

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACSnumbers: 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. 2. Память формы и другие свойства сплавов Се

А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь

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

Методом многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) рассчитывается объёмное и линейное упорядочение сплава $A_{1-c}B_c$ ($c \ll 1$). Номинальная величина параметра порядка $P(c)$ ограничивается конкуренцией ковалентных А–В- и А–А-связей $\bar{\Gamma}$ и отталкиванием Хаббарда U . Убывание $P(T)$ с ростом температуры T обусловлено флуктуациями химических связей (ФХС) А–В и А–А для переходного сплава Ni_3Fe (Ру). В непереходном сплаве типа Cu_3Au ветви ФХС и гистерезис перехода первого рода коррелируют с металлической связью (зонными электронами). Нелинейность $P(T)$ вблизи гистерезиса перехода ($T_c < T < T_{c+}$) определяется верхней ветвью ФХС $E^+(\mathbf{k})$. Она различна в случаях Ру и Cu_3Au . Значительное различие масс А и В (типа $Se_{1-c}Al_c$) допускает линейное упорядочение (P) цепочек А–В–А. При $\Gamma_{AA} \ll \Gamma_{AB}$ ионы типа В (например, Al) сосредотачиваются в цепочках. Определяя параметр линейного упорядочения P_3 вдоль [001], приходим к деформации домена $\epsilon_{33}(T)$. Преобладание доменов $[P_3]$ над доменами $[P_{1,2}]$ приводит тогда к «эффекту памяти формы» (ЭПФ). Форма термомеханического гистерезиса ЭПФ в данной модели связана с ходом $P_3(T)$, который определяется ФХС $E^{+,-}(k_z)$. Гистерезис $\epsilon_{33}(T, \bar{\sigma})$ в поле напряжений $\bar{\sigma}$ для одного домена рассчитывается при $T_c < T < T_{c+}$, аналогично случаю Ру.

Ключевые слова: атомное упорядочение сплава типа Ру, объёмный и ли-

Corresponding author: Olexandr 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. 2. Memory of the Shape and Other Properties of Alloys of Cerium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 3: 285–303 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.03.0285.

нейный параметри порядку, домены линейного упорядочения, термомеханический гистерезис перехода первого рода для линейного упорядочения, «эффект памяти формы».

Методом багатоелектронних операторних співорів (БЕОС) розраховується об'ємне та лінійне упорядкування сплаву $A_{1-c}B_c$ ($c \ll 1$). Номінальна величина параметра порядку $P(c)$ обмежується конкуренцією ковалентних А-В- і А-А-зв'язків Γ і відштовхуванням Хаббарда U . Зменшення $P(T)$ при зростанні температури T зумовлено флуктуаціями хімічних зв'язків (ФХЗ) А-В і А-А для перехідного сплаву Ni_3Fe (Py). В неперехідному сплаві типу Cu_3Au гілки ФХЗ і гистерезис переходу першого роду корелюють з металічним зв'язком (зонними електронами). Нелінійність $P(T)$ поблизу гистерезису переходу ($T_c < T < T_{c+}$) визначається верхньою гілкою ФХЗ $E^+(\mathbf{k})$. Вона є різною у випадках Py і Cu_3Au . Значна різниця мас А і В (типу $Ce_{1-c}Al_c$) допускає лінійне упорядкування (P) ланцюжків А-В-А. При $\Gamma_{AA} \ll \Gamma_{AB}$ йони типу В (наприклад, Al) зосереджуються в ланцюжках. Визначаючи параметр лінійного упорядкування P_3 вздовж [001], приходимо до деформації домену $\epsilon_{33}(T)$. Переважання доменів $[P_3]$ над доменами $[P_{1,2}]$ приводить тоді до «ефекту пам'яті форми» (ЕПФ). Форма термомеханічного гистерезису ЕПФ в даній моделі пов'язана з ходом $P_3(T)$, який визначається ФХЗ $E^{+,-}(k_z)$. Гистерезис $\epsilon_{33}(T, \bar{\sigma})$ в полі напруг $\bar{\sigma}$ для одного домену розраховується при $T_c < T < T_{c+}$, аналогічно випадку Py.

Ключові слова: атомне упорядкування сплаву типу Py, об'ємний і лінійний параметри порядку, домени лінійного упорядкування, термомеханічний гистерезис переходу першого роду для лінійного упорядкування, «ефект пам'яті форми».

The bulk and linear ordering of $A_{1-c}B_c$ alloy ($c \ll 1$) is calculated by the method of the many-electron operator spinors (MEOS). Nominal value of order parameter $P(c)$ is limited by competition of covalent A-B and A-A bonds Γ and the Hubbard repulsion U . Decrease of $P(T)$ with T growth is caused by the A-B and A-A chemical-bonds' fluctuations (CBF) for transition alloy of Ni_3Fe (Py) type. For nontransition alloy of Cu_3Au type, CBF branches, and hysteresis of the first kind transition are correlated with metal bond (band electrons). The $P(T)$ nonlinearity near transition hysteresis ($T_c < T < T_{c+}$) is determined by the upper CBF branch $E^+(\mathbf{k})$. That branch is different for Py and Cu_3Au . Large difference of A and B atomic masses (of $Ce_{1-c}Al_c$ type) allows the linear ordering (P) of chain according to A-B-A type. When $\Gamma_{AA} \ll \Gamma_{AB}$, ions of B type (for example, Al) are concentrated in chains. Domain deformation ϵ_{33} is obtained, when linear ordering P_3 along [001] is determined. Predominance of $[P_3]$ domains over $[P_{1,2}]$ domains leads to shape-memory effect (SME). The form of SME thermomechanical hysteresis in this model is connected with $P_3(T)$ variation, which is determined by CBF $E^{+,-}(k_z)$. Hysteresis of $\epsilon_{33}(T, \bar{\sigma})$ in stress field $\bar{\sigma}$ for one domain is calculated at $T_c < T < T_{c+}$ by analogy with Py case.

Key words: atomic ordering of Py type alloy, bulk and linear order parameters, linear ordering domains, thermomechanical hysteresis of the first kind

transition for linear ordering, shape-memory effect.

(Получено 27 ноября 2015 г.)

1. ПАРАДОКС Ce И ЕГО НЕМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ

Использование редкоземельных металлов (РЗМ) открыло новую эру в науке и технике. Магнитные сплавы РЗМ [1, 2] легли в основу физики и техники магнетизма. Парадоксально, что немагнитные их сплавы (элементов Ce и др.) оказались востребованными. Отнесение их части к классу сплавов с «эффектом памяти формы» (ЭПФ) [3] и возможность построения их квантовой микроскопической теории [4] позволяет перейти к общей теории ЭПФ. Напомним, что в «парной модели» вводятся энергии связей V_{ij} ионов $A(i)$ и $B(j)$. Она исходит из общего разделения на распадающиеся ($V_{AA}, V_{BB} > V_{AB}$) и упорядочивающиеся ($V_{AB} > V_{AA}, V_{BB}$) твёрдые растворы [5]. Поскольку класс твёрдых растворов с ЭПФ достаточно обширен (Ti–Ni и др.) [7–13], можно применить к ним аспект линейного упорядочения.

