

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНО-ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ CoTe – NiTe

Васьков Д.Г., Маковецкий Г.И., Янушкевич К.И.
Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ
ул. П. Бровки 17, 220072 Минск, Республика Беларусь

ВВЕДЕНИЕ

Исследование магнитных свойств сплавов квазибинарных системах на основе монохалькогенидов $3d$ -переходных металлов показало, что, в этих системах образуются непрерывные ряды твердых растворов ($\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$), обладающие нескомпенсированным магнитным моментом [1, 2]. Принадлежащие к этому же классу соединения со структурой NiAs-типа CoTe и NiTe кристаллизуются с близкими параметрами элементарной ячейки ($a = 3.894 \text{ \AA}$, $c = 5.371 \text{ \AA}$ для CoTe и $a = 3.98 \text{ \AA}$; $c = 5.38 \text{ \AA}$ для NiTe [3, 4]) и ожидается, что в этой системе также возможно образование непрерывного ряда твердых растворов. Целью данной работы являлось получение и исследование с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализа сплавов системы CoTe – NiTe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Исходными материалами для приготовления образцов соединений CoTe и NiTe и сплавов на их основе были порошки элементов чистоты 99.99 (Co и Ni) и 99.999 (Te). Навески массой 2-3 г помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления $\approx 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па и запаивали. Были приготовлены образцы сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ с $x = 0, 0.10, 0.20, 0.23, 0.25, 0.28, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.92, 0.95$ и 1. Для исходных соединений CoTe и NiTe значение x равно 0 и 1, соответственно. Синтез проводили в электрической печи сопротивления. От комнатной температуры до температуры плавления теллура (725 K) осуществляли нагрев со скоростью 30-120 K/ч, выдерживали при этой температуре 1-2 ч и проводили дальнейший нагрев со скоростью 240-360 K/ч до достижения

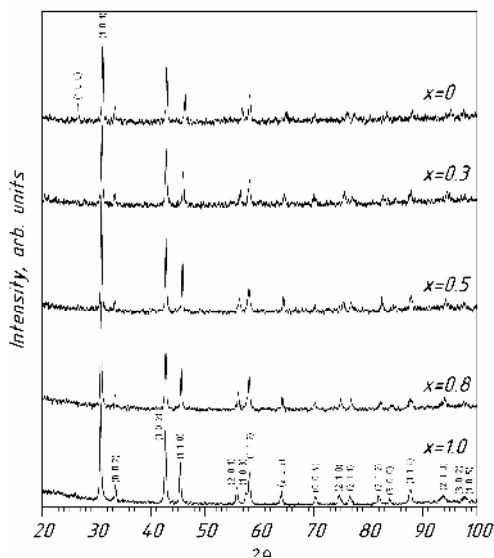


Рис. 1. Рентгенограммы при комнатной температуре закаленных образцов соединений CoTe ($x=0$), NiTe ($x=1$) и сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ с $x = 0.30, 0.50$ и 0.80 .

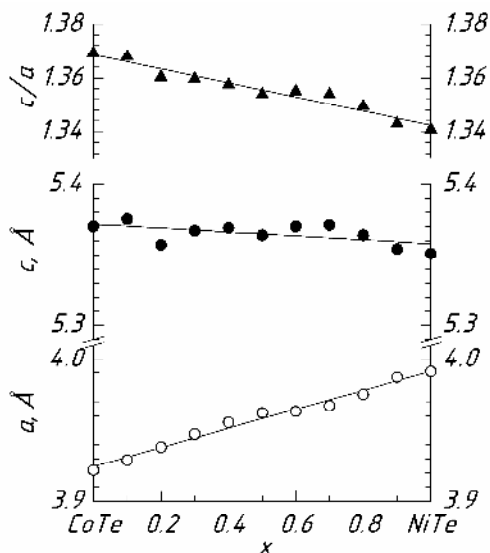


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров решетки a и c и осевого отношения c/a для сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$

