn , Co_2ZrSn and Co_2HfSn // J.Phys.Soc. Japan, 1976, v.40, № 3, -P.674-678.

[2] E.A.Görlich, R.Kмыієч, K.Latka, T.Malak, K.Rubenbauer, A.Szytula and K.Tomala. Transferred Hyperfine Fields at the Tin Site in Heusler-Type Alloys Co_2YSn ($Y=\text{Ti, Zr, Hf, V}$) // Phys. Stat.Sol. (a). 1975, v.30, -P.765-770.

[3] Р.В. Сколоздра, Ю.В. Стаднык, Ю.К.Гореленко, Е.Э.Терлецкая. Влияние вакансий на магнитные и электрические свойства фаз Гейслера $\text{Me}'\text{Co}_{2-x}\text{Sn}$ ($\text{Me}' = \text{Ti, Zr, Hf}$) // Физика твердого тела. 1990, Т.32, № 9, -С. 2650-2654.

[4] Yuryev S.A., Yushchuk S.I., Skolozdra R.V., Goryn A.M. Investigation magnetic properties of Heusler phases $\text{MeCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($\text{Me}=\text{Ti, Zr, Hf}$) // Progra-me and Digest of European Magnetic materials and Application Conference EMMA'93, 1993, -P. 255.

[5] E.Uhl. Magnetic properties of new alloys $(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)\text{MnSn}$ // J.of Magnet. and Magnetic Mater. 1981, v.25, -P.221-227.

[6] С.И.Ющук, С.А.Юрьев, Р.В. Сколоздра, Ю.В.Стаднык. ЯГР- спектроскопия и магнитные свойства нового ферро-магнетика TiCoSn // Тезисы докладов II-го совещания по

ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий, Грозный, 1987, - С. 47.

[7] Юрьев С.А., Ющук С.И., Хомяк Г.Е. Цифровой генератор опорного сигнала для ядерного гамма-резонансного спектрометра на базе многоканального анализатора НТА-1024 // 1986, ПТЭ, №.1, -С. 104-106.

[8] В.С. Литвинов, С.Д.Каракишев, В.В.Овчинников. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов.-М.: Металлургия, 1982. -143 С.

[9] В.В. Чекин. Мёссбауэровская спектроскопия сплавов железа, золота и олова. -М.: Энергоиздат, 1981.-106 С.