

С.О. Юр'єв¹, С.І. Ющук¹, В.В. Мокляк², Ф.М. Гончар¹, О.М. Горіна¹, Б.Б. Ониськів³

Особливості кристалічної структури та надтонких взаємодій у сплавах Ti-Co-Sn

¹Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, s.o.yuryev@gmail.com

²Інститут фізики металів НАН України, Київ, Україна, mvmcv@gmail.com

³Івано-Франківський науково-дослідний криміналістичний центр Міністерства внутрішніх справ України, Івано-Франківськ, Україна, s.o.yuryev@gmail.com

Сплави із загальною формулою $TiCo_2-xSn$ отримували методом спікання первинних компонентів - чистих металів в атмосфері аргону. Сплави гомогенізували відпалом у вакуумованій кварцевій посудині при $T = 1070$ К протягом 500 год. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив однофазний стан усіх зразків. Аналіз ядерного гамма-резонансу проводили при $T = 295$ та 80 К з використанням джерела випромінювання $BaSn^{119}Sn$. Встановлено, що атоми Sn у зразках з $x = 0,6$ та $1,0$ знаходяться у двох кристалографічних положеннях, пірамідах (1) і тетраедрах (2), яким відповідають зсуви ізомерів (щодо SnO_2 $1,52 - 1,65$ мм/с для Sn(1) і $2,99$ мм/с для Sn(2). Розщеплення Зеемана для Sn(1) у $TiCo_2Sn$ відбувається при $T = 295$ і 80 К, а також для композицій з $x = 0,3 - 1,0$ при $T = 80$ К. Для Sn(2) розщеплення Зеемана відзначається лише у сплаві $TiCoSn$ при $T = 80$ К. Зроблено висновок щодо утворення ефективних магнітних полів на немагнітних ядрах атомів олова.

Ключові слова: фази Гейслера, ядерний гамма-резонанс, магнітне поле, ізомерний зсув.

Подано до редакції 9.10.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

Вступ

Відомі роботи, наприклад [1], в яких методом ядерного гамма-резонансу (ЯГР) на ядрах Sn^{119} досліджені сплави $MeCo_2Sn$ ($Me = Ti, Zr, Hf$). Такі сплави належать до фаз Гейслера, магнітні та електричні властивості яких залежать не тільки від хімічної природи елемента Me , але і від ступеня досконалості їх кристалічної решітки [2, 3]. На сьогоднішній день ще не має однозначного розуміння механізму формування магнітних надтоких взаємодій для немагнітного атома Sn в фазах $MeCo_2Sn$. Тому дослідження магнітних полів на ядрах атомів олова в сплавах ізоструктурних з фазою $MeCo_2Sn$ є важливими для вирішення цієї проблеми.

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

Відомо, що сплави $TiCo_{2-x}Sn$ утворюють тверді розчини, область гомогенності яких включає

значення $x = 0,0...1,0$ [4]. Крайній сплав з цього ряду - $TiCo_2Sn$ ($x = 0,0$) відноситься до просторової групи $Fm\bar{3}m$ [5]. Елементарна комірка $TiCo_2Sn$ наведена на рис. 1. В структурі цього сплаву атоми олова, позначимо їх як Sn(1), утворюють щільне кубічне упакування, в якому тетраедричні та октаедричні положення заповнені відповідно атомами Co та Ti. В 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 половину тетраедричних положень [6, 7]. 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

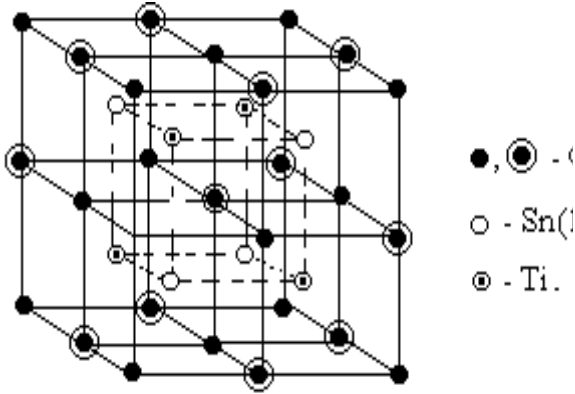


Рис. 1. Елементарна комірка сплаву $TiCo_2Sn$.

