

# Аномалии распространения звука и фазовая диаграмма сплавов хрома

© А.И. Мицек, Т.В. Голуб

Институт металлофизики Академии наук Украины,  
252680 Киев, Украина

E-mail: golub@imag.kiev.ua

(Поступила в окончательном виде 1 февраля 1999 г.)

Результаты расчетов комплексных упругих модулей  $\hat{C}(T)$  в разбавленных сплавах Cr сравниваются с данными измерений скорости и затухания звука в окрестности  $T_N$  и при высоких температурах  $T > T_N$  ( $T_N$  — температура Нееля). Термодинамический расчет основан на модели ковалентной связи  $3d$ -ионов, находящихся в состоянии с разными числами  $n$  ковалентных электронов. Параметры косвенного обмена  $A_{ij}^{(n)}$  между ионами  $i$ - и  $j$ -подрешеток выражаются через энергии ковалентной связи  $\Gamma_{ij}^{(n)}$ . Устойчивость волн зарядовой и спиновой плотностей (ВЗП и ВСП) находится вариационным методом и определяется дисперсией  $\Gamma_{ij}^{(n)}$  и кулоновскими параметрами  $U_n$ . Для малого вектора структуры  $\mathbf{Q}$  на фазовой диаграмме существует суперантиферромагнитная фаза (САФМ) при  $T_N < T \lesssim 2T_N$ . Пик дефекта модуля  $|\Delta E(T)|$  и затухания звука  $\Delta_h(T_N)$  в окрестности перехода I рода ВСП–САФМ определяется переходной доменной структурой. Измерения аномального роста  $E(T)$  при  $T > T_N$  позволяют в рамках теории САФМ определить константы магнитострикции  $\lambda(T)$  сплавов Cr в фазе САФМ.

## 1. Неоднородность спиновой структуры Cr и его сплавов

Металлический Cr отличается своими свойствами от металлов тяжелой половины  $3d$ -группы (Mn, Fe, Co, Ni). Его хрупкость, коррозионная стойкость и т.п., возможно, связаны с переменной валентностью атома Cr ( $3d^5 4s^1$ ). Открытие волны спиновой плотности (ВСП) в Cr и его сложной доменной структуры (см. [1]) объяснило наличие особых температурных точек  $T = T_{SF} \cong 120$  и  $T_N \cong 310$  K на фазовой диаграмме Cr. Поскольку в состоянии ВСП имеется 2 параметра спинового порядка (амплитуда ВСП  $S_w$  ( $S_w \cong 1/2$ ) и вектор структуры  $\mathbf{Q}$  ( $|\mathbf{q}| \sim 0.1$ )), направления которых вдоль осей типа [100] совпадают при  $T < T_{SF}$  либо ортогональны при  $T_N > T > T_{SF}$ , параметры доменных стенок (энергии и толщины) разного типа отличаются по порядку величины [2]. Добавление небольших концентраций примесей  $X$  ( $c_x \leq 10^{-2}$ ) подавляет ВСП и переводит сплав Cr– $X$  в состояние соизмеримое (неелевское) на линии  $c_x(T_{1C})$ . В результате этого концентрационного перехода резко (иногда в 2 раза) возрастает температура Нееля  $T_N$ , см. [3]. Меняется также род перехода (в чистом Cr и его сплавах с ВСП — переход I рода в окрестности  $T_N$ ).

Это позволило предположить, что при  $T > T_N$  подавление ВСП сопровождается локальной "гомогенизацией" спиновой плотности, которая образует кластеры с антиферромагнитной (АФМ) неелевской структурой, см. [2,4]. Это неоднородное, суперантиферромагнитное (САФМ) состояние существует при температурах  $T_N < T \lesssim 2T_N$ .

Наиболее яркие аномалии: глубокий минимум  $\sim 10^{-1}$  скорости звука (упругого модуля  $C_{11}(T)$ ) и рост  $C_{11}(T)$  в области  $T_N < T \lesssim 2T_N$ , а также пик поглощения вблизи  $T_N$  (как и в окрестностях других переходов:  $T_{SF}$ ,  $T_{1C}$  [1,2]. Предполагаем, что эти аномалии связаны

с неоднородной спиновой структурой, в частности с переходной доменной структурой и кластерами САФМ.

Необычные для типичных металлов механические и другие свойства Cr (при хорошей металлической электропроводности, хотя и значительно меньшей (в 2–3 раза при 300 K), чем у Co или Fe) указывают на уменьшение роли металлической связи (зонных электронов). Соответственно возрастает роль ковалентных связей. Это уменьшает вероятность применимости простой зонной модели ВСП (Оверхаузера и др.), см. [1], к сплавам Cr. Более вероятной представляется периодичность, обусловленная неоднородностью распределения ковалентных  $3d$ -электронов.

