

Асимметрия амплитуд двух лепестков этой кривой обусловлена погрешностью эксперимента: смещением звукового пучка при повороте излучателя вследствие неравномерности вязкого слоя, обеспечивающего акустический контакт излучателя.

В заключение отметим, что различие поляризации второй гармоники и основной волны обуславливает специфический механизм искажения нелинейных волн, впервые отмеченный в [6] для нелинейного распространения поперечных волн вдоль акустических осей кристаллов. Согласно полученным выше результатам, при нелинейном отражении поляризационные эффекты имеют более общий характер и проявляются даже для изотропных тел. Эти явления могут не только представлять научный интерес, но и использоваться в качестве новой поляризационной методики неразрушающего контроля нелинейных свойств материалов.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-02-17787).

Литература

1. Shui Y., Mao Y., Wu W., Solodov I.Yu. // Proc. IEEE Ultrasonic Symp. Denver. 1987. V. 1. P. 429.
2. Северин Ф.М., Солодов И.Ю. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1988. № 5. С. 84 (Moscow University Phys. Bull. 1988. No. 5. P. 92).
3. Солодов И.Ю. // Там же. 1994. № 6. С. 13. (Ibid. 1994. No. 6. P. 1).
4. Зарембо Л.К., Красильников В.А. Введение в нелинейную акустику. М., 1966.
5. Северин Ф.М., Солодов И.Ю., Шкуланов Ю.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1988. № 4. С. 94 (Moscow University Phys. Bull. 1988. No. 4. P. 105).
6. Лямов В.Е. Поляризационные эффекты и анизотропия акустических волн в кристаллах. М., 1983.

Поступила в редакцию
30.03.98

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.622.4; 669.018.5

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ СПЛАВОВ $Ni_{100-x}P_x$ В ОБЛАСТИ МАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

С. Д. Антипов, Г. Е. Горюнов, М. В. Иванов*), А. Л. Колумбаев,
Ю. М. Полукаров*), П. Н. Стеценко, Чжан Цзянго

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Проведен синтез пленок сплавов $Ni_{100-x}P_x$ ($x = 2, 44 \div 16, 8$ ат.% Р) методом химического осаждения на медной подложке. Рентгенографические и магнитные измерения показали, что в исходном состоянии сплав находится в нанокристаллическом суперпарамагнитном состоянии. Температурные исследования намагниченности для сплава с $x = 16, 8$ ат.% Р выявили в области магнитного фазового перехода аномальный характер тепловыделения и теплопоглощения.

Введение

В равновесном состоянии взаимная растворимость Ni и P очень мала [1], и традиционные методы синтеза сплавов этих элементов практически всегда приводят к существованию гетерофазного состояния, за исключением тех случаев, когда в сплавах реализуются аморфные состояния.

Применение методов химического осаждения позволило синтезировать однофазные образцы этих сплавов в состоянии метастабильного твердого раствора в широком диапазоне концентраций [2]. Очень существенное значение имеет тот факт, что в определенных областях концентраций метастабильные твердые растворы непосредственно после их осаждения представляют собой ультрадисперсную структуру с размерами кристаллических зерен, соответствующими нанокристаллическому состоянию. Выбор

определенных технологических параметров химического осаждения дает возможность существенно варьировать фазовое состояние данной системы сплавов, в частности получать широкую область гомогенности метастабильных твердых растворов, реализовать аморфное или высокодисперсное нанокристаллическое состояние синтезированных тонких магнитных пленок [3]. Эти изменения фазового состояния значительно влияют на характер магнитного фазового перехода: изменяются значения температур Кюри и вид температурной зависимости намагниченности в критической области температур.

В настоящей работе проведено исследование особенностей магнитных фазовых переходов в гомогенных тонких магнитных пленках сплавов $Ni_{100-x}P_x$, где $x = (2, 44 \div 16, 8)$ ат.% Р, представлявших собой метастабильные твердые растворы. Пленки были

