

PACS: 51.60.+a

Г.И. Маковецкий, Д.Г. Васьков, К.И. Янушкевич

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь
E-mail: makovets@ifftp.bas-net.by

Статья поступила в редакцию 11 февраля 2008 года

Проведено исследование магнитных и электрических свойств сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$, подвергнутых термобарической обработке ($P = 7.0 \text{ GPa}$, $T \sim 1270 \text{ K}$) с последующей закалкой. Построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ в интервале температур 77–1300 К. Термобарическая обработка сплавов составов $x = 0-0.4$ приводит к значительному уменьшению их удельной намагниченности в области температур 77–500 К. Наиболее высокими значениями удельного электросопротивления обладают сплавы составов $x = 0.1-0.4$.

Введение

В системе $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) при закалке от температур, близких к температуре солидуса, образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа NiAs ($B8_1$) [1]. Образцы, синтезированные таким способом в кварцевых ампулах, обладают большим количеством пор и раковин. Опыт работы с твердыми растворами халькогенидов, антимоидов, пниктидов и им подобных систем показал, что для изготовления компактных образцов спеки, полученные закалкой от высоких температур, целесообразно спекать под воздействием высоких давлений и температур [2–4]. Порошки предварительно синтезированных твердых растворов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ подвергали термобарической обработке при $P \sim 7.0 \text{ GPa}$, $T \sim 1270 \text{ K}$ в течение 30–60 с с последующей закалкой. После спекания в аппаратах высокого давления [5] слитки не имеют видимых трещин и пор, обладают металлическим блеском. На полученных таким способом образцах твердых растворов CoTe-NiTe проведены измерения плотности и микротвердости [6]. В настоящей работе представлены результаты изучения температурных зависимостей удельной намагниченности, магнитной восприимчивости и электросопротивления твердых растворов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ после термобарического воздействия.

Методики эксперимента

Исследования удельной намагниченности и магнитной восприимчивости образцов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) выполнены на установке, позволяющей измерять с большой точностью силу, действующую на образец в магнитном поле. Описание пондеромоторного метода изучения указанных магнитных характеристик дано в работе [7]. Измерения проведены в магнитном поле $H = 0.86$ Т и диапазоне температур 80–1270 К в вакууме. В интервале температур 77–730 К электросопротивление образцов изучено четырехзондовым методом [8] на образцах в виде таблеток диаметром 12 мм и высотой 6–7 мм.

Результаты эксперимента и обсуждение

Температурные зависимости удельной намагниченности образцов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), подвергнутых термобарическому воздействию, представлены на рис. 1. Они отличаются от полученных для образцов тех же составов, синтезированных в печи сопротивления [9]. Главное отличие в том, что величины удельной намагниченности исследуемых образцов в области температур 77–500 К существенно ниже значений для сплавов, полученных в кварцевых ампулах. Кроме того, величины удельной намагниченности образцов составов $0 \leq x \leq 0.4$ в указанной температурной области остаются практически неизменными. Нагрев от ~ 500 К приводит к резкому возрастанию удельной намагниченности. Далее ход зависимостей $\sigma(T)$ становится практически аналогичным их поведению, характерному для быстро закаленных сплавов ампульного синтеза. Температура исчезновения магнитного упорядочения образцов $0 \leq x \leq 0.3$, подвергнутых термобарическому воздействию, практически совпадает с таковой у сплавов этих же составов до указанного воздействия. Измерения $\sigma(T)$ при охлаждении показали, что зависимости удельной намагниченности от температуры становятся похожими на полученные при измерении в режиме нагрева образцов до термобарического воздействия.

