

**КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

на правах рукопису

**НАКОНЕЧНА ОЛЕСЯ ІВАНІВНА**

УДК 538:539.2

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕХОДУ АМОРФНИЙ СТАН - КРИСТАЛ ТА  
МАГНІТНИЙ СТАН АТОМІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У АМОРФНИХ  
СПЛАВАХ НА ОСНОВІ Ti ТА Ni**

01.04.13 - фізика металів

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

**Київ-1996**

64.017

AB 36.544

Дисертація є рукописом.

Робота виконана у Київському університеті ім. Тараса Шевченка

ЛНБ України ім. В. Стефаника

Наукові керівники: доктор  
кандидат



00760752 (R)

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук В. ЄЛІНСЬКИЙ,  
кандидат фізико-математичних наук, старший науковий  
співробітник Інституту магнетизму НАН України  
О. В. Шипіль.

Провідна організація: Інститут металофізики НАН України.

Захист відбудеться 27 січня 1997 р. о 14<sup>30</sup> год. на засіданні Спеціалізованої ради  
Д 01.01.22 при Київському університеті ім. Тараса Шевченка за адресою: 252022, Київ 22,  
проспект акад. Глушкова 6, фізичний факультет, ауд. 200.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Київського університету ім.  
Тараса Шевченка.

Автореферат розіслано "20" грудня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради,  
доктор фізико-математичних наук професор

Б. А. Охріменко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертації пов'язана з тим, що на протязі останніх десятиліть увагу вчених, які працюють у галузі фізики твердого тіла, притягає новий клас матеріалів - 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 акустичні втрати, висока корозійна стійкість. АМС мають відносно великі значення електроопору, часто з близьким до нуля температурним коефіцієнтом. У сплавах на основі заліза, кобальту та рідкоземельних елементів цікавими є магнітні властивості. Все це створює передумови для широких перспектив використання АМС у різноманітних галузях промисловості.

Однак, слід пам'ятати, що АМС за своєю природою є метастабільними. Наслідком цього є недостатньо висока температурна та часова стабільність важливих у прикладному плані їх фізичних властивостей, а, отже, обмежує можливість їх практичного використання. На сьогодні різні автори відмічають ряд критеріїв, які визначають стабільність аморфного стану: структурний критерій, що будується на моделі Бернала, електронний критерій, розмірний фактор, термодинамічний критерій Дональда-Девіса. Зокрема, дискусійним залишається питання щодо застосування електронного критерію Нагеля-Таука до аморфних сплавів типу перехідний метал 1 - перехідний метал 2 (ПМ1-ПМ2).

В світлі викладеного стає зрозумілим необхідність детального вивчення факторів, що визначають стабільність аморфного стану, а також процесів, які мають місце при переході АМС до стабільного стану.

Метою даної роботи є дослідження магнітного стану атомів ПМ в АМС типу ПМ1-ПМ2 і перехідний метал - металоїд (ПМ-М) на основі Ті та Ні та основних критеріїв, що визначають термічну стабільність АМС, а також вивчення особливостей процесу структурної релаксації в процесі низькотемпературного ізотермічного відпалу.

Наукова новизна. Вперше проаналізовано вплив умов одержання АМС на основі нікелю (температури перегріву над точкою топлення, швидкості охолодження, тощо) на їх магнітні властивості.

Методом термо-е.р.с. вперше досліджена структурна релаксація АМС  $\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{42}\text{B}_{18}$ ,  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  та типу Ті-Сu, Ті-Ні з домішками металоїдів, а також  $\text{Ni}_{62.3}\text{Cr}_{17.6}\text{Si}_{13.6}\text{B}_{6.3}$  з різними

температурами перегріву розплаву. Запропонована модель, яка дозволила з'ясувати деталі цього процесу.

#### Наукова і практична цінність.

1. Одержаний великий обсяг експериментальних даних стосовно магнітного стану атомів ПІМ в АМС різного типу, що можуть бути використані для розвитку теоретичних уявлень про природу магнетизму неупорядкованих систем.

2. Дані по впливу умов одержання АМС (температура перегріву розплаву над точкою топлення, швидкість охолодження, різні температури підкладки, тощо) на їх магнітні властивості представляють інтерес в плані удосконалення технології виготовлення АМС та покриття на їх основі.

3. Розвинутий у роботі метод оцінки енергетичних характеристик релаксаційних процесів АМС можна використовувати як перше наближення для дослідження процесів фазових перетворень у метастабільних системах. Він також може бути використаний для прогнозування еволюції фізичних характеристик перспективних матеріалів з аморфною структурою у реальних умовах їх експлуатації.

Особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист:

- отримані, математично оброблені і проаналізовані температурні залежності магнітної сприйнятливості АМС типу ПІМ1-ПІМ2 та ПІМ-М на основі Ті та Ні;
- одержані значення ефективного магнітного моменту у розрахунку на атом Ні для досліджених сплавів;
- вперше методом термо-е.р.с. детально досліджена структурна релаксація АМС  $\text{Ni}_{180}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ ,  $\text{Fe}_{46}\text{Ni}_{46}\text{B}_{20}$  та типу Ті-Сu, Ті-Ні з домішками металодів, а також  $\text{Ni}_{62.3}\text{Cr}_{17.6}\text{Si}_{13.8}\text{B}_{6.3}$  з різними температурами перегріву розплаву.

За підсумками роботи на захист виносяться такі основні положення:

1. Магнітний стан атомів Ні, Fe, Со в аморфних сплавах типу ПІМ1-ПІМ2 та ПІМ-М на основі Ті та Ні відповідає значенням ефективного магнітного моменту, які набагато менші у порівнянні з кристалічними аналогами ( $< 0.4 \mu_B$ ). Це зумовлене ефектом заморожування їх спінового магнітного моменту внаслідок топологічного та хімічного розупорядкування.

2. Найбільший інтервал термічної стабільності мають ті досліджені АМС, яким притаманне мінімальне значення густини електронних станів на рівні Фермі. Тобто, основним фактором, що визначає термостабільність досліджених АМС, є електронний

критерій Нагеля-Таука.

3. Структурна релаксація АМС  $Ni_{80}P_{20}$ ,  $Fe_{82}B_{12}$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  та типу Ti-Ni, Ti-Cu, а також  $Ni_{62.3}Cr_{17.6}Si_{13.8}B_{6.3}$  з різними температурами перегріву розплаву є багатостадійним процесом. Кожна стадія цього процесу характеризується власним значенням енергії активації і пов'язана з переміщенням ізольованих атомів чи атомних комплексів. Термічна стабільність останніх залежить від їх хімічного складу.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені та обговорювалися на: VI науково-технічному семінарі по фосфору "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" ("Фосфор України - 93", Львів, Україна, 12-15 січня 1993 р.), Міжнародній конференції по магнетизму (Варшава, Польща, 28 серпня - 3 вересня 1994 р.), XII республіканській школі-семінарі "Спектроскопія молекул та кристалів" (Київ, Україна, 3-6 липня 1995 р.), IV Європейській конференції Euromat '95 (Венеція, Італія, 23-28 серпня 1995 р.), Міжгалузевому науково-практичному семінарі за участю закордонних спеціалістів "Вакуумная металлизация" (Харків, Україна, 9-12 лютого 1996 р.), IX Міжнародній конференції з швидкозагартованих та метастабільних матеріалів RQ-9 (Братислава, Словаччина, 25-30 серпня 1996 р.).

Публікації. Основний зміст роботи викладено в 12-ти публікаціях, список яких наведений у кінці автореферату.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота містить вступ, шість розділів, список цитованої літератури із 108 найменувань, в кінці наведені основні результати і висновки. Робота викладена на 109 сторінках, у тому числі 49 рисунків і 5 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформульована головна мета досліджень, відмічена новизна роботи, її практична та наукова цінність. Коротко зроблені характеристики кожного розділу, сформульовані положення, що виносяться на захист.

