

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 62.20.D-, 71.70.-d, 75.10.-b, 75.30.-m, 75.50.Bb, 75.80.+q

**Квантово-статистическая модель  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ .**

**2. «Сверхмалая» магнитная анизотропия, магнитострикция, зонный спектр и экранирование, элинвар, окисление («нержавейки»), наноплёнки (Ru)**

А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Расчёт основывается на представлении  $f_r$  зонных фермионов и многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) состояний катионов. Гамильтонианы описывают парные, тройные и т.п. взаимодействия произведениями МЭОС, представляющими высокоспиновые ( $\text{BC}$ ,  $D_r^3$ ), низкоспиновые ( $\text{HC}$ ,  $D_r^1$ ) состояния Fe-ионов и ионов Ni ( $M_R$ ). При кроссинге зонного спектра ( $\epsilon_r$ ) и флуктуаций химических (ковалентных) связей (ФХС) зонный спектр вблизи  $\epsilon_r$  линейризуется. Создаются сингулярности  $\text{DOS}(E)$  и большие зонные вклады в термодинамический потенциал (ТДП) и его производные. Конкуренция анизотропных спиновых частей ковалентных связей  $\text{BC-BC}$  и связей  $\text{Ni-Ni}$  приводит к немонотонности константы кубической ФМ-анизотропии (ФМА)  $K_1(x)$ . Вычисляется Ru-область ( $K_1 \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow 0,7$ ). Аналогичный расчёт ФМ-магнитострикции (ФМС) даёт падение  $\lambda_{100}(x) < 0$ , обусловленное  $\text{BC-BC}$ -связями, и рост  $\lambda_{111}(x) > 0$  за счёт  $\text{Ni-Ni}$ -связей. Объёмная ФМС (парапроцесса)  $h_0(T)$ , связанная с градиентом обменной части ковалентной энергии, имеет пик  $h_0(T_c)$ . Рост  $h_0(x)$  в инварной области обусловлен ростом числа антисвязей  $\text{HC-HC}$ . Большой ФМ-дефект модуля Юнга  $\Delta E$  (и элинварность) складывается из градиента обменного параметра ( $\Delta E \propto S_T^2$ ), ФМС ( $\Delta E_M \propto \lambda_{100}^2 / K_1$ ) и подвижности доменных стенок. Все вклады зависят от среднего спина  $S_T(T)$ . Наведённая ФМА плёнок Ru («перпендикулярная»  $K_{y\perp} \propto c_p u_l / L$  при размере зерна  $L < 10$  нм или «параллельная»  $K_{y\parallel} \propto c_p u_l S_T^2$  при  $L > 10$  нм) обусловлена деформацией  $u_l$  в границе зерна в области связи  $\text{Fe-P-Ni}$  для концентрации  $c_p$  данной примеси внедрения ( $P = \text{H, N, Si, ...}$ ). Дается теория нержавеек на основе общей теории окисления непереходных и переходных металлов.

Розрахунок ґрунтується на представленні  $f_r$  зонних ферміонів і багатоелектронних операторних спинорів (БЕОС) станів катіонів. Гамільтоніани описують парні, потрійні та інші взаємодії добутками БЕОС, які представля-

ють високоспінові (ВС,  $D_r^3$ ), низькоспінові (НС,  $D_r^1$ ) стани Fe-йонів та йонів Ni ( $M_R$ ). При кросингу зонного спектру ( $\tilde{\epsilon}_k$ ) і флюктуацій хемічних (ковалентних) зв'язків (ФХЗ) зонний спектер поблизу  $\epsilon_F$  лінеаризується. Утворюються сингулярності DOS( $E$ ) і великі зонні внески в термодинамічний потенціал (ТДП) та його похідні. Конкуренція анізотропних спінових частин ковалентних зв'язків ВС–ВС і зв'язків Ni–Ni призводить до немонотонності константи кубічної ФМ-анізотропії (ФМА)  $K_1(x)$ . Обчислюється Py-область ( $K_1 \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow 0,7$ ). Аналогічний розрахунок ФМ-магнетострикції (ФМС) дає падіння  $\lambda_{100}(x) < 0$ , зумовлене зв'язками ВС–ВС, і зростання  $\lambda_{111}(x) > 0$  за рахунок Ni–Ni-зв'язків. Об'ємна ФМС (парапроцесу)  $h_0(T)$ , пов'язана з градієнтом обмінної частини ковалентної енергії, має пік  $h_0(T_c)$ . Зростання  $h_0(x)$  в інварній області зумовлено зростанням числа антизв'язків НС–НС. Великий ФМ-дефект модуля Юнга  $\Delta E$  (і елінварність) складається з градієнту обмінного параметра ( $\Delta E \propto S_T^2$ ), ФМС ( $\Delta E_M \propto \lambda_{100}^2 / K_1$ ) і рухливості доменних стінок. Всі внески залежать від середнього спіну  $S_T(T)$ . Наведену ФМА плівок Py («перпендикулярна»  $K_{u\perp} \propto c_p u_l / L$  при розмірі зерна  $L < 10$  нм або «паралельна»  $K_{u\parallel} \propto c_p u_l S_T^2$  за  $L > 10$  нм) обумовлено деформацією  $u_l$  в межі зерна в області зв'язку Fe–P–Ni для концентрації  $c_p$  даної домішки втілення ( $P = H, N, Si, \dots$ ). Надано теорію нержавійної криці на основі загальної теорії окиснення неперехідних і перехідних металів.

The calculation is based on the representation of band electrons ( $f_r$ ) and many-electron operator spinors (MEOS) of cationic states. The covalent Hamiltonians describe pair, triple *etc.* interactions by MEOS products, which represent high-spin (HS,  $D_r^3$ ), low-spin (LS,  $D_r^1$ ) Fe-ions states and states of Ni ions ( $M_R$ ). The band spectrum is linearized near  $\epsilon_F$  at crossing of band ( $\tilde{\epsilon}_k$ ) spectrum and spectrum of chemical (covalent) bond fluctuations (CBF). The DOS( $E$ ) singularities and large band contributions into thermodynamic potential (t.d.p.) and its derivatives arise. The competition of anisotropic spin parts of covalent HS–HS bonds and Ni–Ni bonds leads to nonmonotonic constant,  $K_1(x)$ , of cubic FM anisotropy (FMA). Py-region is calculated ( $K_1 \rightarrow 0$  at  $x \rightarrow 0.7$ ). Similar calculation of FM magnetostriction (FMS) reveals decrease of  $\lambda_{100}(x) < 0$  caused by HS–HS bonds and growth of  $\lambda_{111}(x) > 0$  owing to Ni–Ni bonds. Bulk FMS (of paraprocess),  $h_0(T)$ , conditioned by gradient of exchange part of covalent energy has peak,  $h_0(T_c)$ . The growth of  $h_0(x)$  in Invar region is caused by growth of LS–LS antibonds' number. Large FM defect of the Young's modulus,  $\Delta E$ , (and Elinvar) is consisting of gradient of exchange parameter ( $\Delta E \propto S_T^2$ ), FMS ( $\Delta E_M \propto \lambda_{100}^2 / K_1$ ), and domain-walls' mobility. All the contributions depend on mean spin,  $S_T(T)$ . The induced FMA of Py films ('perpendicular' one,  $K_{u\perp} \propto c_p u_l / L$ , if grain size  $L < 10$  nm, or 'parallel' one,  $K_{u\parallel} \propto c_p u_l S_T^2$ , if  $L > 10$  nm) is caused by deformation,  $u_l$ , in a grain boundary near the Fe–P–Ni-bond region, for concentration  $c_p$  of a given interstitial impurity ( $P = H, N, Si, \dots$ ). The theory of stainless steels is given on the basis of general oxidation theory of nonferrous and transition metals.

**Ключевые слова:** многоэлектронный операторный спинор (МЭОС), флуктуации химических связей (ФХС), кроссинг с зонным спектром, линейризация вблизи  $\epsilon_F$ , магнитная анизотропия (кубическая и наведенная), магнитострикция, элинварность, нержавейки.

(Получено 2 декабря 2010 г.)

## 1. КОВАЛЕНТНЫЕ И ЗОННЫЕ СВЯЗИ. ИОНЫ И ИХ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Рыхлая ОЦК-решетка Fe имеет сильные ковалентные связи, приводящие к сильному ферромагнетизму (ФМ),  $T_c \cong 10^3$  К. Наоборот, чистые Cr, Ni ... с сильными зонными (металлическими) связями имеют плотные ГЦК-решетки и малые ( $s = 1/2$ ) спины узлов. Добавление ионов Cr, Ni, ... переводит сплавы Fe в ГЦК-фазу при низких  $T \cong 10^2$  К. Металличность плотной ГЦК-решетки способствует антисвязующим (и антиферромагнитным (АФМ),  $T_N \cong 10^2$  К) взаимодействиям низкоспиновых (НС) Fe-ионов [1]. Их доминирование в области ОЦК–ГЦК-перехода ( $x \cong 1/3$ ) приводит к другим эффектам (инвариантность и т.п.).

Однако рост концентрации Ni ( $x > 1/2$ ) благоприятствует высокоспиновым (ВС) состояниям Fe-ионов и переходу в ФМ-фазу, росту  $T_c(x)$  [2] и намагниченности  $M_s(x)$ . Далее ( $x > 3/4$ ) компенсируется ФМ анизотропия (ФМА) ( $K_1 \rightarrow 0$ ) в пермаллоях (Ру). Пленки Ру [3] до сих пор широко исследуются и находят все новые применения (например, в гетероструктурах с «рекордными» электромагнитными свойствами) [4]. Уменьшение ФМА (вплоть до супермаллоев) приводит к высокой магнитной восприимчивости  $\chi(B) \cong 10^6$  в малых полях  $B \cong 10^{-3}$  Тл. Компенсация ФМА, возможно, связана с противоположными знаками ее констант для чистых ВС–Fe ( $K_1 \cong 5 \cdot 10^5$ ) и Ni ( $K_1 \cong -10^6$  эрг/см<sup>3</sup> при  $T \rightarrow 0$  К) [2, 5]. Минимум констант магнитострикции (ФМС)  $\lambda(x)$  в Ру-области ( $x \cong 0,7$ ) также можно связать с конкуренцией Fe и Ni вкладов.