Следует обсудить также применение "параметра Грюнайзена" Фосетом и др. [5], для описания магнитного состояния Cr. Исходная теория Грюнайзена [6] для идеального (дебаевского) газа фононов была обобщена на газ ферромагнетиков [7]. Попытка [5] получить "правило Грюнайзена" в виде соотношения упругих модулей, теплоемкости и других (иногда произвольно выбранных) характеристик, привела к разным (даже по знаку) "параметрам Грюнайзена" для Cr при  $T \ll T_N$  и  $T \cong T_N$ . Из результатов [6,7] видно, что для наличия константы Грюнайзена (упругой и магнитной) необходима применимость модели газа элементарных упругих (фононов) или спиновых (магнонов) возбуждений. В случае Cr это условие [6,7] не выполняется, поэтому введение "параметра Грюнайзена" не обосновано. Использование его для интерпретации экспериментальных данных в сплавах Cr приводит к противоречиям.

При построении фазовых диаграмм металлов, в частности магнитных деталей фазовых диаграмм, необходимо тщательно учитывать роль локализованных (магнитных и ковалентных) электронов. Роль зонных электронов проявляется в их взаимодействии с локальными электронами (гибридизация, рассеяние и т.п.).

Значения изменений модуля Юнга,  $(\Delta E/E)_{T_N}$ , и затухания звука,  $(\Delta_h)_{T_N}$ , в хrome и его сплавах (при  $T = T_N$ )

№	Состав сплава, wt %	$T_N$ , К	$f$ , $10^3$ Hz	$E$ , GPa	$(\Delta E/E)_{T_N}$	$(\Delta_h)_{T_N}$ , $10^{-4}$
1	Cr–0.5 N	311	2.8	282.7	–0.059	45
2	Cr–0.5 N–0.4 Zr	311	2.7	287	–0.061	5.4
3	Cr–0.5 Nb	270	3.0	293	–0.048	1.8
4	Cr–0.9 Fe	290	2.8	290	–0.06	4
5	Cr–5 MgO	311	2.7	265	–0.019	0.8
6	Cr, закаленный монокристалл	311	3.7	285.5	–0.056	100
7	Cr, отожженный монокристалл	311	3.7	284.6	–0.057	99
8	Cr, поликристалл	311	2.9	269	–0.08	90
9	Cr, нераскисленный La и Y поликристалл	311	2.8	287	–0.049	3.6

Аномалии механических свойств АФМ кристаллов, особенно кубических часто оказываются больше, чем аномалии магнитной восприимчивости. Поэтому измерения скорости и поглощения звука позволяют точнее оценить характеристики АФМ состояния и найти границы магнитных фаз.

## 2. Образцы и методика измерений

В данной работе измеряются температурные зависимости модуля нормальной упругости от  $T_N$  до 1000 К в Cr и его сплавах. В поликристаллическом хrome содержатся примеси внедрения: С (до  $10^{-2}\%$ ), N (до  $4 \cdot 10^{-2}\%$ ) и О (до  $10^{-3}\%$  wt). Монокристалл Cr содержит этих примесей на порядок меньше.

Материалы для исследований сплавляли в медном водоохлаждаемом тигле в атмосфере очищенного аргона в лабораторной электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом и затем выливали в медный кокиль. Исходным компонентом служил хром электролитический, рафинированный отжигом в водороде. В качестве раскислителя в сплавы вводили иттрий или лантан (до 0.1% wt). Химический состав исследованных образцов приведен в таблице. В ней также приводится пиковое значение аномалии модуля Юнга  $(\Delta E/E)_{T_N}$  в точке Нееля и затухания звука  $(\Delta_h)_{T_N}$ .

Модуль Юнга  $E(T)$  измерялся резонансным методом, в основу которого положена взаимосвязь между модулем нормальной упругости, собственной частотой  $f$  изгибных колебаний образца, его геометрическими размерами и массой, см. [8]. Относительное изменение модуля Юнга  $(\Delta E/E)$  при изменении температуры  $T$  находили по изменению резонансной частоты  $\Delta f$  (согласно  $E \sim f^2$ ), которая определялась с точностью до 0.05%. Изменения проводили в вакууме, температура регулировалась автоматически с точностью  $\pm 2^\circ$ . Предварительно образцы отжигались 2 часа при 1400 К и охлаждались со скоростью  $1^\circ/\text{s}$ . Монокристаллы Cr дополнительно закалялись от 1400 в эвтектику при 340 К.

