

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  $\beta$ -CoPc-ի բազմաբյուրեղ նմուշների և ֆերրոմագնիսական հատկությունները ցուցաբերող միարյուրեղների օպտիկական և ռենտգենյան սպեկտրները, որոնք ստացվում են  $\beta$ -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  $\beta$ -CoPc and of ferromagnetic compounds obtained at the doping of  $\beta$ -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 свехструктуры  $Ni_3Fe$ .

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  $\theta$ -фазы и ее влияния на свойства сплавов. Зарождение  $\theta$ -фазы и переход к сверхструктуре  $Ni_3V$  наблюдались непосредственно нейтронографически [2] при широком концентрационном шаге и поэтому детали перехода, структурные и магнитные состоя-

ния сплавов в обеих работах остались не выясненными. Между тем, структурный переход  $Ni_3Fe-Ni_3V$  сопровождается ферро-парамагнитным переходом, при котором возможно образование спинового стекла. Отсюда возникает проблема влияния структурных состояний на магнитные. Поэтому в настоящей работе представлены результаты нейтронографических и магнитных исследований концентрационных превращений, как структурного, так и магнитного, в системе  $Ni_3Fe-Ni_3V$ .

Тонкая кристаллическая структура сплавов определена на нейтронном дифрактометре с длиной волны нейтронов  $\lambda=0,128$  нм. Малоугловое рассеяние нейтронов (МРН) изучено на дифрактометре с  $\lambda=0,236$  нм. Магнитные состояния сплавов установлены при измерении температурных зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi_{dc}$  [3].

Образцы прошли длительный ступенчатый отжиг, обеспечивающий высокие степени дальних порядков  $S$  обеих сверхструктур [4, 5]. Составы сплавов—на рисунках.

### Структурные состояния

Дальний атомный порядок  $Ni_3Fe$  обнаружен в сплавах [2] вплоть до  $c_v=10\%$ . Однако уже с  $c_v=8\%$  на нейтронограммах наблюдается уширение сверхструктурных отражений (100) и (110), а при  $c_v=12\%$  появляется ближний порядок типа  $Ni_3V$  (рис. 1). Нейтронограммы сплавов на рис. 1 показывают формирование дальнего порядка  $Ni_3V$  из ближнего. Аналогичные нейтронограммы получены от всех образцов. В свою очередь завышенная интенсивность отражения (002) при  $c_v=20,0\%$  свидетельствует о ближнем порядке  $Ni_3Fe$  в матрице  $\theta$ -фазы, который явно не наблюдается из-за близких амплитуд рассеяния нейтронов атомами  $Ni$  и  $Fe$ .

Соотношения интенсивностей отражений  $\gamma$ -(100),  $\theta$ -(002) и  $\theta$ -(011) (101) на рис. 1 указывают на сосуществование дальних порядков  $Ni_3Fe$  и  $Ni_3V$  в интервале составов  $14\% < c_v < 20\%$ . Сравнение этих соотношений с интенсивностями образца  $Ni_3V$  позволяет разделить интенсивности  $\gamma$ -(100) и  $\theta$ -(002) и оценить значения  $S$  обеих сверхструктур. Расчет величин  $S_T$  проводится в предположении, что атомы  $V$  замещают атомы  $Fe$  в упорядоченной ГЦК решетке [2]. В свою очередь, при определении  $S_0$  предполагается замещение в ГЦТ решетке  $Ni_3V$  атомов  $V$  атомами  $Fe$ .

Концентрационные зависимости  $S_T$  и  $S_0$  показаны на рис. 2. Плавное падение величин  $S_T$  свидетельствует о постепенном разрушении дальнего порядка  $Ni_3Fe$  атомами  $V$ . Уменьшение  $S_T$  обусловлено появлением зародышей упорядоченной ГЦТ решетки  $Ni_3V$ , при формировании которой во 2-ю координационную сферу вокруг атома  $V$  привлекается два атома  $Ni$  [2] и тем самым нарушается конфигурация  $Ni_3Fe$  по 2-й сфере. Возникновение зародышей  $\theta$ -фазы приводит к измельчению антифазных доменов и понижению  $S_T$ .

