

PACS: 61.50.Ks

В.М. Рыжковский, В.И. Митюк

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ CuMnSb

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Исследовано влияние термобарической обработки ($P = 7$ GPa, $T = 1900$ K) на структурное состояние интерметаллического соединения CuMnSb. Показано, что P - T -обработка приводит к реализации многофазного состояния. Фазы высокого давления являются метастабильными при комнатной температуре и разрушаются при нагревании (> 600 K).

Исследование материалов различных классов в условиях воздействия высоких давлений вызывает повышенный научный и практический интерес, так как позволяет реализовать их новые структурные и магнитные состояния. В частности, в последнее время с развитием техники высоких давлений активно начали применяться в физике и химии твердого тела как термобарический синтез новых материалов, так и термобарическая обработка известных с целью приобретения ими новых особенностей физических свойств. Примером этому могут служить работы по влиянию термобарических воздействий на марганецсодержащие антимониды [1,2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния термобарической обработки на структурное состояние интерметаллического соединения MnCuSb. Известно [3], что несмотря на изоструктурность и кристаллохимическую близость крайних соединений Cu₂Sb и Mn₂Sb (тетрагональная структура типа Cu₂Sb, пространственная группа $P4/nmm$), в системе не образуются непрерывные изоструктурные твердые растворы Mn_{2-x}Cu_xSb (взаимная растворимость ограничена со стороны как Mn₂Sb, так и Cu₂Sb в 10–15%). Однако при этом в системе образуется соединение эквиатомного состава CuMnSb с кубической структурой (пространственная группа $F4-3m$) [4], что препятствует изоструктурной растворимости в ряду Mn₂Sb–Cu₂Sb. Здесь целесообразно рассматривать две подсистемы (Mn₂Sb–CuMnSb и CuMnSb–Cu₂Sb), кристаллические структуры крайних компонентов в которых различны. В этой связи воздействие термобарической обработки на сплавы представляет интерес как с точки зрения возможной перестройки их

кристаллической структуры, так и расширения области изоструктурной взаимной растворимости.

Исходные образцы сплавов получены методом прямого сплавления взятых в необходимых расчетных количествах компонентов в вакуумированных до остаточного давления $\approx 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах по технологии, апробированной ранее [3].

Термобарическую обработку проводили с использованием оборудования и методик, разработанных в ОИФТТП НАНБ. Для создания высокого давления применяли пресс ДО-137А. Термобарический синтез осуществляли с использованием контейнеров из литографского камня и графитовых нагревательных элементов в камере высокого давления с водяным охлаждением для обеспечения возможности закалки образцов, позволяющей получать давления до 10 GPa и температуры до 2300 К. Температуру внутри нагревательного элемента определяли по градуировочной кривой, построенной по точкам плавления никеля, платины, родия, молибдена и тантала, для которых известны кривые плавления как функции давления. Исходные образцы подвергали воздействию высокого (7 GPa) давления при температуре 1900 К в течение 5 min с последующей закалкой в камере.

Рентгеновские дифракционные данные получены при комнатной температуре и нормальном давлении на порошковом автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения, монохроматизированного плоским графитовым монохроматором на падающем пучке, в интервале углов $2\theta = 20\text{--}90^\circ$ с шагом 0.01° и экспозицией 3 с.

Рентгенографическая аттестация образцов показала, что соединение CuMnSb , полученное при нормальных условиях, описывается в рамках кубической структуры (пространственная группа $F4-3m$) с параметром решетки $a = 6.095 \text{ \AA}$ (рис. 1,а).

Термобарическая обработка при указанных выше условиях кардинально изменяет структурное состояние соединения. Рентгенографические данные (рис. 1,б) свидетельствуют о том, что происходит распад исходной кубической фазы, в результате чего реализуется многофазное состояние. Фазы высокого давления удовлетворительно описываются как Cu_2Sb , MnSb , Mn . Формально процесс распада может быть представлен: $2\text{CuMnSb} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Sb} + \text{MnSb} + \text{Mn}$, при этом на рентгенограмме присутствуют сравнительно небольшие рефлексы исходной кубической фазы, которые мы связываем с незавершенностью процесса ее распада по причине недостаточного времени термобарической обработки. Многофазное структурное состояние является метастабильным при комнатной температуре. Последующий нагрев образца приводит при $T > 550 \text{ K}$ к разрушению метастабильных фаз и возврату к исходной кубической кристаллической структуре (рис. 1,в). Распад при внешних воздействиях (давление, температура) соединения CuMnSb с кубической структурой на многофазное образование есть проявление его химической неустойчивости, что, с другой стороны, косвенно свидетельствует о его ограничивающей роли при реализации взаимной растворимости в ряду $\text{Mn}_2\text{Sb}\text{--Cu}_2\text{Sb}$.