Типичные результаты измерения  $E(T) \sim f^2(T)$  приведены на рис. 1. Такой же ход зависимости  $f^2(T)$  наблюдали в работе [9]. Видно, что в интервале температур от  $T_N$  до  $1.6T_N$  модуль Юнга увеличивается с ростом температуры, т.е. поведение  $E(T)$  отличается от такового в парамагнитных кристаллах, а также в ферро- и антиферромагнетиках выше  $T_c$  или  $T_N$  [2]. При  $T > 2T_N$  модуль Юнга, как в немагнитном кристалле (линейная сплошная асимптота), убывает по линейному закону с повышением температуры. Немонотонная зависимость  $E(T)$  связывается с ближним АФМ порядком, см. раздел 4.

ВСП в Cr и его сплавах имеет большой период  $\sim 10a$  (вектор структуры  $\mathbf{Q} \leq 0.1$ ), где  $a$  — период ОЦК решетки. Термические свойства Cr также необычны: немонотонная зависимость упругих модулей  $C_{11}(T)$  и др. выше  $T_N$ , малая разница энтропии в парамагнитной фазе ВСП, см. [1]. Большая энергия Ферми  $E_F \sim 10$  eV подавляет влияние зонных электронов на термические свойства (и на детали фазовой диаграммы). Важнейшую роль должны играть флуктуации химических (ковалентных) связей.

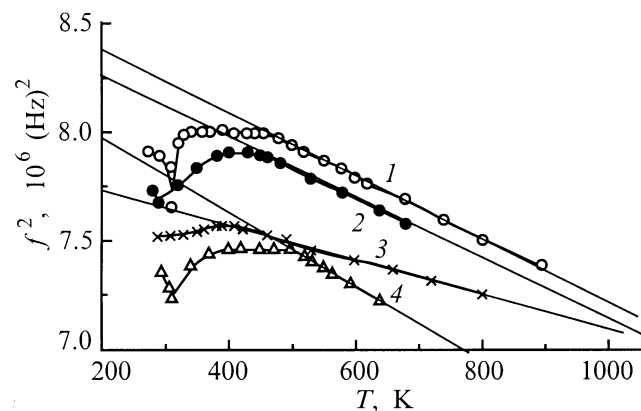


Рис. 1. Температурная зависимость частоты  $f^2(T)$  (упругий модуль  $E = Kf^2$ ) в отожженных при 1400 К образцах хрома и его сплавов. 1 — поликристалл Cr (№ 9), 2 — сплав Cr–0.9% Fe, 3 — Cr–5% MgO, 4 — Cr–0.4% Zr–0.5% N (указаны wt %).

### 3. Доменная структура в окрестности $T_N$ и САФМ фаза выше $T_N$

3.1. Переходная доменная структура. Переход I рода из фазы ВСП в САФМ фазу в Сг и его разбавленных сплавах сопровождается переходной доменной структурой [2]. Аналогичным является переход из фазы ВСП ( $I$ ) в соизмеримую (неелевскую)  $C$ -фазу. При заданной концентрации  $c_x$  компоненты  $X$  ( $X = Al, Os, Ru, \dots$ ) температура перехода  $T_{IC}$  определяется равенством энергии соизмеримой фазы (вектор структуры  $\mathbf{Q} = 0$ ) и фазы ВСП.

Термодинамическое рассмотрение основано на модели переменной валентности Сг. Ионы хрома могут иметь разное число ковалентных электронов  $n$ . Для удобства расчетов учитываем две возможности  $n = 1$  и 3. Обменное взаимодействие между спинами  $\mathbf{S}_n$  разных ионов Сг предполагаем косвенным. Оно осуществляется через ковалентные электроны, поляризация которых  $\mathbf{s}_{nj}$  различна для ионов Сг в подрешетках  $j = 1$  (узлы типа (000)) и  $j = 2$  (узлы типа (1/2 1/2 1/2)). Химическая связь  $\Gamma_{12}^{(n)}$  между ближайшими соседями Сг определяет доминирующий межподрешеточный обмен  $A_{12}^{(n)}$ . Химическая связь внутри подрешеток  $\Gamma_n(\mathbf{Q})$  благоприятствует ВСП. Спиновая часть термодинамического потенциала бинарна по векторам  $\mathbf{s}_{nj}$  и средним спинам магнитных ионов  $S_{nj}(T)$

$$F = \sum_{nj} \left( \frac{1}{2} U_n \mathbf{s}_{nj}^2 - A \mathbf{s}_{nj} \mathbf{s}_{nj} - \Gamma_n(\mathbf{Q}) \mathbf{s}_{nj} \mathbf{s}_{nj} \right) - \sum_n \Gamma_{12}^{(n)} \mathbf{s}_{n1} \mathbf{s}_{n2}. \quad (1)$$

