

УДК 538.214 : 548.736.4

© 1990

## ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ НА МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ ГЕЙСЛЕРА $Me'Co_{2-x}Sn$ ( $Me' = Ti, Zr, Hf$ )

Р. В. Сколоздра, Ю. В. Стаднык,  
Ю. К. Гореленко, Е. Э. Терлецкая

Изучены магнитные и электрофизические свойства фаз Гейслера  $Me'Co_{2-x}Sn$  ( $Me' = Ti, Zr, Hf$ ). Показано, что твердые растворы вычитания образуются при  $x=0-1$ ,  $x=0-0.6$ ,  $x=0-0.5$  для  $Me' = Ti, Zr$  и  $Hf$  соответственно. Все сплавы характеризуются ферромагнитным упорядочением, в парамагнитной области их зависимость  $\chi(T)$  соответствует закону Кюри—Вейсса. При увеличении  $x$   $T_c$  и  $\Theta_p$  уменьшаются. На основании анализа магнитных свойств сделан вывод, что соединения  $Me'Co_{2-x}Sn$  являются гейзенберговскими ферромагнетиками. Рост числа вакансий структуры приводит к неустойчивости вакансионных соединений  $Zr$  и  $Hf$ . Предположено, что увеличение значений  $\rho$  и  $\alpha$  фаз  $ZrCo_{2-x}Sn$  с повышением  $x$  связано не только с вакансиями, но и с образованием ковалентной составляющей связи.

Фазы Гейслера (соединения структурного типа  $MnCu_2Al$ , пространственная группа (ПГ)  $Fm\bar{3}m$ ,  $a \approx 0.6$  нм) образуют многочисленный класс соединений состава  $Me'Me''X$ , где  $Me'$ ,  $Me''$  — переходные или редкоземельные металлы;  $X$  —  $p$ -элементы III—V групп периодической системы. В фазах, содержащих марганец ( $Me' = Mn$ ), проявляется магнитное упорядочение, обусловленное непрямым обменным взаимодействием между атомами  $Mn$  [1]. Ферромагнетизм соединений марганца усиливается, если вторым компонентом является железо или кобальт. Соединения  $Me'Co_2Sn$ , где  $Me' = Ti, Hf, Zr, V, Nb$ , характеризуются магнитным упорядочением, обусловленным наличием магнитных моментов на атомах кобальта [2, 3]; соединения  $Me'Ni_2Sn$  — парамагнетики Паули.

Структурный тип фаз Гейслера ( $MnCu_2Al$ ) является сверхструктурой к типу  $Fe_3Si$ . Их структуру также можно условно представить как плотнейшую кубическую упаковку из атомов  $Me'$  или  $X$ , тетраэдрические вакансии которой заняты атомами  $Me''$ , октаэдрические — атомами  $X$  или  $Me'$ .

В настоящее время существуют различные представления о природе обменного взаимодействия в фазах  $Me'Co_2X$ , не содержащих марганца. Ближайшие межатомные расстояния  $Co-Co$  приблизительно равны 0.3 нм и превышают на 20 % расстояния  $Co-Co$  в чистом кобальте, где реализуется прямое обменное взаимодействие. В работе [4] при исследовании магнитных свойств сплавов  $Me'Co_2Al$  сделан вывод о зонном магнетизме, так как магнитные моменты  $\mu_z^2$ , рассчитанные из эффективных магнитных моментов  $\mu_{эф}$ , превышают магнитные моменты  $\mu_z$ , полученные экспериментальным путем. Согласно [5], в фазах  $Me'Co_2Sn$  осуществляется обменное взаимодействие, описываемое в рамках модели РККИ. Однако магнитные свойства фаз  $Me'Co_2Sn$  в парамагнитном состоянии не исследовались.