розподіляються по утворених тетраедричних вакансіях [3], позначених на рис. 1 великими кружками. Тому, у сплаві $TiCo_2Sn$ 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. В той же час атоми $Sn(2)$ мають кубічне оточення з чотирьох атомів Ti та чотирьох атомів $Sn(1)$.

I. Приготування зразків, методи досліджень

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

ЯГР спектри вимірювали на спектрометрі з сталим прискоренням. В якості джерела гамма-квантів використовували $BaSn^{119m}O_3$ активністю $1,5 \cdot 10^8$ Бк, яке знаходилось при кімнатній температурі. Спектри поглинання отримували при температурах $T = 295$ К та 80 К на зразках, які мали природну концентрацію Sn^{119} . Товщина поглиначів становила $0,1$ мг/см² 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 $\chi^2 = 1,15 \dots 1,24$.

II. Результати експерименту

На рис. 2 і 3 наведені ЯГР-спектри сплавів $TiCo_{2-x}Sn$ ($x = 0,0; 0,3; 0,7; 1,0$), а в таблиці 1 - результати розрахунків їх параметрів на ПЕОМ. Як видно з рис. 2,а, спектр поглинання фази $TiCo_2Sn$ при температурі $T = 295$ К характеризується

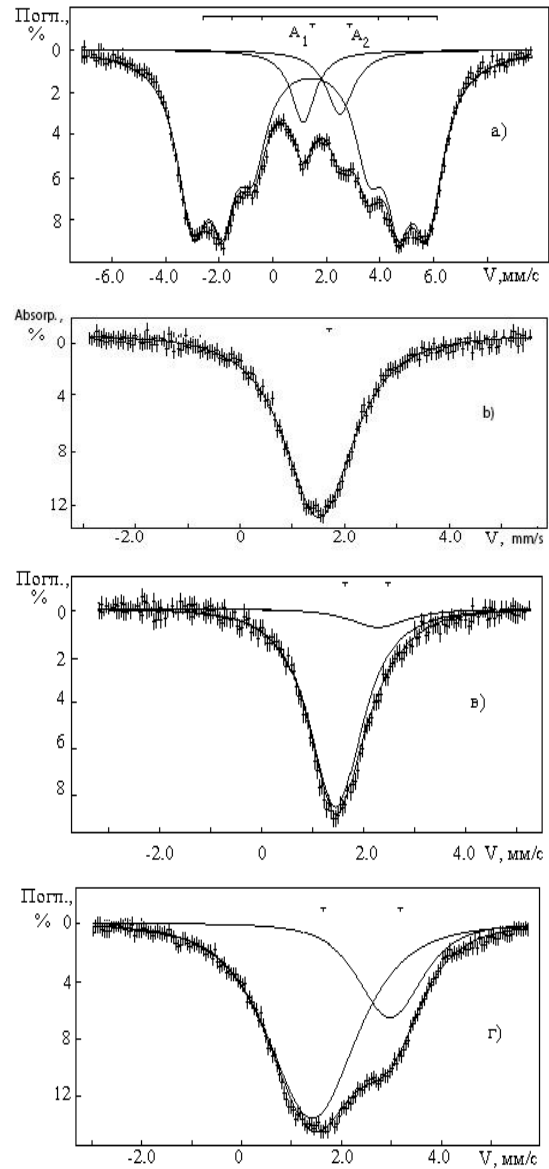


Рис. 2. ЯГР спектр поглинання сплавів $TiCo_{2-x}Sn$ при $T = 295$ К а - $TiCo_2Sn$; б - $TiCo_{1,7}Sn$; в - $TiCo_{1,4}Sn$; г - $TiCoSn$.

