

539.213.32

АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ**И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин**

(Воронежский политехнический институт)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	75
2. Структура аморфных металлических сплавов (АМС)	76
2.1. Модельные представления структуры АМС. 2.2. Дефекты структуры АМС.	
2.3. Структурная релаксация.	
3. Упругие и неупругие свойства	84
3.1. Упругие свойства АМС. 3.2. Неупругие свойства АМС.	
4. Магнитные свойства	89
4.1. Влияние неупорядоченного расположения атомов на ферромагнитные свойства. 4.2. Спиновые стекла. 4.3. Магнитоупругие явления в аморфных сплавах.	
5. Заключение. Возможные пути использования АМС	105
Список литературы	107

1. Введение. В настоящее время внимание значительного числа ученых привлечено к изучению структуры и свойств неупорядоченных конденсированных сред. Важность и необходимость изучения таких сред отражены Дж. Займаном [1] в следующих словах: «...**Неупорядоченные** фазы конденсированных сред — сталь и стекло, земля и вода, пусть и без остальных стихий, огня и воздуха,— встречаются несравненно чаще и в практическом отношении никак не менее важны, чем идеализированные монокристаллы, которыми не столь давно только и занималась физика твердого тела». К неупорядоченным конденсированным средам относятся твердые тела со стеклообразной структурой, в частности аморфные металлические сплавы (АМС), структура и свойства которых интенсивно изучаются.

Почему возник интерес к АМС? Прежде всего потому, что металлические сплавы с ближним порядком расположения атомов являются очень интересными объектами и расширяют наши знания по физике конденсированных сред. С практической точки зрения повышенный интерес к АМС обусловлен сочетанием в них уникальных физических свойств. Так, некоторые АМС из ферромагнитных компонентов являются магнитомягкими материалами, с характеристиками, лучшими, чем у пермалоев, и одновременно механически прочными, как высокотвердые стали. Температурный коэффициент электрического сопротивления АМС может быть близок к нулю в широком интервале температур, а коррозионные свойства аморфных сплавов на основе железа с меньшими добавками хрома значительно выше, чем у нержавеющей стали в кристаллическом состоянии.

Более шестидесяти лет назад А. И. Шальников был первым, кто получил аморфные металлические слои и использовал их для изучения сверхпроводимости в неупорядоченных структурах [2—3]. Исследования структуры сплавов, формирующейся в условиях высоких скоростей

охлаждения, были продолжены в СССР в начале 50-х годов, результатом которых явился выход монографии [4]. Однако более быстрое развитие исследований АМС в мире началось после публикации статьи Дювеза и др. [5]. В настоящее время известно значительное число двойных, тройных и многокомпонентных систем АМС. В общем случае всю совокупность АМС делят на две большие группы: металл — металл и металл — металлоид. Первую группу составляют сплавы переходных и благородных металлов (Fe, Co, Ni, Re, Ti, Pd и др.) с металлоидами (B, C, P, Si, Ge), атомное содержание которых составляет 15—25%. Во вторую группу входят сплавы: а) переходных металлов друг с другом (например, Nb—Ni, Zr—Pd и др.); б) простых металлов друг с другом (Mg—Zn, Mg—Cu и др.); в) простых металлов с переходными (Ti—Be, Zr—Be и др.); г) простых металлов с редкоземельными (La—Al, La—Be и др.); д) переходных металлов с редкоземельными (Gd—Co, Tb—Co и др.). Кроме бинарных сплавов, из этих же элементов могут быть образованы многочисленные многокомпонентные аморфные сплавы.

Определенную роль в увеличении исследований АМС сыграл прогресс в технологии получения этого класса твердых тел. В настоящее время известно большое число различных методов получения сплавов с аморфной структурой, которые удобно разделить на три большие группы согласно исходному агрегатному состоянию, из которого получают АМС: методы получения из газообразного, жидкого и твердого кристаллического состояний. Первую группу составляют широко известные методы вакуумного испарения и конденсации, катодного распыления, газотермического напыления и др. Во вторую группу следует отнести разнообразные методы закалки из жидкого состояния, электролитическое и химическое осаждение из расплава, лазерное стеклование и др. К третьей группе относятся способы перевода кристаллических твердых тел в аморфное состояние путем ионной имплантации и нейтронного облучения, механического воздействия и давления, а также вследствие активации твердофазных реакций.

Целью данной работы является краткий обзор современного состояния изучения структуры и ее влияния на некоторые физические свойства АМС, обобщение полученных результатов по исследованию данного класса твердых тел и рассмотрение неизученных вопросов и проблем.

2. Структура аморфных металлических сплавов. Пространственный порядок расположения атомов в аморфной структуре принято называть топологическим или конфигурационным, а упорядоченное распределение разнородных атомов в двух- и многокомпонентных системах — химическим или композиционным. Основными «прямыми» методами исследования структуры аморфных веществ являются дифракция рентгеновских лучей, электронов и нейтронов [6—7], а также метод протяженной тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (EXAFS, или ТСПП) [8]. Параметры ближнего порядка (межатомное расстояние, координационное число) определяются из анализа функций радиального распределения (ФРР) атомов $4\pi r^2\rho(r)$, которые вычисляются методом интегрального фурье-преобразования экспериментальных данных (здесь r — расстояние и ρ — плотность). Для анализа структуры АМС применяются также косвенные методы, например, ядерный магнитный резонанс, ядерный γ -резонанс и другие.

При изучении аморфных структур существуют определенные трудности в понимании и интерпретации экспериментальных данных, поскольку ФРР дают лишь одномерное отображение реальной трехмерной структуры. Этот недостаток вызывает необходимость построения структурных моделей и сравнения теоретически рассчитанных параметров с экспериментальными. Однако выбор той или иной модели также затруд-

нителен, поскольку рассчитанные параметры структуры на основе этих моделей дают одинаковые результаты, что затрудняет однозначную трактовку топологического расположения атомов АМС. В настоящее время кроме оригинальных экспериментальных работ по изучению структуры АМС опубликовано большое число обзоров и монографий, касающихся главным образом дифракционных методов исследования [9—12] и моделирования структуры [13—15]. Экспериментальные данные довольно подробно рассмотрены в [9], и мы лишь кратко изложим основные результаты.

1. Функции радиального распределения атомов АМС имеют несколько размытых максимумов и характеризуются расщеплением второго пика на два, один из которых более сильный, с отношением расстояний к первому пику $r_2/r_1 = 1,63—1,67$ и $r'_2/r_1 = 1,87—1,93$. Первое отношение является близким к среднему значению для атомов, расположенных в вершинах двух тетраэдров с общим основанием, в то время как отношение r'_2/r_1 приближается к расстоянию $2d$ для трех коллинеарных атомов, где d — диаметр атома.

2. Соотношение между подпиками второго расщепленного пика зависит от состава сплава. Например, в АМС Fe—Вс с увеличением концентрации металлоида более высокий первый подпик становится более низким, что свидетельствует об изменении параметров ближнего порядка в системе с различным содержанием компонентов.

3. Для систем металл — металлоид атомы металла группируются вокруг металлоидных атомов.

2.1. Модельные представления структуры АМС. Существующие методы моделирования можно разделить на три большие группы в соответствии со структурным состоянием материала, из которого исходят при моделировании, т. е. газообразного, жидкого и твердого. Модели, основанные на построении аморфной структуры из твердого кристаллического и газообразного состояний, представляют собой топологические модели в виде многогранников с атомами при вершинах. Первую группу этих моделей составляют «микрорекристаллические» с ближним порядком, характерным для соответствующих кристаллических решеток. В последние годы в «микрорекристаллические» модели вводятся представления о нарушении дальнего порядка вследствие особой атомной координации (модель координационных полиэдров Гаскелла [16—17]), или за счет введения трехмерной сетки дислокаций и дисклинаций высокой плотности [18—20].

Вторую группу топологических моделей составляют «кластерные», которые подобны микрорекристаллическим, но в качестве основных структурных единиц в них выступают некристаллографические упорядоченные микрокластеры атомов [21, 22], играющие такую же роль, как микрорекристаллики. На рис. 1 приведены две из возможных структурных единиц этой группы [21, 23]: тринадцатиатомный икосаэдр и пентагональный додекаэдр — так называемый «аморфон», характерной особенностью которых является наличие оси симметрии пятого порядка. Интерес к этой группе моделей в последнее время возрос вследствие открытия нового класса материалов — квазикристаллов с икосаэдрической упаковкой атомов [24, 25].

Третью группу топологических моделей АМС составляют модели, основанные на совокупности случайных плотных упаковок жестких и мягких сфер [26—31]. Применительно к ковалентным и оксидным стеклам разновидностью случайной упаковки атомов является модель непрерывной случайной сетки [32]. Все модели этой группы характеризуются совокупностью равных по размеру сфер (или сфер двух размеров),

случайно упакованных и релаксированных до наибольшей плотности. Они различаются правилами упаковки, потенциалом взаимодействия, методикой релаксации и т. д. В конфигурациях случайных плотных упаковок можно выделить структурные элементы как кристаллографических, так и некристаллографических упаковок, что хорошо видно на примере многогранников Бернала [26] (рис. 2).

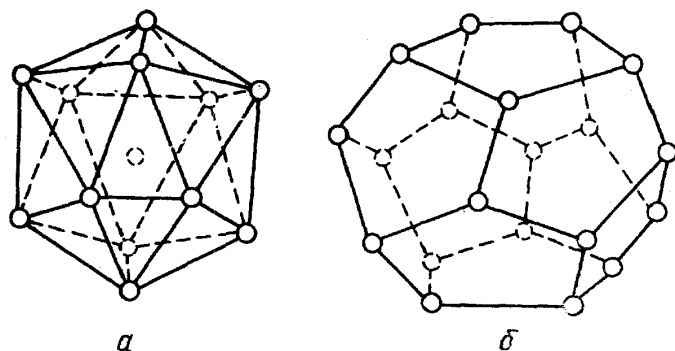


Рис. 1. 13-атомный икосаэдр (а) и пентагональный додекаэдр (б)

Модели, основанные на построении структуры из жидкого состояния, строят с помощью ЭВМ путем «быстрого охлаждения» конфигураций, свойственных жидкости. При этом анализ структуры, в отличие от топологических моделей, обычно проводят с помощью полиэдров Вороного, в которых атомы располагаются не в вершинах, а внутри полиэдра. Тем не менее форма этого многогранника сохраняет характерные

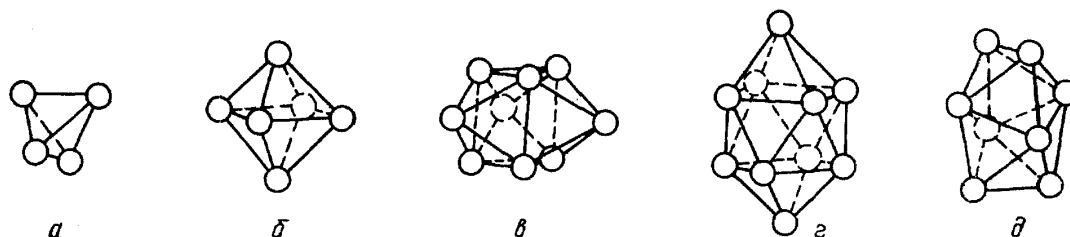


Рис. 2. Конфигурации атомов в плотных упаковках по Берналу. а — Тетраэдр. б — Октаэдр. в — Тригональная призма. г — Архимедова антипризма. д — Тетрагональный додекаэдр

элементы симметрии в расположении атомов. Статистико-геометрический анализ структуры аморфных сплавов металл — металлоид показал [33], что координация вокруг атомов металла представлена искаженными икосаэдрами, а вокруг атомов металлоида — наиболее энергетически выгодными структурными формами (искаженными октаэдром, тригональной призмой, додекаэдром). Для всей совокупности многогранников Вороного предложены обобщенные индексы [34—35], позволяющие классифицировать структуры с ближним порядком в расположении атомов. Более подробно методы моделирования и модели структуры аморфных сплавов рассмотрены в монографиях [14—15].

Анализ предложенных в настоящее время структурных моделей показывает, что они во многом подобны. Сходство между микрокристаллической и кластерной моделями заключается в предположении существования некоторых структурных единиц, которые, однако, различны по топологии. В случае микрокристаллической модели — это кристаллографические многогранники, а в случае кластерной модели — некристаллографические икосаэдры. Общим элементом для всех топологических моделей является также тетраэдрическая пора. Полиэдры Вороного, полученные при моделировании методом молекулярной динамики из жидкого состояния, также представляют собой искаженные многогран-

ники, подобные некоторым топологическим моделям, и отображают их симметрию. Это подобие, присутствие в аморфной структуре осей пятого порядка, указывают на то, что в основном мы правильно понимаем общие закономерности упаковки атомов в АМС, и предложенные модели представляют относительно хорошее приближение к реальной структуре, поскольку достаточно хорошо воспроизводят некоторые параметры, например, многие особенности экспериментальных ФРП. Причем с помощью кластерных моделей и моделей плотных упаковок можно объяснить изменение многих структурно-чувствительных свойств. Вместе с тем, следует отметить, что АМС, как правило, разнообразны и многокомпонентны, и структурные модели часто далеко не адекватны реальной структуре. В настоящее время не имеется универсальной модели некристаллического состояния, пригодной для любых систем, позволяющей достаточно полно описать структуру и осуществить ее связь со свойствами [36]. Такой универсальной модели, видимо, и не существует, так как некристаллическое состояние более разнообразно, чем кристаллическое, и существует такое множество структур с отличающимся ближним порядком, что описать последний универсальной моделью вряд ли возможно. По-видимому, в каждом конкретном случае необходимо применять модель со своим ближним порядком. Более того, поскольку АМС многокомпонентны, модель должна учитывать свой ближний порядок для каждого составляющего атома структуры, т. е. быть гетерогенной. И в заключение отметим, что в случае моделирования реальных кристаллов идеальные структурные модели дополняются дефектами кристаллической решетки, играющими важную роль в интерпретации многих физических свойств. Видимо, такую аналогию следует сохранить и при моделировании структуры АМС.

2.2. Дефекты структуры АМС. Изучение свойств АМС показывает, что они структурно-чувствительны и зависят от условий получения, термообработки и других внешних воздействий. Об этом свидетельствуют исследования структурной релаксации в АМС, в результате которой структурные изменения при температурах, не приводящих к кристаллизации, вызывают изменение механических, электрических, магнитных и других свойств [37]. По аналогии с кристаллами структурно-чувствительные свойства АМС также определяются дефектами аморфной структуры.

Разделение всей структуры аморфного твердого тела на бездефектную (идеальную) и дефектную важно не только с теоретической, но и практической точки зрения. Поскольку для аморфных тел отсутствует дальний порядок в расположении атомов, то при наличии ближнего, видимо, следует признать, что «идеальной» аморфной структурой является такая, в которой нет нарушений ближнего порядка [38—39]. Если имеются нарушения ближнего порядка, то они и будут представлять собой дефекты аморфного состояния.

В качестве дефектов структуры на атомном уровне (< 1 нм) обычно рассматривают точечные дефекты, под которыми понимают флуктуации свободного объема [40], вакансии и псевдовакансии [41, 42], *n*-, *p*-, τ -дефекты [43—45] и другие [46]. Так, дефект *p*-типа представляет собой участок повышенной локальной плотности аморфной структуры, а дефект *n*-типа — локальную флуктуацию пониженной плотности, отвечающую избыточному свободному объему. Для характеристики сдвиговых напряжений вводятся также τ -дефекты — флуктуации сдвиговых напряжений. Заслуживает внимания определение точечных дефектов, связанное с нарушением координационного числа [38]. Поскольку аморфные тела характеризуются наличием ближнего порядка, одной из характеристик которого является координационное число, то структура с сохра-

нящейся координацией для данного сорта атомов будет являться идеальной, а локальные участки с координацией, отличной от нормальной, будут представлять дефекты структуры. Простейшим дефектом при таком определении является такой, у которого только один атом имеет координацию, на одну единицу отличающуюся от идеальной, т. е. от координации Z , характерной для «идеального» состояния. Дефект типа вакансии можно представить в виде совокупности Z простейших дефектов с координацией $Z-1$ у окружающих атомов, и дефект типа внедренного атома — совокупности Z простейших дефектов с координацией $Z+1$. Таким образом, простейшие дефекты могут существовать лишь в аморфных структурах, а их различные комбинации друг с другом приводят к многообразию сложных точечных дефектов. Отметим, что точечные дефекты кристаллической решетки типа вакансии или внедренного атома представляют определенную совокупность элементарных дефектов, расположенных упорядоченно. При таком определении дефектов часть ячеек в модели Бернала (3—5 на рис. 2) будут представлять собой дефекты аморфной структуры, поскольку при заполнении пространства такими многогранниками у некоторых атомов координационное число будет ниже идеального.