На примере Ce–Al можно войти в квантовое описание ЭПФ в переходных сплавах в аспекте линейного упорядочения.

Первостепенным вопросом является вопрос об энтропии $S(P)$, как функции параметра порядка (ПП) $P(T)$ при температуре T . Свободное движение атомов (условно) газовой фазы обуславливает простую логарифмическую форму $S(P)$ [5]. Однако в твёрдом ансамбле квантованных ионов металла эта классическая формула противоречит квантовым перестройкам при фазовых переходах. Поэтому квантовая теория приходит к энтропии $S[E_k]$ в форме функционала энергий элементарных возбуждений E_k с импульсами k [14].

Вместо классических связей V_{ij} вводятся неоднородные энергии связей $\Gamma_{ij}(\rho)$ на расстоянии ρ между ионами i и j . Зонные электроны экранируют потенциал Кулона ионов

$$\Gamma(\rho) = \Gamma(0) \exp(-\kappa\rho)/\rho, \quad \Gamma_0^{ij} = \Gamma_0[\psi_i, \psi_j], \quad (1.1)$$

рассчитываемый на основе волновых функций ψ_i (например, борвской модели [14]). Дисперсию (1.1) через Фурье-представление $\Gamma_{ij}(\mathbf{k})$ вводим как модель многоэлектронных операторных спинов (МЭОС) [4]. Она приводит к флуктуациям химических связей (ФХС) $\Gamma(\mathbf{k})$. Спектры ФХС в виде $E_k^n(P)$ сильно зависят от $P(T)$. Поэтому ФХС резко дестабилизируют упорядоченную фазу, в отличие от фононов и других элементарных возбуждений.

Проследим отличие объёмного (P) ПП (изотропного типа) для Cu_3Au или Ni_3Fe (Pu) от ПП линейного упорядочения (P) в сплавах с ЭПФ. Деформацию u_{33} вдоль $[001]$ оси Oz ГЦК решётки связываем с P_3 . Расчёт термодинамического потенциала (ТДП) явно учитывает

P_z и спектры ФХС.

Расчёт ПП непереходного сплава Cu_3Au (разд. 2) сравниваем с ПП переходного Pu (разд. 3). Линейный порядок для ЭПФ обсуждаем в разд. 4. Ход теплового расширения домена линейного упорядочения $\varepsilon_{33}(T)$ получен в разд. 5, термомеханический гистерезис — в разд. 6. Обсуждение и выводы — в разд. 7.

2. УПОРЯДОЧЕНИЕ СПЛАВА НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Cu_3Au

Непереходные металлы в кристаллической форме (Cu , Au , ...) полагаются связанными зонными электронами (металлическая связь). Однако в соединениях (ВТСП и др.) ионы $\text{Cu}(\text{A})$ образуют ковалентные связи МЭОС (1.1), ковалентный электрон $n_c = 1$. Металлические наноансамбли Au (ионов В) также обнаруживают следы ковалентной связи ($n_c = 1$). Это позволяет строить для их сплава многоэлектронную теорию, вводя МЭОС ионов $D_r(\text{A})$ и $V_R(\text{B})$ [4]

$$\psi_{\text{A}}^+(r) = D_r = \{d_{r\sigma}, c_{r\sigma}\}, \quad c_{r\sigma}^2 \cong 1, \quad d_{r\sigma} = D_r, \quad [D_r, \bar{D}_R]_+ = \delta_{rR}. \quad (2.1)$$

Аналогично (N — плотность ионов)

$$\psi_{\text{B}}^+(R) = V_R = V_0 + \sum_k V_k e^{ikr}, \quad V_k = e^{-ikr}/Nc, \quad c \cong 1/4. \quad (2.2)$$

Разложение МЭОС в ряды Фурье для $(1 - c)$ ионов А или c ионов В приводит к совокупности ФХС-фермионов

$$[V_k, \bar{V}_q]_+ = \delta_{kq}/Nc, \quad [D_k, \bar{D}_q]_+ = \delta_{kq}/N(1 - c). \quad (2.3)$$

Совокупности пар ионов вводят параметр порядка (ПП) $P(T)$ [5]. Нормировка Ферми-МЭОС явно учитывает концентрации ионов А и В, но не связана с $P(T)$.

Интегральное взаимодействие пар ионов зависит от амплитуды упорядочения P для МЭОС (и вероятности P^2 объединения ионов А и В в пару). Преобладание ионов А, $(1 - c) > 1/2$, требует учёта пар А-А («неупорядоченных») с вероятностью $(1 - P^2)$. Ответственный за ПП гамильтониан ковалентной связи (бинарный)

$$H^{\text{cov}} = -P^2 \sum_{rR} (\Gamma^{\text{AB}} D_r \bar{V}_R + \text{H.c.}) - (1 - P^2) \sum_{rR} \Gamma^{\text{AA}} D_r \bar{D}_R. \quad (2.4)$$

Пренебрегаем пока ролью В-В-связей. Добавляем к (2.4) внутри-ионное $3d$ -отталкивание (Хаббарда) в паре А-В

$$H_i = \{(1 - c) \sum_r U_{\text{A}}(N_{r\text{A}} P^2)(N_{r\text{A}} P^2) + c \sum_r U_{\text{B}}(N_{r\text{B}} P^2)(N_{r\text{B}} P^2)\}/2, \quad (2.5)$$

где числа электронов

$$N_{rA} = D_r \bar{D}_r = 1, \dots, U = (1-c)U_A + cU_B, H_i = UP^4/2. \quad (2.6)$$

Варьирование суммы (2.4) и (2.5) при $T = 0$ даёт зависимость $P^2(T, c)$ в форме

$$P^2(0, c) \cong [\Gamma^{AB}(0)c - \Gamma^{AA}(0)(1-c)]/U_A = W_0(c)/U_A \quad (2.7)$$

(см. рис. 1).

Упорядочение осуществляется при (не слишком малой) концентрации

$$c > c_0 \cong \Gamma^{AA}(0)/[\Gamma^{AA}(0) + \Gamma^{AB}(0)] < 1/4. \quad (2.8)$$

При $c > 1/4$ играет роль

$$\Delta\Phi \cong -\Gamma^{BB}c^2/(1-c)(1-P^2), \quad c < c_+. \quad (2.8')$$

Зависимость ПП от c (отклонение от $c = 1/4$) (2.8) наблюдается экспериментально, но пока не количественно [15].

Расчёт энтропии непереходного сплава требует непосредственного учёта металлических связей (зонных электронов $f_{r\sigma}$). Введение энергии Ферми ε_F позволяет записать зонную часть гамильтониана (без учёта спинов σ)

$$H^b = \sum_k \tilde{\varepsilon}_k f_k^+ f_k - P \sum_k [\gamma_A D_K f_k(1-c) + \gamma_B V_k f_k c + \text{H.c.}], \quad \tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k - \varepsilon_F, \quad (2.9)$$

не учитывая (пока) явную функциональную зависимость $\varepsilon_F(c, P)$.

