

PACS: 61.50.Ks

В.И. Митюк, В.М. Рыжковский, Т.М. Ткаченко

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РАСТВОРИМОСТЬ МЕДИ И ЦИНКА В АНТИМОНИДЕ МАРГАНЦА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА NiAs

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

*Исследовано влияние термобарической обработки ( $P = 7$  GPa,  $T = 2300$  °C) на растворимость меди и цинка в  $Mn_{1+x}Sb$  со структурой никель-арсенидного типа. Показано, что  $P$ - $T$ -обработка приводит к увеличению растворимости меди в антимониде марганца со структурой типа арсенида никеля (не более 30 ат.%) и не повышает растворимость цинка. Рост содержания меди существенно меняет магнитные характеристики (удельную намагниченность, температуру Кюри) сплавов по сравнению с характеристиками незамещенного антимонида марганца  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$ .*

### 1. Введение

Известно, что антимонид марганца  $Mn_{1+x}Sb$  со структурой типа NiAs принадлежит к фазам переменного состава ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) [1]. Атомы марганца занимают регулярные октаэдрические позиции и часть тригонально-бипирамидальных междуузлий, причем степень отклонения состава от эквивалентного и связанная с этим степень заполнения тригонально-бипирамидальных междуузлий существенно влияют на физические свойства соединения. По магнитному упорядочению  $Mn_{1+x}Sb$  ферромагнетик, но температура магнитного фазового перехода  $T_C$ , как и остальные свойства, сильно зависят от избытка марганца  $x$  и принимает значения в диапазоне 300–600 К.

Практический интерес к антимониду марганца в настоящее время сохраняется. Так, в [2] предложено оригинальное использование антимонида марганца, наряду с антимонидами других переходных металлов, в качестве материала для отрицательного электрода литиевых аккумуляторных батарей. Для расширения области практического применения получают ряды твердых растворов антимонида марганца с переходными металлами, при этом магнитные свойства растворов, как правило, существенно отличаются от свойств исходного соединения.

Ранее [3] нами получены однофазные твердые растворы антимонида марганца  $MnMe_xSb$  со структурой типа NiAs с немагнитными медью и цинком (Me – Zn, Cu). Определено, что по магнитным свойствам эти растворы отличаются от исходного антимонида марганца. Однако получить раствор с содержанием меди и цинка в антимониде марганца более 10 at.% не удалось. В связи с этим целью настоящей работы было использование термобарической технологии для увеличения содержания немагнитных компонентов в антимониде марганца в пределах фазы никель-арсенидного типа.