Флуктуации структуры на микроскопическом уровне (10—100 нм) связывают с существованием «квазидислокационных диполей» [47] и линейных дисклинаций [48]. Так, если считать, что основными структурными элементами АМС являются 13-атомные икосаэдры (см. рис. 1, а), то регулярная без искажений икосаэдрическая упаковка (бездефектное стекло) может быть осуществлена только в некотором пространстве постоянной кривизны, например в трехмерной сфере S^3 . Для перевода бездефектного АМС в плоское пространство R^3 необходимо ввести в структуру АМС дисклинаций [48—50]. Ядра подобных дисклинаций состоят из кластеров с симметрией, отличной от икосаэдрической.

При дифракционных исследованиях в некоторых АМС обнаружены структурные составляющие, отличающиеся типом ближнего порядка [51, 52] и характеризующиеся фазовым расслоением. Для рассмотрения таких структур необходимо ввести межфазные границы, являющиеся дефектами планарного типа.

Таким образом, вопрос о систематизации структур ближнего порядка и его нарушениях (дефектах структуры) является открытым и требует дальнейших разработок.

2.3. Структурная релаксация. Исследования структурного состояния аморфных твердых тел показали, что независимо от способа получения АМС не находятся в состоянии метастабильного равновесия. Переход в состояние метастабильного равновесия, характерное для данной аморфной системы при определенных внешних условиях, сопровождается изменением физических свойств. Например, при нагреве или изотермическом отжиге ниже температуры стеклования (т. е. температуры замораживания жидкого расплава) наблюдается увеличение плотности, возрастание модуля упругости, уменьшение коэффициента диффузии и т. д. [37]. Изменение этих и других свойств при этом связывается с процессом структурной релаксации, когда замороженная аморфная структура релаксирует к состоянию метастабильного равновесия [53]. В процессе структурной релаксации осуществляются атомные перемещения, приводящие к изменениям [54]: а) межатомного расстояния между ближайшими соседями; б) среднего межатомного расстояния; в) среднего химического порядка. От экспериментальных данных по изменению структуры в процессе релаксации в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ методом дифракции рентгеновских лучей Эгами [45] пришел к выводу о том, что в результате структурной релаксации пики на

кривых структурного фактора становятся выше и уже. Относительные изменения высоты первого и второго пиков имеют порядок 2—3%, однако изменение плеча второго пика и максимумов от третьего до пятого составляют около 10%. Структурная релаксация обусловлена и движением многих атомов, приводящем к упорядочиванию ближайших соседних атомов вокруг выбранного. Результаты, близкие к рассмотренным, получены и для других АМС [55, 56].

Для случая АМС, полученных закалкой из жидкого состояния, структурная релаксация может быть интерпретирована по схеме (рис. 3), на которой представлена зависимость свободной энергии F от температуры T и объема V , выступающего в качестве структурного параметра конденсированного состояния материала [57]. Зависимость свободной энергии от структурного параметра V имеет вид потенциальной ямы как для твердого кристаллического состояния F_s , так и для жидкого состояния F_L . Такой характер зависимости свободной энергии от структурного параметра обусловлен тем, что в состоянии равновесия система обладает минимумом свободной энергии. Например, упругую часть свободной энергии твердого тела U можно представить как квадратичную функцию изменения объема [58]:

$$U(V) - U(V_0) = \frac{1}{2} K (V - V_0)^2 V_0^{-1}; \quad (2.1)$$

здесь V_0 — равновесное значение объема, K — модуль всестороннего сжатия.

При температурах выше температуры плавления T_m уровень дна потенциальной ямы F ниже для жидкого состояния, а при температурах ниже T_m — для твердого кристаллического. Быстрой закалкой из жидкого состояния можно добиться того, что при низких температурах система остается в метастабильном состоянии, характерном для переохлажденной жидкости (точка 2 при $T < T_m$ на рис. 3, а). При температурах ниже температуры стеклования (T_g) структура замораживается и система характеризуется уже точкой А (рис. 3, $T < T_m$). Такое состояние является неравновесным не только относительно стабильного кристаллического, но и метастабильного равновесия, характерного для переохлажденной жидкости. Процесс релаксации аморфной структуры из неравновесного состояния (точка А при $T < T_m$ на рис. 3, а) в состояние метастабильного равновесия (точка 2 при $T < T_m$ на рис. 3, а) и принято называть структурной релаксацией в отличие от процесса кристаллизации, связанного с переходом в состояние с абсолютным минимумом свободной энергии (точка 1 на рис. 3, а).

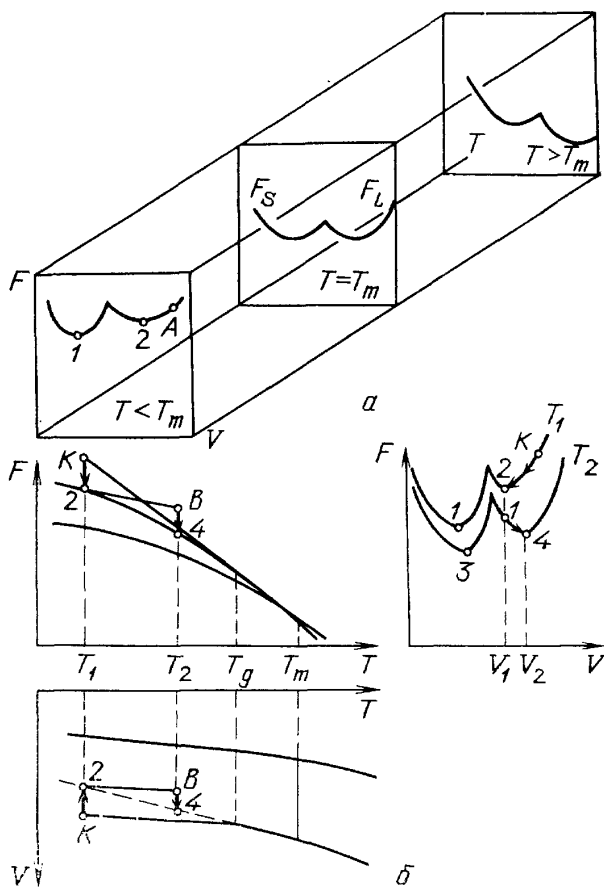


Рис. 3. Изменение свободной энергии конденсированного состояния от температуры и объема

В соответствии с изложенным представлением, изменение свободной энергии от температуры и объема описывается соотношением:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV; \quad (2.2)$$

отсюда

$$\frac{dF}{dT} = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT}. \quad (2.3)$$

Из этого выражения следует, что в общем случае температурный коэффициент свободной энергии F определяется температурным коэффициентом $(\partial F/\partial T)_V$ и некоторой величиной, равной температурному коэффициенту изменения объема dV/dT , умноженному на коэффициент, зависящий от структуры $(\partial F/\partial V)_T$. Следовательно, физические свойства АМС будут в существенной степени зависеть от структуры и изменяться с изменением структурного параметра.

Изменение структурного параметра V с температурой для равновесного кристаллического и метастабильного состояний связано, с одной стороны, с ангармонизмом колебаний атомов, а с другой — с изменением равновесной концентрации дефектных конфигураций вакансионного типа. С учетом замораживания структуры ниже температуры стеклования (T_g), концентрацию дефектных конфигураций i -го типа C_i и связанного с ними избыточного свободного объема для аморфного и переохлажденного состояний можно выразить как [59]

$$\begin{aligned} C_i &= C_0 && \text{при } T < T_g, \\ &= Ae^{-U_i/kT} && \text{при } T_g < T < T_x, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где C_0 — константа, равная равновесной концентрации дефектов при $T = T_g$; U_i — энергия образования i -го дефекта, k — постоянная Больцмана, T_x — температура кристаллизации. Таким образом, ниже температуры стеклования концентрация дефектных конфигураций является неравновесной и вследствие структурной релаксации может изменяться.

В качестве возможных механизмов структурной релаксации предложены модели, согласно которым свежезакаленные АМС можно представить как состоящие из искаженных тригональных призм со случайной упаковкой, которые релаксируют к более плотной упаковке неискаженных тригональных призм [60], или состоящие из комплексов икосаэдров, которые превращаются в изолированные и более регулярно упакованные икосаэдры [56]. Компьютерное моделирование [45] показывает, что необратимая часть релаксации может быть обусловлена аннигиляцией положительных и отрицательных флуктуаций свободного объема. Можно также предположить, что процесс структурной релаксации определяется уменьшением концентрации замороженных дефектных конфигураций вакансионного типа до величины, характерной для метастабильного состояния при данной температуре. Этот процесс требует перестройки ближайшего атомного окружения, т. е. является активационным и идет более быстро при температурах, близких к температуре стеклования. Если представить аморфную структуру как совокупность тетраэдров (основные структурные единицы) и многогранников с большим числом атомов при вершинах (дефекты аморфной структуры) [61], то структурную релаксацию можно связать с необратимым уменьшением дефектных конфигураций и обусловленного ими уменьшением свободного объема.

Скорость приближения неравновесной аморфной структуры к метастабильному равновесию при определенной температуре T_1 , меньшей T_g , можно принять пропорциональной степени неравновесности. Если при-

нять за меру неравновесности разность $V - V_0$, где V и V_0 — значения структурного параметра для аморфной структуры и метастабильного состояния при температуре T_1 соответственно, то

$$\frac{d(V - V_0)}{dt} = -\frac{1}{\tau}(V - V_0), \quad (2.5)$$

где τ — время релаксации, характеризующее подвижность дефектов структуры, диффузионное перемещение которых определяет приближение аморфного сплава к состоянию метастабильного равновесия; откуда

$$\frac{V(t) - V_0}{V(0) - V_0} = e^{-t/\tau}. \quad (2.6)$$

Для количественных расчетов по стабилизации свойств АМС необходимо учесть зависимость времени релаксации от температуры

$$\tau = \tau_0 e^{-U(V)/kT} \quad (2.7)$$

и наличие в структуре распределения дефектов. В результате (2.6) преобразуется к виду

$$\frac{V(t) - V_0}{V(0) - V_0} = \int_0^\infty Q(\tau) e^{-t/\tau} d\tau, \quad (2.8)$$

где $Q(\tau)$ — функция распределения, удовлетворяющая условию нормировки:

$$\int_0^\infty Q(\tau) d\tau = 1.$$

На практике кинетика структурной релаксации анализируется также с помощью эмпирического соотношения [12]

$$\frac{P(t) - P_\infty}{P(0) - P_\infty} = \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right], \quad (2.9)$$

где $P(t)$, $P(0)$ и P_∞ — значения параметров при $t=t$, 0 и ∞ соответственно; $0 < n < 1$.

При циклических режимах термообработки АМС наблюдаются обратимые изменения многих физических свойств [62—64], что связывается с протеканием так называемой «обратимой» структурной релаксации. Такие структурные изменения можно понять, если вновь обратиться к схеме, изображенной на рис. 3, б, где зависимость $F(T, V)$ (см. рис. 3, а) представлена в виде двух проекций $F(V)$, $V(T)$ и двух разрезов $F(V)$ при температурах T_1 и T_2 . После длительного отжига при температуре T_1 система с аморфной структурой срелаксирует из неравновесного состояния, соответствующего точке K , в свое метастабильное состояние, характеризующееся минимумом свободной энергии (точка 2 на рис. 3, б). Это состояние характеризуется определенной концентрацией структурных дефектов или структурным параметром V_1 . При нагреве материала до температуры T_2 , меньшей температуры стеклования T_g , система вследствие больших времен релаксации вновь выходит из состояния своего метастабильного равновесия, поскольку для данной температуры характерна своя концентрация равновесных дефектов или свой структурный параметр V_2 , который характеризуется уже точкой B на рис. 3, б). При изотермическом отжиге, т. е. при условии сохранения температуры T_2 , система будет релаксировать с уменьшением термодинамического потенциала из точки B в состояние метастабильного равновесия, характеризующееся точкой 4. Однако этот процесс уже отлича-

ется от процесса структурной релаксации, происходящего при $T=T_1$. Если при $T=T_1$ структурная релаксация осуществлялась с уменьшением структурного параметра V , то при $T=T_2$ — с увеличением последнего. Такой процесс, приводящий к увеличению концентрации дефектных конфигураций и, следовательно, к обратимому восстановлению структуры (или V), принято считать обратимой структурной релаксацией.

Таким образом, изменение физических свойств АМС, обусловленных изменением структуры в процессе структурной релаксации, можно однозначно связать с наличием в структуре АМС различного рода дефектов. Отклонение структуры АМС от метастабильного равновесия при их охлаждении обусловлено замораживанием некоторой концентрации дефектных конфигураций. При таком рассмотрении температура стеклования представляет собой температуру, при которой концентрация замороженных дефектов становится равной равновесной, т. е. температура стеклования аналогична температуре замерзания вакансий в кристалле при охлаждении последнего. Однако во многих случаях структурная релаксация сопровождается диффузионным перераспределением образующих сплав элементов, т. е. фазовым расслоением. Так, методами мессбауерской спектроскопии в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ обнаружено, что в результате термообработки исходная гомогенная аморфная матрица распадается с образованием двух наиболее вероятных типов ближайших атомных окружений, которые упорядочиваются согласно стехиометрии кристаллических фаз данного сплава [65]. В этом плане желательны экспериментальные и теоретические работы, направленные на изучение в аморфной структуре различных типов ближнего порядка и определенного типа дефектов, а также исследования их влияния на физические свойства. С этой точки зрения полезны эксперименты по влиянию различного рода воздействий (облучение, пластическая деформация, термический и термомагнитный отжиг и т. д.) на структуру и свойства, а также компьютерное моделирование методом молекулярной динамики с целью определения структурных конфигураций и их распределения в «закаленных» и «термообработанных» аморфных структурах.

3. Упругие и неупругие свойства.

3.1. Упругие свойства АМС. Для аморфных металлических сплавов, так же как и для кристаллических твердых тел, при малых деформациях справедлив закон Гука

$$\sigma_{kl} = C_{klmn} \varepsilon_{mn}, \quad (3.1)$$

где σ_{kl} — компоненты напряжений, ε_{mn} — компоненты деформаций, C_{klmn} — коэффициенты упругой жесткости. Из 81 коэффициента упругой жесткости в случае кубических кристаллов независимыми являются три. Упругие постоянные в этом случае могут быть представлены в виде симметричной матрицы [13]

$$C_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix}. \quad (3.2)$$

Индексы α и β , принимающие значения от 1 до 3, соответствуют нормальным компонентам напряжения и деформации, а от 4 до 6 — сдвиговым. Для аморфных тел, которые обычно являются совершенно

изотропными (за исключением магнитострикционных сплавов), матрица (3.2) сохраняет свой вид, но число независимых постоянных сокращается до двух вследствие дополнительного условия

$$C_{11} = C_{12} + C_{44}. \quad (3.3)$$

В качестве независимых постоянных могут быть выбраны модуль сдвига G и объемный модуль упругости K , которые связаны с компонентами матрицы (3.2) соотношениями

$$G = C_{44}, \quad (3.4)$$

$$K = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}). \quad (3.5)$$

Связь между этими модулями, коэффициентом Пуассона ν и модулем Юнга E определяется выражениями

$$E = 3(1 - \nu)G, \quad (3.6)$$

$$K = \frac{E}{3}(1 - 2\nu). \quad (3.7)$$

В табл. I представлены экспериментальные данные по упругим свойствам некоторых аморфных сплавов, полученные с помощью резонансных, ультразвуковых и статических методов.

