

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 ( $P = 7 \text{ GPa}$ ,  $T = 1900 \text{ K}$ ) 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 ( $> 600 \text{ K}$ ).*

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 Cu<sub>2</sub>Sb и Mn<sub>2</sub>Sb (тетрагональная структура типа Cu<sub>2</sub>Sb, пространственная группа  $P4/nmm$ ), в системе не образуются непрерывные изоструктурные твердые растворы Mn<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb (взаимная растворимость ограничена со стороны как Mn<sub>2</sub>Sb, так и Cu<sub>2</sub>Sb 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 Mn<sub>2</sub>Sb–Cu<sub>2</sub>Sb. Здесь целесообразно рассматривать две подсистемы (Mn<sub>2</sub>Sb–CuMnSb и CuMnSb–Cu<sub>2</sub>Sb), 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.

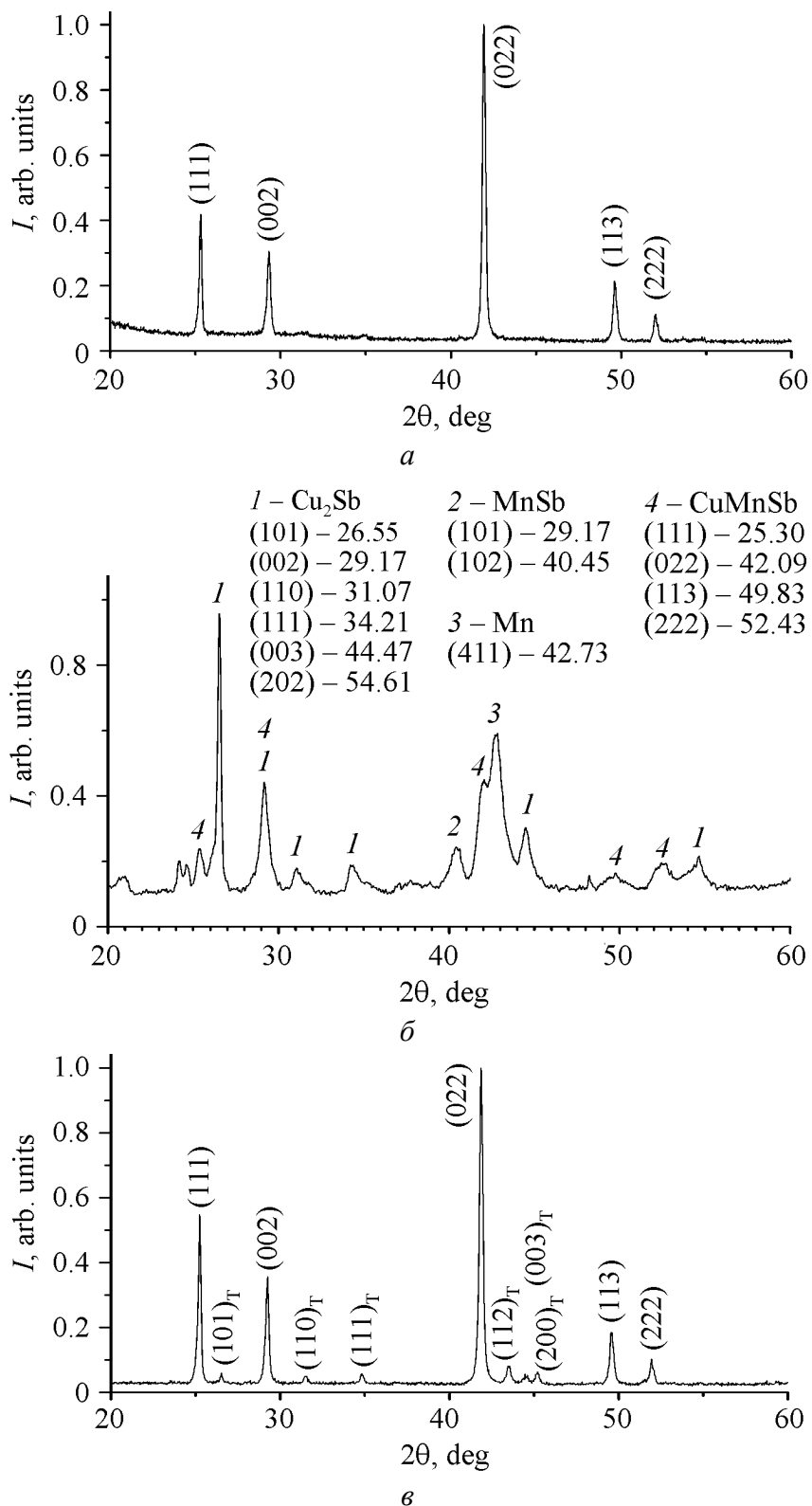
Исходные образцы сплавов получены методом прямого сплавления взятых в необходимых расчетных количествах компонентов в вакуумированных до остаточного давления  $\approx 10^{-2}$  Па кварцевых ампулах по технологии, апробированной ранее [3].

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  $0.01^\circ$  и экспозицией 3 с.

Рентгенографическая аттестация образцов показала, что соединение  $\text{CuMnSb}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ,  $\text{MnSb}$ ,  $\text{Mn}$ . 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  $\text{CuMnSb}$  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 ( $\epsilon$ -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  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  дополнительной  $\epsilon$ -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