

1. Cottrell R. M. J. United Patent Office, 3518427. 1970.
2. Bond W. L. Duggay M. A., Rentzepis P. M. Appl. Phys. Lett., 10. 216 (1967).
3. Kolpakov A. V., Kuzmin R. N., Ryabov V. M. J. Appl. Phys., 41. 3549 (1970).
4. Ростомян А. Г., Месропян М. А. А. с. 1390550. БИ. 1988, № 15.
5. Fingerland A. Acta cryst. A27. 230 (1971).
6. Ростомян А. М., Ростомян А. Г. Деп. в Арм. НИИНТИ, Е., 1987, № 21—Ар.
7. Vaarden J. A. Rev. Mod. Phys., 1967, v. 31, N. 1.
8. Ростомян А. Г. и др. Межвузовский сборник научных трудов. Е., 1987. Т. 8—9, с. 14—23.
9. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М., 1957, с. 518.
10. Shah S. M., Das Gupta K. J. Phys. Soc. Japan, 37, 1069 (1974).

ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՑԻԿԼԱՅԻՆ ՍԱՐՎՈՂ ՄՈՆՈԲՐՈՄԱՏՈՐՆԵՐ

Մ. Հ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Ա. Հ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ

Գիտարկված են սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ անդադարձումներով հատվող հետագծով քառանիստ ցիկլային սարվող մոնոբրոմատորները: Հաշվված են տարրեր թվով ցիկլերից հետո սիլիցիումի մոնոբրոմատորներում կազմավորված փնիերի մոնոբրոմատիկոթյան և զուգամիտիկոթյան աստիճանները: Պատրաստված են սիլիցիումի սարվող ցիկլային մոնոբրոմատորներ և կատարված են հաշվարկների արդյունքները հաստատող փորձեր:

TUNABLE CYCLIC X-RAY MONOCHROMATORS

M. H. MESROPYAN, A. H. ROSTOMYAN

Tunable cyclic four-block monochromators with intersecting trajectories and symmetric and asymmetric reflections are considered. The degrees of monochromatization and collimation of beams formed in silicon monochromators after different numbers of cycles are calculated. The tunable cyclic silicon monochromators were constructed and the results of experiments carried out with their help well agreed with calculations.

Изв. АН Армении, Физика, т. 26, вып. 2, 77—82 (1991)

УДК 537.548.734.538.22

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ, ОПТИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ, ДОПИРОВАННЫХ НАТРИЕМ

Э. Г. ШАРОЯН, М. В. СИМОНЯН, С. С. ТЕРЗЯН, В. Э. ШАРОЯН

Институт физических исследований АН Армении

(Поступила в редакцию 6 мая 1990 г.)

Для получения монокристаллов на основе металлофталочининов и щелочных металлов разработаны два метода. Исследованы оптические спектры и рентгенограммы поликристаллических образцов β -CoPc и проявляющих ферромагнитные свойства соединений, полученных при допировании β -CoPc натрием и при его термическом разложении соответственно.

Ранее мы сообщали о синтезе и исследованиях новых ферромагнитных материалов на основе органических (металлоорганических) соединений [1—3]. Соединения ряда металофталоцианинов MPc , где $M=Ni, Co, Fe, Mn$ и $Pc \equiv C_{32}H_{16}N_8$, допированные щелочными металлами Na, K, Rb и Cs , проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре и выше. В [1—3] ферромагнитные образцы получены в виде мелкодисперсных поликристаллических образцов и тонких пленок. Для изучения кристаллографической и магнитной структуры, для выяснения природы магнетизма в этих соединениях, в настоящей работе проведены некоторые исследования, ставящие перед собою цель получить ферромагнитные монокристаллы этих соединений и провести соответствующие рентгенографические измерения.

Для получения монокристаллов комплексов $[MPc-xNa]$ нами опробованы 2 метода. В 1-ом методе кристаллизация комплексов осуществлялась благодаря непрерывному потоку молекул MPc и атомов Na из газовой фазы. Мелкодисперсный поликристаллический MPc и ампула с металлическим Na помещались в трубку из пирекса диаметром 10 мм и длиной 20—40 см. Затем трубка откачивалась до давления 10^{-3} Торр, заполнялась аргоном до давления 150 Торр при комнатной температуре и отпаивалась. Ампула помещалась в ростовую установку, схема которой приведена на рис. 1. Она представляет собою двухзонную печь с регулируемым температурным режимом, позволяющим получать V-образные температурные распределения на расстоянии 4 см. Распределение температуры вдоль ампулы для двух разных режимов I и II представлены на рис. 1. Температурный режим поддерживался постоянным с точностью $\pm 5^\circ C$, продолжительность экспериментов 20—25 ч. В результате соконденсации паров MPc и Na получены:

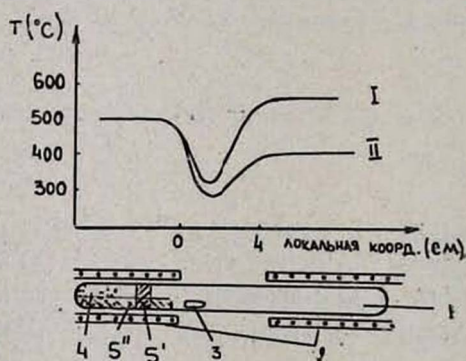


Рис. 1. Схема установки для получения монокристаллов $[MPc-Na]$ и распределения температуры вдоль ампулы: 1—пирексовая ампула, 2—нагреватели, 3—металлический натрий, 4—поликристаллический MPc , 5'—зона образования пленки, 5''—зона роста монокристаллов $[MPc-Na]$.

— пленки $[NiPc-Na]$ в зоне 5', при температурном режиме, описываемом кривой I.

— монокристаллы $[NiPc-Na]$, $[ZnPc-Na]$ в зоне 5'', при температурном режиме, описываемом кривой II.

Как пленки, так и монокристаллы имели зеленый цвет, характерный для этой модификации. Размеры монокристаллов $0,01 \times 0,1 \times 1$ мм³. Монокристаллы этой—«высокотемпературной» или «зеленой»—модификации, в частности [NiPc—Na], не обладали ферромагнитными свойствами и потому мы обратились к другому способу получения монокристаллов [MPc—xNa].

Второй метод заключается в допировании уже выращенных монокристаллов MPc парами щелочных металлов. Ампулы с металлическим Na и монокристаллами, вакуумированные до 10^{-3} — 10^{-4} Торр, помещались в установки, схема одной из которых показана на рис. 2.

Температурный градиент (рис. 2) позволяет исследовать процесс допирования при разных температурах монокристаллов MPc. Исследована зависимость магнитных и кристаллических свойств от температуры и времени допирования парами Na. Были проведены эксперименты с различными временами допирования: $t=40$ мин, 1 ч. и 1,5—2 ч.

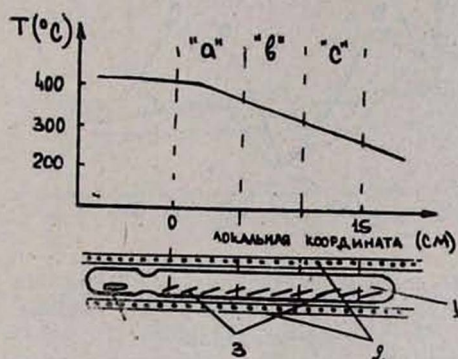


Рис. 2. Схема установки для допирования монокристаллов MPc парами натрия и распределение температуры вдоль ампулы. 1—пирексовая ампула, 2—нагреватель, 3—монокристаллы MPc, 4—металлический Na.

Установлено, что:

- при $T=270$ — 310°C (зона «с») допирование протекает очень медленно или практически отсутствует.
- при $T=320$ — 360°C (зона «в») происходит сильное разрушение монокристаллов. Кусочки разрушенных кристаллов обладают ферромагнитными свойствами начиная с $t=40$ мин.
- при $T=360$ — 410°C (зона «а») монокристаллы приобретают ферромагнитные свойства при $t \geq 40$ мин. Однако кристаллы становятся рыхлыми и чернеют в зависимости от времени допирования. В дебаграммах ферромагнитного [CoPc—xNa], полученного допированием монокристалла CoPc при $T=400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч., видны пики с $2\theta=30,0$; $30,96$; $35,81$; $44,78^\circ$. Очевидно, что при больших степенях допирования имеет место разрушение монокристаллов MPc и превращение их в поликристаллы комплексов.

Перейдем к оптическим и рентгенографическим исследованиям, которые проведены с поликристаллическими образцами.