Сильные отклонения температурных зависимостей  $K_1(T)$  и  $\lambda(T)$  от закона Акулова–Зинера, даже в форме, учитывающей вклады высших порядков энергии ФМА в  $K_1(T)$  [6, 7], позволяет считать основными ковалентные вклады в энергии ФМА и ФМС [7].

Понижение симметрии ковалентных энергий ФМА и ФМС требует уточнения спиновых  $s$  и орбитальных  $v$  факторов многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС). Отклонение оси квантования  $0z$  от осей симметрии кубического кристалла  $0z_i$  ( $x, y, z = z_i$ ) учитываем, вводя компоненты  $c_{r\sigma_i}$  и  $v_{rL_i}$ . Волновая функция Fe-иона [1]

$$\psi_{rj}^+(\text{Fe}) = \xi_j D_{rj} + \xi_b f_r^+, \quad D_{rj} = \{d_{rj\sigma} c_{r\sigma_j} v_{rL_j}\}, \quad d_{rj} = \prod_{\mu=1}^n a_{r\sigma}^+, \quad (1.1)$$

где локальные (ковалентные) электроны  $a^+$  отличаются от зонных  $f_r^+$ ,  $j = 3$  и  $1$ , для «высокоспиновых» (ВС, 3) и «низкоспиновых» (НС, 1) Fe-ионов.

Магнитный порядок (вектор намагниченности  $\mathbf{M}_s$ ) понижает кубическую симметрию решетки ионов. Этот факт отражаем, вводя анизотропию спинового и орбитального факторов МЭОС

$$c_{rj}^2 = (1 + \sigma_j S_r^j) / 2, \quad j = x, y, z, \quad \sigma_j = \alpha_{j\zeta} \sigma_\zeta, \quad \mathbf{M}_s \parallel 0\zeta, \quad \text{Sp}_\sigma c_r^2 = 1, \quad (1.2)$$

связанную с осью квантования  $0\zeta$ . Аналогично вводится орбитальный фактор  $v_{rj}$ . Деформация кубической решетки в ФМ-фазе  $\hat{u}$  изменяет ковалентную энергию на  $\Delta H^{\text{cov}}$

$$H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma(\rho_j + a_i u_{ij}) D_r \bar{D}_R, \quad \Delta H^{\text{cov}}(\hat{u}) = -u \sum \Gamma'_u(\bar{\rho}) D_r \bar{D}_R, \quad u = u_{jj}. \quad (1.3)$$

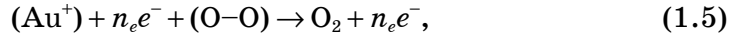
Магнитная часть  $\Delta H(\hat{u})$  получается разложением в ряды по спинам  $S_r$  (ВС-ионов, здесь пока на примере ОЦК-решетки,  $x \rightarrow 0$ ) в форме ФМА и ФМС.

Первые члены разложения дают энергию ФМС

$$H^{\text{FMS}} = \sum \Lambda_{ij} u_{ij} S_r^i S_R^j, \quad u_{ij} = u \alpha_{i\zeta} \alpha_{j\zeta}. \quad (1.4)$$

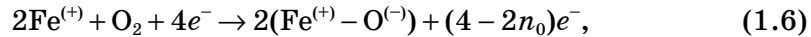
Параметры ФМС ( $\Lambda$ ) и ФМА будут рассчитаны ниже. Эта (вторая) часть работы посвящена в основном ФМ-сплавам ( $x > 1/2$ ), где Fe-ионы находятся в ВС-состоянии ( $n = 3$ ). НС-состояния Fe-ионов ( $n = 1$ ) рассматриваются при обсуждении свойств нержавеющей стали, где  $\xi_d = \xi_1$  (см. [1]).

Конкуренция ковалентных и зонных связей проявляется в подавлении ФМ-порядка (см. [1]), а также в немагнитных свойствах. Поглощение газов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , ...) сильно зависит от этой конкуренции. Сопротивление окислению ряда переходных (благородных Au, Ag, Pt и др.) металлов удобно объяснить доминированием зонных связей. Электронное экранирование их катионов обрезает ковалентные (недиагональные) и препятствует диагональным кулоновским взаимодействиям с анионами ( $\text{O}^{2-}$  и др.). Поэтому ковалентная связь O–O молекулы  $\text{O}_2$  сильнее энергии адсорбции в реакции



которая не меняет ни состояния иона Au, ни зонных электронов  $e^-$ , из-за чего не возникают анионы  $\text{O}^{2-}$  на поверхности Au.

Иначе на поверхности  $\text{Fe}^{(+)}$ . Реакция адсорбции



где  $n_0$  — число зонных электронов, локализовавшихся на анионе. Fe окисляется. Переход от легко окисляемого, согласно (1.6), железа к состоянию «нержавейки» (типа Fe–Cr–Ni) лежит в изменении

волновых функций. Для Ni имеем:

$$\psi_r^+(\text{Ni}) = \xi_M M_r + \xi_f f_r^+, \quad n = 1, \quad c_{rjs}^2 = (1 + \sigma_j s_r^j) / 2, \quad \sum \xi_j^2 = 1, \quad (1.7)$$

причем, соотношение ковалентных ( $\xi_M$ ,  $s = 1/2$ ) и зонных ( $\xi_f$ )  $3d$ -электронов определяет магнитные свойства (ФМА и др.) [8], электрические и другие свойства. Волновая функция  $O^{(-)}$ -аниона

$$\psi_r^+(O) = \xi_- F_r^- + \xi_+ F_r^c, \quad N_r(O) = \xi_-^2 F_r^- \bar{F}_r^-, \quad \bar{F}_r^- = F_r^+ \quad (1.8)$$

разделяется на локальную (МЭОС =  $F_r^-$ ) и ковалентную (МЭОС =  $F_r^c$ ) части.

Кулоновская связь Fe–O

$$H^{\text{Coul}} = -\sum V^{\text{OF}}(r - R) N_r(O) N_R(\text{Fe}), \quad \text{а } N(\text{Fe}) = 3 - n_e(\kappa) \quad (1.9)$$

создается зарядом  $4s-3d$   $e_g$ -электронов (в ОЦК-фазе), экранированных  $n_e$  электронами (радиус экранирования  $\rho \propto 1/\kappa$ ). В ГЦК-фазе заряд Fe-иона  $N(\text{Fe}) \rightarrow 0$  из-за делокализации  $t_{2g}$ -электронов при  $1/3 < x < 1/2$ . Добавление Cr уменьшает  $x$  (до 0,1 при концентрации Cr  $\cong 10\%$ ), переводя сплав в «нержавеющую сталь». Однако при  $x > 1/2$  этот закон нарушается, и в ГЦК-фазе локализируются  $3d$ -электроны по законам квантовой статистики (см. [1]).

Осаждение нанопленок толщиной  $L_{\perp} \cong 10$  нм часто дает поликристалл с размерами зерен  $L_{\parallel} > 10$  нм [3]. Межзеренная граница толщиной  $L_b < 1$  нм отличается от зерна как за счет примесей (газов и др.), так и за счет неоднородности  $x(r)$ . Ее магнитное состояние ( $M_s(r)$ , энергия ФМА ( $K_u(r)$  — константа наведенной одноосной ФМА)) зависит от предыстории. При  $L_{\parallel} \gg L_{\perp}$  ось легкого намагничивания (ОЛН), т.е. ось ФМА, лежит в плоскости пленки. При  $L_{\parallel} \ll L_{\perp}$  система зерен представляет ансамбль типа нормальных к плоскости Ру «нанопроволок». Тогда может меняться знак  $K_u$  и ОЛН  $\perp$  пленке. Модели «параллельной» и «перпендикулярной» магнитной записи достаточно многочисленны. Здесь мы рассмотрим роль границ зерен в наведении  $K_u$  за счет примесей (точнее, их неоднородности, в рамках модели [3]).

Квантовая теория ФМА дается в разд. 2, теория ФМС — в разд. 3. Ковалентные и другие (ФМ) вклады в дефекты упругих модулей ( $\Delta E$ , ..., элинвар) вычисляются в разд. 4. Электронные спектры ГЦК-фазы ( $x > 1/3$ , ФХС, ...) и линейная часть зонного спектра рассмотрена в разд. 5. Общая теория окисления непереходных и переходных металлов (разд. 6) используется для анализа состояния Fe–Ni-нержавеек в разд. 7. Антиферромагнетизм (АФМ)  $3d$ -ионов и вывод антисимметричного (векторного, Мория) обмена см. в разд. 8. Наведенная («перпендикулярная» или «параллельная») ФМА

выводится в разд. 9. Обсуждение — в разд. 10, выводы — в разд. 11.

## 2. ФМА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$

При  $x = 0$  ионы Fe (BC) в узлах [000] связаны ковалентно (1.3) с соседями. Можно предположить, что ФМА возникает за счет анизотропии связей вдоль осей типа [100], или  $0x_j$  ( $j = 1, 2, 3 = x, y, z$ ). Тогда для каждой  $j$ -оси

$$H_j^{\text{cov}} = -\xi_d^2 \sum \Gamma(r_j - R_j) \widehat{\Gamma}^{33} c_{r\sigma_j} c_{R\sigma_j}, \quad \langle \widehat{\Gamma}^{33} \rangle = \Gamma^{33} \langle d_r^3 \bar{d}_R^3 \rangle = \Gamma_T^{33}. \quad (2.1)$$

Спиновый фактор (ось квантования  $0\zeta \parallel \{001\}$ )

$$c_{r\sigma_j} = [1 + (\sigma_j S_r^j / 2) - (\sigma_j S_r^j)^2 / 8 + \dots] / \sqrt{2}, \quad \rho_j = r_j - R_j \parallel 0\zeta, \quad (2.2)$$

после подстановки в (2.1) и выделения гайзенберговского обмена дает (после шпурирования по  $\bar{\sigma}$ ) спиновый (ковалентный) член ФМА

$$H_{\text{Fe}}^{\text{FMA}} = -\xi_3^2 (1-x)^2 \Gamma_T^{33} \varphi_A \sum_{jR} (S_r^j)^2 (S_R^j)^2, \quad \varphi_A = 1/128. \quad (2.3)$$

Отсюда получаем вклад BC-ионов в ТДП ФМА сплава

$$\Phi_{\text{Fe}}^{\text{FMA}} = -K_1^F \sum \alpha_j^4, \quad M_{sj} / M_s = \alpha_j, \quad K_1^F = \xi_3^2 (1-x)^2 \Gamma_T^{33} \varphi_k N > 0, \quad (2.4)$$

где  $N$  — плотность узлов. Знак (+) BC-вклада в константу  $K_{1F}^F = -K_1^F$  кубической ФМА чистого Fe согласуется с экспериментом, подтверждая ковалентный характер ФМА.

