

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 536.6;548.3;548.4

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНОЙ ФАЗЫ
В КОМПОЗИЦИОННОМ СПЛАВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА
СИСТЕМЫ $ZnSnAs_2-MnAs$

© 2019 г. С. Ф. Маренкин^{1,2,*}, П. А. Чернавский³, А. И. Риль¹,
Г. В. Панкина³, И. В. Федорченко¹, В. В. Козлов⁴

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

²Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС),
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119991 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

⁴Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

*E-mail: marenkin@rambler.ru

Поступила в редакцию 27.05.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Изучены магнитные и калориметрические свойства сплава эвтектического состава системы $ZnSnAs_2-MnAs$ в зависимости от дисперсности в температурном интервале магнитоструктурного превращения ферромагнитной фазы $MnAs$. Изменение дисперсности образцов достигнуто за счет использования различных скоростей охлаждения, измеренных с помощью терморегулирующего устройства. Скорость охлаждения в обычных условиях составляет ~ 0.05 град/с, а в закалочных условиях с использованием солевых систем с высокой теплопроводностью – ~ 90 град/с. При одновременной кристаллизации фаз, характерной для эвтектик, в условиях высоких скоростей охлаждения образуются наноразмерные (≤ 50 нм) кристаллиты $MnAs$. На кривых ДСК для закаленных образцов, в отличие от образцов, полученных в обычных условиях, тепловой эффект магнитоструктурного превращения $\alpha-\beta-MnAs$ отсутствует. Величины намагниченности и температуры Кюри показали значительные различия между закаленными образцами и образцами, приготовленными в обычных условиях. С ростом дисперсности температура Кюри возрастает до 337 К и увеличивается коэрцитивная сила.

Ключевые слова: закалка, микроструктура, температура Кюри

DOI: 10.1134/S0044457X19120080

ВВЕДЕНИЕ

В основную формулу физико-химического анализа состав–структура–свойство в 80-е гг. прошлого века академиком И.В. Тананаевым был введен фактор дисперсности [1–3]. Влияние дисперсности было показано как на объемных, так и на пленочных образцах различных веществ [4, 5]. В ряде монографий и статей разных авторов было показано, что при достижении размеров кристаллитов ~ 100 нм свойства веществ начинают резко меняться [5–16]. Исследования температурных зависимостей свойств нанобъектов вследствие их высокой активности существенно осложняются. Процессы спекания или рекристаллизации изменяют их гранулометрический состав, поэтому более объективно изучать влияние дисперсности в композициях, так как в этом случае границы раздела фаз снижают массоперенос и уменьшают возможность протекания вышеуказанных процессов [4]. Настоящая работа посвящена ис-

следованию влияния дисперсности на калориметрические и магнитные свойства сплава эвтектического состава системы $ZnSnAs_2-MnAs$ в температурном интервале магнитоструктурного превращения ферромагнитной фазы $MnAs$. Интерес к системе $ZnSnAs_2-MnAs$ обусловлен тем, что соединения группы $A^{II}B^{IV}C_2^V$, к которым относится $ZnSnAs_2$, допированные марганцем, рассматривались как разбавленные магнитные полупроводники с высокой температурой Кюри, а также в качестве перспективных материалов спинтроники [17–21].

При изучении дисперсности важной проблемой является получение нанобъектов. Обычно для этого используют высокие скорости кристаллизации перегретых расплавов, что было показано при получении наноразмерных металлических структур [22]. В нашем случае выбор эвтектического состава целесообразен. Во-первых, этот со-



Рис. 1. Слиток сплава эвтектики системы $ZnSnAs_2$ – $MnAs$.