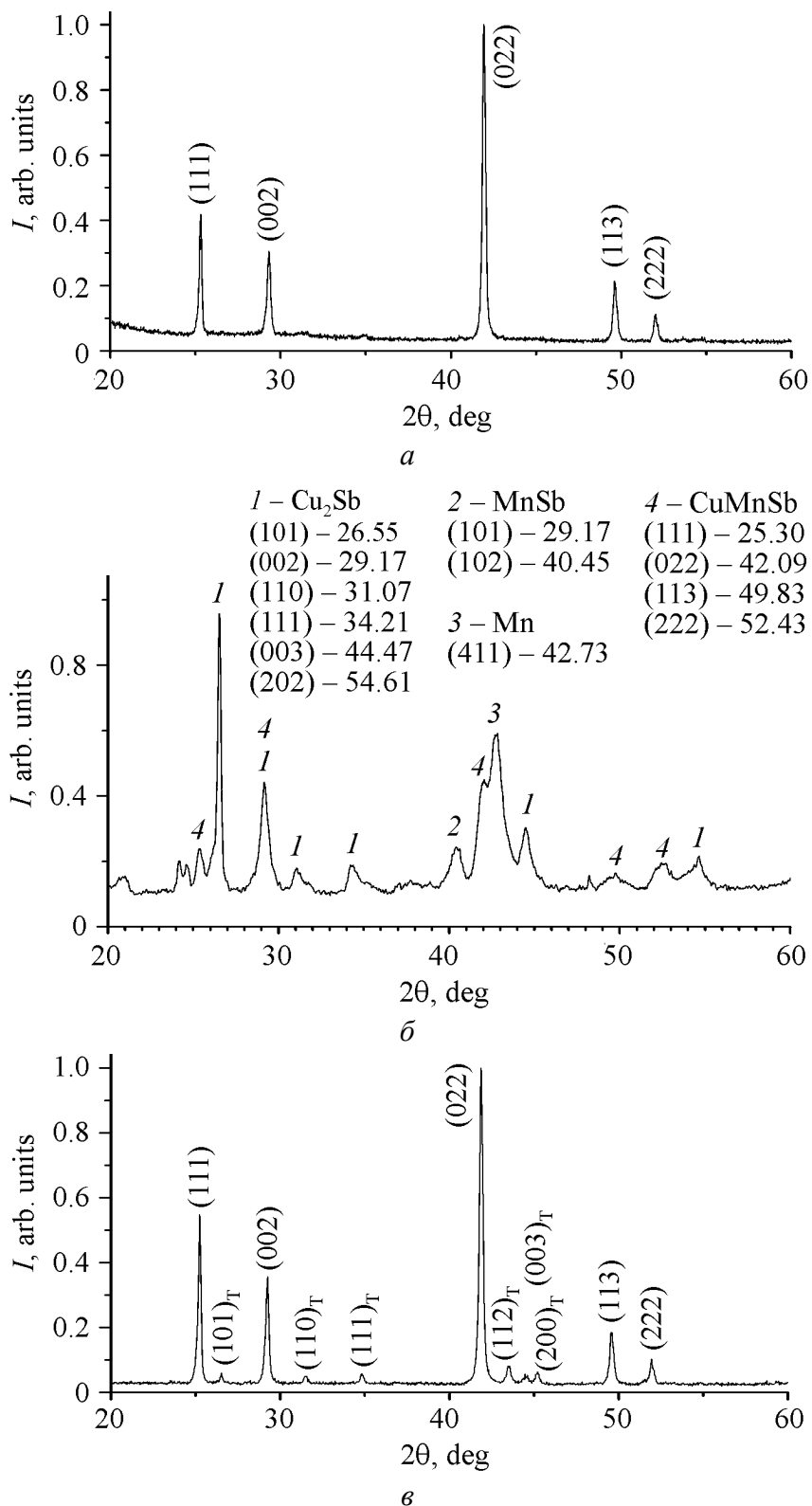


Рис. 1. Рентгенограммы соединения CuMnSb для образцов: *a* – полученного при нормальных условиях; *б* – после термобарической обработки; *в* – отожженного при 650 К после термобарической обработки

По данным [4], исходное соединение CuMnSb с кубической структурой представляет собой антиферромагнетик с $T_N = 55$ К. Однако при повышении температуры до 850 К в этом соединении отмечается появление и количественное увеличение примесной ферромагнитной никель-арсенидной фазы типа MnSb (ϵ -фаза), что фиксируется на рентгенограммах. За счет этой фазы соответствующие образцы имеют остаточную намагниченность $7\text{--}12 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ при 100 К. Следует отметить, что появление в сплавах на основе антимонида Mn_2Sb дополнительной ϵ -фазы и ее количественное перераспределение в зависимости от температуры установлено ранее в [5]. Был сделан вывод, что такой характер кристаллохимического поведения в качественном плане является общим для всех пниктидов $\text{Mn}_2(\text{A})\text{Sb}$, где А – 3d-элементы. Выявленные температурные изменения состава соединения CuMnSb соответствуют таким представлениям.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект Ф05К-052).

1. В.С. Гончаров, В.М. Рыжковский, Неорган. материалы **41**, № 5, 1 (2005).
2. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, С.Е. Кичанов, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, Материалы межд. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2005), **1**, 120 (2005).
3. В.М. Рыжковский, Н.Д. Жигadlo, З.Л. Ерофеенко, Весці АН БССР. Сер. физ.-мат. навук № 2, 79 (1988).
4. К. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 643 (1970).
5. V.M. Ryzhkovskii, N.D. Zhigadlo, I.L. Pashkovskii, Cryst. Res. Technol. **25**, 165 (1990).

V.M. Ryzhkovskii, V.I. Mitiuk

TEMPERATURE AND PRESSURE INFLUENCE ON THE STRUCTURE OF CuMnSb INTERMETALLIC COMPOUND

The thermobaric treatment ($P = 7$ GPa, $T = 1900$ K) influence on the structure of CuMnSb intermetallic compound has been investigated. It was shown that P - T -processing leads to realization of a multiphase state. The high-pressure phases are metastable at room temperature and fail at 600 K.

Fig. 1. X-ray diffractogram of CuMnSb compound for samples: *a* – obtained at normal conditions; *b* – after thermobaric processing; *c* – annealed at 650 K after thermobaric processing