Монокристалл ГЦК-Ni образует связи Ni-Ni в плоскостях типа (001) вдоль направлений типа [110]. В декартовой системе координат с осями  $0x_j \parallel 0\zeta$  ( $j = 1, 2, 3$ ) ковалентный гамильтониан состоит из членов

$$H_{ij}^{\text{cov}} = -\sum \widehat{\Gamma}^{MM} (\rho_i, \rho_j) (1 - \delta_{ij}) c_{r\sigma_i} c_{R\sigma_i}, \quad \langle \widehat{\Gamma}^{MM} \rangle = \Gamma^{MM} \langle M_{r\sigma} \bar{M}_{R\sigma} \rangle = \Gamma_T^{MM}. \quad (2.5)$$

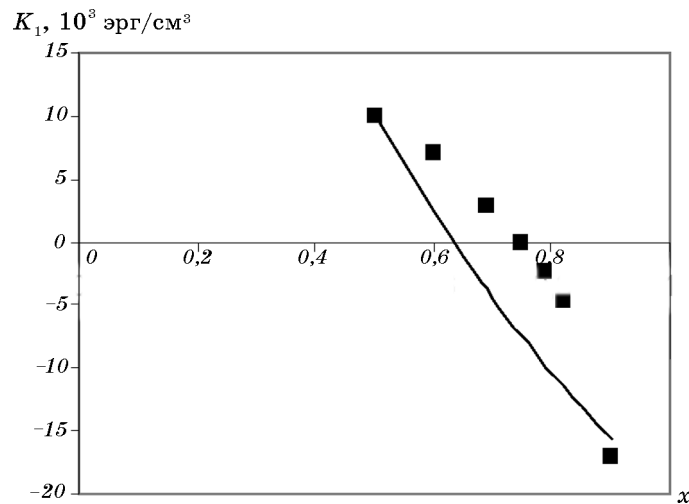
Снова используем для спиновых факторов разложения (2.2) и получаем для ГЦК-сплава вклад ионов Ni в ФМА

$$H_{\text{Ni}}^{\text{FMA}} = -x^2 \xi_M^2 \Gamma_T^{MM} \varphi_A \sum_{ijR} (s_r^i)^2 (s_R^j)^2 (1 - \delta_{ij}). \quad (2.6)$$

Отсюда вклад Ni-Ni-связей в ТДП ФМА

$$\Phi_{\text{Ni}}^{\text{FMA}} = K_1^N \sum \alpha_i^2 \alpha_j^2 (1 - \delta_{ij}), \quad K_1^N = -x^2 \xi_M^2 \Gamma_T^{MM} \varphi_A < 0 \quad (2.7)$$

имеет знак (-), противоположный знаку Fe-BC-вклада (2.4). Конку-



**Рис. 1.** Экспериментальная зависимость константы  $K_1(x)$  кубической ФМА от концентрации Ni  $x$  [5] и ее интерпретация на основе теоретической формулы (2.8).

ренция этих вкладов приводит к появлению пермаллоев (Рy), где  $K_1 \rightarrow 0$ :

$$K_1(x) = (1 - x)^2 K_F - x^2 K_M, \quad K_F = 60 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3, \quad K_M = 20 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3. \quad (2.8)$$

Интерпретация наблюдаемой концентрационной зависимости константы ФМА сплава  $K_1(x)$  при  $T = 300$  К [5] на рис. 1 дается для  $\xi_3 = \xi_M = \text{const} (\cong 1)$  сплошной кривой (2.8). Отсюда можно получить отношение ковалентных параметров ( $\Gamma^{MM}/\Gamma^{33}$ ), полагая  $s = 1/2, S = 1$ . Большая величина  $K_1(x = 1)$  и ее резкое падение с ростом  $T$  [8] объясняется наличием двух типов ионов Ni разной ковалентности. Влияние дефектов и поверхностей наночастиц на ФМА рассмотрено ниже в разд. 9.

### 3. МАГНИТОСТРИКЦИЯ (ФМС)

Линейный по деформации  $u_{ij}$  ТДП получаем из гамильтониана (2.1), разлагая ковалентную связь  $\Gamma(\rho_j + u_{ij}a_i)$  в ряд по деформациям  $u_{ij}$  ( $a$  — параметр решетки). Для связи одинаковых ионов  $j$  имеем

$$\Gamma^{ff} = \Gamma^{ff}(\rho) + (\partial\Gamma^{ff} / \partial\rho_j) a_i u_{ij}, \quad f = 3, 1, M, \quad \Gamma(\rho) \cong \Gamma_0 e^{-\kappa\rho} / \rho. \quad (3.1)$$

Градиент связи

$$\hat{\Gamma}' = \partial\hat{\Gamma} / \partial\rho \propto -\kappa_f = -1 / r_f, \quad (3.2)$$

где  $r_f$  — радиус экранирования (зонными и другими электронами)  $f$ -иона; оно тем больше, чем меньше  $r_f$ . Большая плотность зонных электронов в ГЦК-сплавах Fe (чем в ОЦК-Fe) дает меньший  $r_f$  и большую величину  $\Gamma'$ . Это одна из возможных причин большей магнитострикции в Ni и Fe–Ni-системах (ГЦК), чем в ОЦК-Fe.

Тензорная форма ТДП ферромагнитной магнитострикции (ФМС) получается из первого члена разложения (2.1) по  $u_{ij}$  с учетом разложения спиновых факторов МЭОС (2.2). Для диагональных членов кубической ФМС расчет аналогичен (2.3). Эту константу ФМС ( $\lambda_{100}$  [2–5]) получаем из вкладов связей  $f$ -ионов в форме (например, для ВС-ионов)

$$H_u^{33} = -\xi_3^2 \sum_j u_{jj} \sum_{rR} [\Gamma^{33}(\rho_j)]' (d_{r\sigma}^3 \bar{d}_{R\sigma}^3) \varphi_2 [(S_r^j)^2 (S_R^j)^2]. \quad (3.3)$$

Соответствующий вклад в ТДП кубической ФМС

$$\Phi_{\text{Fe}}^{FMS} = \Lambda_{100}^f \sum_j u_{jj} \alpha_j^2, \quad \lambda_{100}^f = \Lambda_{100}^f / C_1, \quad \alpha_j = M_{sj} / M_s, \quad (3.4)$$

где  $C_1$  — упругий модуль. Параметр ФМС для ВС–ВС-связей ( $f=3$ )

$$\Lambda_{100}^f = -\xi_3^2 \sum_{rR} [\Gamma^{33}(\rho)]' \langle d_{r\sigma}^3 \bar{d}_{R\sigma}^3 \rangle \varphi_2 (1-x)^2, \quad \text{где } \varphi_2^{(S)} \propto \sqrt{\varphi_A} \quad (3.5)$$

и где коррелятор координатных МЭОС ( $d_r^3$ ) слабо зависит от спина. Аналогично получаются диагональные вклады в ТДП ФМС от связей других ионов ( $f=1, M, \dots$ ).

Недиагональная часть ТДП ФМС (например, от Ni–Ni-связей,  $f=M$ ) рассчитывается, исходя из (2.5). При этом вводим тензор  $\hat{\alpha}$  поворота осей симметрии кристалла (типа [001]) к оси квантования  $O\zeta$ :

$$\sigma_j = \alpha_{j\zeta} \sigma_\zeta \quad \text{при } \sigma_\zeta^2 = 1/4. \quad (3.6)$$

Получаем гамильтониан первого приближения по  $\hat{u}$  (связи Ni–Ni)

$$H_u^{MM} = -\sum_{ij} u_{ij} \sum_{rR} [\Gamma^{MM}(\rho_i, \rho_j)]' (M_r \bar{M}_R) (1 - \delta_{ij}) a_i a_j \quad (3.7)$$

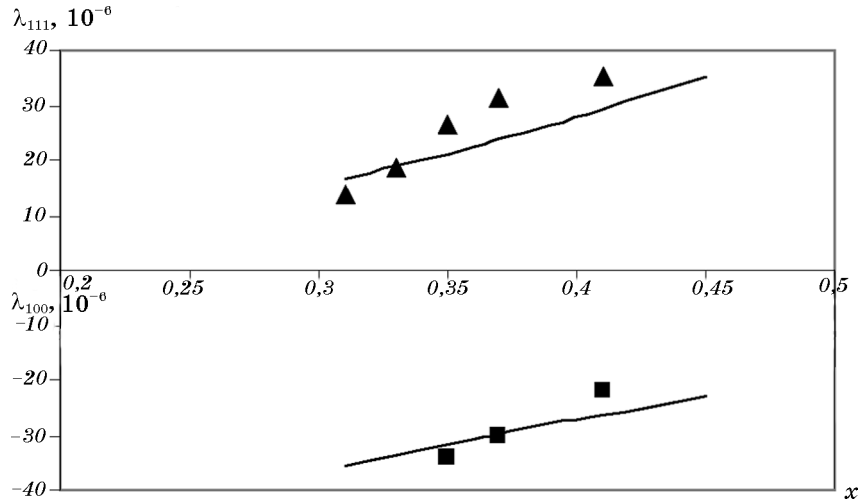
и из него недиагональную часть ТДП ФМС

$$\Phi_{\text{Ni}}^{FMS} = \Lambda_{111} \sum_{ij} u_{ij} \alpha_i \alpha_j (1 - \delta_{ij}). \quad (3.8)$$

Недиагональная константа кубической ФМС ( $\lambda_{111} = \Lambda_{111}/C_2$ ) выражается через параметр

$$\Lambda_{111} = -[a_i a_j \alpha_{i\zeta} \alpha_{j\zeta}] \sum_{rR} [\Gamma^{MM}(\bar{\rho})]' \langle M_r \bar{M}_R \rangle \varphi_2(s) \xi_M^2 x^2. \quad (3.9)$$





**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости от концентрации Ni ( $x$ ) констант ФМС [5] ( $1/3 < x < 1/2$ ) и их интерпретация на основе формул (3.5) для  $\lambda_{100}(x) < 0$  и (3.9) для  $\lambda_{111}(x) > 0$  с учетом  $(\Gamma^{33})' > 0$  и  $(\Gamma^{MM})' < 0$ .

