

PACS: 61.50.Ks

В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, В.П. Дымонт, В.И. Митюк

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА Mn_2Sb ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Исследован процесс структурного фазового превращения «тетрагональная \rightarrow кубическая + гексагональная» в сплавах $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($x \leq 0.2$) при наложении постоянного квазигидростатического давления $P = 7$ GPa и изменениях температуры термобарической обработки от 300 до 2400 К. Установлены особенности и характер структурной перестройки при указанных термобарических воздействиях.

Известно, что антимонид Mn_2Sb с тетрагональной кристаллической структурой типа Cu_2Sb (пространственная группа $P4/nmm$, C38) при воздействии высокого давления ($P = 7$ GPa) и температуры ($T = 2300$ К) испытывает структурное превращение «тетрагональная \rightarrow кубическая + гексагональная». Пространственная группа кубической фазы – $Pm\bar{3}m$ (221) [1], гексагональной – $P63/mmc$ (194) с частично заполненными марганцем бипирамидальными междуузлиями [2]. Гексагональную структуру термобарически обработанного антимонида Mn_2Sb следует рассматривать как промежуточную между типами $NiAs$ и Ni_2In , поскольку эти структуры относятся к одной и той же пространственной группе и различаются только степенью заполнения междуузлий (в первой они вакантны, во второй заполнены). Таким образом, указанное полиморфное превращение в первом приближении (не исключается небольшая вариация состава) можно описать схемой: тетрагональная (Mn_2Sb) \rightarrow кубическая (Mn_3Sb) + гексагональная ($MnSb$). После термобарической обработки двухфазное состояние при комнатной температуре является метастабильным и разрушается при нагревании выше 450 К с возвратом к исходной тетрагональной структуре.

Характерно, что если соединение Mn_2Sb в магнитном отношении представляет собой ферромагнетик со значительной намагниченностью насыщения (≈ 42 Gs \cdot cm³/g), то фазы высокого давления практически не имеют результирующего магнитного момента (≈ 1 Gs \cdot cm³/g). Это обстоятельство позволяет ис-

пользовать магнитные измерения, наряду с рентгеноструктурным анализом, для идентификации рассматриваемого превращения в P - T -координатах.

Аналогичное термобарически индуцированное превращение происходит и в ряде изоструктурных твердых растворов замещения на основе антимонида марганца при сравнительно небольших (10–15%) концентрациях замещающего элемента, например в $Mn_{2-x}Cr_xSb$ [3].

Выполненные нами рентгенографические и магнитные измерения термобарически обработанных образцов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($x \leq 0.2$) показали, что в этих сплавах происходят такие же структурные изменения. В настоящей статье сообщаются некоторые результаты проведенных измерений. В частности, на примере сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ прослежен процесс указанной структурной перестройки с последовательным увеличением температуры от 300 до 2400 К при наложении постоянного квазигидростатического давления 7 ГПа. Идентификацию реализующихся фаз производили методами рентгенографии и магнитометрии. При этом использование магнитных измерений для цинксодержащих твердых растворов на основе антимонида марганца при малых содержаниях цинка, для которых характерно низкотемпературное магнитное фазовое превращение ферримагнетик–антиферромагнетик ($\Phi \leftrightarrow A\Phi$), оказалось весьма информативным, так как позволяло по виду кривых $\sigma = f(T)$ четко фиксировать присутствие и относительное количество в образцах исходной тетрагональной фазы (рис. 1).

В работе исследовали поликристаллические образцы. Образцы сплавов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0 \leq x \leq 0.2$) получали методом прямого сплавления порошков исходных компонентов по технологии, апробированной ранее при синтезе антимонидов марганца. Необходимые расчетные количества компонентов в алундовых тиглях, помещенных в вакуумированные до 10^{-1} Па кварцевые ампулы, сплавливали в однозонной печи сопротивления с постепенным повышением температуры до 1400 К. Затем следовала выдержка при этой температуре в течение 4 h и последующая закалка в холодную воду.

