О. І. Наконечна, А. М. Курилюк

Н. М. Білявина

**Магнетизм аморфних та**

**нанокристалічних сплавів**

**на основі нікелю**

2021

*Світлій пам’яті*

*колеги, друга, вчителя*

*Захаренка Миколи Івановича*

УДК 537.61; 538.9; 539.213

*Друкується за рішенням вченої ради фізичного факультету*

*Київського національного університету імені Тараса Шевченка*

Рецензенти:

професор, доктор фіз.-мат. наук *Л. В. Поперенко*

професор, доктор фіз.-мат. наук *О. І. Товстолиткін*

**Наконечна О. І. та ін.**

МАГНЕТИЗМ АМОРФНИХ ТА НАНОКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ / О. І. Наконечна, А. М. Курилюк, Н. М. Білявина – 2021. – 81 с.

Іл. 30, табл. 6, бібл. 102 назв.

В монографії узагальнено дані по магнітних властивостях аморфних та нанокристалічних сплавів на основі нікелю. Зокрема, в результаті аналізу магнітних характеристик АМС на основі Ni в залежності від складу металічної та металоїдної групи, методу та режимів одержання і структурного стану цих систем доведено, що в цих АМС проявляється ефект заморожування спінового моменту, а наявність невеликих локалізованих моментів пов’язана з існуванням збагачених Ni магнітних кластерів. Верхня межа розмірів таких кластерів для АМС Ni80P20 складає приблизно 1 нм. Коли розмір атомних неоднорідностей стає більшим цього критичного значення, в магнітній сприйнятливості АМС з’являється феромагнітна складова, проте відповідно температура Кюрі виявляється значно нижчою, ніж для чистого нікелю. Подібна ситуація спостерігається і для нанокристалічного карбіду нікелю NiC, що одержано методом механохімічного синтезу у високоенергетичному планетарному млині. В монографії також сформульовані уявлення про природу та фізичні механізми появи локалізованих моментів у АМС та нанокристалічних сплавах на основі Ni, а також показана роль розмірних ефектів вцілому у формуванні магнітних характеристик нанокомпозиційних матеріалів.

Для наукових та науково-технічних працівників у галузі матеріалознавства, а також для докторантів, аспірантів та студентів фізичних та фізико-технічних спеціальностей університетів.

**Зміст**

|  |  |
| --- | --- |
| **Вступ** | 5 |
| **І. Магнітні властивості аморфних металевих сплавів** | 7 |
| 1.1. Феро- і ферімагнетизм аморфних металів | 7 |
| 1.2. Магнітні властивості та валентний стан атомів в АМС на основі Ni. | 16 |
| **ІІ. Магнітні властивості аморфних сплавів на основі нікелю** | 22 |
| 2.1. Магнітна сприйнятливість та локалізовані магнітні моменти в АМС типу Ni-P. | 22 |
| 2.2. Магнітні властивості аморфних сплавів Ni-P-Ge. | 30 |
| 2.3. Магнітні властивості аморфних сплавів Ni-Si-B | 32 |
| 2.4. Локалізовані магнітні моменти аморфних сплавів типу Ni-*M* | 36 |
| 2.5. Магнітні властивості аморфних сплавів Ni62,3Cr17,6Si13,8B6,3 одержаних з різною температурою перегріву розплаву. | 39 |
| 2.6. Вплив особливостей технології одержання аморфних сплавів типу Ni-*M* на їх магнітні властивості. | 42 |
| **ІІІ. Магнетизм нанокристалічних систем** | 45 |
| 3.1. Магнітні властивості наноструктурного Ni. | 45 |
| 3.2. Магнітні властивості нанокомпозиційних матеріалів. | 53 |
| **ІV. Магнітні властивості наноструктурного карбіду NіC** | 60 |
| **Заключення** | 70 |
| **Список використаних джерел** | 71 |
| **Додаток** | 76 |

**ВСТУП**

Одним з пріоритетних напрямів сучасної фізики твердого тіла є створення нових матеріалів з високими, наперед заданими експлуатаційними характеристиками. Наразі все більше уваги вчених усього світу притягають аморфні металічні сплави (АМС), що є надзвичайно цікавими як з точки зору практичного використання, так і в плані розвитку теоретичних уявлень про природу конденсованого стану. Структурні особливості АМС (відсутність трансляційної симетрії та неоднорідностей, пов’язаних з границями зерен) зумовлюють унікальний комплекс фізичних властивостей цих матеріалів. До таких надзвичайних властивостей належать висока міцність цих матеріалів, що наближається до теоретичної, низькі енергетичні втрати, висока корозійна стійкість. АМС мають відносно великі значення електроопору, часто з близьким до нуля термічним коефіцієнтом. У сплавах на основі заліза, кобальту та рідкісноземельних елементів цікавими є й магнітні властивості. Все це відкриває широкі перспективи використання АМС у різноманітних галузях промисловості.

Однак, слід пам’ятати, що АМС за своєю природою є метастабільними. Ступінь їх метастабільності залежить від умов одержання цих матеріалів, в першу чергу – від швидкості охолодження розплаву. Під час відпалу при підвищених температурах спочатку зменшується енергія аморфного сплаву за рахунок його релаксації до більш стабільного стану в межах існування аморфної структури (дуже часто оптимальні властивості АМС відповідають саме релаксованому стану). При вищій температурі аморфний сплав кристалізується й втрачає свої цінні властивості. Подібні процеси можуть мати місце і при дії інших зовнішніх факторів (зокрема, випромінювання, деформація, термічна обробка тощо). Ця обставина суттєво обмежує можливості практичного використання АМС.

В світлі викладеного стає зрозумілим необхідність глибокого вивчення факторів, що визначають стабільність аморфного стану, а також процесів, які мають місце при переході АМС до стабільного стану. На сьогодні на підставі результатів фундаментальних досліджень атомної та електронної будов систем з топологічним та композиційним безладом, виконаних в ІМФ НАНУ під керівництвом А.П. Шпака, О.В. Романової, В.В. Маслова, а також науковцями харківської школи (А.С. Бакай, В.З. Бенгус та ін.) розроблено фізико-хімічні основи полікластерної моделі АМС.

Незважаючи на беззаперечні успіхи у дослідженні металевих систем з композиційним та топологічним безладом, ряд питань залишається нез’ясованим. Зокрема, не розкритою до кінця є проблема співіснування антиферомагнетизму колективізованих електронів і парамагнетизму локалізованих моментів, а також недостатньо повно досліджені фізичні закономірності формування локалізованих на домішкових атомах магнітних моментів і механізми, які власне і визначають величину останніх. Важливість цих задач визначається також і можливостями використання АМС як функціональних матеріалів мікроелектроніки та для виготовлення захисних покриттів.

В даній монографії послідовно розглянуті магнітні властивості аморфних та наноструктурних матеріалів на основі нікелю, оскільки вони являють собою у певному розумінні модельні об’єкти, тому що валентний стан атомів нікелю характеризується наявністю лише одного неспареного електрона. Наведена детальна інформація про магнітний стан атомів нікелю в даних системах та проаналізовано механізми формування локалізованих магнітних моментів.

Автори будуть вдячні читачам за слушні зауваження та побажання.

**І. Магнітні властивості аморфних металічних сплавів**

Магнетизм аморфних металів і сплавів останнім часом інтенсивно досліджується, що дозволяє чітко окреслити напрямки практичного використання аморфних магнетиків. Широке застосування в даний час знаходять магнітном’які стрічкові аморфні феро- і ферімагнетики, що представляють собою сплави перехідних металів з металоїдами. На принципову можливість існування аморфних феромагнетиків вперше вказали ще у 1960 р [1], а експериментальний доказ існування феромагнетизму в аморфній плівці заліза було представлено в 1964 р [2]. З тих пір інтерес до з'ясування фундаментальних причин магнетизму в аморфних сплавах не вичерпується.

**1.1. Феро- і ферімагнетизм аморфних металів.**

В основі дії постійних магнітів і магнітних сердечників, виготовлених з кристалічних металевих сплавів і хімічних сполук, лежить явище феромагнетизму. Джерелом магнетизму є наявність магнітного моменту, що виникає завдяки власному спіновому моменту імпульсу електрона. Речовини, здатні до сильного намагнічування (магнетики) можна поділити на так звані феромагнетики і ферімагнетики. У феромагнетиках всі магнітні моменти атомів паралельні один одному, в ферімагнетиках магнітні моменти атомів антипаралельні і мають різну величину, так що сумарний момент відмінний від нуля.

Основною причиною виникнення феромагнітного стану спонтанного намагнічування в таких речовинах є внутрішня структура їх атомів. Феромагнетизм спостерігається в 3*d*-перехідних металах (залізо, кобальт, нікель), в гадолінії та деяких інших рідкісноземельних металах, а також в сплавах на їх основі і в інтерметалідах. Ферімагнетики – це складні оксиди, що містять феромагнітні елементи. Оскільки всі перелічені речовини є кристалічними, можна було б припустити, що для паралельного упорядкування магнітних моментів необхідна наявність регулярного розташування атомів. Однак ще в 1947 р А. Бреннер [3] спостерігав явище феромагнетизму в отриманій електролітичним осадженням аморфній плівці Со-Р. Пізніше А. І. Губанов [1] теоретично показав, що для впорядкованості магнітних моментів регулярність і симетрія атомних конфігурації не є обов'язковими. Тим самим було обґрунтовано, що феромагнетизм може проявлятися не тільки в кристалах, а й в рідинах і аморфних твердих тілах.

На рис. 1.1 показаний простий випадок феромагнітного стану: магнітні атоми невпорядковано розташовані в просторі, але усі магнітні моменти шикуються паралельно. Характерним є те, що в цьому випадку вектор магнітної поляризації має строго фіксований напрямок, а спонтанна намагніченість прямує до насичення.



**Рис. 1.1.** Простий аморфний феромагнетик.

На рис. 1.2 представлений інший випадок, тут магнітні моменти прагнуть взаємно зменшити один одного, при цьому феромагнітний стан не є насиченим.



**Рис. 1.2.** Невпорядкований аморфний феромагнетик

Однак, оскільки кут між магнітними моментами не дорівнює 180°, виникає можливість для появи спонтанного намагнічування. Подібний магнітний стан виникає, коли поряд з відносно слабкою обмінною взаємодією існує локальна магнітна анізотропія, внаслідок якої виникає невпорядкованість в розташуванні магнітних моментів атомів. В аморфному стані, оскільки є локальні відмінності атомних конфігурацій, величина магнітної анізотропії та її напрямок також повинні локально відрізнятися. Внаслідок цього паралельність між магнітними моментами, що обумовлена обмінною взаємодією, може частково порушуватися, і в результаті конкуренції процесів упорядкування та розупорядкування можуть виникати спінові конфігурації, подібні до тих, що показані на рис. 1.2. Наявність локальної магнітної анізотропії слабо позначається на величині спонтанної намагніченості, а температура Кюрі при цьому знижується [4, 5].

В аморфних металах зустрічається ще один тип магнітної невпорядкованості, що виявляється в таких кристалічних матеріалах, як оксиди (ферити), а саме ферімагнетизм. Якщо в аморфному сплаві, що містить два сорти магнітних атомів, *A* і *B*, взаємодії *AA*–*BB* позитивні, а взаємодії *A–B* негативні, то виникає стан, в якому магнітні моменти *A* і магнітні моменти *B* протилежні один одному (рис. 1.3).

Коли магнітний момент *B* більше магнітного моменту *A*, або навпаки, виникає спонтанний магнетизм, який визначається як ферімагнетизм.



**Рис. 1.3.** Аморфний ферімагнетик

На рис. 1. 3 магнітні моменти *A* і *B* є антипараллельними, але магнітні моменти атомів одного сорту можуть бути розорієнтовані на малі кути, і тому так само, як і в випадку, показаному на рис. 1.2, може виникнути вплив локальної магнітної анізотропії. Таким чином, в залежності від локальних коливань напрямку магнітного моменту, ферімагнетики, як і феромагнетики, можна назвати невпорядкованими ферімагнетиками або суперферімагнетиками [6].

Як приклад аморфних ферімагнетиків можна вказати на аморфні плівкові сплави на основі рідкісноземельних металів (РЗМ) з Fe і Со [7, 8], які є дуже перспективними для застосування в пристроях магнітного запису. У магнітній поведінці таких сплавів проявляється так званий компенсаційний ефект, характерний для ферімагнетиків взагалі [9].

Компенсаційний ефект полягає в тому, що, коли сума магнітних моментів атомів сорту *A* та сума магнітних моментів атомів сорту *B* дорівнюють одна одній, спонтанна намагніченість повністю зникає. Важливими чинниками тут є концентрації атомів *A* і *B* (хімічний склад сплаву) і температура. Склад сплаву і температура, при яких має місце ефект компенсації, називають відповідно компенсуючим складом і температурою компенсації. Варіюючи концентрації атомів поблизу компенсуючого складу, можна регулювати величину спонтанної намагніченості, в тому числі робити її досить малою. З іншого боку, якщо між магнітними моментами *A* і *B* є істотні відмінності, то може виникнути сильна наведена магнітна анізотропія. Важливою обставиною при цьому є формування бульбашкової (bubble) доменної структури в аморфних магнітних тонких плівках.

Із викладеного стає зрозумілим, що в аморфному стані, який характеризується відсутністю впорядкованості в розташуванні атомів, може виникати упорядкований магнітний стан, в якому магнітні моменти розташовані більш-менш паралельно. Це служить причиною виникнення в аморфному стані сильного спонтанного намагнічування, або феро- та ферімагнетизму.

Аморфні сплави типу (Fe,Co,Ni)–*М* (*М* = металоїд) також належать до класу простих феромагнетиків (рис. 1.2). Вимірюючи намагніченість вздовж осі в напрямку довжини аморфної стрічки ( «вісь стрічки»), можна спостерігати явище магнітного насичення і петлю гістерезису, точно такі ж, як і в звичайних кристалічних феромагнетиках. Звідси випливає, що в аморфних металевих стрічках внутрішня намагніченість розбита на частини – магнітні домени. Припускають, що намагнічування аморфних металів відбувається шляхом переміщення границь магнітних доменів і обертання вектору спонтанної намагніченості. На початку процесу намагнічування величина намагніченості зростає пропорційно напруженості зовнішнього магнітного поля, однак зі збільшенням поля намагніченість асимптотично прямує до деякого граничного значення, так що і для аморфних феромагнетиків виконується асимптотичний закон наближення до насичення. Для магнітном’яких аморфних металевих стрічок намагніченість насичення досягається при досить високих значеннях напруженості зовнішнього магнітного поля (в багатьох випадках ці значення складають (8-80)⋅103 А/м). Величина спонтанної намагніченості зменшується з ростом температури і в точці Кюрі (*T*С) стає рівною нулю. При розробці магнітних матеріалів необхідно звертати увагу на такі, у яких при високій температурі Кюрі величина спонтанної намагніченості *M*s в області від 0 К до кімнатних температур була б досить високою.

В аморфних сплавах носіями магнетизму є атоми перехідних металів – заліза, кобальту, нікелю або хрому та ін. А атоми, що стабілізують аморфний стан (металоїди типу фосфору, бору, вуглецю, кремнію, германію), є немагнітними. Тому магнітний момент μ визначається тільки величиною магнітного моменту магнітних атомів металів μf і їх концентрацією *c* в сплаві:

μ = *c*μ*f*, (1.1)

де магнітний момент металоїду приймається рівним нулю.

При легуванні аморфного сплаву перехідними неферомагнітними металами, такими, як марганець, хром, ванадій і ін., спостерігаються зміни величини μf. При легуванні заліза марганцем, хромом або ванадієм в аморфних сплавах Fe-*M* μf зменшується практично лінійно з ростом концентрації легуючого елемента. Вплив легуючих елементів на величину μf посилюється в ряду Mn, V, Сr, що відрізняє їх від кристалічних сплавів Fe-(Mn, Cr, V) подібних складів. Можна сказати, що в аморфних металах відбувається свого роду «розбавлення» феромагнетизму атомами марганцю, хрому та ванадію.

У сплавах на основі кобальту μf монотонно зменшується при легуванні хромом і ванадієм, але при введенні марганцю μf спочатку збільшується і починає зменшуватися, лише коли концентрація марганцю перевищить 0,1.

Аналогічним чином змінюється μf і в сплавах Ni-Mn. Така аналогія дозволяє зробити деякі припущення щодо виникнення аморфного феромагнетизму.

Сплави Со-Мn, в порівнянні з іншими кобальтовими сплавами, виявляють досить сильний магнетизм, що важливо з точки зору їх практичного застосування.

У сплавах Fe-Со та Fe-Ni відмінності в температурі Кюрі можуть доходити до 100 °C в залежності від сорту і концентрації атомів металоїду, але сама *T*С досить висока. Це відображає характер обмінних взаємодій між магнітними моментами атомів, які сильніше між атомами різних сортів, ніж між атомами одного сорту. Найбільш сильна обмінна взаємодія спостерігається між атомами заліза і кобальту.

Узагальнення відомостей про температуру Кюрі аморфних сплавів зводиться до наступного:

1. сплави Fe-Со мають високу температуру Кюрі;
2. при малому вмісті кобальту в сплавах Ni-Со величина *T*С лежить в області кліматичних температур;
3. при великому вмісті заліза в сплавах Fe-Со поряд з ростом магнітного моменту спостерігається деяке зниження температури Кюрі.

Аморфні магнітні матеріали володіють високою магнітною проникністю, для розуміння цього явища необхідно розглянути основні закономірності процесів намагнічування.

В аморфній структурі на рис. 1.1 всі магнітні моменти розташовані паралельно один одному, і напрямок сумарного магнітного моменту в цьому випадку збігається з напрямком кожного магнітного моменту. Це ідеальний випадок, коли не враховуються ані локальні зміни ближнього порядку, щільності або хімічного складу, ані будь-які деформації. При цьому відсутня будь-яка магнітна анізотропія. Така ситуація ніколи не реалізується в кристалічному стані. Крім того, оскільки невпорядкована аморфна структура макроскопічно однорідна у всьому об'ємі зразка, властивості також повинні бути однорідними.

Однорідність структури проявляється, зокрема, в тому, що в аморфному стані відсутні такі дефекти, що перешкоджають переміщенню границь доменів (товщина яких зазвичай ~ 10 нм), як границі зерен, пори, включення і т. д. Можна очікувати, що саме завдяки цим своїми особливостями аморфні феромагнетики мають надзвичайно високу магнітну проникність. У так званих нульових феромагнетиках, що володіють ідеальною магнітною анізотропією, паралельність магнітних моментів підтримується тільки за рахунок енергії обмінної взаємодії, а магнітний потік замикається усередині зразка внаслідок конкуренції з магнітостатичною енергією. Як видно зі схеми на рис. 1.4, в цьому випадку напрямок обертання магнітного моменту в деяких частинах зразка є однаковим, в результаті чого може виникнути так звана кругова доменна структура.



