

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.20.fg, 64.60.Cn, 71.20.Eh, 75.10.Dg, 75.30.Kz, 75.30.Mb

Симметрия РЗМ. Парадокс Се и его сплавов. Квантовая теория. 3. Сплавы Се–Al, Fe, Si

А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Квантовая теория сплавов Се строится в представлении многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС). Сплавы $\text{Ce}_{1-c}\text{Al}_c$ проявляют эффект памяти формы (ЭПФ) как переход атомного упорядочения (АП). Гистерезис ЭПФ рассчитывается введением доменов АП и стенок (w) между ними. Стабилизация стенки между доменами $[P_x]$ и $[P_y]$ моделируется плоскостью (yOz) вакансий $[R_r]$ ($r \in (100)$). Энергия стенки E_w складывается из дефекта ковалентных Γ^{AA} -связей вдоль Ox ($A-A$) и ковалентно-зонной энергии $R-A$ -связей. Динамика стенок определяется релаксацией $\Delta x(t)$ и обусловлена микродиффузией $A(\text{Ce})$ -ионов. Сверхупругость (ЭПФ), т.е. дефект упругого модуля $\Delta C_{33}(T, \omega)$, и внутреннее трение Q^{-1} при температуре T и частоте ω выражаются через силу стабилизации $F_w \sim \Gamma^{AA}$, «массу» стенки $m_w \sim (\Gamma^{AA})_e''$ при деформации $\varepsilon_{33}(\omega)$, коэффициент диффузии $D_c(T)$, числа стенок $N_w(T)$ и др. Магнитная фазовая диаграмма (МФД) сплава $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-c}\text{Si}_c)_2$ распадается на низкотемпературную ($T < T_{ci}$) и высокотемпературную ($T > T_{ci} \cong 100$ К) области. Ферромагнитная (ФМ) фаза выше изоморфного Се-перехода T_{ci} ($4f^2 \rightarrow 5d^2$) создаётся обменом $\text{Fe}(3d-t_{2g})-\text{Ce}(5d^2)$, и $T_c \cong 200$ К. Антиферромагнитная (АФМ) фаза стабилизируется при $T < T_{ci}$ косвенным обменом $A_{11} < 0$ ионов $\text{Fe}(3d-e_g)-\text{Si}(f_r^+)$. Изоморфизм Се приводит к двум линиям перехода на МФД. Нижняя линия $T_N(c) \cong 100$ К может соответствовать метамагнитному переходу АФМ \rightarrow ФМ [7]. Однако два типа состояний $\text{Fe}(t_{2g})$ и $\text{Fe}(e_g)$ создают комбинацию обменных $\text{Fe}-\text{Fe}$

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek
E-mail: amitsek@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, Symmetry of Rare-Earth Metals. Paradox of Cerium and Its Alloys. A Quantum Theory. 3. Ce–Al, Fe, Si Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 7: 853–866 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.07.0853.

связей с ФМ-обменом ($A_{22} > 0$) и АФМ-обменом ($A_{11} < 0$). Суммарный термодинамический потенциал магнитного состояния обуславливает $T_c(c) \cong T_c(0) - q(c)T_N(c)$. Расчёт интерпретирует эксперимент [5].

Ключевые слова: домены, доменные стенки, эффект памяти формы Се–Ал, стабилизация и релаксация доменных стенок, ферро-, антиферро- и метамагнетизм сплавов Се–Fe.

Квантова теорія стопів Се будується в зображенні багатоелектронних операторних співорів (БЕОС). Стопи $\text{Ce}_{1-c}\text{Al}_c$ проявляють ефект пам'яті форми (ЕПФ) як перехід атомного упорядкування (АП). Гістереза ЕПФ розраховується введенням домен АП і стінок (w) між ними. Стабілізація стінки між доменами $[P_z]$ і $[P_y]$ моделюється площиною ($y0z$) вакансій $[R_r]$ ($r \in (100)$). Енергія стінки E_w складається з дефекту ковалентних Γ^{AA} -зв'язків вздовж $0x$ ($A-A$) і ковалентно-зонної енергії $R-A$ -зв'язків. Динаміка стінок визначається релаксацією $\Delta x(t)$ і обумовлена мікродифузиею $A(\text{Ce})$ -йонів. Надпружність (ЕПФ), тобто дефект пружного модуля $\Delta C_{33}(T, \omega)$, і внутрішнє тертя Q^{-1} за температури T і частоти ω виражаються через силу стабілізації $F_w \sim \Gamma^{AA}$, «масу» стінки $m_w \sim (\Gamma^{AA})_e''$ при деформації $\varepsilon_{33}(\omega)$, коефіцієнт дифузії $D_c(T)$, числа стінок $N_w(T)$ тощо. Магнетна фазова діаграма (МФД) стопу $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-c}\text{Si}_c)_2$ розпадається на низькотемпературну ($T < T_{ci}$) і високотемпературну ($T > T_{ci} \cong 100$ К) області. Ферромагнетна (ФМ) фаза вище ізоморфного Се-переходу T_{ci} ($4f^2 \rightarrow 5d^2$) створюється обміном $\text{Fe}(3d-t_{2g})-\text{Ce}(5d^2)$, і $T_c \cong 200$ К. Антиферромагнетна фаза (АФМ) стабілізується за $T < T_{ci}$ непрямим обміном $A_{11} < 0$ йонів $\text{Fe}(3d-e_g)-\text{Si}(f_r^+)$. Ізоморфізм Се дає дві лінії переходів на МФД. Нижня лінія $T_N(c) \cong 100$ К може відповідати метамагнетному переходу АФМ \rightarrow ФМ [7]. Проте два типи станів $\text{Fe}(t_{2g})$ і $\text{Fe}(e_g)$ створюють комбінацію обмінних $\text{Fe}-\text{Fe}$ -зв'язків з ФМ-обміном ($A_{22} > 0$) і АФМ-обміном ($A_{11} < 0$). Сумарний термодинамічний потенціал магнетного стану обумовлює $T_c(c) \cong T_c(0) - q(c)T_N(c)$. Розрахунок інтерпретує експеримент [5].