Здесь введены кулоновский параметр (Хаббарда)  $U_n$  и хундовский обмен  $A$ , через которые выражаются обменные параметры  $\hat{A}^{(n)}$  спиновой решетки. Например,

$$A_{12}^{(n)} \cong \Gamma_{12}^{(n)} (A/U_n)^2. \quad (2)$$

Варьирование (1) по векторным переменным  $\mathbf{s}_{nj}$  проводим, полагая  $Q \ll 1$ . Используем

$$\Gamma_n(\mathbf{Q}) \cong \Gamma(0) - \Gamma'_n \mathbf{Q}^2, \quad \Gamma_{ij} = \Gamma_i - \Gamma_j. \quad (3)$$

Обозначим

$$U_{13} = U_1 - U_3 + \left[ \Gamma_{12}^{(1)}(0) - \Gamma_{12}^{(3)}(0) \right]. \quad (4)$$

Для малых  $c_x \sim 10^{-2}$  разлагаем коэффициенты термодинамического потенциала (1) в ряды по  $c_x$

$$\Gamma'_n(c_x) = \Gamma'_n(0) + \Gamma'_{cn} c_x, \quad (5)$$

$$A_{12}(c_x) = A_{12}(0) + A'_{12} c_x, \quad A_{12}^{(n)} \cong A_{12}. \quad (6)$$

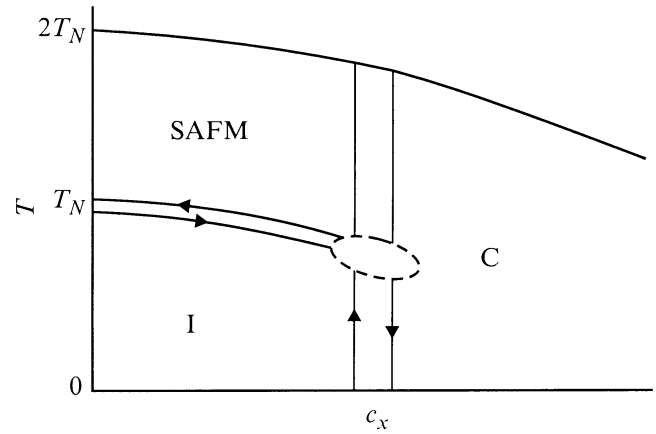


Рис. 2. Фазовая диаграмма сплава Сг- $X$  ( $c_x$  — концентрация примеси  $X$ ). Одинарная линия — переходы II рода, 2 линии со стрелками — переходы I рода с гистерезисом.

Варьирование (1) с использованием результатов [10–15] дает выражение для величины вектора ВСП

$$Q^2 = [2\Gamma_{13}(0) - U_{13}] / 2\Gamma'_{13} > 0 \quad (7)$$

и критической концентрации  $c_x$  для  $I$ - $C$ -перехода

$$c_x = [A_{12}(0) + \Gamma'_3(0)] / [\Gamma'_{c3} Q^2(c_x) 2A'_{12}] > 0 \quad (8)$$

в предположении, что в  $C$ -фазе ионы Сг находятся в состоянии  $n = 3$  со спином  $S_3 = 3/2$ .

Результат (8) подтверждает определяющую роль спиновой (обменной) энергии  $A_{12}$  (2) в стабилизации ВСП. При этом структура ВСП (вектор  $\mathbf{Q}$ ) определяется электронными (ковалентными в нашей модели) энергиями  $\Gamma_{ij}^{(n)}$ . На фазовой диаграмме (рис 2) двумя линиями (с гистерезисом) показаны переходы I рода. Одинарной линией показан переход II рода из соизмеримой (неелевской)  $C$ -фазы в парамагнитную фазу. Штриховой линией показан размытый переход из фазы САФМ в однородную парамагнитную фазу. Тройная точка пересечения трех переходов I рода требует более громоздкого анализа, который здесь не приводится. Неравенство (8) определяет, в частности, условие существования  $I$ - $C$ -перехода.

Доменная структура для перехода ВСП-САФМ рассчитывалась в [2] без учета "прилипания" АФМ кластеров к доменным стенкам. Влияние примесей, согласно (5)–(8), учтем, рассматривая явно зависимость от  $c_x$ -параметров уравнений движения стенок  $j$  разного типа. В матричной форме уравнение движения отдельной стенки есть

$$m_{\alpha\beta} \ddot{x} + \gamma_{\alpha\beta} \dot{x} + k_{\alpha\beta} x = (\hat{P} \otimes \hat{\Delta} \hat{u})_{\alpha}, \quad \hat{P}(t) = \hat{P} e^{i\omega t}, \quad (9)$$

где тензоры массы стенки  $\hat{m}$ , затухания  $\hat{\gamma}$ , квазиупругой силы  $\hat{k}$ , разности тензоров спонтанных деформаций  $\hat{\Delta} \hat{u}$  соседних доменов определяют вектор  $x$  смещения плоского участка стенки под действием тензора внешних давлений  $\hat{P}(t)$ . Неоднородностью (звукового) давления

$\hat{P}$  пренебрегаем. Однородное периодическое решение имеет вид:

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{i\omega t}. \quad (10)$$

Векторная амплитуда

$$\mathbf{x}_0 = (\hat{m}\omega^2 + i\omega\hat{\gamma})^{-1} (\hat{P} \otimes \Delta\hat{u}), \quad (11)$$

вообще говоря, зависит от положения данного участка стенки. Последнее связано, например, с неоднородным распределением примесей  $c_x(\mathbf{r})$ .