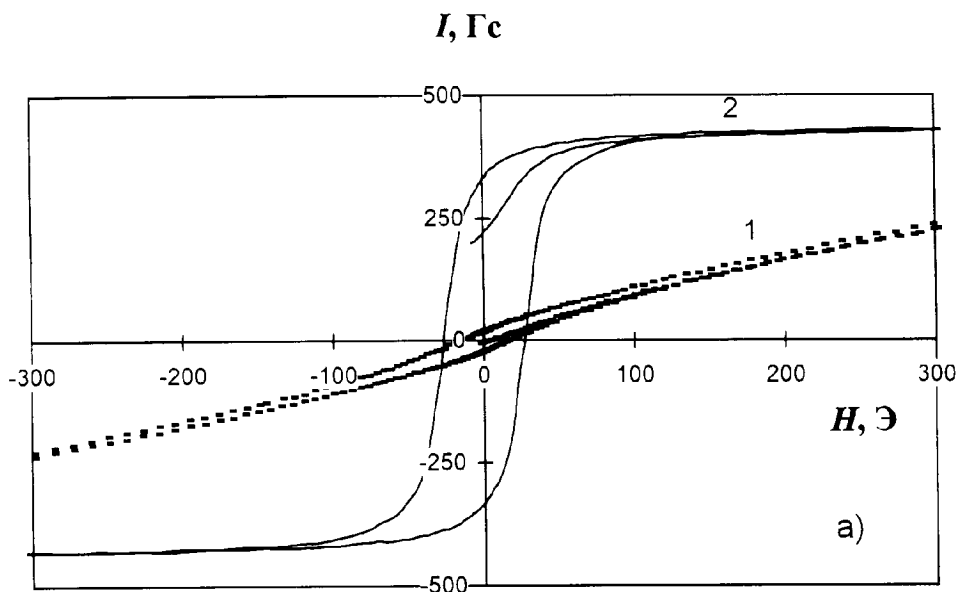
*) Институт физической химии РАН, Москва.

получены методом химического осаждения. Измерялись петли гистерезиса при комнатной температуре в статических магнитных полях до 15 кЭ, а также температурные зависимости намагниченности в диапазоне температур от комнатной до 500 °С. По результатам этих измерений были определены намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила и температура Кюри и проанализирована их зависимость от состава сплавов.

Методика эксперимента и приготовление образцов

Зависимости основных магнитных параметров метастабильных сплавов от величины и направления внешнего магнитного поля и температуры определялись с помощью полностью компьютеризованного

вибрационного магнитометра, работающего в диапазоне стационарных магнитных полей ($-20 \div +20$) кЭ и при температурах $300 \div 1000$ К. В таком магнитометре получение экспериментальных данных — магнитной индукции B , напряженности магнитного поля H и температуры образца T , — их накопление, обработка, расчет параметров, представление зависимостей температура–время, магнитная индукция–температура, напряженность магнитного поля–время, магнитная индукция–напряженность поля в виде графиков и таблиц происходят автоматически по составленному блоку программ, написанных на языке C++. Величина, определяющая степень стабилизации напряженности магнитного поля в зазоре электромагнита, составляет $\Delta H/H = 10^{-5}$, чувствительность магнитометра $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ Гс·см³,



I , усл. ед.