## 2. Эксперимент

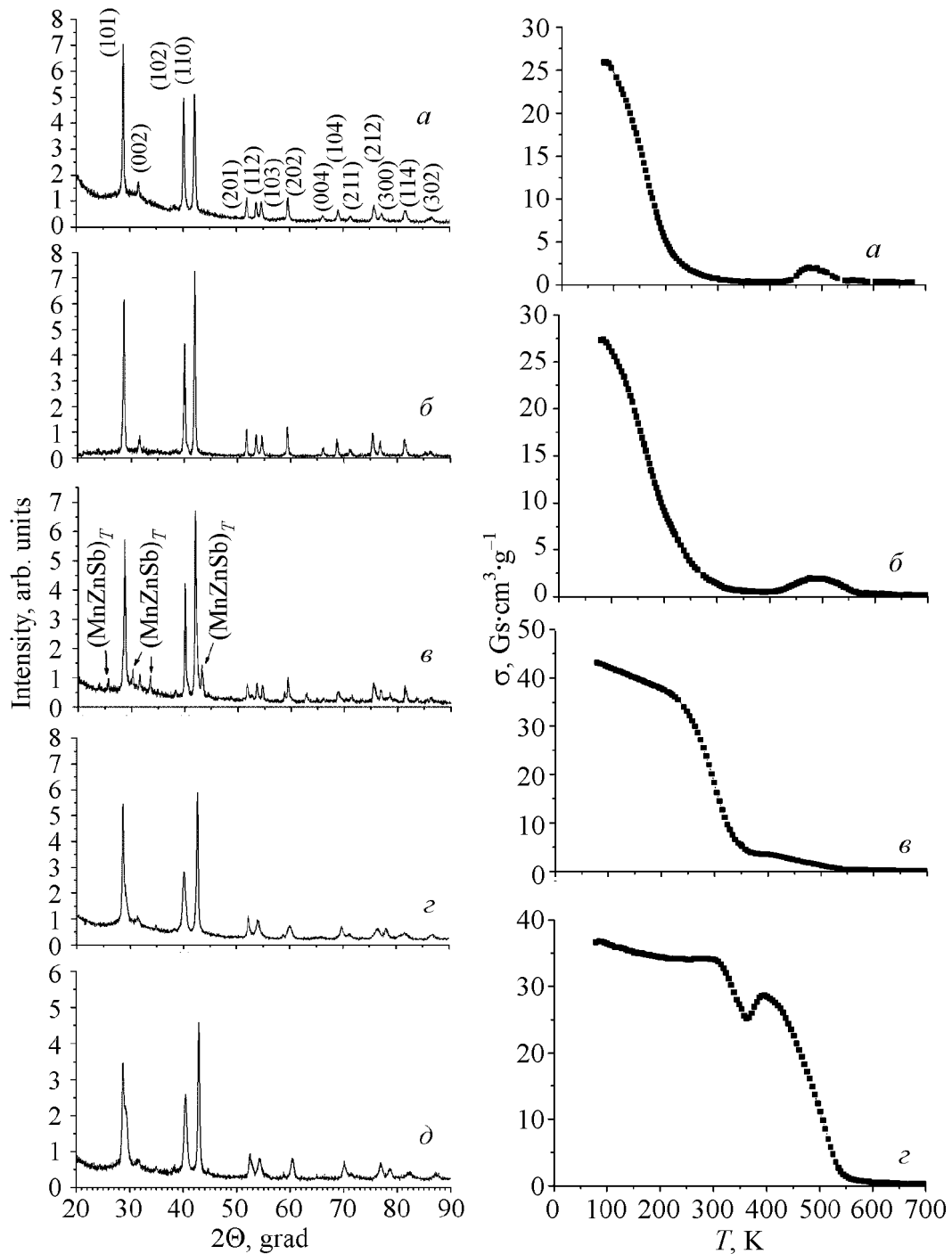
Известно, что термобарическое воздействие расширяет область однофазности в незамещенном антимониде марганца до состава  $Mn_{1.5}Sb$  [4]. Антимонид марганца данного состава был принят нами за исходный образец. Для решения поставленной в работе задачи предварительно методом прямого сплавления исходных компонент были получены первичные сплавы составов:  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$ ;  $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.1}Sb$ ;  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Zn_{0.2}Sb$ ;  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Cu_{0.2}Sb$ ;  $Mn_{1.18}Fe_{0.02}Cu_{0.3}Sb$ . Технология получения первичных сплавов была апробирована ранее в [3]. Введение в них небольших количеств железа в виде изотопа  $^{57}Fe$  обусловлено тем, что в последующем планировалось использовать образцы для выполнения мёссбауэровских измерений.

Первичные образцы указанных составов по данным рентгенографии являются многофазными. Затем первичные сплавы подвергали термобарической обработке при температуре 2300°C и постоянном квазигидростатическом давлении 7 GPa. Технология термобарической обработки и идентификации фаз в продуктах синтеза описаны в [5].

Рентгенографические измерения (рис. 1) установили, что воздействие  $T = 2300^\circ C$  и  $P = 7$  GPa в течение 5 min с последующей закалкой полученных образцов способствует возрастанию растворимости меди в антимониде марганца со структурой типа NiAs, но не приводит к возрастанию растворимости цинка. На рентгенограмме сплава состава  $Mn_{1.18}Fe_{0.02}Cu_{0.3}Sb$  проявляется несимметричность пика (101), что может свидетельствовать об искажении исходной структуры. Поэтому растворимость меди в антимониде марганца  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  мы считаем не более 30 at.%, а растворимость цинка составляет 10 at.%, т.е. такая же, как и в матрице с меньшим содержанием Mn [3].

Отсутствие влияния термобарического воздействия на растворимость цинка в матрице антимонида марганца представляется несколько неожиданным по ряду причин, в частности атомно-размерного характера, и требует дополнительных технологических экспериментов. Полученные под давлением твердые растворы являются метастабильными, нагрев выше температуры  $T \sim 450$  K разрушает фазу высокого давления. Рентгенографические измерения подтверждают этот вывод.

Проведены температурные измерения намагниченности для растворов всех составов (рис. 2). Измерения проводили в диапазоне температур 77–700 K



**Рис. 1.** Рентгенограммы термобарически обработанных  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  (*a*),  $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.1}Sb$  (*б*),  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Zn_{0.2}Sb$  (*в*),  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Cu_{0.2}Sb$  (*г*),  $Mn_{1.18}Fe_{0.02}Cu_{0.3}Sb$  (*д*)

**Рис. 2.** Температурная зависимость удельной намагниченности термобарически обработанных  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  (*a*),  $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.1}Sb$  (*б*),  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Cu_{0.2}Sb$  (*в*),  $Mn_{1.18}Fe_{0.02}Cu_{0.3}Sb$  (*г*)