Ключові слова: домени, доменні стінки, ефект пам'яті форми Се–Ал, стабілізація і релаксация доменних стінок, феро-, антиферо- і метамагнетизм стопів Се–Fe.

The quantum theory of Ce alloys is constructed by the method of the many-electron operator spinors (MEOS). $\text{Ce}_{1-c}\text{Al}_c$ alloys show the shape memory effect (SME) as an atomic ordering (AO) transition. AO hysteresis is calculated by introduction of AO domains and their walls (w). Stabilization of wall between the $[P_z]$ and $[P_y]$ domains is modelled by plane ($y0z$) of vacancies $[R_r]$ ($r \in (100)$). Wall energy E_w is formed from defect of covalent Γ^{AA} -bonds ($A-A$) along $0x$ axis and covalent-band energy of $R-A$ -bonds. Walls' dynamics is defined by $\Delta x(t)$ relaxation and is caused by $A(\text{Ce})$ ions' microdiffusion. Superelasticity (SME), i.e. elastic modulus defect $\Delta C_{33}(T, \omega)$, and internal friction Q^{-1} at temperature T and frequency ω are expressed through stabilization force $F_w \sim \Gamma^{AA}$, wall 'mass' $m_w \sim (\Gamma^{AA})_e''$ at deformation $\varepsilon_{33}(\omega)$, diffusion coefficient $D_c(T)$, walls' numbers $N_w(T)$ etc. Magnetic phase diagram (MPD) of $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-c}\text{Si}_c)_2$ alloys is broken down into the low-temperature ($T < T_{ci}$) and high-temperature ($T > T_{ci} \cong 100$ К) regions. Ferromagnetic phase (FM) above isomorphous Ce-transition T_{ci} ($4f^2 \rightarrow 5d^2$) is created by exchange $\text{Fe}(3d-t_{2g})-$

Ce($5d^2$), and $T_c \cong 200$ K. Antiferromagnetic phase (AFM) is stabilized at $T < T_{ci}$ by indirect exchange $A_{11} < 0$ of Fe($3d-e_g$)-Si(f_r^+) ions. Ce isomorphism results in two transition lines on MPD. Lower line $T_N(c) \cong 100$ K can correspond to a metamagnetic transition AFM \rightarrow FM [7]. However, states of two Fe(t_{2g}) and Fe(e_g) types create combination of exchange Fe-Fe-bonds with FM-exchange ($A_{22} > 0$) and AFM-exchange ($A_{11} < 0$). Total thermodynamical potential of magnetic state causes $T_c(c) \cong T_c(0) - q(c)T_N(c)$. Calculation interprets experiment [5].

Key words: domains, domains' walls, shape memory effect of Ce-Al, stabilization and relaxation of domains' walls, ferro-, antiferro- and metamagnetism of Ce-Fe alloys.

(Получено 5 апреля 2016 г.)

1. ПАРАДОКС Ce. МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

ГЦК-решётки редкоземельных металлов (РЗМ) из-за большого углового момента J_r иона в узлах r имеют богатые фазовые диаграммы. Ось квантования $[0001]$ для J_r^z интегрирует ионы РЗМ в фазы с гексагональными искажениями базовых ГЦК-решёток. Всех РЗМ, кроме Ce и Yb, имеющих $J = 0$. Парадокс металлического Ce обусловлен компенсацией спина ($4f^2-6s^2$) $S_r = 0 = L_r = J_r$ [1]. Это же дестабилизирует исходную ГЦК($4f^2$)-фазу для изоморфного перехода Ce($4f^2$) \rightarrow Ce($5d^2$) при повышении температуры до $T = T_{ci} \cong 200$ K [1] и возбуждении флуктуаций химических связей (ФХС).

Поскольку нестабильность $4f^2$ -оболочки РЗМ — многоэлектронный квантовый эффект, используем теорию многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) [1]. Боголюбовские функции Грина работают в пространствах Фока: симметричных (бозоны) или антисимметричных (фермионы) — для МЭОС [2].

В представлении МЭОС волновая функция иона Ce

$$\psi_r^+[\text{Ce}] = \xi_4 F_r + \xi_5 D_r^5, \quad \sum \xi_j^2 = 1, \quad c_{r\sigma 4} = c_{r\sigma 5} = 1 \quad (1.1)$$

исходит из компенсации $S_r = 0$ и спиновых факторов МЭОС ($c_{r\sigma j} = 1$). Полагаем число ковалентных электронов $n_c = 2$, тогда F_r и D_r являются бозонами

$$D_r^5 = D_0^5 + \sum_k D_k^5 e^{ikr}, \quad D_k^5 = \sum_r D_r^5 \exp(-ikr) / N \xi_5^2, \quad (1.2)$$

причём

$$[D_k^5, \bar{D}_q^5]_- = \delta_{kq} / N \xi_5^2 \quad (1.3)$$

выявляя бозонные ФХС как Фурье-образы МЭОС (D_r^5).