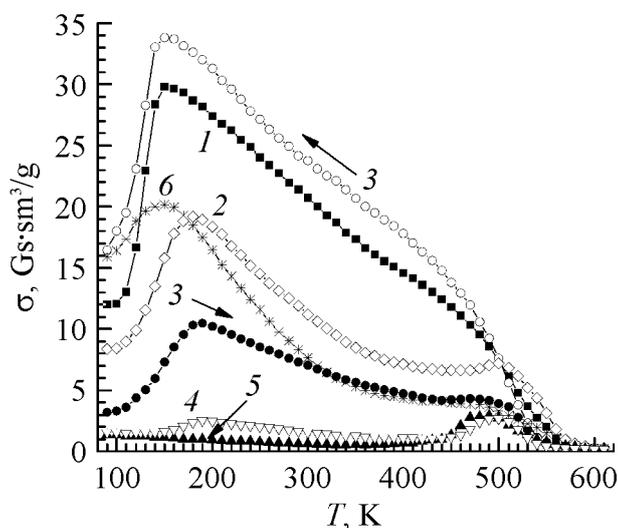


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности исходного (1) и термобарически обработанных (2–6) образцов сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ при $P = 7$ ГПа и различных температурах T , К: 1 – 290, 2 – 1300, 3 – 1800, 4 – 2100, 5 – 2300, 6 – 2400

Термобарическую обработку образцов проводили с использованием оборудования и методик, описанных в [4]. Образцы подвергали воздействию квазигидростатического давления 7 ГПа в течение 5 min при различных температурах вплоть до 2400 К.

Рентгенографический анализ выполняли с использованием программы FullProf [5] по данным, полученным при комнатной температуре на порошковом автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (Cu K_{α} -излучение, плоский графитовый монохроматор на отраженном пучке, $2\theta = 20\text{--}90^{\circ}$ с шагом 0.01° и экспозицией 5 s). Некоторые из наиболее характерных рентгенограмм приведены на рис. 2.

Температурные зависимости намагниченности получены методом Фарадея в постоянном поле 8.6 кОе при нагреве и охлаждении образца.