В першому та другому розділах подано огляд літератури за темою дисертації. Перший розділ присвячений проблемам аморфізації кристалічних та рідких речовин. Вказується (п.1.1), що сплавами, яким притаманна найвища схильність до аморфізації є ті, котрі мають одну або декілька глибоких евтектик.

У п.1.2 відмічені фактори, що визначають схильність металів і сплавів до аморфізації. Підкреслюється (п.1.3) роль хімічної взаємодії між компонентами сплаву в процесах вітрифікації.

В другому розділі обговорюються особливості атомної і електронної структури АМС,

а також зумовлені ними фізичні властивості металічних стекло. Коротко описані основні моделі атомної структури (у п.2.1). Особливостям електронної структури склоподібних металічних сплавів присвячений п.2.2. Обґрунтуванням моделі випадкової щільної упаковки твердих сфер з точки зору електронної будови вважається теорема Нагеля і Таука, згідно з якою металічне скло розглядається як рідкий метал з майже вільними електронами, а підвищена стійкість до кристалізації з'являється тоді, коли рівень Фермі розташований у мінімумі кривої густини електронних станів.

Далі розглядається проблема перерозподілу заряду між компонентами АМС (п.2.3), а також особливості структурних перетворень у металічних стеклах (п.2.4). У п.2.5 описані деякі кінетичні властивості АМС. У цьому ж розділі проаналізовані також наявні у літературі дані щодо магнітних властивостей АМС на основі Ni, Cu, Ti (п.2.6).

В третьому розділі описана методика експерименту і апаратура для досліджень, а також охарактеризовані об'єкти досліджень.

Досліджені в роботі АМС одержані методом спінінгування.

В даній роботі для вимірювання магнітної сприйнятливості використовувався метод Фарадея з використанням автоматичної вагової головки АВГІ-5г, похибка вимірювань магнітної сприйнятливості не перевищувала 1%, чутливість по відношенню сприйнятливості складала  $5 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/г.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили по дифрактограмах, що записані на дифрактометрі ДРОН-4-07 в залізного або мідному фільтрованому випромінюванні. Фазовий аналіз проводили шляхом порівняння дифрактограм сплавів, які досліджуються, з еталонними дифрактограмами сполук й чистих металів. Періоди ґратки досліджуваних інтерметалічних сполук та твердих розчинів на їх основі, або на основі подвійних сполук розраховували за відповідними квадратичними формулами (в залежності від сингонії) та уточнювали методом найменших квадратів на персональному комп'ютері IBM 486 DX4 за допомогою пакета програм, розроблених на кафедрі фізики металів Н.М.Белявіною та В.Я.Марківим. Відносна похибка при визначенні періодів ґратки методом найменших квадратів не перевищувала 0.05 %.

Дослідження структурної релаксації АМС проведені із застосуванням методу термо-е.р.с.

Зразки для термоелектричних досліджень були виготовлені у вигляді стрічок розмірами (0.02 - 0.04) \* (3 - 5) \* 130 мм. Еталоном були стрічки цих же матеріалів. Термо-е.р.с. вимірювалася в термоді, яка складалася з вихідного та відпаленого зразків. Температура "гарячого" та "холодного" сплавів дорівнювала 341 та 288 К, відповідно. Відпал

зразків проводився у титанових контейнерах у вакуумі 1 Па. Швидкість охолодження зразків складала 1 хв. Знак термо- е.р.с. Е, вважався позитивним, якщо термострум в "гарячому" спаї протікав від еталону до зразка. Чутливість мікрвольтметра складала  $10^{-8}$  В/поділку.

Для визначення енергії активації процесів, що ведуть до зміни величини Е, при відпаді, проводили багатостадійні ізотермічні протягом певного часу (до 360 хв.) відпали, причому температуру відпаду збільшували ступінчато: 473, 523, 573 ... 673 К. Крім того, проводився ізотермічний відпал (при кожній температурі відпалювали 2, 4, 8, ..., 360 хв.).

В четвертому розділі викладені результати досліджень магнітних властивостей аморфних сплавів на основі Ni.

В літературі ще не існує єдиної певної теорії щодо пояснення природи магнетизму АМС на основі Ni. Ряд вчених 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-P-B. З іншого боку, дослідження намагніченості аморфних фольг  $Ni_x(B,Si)_{100-x}$ , що проведені в сильних полях, не підтвердили існування зазначених неоднорідностей. Отже, цілком можливо, що поява таких магнітних неоднорідностей може бути зумовлена чисто технологічними особливостями виготовлення аморфних фольг. Для того, щоб досягти кращого розуміння природи магнетизму сплавів на основі нікелю, ми провели дослідження температурних залежностей магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  аморфних фольг  $Ni_{81}P_{19}$  товщиною 12-43 мкм в інтервалі температур 300-750 К при нагріванні та охолодженні. Швидкість зміни температури не перевищувала 8 К/хв. Виявилось, що сприйнятливості 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.

Всі досліджувані фольги вибрані однакового складу, але різної товщини. Для тонких фольг ( $d = 12-18$  мкм) сприйнятливості майже не змінюється з зростанням температури, тобто ці сплави є парамагнетиками Паулі. Друга похідна сприйнятливості по температурі  $d^2\chi/dT^2 > 0$ . Для більш товстих зразків ( $d = 25, 43$  мкм), температурна залежність магнітної сприйнятливості стає суттєвішою, а абсолютна її величина зростає більш як у 10 разів порівняно з тонкими фольгами, а друга похідна змінює знак:  $d^2\chi/dT^2 < 0$ . Тобто, із зростанням товщини фольги змінюється кривизна залежності  $\chi(T)$ , а її форма стає подібною до відповідних кривих для феромагнетиків. Відомо, що товщина фольги визначається насамперед швидкістю охолодження розплаву. Для досліджених сплавів зміна товщини фольг відповідає зміні швидкості охолодження майже на порядок [1], 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 зберегатися атомні неоднорідності, які являють собою кристалоподобні кластери. Ці кластери 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  $\chi(T)$  при збільшенні товщини фольги.

Досліджені фольги можна розділити на дві групи. До першої з них належать стрічки з  $d \leq 18$  мкм. Дифракційна картина для яких являє собою галло, що свідчить про їх аморфну структуру. Друга група включає сплави з  $d=20+43$  мкм. Для стрічок цієї групи дифракційна картина вже являє собою суперпозицію галло, що аналогічне зазначеному вище, та слабких уширень бреггівських піків, що відповідають, як на нашу думку, відбиттям (111) та (200) від кристалічних включень типу ГЦК Ni(P). Зазначимо, що інтенсивність останніх зростає з ростом  $d$ . Тобто, з ростом  $d$  структура стрічки змінюється від аморфної до аморфно-кристалічної.

Таким чином, можна зробити висновок, що наявність феромагнітних кластерів є не природня властивість аморфних систем метал-металоїд, а результат технологічних особливостей в процесі виготовлення цих сплавів.

В світлі викладеного цікавим стає дослідження магнітної сприйнятливості сплавів системи Ni-P, які виготовлені за різними технологіями. Було досліджено два зразки однакового складу  $Ni_{87.4}P_{12.6}$ , отриманих методом вакуумного напылення на підкладку при температурі 400 і 450 °С. Характер залежності  $\chi(T)$  у аморфному стані вказує на те, що сплави є феромагнітними, що узгоджується з рештою існуючих у літературі даних, які виявили феромагнетизм аморфних систем  $Ni_{100-x}P_x$  при  $x < 16\%$  ат., причому точки Кюрі у них майже співпадають. Після нагріву до 750 К, розплав кристалізувався з утворенням феромагнітної фази з точкою Кюрі, вищою ніж у вихідних зразків, але 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 цих двох зразків практично співпадають, як у аморфному, так і у закристалізованому стані, а також близькими виявилися відношення  $\chi^{cr}/\chi^{am}$ , вказує на те, що температура підкладки, на яку проводиться вакуумне напылення, не відіграє суттєвої ролі у формуванні магнітних властивостей та структури отриманих покрить.