Параметр ФМС (3.9) здесь порожден связями Ni–Ni. Зависимости  $\hat{\lambda}(x)$  (3.5) и (3.9) в инвариантной области интерпретируют эксперимент [5] (рис. 2).

Для практических применений следует учесть вклад Fe–Ni-связей как в (3.5), так и в (3.9). Сравнение с экспериментом [5], который дает рост  $\lambda_{111}(x) > 0$  с ростом  $x$  и уменьшение  $|\lambda_{100}(x)|$  при этом (в интервале  $0,3 < x < 0,5$ ), косвенно подтверждает разную природу ФМС (3.5) и (3.9). Разные знаки  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100} < 0$  связываем с разными знаками градиентов: диагонального (в (3.3)) и недиагонального (в (3.7)).

Большой интерес представляет анализ «силовой» (объемной) константы ФМС  $h_0$  и ее резкий рост  $h_0(x)$  в инвариантной области концентраций Ni ( $x$ ). Исходим из обменной (гайзенберговской) части гамильтонианов (2.1) и (2.5). Их зависимость от диагональной компоненты  $u = u_{jj} = \Delta V/3$ , где  $\Delta V$  — изменение объема образца  $V$  в магнитном поле  $B$ , получаем согласно (3.1)

$$H_h^{FMS}(S_T, B) = -u(\delta H^{\text{cov}} / \delta u). \quad (3.10)$$

Очевидно, что вариация (3.10) распадается на две части: спонтанную ( $\propto \partial \Gamma / \partial u$  и обусловленную упорядочением при  $T < T_c$ ) и собственно силовую, связанную с  $(\partial S_T / \partial u)$ , т.е.

$$h_0 = 3(\partial u / \partial B) = \partial \Delta V / \partial B. \quad (3.11)$$

Ковалентная природа инвариантности выяснена в [1].

Природу обменной стрикции выясним, выделяя из ковалентного гамильтониана (3.1) обменный член (ФМ-фаза)

$$H_{ex}^{cov} = -\sum A(r-R)\bar{S}_r\bar{S}_R, \quad A = \varphi_S \Gamma, \quad \varphi_S \cong 0,1, \quad A \cong 0,1 \quad \text{эВ} \cong k_B T_c \quad (3.12)$$

при  $\Gamma \cong 1$  эВ,  $T_c \cong 10^3$  К. Тогда  $A'_u \cong \Gamma'_u / 10$ . Спонтанная обменная стрикция (разница объемов ФМ- и пара-фазы)

$$\Delta V_S(T) \cong \sum A'_u \langle \bar{S}_r \bar{S}_R \rangle / C \cong (\varphi_S N) \Gamma' (S_T^2 + \sum_k m_k^2) / C, \quad S_T = \langle S_r^z \rangle, \quad (3.13)$$

где  $m_k$  — амплитуды магнитных возбуждений ближнего порядка [1, 9],  $C$  — модуль Юнга. При  $\Gamma > 0$  имеем  $A'_u < 0$  [1], т.е.  $\Delta V_S < 0$ , или ФМ-порядок сжимает решетку. Знак (-) (из-за  $\partial S_T / \partial T \propto -1 / T_c$ ) дает

$$\Delta \alpha_S \cong \partial \Delta V / \partial T \cong A'_u (\partial S_T / \partial T < 0) > 0, \quad \Delta \alpha_S \cong A'_u / C T_c \cong 10^{-3} / 10^3 = 10^{-6} \quad (3.14)$$

и определяет добавочное малое тепловое расширение за счет разрушения ФМ-порядка. Поэтому обменная ФМС не может быть причиной инвариантности, как предполагается в [10].

Вводим плотность магнонов  $m_k$ . Гипотеза [10] связывает инвариантность с силовой ФМС в магнитном поле  $B$

$$h_0 = \partial u / \partial B = N(A'_u / C)(S_T \chi_S + \partial \sum_k m_k^2 / \partial B), \quad \chi_S \cong \chi_M(T, B). \quad (3.15)$$

Магнитная восприимчивость  $\chi_M(T)$  имеет острый пик вблизи  $T_c$  [10], сильно уменьшающийся при  $B > 0$  Тл. Падение  $\chi_M(T < T_c | B)$  связано с подавлением ФМ доменной структуры. При  $T > T_c$  имеем  $S_T = \chi_S B$  и

$$h_0(T, B) \cong \chi_S^2(T) B + \partial R_+ / \partial B, \quad R_+ \cong \sum m_k, \quad (3.16)$$

где быстрое падение  $\chi_S(T)$  и подавление ближнего ФМ-порядка  $R_+(T)$  снижает правое плечо максимума  $h_0(T)$ . Рост величины  $h_0(x)$  при  $x > 1/3$  в инвариантной области связан с ростом градиента  $\Gamma'_u(x)$  сплава. На его величину должна сильно влиять неоднородность ВС-ионов в разных образцах сталей.

#### 4. ДЕФЕКТ МОДУЛЯ ЮНГА. ЭЛИНВАРЫ

Ковалентную часть дефекта ( $\Delta E$ ) модуля Юнга  $C_1(x)$  рассчитываем, используя разложение (3.1) для кубического кристалла. Изменение плотности ВС-ионов при деформации  $u$  ( $= u_{ij}$ ,  $j = 3, \dots$ ) находим, варьируя ТДП

$$\Phi(\xi_3) = (U_3 / 2)\xi_3^4(1-x) - [(\Gamma_{33} + \Gamma'_{33}u)\xi_3^2 + t(1 - \xi_3^2)](1-x)^2 - (\Gamma_{13} + \Gamma'_{13}u)(1-x)x^3\xi_3\xi_M^3. \quad (4.1)$$

Получаем (пренебрегая последним членом)

$$\Delta\Phi_3(u) = -u^2(\Gamma'_{33,0} + A'_{33}S_T^2)^2(1-x)^2 / 2U_3, \quad \Gamma_{33} = \Gamma_{33,0} + AS_T^2, \quad (4.2)$$

в приближении среднего поля для обмена.

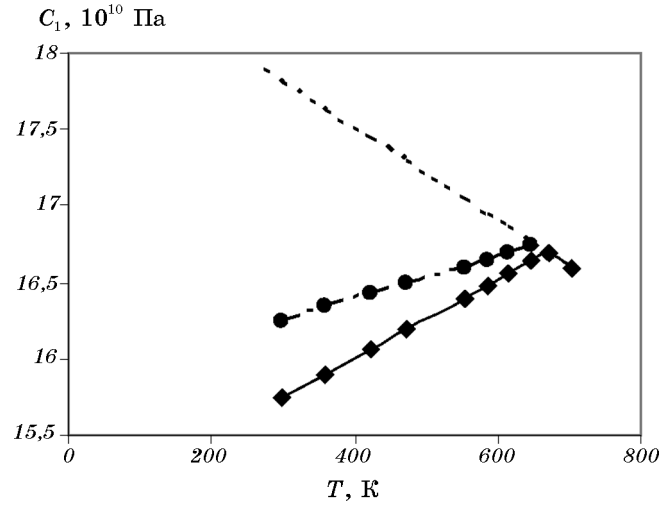
Аналогичный расчет для ТДП от ионов Ni, т.е.  $\Phi(\xi_M)$ , дает

$$\Delta\Phi_M(u) = -(\Gamma'_{MM,0} + A'_{MM}S_T^2)^2u^2x^2 / 2U_M. \quad (4.3)$$

Суммируя (4.2) и (4.3), получаем дефект модуля Юнга (важны обменные части  $\propto S_T^2$ )

$$\Delta C_1(x, T) = -\{(\Gamma'_{33,0} + A'_{33}S_T^2)^2(1-x)^2 / U_3\} - \{(\Gamma'_{MM} + A'_{MM}S_T^2)^2x^2 / U_M\}. \quad (4.4)$$

Вклады в модуль Юнга см. на рис. 3, где решеточный (фононный) вклад показан штриховой кривой, ковалентный дефект модуля Юнга ( $B \cong 0,06$  Тл) — штрихпунктирной, результирующий модуль Юнга  $C_1(T)$  при  $T < T_c$  и  $B = 0$  Тл — сплошной линией ( $x = 0,42$ ).



**Рис. 3.** Сравнение наблюдаемой (точки) зависимости модуля Юнга  $C_1(T)$  от температуры  $T$  [10] для поля  $B = 0$  Тл (сплошная линия, учитывающая все ФМС (4.8) и другие вклады в  $\Delta E(T)$ -дефект) и для насыщающих полей  $B > B_s$  (штрихпунктирная, учитывающая только ковалентный (4.4) вклад). Штриховая линия — без учета  $\Delta E$ -членов;  $x = 0,42$ .

Очевидно, что элинварный эффект в  $3d$ -сплавах наиболее вероятен в ФМ-состоянии при  $T < T_c$ , что и наблюдается в сплавах Fe–Ni и др. [10]. Простейшая интерпретация дается в приближении  $S_T^2 \propto s_T^2 \propto (T_c - T)$ .

Однако ярче  $\Delta E$ -эффект наблюдается в технической области намагничивания. ГЦК-фазе ( $x > 1/2$ ) соответствуют оси легкого намагничивания (ОЛН) типа  $\{111\}$ .

Используем выражение для ФМА [2–5]

$$\Phi_A = -K_1 \sum_{j=1}^3 \alpha_j^4 + K_2 \prod_{j=1}^3 \alpha_j^2, \quad \mathbf{r} = \{r, \theta, \varphi\}, \quad K_1 < 0, \quad (4.5)$$

и ФМС

$$\Phi_s = \Lambda_{100} \sum_j u_{jj} \alpha_j^2, \quad u = u_{33}, \quad \varphi = \pi/4, \quad \sin \theta = \sqrt{2/3} + \varepsilon(u). \quad (4.6)$$

Варьируем ТДП по  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = -\Lambda_{100} u / 2 |K_1| \varphi_A (K_2 / K_1), \quad (4.7)$$

где фактор  $\varphi_A$  сильно зависит от отношения констант  $K_j$ .

