

Ф. ГАЛЬПЕРИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 2 X 1950)

Экспериментально изучено пять ферромагнитных упорядоченных сплавов:  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  (с гранецентрированной кубической решеткой)  $\text{FeCo}$  (с объемноцентрированной кубической решеткой),  $\text{MnBi}$  и  $\text{CrTe}$  (с никельарсенидной решеткой). Первые два были выплавлены в высокочастотной индукционной печи в вакууме, прокованы в прутки, из которых после отжига в вакууме были изготовлены эллипсиды, затем закалены в воду для получения неупорядоченных состояний и в таком виде исследованы. После этого они отпускались с ряда температур, при которых выдерживались разное время с целью определения режима, необходимого для полного упорядочения; на всех этих стадиях термообработки измерялось намагничение.

Третий сплав был выплавлен в такой же печи под флюсом (молибденовое стекло) и разлит в цилиндры (ввиду того что он не куется), из которых после отжига были выточены эллипсоиды и далее, как описано выше. Последние два сплава были получены путем спекания в вакууме мелкодисперсных, хорошо поремешанных порошков, спрессованных в цилиндрики <sup>(1)</sup>. Эти цилиндрики нагревались до различных температур, при которых они выдерживались некоторое время; далее магнитным (измерялось намагничение и его зависимость от температуры спекания) и рентгеновским методом определялось, при какой оптимальной температуре спекания образуются лишь гомогенные упорядоченные структуры  $\text{MnBi}$  и  $\text{CrTe}$ . Получение последних оказалось нелегким делом, в особенности в случае  $\text{MnBi}$  \*. При других температурах спекания, наряду с ферромагнитной фазой  $\text{MnBi}$ , появляется еще парамагнитная фаза. Намагничение измерялось в соленоиде, в котором можно было получать поля до 8000 эрст., а парамагнитная восприимчивость — на несколько видоизмененной установке Сексмита <sup>(3,1)</sup> \*\*.

Автором был предложен и другой метод (измерение парамагнитной восприимчивости) определения температуры образования ферромагнитных сплавов из неферромагнитных компонентов. Состоит он в следующем (на примере  $\text{MnBi}$ ).

В ампулу, подвешенную между полюсами электромагнита парамагнитной установки, помещена смесь порошков  $\text{Mn}$  и  $\text{Bi}$  (с концентрацией 50 ат. %). Восприимчивость смеси при комнатной температуре складывается из восприимчивости марганца (парамагнетик) и висмута (диамагнетик) и поэтому, естественно, она меньше, чем у марганца.

\* В частности, Тильману <sup>(2)</sup> оно не удалось.

\*\* Измерения проводились совместно с Т. Перекальной.

Как видно из рис. 1, восприимчивость смеси при повышении температуры до  $200^\circ$  не меняется и только выше этой температуры начинает слабо расти. При температуре около  $315^\circ$  этот рост становится очень быстрым, восприимчивость достигает огромной величины, измерить которую на парамагнитной установке уже не удастся, что говорит о появлении при этом ферромагнетика  $MnVi$ ; определенная указанными выше методами оптимальная температура спекания оказалась также равной  $315^\circ$ . При дальнейшем нагревании восприимчивость сначала резко падает, а затем при температуре, несколько большей, чем  $400^\circ$ , начинает расти по прямолинейному закону. Пунктиром на рис. 1 показано, какой ход имела бы кривая, если бы не шло образова-

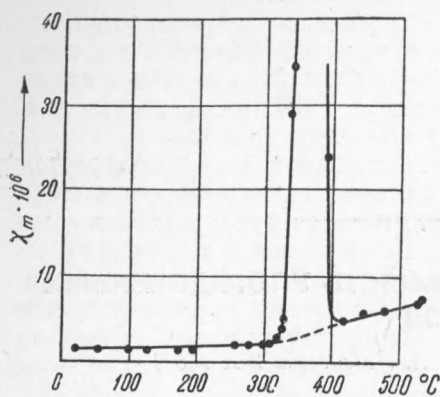


Рис. 1

ние ферромагнитных кристаллов  $MnVi$ .

На рис. 2 дан в более крупном масштабе второй участок этой кривой (начиная с  $400^\circ$ ) и обратный ее ход при охлаждении. Заметим еще, что описанным методом можно также определить точку Кюри. Ей соответствует резкое возрастание восприимчивости при охлаждении (рис. 2). Для  $MnVi$  она оказалась равной около  $350^\circ$ . Такое же значение она имеет, если ее определить совершенно другим методом — из температурной зависимости намагничения. Таким образом, предложенный нами метод оказывается полезным для рассмотренных целей\*.

Экспериментальные значения намагничения упомянутых сплавов были пересчитаны на соответствующие им атомные магнитные моменты, с которыми были сравнены моменты, вычисленные по формулам Ф. Гальперина (4).