Недавні дослідження показали, що при введенні додаткових легуючих елементів (металоїдів) у аморфний сплав, схильність сплавів до аморфізації підвищується, а

концентраційний інтервал легкої аморфізації змінюється, і, навіть, стає більш широким. З цієї нагоди ми дослідили зміну властивостей АМС при введенні у сплав додаткового елементу. Нами були досліджені магнітні властивості сплаву  $Ni_{80,25}P_{13,93}Ge_{3,78}$  у аморфному і мікрокристалічному станах. Поведінка  $\chi$  в цілому подібна описаній вище для АМС типу Ni-P. Але температура кристалізації цього сплаву трохи вища ніж для АМС типу Ni-P. Вона складає 585 К. В залежності  $\chi(T)$  наявна складова сприйнятливості типу Кюрі-Вейса. Тому виявилось можливим підрахувати величину локалізованого магнітного моменту на атом нікелю. Його величина складає  $0.46\mu_B$  для аморфного сплаву та  $0.50\mu_B$  для мікрокристалічного сплаву.

Вплив заміни типу атомів, що входить до металоїдної групи, на магнітну сприйнятливості і термічну стабільність АМС на основі Ni був досліджений нами також на прикладі сплавів системи Ni-B-Si, у яких вміст нікелю був сталим і близьким до його вмісту у раніш досліджених нами АМС Ni-P.

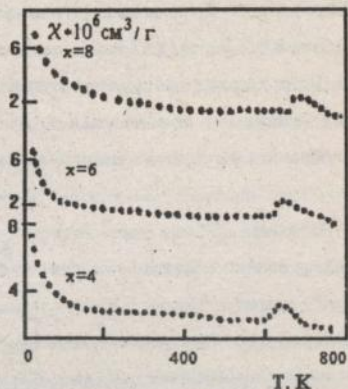


Рис. 1. Температурна залежність магнітної сприйнятливості аморфних сплавів  $Ni_7Si_3B_{22-x}$ . ( $x=4-8$ ).

В температурному інтервалі  $300\text{ K} < T < 800\text{ K}$   $\chi$  доволі слабо залежить від температури ( $d\chi/dT < 0$ ) (рис. 1). Невелике збільшення значення  $\chi$  спостерігається при  $T \sim 650 - 700\text{ K}$  для всіх сплавів завдяки кристалізації зразків. Відмітимо, що для АМС Ni-Si-B температура кристалізації виявилася суттєво вищою, ніж у АМС системи Ni-P і Ni-Ge-P. Температура кристалізації лінійно зростає з збільшенням концентрації Si.

Аналіз показав, що експериментальні залежності  $\chi(T)$  всіх досліджених сплавів можна задовільно описати узагальненим рівнянням Кюрі-Вейса:

$$\chi(T) = \chi_0 + AT^2 + \frac{N\mu^2\mu_B^2}{3k(T - \Theta)} \quad (1),$$

тут  $\mu$  - локалізований магнітний момент у розрахунку на атом сплаву;

$\Theta$  - парамагнітна температура Кюрі.

Складова сприйнятливості  $\chi_0 + AT^2$  зумовлена головним чином парамагнетизмом Паулі d-електронів. Діамагнетизм іонних залишків та орбітальний діамагнетизм є малими і майже не залежать від складу в цій системі. 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  $\chi_0$  відображає зміну паулівського парамагнетизму, а, отже, й густини електронних станів на рівні Фермі  $n(E_F)$  при зміні складу досліджуваних сплавів.

Проведені нами дослідження магнітної сприйнятливості аморфних сплавів систем Ni-M ( $M = P, Ge, Si, B$ ) показали, що температурну залежність  $\chi$  можна описати узагальненим рівнянням Кюрі-Вейса (1). 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 (табл. 1).

Таблиця 1.

Магнітний момент у розрахунку на атом Ni AMC  
типу Ni-M.

AMC		$\mu_{Ni}, \mu_B$	
$Ni_{80,29}P_{13,99}Ge_{3,78}$		0.46	
$Ni_{62,3}Cr_{17,6}Si_{13,1}B_{6,3}$	$\Delta T, K$		
	250		0.37
	300		0.37
	350		0.37
$Ni_{78}Si_xB_{22-x}$	450	0.37	
	X	0.20	
	4		
	6		
	8	0.20	

Цікавим є те, що вона виявилася значно меншою, ніж для чистого парамагнітного нікелю.

Вважається [1], 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 AMC, на думку ряду авторів, сприймалася дотепер значно перебільшеною [2]. Справді, основне положення теорії переносу

електронів в AMC полягає у тому, що при формуванні аморфного стану валентні електрони металоїду переходять до d-полоси, сформованої перехідним металом і заповнюють наявні в ній вакантні стани. 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 AMC 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 заміні металоїду будуть зменшуватися в порядку  $B \rightarrow (Si, Ge) \rightarrow P$ , оскільки атоми цих металоїдів віддають у d-зону перехідного металу відповідно 3, 4 та 5 електронів. Проте, як зазначалося вище, ні одержані нами результати, ні

наявні в літературі дані, подібної закономірності в зміні магнітного моменту  $N_i$  при зміні стану металоїда не підтверджують. Більш імовірно, на нашу думку, причиною зменшення магнітного моменту є ефект заморожування спінового моменту. 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 з участю перехідних металів. Відомо, що дальній порядок в аморфних сплавах відсутній, а середня міжатомна віддаль більша, ніж у кристалічних аналогів. Отже, імовірність утворення міжатомних зв'язків d-d ( $N_i-N_i$ ) буде суттєво зменшена. Крім того, присутність в сплаві атомів металоїдів (у них d-станни не заповнюються) є ще однією причиною руйнування зв'язків d-d ( $N_i-N_i$ ). Два вказаних фактори ведуть до значного ослаблення міжатомної обмінної взаємодії d-електронів  $N_i$  в АМС  $Ni-M$ . 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 й спіновий момент. Отже і в аморфних сплавах типу  $Ni-M$  ми, ймовірно, маємо справу з частковим заморожуванням спінового моменту  $N_i$ , як це має місце в кристалічних сплавах  $Ni$  і  $Pd$  з благородними металами.

Той факт, що локалізований магнітний момент у АМС на основі  $Ni$  не є наслідком присутності у сплаві магнітних неоднорідностей (збагачених нікелем кластерів) підтверджується дослідженнями сприйнятливості у АМС  $Ni_{62.3}Cr_{17.6}Si_{13.6}B_{6.3}$ , одержаних методом спінінгування за умови різної температури перегріву розплаву над точкою топлення ( $\Delta T = 250, 300, 350, 450$  °C).

Одержані дані було оброблено за допомогою рівняння (1). Виявилось, що основний вклад у магнітну сприйнятливості вносять d-електрони провідності, тобто ці сплави можна віднести до класу парамагнетиків Паулі.

Можна визначити роль перегріву розплаву у ефектах локалізації електронів та оцінити вплив неоднорідностей на магнетизм сплавів  $Ni-Cr-Si-B$ . Було визначено, що величина локалізованого магнітного моменту на атом  $Ni$   $\mu_{Ni}$  складає  $(0.37 \pm 0.10) \mu_B$ . 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  $Cr$ , які можуть утворювати додаткові зв'язки d-d з атомами  $Ni$  і тим самим зменшують ступінь замороження спінового моменту.

З наших досліджень також можна зробити такий висновок: зі зростанням  $\Delta T$  величина  $\mu_{Ni}$  залишається незмінною. Відомо, що найбільша температура перегріву  $\Delta T$  відповідає більш гомогенному розплаву. І якщо магнетизм досліджуваних сплавів визначали

кластери Ni, то можна було б чекати зменшення величини  $\mu_B$  під час зростання  $\Delta T$ . Але оскільки такої поведінки не спостерігається, можна відзначити, що впливом композиційних неоднорідностей на магнетизм цих сплавів можна нехтувати.