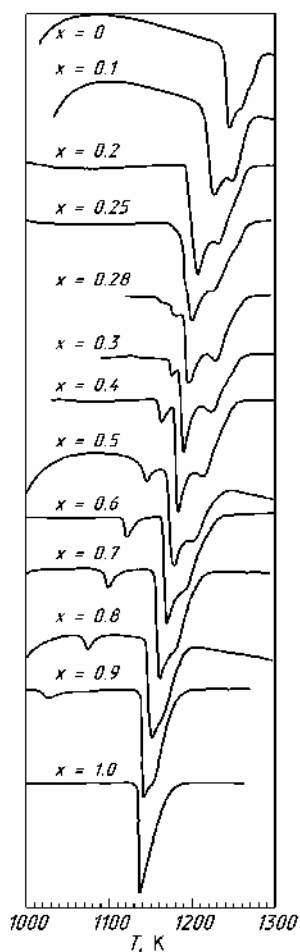


Рис. 3. Термограммы (кривые нагрева) сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ с $x = 0, 0.10, 0.20, 0.25, 0.28, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 1.0$.

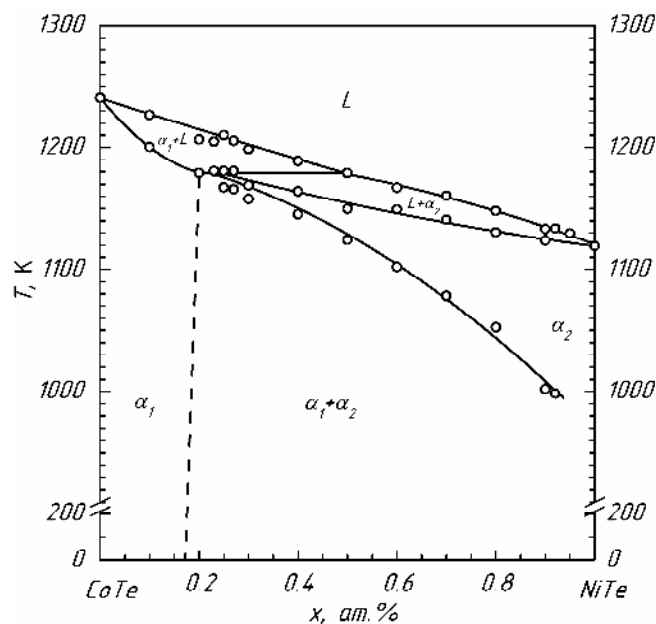


Рис. 4. Диаграмма состояния системы $\text{CoTe} - \text{NiTe}$

температуры 1330 К, превышающей температуру плавления наиболее тугоплавкого исходного соединения CoTe ($T_{\text{пл}}=1285$ К [5]). Образцы выдерживали при данной температуре в течение 12 часов, после чего проводили или их закалку в холодную воду, или медленное охлаждение.

Рентгенофазовый анализ (РФА). РФА полученных образцов проводили на аппарате ДРОН-2 при комнатной температуре в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в угловом диапазоне $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ с шагом $0.01-0.02^\circ$. Точность определения параметров элементарной ячейки составила ± 0.005 и ± 0.01 Å для a и c , соответственно.

Дифференциально-термический анализ (ДТА). ДТА выполняли на лабораторной установке, специально созданной для высокотемпературных исследований вплоть до 1573 К. Точность определения температур фазовых переходов

составляла ± 2 К. Порошковые образцы массой около 1 г засыпали в кварцевые сосудики Степанова, вакуумировали их до остаточного давления $\approx 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па и запаивали. В качестве эталонного образца использовали прокаленный Al_2O_3 . Скорость нагрева составляла 120-180 К/ч. Температуру измеряли дифференциальной Pt/90%Pt-10%Rh термопарой. Для калибровки температурной шкалы проводили регистрацию фазовых переходов и плавления хорошо исследованных реперных веществ K_2SO_4 (858 и 1342 К), NaCl (1074 К) и Na_2SO_4 (1157 К). Температуры фазовых переходов определяли в соответствии с рекомендациями работы [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. РФА показал, что все 16 закаленных образцов при комнатной температуре являются однофазными. Они кристаллизуются в решетке с той же структурой V8_1 , что и крайние соединения CoTe и NiTe (Рис. 1). Постоянные решетки a и c при комнатной температуре для CoTe равны 3.922 и 5.370 Å, соответственно, а для NiTe - 3.991 и 5.351 Å, соответственно. Концентрационные зависимости (Рис. 2) параметров ячейки описываются линейными зависимостями $a = 3.925 + 0.067x$ и $c = 5.372 - 0.014x$, где a и c