В сплаве $\text{Ce}_{1-c}\text{Al}_c$ с «эффектом памяти формы» (ЭПФ) [2] волновая функция Al аналогична (1.1), и полагая $n_c = 2$, вводим МЭОС

$$\Psi_r^+[\text{Al}] = V_r = V_0 + \sum_k V_k e^{ikr}, V_k = \sum_r V_r e^{-ikr} / Nc, [V_k, \bar{V}_q]_- = \delta_{kq} / Nc; \quad (1.4)$$

здесь N — плотность атомов.

Для расчёта ЭПФ сплава $\text{Ce}_{1-c}\text{Al}_c$ в высокотемпературной фазе $T > T_{ci}$ (изоморфного перехода) будем заменять $\xi_5^2 \rightarrow (1-c)^2$ в (1.3).

В сплавах Ce с 3d-металлами (Fe, ...) будем разделять низкотемпературные ($T < T_{ci}$) и высокотемпературные ($T > T_{ci}$) свойства.

2. ДОМЕНЫ И ДОМЕННЫЕ СТЕНКИ $\text{Ce}_{1-c}\text{Al}_c$ В УСЛОВИЯХ ЭПФ

Модель атомного упорядочения (АП) как генезис ЭПФ представляем в форме линий Ce–Al–Ce ... [2] в доменах АП. Она косвенно подтверждается в [3] наблюдаемой стабилизацией ближнего порядка («кластеров») при переходе к ЭПФ. Наблюдения [3] аналогично в случае Ce–Al можно связать с локализацией и АП ионов Al в цепочках. Расчёт статики доменов ЭПФ через ковалентные связи $A(\text{Ce})\text{--}B(\text{Al})$ и поведение системы в поле напряжений σ позволяет затем перейти к динамике. Последняя в многоатомных системах обусловлена доменными стенками. Теория здесь распадается на расчёты энергии стенок (и их стабилизации) и решения динамических уравнений движения стенок.

Выбираем плоскую модель стенки $y0z$ [P_z] ($0z$, домен 1) и [P_y] ($0y$, домен 2). Простейшая модель стенки 1–2 (или $z\text{--}y$) — плоский ансамбль вакансий R_r узлов $r \in x0z$. Вакансию R рассматриваем как промежуток между ионами Ce в соседних [P_z] и [P_y] доменах. Энергии связи $R\text{--}A$ и $R\text{--}B$ через зонные электроны f_r добавляются к ковалентным связям $A\text{--}A$ через плоскость стенки толщиной $r_w \cong 2r_{AA} \cong 2a_x$ (порядка параметра решётки a). Параметры линейного АП в доменах $P_z(T)$ и $P_y(T)$ считаем равными по величине.

Учёт зонных электронов, прежде всего, проявляется в экранировании (с радиусом $1/\kappa_w$) $A\text{--}A$ -связи Γ^{AA} :

$$\Gamma(r_w) \cong \Gamma_w^{AA} \exp(-\kappa_w r_w) / r_w. \quad (2.1)$$

Ковалентная связь в стенке

$$H_w^{\text{cov}} = -\sum_r \{\Gamma^{AA}(x) D_r \bar{D}_R + \Gamma^{AB}(y, z) D_r \bar{V}_R + \text{H.c.}\} \quad (2.1')$$

для МЭОС ионов Ce (D_r) и Al (V_R). Зонно-ковалентная связь $A\text{--}A$

$$H^{\text{bc}} = \sum \gamma_{AR} D_r f_r^+ f_r \bar{D}_R + \text{H.c.} \quad (2.2)$$

Суммарный термодинамический потенциал (ТДП) стенки зависит от T и находится расчётом корреляторов

$$K_{DD} = \langle D_r \bar{D}_{r_w} \rangle, K_{Db} = \langle D_r f_R^+ f_r \bar{D}_R \rangle, R \in r_w, \quad (2.3)$$

где r — узел в домене.

Коррелятор K_{DD} вдали от области АП перехода ($T \sim T_c$) можно найти, интегрируя (2.1) по r_w в плоскости стенки yOz . Для вычисления энергии стабилизации стенки сравниваем её с вкладом $K_{DD}(r, R)$ внутри домена. Ковалентная энергия стенки

$$E_w \cong \Phi_w = -\Gamma^{AA} (2a_{AA}) (1 - a_{AA} \kappa_w) \quad (2.4)$$

дополняется ковалентно-зонным вкладом $\Phi_{bc}(T)$.

Коррелятор K_{Db} (2.3) рассчитываем, вводя функции Грина

$$G_k^D = \langle \langle \bar{D}_k | D_k \rangle \rangle, G_{q-k,q}^f = \langle \langle f_{q-k}^+ f_q \bar{D}_0 | D_q \rangle \rangle. \quad (2.5)$$

Уравнения движения

$$\begin{aligned} (E - \Gamma_k^{AA}) G_k^D - \sum_q \gamma_A(q, k) G_{q-k,q} &= 1 / N(1 - c), \\ (E - \varepsilon_q + \varepsilon_{q-k}) G_{q-k,q}^f - \gamma_A n_{q-k}^b G_q^D &= 0, \end{aligned} \quad (2.6)$$

откуда

$$G_{q-k,q}^f = \gamma_A n_{q-k}^b G_q^D / (E - \varepsilon_q + \varepsilon_{q-k}). \quad (2.7)$$

После упрощений:

$$E \rightarrow E_q^{\text{CBF}} \cong \Gamma^{AA} q^2, n_{q-k}^b \cong 1, q \rightarrow 0, k \rightarrow k_F, \varepsilon_q \cong q^2 / 2m^* \quad (2.8)$$

