

ISSN 1561-8323 (print)

УДК 574-165:537.622

Поступило в редакцию 29.03.2017

Received 29.03.2017

О. Ф. Демиденко, Д. А. Кривченя, Г. И. Маковецкий, К. И. Янушкевич*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
Минск, Республика Беларусь***СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ
АНТИМОНИД КОБАЛЬТА–ТЕЛЛУРИД КОБАЛЬТА***(Представлено членом-корреспондентом В. М. Федосюком)*

Методом плавления соответствующих количеств порошков соединений антимонида кобальта и теллурида кобальта в вакууме синтезированы сплавы твердых растворов системы $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$. Результаты рентгеноструктурного анализа сплавов подтвердили образование в системе непрерывного ряда твердых растворов со структурой никель-арсенидного типа. Постоянные a исходных соединений CoSb и CoTe близки по величинам, что определяет практически параллельный оси концентрации ход зависимости $a = f(x)$. Зависимость постоянной c от концентрации плавно возрастает от 5,181 Å у CoSb до 5,371 Å у CoTe с небольшим прогибом к оси концентраций. Плотность сплавов, определенная методом гидростатического взвешивания в тетрахлориде углерода, имеет линейный характер зависимости от концентрации. Концентрационная зависимость микротвердости сплавов системы $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ проходит через слабо выраженный максимум в области средних составов. Пондеромоторным методом в магнитном поле $6,8 \cdot 10^5$ А/м в интервале температур 80–1200 К измерены удельная намагниченность и магнитная восприимчивость сплавов системы. При температуре жидкого азота величина удельной намагниченности максимальна ($\sim 6,0\text{--}6,5$ Гс \cdot см³ \cdot г⁻¹) у составов CoTe и $\text{CoSb}_{0,1}\text{Te}_{0,9}$ и практически равна нулю у CoSb и твердых растворов на его основе. Твердые растворы составов $x = 0,4\text{--}0,9$ обладают температурой магнитного перехода, превышающей 1200 К.

Ключевые слова: твердые растворы, структура, плотность сплавов, удельная намагниченность**Olga F. Demidenko, Dmitry A. Krivchenya, Gennadii I. Makovetskii, Kazimir I. Yanushkevich***Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus***STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS
OF THE COBALT ANTIMONIDE–COBALT TELLURIDE SYSTEM***(Communicated by Corresponding Member V. M. Fedosuyk)*

By the method of melting special powder amounts of cobalt antimonide and cobalt telluride in vacuum, the solid solutions alloys of the $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ system were synthesized with the NiAs structure. X-ray analysis results of the alloys confirmed the formation of a continuous series of solid solutions with a nickel-arsenide-type structure in the system. The constants a of the initial CoSb and CoTe compounds are close in values, which determines the course of the dependence $a = f(x)$ that is practically parallel to the concentration axis. The dependence of the constant c on the concentration increases smoothly from 5.181 Å in CoSb to 5.371 Å in CoTe with a slight deflection to the concentration axis. The alloy density, determined by the hydrostatic weighing in carbon tetrachloride, has a linear dependence on the concentration. The concentration dependence of the micro hardness of the $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys passes through a weakly expressed maximum in the range of average compositions. Specific magnetization and magnetic susceptibility of the alloys are measured by the ponderomotive method in a magnetic field of $6.8 \cdot 10^5$ A/m in the temperature range 80–1200 K. At the temperature of liquid nitrogen, the value of specific magnetization is maximum ($\sim 6.0\text{--}6.5$ G \cdot cm³ \cdot g⁻¹) in CoTe and solid solutions based on it. Solid solutions of compositions $x = 0.4\text{--}0.9$ have a magnetic transition temperature exceeding 1200 K.

Keywords: solid solutions, structure, alloys density, specific magnetization

Введение. При исследовании свойств сплавов $\text{CoTe}\text{--}\text{NiTe}$ [1] установлено, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой NiAs-типа с замещением в катионной подрешетке. В [2] было показано, что твердые растворы на основе теллурида кобальта являются слабыми ферромагнетиками с температурой Кюри 1160–1230 К. Для расширения класса веществ с высокой температурой Кюри определенный интерес представлял синтез твердых растворов на основе теллурида кобальта с замещением в анионной подрешетке. Из-за близости параметров элементарных кристаллических ячеек наиболее подходящей представлялась система $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$. Образующие систему соединения кристаллизуются в гексагональную плотноупакованную структуру NiAs-типа с постоянными элементарной кристаллической ячейки $a = 3,874$ Å,

$c = 5,193 \text{ \AA}$ для CoSb [3] и $a = 3,894 \text{ \AA}$, $c = 5,376 \text{ \AA}$ для CoTe [1]. Антимонид кобальта, согласно [4], является антиферромагнетиком с температурой Нееля 40 К.