**Рис. 1.4.** Схема розподілу намагніченості в повністю ізотропному феромагнетику [10] (*H*ex - магнітна анізотропія).

У кристалічних речовинах, в яких напрямки магнітного моменту і осі легкого намагнічування в різних доменах відрізняються, ситуація істотно інша. Свого часу Киттель [10] вказував, що в речовинах, в яких магнітна анізотропія прямує до нуля, ширина доменних стінок істотно збільшується, що може привести до утворення доменної структури, подібної кругової. Дійсно, кругова доменна структура спостерігається, наприклад, в пермалоїв, але вона, як встановлено методом електронної мікроскопії, вельми локальна і має характерну тонку структуру [11]. При цьому, оскільки процес намагнічування відбувається не за допомогою руху кругових доменів, а границі доменів не переміщаються на скільки-небудь значні відстані, втрати на перемагнічування зводяться тільки до класичних втрат на вихрові струми, які локалізуються в областях кругових доменів. Це призводить до зниження сумарних втрат, що має важливе значення для матеріалів, які застосовуються в якості сердечників трансформаторів.

Таким чином, аморфні метали як магнітом’які матеріали є вельми привабливими. Висока магнітна проникність аморфних металів є найбільш очевидною і спочатку саме цій властивості приділяли основну увагу. Наприклад, можна послатися на роботу [12] як одну з найбільш ранніх (1967), де вивчалося намагнічування змінним струмом сплаву Fe80P12,5С7,5. Тут, однак, коерцитивна сила склала ~ 240 А/м, тому даний сплав важко кваліфікувати як магнітом’який матеріал.

У більш пізніх дослідженнях на стрічках з аморфних сплавів на основі заліза, нікелю і кобальту, отриманих загартуванням із рідини, були визначені характеристики процесу статичного намагнічування: на сплаві Fe80P13C7 [13] і потім на сплавах (Fe-Ni)Р-В [14]. У цих матеріалах при індукції насичення 1,0-1,3 Тл коерцитивна сила склала 0,8-8 А/м, тому вони виявилися перспективними як магнітом’які матеріали. Після цього ще кращі характеристики отримані на сплавах Co70Fe5Si15B10 [15-17] і CoFePB [18, 19], мають при цьому практично нульову магнітострикцію. З тих пір дослідження в цій області розвиваються дуже інтенсивно.

Раніше вважалося, що оскільки аморфні сплави мають ізотропну і однорідну в магнітному відношенні структуру, вони повинні легко намагнічуватися. Підтвердженням цьому може служити те, що коерцитивна сила більшості АМС не перевищує 8 А/м. Однак аморфні феромагнетики, можуть проявляти анізотропію при намагнічуванні, тобто доменні стінки при своєму переміщенні долають потенційний бар'єр. Це вказує на те, що аморфні металеві стрічки не завжди знаходяться в ідеально однорідному магнітному стані.

Магнітна анізотропія аморфних сплавів як наслідок неоднорідності їх магнітного стану, хоча повністю не руйнується при термічній обробці, але все ж таки, за рахунок протікання процесів структурної релаксації значно зменшується, внаслідок чого аморфні сплави стають набагато більш магнітом’якими. Можливість поліпшення магнітних властивостей аморфних сплавів є зараз стимулом для розробки нових хімічних складів, вдосконалення способів виготовлення і режимів термічної обробки. При цьому сам пошук оптимальних складів і режимів поліпшення магнітних властивостей сприяє в кінцевому підсумку кращому розумінню фізики процесів намагнічування аморфних феромагнетиків.

**1.2. Магнітні властивості та валентний стан атомів в АМС на основі Ni.**

Аморфні сплави нікель – фосфор є цікавими для дослідження об’єктами, тому що вони мають простий склад та їх можна розглядати як основу для багатьох більш складних, наприклад, потрійних сплавів. Вивчення магнітних властивостей АМС типу Ni-P показало, що збільшення концентрації фосфору швидко зменшує як намагніченість, так і температуру Кюрі, що веде до виникнення парамагнетизму Паулі, як це було відомо раніше для кристалічного сплаву Ni3P. Подальші дослідження магнетизму та кристалізації сплавів системи Ni-P виявили не тільки перехід феромагнетизму у парамагнетизм із збільшенням концентрації фосфору, а й зміну структури від ГЦК структури твердого розчину фосфору в нікелі до аморфного сплаву Ni-P.

Деякі детальні магнітні дослідження аморфних Ni100-*x*Р*х* показали зміну магнітної поведінки при певній критичній концентрації *х*с. Вище цієї концентрації існує декілька внесків до магнітної сприйнятливості сплаву Ni-P: невеликий феромагнітний член, що відповідає кристалічному твердому розчину, паулівський парамагнетизм аморфної матриці, який не залежить від температури та сприйнятливість типу Кюрі-Вейса, що зумовлена магнітними неоднорідностями (кластерами).

Сплави Ni100-xРх із *х* < *х*с дуже сильно відрізняються за магнітними властивостями від сплавів для яких *x* > *x*c. Природа переходу при хс досі є дискусійною. Деякі автори інтерпретують сплави систем із *х* < *х*с як однорідну Ni-P матрицю із слабким, належним їй феромагнетизмом, так і як аморфний парамагнетик із неоднорідними зануреннями в матрицю. Оскільки величина та природа неоднорідностей залежить від виготовлення сплаву, автори роботи [24] підтвердили важливість магнітних неоднорідностей у матриці, яка сама є парамагнетиком Паулі. Вони довели, що розмір кластерів, що переважають у Ni-P сплавах із *х* > *х*с зростає із зменшенням концентрації фосфору, але кластери, що не досягають критичного розміру, при якому виникає об’ємний феромагнетизм. Отже, суперпарамагнітні частинки можуть формувати та визначати магнітні властивості в Ni-P сплавах із *х* < *х*с.

Дослідженню магнітних та електронних властивостей АМС Ni- P присвячена робота [30]. Базуючись на результатах вимірювання питомої теплоємності автори представляють дані про електронний внесок до питомої теплоємкості γ(*Т*) для всього інтервалу концентрацій сплавів Ni-P. При 15 ат.% Р величина γ все ще дорівнює значенню для чистого нікелю, що вказує на незаповненість *d*-зони. При збільшенні концентрації Р значення γ зменшується у два чи три рази порівняно із значенням для чистого металу. Цей результат протирічить даним по вимірюванням магнітної сприйнятливості, що одержані в роботі [97] із яких впливає, що сплави Ni-P слабо феромагнітні до 16-17 ат.% Р та мають парамагнітну сприйнятливість, яка зменшується при подальшому збільшенні концентрації фосфору.

Згідно звичайній моделі жорстких зон вже при 11 ат. % Р *d*-рівні повинні бути заповнені, а питома теплоємність γ повинна мати низькі значення. Згадані вище результати протирічать цьому твердженню та знаходяться у відповідності із загальними аналогічними результатами для звичайних сплавів. Для пояснення цього була запропонована проста модифікація моделі жорстких зон [98]. Головною особливістю цієї моделі є зниження зони провідності при зберіганні *d*-рівней відносно рівня Фермі. Це зберігає основні властивості моделі жорстких зон, котра правильно описує збільшення 2***k***F при введенні багатовалентної домішки у одновалентний метал. Заповнення *d*-рівней, яке спостерігається, можна пояснити звуженням *d*-зони при легуванні. З підсиленням гібридизації *s*- та *d*-станів відбувається зменшення магнітного моменту, яке разом із заповненням вакансій пояснює зменшення феромагнетизму. Таким чином, великі значення γ для парамагнітних сплавів Ni-P знаходяться у відповідності із запропонованою у [99] моделлю.

Вимірювання сприйнятливості, яке проводили автори [99] на зразку 15 ат.% Р в інтервалі 77 – 293 К, підтверджують підхід, що ґрунтується на існуванні кластерів. Ці дані не можуть бути накладені на універсальну криву *Н*/*Т*, як цього вимагає модель суперпарамагнітних монокристалів. Навпаки, вони можуть бути представлені лінійною залежністю Аррота (рис. 1.6), як у випадку звичайних сплавів, що вказує на високу ступінь гомогенності структури. Але при невеликих значеннях зовнішнього поля спостерігається суттєве відхилення експериментальних даних від лінійної залежності Аррота (рис. 1.6).

|  |  |
| --- | --- |
|  | Така залежність є характерною для сплавів, які мають магнітні неоднорідності. Одержані результати можна розглядати як доказ присутності суперпарамагнітних кластерів у сплавах Ni-Р. Таким чином, вивчення магнітних властивостей веде до моделі досить однорідного твердого розчину фосфору у нікелі, в якому мають місце суттєві ефекти заповнення *d*-зон навіть при високій концентрації фосфору. |
| **Рис. 1.6.** Графік Аррота для АМС Ni85P15 при 77 К. [99] |

Цікавим є також питання про перенос електронів у таких сплавах.

Оскільки металічні стекла мають некристалічну природу, можна припустити, що їх електроопір потрібно розглядати у рамках теорії рідких металів. Було показано у рамках теорії рідких металів. Було показано [100], що електроопір сплавів Ni-P при кімнатній температурі зростає від 104 мкОм⋅см до 175 мкОм⋅см, а температурний коефіцієнт опору (ТКО, ТКО = dρ/d*T*) повільно змінюється від 1,8⋅10-4 до 0,4⋅10-4 К-1 при збільшенні концентрації фосфору від 15 до 25,4 ат.%. Ці залежності зображені на рис. 1.7. ТКО змінює знак при концентрації фосфору біля 23 ат.%, що близько до значення концентрації 24 ат.% (Р), при якому змінює знак ТКО АМС Ni-Pd-P [30]. Це дозволяє припустити, що природа електроопору у сплавах обох систем однакова, тому що поведінка ТКО має подібний характер, не дивлячись на велику різницю в концентрації магнітних складових у обох сплавах.

|  |  |
| --- | --- |
| **Рис. 1.7.** Концентраційна залежність електроопору ρ і ТКО α від вмісту фосфору в АМС Ni100-*x*P*x* []. | Появу негативних значень ТКО не можна пов’язувати з магнітними ефектами – такими, як утворення кластерів. Підтвердження цьому можна знайти в роботі [101], де вказано, що зміна відношення Ni/(Ni+Pd) від 0,15 до 0,92 не впливає на величину ρ. Таким чином, величина електроопору, величина та знак ТКО визначаються лише концентрацією фосфору. |

Фосфор має п’ять валентних електронів, тому зміна його концентрації веде до зміни числа валентних електронів на один атом. Це, в свою чергу, веде до зміни діаметру сфери Фермі 2***k***F, що добре відомо для кристалічних сплавів. Ґрунтуючись на цьому припущенні автори [30] пояснюють концентраційні залежності γ та ТКО.

Узагальнюючи все це, автори [30] роблять висновок, що дані по намагніченості та питомій теплоємності для сплавів Ni-P є характерними для звичайних нікелевих сплавів, враховуючи ефекти утворення кластерів та значний внесок *d*-рівней.

В роботі [97] описується застосування методу ЯМР для дослідження магнітних стекол систем Ni-Pd-P та Ni-Pt-P. Спектри, одержані на перехідних металах та металоїдах виявляють границі застосування моделі випадкової щільної упаковки, дають інформацію про електронну структуру, структурну стабільність та природу електропровідності в цих системах. Це, в свою чергу, сприяє більш глибокому розумінню електронних, магнітних та механічних властивостей металічних стекол.

Що стосується електронної структури, значний інтерес представляє природа кривої густини електронних станів *n*(*Е*) аморфних сплавів та вплив на неї відсутності далекого порядку. Згідно з однією з точок зору, вважається, що з відсутністю періодичної кристалічної структури електронна структура не містить різких границь зони Брілюена. Отже, хорошим описом системи можна вважати наближення майже вільних електронів. Крім того, було висловлене припущення, що в аморфному стані кристалоподібний стан зберігається у малих об’ємах. Автори [97] провели вимірювання зсуву Найта ЯМР в залежності від складу сплавів систем Ni-Pt-P та Ni-Pd-P, які дозволяють зробити попередній опис кривої n(E) АМС.

Отже, дослідження авторів [97] показали, що в межах похибки зсув Найта на 31Р в сплаві (Ni*y*Pt1-*y*)75P25 не залежить від концентрації Ni у всьому інтервалі концентрацій. Але зсув Найта *К* має слабку, але помітну частотну залежність, яку можна виявити на досліді. Спостерігається слабке зростання зсуву Найта з частотою. В протилежність сплаву (Ni*y*Pt1-*y*)75P25 зсув Найта в сплаві (Ni0,50Pd0,50)100-*x*P*x* значно знижується при збільшенні концентрації Р від *х* = 16 до 26,5 ат.%. Цього можна було чекати, оскільки зміна концентрації фосфору повинна змінювати середнє число електронів на атом, в той час як зміна вмісту Ni відносно вмісту Pt не змінює цього числа. У сплавів (Ni*y*Pt1-*y*)75P25 зсув Найта має таку ж саму частотну залежність, як для сплавів (Ni0,50Pd0,50)100-*x*P*x* в інтервалі між *х* = 23 і *х* = 25 ат.%. Отже, можна чекати деякої подібності в електронній структурі цих систем.

Можливе пояснення природи і характеру зсуву Найта на ядрах 31Р в АМС цих систем може бути одержане при розгляді існуючих даних по ЯМР в кристалічних сплавах перехідних металів (*ПМ*). Результати цих досліджень дозволили авторам [97] зробити висновок, що зсув Найта на ядрах 31Р має дві основні складові. Можна записати:

*K* = *Ks* + *Kd*, (1.1)

де *Ks* – зсув, який зумовлений безпосереднім контактом, тобто поляризацією *s*-електронів провідності зовнішнім магнітним полем, котра пов’язана з ядрами 31Р контактною надтонкою взаємодією, а *Kd* – зсув, який обумовлений поляризацією *d*-електронів провідності зовнішнім магнітним полем, котра пов’язана з ядрами 31Р *s-d* взаємодією, що поляризує *s*-електрони провідності. Використовуючи звичайну двозонну модель, можна пов’язати обидві компоненти зсуву з відповідними складовими магнітної сприйнятливості та густини електронних станів *n*(*E*) співвідношенням:

, (1.2)

де χ*s* і χ*d* – парамагнітні спінові сприйнятливості, α*s* і α*d* – коефіцієнти зв’язку електрон-ядерної взаємодії, *ns*(*E*F) і *nd*(*E*F) – густина електронних станів на рівні Фермі відповідно для *s*- і *d*-зон.

В межах простої моделі жорстких зон зміна концентрації електронів повинна змінювати рівень Фермі, а отже, зсув Найта повинен відображати частину густини станів. Для досліджуваних систем необхідно розглядати можливу зміну обох членів (*Ks* і *Kd*) при зміні концентрації електронів. Попередній аналіз даних по зсуву Найта привів авторів [97] до висновку, що *Kd* перевищує *Ks* в 2 – 3 рази і обумовлює зменшення зсуву при збільшенні концентрації фосфору в сплавах (Ni0,50Pd0,50)100-*x*P*x*, яке спостерігається на досліді. Інакше кажучи, цей спад є наслідком заповнення *d*-станів *ПМ* в результаті переносу заряду від атомів фосфору. Таке уявлення є важливою особливістю моделі випадкової щільної упаковки.

**ІІ. Магнітні властивості аморфних сплавів на основі нікелю**

**2.1. Магнітна сприйнятливість та локалізовані магнітні моменти в АМС типу Ni-P.**

Питання про природу формування локалізованих моментів в металічних сплавах дотепер не до кінця з’ясовано. Це стосується, зокрема, ролі в цих процесах особливостей обмінної взаємодії неспарених електронів та характеру найближчого оточення [20]. На нашу думку, певну ясність у це питання може внести вивчення магнітного стану атомів в АМС, які дозволяють у широких межах змінювати атомний склад без ускладнень, пов’язаних із фазовими перетвореннями [21]. Серед АМС особливе значення мають сплави типу *ПМ-М* на основі нікелю, що зумовлене двома причинами. По-перше, вони менш досліджені порівняно з іншими подібними АМС (наприклад, такими, де *ПМ* = Fe, Co) [22], а по-друге, являють собою у певному розумінні модельний об’єкт, оскільки валентний стан атомів нікелю характеризується наявністю лише одного неспареного електрона [23].

В літературі ще не існує єдиної певної теорії щодо пояснення природи магнетизму АМС на основі Ni. Автори [24 - 26] вважають, що магнетизм таких АМС має специфічну природу: наявність локалізованого магнітного моменту пов’язують з існуванням атомних неоднорідностей – збагачених нікелем парамагнітних кластерів. Це, зокрема, стосується систем Ni-P та Ni-Р-B. З іншого боку, дослідження намагніченості аморфної фази Ni*x*(B,Si)100-*x*, проведені в сильних полях, не підтвердили існування зазначених неоднорідностей [27]. Отже, цілком можливо, що поява таких магнітних неоднорідностей може бути зумовлена суто технологічними особливостями виготовлення аморфних фольг. Для того, щоб досягти кращого розуміння природи магнетизму сплавів на основі нікелю, ми провели дослідження температурних залежностей магнітної сприйнятливості χ(*Т*) аморфних фольг Ni81P19 товщиною 12-43 мкм у аморфному стані та після кристалізації.

Методом Фарадея були досліджені залежності магнітної сприйнятливості χ(*Т*) аморфних фольг Ni81P19 товщиною 12–43 мкм в інтервалі температур 300 – 700 К при нагріванні та охолодженні. Швидкість зміни температури не перевищувала 5 К/хв, експериментальні залежності представлені на рис. 2.1.



**Рис. 2.1.** Температурна залежність магнітної сприйнятливості АМС Ni81P19 товщиною 12 (1), 16 (2), 18 (3), 25 (4) та 43 (5) мкм.

Як видно з одержаних результатів, сприйнятливість сплавів до та після охолодження суттєво відрізняються. Зростання сприйнятливості після нагрівання зразків ми пов’язуємо з утворенням кристалічної феромагнітної фази Ni(P), що підтверджується рентгенівським фазовим аналізом. Температури кристалізації *Тх* наведено у таблиці 2.1.