Вводим функции Грина (по Боголюбову) [4]:

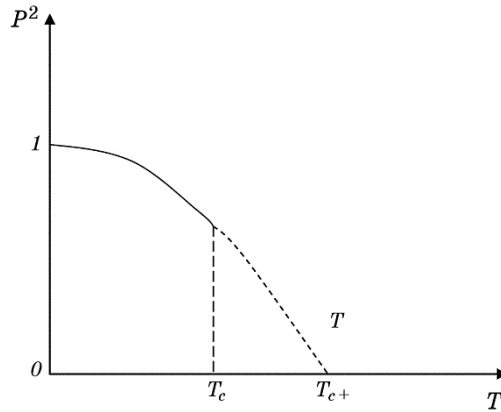


Рис. 1. Зависимость параметра порядка $P^2(T)$ от температуры T для Cu_3Au .

Fig. 1. Dependence of order parameter $P^2(T)$ on temperature T for Cu_3Au .

$$G_k^A = \langle\langle \bar{D}_k | D_k \rangle\rangle, \quad G_k^B = \langle\langle \bar{V}_k | D_k \rangle\rangle, \quad G_k^f = \langle\langle f_k | D_k \rangle\rangle. \quad (2.10)$$

Для них система уравнений движения

$$\begin{pmatrix} [E - \Gamma_k^{AA}(1-c)(1-P^2)] & \Gamma_k^{AB}cP^2 & \gamma_A P \\ P^2\Gamma_k^{AB}(1-c) & E & \gamma_B P \\ \gamma_A(1-c)P & P\gamma_B c & (E - \tilde{\varepsilon}_k) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_k^A \\ G_k^B \\ G_k^f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/N(1-c) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

даёт спектр ФХС и зонный (перенормированный) спектр. Здесь

$$\tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k - \varepsilon_F \rightarrow -\varepsilon_F \text{ при } E \ll \varepsilon_F, \quad (2.11'')$$

а при расчёте ФХС из детерминанта (2.11)

$$\Delta_3 = \Delta_2(E - \tilde{\varepsilon}_k) - P\gamma_B\Delta_B + \gamma_A P\Delta_A, \quad (2.12)$$

где

$$\Delta_2 = E[E - \Gamma_k^{AA}(1-c)(1-P^2)] - |\Gamma_k^{AB}|^2 P^4 c(1-c). \quad (2.13)$$

Миноры Δ_A и Δ_B будут использованы при расчёте $\varepsilon_k(c, P)$. Вводим приближение

$$\Gamma_k^{ij} = \Gamma^{ij}(0) - \Gamma^{ij}(k) \cong \Gamma_{ij}k^2 \text{ при } k \ll 1, \Delta_2 \rightarrow 0. \quad (2.14)$$

Отсюда для спектров ФХС получаем две ветви: верхнюю E_k^+ и нижнюю E_k^- . Ниже рассматриваем два предельных случая: (1) $P^2 \rightarrow P_0^2$, и (2) $P^2 \rightarrow 0$.

Имеем в пределе (1) ($P^2 \rightarrow P_0^2$)

$$E_k^{+,-} = \pm |\Gamma_k^{AB}| P^2 [c(1-c)]^{1/2} = \pm E_{k1} \cong \pm E_1 k^2 \quad (2.15)$$

и вклад в ТДП

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= -\sum_k E_1 k^2 \text{th}(\beta E_{k1}/2) \cong -\beta^{-5/2} \Omega_1 P^{-3}, \\ \Omega_1 &= \Omega_{1s} \Gamma_{AB}^{-3/2} [c(1-c)]^{-3/4} k_B^{5/2}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

В пределе (2), $P^2 \rightarrow 0$, спектр ФХС

$$\begin{aligned} E^+ &= \Gamma_k^{AA}(1-c)(1-P^2) + Q_k, \\ E^- &\cong -Q_k = -|\Gamma_k^{AB}|^2 c(1-c)P^4 / [\Gamma_k^{AA}(1-c)(1-P^2)] \end{aligned} \quad (2.17)$$

выделяет мягкую моду E^- .

Вклад мягкой моды из-за малости Q_k невелик, поэтому ограничиваемся верхней модой (2.17). Её вклад в ТДП

$$\Phi^+[E_k^+]_2 \cong \Omega_{+0}(1 + F_+ P^2) T^{5/2}, \quad F_+ \cong 3/2, \quad (2.18)$$

где, кроме угловой части интеграла, выделяем фактор

$$\Omega_{+0} \sim [\Gamma_{AA}(1 - c)]^{-3/2}. \quad (2.19)$$

Его вид (температурная зависимость $\propto T^{5/2}$) аналогичен (2.16).

Зонный вклад в ТДП ищем через функцию Грина из (2.11):

$$G_k^f \cong -E\gamma_A P / \varepsilon_F \Delta_2 N = -\gamma_A P E / N (E_k^+ - E)(E_k^- - E), \quad (2.20)$$

отсюда находим коррелятор

$$K_f = \langle D_k f_k \rangle \quad (2.21)$$

в форме функционала энергий (E_k).

В пределе (1), $P \rightarrow P_0$, аппроксимируем (2.21) и его вклад в ТДП

$$K_f \cong \gamma_A P / N \varepsilon_F, \quad \Phi_{b-c} \cong -(\gamma_A^2 / \varepsilon_F) P^2 (1 - c). \quad (2.22)$$

Член (2.22) увеличивает энергию связи (упорядочения) W_c .

Суммарный ТДП в пределе (1) с учётом (2.22):

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= U(1 - c)P^4/2 - \\ &- [W_0(c) + \gamma_A^2 / \varepsilon_F] P^2 (1 - c) - 2F_1 T^{5/2} [c(1 - c)P^2]^{-3/2}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Варьирование (2.23) даёт ПП (P_0)

$$P^2(c) \cong \{W_0(c) - \gamma_A^2 / \varepsilon_F - F_1 T^{5/2} [c(1 - c)^3]^{-1/2} P_0^{-5/2}\} / U, \quad (2.24)$$

где

$$F_1 = \Gamma_{AB}^{-3/2} k_B^{5/2} \Omega_{01}, \quad W_+(c) = W(c) + \gamma_A^2 / \varepsilon_F. \quad (2.25)$$

Отсюда получаем критическую температуру перехода упорядочения

$$T_{c+} = [W_+(c) / \tilde{\Omega}_{+0}]^{2/5}, \quad \tilde{\Omega}_{+0} \cong F_1 [c(1 - c)^3]^{-3/2}, \quad W = W_0 + \gamma_A^2 / \varepsilon_F, \quad (2.26)$$

сильно зависящую как от ковалентных, так и от металлических (зонного спектра) связей.

