

05;12

Структурные и магнитные изменения в антимониде марганца при термобарических воздействиях

© В.С. Гончаров, В.М. Рыжковский

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск
E-mail: dymont@ifttp.bas-net.by

Поступило в Редакцию 19 января 2001 г.

При термобарической обработке ферромагнитного антимонида марганца Mn_2Sb (7 ГПа, $T = 1800$ К) впервые получена орторомбическая фаза с параметрами решетки: $a = 0.562$ нм; $b = 0.432$ нм; $c = 0.757$ нм. При нормальных условиях фаза высокого давления является метастабильной и разрушается при нагревании выше 420 К. Характерным для нее является отсутствие результирующего магнитного момента при $T > 90$ К.

Пниктиды переходных $3d$ -элементов с химической формулой A_2B (A — $3d$ -элемент; B — Sb, As, P), к которым принадлежит соединение Mn_2Sb , кристаллизуются в одной из трех генетически близких структур — тетрагональной типа Cu_2Sb (C38), гексагональной типа Fe_2P (C22) и орторомбической типа Co_2P (C23) и обладают большим разнообразием магнитных свойств, что в значительной мере определяется их структурно-размерными характеристиками. Родственность названных структур (единая ромбоэдрическая подъячейка, два типа структурно-неэквивалентных катионных позиций, подобная координация катионного окружения аниона и др.) создает условия для их энергетически выгодных взаимных превращений как при внешних воздействиях (температура, давление), так и при изменении химического состава исходных матриц. При этом направленность процессов структурной перестройки при барических и химических сжатиях решетки, как правило, имеет вид: C38 \rightarrow C22 \rightarrow C23, что можно связать как с уменьшением молекулярного объема в этом структурном ряду [1], так и с усилением связи "металл–металл" при уменьшении межатомных расстояний [2]. Например, такая последовательность фазовых превращений отчетливо прослеживается в системе $Mn_{2-x}Co_xAs$ [2], хотя области существования фаз C38, C22 и C23 весьма подвижны и в некоторых concentra-

ционных интервалах они сосуществуют. Экспериментальные данные показывают, что в пограничных областях термодинамические условия равновесия названных родственных структур близки, что и обуславливает структурную неустойчивость (подвижность), имеющую здесь место и чувствительно реагирующую на изменения состава, химическую неоднородность, присутствие примесей-катализаторов и т. д. [3].

Интерметаллическое соединение Mn_2Sb при нормальных условиях имеет тетрагональную кристаллическую структуру типа Cu_2Sb ($P4/nmm$, C38) и является ферромагнетиком во всем температурном диапазоне магнитного упорядочения ($T_k = 550$ К). В настоящем сообщении приводятся новые результаты исследования влияния термобарических воздействий на его кристаллическую структуру и магнитные свойства.

Исследовались поликристаллические образцы Mn_2Sb с минимальным количеством сопутствующей никель-арсенидной фазы $MnSb$, полученные закалкой от высоких температур [4].

Рентгенографический анализ проводился при $T = 300$ К с использованием $Cu-K_\alpha$ излучения. Намагниченность измерялась методом Фарадея в поле 360 кА/м и диапазоне температур 90–600 К.

Образцы подвергались воздействию квазигидростатического давления 7 ГПа в течение 5 min при различных температурах (от 300 до 1800 К) с последующей закалкой, после чего проводилась их рентгенографическая и магнитометрическая аттестация.

Исходные образцы Mn_2Sb имели тетрагональную кристаллическую структуру типа Cu_2Sb (C38) с параметрами решетки: $a = 0.4075$ nm; $c = 0.6545$ nm.

Рентгенографический анализ образцов после P–T обработки показал, что воздействие давления 7 ГПа при температурах 300–1200 К не вызывает изменения кристаллической симметрии. При $T > 1200$ К на рентгенограммах появляются слабые дополнительные рефлексы, не принадлежащие исходной тетрагональной фазе, интенсивность которых при увеличении температуры обработки растет при одновременном уменьшении интенсивности рефлексов основной фазы. При $T = 1800$ К на рентгенограммах рефлексы исходной фазы с тетрагональной структурой типа Cu_2Sb уже полностью отсутствуют. Рентгенограммы полученной таким образом фазы высокого давления Mn_2Sb проиндексированы на основе орторомбической ячейки с параметрами: $a = 0.562$ nm; $b = 0.432$ nm; $c = 0.757$ nm (рис. 1).