*Таблиця 2.1.* Температура кристалізації, точка Кюрі в аморфному та кристалічному станах в залежності від товщини фольг Ni81P19.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Товщина фольги  *d* (мкм) | Температура кристалізації,  *Тх* (К) | Точка Кюрі кристалічна,  (К) | Точка Кюрі аморфна,  (К) |
| 12 | 565 | 585 | – |
| 16 | 540 | 592 | – |
| 18 | 530 | 590 | – |
| 25 | 565 | 565 | 500 |
| 43 | 560 | 565 | 460 |

Для всіх сплавів вони виявилися близькими до 560 К. Відмітимо, що кристалізація супроводжується деяким стрибкоподібним зростанням величини χ. Температури Кюрі (*Т*С) закристалізованих сплавів виявилися нижчими, ніж для чистого нікелю (табл. 2.1). На нашу думку, це пов’язане з тим, що експериментальний температурний інтервал не забезпечує утворення рівноважних кристалічних фаз, а саме – чистого Ni та Ni3P [28, 29]. За даними рентгенівського фазового аналізу ГЦК-фаза, що утворюється при кристалізації, має дещо більше значення періоду ґратки, ніж для чистого Ni. На нашу думку, це свідчить про існування в закристалізованому стані нерівноважного (пересиченого) твердого розчину фосфору у нікелі. Такої ж точки зору дотримуються автори [28, 30. А, як відомо, домішки фосфору в нікелі ведуть до зменшення температури Кюрі [1–4].

Проаналізуємо більш детально характер залежностей χ(*Т*) у межах існування аморфного стану. Всі досліджувані фольги мають однаковий склад, але різну товщину. Отже, як видно з рис. 2.1, для тонких фольг (*d* = 12-18 мкм) сприйнятливість майже не змінюється зі зростанням температури, тобто ці сплави є парамагнетиками Паулі. Друга похідна по температурі має позитивні значення (. Для зразків більшої товщини (*d* = 25, і особливо, 43 мкм), температурна залежність магнітної сприйнятливості стає суттєвішою, а друга похідна змінює знак: . Тобто, із зростанням товщини фольги змінюється кривизна залежності χ(*Т*). Відомо, що товщина фольги визначається насамперед швидкістю охолодження розплаву [1 – 4]. Як показують оцінки, проведені для випадку ідеального охолодження [31]:

,

де *Т* – температура, *t* – час охолодження, *n* ~ 2.

Отже, для досліджених сплавів зміна товщини фольг відповідає зміні швидкості охолодження майже на порядок, і для товстих фольг швидкість охолодження виявилась, мабуть, недостатньою для того, щоб одержати ідеально розупорядкований сплав. Таким чином, при недостатніх швидкостях охолодження у фользі можуть зберігатися атомні неоднорідності, які являють собою кристалоподібні кластери. Розмір цих кластерів можна оцінити, використовуючи модель однодоменних феромагнітних частинок (модель Вонсовського).

Щоб вірно використати цю модель, необхідно уточнити, що вважається під однодоменною частинкою. Отже, масивні феромагнітні зразки містять дуже велике число доменів. Якщо зменшувати розміри зразка, наприклад, подрібнюючи його у порошок, то розміри його частинок поступово можуть стати однаковими з рівноважними розмірами доменів. Головною причиною цього є те, що при зменшенні розмірів частинки питома вага поверхневої енергії граничних шарів між доменами зростає, і вона стає навіть більшою, ніж обмінна енергія власного магнітного поля зразка, який не має структури областей з замкненим полем. Таким чином, в результаті подрібнення матеріалу настає такий момент, коли весь об’єм зразка займає один домен, а це означає, що виникає однодоменний стан, тобто частинка перетворюється на мініатюрний постійний магніт. На можливість цього явища було вперше вказано у роботі Френкеля та Дорфмана [32]. Може виникнути питання про те, що станеться з властивостями малих феромагнітних частинок, якщо ми будемо зменшувати їх розмір. Як показав Вонсовський [32, 33], у випадку металів або сплавів необхідно брати до уваги квантовий характер кооперативного явища феромагнетизму. Якщо лінійні розміри феромагнітного зразка будуть рівними певній величині Δδ0, то згідно з співвідношенням невизначеностей квантової механіки, імпульс електрона (який вільно розповсюджується в обємі зразка) має невизначеність, що випливає з співвідношення Гейзенберга:

. (1.1)

Тоді енергія електрона, яка обумовлена тим, що електрон ніби «відчуває» границі об’єму, де він міститься, стає рівною

. (1.2)

Якщо у цю формулу підставити чисельні значення, то одержимо

. (1.3)

Порівнюючи цю «нульову» енергію (1.3) з енергією обміну , котра визначає температуру магнітного впорядкування, можна легко визначити критичний лінійний розмір δ0 феромагнітного зразка, при якому завдяки розупорядковуючої дії нульової енергії феромагнетизм зникає вже при усіх температурах.

Таким чином, проведені нами оцінки показали, що нижня границя розмірів магнітних неоднорідностей у досліджених фольгах складає δ0 ~ 10– 15 Å, тобто порядку декількох міжатомних відстаней. В той же час, рентгенівський фазовий аналіз не виявив існування жодних кристалічних фаз в тонких фольгах, інакше кажучи, усі фольги з *d* < 20 мкм були рентгеноаморфними, тобто можна оцінити верхню межу розмірів магнітних неоднорідностей. Згідно з [34, 35] вона повинна бути суттєво меншою 100 Å. Ці кластери, хоча й не виявляються рентгенівськими методами, тим не менш, суттєво впливають на магнітні властивості АМС, обумовлюючи в тій чи іншій мірі появу феромагнітної складової намагніченості. Саме цим на нашу думку зумовлена зміна характеру залежності χ(*Т*) при збільшенні товщини фольги. Температура Кюрі в аморфному стані виявилася значно (приблизно на 100 К) нижчою, ніж після кристалізації. Зазначимо, що на рентгенограмах, одержаних від товстих фольг (*d* = 25 мкм і особливо 43 мкм), виявлені слабкі брегівські піки (рис. 2.2).



**Рис. 2.2.** Фрагменти дифрактограм АМС Ni81P19 товщиною *d* = 12(1), 16 (2), 18 (3), 25 (4) та 43 (5) мкм.

Досліджені фольги можна розділити на дві групи. До першої з них належать стрічки з товщиною *d* ≤ 18 мкм, дифракційна картина для яких являє собою гало , що свідчить про їх аморфну структуру (рис. 2.2). Друга група включає сплави з товщиною *d* = 20 – 43 мкм. Для стрічок цієї групи дифракційна картина вже являє собою суперпозицію гало, що аналогічно зазначеному вище та слабких брегівських піків, що відповідають, на нашу думку, відбиттям від кристалічних включень типу ГЦК Ni(P). Зазначимо, що інтенсивність останніх зростає з ростом товщини фольги. Тобто, зі збільшенням товщини структура стрічки змінюється від аморфної до амофрно-кристалічної.

Таким чином, можна зробити висновок, що наявність феромагнітних кластерів є не природня властивість аморфних систем металі-металоїд, а результат технологічних особливостей в процесі виготовлення цих сплавів. Доказом цього є слабкий парамагнетизм зразків товщиною 12 – 18 мкм, що цілком узгоджується з існуючими в літературі даними про появу феромагнетизму у аморфних системах Ni100-*x*P*x* при *х* < 16 ат.%. Для вказаних зразків внесок типу Кюрі-Вейса у сприйнятливість, згідно з проведеними нами оцінками, відповідає значенню локалізованого магнітного моменту на атом нікелю, що не перевищує 0,3μВ.

В світлі викладеного цікавим стає дослідження магнітної сприйнятливості сплавів системи Ni-P, які виготовлені за різними технологіями.

Методом Фарадея було досліджено два зразки однакового складу Ni87.4P12.6, отриманих методом вакуумного напилення при температурі 400 i 450 °С [36, 37]. Температурні залежності магнітної сприйнятливості цих зразків представлені на рис. 2.3. З одержаних залежностей χ(*Т*) були визначені точки Кюрі вакуумних покриттів у аморфному та кристалічному станах.



**Рис. 2.3.** Залежності χ(*Т*) аморфних покриттів Ni87.4P12.6, осаджених на підкладку

при *Т* = 400 °С (*а*) та 450 °С (*б*).

Характер залежності χ(*Т*) у аморфному стані вказує на те, що сплави є феромагнітними, причому точки Кюрі у них майже співпадають, що узгоджується з рештою існуючих у літературі даних, які виявили феромагнетизм аморфних систем Ni100-*x*P*x* при *х* < 16 ат.% [20, 24, 30]. Після нагріву до 750 К, розплав кристалізується з утворенням феромагнітної фази з точкою Кюрі, меншою за точку Кюрі чистого Ni. Це ми пояснюємо тим, що кристалізація йшла з утворенням нерівноважного (пересиченого) твердого розчину фосфору в нікелі.

Отже, той факт, що точки Кюрі аморфного та кристалічного станів цих двох зразків практично співпадають, а також близькими виявилися відношення χcr(300)/χam(300), що вказує на те, що температура підкладки, на яку проводиться вакуумне напилення, не відіграє суттєвої ролі в магнітних властивостях отриманих покриттів.

Цікаво було б також проаналізувати магнітний стан атомів Ni в парамагнітних аморфних сплавах Ni-P. З цією метою ми використаємо як одержані нами дані для сплаву Ni81P19, так і наявні в літературі [20, 24, 38] для інших сплавів цієї системи. Як відмічалося вище, у досліджених нами швидкозагартованих сплавів Ni81P19 основний внесок у намагніченість дає парамагнетизм електронів провідності, а внесок члена типу Кюрі-Вейса відповідає значенню локалізованого магнітного моменту на атом нікелю, що не перевищує 0,3μВ.

Аналіз цих температурних залежностей для аморфних сплавів системи Ni-P, одержаних загартуванням з розплаву та електролітичним осадженням показує, що всі вони можуть бути описані суперпозицією трьох складових магнітної сприйнятливості. А саме: складової типу Кюрі-Вейса, температурно-незалежного діамагнетизму іонних остовів та парамагнетизму електронів провідності:

, (2.4)

де μNi – ефективний магнітний момент на атом Ni, θ – парамагнітна температура Кюрі, *N* = *N*A*C*Ni – кількість атомів Ni на моль сплаву, *N*A – число Авогадро.

Обчислені значення μNi наведені в табл. 2.2.

*Таблиця 2.2*. Магнітні моменти АМС виготовлених за різними технологіями

|  |  |
| --- | --- |
| АМС\* | μNi (μB) |
| ЕО Ni81P19 | 0,135 |
| ЕО Ni77P23 | 0,06 |
| C Ni83P17 | 0,05 |
| C Ni80P20 | 0,05 |

\* - спосіб одержання АМС

ЕО – електролітичне осадження

С- загартування з розплаву

З неї видно, що величина магнітного моменту на атом Ni значно нижча, ніж у чистому парамагнітному Ni (μNi = 1,66μB). Отже, незалежно від способу одержання, в сплавах Ni-P при аморфізації спостерігається майже повне скасування магнітних моментів, локалізованих на атомах металу. Цей ефект, на нашу думку, зумовлений особливостями взаємодії в системі *d*-електронів викликаними змінами у найближчому оточенні атомів Ni при аморфізації сплавів. Більш детально це питання буде обговорене дещо пізніше.

**2.2. Магнітні властивості аморфних сплавів Ni-P-Ge.**

При введенні додаткових легуючих елементів (металоїдів) у аморфний сплав, здатність сплавів до аморфізації підвищується, а концентраційний інтервал легкої аморфізації змінюється, і навіть стає більш широким. Так, сплави Ni92-*x*Si8B*x* легко аморфізуються, коли величина *х* коливається від 10 до 39 [39], а сплави Fe-Si-B при вмісті (Si+B) від 13 до 35 ат.% [40]. У цьому зв’язку ми дослідили зміну властивостей АМС при введенні у сплав додаткового елементу. Нами були досліджені магнітні властивості сплаву Ni80.29P13.93Ge3.78 у аморфному і мікрокристалічному стані. Зразки у вигляді стрічки були одержані загартуванням розплаву на мідний диск, а їх структурний стан контролювався рентгенографічно на дифрактометрі ДРОН4-07.

Експериментальні залежності χ(*Т*) представлені на рис. 2.4.1 – 2.4.2.



**Рис. 2.4.1.** Температурна залежність АМС швижкозагартованого сплаву Ni80.29P13.93Ge3.78 з аморфною структурою (1 – нагрівання, 1′ - охолодження).



**Рис. 2.4.2.** Температурна залежність АМС швижкозагартованого сплаву Ni80.29P13.93Ge3.78 з нанокристалічною структурою (2 – нагрівання, 2′ - охолодження).

Видно, що поведінка χ АМС, який згідно з рентгенографічними дослідженнями є рентгеноаморфним, вцілому подібна описаній вище для АМС типу Ni-P. Температура кристалізації цього сплаву, яка проявляється на кривій χ(*Т*) у вигляді невеликого скачка магнітної сприйнятливості, виявилася трохи вищою, ніж для АМС типу Ni-P. Вона складає 585 К. Після нагрівання АМС Ni80.29P13.93Ge3.78 до 800 К сплав кристалізується і стає феромагнетиком при кімнатній температурі, причому температура Кюрі феромагнітної фази складає біля 400 К, що разом із даними рентгенографічного дослідження закристалізованого зразка вказує на існування в ньому твердого розчину Ge в Ni. Зважаючи на концентраційну залежність *Т*С цих твердих розчинів [41], склад твердого розчину відповідає Ni+6 ат.% Ge. Нанокристалічний сплав одержаний загартуванням розплаву при значно меншій швидкості охолодження і згідно з результатами рентгенографічних досліджень містить, крім аморфної фази, ще й фазу у вигляді нанокристалітів розмірами біля 40 нм, що мають ГЦК ґратку (вигляд кутового розподілу інтенсивності розсіяних рентгенівських променів для цього сплаву подібний до наведеної на рис. 2.3 кривої 5). Остання, зважаючи на рентгенографічні та наведені на рис. 2.4.1 – 2.4.2 магнітометричні дані, являє собою твердий розчин на основі нікелю. Дійсно, характер залежності χ(*Т*) та величина магнітної сприйнятливості нанокристалічного сплаву (рис.2.4.2), свідчить про те, що на відміну від аморфного сплаву (рис. 2.4.1), в ньому присутня феромагнітна фаза з *Т*С ≈ 440 К. Зазначимо, що після нагрівання до 800 К залежності χ(*Т*) для обох сплавів практично співпадають, очевидно, тому що така їх термообробка виявляється достатньою для формування рівноважного фазового складу Ni(Ge) + Ni3P.

У парамагнітній області температур для обох структурних станів швидкозагартованого сплаву Ni80.29P13.93Ge3.78 температурна залежність магнітної сприйнятливості може бути описана рівнянням (2.4), тобто, в обох випадках присутня складова сприйнятливості типу Кюрі-Вейса. Тому виявилося можливим підрахувати величину локалізованого магнітного моменту на атом нікелю. Його величина складає 0,26μВ для аморфного стану і 0,50μВ для нанокристалічного (похибка не перевищує 10 %).

**2.3. Магнітні властивості аморфних сплавів Ni-Si-B.**

Вплив заміни типу атома, що входять до металоїдної групи, на магнітну сприйнятливіть АМС на основі Ni був досліджений нами також на прикладі сплавів системи Ni-Si-В, у яких вміст нікелю був сталим і близьким до його вмісту у раніше досліджених нами АМС Ni-P [36, 42].

Температурні залежності магнітної сприйнятливості χ*(Т*) АМС Ni78Si*x*B22-*x* в аморфному стані представлені на рис. 2.5.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Видно, що в температурному інтервалі 300 К < *T*< 800 К χ доволі слабо залежить від температури (*d*χ/*dT* < 0). Невелике збільшення значення χ спостерігається при температурі 650 – 700 К для всіх сплавів завдяки кристалізації зразків. Відмітимо, що для АМС Ni-Si-B температура кристалі-зації виявилася суттєво вищою, ніж у АМС системи Ni-P і Ni - Ge- P. |
| **Рис. 2.5.** Температурна залежність магнітної сприйнятливості АМС Ni78Si*x*B22-*x.* |

Температура кристалізації лінійно зростає зі збільшенням концентрації Si (рис. 2.6), тобто при зменшенні кількості електронів на атом *е*/*а*, оскільки атом Si має на один валентний електрон менше, ніж атом Р.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Рис. 2.6.** Температура кристалізації *Т*х та температурно-незалежний член сприйнятливості χ0 в залежності від вмісту Si АМС Ni78Si*x*B22-*x*. |

На нашу думку це може бути пов’язано з тим, що великі за розмірами атоми Si утворюють зв’язки по типу ковалентних з атомами Ni [43]. Але така слабка температурна залежність χ не дозволяє коректно встановити наявність на атомах нікелю локалізованого магнітного моменту. Тому нами були проведені низькотемпературні вимірювання сприйнятливості [42], оскільки саме в цьому інтервалі температур можна чекати суттєвого внеску у загальну сприйнятливість парамагнетизму Кюрі-Вейса. Аналіз показав, що експериментальні залежності χ(*Т*) в інтервалі температур 4.2 – 500 К можна задовільно описати узагальненим рівнянням Кюрі-Вейса:

, (2.5)

тут μ – локалізований магнітний момент у розрахунку на атом сплаву, θ – парамагнітна температура Кюрі.