График зависимости температуры перехода в парамагнитное состояние твердых растворов $0 \leq x \leq 0.4$ представлен на рис. 2. Температура перехода уменьшается практически линейно от ~ 1230 К у CoTe до ~ 1160 К у сплава $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Te}$. Зависимость эффективного магнитного момента от состава этих же образцов, представленная на рис. 3, также имеет линейный характер и при 293 К уменьшается от $0.19\mu_B$ у CoTe до $0.13\mu_B$ у сплава $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Te}$. Состав концентрации $x = 0.5$ обладает наименьшим значением удельной намагниченности как при получении ампульным синтезом, так и после термобарической обработки: соответственно $\sigma \approx 1.28$ и $\sigma \approx 0.07 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (см. рис. 1). Значения температуры Кюри и магнитного момента образца $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ не укладываются на прямолинейные зависимости рис. 2 и 3 составов $0 \leq x \leq 0.4$. В исследуемых твердых растворах при шаге изменения концентрации $x = 0.1$ образец состава $x = 0.5$ находится наиболее близко к

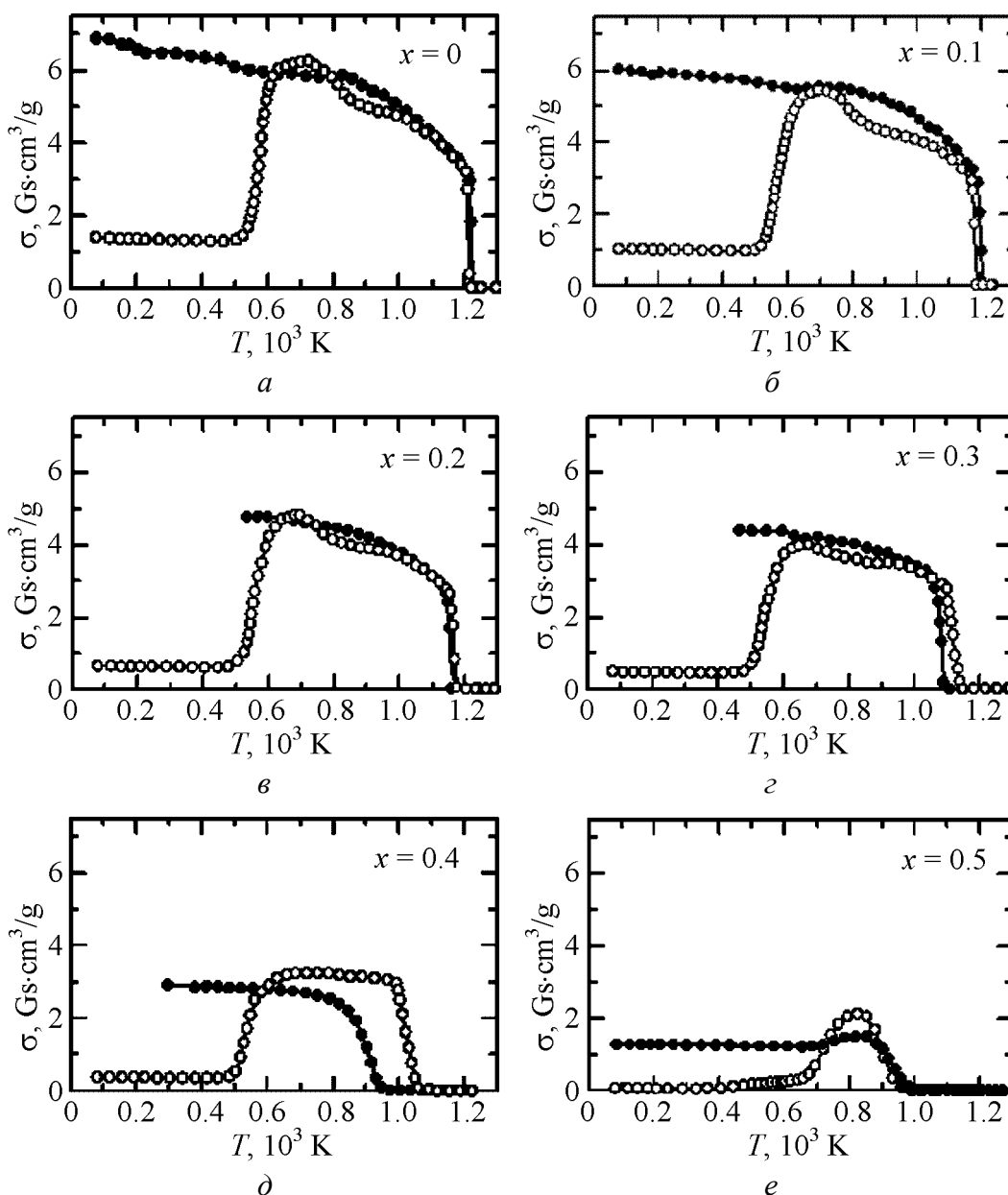


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ составов $x = 0-0.5$, подвергнутых термобарическому воздействию ($P \sim 7.0 \text{ GPa}$, $T \sim 1270 \text{ K}$): $-\circ-$ – нагрев образца, $-\bullet-$ – охлаждение