Аналогично (4.4) получаем «технический» дефект модуля Юнга

$$\Delta C_A = -\Lambda_{100}^2(T) / |K_1(T)| \varphi_A(T), \quad (4.8)$$

который сильно зависит от  $T$  вблизи  $T_c$ , где  $\Lambda_{100}^2 \propto |K_1| \propto (T_c - T)^2$ , но  $K_2 \propto (T_c - T)^3$  и  $\Delta C_A \rightarrow 0$  при  $T > T_c$ . К выражению (4.8) добавляется дефект, обусловленный смещением доменных стенок (ДС) в многодоменном состоянии:

$$\Delta C_w \cong -\Lambda_w^2 / E_s(T) \quad (4.9)$$

( $E_s$  — энергия стабилизации ДС,  $\Lambda_w$  — комбинация параметров ФМС).

Гипотеза магнитной природы элинварного эффекта представляется поэтому оправданной (для комнатных температур  $T \cong 300$  К) для  $T_c < 500$  К. Однако при фазовых переходах (где возможна сильная зависимость  $\Gamma_{33}(T)$  и др. за счет переходных ФХС) возможен элинварный эффект, обусловленный основным ковалентным членом  $\Gamma(T)$ .

Общий результат (4.8) в случае ОЛН  $\parallel \{100\}$ , без учета ДС, не дает элинварного эффекта. В случае ОЛН  $\parallel \{111\}$ , что часто реализуется в ГЦК-сплавах Fe–Ni–D ( $D = \text{Cr, Mn, ...}$ ), и  $K_2 \rightarrow 0$  простой расчет дает

$$\begin{aligned} \Phi_A &= |K_1| (A_0 + A_1 \varepsilon^2), \quad A_1 = \sin^2 2\theta_0 (1 + \varphi_0) / 4, \\ \varphi_0 &= 1/2, \quad \theta_0 = \arcsin \sqrt{2/3}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

и

$$\Phi_s = u\Lambda_{100}(\cos^2 \theta_0 - \varepsilon \sin 2\theta_0), \quad \varepsilon = u\Lambda_{100} / |K_\perp| 2\sqrt{2}. \quad (4.11)$$

Подставляя (4.11) в ТДП, получаем дефект модуля  $C_{11}$  в виде

$$\Delta C_{11} = -\Lambda_{100}^2(T) / 6 |K_1(T)| \rightarrow -\text{const}(T) \text{ при } T \rightarrow T_c \quad (4.12)$$

из-за одинаковой зависимости  $\Lambda_{100}^2(T)$  и  $K_1(T)$  в приближении среднего поля. Однако сильное влияние электронной структуры на  $K_1(T)$  в чистом Ni [8] и сплаве (при  $x > 1,2$ ) приводит к непостоянству  $\Delta C_{11}(T)$ , т.е. к элинварному эффекту. Важна для него и роль  $K_2(T)$ , т.е.  $\varphi_A(T)$  (4.8). Интерпретация опыта в технической области (4.12), или (4.8), или в области магнитного насыщения ( $B \gg B_A$ ) (4.4) требует измерения  $S^2(T)$ ,  $\Lambda(T)$ ,  $K_j(T)$ .

## 5. СПЕКТРЫ ГЦК-СПЛАВА Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>

Быстрый рост амплитуды  $\xi_3(x) \rightarrow 1$  при возрастании  $x > 1/2$  означает доминирование ВС-ионов ( $D_r^3$ ) и Ni ( $M_r$ ). Уменьшение плотности НС-ионов ( $\xi_1^2 \ll 1$ ) и предполагаемое постоянство плотности зонных электронов ( $\varepsilon_F \cong \text{const}$ ) упрощает расчет зонных и ФХС-спектров. Исходим из ковалентно-зонного гамильтониана (оставляя пока в стороне роль кулоновских членов, определяющих зависимости параметров  $H$  от экранирования) для  $j = 3, 1, M$ :

$$\begin{aligned} H = & -\sum \Gamma^{ij} D_r^j \bar{D}_R^j \xi_j^2 - \sum (\Gamma^{1M} D_r^1 \bar{M}_R + \text{H.c.}) \xi_1 - \\ & - \sum (\gamma^{jb} \xi_j D_r^1(M_r) f_R + \text{H.c.}) + H^b - \\ & - \xi_3 \xi_1 \sum (\Gamma^{31M} D_r^3 \bar{D}_R^1 \bar{M}_t f_h + \text{H.c.}) = H_0 + \sum H_k + \dots, \quad H^b = \sum \tilde{\varepsilon}_k f_k^+ f_k. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Спектральная часть ( $\xi_M \rightarrow 1$ )

$$\begin{aligned} H_k = & (1-x)^2 \sum_j \xi_j^2 \Gamma_k^{jj} D_k^j \bar{D}_k^j + x^2 \Gamma_k^{MM} M_k \bar{M}_k + \{(1-x)x \Gamma_k^{1M} \xi_1 D_k^1 \bar{M}_k - \\ & - [\gamma^{1b} \xi_1 D_k^1 f_k (1-x) + x \gamma^{M^b} M_k f_k] - \\ & - \gamma^{31M} (\xi | x) (D_k^3 \bar{D}_k^1 \bar{M}_k f_k + \dots) + \text{H.c.}\} + \tilde{\varepsilon}_k f_k^+ f_k. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Эффекты релаксации ФХС и зонных электронов здесь возникают за счет последнего (нелинейного) члена (5.1).

Используем боголюбовские (двухвременные) функции Грина

$$G_k^b = \langle\langle f_k | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_k^{1(M)} = \langle\langle \bar{D}_k^1 (\bar{M}_k) | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_k^3 = \langle\langle \bar{D}_k^3 D_0^1 M_0 | f_k^+ \rangle\rangle \quad (5.3)$$

и уравнения движения

$$\begin{pmatrix} (E - \tilde{\epsilon}_k) & \xi_1(1-x)\gamma^{1b} & x\gamma^{Mb} & (1-x)x\xi_3\xi_1\gamma^{31M} \\ \gamma^{b1}/\xi_1 & [E - (1-x)\Gamma_k^{11}] & x\Gamma^{M1}/\xi_1 & 0 \\ \gamma^{Mb} & \xi_1(1-x)\Gamma^{1M} & (E - x\Gamma_k^{MM}) & 0 \\ x\xi_1\gamma^{M31}/\xi_3 & 0 & 0 & [E - (1-x)\Gamma_k^{33}] \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} G_k^b \\ G_k^1 \\ G_k^M \\ G_k^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

Решение (5.4) дает смешанные зонно-ковалентные корреляторы, используемые при расчете зависимостей от температуры  $T$  материальных параметров  $\Gamma(T)$ ,  $C_{ij}(T)$  и др.

Спектры находим из секулярного уравнения

$$\Delta_4 = [E - (1-x)\Gamma_k^{33}]\Delta_3 - (1-x)x^2\xi_1^2 |\Gamma^{31M}|^2 \Delta_2 = 0, \quad (5.5)$$

где

$$\Delta_2 = [E - (1-x)\Gamma_k^{11}][E - x\Gamma_k^{MM}] - x |\Gamma^{M1}|^2 (1-x) \quad (5.6)$$

и

$$\Delta_3 = (E - \tilde{\epsilon}_k)\Delta_2 + R_1(x), R_1 = \gamma^{Mb}\gamma^{b1}(1-x)x\Gamma^{M1} - |\gamma^{Mb}|^2 [E - \Gamma^{11}(1-x)] - |\gamma^{1b}|^2 (1-x)(E - x\Gamma^{MM}) \quad (5.7)$$

(в инварианной области ( $\xi_3 \rightarrow 0$ )  $\Delta_3 = 0$ ).

Полагая в (5.7)  $\Delta_3 \cong 0$  и  $(E, \tilde{\epsilon}_k) \rightarrow 0$ , находим зонный спектр вблизи поверхности Ферми  $\epsilon_F(\mathbf{k}_F)$ :

$$\tilde{E}_k \cong \{\tilde{\epsilon}_k + G_k \pm [(\tilde{\epsilon}_k - G_k)^2 + 4\tilde{R}_1]^{1/2}\} / 2, \quad (5.8)$$

где

$$G_k = (1-x)x\Gamma_k^{11}\Gamma_k^{MM} / Y_k, \quad [(1-x)\Gamma_k^{11} + x\Gamma_k^{MM}] = Y_k \quad (5.9)$$

и

$$\tilde{R}_1 = \{\gamma^{Mb}\gamma^{M1}\Gamma^{M1} + (1-x)\Gamma_k^{11} |\gamma^{Mb}|^2 + (1-x)x\Gamma^{MM} |\gamma^{b1}|^2\} / Y_k. \quad (5.10)$$

Далее используем приближение эффективной массы  $m^*(\mathbf{k}_F)$ .

Решение (5.8) находим ниже уровня Ферми ( $\tilde{\varepsilon}_k < 0$ )

$$E_k^+(\varepsilon) \cong G_k + Q_+, \quad E_k^-(\varepsilon) = \tilde{\varepsilon}_k - Q_+, \quad \tilde{R}_1 / (|\tilde{\varepsilon}_k| \pm G_k) = Q_{+,-}, \quad (5.11)$$

где

$$\tilde{\varepsilon}_k \cong Fq \quad (F = k_F / m^*), \quad |q| < Q = \sqrt{R_1} / F, \quad (5.12)$$

и граница линейной части спектра находится из условия

$$\tilde{\varepsilon}_k - Q_1 = 0, \quad Q_1 = \sqrt{R_1}, \quad -Q < q < Q. \quad (5.13)$$

Выше уровня Ферми

$$E_k^+ \cong \tilde{\varepsilon}_k + \tilde{Q}_-, \quad E_k^- = G_k - \tilde{Q}_-, \quad 0 < q < Q. \quad (5.14)$$

Спектры (5.11)–(5.14) дают особый вклад в ТДП  $\Phi(T, x)$ . Полагая  $\Gamma^{11} \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow 1$ , имеем  $R_1 \cong |\gamma^{Mb} \gamma^{M1} \Gamma^{M1}| / x \Gamma_k^{MM}$ . Это дает

$$Q_1 \rightarrow (m^* / k_F \sqrt{x}) \sqrt{R_1} \quad (5.15)$$

и ТДП в виде

$$\Phi(Q) = \sum_{k\pm} E_k^{\mp,+} n_F(E_k) = C_1 \int_{-Q}^Q F q dq (e^{\beta F q} + 1)^{-1}. \quad (5.16)$$

Основной вклад в ТДП дает часть интеграла (5.16):  $-Q < q < 0$ . Для высоких  $T \gg FQ/k_B$  интеграл  $\Phi(Q) \cong \text{const} + P/T$ .