Складова сприйнятливості χ0+*АТ*2 зумовлена головним чином парамагнетизмом Паулі *d*-електронів. Діамагнетизм іонних остовів та орбітальний діамагнетизм є малими і майже не залежать від складу цієї системи [44]. На рис. 2.6 наведені значення χ0, одержані при обробці експериментальних даних за допомогою рівняння (2.5). Враховуючи те, що досліджені сплави належать до класу парамагнетиків Паулі, для яких сприйнятливість при абсолютному нулеві температур є пропорційною густині електронних станів на рівні Фермі *n*(*E*F), можна зробити висновок, що залежність χ0 відображає зміну паулівського парамагнетизму, а отже, й густини електронних станів на рівні Фермі *n*(*E*F) при зміні складу досліджуваних сплавів.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Результати дослідження спектрів оптичної провідності цих АМС σ(ħω) представлені на рис. 1.7. У спектрах всіх зразків на фоні Друде-подібної залежності помітний абсорбційний пік при енергії фотонів ħω = 0,7 – 0,8 еВ. Його інтенсивність є максимальною для сплаву з мінімальним вмістом Si. |
| **Рис. 2.7.** Спектри σ(*ħ*ω) АМС Ni78Si*x*B22-*x*: *х*= 4 (1); *х*= 6 (2); *х*= 8 (3) та Ni80Si10B10 (4). |

З ростом *х* у спектрах σ(*ħ*ω) з’являється слабка структурованість між *ħ*ω=1 та 2 еВ, яка значно посилюється для АМС Ni80Si10B10, для якого, крім того спостерігається зростання σ при збільшенні ħω подібно до того, як це має місце для аморфного сплаву Ni80B20 [45]. Загалом спектр σ(*ħ*ω) для Ni80Si10B10 завдяки його структурі та мінімуму при *ħ*ω = 3,2 еВ подібний до спектру оптичної провідності для чистого нікелю. Це свідчить про суттєву динаміку спектрів густини електронних станів досліджених сплавів на глибину 5 еВ від рівня Фермі. На нашу думку, причина відміченої структурованості спектрів σ(*ħ*ω) є аналогічною такій для АМС Ni-P та Ni-B [45]. Таким чином, стабільне положення абсорбційного піку (*ħ*ω = 0,7 ­ 0,9 еВ) при зміні х, який є результатом переходу електронів з в-станів Ni у стани поблизу рівня Фермі *E*F, свідчить про нерухомість *E*F відносно вершини *d*-зони Ni при заміщенні В на Si.

Значення парамагнітної температури Кюрі θ для всіх аморфних сплавів виявилися близькими до нуля, що свідчить про слабку взаємодію атомних моментів. Оскільки атоми металоїдів (Si та В) не мають локалізованого магнітного моменту, ми обчислили значення моменту на атом нікелю, користуючись співвідношенням

, (CNi= 0,78).

Виявилось, що для всіх досліджених сплавів вони є близькими і складають μNi = (0,20 ± 0,02)μВ, що значно менше ніж у чистому парамагнітному нікелі (1,66μВ) [23].

Що стосується питання про роль атомних неоднорідностей, які майже неминуче утворюються в процесі виготовлення АМС [46 - 49], у формуванні магнітних властивостей, то вона не є визначальною. Принаймні, одержані нами залежності χ(*Т*) не дозволяють зробити висновок про існування магнітних кластерів (збагачених Ni кристалоподібних областей, що у магнітному полі поводять себе як суперпарамагнітні частинки) в широкому температурному інтервалі, якщо такі кластери і існують при низьких температурах (саме з цим можна було б пов’язувати деяке відхилення експериментальних залежностей χ(*Т*) від рівняння 1.5 при *Т* < 10 К), то вони є дуже нестійкими і швидко руйнуються при зростанні температури вже до 10 К. При цьому слід пам’ятати, що мова йде лише про зміну магнітного упорядкування в такій частинці. Атоми Ni, що входять до її складу, починають поводити себе як незалежні магнітні моменти, проте взаємне розташування атомів у ній зберігається до значно вищих температур.

**2.4. Локалізовані магнітні моменти аморфних сплавів типу Ni-*M.***

Проведені нами дослідження магнітної сприйнятливості аморфних сплавів систем Ni-*M* (*М* = P, Ge, Si, B) показали, що температурну залежність χ можна описати узагальненим рівнянням Кюрі-Вейса. Також можливо підрахувати значення парамагнітної температури Кюрі. Вона для всіх досліджених сплавів виявилася близькою до нуля, що свідчить про слабку взаємодію атомних моментів. Для всіх сплавів ми обчислили величину локалізованого магнітного моменту на атом Ni. Цікавим є те, що вона виявилася значно меншою, ніж для чистого парамагнітного нікелю. Існує думка, що таке суттєве зменшення відбувається завдяки переносу електронів від атомів металоїду до атомів металу, який звичайно описують у рамках моделі жорсткої зони. Але таке пояснення нам уявляється не в повній мірі коректним, оскільки роль цього механізму В АМС, на думку ряду авторів, сприймалася дотепер значно перебільшеною [46]. Справді, основне положення теорії переносу електронів в АМС полягає в тому, що при формуванні аморфного стану валентні електрони металоїду переходять до *d*-полоси, сформованою перехідним металом і заповнюють наявні в ній вакантні стани [49]. Таких станів у розрахунку на атом в залізі – 2,2, в кобальті – 1,7, в нікелі – 0,6. Отже, при майже сталому вмісті нікелю у досліджених нами АМС слід було б чекати у відповідності з зазначеною моделлю, що кількість вакансій у *d*-полосі нікелю, а отже і ефективний магнітний момент на атом нікелю при зміні металоїду будуть зменшуватися у порядку B→(Si, Ge)→P, оскільки згідно з [49], атоми цих металоїдів віддають у *d*-зону перехідного металу відповідно 3, 4 та 5 електронів. Проте, як зазначалося вище, на одержані нами результати, на наявні в літературі дані, подібної закономірності в зміні магнітного моменту Ni при зміні стану металоїду не підтверджують. Більш імовірним, на нашу думку, поясненням зменшення магнітного моменту є ефект заморожування спінового моменту [38, 50]. Цей ефект проявляється найбільш яскраво у випадках, коли міжатомна обмінна взаємодія *d*-електронів магнітоактивних атомів з якихось причин ослаблена, а внутрішньоатомна (спін-орбітальна) взаємодія досить сильна. Саме така ситуація має місце в АМС за участю перехідних металів. Відомо, що дальній порядок в аморфних сплавах відсутній, а середня міжатомна віддаль більше ніж у кристалічних аналогів [46-49]. Отже, імовірність утворення міжатомних зв’язків *d*-*d* (Ni-Ni) буде суттєво зменшена. Крім того, присутність в сплаві атомів металоїдів (у них *d*-стани не заповнюються) є ще однією причиною обриву зв’язків *d*-*d* (Ni-Ni). Два вказаних фактори ведуть до значного ослаблення міжатомної обмінної взаємодії *d*-електронів Ni в АМС Ni- *М*. За цих умов домінуючою стає внутрішньоатомна (спін-орбітальна) взаємодія. Тому, якщо орбітальний момент заморожений внутрішнім полем, як це має місце в кристалічних сплавах, то буде заморожуватись і спіновий момент. Отже, і в аморфних сплавах типу Ni-*M* ми, імовірно, маємо справу з частковим заморожуванням спінового моменту Ni, як це має місце в кристалічних сплавах Ni і Pd з благородними металами [51].

При кристалізації АМС усувається одна з причин обриву зв’язків *d-d* (Ni-Ni), а саме, – з’являється далекий порядок у розташуванні атомів. Отже, у закристалізованих сплавах типу Ni-M слід чекати зростання μNi. На рис. 1.12 показані температурні залежності магнітної сприйнятливості сплавів Ni-Si-B у кристалічному стані (після нагрівання їх до 800 К, температура кристалізації цих сплавів не перевищує 690 К [42]).

|  |  |
| --- | --- |
|  | З рис. 2.8 видно, що для кристалічних сплавів χ змінюється з температурою значно сильніше ніж для аморфних, що свідчить про зростання внеску парамагнетизму Кюрі-Вейса у загальну сприйнятливість. На рис. 2.8 наведені також залежності (χ – χ0)-1 від температури закристалізованих сплавів системи Ni-Si-B. |
| **Рис. 2.8.** Температурні залежності χ та (χ-χ0)-1 сплавів Ni78Si*x*B22-*x* |

Лінійний характер залежностей свідчить про застосування до опису залежностей χ(*Т*) закону Кюрі-Вейса. Точки перетину цих прямих з віссю температур відповідають значенням θ, а їх нахил дозволяє визначити величину μ (або μNi). В табл. 2.3 наведені обчислені з експериментальних кривих значення μNi та θ для закристалізованих сплавів Ni-Si-B, які виявилися значно більшими, ніж для цих сплавів у аморфному стані, залишаючись при цьому помітно меншими, ніж у чистого Ni [23].

*Таблиця 2.3.* Парамагнітна температура Кюрі θ та ефективний магнітний момент на атом нікелю μNi закристалізованих сплавів Ni78Si*x*B22-*x*.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *x* | θ (K) | μNi (μB) | |
| експеримент | розрахунок |
| 4 | 372 | 1,05(1) | 0,90 |
| 6 | 310 | 1,00(1) | 0,98 |
| 8 | 260 | 1,10(1) | 1,05 |

Щоб зрозуміти цей результат, скористаємося такими міркуваннями.

За даними рентгенівського фазового аналізу, кристалізація аморфних сплавів Ni-Si-B відбувається за схемою:

АМС-(Ni-Si-B) → Ni3B + Ni3Si + Ni(Si).

Для сполуки Ni3B (просторова група *Pbnm*) характерне те, що найближчими сусідами атомів Ni є атоми В, відстань до яких менша від суми атомних радіусів *R*Ni + *R*B = 2,12 Å [52], сусідні атоми Ni розташовані далі, ніж атоми В. Отже, головним видом взаємодії є взаємодія між атомами Ni і B, а взаємодія *d*-*d* (Ni-Ni) внаслідок особливостей кристалічної ґратки цієї сполуки є значно ослабленою. Враховуючи зазначене вище, спіновий момент атомів Ni буде в значній мірі заморожений. Ми будемо вважати його таким же, як і у випадку аморфних сплавів.

Те саме стосується й сполуки Ni3Si (просторова група *Pm*3*m*), у який також відсутнє сусідство Ni-Ni. Як стверджується у [53], ця сполука є паулівським парамагнетиком. Оскільки Ni3Si являє собою надструктуру до ГЦК ґратки нікелю, розглянемо магнітний стан атомів Ni в Ni3Si та в твердому розчині Si в Ni спільно.

Як зазначалося вище, магнітний стан атомів нікелю характеризується наявністю лише одного неспареного електрона, який займає стан *t*2*g* симетрії [23]. Враховуючи характер перекриття *d*-*d* орбіталей сусідніх атомів нікелю [51], можна прийти до висновку, що заміщення в ГЦК ґратці атома Ni атомом Si веде до обриву чотирьох зв’язків *d*-*d* (Ni-Ni). Таким чином, для чотирьох пелюсток домінуючими стають внутрішньоатомна взаємодія, а значить і ефект заморожування спінового моменту. Беручи до уваги симетрію орбіталей неспареного *d*-електрону нікелю, можна вважати, що кожен атом Si веде до зменшення магнітного моменту одного атома Ni від до .

Враховуючи все сказане, для магнітного моменту на атом Ni в закристалізованих сплавах Ni78Si*x*B22-*x* можна записати рівняння

. (1.6)

Розраховані за рівн. (2.6) значення також наведені у табл. 2.4. Видно, що вони добре узгоджуються з експериментальними даними.

Що стосується парамагнітної температури Кюрі θ, то тут ситуація дещо складніша. Оцінки, проведені лише з врахуванням особливостей обмінної взаємодії непарних *d*-електронів Ni в досліджених сплавах [51], дають дещо завищені значення θ, хоча й вірний характер залежності θ від *х*. Очевидно, в цьому випадку слід враховувати також і зміну інтегралу обмінної взаємодії внаслідок деформації кристалічної ґратки при заміщенні атомом Si меншого за розміром атому Ni.

**2.5. Магнітні властивості аморфних сплавів Ni62,3Cr17,6Si13,8B6,3 одержаних з різною температурою перегріву розплаву.**

Викладені вище результати досліджень АМС типу Ni-*M* (*M* = P, Ge, Si, B) дозволяють зробити деякі попередні висновки. А саме, всі досліджені сплави є парамагнетиками Паулі, величина локалізованого моменту на атом Ni значно менша, ніж у чистого парамагнітного нікелю, що зумовлено на нашу думку, двома причинами: обривом *d-d* зв’язків, а також тим, що утворення магнітних неоднорідностей (збагачених нікелем областей – кластерів) є лише наслідком процесу виготовлення зразків, а не природня властивість, притаманна аморфним сплавам.

Той факт, що локалізований магнітний момент у АМС на основі Ni не є наслідком присутності у сплаві магнітних неоднорідностей підтверджується дослідженням сприйнятливості у АМС Ni62,3Cr17,6Si13,8B6,3, одержаних методом спінінгування за умови перегріву розплаву над точкою топлення Δ*Т* = 250, 300, 350, 450 °С [54, 55]. Відповідні криві наведені на рис. 2.9.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Рис. 2.9.** Температурні залежності магнітної сприйнятливості АМС Ni62,3Cr17,6Si13,8B6,3, одержаних за різних температур перегріву розплаву над точкою топлення Δ*Т* = 250 (1), 300 (2), 350 (3), 450 (4) °С. |

Одержані дані було оброблено за допомогою рівн. (2.5). Основний вклад у магнітну сприйнятливість вносять *d*-електрони провідності, тобто ці сплави можна віднести до класу парамагнетиків Паулі [54], і отже величина χ0 відображає густину електронних станів на рівні Фермі (табл. 2.4).

*Таблиця 2.4.* Величини χ0 та *Тх* для аморфних сплавів Ni62,3Cr17,6Si13,8B6,3 з різною температурою перегріву розплаву Δ*Т*.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Δ*Т* (К) | χ0⋅106 (см3/г⋅ат) | *Тх* (К) |
| 250 | 250 | 678 |
| 300 | 263 | 680 |
| 350 | 260 | 682 |
| 400 | 265 | 688 |

Видно (табл. 2.4), що величина χ0 зростає за збільшенням Δ*Т*, тобто має місце модифікація кривої густини електронних станів *n*(*E*F), так, що рівень Фермі зсувається до мінімуму кривої *n*(*E*). Крім того, величини χ0 є більшими, ніж для сплавів Ni-Si-B [42], що імовірно, обумовлене формуванням додаткових зв’язків *d-d* (Ni-Cr).

Можна визначити роль перегріву розплаву у ефектах локалізації електронів та оцінити вплив неоднорідностей на магнетизм сплавів Ni-Cr-Si-B. Було встановлено, що величина локалізованого магнітного моменту на атом Ni μNi складає (0,37±0,10)μВ. Необхідно відмітити, що ця величина є трохи більшою, ніж для сплавів Ni-Si-B. На нашу думку, це пов’язане з присутністю у сплаві атомів хрому, які утворюють додаткові зв’язки *d-d* з атомами нікелю, і тим самим зменшують ступінь замороження спінового моменту.

З наших досліджень також можна зробити висновок, що зі зростанням Δ*Т* величина μNi залишається незмінною. Відомо, що найбільша температура перегріву Δ*Т* відповідає більш гомогенному розплаву. І, якби магнетизм досліджуваних сплавів визначали кластери Ni, як це показано у [25],то можна було б чекати зменшення величини μNi під час зростання Δ*Т*. Але оскільки такої поведінки не спостерігається, можна відзначити, що впливом композиційних неоднорідностей на магнетизм цих сплавів можна знехтувати.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Рис. 2.10.** Спектри оптичної провідності АМС Ni62,3Cr17,6Si13,8B6,3, одержаних за різних температур перегріву розплаву (нумерація кривих відповідає рис. 1.9). |

Додаткову інформацію по цій проблемі можна одержати з вивчення спектрів оптичної провідності σ(*ħ*ω) (рис. 2.10), одержаних методом Бітті. На кривих σ(*ħ*ω) присутній широкий максимум в інтервалі енергій 0,5 – 2,2 еВ.

Очевидно, що атоми у зразках, які виготовлені при невеликих Δ*Т*, розміщені ближче один до одного, ніж у зразках, що виготовлені при більших Δ*Т*. В останньому випадку мають місце ефекти електронної локалізації, які звужують зону провідності. З іншого боку, у аморфних системах ця зона розширюється завдяки хаотичному відхиленню міжатомних відстаней від середньої величини, котра збільшується зі зростанням Δ*Т*. Беручи до уваги обидва ці факти, можна пояснити особливості спектрів σ(*ħ*ω) у видимій частині спектру [56]. Таким чином, не виявлено суттєвої зміни у електронній структурі аморфних сплавів Ni-Cr-Si-B поблизу рівня Фермі зі зростанням Δ*Т*.

Отже, всі дослідні факти дозволяють стверджувати, що принаймні у експериментальному інтервалі температур парамагнітні кластери Ni не дають суттєвого внеску у електронні властивості досліджених стрічок.

**2.6. Вплив особливостей технології одержання аморфних сплавів типу Ni-*M* на їх магнітні властивості.**

Для виготовлення металічних твердих тіл в некристалічному стані використовують різноманітні фізичні й хімічні методики. Можливі шляхи формування таких матеріалів включають швидке затвердіння з розплаву або парової фази, перетворення у твердому стані і синтез шляхом хімічних реакцій [49].

На цей час одним з найбільш розповсюджених методів одержання аморфних сплавів є метод спінінгування розплаву на зовнішній поверхні диска, що обертається [46, 49]. Метод полягає в тому, що порція вихідного матеріалу підлягає топленню у тиглі, потім, під тиском інертного газу промінь розтопленого металу видавлюється через сопло і потрапляє на поверхню диска, що обертається, де й затвердіває у вигляді тонкої стрічки, яка потім відділяється від диска під дією відцентрової сили. Головною перевагою цього методу є можливість неперервного виготовлення стрічки з формою поперечного перерізу, яка регулюється, причому ширина одержаної стрічки визначається лише технологічними факторами [49].

Більша частина досліджених нами сплавів типу Ni-M була одержана методом спінінгування. Отже, цікавим було б прослідкувати як будуть змінюватися властивості АМС при зміні технологічних параметрів у процесі виготовлення зразків.

Так, нами були одержані дані про магнітну сприйнятливість АМС Ni81P19 різної товщини (12 – 43 мкм). А відомо, що товщина фольги визначається насамперед швидкістю охолодження розплаву. З проведеного нами аналізу температурної залежності магнітної сприйнятливості випливає, що для «товстих» зразків (*d* = 25, 43 мкм) температурна залежність χ є більш суттєвою, ніж для «тонких» зразків (*d* = 12 – 18 мкм), а також зі зростанням товщини фольги змінюється кривизна залежності χ(*Т*).

Як вже відмічалося раніше, така поведінка магнітної сприйнятливості зумовлена наявністю в сплавах атомних неоднорідностей, що являють собою кристалоподібні кластери.

Разом з цим ми прослідкували зміну магнітних властивостей сплавів Ni87,4P12,6 отриманих методом вакуумного напилення на підкладку при температурі підкладки 400 і 450 °С. Основним результатом наших досліджень виявилося те, що температура підкладки, на яку проводиться вакуумне напилення, не відіграє суттєвої ролі в магнітних властивостях отриманих покриттів. На це вказує практичне співпадіння точки Кюрі аморфного й кристалічного станів цих покриттів, близькими виявилися відношення χам(300)/χкр(300).

