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 обусловливает 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 Цзянгао

(*кафедра общей физики для естественных факультетов*)

Проведен синтез пленок сплавов $Ni_{100-x}P_x$ ($x = 2,44 \div 16,8$ ат.% P) 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.% P 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.% P, 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 С++. Величина, определяющая степень стабилизации напряженности магнитного поля в зазоре электромагнита, составляет $\Delta H/H = 10^{-5}$, чувствительность магнитометра $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ Гс·см^3,

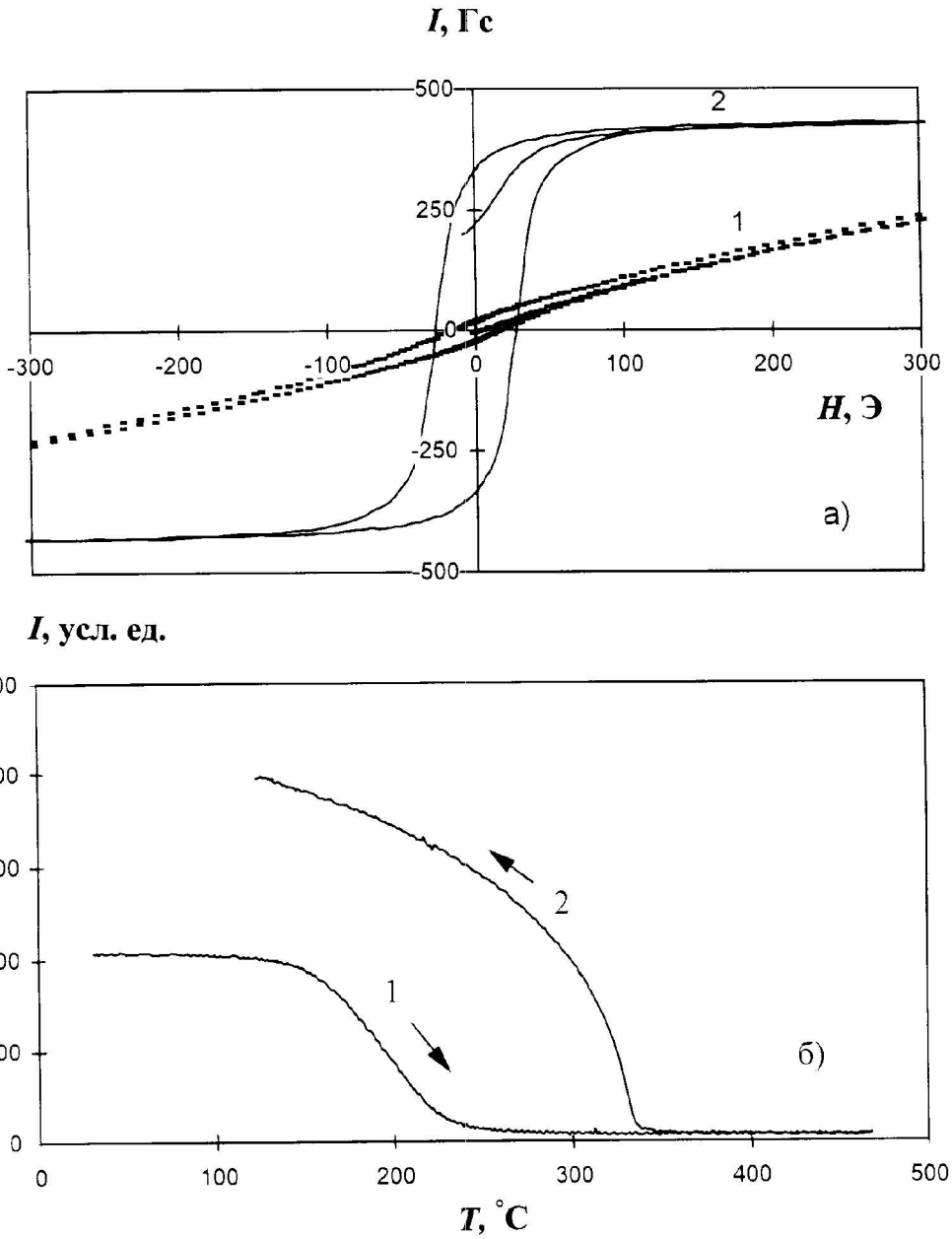

Рис. 1. Петли гистерезиса (*а*) и температурная зависимость намагниченности (*б*) сплава Ni + 2,62 ат.% P в исходном состоянии (кривая *1*) и после термомагнитной обработки (кривая *2*)