Для кубического монокристалла с симметричными стенками доменов можно рассматривать диагональные тензоры  $\hat{\gamma}$  и  $\hat{k}$ , но вводить индекс  $j$  для стенок разного типа [2]. Переменная продольная деформация образца равна

$$u(t) = e^{i\omega t} \left\{ (P_{\sim}/C_{11}) + \sum_j u_j \right\}, \quad u_j = \chi_{0j} \Delta u_j, \quad (12)$$

откуда, подставляя (12), получаем дефект комплексного упругого модуля  $C_{11}(T)$

$$C_{11} \cong C_{11}^{(0)} - \sum_j C_{11} (\Delta u_j)^2 / (k_j^2 + i\omega\gamma_j). \quad (13)$$

Максимальный дефект модуля в окрестности  $T_N$  (минимум  $C_{11}(T_N)$ , см. таблицу), равен реальной части (13)

$$\Delta C_{11}(T_N) = - \sum_j C_{11} (\Delta u_j)^2 k_j / (k_j^2 + \gamma_j^2 \omega^2). \quad (14)$$

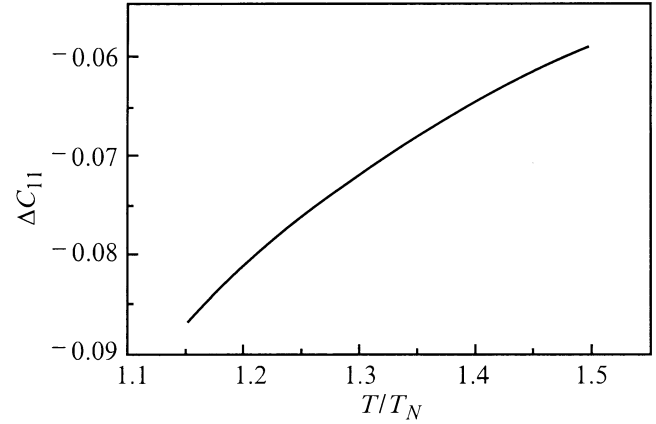
Максимум затухания (величина  $(\Delta h)_{T_N}$  в таблице) выражается через мнимую часть (13)

$$\text{Im } C_{11}(T_N) = \sum_j C_{11} (\Delta u_j)^2 (\omega\gamma_j) / (k_j^2 + \omega^2\gamma_j^2). \quad (15)$$

Зависимости величин (14) и (15) от концентрации  $c_x$  примеси  $X$  определяются  $k_j(c_x)$  и  $\gamma_j(c_x)$ . Можно ожидать, что как  $k_j$ , так и  $\gamma_j$  растут с ростом  $c_x$ , что объясняет уменьшение затухания (15) в сплавах Сг. Разные величины (14) для разных образцов объясняются различием характеристик стенок  $\Delta u_j$ ,  $k_j$  и  $\gamma_j$ .

3.2. Суперантиферромагнитная (САФМ) фаза выше  $T_N$ . Существование САФМ фазы выше  $T_N$  кристаллов сплавов Сг, обладающих ВСП, обосновано сильным межрешеточным обменом  $A_{12}$  [4]. Ее характерные свойства рассчитаны в [4,15]. Наиболее яркой характеристикой стала возрастающая функция  $C_{11}(T)$  при  $T_N < T < 2T_N$ . Недавно обнаружена та же аномалия в геликоидальном Но [16], имеющем периодическую спиновую структуру при  $T < T_N = 132$  К. Аномальный максимум температурной зависимости продольной скорости УЗ в Но наблюдается при  $T_N < T \leq 200$  К для  $f = 10^7$  Hz.

В отсутствие магнитного поля  $H$  основной характеристикой САФМ фазы с кластерами, обладающими неслевским ближним порядком, полагаем вектор антиферромагнетизма  $\mathbf{l}(T)$ . Энергия кластера равна сумме



**Рис. 3.** Рассчитанный дефект упругого модуля  $\Delta C_{11}(T)$  кубического суперантиферромагнетика (SAFM) без учета зависимости константы магнитоупругости  $\lambda(T)$  от температуры  $T$ .