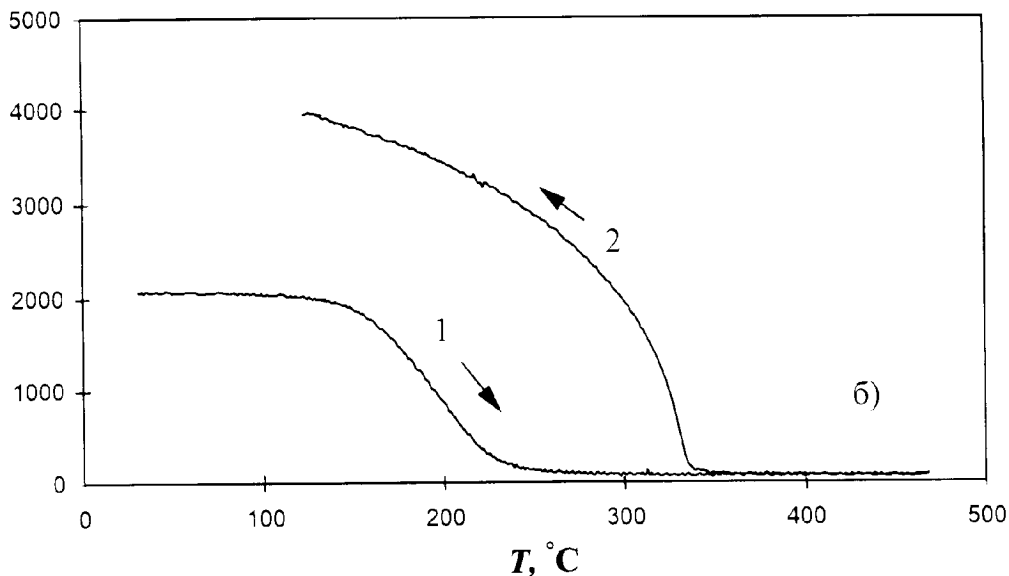


Рис. 1. Петли гистерезиса (а) и температурная зависимость намагниченности (б) сплава Ni+2,62 ат.% Р в исходном состоянии (кривая 1) и после термомагнитной обработки (кривая 2)

погрешность измерений не превышает $\sim 1,5\%$ [4].

Исследуемые образцы сплавов в виде тонких пленок наносились на медные подложки методом химического восстановления с использованием аммиачно-цитратных растворов (NH_4OH) при pH 8,5 и температуре 90°C : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40,0); NH_4Cl (25,0); $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,5–10,0); $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50,0) (в скобках дано содержание в г/л).

Предварительно было установлено, что снижение в растворе концентрации восстановителя (гипофосфита натрия) и буферной добавки (хлорида аммония) дает возможность уменьшить количество фосфора в осаждаемом сплаве до 2,5–3 ат. % (обычная концентрация фосфора в пленках подобного типа составляет 10 ат. %).

Медные пластины перед осаждением на них сплавов обезжиривались пастой MgO и активировались в растворе HCl (1 : 1). Химический анализ на содержание фосфора в сплавах проводился объемным методом с использованием молибдата аммония.

Образцы сплавов $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ ($x = 2,44 \div 16,8$ ат. % P) толщиной ~ 5 мкм на медной подложке были приготовлены в Институте физической химии РАН.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Фазовое состояние исследуемых образцов определялось методом рентгеновского дифракционного анализа на излучении Co-K_α . Исследования показали, что в исходном состоянии непосредственно после химического осаждения рентгеновские дифрактограммы образцов содержат, как правило, только уширенные рефлексы, соответствующие ГЦК-решетке. Это свидетельствует о том, что в исходном состоянии исследуемые сплавы представляют собой метастабильные однородные твердые растворы на основе ГЦК-решетки Ni. Наблюдаемое значительное уширение рефлексов указывает на высокую дисперсность этого фазового состояния. Была проведена оценка характерных размеров кристаллитов по методу Селякова–Шеррера [5]. Результаты расчетов показали, что в исходном состоянии кристаллиты представляют собой пластинчатые образования, ориентированные вдоль плоскости с характерными размерами 100 Å вдоль направления [220] и 700 Å в направлении [111].

На рис. 1, а представлена петля гистерезиса сплава в исходном состоянии (кривая 1) и после термомагнитной обработки (кривая 2). Температурная зависимость намагниченности этого сплава в постоянном внешнем поле $H = 500$ Э для тех же фазовых состояний представлена на рис. 1, б. Термомагнитная обработка заключалась в нагревании образца по линейному закону от 20 до 500°C в течение 30 мин в постоянном магнитном поле 500 Э.

Как видно из рис. 1, петля гистерезиса сплава в исходном состоянии имеет аномальную форму — узкую наклонную центральную часть и длинные, практически линейные безгистерезисные участки с достаточно большим значением магнитной восприимчивости парапроцесса. Признаки магнитного насыще-

ния в этом состоянии отсутствуют. Указанные особенности петель гистерезиса характерны для высокодисперсных суперпарамагнитных состояний сплавов, что согласуется с результатами рентгеновских исследований структуры. Это свидетельствует о том, что в данном сплаве в исходном состоянии метастабильный твердый раствор представляет собой ультрадисперсную нанокристаллическую магнитную систему, что подтверждается также аномальным характером температурной зависимости намагниченности (рис. 1, б, кривая 1). Магнитный фазовый переход занимает очень широкую область температур (выше 100°C) и сопровождается практически линейным убыванием намагниченности в этом диапазоне.