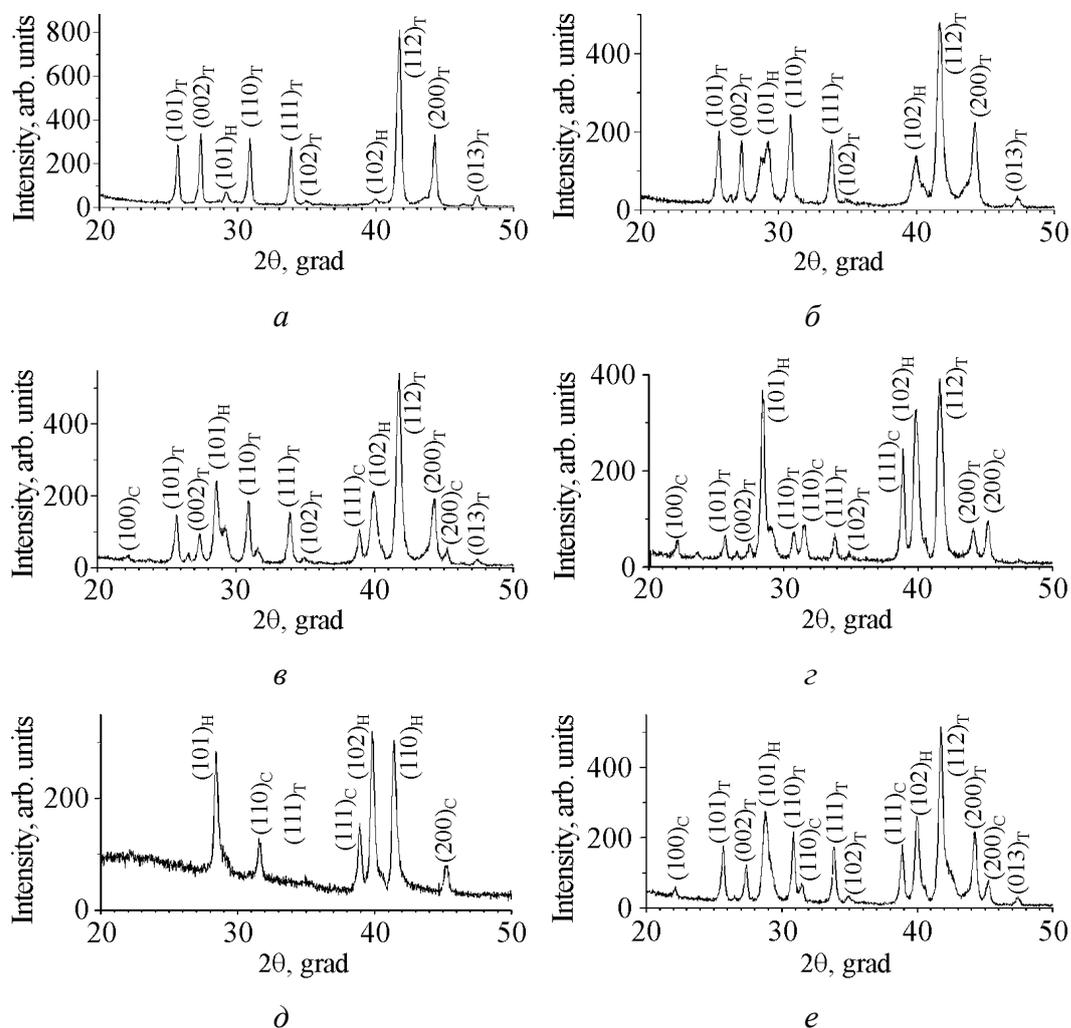


Рис. 2. Рентгенограммы исходного (1) и термобарически обработанных (2–6) образцов сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ при $P = 7$ ГПа и различных температурах T , К: 1 – 290, 2 – 1300, 3 – 1800, 4 – 2100, 5 – 2300, 6 – 2400

Отметим, что сплав $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$, объект настоящего исследования, не является строго однофазным – он включает небольшое ($\approx 5\text{--}7\%$) количество гексагональной никель-арсенидной фазы. Известно [6], что в матрице Mn_2Sb всегда содержатся зародыши фазы $MnSb$, это характерно и для соответствующих твердых растворов на ее основе. На рентгенограмме сплава при комнатной температуре и нормальном давлении (рис. 2,а), наряду с рефлексами основной тетрагональной фазы, присутствуют рефлексы слабой интенсивности гексагональной фазы. Как видно из рис. 1, кривая I , удельная намагниченность исходного сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ в низкотемпературной области испытывает резкое уменьшение, связанное со сменой магнитного порядка ($\Phi \rightarrow A\Phi$) в тетрагональной фазе типа Cu_2Sb .

При повышении температуры термобарической обработки до 1300 К количество тетрагональной фазы существенно уменьшается, о чем свидетельствует соответствующее изменение кривой $\sigma = f(T)$ (рис. 1, 2). При 1800 К вклад тетрагональной фазы (по наличию перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$) еще больше уменьшается (рис. 1, 3) и становится совсем небольшим при 2100 К (рис. 1, 4). Процесс структурной перестройки «тетрагональная \rightarrow кубическая + гексагональная» завершается при 2300 К (рис. 1, 5).

Рентгенографические данные подтверждают представленный выше характер процесса структурного превращения при термобарической обработке сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ (рис. 2). С увеличением температуры термобарической обработки от 1300 до 2300 К четко проявляется количественное перераспределение фаз в образце – сначала наблюдается существенный рост количества гексагональной фазы при уменьшении количества тетрагональной. Затем появляется новая фаза – кубическая, аналогичная Mn_3Sb [1], количество исходной тетрагональной фазы продолжает уменьшаться, и при 2300 К образец становится двухфазным – кубическая и гексагональная фазы. Параметры решетки тетрагональной и кубической фаз практически не изменяются, что свидетельствует о постоянстве их состава в процессе превращения. В то же время параметры решетки гексагональной фазы (и соответственно ее состав) изменяются существенно.

