

УДК 537.622.4:669.018.5

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ В СПЛАВАХ  $Ni_{1-x}P_x$** С. Д. Антипов, Г. Е. Горюнов<sup>\*</sup>), М. В. Иванов<sup>\*</sup>), А. Л. Колумбаев, В. М. Крутских<sup>\*</sup>), Ю. М. Полукаров<sup>\*</sup>), Д. В. Садков, П. Н. Стеценко, В. В. Шестаков*(кафедра общей физики для естественных факультетов)*

Методом химического осаждения проведен синтез сплавов  $Ni_{1-x}P_x$  ( $x=2,44-4,27$  ат. % Р). В исходном состоянии сплавы представляют собой однофазные метастабильные растворы внедрения на основе г. ц. к. решетки Ni. Проведены измерения динамических петель гистерезиса и температурной зависимости намагниченности сплавов в исходном состоянии и после термомагнитной обработки. Исследования показали, что непосредственно после химического осаждения сплавы находятся в ультрадисперсном нанокристаллическом состоянии с аномальными петлями гистерезиса и аномально размытыми магнитными фазовыми переходами. Термомагнитная обработка приводит к частичному распаду метастабильного твердого раствора внедрения и образованию парамагнитных соединений  $Ni_2P$  и  $Ni_3P$ .

**Введение**

Большое внимание исследователей в последние годы привлекают магнитные сплавы и интерметаллические соединения, содержащие значительное количество водорода, бора, азота, фосфора и других легких элементов [1—3]. В ряде сплавов эти атомы располагаются в узлах кристаллической решетки, приводя к образованию фазы замещения и получению необходимых физических свойств. Примером может служить фаза  $Nd_2Fe_{14}B$ , являющаяся основой многих материалов для постоянных магнитов. Легкие элементы, в частности В и Р, играют очень большую роль в процессах образования устойчивого аморфного состояния во многих технических важных материалах: при концентрациях, соответствующих эвтектическому составу для равновесных состояний, они являются эффективными аморфизаторами.

Значительно менее изученными являются сплавы и соединения, в которых атомы легких элементов располагаются в междоузлиях, образуя фазы внедрения. Важным результатом внедрения в магнитные материалы водорода, азота и некоторых других легких элементов является значительное улучшение их основных магнитных характеристик. Так, гидрирование и нитрирование интерметаллических соединений на основе  $SmCo_5$ ,  $SmCo_{17}$ ,  $Nd_2Fe_{14}B$  и др. позволяют существенно повысить их температуру Кюри, энергию магнитной анизотропии и, как следствие, оптимизировать такие важные эксплуатационные характеристики этих материалов, как коэрцитивную силу, остаточную индукцию и максимальную энергию [4, 5].

Изучение магнитных сплавов и соединений с фазами внедрения способствует выяснению важных фундаментальных проблем: таких как определение механизмов прямых и косвенных обменных взаимодействий, влияния внедренных атомов на локальные магнитные моменты ионов переходных и редкоземельных металлов и др. Для этих целей актуально исследование бинарных твердых растворов внедрения (в частности В и Р), однако возможности таких исследований ограничива-

<sup>\*</sup> Институт физической химии РАН, Москва.

ются крайне малыми растворимостями В и Р в сплавах, полученных традиционными методами [6].

В настоящей работе проведено исследование процессов перемагничивания и температурной зависимости намагниченности сплавов  $Ni_{1-x}P_x$ . Образцы для измерений были синтезированы методом химического осаждения, что позволило получить однофазный метастабильный твердый раствор внедрения в достаточно широком интервале концентраций.

### Методика эксперимента

Для проведения исследований температурной зависимости намагниченности образцов тонких ферромагнитных покрытий  $Ni-P$ ,  $Ni-B$  и др. авторским коллективом был создан автоматический программно-управляемый магнетометрический информационно-измерительный комплекс.

Отличительными чертами данного уникального комплекса являются:

а) использование стандартных измерительных приборов, их средств сопряжения с управляющей ЭВМ, стандартного интерфейса прикладных программ;

б) программное и диалоговое управление параметрами эксперимента и накоплением массива данных;

в) сохранение измерительной информации в файлах различного формата;

г) графическое и цифровое отображение текущих измеряемых величин в реальном масштабе времени;

д) возможность расширения и перестройки измерительного комплекса для новых типов экспериментальных исследований.