Для проведения оптических измерений образцы исследуемых соединений разбавлялись в вазелине и наносились в виде пленок на оптические стекла. Спектры сняты на спектрометре «Хитачи» в интервале длин волн 200—900 нм. На рис. 3 приведены спектры исходного β -CoPc—кривая 1 и образцов [CoPc-xNa], полученных после допирования β -CoPc при $T \approx 400^\circ\text{C}$ в течение 40 и 60 мин—кривые 2 и 3 соответственно. Полосы поглощения Q, B, N, L на кривой 1 обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ электронными переходами фталоцианинового кольца и хорошо совпадают с литературными данными [4, 5]. Измененные спектры после допирования можно соотнести к моно- и дианионам CoPc соответственно [5]. Из сопоставления магнитных и оптических характеристик делается заключение, что образцы [CoPc-xNa] приобретают ферромагнитные свойства при $x \geq 1$.

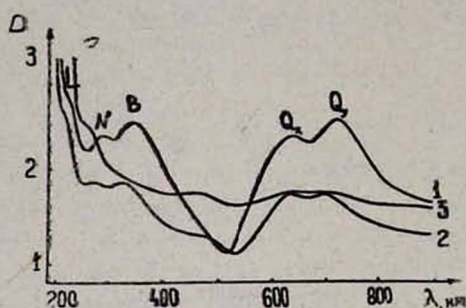


Рис. 3. Оптические спектры поглощения β -CoPc—кривая 1 и [CoPc—Na]—кривые 2 и 3 соответствуют временам допирования 40 и 60 мин соответственно.

Рентгенограммы получены на установке ДРОН-3 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. На рис. 4 представлены дифрактограммы 3-х образцов: 1-ая—относится к поликристаллическому CoPc β -модификации, дифрактограммы 2 и 3 относятся к образцам, которые проявляют ферромагнитные свойства. Кривая 2 соответствует образцу [CoPc-xNa], полученному в результате допирования исходного β -CoPc натрием в течение 2 часов при $T_{\text{CoPc}} = 400^\circ\text{C}$. Кривая 3—дифрактограмма β -CoPc после пиролиза. Термическое разложение β -CoPc осуществлялось при температурах $570\text{--}590^\circ\text{C}$ в течение 4—6 часов. Пиролиз проходил в атмосфере аргона, который в течение времени вытеснялся воздухом. На дифрактограмме 3 полностью отсутствуют характерные пики β -CoPc. Проявленные дифракционные пики с $2\theta = 43,4; 44,3; 51,6^\circ$ в точности совпадают с наиболее интенсивными пиками металлического кобальта кубической и гексагональной модификации. Таким образом, наряду с термическим разложением β -CoPc, имеет место объединение атомов Co в кристаллиты, линейные размеры которых (исходя из анализа ширины линий дифрактограмм [6]) не менее чем $10^4 \text{ \AA}$.

Из сравнения кривых 1 и 2 рис. 4 следует, что все основные пики исходного β -CoPc наблюдаются и в [CoPc-xNa], однако они заметно уширены, особенно пики, характеризующие дальний порядок (малые θ). Это уширение, по-видимому, обусловлено разупорядочивающим воздей-

ствием ионов Na в кристаллической решетке $\beta-CoPc$. На дифрактограмме 2 ясно видны два достаточно интенсивных новых пика с $2\theta = 41,5; 37,8^\circ$, которые не наблюдаются в исходном $\beta-CoPc$ и которые указывают на формирование новой кристаллической решетки соединения $[MPc-xNa]$. На дифрактограмме 2 отсутствуют линии металлического кобальта. Это значит, что в ферромагнитных образцах $[CoPc-xNa]$ либо нет кристаллитов металлического кобальта, либо если они есть, то их размеры меньше, чем разрешающая способность установки (менее $100 \text{ \AA}$). Из этого факта следует важное заключение, касающееся природы ферромагнетизма этих соединений.

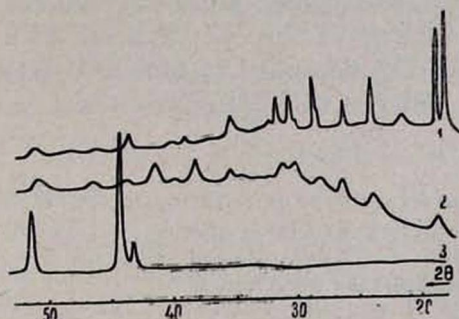


Рис. 4. Дифрактограммы исходного $\beta-CoPc$ (кривая 1), после допирования Na (2), после термического разложения—(3).