Кроме соединений  $Me'Me''Sn$ , в соответствующих системах образуются соединения  $Me'Me''Sn$ . Станниды  $TiCoSn, TiNiSn, ZrNiSn, HfNiSn$  имеют кристаллическую структуру типа  $MgAgAs$ , которую можно рассматривать

как производную от типа  $MnCu_2Al$ , полученную путем удаления половины атомов  $Me''$  с упорядоченным размещением тетраэдрических вакансий. В этих соединениях, несмотря на металлические компоненты, существует диэлектрическая щель шириной  $\sim 0.1$  эВ, важную роль в образовании которой играют вакансии структуры [6, 7]. Фазы  $ZrCoSn$  и  $HfCoSn$  имеют другую структуру (тип  $ZrNiAl$ ) и характеризуются металлическими свойствами, как и фазы  $Me'Ni_2Sn$  [8, 9]. Соединения  $Me'CoSn$  и  $Me'Ni_2Sn$  являются парамагнетиками Паули, кроме  $TiCoSn$ , температурная зависимость магнитной восприимчивости которого соответствует закону Кюри—Вейсса, а ниже 135 К оно становится ферромагнитным.

Таким образом, при составах  $Me'Me''Sn$  в зависимости от кристаллической структуры и второго компонента образуются два типа соединений — полупроводники  $Me'NiSn$  и металлы  $Me'CoSn$ . В ряду  $Me'Ni_2Sn$ — $Me'NiSn$  структура второй фазы соответствует удалению половины атомов  $Ni$  из  $Me'Ni_2Sn$ , в  $Me'Co_2Sn$ — $Me'CoSn$  ( $Me' = Zr, Hf$ ) образуется совершенно новая структура типа  $ZrNiAl$ . Следует отметить, что между родственными фазами  $Me'Ni_2Sn$  и  $Me'NiSn$  нет заметной растворимости. Образуются ли твердые растворы составов  $Me'Co_{2-x}Sn$ , неизвестно. Исследование таких твердых растворов в случае их образования может внести дополнительные данные о природе магнетизма фаз Гейслера, так как по мере роста  $x$  уменьшается число магнитных атомов кобальта, а следовательно, и число магнитных соседей; вместе с тем в связи с образованием вакансий несколько сжимается кристаллическая решетка. С другой стороны, можно проследить влияние образования вакансий структуры  $Me'Co_{2-x}Sn$  на электрокинетические свойства и путем экстраполяции свойств до состава  $Me'CoSn$  по аналогии определить, не является ли появление диэлектрической щели в  $Me'NiSn$  только следствием наличия тетраэдрических вакансий.

Для исследования были выплавлены образцы сплавов составов  $Me'Co_{2-x}Sn$  ( $Me' = Ti, Zr, Hf, x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0$ ). Сплавы получены сплавлением чистых компонентов (содержание основного металла не менее 99.9 мас. %) в электродуговой печи в атмосфере аргона, после чего отжигались при 1070 К на протяжении 500 ч. Масса сплавов практически не отличалась от исходной шихты. Фазовый состав определялся при помощи рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометров ДРОН-2.0 и НСГ-4А. Намагниченность измеряли на вибромагнетометре в полях напряженностью до 0.9 МА/м, магнитную восприимчивость — методом Фарадея в интервале 78—900 К. Удельное электросопротивление

Магнитные и электрофизические характеристики сплавов  $Me'Co_{2-x}Sn$

Состав	$\alpha$ , нм с, нм	$\mu_s/Co$ , $\mu_B$	$T_0$ , К	$\mu_{\phi}/Co$ , $\mu_B$	$\theta_p$ , К	$\mu_s^p/Co$ , $\mu_B$	$\rho \cdot 10^5$ , Ом · м (293 К)	$\alpha$ , мкВ/К (293 К)
$TiCo_2Sn$	0.6067	1.28 1.06*	374 372*	1.99	364	1.23	2.4	-24.4
$TiCo_{1.7}Sn$	0.6000	0.68	218	1.51	197	0.81		
$TiCo_{1.4}Sn$	0.5996	0.38	160	1.56	160	0.85		
$TiCoSn$	0.6003	0.35	135	1.53	153	0.82	3.8	-28.5
$ZrCo_2Sn$	0.6227	0.80 0.80*	468 468*	1.81	424	1.07	2.8	-14.6
$ZrCo_{1.7}Sn$	0.6198	0.58	390	1.22	386	0.58	4.2	-10.0
$ZrCo_{1.4}Sn$	0.6197	0.60	295	1.35	300	0.68	8.1	-38.5
$ZrCoSn$	0.7133 0.3571		Парамагнетик Паули				4.8	0.5
$HfCo_2Sn$	0.6215	0.82 0.80*	450 460*	1.68	444	0.95	1.6	-17.0
$HfCo_{1.7}Sn$	0.6203	0.93	405	1.80	418	1.06		
$HfCo_{1.5}Sn$	0.6185	0.68	322	1.47	348	0.78		
$HfCoSn$	0.7140 0.3527		Парамагнетик Паули				1.7	-8.3

