Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met. 2008, т. 9, сс. 1–170
Оттиски доступны непосредственно от издателя
Фотокопирование разрешено только
в соответствии с лицензией

© 2008 ИМФ (Институт металлофизики
им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Напечатано в Украине.

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.50.-p, 64.60.Cn, 75.50.Bb, 81.30.-t, 91.35.-x, 91.67.gb

Стопи Fe–Ni за високих тисків і температур: статистична термодинаміка та кінетика атомового порядку типу $L1_2$ або $D0_{19}$

Т. М. Радченко, В. А. Татаренко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульвар Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Оглянуто кристалічні структури стопів Fe–Ni за екстремальних умов (зокрема, типу стану всередині ядра Землі) — високих тиску p і температури T. Проаналізовано роль магнетних ефектів у атомовім впорядкуванні, взаємочин атомового й магнетного порядків та вплив тиску на магнетні властивості стопів Fe–Ni: точку Кюрі T_C, фазовий перехід феромагнетик–антиферомагнетик, інварний ефект. Із застосуванням наближення самоузгодженого поля розглянуто статистично-термодинамічний модель ГЦК-стопів заміщення з обома магнетними компонентами (в рамках якого визначено енергетичні параметри їх обмінних взаємодій та енергії «змішання») і моделі кінетики релаксації близького й далекого порядків пермалою (за нульового p). Зовнішній тиск в статистично-термодинамічнім і кінетичнім моделях впорядкування за типом $L1_2$ або $D0_{19}$ враховано для двох випадків: коли залежність об'єму стопу V від параметра далекого порядку η й складу є слабкою чи то суттєвою, тобто коли нею можна або ж не можна знехтувати відповідно. Якщо V слабко залежить від η і складу, то p не впливає на стрибок $\Delta\eta|_{T_K}$; тиск лише зсуває точку фазового перетворення лад–безлад T_K в бік високих або низьких значень T, залежно від знаків параметрів, яких визначено у моделю. Залежності $T_K(p)$, $\eta(p)$ можуть бути немонотонними, тобто є можливою поява двох різних точок фазових перетворень лад–безлад. Якщо ж V суттєво залежить від η і складу, то $\Delta\eta|_{T_K}$ не є сталим: зростає або спадає з підвищенням p. Залежність $T_K(p)$ є майже лінійною чи то нелінійною за низьких або високих значень p відповідно. Тиск може сприяти атомовому впорядкуванню або ж «пригнічувати» його, змінювати рід фазового перетворення й симетрію кристалічної ґратниці стопу, що пов'язано з перетворенням її з тетрагональної у ромбоедричну структуру. Обговорено дані експериментів щодо характеристик (мікро)неоднорідної будови інвару Fe–Ni та означено можливі теоретичні підходи для пояснення їх суперечности.

Crystal structures of Fe–Ni alloys in extreme conditions (particularly, such as a

state of the Earth's interior core) at high pressure, p, and temperature, T, are reviewed. A role of magnetic effects in atomic ordering, interplay between the atomic and magnetic orders, and pressure effects on magnetic properties of Fe–Ni alloys (Curie temperature, T_C, ferromagnetic–antiferromagnetic phase transition, Invar effect) are analysed. Statistical-thermodynamic model of f.c.c. substitutional alloys with both magnetic components (within the framework of which, energy parameters of their exchange interactions and 'interchange' energy are determined) as well as models of kinetics of a relaxation of both short-range and long-range atomic orders of Permalloy at zero pressure are considered with use of the self-consistent field approximation. External pressure is taken into account in statistical-thermodynamic and kinetic models of $L1_2$- or $D0_{19}$-type orderings for two cases, namely when dependences of volume of a sample of an alloy, V, on the long-range order parameter, η, and composition are weak or essential, i.e. when it is possible or it is impossible to neglect them, respectively. If this V weakly depends on η and composition, pressure does not influence $\Delta\eta|_{T_K}$—jump of the long-range order parameter. Pressure only displaces a point of the order–disorder phase transformation, T_K, aside high or low values of T, depending on signs of those parameters, which characterize model. The $T_K(p)$ and $\eta(p)$ dependences can be nonmonotonic, i.e. occurrence of two different points of order–disorder phase transformations appears possibly. If V essentially depends on η and composition, $\Delta\eta|_{T_K}$ is not a constant and can increase or decrease with increase of p. Dependence $T_K(p)$ is almost linear or nonlinear at low or high values of p, respectively. Pressure can promote atomic ordering or suppress it, change a kind of phase transition and symmetry of a crystal lattice of an alloy because of its transformation from tetragonal structure into rhombohedral one. The experimental data concerning characteristics of a (micro)heterogeneous structure of Fe–Ni Invar are discussed, and possible theoretical approaches for an explanation of their discrepancy are elucidated.