Отже, зі зменшенням швидкості охолодження розплаву (зі збільшенням товщини фольги) температурна залежність χ стає більш суттєвою.

Можна узагальнити дані щодо магнітного стану атомів нікелю у досліджених сплавах. Необхідно відмітити, що вміст атомів Ni у всіх досліджених сплавах майже 80 ат. %, відповідно, вміст металоїдів – 20 ат.%. Першу групу досліджених сплавів складають швидкозагартовані фольги Ni81P19 різної товщини. Друга група місить швидкозагартовані сплави Ni-Ge-P. В них також вміст Ni майже 80 ат.%, а сумарний вміст атомів Ge і P близько 20 ат.%. Отже, часткова заміна атомів фосфору атомами германію веде до збільшення величини магнітного моменту на атом нікелю і збільшення температури кристалізації. До третьої групи належать фольги Ni-Si-B. В них також вміст Ni майже 80 ат.%, але замість атомів Р присутні атоми B та Si. Значення μNi в цих сплавах є трохи більшим, ніж у сплавах Ni81P19, але менше, ніж у Ni-Ge-P.

Що стосується магнітного стану атомів нікелю в парамагнітних сплавах Ni-*M* (*M* = P, Ge, Si), то нами показано, що величина магнітного моменту на атом Ni суттєво нижча, ніж у чистому парамагнітному нікелі, що може бути пов’язане з топологічним та композиційним розупорядкуванням ґратки при аморфізації, внаслідок чого ускладнюється формування обмінних зв’язків *d-d* (Ni-Ni). Остання обставина веде до заморожування спінових моментів d-електронів. Суттєвим, однак, є те, що μNi залежить від способу виготовлення зразків, а в деяких випадках, і від складу. Так, при використанні методу спінінгування (для нього характерні більш високі швидкості охолодження підкладки), ми одержимо менші значення μNi, які не залежать від складу. Це свідчить про те, що саме ця методика дозволяє одержувати аморфні сплави, які краще підходять до визначення аморфного стану як абсолютно невпорядкованого, з хаотичним розміщенням атомів. Для сплавів, одержаних методом електроосадження, μNi суттєво більші і сильно залежать від вмісту нікелю, що, на нашу думку, пов’язане з утворенням мікрокристалітів (кластерів), збагачених Ni, які характеризуються паралельною орієнтацією спінів.

Крім того, нами були досліджені сплави типу Ni-Cr-Si-B з різною температурою перегріву розплаву Δ*Т*. Сумарний вміст атомів Ni та Cr в них складає майже 80 ат.%, а сумарний внесок металоїдів – 20 ат.%. Величина магнітного моменту μNi є вищою, ніж у сплавів Ni-Si-B, але не змінюється при зміні Δ*Т*. Отже, збільшення ступеня гомогенності розплаву (збільшення Δ*Т*) не веде до помітної зміни магнітного стану атомів Ni в цих сплавах. Тобто, можна нехтувати впливом композиційних неоднорідностей (кластерів) на магнетизм сплавів Ni-Cr-Si-B.

Підсумовуючи все викладене, проведені дослідження та аналіз наявних літературних даних дозволяють стверджувати, що магнітні кластери в сплавах Ni-M не є притаманною ознакою саме цього класу сплавів, їх існування визначається насамперед технологічними параметрами виготовлення зразків. Сукупність одержаних результатів дозволяє стверджувати, що основним з цих параметрів є ефективна швидкість охолодження зразків.

**ІІІ. Магнетизм нанокристалічних систем**

Нанокристалічні матеріали є однією з груп наноматеріалів. Під нанокристалічними матеріалами прийнято розуміти такі матеріали, у яких розмір окремих кристалів або інших структурних елементів не перевищує 100 нм хоча б в одному вимірі [57]. При цьому слід враховувати, що важливою умовою віднесення будь-якого матеріалу до нанокристалічних є не тільки наявність в його структурі наномасштабних структурних елементів, але й їх істотний вплив на властивості матеріалу. Специфіка прояву будь-якого розмірного ефекту (характер залежності будь-якої фізико-хімічної характеристики від ефективного розміру структурного елементу) в значній мірі пов'язана з природою структурного елементу - кристалу (у випадку нанокристалічних матеріалів). Для наноматеріалів різного типу розмірний ефект певної фізико-хімічної або механічної характеристики має свої особливості.

**3.1. Магнітні властивості наноструктурного Ni.**

Питанню дослідження магнітних властивостей, зокрема, намагніченості насичення та температури Кюрі, в наноструктурних матеріалах присвячено низку робіт [58-64]. Ці характеристики магнітних матеріалів, на відміну від гістерезисних властивостей, є структурно нечутливими, а їх зміна може відображати зміни самої кристалічної структури твердих тіл. Разом з тим наявні в літературі дані є досить суперечливими. Зокрема, намагніченість насичення в наноструктурному Ni, одержаному методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД), зменшується приблизно на 4 % [58, 59]. В наноструктурному Ni, одержаному методом газової конденсації, ці зміни складають 15,2 % [60]. В той же час в Ni, одержаному електроосадженням, зміни намагніченості насичення зі зменшенням розміру зерен не було виявлено [61].

Виявлені розбіжності можуть бути пояснені кількома причинами. По-перше, в даних роботах наноструктурні матеріали були одержані різними методами, і метод отримання міг суттєво вплинути на характеристики, що досліджуються. Наприклад, за рахунок можливого введення в матеріал домішок або мікропор. По-друге, одержані наноструктурні феромагнетики могли помітно різнитися за своєю зеренною структурою, а отже, можливою є зміна у механізмі насичення, наприклад, завдяки суперпарамагнетизму [59]. По-третє, в ІПД матеріалах можуть змінюватися міжатомні відстані і проявлятися ознаки аморфного стану, тобто стан кристалічної ґратки відчуває фундаментальні зміни [58].

Розглянемо більш детально результати дослідження намагніченості насичення і температури Кюрі в наноструктурному Ni, одержаному ІПД консолідацією подрібненого у планетарному млині порошку [111], де була сформована наноструктура з середнім розміром зерен біля 20 нм і сильними спотвореннями кристалічної ґратки.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Рис. 3.1.** Криві температурної залежності намагніченості насичення σs(*Т*) ІПД Ni (крива 1); нагрів до 373 К (крива 2); до 473 К (крива 3); до 723 К (крива 4); до 873 К (крива 5); до 1073 К (крива 6). |

На рис. 3.1. представлені криві температурної залежності намагніченості насичення σs(*Т*) для одного і того ж зразку після додаткових відпалів. Видно, що кожен наступний цикл, що складається з нагріву до різних температур витримки і охолодження, веде до зміни у формі кривих. Слід відзначити, що намагніченість насичення зразка у вихідному стані (після ІПД) (крива 1) на 30% менше, ніж після відпалу при 1073 К. Відпал при 373 К веде до незначного росту намагніченості насичення (крива 2), в той же час як в результаті відпалу при 473 К (крива 3) спостерігається більш помітне зростання σs(*Т*). Найбільший ріст намагніченості спостерігається після відпалу при 723 К (крива 4). Відпал при 873 К (крива 5) веде до помітної зміни намагніченості лише в області температур 400 … 550 К. Нарешті, після відпалу при 1073 К (крива 6) поведінка намагніченості подібна до тієї, що має місце у випадку крупнокристалічного або монокристалічного Ni.

Після відпалу зразка відбуваються деякі зміни у формі кривих σs(*Т*). Зокрема, на кривих для випадків вихідного стану і стану після відпалу при 373 К спостерігається невеликий згин, який свідчить про існування ще однієї магнітної фази з меншою температурою Кюрі [60]. Відпал зразка при більш високій температурі веде до зникнення цієї особливості, і криві σs(*Т*) приймають звичайну нормальну форму.

Характер форми кривих поблизу температури Кюрі також є досить цікавим. Наприклад, після відпалу при 573 К температура Кюрі *Т*С дорівнює 607 К, тобто є меншою за стандартне значення *Т*С для чистого нікелю (631 К) на 24 К. Після відпалу при 723 К *Т*С збільшується до 625 К і тільки після відпалу при 823 К сягає свого звичайного значення 631 К. Відпал при 1073 К дещо збільшує опуклість кривої в області низьких температур (до 530 К).

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Рис. 3.2.** Криві температурної залежності намагніченості насичення σs(*Т*) для розмеленого Ni (крива 1); нагрів до 373 К (крива 2); до 473 К (крива 3); до 723 К (крива 4); до 873 К (крива 5); до 1073 К (крива 6). |

Щоб виділити вплив процесу консолідації на зміну магнітних властивостей наноструктурного Ni, було досліджено залежність σs(*Т*) неконсолідованого подрібненого у планетарному млині порошку для тих самих умов відпалу. Якщо порівняти одержані на рис. 3.1 і 3.2 результати, то видно, що характер відповідних кривих є майже однаковим. Однак, у випадку неконсолідованого порошку максимальна різниця між σs у вихідному та відпаленому станах складає лише 16% (рис. 3.2). У випадку консолідованого зразка вона складала 31 % (рис. 3.1). Температура Кюрі неконсолідованого порошку після відпалу при 573 К дорівнює 618 К, що на 13 К менше табличного значення для Ni. Після відпалу подрібненого у планетарному млині порошку при 723 К температура Кюрі збільшилася і стала рівною 626 К, що майже співпадає зі значенням температури Кюрі для консолідованого зразка. Таким чином, консолідація наноструктурного Ni веде до додаткового значного зменшення σs і *Т*С у порівнянні з подрібненим у млині порошком, однак ця різниця зникає після високотемпературного відпалу при 723 К.

Проведені структурні дослідження показали, що Ni, як після подрібнення в планетарному млині, так і після консолідаціїї ІПД, характеризується наноструктурою з розміром зерен біля 20 нм. Тим не менш, ці стани мають різні магнітні властивості. Як випливає з аналізу температурних залежностей σs(*Т*) для цих зразків (рис. 3.1, 3.2), відношення намагніченості зразків після розмелювання і відпаленого при 1073 К дорівнює 0,83. В той же час у випадку наноструктурного Ni після ІПД це відношення складає лише 0,7. Температури Кюрі цих зразків зменшилися на 13 та 24 К відповідно. Таким чином, видно, що як намагніченість насичення, так і температура Кюрі цих зразків менше, чим у відпалених зразків. Більше того, в ІПД зразку ці зміни є набагато більш вираженими. Всі вимірювання виконувалися в аналогічних умовах. Таким чином, одержані результати вказують на те, що виявлені значні розбіжності в магнітних характеристиках можуть бути викликані різницею у тонкій структурі, а також, можливо у хімічному стані зразків.

Як відомо [65], в процесі розмелювання може мати місце певне забруднення зразків домішками з атмосфери і матеріалів кульок. Наприклад, показано [66], що під час обробки на повітрі кисень відіграє роль домішки і його розчинення веде до збільшення параметру ґратки. У випадку, що розглядається, також має місце збільшення параметру ґратки [64]. Воно було максимальним у випадку після подрібнення у млині. Консолідація веде до зменшення параметру ґратки. Після відпалу при 473 К протягом 1 год значення параметру ґратки стало навіть меншим, ніж у вихідному порошку. Тому зміни параметру в процесі обробки не корелювали зі змінами магнітних характеристик. Звідси випливає, що можливим є забруднення зразків під час одержання, але воно не відграє визначальної ролі у змінах магнітних характеристик, що спостерігаються.

Зменшення σs і *Т*С не можна пов’язувати лише з розмірним фактором, оскільки малим є розмір зерен у структурі зразків. Як вже відмічалося раніше, розмір зерен є майже однаковим у станах після подрібнення у млині і після ІПД, однак їх магнітні характеристики суттєво різняться. З іншого боку, для зразків що досліджуються, характерними є значні спотворення кристалічної ґратки, що вдалося спостерігати методами рентгеноструктурного аналізу [64]. Згідно оцінкам [67], усереднене значення середньоквадратичних деформацій в зразках після розмелювання може сягати кількох відсотків. ІПД може приводити до ще вищих показників. В результаті ситуація починає нагадувати ту, що має місце поблизу ядра дислокації, а розміщення атомів в тілі зерен стає не строго періодичним [58].

Така неперіодичність кристалічної ґратки аналогічно випадку аморфного стану має приводити до різкого зменшення величин σs і *Т*С [68]. Відомо [69], що наявність широкого спектру зерен у кристалічній ґратці веде до сильної зміни в ній енергії обмінної взаємодії. Це є наслідком того, що ця енергія є найбільш чутливої до структури. В результаті зменшуються спонтанна намагніченість у всьому об’ємі феромагнітної фази і значення температури Кюрі. В той же час відпал зразків навіть при низьких температурах (373 і 473 К) зменшує спотворення кристалічної ґратки через повернення структури і веде до часткового повернення магнітних властивостей. При високих температурах властивості повертаються повністю завдяки початку рекристалізації.

Слід зазначити, що збереження змін у магнітних властивостях до температури 873 К, що описані у [64], відображає більш високу термостабільність при підвищених температурах наноструктурного Ni, одержаного ІПД компактуванням порошків, у порівнянні зі зразками, одержаними із масивних заготовок. Це, очевидно, пов’язане з певними забрудненням порошків в процесі розмелювання і подальшої консолідації.

Подібний ефект зниження *Т*С і σs спостерігали і для наноструктурного Ni, одержаного ІПД крученням при кімнатній температурі, в якому розмір зерен складав 0,2 –0,3 мкм [58]. Температуру Кюрі визначали по максимуму температурної залежності магнітної сприйнятливості. В цій роботі зниження величини *Т*С пояснюється явищем суперпарамагнетизму в малих однодоменних зернах, розмір яких менше 0,06 мкм, що, однак, викликає низку критичних зауважень. По-перше, автори не вказують виміряну частку таких зерен. Важко очікувати, що вона буде значною, оскільки структуру Ni після аналогічної обробки детально дослідили в [70], але ці автори не виявили настільки малих зерен. По-друге, дискусійним є також вимірювання критичного розміру зерен для реалізації суперпарамагнетизму. Наприклад, припускаючи, що границі зерен є достатньо хорошими магнітними ізоляторами, а отже, можна розглядати зерна ізольованими одна від одної частинки, використаємо відоме співвідношення [69]:

, (3.1)

де *V*cr – критичний обєм частинки, *К*а – константа магнітної анізотропії, *k* – стала Больцмана.

Одержуємо, що максимальний розмір зерна в Ni, коли може спостерігатися явище суперпарамагнетизму, складає 7 нм для кімнатної температури і 10 нм для *Т* = *Т*Скк=358 °С (тут *Т*Скк – температура Кюрі крупнокристалічного зразка). Ці розміри в кілька разів менше мінімального розміру зерен в зразку і більш ніж на порядок менше середнього розміру зерен при кімнатній температурі. Більше того, за допомогою суперпарамагнетизму важко пояснити і описане в [71, 72] явище розщеплення месбауерівського спектру наноструктурного Fe на два секстети.

В цьому зв’язку цікавим виявляється аналіз природи зниження температури Кюрі і намагніченості насичення і наноструктурному ІПД Nі, що ґрунтується на модельних уявленнях про двофазний стан наноструктурних матеріалів [73].

Вважається що в нікелі кристалічна фаза (фаза 1) є феромагнітною з температурою Кюрі *Т*С = 631 К. В той же час зерногранична фаза (фаза 2) є парамагнітною (по меншій мірі, в дослідженій в [73] області температур від кімнатної до *Т* = *Т*С), точніше, може мати температуру Кюрі нижче кімнатної. Це припущення можна пояснити тим, що специфічний коливальний спектр зернограничних атомів веде до збільшення їх середньоквадатичних зміщень. Останнє сприяє їх магнітному розупорядкуванню. Останнє припущення підтверджується також месбауерівськими дослідженнями [74], які виявили в нанокристалічному Fe наявність двох фаз. Температура Кюрі в однієї з них має традиційне для кристалічного Fe значення, у другої – суттєво менше значення.

Для такої двофазної системи зниження намагніченості насичення Δσs, що спостерігається, також виглядає абсолютно природнім. Беручи до уваги експериментально одержану величину Δσs/σs = 0,1 при кімнатній температурі, одержуємо, що товщина зернограничної фази при кімнатній температурі складає δ ≈ 3 нм, що узгоджується з даними структурних досліджень.

В роботі [73] також поданий термодинамічний розгляд поведінки системи при нагріванні для виявлення умови рівноваги фаз 1 і 2. Було припущено, що фаза 1 являє собою шар радіусом *R*, що точений фазою 2. Як відомо, [75], рівновага фаз відбувається при рівності температур і хімічних потенціалів, тобто, з урахуванням міжфазної поверхневої енергії α, можна записати

, (3.2)

T1=T2, (3.3)

де μі – хімічний потенціал *і*-ої фази; *V*1 ­- об’єм фази 1 в розрахунку на один моль.

Слід уточнити, що поняття «міжфазна поверхня» відповідає не границі між зернами, а поверхні між кристалічною зеренною фазою 1 і зернограничною фазою 2. Взявши повні диференціали від лівої і правої частин (7.2) при умові сталості руху, після перетворень одержуємо:

(3.4)

де – ентропія *і*-ої фази.

Ентропія фази 1 поблизу температури *Т*С – точки Кюрі фази 1 може бути представлена у відповідності з теорією фазових переходів другого роду Л.Д. Ландау [76] у вигляді:

, (3.5)

де *S*01 – «немагнітна» складова ентропії фази 1; *а*, *С* – сталі.

Підставляючи (3.5) у (3.4) одержимо:

(3.6)

Позначимо *S*2– *S*01 = *Q*/*T* і проінтегруємо ліву та праву частини (3.6):

, (3.7)

де *А* – стала інтегрування.

Враховуючи, що в експерименті [73] *Т*/*Т*С ≈ 1, оскільки ефект спостерігається при температурах, близьких до *Т*С, одержимо наближену рівність:

. (3.8)

Співвідношення (3.8) можна розглядати як квадратичне рівняння відносно величини (*Т*С– *Т*), де Т являє собою температуру переходу «фаза 1 – фаза 2». Його розв'язок дає для *Т* < *Т*С [76]:

. (3.9)

Із рівняння (3.9) випливає, що величина (*Т*С – *Т*) є монотонно спдаючою функцією величини R, що якісно співпадає з результатами експерименту [73].