\* По [7, 8].

и дифференциальная термодэс определялись по такой же методике, как в [10]. Все необходимые расчеты по определению кристаллографических и магнитных характеристик выполнены на ЭВМ СМ-4 по соответствующим программам.

Рентгеноструктурное исследование сплавов показало, что область гомогенности твердых растворов включает составы с  $x=0-1.0$  для  $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ,  $x=0-0.6$  для  $\text{ZrCo}_{2-x}\text{Sn}$  и  $x=0-0.5$  для  $\text{HfCo}_{2-x}\text{Sn}$ . При увеличении  $x$  период  $a$  заметно уменьшается до  $x=0.3$ , дальше изменение периода  $a$  незначительное (см. таблицу). Твердые растворы  $\text{Me}'\text{Co}_{2-x}\text{Sn}$ , как и фазы  $\text{Me}'\text{Co}_2\text{Sn}$ , магнитоупорядоченные, насыщение намагниченности достигается для всех сплавов в полях выше 0.48 МА/м; зависимости намагниченности насыщения от температуры  $\sigma_s(T)$  для некоторых образцов показаны на рис. 1. Магнитные характеристики сплавов представлены в таблице. Значения магнитных моментов  $\mu_s$ , полученных экстраполяцией

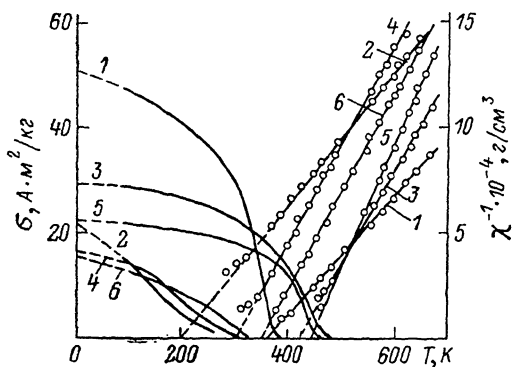


Рис. 1. Температурные зависимости  $\sigma_s$  и  $\chi^{-1}$  сплавов  $\text{Me}'\text{Co}_{2-x}\text{Sn}$ .

1 —  $\text{TiCo}_2\text{Sn}$ , 2 —  $\text{TiCo}_{1.5}\text{Sn}$ , 3 —  $\text{ZrCo}_2\text{Sn}$ , 4 —  $\text{ZrCo}_{1.5}\text{Sn}$ , 5 —  $\text{HfCo}_2\text{Sn}$ , 6 —  $\text{HfCo}_{1.5}\text{Sn}$ .

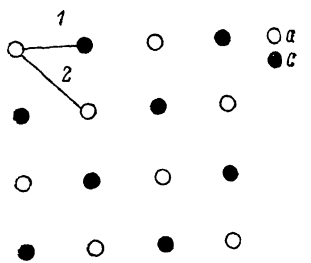


Рис. 2. Сетка из атомов Co в структуре  $\text{TiCo}_2\text{Sn}$  и расстояния Co—Co.

$\sigma(T)$  к 0 К, и точки Кюри  $T_c$  фаз  $\text{Me}'\text{Co}_2\text{Sn}$  почти совпадают с литературными данными. В высокотемпературной области образцы являются парамагнетиками с зависимостью  $\chi(T)$ , соответствующей закону Кюри-Вейсса (рис. 1). Следует отметить отклонение зависимости  $\chi^{-1}(T)$  выше 700 К от линейной, причем в этой области температур магнитная восприимчивость зависит от напряженности поля, что указывает на выделение ферромагнитной фазы.