Во втором пределе ($P \rightarrow 0$) из (2.18) и (2.20) имеем для зонного коррелятора

$$K_k^f \cong \gamma_A P Q_k / N \varepsilon_F \Gamma_k^{AA} (1 - c)(1 - P^2) \rightarrow 0(P^4), \quad Q_k \sim |\Gamma_{AB} P^2|^2. \quad (2.27)$$

Суммарный ТДП, с учётом (2.19),

$$\Phi_0/N = (U/2)(1-c)P^4 - [W(c) - \Omega_{-0}T^{5/2}]P^2 + 0[E_k^-] \quad (2.28)$$

при варьировании по P даёт два решения: P_0 и

$$P^2 = P_0^2 - g_0T^{5/2}, \quad g_0 = \Omega_{-0}/U, \quad T < T_c = [W(c)/\Omega_{-0}]^{2/5}. \quad (2.29)$$

В этом пределе зонно-ковалентный вклад в ТДП слаб.

Получаем, сравнивая (2.29) и (2.26), $T_c < T_{c+}$. Температурная ширина гистерезиса перехода первого рода упорядочения по типу A_3B (здесь Cu_3Au , рис. 1)

$$\Delta T_h = T_{c+} - T_c \sim \gamma_A^2/\epsilon_F \quad (2.30)$$

определяется зонно-ковалентным (γ_A) членом гамильтониана, т.е. металлической связью. Интересно сравнить этот результат с упорядочением переходного сплава (см. ниже случай Ni_3Fe (Py)).

3. УПОРЯДОЧЕНИЕ СПЛАВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Py= Ni_3Fe)

Переходный сплав $3d$ -группы рассматриваем аналогично разд. 2 для A (Ni, D_r)– B (Fe, V_R). Для удобства полагаем в 0-приближении $n_c = 2$ для ионов A и B . Переменные валентности (вероятности Ni^{3+} и Fe^{4+}) могут учитываться при более детальных расчётах конкретных свойств. Отклонение от $1/4$ концентрации Fe (c) в технических применениях Py учитываем явно согласно (2.7). При $c \cong 0,2$ [15] обнаруживается почти полное исчезновение атомного порядка.

Квантовый расчёт основывается на коммутационных соотношениях Бозе

$$[D_k, \bar{D}_q]_- = \delta_{kq}/(1-c)N, \quad [V_k, \bar{V}_q]_- = \delta_{kq}/cN. \quad (3.1)$$

Это приводит к спектру бозонов-ФХС. Менее выраженной металлической связью (чем в разд. 2) пока пренебрегаем. Гамильтониан парных связей тот же (2.4). Спектры ФХС (2.14) снова аппроксимируем в пределах: $P^2 \rightarrow P_0^2(c)$ (1) или $P \rightarrow 0$ (2).

В пределе (1) $P^2 \rightarrow P_0^2 \cong 1$ имеем доминирующие мягкие моды

$$E_k^{+,-} \cong \pm E_1(k) \cong \pm E_1 k^2, \quad \Phi = \frac{U}{2} P^4 (1-c) - P^2 W(c) + \Phi^{CBF}. \quad (3.2)$$

Они дают вклад в ТДП

$$\Phi_1^{CBF} = \pm \sum_k E_1(k) n_B(\pm E_1) = \sum_k E_1(k) \text{cth}[\beta E_1(k)] \cong NP^2 \Omega_1 / \beta. \quad (3.3)$$

При $\beta E_1 \ll 1$ получаем «классический» результат

$$W(c) \rightarrow W(c, T) = W_0(c) - \Omega_{1+} T, \quad P^2(T) = (T_{c+} - T)\Omega_{1+}/U, \quad (3.4)$$

где

$$\Omega_{1+} = \Omega_1 k_B, \quad T_{c+} = W_0(c)/\Omega_{1+}, \quad (3.5)$$

и получаем верхнюю границу температуры ПП перехода первого рода T_{c+} .

В пределе (2) $P \rightarrow 0$ аппроксимируем спектр ФХС согласно (2.18). Мягкая мода по-прежнему даёт вклад в ТДП (3.3). Существенный вклад жёстких ФХС будет

$$\begin{aligned} \Phi_2[E_k^+] &= \sum_k \Gamma_k^{AA} (1-c)(1-P^2) n_B(E_k^+) \cong \\ &\cong \Omega_{2+} \beta^{-5/2} [\Gamma_{AA} (1-c)(1-P^2)]^{-3/2}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Варьируем по $y = P^2$ и получаем

$$y = [W(c, T) - \Omega_+(c, y_0) T^{5/2}]/U, \quad \Omega_+ \cong \frac{3}{2} \Omega_{2+} (1-c)^{-3/2} (1-y_0)^{-5/2}, \quad (3.7)$$

а также нижнюю границу температуры гистерезиса перехода упорядочения первого рода T_c . Второе решение уравнения минимизации ТДП (3.6) $y = 0$ оказывается стабильным при

$$T > T_c = [W(c, T)/\Omega_+]^{2/5}. \quad (3.8)$$

Ширина гистерезиса

$$\Delta T_h = \Omega_+ (1-c)^{-3/2} / \Omega_{1+} \quad (3.9)$$

определяется различной ролью мягких (3.2) и жёстких (3.6) мод ФХС. Ширина гистерезиса растёт с ростом концентрации Fe при $c > 1/4$.

Конкретные выводы для Ру ($\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ при $x \cong 1/4$), важные для техники ферромагнитных Ру плёнок, таковы: степень упорядочения, величина ПП, согласно (2.7),

$$P_{\max}^2(c) = W_0(c) / U \cong [W_- c - \Gamma^{AA}(0)] / U, \quad W_- = \Gamma^{AB} - \Gamma^{AA} \quad (3.10)$$

быстро падает при уменьшении $c < 1/4$, в согласии с опытом [15], рис. 2.

Температура упорядочения (3.5), рис. 3,

$$T_c \cong T_{c+} = T_0 c - T_A \sim W_0(c) \quad (3.11)$$

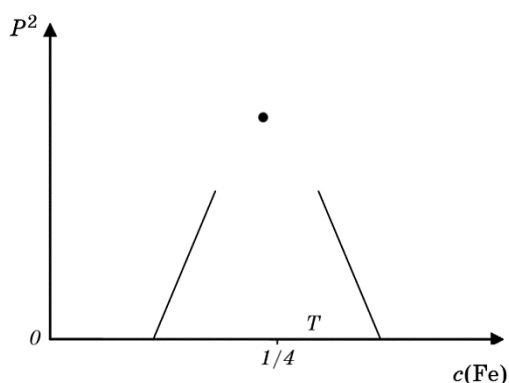


Рис. 2. Зависимость параметра порядка от концентрации c сплавов $\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c$ или $\text{Cu}_{1-c}\text{Au}_c$ при $c \rightarrow 1/4$.

Fig. 2. Dependence of order parameter on concentration c of $\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c$ alloy or $\text{Cu}_{1-c}\text{Au}_c$ one at $c \rightarrow 1/4$.

также падает при уменьшении c . Ширина гистерезиса (3.9), наоборот, растёт при уменьшении c

$$\Delta T_h(c) \sim (1 - c)^{-3/2}. \quad (3.12)$$

Эти выводы теории поясняют частое получение (и использование) Ру плёнок.