Таблица I. Упругие характеристики некоторых аморфных (А) и кристаллических (К) сплавов при комнатной температуре

Сплав	Структура	E , ГПа	G , ГПа	K , ГПа	ν	Литература
$\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_8\text{Si}_{16,5}$	А	98,1	34,8	182,0	0,41	[66]
	К	130,0	46,9	194,0	0,385	[66]
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	А	131,2	39,4	130,2	0,332	[37]
	К	181,8	57,9	140,0	0,283	[37]
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	А	68	35	182	0,4	[11]
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	А	85,1	31,1	104,2	0,364	[37]
SiO_2	А	76	31	37	0,17	[67]
$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20}$	А	166	61	206	0,365	[13]
$\text{Pd}_{80}\text{P}_{20}$	А	80,5	28,6	144,2	0,407	[68]
$\text{Pt}_{75}\text{P}_{25}$	А	93,4	32,7	207	0,425	[68]
$\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$	А	179,4	67	183,4	0,337	[68]

Во всех случаях упругие модули аморфных сплавов ниже аналогичных величин соответствующих кристаллических аналогов или кристаллических металлов, входящих в соответствующий сплав в качестве его основы. Эта закономерность связана с наличием избыточного свободного объема и отражает уменьшение средней силы межатомного взаимодействия в аморфном состоянии по сравнению с кристаллами. Структурная релаксация, приводящая к уменьшению избыточного свободного объема, способствует увеличению упругих модулей немагнитострикционных аморфных сплавов на несколько процентов [69].

Помимо избыточного свободного объема существенное влияние на величину упругих модулей оказывают величина и характер химических связей, зависящих от состава сплава. Увеличение содержания атомов металлоидов приводит к росту модуля Юнга от 158 до 187 ГПа в сплавах Fe—Si—B , от 140 до 152 ГПа в сплавах Fe—P—C и от 173 до 175 ГПа в сплавах Co—Si—B [70]. Причем существует корреляция между модулем Юнга, микротвердостью и пределом прочности. Все это свидетельствует о сходстве механического поведения аморфных и кристаллических сплавов металлов. С другой стороны, отношение предела проч-

ности к модулю Юнга для аморфных сплавов $\sigma/E=0,02-0,03$, что составляет почти половину от значения $\sigma/E=0,05$, отвечающего теоретической прочности [11]. Эта величина существенно выше той, которая известна для наиболее прочных из используемых ныне кристаллических материалов ($\sigma/E=10^{-5}-10^{-2}$). Такой результат свидетельствует о том, что в аморфных сплавах линейные дефекты структуры, аналогичные дислокациям кристаллической решетки и ответственные за процесс пластической деформации, либо отсутствуют в исходном состоянии, либо сильно закреплены вследствие высокой концентрации дефектов, создающих большие внутренние напряжения. Дальнейшие исследования в этой области должны дать более однозначный ответ.

3.2. Неупругие свойства АМС. В АМС, так же как и в кристаллических металлах и сплавах, в области упругих деформаций, где действует закон Гука, наблюдается ряд отклонений от чисто упругого поведения, получивших название неупругих явлений. Неупругие эффекты, наблюдаемые при низких напряжениях, являются основной причиной внутреннего трения (ВТ), которое характеризует необратимые потери энергии внутри твердого тела при механических колебаниях.

Таблица II. Основные характеристики релаксационных процессов, наблюдаемых в АМС

Сплав	Температура пика, К	τ_0 , с	E, эВ	Литература
La ₈₀ Al ₂₀	190	$3 \cdot 10^{-14}$	0,4	[71]
La ₇₅ Al ₂₅	220	$3 \cdot 10^{-14}$	0,44	[71]
Cu ₅₀ Zr ₅₀	314	$1,4 \cdot 10^{-14}$	0,69	[72]
Co ₃₅ Y ₆₅	260	$2,2 \cdot 10^{-14}$	0,56	[72]
Co ₃₅ Dy ₆₅	262	$7,7 \cdot 10^{-15}$	0,59	[72]
Fe ₃₂ Ni ₃₆ Cr ₁₄ P ₁₂ B ₆	246	—	1,08	[73]
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	258	—	1,48	[73]
Co ₈₉ Tb ₁₁	488	$1 \cdot 10^{-13}$	0,8	[74]
Nb ₃ Ge	260	$2 \cdot 10^{-13}$	0,52	[75]
Pb ₈₀ Si ₂₀ (H)	180	$1,4 \cdot 10^{-14}$	0,33	[76]
Pd _{77,5} Cu ₆ Si _{16,5} (H)	160	$3 \cdot 10^{-13}$	0,31	[77]
Nb ₄₀ Ni ₆₀ (H)	230	$3 \cdot 10^{-14}$	0,47	[78]
Pd _{77,5} Cu ₆ Si _{16,5}	250	$1 \cdot 10^{-13}$	0,52	[79]
Cu ₅₀ Ti ₅₀	270	—	—	[80]

Экспериментальные данные, полученные при изучении внутреннего трения, показали, что на температурной зависимости ВТ многих АМС в области температур $T=200-400$ К наблюдаются максимумы затухания релаксационного типа, высота и положение которых зависят от состава сплава и структурного состояния материала. В табл. II представлены основные характеристики рассматриваемых релаксационных максимумов для некоторых АМС, а также максимумов, обусловленных присутствием водорода в аморфной структуре.

Табличные данные можно дополнить некоторыми характерными особенностями релаксационных максимумов:

1. Ширина пика в два-три раза больше дебаевского, соответствующего одному времени релаксации.

2. Предварительная пластическая деформация (при малых величинах деформации) увеличивает степень релаксации, а увеличение температуры и времени отжига приводит к уменьшению высоты максимума и его смещению в область высоких температур.

3. Частотный фактор времени релаксации $\tau_0 \sim 10^{-13}-10^{-14}$ с.

Существование пиков внутреннего трения для многих АМС является доказательством существования атомных конфигураций с ближним

порядком, отличающимся от среднего (дефекты аморфной структуры), которые создают отклик на воздействие внешних механических напряжений путем локальной перестройки атомов. Элементарными актами такой перестройки являются атомные скачки, о чем свидетельствует величина частотного фактора $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с. Уширение релаксационных пиков в 2—3 раза (по сравнению с дебаевским) свидетельствует об энергетическом разбросе параметров фиксируемых атомных конфигураций, что является следствием распределения «точечно-подобных» дефектов по размерам (см. раздел 2). Термическая обработка приводит к уменьшению высоты пиков ВТ [81], что связывается с протеканием структурной релаксации и уменьшением концентрации дефектных конфигураций.

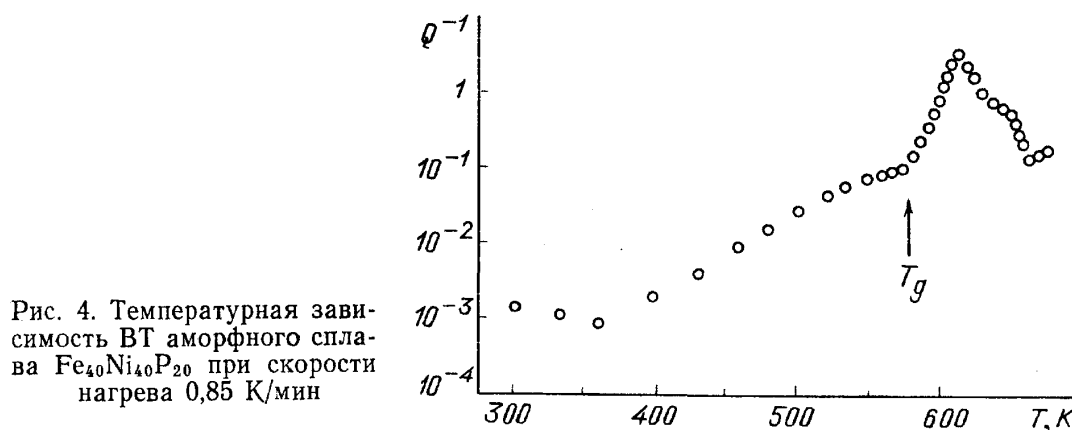


Рис. 4. Температурная зависимость ВТ аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ при скорости нагрева 0,85 К/мин

В области более высоких температур (от температур на 150—200 К ниже T_g и выше) наблюдается экспоненциальный рост затухания механических колебаний [82—87], называемый высокотемпературным фоном. На рис. 4 представлена типичная температурная зависимость ВТ аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ [88], на которой можно выделить 2 участка экспоненциального роста: от 360 К до температуры стеклования T_g и от T_g до T_x . Резкое снижение ВТ в области более высоких температур связано с протеканием процесса кристаллизации аморфной фазы. Следует отметить, что процесс кристаллизации сложных по составу АМС сопровождается возникновением не одного, а нескольких пиков ВТ [89]. Появление этих пиков обусловлено многостадийностью процесса кристаллизации, т. е. переходами через ряд метастабильных состояний.

Анализ данных по частотной зависимости высокотемпературного фона ВТ АМС при $T < T_x$ показывает, что его величина достигает максимальных значений при низких частотах и уменьшается с увеличением частоты механических колебаний. Подобная зависимость характерна и для неорганических стекол [90]. В работе [63] на основе экспериментальных данных [91—93] предложена конфигурационная модель, служащая для объяснения причины возникновения высокотемпературного фона. Считается, что процессы релаксации обусловлены превращением одних структурных единиц в другие (рис. 5).

Возможно, более реалистичным является объяснение [59], согласно которому экспоненциальный рост ВТ на первом (низкотемпературном) участке связывается с миграцией под действием механических напряжений подвижных структурных единиц (дефектов) постоянной концентрации, образовавшихся при получении аморфного состояния, а на втором (высокотемпературном) — миграцией структурных единиц, образующихся в процессе термической активации. Величина внутреннего трения оценивается выражением

$$Q^{-1} = \frac{CVGe^2v_0}{\omega kT} e^{-U/kT}, \quad (3.8)$$

где C — концентрация дефектов, V — размер дефекта, G — модуль сдвига, ϵ — величина упругой деформации, ν_0 — частотный фактор, ω — частота механических колебаний, k — постоянная Больцмана, U — энергия активации миграции дефекта. Поскольку размер дефектов и их энергия активации миграции в АМС имеют широкий разброс, то из эксперимента трудно сделать надежное заключение о природе мигрирующих дефектов. При этом величина энергии активации U , определяемая из эксперимента по формуле (3.8), является эффективной, поскольку не учитывается как распределение τ , так и U . Анализ высокотемпературного фона ВТ с помощью непрерывного спектра времен релаксации показывает

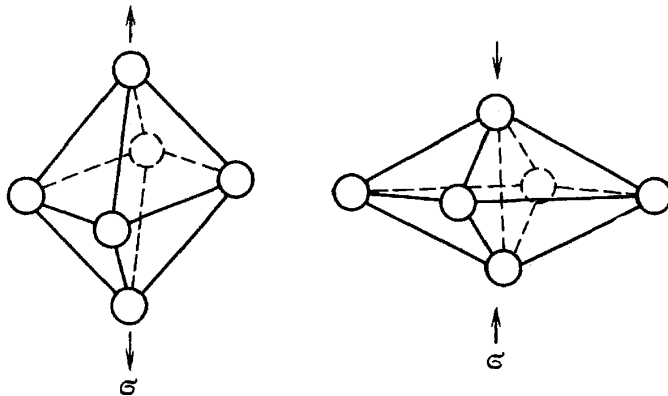


Рис. 5. Изменение структурных конфигураций АМС при наложении внешних механических напряжений

[94], что в этом случае необходимо использовать широкое распределение времен релаксации τ , которое, в свою очередь, определяется широким спектром энергий активации. Так, если для оценки энергии активации использовать выражение

$$\frac{U}{T} = k \ln (\omega \tau_0), \quad (3.9)$$

где $\tau_0 = 10^{-13}$ с, то в зависимости от температуры для аморфного сплава $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_8$ значения U лежат в области от 1,2 до 1,7 эВ [63]. Аналогичные результаты получаются и при определении U по температурному смещению фона ВТ при изменении частоты.

Термический отжиг при температурах, не приводящих к кристаллизации сплава, способствует уменьшению фона ВТ и смещению начала экспоненциального роста кривой ВТ в сторону более высоких температур [91, 95]. Причем в процессе отжига, благодаря структурной релаксации, достигается свое метастабильное состояние, обуславливающее определенное значение затухания. Однако высокотемпературный отжиг, проводимый после длительного низкотемпературного отжига, увеличивает величину фона ВТ, что объясняется процессом «обратимой» структурной релаксации (см. раздел 2).

Таким образом, высокотемпературные исследования ВТ позволяют получить сведения о кинетике дефектов аморфной структуры. Однако вопрос о природе дефектов, ответственных за возникновение фона ВТ в АМС, остается открытым, поскольку он не решен даже для более простых систем, находящихся в кристаллическом состоянии. Для выяснения этих вопросов, а также для более точного определения спектров распределения энергии активации и времен релаксации необходимы дальнейшие исследования на различных частотах и амплитудах деформации, что позволит получить дополнительные сведения о поведении дефектов в АМС.

Особый интерес представляют результаты изучения амплитудной зависимости затухания упругих колебаний в АМС. В кристаллических материалах такие данные позволяют выяснить механизм гистерезисного

внутреннего трения, обусловленного дислокациями [96, 97]. Немногочисленные работы по исследованию амплитудных зависимостей ВТ в АМС показали [79—80, 98], что характер ВТ существенно изменяется после предварительной пластической деформации.

4. Магнитные свойства.

4.1. Влияние неупорядоченного расположения атомов на ферромагнитные свойства. На принципиальную возможность существования аморфных ферромагнетиков впервые указал А. И. Губанов в 1960 г. [99]. Экспериментальное доказательство существования ферромагнетизма в аморфной пленке железа было представлено в 1964 г. [100]. С тех пор не иссякает интерес к выяснению фундаментальных причин магнетизма в аморфных сплавах. Магнитным свойствам АМС посвящено большое количество обзоров и монографий [11—13, 101], поэтому остановимся лишь на некоторых аспектах, которые ранее уделялось меньше внимания.

Первый вопрос, который требует ответа,—какие изменения происходят с магнитным моментом атома ферромагнетика при отсутствии дальнего порядка в расположении атомов. Примем во внимание то, что магнетизм в кристаллических сплавах, состоящих из переходных металлов, является преимущественно локальным явлением, определяемым усредненным окружением атомов, обладающих магнитными моментами. Поэтому для объяснения магнетизма в структурах с ближним порядком используются модели локального окружения [102, 103], в значительной степени определяемые химическим ближним порядком (ХБП). Согласно [104] четыре аспекта ХБП являются важными для магнетизма: число, тип, расстояние и симметрия ближайших соседей около фиксированного положения магнитного атома. Все это может быть выражено достаточно просто в терминах молекулярного поля для температуры Кюри

$$T_c = J(r) Z S (S + 1) (3k)^{-1} \quad (4.1)$$

или критерием Стонера, определяющим условия существования локального момента:

$$J(F) N(F) > 1; \quad (4.2)$$

здесь $J(r)$ — межатомный обменный интеграл, зависящий от расстояния, Z — координационное число атома с выраженным магнитным моментом, S — спиновое квантовое число, k — постоянная Больцмана, $J(F)$ — интеграл Стонера, рассчитываемый на уровне Ферми и отражающий межатомное обменное взаимодействие (правило Хунда), $N(F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми. $N(F)$ является усредненным в каком-либо узле и J — функция этих состояний, локализованная вокруг атома. Число, тип и расстояние до ближайших соседей определяются через Z и $J(r)$, а также через $N(F)$ и $J(F)$. Симметрия расположения ближайших соседей влияет на $N(F)$ и $J(F)$ и изменяет распределение электронных состояний. Таким образом, образование локального магнитного момента определяется пространством, в котором внутриатомный обмен осуществляется достаточно свободно.