став легче перегревается, учитывая, что в состав фаз системы $ZnSnAs_2$ – $MnAs$ входят легколетучие компоненты. Во-вторых, при кристаллизации эвтектик происходит одновременная кристаллизация образующих ее фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплав эвтектического состава системы $ZnSnAs_2$ – $MnAs$ (55 мол. % $ZnSnAs_2$, 45 мол. % $MnAs$) [23, 24] получали непосредственным сплавлением высокочистых элементов – мышьяка, цинка, олова и марганца – с общим содержанием примесей $\leq 10^{-3}$ мас. % в кварцевых графитизированных ампулах. Ампулы откачивали до остаточного вакуума 10^{-2} Па и отпайвали. Ампулы с навесками, взятыми с точностью 10^{-4} г, помещали в вертикальную печь электросопротивления с минимальным температурным градиентом (температурный градиент в зоне расположения синтетических ампул не превышал $\pm 1^\circ$). Это исключало перенос легколетучих компонентов из зоны реакции. Общий вес навесок составлял 50 г. Учитывая высокое давления паров мышьяка, был выбран следующий температурно-временной режим синтеза: нагрев до 620°C со скоростью 40 град/ч, затем нагрев до 760°C со скоростью 20 град/ч, далее скорость уменьшали до 10 град/ч и доводили до 790°C , при этой температуре ампулы выдерживали в течение 4 сут. Охлаждение ампул проводили в режиме выключенной печи. Ориентировочная скорость охлаждения при этом составляла 0.05 град/с. Образцы после синтеза представляли плотные, с минимальной пористо-

Таблица 1. Результаты определения скоростей охлаждения при использовании различных сред в диапазоне температур 850 – 550°C

Закалочная среда*	Скорости охлаждения, град/с		
	850 – 750°C	750 – 650°C	650 – 550°C
1	17	10	7
2	29	25	24
3	40	30	18
4	90	70	44

*1 – воздух, $t = 24^\circ\text{C}$; 2 – вода, $t = 20^\circ\text{C}$; 3 – расплав олова, $t = 300^\circ\text{C}$; 4 – водный раствор соляной смеси, $t = -30^\circ\text{C}$.

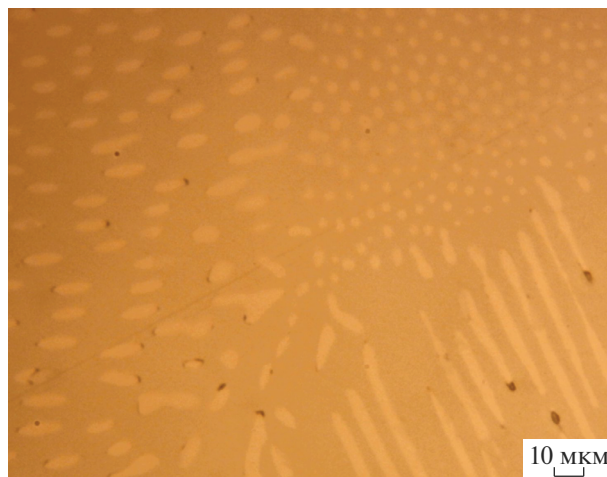


Рис. 2. Микроструктура эвтектики системы $ZnSnAs_2$ – $MnAs$.

стью слитки (рис. 1). Идентификацию синтезированных образцов проводили с помощью РФА, ДТА и микроструктурных исследований. На рис. 2 представлена микроструктура синтезированного образца, вид которой типичен для микроструктуры текстурированной эвтектики. На этих образцах были проведены эксперименты по получению композитов с наноразмерными включениями ферромагнитной фазы. Для этого были изготовлены специальной формы тонкостенные ампулы, в которых проводилась сверхбыстрая кристаллизация перегретого расплава эвтектики. В качестве закалочных сред использовали воздух, воду, расплав олова и раствор солевой смеси с высокой теплопроводностью. Для оценки скоростей охлаждения были промоделированы процессы закалки. Эксперименты проводили с помощью терморегулятора ТЕРМОДАТ с программным обеспечением, используя закалочные ампулы. Результаты экспериментов представлены в табл. 1. В предполагаемом температурном интервале (800 – 650°C) кристаллизации эвтектики $ZnSnAs_2$ – $MnAs$ наибольшую скорость охлаждения имели закалочные среды: расплав олова и раствор солевой смеси. В дальнейшем они были использованы в качестве закалочных сред.

Синтез закаленных образцов включал следующие этапы: нагрев до 850°C со скоростью 30 град/ч, последующая температурная выдержка в течение 2 ч и закалка. В качестве закалочной среды № 4 (табл. 1) использовали водный раствор солевой смеси, охлажденный жидким азотом до температуры -38°C , а в качестве закалочной среды № 3 (табл. 1) – расплав олова при температуре 300°C .