Атомные магнитные моменты  $m_{уп}$  упорядоченных ферромагнитных бинарных сплавов, состоящих из компонентов А, В с атомными концентрациями  $C_A, C_B, \dots$ , могут быть вычислены по формуле:

$$m_{уп} = M_{0,A}C_A - M_{0,AB}C_{AB} + M_{0,B}C_B; \quad (1)$$

$$M_{0,A} = 2m_{0,A} + K_{d,AA}(d_{AA} - D_A) \pm K_{a,AA}(a_{AA} - D_A). \quad (1^1)$$

$$M_{0,AB} = 1,28(\sigma' + ZC_B)(I_{AB} - D_{AB}); \quad (1^2)$$

$$M_{0,B} = \pm m_{0,B}; \quad D_{AB} = \frac{D_A + D_B}{2}; \quad C_{AB} = \frac{C_A + C_B}{2}. \quad (1^3)$$

\* Он оказался весьма плодотворным также для изучения фазовых превращений и процессов упорядочения в парамагнитных сплавах. В частности, этим методом недавно нами было обнаружено упорядочение в марганец-кобальтовых сплавах, предсказанное автором еще в 1947 г.

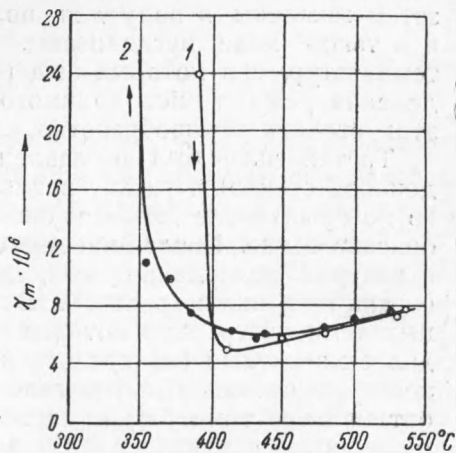


Рис. 2. 1 — нагрев, 2 — охлаждение

$M_0, A$  — атомный магнитный момент, который имел бы компонент  $A$  при условии, что его атомы занимают все места в решетке сплава, сохраняя существующие в ней (решетке) межатомные расстояния. Для переходных металлов  $m_0 = 10 - n$  ( $n$  — число валентных электронов в изолированном атоме металла). Индексы  $A, B$  внизу у какой-нибудь величины указывают на ее принадлежность к компонентам  $A, B$ .  $d_{AA} (a_A)$  — расстояние между атомом компонента  $A$  и его ближайшими (следующими по дальности) соседями в кристаллической решетке сплава, удовлетворяющей упомянутому условию (все ее места заняты атомами компонента  $A$ ).  $K_{d, AA} (K_{a, AA}) = 0,6416 Z_d (Z_a)$ , где  $Z_d (Z_a)$  — число соседей, находящихся на расстоянии  $d_{AA} (a_{AA})$  от атома компонента  $A$ .  $l_{AB}$  — расстояние между атомом компонента  $A$  и его ближайшими иносортными соседями в решетке сплава.  $K_{l, AB} = 0,6416 Z_l$ , где  $Z_l$  — число иносортных соседей, находящихся на расстоянии  $l_{AB}$  от атома компонента  $A$ .

$Z = Z_d + Z_l + Z_a + \dots$  представляет собою полное число ближайших соседей; для гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток оно равно, соответственно, 12 и 14. Для полно-

Таблица 1

Атомные магнитные моменты упорядоченных сплавов

Упорядоченный сплав	Ni <sub>3</sub> Mn	Ni <sub>3</sub> Fe	FeCo	MnBi	CrTe
Тип решетки	A1	A1	A2	NiAs	NiAs
$C_A$	0,75	0,75	0,50	0,50	0,50
$C_B$	0,25	0,25	0,50	0,50	0,50
$n_A; m_{0,A}$	10; 0	10; 0	8; 2	7; 0	6; 0
$n_B; m_{0,B}$	7; 0	8; 2	9; 1		
Наименьшее межатомное расстояние	2,543	2,508	2,485	3,035(2)* 4,260(6)*	3,08(2)* 3,952(6)*
$d_{AA}$					
$Z_d$	8	8	8	2; 6	2; 6
$K_{d, AA} = 0,6416 Z_d$	5,13	5,13	5,13	1,28(2)* 3,85(6)*	1,28(2)* 3,85(6)*
Наименьшее межатомное расстояние	2,543 <sup>(5)</sup>	2,508 <sup>(6)</sup>	2,868 <sup>(7)</sup>	2,85 <sup>(2)</sup>	2,769 <sup>(1)</sup>
$a_{AA}$					
$Z_a$	4	4	6	6	6
$K_{a, AA} = 0,6416 Z_a$	2,56	2,56	3,85	3,85	3,85
$D_A$	2,41	2,41	2,73	2,86	3,06
$D_B$	2,86	2,73	2,54	—	—
$D_{AB} = \frac{D_A + D_B}{2}$	2,635	2,57	2,635	—	—
Наименьшее межатомное расстояние	2,543	2,508	2,485	—	—
$l_{AB}$					
Число соседей атома на расстоянии $l_{AB}$	4	4	8	—	—
$K_{l, AB} = 0,6416 Z_l$	2,56	2,56	5,13	—	—
$m_{уп}$ , выч.	1,0	1,22	2,37	2,83	2,29
$m_{уп}$ , опытно.	0,9 <sup>(8)</sup>	1,2 <sup>(10)</sup>	2,35 <sup>(7)</sup>	2,74 (автор)	2,40 <sup>(11)</sup>
	1,0 <sup>(9)</sup>	1,2 (автор)	2,36 (автор)	3,13 <sup>(8)**</sup>	2,44 <sup>(4)</sup>
$m_{уп} - m_{неуп}$ , выч.	0,81	0,04	0,10	—	—
$m_{уп} - m_{неуп}$ , опытно.	0,82 (автор)	0,05 (автор)	0,10 <sup>(7)</sup>	—	—
			0,11 (автор)		

