

ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ Mn – Sb

В.С. Гончаров, В.М. Рыжковский

ГНУ “Институт физики твердого тела и полупроводников
Национальной академии наук Беларуси”,
ул. П. Бровки 17, 220072 Минск, Республика Беларусь
(e-mail: goncharov@ifftp.bas-net.by)

Из диаграммы состояния [1] следует, что в системе Mn – Sb существуют два соединения: MnSb и Mn₂Sb. Интерметаллическое соединение Mn₂Sb при нормальных условиях имеет тетрагональную кристаллическую структуру типа Cu₂Sb (P4/nmm, C38) и является ферромагнетиком во всем температурном диапазоне магнитного упорядочения (T_k = 550 К). Ранее нами было обнаружено, что под воздействием высокого давления и температуры в данном соединении происходит структурное превращение [2]. Однако дальнейшие исследования показали, что образец состава Mn₂Sb после термобарической обработки является неоднородным. Рентгенограмму данного образца удалось проиндексировать в рамках двухфазной модели, в которой одна фаза индексируется на основе кубической решетки с параметром ячейки $a = 4 \text{ \AA}$, вторая – на основе гексагональной решетки с параметрами $a = 4,33 \text{ \AA}$, $c = 5,61 \text{ \AA}$. Для определения химического состава данных фаз было проведено исследование влияния высокого давления и температуры на образцы составов Mn_{2+x}Sb ($0 < x \leq 2$).

В качестве исходных материалов использовали сурьму марки СО (99,99 %) и марганец электролитический (99,9 %).

Термобарическая обработка проводилась с использованием оборудования и методик, разработанных в ИФТТП НАНБ. Для создания высокого давления применялся пресс ДО-137А. Термобарический синтез осуществлялся 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 12 ГПа и температуры до 3000 К. Температура внутри нагревательного элемента определялась по градуировочной кривой, построенной по точкам плавления никеля, платины, родия, молибдена и тантала, для которых известны кривые плавления как функции

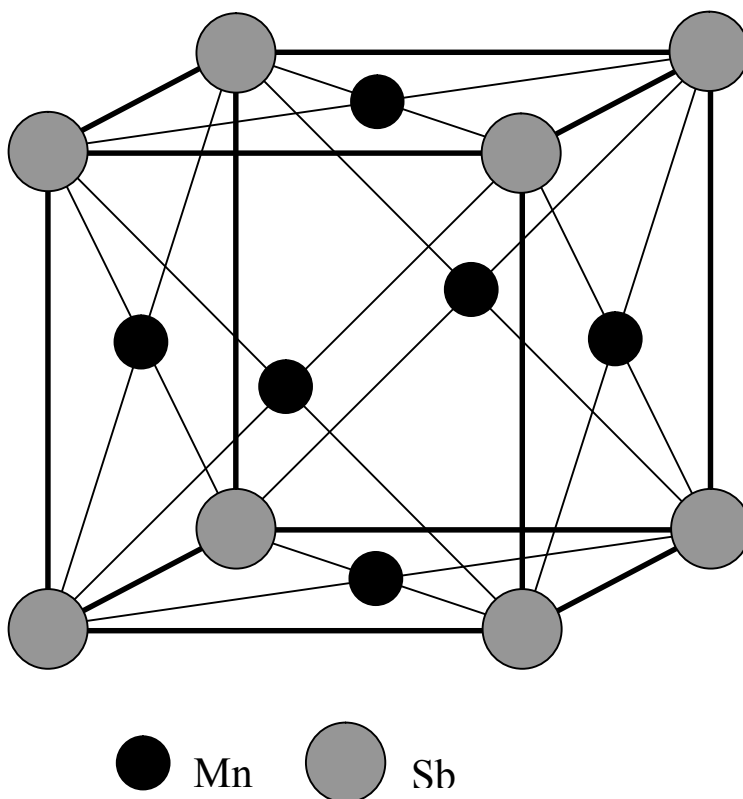


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения Mn₃Sb.

давления. Образцы подвергались воздействию квазигидростатического давления 7 ГПа в течение 10 мин при температуре 2000 К с последующей закалкой.

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 $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ с шагом $0,01^\circ$ и экспозицией 5 с.