получаем

$$K^{bD} = \langle D_q f_{q-k}^+ f_q \bar{D}_0 \rangle \cong \gamma_A N_q^D / m^*(\mathbf{qk}), N_q^D \sim \exp(-\beta \Gamma^{AA} q^2), \quad (2.9)$$

что после интегрирования даёт вклад в ТДП:

$$\Phi^{\text{cb}} \cong \Omega \gamma_A \rho_5^2 / m^* \beta \Gamma^{AA} \cong Q_b(T) T, \rho_5^2 = \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle \sim (T - T_{ci}). \quad (2.10)$$

В итоге суммарная энергия стенки из (2.10) и (2.4), за вычетом энергии домена

$$E_{ws} = \Gamma^{AA} (a_{AA}) - \Gamma^{AA} (2a_{AA}) (1 - a_{AA} \kappa_w) + Q_b T, \quad (2.11)$$

существенно зависит от T .

3. ДИНАМИКА СТЕНКИ, ДЕФЕКТ УПРУГОГО МОДУЛЯ И ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ

В области АП и ЭПФ сверхупругость и дополнительное внутреннее трение в основном обусловлены движением междоменных стенок АП. Гистерезис деформации $\epsilon_{33}(\sigma, \omega, T)$ в поле напряжений σ с частотой ω при изменении температуры T подчиняется уравнению Ньютона для стенки w

$$m_w \ddot{\epsilon}_{33} + (\delta\Phi / \delta\epsilon_{33}) \Delta\epsilon_{33} - \alpha \dot{\epsilon}_{33} = \sigma_{33} \Delta\epsilon_{33}(0). \quad (3.1)$$

Смещение стенки из положения равновесия на расстояние Δx сопровождается деформацией кристалла на

$$\Delta\epsilon_{33}(t) = \epsilon_{33}(0) \Delta x(t), \quad x(0) = 0, \quad \Delta x = x, \quad \sigma_{33}(t) = \sigma_{33}(0) \exp(i\omega t) \quad (3.2)$$

за время t .

Эффективная масса стенки m_w и сила сопротивления смещению стенки F рассчитываются с использованием гамильтониана H_{cov} .

Сила

$$F = \langle \delta H(\epsilon) / \delta \epsilon \rangle = (\delta / \delta \epsilon) \left\langle - \sum_{r,R} \Gamma^{AA} D_r \bar{D}_R \right\rangle = -(\Gamma^{AA})'_\epsilon \rho_0^2 - \sum_k \Gamma'_{AA,k} N_k^D \quad (3.3)$$

выражается через зависимость ковалентного параметра $\Gamma^{AA}(r)$ от Δx . Его разложения в ряды по Δx

$$\Gamma^{AA}(x) = \Gamma^{AA}(0) + (\partial^2 \Gamma^{AA} / \partial x^2) \Delta x^2 / 2, \quad \partial \Gamma^{AA} / \partial x = 0 \text{ при } x = 0 \quad (3.4)$$

около положения равновесия $x = 0$ вводят координатные производные Γ_1^{AA}

$$\Gamma_1^{AA} = \partial^2 \Gamma^{AA} / \partial x^2, \text{ где } \Delta x^2(t) = \Delta x^2(0) + (\Delta \dot{x})^2 \Delta t^2, \quad \omega \sim 1 / \Delta t. \quad (3.5)$$

Коэффициент перед квадратом скорости в лагранжиане даёт $m_w[\Gamma^{AA}]$ и первый член уравнения Ньютона (3.1).

Решение уравнения Ньютона (3.1) имеет стандартный вид

$$x(t) = x_0 \exp(i\omega t), \quad x_0 = (\sigma_{33}(0) / m_w) / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\alpha_1 \omega), \quad (3.6)$$

где

$$\omega_0^2 = (F / m_w), \quad \alpha_1 = \alpha / m_w, \quad F = \delta\Phi / \delta\epsilon_{33}. \quad (3.7)$$

Так как

$$\omega_0^2 \sim \rho_0^2 = \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle \sim (T - T_{ci}), \quad (3.8)$$

то очевидна сильная зависимость упругого модуля C_{33} (и его дефекта $\Delta C_{33}(T)$) и внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ от T .

Компонента упругого модуля C_{33} с

$$C_{33}^{-1} = \frac{\partial \varepsilon_{33}}{\partial \sigma_{33}}, \Delta C_{33}(T) = [\varepsilon_{33}(0) / m_w \omega_0^2]^{-1} = F(T) / m_w \varepsilon_{33}(0), \quad (3.9)$$

имеет дефект $\Delta C_{33}(T)$, слагающийся из стеночной части (3.9) и вклада отдельных доменов. Последний связан со спонтанной деформацией $\Delta \varepsilon_{33}(0, T)$ перехода первого рода АП

$$\Delta \varepsilon_{33}(0, T) \sim P(T) + [CBF], \quad (3.10)$$

которая слагается из диагональной части (функции параметра порядка P) и недиагональной, обусловленной ФХС. Вклад (3.9) пропорционален числу стенок $N_w \sim 1/d_p$, т.е. связан с размером домена линейного атомного упорядочения d_p .