При низких  $T \ll FQ/k_B = T_b = \sqrt{R_1} / k_B$

$$\Phi(Q) \cong C_1 \int q dq e^{-\beta F q} = [(q/a) - a^{-2}] \exp(-aq) \Big|_0^Q \quad \text{при } a = \beta F. \quad (5.17)$$

Кроме экспоненциально малого ( $\propto \exp(-\beta F Q)$ ) члена, имеем:

$$\Delta \Phi_b(T, x) = C_1 / (\beta F)^2 = A_b T^2, \quad A_b k_B^2 k_F^2 / F = k_B^2 k_F^3 / 2\varepsilon_F$$

при

$$\varepsilon_F = k_F^2 / 2m^*. \quad (5.18)$$

Здесь плотность электронов в зоне  $n_b \sim k_F^3$ . Это простейший случай. Однако в общем случае из корня в (5.8) появляется другой, линейный по  $q$  член (5.12).

Теперь его две характеристики ( $F$  и  $Q$ ) следует определить из (5.8). Используем границы разложения (5.11) радикала в (5.8)

$$\tilde{\varepsilon}_k = G_k \cong (1-x)\Gamma_k^{11} \text{ при } |\Gamma_k^{11}| \ll \Gamma_k^{MM} \text{ и } FQ \cong \sqrt{R_1}. \quad (5.19)$$

Используя (5.12), имеем

$$Q \cong (1-x)\Gamma_k^{11} m^* / k_F, \quad F = (\sqrt{R_1} k_F / m^*) / (1-x)\Gamma_k^{11}. \quad (5.20)$$

Отсюда получаем для ТДП, вместо (5.18):

$$\Delta\Phi_b = A_{b2} T^2, \quad A_{b2} = (k_B k_F)^2 (1-x)\Gamma_k^{11} m^* / k_F \sqrt{R_1}. \quad (5.21)$$

Коэффициент  $A_{b2}(x)$  сильно зависит от  $x$ , но и от соотношения параметров ковалентной и зонно-ковалентной связей. Плотность  $\text{DOS}(E) \propto 1/F$  зонных состояний в этой области спектра (вблизи уровня Ферми  $\varepsilon_F$ ) явно зависит от  $x$ , но достаточно велика в инвариантной области ( $x \cong 1/2$ ). ТДП от линейного спектра (5.18) играет роль при расчетах инвариантности (см. [1]).

Вне инвариантной области ( $\xi_3 \rightarrow 1, x > 1/2$ ) имеем  $\Delta_4 = 0$ , что дает при  $k \ll k_F$  ветвь ФХС–ВС

$$E_{k3} \cong (1-x)\Gamma_k^{33}. \quad (5.22)$$

Ветви ФХС в инвариантной области (при  $k < k_F$ ) получаем из уравнения  $\Delta_2 = 0$  (5.6). При  $x(1-x) \ll 1$  имеем:

$$E_{k1} \cong (1-x)\Gamma_k^{11}, \quad E_{kM} \cong x\Gamma_k^{MM}. \quad (5.23)$$

В области инвариантности ( $x \cong 1/3$ ) энергии ФХС (5.23) малы.

## 6. ОКИСЛЕНИЕ. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ: НЕПЕРЕХОДНЫЕ И ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Окисление (связь катиона  $\text{Me}^{(+)}$  с анионом  $\text{O}^{(-)}$ ) зависит от экранирования  $\text{Me}^{(+)}$ . Удобно характеризовать процесс изменением радиуса экранирования  $r_s$  (или  $\kappa = 1/r_s$ ). Энергетика его проявляется в кулоновском отталкивании зарядов ( $N_r^+$ ) катионов:

$$H^+(\kappa) = \sum Q^+ N_r^+ N_R^+ \cong H^+(0) + H'_+ \kappa^2 + \dots, \quad \langle H'_+ \rangle = Q_+ > 0 \quad (6.1)$$

и зонных электронов

$$H^-(\kappa) = H^-(0) - Q_e \kappa^2, \quad Q_+ - Q_e = \tilde{Q}, \quad (6.2)$$

причем,  $\text{Me}$ – $\text{Me}$ -отталкивание ослабляется при увеличении  $r_s$ , тогда как зонный член ( $Q_e > 0$ ) растет.

С диагональным кулоном (6.1)–(6.2) конкурирует недиагональ-



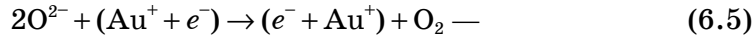
ный (ковалентный) член

$$\langle H^{\text{cov}}(\kappa) \rangle = -\Gamma / \kappa^2, \quad \langle H^{\text{CBF}}(T) \rangle = H_T(\kappa), \quad (6.3)$$

содержащий при  $T \neq 0$  К добавку от ФХС [7]. Зонный член (6.2) доминирует ( $\tilde{Q} < 0$ ). Варьируем сумму (6.1)–(6.3) по  $\kappa$  и находим максимум  $\kappa$ :

$$\kappa^4 = \Gamma / |\tilde{Q}|, \quad \Gamma \rightarrow \Gamma(T) \quad (6.4)$$

или минимум  $r_s$ . Малость  $\kappa < 1$  (большая величина  $r_s > a$  — параметра решетки) определяется малостью  $\Gamma$ , что характерно для непреходных металлов. В пределе благородных (Au, Pt, Ag) и некоторых других металлов (см. ниже: нержавейки) ковалентная связь  $\Gamma \rightarrow 0$ . Здесь  $r_s \rightarrow \infty$ , что полностью экранирует заряд  $N^+$ . Поэтому осажденные молекулы O<sub>2</sub> на поверхности (например, Au) —



даже при расщеплении ее на ионы O<sup>2-</sup> не приводит к связи Me–O. Окисление практически (при  $T \rightarrow 0$  К) отсутствует.

Иная картина в переходном металле. Много ( $n > 1$ ) ковалентных электронов создают большую  $\Gamma$ , откуда  $\kappa \rightarrow 1$  или  $r_s \rightarrow a$ , т.е. делается меньше параметра решетки. Концентрация ионов O<sup>(-)</sup> изменяет ТДП на

$$\Phi_0(y, \kappa) = (Ey^2 / 2) - y(Q_0 + Q'_0 \kappa^2), \quad Q_0 = Q_{0M} - Q_{0b}, \quad (6.6)$$

где  $E$  — энергия связи молекулы O<sub>2</sub>, конкурирует с энергиями кулоновского притяжения Me–O ( $Q_{0M}$ ) ионных и отталкивания их от зонных электронов ( $Q_{0b}$ ). Варьируя по  $y$ , имеем

$$y = (Q_0 + Q'_0 \kappa^2) / E, \quad \kappa^2(y) \cong (\Gamma / |\tilde{Q}_1|)^{1/2}. \quad (6.7)$$

В пределе  $Q_0 \rightarrow 0$  (или  $Q_0 < 0$  для непреходных металлов) окисление ( $y > 0$ ) полностью зависит от ковалентности ( $\Gamma > 0$ ) катионов, т.е. от их экранирования ( $\kappa = 1/r_s$ ). Растущая зависимость  $\kappa(y)$

$$\kappa^4 = \Gamma / (\tilde{Q} + yQ'_0), \quad \tilde{Q}_1 = \tilde{Q} + yQ'_0 < \tilde{Q} \text{ при } Q'_0 < 0 \quad (6.8)$$

в процессе окисления ( $y > 0$ ) показывает ослабление зонного экранирования ионами кислорода.

## 7. НЕРЖАВЕЙКИ Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

В сплаве ситуация меняется, как из-за изменения ковалентных

связей (для ГЦК-фазы имеем  $\Gamma^{11} < 0$  [1]), так и за счет изменения плотности зонных электронов при  $1/3 < x < 0,6$  (т.е. аномальной области инвариности, элинвариности и нержавеющей). Ковалентная часть ТДП  $\Phi^{\text{cov}}(x)$  выражается через параметры  $\Gamma^{ij}$  ( $i, j = 1$  (Fe),  $M$  (Ni)); эта часть связей Me–O пока также опускается. Кулоновская часть ТДП, согласно (6.1), равна

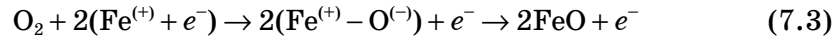
$$\Phi^{\text{coul}} = \tilde{Q}(x)\kappa^2 + \Phi_0, \quad \tilde{Q} = (1-x)^2 Q_{11} + (1-x)Q_{M1} + x^2 Q_{MM}. \quad (7.1)$$

Зонную часть диагонального кулона оставляем в виде (6.2), полагая достаточно сильную (растущую) зависимость  $Q_e(x)$ .

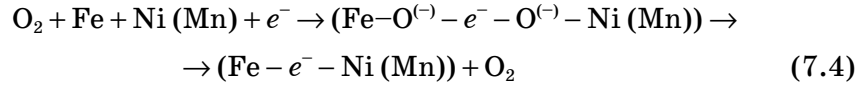
Получаем снова радиус экранирования  $r_s(x)$  в форме (6.4), где

$$\Gamma(x) = (1-x)^2 \Gamma_{11} + (1-x)\Gamma_{M1} + x^2 \Gamma_{MM}, \quad \Gamma_{11} < 0. \quad (7.2)$$

Уменьшение  $\Gamma(x)$  за счет антисвязующей  $\Gamma_{11}$ , увеличение  $\tilde{Q}$  за счет малости  $Q_{11}$  и роста  $Q_e(n_e)$  при увеличении плотности зонных электронов  $n_e(x)$  в инвариной (немагнитной) области ГЦК-фазы. Падение  $\kappa^2(x) \ll 1$ , рост  $Q_{0b}$  (вплоть до изменения знака  $Q_0$ ) приводит к тенденции  $y(x) \rightarrow 0$  согласно (6.7). Для переходного металла (Fe и др.), в отличие от (6.5), окисление



осложняется ионами примеси (Ni, Mn, ...). Ионы «зонных магнетиков» (Cr, ... [11]) увеличивают в сплаве плотность зонных электронов  $n_e(x)$ . Реакция



характерна для нержавеющей Fe–Ni–(Mn). Зонные электроны вытесняют анионы, не давая им образовать молекулу окисла (FeO, ...).