Таким чином, двофазна модель може бути досить успішно застосована для пояснення основних закономірностей зменшення величин *Т*С і σs в наноструктурних ІПД матеріалах. При цьому, однак, ще раз нагадаємо про зроблені припущення:

1. феромагнітний зразок з ультрадрібним зерном менше деякого критичного при значеннях температури менше температури переходу в парамагнітний стані розглядається як двофазний матеріал, де одна фаза кристалічна, що має традиційну для даного матеріалу температуру Кюрі, а друга фаза – зерногранична, з суттєво меншою температурою Кюрі, у випадку Ni [73] в експериментально дослідженій області температур від кімнатної до температури магнітного переходу зерногранична фаза є парамагнітною;
2. товщина зернограничної фази визначає ефективну (для магнітних властивостей) ширину зерен в феромагнітному матеріалі; ефективна ширина значно перевищує кристалографічну;
3. при підвищенні температури зразка має місце фазовий перехід феромагнітної кристалічної фази у парамагнітну зернограничну фазу (дана трансформація випереджає по температурній шкалі звичайне магнітне перетворення).

Використовуючи таке уявлення, можливим стає введення поняття про ефективну температуру Кюрі в наноструктурованих матеріалах. За означенням, температура Кюрі – це температура переходу магнітоупорядкогоного стану в магніторозупорядкований (фазовий перехід другого роду).

В рамках запропонованої моделі зменшену температуру Кюрі, що спостерігається експериментально, можна розглядати як «ефективну» температуру Кюрі наноструктурних матеріалів.

**3.2. Магнітні властивості нанокомпозиційних матеріалів.**

Один з можливих ефектів, пов'язаних з магнітними властивостями дуже малих за розміром металевих частинок (наночастинок), був передбачений ще на початку 1960-х років відомим японським теоретиком Р. Кубо [77]. Запропонована ним ідея є відомою і простою. Уявімо собі кластери, що складаються з дуже невеликого числа атомів з непарним числом електронів (наприклад, це можуть бути атоми лужних металів). Зрозуміло, що якщо такі кластери містять непарну кількість атомів (з непарним числом електронів), то вони будуть володіти парамагнетизмом Кюрі. З іншого боку, також очевидно, що кластери з парним числом таких атомів повинні описуватися звичайним парамагнетизмом Паулі завжди, за винятком області дуже низьких температур, де виникає додаткове спаровування спінів і магнітна сприйнятливість нижче енергії Паулі. При низьких температурах це явище має приводити до складної поведінки змішаних ансамблів, що складаються із кластерів з парним і непарним числом атомів. Більш того, цей ефект не обмежується тільки незвичайними магнітними властивостями – в описуваних системах при низьких температурах має спостерігатися і зменшення теплоємності відносно звичайної величини.

Слід зазначити, що намагніченість насичення нанокристалічних зразків нікелю або хрому лише незначно (всього на кілька відсотків) відрізняється від значень для об'ємних полікристалічних зразків. При цьому була зареєстрована різниця в формі петлі гістерезису відповідних матеріалів [78].

Зі зменшенням розмірів кристалічних зерен петлі магнітного гістерезису для таких зразків стають більш крутими і вузькими, так що намагніченість досягає насичення при менших значеннях зовнішнього поля, що ілюструє рис. 3.3. Це спостереження підтверджує припущення про те, що переорієнтація спінів легше відбувається в малорозмірних кристалах.



**Рис. 3.3.** Відносна намагніченість (по відношенню до насиченого стану) нанокристалів діаметром 20 нм (темні точки) і 73 нм (світлі кружки) при кімнатній температурі [79].

Виключно сильну суперпарамагнітну поведінку при температурі нижче 4 К було виявлено для мікрокластерів золота і платини (для елементів, які в звичайному стані немагнітні) з середнім діаметром близько 2,5 нм і досить вузьким розподіл за розмірами [80]. Намагніченість насичення в цих системах (див. рис. 3.4) становить близько 20μB і 30μB для частинок Pt і Au відповідно, що свідчить про велику кількість неспарених спінів, розташованих, імовірно, поблизу поверхні.

З представлених даних випливає, що (принаймні) частки Au в цих умовах можна вважати металевими. Аномальна намагніченість, що зростає зі зменшенням розміру частинок і досягає приблизно 6,3μB (для частки з діаметром 2,5 нм), спостерігалася також в експериментах з монодисперсними частинками платини [81].



**Рис. 3.4.** Намагніченість наночастинок золота і платини з середнім діаметром 2,5 нм при температурі 1,8 К [80].

Отримані дані добре узгоджуються з теоретичними розрахунками густини електронних станів для нейтральних або негативно заряджених кластерів типу PdN. Для нейтральних кластерів з 2 ≤ *N* ≤ 7 теорія передбачає наявність триплетних основних станів, а для кластера з *N* = 13 - наявність спінового нонету. Більш точні розрахунки показують, що спінова густина повинна локалізуватися саме поблизу поверхні кластерів [82].

В даний час нанокомпозити з розмірами частинок 10-100 нм все частіше стали використовуватися при виробництві магнітотвердих матеріалів. Як і в звичайних феромагнетиках, за відсутності зовнішнього поля напрямок намагніченості в таких нанокомпозитах збігається з віссю легкого намагнічування матеріалу, яка визначається кристалічною ґраткою матриці і анізотропією форми окремих частинок. При дуже малих розмірах частинок їх обертання здійснюється настільки легко, що енергетична перевага осі легкого намагнічування втрачає сенс, і навіть невеликі термічні флуктуації можуть змінювати положення частинки, після чого будь-який набір ізольованих мікрочастинок втрачає свої феромагнітні властивості, а речовина перетворюється в суперпарамагнетик. Саме температура зникнення «ширини» петлі гістерезису, вище якої матеріал стає суперпарамагнітним, називається температурою блокування. При цьому найменші кристали речовини (розміром близько 1 нм) перетворюються у виключно магнітом’який матеріал, магнітна проникність якого наближається до 105 [83].

Залежність коерцитивної сили нанокристалічних матеріалів від розмірів і температури була вивчена в роботі Герцера [84]. Основний результат полягає в тому, що залежність коерцитивної сили *H*c і магнітної сприйнятливості μ від діаметру кристалічних зерен *D* мають абсолютно різний характер, що залежить від діаметру кристалічних зерен *D* і довжини (відстані) обмінного взаємодії *L*ex.

Зокрема, при *D* < *L*ex ці залежності мають вигляд:

*Hc ∼ D*6 і ,

а при *D > L*ex:

*Hc ∼ D*-1 і *μ ∼ D.*

Отримані залежності були підтверджені дослідженнями характеристик різних магнітом’яких сплавів [84]. Представлені на рис. 3.5 деякі з отриманих в [84] даних дійсно показують, що магнітні характеристики які нас цікавлять, можуть змінюватися в нанокластері на чотири порядки величини. Максимум коерцитивної сили *H*c досягається при максимальному розмірі наночасток *D*c, що відповідає розмірам окремого домену.



**Рис. 3.5.** Залежність коерцитивної сили *H*c нанокристалітів від їх розміру *D*: *а* - схема загальної закономірності зміни коерцитивної сили; *б* - значення *H*c для деяких матеріалів і нанокристалічних сплавів при кімнатній температурі (Fe- Co0- 1Nb3(SiB)22,5 (квадрати), 50% -й сплав Fe-Ni (кружки), аморфний Со (трикутники), аморфне Fe (зірочки)) [84].

Крім цього, було виявлено і друге критичне значення для діаметру наночастинок, при якому енергія анізотропії стає настільки малою, що коерцитивна сила (а отже, і ефект гістерезису) взагалі зникає, внаслідок чого така наночастинка може рухатися в зовнішньому магнітному полі без додаткових обмежень. Саме ця поведінка і відповідає описуваним суперпарамагнітним характеристикам речовини.

Для більших наночастинок температурні залежності коерцитивної сили мають більш гладенький вигляд, але дуже різкі зміни магнітних властивостей спостерігаються для частинок діаметром всього кілька нанометрів, причому перетин характеристик відбувається при температурі близько 30 К, як показано на рис. 3.6 [85].



**Рис. 3.6.** Залежність коерцитивної сили *H*c від температури для наночастинок Fe різного радіусу, укладених в оболонку закису заліза [85].

Автори роботи [86] досліджували системи з наночастинок оксиду заліза з розмірами частинок в діапазоні 2-8 нм комбінованої методикою, яка включала рентгенографію, просвічуючу електронну мікроскопію і магнітні вимірювання, що дозволяє оцінювати параметри незалежними методами. Об’єм частинок оцінювали по кривим намагніченості (рис. 3.7) відповідно до функції Ланжевена для суперпарамагнітних частинок, що мають логарифмічно нормальний розподіл за розмірами. Отримана величина добре узгоджується з оцінками об’єму, одержаними за формулою Шеррера і за даними ПЕМ. Насичення більших за розмірами частинок здійснюється з більшою легкістю, причому намагніченість насичення *M*s зменшується зі зменшенням розміру частинок.



**Рис. 3.7.** Залежність зведеної намагніченості при кімнатній температурі для наночастинок заліза із середнім розміром 7,3 нм (А), 5,6 нм (В), 3,6 нм (С), 2,4 нм (D) і 1,9 нм (Е) [86].

Цікаві результати були отримані при вивченні магнітних характеристик біметалічної системи FePt [87-89]. Хоча платина в об'ємному стані взагалі не відноситься до магнітних матеріалів, її наявність в біметалічному матеріалі веде до помітного підвищення (до 1,56 рази) намагніченості насичення об'ємних зразків сплаву FePt і до ще більш помітного (до 4 разів) підвищення – для наночастинок цього ж сплаву діаметром 2,5 нм [87].

Досліджувана система являє собою суміш магнітотвердих частинок FePt з високою коерцитивної силою *H*c і магнітом’яких частинок Fe3Pt з дуже невеликою величиною *H*c і високою намагніченістю.

Використовуючи процеси самоорганізації мікрочастинок з магнітом’яких і магнітотвердих фаз, автори роботи [90] зуміли отримати нанокомпозит з високим енергетичним добутком, що свідчить про наявність обмінного взаємодії між цими частинками. Високе значення енергетичного добутку (пов'язаного з площею петлі гістерезису) є одним з найважливіших параметрів, за яким оцінюється якість матеріалів, використовуваних при виробництві постійних магнітів.

**IV. Магнітні властивості наноструктурного карбіду NіC**

Одним з відомих методів синтезу, що веде до формування продукту у нанокристалічному стані, є метод механохімічного синтезу (МХС), який здійснюється при кімнатній температурі обробкою вихідної шихти у високоенергетичному планетарному млині. Для вивчення магнітних характеристик нанострукурного карбіду нікелю нами були виготовлені два типи зразків, в яких в якості вуглецевої компоненти шихти використані багатостінні вуглецеві нанотрубки або спектрально чистий графіт. Для кожного типу шихти готували суміші трьох її складів із вмістом 75, 60 та 50 ат.% Ni [91-94].

Багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що були використані як вуглецева компонента шихти у даному дослідженні одержані методом хімічного вакуумного осадження ТОВ «ТМ Спецмаш» (Київ, Україна). Використані ВНТ мають наступні фізичні характеристики: середній діаметр (10 – 20) нм, питома площа поверхні (визначена методом десорбції аргону) (200 – 400) м2/г, насипна густина у межах 20 – 40 г/дм3.

Порошок нікелю (99.9 ваг.% чистоти, розмір частинок ~80 мкм) та багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) були змішані у співвідношенні 3:1 та поміщені у спеціальні стакани з нержавіючої сталі в середовищі аргону для подальшої механохімічної обробки. Для проведення механохімічного синтезу застосовували високоенергетичний планетарний млин, який розроблено у лабораторії «Фізика металів та кераміки» Київського національного університету імені Тараса Шевченка. В експерименті використовували кульки з нержавіючої сталі (15 штук діаметром 15 мм) та стакан (70 мм висотою, 50 мм діаметр), масове співвідношення кульки:шихта складало 40:l. Температура стакана під час експерименту не перевищувала 375 K. Процес розмелювання був циклічним: 15 хв обробки та 25 хв охолодження. Швидкість обертання стаканів планетарного млина становила 1480 об/хв; прискорення складало 50*g*: тиск на частинку речовини досягав 5 ГПа.

Температурні залежності магнітної сприйнятливості χ(*T*) докладно вивчені нами методом Фарадея на продуктах синтезу, відібраних після певного часу розмелювання (до 350 хв) в планетарному млині шихти Ni-ВНТ (3:1) (усі зі структурою типу ZnS сфалерит) [95]. Приймаючи до уваги, що за даними рентгенівського дослідження тестові зразки, які було відібрано безпосередньо після 350 хв обробки шихти Ni-ВНТ та шихти Ni-Графіт також мають дефектну кристалічну структуру типу ZnS сфалерит, а також характеризуються близькими значеннями періодів їх кристалічних ґраток та мають однакову кількість вуглецю, що розчиняється, для цих зразків при кімнатній температурі було досліджено польові залежності їх магнітної сприйнятливості.

*Таблиця 4.1.* Магнітні характеристики карбіду NiCx, синтезованого механохімічною обробкою шихти Ni-ВНТ (3:1)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Тривалість розмелювання, хв | Період  ґратки *a*, нм | Параметр  *x /* вміст вуглецю*,*  ат*.*% | Парамагнітний момент *μNi*,  μB | Температура Кюрі *Т*С, K |
| 01) | 0,35225(3) | 0 / 0 | 1,73(2) | 630(2) |
| 150 | 0,3546(2) | 0,22(1) / 17(1) | 2,95(2) | 650(5) |
| 210 | 0,3546(9) | 0,27(1) / 20(1) | 2,97(2) | 687(5) |
| 270 | 0,35476(9) | 0,31(1) /23(1) | 2,99(2) | 704(5) |
| 315 | 0,35488(9) | 0,32(1) /24(1) | 3,08(2) | 728(5) |
| 350 | 0,35491(9) | 0,33(1) /25(1) | 3,18(2) | 745(5) |

1) Вихідний порошок нікелю

Отже, спочатку були досліджені температурні залежності магнітної сприйнятливості χ(*T*) продуктів МХ синтезу шихти Ni–ВНТ (3:1), відібрані після 150 – 350 хв обробки цієї суміші в високоенергетичному планетарному млині. Представлені вище результати рентгенівських досліджень, свідчать, що ці продукти синтезу є однофазними і містять нанорозмірну (≈ 10-15 нм) фазу NiC*x* з частково заповненою вуглецем ґраткою типу ZnS сфалерит. При цьому, як періоди кристалічної ґратки цієї фази, так й ступінь її заповнення атомами вуглецю (параметр *x*), із збільшенням тривалості обробки шихти поступово збільшуються (табл. 4.1).

Характер експериментальних політерм магнітної сприйнятливості χ(*T*) виявився подібним для всіх досліджених фаз NiC*x* із *x* ≤ 0,33 (рис. 4.1) і складався з двох стадій, що відповідають різним магнітним станам.

|  |  |
| --- | --- |
| Fig 1 | **Рис. 4.1.** Графіки прямих χ(*T*) та обер-нених 1/χ(*T*) температурних залежностей магнітної сприйнятливості карбіду NiC*x*, отриманого при різній тривалості обробки шихти Ni–ВНТ (3:1) в планетарному млині (хв.): 1 – 150; 2 – 210; 3 – 270; 4 – 315 та 5 – 350 [89]. |

З рис. 4.1 добре видно, що початкова стадія температурної залежності магнітної сприйнятливості (до 650-750 К) характеризується неперервним та монотонним зменшенням величини χ відповідно до складу фази NiC*x*. Слід також відзначити, що чисельне значення при кімнатній температурі магнітної сприйнятливості синтезованого карбіду NiCx є близьким до значення χ вихідного порошку нікелю (≈ 7,5⋅105 см3/г). Водночас вигляд залежності χ(*T*) для NiC*x* принципово відрізняється від того, що притаманний крупнозернистому порошку нікелю в феромагнітному стані, для якого характерним є стрибке зменшення величини χ в околі точки Кюрі *Т*С (631 К). Проте монотонне зменшення χ(*T*), як відомо, спостерігається для нанокристалічного нікелю з розміром зерна до 10 нм. Магнітна поведінка таких наночастинок Ni чудово описується в рамках моделі суперпарамагнетизму, тобто магнітного стану, при якому внаслідок наявних теплових флуктуацій магнітний момент випадково орієнтованих і невзаємодіючих однодоменних магнітних наночастинок спонтанно й випадково змінює свою орієнтацію. Отже, виходячи з характеру отриманих нами залежностей χ(*T*) (рис. 4.1), дослідженій системі нанокристалічних частинок фази NiC*x* (розмір кристалітів до 15 нм) в інтервалі температур 300 – 650 К також притаманні суперпарамагнітні властивості.

На другій стадії процесу (при температурах вищих за 650 К) (рис. 4.1) політерми магнітної сприйнятливості добре апроксимуються узагальненим законом Кюрі-Вейса:

, (4.1)

де χ0 – температурно незалежний член парамагнітної сприйнятливості (см3/моль); *С* – константа Кюрі (см3K/моль); *Т* – температура (К); θ – парамагнітна температура Кюрі (К).

Проводячи лінійну апроксимацію графіків оберненої залежності сприйнятливості 1/χ(*T*) (рис. 4.1), було визначено константи *С* та θ для кожного дослідженого зразка, враховуючи те, що

, (4.2)

де *N*A – число Авогадро; *k*B *–* стала Больцмана;μNi *–* магнітний момент на атомнікелю (μB).

За формулою (4.2) було розраховано значення ефективного магнітного моменту μNi як для вихідного порошку нікелю, так і для фази NiC*x* в залежності від вмісту в ній вуглецю (табл. 4.1).

Як було показано нами раніше [91, 92], тривалість розмелювання вихідної шихти Ni–ВНТ в високоенергетичному планетарному млині веде до поступового заповнення атомами вуглецю тетраедричних пустот базової кубічної ґратки нікелю (табл. 4.9). Показано, що цей процес супроводжується зміною магнітних характеристик досліджуваного матеріалу. А саме, перетворення Ni→NiC*x* веде до стрибкоподібного збільшення магнітного моменту на атом нікелю від його значення μNi = 1,73(2)μB для вихідного порошку нікелю до значення μNi = 2,95(2)μB для карбіду NiC*x* з найменшим зафіксованим значенням параметру заповнення ґратки NiC*x* атомами вуглецю (табл. 4.9). Слід також зазначити, що виміряне для вихідного порошку нікелю з розміром часток до 80 мкм значення μNі = 1,73μB є дещо більшим за те, що зазвичай притаманне компактному нікелю (1,3μB).

|  |  |
| --- | --- |
| Рис 2 | В цілому, збільшення тривалості розмелювання шихти Ni–ВНТ в планетарному млині веде до одночасного збільшення вмісту вуглецю в ґратці NiC*x* та збільшення значення магнітного моменту μNi  (рис. 4.2).  Значення температури Кюрі для фази NiC*x* (табл. 4.1) були визначені як точки перетину лінійно апрокси-мованих частин графіків |
| **Рис. 4.2.** Залежності ефективного магнітного моменту карбіду NiC*x* та ступеню його заповнення атомами вуглецю від часу обробки шихти Ni-ВНТ (3:1) в планетарному млині [89]. |

залежностей 1/χ(*T*) в феромагнітній та парамагнітній областях (рис. 4.32).