энергий магнитной анизотропии  $\Phi_A$  и магнитоупругой  $\Phi_{me}(T)$

$$\Phi_A = -K(T) \sum \alpha_j^4, \quad \Phi_{me} = \lambda(T) u_{jj} \alpha_j^2 + \dots,$$

$$\alpha_j = l_j / |\mathbf{l}(T)|. \quad (16)$$

В выражении  $\Phi_{me}$  выписан только член, ответственный за дефект  $C_{11}(T)$ . Статистическая сумма системы равных по размерам САФМ кластеров

$$Z_0 = \int d\alpha \exp \left\{ -\beta [\Phi_A + \Phi_{me}(\hat{u})] C_{cl} \right\},$$

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 + C_{ij} u_{ii} u_{jj} / 2, \quad (17)$$

где  $V_{cl}$  — объем кластера,  $\beta = 1/k_B T$ .

Дефект упругого модуля (рис. 3) получаем, варьируя (17) по  $\hat{u}$ ,

$$\Delta C_{11}(T) = -\beta \lambda^2(T) Z_2,$$

$$Z_2 = \partial^2 \ln Z_0 / \partial B^2, \quad B = \beta K V_{cl}. \quad (18)$$

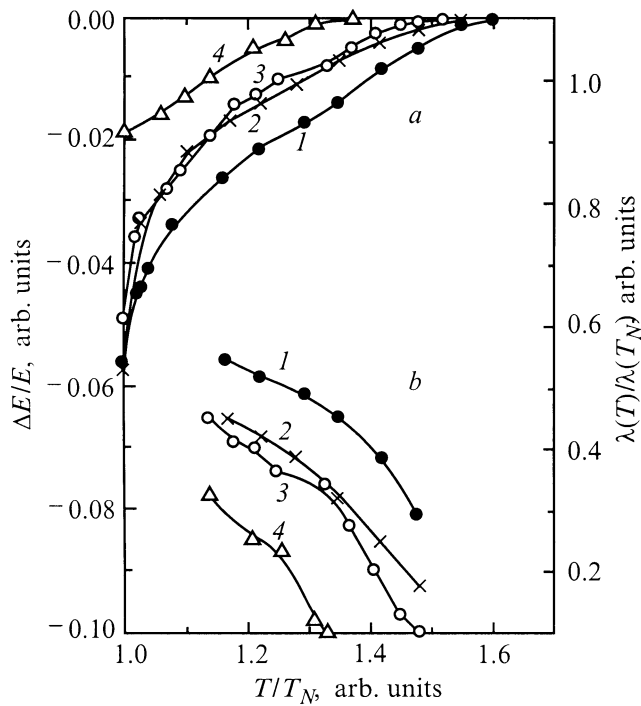
Численный расчет (18) дается в предположении линейного хода

$$K(T) \cong K_0 (1 - T/pT_N), \quad p = 3/2. \quad (19)$$

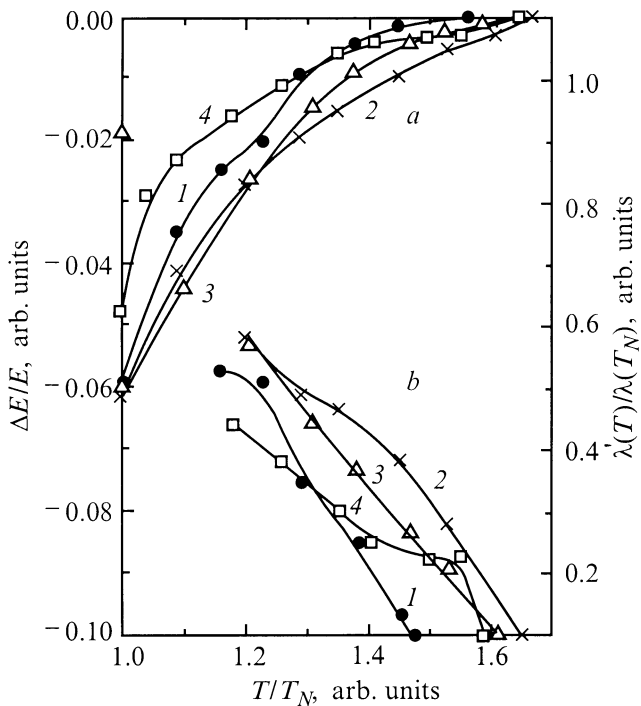
Сравнение с экспериментом при  $V_{cl} = 10^{-20}$  cm<sup>3</sup>,  $K_0 = 10^5$  J/m<sup>3</sup> позволяет найти функцию  $\lambda(T)/\lambda(T_N)$ . Величина  $\lambda(T_N) \sim 10^{-2} C_{11}$ .