В сплавах  $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$  с увеличением  $x$  точки Кюри и магнитные моменты на атом Co уменьшаются, причем наиболее сильное уменьшение  $\mu_s$  наблюдается до  $x=0.6$ ; при дальнейшем увеличении  $x$  уменьшение  $\mu_s$  значительно меньше. С ростом  $x$  также уменьшаются парамагнитные точки Кюри  $\Theta_p$ , однако эффективные магнитные моменты в сплавах, начиная с  $x=0.3$ , фактически не меняются. Для  $\text{TiCo}_2\text{Sn}$  магнитный момент  $\mu_s^p$ , рассчитанный из  $\mu_{s\phi}$  ( $\mu_s^p = 1 + \sqrt{1 + \mu_{s\phi}^2}$ ), равен экспериментальному значению  $\mu_s$ , что свидетельствует о локализованных моментах и гейзенберговском типе ферромагнетизма. С другой стороны, наблюдаемое расхождение между  $\mu_s^p$  и  $\mu_s$  в сплавах с  $x \geq 0.3$  говорит о зонном магнетизме. Однако с ростом  $x$  число атомов Co в структуре уменьшается и увеличиваются средние межатомные расстояния, что не должно способствовать возникновению зонного магнетизма, а, наоборот, должно уменьшать величину обменного взаимодействия, что в действительности и наблюдается, так как  $T_c$  и  $\Theta_p$  уменьшаются.

В соединении  $\text{TiCo}_2\text{Sn}$  межатомные расстояния Co—Co составляют 0.3033 (1) и 0.4290 нм (2) (рис. 2). Атомы Co можно условно разделить на две позиции —  $a$  и  $c$  [5]. Наличие разных атомов в позициях  $a$  и  $c$  привело бы к другой ПГ  $F\bar{4}3m$ , как в фазах  $\text{Me}'\text{NiSn}$ , где положения  $a$

являются незаполненными. При переходе от  $\text{TiCo}_2\text{Sn}$  к упорядоченной структуре  $\text{TiCoSn}$  в последней остаются только атомы в одном положении (с), расстояния между ними составляют 0.4290 нм, т. е. имеются только большие расстояния, что не может быть причиной зонного магнетизма. Для уточнения распределения атомов в соединениях  $\text{TiCo}_2\text{Sn}$  и  $\text{TiCoSn}$  было проведено прецизионное рентгеноструктурное исследование этих соединений с использованием автоматического порошкового дифрактометра НСГ-4А и полнопрофильным анализом пиков дифрактограмм. Оказалось, что в  $\text{TiCo}_2\text{Sn}$  все атомы строго занимают свои позиции (фактор расходимости  $R=0.018$ ), а в структуре  $\text{TiCoSn}$  распределение атомов следующее (ПГ  $F\bar{4}3m$ ): 4Ti в 4 (a) 0 0 0, 4Co в 4 (c)  $1/4 1/4 1/4$ , (0.14Co + 0.14 Sn) в 4 (d)  $3/4 3/4 3/4$ , 4Sn в 4 (b)  $1/2 1/2 1/2$  ( $R=0.042$ ). Таким образом, расчет структуры  $\text{TiCoSn}$  показал, что кобальта и олова несколько больше, чем 0.333 ат. доли (0.347 ат. доли), а их избыток (0.14) находится статистически в положениях 4 (d). Такая структура является упорядоченной, как  $\text{TiNiSn}$ , но с частичным заполнением тетраэдрических вакансий атомами Co и Sn. Наличие двух сортов атомов Sn подтверждается в [11], где исследование  $\text{TiCoSn}$  методом ЯГР-спектроскопии показало наличие двух типов атомов олова. Значения  $\mu_{\text{эф}}$  свидетельствуют, что в твердых растворах  $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$  магнитный момент не меняется,