Зазначимо також, що отримані величини *Т*С є дещо більшими ніж ті, що притаманні чистому нікелю (631 К), і аналогічно характеру зміни магнітного моменту μNi (рис. 4.2) збільшуються із збільшенням тривалості обробки в планетарному млині шихти Ni–ВНТ (рис. 4.3), а, значить, і зі збільшенням кількості вуглецю в ґратці NiC*x* (табл. 4.1).

|  |  |
| --- | --- |
| Рис 3 | **Рис. 4.3.** Залежності температури Кюрі для карбіду NiC*x* від часу обробки шихти Ni–ВНТ (3:1) в планетарному млині [89]. |

Аналіз отриманих нами результатів вказує, що експериментальні значення ефективного магнітного моменту μNiдля Ni та NiC*x* фаз добре корелюють із значеннями магнітного моменту μ*S*, розрахованими в припущенні, що орбітальний магнітний момент нікелю заморожується полем лігандів. А саме, ефективний спіновий магнітний момент μ*S* дорівнює:

, (4.3)

де *S* – сумарний спін парамагнітного центру з *n* непарних електронів, *g* – фактор Ланде, який в даному наближенні дорівнює 2.

Розрахунки, проведені за формулою (4.3) для різної кількості непарних електронів, дають наступні теоретичні значення ефективного магнітного моменту (μB): 1,73 для *n* = 1; 2,83 для *n* = 2 та 3,87 для *n* = 3. Або, іншими словами, в парамагнітній області χ(*T*) експериментальне значення магнітного моменту μNі вихідного порошку нікелю співпадає із розрахованим μ*S* в припущенні *n* = 1, а визначений момент μNі фази NiC*x* в залежності від вмісту в ній вуглецю поступово змінюється від значення μ*S*, розрахованого для *n* = 2, в напрямку до значення μ*S*, розрахованого для *n* = 3, тобто, експериментальне значення магнітного моменту μNі збільшується від 2,95 до 3,18μB) (табл. 4.1).

Таким чином, показано, що при утворенні гцк ґратки нікелю гібридизація його валентних станів (3*d*8*4*s2) здійснюється таким чином, що нескомпенсованим в результаті залишається лише один електрон із *S* = ½, який і забезпечує парамагнітні властивості цього матеріалу. При утворенні кристалічної структури карбіду NiC*x*  атоми вуглецю в ній частково заповнюють тетраедричні пустоти вихідної нікелевої ґратки, поступово руйнуючи певні зв’язки Ni–Ni і збільшуючи при цьому число електронів із неспареними спінами до двох та більше. Наявність саме цих неспарених електронів і веде до посилення парамагнітних властивостей при переході від NiC*x* із *x* = 0,22 (17 ат.% С) (до NiC*x* із максимальним при заданій стехіометрії значенням *x* = 0,32 (25 ат.% С) (рис. 4.2, табл. 4.1).

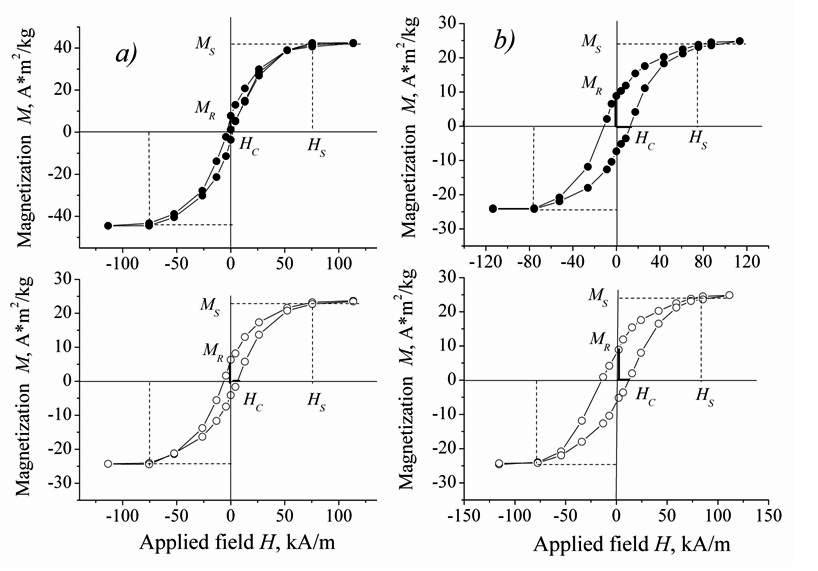
Польові залежності магнітної сприйнятливості при кімнатній температурі досліджували на вібраційному магнетометрі на зразках, відібраних безпосередньо після 350 хв обробці в планетарному млині шихти Ni–ВНТ та шихти Ni–Графіт складів (3:1) та (3:2). Як це вже було відмічено вище, усі ці зразки мають дефектну кристалічну структуру типу ZnS сфалерит, характеризуються близькими значеннями періодів кристалічних ґраток та містять однакову кількість вуглецю, яка майже відповідає стехіометричному складу Ni3C (подальше саме ця формула буде використана для опису карбіду).

Отримані петлі гістерезису зображені на рис. 4.4, а магнітні параметри, які характеризують ці петлі, наведені в табл. 4.2.

*Таблиця 4.2.* Магнітні характеристики карбіду NiCx, отриманого після 350 хв обробки в планетарному млині вихідної суміші.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вихідна шихта | Коерцитив-на сила  *H*c, кА/м | Залишкова намагніче-ність *M*R, A⋅м2/кг | Намагні-ченість  насичення, *M*S, A⋅м2/кг | Напруженість поля насичення  *H*S, кA/м |
| Ni3C гексагональний | 5,7 [90] | - | - | - |
| Ni нанопорошок | 1,2 [91] | - | - | - |
| Ni нанопорошок | 2,2 | 3,0 | 40,6 | 76,5 |
| Шихта складу (3:1) | | | | |
| Ni–ВНТ | 5,7 | 6,6 | 23,1 | 76,9 |
| Ni–Графіт | 3,8 | 7,8 | 41,9 | 76,3 |
| Шихта складу (3:2) | | | | |
| Ni–ВНТ | 11,7 | 8,5 | 22,4 | 76,9 |
| Ni–Графіт | 12,1 | 8,6 | 24,1 | 76,5 |

З рис. 4.4 видно, що склад використовуваної шихти впливає не тільки на форму петель гістерезису, а і на магнітні характеристики кубічного карбіду ≈Ni3C (21-25 ат.% С), який утворюється в процесі МХ синтезу. Тобто, *Hс* синтезованого Ni3C варіюється в межах 4 – 12 кA/м при майже незмінних значеннях *H*S (76,5 кA/м) і залишкової намагніченості *H*R (7 – 9 A·м2/кг) (табл. 4.2). Тобто, відібрані МХ проби, що містять синтезований карбід Ni3C, в основному зберігають магнітні характеристики, властиві чистому наноструктурованому порошку нікелю (табл. 4.2). При цьому, отримане значення коерцитивної сили наближається до значення *Н*С для невпорядкованого гексагонального карбіду Ni3C [96].



**Рис. 4.4.** Петлі гістерезису продуктів МХ синтезу шихти Ni-Графіт (чорні кружки) і Ni-ВНТ (світлі кружки), отриманих після 350 хв обробки в планетарному млині: склад шихти (3:1) (*а*) та (3:2) (*б*).

Коерцитивна сила, як відомо, суттєво залежить від розміру зерна матеріалу. При цьому, оскільки границі зерен діють як перешкоди для руху доменної стінки, то зі зменшенням розміру зерна коерцитивна сила збільшується. Беручи до уваги, що ефективна ширина доменної стінки для нанокристалічних заліза або нікелю становить близько 40 нм, а значення розміру кристалітів отриманих нами продуктів синтезу істотно менше (10 – 12 нм), то можна припустити, що вплив на величину коерцитивної сили синтезованого карбіду Ni3C надають інші чинники.

Аналіз отриманих нами даних про кристалічну структуру та параметри реальної структури карбіду Ni3C, а також про значення його магнітних характеристик (табл. 4.2) показав, що саме збільшення частки атомів вуглецю, занурених в октаедричні пори ґратки нікелю, викликає збільшення ступеня мікродеформації кристалічної ґратки карбіду Ni3C, що, в свою чергу, сприяє збільшенню значення коерцитивної сили досліджуваних продуктів синтезу (рис. 4.5).

В цілому, аналізуючи отримані значення *Нс* і форму петель гістерезису (рис. 4.4, табл. 4.2), можна зробити висновок, що синтезований нанорозмірний матеріал карбіду нікелю Ni3C з дефектною структурою ZnS (сфалерит) можна віднести до напівм'яких магнітних матеріалів (*Нс* > 4 кА/м).

|  |  |
| --- | --- |
| Fig 7 | **Рис. 4.5.** Залежності мікродефор-мації кристалічної ґратки та коерцитивної сили кубічного карбіду Ni3C, отриманого МХ синтезом шихти Ni–Графіт і шихти Ni–ВНТ. |

Результати дослідження продуктів МХ синтезу, отриманих при однакових технологічних режимах обробки в високоенергетичному планетарному млині шихти Ni–Графіт та Ni–ВНТ, дозволили виявити особливості поведінки графіту та ВНТ при утворенні за їх участю карбіду Ni3C з дефектною кристалічною структурою типу ZnS (сфалерит).

Так, на початковій стадії процесу МХ обробки вихідні порошинки вуглецю як в формі ВНТ, так і графіту, розбиваються на окремі частки. При подальшому перемелюванні (до 60 хв в планетарному млині) ці частки поступово перетворюються в аморфізований вуглець, який починає активно взаємодіяти з вихідним порошком нікелю. Так, якщо всі проби, оброблені до 100 хв, ще містять вихідний нікель (з добавкою графіту для шихт Ni–Графіт), то в пробах, оброблених 100 хв та більше, вже з’являється карбідна фаза, період ґратки якої поступово збільшується. Звертає на себе увагу і той факт, що на початковому етапі МХ обробки періоди ґратки фази NiC*x*, синтезованої з шихти Ni–Графіт дещо більші, ніж періоди ґратки цієї ж фази, синтезованої з шихти Ni–ВНТ, хоча вміст у ній розчиненого вуглецю, навпаки, істотно менше. Близькість в значеннях періодів ґраток і складів спостерігається лише для фаз NiC*x*, відібраних безпосередньо після 350 хв обробки шихти в планетарному млині (табл. 4.7), після чого фаза NiC*x* складу (3:1) насичується наявним в ній вуглецем, а фаза NiC*x* з суміші складу (3:2) продовжує насичуватися вуглецем до повного виснаження шихти. Тобто, аналізуючи отримані дані можна припустити, що в процесі МХ обробки шихти Ni–ВНТ або шихти Ni–Графіт аморфізовані частки вуглецю огортають частки нікелю і проникають в них по границях зерен і дислокаціях. При цьому, цей процес домінує при перемелюванні шихти до 100 хв, а подальша МХ обробка веде вже до поступового зародження карбіду NiC*x*, формування якого починається саме на поверхні часток нікелю. При цьому, створення такої оболонки з продуктів синтезу, як було відмічено, сприяє виникненню поверхневого натягу (залишкових напружень І роду).

Таким чином, як ефективний радіус атомів вуглецю після аморфізації ВНТ, так і швидкість дифузії цих атомів відрізняються від аналогічних величин для атомів вуглецю з аморфізованого графіту. Це витікає з того, що насичення в ґратці нікелю вуглецем з шихти Ni–ВНТ відбувається швидше, а період ґратки карбіду NiC*x*, утвореного з цієї шихти, дещо менше періоду ґратки NiC*x* того ж складу, але утвореного з шихти Ni–Графіт (рис. 4.6) при однакових технологічних режимах МХ обробки вихідних сумішей.

|  |  |
| --- | --- |
| Fig 8 | **Рис. 4.6.** Залежності періодів ґратки карбіду NiCx в продуктах синтезу складу (3:2) з шихти Ni-Графіт (чорні трикутники) і шихти Ni-ВНТ (білі трикутники). |

Більш того, процес формування карбіду NiC*x* з шихти Ni–ВНТ здійснюється «м'якше», про що свідчить незмінність параметрів реальної структури карбіду від часу МХ обробки шихти, а також відсутність перегинів на графіках залежностей періодів ґраток як від часу обробки шихти, так і від кількості зануреного в ґратку нікелю вуглецю (рис. 4.6). Причому, перегин на графіках залежностей періодів ґраток від часу обробки шихти Ni–Графіт відбувається в точці фазового перетворення кристалічної ґратки, а саме, дефектна структура типу ZnS сфалерит перетворюється у свою внутрішньо деформовану похідну NiC.

Таким чином, нами досліджено магнітні властивості нанорозмірного карбіду NiC*x* з дефектною кристалічною структурою типу ZnS сфалерит [94]. Показано також, що при механохімічному легуванні суміші Ni-C на характер взаємодії між вихідними компонентами та відповідно й на особливості структури та магнітні властивості кінцевого продукту синтезу впливає те, яка саме алотропічна форма вуглецю (графіт або багатошарові вуглецеві нанотрубки) була використана для виготовлення шихти.

**ЗАКЛЮЧЕННЯ**

В даному виданні узагальнено дані по магнітних властивостях аморфних та нанокристалічних сплавів на основі нікелю. Зокрема, в результаті аналізу магнітних характеристик АМС на основі Ni в залежності від складу металічної та металоїдної групи, методу та режимів одержання і структурного стану цих систем доведено, що в цих АМС проявляється ефект заморожування спінового моменту, а наявність невеликих локалізованих моментів пов’язана з існуванням збагачених Ni магнітних кластерів. Використання моделі Вонсовського дозволило оцінити верхню межу розмірів таких кластерів, яка для АМС Ni80P20 складає приблизно 1 нм. Коли розмір атомних неоднорідностей стає більшим цього критичного значення, в магнітній сприйнятливості АМС з’являється феромагнітна складова, проте відповідно температура Кюрі виявляється значно нижчою, ніж для чистого нікелю. Подібна ситуація спостерігається і для нанокристалічного карбіду нікелю NiC, що одержано методом механохімічного синтезу в високоенергетичному планетарному млині. У монографії сформульовані уявлення про природу та фізичні механізми появи локалізованих моментів у АМС та нанокристалічних сплавах на основі Ni, а також показана роль розмірних ефектів вцілому у формуванні магнітних характеристик нанокомпозиційних матеріалів.