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового фазового анализа (РФА). РФА проводили в центре коллективного пользо-

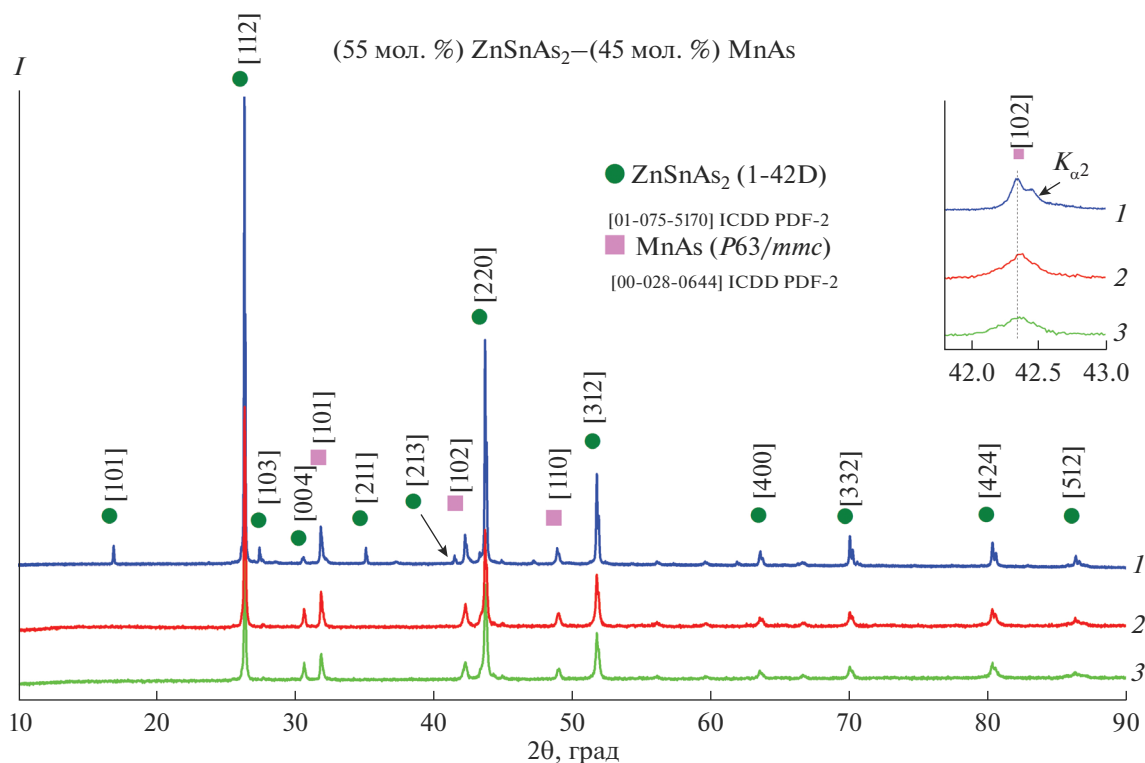


Рис. 3. Дифракционные картины образцов эвтектики системы $\text{ZnSnAs}_2\text{--MnAs}$: 1 – охлаждение в режиме выключенной печи, 2 – закалка в расплаве олова, 3 – закалка в водном растворе соляной смеси. Фрагмент дифракционной картины для пика [102] MnAs в интервале $2\theta = 42^\circ\text{--}43^\circ$.

вания ИОНХ РАН на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.1540$ нм, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА). Съемку осуществляли с шагом 0.005° в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ и выдержкой в каждой точке в течение 2 с. Обработку рентгенограмм проводили на основе базы порошковых дифрактометрических данных ICDD PDF-2 и программных сред Diffrac, Suite EVA и Topas.

Размеры нанокластеров MnAs оценивали по площади пиков из дифференциальных картин по формуле Дебая–Шеррера для всех пиков фазы MnAs, представленных на дифрактограммах. Факторы достоверности составляли: ожидаемый $R_{\text{exp}} = 3.71$, средневзвешенный $R_{\text{wp}} = 4.42$, профиля $R_p = 3.48$, $GOF = 1.19$. На рис. 3 приведены дифрактограммы трех видов образцов (описание образцов представлено в табл. 1) с выделенными фрагментами определения размеров кристаллитов MnAs: образец 1 ~5 мкм, образец 2 ~60 нм и образец 3 ~50 нм.