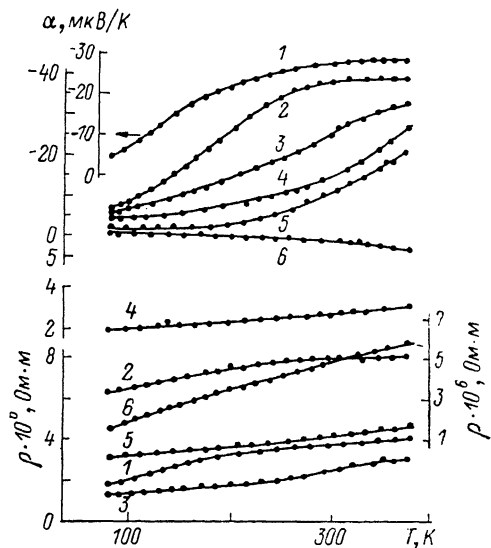


Рис. 3. Температурные зависимости  $\mu$  и  $\alpha$  сплавов  $\text{Me}'\text{Co}_{2-x}\text{Sn}$ .

1 —  $\text{TiCoSn}$ , 2 —  $\text{ZrCo}_{1.4}\text{Sn}$ , 3 —  $\text{TiCo}_2\text{Sn}$ , 4 —  $\text{ZrCo}_2\text{Sn}$ , 5 —  $\text{ZrCo}_{1.7}\text{Sn}$ , 6 —  $\text{ZrCoSn}$ .

тем не менее  $\mu_s$  уменьшается. Учитывая кристаллическую структуру граничного сплава  $\text{TiCo}_{1.14}\text{Sn}_{0.14}\text{Sn}$  и его магнитные свойства, можно предположить, что за ферромагнитное упорядочение ответственны только атомы кобальта, находящиеся на более близких расстояниях. Это атомы в положениях 4 (d) (0.14 атомов) и столько же их соседей в положении 4 (c). Остальные атомы в положении 4 (c) (0.86 атома) характеризуются магнитным моментом, но не находятся в магнитоупорядоченном состоянии. Следовательно, момент в парамагнитном состоянии присущ всем атомам Co, однако в ферромагнитное состояние переходит только часть атомов Co, чем и объясняется разница в  $\mu_s$  и  $\mu_s^p$ . Простой подсчет показывает, что если принять во всех сплавах  $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$  магнитный момент Co равным 0.82  $\mu_B$  (см. таблицу), то для сплава  $\text{TiCo}_{1.14}\text{Sn}_{0.14}\text{Sn}$   $\mu_s \approx 0.22 \mu_B/\text{Co}$  — близкое к экспериментальному значению.

Как отмечалось выше, период  $a$  для сплавов  $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$  с  $x \geq 0.3$  меняется незначительно, что может быть связано, исходя из установленного распределения атомов, с дополнительным внедрением атомов Sn в тетраэдрические вакансии.

В сплавах  $\text{ZrCo}_{2-x}\text{Sn}$  магнитный момент уменьшается с ростом  $x$ , моменты ферромагнитные  $\mu_s$  близки к моментам  $\mu_s^p$ . Слабое изменение периода  $a$  (сплавы с  $x=0.3, 0.6$ ), по-видимому, обусловлено, как и для  $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ , дополнительным внедрением в вакансии атомов олова. Близкие значения  $\mu_s$  и  $\mu_s^p$  свидетельствуют о магнитной эквивалентности всех атомов Co вследствие статистического распределения атомов Co в твердых растворах  $\text{ZrCo}_{2-x}\text{Sn}$ . Магнитные свойства сплавов  $\text{HfCo}_{2-x}\text{Sn}$  похожи

на свойства твердого раствора  $ZrCo_{2-x}Sn$ . Следует отметить некоторое увеличение магнитного момента в сплаве с  $x=0.3$  по сравнению с  $HfCo_2Sn$ .

Дальнейшее уменьшение содержания  $Co$  в  $ZrCo_{2-x}Sn$  и  $HfCo_{2-x}Sn$  приводит к распаду твердого раствора, а при  $x=1$  образуется другая, более плотноупакованная структура типа  $ZrNiAl$ .