Известно, что гистерезис кривых намагничивания ферромагнитных соединений обусловлен ферромагнитными доменами и изменениями их размеров и ориентацией в процесс намагничивания и размагничивания. Минимальные линейные размеры доменов металлического $Co \sim 200 \text{ \AA}$ [7, 8], а частицы Co с размерами меньше $100 \text{ \AA}$ являются суперпарамагнетиками, в которых гистерезис отсутствует. Наблюдение гистерезиса в образцах $[CoPc-xNa]$ [2, 3] с одной стороны и отсутствие кристаллитов металлического Co с размерами более $100 \text{ \AA}$ с другой, приводит к выводу, что ферромагнетизм исследуемых образцов обусловлен структурой органического соединения, а не кристаллитами металла. Другие экспериментальные факты, подтверждающие этот вывод, обсуждались ранее в работах [2, 3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян А. Р., Григорян Л. С., Шароян Э. Г. Авторские свидетельства СССР, №№ 1385583, 1385584, 1385585, 1385586 (1987).
2. Арутюнян А. Р., Григорян Л. С., Шароян Э. Г. Препринт ИФИ-87-126 (1987).
3. Harutunyan A. R., Grigoryan L. S., Sharoyan E. G. Materials Science 14, 121 (1988).
4. Gouterman M., Edwards L. J. Molec. Spectr. 33, 292 (1970).
5. Сидоров А. И. Ж. Структ. химии, 14, 255 (1973).
6. Рузаков А. А. Рентгенография металлов, ч. II, Москва, МИФИ, 1969, с. 63—117.
7. Петров Ю. И. Физика малых частиц, Изд. Наука, М., 1982, с. 160—214.
8. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. Изд. Наука, М., 1986, с. 314—332.

ՄԻԱՌՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ, ՆԱՏՐԻՈՒՄՈՎ ԴՈՊԻՐԱՑՎԱԾ
ՄԵՏԱԳԱՅՏԱԼՈՑԻՆԻՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ՀԻՄՆՎԱԾ ՖԵՐՐՈՄԱԳՆԵՏԱԿԱՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Է. Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ, Մ. Վ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ս. Ս. ԹԵՐԶՅԱՆ, Վ. Է. ՇԱՌՈՅԱՆ

Մշակված է երկու մեթոդ մետաղֆտալոցիանինների և ալկալիական մետաղների վրա հիմնված միարյուրեղների ստացման համար: Հետազոտված են β -CoPc-ի բազմաբյուրեղ նմուշների և ֆերրոմագնիսական հատկությունները ցուցաբերող միաբյուրեղների օպտիկական և ռենտգենյան սպեկտրները, որոնք ստացվում են β -CoPc-ի նատրիով դոպիրացման և ջերմային քայքայման ժամանակ համապատասխանաբար:

METHODS OF MONOCRYSTAL GROWTH. OPTICAL AND X-RAY STRUCTURE INVESTIGATIONS OF FERROMAGNETIC COMPOUNDS BASED ON SODIUM DOPED METALPHTALOCYANINE

E. G. SHAROYAN, M. V. SIMONYAN, S. S. TERZYAN, V. E. SHAROYAN

To obtain the monocrystals based on metalphtalocyanines and alkali metals, two methods were developed. Optical and X-ray spectra of samples of polycrystalline β -CoPc and of ferromagnetic compounds obtained at the doping of β -CoPc with sodium and at their thermal decomposition were studied.

Изв. АН Армении, Физика, т. 26, вып. 2, 82—87 (1991)

УДК 669.15'24'26:548.313.3:538.13

ТОНКАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ Ni_3Fe-Ni_3V

А. Д. ГЕЗАЛЯН, В. И. ГОМАНЬКОВ, Б. Н. ТРЕТЬЯКОВ, В. В. СУМИН

Институт прецизионных сплавов ЦНИИЧМ им. И. П. Бардина

(Поступила в редакцию 15 мая 1990 г.)

С помощью нейтроноструктурного анализа и измерений магнитной восприимчивости получены концентрационные зависимости параметров дальнего атомного порядка сверхструктур Ni_3Fe и Ni_3V , а также температур Кюри и «замерзания» спинового стекла. Установлено, что концентрационный структурный переход проходит по механизму зарождения и роста соответствующих упорядоченных фаз, а развитие ферромагнетизма начинается с образования кластерного спинового стекла из зародышей сверхструктуры Ni_3Fe .

Магнитные и механические свойства, а также электросопротивление сплавов разреза Ni_3Fe-Ni_3V изучались в работе [1] при Т-300 К с точки зрения возможного образования θ -фазы и ее влияния на свойства сплавов. Зарождение θ -фазы и переход к сверхструктуре Ni_3V наблюдались непосредственно нейтронографически [2] при широком концентрационном шаге и поэтому детали перехода, структурные и магнитные состоя-