Правая сторона концентрационной фазовой диаграммы ($c > 1/4$) сопровождается доминирующей ролью жёстких ФХС (3.5), ростом Ω_+ (3.7) и падением T_c (3.8) ниже 300 К. Большая стабильность

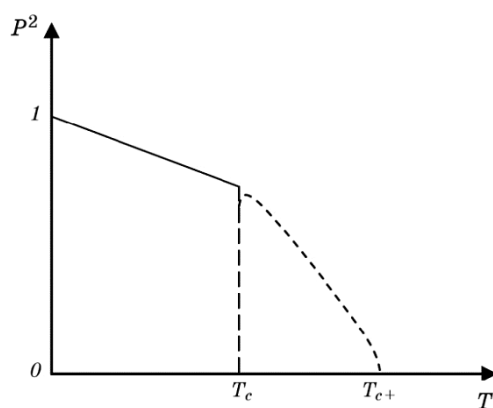


Рис. 3. Зависимость параметра порядка $P^2(T)$ от температуры для Ni_3Fe (Py).

Fig. 3. Dependence of order parameter $P^2(T)$ on temperature T for Ni_3Fe (Py).

неупорядоченной Ру-фазы с одновременным ростом намагниченности насыщения — привлекательная (технически) сторона этих составов.

4. ЛИНЕЙНЫЙ (ВЕКТОРНЫЙ Р) ПАРАМЕТР ПОРЯДКА КАК ГЕНЕЗИС «ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ» (ЭПФ)

Очевидные возможности анизотропной полиморфии атомной решётки в процессе её упорядочения имеют много технических следствий. Наиболее ярко это проявляется в магнетиках [16]. Линейный (локальный) ферромагнитный (ФМ) порядок (доменные структуры) — основа физики технического магнетизма. Обобщение теории доменов на атомные решётки привело к объяснению «эффекта памяти формы» (ЭПФ) [3] и магнитной памяти формы [17]. Перестройка магнитных доменов отвечает за магнитный гистерезис $M(B)$ и коэрцитивную силу H_c . Перестройка доменов атомного порядка отвечает за термоупругий гистерезис деформации $\varepsilon_{ij}(T)$.

Простейшая (иногда очевидная) геометрия ЭПФ сплава $Ce_{1-c}Al_c$ ($c \leq 0,1$) — вытягивание цепочек $Ce-Al-Ce...$ вдоль оси Oz . Соответствующую деформацию ГЦК-решётки $\varepsilon_{zz}(\sigma, T)$ в поле давлений $\bar{\sigma}$ можно ввести через компоненту P_z векторного (линейного) параметра упорядочения P . Тогда компоненту параметра упорядочения P_\perp (при $P^2 = P_z^2 + P_\perp^2$) вводим как долю цепочек $Ce-Ce-Ce...$ вдоль Ox и Oy . В идеале имеем хаотичность этих цепочек и $P_\perp \rightarrow 0$. Тогда $P_z^2 = P^2$. Вероятность пар $A-B$ ($Ce-Al$) будет $W_{AB} = P^2$.

Линейный параметр упорядочения пар Ce (A) и Al (B) допускает локализацию ионов B только в цепочках с амплитудой P_z . Ионы Al упорядочены в цепочках с амплитудой $P_z = P$, вне цепочек — с вероятностью $W_{AA} = 1 - P^2$. Процесс упорядочения рассматриваем аналогично Ру (разд. 3) для $n_c = 2$, вводя те же МЭОС: $D_r(A)$ и $V_r(B)$.

Гамильтониан системы $A_{1-c}B_c$, аналогичный разд. 3, вводим для $T > T_{ci}$ (выше температуры изоморфного перехода сплавов Ce) в ГЦК-фазе. МЭОС ионов A и B в форме разд. 3 не учитывает спин ($c_{r\sigma} = 1$). Для начала не учитываем металлическую связь (зонные электроны). Рассматриваем ЭПФ как результат конкуренции парных $A-B$ и $A-A$ ковалентных связей (идеология [5]). Ковалентные $4f-f_{r\sigma}-4f$ -связи через зонные электроны также оставляем в стороне. (Более детальные разработки должны их учитывать, особенно при расчётах электромагнитных свойств.)

Уточнённый гамильтониан (разд. 3) здесь должен учитывать анизотропию связей $\Gamma^{AB}(\rho_z)$ (вдоль оси z) или $\Gamma^{AA}(\rho_\perp)$ поперёк неё. Получим анизотропный спектр ФХС согласно Фурье-разложениям МЭОС для $j = x, y, z$

$$D_r = D_0 + \sum_k D_{k_j} \exp(ik_j r_j), \quad D_{k_j} = \sum_r D_r \exp(-ik_j r_j) / N(1 - c) \quad (4.1)$$

и аналогично для ионов В (V_r).

Модельный [5, 4] бинарный гамильтониан ковалентной связи пар ионов

$$H^{\text{cov}} = -c(1-c)P^2 \sum_{r,\rho} \Gamma^{\text{AB}}(\rho) D_r \bar{V}_{r+\rho} + \text{H.c.} - \\ - (1-c)(1-P^2) \sum_{r,\rho} \Gamma^{\text{AA}}(\rho) D_r \bar{D}_{r+\rho} \quad (4.2)$$

учитывает количество соседей z_{AB} и z_{AA} и их геометрию в элементарной ГЦК-ячейке, т.е. $\Gamma^{ij} \sim z_{ij}$. Линейной цепочке А-В-А-... приписываем $\rho = \rho_z$, т.е. $\Gamma^{\text{AB}}(\rho_z)$. Из-за преобладания ионов А ($c \sim 0,1$) взаимодействие $\Gamma^{\text{AA}}(\rho_{\perp})$ существенно для связей вдоль $0x$ и $0y$, хотя (частично) и вдоль $0z$. Однако доля $\Gamma^{\text{AA}}(\rho_{\perp})$ гораздо больше, поэтому (для упрощения, пока) долей $\Gamma^{\text{AA}}(\rho_z)$ пренебрегаем.

Вводя отталкивание (Хаббарда) на узлах А в цепочке ($U > 0$), получим, согласно разд. 2, часть ТДП в нулевом приближении:

$$\Phi_0 = (U/2)(1-c)P^4 - \Gamma_{\text{AB}}c(1-c)P^2 - \Gamma_{\text{AA}}(1-c)^2(1-P^2). \quad (4.3)$$

Поскольку ЭПФ наблюдается выше T_{ci} , введение $P^2(T=0)$ бессмысленно. Поэтому сразу ищем температурную часть ТДП как функционал ФХС согласно

$$H^{\text{CBF}}[\mathbf{k}] = \sum_k H_2[\mathbf{k}], \quad H_2[k_z] = P^2c(1-c)\Gamma^{\text{AB}}(k_z)D_k \bar{V}_k + \text{H.c.}, \quad (4.4)$$

а также

$$H_2[k_{\perp}] = (1-c)^2(1-P^2)\Gamma^{\text{AA}}(k_{\perp})D_k \bar{D}_k. \quad (4.5)$$

Диагонализация (4.4) методом двухвременных (боголюбовских) функций Грина даёт спектр ФХС для 0-приближения

$$E_k^{+,-}(k_z) = \pm \Gamma_{kz}^{\text{AB}} P^2 [c(1-c)]^{1/2}, \quad \Gamma_k^{ij} = \Gamma^{ij}(0) - \Gamma^{ij}(k) \cong \Gamma_{ij} k^2. \quad (4.6)$$

Аналогично

$$E(k_{\perp}) = \Gamma_{k_{\perp}}^{\text{AA}}(1-c)(1-P^2), \quad \Gamma_{k_{\perp}}^{\text{AA}} \cong \Gamma_{\text{AA}} k_{\perp}^2, \quad (4.7)$$

что даёт резкую анизотропию ФХС.