Таким образом, проведенные в фазах  $Me'Co_{2-x}Sn$  измерения магнитных свойств в ферромагнитном и парамагнитном состояниях, их анализ свидетельствуют в пользу локализованных магнитных моментов и реализации гейзенберговского типа ферромагнетизма.

Для соединений  $Me'Co_2Sn$  и  $Me'CoSn$  и сплавов  $ZrCo_{2-x}Sn$  измерены удельное электросопротивление и дифференциальная термоэдс (78–380 K). Эти величины для всех соединений имеют высокие значения, с повышением температуры  $\rho$  сплавов увеличивается, а по модулю также растет (рис. 3). Для сплавов, характеризующихся точками магнитного упорядочения, на кривых  $\alpha(T)$  и  $\rho(T)$  наблюдаются изломы при соответствующих температурах. Для твердого раствора  $ZrCo_{2-x}Sn$  с ростом  $x$ , т. е. увеличением числа вакансий в структуре,  $\alpha$  и  $\rho$  увеличиваются, экстраполяция этих свойств к составу гипотетического соединения  $ZrCoSn$  со структурой типа  $MgAgAs$  приводит к большим значениям  $\rho$  и  $\alpha$  ( $15 \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $-80 \div -90$  мкВ/К соответственно при 300 K). Высокое значение  $\rho$  в  $ZrCo_{2-x}Sn$  недостаточно объяснить только рассеянием электронов проводимости на неупорядоченных атомах  $Co$  и образованных дефектах решетки. Оно, по-видимому, связано с образованием ковалентной связи, как в  $Me'NiSn$ , усиливающейся по мере роста числа вакансий. В связи с этим можно утверждать, что образование вакансий в фазах  $Me'NiSn$  является одной из причин диэлектризации электронного спектра. Однако в фазах  $Me'Co_{2-x}Sn$  ( $Me'=Zr, Hf$ ) такая ковалентная связь недостаточно прочная, чтобы сохранить рыхлую структуру типа  $MgAgAs$  при эквимолярном составе  $Me'CoSn$ , поэтому при этом составе образуется более плотноупакованная структура типа  $ZrNiAl$ . Как показано выше, состав соединения  $TiCoSn$  несколько отклоняется от стехиометрического вследствие избытка атомов  $Co$  и  $Sn$ , наличие которых также может стабилизировать структуру.

#### Список литературы

- [1] Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия. 1968. 328 с.
- [2] Ziebeck K., Webster P. A. // J. Phys. and Chem. Solids. 1974. V. 35. N 1. P. 1–7.
- [3] Baggio-Saitovitch E., Butz T., Vasquez A. e. a. // J. de Physique. 1976. N 12. P. 417–420.
- [4] Yoshimura K., Miyazaki R., Vijayaraghavan R. e. a. // J. Magn. and Magn. Mater. 1985. V. 53. N 3. P. 189–198.
- [5] Görlich E. A., Kmieć R., Latka K. e. a. // Phys. St. Sol. A. 1975. V. 30. N 2. P. 765–770.
- [6] Алиев Ф. Г., Брандт Н. Б., Козырьков В. В. и др. // ФНТ. 1987. Т. 12. № 5. С. 498–504.
- [7] Алиев Ф. Г., Брандт Н. Б., Козырьков В. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 11. С. 535–537.
- [8] Сколоздра Р. В., Стаднык Ю. В., Стародынова Е. Э. // УФЖ. 1986. Т. 31. № 8. С. 1258–1261.
- [9] Сколоздра Р. В., Стаднык Ю. В., Садов В. А. // Тез. докл. XI Укр. республ. конф. по неорганической химии. Киев, 1986. С. 210.
- [10] Сколоздра Р. В., Комаровская Л. П. // Изв. АН СССР, металлы. 1988. № 2. С. 214–218.
- [11] Ющук С. И., Юрьев С. А., Сколоздра Р. В., Стаднык Ю. В. // Тез. докл. II совещ. по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. Грозный, 1987. С. 47.