Порог чувствительности магнетометрического комплекса по намагниченности составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  Гс/см<sup>3</sup>. Измерения проводятся в вакууме  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст. в диапазоне температур 20—900 °С.

Источником магнитного поля служит электромагнит, питаемый переменным током частотой  $f=70$  Гц. Последовательно с намагничивающими катушками электромагнита соединен конденсатор, так что собственная частота полученного резонансного контура равна частоте переменного напряжения источника питания (усилителя мощности). Максимальная величина переменного магнитного поля в зазоре электромагнита составляет  $\sim 4$  кЭ.

Составной частью магнитной измерительной системы являются четыре катушки, включенные попарно, с которых снимается сигнал  $U_c \sim \sim dB/dt$  от образца. Катушки соединены так, что суммарная эдс каждой пары минимальна в отсутствие образца, а сигналы от каждой пары суммируются. В этом случае сигнал  $U_c$  максимален и малочувствителен к положению образца. Катушки расположены в межполюсном пространстве электромагнита. Прointегрированный сигнал  $U_c$  пропорционален намагниченности образца.

Для увеличения отношения сигнал/шум приняты следующие меры:

а) используются низкоомные измерительные катушки и они максимально приближены к образцу;

б) рабочая частота магнетометрического комплекса  $f=70$  Гц существенно отличается от частоты сети;

в) применяется синхронное детектирование сигнала на частоте опорного генератора.

Температура образца измеряется высокостабильной термопарой Pt—(Pt—10% Rh), термоэдс которой регистрируется цифровым вольтметром. Управление изменением температуры исследуемого образца производится программируемым стабилизированным источником питания.

В качестве базовых измерительно-преобразовательных устройств описываемого комплекса были выбраны серийные программируемые приборы, соответствующие стандарту IEEE-488.1. Такой выбор обусловлен возможностью использования различных приборов разных производителей в едином комплексе и минимальными затратами на сопряжение их с управляющей ЭВМ. Кроме того, приборы, отвечающие этому стандарту, как правило, многофункциональны, что расширяет возможности всего измерительного комплекса.

Аппаратное взаимодействие цифровых приборов с управляющим компьютером основывается на использовании параллельной интерфейсной магистрали стандарта IEEE-488.2. Управляющий компьютер с установленной интерфейсной платой является контроллером, т. е. может управлять передачей информации по магистрали посредством адресации других устройств и отправки команд. Цифровые приборы могут выступать как приемники или как передатчики, т. е. устройства, способные получать или передавать данные другим устройствам.

Для реализации функций контроллера магистрали была создана библиотека низкоуровневых процедур, обеспечивающих взаимодействие управляющей прикладной программы с магистралью. Процедуры написаны на языке ассемблер и Си, что обеспечивает их высокое быстродействие. Библиотека реализована в виде модуля динамически загружаемой библиотеки (и загружается при использовании управляющей программы) или в виде стандартного библиотечного модуля, используемого на этапе компоновки программы.

Включение в состав информационно-измерительного комплекса цифрового запоминающего осциллографа, соответствующего стандарту IEEE-488.1 и управляющей прикладной программы, позволяет проводить также исследование процессов перемангничивания образцов в переменных магнитных полях.

Никель-фосфорные покрытия наносились методом химического восстановления с использованием аммиачно-цитратных растворов при рН ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 8,5 и температуре 90 °С:  $\text{NiC}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (40,0);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (25,0);  $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  (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 минимальное 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  $\text{MgO}$  и активировались в растворе  $\text{HCl}$  (1 : 1). Химический анализ на содержание фосфора в сплавах проводился объемным методом с использованием молибдата аммония.

Образцы сплавов  $\text{Ni}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0,0244—0,0427$ ) толщиной ~5 мкм были приготовлены в Институте физической химии РАН.