Измерения теплового эффекта и температурного интервала структурного перехода арсенида марганца проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра Q20 TA Instruments (США) в режиме нагрев–охлаждение от 270 до 350 К со скоростью 0.1 град/с. Погрешности измерений температуры и величины теплового эффекта составляли $\pm 1.0^\circ$ и $\pm 2\%$ соответственно.

Магнитные свойства образцов определяли с помощью установки, разработанной на основе

вибрационного магнитометра [25, 26], в интервале температур 280–400 К, вес образцов составлял 7–8 мг. Напряженность магнитного поля составляла до 0.63 Тл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Калориметрические и магнитные свойства измеренных образцов значительно отличаются и зависят от размеров кристаллитов арсенида марганца. Для образцов 1 расплав, которых был закристаллизован со скоростью ~0.05 град/с, на кривых ДСК наблюдается эндотермический эффект структурного превращения гексагональной модификации в орторомбическую модификацию MnAs (рис. 4а). Для образцов 2 и 3, закристаллизованных в закалочном режиме, на кривых ДСК тепловой эффект отсутствует (рис. 4б).

Результаты измерений магнитных свойств (табл. 2) дополняют данные ДСК. С ростом дисперсности происходит уменьшение удельной намагниченности насыщения и увеличение коэрцитивной силы (рис. 5). Этот эффект подтверждает переход от микро- к наноразмерным включениям ферромагнитной фазы в исследуемом композиционном сплаве, так как наибольшее значение коэрцитивной силы, как правило, наблюдается при достижении некоторой критической величины размера ферромагнетика. В этом случае все ферромагнитные частицы пред-