Суммарный ТДП (с учётом отталкивания Хаббарда (4.3) для А-ионов в цепочке):

$$\Phi = (U/2)(1-c)P^4 - \Gamma_{\text{AB}}(1-c)cP^2 - \Gamma_{\text{AA}}(1-c)^2(1-P^2) + \Delta\Phi[\mathbf{k}], \quad (4.8)$$

где

$$\Delta\Phi[k_z] \cong R_z T P^2 \text{ при } \beta E(k_z) \ll 1, \quad \beta = 1/k_B T, \quad R_z = \text{const.} \quad (4.9)$$

Имеем также

$$\begin{aligned} \Delta\Phi[k_\perp] &\cong \sum_k E(k_\perp) \exp[-\beta E(k_\perp)] = \\ &= \Omega_\perp \int (k dk) E(k_\perp) \exp[-\beta \Gamma_{AA} k^2 (1-c)(1-P^2)], \end{aligned} \quad (4.10)$$

где Ω_\perp — интеграл от угловой части по $[k_\perp]$. Интеграл (4.10) при $\beta\Gamma_{AA} \gg 1$ даёт

$$\Delta\Phi_\perp = \Omega_\perp \beta^{-2} [\Gamma_{AA} (1-c)(1-P^2)]^{-1} = Q(c) T^2 / (1-P^2). \quad (4.11)$$

Тут

$$Q(c) = \Omega_\perp k_B^2 / \Gamma_{AA} (1-c), \quad (4.11')$$

что несколько усложняет варьирование ТДП по $y = P^2$ для $P^2 \rightarrow 1$.

Варьируем $\Phi(y)$ (4.8) с учётом (4.10)–(4.11'). В пределе $y \ll 1$

$$y(c) = y_- = [W_z(c) - R_z T - Q_\perp T^2] / U \quad (4.12)$$

или

$$y = 0 \text{ при } T > T_c = [W_z(c) / \sqrt{Q_\perp}] - P_z / 2Q_\perp(c). \quad (4.13)$$

При $y \rightarrow 1$

$$y_+ = y_-(c) / (1 - 2Q_\perp T^2 / U), \quad T < T_{c+}, \quad T_{c+} > T_c, \quad (4.14)$$

и оформляется гистерезис перехода линейного упорядочения.

Температуру T_c (4.13) можно (в данной модели линейного упорядочения) считать «точкой» проявления ЭПФ, причём дальнейшие расчёты процесса линейной деформации $\varepsilon_{33}(\bar{\sigma})$ в поле упругих напряжений $\bar{\sigma}$ будут явно учитывать чувствительность ковалентных связей $\hat{\Gamma}(\bar{\varepsilon})$ к деформациям решётки.

5. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ В СПЛАВЕ С ЭПФ

Во многих сплавах с ЭПФ температура перехода $T_{cp} > T_D$ лежит выше температуры Дебая. Результаты расчёта разных механизмов теплового расширения выше T_D (фононы, ФХС, ...) сводятся к единой форме зависимости параметра ГЦК-решётки $a(T)$

$$a_j(T) \cong a_{j0}(T_D) + a'_0 T, \quad \omega(T) = \prod_j a_j(T) \cong a_{j0}^3 + 3a'_0 a_{j0}^2 T. \quad (5.1)$$

Переход к ЭПФ при $T < T_{cp}$ добавляет к (5.1) спонтанную деформацию. В случае линейного упорядочения для домена $P_z = P_3$ её можно представить в виде

$$\varepsilon_{33}^P(T) = \varepsilon_{33}(0)P_3^2(T) + \Delta\varepsilon_{33}[CBF], \quad a_3(P) = a_3(0) + \varepsilon_{33}^P(T)a_0. \quad (5.2)$$

Опуская пока явный вклад ФХС в (5.2), ограничимся первым членом $\sim P^2(T)$.

Полагая в достаточно широкой области $T < T_{cp}$ для домена P_3

$$P_3^2(T) = P_3^2(0) - QT^{5/2}, \quad (5.3)$$

получаем ЭПФ домена в форме аномалии $a_j(T, P)$

$$a_3(T, P) = a_{30}(0) + a'T + a_3\varepsilon_{33}(0)[P_3^2(0) - QT^{5/2}], \quad (5.4)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T} a_3(T, P) = a'_0 - (5/2)a_0\varepsilon_{33}(0)QT^{3/2}, \quad (5.5)$$

учитывая «скачок» параметра $a_3(T_{cp})$ в «точке» ЭПФ

$$\Delta a_3^c(T_{cp}) = a_0\varepsilon_{33}(0)P_3^2(T_{cp}). \quad (5.6)$$

Он обусловлен скачком параметра линейного упорядочения перехода первого рода $P_3^2(T_{cp}) = \Delta P_3^2$.

Механическое поведение других доменов (P_j для $j = 1, 2$) рассматривается аналогично. Для расчёта механического поведения всей системы доменов с разными параметрами линейного упорядочения далее будет рассчитана доменная стенка между парой доменов с разными P_j . Такие расчёты естественно проводить в поле упругих напряжений σ_{ij} . Возникающее в этом поле движение доменных стенок связывается с их энергией (блокировкой) и релаксацией (трением).

6. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ДЕФОРМАЦИИ И ЭПФ. ДОМЕНЫ И СВЕРХУПРУГОСТЬ

Появление линейного параметра порядка (P_z) сопровождается спонтанной деформацией ε_{33} данного домена. Вводим упругую энергию Φ_e (модуль C_{33}) и изменение при этом ковалентной связи в цепочке А–В–А... $\Gamma_{AB}(\varepsilon)$

$$\Phi_e = C_{33}\varepsilon_{33}^2/2,$$

$$\Delta H_e^{\text{cov}}(\varepsilon) = -\left[\sum_{r,R} \Gamma^{\text{AB}}(r_{\text{AB}} + a_3 \varepsilon_{33}) D_r \bar{V}_R - H^{\text{cov}}(0)\right] c(1-c) + \text{H.c.} \quad (6.1)$$

Обозначим разложение

$$\Gamma^{\text{AB}}(r_{\text{AB}} + a_3 \varepsilon_{33}) = \Gamma^{\text{AB}}(r_{\text{AB}}) + \Gamma'_{\text{AB}}(r_{\text{AB}}) \varepsilon_{33}, \quad (6.2)$$

и варьируем суммарный ТДП (6.1).