## Результаты и их обсуждение

Рентгеновский фазовый анализ образцов сплавов  $\text{Ni}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0,0244—0,0427$ ) в исходном состоянии после химического осаждения,

проведенный на излучении  $\text{Co } K_{\alpha}$ , выявил на дифрактограммах лишь систему уширенных рефлексов, соответствующих г.ц.к. решетке Ni. Это свидетельствует о том, что в исходном состоянии сплавы Ni-P представляют собой метастабильный однородный твердый раствор внедрения на базе г.ц.к. решетки Ni.

На рис. 1, а представлена характерная для этого состояния петля гистерезиса для сплава Ni+3,08 ат. % P, которая имеет аномальную форму — узкую наклонную центральную часть и длинные, линейные безгистерезисные участки, с большим наклоном, который соответствует высоким значениям магнитной восприимчивости. Магнитное насыщение отсутствует. Такие формы петель гистерезиса характерны для

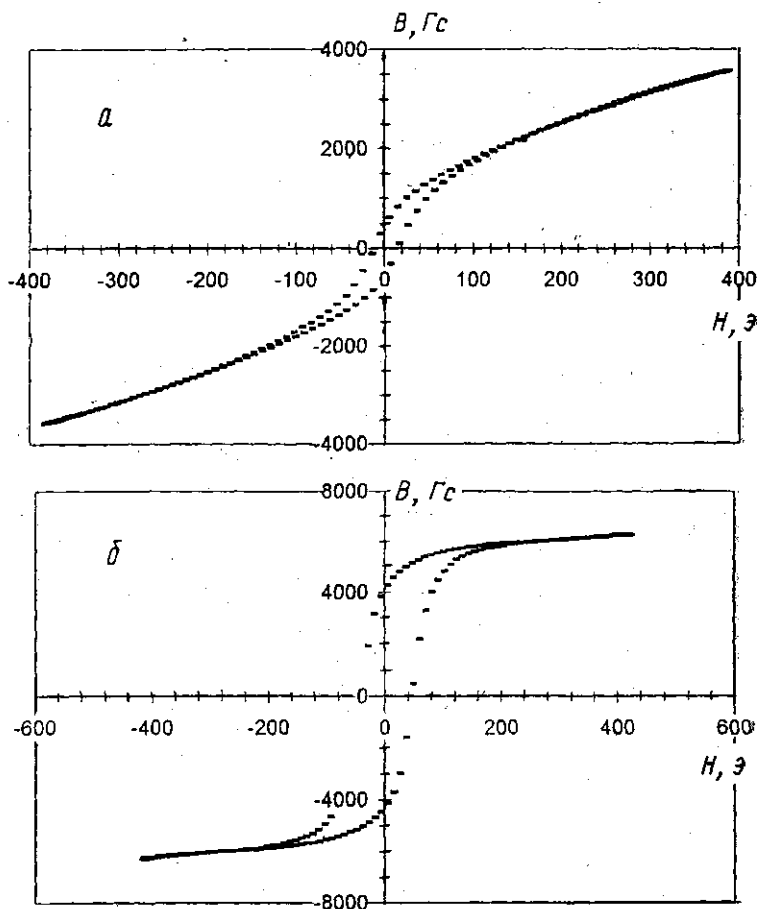


Рис. 1

суперпарамагнитных состояний сплавов. Это обстоятельство, так же как и значительное уширение рефлексов на рентгеновских дифрактограммах, свидетельствует о том, что в исходном состоянии метастабильный твердый раствор внедрения представляет собой ультрадисперсную нанокристаллическую систему. Как будет отмечено ниже, об этом же свидетельствует аномальный характер магнитных фазовых переходов, при которых наблюдается плавное уменьшение намагниченности в широком диапазоне температур, вплоть до точки Кюри сплава.

$T_c$ . Для сплава Ni+3,08 ат. % Р значение коэрцитивной силы  $H_c$  в исходном состоянии составляет 13,4 Э, остаточной магнитной индукции  $B_r=450$  Гс.

Для изменения фазового состояния сплавы подвергались термомагнитной обработке: нагрев до 450 °С с линейным возрастанием температуры в течение 20 мин в переменном магнитном поле с амплитудой 500 Э и охлаждение до комнатной температуры в таком же режиме.

После термомагнитной обработки характер петель гистерезиса существенно изменился: они приобрели «классическую» форму с участками, соответствующими магнитному насыщению образцов (рис. 1, б). Значение коэрцитивной силы в этом состоянии равно 43 Э, остаточной магнитной индукции — 4169 Гс.