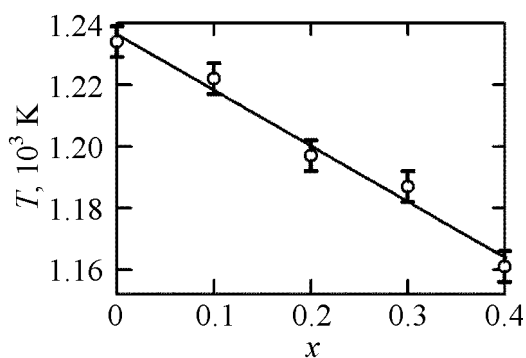


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры магнитного перехода сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

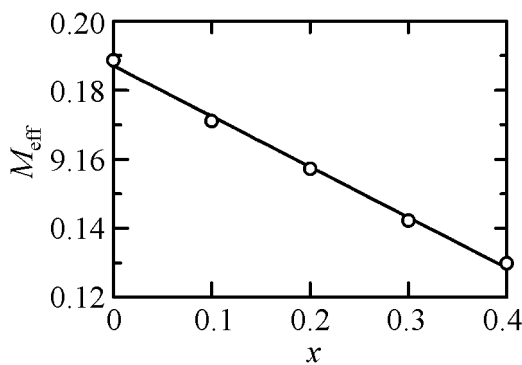


Рис. 3. Концентрационная зависимость эффективного магнитного момента катионов в твердых растворах системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) при $T = 293$ К

границе фазового превращения магнитный порядок–магнитный беспорядок. Как показали результаты измерений методом дифференциального термического анализа, плавление образцов происходит при более высоких температурах [9].

Особенности поведения удельной намагниченности сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$, подвергнутых термобарическому воздействию, можно объяснить проявлением изменения степени дефектности их кристаллической структуры. Наличие дефектов в структуре твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ подтверждается результатами измерения плотности [10]. Упорядочение вакансий ионов металла в слоях гексагональной кристаллической решетки может привести к появлению слабого магнетизма сплавов. Термобарическая обработка уменьшает степень упорядочения вакансий в кристаллической структуре сплавов. Уменьшение числа упорядоченных вакансий в металлических слоях приводит к снижению удельной намагниченности сплавов. При нагревании образцов до температур выше 500–700 К происходит их отжиг. В результате возрастает число упорядоченных вакансий в слоях с ионами кобальта и никеля. Упорядочение вакансий кобальта при его значительных концентрациях приводит к повышению удельной намагниченности сплавов в указанном интервале температур, а также к аномалиям на температурных зависимостях их удельного электросопротивления. Уменьшение удельной намагниченности образцов с концентрацией $x = 0–0.5$ при температурах ниже 1200 К, предшествующих их плавлению, может быть обусловлено разупорядочением вакансий. Нагрев до температур выше 1200 К приводит к увеличению дефектности кристаллической структуры в целом и окончательному разрушению упорядочения вакансий в слоях катионов, а в итоге – к исчезновению магнитного упорядочения.

Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости твердых растворов в области концентраций $0.6 \leq x \leq 1.0$ и интервале температур 77–1270 К представлены на рис. 4. Величины значений магнитной восприимчивости и характер их изменения в указанном интервале температур показывают, что составы этих концентраций являются парамагнетиками.