Дан обзор кристаллических структур сплавов Fe–Ni в экстремальных условиях (в частности, типа состояния внутри ядра Земли) — высоких давлении p и температуре T. Проанализированы роль магнитных эффектов при атомном упорядочении, взаимное влияние атомного и магнитного порядков, а также влияние давления на магнитные свойства сплавов Fe–Ni: температуру Кюри T_C, фазовый переход ферромагнетик–антиферромагнетик, инварный эффект. С использованием приближения самосогласованного поля рассмотрены статистико-термодинамическая модель ГЦК-сплавов замещения с обоими магнитными компонентами (в рамках которой определены энергетические параметры их обменных взаимодействий и энергии «смешения»), а также модели кинетики релаксации ближнего и дальнего порядков пермаллоя (при нулевом p). Внешнее давление в статистико-термодинамической и кинетической моделях упорядочения по типу $L1_2$ или $D0_{19}$ учтено для двух случаев: когда зависимость объёма сплава V от параметра дальнего порядка η и состава является слабой либо существенной, т.е. когда ею можно или же нельзя пренебречь соответственно. Если V слабо зависит от η и состава, то p не влияет на скачок $\Delta\eta|_{T_K}$; давление лишь смещает точку фазового превращения порядок–беспорядок T_K в сторону высоких или низких значений T, в зависимости от знаков параметров, входящих в модель. Зависимости $T_K(p)$, $\eta(p)$ могут быть немонотонными, т.е. возможно появление двух разных точек фазовых превращений порядок–беспорядок. Если V су-

щественно зависит от η и состава, то $\Delta\eta|_{T_K}$ не является постоянным, увеличиваясь или уменьшаясь с повышением p. Зависимость $T_K(p)$ является почти линейной либо нелинейной при низких или высоких значениях p соответственно. Давление может способствовать атомному упорядочению или «подавлять» его, изменять род фазового перехода и симметрию кристаллической решётки сплава в связи с превращением её из тетрагональной в ромбоэдрическую структуру. Обсуждены данные экспериментов, касающиеся характеристик (микро)неоднородного строения инвара Fe–Ni, и обозначены возможные теоретические подходы для объяснения их противоречивости.

Ключові слова: стопи Fe–Ni, фазове перетворення лад–безлад, вплив тиску на впорядкування атомів, кінетика релаксації порядку, магнетна взаємодія атомів заміщення, неоднорідність інвару, структура і властивості ядра Землі.

(Отримано 4 березня 2008 р.)

ЗМІСТ

1. Вступ
2. Кристалічні структури заліза та стопу Fe–Ni за високих тиску і температури
3. Магнетні ефекти у ГЦК-стопах пермалойного, елінварного й інварного типів
   - 3.1. Спонтанна намагнетованість
   - 3.2. Температура Кюрі
   - 3.3. Концентраційні неоднорідності
   - 3.4. Температура (Курнакова) фазового перетворення типу безлад–лад і атомовий порядок
   - 3.5. Енергетичні параметри міжатомової взаємодії за експериментальними даними
   - 3.6. Взаємочин магнетного й атомового порядків
     - 3.6.1. Врахування міжатомових магнетних взаємодій
     - 3.6.2. Врахування «електрохемічних» взаємодій атомів
   - 3.7. Вплив тиску на магнетні властивості стопу Fe–Ni
     - 3.7.1. Зміщення точки Кюрі
     - 3.7.2. Фазовий перехід феромагнетик–антиферомагнетик
     - 3.7.3. Спричинення інварного ефекту
     - 3.7.4. Експериментальні дані стосовно відсутности магнетизму в ГЩП-Fe–Ni за низької (11 К) температури
4. Статистична термодинаміка та фізична кінетика атомового порядку стопу ГЦК-Ni–Fe за нульового тиску
   - 4.1. Модель бінарного стопу заміщення з обома магнетними компонентами на вузлах ГЦК-ґратниці
   - 4.2. Оцінювання Фур'є-компонент енергій обмінної взаємодії та енергій «змішання» атомів пермалою