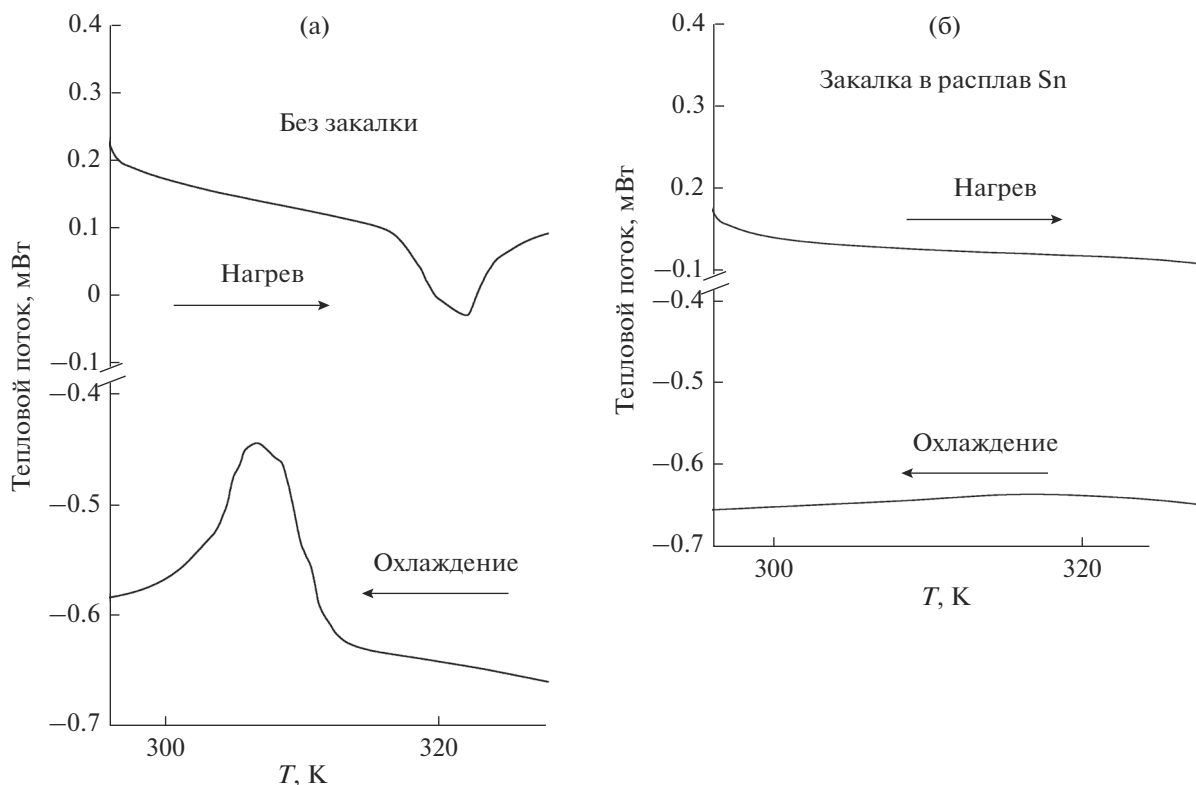


Рис. 4. Данные ДСК для образцов: а – охлаждение в режиме выключенной печи, б – закалка в расплаве олова.

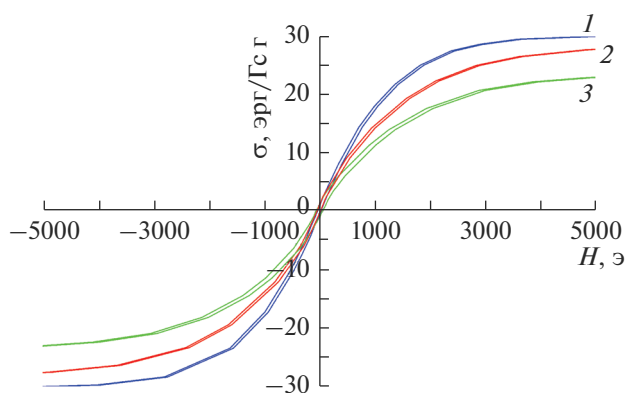


Рис. 5. Зависимости удельной намагниченности от величины магнитного поля при 300 К для образцов: 1 – охлаждение в режиме выключенной печи, 2 – закалка в расплаве олова, 3 – закалка в водном растворе соляной смеси.

Таблица 2. Результаты исследования магнитных свойств эвтектики системы ZnSnAs₂–MnAs в зависимости от скорости кристаллизации, где H_c – коэрцитивная сила, σ_s – намагниченность насыщения, σ_r – остаточная намагниченность

№ образца	T _c , К	H _c , Э	эрг/Гс г	
			σ _s	σ _r
1	311	31	30.56	0.77
2	322	40	30.1	0.86
3	337	58	25.7	0.97

ставляют собой однодоменные центры и для перемагничивания (или размагничивания) требуется наибольшая энергия внешнего поля, так как происходит вращение магнитного момента каждой частицы в отличие от перемагничивания крупноразмерных многодоменных частиц путем смещения доменных границ. При этом температура Кюри возрастает до 337 К (рис. 6). Изменение калориметрических и магнитных свойств с ростом дисперсности композиционных сплавов эвтектического состава системы ZnSnAs₂–MnAs связано с увеличением влияния поверхности фазовой границы раздела, приводящей к изменению доменной структуры магнитоупорядоченных систем, при уменьшении размеров кристаллитов фазы MnAs.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод синтеза наноразмерных кристаллитов арсенида марганца в композиционном сплаве эвтектического состава системы ZnSnAs₂–MnAs, на которых показано влияние дисперсности на калориметрические и магнитные свойства. Изучено влияние различных закалочных сред на скорость охлаждения расплава в различных интервалах температур, в частности при температуре кристаллизации сплава эвтектического состава системы ZnSnAs₂–MnAs. Показано, что при использовании раствора солевой смеси скорость охлаждения возрастает, достигая

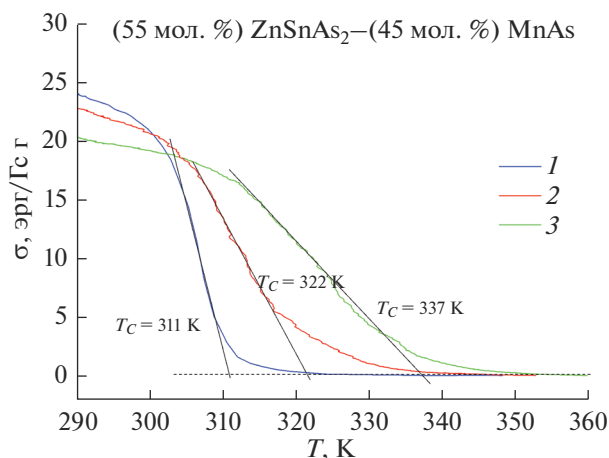


Рис. 6. Температурные зависимости удельной намагниченности для образцов: 1 – охлаждение в режиме выключенной печи, 2 – закалка в расплаве олова, 3 – закалка в водном растворе соляной смеси.