Намагниченность измерялась методом Фарадея в поле 5 кЭ и диапазоне температур 90-600 К.

Навески исходных компонентов, взятых в необходимых соотношениях, сплавляли в однозонной печи сопротивления в алундовом тигле, помещенном в вакуумированную до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевую ампулу. Температура в печи постепенно повышалась до 1350 К с промежуточной выдержкой в течение 4 часов при 1200 К. При температуре 1350 К ампула выдерживалась еще 4 часа и закалялась в холодную воду. Полученные слитки растирались в порошок, из которого прессовались таблетки для термобарического синтеза.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы после предварительного сплавления являются двухфазными и состоят из тетрагональной фазы Mn_2Sb и марганца. Воздействие высокого давления и температуры приводит к тому, что по мере увеличения содержания марганца в образцах интенсивность рефлексов гексагональной фазы уменьшается, и для состава Mn_4Sb рефлексы гексагональной фазы отсутствуют полностью. Однако, начиная с состава Mn_3Sb , на рентгенограммах появляются рефлексы марганца, интенсивность которых растет по мере увеличения содержания марганца в образцах. Тем не менее, соотношение интенсивностей рефлексов кубической фазы при этом остается постоянным.

При обработке дифракционных данных по методу Ритвельда [3] с помощью программы FullProff [4] методом проб и ошибок установлено, что наилучшее соответствие