Проведенная термомагнитная обработка существенным образом изменила фазовое состояние сплава. Рентгеновский анализ после обработки выявил наряду с линиями, соответствующими твердому раствору, также рефлексы, обусловленные соединениями Ni_2P и Ni_3P . Характер петли гистерезиса и температурного хода намагниченности также существенно изменился после термомагнитной обработки. Петля приобрела «классический» вид с четко выраженным магнитным насыщением. Остаточная намагниченность возросла в 15 раз. Возросли намагниченность насыщения и коэрцитивная сила. Иной характер приобрела и температурная зависимость намагниченности: возросли значения температуры Кюри и магнитного момента. Магнитный переход протекает в гораздо более узком интервале температур, а кривая имеет «бриллюэновский» характер. Такие изменения могут быть обусловлены частичным распадом метастабильного твердого раствора с образованием парамагнитных соединений Ni_2P и Ni_3P . При этом происходит обеднение твердого раствора ионами P и соответствующее возрастание его температуры Кюри и магнитного момента. Наряду с этим высокодисперсные кристаллиты коагулируют и укрупняются. Сплав теряет свое нанокристаллическое суперпарамагнитное состояние и становится «классическим ферромагнетиком», что и находит отражение в соответствующих изменениях его магнитных свойств.

Очень интересная особенность отмечается на температурной зависимости намагниченности сплава $\text{Ni} + 6,97$ ат. % P (рис. 2, а). На кривых 1 и 2 отмечается аномалия в области температур $(130 \div 170)^\circ\text{C}$, вблизи от температуры Кюри сплава в исходном состоянии. На рис. 2, б приведена зависимость температуры образца от времени при нагревании образца и последующем охлаждении. Как видно из этих кривых, аномалия намагниченности соответствует экзотермическому повышению температуры образца при его нагревании и эндотермическому понижению температуры при его охлаждении. Такие изменения температуры, по-видимому, обусловлены процессами внутреннего тепловыделения и теплопоглощения в указанных интервалах температур. Выяснение физической природы этого явления требует дополнительного исследования. В качестве возможных физических факторов, играющих ту или иную роль, помимо структурных эффектов можно отметить возможные