Материалы и методы эксперимента. Исходные соединения CoSb и CoTe получали методом прямого сплавления навесок порошков соответствующих химически чистых элементов, взятых в стехиометрических соотношениях. Образцы системы $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ с шагом 10 мол. % получали методом сплавления из порошков исходных соединений. Синтез проводили в кварцевых ампулах, откаченных до давления 10^{-2} Па, в горизонтальной печи сопротивления при температуре 1320 К. После синтеза содержимое ампул тщательно измельчалось. Полученные порошки были серого цвета.

Из приготовленных порошков прессовались таблетки для отжига, который осуществляли в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1200 К в течение 24 ч. Рентгенографическое исследование порошков отожженных образцов выполнено на модернизированном аппарате ДРОН-2 при комнатной температуре.

Плотность сплавов системы измерена при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в тетрахлориде углерода. Измерения микротвердости отожженных образцов проведены на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 25 г с погрешностью $\pm 0,03$ ГПа.

Удельная намагниченность и магнитная восприимчивость сплавов измерены в интервале температур 80–1200 К пондеромоторным методом в магнитном поле $6,8 \cdot 10^5$ А/м.

Результаты и их обсуждение. *Рентгенографическое исследование.* Все наблюдавшиеся на дифрактограммах рефлексы расшифрованы на основе гексагональной структуры NiAs-типа. По результатам обсчета дифрактограмм построены концентрационные зависимости постоянных элементарной кристаллохимической ячейки сплавов системы, представленные на рис. 1. Поскольку постоянные a исходных соединений CoSb и CoTe близки по величинам, то зависимость $a = f(x)$ идет практически параллельно оси концентраций. Зависимость постоянной c от концентрации плавно возрастает от 5,181 Å в CoSb до 5,371 Å в CoTe с небольшим прогибом к оси концентрации. Такой ход этой зависимости определяет подобный ход зависимости отношения c/a и объема элементарной ячейки от концентрации.

Представленный вид концентрационных зависимостей постоянных элементарной кристаллической ячейки является типичным для бинарных систем с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Таким образом, результаты обсчета и анализа дифрактограмм изученных сплавов позволяют утверждать, что сплавы системы $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ представляют собой непрерывный ряд твердых растворов с гексагональной структурой NiAs-типа.

Плотность и микротвердость сплавов. Концентрационные зависимости плотностей сплавов $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$, рассчитанных из рентгенографических данных (1) и измеренных методом гидростатического взвешивания (2) представлены на рис. 2. Величины плотностей, рассчитанных и измеренных экспериментально, соответственно равны 8,869 и 8,655 г/см³ для CoSb и 8,789 и 7,999 г/см³ для CoTe.

Значительное различие в величинах измеренных плотностей и рассчитанных теоретически может свидетельствовать о дефектности структуры и пористости образцов сплавов. Это различие особенно значительно для теллурида кобальта и твер-

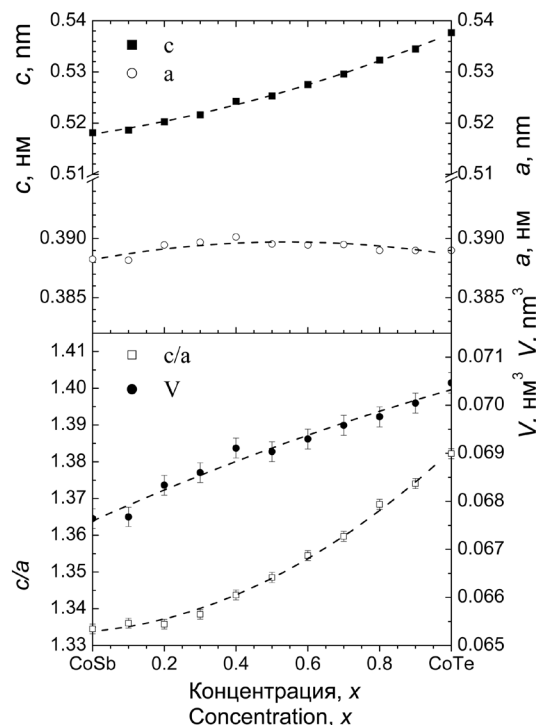


Рис. 1. Концентрационные зависимости постоянных элементарной кристаллохимической ячейки, ее объема и отношения c/a сплавов системы $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$

Fig. 1. Concentration dependences of the constant crystal cell, its volume and the ratio c/a of the alloys of the $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ system