Повышение  $T$  и плотности ФХС способствует диффузии  $\text{O}^{2-}$  вглубь сплава и образованию кластеров (Fe–O), т.е. окислению.

## 8. АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ $3d$ -ИОНОВ (АФМ). АНТИСИММЕТРИЧНЫЙ ОБМЕН (АО МОРИЯ)

Антисвязующие Fe–НС-ионы ( $D_r^1$ ) при  $x \cong 1/3$  способствуют АФМ-порядку ( $T_N \cong 10^2$  К [11]). Появление двух подрешеток (1 и 2) расширяет номенклатуру анизотропных (четных ФМ) эффектов Акулова (ФМА, ФМС, ...). ФМ-обмен (изотропный) — вне этой классификации. Кристаллы с двумя и более подрешетками требуют рас-

ширения классификации. Наиболее яркое добавление — антисимметричный (векторный) гамильтониан Мория

$$H_{AO} = -\sum A_A (r - R)[S_{1r} \times S_{2R}] \quad (8.1)$$

в форме векторного произведения спинов разных подрешеток.

Член (8.1) не может возникнуть из недиагональной части (ковалентной) кулоновской энергии. Естественно предположить происхождение (8.1), аналогичное гамильтониану магнитной анизотропии, за счет понижения симметрии при дисторсии решетки [12]

$$\tau_{ij} = \partial u_i / \partial x_j, \quad \omega_{ij} = \tau_{ij} - \tau_{ji}, \quad \partial \Gamma / \partial \hat{\omega}_{ij} \Rightarrow \partial \Gamma / \partial \tau_{ij} - \partial \Gamma / \partial \tau_{ji}. \quad (8.2)$$

Ковалентный НС–НС-член при разложении по смещениям  $u_i$  получает (кроме членов  $\propto \partial \Gamma / \partial u_{ij}$ , симметричных относительно замены  $1 \leftrightarrow 2$ ) член антисимметричный при разложении  $\Gamma^{11} D_r^1 \bar{D}_R^1$  (см. (1.2))

$$H_{AO} = -\hat{\omega}_{ij} \sum (\partial \Gamma^{11} / \partial \hat{\omega}_{ij}) (\alpha_{i\zeta} S_{1r}^i \alpha_{j\zeta} S_{2R}^j - \alpha_{j\zeta} S_{1r}^j \alpha_{i\zeta} S_{2R}^i). \quad (8.3)$$

Отсюда, полагая

$$\omega_{ij} \alpha_{i\zeta} \alpha_{j\zeta} (\partial \Gamma^{11} / \partial \hat{\omega}_{ij}) = A_{A,p} \quad (p \neq i, j), \quad (8.4)$$

получаем (8.1) в форме (для  $p$ -проекции векторного произведения)

$$A_{A,p} [S_{1r} \times S_{2R}]_p, \quad l = l_y = S_1^y - S_2^y, \quad m = m_x = S_1^x + S_2^x, \quad (8.5)$$

или, через вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{l}$  и намагниченности  $\mathbf{m}$ ,

$$H_{AO}(001) = -H_{AO}(x, y) m_x l_y, \quad (8.6)$$

т.е. слабоферромагнитный момент вдоль  $0x$  [2, 3]. Вывод (8.5) логично обобщается на АО для нескольких подрешеток  $3d$ -ионов. При этом дисторсии  $\hat{\tau}$  должны вычисляться для смещений  $\hat{u}$  ионов каждой подрешетки.

Поскольку антисимметричное искажение  $\omega_{ij}$  сильно понижает симметрию решетки, проявление АО обнаружено для диэлектрических или полупроводниковых АФМ кристаллов. В металлах (особенно  $3d$ -сплавах) понижению симметрии препятствуют зонные электроны (и экранирование  $3d$ -ионов).

## 9. НАВЕДЕНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ (ФМА) В ПЛЕНКАХ ПЕРМАЛЛОЯ (Рy)

При  $x > 1/2$  ГЦК-ФМ-фаза создается появлением ВС-Fe-ионов [1].

Пленки  $Pu$  ( $x > 3/4$ ) растут островками на подложках (стекло и др. [3]), как  $Fe_{1-x}Ni_xP_c$  фаза. Точечные дефекты ( $P = N, H, \dots$ , вакансии), с концентрацией легких примесей (внедрения)  $c_p \cong 10^{-2}-10^{-1}$  по мере роста зерна (в форме колонны, нормально к пленке) выдавливаются на его границу. При толщине  $L_f \cong 10$  нм, диаметре зерна  $L_j \cong L_f$ , толщине границы  $L_b \cong 1$  нм, дефекты способствуют магнитной изоляции зерен. Здесь размагничивающий фактор  $N_{\perp} (\neq 2\pi)$  пленки складывается из таковых  $N_{\perp j} (< \pi)$  каждого  $j$ -зерна. Магнитный момент  $M_j \perp$  пленке. Это наводит «перпендикулярную» ФМА. Ее константа  $K_u^{\perp} \propto c_p u_l / L_j$ . Дальнейший рост  $L_f > 10^2$  нм укрупняет зерна ( $L_j > L_f$ ) и магнитный момент  $M_j \parallel$  пленке. Асимметрия распределения  $c_p(\varphi)$  в границе ( $\varphi$  — азимутальный угол в системе координат для зерна с осью  $Ox$ ;  $Oz$  — нормаль к пленке) позволяет навести «параллельную» ФМА в плоскости  $Pu$ .

Проведем образец расчета ФМА пленки на примере чистого металла ( $x = 1$ ). Полагаем по одному ковалентному электрону металла ( $M_r$ ) и примеси ( $P_r$ ). Волновая функция примеси

$$\psi_p(r) = P_r = \{p_{r\sigma} c_{rs}\}, \quad p_{r\sigma} = a_{r\sigma}^+, \quad [p_{r\sigma}, \bar{p}_{R\sigma'}]_+ = \delta_{rR} \delta_{\sigma\sigma'} = [M_{r\sigma}, \bar{M}_{R\sigma'}]. \quad (9.1)$$

Гамильтониан ковалентной связи пары Ме-ионов через катион

$$H_{MP} = -\sum (\Gamma^{MPMb} M_r P_h \bar{M}_{Rl} f_l + \text{H.c.}), \quad \Delta\Gamma = \Gamma_1 u_l \quad (9.2)$$

с участием зонного ( $f_l$ ) электрона. Выделяем спиновую часть (9.2), как обменную, так и анизотропную:

$$\Delta H_{MP}(\varphi) = -u_L \sum (\Gamma' \alpha_{M_c}^2 S_r^z S_R^z + \text{H.c.}) \Delta c_p(\varphi), \quad \alpha_{M_c} = \cos(\varphi - \psi_0), \quad (9.3)$$

где  $\psi_0$  — азимутальный угол момента зерна в поле  $B = 0$  Тл ( $Oz$  — ось квантования спина в плоскости пленки). Для анизотропной части плотности дефектов  $\Delta c_p(\varphi)$  имеем:

$$H(\varphi) \cong (Q_p / 2) \Delta c_p^2 - \Delta c_p (\hat{\Gamma}' u_L) S_T^2 \cos(\varphi - \psi_0), \quad \hat{\Gamma}' \cong \Gamma_1 M_r P_h \bar{M}_{Rl} f_l. \quad (9.4)$$

Варьируем (9.4) по  $\Delta c_p$  при  $B = 0$  Тл (при  $B \neq 0$  Тл угол  $M$  равен  $\psi_B$ ).

Вариация (9.4) дает анизотропию распределения примеси по окружности границы кристаллита

$$\Delta c_p = (\hat{\Gamma}' u_l / Q_p) S_T^2 \cos^2(\varphi - \psi_0). \quad (9.5)$$

Приложение поля  $B$  ориентирует  $M$  вдоль азимута  $\psi_B$ , что наводит анизотропную энергию

$$\Delta H_B = -\hat{\Gamma}' u_l S_T^2 c_p \cos^2(\varphi - \psi_B) \Delta c_p(\varphi) \quad (9.6)$$

на фоне (9.5). Подставляя сюда анизотропию распределения (9.5), получаем

$$\Phi_{\text{ФМА}} = -\int_0^\pi d\varphi \Delta H_B(\varphi) = -K_u \cos 2(\psi_0 - \psi_B), \quad (9.7)$$

где константа ФМА

$$K_u^\parallel = [(u_l S_T^2)^2 c_p / Q_p] \langle (\hat{\Gamma}')^2 \rangle, \quad (\hat{\Gamma}')^2 = \Gamma_1^2 M_r P_h \bar{M}_R f_{l'}^+ f_{l'}^- M_{R'} \bar{P}_{h'} \bar{M}_{r'}. \quad (9.8)$$

Коррелятор МЭОС и зонных фермионов зависит от  $T$ .

Переходя к Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>P<sub>c</sub>, выделяем главный член

$$H'_c = -u_l \sum \Gamma_1(x) K_{3PM3}, \quad \Gamma_1(x) = (1-x)^2 x, \quad K_{3PM3} = D_r^3 P_h \bar{M}_l \bar{D}_R \quad (9.9)$$

связи ВС–ВС через примесь ( $P$ ) и ион Ni ( $M$ ). Проводя тот же расчет, что и для (9.7), получаем в выражении (9.5) фактор  $\Gamma_1(x)$  и  $K$ . Результат имеет форму (9.8) с сильной зависимостью константы ФМА от  $x$  и ФХС:

$$K_u^\parallel(x, T) = c_p (u_l^2 S_T^4 / Q_p) \langle K_{3PM3} \bar{K}_{3MP3} \rangle (1-x)^4 x^2. \quad (9.10)$$

Для каждого вида примеси ( $P = \text{N, H, Si, ...}$ ) вклад в  $K_u$  зависит от ее концентрации  $c_p$  и коррелятора  $\langle K\bar{K} \rangle$ . Вид коррелятора, в зависимости от ковалентности примеси, должен меняться (число ионов Ni в линии связи ВС–ВС), в частности, его зависимость от  $x$ .