зеєманівською структурою. В центральній частині спектра спостерігається накладання двох окремих резонансних ліній A_1 та A_2 з ізомерними зсувами $\delta_1 = 1,14 \pm 0,02$ мм/с та $\delta_2 = 2,57 \pm 0,02$ 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_{ef} на ядрах атомів $Sn(1)$ є додатнім, тобто його напрям співпадає з напрямом магнітних моментів атомів Co .

III. Обговорення результатів

В кристалічній структурі фази $TiCo_{1,7}Sn$ у

порівнянні з TiCo_2Sn є відсутніми 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 ($\Gamma_{1/2} = 1,54 \pm 0,02 \text{ мм/с}$) одинокої 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).

Зупинимось 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 одинокі лінії з ширинами $\Gamma_{1/2} = 1,50 \pm 0,02 \text{ мм/с}$, які характеризуються різними значеннями інтенсивностей та ізомерних зсувів (табл. 1). Більше значення ізомерного зсуву для атомів Sn(2) порівняно з атомами Sn(1) свідчить про більшу зарядову густину s- електронів на ядрах Sn(2), що може бути викликано зростанням ступеня ковалентності хімічних зв'язків. З наших розрахунків випливає, що в TiCoSn кількість атомів Sn(1) є більшою в 2,85 рази ніж атомів Sn(2).

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 $T = 80 \text{ K}$, а для складів з $x = 0,3; 0,6$ та $1,0$ при $T = 80 \text{ K}$ приведена на рис. 3, що говорить 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 $H_{\text{еф}}$ на ядрах олова Sn(1) змінюються немонотонно (рис. 4), причому спостерігається підвищення значень $H_{\text{еф}}$ для зразка з $x = 0,6$, в якому є менше магнітних атомів Co ніж у зразку з $x = 0,3$. Це підвищення $H_{\text{еф}}$ узгоджується з найбільшим значенням ефективного магнітного моменту на атом кобальта в ряду сплавів $0,3 \leq x \leq 1,0$ [3].

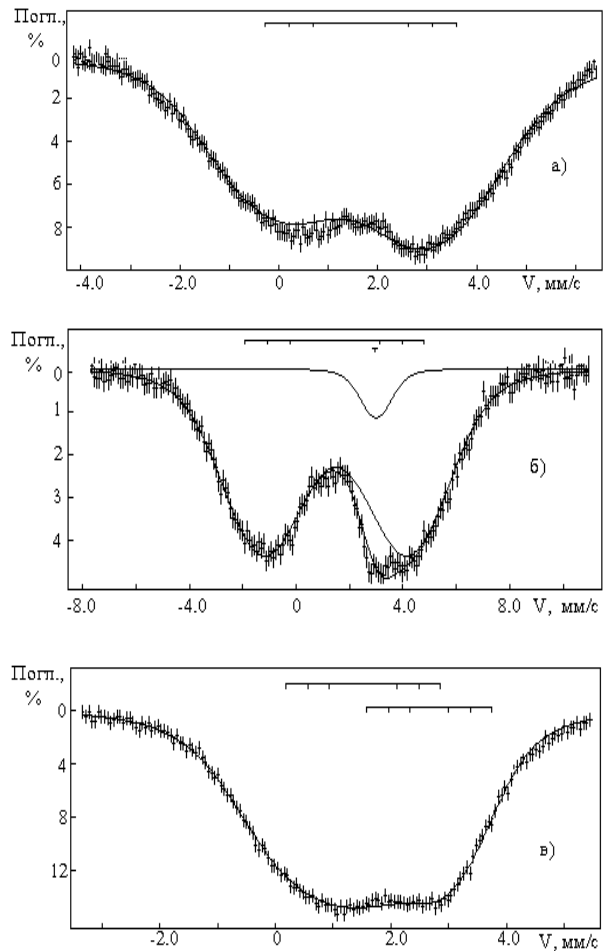


Рис. 3. ЯГР спектри поглинання сплавів $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ при $T = 80 \text{ K}$: а - $\text{TiCo}_{1,7}\text{Sn}$; б - $\text{TiCo}_{1,4}\text{Sn}$; в - TiCoSn .