По результатам изучения температурных зависимостей удельной намагниченности и магнитной восприимчивости сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) построена магнитная фазовая диаграмма в координатах состав–температура (рис. 5). Температура Кюри CoTe имеет величину ~ 1230 К, что

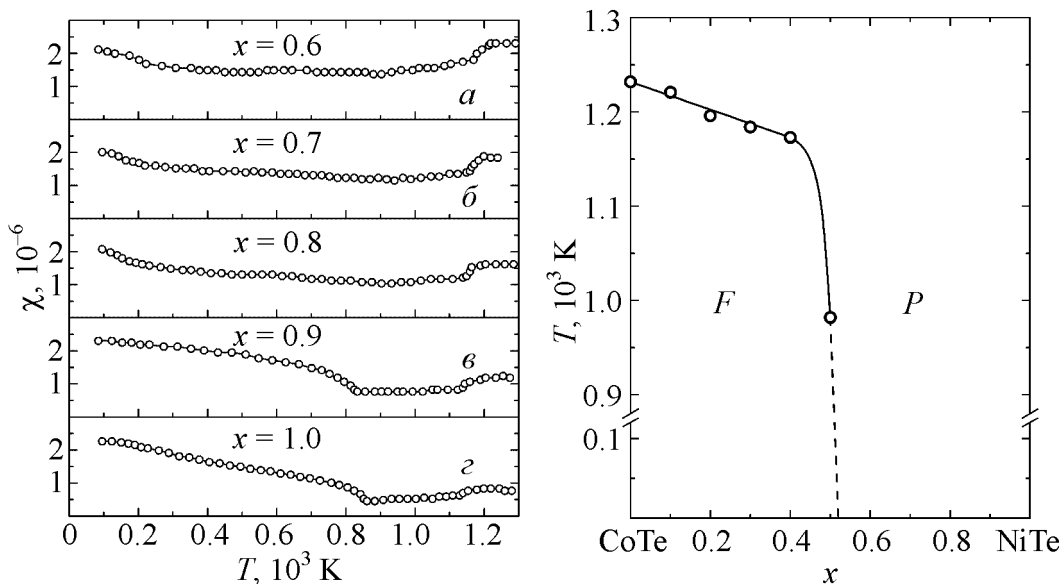


Рис. 4. Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x = 0.6-1.0$)

Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ (F – область ферромагнитной фазы, P – парамагнитной)

всего лишь на 5–9 К ниже его температуры плавления и на ~ 170 К ниже температуры Кюри кобальта. При замещении кобальта никелем в образцах вплоть до состава $x = 0.4$ температура Кюри плавно уменьшается до значения ~ 1160 К и резко понижается до ~ 980 К для сплава концентрации $x = 0.5$.

Анализ температурных зависимостей удельного электросопротивления сплавов системы, подвергнутых термобарической обработке (рис. 6), показывает, что монотеллуриды кобальта и никеля, а также их взаимные твердые растворы обладают металлическим характером проводимости. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления при 77, 293 и 500 К (рис. 7) имеют вид кривых с максимумом, смещенным в сторону сплавов на основе теллуридов кобальта ($x = 0.1-0.4$). Это косвенно указывает на более высокую степень дефектности кристаллической структуры, что согласуется с результатами исследований концентрационных зависимостей их плотности [10].

Выводы

По результатам изучения температурных зависимостей удельной намагниченности и магнитной восприимчивости построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ для интервала температур 77–1300 К. Установлено, что твердые растворы в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.5$ обладают магнитным упорядочением с температурой Кюри $980 \leq T \leq 1230$ К. Сплавы составов $x = 0.6-1.0$ – парамагнетики. Термобарическая обработка образцов составов $0 \leq x \leq 0.4$ при давлении $P \sim 7.0$ ГПа и температуре $T \sim 1270$ К с последующей закалкой приводит к значительному уменьшению