Получаем оператор деформации

$$\bar{\varepsilon}_{33} = \sum_{r,R} [\Gamma'_{\text{AB}} D_r \bar{V}_R + \text{H.c.}] c(1-c) / C_{33}(T), \quad \varepsilon_{33}(P=0) = 0 \text{ при } T > T_c. \quad (6.3)$$

Номинальная функция $\varepsilon_{33}(T)$ получается усреднением (6.3). Для начала однодоменного рассмотрения полагаем $C_{33}(T) \cong \text{const}$ вблизи критической точки линейного упорядочения, принятой за $T = T_c$. Реальная картина механического гистерезиса $\varepsilon_{33}(\sigma, T)$ при давлении σ_{33} сопровождается дефектом упругого модуля C

$$\Delta C_{33} = C_{33}(\sigma, T) - C_{33}(0, T_c), \quad (6.3')$$

на практике сильно зависящего от подвижности доменных стенок.

Для доменов $P_x(\varepsilon_{11})$ и $P_y(\varepsilon_{22})$ в процессе линейного упорядочения возможны две модели:

- 1) объем $\Delta\omega = \sum \varepsilon_{jj} = \text{const}$;
- 2) $\Delta\omega \sim \varepsilon_{33}$ при $\varepsilon_{jj} (j = 1, 2) = 0$.

Термоупругая энергия $\Phi_{te}(\varepsilon_{33})$ оказывается разной в моделях (1) и (2). Для домена $[P_3]$ имеем

$$\Phi_{te}(\varepsilon_{33}) = -\left\{\sum_{r,R} [\Gamma'_{\text{AB}} \langle D_r \bar{V}_R \rangle + \text{H.c.}]\right\}^2 / C_{33} < 0, \quad \langle D_r \bar{V}_R \rangle = K_{DV}, \quad (6.4)$$

как «движущую силу» (энергию) ЭПФ. Расчёт входящего в (6.4) коррелятора K_{DV} получаем при диагонализации (4.2) методом функций Грина (2.1).

Имеем

$$G_k^{\text{B}} = P^2 \Gamma_k^{\text{AB}} c / \Delta_2 N, \quad \langle D_0 \bar{V}_0 \rangle \cong \text{const} \rightarrow 1, \quad \Delta_2 = (E - E_k^+)(E - E_k^-). \quad (6.5)$$

Для $k = k_z$ в пределе $P \rightarrow 1$

$$E_k^{+,-} = \pm \sqrt{c(1-c)} P^2 | \Gamma_k^{\text{AB}} |, \quad (6.6)$$

а при $P \rightarrow 0$

$$E_k^- \cong 0, \quad E_k^+ = (1-c)(1-P^2) \Gamma_k^{\text{AA}}, \quad k = k_z, k_{\perp}. \quad (6.6')$$

Это даёт при $P \rightarrow 1$

$$\varepsilon_{33}(0) = \varepsilon_{33} \cong \Gamma'_{AB} c(1-c)/C_{33}, \quad \Phi_{te}(\varepsilon_{33}) = -[|\Gamma'_{AB}|^2 / C_{33}][c(1-c)]^2. \quad (6.7)$$

Это количественные оценки эффективности ЭПФ.

Температурная зависимость эффективной деформации $\varepsilon_{33}(T)$ связана с коррелятором ФХС (в пределе $P \rightarrow 0$)

$$K_{DV}(k_z) = \langle V_k \bar{D}_k \rangle \cong P^2 \Gamma_k^{AB} n_B(E_{k_1}^+). \quad (6.8)$$

Подставляя (6.8) в (6.3), получаем

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{33}(0) - \Delta\varepsilon_{33},$$

где

$$\Delta\varepsilon_{33} = (\Gamma'_1 / C_{33}) T^{3/2}, \quad (6.9)$$

а также

$$\Gamma'_1 = \Omega_{z1} \Gamma'_{AB} c k_B^{3/2} / \Gamma_{AA}^{3/2} \sqrt{1-c}. \quad (6.9')$$

Эта деформация искажает ход теплового расширения сплава и приводит к ЭПФ, см. рис. 4, где нелинейность наблюдаемого в [12] теплового расширения аппроксимируется формулой (6.9).

Граничные температуры термомеханического гистерезиса ($T_c < T_{c+}$) при ЭПФ в данной модели линейного упорядочения получаются в такой же форме, как для объёмного упорядочения в разд. 2 и 3. Некоторое различие связано с разной формой функций $P(T)$ в разд. 2, 3 и в разд. 4. Однако основной вид экспериментальных зависимостей $\varepsilon_{33}(T)$ и $\omega(T)$ определяется изменением концентраций

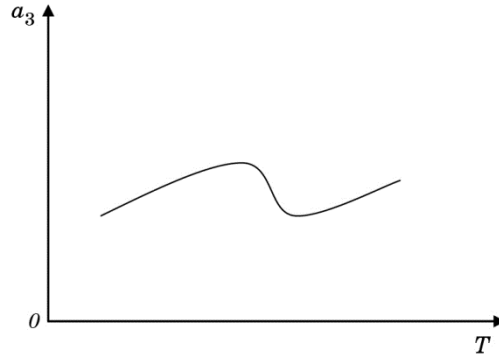


Рис. 4. Изменение параметра ГЦК-решётки a_3 при тепловом расширении.

Fig. 4. Change of f.c.c. lattice parameter a_3 at thermal expansion.

доменов $[P_z]$ и $[P_{x,y}]$ при изменении T .

Изменение доменной конфигурации означает движение доменных стенок $\omega(\mathbf{P}, T)$ в поле σ_{zz} для разных соседств доменов $[P_3, P_{1,2}]$. Приходится выбирать микроскопическую (атомную) модель стенки. Сравнительно простой представляется модель цепочек вакансий, параллельных плоскости стенки. Движение такой стенки можно связать с моделью микродиффузии Ке, см. [18].

7. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Сплавы $4f$ -металлов с более лёгкими ионами исследуются (и применяются) достаточно широко. Рекордные магнитные и магнитомеханические свойства $4f-3d$ -сплавов ионов тяжелее Ce ($S, L \neq 0$) широко известны [1, 2]. Сплавы Ce ($A, S = L = 0$)- $3d$ (B) с малыми концентрациями $c_B \leq 0,1$ слабомагнитны, хотя при увеличении c_B (см., например, [19], Ce(Fe, Si)₂) образуют ФМ ($T_c \cong 102$ К) или антиферромагнитные (АФМ) структуры. Хорошая растворимость $4f$ -сплавов должна способствовать атомному упорядочению.