Можна узагальнити дані щодо магнітного стану атомів Ni у досліджених сплавах. Необхідно відмітити, що вміст атомів Ni у всіх наших сплавах майже 80 ат. %, а вміст металоїда - майже 20 ат. %. Першу групу досліджених сплавів складають швидкозагартовані фольги  $Ni_{81}P_{19}$  з різною товщиною. Друга група містить швидкозагартовані сплави Ni-Ge-P, причому вміст Ni в них також близько 80 ат. %, а сумарний вміст Ge та P близько 20%. Часткова заміна атомів P атомами Ge веде до збільшення величини магнітного моменту на атом Ni і збільшення температури кристалізації.

Детальний аналіз одержаних результатів дозволяє зробити такі висновки. Часткова заміна атомів P атомами Ge веде до збільшення  $T_x$  і, отже, до збільшення інтервалу термостабільності. А повна заміна металоїдів (P→B, Ge→Si) зумовлює подальше збільшення інтервалів термостабільності швидкозагартованих сплавів Ni-Si-B, причому, цей інтервал найбільший для сплаву з найбільшим вмістом Si ( $x=8$ ).

Слід, також, відзначити ще одну закономірність у магнітних характеристиках досліджених АМС на основі Ni. Як вже відмічалось, їх магнітна сприйнятливості визначається, головним чином, парамагнетизмом електронів провідності, а отже, величина  $\chi_0$  відображає густину електронних станів на рівні Фермі  $n(E_F)$ :

$$\chi_0 = 2\mu_B^2 n(E_F) \quad (2)$$

На рис.2 наведені одержані значення  $\chi_0$  для АМС  $Ni_{78}Si_xB_{22-x}$ , а також відповідні температури кристалізації  $T_x$ . З нього видно, що чим менше  $\chi_0$  (а отже і  $n(E_F)$ ), притаманне сплаву, тим вище значення  $T_x$  він має. Подібна кореляція виявлена і для інших досліджених нами АМС на основі Ni. Ця обставина дозволяє стверджувати, що інтервал термічної стабільності АМС визначається головним чином критерієм Нагеля-Таука, а саме: підвищену стійкість до кристалізації мають ті АМС, в яких рівень Фермі розташований у мінімумі кривої густини електронних станів.

У п'ятому розділі аналізуються магнітні властивості та критерії термостабільності

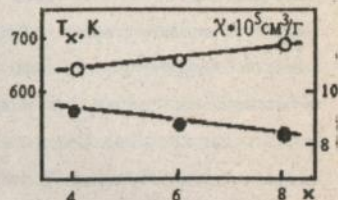


Рис. 2. Температура кристалізації  $T_x$  та температурно-незалежна частина сприйнятливості  $\chi_0$  в залежності від вмісту Si у АМС системи  $Ni_{78}Si_xB_{22-x}$

АМС типу ПМ1-ПМ2 на основі Ti-Ni, Ti-Cu, Ti-Co.

Досліджені в ході роботи сплави можна розподілити на чотири групи. Для кожної з них відповідно основою були  $Ti_{30}Cu_{50}$ ,  $Ti_{64}Cu_{36}$ , Ti-Ni, Ti-Co. Потім, частина атомів Cu або Ni замінювалася атомами групи заліза, а атоми Ti - атомами металодів - Si та P. Всього дослідили 28 зразків. Склад деяких з них наведений у табл. 2, а типові залежності  $\chi(T)$  подані на рис.3.

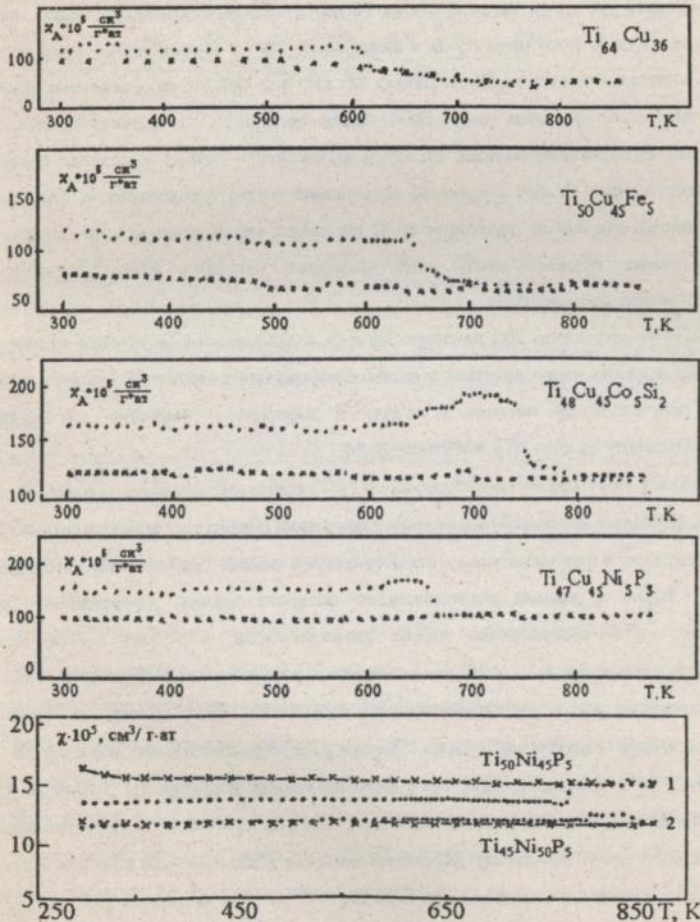


Рис. 3. Температурні залежності магнітної сприйнятливості АМС на основі Ti-Cu, Ti-Ni, о-нагрівання, х - охолодження.

З аналізу політерм магнітної сприйнятливості цих сплавів видно, що  $\chi$  в аморфному стані майже не залежить від  $T$ . Лише в області 650-750 К спостерігається стрибкоподібна зміна  $\chi$ . При подальшому нагріванні  $\chi$  лишається незмінною. Температуру стрибка магнітної сприйнятливості ми ототожнюємо з температурою кристалізації  $T_c$  (табл.2). Характер температурних залежностей  $\chi$  цих сплавів дозволяє зробити висновок, що досліджувані зразки належать до класу парамагнетиків Паулі, а металічні атоми не несуть на собі локалізованого магнітного моменту як в аморфному, так і в кристалічному стані (відсутня складова сприйнятливості типу Кюрі-Вейса). Це свідчить про те, що магнетизм вказаних сплавів зумовлений головним чином електронами провідності - колективізованими d- і s-електронами атомами компонентів. Оскільки діамagnetизм Ландау в сплавах перехідних металів несуттєвий у зв'язку з великою ефективною масою d-електронів, а діамagnetизм іонних залишків для них не перевищує 10 % від повної сприйнятливості, то дані сплави є парамагнетиками, сприйнятливість яких зумовлена головним чином d-електронами провідності перехідних елементів.

Таким чином, атоми ПМ не несуть на собі локалізованого магнітного моменту. На нашу думку причина цього криється у явищі заморожування спінового моменту. Ми вже детально розглядали це питання у зв'язку зі зменшенням величини локалізованого магнітного моменту на атом Ni у АМС типу Ni-M.