**Список використаних джерел**

1. *Губанов А.И.* // ФТТ. 1960. Т. 2. С. 502.
2. *Grigson W. B.*, *Dove D.B.*, *Stelwell G.R.* // Nature. 1964. V. 204. P. 173.
3. *Brenner A.*, *Riddell G.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1947. V. 39. P. 385.
4. *Harris R.*, *Plischke M.*, *Zuchermann M.J.* // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 160.
5. *Cochrane R.W.*, *Harris R.*, *Plischke M.*, *Zobin D.*, *Zuchermann M. J.* // J. Phys. F, Metal Phys. 1975. V. 35. P. 4–265.
6. *Bhattacharjee A. K.*, *Jullien R.*, *Zuchermann M. J.* // J. Phys. F, Metal Phys. 1977. V. 7. P. 393.
7. *Chandhari P.*, *Cuomo J. J.*, *Gambino R. J.* // IBM. J. Res. Deuelopm. 1973. V. 11. P. 66.
8. *Orehotsky J.*, *Schr¨oder K.* // J. App. Phys. 1972. V. 43. P. 2413.
9. *Mimura Y.*, *Imamura N.*, *Kobayashi T.*, *Okada A.*, *Kushiro Y.* // J. App. Phys. 1978. V. 49. P. 1208.
10. *Kittel C.* // Rev. Mod. Phys. 1949. V. 21. P. 541.
11. *Nakagawa Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 30, No. 6. P. 1596.
12. *Duwez P.* // Trans. ASM. 1967. V. 60. P. 607.
13. *Fujimori H.*, *Masumoto T.*, *Obi Y.*, *Kikuchi M.* // Japan J. Appl. Phys. 1974. V. 13. P. 1889.
14. *Egami T.*, *Flanders P. J.*, *Graham C.D.* // Appl Phys. Letters. 1975. V. 26. P. 128.
15. *Kikuchi M.*, *Fujimori H.*, *Obi Y.*, *Masumoto T.* // Japan J. Appl. Phys. 1975. V. 14. P. 1077.
16. *Fujimori H.*, *Kikuchi M.*, *Obi Y.*, *Masumoto T.* // Sci. Repts. Rep. Instn Tohoku Univ. 1976. V.A-26. P. 36.
17. *Fujimori H.*, *Arai K. R.*, *Shirae H.*, *Saito H.*, *Masumoto T.*, *Tsuya N.* // Japan J. Appl. Phys. 1976. V. 15. P. 705.
18. *Sherwood R. C.*, *Gyorgy E.M.*, *Chen H. S.*, *Ferris S.D.*, *Norman G.*, *Leamy H. J.* // AIP Conf. Proc. 1975. V. 24. P. 745.
19. *Chen H. S.*, *Ferris S.D.*, *Gyorgy E.M.*, *Leamy H. J.*, *Sherwood R. C.* // Appl Phys. Letters. 1975. V. 26. P. 405.
20. *Stein F., Deitz G.* // J. Magn. Magn. Mater. 1993. No. 117. P. 45.
21. *Захаренко М.І., Бабич М.Г., Наконечна О.І., Цвєткова Т.М.* // вісник Київського університету . Фіз.-мат. науки. 1994. С. 311.
22. *Hasegawa R.* // J. Magn. Magn. Mater. 1991. V. 100. P. 1.
23. *Кузьменко П.П., Захаренко Н.И.* // Металлофиз. 1980. Вып. 2, Т. 2. С. 44.
24. *Burgstaller A., Socher W., Voitlander J., Bakonyi I., Toth-Kadar E., Lovas A., Ebert H.* // J. Magn. Magn. Mater. 1992. No. 109. P. 117.
25. *Bakonyi I., Painssed P., Miltjak M.* // J. Magn. Magn. Mater. 1986. V. 58, No. 1. P. 97.
26. *Bakonyi I., Ebert H., Socher W.* // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 68, No. 1. P. 47.
27. *Krishnan R., Duncieger M., Rouger P*.// J. Magn. Magn. Mater. 1983. No. 31-34. P. 1051.
28. *Pittermann U., Ripper S.* // Phys. Stat. Sol (a). 1986. No. 93. P. 131.
29. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. Справочник. Под ред. Новикова Н.Н. и Рогемберга И.Л. М.: Металлургиздат. 1962.
30. *Кот П. Дж, Капсилмалис Дж., Сэлинджер Дж. Л.* Магнетизм аморфных систем. Пер. с англ. Под ред. Сироты Н.Н. М: Металлургия. 1981.
31. Физико-химические свойства элементов. Справочник. Под ред. Самсонова Г.В. Киев: Наукова думка. 1965.
32. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука. 1971.
33. *Вонсовский С.В.* // Изв. АН СССР. 1952. Сер. Физика. 16. С. 387.
34. Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении. Справочник. Под ред. Амелинкса С., Геверса Р., Ланде Дж. М.: Металлургия. 1984.
35. *Русаков А.Г.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат. 1977.
36. *Захаренко Н.И., Рево С.Л., Бабич Н.Г., Дашевский Н.Н., Наконечная О.И.* // VI научно-технический семинар «Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук». Тези доповідей. Львів. 1983. С. 83.
37. *Zakharenko N.I., Babich N.G., Nakonechna O.I., Suchshenko S.A.* // The 9th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials. Bratislava. 1996. B 40. P. 44.
38. *Babich N.G., Poperenko L.V., Shaikevich I.A., Zakharenko N.I.* // Optical Materials. 1995. No. 4. P. 617.
39. *Liu C.M., Ingalls R., Whitmore J.E., Rao K.V., Bhagt S.M.* // J. Appl. Phys. 1979. No. 50. P. 1577.
40. *Fukamichi K. Shirakawa K., Kaneko T., Masumoto T.* // J. Appl. Phys. 1982. No. 53. P. 2246.
41. *Селвуд П.* Магнетохимия. М.: ИЛ. 1958.
42. *Zakharenko N.I., Babich N.G., Nakonechna O.I., Reso S.L.* // Diegest of EMMA’91. Slovakia. 1993. P. 37.
43. *Губанов В.А., Курмаев Е.З., Ивановский А.Л.* Квантовая химия твердого тела. М.: Наука. 1984.
44. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнетохимию. М.: Наука. 1980.
45. *В.Д. Карпуша* // Металлофизика. 1988. Т. 10, № 4. С. 61.
46. *Люборский Ф.Е.* Амофрные металличесие сплавы. М.: Металлургия. 1987.
47. *Бек Г., Гюнтеродт Г.* Металлические стекла . выпуск 2. М.: Мир. 1986.
48. *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия. 1097.
49. *Немошкаленко В.В.* Маорфные металлические сплавы. Киев: Нукова думка. 1987.
50. *Johnson K.H., Vvedensky D.D., Messmer R.P.* // Phys. Rev. B. Vol. 19, No. 3. P. 1519.
51. *Кузьменко П.П., Захаренко Н.И.* // Вестник Киевского университета. Физика. 1984. Вып. 25. С. 62.
52. *Кузьма Ю.Б.* Кристаллизация боридов. Львов: Высшая школа. 1983.
53. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. М.: Мир. 1983.
54. А.с. 750357 (СССР). Термоэлектрическое устройство для контроля неоднородности материалов. (В.Д. Борисенко, В.С. Копань, В.Б. Бессоненко – Опублю в Б.И. 1980. № 27).
55. *Babich N.G., Nakonechna O.I., Tsvetkova T.M., Zakharenko N.I.* // Euromat’95. Italy. 1995. G3.1. P.41.
56. *Coulson C.* Valence. London Oxford University Press. 1960.
57. *Головин Ю. И.* Введение в нанотехнику. — М.: Машиностроение, 2007.
58. *Mulyukov Kh.Ya., Khaphizov S.B., Valiev R.Z.* // Phys. Stat. Sol. (a), 1992. V. 133. P. 447.
59. *Королев А.В., Дерягин А.И., Завалишин В.И., Кузнецов Р.И.* // ФММ, 1989. Т. 68. С. 672.
60. *Schaefer H.-E., Kronmuller H., Wurschum R.* // NаnoStructued Materials, 1992. V. 1, P. 523.
61. *Erb U., El-Sheric A.M., Palumbo G., Aust K.T.* // NanoStructured Materials, 1993. V. 2. P. 383.
62. *Fecht H.-J.* // NanoStructured Materials, 1995. V. 6. P. 33.
63. *Daroczi L., Beke D.L., Posgay G., Kis-Varga M.* // NanoStructured Materials, 1995. V. 6. P. 981.
64. *Valiev R.Z., Korznikova G.F., Mulyukov Kh.Ya., et al.* // Phylos. MAgaz. B., 1997, V. 75. P. 803.
65. *Koch C.C.* // NanoStructured Materials, 1993. V. 2. P. 109.
66. *Skakov Yu.A., Edneral N.V., Frolov E.V., Povolozki J.A.* // Mater. Sci. Forum. 1995. V. 179-181. P. 33.
67. *Hellstern E., Fecht H.J., Johnson W.L.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 305.
68. *Handrick K., Kobe S.* Amorphe Ferro- and Ferrimagnetica. Berlin: Academic-Verlag, 1980.
69. *Richter J., Handrick K., Schreider J.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 68. P. K. 61.
70. *Mulyukov Kh.Ya., Korznikova G.F., Abdulov R.Z., Valiev R.Z.* // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 89. P. 207.
71. *Валиев Р.З., Мулюков Р.Р., Овчинников В.В, и др.* // Металлофизика. 1990. Т. 12. С. 124.
72. *Valiev R.Z., Mulyukov R.R., Ovchinnikov V.V.* // Phil. Mag. Lett. 1990. V.62. P. 253.
73. *Валиев Р.З., Мулюков Р.Р., Мулюков Х.Я. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1989. №. 1. С. 34.
74. *Valiev R.Z., Mulyukov R.R., Ovchinnikov V.V., Shabasov V.A.* // Scripta Metall. Mater. 1991. V. 25. P. 841.
75. *Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Металлургия. 1986.
76. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука. 1976.
77. *Kubo R.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1962. V. 17. P. 975.
78. *Przenioslo R., Winter R., Natter H., Schmelzer M., Hempelmann R., Wagner W.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 54408.
79. *Billas I.M. L., Chtelain A., de Heer W.A.* // Science. 1994. V. 265. P. 1682.
80. *Nakae Y., Seino Y., Teranishi T., Miyake M., Yamada S., Hori H.* // Physica B. 2000. V. 284. P. 1758.
81. *Yamamoto Y., Miura T., Nakae Y., Teranishi T., Miyake M., Hori H.* // Physica B. 2003. V. 329–333. P. 1183.
82. *Moseler M., Hikkinen H., Barnett R.N., Landman U.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 2545.
83. *Larionova J., Gross M., Pilkington M., Andres H., Stockli-Evans H., Gudel H.U., Decurtins S.* // Angew. Chem. 2000. V. 112. P. 1667.
84. *Herzer G.* // IEEE Trans. Magn. 1990. V. 26. P. 1397.
85. *Gangopadhyay S., Hadjipanayis G. C., Dale B., Sorensen C.M., Klabunde K. J., Papaefthymiou V., Kostikas A.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 9778.
86. *Lopez-Perez J.A., Lopez Quintela M.A., Mira J., Rivas J., Charles S.W.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 8045.
87. *Schmauke T., Menzel M., Roduner E.* // J. Mol. Catal.: A Chem. 2003. V. 194. P. 211.
88. *Stahl B., Ellrich J., Theissmann R., Chafari M., Bhattacharya S., Hahn H., Gaibhiye N. S., Kamer D., Viswanath R.N., Weissmuller J., Gleiter H.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 014422.
89. *Zheng H., Li J., Liu J. P., Wang Z. L., Sun S.* // Nature. 2002. V. 420. P. 395.
90. *Stampanoni M., Vaterlaus A., Aeschlimann M., Meier F.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2483.
91. *Наконечна О.І., Білявина Н.М., Дашевський М.М., Курилюк А.М., Макара В.А.* // Доповіді НАН України. – 2019. – № 4. – С. 50-56.
92. *Наконечна О.І., Білявина Н.М., Іваненко К.О., Курилюк А.М., Душейко М.Г., Макара В.А.* // Доповіді НАН України. – 2020. –№ 3. – С. 47–54.
93. *Dashevskyi M., Nakonechna O., Belyavina N.* // 26th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials ISMANAM-2019, July 8-12, 2019, Chennai, India. – Book of Abstracts. – CN-20, P. 32.
94. *Наконечна О.І., Білявина Н.М., Остапенко Р.В., Курилюк А.М., Макара В.А.* // Доповіді НАН України. – 2019. – № 6. – С. 36-42.
95. *Wang L., Yue X., Zhang F., Zhang R.* // J. Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 497, Issues 1–2. –P. 344-348.
96. *Yue L., Sabiryanov R., Kirkpatrick E. M., Leslie-Pelecky D.L.* // Phys. Rev. B, 62(13) (2000) 8969.
97. *Хайнс В.А, Кабаков Т., Хасегава Р., Дувец П.* / Магнетизм аморфных систем. Пер. с англ. Под ред. Сироты Н.Н. – М.: Металлургия, 1981.
98. *Pittermann U., Ripper S.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. No.93. P. 131.
99. *Beeby J.I.* // Phys. Rev. 1966. No. 141. P. 781.
100. *Кантор Б.* Быстрозакаленные сплавы. – М.: Металлургия, 1983.
101. *Boucher R.Y.* // J. Non-Cryst. Solids. 1972. No. 1. P. 277.
102. *Corb B.W., O’Handley R.C., Grant N.J.* // Phys. Rev. B. 1983. No. 27. P. 636.

**Додаток**

**Методика вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості**

Для дослідження магнітних характеристик АМС та нанокристалічних матеріалів і визначення магнітного стану атомів компонентів проводились вимірювання магнітної сприйнятливості методом Фарадея [93] який має низку переваг. Метод Фарадея полягає у визначенні сили, що діє на зразок у неоднорідному магнітному полі:

,(Д1)

де – сила, що діє на зразок, χ та *m* – магнітна сприйнятливість, с - маса зразка, *Н* та d*H*/d*x* – напруженість магнітного поля та її градієнт у місці розташування зразка. У системах Фарадея повинна виконуватися умова ізодинамічності:

*.* (Д2)

Таким чином, накладається обмеження на розмір зразків, який не повинен перевищувати розмір зони ізодинамічності. Малий розмір зразків, що використовуються для вимірювання, якраз і є однією з переваг методу Фарадея. Ця обставина робить його придатним для вимірювання сприйнятливості не тільки діа- та парамагнетиків, але й сильно магнітних речовин, тому що при досить малих розмірах зразок буде знаходитись у приблизно однорідному магнітному полі.

У методі Фарадея, щоб виключити з рівняння (Д2) величину *H*(d*H*/d*x*), здійснювали калібрування установки за стандартом (еталоном), який має приблизно той же розмір і знаходиться в тій же точці поля, що й досліджувані зразки. Тоді магнітна сприйнятливість досліджуваного зразка може бути визначена за формулою:

, (Д3)

де *m*ет, χет та *F*ет – відповідні значення маси, магнітної сприйнятливості еталона та сили, що діє з боку неоднорідного магнітного поля (*H*d*H*/d*x*) на еталон.

Основними складовими частинами установки для вимірювання магнітної сприйнятливості у інтервалі температур 300–900 К є:

1. Електромагніт ФЛ-1 із спеціальними профільними наконечниками;
2. Система живлення електромагніту;
3. Вагова головка АВГІ-5г;
4. Система нагрівання зразка та реєстрації температури;
5. Вакуумна система з системою напуску інертного газу.

Блок-схема установки наведена на Рис. Д1.



**Рис. Д1.** Блок-схема установки вимірювання магнітної сприйнятливості

методом Фарадея.

В даній установці використовується стандартний електромагніт ФЛ-1. Він складається з масивного ярма та чотирьох котушок, які можна з’єднувати паралельно або послідовно. Відстань між полюсами магніту можна змінювати у досить широких межах за допомогою черв’ячного механізму. Неоднорідне магнітне поле з великою зоною ізодинамічності отримане за допомогою полюсних наконечників спеціальної форми. Система живлення електромагніту складається із стандартного трьохфазного випрямляча ВУ-110/24 з вихідною напругою 110 В та максимальним струмом навантаження 15 А.

Для вимірювання сили, що діє на зразок у неоднорідному магнітному полі застосовується автоматична вагова головка АВГІ-5г.

Нагрівання зразка здійснювали за допомогою біфілярного ніхромового нагрівача (довжина обмотки 200 мм). Напруга на нагрівник підводиться від системи живлення, якою можна керувати (терморегулятор ВРТ-3). Для реєстрації температури використовували платино-платино-родієву (10 % Rh) термопару, робочий спай знаходиться всередині нагрівача безпосередньо біля зразка. Термо-е.р.с. термопари фіксували за допомогою напівавтоматичного дворядного потенціометра Р-363-2.

Щоб уникнути окиснення зразка, при підвищених температурах вимірювання здійснювали у середовищі інертного газу (аргон марки ВЧ). З цією метою в установці передбачена вакуумно-напускна система.

Щодо точності отриманих на автоматичному магнітометрі Фарадея результатів, слід відмітити, що температуру зразка визначали з точністю до 1 К, чутливість по відносній магнітній сприйнятливості складала 5⋅10-11 см3/г, відносна похибка вимірювань магнітної сприйнятливості не перевищувала 1 %.

**Magnetism of the Ni-based Amorphous and Nanocrystalline Alloys**

*O. I. Nakonechna, A. M. Kuryliuk, N. N. Belyavina*

**Table of Content**

|  |  |
| --- | --- |
| **Introduction** | 5 |
| **І. Magnetic properties of amorphous metallic alloys** | 7 |
| 1.1. Ferro- і ferrimagnetism of amorphous metals | 7 |
| 1.2. Magnetic properties and the valence state of atoms in the Ni-based AMAs. | 16 |
| **ІІ. Magnetic properties of the Ni-based amorphous alloys** | 22 |
| 2.1. Magnetic susceptibility and localized magnetic moments in Ni-P amorphous alloys. | 22 |
| 2.2. Magnetic properties of Ni-P-Ge amorphous alloys. | 30 |
| 2.3. Magnetic properties of Ni-Si-B amorphous alloys. | 32 |
| 2.4. Localized magnetic moments of Ni-*M* amorphous alloys. | 36 |
| 2.5. Magnetic properties of Ni62,3Cr17,6Si13,8B6,3 amorphous alloys obtained with different temperature of the melt. | 39 |
| 2.6. Technological impact of the Ni-*M* amorphous alloys obtaining on their magnetic features. | 42 |
| **ІІІ. Magnetism of nanocrystalline systems** | 45 |
| 3.1. Magnetic properties of the nanostructured Ni. | 45 |
| 3.2. Magnetic properties of nanocomposite materials. | 53 |
| **ІV. Magnetic features of nanostructured NiC carbide** | 60 |
| **Conclusions** | 70 |
| **References** | 71 |
| **Appendix** | 76 |

**SUMMARY**

Development of new functional materials is one of the priorities of modern solid state physics. Amorphous metallic alloys (AMAs), which are attracting increased attention from scientists around the world are extremely interesting both in terms of practical use and in terms of developing theoretical ideas about the nature of the condensed state. Structural features of AMAs (lack of translational symmetry and inhomogeneities associated with grain boundaries) determine the unique complex of physical properties of these materials. Such extraordinary properties include high strength of these materials, which is close to theoretical, low energy losses, high corrosion resistance, besides, AMAs have relatively large values of electrical resistance, often with a near-zero thermal coefficient. In alloys based on iron, cobalt and rare earth elements, magnetic properties are also quite interesting. All this opens wide prospects for the use of AMAs in various industries.

However, AMAs are metastable materials. The degree of their metastability depends on the conditions of obtaining these materials, first of all – on the cooling rate of the melt. During annealing at elevated temperatures, the energy of amorphous alloy first decreases due to its relaxation to a more stable state within the existence of the amorphous structure (very often the optimal features of AMAs correspond to the relaxed state). At higher temperatures the amorphous alloy crystallizes and loses its valuable properties. Similar processes can occur under the influence of other external factors (in particular, radiation, deformation, heat treatment, etc.). This circumstance significantly limits the possibilities of AMAs practical use.

In light of the above, the need for in-depth study of the factors that determine the stability of the amorphous state, as well as the processes that take place during the transition of AMAs to a stable state becomes clear. Currently, the physicochemical basis of the polycluster model of AMAs based on the results of fundamental study of the atomic and electronic structures of systems with topological and compositional disorder has developed.

Despite undeniable advances in the study of metal systems with compositional and topological disorder, a number of questions remain unresolved. In particular, the problem of coexistence of antiferromagnetism of collectivized electrons and paramagnetism of localized moments is not completely solved, as well as the physical regularities of formation of magnetic moments localized on dopant atoms and mechanisms that actually determine the magnitude of the latter are not fully studied. The importance of these tasks is also determined by the possibility of using AMAs as a functional material of microelectronics and for the manufacture of protective coatings.

This monograph consistently discusses the magnetic properties of nickel-based amorphous and nanostructured materials, as they can be considered as model objects, since the valence state of nickel atoms is characterized by the presence of only one unpaired electron. Detailed information on the magnetic state of nickel atoms in these systems is given and the mechanisms of formation of localized magnetic moments are analyzed.

In particular, the analysis of the magnetic characteristics of Ni-based AMAs in dependence on composition of the metal and metalloid group, method and modes of production and structural state of these systems proved that these AMAs demonstrate the effect of spin quenching, and the presence of small localized moments is associated with the existence of Ni-enriched magnetic clusters. The use of the Vonsowski model allowed us to estimate the upper limit of the sizes of such clusters, which is approximately 1 nm for the Ni80P20 AMA. When the size of the atomic inhomogeneities becomes larger than this critical value, a ferromagnetic component appears in the magnetic susceptibility of the AMA, but the Curie temperature is much lower than for pure Nickel. A similar situation is observed for nanocrystalline nickel carbide NiC, which was obtained by mechanochemical synthesis in a high-energy planetary mill. The monograph formulates ideas about the nature and physical mechanisms of localized moments in AMC and Ni-based nanocrystalline alloys, and also shows the role of dimensional effects in general in the formation of magnetic characteristics of nanocomposite materials.