#### 4. Сравнение теории с экспериментом

Дефект модуля Юнга находили как разность между экстраполированным линейным ходом зависимости  $f^2(T)$  (прямые на рис. 1) и наблюдаемым в эксперименте выше точки Нееля (рис. 1). Дефект модуля Юнга



**Рис. 4.** Температурные зависимости дефекта модуля Юнга  $(\Delta E/E)(T)$  (a) и константы магнитострикции  $\lambda(T)/\lambda(T_N)$  (b) в монокристалле Cr [110]. 1 — закаленный от 1400 К в эвтектику, 2 — отожженный 2 часа при 1400 К, 3 — отожженный поликристалл Cr (№ 9), 4 — сплав Cr-5 wt% MgO.



**Рис. 5.** То же, что на рис. 4 для сплавов Cr. 1 — Cr-0.5% N, 2 — Cr-0.4% Zr-0.5% N, 3 — Cr-0.9% Fe, 4 — Cr-0.5% Nb.

уменьшается с ростом температуры  $T$  (рис. 4, a и 5, a). В соответствии с [4] из уравнения

$$\Delta E^{\text{exp}} = \Delta C_{11}^{(0)} [\lambda(T)/\lambda(T_N)]^2, \quad (20)$$

где  $\Delta C_{11}^{(0)}(T)$  рассчитано по формуле (18) для  $\lambda(T) = \text{const}$  (рис. 3), можно оценить изменение константы магнитострикции  $\lambda(T)$  с ростом  $T$  (рис. 4, b и 5, b).

Полученные данные (рис. 4 и 5) свидетельствуют о том, что на температурные зависимости  $\Delta E$  и  $\lambda$  влияют содержание примесей внедрения в твердом растворе, примесей замещения, а также наличие выделений второй фазы в некоторых образцах. Эти отличия могут быть обусловлены различным объемом антиферромагнитных кластеров  $V_{cl}$  в (18), разной константой магнитной анизотропии  $K(T)$  (19). Полученные экспериментальные зависимости  $\lambda(T)$  аналогичны таковым для констант магнитострикции магнетиков  $3d$ -группы [17].

Сравнение экспериментальных данных (таблица и рис. 1) в окрестности  $T_N$  сплавов Cr с теоретическими зависимостями (14) и (15) показывает, что наличие примесей сложным образом влияет на распределение доменов упорядоченной фазы. Возможное неоднородное распределение примесей (на границах кристаллитов в поликристаллах, на дислокациях в монокристаллах) должно оказывать влияние на параметры  $\gamma_j$  и  $k_j$ , характеризующие стенки  $j$ -типа переходной доменной структуры в окрестности  $T_N$ . Полученные данные показывают, что основное влияние на сингулярности в распространении звука оказывает переходная доменная структура в окрестности  $T_N$ .

## 5. Применимость ковалентной модели волн зарядовой и спиновой плотности

Модель локализованных (ковалентных и магнитных) электронов имеет преимущество перед зонной моделью Оверхаузера и др. (см. [1]) для детального описания волн зарядовой и спиновой плотностей в переходных металлах с переменной валентностью. Линейная связь между параметрами ковалентных и спиновых гамильтонианов дает экспериментально наблюдаемую связь между периодами волн зарядовой и спиновой плотностей. Период ВСП в 2 раза меньше. Уравнение для вектора ВСП  $2\mathbf{Q}$  приводит к условиям существования ВСП, переходу I рода из ВСП в соизмеримую (неелевскую) фазу. Фазовая диаграмма сплавов Cr, содержащих фазу ВСП, определяет стабильность ближнего неелевского порядка.

Как только неравенство (17) (условие нестабильности дальнего неелевского порядка (C-фазы) относительно образования ВСП) не выполняется, разрушение ВСП при  $T > T_N$  приводит к ближнему неелевскому АФМ порядку. Существование АФМ кластеров проявляется

как САФМ фаза. В кубических кристаллах типа Сг наиболее яркой характеристикой САФМ фазы является аномальный рост упругих модулей ( $C_{11}(T)$ ) с ростом  $T$  выше  $T_N$ . Численный расчет дефекта модуля  $\Delta C_{11}(T)$  проверяется экспериментально. При заданном объеме АФМ кластеров  $V_{cl}$  и его константе анизотропии  $K(T)$  подгоночной величиной служит относительная константа магнитострикции  $\lambda(T)/\lambda(T_N)$ . Измеренные кривые  $\lambda(T)$  оказываются типичными для 3d-сплавов, что подтверждает применимость ковалентной модели ВСП.

В заключение можно сделать конкретные выводы.

1) Квазихимическая модель ковалентной связи 3d-ионов детально описывает состояние с ВЗП и ВСП. Она основана на переменной валентности 3d-ионов.

2) Период ВЗП в 2 раза больше периода ВСП. Вектор структуры  $\mathbf{Q}$  находится из уравнения, связывающего дисперсию ковалентного взаимодействия  $\Gamma_n(\mathbf{Q})$  и кулоновские интегралы  $U_n$ . Учет дисперсии обменных интегралов  $A_{ij}^{(n)}(\mathbf{Q})$  приводит к небольшому пику  $\mathbf{Q}(T)$  вблизи  $T_N$ .