Реальная часть «стеночного» дефекта упругого модуля (3.9) складывается с доменной частью [2]. Уточним первый член (3.10), а также (3.9), полагая

$$\varepsilon_{33}(0) = \frac{a_3 P^2(T) K_{AB}(0) \rho_0^2 \Gamma'_{AB}}{C_{33}}, K_{AB}(0) = \langle D_0 \bar{V}_0 \rangle. \quad (3.11)$$

Коррелятор $K_{AB}(0)$, как и параметр Γ_{AB} и его производные по координатам (Γ'_{AB}, \dots), определяется интегральным пересечением волновых функций ионов Се и Al. Число стенок N_w , как и архитектура доменной совокупности, меняется с ростом T . Это обстоятельство существенно усложняется неоднородностью поля напряжений σ . Поэтому детальная интерпретация экспериментальных данных для разных образцов Се–Al и хода их сверхупругости требует привлечения микроданных (картинок плотности доменов).

Сравнение с теорией желательно дополнить данными внутреннего трения $Q^{-1}(T)$. Величина Q^{-1} прямо определяется мнимой частью дефекта $\Delta C_{33}(T, \omega)$

$$\text{Im} \Delta C_{33} \sim \text{Im} x_0(\omega). \quad (3.12)$$

Механизм релаксации, ответственный за (3.12), может быть разным. В нашем случае воспользуемся микродиффузионной природой коэффицента Лоренца α , детально исследованной в [7] применительно к механизму Ке максимума внутреннего примесного трения.

4. РЕЛАКСАЦИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА (МИКРОДИФФУЗИЯ) И ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ ПРИ ЭПФ

Критические точки атомных фазовых диаграмм (АФД) окружены гистерезисом быстро или медленно (в зависимости от внешних условий) релаксирующей системы. Линии фазовых переходов первого рода превращаются в области гистерезиса. Внутри этих областей ионная система перестраивается путём микродиффузии. Изменение элементарной ячейки в «невыгодном» домене обуславливается перескоками ионов как внутри, так и между ячейками. Идею примесной микродиффузии Ке (см. [4]) в сплаве $A-B$ можно свести к переориентации ковалентной связи A_r-B_R функционала $\Gamma^{AB}(r-R)$.

В нашем случае линейного атомного упорядочения стенка между доменами $[P_y]$ и $[P_z]$ смещается вдоль Ox механизмом движения вакансий R . В реальном сплаве $Se_{1-c}Al_c$ ($c \ll 1$) это микродиффузия Се-ионов в форме перескоков $Se-R-Se$.

Разделяем два типа перескоков при движении стенки ($x > 0$): перескок $R \rightarrow Se$, «поедание» домена $[P_x]$; однодоменные перескоки $Se \rightarrow R$ и $B \rightarrow R$.

Статистика позволяет предположить, что число перескоков $Se-R-Se$ доминирует, т.е. $W(A-R-A) \gg W(B-R)$. Поэтому микродиффузия (доминирующая) ионов A должна регулироваться коэффициентом их диффузии

$$D_c[Se, Al] = D_0 e^{-\beta u}, D_0 = D_0[Ce], u[Se, Al] = u_c \cong u_A + cu_B. \quad (4.1)$$

Используем эти допущения для оценки интервала $A-R$ -перескока [4]

$$\Delta t = D_c \kappa / \omega, \kappa = \text{const}, \quad (4.2)$$

связывая Δt с длиной перескока.

Энергия активации u_c сплава существенно отличается от энергии активации чистого металла.

Сопоставляем скорость перескока со скоростью стенки

$$\dot{x} = \Delta x / \Delta t = \Delta x \omega / (D_c \kappa), \alpha = \omega / (\kappa D_c(T)). \quad (4.3)$$

Параметр Рэлея–Лоренца в уравнении движения стенки (3.1)

$$\gamma = \alpha \omega = 1 / (\kappa D_c). \quad (4.4)$$

Подставляем его в выражение дефекта упругого модуля ΔC_{33} , который получаем из

$$C_{33} = (\partial \epsilon_{33} / \partial \sigma_{33})^{-1} = [\partial(\epsilon_{33}(0) + \Delta \epsilon_{33}) / \partial \sigma_{33}]^{-1} = [C_{33}^{-1} + \Delta C_{33}^{-1}]^{-1}, \quad (4.5)$$

откуда имеем, учитывая (3.2),

$$\Delta C_{33}(\omega, T) = C_{33,0} \varepsilon_{33}(\mathbf{0}) / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma). \quad (4.6)$$

Далее, полагая мнимую часть упругого модуля в виде (4.6), получаем

$$\text{Im } C_{33} = \varepsilon_{33}(\mathbf{0}) C_{33,0} \gamma / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2]. \quad (4.7)$$

Поэтому коэффициент внутреннего трения [4]

$$Q^{-1} \sim \text{Im } C_{33}(\omega, T) = \varepsilon_{33}(\mathbf{0}, T) C_{33}(\mathbf{0}, T) \gamma(T) / \{[\omega_0^2(T) - \omega^2]^2 + \gamma^2(T)\} \quad (4.8)$$

зависит от T через целый ряд факторов: $D_c(T)$, $F(T)$ и др.

5. СИСТЕМА Ce(Fe_{1-c}Si_c)₂. МАГНЕТИЗМ СПЛАВА

Соединение CeFe₂ ферромагнитно (ФМ), $T_c = 240$ К [5]. Его разбавление Si увеличивает концентрацию $n_b(c)$ зонных электронов f_r . Косвенный обмен Fe(e_g)–Si($2s^2 2p^2$)–Fe(e_g) способствует антиферромагнетизму (АФМ) ионов Fe, имеющему (в разных сплавах) $T_N \cong 100$ К [6]. ФМ и АФМ тенденции конкурируют в сплавах типа Ce–Fe–Si. В данном случае магнитная фазовая диаграмма (МФД) осложняется ($4f^2 \rightarrow 5d^2$)-переходом иона Ce с ростом $T > T_{ci}$, следуя АФД [1].