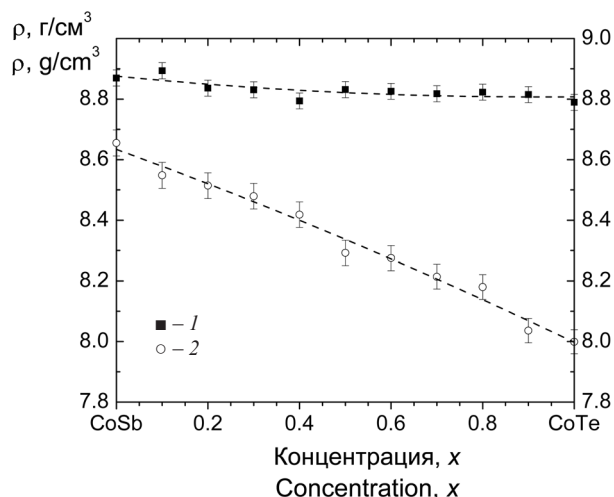


Рис. 2. Концентрационные зависимости плотностей сплавов $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$: 1 – рассчитанная из рентгенографических данных; 2 – измеренная методом гидростатического взвешивания

Fig. 2. Concentration dependences of the densities of $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys: 1 – calculated from X-ray data; 2 – measured by hydrostatic weighing method

дых растворов на его основе. Увеличение разности измеренной экспериментально плотности и рассчитанной из данных измерений постоянных элементарной ячейки при увеличении содержания теллура в сплавах обусловлено возрастанием степени дефектности структуры сплавов на основе теллурида кобальта. Подобное увеличение разности плотностей, рассчитанных и измеренных экспериментально, наблюдалось при исследовании сплавов системы $\text{CoNi}_{1-x}\text{Te}_x$ [5]. Практически линейное изменение величины плотности сплавов в зависимости от состава также подтверждает вывод об образовании в системе непрерывного ряда твердых растворов. Этот вывод подтверждается и результатами измерений микротвердости образцов. Измерения микротвердости сплавов системы $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ выполнены на шлифах, цвет которых изменялся от светло-серого у антимонида кобальта до серого у теллурида кобальта. Величина микротвердости для CoSb равна 5,52 ГПа и 4,99 ГПа

для CoTe . Концентрационная зависимость микротвердости сплавов системы, представленная на рис. 3, а, проходит через слабо выраженный максимум в области средних составов. Такой вид зависимости обусловлен близкими значениями микротвердости образующих систему соединений.

Удельная намагниченность сплавов. Исследование температурных зависимостей удельной намагниченности сплавов системы $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ показало, что магнитным упорядочением с высокими температурами Кюри обладают составы $x = 0,4-1,0$. Концентрационная зависимость удельной намагниченности сплавов системы при азотной температуре представлена на рис. 3, б. Максимальной величины удельная намагниченность при данной температуре достигает в сплавах CoTe и $\text{CoSb}_{0,1}\text{Te}_{0,9}$ ($\sim 6,0-6,5 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). Магнитное упорядочение при азотной температуре практически исчезает у сплавов составов $x \leq 0,3$.

Заключение. Результаты рентгенографического исследования показали, что прямым сплавлением компонентов с последующим отжигом и закалкой от 1200 К можно получать сплавы непрерывного ряда твердых растворов $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ со структурой NiAs . Образование непрерывного

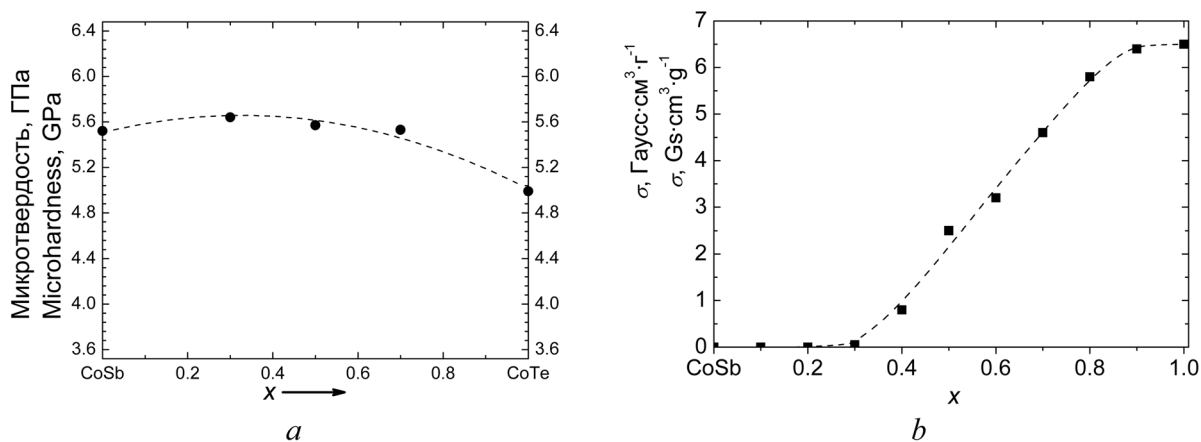


Рис. 3. Концентрационные зависимости микротвердости (а) и удельной намагниченности (б) при азотной температуре сплавов системы $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$