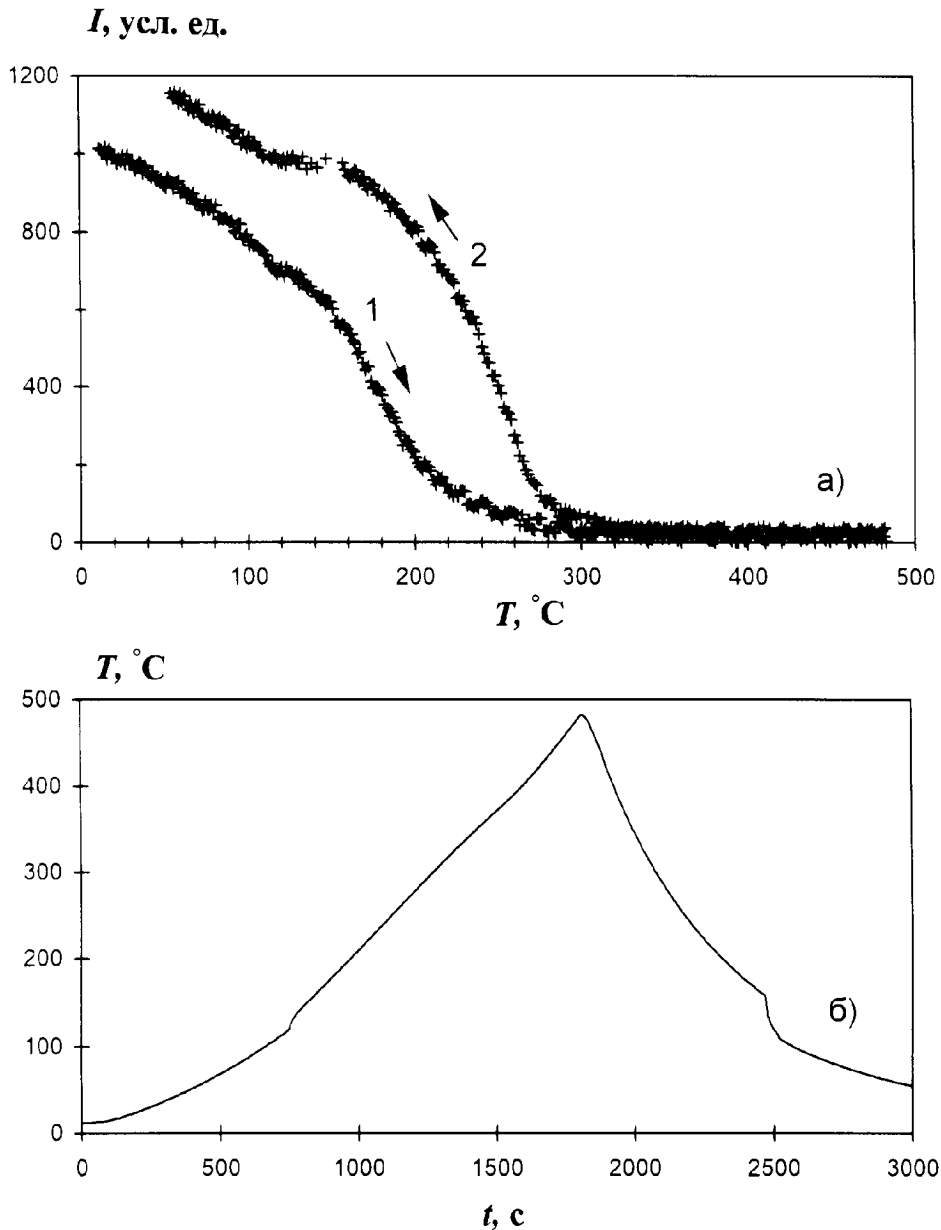


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности (а) и зависимость температуры образца от времени (б) для сплава Ni+6,97 ат.% P

тепловые эффекты, обусловленные самим магнитным фазовым переходом в ультрадисперсном нанокристаллическом состоянии, если этот переход имеет особенности, отличающие его от фазового перехода второго рода.

При повторных циклах нагрева и охлаждения образца указанные аномалии исчезают. На рис. 3 представлены петли гистерезиса сплава Ni+6,97 ат.% P в исходном состоянии (кривая 1) и после первого цикла термомагнитной обработки (кривая 2).

С ростом содержания P в сплавах $Ni_{100-x}P_x$ в метастабильном состоянии кристаллического твердого раствора отмечается значительное понижение намагниченности насыщения (рис. 4). При исследованных концентрациях уже не выявляются особенности магнитных характеристик, связанные с существованием нанокристаллического состояния. Однако при дальнейшем увеличении концентрации P величина намаг-

ниченности насыщения проходит через максимум в районе 11,3%. Это связано, по-видимому, с формированием в сплавах при их химическом осаждении смешанного аморфно-кристаллического состояния.

Петли гистерезиса и термомагнитные кривые для сплава Ni+16,8 ат.% P в исходном состоянии и после термомагнитной обработки не имеют никаких аномалий, кроме роста величины коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, а также увеличения температуры Кюри до 270°C .

На рис. 5 изображена концентрационная зависимость температуры Кюри сплавов $Ni_{100-x}P_x$ в исходном состоянии (кривая 1) и после термомагнитной обработки (кривая 2). Эти кривые коррелируют с концентрационной зависимостью намагниченности насыщения и отражают существование областей нанокристаллического и аморфного состояния в метастабильных сплавах $Ni_{100-x}P_x$.