На рис. 2, а приведена зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  сплавов  $Ni_{1-x}P_x$  от концентрации Р. Кривая 1 соответствует исходному состоянию сплавов, кривая 2 — состоянию после указанной термомагнитной обработки. Характерной особенностью кривой 1 являются области с минимальными значениями коэрцитивной силы — сплавы с 3,08 и 3,52 ат. % Р. (Петля гистерезиса для сплава с 3,08 ат. % Р была представлена на рис. 1.) По-видимому, эти области концентраций соответ-

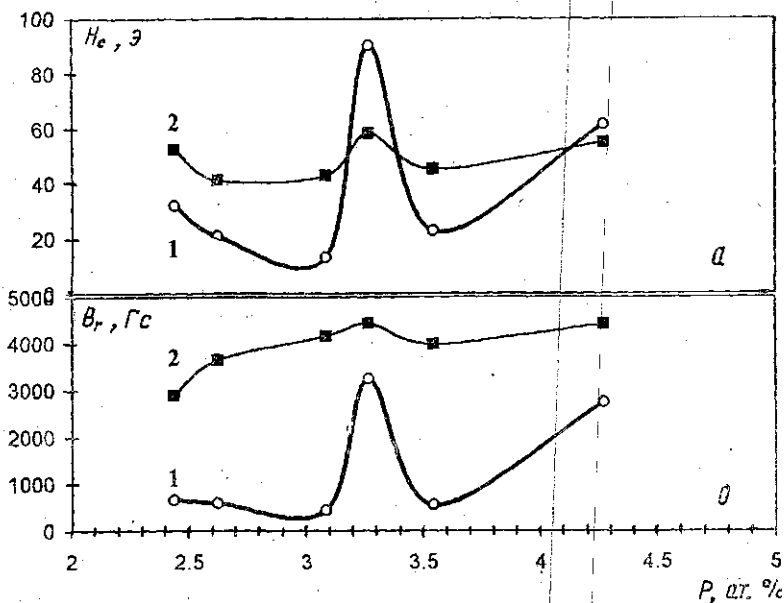


Рис. 2

ствуют наиболее ярко выраженным ультрадисперсным нанокристаллическим состояниям твердых растворов внедрения. Для сплава с 3,27 ат. % Р, имеющего в исходном состоянии максимальную коэрцитивную силу, петля гистерезиса не имеет аномалий, характерных для ультрадисперсного состояния, что, возможно, связано с технологическими особенностями изготовления данного образца. После термомагнитной обработки коэрцитивная сила сплавов, находившихся в ультрадисперсном состоянии, повысилась за счет коагуляции нанокристаллических частиц.

На рис. 2, б представлена концентрационная зависимость остаточной магнитной индукции  $B_r$  сплавов  $Ni_{1-x}P_x$  в исходном состоянии

(кривая 1) и после термомагнитной обработки (кривая 2). Кривые по характеру в основном аналогичны кривым, приведенным на рис. 2, а. Необходимо отметить очень большое возрастание остаточной магнитной индукции после термомагнитной обработки. Так, для сплава Ni+3,08 ат. % Р величина  $B_r$  возросла в 9,2 раза. Петля гистерезиса в этом случае имеет высокую степень прямоугольности.

Измерения температурной зависимости намагниченности в переменных магнитных полях с амплитудой до 500 Э позволили проанализировать характер магнитных фазовых переходов в сплавах Ni<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>. На рис. 3 представлены термомагнитные кривые для сплавов Ni+3,08 ат. % Р (а) и сплава Ni+3,27 ат. % Р (б). Кривые 1 соответствуют нагреву сплавов от исходного состояния до 450 °С в течение