90 град/с. Это значительно выше по сравнению со скоростью заковки в воде со льдом, что обычно используется в экспериментах по заковке. В заключении важно отметить, что данное исследование подтверждает основополагающую идею академика И.В. Тананаева о влиянии дисперсности на различные аспекты вещества.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной поддержке Программы РАН “Научные основы создания новых функциональных материалов”, проект № I.15.1.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев И.В. Физикохимия ультрадисперсных систем. М.: Наука, 1987. 230 с.
2. Кузнецов Н.Т., Чудинова Н.Н., Розанов И.А. // Вестн. РАН. 2004. Т. 74. № 5. С. 460.
3. Буслаев Ю.А., Жукова Л.М., Семенова С.В. Иван Владимирович Тананаев. М.: Наука, 1979. 110 с.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 410 с.
5. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Hard Nanocomposite Coatings, their Structure and Properties. 2012. <https://doi.org/10.5772/50567>
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 328 с.
7. Ярославцев А.Б. // Химия твердого тела. М.: Научный мир, 2009. 328 с.
8. Уайтсайдс Дж., Эйлер Д., Андерс Р. et al. Нанотехнология в ближайшем будущем. Прогноз направления исследований. М.: Мир, 2002. 292 с.
9. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 305 с.
10. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
11. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1519. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Нагорнов И.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1503.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>
12. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
13. Падалко А.Г. Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов прессования. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 267 с.
14. Кожитов Л.В., Косушкин В.Г., Магкоев Т.Т. и др. Технологии материалов микроэлектроники. Владикавказ: Северо-Осетинский гос. ун-т им. К.Л. Хетагурова, 2018. 216 с.
15. Кожитов Л.В., Запорожкова И.В., Муратов Д.Г. и др. Физические методы синтеза металлических наночастиц сплавов и композиционных материалов на основе переходных металлов. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2018. 337 с.
16. Kulikova E.S., Drobot D.V., Yarzhemsky V.G., Ilyin E.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1446. [Куликова Е.С., Дробот Д.В., Яржемский В.Г., Ильин Е.Г. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1425.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618110116>
17. Medvedkin G.A., Hirose K., Ishibashi T. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 236. № 4. P. 609. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02396-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02396-X)
18. Hirose K., Medvedkin G.A., Ishibashi T. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237-239. P. 1370. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02185-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02185-6)
19. Novotortsev V.M., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Kochura A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. P. 1762. [Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Кочура А.В. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 55. № 11. С. 1868.] <https://doi.org/10.1134/S0036023610110136>
20. Fedorchenko I.V., Kochura A.V., Marenkin S.F. et al. // IEEE Transactions on Magnetics 2012. V. 48. № 4. P. 1581. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2175482>
21. Murashov S.V., Yarzhemsky V.G., Nefedov V.I., Murav'ev E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 8. P. 1243. [Мурашов С.В., Яржемский В.Г., Нефедов В.И., Муравьев Э.Н. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 8. С. 1327.] <https://doi.org/10.1134/S0036023607080141>
22. Глезер А.М., Пермьякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 360 с.
23. Fedorchenko I.V., Aronov A.N., Marenkin S.F. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 626. P. 9. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.11.147>
24. Fedorchenko I.V., Kilanski L., Zakharchuk I. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 650. P. 277. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2015.08.006>
25. Chernavskii P.A., Lunin B.S., Pankina G.V. et al. // Instrum. Exp. Technol. 2014. V. 57. № 1. P. 78. [Чернавский П.А., Лунин Б.С., Панкина Г.В. и др. // ПТЭ. 2014. № 1. С. 119.] <https://doi.org/10.1134/S0020441214010035>
26. Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lunin V.V. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 6. P. 579. [Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 6. С. 605.] <https://doi.org/10.1070/RC2011V080N06ABEH004187>