В досліджуваних сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ магнітним моментом володіють тільки атоми кобальту. Якщо прийняти до уваги, що найближчі відстані між атомами кобальту в $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($3,00 \text{ \AA}$) перевищують відстані Co-Co в металевому кобальті ($2,51 \text{ \AA}$), то магнітне упорядкування в сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$, очевидно, викликано непрямыми обмінними взаємодіями, які мають далекодіючий характер. Такі взаємодії можуть здійснюватися через поляризацію електронів провідності і призводити до появи ефективних магнітних полів на ядрах немагнітних атомів олова [8]. Додатний знак $H_{\text{еф}}$ на ядрах Sn^{119} в TiCo_2Sn свідчить про те, що спінова густина

Таблиця 1

Сплав	Параметри ЯГР-спектрів Sn^{119} в $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x=0,0...1,0$)							
	$T = 295 \text{ K}$				$T = 80 \text{ K}$			
	Sn (1)		Sn(2)		Sn(1)		Sn(2)	
δ , мм/с	$H_{\text{еф}}$, кЕ	δ , мм/с	$H_{\text{еф}}$, кЕ	δ , мм/с	$H_{\text{еф}}$, кЕ	δ , мм/с	$H_{\text{еф}}$, 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)

Ізомерні зсуви (δ) визначали відносно SnO_2 .

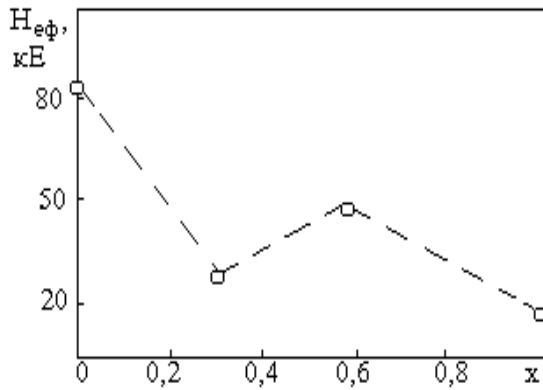


Рис.4. Залежність $H_{\text{эф}}$ (x) на ядрах Sn (1) для сплавів $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ при $T = 80$ К.

створюється електронами провідності, скоріш за все, в зовнішніх s-оболонках атомів олова.

Згідно результатів 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 в порівнянні 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 в порівнянні з TiCo_2Sn .

Висновки

В сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0,6$ і $1,0$) виявлено два типи атомів олова Sn(1) і Sn(2), які розміщені в

кристаллографічних пірамідах і тетраедричних вакансіях і яким відповідають ізомерні зсуви 1,52 - 1,56 мм/с і 2,99 мм/с. Більше значення ізомерного зсуву для атомів Sn(2) порівняно з атомами Sn(1) свідчить про більшу зарядову густину s- електронні на ядрах Sn(2), що може бути викликане зростанням ступеня ковалентності хімічних зв'язків. Магнітне упорядкування у сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ пов'язано з непрямыми обмінними взаємодіями через поляризацію електронів провідності, які, в свою чергу, приводять до появи $H_{\text{эф}}$ на ядрах немагнітних атомів олова. Додатний знак $H_{\text{эф}}$ на ядрах Sn^{119} в $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ свідчить про те, що спінова густина створюється електронами провідності в зовнішніх оболонках олова. Зменшення кількості атомів Co в TiCoSn в порівнянні з TiCo_2Sn призводить до перерозподілу електронів між атомами Co і створює більшу заповненість 3d-зони в TiCoSn .