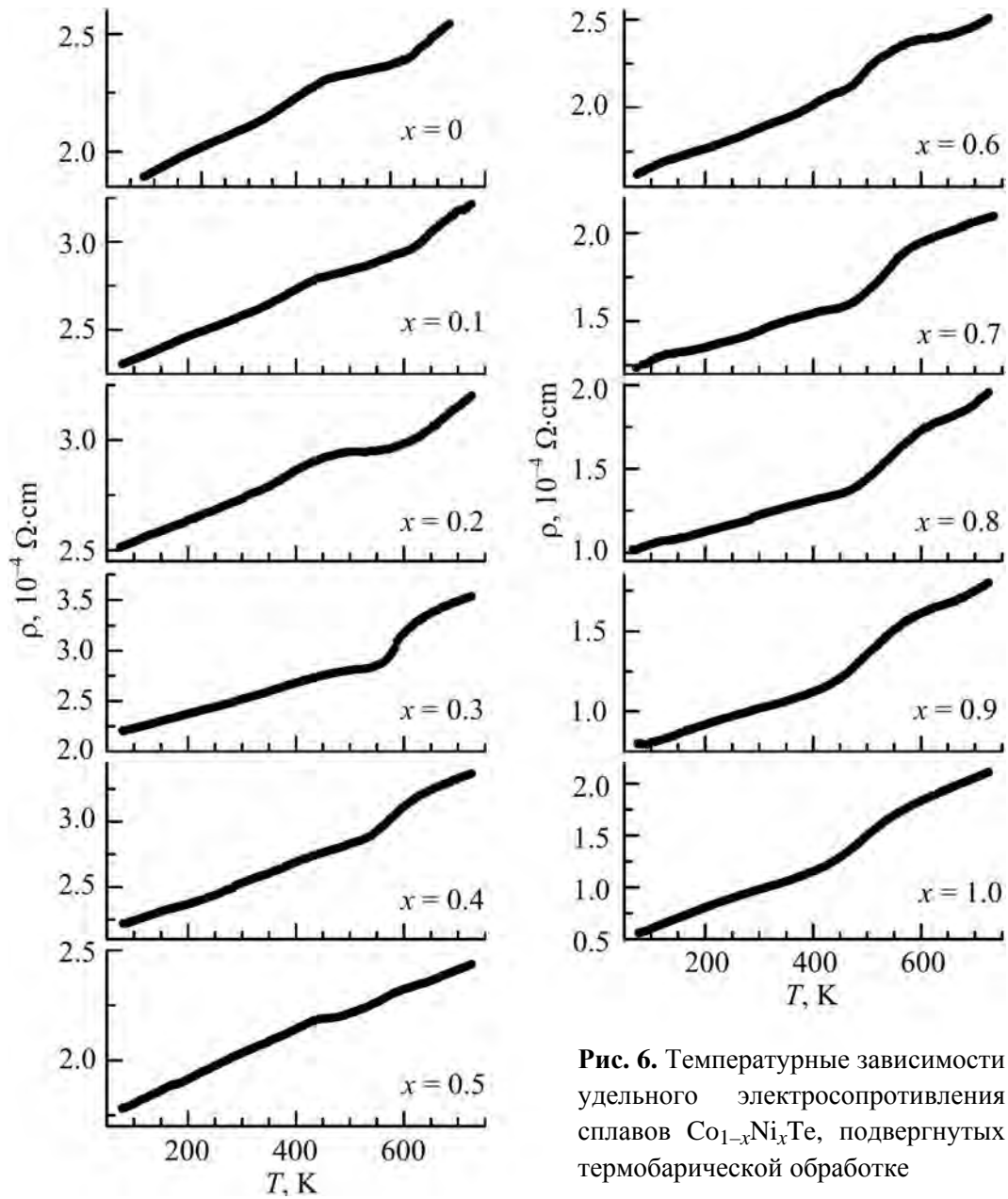


Рис. 6. Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$, подвергнутых термобарической обработке