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: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (40,0); NH_4Cl (25,0); $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (2,5–10,0); $Na_2C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$ (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 $Ni_{100-x}P_x$ ($x = 2,44 \div 16,8$ 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 насыщения 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 (свыше 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 Ni + 6,97 ат.% P (рис. 2, *а*). На кривых *1* и *2* отмечается аномалия в области температур $(130 \div 170)$° 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

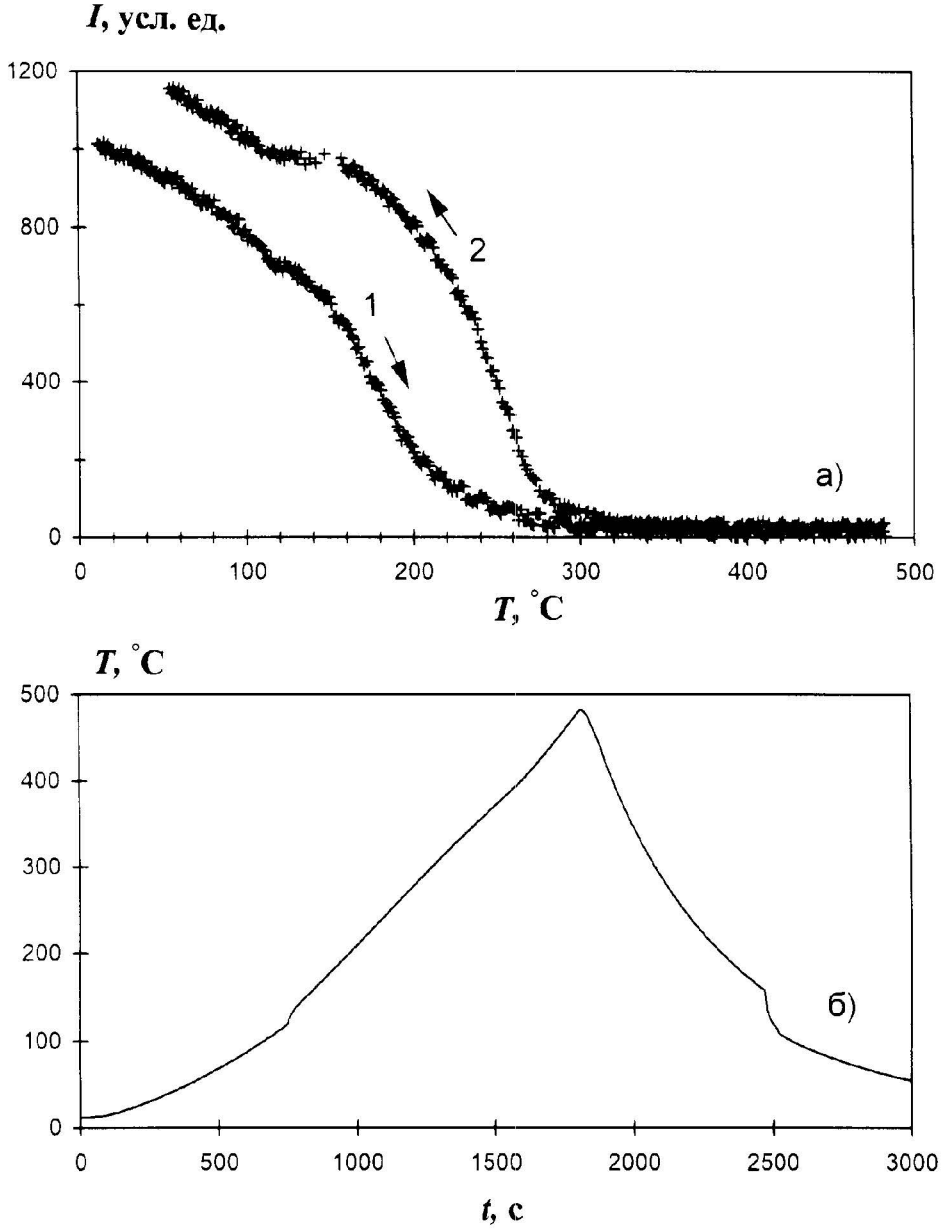

Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности (*а*) и зависимость температуры образца от времени (*б*) для сплава Ni + 6,97 ат.% P

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 намагниченности 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 $Ni_{100-x}P_x$.