Волновые функции непереходного Si представляем зонными f_r -фермионами.

Переходные элементы имеют составные волновые функции с переменными амплитудами $\xi_j(T)$. Для B -иона Fe (МЭОС D_r^n) выделяем t_{2g} (D_r^2) и e_g (D_r^1) состояния, для которых $n_c = 2$ и $n_c = 1$ ковалентных электронов соответственно:

$$\psi_r^+(\text{Fe}) = \xi_2 D_r^2 + \xi_1 D_r^1 + \sum_{\sigma} \xi_{b\sigma} f_{r\sigma}^+, [D_k^1, \bar{D}_q^1]_+ = \delta_{kq} / \xi_1^2 N, \quad (5.1)$$

где N — плотность ионов. Полагаем уход одного t_{2g} -электрона в зону.

Ион Ce (A) имеет амплитуды $\xi_f(4f^2)$ и ξ_d

$$\psi_r^+(\text{Ce}) = \xi_f F_r + \xi_d D_r^5 + \sum_{\sigma} \xi_{b\sigma} f_{r\sigma}^+, n_c = 2, [F_k, \bar{F}_q]_- = \delta_{kq} / N \xi_f^2. \quad (5.2)$$

При $T < T_{ci}$ (фаза ГЦК $4f^2$) имеем косвенную A – B ($4f^2$ – $3d^1$) связь

$$H^{cb} = -\xi_f \xi_1 c \sum_{rRt} (\Gamma^{f1} F_r \bar{D}_R^1 f_t + \text{H.c.}) - \xi_f^2 \sum_{rR} \Gamma^{AA} F_r f_R^+ f_r \bar{F}_R - \sum_{rRm} \xi_m^2 \Gamma^{mm} D_r^m \bar{D}_R^m, \quad (5.3)$$

где $m = 1$ или 2 . Кристаллическая связь складывается из этих трёх членов в форме ТДП, включающих вклады ФХС [1].

Для обменной связи выделяем спиновые факторы МЭОС

$$D_r^n = (d_r^n, c_{nr\sigma}), c_{nr\sigma}^2 = (1 + \sigma \mathbf{S}_{nr}) / 2, S_1 = 1 / 2, S_2 = 1. \quad (5.4)$$

При $T < T_{ci}$ имеем $\xi_d \rightarrow 0, \xi_1 \rightarrow 1$. В отсутствии $5d-3d$ -связей доминирует косвенный обмен, первый член (5.3) для H^{cb} . Варьируем его, вводя средний магнитный момент M и отталкивание Хаббарда для e_g -электронов

$$S_1(r) = S_{1r} M, H^i = \sum_r U \xi_1^4 (N_r^1)^2 M^2, \xi_1 \cong 1. \quad (5.5)$$

Вариация (5.5) и (5.3) при условии (5.4) даёт

$$M = (\xi_f \xi_1 / U) \sum_k \Gamma^{f1}(k) D_0^1 f_k, n_k^b = f_k^+ f_k. \quad (5.6)$$

Обменный гамильтониан, квадратичный по M , после подстановки (5.6) в (5.5) и (5.3), есть

$$H^{ex} = (\xi_f^2 \xi_1^2 / U) c \sum_{krR} |\Gamma^{f1}|^2 \langle F_0 \bar{F}_0 \rangle \langle \bar{D}_0^1 D_0^1 \rangle n_k^b \mathbf{S}_{1r} \mathbf{S}_{1R}. \quad (5.7)$$

При условиях

$$\langle F_0 \bar{F}_0 \rangle = 1 = \langle D_0^1 \bar{D}_0^1 \rangle, \sum_k n_k^b = n_b c, \langle \bar{D}_0^1 D_0^1 \rangle = -\langle D_0^1 \bar{D}_0^1 \rangle = -1 \quad (5.8)$$

получаем АФМ косвенный обмен

$$H^{ex}(1,1) = \sum_{rR} A_{11} \mathbf{S}_{1r} \mathbf{S}_{1R}, A_{11} = (\xi_f^2 \xi_1^2 / U) |\Gamma^{f1}|^2 n_b(c) > 0. \quad (5.9)$$

Эффективный обменный интеграл $(-A_{11}) < 0$, т.е. АФМ-характера.

Для оценки $T_N(c)$ полагаем ковалентный обмен (5.9) обусловленным только связями Fe-Si-Fe, разделяя полную плотность зонных электронов

$$n_b = n_b(4s^2) + n_b(6s^2) + cn_b(\text{Si}). \quad (5.10)$$

Поэтому (см. рис. 1)

$$T_N(c) = Q_{ex} A_{11} = Q_{ex} (\xi_f^2 cn_b) |\Gamma^{f1}|^2 / U \sim c, \quad (5.11)$$

где фактор $Q_{ex}(z)$, функция конфигурационной модели сплава, определяется числом z ближайших Fe-Fe-соседей.