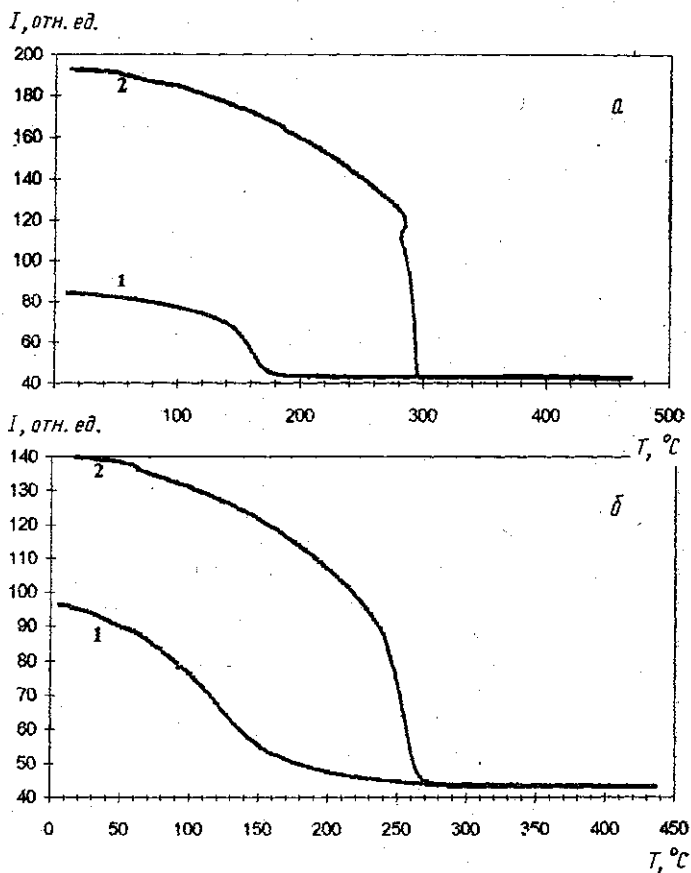


Рис. 3

20 мин, кривые 2 получены при охлаждении образцов от 450 °С с той же скоростью. Как уже отмечалось выше, для сплавов в исходном состоянии магнитный фазовый переход охватывает широкий интервал температур и характеризуется плавным уменьшением намагниченности с ростом температуры вплоть до точки Кюри. Такой характер перехода соответствует ультрадисперсному нанокристаллическому состоянию сплавов в исходном состоянии с широким распределением интенсивности обменных взаимодействий в различных микрообластях.

После термомагнитной обработки значительно увеличилась намагниченность всех сплавов и возросла температура Кюри. Изменился также характер магнитного перехода: наблюдается резкий спад намагниченности в узкой области температур в районе точки Кюри.

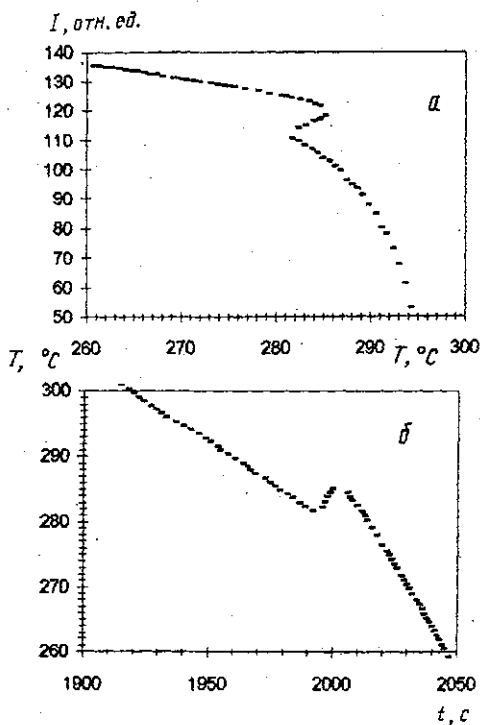


Рис. 4

отметить магнитокалорический эффект, поскольку явление наблюдается в переменном магнитном поле, а также на возможные тепловые эффекты, обусловленные самим фазовым переходом, если этот переход имеет особенности, отличающие его от фазового перехода второго рода.