\* В скобках указано число соседей на таком расстоянии.

\*\* Тильман сам считает, что его данным нельзя придавать большого значения.

стью упорядоченного сплава  $\sigma = 1$ , а для полностью неупорядоченного  $\sigma = 0$ . Знак минус перед последним членом в (1<sup>1</sup>) берется при  $a_{AA} > D_A$ ; знак плюс — в противном случае, если  $m_{,A} > 0$ ; если же  $m_{0,A} = 0$ , то наоборот. Знак плюс перед  $m_{0,B}$  в (1<sup>3</sup>) соответствует компоненту В, ферромагнитному в чистом виде, а знак минус — неферромагнитному в чистом виде.

Известно, что некоторые переходные металлы, парамагнитные в чистом виде, ферромагнитны в сплавах (как марганец в  $Ni_3Mn$ ), т. е.: а) будучи растворимым В в сплаве с ферромагнитным растворителем А они до определенных своих концентраций повышают момент последнего (как марганец в никеле, платина в железе и т. д.); б) будучи вторым компонентом В в упорядоченном сплаве с ферромагнитной основой А они придают ему (сплаву) более высокий момент, чем у неупорядоченного сплава (как марганец в  $Ni_3Mn$ ), и, наконец, в) они сами являются основой А ферромагнитных упорядоченных фаз или химических соединений из неферромагнитных в чистом виде компонентов (как марганец в  $MnBi$  или  $Mn_4N$ , хром в  $CrTe$  и т. д.). Нами было показано (1<sup>2</sup>), что в таких случаях  $m_0$  для рассматриваемых металлов равно нулю, т. е. в случаях а) и б)  $m_{0,B} = 0$ , а в случае в)  $m_{0,A} = 0$ .

Отсюда следует, что если компонент В, парамагнитный в чистом виде, ферромагнитен в упорядоченном сплаве ( $m_{,B} = 0$ ), а в неупорядоченном сплаве парамагнитен ( $m_{,B} \neq 0$ ), то момент  $m_{уп}$  должен отличаться от момента  $m_{неуп}$  на величину  $m_{0,B}C_B$ ; кроме того, еще на разность между значениями второго члена в (1), вызванную тем, что для упорядоченного сплава  $\sigma = 1$ , а для неупорядоченного  $\sigma = 0$ . Итак,

$$m_{уп} - m_{неуп} = m_{0,B}C_B - 0,6416(I_{AB} - D_{AB}), \quad (1^4)$$

где  $m_{0,B}$  теперь уже равно, по определению,  $10 - n$ , а не нулю для металлов парамагнитных в чистом виде и нулю для ферромагнитных в чистом виде.

В табл. 1 приводятся данные для вычисления атомных магнитных моментов упорядоченных и неупорядоченных сплавов по формулам Гальперина. Вычисленные и опытные значения находятся в удовлетворительном согласии.

Поступило  
27 IX 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. Гальперин и Т. Перекалина, ДАН, **69**, 19 (1949). <sup>2</sup> K. Thielmann, Ann. d. Phys., **37**, 41 (1940). <sup>3</sup> W. Sucksmith and R. Pearce, Proc. Roy. Soc., **167**, 189 (1938). <sup>4</sup> Ф. Гальперин, Изв. АН СССР, сер. физич., **13**, 574 (1949). <sup>5</sup> R. Forrer, Journ. de Phys. et le Rad., **4**, 109 (1933). <sup>6</sup> A. Bradley, A. Jay and A. Taylor, Phil. Mag., **23**, 545 (1933). <sup>7</sup> M. Fine and W. Ellis, Metals Technology, No. 2 (1948). <sup>8</sup> А. Комар и Н. Волкенштейн, ЖЭТФ, **11**, 711 (1941). <sup>9</sup> Ф. Гальперин и Т. Перекалина, ЖЭТФ, **20**, 73 (1950). <sup>10</sup> E. M. Grabbe, Phys. Rev., **57**, 728 (1940). <sup>11</sup> M. Guiland, C. R., **222**, 386, 1224 (1946). <sup>12</sup> Ф. Гальперин, ДАН, **75**, № 4 (1950).