При $T > T_{ci} \cong 200 \text{ K}$ [7] новые ионы Ce ($5d^2$) вводят ковалентную связь Fe(t_{2g})-Ce-Fe(t_{2g})

$$H^{cov} \cong -(\xi_2 \xi_d)^2 (1-c)^2 \sum_{rR} \Gamma^{d2} D_r \langle F_0 \bar{F}_0 \rangle \bar{D}_R, \quad (5.12)$$

где

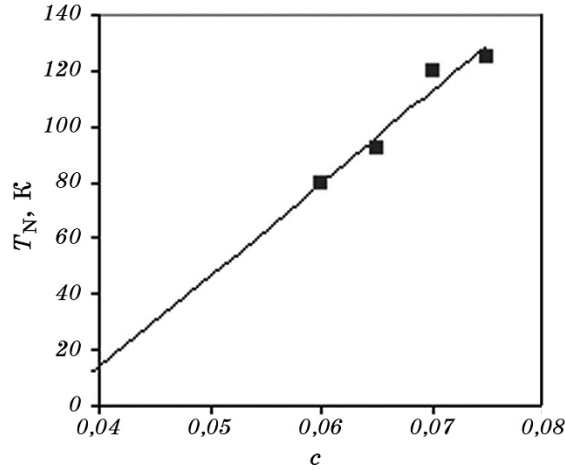


Рис. 1. Рассчитанная температура Нееля $T_N(c)$ (линия) и экспериментальные точки для $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-c}\text{Si}_c)_2$ [5].

Fig. 1. The calculated Neel temperature $T_N(c)$ (line) and the experimental data points for $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-c}\text{Si}_c)_2$ [5].

$$\langle F_0 \bar{F}_0 \rangle \cong 1 \cong \xi_f, \quad \xi_2^2 \cong 1 - \xi_1^2, \quad \langle D_r \bar{D}_R \rangle = \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle = (1 - c)^2. \quad (5.13)$$

Спиновая часть (5.13) при

$$c_{2r\sigma}^2 = (1 + \sigma \mathbf{S}_{2r}) / 2, \quad S_2 \cong 1, \quad D_r \bar{D}_r \cong 1 + \alpha_2 \mathbf{S}_r \mathbf{S}_R \quad (5.14)$$

выделяет обменный гамильтониан

$$H^{\text{ex}} = - \sum_{rR} A_{22} \mathbf{S}_{2r} \mathbf{S}_{2R}, \quad A_{22} = (\xi_d \xi_2)^2 \Gamma^{d2} \rho_f^2 (1 - c)^2 \sim T_{c0}(c). \quad (5.15)$$

Однако обмен между Fe-ионами состоит из двух вкладов в спиновый обмен: (5.15) и (5.9) разного знака. Поэтому суммарный (ФМ) обмен получаем в форме разности

$$A_{\text{ex}} = \tilde{q}_2 A_{22}(c) - \tilde{q}_1 |A_{11}(c)|. \quad (5.16)$$

Отсюда для температуры Кюри ($T > T_{c1}$) имеем

$$T_c = q_2(c) T_c(0) - q_1 T_N(c), \quad q_2(c) \cong 1. \quad (5.17)$$

Из сравнения с экспериментом [5] (см. рис. 2, точки — эксперимент) имеем значение

$$q_1(c) = 21c - 1,22.$$

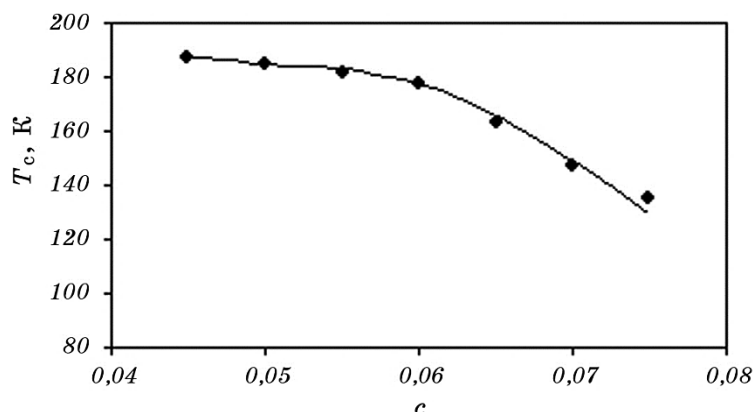


Рис. 2. Рассчитанная температура Кюри $T_c(c)$ для $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-c}\text{Si}_c)_2$ (линия) и экспериментальные точки [5].

Fig. 2. The calculated Curie temperature $T_c(c)$ for $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-c}\text{Si}_c)_2$ (line) and the experimental points [5].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Разнообразие РЗМ и их сплавов обогатило физику открытием удивительных АФД и МФД. Квантовая теория МФД может быть только многоэлектронной [8]. Однако для интерпретации АФД выдвинуто множество одноэлектронных теорий. Парадокс металлического Се, его парамагнетизм ($S = L = 0$) и изоморфный переход при нагревании до $T_{ci} \cong 200$ К, привёл к редкому разнообразию теорий; см., например, [9], для семи фаз Се.

Отметим классический расчёт гистерезиса ЭПФ [10] введением в энтропию линейных функций долей (z) мартенситных и аустенитных фаз. Привлечение моделей Хаббарда или Кондо для интерпретации рентгеновских данных α - γ -перехода в Се не позволило получить окончательный результат [11]. Интересная АФМ-фаза наблюдается в аморфном $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ при давлении до 1,5 ГПа [12]. Наоборот, при наблюдении ферромагнетизма CeO_2 при $T \cong 300$ К [13] не удалось различить роль Ce^{3+} (или Ce^{4+}) и роль примесей.