Однако в двухфазной области необходим учет объемных долей  $\gamma'$ -фазы  $V_T$ , которые можно оценить по отношению интенсивностей  $(I_{100} + I_{002})/I_{200}$ , лишь используя величины  $S_T$  и  $S_0$  и полагая  $V_T + V_c = 1$ . Значения  $S_0$  определяются независимо от  $S_T$  в двухфазной об-

ласти и практически не зависят от  $c_v$  (рис. 2). Тогда, задаваясь значениями  $S_\theta$  и  $S_\gamma$  при  $c = 15,0\%$ , находим концентрационную зависимость  $V_\gamma$  (рис. 2). Сопоставляя этот результат с измеренными температурами Кюри  $T_c$  на рис. 3(б) заключаем, что в двухфазной области состав  $\gamma'$ -фазы и величина  $S_\gamma$  почти не изменяются, но с ростом  $c_v$  уменьшается величина  $V_\gamma$ .

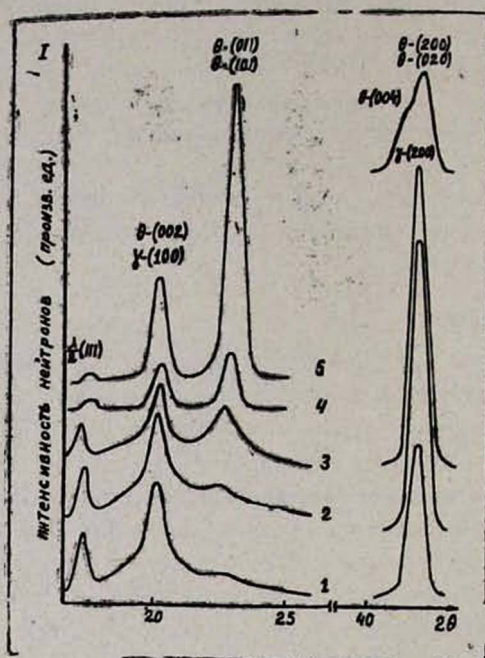


Рис. 1. Нейтрограммы отожженных сплавов  $Ni_3Fe \rightarrow Ni_3V$ : 1 —  $12,00\%$  V; 2 —  $14,00\%$  V; 3 —  $16,50\%$  V; 4 —  $18,00\%$  V; 5 —  $Ni_3V$ .

Структурная неоднородность сплавов, описанная в работе [2], усиливается в двухфазной области. Угловые зависимости интенсивностей МРН в интервале  $14 \leq c_v \leq 20\%$  измерены при  $T=300$  К и свидетельствуют только о структурной неоднородности сплавов. Концентрационная зависимость радиуса инерции  $R_g$  этих неоднородностей имеет максимум  $R_g = 3,5$  нм при  $c = 16,5\%$ , спадая до  $1,5$  нм на границах. По-видимому, эти неоднородности связаны с  $\gamma'$ -фазой, как показано ниже при определении магнитных состояний.

Таким образом, концентрационный структурный переход  $Ni_3Fe \rightarrow Ni_3V$  осуществляется как фазовый переход I-го рода по концентрации при зарождении и росте  $\theta$ -фазы в упорядоченной матрице  $Ni_3Fe$ . При этом имеется область составов, где обе упорядоченные фазы сосуществуют, а однофазные области существенно структурно неоднородны.

Данные рис. 2, а также результаты работ [5, 6] позволяют построить тройную диаграмму структурных состояний (рис. 3 а). Поскольку на последней ступени отжига сплавы отжигались при  $673$  К, представлен-

ная диаграмма близка этому температурному разрезу. Область сверхструктуры  $Ni_3Fe$  определена по пропорциональному уменьшению величины  $S_T$  за счет концентрационного разупорядочения в системе  $Ni-Fe$  [5].

Полученная диаграмма существенно отличается от диаграммы работы [7] областью сосуществования  $\gamma'$ - и  $\theta$ -фаз и уточнением границ упорядоченных областей.