Особливу увагу привертають залежності  $\chi(T)$  швидкозагартованих сплавів на основі Ti-Co (рис.4). Сплави системи Ti-Co складів, відповідних області існування евтектики ( $Ti_2Co + \beta-Ti$ ), одержані в нерівноважному стані (внаслідок деяких особливостей охолодження розплаву). Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу, дифракційна картина представляє собою суперпозицію сильно розмитих ліній, в зв'язку з чим вдалося ідентифікувати лише декілька найбільш інтенсивних рефлексів, які відповідають, імовірно, твердому розчину на основі  $\alpha$ -модифікації титана. На нашу думку, це зумовлене мікрокристалічною структурою сплавів. Характер експериментальних залежностей  $\chi(T)$  сплавів Ti-Co як в вихідному стані, так і після нагрівання зі швидкістю 6 К/хв до 850 К свідчить про відсутність локалізованих магнітних моментів на атомах ПМ (відсутня складова сприйнятливості типу Кюрі-Вейса). Абсолютні значення  $\chi$  збільшуються з ростом вмісту Co в сплаві від  $161 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{ат}$  для чистого Ti до  $278 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{ат}$  для сплава з 32 % (ат.) Co.

$$\chi_A \cdot 10^6 \frac{\text{с М}^3}{\text{г} \cdot \text{ат}}$$

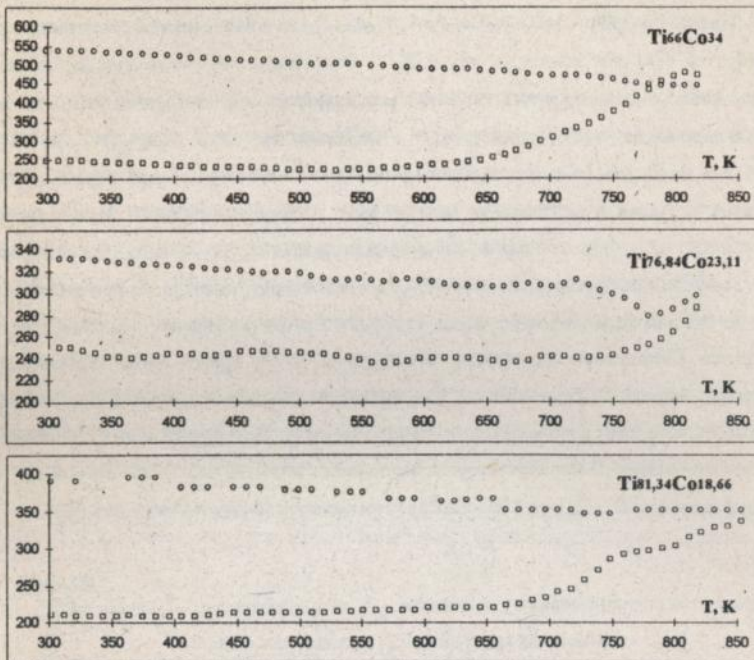


Рис. 4. Температурні залежності магнітної сприйнятливості мікрокристалічних сплавів системи Ti-Co. (□ - нагрівання, о - охолодження)

Характерною ознакою одержаних кривих  $\chi(T)$  є зростання сприйнятливості під час нагрівання литих сплавів в області температур 680 - 850 К, завдяки чому політерми сприйнятливості при охолодженні проходять значно вище тих, які відповідають нагріванню.

Таку поведінку можливо пояснити, беручи до уваги поліморфізм титану. Отже, перехід до рівноважної кристалічної структури може відбуватися з утворенням проміжних метастабільних фаз, які відрізняються за магнітними властивостями від рівноважного стану. Таким чином, зміни характеру залежностей  $\chi(T)$  у кристалічних сплавах Ti-Co пов'язані з релаксацією структури литих сплавів до рівноважного стану внаслідок процесів:

- 1) розпаду пересиченого твердого розчину на основі  $\beta$ -Ti;
- 2) поліморфного перетворення  $\beta$ -Ti  $\rightarrow$   $\alpha$ -Ti.

Обидва ці процеси, судячи по діаграмі стану системи Ti-Co, ведуть до збільшення відносної кількості фази Ti<sub>2</sub>Co, яка має більш високу сприйнятливість.

Залежності  $\chi(T)$  АМС Ti<sub>73</sub>Co<sub>24</sub>P<sub>3</sub> і Ti<sub>53</sub>Co<sub>40</sub>P<sub>3</sub> в цілому подібні описаним вище залежностям  $\chi(T)$  для сплавів на основі Ti-Cu. Відмітимо, однак, одну суттєву деталь. В передкристалізаційній області ( $T > 650$  К) спостерігається значне зростання  $\chi$ , а потім - суттєве зменшення. Такий характер  $\chi(T)$  є подібним для АМС Ti<sub>50</sub>Cu<sub>45</sub>(Fe, Co, Ni)<sub>5</sub> з домішками металоїдів, хоча для них цей ефект виражений значно менше. Таке аномальне зростання  $\chi$  перед кристалізацією можна було б пояснити зміною кривої густини електронних станів поблизу рівня Фермі завдяки релаксації структури, внаслідок чого рівень Фермі зсувається до максимуму кривої  $n(E)$ , хоча це, імовірно, не є єдиною причиною, якщо взяти до уваги величину ефекту в сплаві Ti<sub>73</sub>Co<sub>24</sub>P<sub>3</sub>. Другою можливою причиною є те, що перехід до рівноважної кристалічної структури в цьому сплаві може відбуватися з утворенням проміжних метастабільних фаз, які відрізняються за магнітними властивостями як від аморфного, так і від рівноважного кристалічного сплавів. Враховуючи результати для кристалічних сплавів Ti-Co, властивості яких описані раніше, можна зробити висновок, що характер залежностей  $\chi(T)$  для АМС Ti<sub>73</sub>Co<sub>24</sub>P<sub>3</sub> визначають обидва вказаних фактори.

Таблиця 2  
Магнітна сприйнятливість у аморфному  $\chi_{\text{ат}}^*$  та кристалічному  $\chi_{\text{ат}}^k$  станах та температура кристалізації  $T_x$  досліджених АМС.

Склад АМС	$\chi_{\text{ат}}^* \cdot 10^6, \frac{\text{с м}^3}{\text{г} \cdot \text{ат}}$	$\chi_{\text{ат}}^k \cdot 10^6, \frac{\text{с м}^3}{\text{г} \cdot \text{ат}}$	$T_x, \text{К}$
Ti <sub>50</sub> Cu <sub>45</sub> Co <sub>5</sub>	122.1	114.3	630
Ti <sub>48</sub> Cu <sub>45</sub> Ni <sub>5</sub> P <sub>2</sub>	140.1	96.2	700
Ti <sub>64</sub> Cu <sub>36</sub>	126.4	100.0	610
Ti <sub>47</sub> Cu <sub>44</sub> Ni <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	113.4	80.0	695
Ti <sub>60</sub> Ni <sub>36</sub> P <sub>4</sub>	160.6	190.3	630
Ti <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> P <sub>5</sub>	134.6	160.2	756
Ti <sub>43</sub> Ni <sub>50</sub> P <sub>3</sub>	121.0	121.4	765
Ti <sub>73</sub> Co <sub>24</sub> P <sub>3</sub>	205.7	403.3	775
Ti <sub>53</sub> Co <sub>40</sub> P <sub>3</sub>	364.2	481.2	760

Як вже зазначалося, всі досліджені АМС типу ПМ1-ПМ2 належать до класу парамагнетиків Паулі, сприйнятливість яких при  $T = 0$  К пропорційна густині електронних станів на рівні Фермі (рівн. (2)), а  $d\chi/dT$  дуже мале як для аморфних, так і для закристалізованих сплавів. Тому значення сприйнятливості, які наведені у табл. 2, в певній мірі відображають характер зміни  $n(E_F)$  при зміні складу АМС. Очевидно, що між

значеннями  $\chi$  і  $T_x$  існує певна кореляція: сплав з меншими значеннями сприйнятливості характеризується більш широким інтервалом термостабільності (більшими значеннями  $T_x$ ). Враховуючи все це, можна зробити висновок, що термостабільність АМС визначається перш за все електронним критерієм Нагеля-Таука.

В сплавах на основі Ti-Cu з домішками 3d металів та сплавів на основі Ti-Co, які ми відносимо до класу парамагнетиків Паулі з ефектом стонерівського підсилення, сприйнятливості при  $T = 0$  К вже не відображає безпосередньо значення  $n(E_F)$ . І все ж, як видно з табл. 2, спостерігається якісна кореляція між значеннями  $\chi$  і  $T_x$ , що свідчить про можливість застосування і для цих систем критерія стійкості Нагеля - Таука.

В шостому розділі наведені результати досліджень релаксації структури АМС.

Металеві стекла мають велику ступінь заморожуваного структурного безпорядку, і тому їм притаманна висока дифузійна рухливість атомів. Більшість АМС відчувають структурну релаксацію навіть при температурі, близькій до кімнатної. Завдяки цьому відбувається різка зміна більшості фізичних властивостей АМС. Тому дослідження процесів, що лежать в основі структурної релаксації, відіграє важливу роль у фізиці твердого тіла.