Рассмотрим существующие представления о влиянии разупорядочения на магнетизм. Известны факты [105], когда антиферромагнитные соединения становились ферромагнетиками при переходе в аморфное состояние. Такое превращение можно объяснить двумя факторами:

1) при разупорядочивании структуры возникает фрустрация (неудовлетворенность) антиферромагнитных связей, приводящая к флуктуациям во взаимодействии ближайших соседей, в результате чего «моноклинность» антиферромагнитного состояния нарушается;

2) при переходе в неупорядоченное состояние увеличивается среднее атомное смещение, приводящее к появлению связей, характерных для ферромагнетика.

Влияние локального беспорядка на обменное взаимодействие было рассмотрено Хандрихом в 1969 г. [106]. Он нашел, что флуктуации обменного интеграла ΔJ_{ij} имеют место около некоторой средней величины

$$J_{ij} = \langle J_{ij} \rangle + \Delta J_{ij}, \quad (4.3)$$

где $\langle \dots \rangle$ — усреднение по случайным связям.

Обменный интеграл представляется в виде распределения Гаусса

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta J} \exp \left[-\frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2\Delta J^2} \right]. \quad (4.4)$$

Согласно модели среднего поля действие флуктуаций в обменном взаимодействии приводит к снижению температуры Кюри и выравниванию кривой намагниченности в зависимости от температуры. В этом случае температура Кюри для аморфного состояния T выражается в виде

$$T_c^a = T_c^k \left(1 - \frac{Z}{Z\delta} \right), \quad (4.5)$$

где $\delta = \langle \Delta J^2 \rangle / J_0^2$; Z — координационное число; T_c^k — температура Кюри кристаллического состояния.

Изменение намагниченности с температурой описывается уравнением

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{1}{2} B_s[(1 + \delta)x] + \frac{1}{2} B_s[(1 - \delta)x], \quad (4.6)$$

где B_s — функция Бриллюэна и $x = 3S(S+1)T_c/T$. Изменения δ находятся в пределах от 0 до 1 и определяются экспериментально.

Для расчета химических связей в АМС Мессмер [107] использовал тетраэдрический кластер, состоящий из атомов Fe и Ni и дополненный в центральной части атомом бора. Он нашел, что образование металл — металлоидных связанных состояний качественно уменьшает особенности d-зоны и уменьшает магнитный момент. Введение бора в кластер приводит к уширению d-зоны за счет гибридизации с 2p-орбиталью бора и к понижению общей энергии состояний по сравнению с соответствующими состояниями для кластера, не содержащего атом бора. При этом устойчивость аморфного состояния повышается.

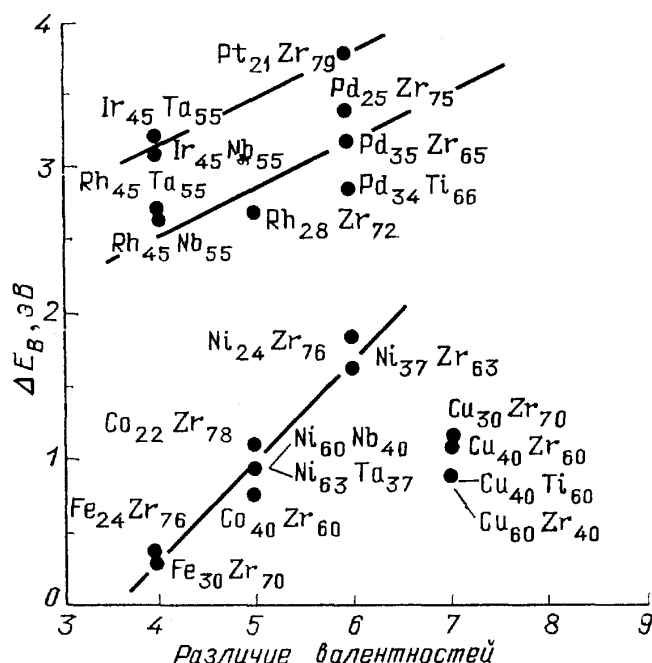
Существо модели, предложенной Корбом и др. [108, 109], заключается в том, что для данного содержания металлоида M ($M = B, Si, C, N$) в сплавах типа $T_{1-x}M_x$ атом M в большей мере связан с атомом T и является эффективным в подавлении магнетизма. Степень p—d-связей предполагается пропорциональной числу атомов T , окружающих атом M . Величина среднего магнитного момента, приходящегося на атом T в аморфном сплаве уменьшается за счет увеличения числа координационных связей между T и M . Средний магнитный момент, приходящийся на атом T ,

$$\mu_T = n \left(1 - \frac{Z_M^T N_M}{5N_T} \right), \quad (4.7)$$

где n — число валентных электронов; N_T и N_M — число атомов T и M соответственно. Уравнение (4.7) предполагает, что каждый атом T , находящийся в ближайшем окружении атомов M , образует с ним связь и, следовательно, теряет одну пятую магнитного момента потому, что его пятая 3d-электронная орбиталь связывается немагнитной ковалентной связью.

На рис. 6 представлены результаты, показывающие хорошее совпадение экспериментальных данных с рассчитанными по предложенной модели для АМС и кристаллических твердых растворов для такого сильного ферромагнетика, каким является кобальт. Сплошные линии подсчитаны по уравнению (4.7) для $Z_B^{Co} \approx 6$ (верхняя кривая) на основе Co_3B , $Z_P^{Co} = 9$ (средняя кривая) на основе тетрагональной структуры Co_3P , и Z_P^{Co} изменяется от 12 (ГПУ твердый раствор) при $N_M/N_{Co} = 0$ до $Z_P^{Co} = 9$ при $N_M/N_{Co} = 0,3$. Считается, что связи атомов бора уменьшают магнитный момент шести атомов кобальта, а атом фосфора, связанный с девятью атомами кобальта, дает еще более резкое уменьшение магнитного момента. Авторы [108, 109] считают, что эта модель может быть также распространена и на системы металл — металл. Все вышесказанное позволяет заключить, что величина магнитного момента ферромагнитного элемента при неупорядоченном состоянии определяется ближним порядком и взаимодействием электронов с d-оболочкой.

Рис. 6. Средний магнитный момент, приходящийся на магнитный атом в зависимости от отношения концентрации N_M/N_T немагнитного металлоида N_M к переходному элементу N_T . Сплошная линия подсчитана по уравнению (4.7) для соответствующей координаты M



Таким образом, рассмотренные модели позволяют прогнозировать величину магнитного момента и температуру Кюри аморфных сплавов $T_{1-x}M_x$. Рассмотрение этого вопроса в более сложных системах встречает значительные трудности.

4.2. Спиновые стекла. Беспорядок, случайность и фрустрация являются проблемами, вызывающими значительный интерес среди физиков всего мира. Термин «спиновое стекло» был введен Коулесом в 1968 году, чтобы отличать магнитные аморфные вещества с неупорядоченным расположением магнитных атомов в пространстве от кристаллических твердых растворов, в которых магнитные атомы занимают обычные позиции замещения.

Спиновые стекла — это магнитные системы, в которых взаимодействие магнитных моментов является конфликтным (неудовлетворенным), и эта конфликтность обеспечивается «замороженным» структурным беспорядком. Как и в ферро- или антиферромагнетиках, в спиновых стеклах существует также переход в «замороженное» состояние, характеризующееся новым видом порядка, в котором магнитные моменты атомов имеют случайные направления. Природа этого нового вида порядка

и его теоретическое объяснение интенсивно обсуждаются последнее десятилетие многими исследователями (см. [110—115] и др.).

Все возрастающий интерес к спиновым стеклам вызван следующими обстоятельствами:

1) Свойствами спинового стекла обладают многие конденсированные вещества. Сюда в первую очередь относятся системы с конкурирующим взаимодействием между спинами, т. е. кристаллические сплавы металлов типа $\text{Fe}_x\text{Au}_{1-x}$, кристаллические диэлектрики типа $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ и аморфные сплавы $(\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,85})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$, $\text{Tb}_{90}\text{Si}_{10}$ и др. Недавно появилось сообщение [116], что свойствами спинового стекла обладают гранулированные высокотемпературные сверхпроводники.

2) Попытки разобраться и понять природу спинстекольного состояния привели к осознанию того факта, что новые концепции, применяемые для объяснения спиновых стекол, могут быть использованы для объяснения других разделов науки, например статистической механики, проблем оптимизации и вычислительной техники [115, 117].

3) Несмотря на интенсивные исследования как в экспериментальном, так и в теоретическом плане, вопросы природы спинстекольного состояния и особенно вопросы релаксации таких систем до конца не выяснены.

Характерные свойства спиновых стекол определяются из наблюдения физических характеристик. Сюда относятся измерения магнитной восприимчивости в зависимости от температуры ($\chi(T)$), позволяющие определять по наличию максимума на кривой $\chi(T)$ температуру перехода в состояние спинового стекла T_f . Температуру T_f нельзя считать точкой фазового превращения, поскольку она сильно зависит от применяемой при измерении частоты внешнего магнитного поля. Изучение спектров нейтронной дифракции показывает отсутствие магнитных брегговских пиков, что указывает на отсутствие дальнего порядка в расположении магнитных моментов при $T < T_f$. Переход в состояние спинового стекла не влияет на температурную зависимость теплоемкости $C(T)$. Широкий пик на кривой $C(T)$ наблюдается при $T \sim 1,3 T_f$. Пока трудно сказать что-либо определенное о причинах возникновения этой аномалии теплоемкости, однако несомненна ее связь с переходом в спинстекольное состояние.

Достаточно надежным индикатором спинстекольного состояния являются измерения намагниченности. Ниже T_f намагниченность зависит от предыстории (намагниченность, измеряемая после охлаждения в нулевом магнитном поле, отличается от намагниченности, получаемой при охлаждении в магнитном поле). Во всех случаях остаточная намагниченность очень медленно спадает со временем. Применение других структурно чувствительных методов к изучению спиновых стекол позволяет надеяться на то, что и другие физические характеристики будут откликаться на переход в спинстекольное состояние. В частности, например, в работе [117] сообщается о пике внутреннего трения, наблюдаемого в возвратном спиновом стекле $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Cr}_{20}$ при переходе в замороженное состояние.

Поведение замороженных магнитных моментов в спиновом стекле не похоже на ферромагнитное состояние, которое характеризуется дальним порядком и спонтанной намагниченностью. В спиновом стекле отсутствует намагниченность в нулевом магнитном поле при наличии у атомов магнитных моментов, замороженных в случайной ориентации и при отсутствии дальнего порядка. Эта концепция предполагает существенное различие между аморфными ферромагнетиками, парамагнетиками и спиновыми стеклами. Схематическая картина такого различия представлена на рис. 7.

Основное требование для какого-либо магнитного порядка в твердом теле — это наличие магнитных моментов, осуществляющих взаимодействие между собой. В системах с лантаноидами, где электроны хорошо локализованы, магнитные моменты могут связываться путем изотропного гейзенберговского обмена

$$H_{ij} = -2J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (4.8)$$

где J_{ij} — параметр обмена между спинами, находящимися в позициях i и j . Он положителен для ферромагнетиков и отрицателен для антиферромагнетиков. В металлических разбавленных твердых растворах взаимодействие между магнитными моментами осуществляется по механизму

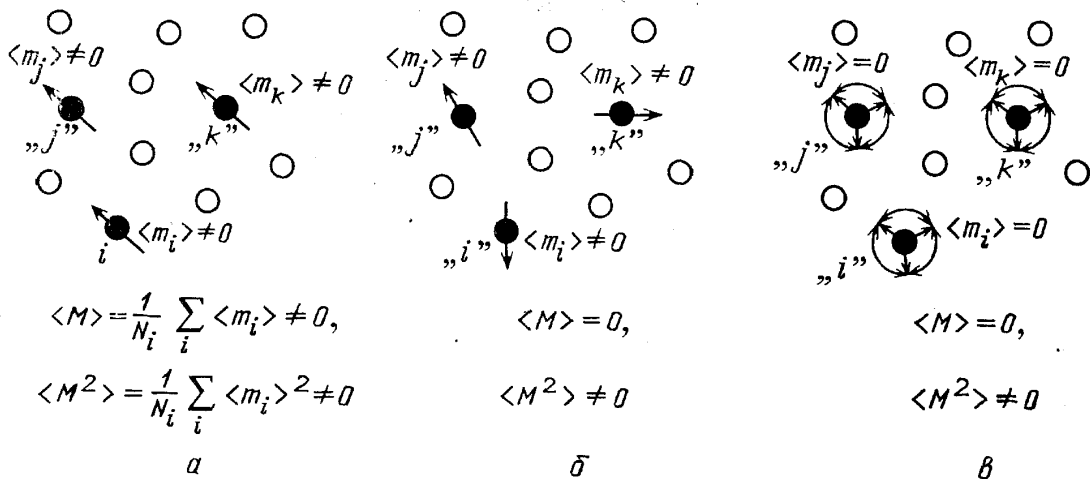


Рис. 7. Схематическое представление различий между ферромагнетиком ниже T_c (а), спиновым стеклом ниже T_f (б) и парамагнетиком (в). Светлые кружки — атомы немагнитного элемента, темные кружки со стрелками — позиции атомов i, j и k с магнитными моментами, обеспечивающие намагнетизм среды, число которых N_i $\langle m_i \rangle$, $\langle m_j \rangle$ и $\langle m_k \rangle$ — термическое усреднение намагнитченности в i -, j - и k -позициях, M — средняя намагнитченность по всем позициям

РККИ (Рудерман, Киттель, Кисуя, Иосида), отличительной особенностью которого является дальноедействие и осциллирующая природа. В простейшем случае оно описывается в виде

$$J(R) = V_0 \cos(2k_F R + \varphi) (k_F R)^{-3}, \quad k_F R \gg 1, \quad (4.9)$$

где эффективный параметр J между спинами, находящимися на расстоянии R , уменьшается как R^{-3} ; здесь k_F — волновой вектор электрона на уровне Ферми металла основы; φ — фазовый фактор; V_0 — коэффициент, пропорциональный J_{fs} , где J_{fs} — обменное взаимодействие между локализованными f электронами и электронами проводимости.

Взаимодействие между атомами, находящимися на расстояниях $R_0 \sim n^{-1/3}$ при $n/k_F^3 \ll 1$, является знакопеременным [110]. Знакопеременное взаимодействие позволяет атомным моментам с равной вероятностью взаимодействовать друг с другом как ферромагнитным, так и антиферромагнитным образом. Наличие случайного взаимодействия разного знака приводит к конкуренции между этими двумя видами взаимодействия. Этот факт является определяющим моментом в физике спиновых стекол.

Особый интерес вызывают релаксационные явления в спиновых стеклах. Первые измерения времени релаксации намагнитченности спиновых стекол показали логарифмическую временную зависимость [110]. Более поздние измерения выявили существенное отклонение от чистой логарифмической зависимости. Попытки найти функциональную форму релаксации продолжались и продолжают. Экспериментальные дан-

ные, получаемые с помощью разных методик, охватывают интервал времени до 17 порядков: от 10^{-12} до 10^5 с. При температурах ниже T_f зависимость от времени термоостаточной намагниченности в спиновом стекле может быть описана в виде временной экспоненциальной функции [111]

$$M(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right)^n, \quad (4.10)$$

где t_0 — время ожидания при постоянной температуре и $0 < n < 1$. Спад намагниченности зависит от времени ожидания системы, что свидетельствует о наличии памяти и действии принципа суперпозиции. Однако такая форма записи должна иметь место только для времен, меньших, чем время ожидания t_0 .