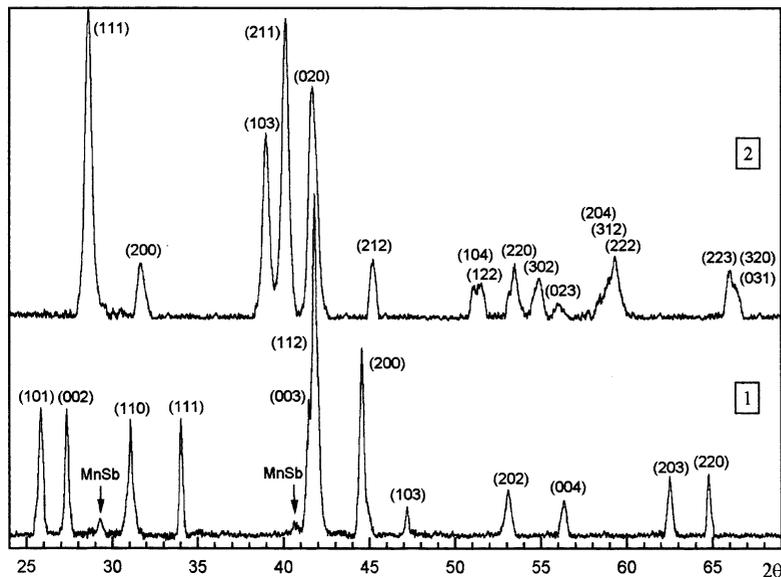


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Mn_2Sb : 1 — в исходном состоянии; 2 — после обработки давлением 7 GPa при $T = 1800$ K.

Выполненные магнитные измерения (рис. 2), с одной стороны, подтверждают рентгенографические результаты о происходящей структурной перестройке в соединении Mn_2Sb , с другой, — свидетельствуют о резком изменении при этом магнитного состояния материала. Обработка исходных образцов Mn_2Sb давлением 7 GPa при $T = 300 - 1000$ K принципиально не изменяет температурную зависимость намагниченности. Уменьшение намагниченности образцов, обработанных давлением при $T > 1200$ K, коррелирует с рентгенографическими данными об уменьшении количества исходной ферромагнитной фазы в образце и соответственно увеличении количества новой фазы высокого давления, которая по данным магнитометрии не имеет результирующего магнитного момента. Наблюдающаяся небольшая остаточная намагниченность обусловлена, по нашему мнению, примесью ($\approx 1.5\%$) сопутствующей ферромагнитной фазы MnSb.

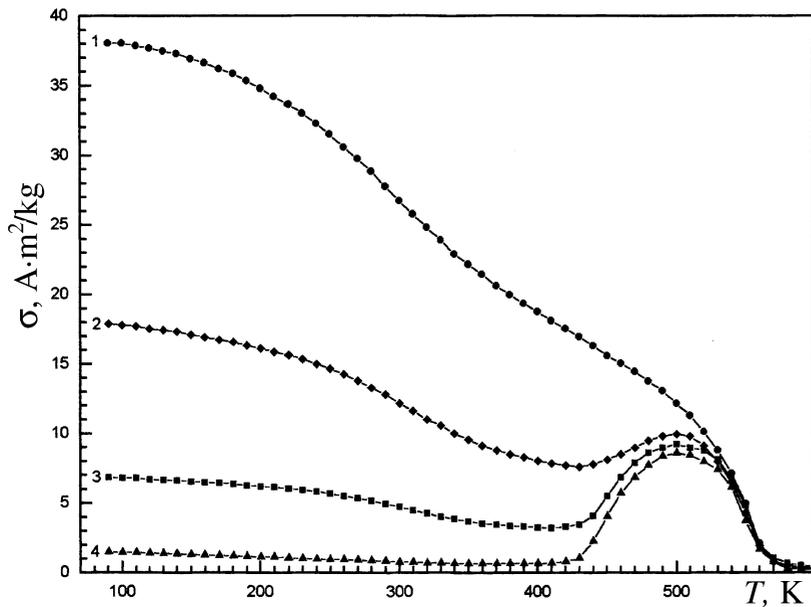


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности соединения Mn_2Sb в исходном состоянии *1* и после термобарических воздействий: *2* — $P = 7 \text{ GPa}$, $T = 1300 \text{ K}$; *3* — $P = 7 \text{ GPa}$, $T = 1550 \text{ K}$; *4* — $P = 7 \text{ GPa}$, $T = 1800 \text{ K}$.

Аномальное увеличение σ при нагреве выше 420 K связано с разрушением метастабильной фазы высокого давления и переходом образца в исходное ферримагнитное состояние с тетрагональной кристаллической структурой. Подтверждением этого являются рентгенографические данные, согласно которым образец, обработанный давлением 7 GPa при 1800 K , а затем отожженный в течение 20 h при 600 K , имеет тетрагональную структуру исходного типа.

Наличие магнитного упорядочения в фазе высокого давления Mn_2Sb и его характер могут быть установлены прямыми нейтронографическими и мессбауэровскими экспериментами, проведение которых планируется.

Работа частично поддержана Фондом фундаментальных исследований РБ.

Авторы выражают признательность В.П. Дымонту и Е.М. Некрашевич за полезные обсуждения результатов.

Список литературы

- [1] *Goodenough J.B.* // J. Solid State Chem. 1973. P. 428–447.
- [2] *Nylund A., Roger A., Senateur J.P.* et al. // Monatshefte für Chemie. 1971. Bd 102. S. 1631–1642.
- [3] *Ryzhkovskii V.M., Nekrashevich E.M., Dymont V.P.* et al. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. N 8. P. K96–K99.
- [4] *Рыжковский В.М., Дымонт В.П., Пашковский И.Л.* // Докл. АН Беларуси. 1996. Т. 40. № 2. С. 64–67.