Fig. 3. Concentration dependences of microhardness (a) and specific magnetization (b) at the liquid nitrogen temperature of alloys of the $\text{CoSb}_{1-x}\text{Te}_x$ system

ряда твердых растворов в системе подтверждено результатами измерений микротвердости и плотности сплавов. Исследованиями температурной зависимости удельной намагниченности показано, что твердые растворы составов $x = 0,4–0,9$ обладают магнитным упорядочением с температурой перехода свыше 1200 К.

Список использованных источников

1. Маковецкий, Г. И. Твердые растворы $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) и их структурные характеристики / Г. И. Маковецкий, Д. Г. Васьков, К. И. Янушкевич // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2000. – Т. 44, № 2. – С. 53–55.
2. Makovetskii, G. I. Properties and magnetic phase diagram of CoTe–NiTe system / G. I. Makovetskii, K. I. Yanushkevich, D. G. Vas'kov // The Physics of Metal and Metallography. – 2005. – Vol. 100, Suppl. 1. – P. S21–S25.
3. Oftedal, J. Some crystal structures of the type NiAs / J. Oftedal // Z. Phys. Chem. – 1927. – Vol. 128. – P. 135–153. doi.org/10.1515/zpch-1927-12809
4. Adachi, K. Magnetic anisotropy energy in nickel arsenide type crystal / K. Adachi // J. Phys. Soc. Japan. – 1961. – Vol. 16, N 11. – P. 2187–2206. doi.org/10.1143/jpsj.16.2187
5. Маковецкий, Г. И. Твердые растворы $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) и их прочностные характеристики / Г. И. Маковецкий, Д. Г. Васьков, К. И. Янушкевич // Физ. и техн. высок. давл. – 2001. – Т. 11, № 4. – С. 95–100.

References

1. Makovetskii G. I., Vas'kov D. G., Yanushkevich K. I. Solid solutions of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) and their structure characteristics. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2000, vol. 44, no. 2, pp. 53–55 (in Russian).
2. Makovetskii G. I., Vas'kov D. G., Yanushkevich K. I. Properties and magnetic phase diagram of CoTe–NiTe system. *The Physics of Metal and Metallography*, 2005, vol. 100, suppl. 1, pp. S21–S25.
3. Oftedal J. Some crystal structures of the type NiAs. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1927, vol. 128, pp. 135–153 (in German). doi.org/10.1515/zpch-1927-12809
4. Adachi K. Magnetic anisotropy energy in nickel arsenide type crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1961, vol. 16, no. 11, pp. 2187–2206. doi.org/10.1143/jpsj.16.2187
5. Makovetskii G. I., Vas'kov D. G., Yanushkevich K. I. Solid solutions of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) and their strength characteristics. *Fizika i tekhnologija vysokikh davlenii* [High Pressure Physics and Technology], 2001, vol. 11, no. 4, pp. 95–100 (in Russian).

Информация об авторах

Демиденко Ольга Федоровна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: demiden@physics.by.

Кривченко Дмитрий Анатольевич – мл. науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krdemetria@ya.ru.

Маковецкий Геннадий Иосифович – д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: makovets@ifft.bas-net.by.

Янушкевич Казимир Иосифович – д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kazimir@physics.by.

Для цитирования

Структурные и магнитные свойства твердых растворов системы антимонид кобальта–теллурид кобальта / О. Ф. Демиденко [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 3. – С. 26–29.

Information about the authors

Demidenko Olga Fedorovna – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: demiden@physics.by.

Krivchenya Dmitry Anatoljevich – Junior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krdemetria@ya.ru.

Makovetskii Gennadii Iosifovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: makovets@ifft.bas-net.by.

Yanushkevich Kazimir Iosifovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kazimir@physics.by.

For citation

Demidenko O. F., Krivchenya D. A., Makovetskii G. I., Yanushkevich K. I. Structural and magnetic properties of solid solutions of the cobalt antimonide–cobalt telluride system. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2017, vol. 61, no. 3, pp. 26–29 (in Russian).