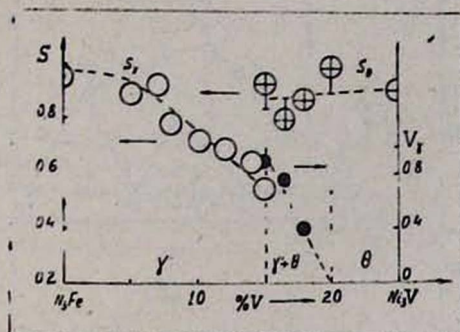


Рис. 2. Концентрационные зависимости:  
 $S_T$  —  $\circ$  —  $Ni_3Fe$ ;  $S_0$  —  $\oplus$  —  $Ni_3V$ ;  $V_T$  —  $\otimes$ .

#### Магнитные состояния:

Концентрационная зависимость  $T_c$  (рис. 3б) получена на основании измерений  $\chi_{ac}$ , аналогичных измерениям в работе [3]. В интервале  $7\% < c_v < 12\%$  значения  $T_c$  совпадают в пределах погрешности измерений с результатами работы [1].

Так как сверхструктура  $Ni_3V$  является паулиевским парамагнетиком, то одной из причин понижения величин  $T_c$  при росте  $c_v$  является рост количества и размеров структурных неоднородностей, формирующих сверхструктуру  $Ni_3V$  и разрушающих дальний ферромагнитный порядок. Другой причиной падения  $T_c$  является понижение магнитных моментов атомов  $Ni$ , находящихся в ближайшем соседстве с атомами  $V$  [8].

Учитывая тонкую кристаллическую структуру сплавов, предполагаем, что ниже  $T_c$  в ферромагнитной матрице сплава вкраплены области с паулиевским парамагнетизмом, размеры которых сопоставимы с размерами структурных неоднородностей. Выше  $T_c$  эти области существуют в матрице ланжевенновского парамагнетика.

В  $\gamma'+\theta$ -области небольшой рост  $T_c$  свидетельствует о незначительном изменении состава  $\gamma'$ -фазы. При этом ниже  $T_c$  сосуществуют ферромагнитная и паулиевская парамагнитная фазы, которые выше  $T_c$  представлены двумя парамагнитными фазами — ланжевенновской и паулиевской.

В двухфазной области обнаружено спиновое стекло, которое сопровождается концентрационным ферро-парамагнитным переходом (рис. 3б). Поскольку в данной системе трудно ожидать смешанное обменное взаимодействие между атомами, предполагается, что спиновое стекло образовано конечными ферромагнитными кластерами  $\gamma'$ -фазы, количество ко-

торой резко убывает (рис. 2). При взаимодействии этих феррокластеров между собой их магнитные моменты ниже температур «замерзания»  $T_f$  и  $T_g$  принимают статистическую ориентацию. Характер взаимодействий и образование кластерного спинового стекла рассмотрены теоретически в работе [9].

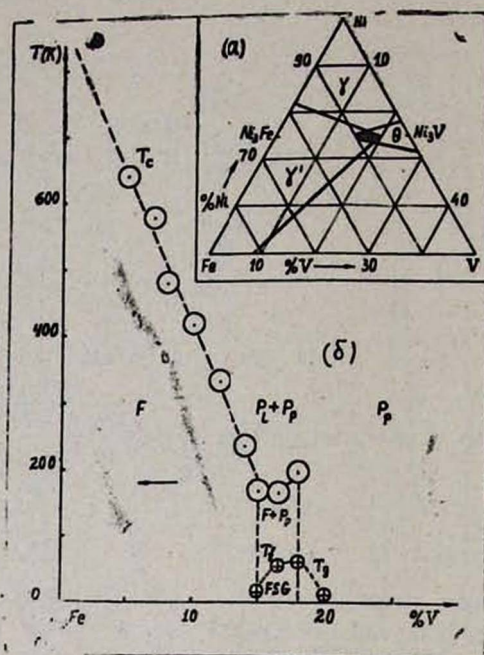


Рис. 3 а—Диаграмма структурных состояний отожженных сплавов. б—Диаграмма магнитных состояний:  $T_c$ —температура Кюри,  $T_g$  и  $T_f$ —температуры «замерзания» спинового стекла.