Квантовая теория атомного порядка учитывает ковалентные А-В- и А-А-связи. Важнейшая роль зонных электронов (металлическая связь) для непереходных А- и В-ионов позволяет противопоставить ход ПП $P(T)$ в Cu₃Au и Ni₃Fe (Pu). Конкретные квантово-статистические расчёты (методом МЭОС и боголюбовских функций Грина) приводят к общей теории атомного порядка. Обобщённые результаты аналогичных расчётов позволяют заключить следующее.

1. По аналогии с популярной классической теорией атомного порядка A_3B , в квантово-статистической теории следует исходить из доминирующей ковалентной связи пар А-В. Их вероятность (P^2) отличается от вероятности $(1 - P^2)$ пар А-А.
2. Рассчитанный параметр $P(c, T)$ атомного порядка (ПП) сплава $A_{1-c}B_c$ сильно зависит от концентрации $c \cong 1/4$ и быстро убывает при $c < 1/4$ или $c > 1/4$. Номинальная величина ПП $P(c)$ определяется конкуренцией ковалентных А-В- и А-А-связей и отталкиванием Хаббарда (на узлах А при $c \ll 1$).
3. Температурный ход $P(T)$ резко отличается для переходных А и В сплавов (типа Pu) и непереходных сплавов (типа Cu₃Au), когда важную роль играют зонные электроны.
4. Бинарный сплав в представлении МЭОС имеет две ветви ФХС. Нижняя ветвь $E^-(\mathbf{k})$ задаёт ход $P(T)$ при $P \rightarrow 1$. Верхняя ветвь $E^+(\mathbf{k})$ определяет (при $P \rightarrow 0$) область перехода первого рода и его гистерезис.
5. Непереходный сплав (МЭОС при $n_c = 1$) с учётом металлической связи (ковалентно-зонной энергии) обуславливает широкий температурный гистерезис $T_c < T < T_{c+}$.

6. Переходный сплав (типа Ru , ФХС-бозоны для $n_c = 2$) в чисто ковалентной модели (без учёта зонных электронов) обеспечивает линейный ход $P(T)$ при низких температурах, что близко к классическому результату [5].

7. При $c \ll 1$ возможно обобщение идеи векторного порядка \mathbf{P} на образование цепочек $A-B-A...$ вдоль избранных осей кристалла: типа [001] для ГЦК $Se_{1-c}Al_c$. Выделение доменов P_3 при $P_{1,2} \cong 0$ (линейное упорядочение) приводит к деформации ϵ_{33} , известной как ЭПФ.

8. Расчёт линейного упорядочения в представлении МЭОС ($n_c = 2$) даёт анизотропный спектр ФХС-бозонов.

9. Линейный ход $P(T)$ вдали от гистерезиса перехода первого рода сменяется нелинейностью $P(T)$ в области перехода.

10. Выводы теории позволяют качественно интерпретировать данные ЭПФ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. Тейлор, М. Дарби, *Физика редкоземельных соединений* (Москва: Мир: 1974).
2. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
3. А. А. Лихачев, Ю. Н. Коваль, *Успехи физики металлов*, **16**, № 1: 23 (2015).
4. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 4: 433 (2015).
5. А. А. Смирнов, *Теория сплавов внедрения* (Москва: Наука: 1979).
6. G. S. Firstov, J. Van Humbeek, and Yu. N. Koval, *Scr. Mater.*, **50**, No. 2: 243 (2004).
7. G. S. Firstov, Yu. N. Koval, J. Van Humbeek, and P. Ochin, *Mater. Sci. Eng. A*, **481–482**: 590 (2008).
8. G. S. Firstov, Yu. N. Koval, J. Van Humbeek et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **438–440**: 816 (2006).
9. G. S. Firstov, Yu. N. Koval, and J. Van Humbeek, *Mater. Sci. Eng. A*, **378**: 2 (2004).
10. G. S. Firstov, R. G. Vitchev, H. Kumar et al., *Biomaterials*, **23**: 4863 (2002).
11. G. S. Firstov, Yu. N. Koval, J. Van Humbeek, and R. G. Vitchev, *J. Phys. IV France*, **112**: 1075 (2003).
12. G. S. Firstov, J. Van Humbeek, and Yu. N. Koval, *J. Phys. IV France*, **11**: 481 (2001).
13. Ю. Н. Коваль, Г. С. Фирстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 6: 815 (2007).
14. A. I. Mitsek and V. A. Mitsek, *phys. status solidi (b)*, **199**, No. 2: 549 (1997).
15. В. Н. Пушкарь, А. И. Мицек, С. И. Кузьмина, *ФММ*, **50**, № 5: 1002 (1980).
16. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).
17. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 1: 7 (2003).
18. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 11: 1517 (2010).
19. А. В. Верещагин, В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман и др., *ФММ*, **115**, № 12: 1276 (2014).

REFERENCES

1. K. N. R. Taylor and M. I. Darby, *Physics of Rare Earth Solids* (London: Chapman and Hall LTD: 1972).
2. S. V. Vonsovskiy, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
3. A. A. Lihachev and Yu. N. Koval, *Uspehi Fiziki Metallov*, **16**, No. 1: 23 (2015) (in Russian).
4. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 433 (2015).
5. A. A. Smirnov, *Teoriya Splavov Vnedreniya* [The Theory of Interstitial Alloys] (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
6. G. S. Firstov, J. Van Humbeek, and Yu. N. Koval, *Scr. Mater.*, **50**, No. 2: 243 (2004).
7. G. S. Firstov, Yu. N. Koval, J. Van Humbeek, and P. Ochin, *Mater. Sci. Eng. A*, **481–482**: 590 (2008).
8. G. S. Firstov, Yu. N. Koval, J. Van Humbeek et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **438–440**: 816 (2006).
9. G. S. Firstov, Yu. N. Koval, and J. Van Humbeek, *Mater. Sci. Eng. A*, **378**: 2 (2004).
10. G. S. Firstov, R. G. Vitchev, H. Kumar et al., *Biomaterials*, **23**: 4863 (2002).
11. G. S. Firstov, Yu. N. Koval, J. Van Humbeek, and R. G. Vitchev, *J. Phys. IV France*, **112**: 1075 (2003).
12. G. S. Firstov, J. Van Humbeek, and Yu. N. Koval, *J. Phys. IV France*, **11**: 481 (2001).
13. Yu. M. Koval' and G. S. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 6: 815 (2007) (in Russian).
14. A. I. Mitsek and V. A. Mitsek, *phys. status solidi (b)*, **199**, No. 2: 549 (1997).
15. V. N. Pushkar, A. I. Mitsek, and S. I. Kuzmina, *Fiz. Met. Metalloved.*, **50**, No. 5: 1002 (1980) (in Russian).
16. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Realnye Kristally s Magnitnym Poryadkom* [Real Crystals with Magnetic Order] (Kiev: Naukova Dumka: 1978) (in Russian).
17. O. I. Mitsek, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **25**, No. 1: 7 (2003) (in Russian).
18. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 11: 1517 (2010) (in Russian).
19. A. V. Vereshchagin, V. V. Serikov, N. M. Kleinerman et al., *Fiz. Met. Metalloved.*, **115**, No. 12: 1276 (2014) (in Russian).