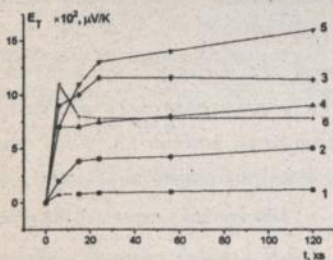


Рис. 5.1. Залежності термо-е. р. с. від часу ізотермічного відпалу при  $T, K = 423(1), 473(2), 523(3), 573(4), 623(5), 643(6)$  для аморфного сплаву  $Ti_{46}Cu_{41}Ni_5Si_2P_2$ .

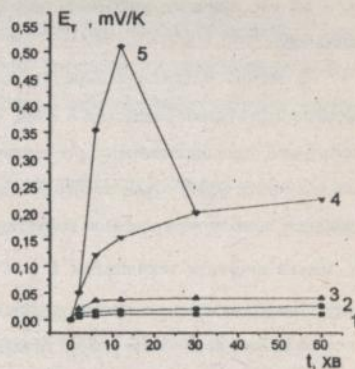


Рис. 5.2. Залежності термо-е. р. с. від часу ізотермічного відпалу при  $T, K = 373(1), 423(2), 473(3), 523(4), 553(5)$  для аморфного сплаву  $Ni_{40}P_{20}$ .

Процеси структурної релаксації АМС типу ПМ-М було досліджено також і методом термо-е.р.с., який є більш структурно чутливим порівняно з магнітометрією.

Залежності термо-е.р.с. від часу ізотермічного відпалу мають складний

багатостадійний характер. На рис.5 наведені деякі типові залежності  $E_T(t)$ . На початкових стадіях процесу (при  $T \ll T_x$ ) спостерігається монотонне зростання термо-е.р.с.  $E_T$  з тенденцією до насичення при збільшенні тривалості відпалу. Температурні залежності термо-е.р.с.  $E_T(t)$  для різного часу відпалу ( $t = 2, 6, 12, 24, 30, 60, 120, 150, 180$  хв) мають вигляд кривих з максимумом. Існування максимуму, на нашу думку, можна пояснити так. Термо-е.р.с. зумовлена неодинаковістю розсіювання носіїв заряду і фононів в еталонній та досліджуваній гілках термопари. На початкових етапах відпалу в зразку виникають зародки нових структур (наприклад, кластери, мікрочастинки, тощо). Тому змінюється розсіювання фононів та носіїв заряду, зростає  $E_T$ . На якомусь етапі відпалу кількість зародків виходить на насичення (максимум на кривій  $E_T$ ). З подальшим відпалом більш рівноважні зародки ростуть за рахунок нерівноважних, загальна кількість зародків зменшується, тому спадає  $E_T$ . Однак, традиційний аналіз залежностей  $E_T(T)$  для початкових стадій структурного перетворення у досліджених АМС типу ПМ-М (за допомогою рівняння Ареніуса) не дозволяє виявити деталі процесу структурної релаксації. Цим способом одержали лише деякі інтегральні значення енергії активації  $E_a$ . Вони для досліджених сплавів лежать у інтервалі 0.3 - 1.5 eV, причому, найбільші значення одержані для сплавів з максимальним вмістом металоїду.

З метою одержання більш детальної інформації про механізми, що визначають процеси структурної релаксації в АМС типу ПМ-М ми проаналізували залежності  $E_T(t)$  за методикою, запропонованою для нерівноважних кристалічних речовин [3]. В цій теорії розглядаються ефективний коефіцієнт дифузії  $D_{eff}$  та ефективна енергія міграції  $E_m$ , котрі описують комбіновану дифузію дефектів різних типів, які знаходяться у термічній рівновазі.  $E_m$  можна виразити величинами  $E_m^1$  та  $E_m^2$  (енергії міграції дефектів першого та другого типів відповідно) і вона є концентраційно та температурно залежною.

Але беручи до уваги роботи Егамі, згідно яким структурні перетворення в аморфному сплаві можуть бути описані як процес знищення структурних дефектів під час відпалу, ми спробували застосувати цю теорію до досліджених АМС. На жаль, структурні дефекти не можуть бути так само легко описані в аморфному тілі, як і в кристалічному, оскільки неможливо дати однозначного визначення ідеальної структури скла. Але встановлений зв'язок між здатністю до утворення аморфного стану і властивостями структурних дефектів. Коротко кажучи, малі енергії структурних дефектів і великі енергії їх міграції полегшують перехід речовини до аморфного стану. Під час досліджень ми використовували рівняння, аналогічні одержаним в [3] з метою опису міграції ізольованих атомів ПМ та комплексів ПМ<sub>n</sub>М<sub>m</sub>.

Звичайно, такий підхід є дуже наближеним, оскільки не враховує ряд факторів, які могли б справляти суттєвий вплив на кінетику структурної релаксації. Його можна використовувати лише як перше наближення для опису релаксаційних процесів, а одержані числові параметри мають подекуди оціночний характер. Однак, навіть такий наближений підхід дозволяє, на нашу думку, з'ясувати деякі деталі процесу структурної релаксації досліджених АМС.

Таким чином:

$$\frac{dc_1}{dt} = -168\nu_1 \exp\left(-\frac{E_m^1}{kT}\right)c_1^2 + 28\nu_1 \exp\left(\frac{B_2 - E_m^2}{kT}\right)c_2 - 20\nu_1 \exp\left(-\frac{E_m^1}{kT}\right)c_1c_2 \quad (3),$$

$$\frac{dc_2}{dt} = -168\nu_1 \exp\left(-\frac{E_m^1}{kT}\right)c_1^2 - 14\nu_1 \exp\left(\frac{B_2 - E_m^1}{kT}\right)c_2 - 20\nu_1 \exp\left(-\frac{E_m^1}{kT}\right)c_1c_2 \quad (4),$$

де  $c_1$ ,  $c_2$  - концентрації комплексів ПМ і ПМ<sub>n</sub>М<sub>m</sub>, відповідно,  $\nu_1$  - частота коливань ізолюваного атома,  $E_m^1$ ,  $E_m^2$  - відповідні енергії міграції,  $B_2$  - енергія зв'язку комплексу ПМ<sub>n</sub>М<sub>m</sub>;  $k$  - стала Больцмана. Значення  $n$ ,  $m$  вибираються з умови рівноваги фаз. Наприклад, для АМС Ni-P ми маємо: АМС Ni-P  $\rightarrow$  Ni + Ni<sub>3</sub>P, отже,  $n = 3$ ,  $m = 1$ .

Враховуючи все це, ми можемо зробити висновок про існування принаймі двох механізмів структурної релаксації. Перший механізм (механізм 1) обумовлений рухом індивідуальних металевих атомів, а механізм 2 включає в себе одночасну міграцію атомів ПМ і комплексів ПМ<sub>n</sub>М<sub>m</sub>.

Для визначення невідомих величин  $E_m^1$ ,  $E_m^2$  і  $B_2$  ми використали таке рівняння:

$$E_m = E_m^1 + B_2 - E_m^2 \quad (5)$$

Відмітимо, що параметр  $E_m$  можна розглядати лише як певний ефективний енергетичний параметр, який характеризує релаксаційний процес. Очевидно, що лише при низьких температурах та невеликих тривалостях відпалу, коли міграція атомних комплексів ПМ<sub>n</sub>М<sub>m</sub> ще не активується, величина  $E_m$  буде співпадати з  $E_a$ , що визначається рівнянням Арреніуса.

Ми проаналізували перш за все залежності  $E_T(t)$  для аморфного сплаву Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub> і порівняли одержані дані з результатами магнітометричних розрахунків енергії активації цього ж сплаву [4]. Між цими результатами існує добре узгодження. Тому, ми поширили наші дослідження на сплави Fe<sub>82</sub>B<sub>18</sub>, Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub>. Одержані результати представлені в табл. 3.