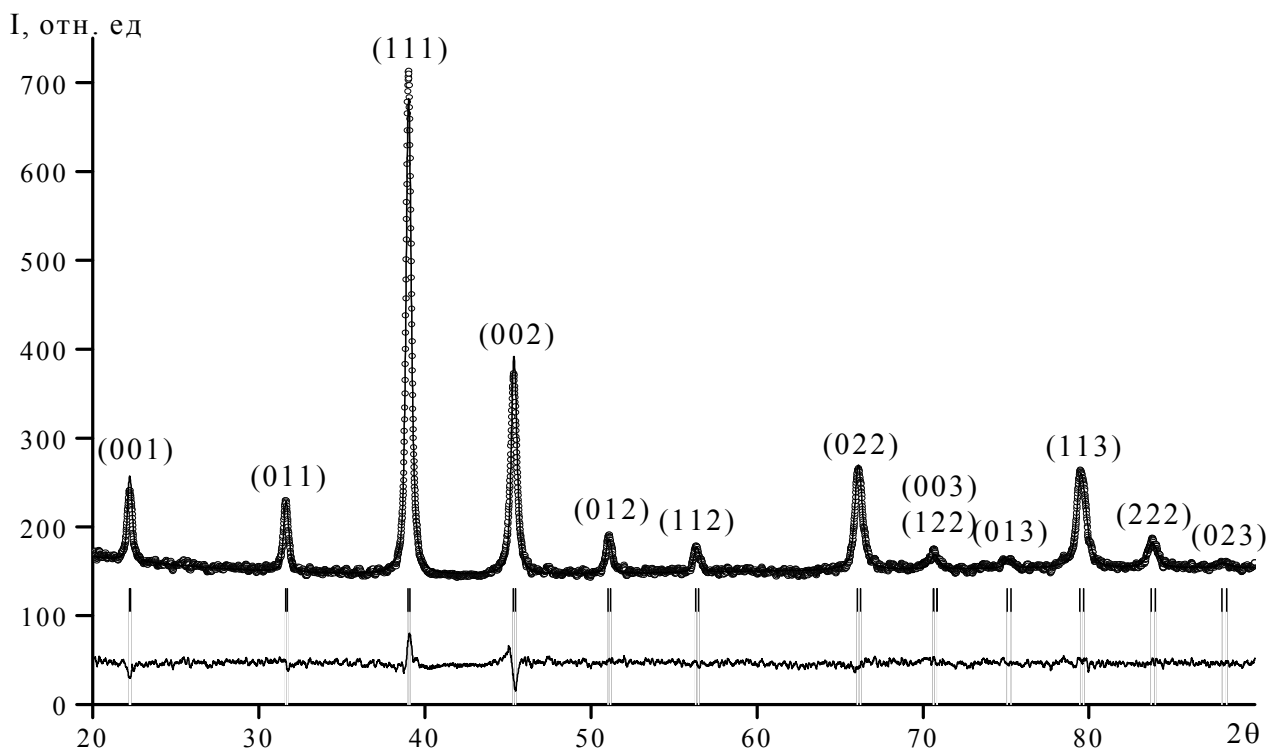


Рис. 2. Рентгенограмма соединения Mn_3Sb

экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм достигается для состава Mn_3Sb при использовании в расчете модели, в которой атомы Mn занимают положение 3(c) (0 1/2 1/2), а атомы Sb – положение 1(a) (0 0 0) пространственной группы $Rm\bar{3}m$ (221) (рис. 1).

На рис. 2 представлены точки экспериментальной рентгенограммы, вычисленный профиль, разностная кривая, положения и индексы дифракционных рефлексов. Для данного спектра уточнялся параметр решетки, который оказался равен $a = 3,998 \text{ \AA}$. При этом тепловые факторы атомов Mn и Sb фиксировались равными $B_{Mn} = B_{Sb} = 1 \text{ \AA}$. В исследуемом диапазоне межплоскостных расстояний варьирование тепловых факторов в широких пределах слабо влияет на значения структурных параметров. Фон описывался полиномом шестой степени, форма пика задавалась семью параметрами. Значение R-фактора при этом получилось равным $R = 4,36 \%$.

Наши нейтронографические измерения, выполненные на реакторе ИБР-2 (г. Дубна) подтверждают определенный рентгенографически тип кристаллической структуры Mn_3Sb .

Исследование зависимости намагниченности насыщения от температуры указывает на отсутствие в образце результирующего магнитного момента выше температуры кипения жидкого азота (рис. 3).

Аномальное увеличение намагниченности при нагреве выше 420 К связано с разрушением фазы высокого давления, а повторное измерение намагниченности насыщения разрушившегося образца свидетельствует о метастабильности фазы высокого давления. Однозначным подтверждением этого являются рентгенографические данные, согласно которым образец Mn_3Sb , отожженный при температуре 500 К в течение 20 часов, является двухфазным и состоит из тетрагональной фазы Mn_2Sb и марганца.

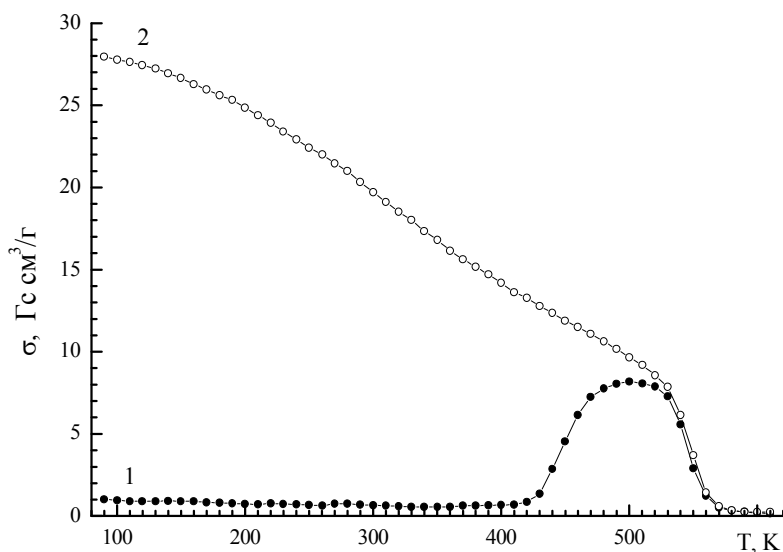


Рис. 3. Зависимости намагниченности насыщения от температуры: 1) соединения Mn_3Sb , 2) отожженного образца.

Литература:

1. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат, М. 1962. Т. 2, 1488 с.
2. В.С. Гончаров, В.М. Рыжковский. ПЖТФ, **27**, 13, 39 (2001).
3. Rietveld H.M. J. Appl. Crystallogr. **2**, 2, 65 (1969).
4. J. Rodriguez-Cravajal. Physica B: Condens. Matter. **192**, 1-2, 55 (1993).