Таким образом, возникновение и развитие дальнего ферромагнитного порядка осуществляется путем зарождения и роста областей  $\gamma'$ -фазы в парамагнитной матрице в виде конечных феррокластеров. Критическая концентрация  $c_0$ , при которой образуется топологически бесконечный феррокластер с определенным значением  $T_c$ , лежит в интервале  $18,0\% \leq c_0 < 20,0\%$  и совпадает с концентрацией появления дальнего порядка  $Ni_3Fe$  (рис. 2). При  $c_v > c_0$  конечные феррокластеры ниже  $T_g$  образуют обычное кластерное спиновое стекло. Остатки конечных феррокластеров при  $c_v < c_0$  ниже  $T_f$  формируют возвратное спиновое стекло, которое сосуществует с дальним ферромагнитным порядком.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Саркисян Р. С., Селицкий Я. П., Сорокин М. Н. ФММ, 30, 47 (1970).
2. Гоманьков В. И. и др. ФММ, 33, 648 (1972).
3. Гоманьков В. И. и др. ЖЭТФ, 88, 1827 (1985).
4. Tanner L. E. Phys. state sol., 30, 685 (1968).
5. Гоманьков В. И. и др. Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов. Изд. наука, М., 1974, с. 153.

6. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, Госизд. Физ.-мат. лит., М., 1962, т. II, с. 55.
7. Саркисян Р. С., Селицкий Я. П. ФММ, 37, 832 (1974).
8. Гоманьков В. И., Пузей И. М. Проблемы магнетизма, Изд. Наука, М., 1972, с. 158.
9. Мицек А. И. ФММ, 64, 448 (1987).

# ՀԱՄԱՁՈՒՎԱԾՔՆԵՐԻ ՆՈՒՐԲ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԵՎ ՄԱԳՆԵՏԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԸ $Ni_2Fe-Ni_3V$ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻՈՆ ԱՆՑՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Ա. Զ. ԳՅՈԶԱԼՅԱՆ, Վ. Ի. ԳՈՄԱՆԿՈՎ, Բ. Ն. ՏՐԵՏՅԱԿՈՎ, Վ. Վ. ՍՈՒՄԻՆ

Նկարողությունները և մագնիսական ընկալունակության շաղկապը միջուկի ստացված են  $Ni_3Fe$  և  $Ni_3V$  զերկառուցվածքների հեռավոր ատոմական կարգի պարամետրերի կոնցենտրացիոն կախվածությունները և նաև Կլուրիի ու սպինային ապակու ռազման ջերմաստիճանները: Հաստատված է, որ կոնցենտրացիոն կառուցվածքային անցումը տեղի է ունենում համապատասխան կարգավորված ֆազերի ծննդի և աճի մեխանիզմով, իսկ ֆերրոմագնիսականության զարգացումը սկսվում է կլաստերային սպինային ապակու ձևավորումով  $Ni_3Fe$  զերկառուցվածքի ծնունդից:

## THIN CRYSTALLINE AND MAGNETIC STRUCTURES OF ALLOYS UNDER $Ni_3Fe-Ni_3V$ CONCENTRATION TRANSITION

A. J. GYOZALYAN, V. I. GOMAN'KOV, B. N. TRET'YAKOV,  
V. V. SUMIN

The parameters of atomic and magnetic ordering have been measured by means of neutron diffraction analysis and magnetic methods. The long range atomic orders of  $Ni_3Fe$  and  $Ni_3V$  superstructures, as well as the temperatures of Cuire and of spin glass "freezing" were obtained. It is shown, that the concentration structure transition is the first kind phase transition and the establishment of long range ferromagnetic order goes together with the formation of cluster spin glass. It was found out that the cluster spin glass was formed by the nucleus of an ordered phase of  $Ni_3Fe$  in paramagnetic matrix  $Ni_3V$ .

Изв. АН Армении, Физика, т. 26, вып. 2, 87—94 (1991)

УДК 533.521

## КОЛЕБАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЗВУКОВЫХ ВОЛН

М. А. АНТИНЯН, Г. А. ГАЛЕЧЯН, А. Р. МКРТЧЯН, Л. Б. ТАВАКАЛЯН

Институт прикладных проблем физики АН Армении

(Поступила в редакцию 5 сентября 1990 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования влияния звуковой волны на величину разрядного тока, вольтамперные характеристики в разряде азота и смесей  $N_2+Ar$  и  $N_2+He$ . Исследована зависимость разности фаз между колебаниями звука и разрядного тока от интенсивности звука.