Юр'єв С.О. – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри загальної фізики Інституту прикладної математики та фундаментальних наук;

Ющук С.І. - професор, д.т.н., професор кафедри загальної фізики Інституту прикладної математики та фундаментальних наук;

Мокляк В.В. – д.ф.-м.н., старший науковий співробітник, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок;

Гончар Ф.М. - к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри загальної фізики Інституту прикладної математики та фундаментальних наук;

Горіна О.М. – к.п.н., доцент кафедри загальної фізики Інституту прикладної математики та фундаментальних наук;

Ониськів Б.Б. - магістр, звідувач сектору.

- [1] K. Endo, A. Shinogi, I. Vincze, J. Phys. Soc. 40, 674 (1976) (DOI: 10.1103/PhysRevB.3.1637).
- [2] Andrey Kosinsky, Ole Bjor Karsen, Magnus H. Sorby, Metallurgical and materials transactions E 3(4), 329 (2016) (DOI: 10.1007/s40553-016-0098-5).
- [3] R.V. Skolozdra, Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Horelenko, Ye.T. Terletskaaya, Solid state physics 32, 2650 (1990).
- [4] S.A. Yuryev, S.I. Yushchuk, R.V. Skolozdra, A.M. Horyn, Magnetic Materials and Application Conference EMMA '93 (KOSICE, 1993). P. 225.
- [5] E. Uhl, Journ. Magnet and Magnetic Mater. 25(2), 221 (1981) (DOI: 10.1016/0304-8853(81)90123-2).
- [6] S.I. Yushchuk, S.A. Yuryev, R.V. Skolozdra, Yu.V. Stadnyk, II Conference on nuclear-spectroscopic research of superfine interactions (Grozny, 1987). P. 47.
- [7] Yu. Stadnyk, L. Romaka, A.M. Horyn, A. Tkachuk, P. Rogl, Journal of Alloys and Compounds 387, 251 (2005) (DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.06.052).
- [8] S.I. Yushchuk, S.A. Yuryev, V.A. Trukhtanov, Magnetic fields on atom in ferrites (Publishing house of National University "Lviv Plytechnic", Lviv, 2010).
- [9] V.V. Chekin, Mössbauer spectroscopy of iron, gold and tin alloys (Publishing house Energoizdat, 1981).

S.O. Yuryev¹, S.I. Yushchuk¹, V.V. Moklyak², F.M. Gonchar¹,
O.M. Gorina¹, B.B. Onyskiv³

Peculiarities of Crystal Structure and Superfine Interactions in Alloys Ti-Co-Sn

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, s.o.yuryev@gmail.com

²Institute of Metal Physics, National Academy of Science, Kyiv, Ukraine, myvmcy@gmail.com

³Ivano-Frankivsk Scientific Research Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine, Ivano-Frankivsk, Ukraine, s.o.yuryev@gmail.com

Alloys with general formula $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) were produced by way of sintering primary components – pure metals in an argon atmosphere. The alloys were homogenized by annealing in the evacuated quartz vessel at $T = 1070$ K during 500 h. X-ray diffraction analysis confirmed single-phased condition of all samples.

Nuclear gamma resonance (NGR) analysis was made at $T = 295$ and 80 K using radiation source $\text{BaSn}^{119}\text{Sn}$. It was established, that Sn atoms in samples with $x = 0.6$ and 1.0 are in two crystallographic positions, pyramids (1) and tetrahedrons (2) to which isomer shifts correspond (relative to SnO_2 1.52 - 1.65 mm/s for Sn(1) and 2.99 mm/s for Sn(2)). Zeeman splitting for Sn(1) in TiCo_2Sn takes place at $T = 295$ and 80 K, and for compositions with $x = 0.3 - 1.0$ at $T = 80$ K only. For Sn(2) it is noted only in alloy TiCoSn at $T = 80$ K. The conclusion has been made on the reason of formation of effective magnetic fields on non-magnetic tin atoms nuclei.

Keywords: Heusler phases, nuclear gamma resonance, magnetic field, isomeric shift.