Общие выводы:

1. Многоэлектронное превращение $\text{Ce}^A(4f^2 \rightarrow 5d^2)$ в сплаве $A_{1-c}B_c$ может лишь описательно обсуждаться одноэлектронными теориями зонных электронов. Противоречие снимается введением МЭОС и ФХС.
2. Эффект памяти формы (ЭПФ) не укладывается в рамки мартенситного перехода типа изоморфного перехода Се (ГЦК–ГЦК) или ГЦК–ОЦК в сплавах Fe. Закрепление выделенного направления деформацией типа ϵ_{33} требует появления линейных структур типа атомного порядка (АП).

3. Теория линейного АП (доменов векторного порядка $P_{x,y,z}$) приводит к плоским стенкам w типа (100) между $[P_z]$ и $[P_y]$. Смещение w (моделируемых плоскостью вакансий $[R]$) в поле напряжений σ_{33} создаёт гистерезис ε_{33} (σ_{33}) для ЭПФ.

4. Стандартное уравнение движения $\Delta x_w(t)$ с введением силы w -стабилизации $F \sim \Gamma^{AA}$ (связи А–А ионов Се) и массы стенки m_w даёт зависимость дефекта упругого модуля $\Delta C_{33}(T, \omega)$, т.е. сверхупругость и внутреннее трение $Q^{-1}(\omega) \sim \text{Im}(\Delta C_{33})$.

5. Релаксация стенки $\gamma_w(\omega)$ находится в форме микродиффузии Се-ионов.

6. В сплавах (Се–Fe, ...) изоморфный переход при $T = T_{ci}$ (для ковалентных электронов $4f^2 \rightarrow 5d^2$) разделяет два механизма обмена: косвенный обмен ионных состояний $\text{Fe}(e_g)\text{--Si--Fe}(e_g)$ ниже $T_N \cong cA_{11}$ ($n_c = 1$) $\cong 100$ К сплава $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-c}\text{Si}_c)_2$ и ферромагнитный обмен между $\text{Fe}(t_{2g}, n_c = 2)$ состояниями.

7. При низких $T < T_{ci} \cong 200$ К доминирует АФМ-обмен $(e_g)\text{--}(e_g)$, т.е. $A_{11}(c)$.

8. При $T > T_{ci}$ включается ФМ-обмен $\text{Fe}(3d-t_{2g})\text{--Ce}(5d^2)$, и сплав Се–Fe–Si переходит метамагнитным путём [14] в ФМ-фазу с температурами Кюри $T_c \cong T_c(0) - q(c)T_N(c)$.

9. Интерпретация опытных данных [5] позволяет сопоставить рассчитанные $T_c(c)$ и $T_N(c)$ с экспериментальными точками на магнитной фазовой диаграмме.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 433 (2015).
2. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 3: 285 (2016).
3. В. В. Лидер, *Успехи физических наук*, **185**, № 4: 337 (2015).
4. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 11: 1517 (2010).
5. А. В. Вершинин, В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, Н. В. Мушников, Е. Г. Герасимов, В. С. Гавико, А. В. Прошкин, *Физ. мет. металловед.*, **115**, № 12: 1276 (2014).
6. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
7. Ю. М. Коваль, С. О. Пономарьова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 3: 359 (2012).
8. Ю. П. Ирхин, В. Ю. Ирхин, *Электронное строение и физические свойства переходных металлов* (Свердловск: Уральский государственный университет: 1989).
9. А. В. Николаев, А. В. Иващенко, *Успехи физических наук*, **182**, № 7: 701 (2012).
10. O. A. Likhachev and Yu. M. Koval', *Uspehi Fiziki Metallov*, **16**, No. 1: 23 (2015).
11. M. J. Lipp, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 19: 195705 (2012).
12. G. Li, Y. Y. Wang, P. K. Liaw, Y. C. Li, and R. P. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **109**,

- № 12: 125501 (2012).
13. Р. М. Рахматуллин, В. В. Павлов, В. В. Семашко, С. Л. Кораблёва, *ЖЭТФ*, **148**, № 2: 315 (2015).
 14. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).

REFERENCES

1. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 433 (2015).
2. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 3: 285 (2016) (in Russian).
3. V. V. Lider, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **185**, No. 4: 337 (2015) (in Russian).
4. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 11: 1517 (2010) (in Russian).
5. A. V. Vershinin, V. V. Serikov, N. M. Kleynerman, N. V. Mushnikov, E. G. Gerasimov, V. S. Gaviko, and A. V. Proshkin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **115**, No. 12: 1276 (2014) (in Russian).
6. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
7. Yu. M. Koval' and S. O. Ponomaryova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 3: 359 (2012) (in Ukrainian).
8. Yu. P. Irkhin and V. Yu. Irkhin, *Elektronnoe Stroenie i Fizicheskie Svoystva Perekhodnykh Metallov* [Electronic Structure and Physical Properties of Transition Metals] (Sverdlovsk: Ural'skiy Gosudarstvennyi Universitet: 1989) (in Russian).
9. A. V. Nikolaev and A. V. Ivashchenko, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **182**, No. 7: 701 (2012) (in Russian).
10. O. A. Likhachev and Yu. M. Koval', *Uspehi Fiziki Metallov*, **16**, No. 1: 23 (2015).
11. M. J. Lipp, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 19: 195705 (2012).
12. G. Li, Y. Y. Wang, P. K. Liaw, Y. C. Li, and R. P. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 12: 125501 (2012).
13. R. M. Rakhmatullin, V. V. Pavlov, V. V. Semashko, and S. L. Korableva, *ZhETF*, **148**, No. 2: 315 (2015) (in Russian).
14. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Real'nye Kristally s Magnitnym Poryadkom* [Real Crystal with Magnetic Order] (Kiev: Naukova Dumka: 1978) (in Russian).