даны в Å. Эти зависимости удовлетворяют правилу Вегарда, что говорит о существовании непрерывного ряда твердых растворов при температурах в области температур солидуса. Кроме того, объем элементарной ячейки и осевое отношение c/a с составом также изменяются линейно, при этом численные величины c/a изменяются от 1.34 (NiTe) до 1.37 (CoTe).

Дифференциально-термический анализ. На Рис. 3 представлены термограммы (кривые нагрева) для исследованных сплавов. Температуры плавления, определенные с помощью ДТА, равны 1258 и 1135 К для CoTe и NiTe, соответственно. При температуре 1181 К для составов в интервале от 0.20 до 0.27 ат. доли Te находится перитектическая горизонталь (Рис. 4), указывающая на распад твердых растворов. Помимо тепловых пиков, обусловленных плавлением, на термограммах обнаруживается дополнительный пик, вызываемый переходом из однофазной в двухфазную область. Этот пик проявляется даже для состава с $x=0.90$, что указывает на то, что растворимость со стороны соединения NiTe при комнатной температуре не превышает 0.10 ат. доли Te. Предел растворимости со стороны соединения CoTe выше и составляет порядка 0.15 ат. доли Te. Отсутствие полной растворимости в исследуемой системе можно объяснить, приняв во внимание, что области гомогенности соединений CoTe и NiTe не включают в себя стехиометрические составы и имеют широкую протяженность [7, 8]. В системе Co-Te фаза с решеткой типа NiAs имеет область гомогенности 54.5-65.4 ат. % Te, в системе Ni-Te область гомогенности простирается от 52 до 67 ат. % Te.

ВЫВОДЫ

Методом сплавления из элементов получены сплавы системы CoTe – NiTe и проведено их исследование с помощью РФА и ДТА. Показано, что сплавы кристаллизуются в решетке с той же структурой $B8_1$, что и исходные соединения CoTe и NiTe. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки для закаленных образцов описываются линейными выражениями $a = 3.925 + 0.067x$ и $c = 5.372 - 0.014x$, где a и c даны в Å и удовлетворяют правилу Вегарда, что говорит о существовании непрерывного ряда твердых растворов при температурах в области температур солидуса. Вместе с тем, ДТА показывает, что в интервале составов от 0.20 до 0.27 ат. доли Te плавление сплавов происходит по перитектике, при этом растворимость со стороны соединения NiTe не превышает 0.10, а со стороны CoTe – 0.15 ат. доли Te. Отсутствие полной растворимости в исследуемой системе объясняется несовпадением границ областей гомогенности исходных соединений CoTe и NiTe.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, Г.М. Северин, К.И. Янушкевич. Неорг. Мат., **32**, 8, 960 (1996).
2. Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. ДАН БССР, **XXIII**, 9, 798 (1979).
3. W. Klemm, N. Fratini. Z. Anorg. Chem. **251**, 222 (1943).
4. I. Oftedal. Z. Phys. Chem. **128**, 135 (1927).
5. H.-U. Tschirner, B. Garlipp, R. Rentsch. Z. Metallkunde, **77**, 811 (1986).
6. D.E. Etter, P.A. Tucker, L.J. Wittenberg. Thermal Analysis. Academic Press, NY (1969).
7. K.O. Klepp, K.L. Komarek. Monatshefte fur Chemie, **104**, 105 (1973).
8. K.O. Klepp, K.L. Komarek. Monatshefte fur Chemie, **103**, 934 (1972).