В соответствии с фрактально-кластерной моделью скорость релаксации намагниченности к равновесному состоянию может быть представлена в виде [112]

$$\frac{\partial M}{\partial \ln t} \propto \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-\beta/Z\nu} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\max}}\right)^{-\beta\delta/Z\nu}\right], \quad (4.11)$$

где β , δ , Z и ν — стандартные статические и динамические показатели степени, а

$$\tau_{\max} = \tau_0 \left(\frac{T}{T_f} - 1\right)^{-Z\nu}, \quad (4.12)$$

где τ_0 — минимальное время релаксации спиновой системы (τ_0 можно считать временем, необходимым для единичного поворота спинового магнитного момента и равным 10^{-13} с). Уравнение (4.12) воспроизводит принципиальные характеристики релаксационных эффектов в реальных системах спиновых стекол в широком интервале времен и температур. Уравнение (4.11) приводит к медленному изменению скорости релаксации при $t \rightarrow \tau_{\max}$, характеризующейся слабой степенной зависимостью (эксперимент и машинный подсчет дает величину $\beta/Z\nu$ в пределах 0,05—0,1). Применяя обычные значения параметров, определяющих показатель степени, авторы [113] для спинового стекла $(\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,85})_{75}\text{B}_{16}\text{P}_6\text{A}^1$, ($\beta=0,38$, $\delta=10$, $Z=8,2$ и $\tau_0=2 \cdot 10^{-13}$ с) добились удовлетворительного описания временной зависимости экспериментально наблюдаемой скорости релаксации вблизи T_f . Таким образом, уравнение (4.11) для скорости релаксации воспроизводит некоторые фундаментальные характеристики релаксационных эффектов в реальных системах спиновых стекол.

Тем не менее поиски аналитической формы выражений для явлений релаксации в спиновых стеклах продолжаются. Заслуживают внимания те методы изучения релаксационных процессов в спиновых стеклах, которые развиты в теории и эксперименте, использующих возбуждения упругих знакопеременных полей, позволяющих получать информацию о структурных релаксационных процессах в твердых телах в области частот 10^{-5} — 10^{12} Гц.

Практическое использование спиновых стекол в микроэлектронике и других отраслях в значительной степени тормозится отсутствием спиновых стекол с $T_f > 300$ К. В последнее время появились экспериментальные работы, в которых обращалось внимание на получение спиновых стекол с более высокими значениями T_f . Так, в [114] сообщается о том, что кристаллический сплав $\text{Tb}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ имеет $T_f = 180$ К.

Появились также работы по созданию так называемых кластерных спиновых стекол. Так, в работе [115] путем термообработки сплавов

$\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ ($0,24 < x < 0,36$) получена система, где имелись включения ферромагнитного интерметаллида Cu_2MnAl со средним размером ~ 4 нм. Измерения восприимчивости показали, что такая система аналогична спиновому стеклу, где роль спиновых магнитных моментов играют скопления интерметаллида Cu_2MnAl . Предполагается, что если среднее расстояние между включениями $l_c > d_c$ (d_c — средний размер включений), то взаимодействие между магнитными моментами включений осуществляется посредством механизма косвенного обмена РККИ. Таким образом, работы по созданию новых структур со свойствами спинового стекла практически только начаты и развитие этого направления должно привести к реализации многих еще неизвестных возможностей как в теоретическом, так и практическом плане.

4.3. Магнитоупругие явления в аморфных сплавах. Магнитоупругое затухание, ΔE -эффект и другие явления, относящиеся к магнитоупругим, в течение многих лет привлекают внимание исследователей как с теоретической, так и практической точек зрения [118]. В последнее время интерес к этим явлениям возрос благодаря изучению аморфных ферромагнетиков, где они проявляются в большей степени по сравнению с кристаллами [119, 120]. Например, в некоторых аморфных сплавах на основе железа величина ΔE -эффекта может достигать нескольких сот процентов [121]. Магнитоупругие свойства обусловлены влиянием магнитного порядка на упругие характеристики и связаны с существованием эффекта магнитострикции. И хотя в теории магнетизма магнитострикция представляется эффектом второго порядка, для АМС, являющихся аномально магнитомягкими, магнитоупругие эффекты во многих случаях могут превышать магнитные и упругие эффекты первого порядка.

4.3.1. Магнитострикция. Магнитострикция является важнейшим параметром ферромагнетика и представляет интерес как для физики магнитного состояния, так и для практического использования. Знания о магнитострикции АМС необходимы для решения фундаментальных проблем магнетизма неупорядоченных структур и дают прямую информацию о характере орбиталей магнитных электронов.

При спонтанном появлении магнитного порядка ниже температуры Кюри ферромагнитный материал изменяет свой объем и форму. Приложение внешних механических напряжений в этом случае приводит к возникновению, помимо чисто упругой деформации, дополнительной магнитострикционной деформации, т. е. общая деформация ε_{ij} равна

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^s + \varepsilon_{ij}^m, \quad (4.13)$$

где ε_{ij}^s — компоненты деформации ферромагнетика в насыщающем магнитном поле, ε_{ij}^m — компоненты магнитострикционной деформации. Изменение компонент магнитострикционного тензора деформаций ε_{ij}^m в ферромагнитной фазе зависит от направления и величины спонтанной намагниченности M_s [13]:

$$\varepsilon_{ij}^m = \lambda_{ijkl} M_k M_l, \quad (4.14)$$

где λ_{ijkl} — тензор магнитострикционных упругих постоянных.

Так же как и в тензоре упругих постоянных, в данном случае имеются только две независимые константы, описывающие изменение объема и формы. Если разделить магнитострикционный тензор на чисто объемную $\varepsilon_j^{m,v}$ и сдвиговую части $\varepsilon_{ij}^{m,sh}$, то [13]

$$\varepsilon_{ij}^m = \varepsilon_{ij}^{m,v} + \varepsilon_{ij}^{m,sh}, \quad (4.15)$$

где

$$\varepsilon_{ij}^{m,v} = \left(\frac{\omega_s}{3} \right) \delta_{ij}, \quad \omega_s = \sum_i \varepsilon_{ii} = \frac{\Delta V}{V}, \quad (4.16)$$

$$\varepsilon_{ij}^{m,sh} = -\frac{\lambda_s}{2} \delta_{ij} + \frac{3\lambda_s}{2} \frac{M_i M_j}{|M_s|^2}; \quad (4.17)$$

здесь ω_s — относительное изменение объема $\Delta V/V$, обусловленное спонтанной намагниченностью $M_s(T)$, а λ_s — линейная магнитострикция, т. е. относительное удлинение $\Delta l/l$ образца в направлении намагниченности ($\theta=0$) по сравнению с воображаемым образцом того же объема, но с разупорядоченными магнитными моментами

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right), \quad (4.18)$$

где θ — угол между направлением M_s и направлением, в котором измеряется $\Delta l/l$.

Величина спонтанной объемной магнитострикции ω_s при температуре T описывается следующим выражением [12]:

$$\omega_s(T) = \omega_s(0) - KCM^2(0, 0) \left(\frac{T}{T_c} \right)^2, \quad (4.19)$$

где $\omega_s(0)$ — значение спонтанной объемной магнитострикции при 0 К; K — сжимаемость; C — константа связи; $M(0, 0)$ — намагниченность при 0 К и в нулевом магнитном поле; T_c — температура Кюри. С другой стороны, величину $\omega_s(T)$ можно представить в виде

$$\omega_s(T) = 3 \int_0^{T_c} (\alpha_n - \alpha_\phi) dT, \quad (4.20)$$

где α_n и α_ϕ — термический коэффициент линейного расширения в парамагнитном и ферромагнитном состоянии соответственно. Для аморфных сплавов на основе железа полное магнитоупругое увеличение объема ω_s при 0 К имеет порядок $1 \cdot 10^{-2}$, что сравнимо с уменьшением объема, наблюдаемом при кристаллизации АМС.

Экспериментальные исследования многих аморфных сплавов на основе железа показали [122], что их магнитоупругие эффекты, приводящие к увеличению объема с ростом $|M_s|$, т. е. $\omega_s > 0$, могут компенсировать или даже превзойти обычное тепловое расширение за счет ангармонизма колебаний атомов в широком температурном интервале. Так, например, аморфный сплав $Fe_{83}B_{17}$ имеет нулевой коэффициент термического расширения в интервале 200—600 К, т. е. является типичным инваром. Анализируя экспериментальные результаты для аморфных сплавов Fe—В, Fe—Р, Со—В и др., авторы [123] пришли к выводу, что нулевой коэффициент термического расширения определяется эффективным числом электронов n_{eff} , которое оценивается по модели переноса заряда как

$$n_{eff} = n_{TM} + \frac{1}{1 + \sum_i x_i} x_i q_i, \quad (4.21)$$

где n_{TM} — число электронов $3d+4s$, приходящихся на каждый переходный металл, x_i — концентрация i -го металлоида, q_i — число донорных электронов i -го металлоида. Для В, Si и Р q_i равно 1, 2 и 3 соответственно. Для указанных выше сплавов независимо от типа металлоида

сплавам инварного типа соответствует $n_{\text{eff}}=8,2$. Это же значение n_{eff} соответствует магнитной нестабильности в аморфном состоянии и максимальному значению магнитного момента для аморфного железа, полученного на охлаждаемой подложке.

Изменение формы образца (деформация при постоянном объеме), возникающее вследствие наличия одноосной анизотропии, приводит к тому, что аморфный ферромагнетик обладает линейной магнитострикцией λ_s . Экспериментальные значения λ_s для большинства исследованных аморфных сплавов на основе Fe—Co и Fe—Ni при содержании 20—25 ат. % металлоидов [124] находятся в пределах $(-10 \div 45) \cdot 10^{-6}$. Для использования в электронных и электромагнитных устройствах требуются АМС в виде тонких пленок и фольг либо с возможно большей величиной магнитострикции, либо с пренебрежимо малой (близкой к нулю). Например, для различного рода датчиков и магнитоупругих преобразователей требуются материалы с большой величиной λ_s . Наиболее высокими значениями λ_s , так же как и в кристаллическом состоянии, обладают АМС на основе редкоземельных элементов. Так, в аморфных сплавах, близких к составу Tb₅₀Co₅₀ [125], наблюдалась гигантская магнитострикция ($\lambda_s \sim 2 \cdot 10^{-4}$) в значительно меньших насыщающих полях ($H=3-4$ кЭ), чем это необходимо для кристаллических аналогов ($H > 100$ кЭ). Предполагается [125], что магнитострикция в аморфных сплавах Tb—Co обусловлена в основном процессом поворота магнитных моментов тербия, которые в нулевом магнитном поле образуют «веер», угол раскрытия которого определяется конкуренцией локальной магнитной анизотропии и эффективного поля обменного взаимодействия. В поле $H > 0$ магнитные моменты ионов тербия ориентируются вдоль поля, что приводит к возникновению магнитострикционных деформаций гигантского типа. Дальнейшие исследования по разработке условий создания аморфных сплавов с гигантскими значениями λ_s и работы, объясняющие эти явления, несомненно необходимы.

Для приборов и устройств, работающих на высоких частотах, требуются АМС с магнитострикцией близкой к нулю, поскольку магнитоупругие эффекты все-таки ухудшают магнитомягкие свойства. Уже на начальной стадии изучения аморфных сплавов были получены АМС на основе кобальта и железа с нулевой магнитострикцией. Позже различные типы аморфных сплавов на основе кобальта были получены расплывлением. Эти сплавы содержали немагнитные элементы Zr, Hf, Ti, Nb, Ta, W, Mo в качестве стеклообразующих. Были получены сплавы как с положительной, так и с отрицательной λ_s . Среди них были и сплавы Co₈₅Nb_{7,5}Ti_{7,5} и Co₈₆Nb₇Zr_{3,5}Mo_{3,5}Cr_{1,5} [126—127] с нулевой магнитострикцией. Наиболее исследованы магнитострикционные свойства аморфных сплавов (Co_{1-x}Fe_x)₈₅Nb₁₅ [128]. Кривые λ_s в зависимости от концентрации x описываются параболическим уравнением

$$\lambda_s \cdot 10^6 = \alpha x^2 + 2\beta x(1-x) + \gamma(1-x)^2, \quad (4.22)$$

где α , β и γ — константы, определяемые по данным исследований λ_s . Уравнение (4.22) эквивалентно теоретической зависимости λ_s от x в сплавах бинарной системы A_{1-x}B_x, базирующихся на магнитном взаимодействии дипольного типа атомных пар.

Изучая причины возникновения нулевой магнитострикции в АМС типа (Fe_xCo_{1-x})_{1-y}(Si_{0,4}B_{0,6})_y и используя одноионную и двухионную модель для объяснения магнитострикции, авторы [129, 130] приблизились к решению задачи по определению основных характеристик ферромагнитного состояния.

4.3.2. ΔE-эффект в аморфных сплавах. Наличие магнитоупругой связи приводит к изменению модуля упругости, который можно

рассматривать как суперпозицию отдельных вкладов [131]:

$$E = E_p - E_m, \quad (4.23)$$

где E_p — «парамагнитный» модуль упругости, полученный экстраполяцией зависимости $E(T)$ из парамагнитной области; E_m — «магнитный» вклад модуля упругости, который состоит из трех составляющих:

$$E_m = \Delta E_a + \Delta E_\omega + \Delta E_\lambda; \quad (4.24)$$

здесь ΔE_a и ΔE_ω обусловлены изменением сил связи при магнитном упорядочении и обменного вклада под воздействием магнитного поля соответственно, а ΔE_λ характеризует изменение доменной структуры под воздействием внешних напряжений.