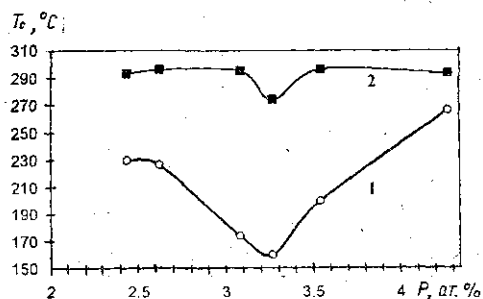


Рис. 5

Необходимо отметить аномалию на температурной зависимости намагниченности вблизи точки Кюри для сплава Ni+3,08 ат. % Р после термомагнитной обработки (кривая 2 на рис. 3, а). Этот участок кривой представлен в увеличенном масштабе на рис. 4, а, а на рис. 4, б представлена зависимость температуры образца от времени для того же интервала температур. Монотонное изменение температуры задается линейным изменением напряжения на нагревателе. Как видно из рисунков, аномалия на температурной зависимости намагниченности соответствует аномальное возрастание температуры образца за счет внутреннего тепловыделения в его объеме. Насколько нам известно, аномалии такого рода ранее не наблюдались, и выяснение физической природы этого явления требует дополнительных исследований. В качестве возможных физических факторов, играющих при этом ту или иную роль, можно

На рис. 5 приведены зависимости температуры Кюри  $T_c$  сплавов  $\text{Ni}_{1-x}\text{P}_x$  в исходном состоянии (кривая 1) и после термомагнитной обработки (кривая 2). В области концентраций вблизи 3,27 ат. % Р наблюдается широкий минимум значений  $T_c$ . Термомагнитная обработка приводит к росту температуры Кюри всех сплавов. Как показали рентгенографические исследования, после термомагнитной обработки сплавы представляют собой

фазовую смесь твердого раствора внедрения и парамагнитных соединений  $\text{Ni}_2\text{P}$  и  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Таким образом, возрастание температур Кюри сплавов после термообработки может быть обусловлено тем, что твер-

дый раствор внедрения обедняется фосфором при формировании парамагнитных соединений  $Ni_2P$  и  $Ni_3P$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 94-02-04580).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bushow K. H.//J. Material Sci. Rep. 1986. 1. P. 1.
2. Coey J. M. D., Hong Sun//J. Magn. and Magn. Mat. 1990. 87. P. L251.
3. Yang Fu-ming, Shen Bao-gen, Ying-chang Yang//Ibid. 1992. 104—107. P. 1102.
4. Hong Sun, Coey J. M. D., Otani Y., Hurley D. P. F.//J. Phys.: Condens. Matter. 1990. 2. P. 6465.
5. Wang Y. Z., Hadjipanayis G. C.//J. Appl. Phys. 1991. 69. P. 5566.
6. Rundqvist S.//Arkiv Kemi. 1962. 20. P. 67.

Поступила в редакцию  
13.01.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 6

УДК 537.622.4

### ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ПЛЕНОЧНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ

Л. И. Антонов, Е. А. Мухина, Е. В. Лукашева

(кафедра общей физики)

Разработан численный метод решения задачи о периодической доменной структуре пленочного ферромагнитного монокристалла с кубической и одноосной анизотропией. Для этого построена обобщенная математическая модель состояния намагниченности в магнитной пленке и сформулирован алгоритм вычислений.

#### Введение

Изучению доменной структуры пленочных ферромагнитных монокристаллов и ее эволюции под действием магнитного поля уделяется большое внимание. Это обусловлено как самостоятельным интересом, так и широкими возможностями использования таких пленок в технике, например в устройствах с цилиндрическими магнитными доменами [1]. Результаты многочисленных теоретических и экспериментальных исследований в этой области изложены в хорошо известных специализированных обзорах и монографиях.

Для теоретического описания доменной структуры используются приближенные математические модели [2—4], которые, как правило, имеют лишь качественное согласие с экспериментом. Это обусловлено тем, что строгое решение задачи в рамках существующей теории микромагнетизма [5] выполнить не удастся из-за непреодолимых математических трудностей. Поэтому построение моделей возможно лишь для предельных случаев. При этом обычно предполагают, что толщина пленки и ширина магнитного домена значительно превышают толщину доменной стенки. Однако это условие, справедливое для массивных ферромагнетиков или толстых пленок, для тонких пленок практически не выполняется. С недавнего времени для решения задачи о доменной структуре тонких магнитных пленок стали использоваться численные методы [6]. Последовательное применение численных методов, например, к одноосным магнитным пленкам [7] привело к новым взглядам