в поле 8.6 kOe на установке, работающей по методу измерения пондеромоторной силы, что позволяет производить измерения при малых количествах образца. Анализ кривых намагниченности Zn- и Cu-замещенных образцов в сопоставлении с аналогичными кривыми исходного антимонида марганца  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  показал, что при замещении магнитного марганца на немагнитные медь и цинк снижения намагниченности и температуры Кюри не происходит. Напротив, для цинк- и медьсодержащих образцов  $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.1}Sb$  и  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Cu_{0.2}Sb$  наблюдается повышение температуры перехода в парамагнитное состояние (соответственно 260 и 350 K) по сравнению с незамещенным антимонидом марганца состава  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  ( $T_C = 230$  K). Причем для всех сплавов, подвергнутых термобарической обработке в высокотемпературной области (более 400 K), наблюдается значительная остаточная намагниченность, что связано с разрушением метастабильной фазы высокого давления и возвратом к исходному термодинамически стабильному состоянию. Как отмечалось, увеличить содержание цинка в твердых растворах в пределах никель-арсенидной фазы не удалось. На рентгенограмме сплава  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Zn_{0.2}Sb$ , помимо пиков основной никель-арсенидной фазы, появляются пики, соответствующие тетрагональной фазе  $MnZnSb$  (см. рис. 1,б).

### 3. Выводы

Применение термобарической обработки вызывает увеличение растворимости меди в антимониде марганца в пределах никель-арсенидной фазы до 30 at.%, но не повышает растворимость цинка. Термобарически обработанные однофазные сплавы со структурой типа NiAs являются метастабильными при комнатной температуре, а при нагреве до  $T > 450$  K разрушаются.

Относительно большие содержания немагнитного компонента – меди (до 30 at.%) – существенно изменяют магнитные характеристики (удельную намагниченность, температуру Кюри) сплавов по сравнению с характеристиками незамещенного антимонида марганца  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$ .

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф08М-136).

1. *Н.Н. Сирота*, Физико-химическая природа фаз переменного состава, Наука и техника, Минск (1970).
2. *С.М. Ionica, P.E. Lippens, J.O. Fourcade, J.-C. Jumas*, J. Power Sources **146**, 478 (2005).
3. *V.I. Mitsiuk, V.M. Ryzhkovskii, T.M. Tkachenko*, J. Alloys Compounds (to be published).
4. *В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров*, ФТВД **17**, № 2, 53 (2007).
5. *В.М. Рыжковский, В.И. Митюк*, ФТВД **17**, № 1, 137 (2007).

*В.І. Мітюк, В.М. Рижковський, Т.М. Ткаченко*

### ВПЛИВ ТЕРМОБАРИЧНОЇ ОБРОБКИ НА РОЗЧИННІСТЬ МІДІ ТА ЦИНКУ В АНТИМОНІДІ МАРГАНЦЮ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ NiAs

Досліджено вплив термобаричної обробки ( $P = 7$  GPa,  $T = 2300^\circ\text{C}$ ) на розчинність міді та цинку в  $\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}$  зі структурою нікель-арсенідного типу. Показано, що  $P$ - $T$ -обробка призводить до збільшення розчинності міді в антимоніді марганцю зі структурою типу арсеніду нікелю (не більше 30 at.%) і не підвищує розчинність цинку. Зростання кількості міді суттєво змінює магнітні характеристики (питому намагніченість, температуру Кюрі) сплавів в порівнянні з характеристиками незаміщеного антимоніду марганцю  $\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{0.02}\text{Sb}$ .

*V.I. Mitiuk, V.M. Ryzhkovskii, T.M. Tkachenko*

### THE INFLUENCE OF HOT-PRESSING TREATMENT ON SOLUBILITY OF COPPER AND ZINC IN MANGANESE ANTIMONIDE WITH THE NiAs-TYPE CRYSTAL STRUCTURE

The influence of hot-pressing treatment ( $P = 7$  GPa,  $T = 2300^\circ\text{C}$ ) on Cu and Zn solubility in  $\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}$  with the NiAs-type crystal structure has been investigated. It was shown that the  $P$ - $T$  processing leads to the increase of copper solubility in  $\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}$  with the NiAs-type crystal structure (not more than 30 at.%) and does not influence the zinc solubility. The increase of copper solubility leads to changes in magnetic characteristics of solid solution (e.g., specific magnetization, Curie point) as compared to those of unsubstituted  $\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{0.02}\text{Sb}$ .

**Fig. 1.** The X-ray analysis results for the hot-pressed  $\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{0.02}\text{Sb}$  (a),  $\text{Mn}_{1.38}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$  (b),  $\text{Mn}_{1.28}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.2}\text{Sb}$  (c),  $\text{Mn}_{1.28}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$  (d),  $\text{Mn}_{1.18}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.3}\text{Sb}$  (e)

**Fig. 2.** Magnetic measurement results for the hot-pressed  $\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{0.02}\text{Sb}$  (a),  $\text{Mn}_{1.38}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$  (b),  $\text{Mn}_{1.28}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$  (c),  $\text{Mn}_{1.18}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.3}\text{Sb}$  (d)