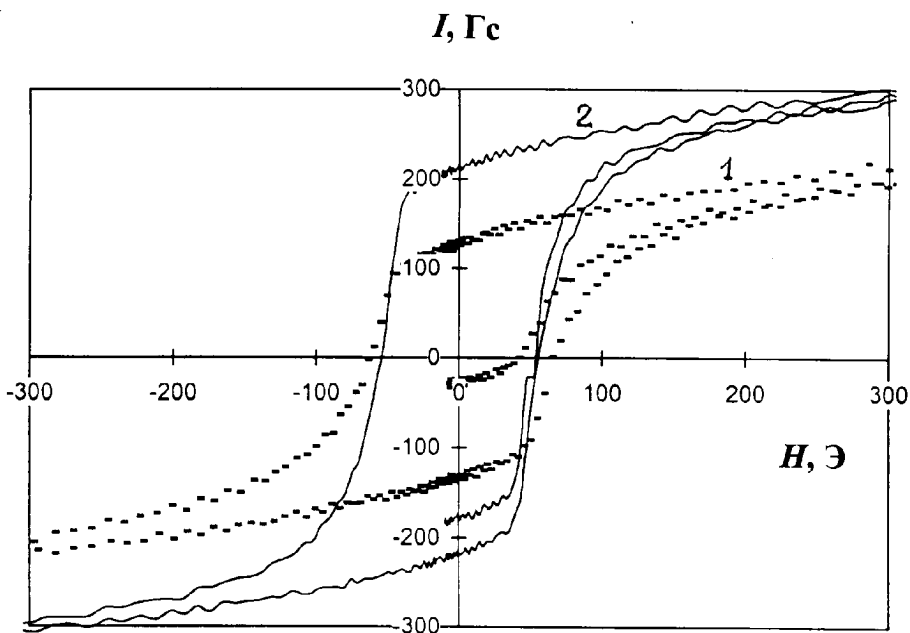


Рис. 3. Петли гистерезиса для сплава Ni+6,97 ат.% P в исходном состоянии (кривая 1) и после термомагнитной обработки (кривая 2)

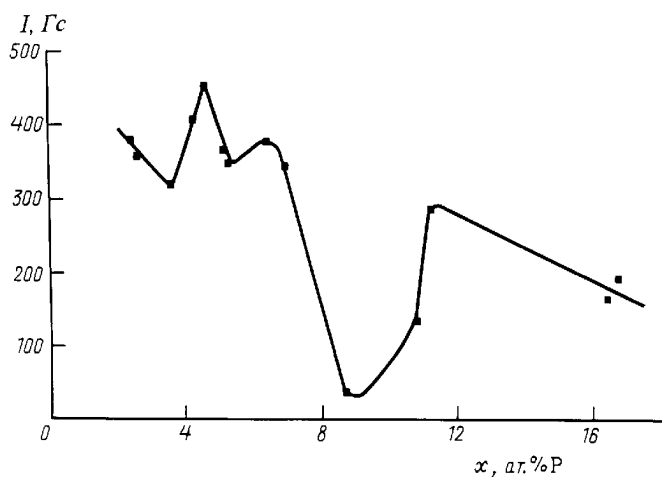


Рис. 4. Зависимость намагниченности насыщения сплавов Ni_{100-x}P_x от состава

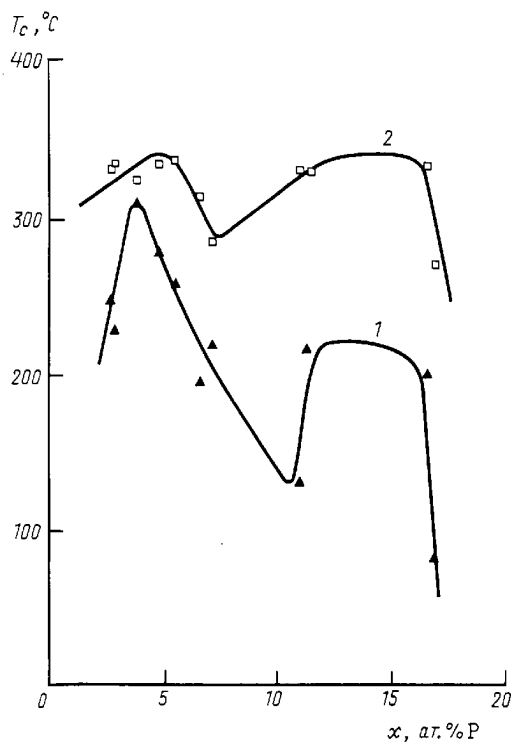


Рис. 5. Концентрационная зависимость температуры Кюри сплавов Ni_{100-x}P_x в исходном состоянии (1) и после термомагнитной обработки (2)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-18141).

Литература

1. Rundqvist S. // Arkiv Kemi. 1962. **20**. P. 67.
2. Lewis D.B., Marshall G.W. // Surf. Coat. Technol. 1996. **78**. P. 150.

3. Jianyi Shen, Qinghong Zhang, Zhiyn Li // J. Mater. Sci. Lett. 1996. **15**. P. 715.
4. Антипов С.Д., Горюнов Г.Е., Иванов М.В. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. №6. С. 62 (Moscow University Phys. Bull. 1995. No. 6. P. 58).
5. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978. С. 270.

Поступила в редакцию
14.01.98