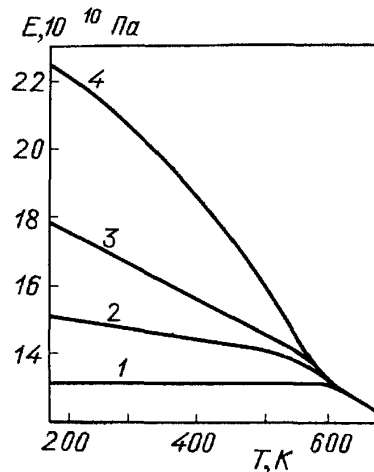


Рис. 8. Температурная зависимость модуля Юнга в аморфном сплаве $\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}$ при измерении в магнитном поле напряженностью H (кА/м): 0 (1), 0,96 (2), 1,36 (3) и 112 (4)

Исследования ΔE -эффекта в аморфных ферромагнетиках показали, что в АМС на основе переходных металлов железа, кобальта и никеля основной вклад в изменение модуля упругости связан с изменением доменной структуры под воздействием внешних механических напряжений. На рис. 8 приведена температурная зависимость модуля Юнга в АМС $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ после изотермического отжига при $T = 573$ К в течение двух часов [132]. В нулевом магнитном поле E почти не зависит от температуры, и, таким образом, ниже температуры Кюри данный сплав является типичным элинварным материалом. В поле $H = 112$ кА/м при комнатной температуре E изменяется примерно на 70% (кривая 4), и этот рост связан как за счет составляющей ΔE_a так и ΔE_λ (составляющая $\Delta E_\omega \approx 0$). Однако точное определение составляющих $\Delta E_a + \Delta E_\omega$, определяемых разностью между E_s (измеренном в магнитном поле насыщения) и модулем упругости, полученном экстраполяцией из парамагнитного состояния, затруднительно, так как в АМС температура Кюри близка к T_x . Следовательно, экстраполированные кривые оказываются плохо определены. Поэтому при исследовании ΔE -эффекта в АМС обычно рассматривают составляющую модуля упругости ΔE_λ , причины возникновения которой тесно связаны с существованием ϵ^m . В магнитострикционных сплавах при наличии внешнего механического напряжения σ_{ij} магнитоупругую энергию [133] можно записать в виде

$$W_\lambda = - \sum_{i,j} \sigma_{ij} \epsilon_{ij}^m, \quad (4.25)$$

которая при действии одноосного растягивающего напряжения σ принимает вид

$$W_\lambda = - \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 \theta, \quad (4.26)$$

где λ_s — линейная магнитострикция насыщения, θ — угол между вектором спонтанной намагниченности и направлением σ . Из условия минимума энергии при растяжении ферромагнетика с положительной магнитострикцией, согласно (4.26) следует, что угол $\theta \rightarrow 0$, т. е. вектор спонтанной намагниченности устанавливается параллельно растягивающей силе, а у ферромагнетика с отрицательной магнитострикцией $\theta \rightarrow 90^\circ$ т. е. перпендикулярно. В результате поворота векторов спонтанной намагниченности, вызванного растягивающим напряжением, в ферромагнетике при любом знаке λ_s создается избыточное относительное растяжение и модуль упругости уменьшается. Величина ΔE -эффекта показывает, какую часть от общей упругой деформации ε составляет магнитная ε^m , т. е. [94]

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_s - E_0}{E_0} = \frac{\varepsilon^m}{\varepsilon}, \quad (4.27)$$

где E_s — модуль упругости, измеренный в насыщающем магнитном поле; E_0 — модуль упругости, измеренный при отсутствии магнитного поля. Численное значение ΔE -эффекта зависит от магнитострикции, величины внутренних напряжений и от ориентации векторов намагниченности доменов относительно внешнего одноосного напряжения [13]:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_s - E_H}{E_H} = \frac{3E_s |\lambda_s|}{\sigma_i / \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta}, \quad (4.28)$$

где E_H — модуль упругости, измеренный в магнитном поле напряженности H ; σ_i — внутреннее напряжение. Зависимость ΔE -эффекта от напряженности внешнего магнитного поля в аморфном ферромагнетике

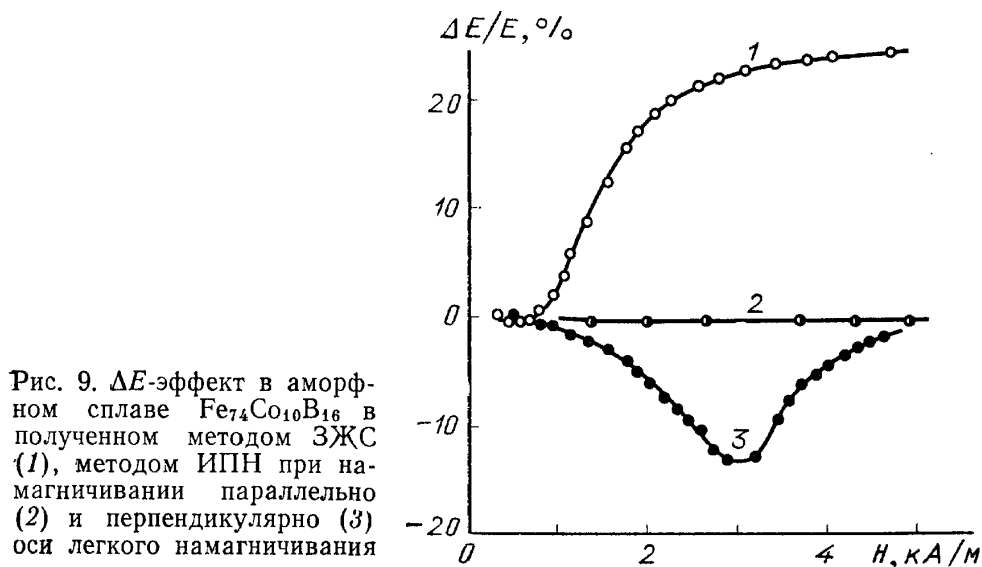


Рис. 9. ΔE -эффект в аморфном сплаве $\text{Fe}_{74}\text{Co}_{10}\text{B}_{16}$ в полученном методом ЗЖС (1), методом ИПН при намагничивании параллельно (2) и перпендикулярно (3) оси легкого намагничивания

$\text{Fe}_{74}\text{Co}_{10}\text{B}_{16}$ с разной доменной структурой и различной ориентацией внешнего механического напряжения [134, 135] показана на рис. 9, где ΔE -эффект рассчитан по формуле $\Delta E/E = (E_H - E_0)/E_0$. В сплавах со сложной доменной структурой, полученных закалкой из жидкого состояния (ЗЖС), ΔE -эффект принимает небольшие отрицательные значения в слабых магнитных полях ($H < 400$ А/м), а затем монотонно возрастает и выходит на насыщение (кривая 1). Такая зависимость $\Delta E/E = F(H)$ характерна для многих кристаллических ферромагнетиков. В аморфных сплавах с полосовой доменной структурой, полученных методом ионно-плазменного напыления (ИПН), когда вектор намагниченности лежит в плоскости пленки, величина ΔE -эффекта зависит от ориентации прило-

женного напряжения относительно оси легкого намагничивания. Когда ось легкого намагничивания совпадает с направлением приложенного напряжения, ΔE -эффект не наблюдается (кривая 2), а когда она перпендикулярна, то имеет место отрицательный ΔE -эффект при всех значениях напряженности внешнего магнитного поля (кривая 3). Такая необычная зависимость характерна только для АМС и хорошо описывается выражением (4.20). В модели когерентного вращения магнитных моментов [136], рассчитанной для данного случая, показано, что при напряженностях внешнего магнитного поля $H < 2K_u/M$

$$\frac{\Delta E}{E} = 9\lambda_s^2 E_s M_s^2 H^2 (2K_u)^{-3}, \quad (4.29)$$

где K_u — энергия магнитной анизотропии, M_s — намагниченность насыщения, ΔE -эффект должен быть пропорционален квадрату магнито-стрикции, однако экспериментально эта модель не проверялась.

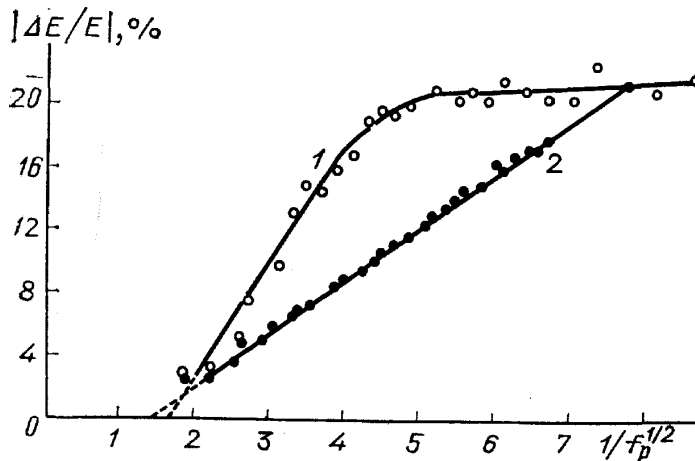
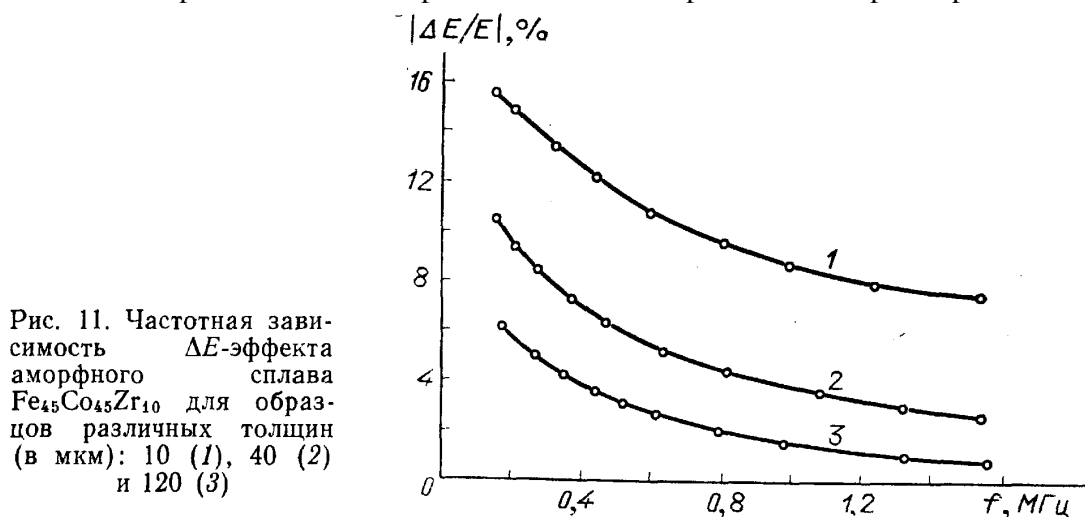


Рис. 10. Частотная зависимость ΔE -эффекта в аморфном сплаве $\text{Fe}_{74}\text{Co}_{10}\text{B}_{16}$, полученном методами ЭЖС (1) и ИПН (2)

Различие в доменной структуре сплавов идентичного состава обуславливает различные механизмы изменения намагниченности материала. В материале, полученном методом ЗЖС, изменение намагниченности происходит как путем смещения границ доменов, так и вследствие поворота вектора намагниченности. В сплавах же, полученных методом ИПН, 90° -ные границы отсутствуют, а 180° -ные расположены перпендикулярно приложенному полю и поэтому намагничивание вдоль продольной оси образца осуществляется за счет поворота векторов намагниченности. Такое различие отражается и на зависимости величины ΔE -эффекта от частоты механических колебаний, представленной на рис. 10 в координатах $|\Delta E/E| = F(f^{-1/2})$ [135]. Так, отсутствие зависимости ΔE -эффекта от частоты для сплавов, полученных методом ЗЖС, вплоть до $f \sim 400$ кГц указывает на то, что основное влияние в изменении намагниченности материала под действием механических напряжений оказывают доменные границы. Дальнейшее увеличение частоты механических колебаний приводит к тому, что осциллирующие смещения границ доменов не успевают за изменением знакопеременных напряжений и ΔE -эффект уменьшается. В аморфном сплаве, полученном методом ИПН, основной причиной зависимости ΔE -эффекта от частоты механических колебаний являются вихревые токи, которые вследствие скин-эффекта уменьшают его величину пропорционально $f^{1/2}$. О влиянии скин-эффекта на величину ΔE -эффекта свидетельствуют данные [137], полученные на аморфных сплавах $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ разной толщины (рис. 11). Так, если на частоте $f = 1$ МГц при толщине $h = 120$ мкм $\Delta E/E \sim 2\%$ (кривая 3), то при $h = 10$ мкм ΔE -эффект возрастает до 9% (кривая 1).

К настоящему времени определены значения ΔE -эффекта для многих систем металл — металлоид и систем переходный металл — редкоземельный металл. В табл. III представлены значения максимального ΔE -эффекта, полученного как разность между E_s и минимальным значением E_H на частотах килогерцового диапазона для различных АМС. Анализ таблицы показывает, что высокие значения ΔE -эффекта получены после термической и термомагнитной обработок. При термической



обработке вследствие процесса структурной релаксации происходит уменьшение внутренних напряжений, что приводит к снижению магнитоупругой анизотропии и возрастанию магнитоупругих свойств. На

Т а б л и ц а III. Максимальные изменения модуля упругости в некоторых АМС при комнатной температуре

Сплав	$\Delta E/E$	Условия отжига			Литература
		Время, мин	Температура, К	Поле	
$Fe_{82}B_{18}$	0,7	120	643	—	[132]
$Fe_{75}P_{15}C_{10}$	0,8	30	573	H_{\perp}	[138]
$Fe_{78}B_{12}Si_{10}$	1,75	5	646	—	[139]
$Fe_{71}Co_9B_{20}$	2,2	15	657	—	[139]
$Fe_{80}B_{15}Si_5$	4,5	2	623	H_{\perp}	[140]
$Fe_{81}B_{13,5}Si_{3,5}C_2$	2	—	—	H_{\perp}	[141]
$Fe_{81}B_{15}Si_3C_1$	2,36	15	663	H_{\perp}	[121]
$Fe_{81}B_{15}Si_4$	2,77	2	663	H_{\perp}	[142]

рис. 12 показано изменение ΔE -эффекта в зависимости от температуры и продолжительности изотермического отжига в аморфном сплаве $Fe_{81}B_{15}Si_4$ [142]. На первой стадии отжига наблюдается рост величины ΔE -эффекта, что связывается с релаксацией и уменьшением величины внутренних напряжений, препятствующих движению границ доменов. Однако при некоторых значениях температуры и продолжительности отжига происходит заметное снижение величины ΔE -эффекта. Особенно это заметно, если изотермическая выдержка осуществляется ниже температуры Кюри, способствующая стабилизации границ доменов. Лучшие результаты можно получить, если у АМС температура кристаллизации выше, чем температура Кюри. В этом случае отжиг в температурном интервале между T_c и T_x с последующим быстрым охлаждением приводит к возрастанию величины ΔE -эффекта. Другим способом, по-

звояющим снизить стабилизацию доменных границ, служит отжиг в магнитном поле, перпендикулярном продольной оси образца. В этом случае помимо снижения внутренних напряжений, формируется доменная структура, позволяющая реализовать максимальные значения магнитострикции вдоль продольной оси образца и способствующая проявлению «гигантских» значений ΔE -эффекта.

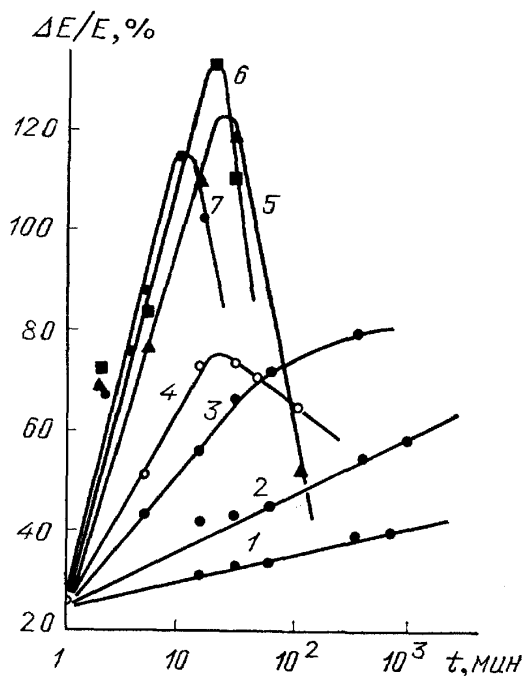


Рис. 12. Изменение ΔE -эффекта при комнатной температуре от времени изотермического отжига в аморфном сплаве $\text{Fe}_{81}\text{B}_{15}\text{Si}_4$ при $T(\text{K}) = 473$ (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 648 (5), 673 (6) и 698 (7)

Таким образом, исследования ΔE -эффекта в аморфных АМС привели к разработке значительного числа ферромагнитных АМС, обладающих высокими магнитоупругими свойствами в килогерцевом диапазоне частот. Для практического же применения (например, в управляемых линиях задержки сигналов) требуются материалы, обладающие большим ΔE -эффектом в мегагерцевом диапазоне частот. Дальнейшая работа в этом направлении должна привести к созданию материалов на основе АМС, позволяющих реализовать гигантский ΔE -эффект на частотах 1—50 МГц.