Енергії міграції ізольованих атомів  $E_m^1$ , комплексів типу  $PM_nM_m$   $E_m^2$  та енергії зв'язку комплексів  $B_2$  в залежності від режиму відпалу аморфних сплавів

Сплав	$T_{\text{відпалу}}, K$	$t_{\text{відпалу}}, \text{хв}$	$E_m^1, eV$	$E_m^2, eV$	$B_2, eV$
$Ni_{80}P_{20}$	373	5	0.61	0.97	0.01
		60	0.75	1.04	0.01
	473	5	0.57	1.23	0.01
		60	0.59	1.29	0.01
$Ti_{46}Cu_{45}Ni_5P_2Si_2$	423	2	0.92	1.00	0.06
		60	0.80	1.00	0.06
	623	30	0.75	1.33	0.07
		120	0.59	1.44	0.07
$Ni_{62,3}Cr_{17,6}Si_{13,8}B_{6,3}$ $\Delta T=300^\circ C$	373	18	0.44	0.58	0.03
		150	0.60	0.68	0.02
	423	2	0.44	0.51	0.03
		180	0.18	0.35	0.02
$Ni_{62,3}Cr_{17,6}Si_{13,8}B_{6,3}$ $\Delta T=450^\circ C$	373	2	0.31	0.42	0.14
		150	0.51	0.61	0.15
	423	2	0.51	0.63	0.14
		12	0.45	0.64	0.15

Той факт, що величина  $E_m^2$  є більшою, ніж  $E_m^1$ , а  $B_2 < 0.02 eV$ , дозволяє зробити висновок, що процеси структурної релаксації в цих сплавах визначаються насамперед дифузією металевих атомів, комплекси  $PM_nM_m$  є термічно нестійкими, практично повністю розпадаються вже при низьких температурах і тому не дають внесок у термо-е.р.с.

Дещо інша ситуація спостерігається для сплавів на основі  $Ti$  (табл. 3). Для них  $B_2 \sim 0.10 - 1.17 eV$  і зростає з температурою відпалу, а  $E_m^1$  і  $E_m^2$  близькі за величиною (хоча і  $E_m^1 < E_m^2$ ). Звідси випливає, що процеси структурної релаксації в цих сплавах визначаються принаймні двома процесами, а саме, міграцією комплексів  $PM-PM$  і комплексів  $PM_nM_m$ .

Крім цього, нами були досліджені сплави  $Ni_{62,3}Cr_{17,6}Si_{13,8}B_{6,3}$  з різною температурою перегріву розплаву  $\Delta T$ . Різне  $\Delta T$  відповідає різним ступеням розупорядкування структури. Імовірність утворення атомних комплексів  $PM_nM_m$  зменшується зі зростанням  $\Delta T$ , тому сплав з максимальним значенням  $\Delta T(450^\circ C)$  має максимально розупорядковану структуру і, таким чином, внесок до термо-е.р.с. механізму 2 повинен зменшуватися з збільшенням температури відпалу розплаву  $T$ .

Аналіз одержаних даних показує, що в сплаві з  $\Delta T = 250^\circ C$  паралельно йде ріст величин  $E_m^1$  і  $E_m^2$ , але енергія зв'язку комплексу  $PM_nM_m$  зменшується. Тобто, можна сказати,

що процеси структурної релаксації в цьому сплаві визначаються одночасно двома вже відміченими механізмами, але перевага надається механізму 2. В сплаві з  $\Delta T = 300$  °C величина  $E_m^1$  з температурою зменшується, величини  $E_m^2$  і  $B_2$  дуже слабо змінюються і можна вважати їх незмінними, тобто, в даному випадку в процесі структурної релаксації вже домінує механізм 1. Для сплава з  $\Delta T = 400$  °C спостерігається подальше зменшення величини  $E_m^1$ , але поряд з ним також зменшується значення енергії міграції ПМ<sub>m</sub>М<sub>n</sub>  $E_m^2$ . Але той факт, що при цьому зростає енергія зв'язку цих комплексів  $B_2$  вказує на перевагу механізму 1 у процесі структурної релаксації. Подальше збільшення ступеня розупорядкування розплаву ( $\Delta T = 450$  °C) веде до остаточного зменшення величини  $E_m^1$  з температурою відпалу. Отже, експериментальні дані повністю підтвердили наші попередні міркування про те, що внесок до термо - е.р.с. цих сплавів механізму 2 зменшується зі збільшенням ступеню розупорядкування розплаву і, крім цього, з зростанням температури відпалу сплаву.

### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Методом Фарадея одержані температурні залежності магнітної сприйнятливості АМС типу ПМ1-ПМ2 та ПМ-М, а саме:  $Ni_{81}P_{19}$  з різною товщиною; Ni-Ge-P, Ni-Si-B,  $Ni_{62.3}Cr_{17.6}Si_{13.4}B_{6.3}$  з різними температурами перегріву розплаву;  $Ti_{50}Cu_{45}PM5$  (ПМ = Fe, Co, Ni, Cu), а також типу Ti-Ni, Ti-Cu, Ti-Co з домішками металодів в широкому інтервалі температур.
2. Показано, що основний внесок у магнітну сприйнятливість АМС  $Ni_{81}P_{19}$ ,  $Ni_{78}Si_4B_{22-x}$  ( $x = 4, 6, 8$ ),  $Ni_{80.25}P_{13.93}Ge_{3.78}$ ,  $Ni_{62.3}Cr_{17.6}Si_{13.4}B_{6.3}$  дає парамагнетизм електронів провідності (парамагнетизм Паулі). Внесок типу Кюри-Вейса є невеликим і відповідає значенням локалізованого на атомах Ni магнітних моментів, що не перевищують  $0.4\mu_B$  (значно менше ніж у кристалічних аналогів:  $\mu_{Ni} = 1.66\mu_B$ ). Така поведінка зумовлена ефектом заморожування спінового моменту нікелевих атомів внаслідок структурного (топологічного й хімічного) розупорядкування. Роль перерозподілу електронів між атомами компонентів не є визначальною.
3. При частковому або повному структурному упорядкуванні АМС на основі нікелю локалізований магнітний момент суттєво зростає завдяки підсиленню обмінної взаємодії в системі d-електронів, а отже, послабленню вкладу ефекту замаорожування спінового магнітного моменту.
4. Вперше проаналізовано вплив умов одержання АМС на основі Ni (температура перегріву розплаву над точкою топлення, швидкість охолодження, тощо) на їх магнітні

- властивості. Показано, що збагачені нікелем мікронеоднорідності не є природньою ознакою, що притаманна вказаним АМС, а є лише наслідком особливостей технології їх виготовлення.
5. Домішкові атоми ПМ у АМС на основі Ti-Cu, Ti-Ni з домішками металоїдів не мають локалізованого магнітного моменту. В магнітному плані ці АМС можуть бути віднесені до класу парамагнетиків Паулі з ефектом стонерівського обмінного підсилення.
  6. Визначені інтервали термічної стабільності АМС типу ПМ-М та ПМ1-ПМ2 на основі Ni та Ti та проаналізовані основні фактори, що її визначають. Показано, що найвищу стійкість до кристалізації мають ті АМС, які характеризуються мінімальним значенням густини електронних станів на рівні Фермі. Головним критерієм, що визначає термічну стабільність досліджених АМС, є електронний критерій Нагеля-Таука.
  7. Вперше досліджена еволюція термо-е.р.с. внаслідок релаксації структури при низькотемпературних відпалах АМС  $Ni_{80}P_{20}$ ,  $Fe_{82}B_{18}$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ , на основі Ti-Ni, Ti-Cu, а також  $Ni_{62.3}Cr_{17.6}Si_{13.8}B_{6.3}$  з різними температурами перегріву розплаву. Розроблена методика, що дозволяє встановити деталі процесу релаксації.
  8. Показано, що в сплавах типу ПМ1-ПМ2 на основі Ti-Cu, Ti-Ni (з домішками металоїдів) структурна релаксація визначається як переміщенням ізольованих атомів ПМ, так і міграцією атомних комплексів  $PM_nM_m$ , де  $n$  і  $m$  залежать від складу відповідного інтерметаліду, що утворюється при кристалізації. Енергії активації цих двох процесів приблизно однакові, а термічна стабільність комплексів досить висока і відповідає енергії зв'язку  $\sim 0.1$  eV.
  9. Структурна релаксація АМС типу ПМ-М ( $Ni_{80}P_{20}$ ,  $Fe_{82}B_{18}$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ ,  $Ni_{62.3}Cr_{17.6}Si_{13.8}B_{6.3}$ ) визначається насамперед міграцією ізольованих атомів ПМ. Атомні комплекси  $PM_nM_m$  мають, згідно з проведенням аналізом, енергію зв'язку  $\sim 0.02 - 0.05$  eV, а отже, є термічно нестабільними і розпадаються вже при температурах, близьких до кімнатної.

### СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Люборский Ф.Е. Аморфные металлические сплавы. - М.: Металлургия. - 1987. - 264 с.
2. Бек Г., Гюнтеродт Г. Металлические стекла. Выпуск 2. - М.: Мир. - 490 с.
3. De Jong M. and Koehler J.S. Diffusion of mono- and divacancies in Au // Phys. Rev. -1963. - vol. 129, N 1. - p. 40 - 49.
4. Кузьменко П.П., Захаренко Н.И., Бабич Н.Г. Влияние магнитного поля на кинетику кристаллизации аморфного сплава Ni-P // Докл. АН УССР (а). - 1987. - N 4. - с. 66 - 67.

**ПЕРЕЛІК РОБІТ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ НАУКОВІ  
РЕЗУЛЬТАТИ, ЩО ВИКЛАДЕНІ В ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Babich N.G., Dashevsky N.N., Nakonechna O.I., Revo S.L., Zakharenko N.I. Thermal stability and relaxation processes of the Ti-Cu- and Ti-Ni-based metallic glasses // MRS Symp. Proc. Ser. - 1993. - vol. 321. - p. 83-89.
2. Захаренко М.І., Бабич М.Г., Наконечна О.І., Цветкова Т.М. Магнітний стан атомів нікелю в сплавах Ni-Si-B // Вісник Київського унів. Фіз.-мат. науки. - Київ. - 1994. - с. 311 - 321.
3. Babich N.G., Nakonechna O.I., Poperenko L.V., Tsvetkova T.M. and Zakharenko N.I. Magnetism and electronic structure of the Ni-Cr-Si-B amorphous ribbons // Functional Materials. - 1995. - vol. 2, N 2. - p. 262 - 264.
4. Бабич Н.Г., Захаренко Н.И., Наконечная О.И., Черногоренко В.Б. Магнитная восприимчивость аморфных и мелкокристаллических сплавов на основе Ti // ФММ. - 1996. - т.81, вып.6. - с. 84 - 89.
5. Nakonechna O.I., Zakharenko N.I., Kopan' V.S., Dashevsky N.N. and Babich N.G. Kinetics of structural relaxation in metal glasses // MRS Symp. Pros. Ser. - 1996. - vol. 398. - p. 91 - 98.
6. Захаренко Н.И., Рево С.Л., Бабич Н.Г., Дашевский Н.Н., Наконечная О.И. Термическая устойчивость фосфоросодержащих аморфных сплавов на основе Cu, Ti, и Ni // VI науково-технічний семінар по фосфору "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" ("Фосфор України - 93"). Тези доповідей. - Львів. - 1993. - с. 86.
7. Babich N.G., Nakonechna O.I., Poperenko L.V., Tsvetkova T.M., Zakharenko N.I. Magnetism and electronic structure peculiarities of the Ni-Cr-Si-B amorphous ribbons // International Conference on Magnetism 1994. Programme and Abstracts. - Warsaw. Poland. - 1994. - p. 465.
8. Бабич М.Г., Дашевський М.М., Захаренко М.І., Рево С.Л., Наконечна О.І. Особливості структурної релаксації в АМС типу "метал - металоїд" // XII республіканська школа-семінар "Спектроскопія молекул та кристалів". Тези доповідей. - Київ. - 1995. - с. 72.
9. Захаренко М.І., Наконечна О.І., Рево С.Л., Поперенко Л.В., Валюх І.А. Оптичні та магнітні властивості АМС на основі Ti // XII республіканська школа-семінар "Спектроскопія молекул та кристалів". Тези доповідей. - Київ. - 1995. - с. 78.
10. Babich N.G., Nakonechna O.I., Tsvetkova T.M., Zakharenko N.I. On magnetism nature of Ni-based amorphous alloys // The 4th European Conference on Advanced Materials and Processes. Euromat '95. - Italy. - 1995. - G3.1. - p. 41.
11. Бабич Н.Г., Захаренко Н.И., Наконечная О.И., Рево С.Л., Поперенко Л.В., Сущенко С.А. Оптический и магнитометрический контроль качества вакуумных покрытий из быстрозакаленного сплава Ni-P, полученных при различных условиях осаждения // Межотраслевой научно - практический семинар с участием зарубежных специалистов "Вакуумная металлзация". Тезисы докладов. - Харьков. - 1996. - с. 75.
12. Zakharenko N.I., Babich N.G., Nakonechna O.I., Zuschenko S.A. On magnetic inhomogeneities in Ni-P ribbons quenched at different cooling rate // The 9th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials. - Slovakia. - 1996. - B.40. - p. 144.

Ця робота була частково підтримана Міжнародною Соросівською програмою підтримки освіти в галузі точних наук (ISSEP), грант PSU062074.

**О.И. Наконечная. Закономерности перехода аморфное состояние - кристалл и магнитное состояние атомов переходных металлов в аморфных сплавах на основе Ti и Ni.**

Реферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 - физика металлов, Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1996 г.

Защищается 12 научных работ, в которых проанализированы температурные зависимости магнитной восприимчивости аморфных металлических сплавов (АМС) типа переходной металл - металлоид (ПМ-М) и ПМ1-ПМ2 на основе Ti и Ni. Показано, что магнитное состояние атомов Ni, Fe, Co в исследованных сплавах соответствует значениям эффективного магнитного момента, которые значительно меньше соответствующих параметров для кристаллических аналогов ( $< 0.4 \mu_B$ ). Это обусловлено эффектом замораживания их спиновых моментов вследствие топологического и химического разупорядочения. Сделан вывод, что термостабильность исследованных АМС, определяется, главным образом, электронным критерием Нагеля-Таука. Методом термо-э.д.с. изучены процессы структурной релаксации АМС на основе Ti и Ni. Отмечается, что структурная релаксация является многостадийным процессом, каждая стадия которого характеризуется собственным значением энергии активации и связана с миграцией изолированных атомов ПМ и атомных комплексов ПМ-М.

**O.I. Nakonechna. The regularities of transformation from amorphous to crystalline state and magnetic state of transition metal atoms in Ti and Ni based amorphous alloys.**

Thesis for the degree of Candidate of Science (Physics & Mathematics) is presented as manuscript specialized in metal physics - 01.04.13, Taras Shevchenko Kiev university, Kiev, 1996.

This thesis is based on 12 publications dealing with the studies of the temperature dependences of magnetic susceptibility of Ti and Ni based amorphous alloys. It is shown that transition metal (TM) alloys (Ni, Co, Fe) have a rather small value of magnetic moment ( $< 0.4 \mu_B$ ) due to the effect of spin moment quenching. The thermal stability of investigated alloys was found to be determined predominantly by the Nagel-Tauc electronic criterion. Structural relaxation processes have been studied using thermopower measurements. It was shown that the migration of TM atoms and TM-M complexes are two processes that define the main features of structural relaxation in the investigated alloys.

**Ключові слова:** аморфні металічні сплави, магнітна сприйнятливість, магнітний момент, парамагнетизм Паулі, структурна релаксація, термостабільність.

*Handwritten signature*

---

Підписано до друку 17.12.96. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Офсетний друк.  
Ум. друк. арк. 1,4. Тираж 100 прим. Зам. 823д.

---

ДВІП Міннауки України, 252171, Київ, вул. Горького, 180.



439291

AB 36.544