Свойства пермаллоя (и супермаллоя) сильно зависят от  $x$  для каждой примеси  $P$ .

## 10. ОБСУЖДЕНИЕ

Развитая зонно-ковалентная модель приводит к наличию ФХС, энергии которых зависят от амплитуд волновых функций (МЭОС) ВС и НС ионов Fe. Пересечение ФХС с зонными спектрами вблизи поверхности Ферми, приводящее к появлению линейного участка  $\tilde{\epsilon} \propto (k - k_f)$  зонного спектра вблизи  $\epsilon_f$ , приводит к сильному влиянию зонных электронов на фазовые диаграммы и аномалии (инвариантные и т.п.) свойств. Теория позволяет количественно описать эти аномалии.

Следует остановиться на последних экспериментальных исследованиях свойств Fe–Ni систем. Измерение спектров магнов инвара ( $x = 0,35$ ) [13] выяснило резкое отклонение от выводов локальной модели Гайзенберга: обменная жесткость  $D(T) \cong D_0(1 - T/T_c)^{1/2}$  (при  $D_0 = 137$  мэВ/Å<sup>2</sup>) и более сильное (чем закон Блоха) падение намагниченности  $M_s(T)$ . Это согласуется с выводами [1] о роли амплитуды

$\xi_3(x, T)$  для ВС-ионов. Пересечение ФМ- и АФМ-фаз в нержавеющей (x  $\cong$  0,13, добавки Mn (0,014), Si (0,005), P и C ( $\cong 10^{-4}$ )), проявляющееся в однонаправленной ФМА [14], согласуется с выводами разд. 8 и 7. Влияние деформаций на фазовую диаграмму (при x  $\cong$  0,32) [15] подтверждает важность учета их энергий ([1]).

Рост  $T_c$  на 200° при механической обработке давлением  $P$  для x = 0,36 [16] сравнивается с инваром (x = 0,32, но  $dT_c/dP = -33$  К/ГПа). Модель [1] объясняет это зависимостью  $\xi_3(P)$ . В нанокристаллах (x = 0,81) ультракороткий импульс поля  $B$  (1 пс) меняет форму сигнала Керра [17]. Аналогично лазерный импульс меняет спектр магнонов [18] (x = 1). Эти результаты можно объяснить нестабильностью состояний ионов Ni [8]. Нестабильность электронной структуры (как ионов, так и зонной) должна влиять на скорость  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения в образце, отмеченную в [19]. Изменение электромагнитных свойств при переходе в аморфные фазы Fe-Ni-B [20] требует построения кластерного варианта модели.

Отметим, что целый ряд обзоров теорий Fe-сплавов констатирует разнообразие частных моделей (часто резко противоречащих друг другу). Не останавливаясь на деталях, можно сделать вывод, что они получаются из предлагаемой теории введением ограничительных предположений. Это относится и к феноменологическим описаниям тонких эффектов (инвариности, Ке, нержавеек, ...).

Отметим, наконец, неудачную попытку [21] интерпретации данных APRES (фотоэмиссионной (угловой) спектроскопии,  $\lambda \cong 1$  Å) ОЦК-Fe. Использование зонных (одноэлектронных), среднего поля и других простых моделей оказалось неадекватным, что привело авторов [21] к выводу о необходимости применения многоэлектронных расчетов, что и делается в данной работе.

## 11. ВЫВОДЫ

1. Ковалентно-зонная модель металла [1] связывает энергетические параметры с экранированием катионов зонными электронами. Явный учет радиуса экранирования  $r_s = 1/k$  модифицирует зависимость свойств от  $T, x, \hat{u}, \dots$ .
2. Константа  $K_1(x)$  кубической ФМА (4-го порядка) складывается из конкурирующих вкладов ВС-ВС-связи ( $K_1^F > 0$ ) и Ni-Ni-связи ( $K_1^N < 0$ ). Поэтому  $K_1(x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow 0,7$  (Ру-область).
3. Аналогичен результат расчета ФМС ковалентной природы. Линейная (анизотропная) ФМС за счет ВС-ВС-связей (вдоль {100}) диагональная  $\lambda_{100}(x) < 0$ . Недиагональная ФМС  $\lambda_{111} > 0$  за счет связей Ni-Ni (вдоль {111}). В инварной области теория объясняет  $\lambda_{100}(x) \propto (1-x)^2$  и  $\lambda_{111} \propto x^2$  для  $0,29 < x < 0,4$ .
4. «Силовая» (объемная, парапроцесса) ФМС вычисляется из градиента обменной части ковалентной связи. Пик ее ( $h_0 = \partial V / \partial B$  в по-

лях  $B \geq 1$  Тл) вблизи  $T_c$  интерпретируется  $h_0(T) \propto \chi^2(T)$  ходом магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ .

5. Показано, что даже максимум  $h_0(x)$  в инвариной области ( $x \cong 1/3$ ) недостаточен для объяснения инвариности (см. расчет [1] ковалентной природы ее).

6. Ковалентный вклад в дефекты упругих модулей ( $\Delta E$  и др.) обусловлен изменением под давлением  $P$  электронной структуры катионов: их амплитуд ( $\xi_3(P)$  для ВС-Fe и  $\xi_M(P)$  для Ni). Индикатором служит ФМ-вклад ( $\propto S_T^2$  при  $T \rightarrow T_c$ ) в ковалентные энергии. Расчет доменной («технической») части  $\Delta E(T, x)$  за счет вращения ( $\propto \lambda^2/K_1$ ) и смещения ( $\propto E_w^{-1}$  — энергии стабилизации стенок) при  $B \rightarrow 0$  Тл делает эти вклады доминирующими.

7. Пересечение ветвей ФХС и зонных вблизи поверхности Ферми линейризует зонный спектр. Появляются сингулярности плотности его состояний  $\text{DOS}(E)$ , обусловленные этим кроссингом. Растет зонный вклад в ТДП.

8. Нестабильность системы в инвариной области связана, в частности, с низкими энергиями ФХС ( $E_{k1}$  и  $E_{kM}$ ).

9. Общая теория окисления исходит из зависимостей энергий связи от  $r_s$ . Зависимости (ряды) диагональных и недиагональных кулоновских энергий от  $\kappa = 1/r_s$  отделяют непереходные металлы (Au, Pt, Ag, ...), где  $\kappa \rightarrow 0$ , от переходных ( $r_s < a$ ). Связи  $\text{Me}^+ - \text{O}^{(-)}$  уменьшают  $r_s$ , способствуя окислению.

10. Ковалентная антисвязь Fe(НС)–Fe(НС) в ГЦК-сплавах с «зонным магнетиками» (Cu, Ni, ...) ингибирует окисление «нержавейки».

11. АФМ-связь Fe-подрешеток способствует появлению «векторного обмена» (Мория), рассчитанного введением недиагональных дистриксий  $\omega_{ij} = \tau_{ij} - \tau_{ji}$  ( $\partial u_i / \partial x_j = \tau_{ij}$ ). Параметр антисимметричного обмена (АО Мория)  $A_{AO} \propto (\partial \Gamma / \partial \omega_{ij}) \omega_{ij}$ .

12. Наведенная ФМА в Ру-пленках выражается через деформации  $u_l$  в границах кристаллитов. Они приводят к магнитной анизотропии связей Fe–P–Ni, где P — катион примеси ( $P = \text{H, N, Si, ...}$ ). Ее концентрация  $c_p$  определяет величину константы ФМА ( $K_u$ ).

13. «Перпендикулярная» ФМА ( $K_u \propto c_p$ ) наводится ориентацией ковалентных связей (Fe–P–Ni) вдоль столбчатых границ (столбец  $\perp$  пленке).

14. «Параллельная» ФМА ( $K_u \propto u_l c_p S_T^2$ ) наводится деформацией  $u_l$  по периметру границы в плоскости пленки. Зависимость ковалентных связей от  $u_l$  определяется типом примеси. Кинетика переориентации ОЛН в плоскости пленки определяется диффузией P-примеси по границе [3].

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, 32, № 11:

- 1517 (2010).
2. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
  3. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).
  4. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 5: 579 (2009).
  5. *Magnetic Properties of Metals* (Ed. H. P. J. Wijn) (Berlin: Springer-Verlag: 1991).
  6. Е. А. Туров, А. И. Мицек, *ЖЭТФ*, **37**, № 4 (10): 1127 (1959).
  7. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 12: 1591 (2008).
  8. А. I. Mitsek and V. A. Mitsek, *Phys. Status Solidi (b)*, **199**, No. 2: 549 (1997).
  9. А. И. Мицек, *Фазовые переходы в кристаллах с магнитной структурой* (Киев: Наукова думка: 1989).
  10. К. П. Белов, *Магнитострикционные явления и их технические приложения* (Москва: Наука: 1987).
  11. Е. И. Кондорский, *Зонная теория магнетизма* (Москва: Изд-во МГУ: 1977).
  12. Г. Шульце, *Металлофизика* (Москва: Мир: 1971).
  13. А. И. Окорочков, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **74**, № 6: 760 (2010).
  14. J. Manjanna, *J. Appl. Phys.*, **103**, No 7: 307E713 (2008).
  15. В. А. Шабанов, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **71**, № 3: 1293 (2007).
  16. P. Gorria, *Phys. Rev. B*, **80**, No. 6: 064421 (2009).
  17. A. Varman, *J. Appl. Phys.*, **106**, No. 4: 043906 (2009).
  18. T. Kachel, *Phys. Rev. B*, **80**, No. 1: 092404 (2009).
  19. В. П. Головкин, Ю. Н. Коваль, Н. В. Щербина, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 12: 1631 (2009).
  20. М. Н. Семенько, М. Н. Захаренко, Ю. А. Куницкий и др., *Успехи физики металлов*, **10**, № 2: 131 (2009).
  21. J. Sanchez-Barriga, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, No. 26: 267203 (2009).