4.3.3. Магнитомеханическое затухание. В магнитострикционных АМС, помимо затухания упругих колебаний, обусловленных неферромагнитными причинами, возникают дополнительные потери энергии, связанные с существованием магнитоупругой связи в этих материалах. Внутреннее трение в этом случае (за вычетом затухания, вызываемого не магнитной природой) можно представить в виде трех слагаемых:

$$Q^{-1} = Q_{\max}^{-1} + Q_{\min}^{-1} + Q_r^{-1}, \quad (4.30)$$

где Q_{\max}^{-1} , Q_{\min}^{-1} и Q_r^{-1} — затухание упругих колебаний, связанное с наличием макровихревых, микровихревых токов и гистерезисом соответственно. Величина затухания и доминирующая составляющая магнитоупругого ВТ зависят от типа доменной структуры материала и условий измерения (частота механических колебаний, ориентация приложенного механического напряжения относительно вектора намагниченности доменов). В АМС, полученных методом ЗЖС, на частотах $f < 10^5$ Гц основной вклад в затухание упругих колебаний связан с магнитомеханическим гистерезисом — необратимым движением 90-градусных доменных границ. Об этом свидетельствуют сильная амплитудная зависимость ВТ [119, 143] и постоянство магнитоупругих свойств в этом диапазоне частот [144]. Высокое затухание в этом случае реализуется при отсутствии

сильных стопоров, мешающих движению границ доменов. В кристаллических ферромагнетиках факторами, противодействующими движению границ доменов, являются кристаллографическая анизотропия и дефекты кристаллической решетки (границы зерен, дислокации и т. д.). В АМС отсутствуют кристаллографическая анизотропия и многие дефекты структуры, присущие кристаллическим сплавам. В них основными стопорами, препятствующими движению границ доменов, являются дефекты аморфной структуры, создающие внутренние напряжения. Величину внутренних напряжений можно оценить из результатов измерения амплитудной зависимости ВТ (рис. 13). В работе [145], предполагая, что функция распределения внутренних напряжений имеет максвелловский вид, были получены выражения, связывающие параметры магнитомеханического затухания со средними внутренними напряжениями σ_i , т. е.

$$Q^{-1} \sim \frac{\sigma \lambda_s E}{\sigma_i^2} \text{ при } \sigma \ll \sigma_i, \quad (4.31)$$

где σ — амплитуда внешних напряжений. Максимальная величина затухания

$$\Delta Q^{-1} \sim \frac{\lambda_s E}{\sigma_i} \quad (4.32)$$

будет наблюдаться при

$$\sigma_m = 0,7256 \sigma_i; \quad (4.33)$$

здесь ΔQ^{-1} — высота максимума на амплитудной зависимости ВТ; σ_m — амплитуда напряжений, отвечающая максимуму на кривой $Q^{-1}(\epsilon)$. Используя (4.33) и данные рис. 13, в [119] была оценена величина внутренних напряжений для аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Сделанные оценки величины внутренних напряжений показали, что в результате термообработки сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ напряжения можно снизить с $1,5 \cdot 10^7$ до $2 \cdot 10^6$ Па, т. е. почти на порядок. Этот результат свидетельствует о снижении концентрации дефектов аморфной структуры, препятствующих смещению доменных границ под действием механических напряжений и приводящих к возрастанию ВТ более чем на порядок.

На более высоких частотах увеличивается вклад вихревых токов в общее ВТ. На рис. 14 представлена частотная зависимость ВТ аморфного сплава $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ с полосовой доменной структурой [137], ось легкого намагничивания которого была ориентирована перпендикулярно продольной оси образца, вдоль которой возбуждались упругие волны. Измерения, выполненные в магнитном поле H , соответствующем максимальному затуханию, показали (рис. 14), что высота и положение максимума ВТ существенно зависят от толщины материала. Это является характерной особенностью потерь, связанных с макровихревым током [97]

$$Q^{-1} \sim \frac{\omega h^2}{D_m}, \quad (4.34)$$

где ω — круговая частота, h — толщина образца, D_m — коэффициент диффузии. В предельном случае высоких частот вихретоковое затухание определяется зависимостью глубины скин-слоя от частоты и пропорционально $f^{-1/2}$.

Максимальные потери, связанные с микровихревыми токами, также ожидаются в области частот 10^5 — 10^6 Гц [146], однако из-за малого вклада в общее магнитоупругое затухание в чистом виде в АМС их не наблюдали.

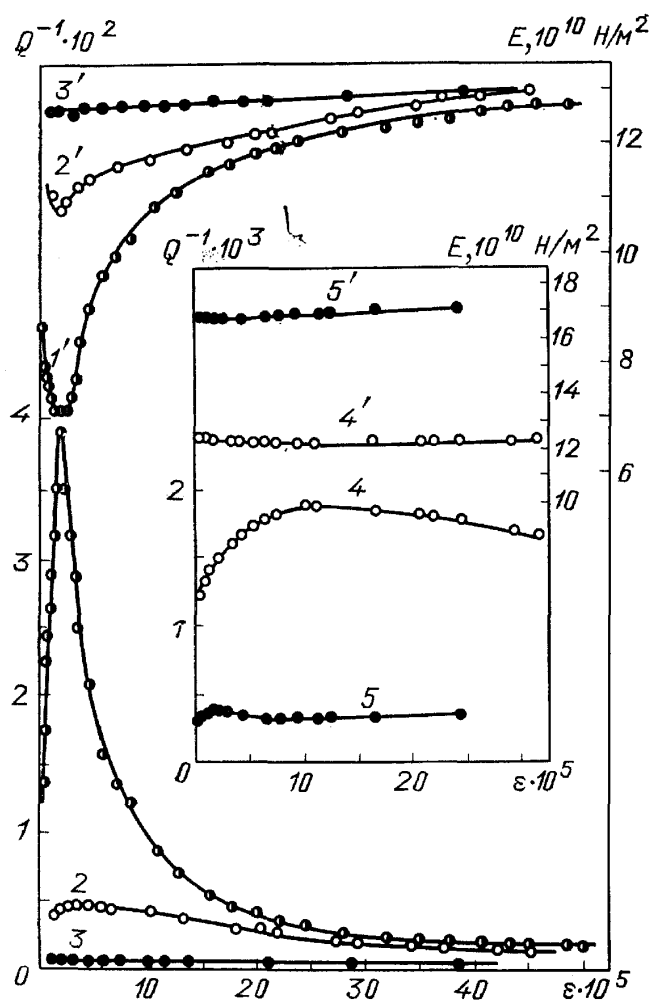


Рис. 13. Амплитудные зависимости ВТ и модуля упругости сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в исходном (кривые 4, 4'), кристаллическом (кривые 5, 5') и после термоманитной обработки (кривые 1, 1'—3, 3') состояниях I, I' ; измерения в поле H (кА/м) = 0 (1), 1 (2, 2'), и 10 (3, 3')

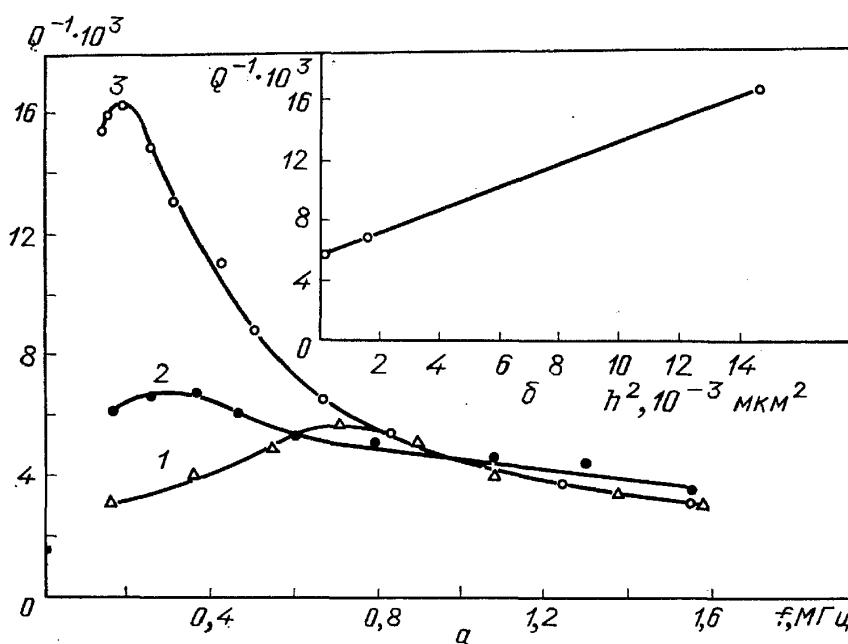


Рис. 14. Частотная зависимость ВТ в аморфном сплаве $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ для толщин (δ мкм) = 10 (1), 40 (2) и 120 (3)

Таким образом, с физической точки зрения в ферромагнитных АМС реализуются те же механизмы затухания, что и в кристаллических ферромагнетиках. Однако вследствие более низкой анизотропии и отсутствия дефектов структуры, присущих кристаллам (границы зерен, двойники и т. д.), АМС обладают более высоким затуханием механических колебаний, что позволяет отнести их к перспективным материалам с высокой демпфирующей способностью, пригодными для применения в приборостроении.

5. Заключение. Возможные пути использования аморфных металлических сплавов. Технология получения АМС путем закалки из жидкого состояния позволила физикам и материаловедам открыть целый ряд новых физических явлений и свойств и использовать их во многих приложениях. К сожалению, некоторые перспективы практического применения АМС, полученных методом ЗЖС, не совсем оправдались, например при создании высокомоощных трансформаторов или силовых конструкционных деталей. Однако имеются очень много других возможностей использования АМС как при создании новой техники, так и изучении физических явлений, если использовать другие способы получения: ионно-плазменный метод, лазерное стеклование, ионную имплантацию и т. д.

1. Как известно, *диффузия атомов значительно ускоряется при наличии межфазных границ и границ зерен*. Меньшая скорость диффузии характерна для монокристаллических слоев, в которых доминирует диффузия по узлам решетки. Экспериментальные данные для большого числа материалов показывают, что диффузия по узлам решетки наиболее заметна и довольно быстро осуществляется при температурах выше $0,7T_m$ (T_m — температура плавления), тогда как диффузия по границам зерен — при $0,5T_m$. Отсюда можно сделать вывод, что в технологии производства микроэлектронных приборов наиболее желательны монокристаллические слои, однако при существующем уровне технологии это трудно осуществить. Поэтому в последние годы стал обсуждаться вопрос о применении АМС, полученных методом ИПН, в качестве альтернативы монокристаллическим слоям. В релаксированных АМС нет границ зерен, дислокаций, свойственных кристаллическому состоянию, структура более гомогенна, диффузия по вакансиям более замедленна, так как вакансиоподобные дефекты часто имеют меньшие размеры по сравнению с вакансиями кристаллической решетки. Таким образом, АМС являются потенциальными кандидатами для использования в качестве барьерных слоев, предотвращающих диффузию. При этом, конечно, должны быть выбраны сплавы, температура кристаллизации которых была бы выше технологической температуры формирования интегрального устройства. Характерным свойством АМС является также относительная технологическая простота воспроизводства каких-либо геометрических конфигураций на больших площадях. Эта особенность, вместе со способностью к получению в едином технологическом цикле полупроводниковых и изолирующих слоев, делает АМС перспективными для применения в микроэлектронике.

В 1985 г. опубликован патент [147], который называется «Полупроводниковые устройства, использующие аморфные металлические слои в качестве контактов». Аморфные сплавы Ni — Nb, Ni — Mo, Mo — Si и W — Si рекомендуются как новый класс материалов для металлизации, которые могут применяться в качестве первичной металлизации и барьеров против диффузии, а также коррозионностойких покрытий.

Основным недостатком предлагаемых АМС является их относительно низкая температура кристаллизации (850—1000 К), которая не позволяет применять их в технологическом процессе с нагревом выше 1000 К. В последние годы [148, 149] разработаны новые аморфные спла-

вы, которые остаются аморфными даже при нагреве до 1300—1400 К. Это сплавы рения с танталом, титаном и ниобием. Таким образом, имеется полная возможность значительно повысить термическую устойчивость металл-полупроводниковых контактов при использовании АМС. Перспективность таких аморфных сплавов в качестве барьеров против диффузии не вызывает сомнений.

2. *Аморфные металлические сплавы как материал для магнитных головок и различного рода преобразователей и датчиков.* В лабораторных условиях уже отработана технология получения АМС методом ИПН, позволяющая получать слои толщиной 1—10⁴ мкм. Тонкие слои часто обладают уникальными физическими свойствами, что позволяет решать очень сложные задачи в приборостроении. Как известно, для записи и хранения информации применяются ферромагнитные материалы. С целью увеличения плотности информации разрабатываются материалы, у которых размер единичного носителя не превышает 1 мкм.

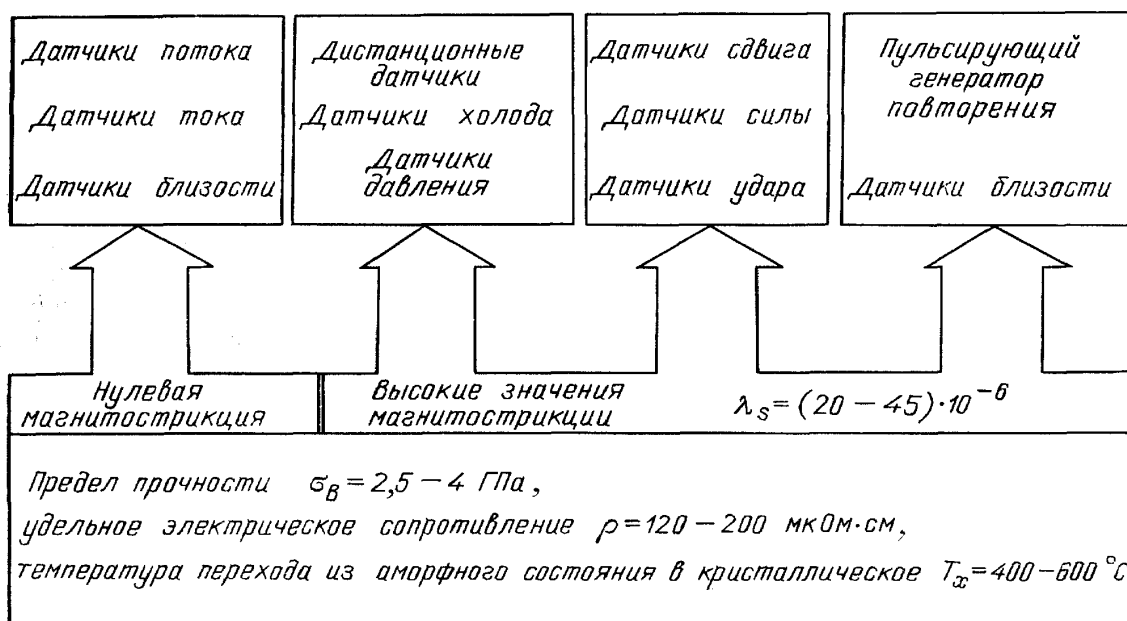


Рис. 15. Схема возможных применений аморфных сплавов в качестве датчиков и преобразователей

Такие носители имеют большую коэрцитивную силу (1500—2000 Э). Чтобы работать с такими носителями, необходимы магнитные головки, основным рабочим элементом для которых должны быть АМС. Традиционно используемый феррит не может быть использован, поскольку индукция насыщения в магнитных головках из него не превышает значений 0,45—0,50 Тл, а хрупкость и кристалличность не позволяют получать рабочую часть головки размером менее 10 мкм. Используя напыление, из АМС можно получать магнитную головку с индукцией $B = 1 - 1,4$ Тл любых мыслимых размеров малости, например, способной перемагничивать частичку размером 0,01 мкм. Сердечник головки обладает минимальной анизотропией и относительной проницаемостью $\mu = 1000 - 2000$ на частотах 5—20 МГц с магнитострикцией насыщения, близкой к нулю.

Аморфные сплавы могут также найти широкое применение при создании высокочувствительных датчиков, сенсорных устройств, различных преобразователей. На рис. 15, взятом из работы [150], представлены некоторые свойства АМС и возможные области применения. Как видно из представленной схемы, АМС можно использовать в двух областях: это различного рода измерители магнитных полей (магнитометры), магнитные головки, где должны использоваться сплавы с нулевой

магнитострикцией, и датчики (датчики напряжений, деформации, скорости, вращения и т. д.), где используются сплавы с высоким значением магнитострикции. Наиболее эффективно АМС используются фирмами Японии. Так, фирма «Matsushita» при производстве коммерческого компьютера 361 раз использует различного рода датчики из ферромагнитных АМС.