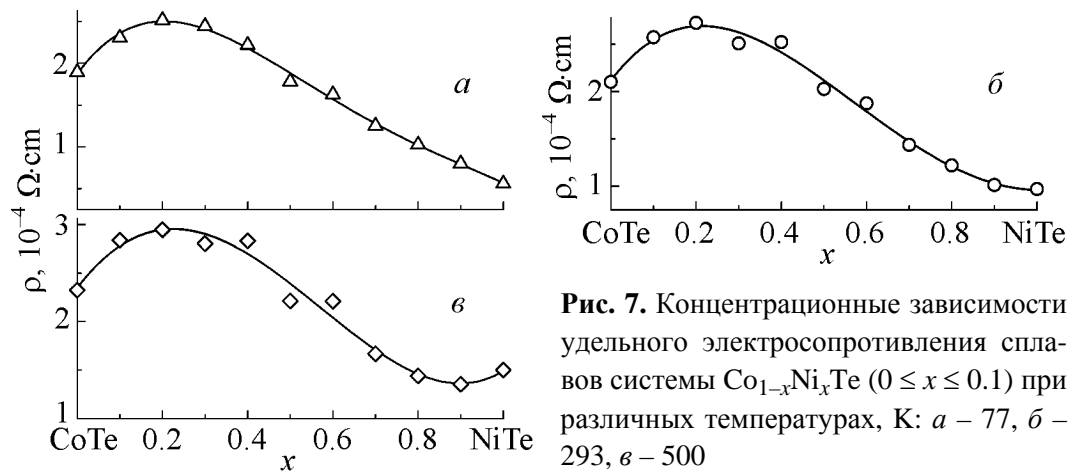


Рис. 7. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) при различных температурах, К: а – 77, б – 293, в – 500

удельной намагниченности в области температур $77 \leq T \leq 500$ К. При температуре выше 500 К намагниченность возрастает и при ~ 700 К практически достигает величин, наблюдаемых у образцов до термобарической обработки ($3.0\text{--}7.0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$). Результаты исследования $\rho(T)$ в области $77 \leq T \leq 730$ К показали, что наиболее высоким удельным электросопротивлением обладают твердые растворы в интервале концентраций $0.1 \leq x \leq 0.4$. Этот экспериментальный результат согласуется с результатами измерений параметров элементарных ячеек, микротвердости, плотности образцов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ и подтверждает предположение о более высокой степени дефектности их кристаллической структуры.

1. Г.И. Маковецкий, Д.Г. Васьков, К.И. Янушкевич, Докл. НАН Беларуси **44**, № 2, 53 (2000).
2. Э.А. Завадский, В.И. Вальков, Магнитные фазовые переходы, Наукова думка, Киев (1980).
3. Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, К.И. Янушкевич, ФТТ **39**, 320 (1997).
4. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, Неорган. материалы **43**, 551 (2007).
5. В.Б. Шипило, Патент Республики Беларусь № 1302 (1994).
6. Г.И. Маковецкий, Д.Г. Васьков, К.И. Янушкевич, ФТВД **11**, № 4, 95 (2001).
7. В.И. Чечерников, Магнитные измерения, Изд-во Моск. ун-та, Москва (1969).
8. У. Данлэн, Введение в физику полупроводников, Изд-во иностр. лит., Москва (1959).
9. G.I. Makovetskii, D.G. Vas'kov, K.I. Yanushkevich, The Physics of Metals and Metallurgy **100**, N 1, S21 (2005).
10. Г.И. Маковецкий, Д.Г. Васьков, К.И. Янушкевич, Неорган. материалы **38**, 108 (2002).

G.I. Makovetskii, D.G. Vas'kov, K.I. Yanushkevich

HOT PRESSING EFFECT ON MAGNETIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ALLOYS

Magnetic and electrical properties of hot-pressed ($P \sim 7.0$ GPa, $T \sim 1270$ K) and then quenched $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ alloys have been studied. The $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ system magnetic phase diagram in the 77–1300 K thermal range was constructed. Hot pressing treatment for alloys of $x = 0\text{--}0.4$ composition leads to significant reduction of their specific magnetization in the thermal range of 77–500 K. The alloys of $x = 0.1\text{--}0.4$ composition possess the highest specific resistance values.

Fig. 1. Temperature dependence of the specific magnetization for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ alloys treated by hot pressing in composition region $x = 0\text{--}0.5$ ($P \sim 7.0$ GPa, $T \sim 1270$ K): $-\circ-$ – sample heating; $-\bullet-$ – cooling

Fig. 2. Concentration dependences of magnetic transition temperature for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ alloys ($0 \leq x \leq 0.4$)

Fig. 3. Concentration dependence of cation effective magnetic moment for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) solid solutions at $T = 293$ K

Fig. 4. Temperature dependences of specific magnetic susceptibility for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x = 0.6-1.0$) alloys

Fig. 5. Magnetic phase diagram of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ system (F – ferromagnetic phase region, P – paramagnetic)

Fig. 6. Temperature dependences of specific resistance for hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ alloys

Fig. 7. Concentration dependences of specific resistance for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) alloys at various temperatures, K: $a - 77$, $b - 293$, $c - 500$