Структурное состояние термобарически обработанного сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ является метастабильным при комнатной температуре и разрушается при $T > 450$ К с возвратом к исходной тетрагональной структуре типа Cu_2Sb . Так как фазы высокого давления обладают сравнительно небольшим результирующим магнитным моментом, а намагниченность ферромагнитной фазы $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ значительна, процесс разрушения метастабильного состояния хорошо прослеживается при нагревании до температуры выше 450 К (см. циклы нагрев–охлаждение на рис. 1, 3). Рентгенограмма и вид кривой $\sigma = f(T)$ для образца, термобарически обработанного при 2400 К, свидетельствует о появлении вновь значительного количества тетрагональной фазы (рис. 1, б и 2,ж). Это объясняется тем, что при указанных термобарических условиях образец частично расплавляется и при закалке из жидкого

состояния кристаллизуется в термодинамически стабильном состоянии тетрагональной фазы.

Анализируя характер приведенных термомагнитных кривых сплава, обратим внимание на то, что в процессе термобарически индуцируемого структурного превращения при увеличении температуры обработки заметно уширяется температурный интервал магнитного фазового перехода $\Phi \leftrightarrow A\Phi$ в тетрагональной фазе. Это можно связать со снижением устойчивости кристаллической решетки тетрагональной фазы в процессе структурного превращения.

Таким образом, в настоящей работе показано, что в сплавах $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($x \leq 0.2$) при воздействии постоянного квазигидростатического давления $P = 7$ GPa и температуры до 2000 К происходит структурная перестройка «тетрагональная \rightarrow кубическая + гексагональная». Методами рентгенографии и магнитометрии исследован процесс указанной перестройки при повышении температуры термобарической обработки от 300 до 2400 К.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф07К-054).

1. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, Неорган. материалы **41**, 647 (2005).
2. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, С.Е. Кичанов, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, Материалы Межд. научн. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, **1**, 120 (2005).
3. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, Неорган. материалы **43**, 551 (2007).
4. В.М. Рыжковский, В.И. Митюк, ФТВД **17**, № 1, 137 (2007).
5. J. Rodriguez-Carvajal, Physica **B192**, 55 (1993).
6. J.D. Wolf, J.E. Hanlon, J. Appl. Phys. **32**, 2584 (1961).

В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, В.П. Димонт, В.И. Митюк

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПЛАВАХ, ЯКІ МІСТЯТЬ ЦИНК, НА ОСНОВІ АНТИМОНІДУ Mn_2Sb ПРИ ТЕРМОБАРИЧНИХ ДІЯХ

Досліджено процес структурного фазового перетворення «тетрагональна \rightarrow кубічна + гексагональна» в сплавах $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($x \leq 0.2$) при накладенні постійного квазигидростатичного тиску $P = 7$ GPa і змінах температури термобаричної обробки від 300 до 2400 К. Встановлено особливості і характер структурної перебудови при вказаних термобаричних діях.

V.M. Ryzhkovskii, V.S. Goncharov, V.P. Dymont, V.I. Mityuk

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN ZINC-CONTAINING ALLOYS
BASED ON ANTIMONIDE Mn_2Sb UNDER THE INFLUENCE
OF HOT PRESSING

The process of structural tetragonal \rightarrow cubic + hexagonal phase transformation in $Mn_{2-x}Zn_xSb$ alloys ($x \leq 0.2$) under constant quasi-hydrostatic pressure of 7 GPa application and thermobaric treatment temperature change from 300 to 2400 K has been investigated. Features and character of structural transformation under the influence of hot pressing have been determined.

Fig. 1. Temperature dependences of specific magnetization for initial (*I*) and hot-pressed (2–6) $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ samples, $P = 7$ GPa and at temperatures T , K: *I* – 290, 2 – 1300, 3 – 1800, 4 – 2100, 5 – 2300, 6 – 2400

Fig. 2. X-ray patterns for initial (*I*) and hot-pressed (2–6) samples of $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ alloy, $P = 7$ GPa and at temperatures T , K: *I* – 290, 2 – 1300, 3 – 1800, 4 – 2100, 5 – 2300, 6 – 2400