В заключение отметим перспективность использования аморфных сплавов с большими значениями ΔE -эффекта на частотах более 1 МГц. Так, например, у аморфного сплава $\text{Fe}_{74}\text{Co}_{10}\text{B}_{16}$, полученного в виде пленок толщиной 5 мкм, ΔE -эффект достигает значений 20% на частотах 1—1,5 МГц [151]. Такой сплав с аморфной структурой может быть использован для изготовления управляемых магнитным полем линий задержки, работающих на мегагерцевых частотах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Займан Д. Модели беспорядка.— М.: Мир, 1982.
2. *Shalnikov A.*//Nature. 1938. V. 142. P. 74.
3. —»—»—//ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 630.
4. *Салли И. В.* Физические основы формирования структуры сплавов.— М.: Металлургиздат, 1963.
5. *Duwez P., Willens R. H., Klemen W.*//J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 1136.
6. *Скришевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел.— М.: Высшая школа, 1980.
7. *Wagner C., Ruppertsberg H.*//Atom. Ener. Rev. 1981. Suppl. 1. P. 101.
8. *Sados A., Lasjannias J. C.*//J. Phys. Ser. F. 1985. V. 15. P. 1021.
9. Аморфные металлические сплавы/Немошкаленко В. В., Романова А. В., Ильинский А. Г. и др.— Киев: Наукова думка, 1987.
10. Металлические стекла: Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация/Пер. с англ. Под ред. Г. Гюнтеродта, Г. Бека.— М.: Мир, 1983.
- [11] *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы/Под ред. Масумото Ц.— М.: Металлургия, 1987.
12. Аморфные металлические сплавы/Под ред. Люборского Ф. Е.— М.: Металлургия, 1987.
13. Металлические стекла: Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства/Под ред. Г. Бека, Г. Гюнтеродта.— М.: Мир, 1986.
14. *Белашенко Д. С.* Структура жидких и аморфных металлов.— М.: Металлургия, 1985.
15. *Полухин В. А., Ватолин Н. А.* Моделирование аморфных металлов.— М.: Наука, 1985.
16. *Gaskell P. H.*//Nature. 1978. V. 276. No. 5687. P. 484.
17. —»—»—//J. Non-Cryst. Sol. 1979. V. 32. P. 207.
18. *Лухачев В. А., Шудегов В. Е.*//Структура и свойства аморфных сплавов.— Устинов, 1985 — С. 14.
19. *Лухачев В. А., Михайлин А. И.*//Физика и химия стекла. 1988. Т. 14. С. 161.
20. *Koizumi H., Ninomiya T.*//J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 49. P. 1022.
- [21] *Briant C. L., Burton J. J.*//Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1978. V. 85. P. 393.
22. *Wang R.*//Nature. 1979. V. 278, No. 5706. P. 700.
23. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела.— М.: Мир, 1986.
24. *Steinhardt P. J.*//Am. Sci. 1986. V. 74. P. 586.
25. *Гратиа Д.*//УФН. 1988. Т. 156. С. 347.
26. *Bernal J. D.*//Nature. 1960. V. 185, No. 4706. P. 68.
27. *Polk D.* //Acta Metall. 1972. V. 20. P. 485.
28. *Cargill G. S. III*//Atom. Energy Rev. 1981. Suppl. 1. P. 63.
29. *Weaire D.*//Excitations in Disordered Systems: Proc. NATO. Adv. Study Inst. Eastern. Lausky, Mich. Aug. 23 — Sept. 4, 1981.— 1982.—P. 579.
30. *Finney J. L.*//Nature, 1977. V. 266, No. 5600. P. 309.
- [31] *Ninomiya T.*//Structure of Non-crystalline materials.— London; New York, 1982.— P. 558.
32. *Zachariasen W. H.*//J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3841.
33. *Полухин В. А., Ватолин Н. А.*//Физика аморфных сплавов.— Ижевск, 1984.— С. 26.
34. *Масленников Ю. И.*//Физика неупорядоченных систем.— Устинов: УдГУ, 1986.— Вып. 8. С. 42.
35. —»—»—//Расплавы. 1987. Т. 1, вып. 4. С. 75.
36. *Куницкий Ю. А., Коржик В. Н., Борисов Ю. С.* Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике.— Киев: Техника, 1988.

37. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов.— М.: Металлургия, 1986.
38. Закис Ю. Р. // Физика и химия стеклообразующих систем.— Рига, 1980.— С. 3.
39. —»—»—//Glass'89. Surv. Pap. XV th Inter. Congr. on Glass. Leningrad, 1989.— Л.: Наука, 1988.— Р. 234.
40. Spaepen F. // Physics of Defects.— Amsterdam, 1981.— Р. 133.
- [41] Белащенко Д. К. // ФММ, 1982. Т. 53. С. 1076
42. Глезер А. М., Молотиллов Б. В., Утевская О. Л. // ДАН СССР. 1982. Т. 263. С. 84.
43. Egami T., Maeda K., Vitek V. // Phil. Mag. Ser. A, 1980. V. 41. P. 883.
44. Srolovitz D., Maeda K., Vitek V., Egami T. // Ibidem. 1981. V. 44. P. 847.
45. Egami T., Vitek V. // J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 61—62. P. 499.
46. Adda Y., Brebec G., Gupta R., Limoge Y. // Mater. Sci. Forum, 1987. V. 15—18. P. 349.
47. Kronmüller H., Fernengel W. // Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1981. V. 64. P. 593
48. Nelson D. R. // Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 28. P. 5515.
49. Sadoc J. F. // J. Phys. Lett. 1983. V. 55. P. 707.
50. Sadoc J. F., Mosseri R. // J. de Phys. 1984. T. 45. P. 1025.
- [51] Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Воронаева Л. В. // Металлофизика. 1989. Т. 11, № 3. С. 102.
52. Жукова Л. А., Попель С. И. // Изв. АН СССР. Сер. «Металлы». 1984. №. 2. С. 173.
53. Мазурин О. В. Стеклование и стабильность неорганических стекол.— Л.: Наука, 1978.
54. Gibbs M., Hygate C. // J. Phys. Ser. F. 1986. V. 16. P. 809.
55. Waseda Y., Miller W. A. // Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1978. V. 49. P. K31.
56. Jergel M., Mrafko P. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 85. P. 149.
57. Даринский Б. М., Калинин Ю. Е., Сайко Д. С. // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов.— М.: Наука, 1989.— С. 3.
58. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов.— Л.: Наука, 1972.
59. Даринский Б. М., Калинин Ю. Е., Сайко Д. С. // Физика аморфных сплавов.— Ижевск: УдГУ, 1984.— С. 77.
60. Gaskell P. H. // Acta Metall. 1981. V. 29. P. 1203.
- [61] Даринский Б. М., Калинин Ю. Е. // VIII Всесоюзное совещание по стеклообразному состоянию: Тезисы докладов.— Л.: Наука, 1986.— С. 173.
62. Jagielinski T., Egami T. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 1811.
63. Morito N., Egami T. // Acta Metall. 1984. V. 32. P. 603.
64. Лаврентьев В. И., Хоник В. Л. // Металлофизика. 1988. Т. 10, № 6. С. 95.
65. Сидорова Г. В., Новикова А. А., Сиротина Г. А. // Металлоаморфные материалы.— Ижевск: УдГУ, 1988.— С. 107.
66. Chen H. S., Krause J. T., Coleman E. // J. Non-Cryst. Sol. 1975. V. 18. P. 157.
67. Leko B. K., Мазурин О. В. Свойства кварцевого стекла.— Л.: Наука, 1985.
68. Золотухин И. В. // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. С. 513.
69. Chen H. S. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 3289.
70. Inoue A., Chen H. S., Krause J. T. et al. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 2743.
- [71] Калинин Ю. Е., Золотухин И. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. С. 223.
72. Kunzi H. U., Aguevan K., Güntherodt H. T. // Sol. Stat. Commun. 1979. V. 32. P. 711.
73. Yoon H. N., Eisenberg A. // J. Non-Cryst. Sol. 1978. V. 29. P. 357.
74. Золотухин И. В., Соловьев А. С., Суходолов Б. Г., Бармин Ю. В. // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов.— М.: Наука, 1988.— С. 130.
75. Berry B. S., Pritchett W. C., Tsuei C. C. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 41. P. 410.
76. Berry B. S., Pritchett W. C. // Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 24. P. 2299.
77. Kunzi H. U., Armbrüster E., Agyeman K. // Conference Metonallc Glasses: Science and Technology Budapest, 1980.— Budapest, 1981.— V. I. P. 107.
78. Berry B. S., Pritchett W. C. // Scripta Metall. 1981. V. 15. P. 637.
79. Золотухин И. В., Белявский В. И., Хоник В. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 1788.
80. Белявский В. И., Хоник В. А., Рябцева Т. Н. // Металлофизика. 1989. Т. 11, N 3. С. 107.
- [81] Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Кириллов В. И. // Аморфные металлические сплавы.— М.: Металлургия, 1983.— С. 97.
82. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е. // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. С. 3.
83. Бармин Ю. В., Калинин Ю. Е., Сафонов И. А. // Новые материалы электронной техники.— Воронеж: ВПИ, 1983.— С. 32.
84. Золотухин И. В., Бармин Ю. В., Ситников А. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 3456
85. Berry B. S. // Scripta Metall. 1982. V. 16. P. 1407.
86. Sinning H. R., Haessner F. // J. Mon.-Cryst. Sol. 1987. V. 93. P. 53.
87. Tuargi S., Lord A. S. // Ibidem. V. 30. P. 273.
88. Sinning H. R., Haessner F. // Scripta metall. 1986. V. 20. P. 1541.
89. Soshirada T., Koiwa M., Masumoto T. // J. Non-Cryst. Sol. 1976. V. 22. P. 173.

90. Андреев И. В., Балашов Ю. С., Мазурин О. В. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. С. 203.
- [91] Morito N. // Mater. Sci. Eng., 1983. V. 60. P. 261.
92. Morito N., Egami T. // IEEE Trans. Magn. 1983. V. 19. P. 1898.
93. — «—» // Ibidem. P. 1901.
94. Берри Б. С. // Металлические стекла.— М.: Металлургия, 1984.— С. 128.
95. Калинин Ю. Е., Сафонов И. А., Толстых С. // Металлоаморфные материалы.— Ижевск: УдГУ, 1988.— Вып. 9. С. 50.
96. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах.— М.: Металлургия, 1974.
97. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах.— М.: Атомиздат, 1975.
98. Рево С. Л., Бадан В. Е., Копань В. С. // Металлофизика. 1986. Т. 8, № 2. С. 6.
99. Губанов А. И. // ФТТ. 1960. Т. 2. С. 502.
100. Grigsons W. B., Dove D. B., Stetwell G. R. // Nature. 1964. V. 204. P. 173.
- [101] Кекало И. Б., Новиков В. Ю. // Итоги науки и техники. Сер. «Металловедение и термическая обработка».— М.: ВИНТИ АН СССР, 1984 — Т. 18. С. 1.
102. Hines W. A., Menotti A. H., Budnick J. I., et al. // Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 13. P. 4060.
103. Stearns M. B. // Ibidem P. 1383.
104. O'Handey R. C. // Appl. Phys. 1987. V. 62, No. 10. P. R15.
105. Mizoguchi T., McGuire T. R., Gambino R., Kirkpatrick S. // Physica. Ser. B. 1977. V. 86—88. P. 783.
106. Handrich K. // Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1969. V. 32. P. k55.
107. Messmer R. P. // Phys. Rev. Ser. B, 1981. V. 23. P. 1616.
108. Corb B. W., O'Handley R. C., Grant N. J. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 7728.
109. Corb B. W., O'Handley R. C. // Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 7213.
110. Гинзбург С. Л. // Физика конденсированного состояния.— Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1982.— С. 43.
- [111] Fisher K. H. // Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1983. V. 118. P. 357; 1985. V. 130. P. 13.
112. Коренблит И. Я., Шендер Е. Ф. // Изв. вузов СССР. Сер. «Физика», 1984. № 10. С. 23.
113. Binder K., Young A. P. // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. P. 801.
114. Huang C. F. // J. Magn. and Magn. Mater. 1985. V. 51. P. 1.
115. Malenka H., Zinn W. // Ber. Kernforschungsanlage, Julich, 1986. No. 2084. P. 1.
116. Гинзбург С. Л. // Механизмы высокотемпературной сверхпроводимости.— Дубна, 1988.— С. 107.
117. Mikhropadhyay R. K., Raychaudhuri A. K. // J. Phys. Ser. Co. 1988. V. 21. P. L385.
118. Кекало И. Б. // Итоги науки и техники. Сер. «Металловедение и термическая обработка».— М.: ВИНТИ АН СССР, 1973.— Т. 7. С. 6.
119. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Кекало И. Б., Суходолов Б. Г. // Металлофизика. 1984. Т. 6, № 6. С. 58.
120. Кобелев Н. П., Соифер Я. М. // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 425.
- [121] Arai K. I., Tsuya N. // Sci. Rep. Ser. A. RITU. 1980. V. 30. Suppl. P. 247.
122. Fukamichi K., Masumoto T. // IEEE Trans. Magn. 1979. V. Mag-15. P. 1404.
123. Ishio S., Takahashi M. // J. Magn. and Magn. Mater. 1985. V. 50. P. 93.
124. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферромагнетики.— М.: Мир, 1982.
125. Никитин С. А., Золотухин И. В., Соловьев А. С. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 1526.
126. Kazama N. S., Fujimori H., Hirose K. // IEEE Trans. Magn. 1982. V. Mag-18. P. 1182.
127. Sakakima H. // Ibidem. 1983. V. Mag-19. P. 131.
128. Fujimori H., Kazama N. S., Hirose K. et al. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 1769.
129. Balasubramanian G., Tiwari A. N., Srivastava C. M. // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. P. 1142.
130. Gonzalez L., du Tremolet de Lacheisserie // J. Magn. and Magn. Mat. 1989. V. 78. P. 237.
- [131] Hausch G., Warlimont H. // Zs Metallk. 1973. Bd. 64. S. 152.
132. Kikuchi M., Fukamichi K., Masumoto T. et al. // Phys. Stat. Col. Ser. a, 1978. V. 48. P. 175.
133. Постников В. С. Физика и химия твердого состояния.— М.: Металлургия, 1978.
134. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Кондусов В. А. // Письма ЖТФ. 1988. Т. 14. С. 339.
135. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Кондусов В. А., Суходолов Б. Г. // Металлофизика. 1989. Т. 11, № 4. С. 48.
136. Livingston J. D. // Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1982. V. 70. P. 591.
137. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Кондусов В. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. С. 765.
138. Berry B. S., Pritchett W. C. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 1022.
139. Mitchell M. A., Cullen L. R., Abbundi R. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 1627.
140. Brouha M., van der Borst J. // Ibidem. P. 7594.
- [141] Кобелев Н. П., Соифер Я. М., Штейнберг В. Г., Левин Ю. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 1564.

142. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Суходолов Б. Г., Сафонов И. А.//Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов.—М.: МИСиС, 1984.— С. 179.
143. Калинин Ю. Е., Суходолов Б. Г., Золотухин И. В., Алехин В. П.//ФММ. 1983. Т. 55 С. 243.
144. Berry B. S., Pritchett W. C.//J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 3295.
145. Smith G. W., Birchak J. //Ibidem. 1970. V. 41. P. 3315.
146. Минаков В. И., Федосов В. Н.//ФММ. 1985. Т. 60. С. 412.
147. Perepezko J. H., Wiley J. W. Semiconductor device having an amorphous metal layer contact.— Patent US. No. 4494136, 1985.
148. Бармин Ю. В., Золотухин И. В., Обвинцев Ю. А., Стогней О. В. Авторское свидетельство № 1464500 от 29.07.87.
149. Бармин Ю. В., Золотухин И. В., Вавилова В. В. и др.//ДАН АН СССР. 1989. Т. 304. С. 895.
150. Mohri K.//IEEE Trans. Magn. 1984. V. Mag. 20. P. 942.
151. Кондусов В. А. Автореферат диссертации — канд. физ.-мат. наук.— Воронеж, 1989.