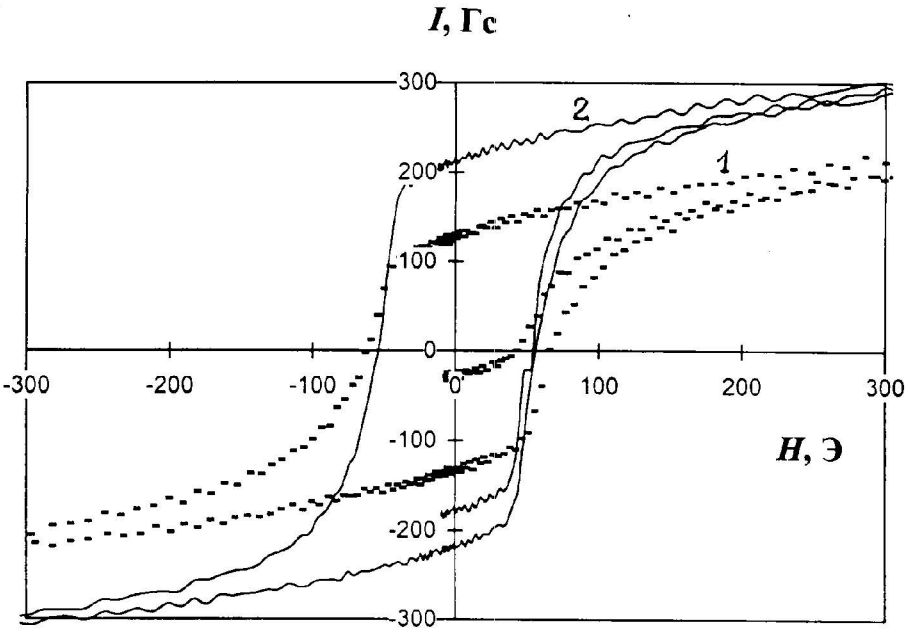

Рис. 3. Петли гистерезиса для сплава Ni + 6,97 ат.% P в исходном состоянии (кривая *1*) и после термомагнитной обработки (кривая *2*)

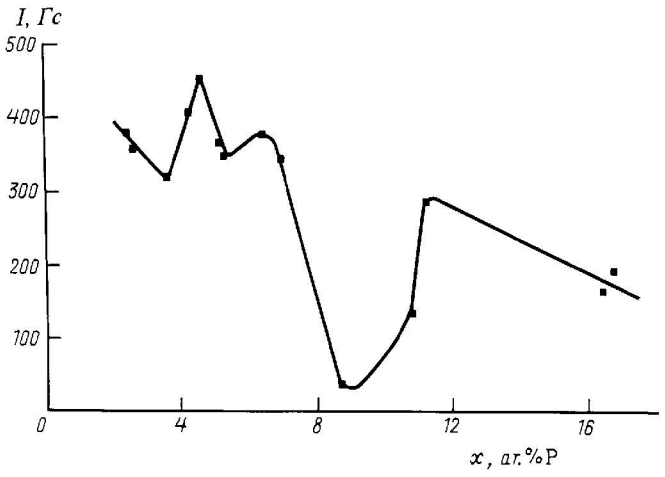

Рис. 4. Зависимость намагниченности насыщения сплавов $Ni_{100-x}P_x$ от состава

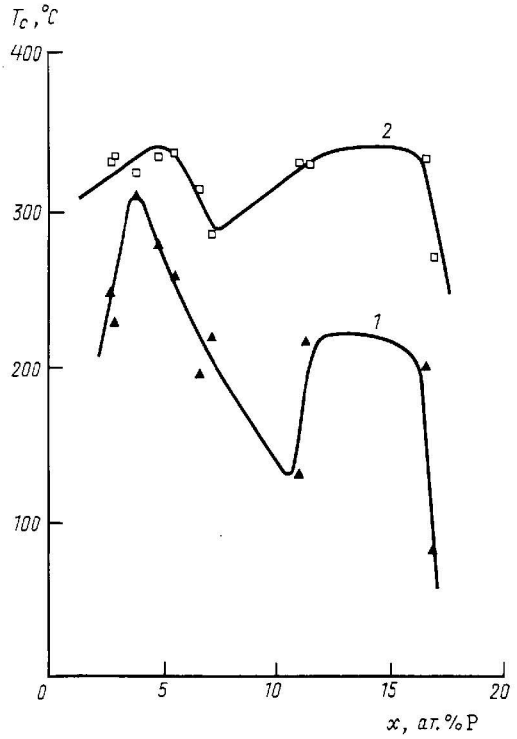

Рис. 5. Концентрационная зависимость температуры Кюри сплавов $Ni_{100-x}P_x$ в исходном состоянии (*1*) и после термомагнитной обработки (*2*)

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