3) Главную роль играет АФМ обмен разных подрешеток  $\{000\}$  и  $\{1/2\ 1/2\ 1/2\}$ . Он определяет величину  $T_N$ .

4) Наличие САФМ фазы при  $T_N < T \lesssim 2T_N$  в Сг и его сплавах, имеющих ВСП при  $T < T_N$ , объясняет аномальный рост упругого модуля  $C_{11}(T)$  с ростом  $T$  при  $T \lesssim 500$  К.

5) Измеренные аномалии распространения звука в Сг и его сплавах с Zn, N, Nb, MgO, Fe, ... подтверждают теорию. Рост  $C_{11}(T)$  выше  $T_N$  не коррелирует с пиковыми аномалиями дефекта  $C_{11}$  и затухания звука в окрестности  $T_N$ .

6) Интерпретация экспериментальных данных дает температурные зависимости констант магнитострикции  $\lambda(T)$ . Их ход при  $T_N < T \lesssim 2T_N$  согласуется с теорией магнитострикции и экспериментальными данными для магнетиков 3d-группы.

7) Параметры переходной доменной структуры (квазиупругая сила  $k_j$  и затухание  $\gamma_j$  доменных стенок типа  $j$ ) чувствительны к примесям и дефектам структуры (дислокациям и границам кристаллитов).

8) По данным, приведенным в таблице, можно сделать вывод, что в окрестности  $T_N$  аномалии распространения звука определяются параметрами переходной доменной структуры перехода I рода. при этом а) наибольшее затухание в переходной области  $(\Delta_h)_{T_N}$  наблюдается в чистом Сг. Согласно (15), ему соответствуют малые значения квазиупругой силы  $k_j$  стенок  $j$ . Последние определяют также наибольшие значения дефектов модуля Юнга  $|\Delta E/E|_{T_N}$ , согласно (14); б) наименьшее затухание в переходной области наблюдается в сплавах Сг с добавками Nb и MgO. Согласно (14) и (15), оно коррелирует с наименьшими значениями  $|\Delta E/E|_{T_N}$  и объясняется сегрегацией примесей в доменных стенках, которая увеличивает  $k_j$ ; в) большой разброс значений

$(\Delta_h)_{T_N}$  по сравнению с разбросом данных для дефекта модуля  $|\Delta E/E|_{T_N}$  объясняется, согласно (15), разбросом значений  $\gamma_j$  в пределе  $\gamma_j \omega \ll k_j$ .

Работа частично поддержана грантами ГФФИ Украины 2.4/965 и 2.4/993.

## Список литературы

- [1] Е.И. Кондорский. Зонная теория магнетизма. Ч. 2. МГУ, М. (1977). 93 с.
- [2] А.И. Мицек, Т.В. Голуб. ФММ **66**, 1, 95 (1988).
- [3] А.И. Kotani. J. Phys. Soc. Japan **36**, 1, 103 (1974).
- [4] А.И. Мицек, В.Н. Пушкарь, В.А. Мицек. Металлофизика **18**, 5, 37 (1996).
- [5] W.C. Muir, E. Fawcett, J.M. Petz. Phys. Rev. Lett. **59**, 3, 335 (1987).
- [6] Дж. Займан. Электроны и фононы. ИИЛ, М. (1962). 488 с.
- [7] Е.А. Туров, А.И. Мицек. ЖЭТФ **38**, 6, 1847 (1960).
- [8] А. Новик, Б. Берри. Релаксационные явления в кристаллах. Атомиздат, М. (1975). 472 с.
- [9] Т.В. Голуб, В.Г. Иванченко, О.Н. Кашевкая. Металлофизика **13**, 9, 114 (1991).
- [10] А.И. Mitsek. Phys. Stat. Sol. (b) **152**, 2, 507 (1989).
- [11] А.И. Mitsek, V.A. Mitsek. Phys. Stat. Sol. (b) **199**, 2, 549 (1997).
- [12] А.И. Мицек, В.Н. Пушкарь. ФТТ **37**, 10, 2865 (1995).
- [13] А.И. Мицек. УФЖ **41**, 1, 91 (1996).
- [14] B. Coqblin. The Electron Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earth. Acad. Press, San Francisco (1977). 656 p.
- [15] А.И. Мицек. УФЖ **32**, 1, 103 (1987).
- [16] P. de V Du Plessis, A.M. Venter, G.H.F. Brist. J. Phys. Condens. Mat. **7**, 50, 9863 (1955).
- [17] Р. Бозорт. Ферромагнетизм. ИИЛ, М. (1956). 784 с.