4.3. Кінетика атомового впорядкування в пермалою
4.3.1. Релаксація близького порядку
4.3.2. Еволюція далекого порядку
5. Термодинаміка впливу тиску на об'єм стопу при впорядкуванні
6. Атомовий порядок $L1_2$-типу бінарних ГЦК-стопів під тиском
6.1. Модель для стопів з об'ємом, що слабко залежить від параметра порядку й складу
6.1.1. Умови рівноваги
6.1.2. Вплив тиску на фазове перетворення типу лад–безлад
6.2. Модель для стопів з об'ємом, що суттєво залежить від параметра порядку й складу
6.2.1. Рівноважні відстані між взаємодіючими атомами у стопі за нульового тиску
6.2.2. Рівнання рівноваги за ненульового тиску
6.2.3. Вплив тиску на температуру перетворення безлад–лад і параметер далекого порядку
7. Атомовий порядок $D0_{19}$-типу бінарних ГЩП-стопів під тиском
7.1. Статистична термодинаміка стопу за нульового тиску
7.1.1. Модель стопу на основі ГЩП-ґратниці
7.1.2. Надструктура $D0_{19}$-типу
7.2. Врахування тиску в моделю для стопу з об'ємом, що слабко залежить від параметра порядку й складу
7.3. Особливості впливу тиску на температуру перетворення безлад–лад і параметер далекого порядку $D0_{19}$-типу
7.4. Експериментальна перевірка впливу тиску на фазові перетворення типу лад–безлад стопу $D0_{19}$-типу
8. Вплив тиску на еволюцію далекого порядку $L1_2$-типу
8.1. Модель кінетики впорядкування
8.2. Результати модельних обчислень
9. Вплив тиску на кінетику далекого порядку $D0_{19}$-типу
9.1. Кінетичний модель
9.2. Результати обчислення
10. Зміна тиском роду фазового перетворення і кристалічної симетрії стопу на основі ГЦК-ґратниці
11. Неоднорідна будова інвару Fe–Ni
11.1. Обговорення експериментальних результатів
11.2. Теоретичні підходи для пояснення неоднорідностей будови
12. Висновки
Подяки
Додаток А. Низькотемпературна стабільність надструктур типу $L1_2$ або $L1_0$ та $D0_{19}$
Додаток Б. Вирази для магнетної ентропії
Додаток В. Вплив тиску на кореляційні ефекти в стопах, що впорядковуються
Цитована література

1. ВСТУП

Через фазові перетворення різного типу відбувається суттєва зміна характеристик речовини, завдяки чому й реґулюються властивості матеріялів з неї. Саме комплекс потрібних властивостей вимагає використання тих чи інших фазових переходів для забезпечення відповідних параметрів стопів. Одним із перетворень, що лежать в основі новітніх технологій створення функціональних і конструкційних матеріялів, є атомове впорядкування стопів. Зміни ступеня досконалости кристалічної ґратниці, пов'язані з процесами впорядкування (кластероутворення) атомів у стопах, помітно впливають на їх властивості: структурні, механічні, теплові, електричні, магнетні й оптичні; тому при впорядкуванні можна одержати набір властивостей, що оптимально поєднує, наприклад, низький електроопір, високу міцність, необхідні магнетні та оптичні характеристики [1]. Застосування впорядкованих стопів у якості функціональних або конструкційних матеріялів є привабливим тому, що зміною ступеня впорядкованости (параметра атомового порядку) можна реґулювати тим набором якостей матеріялів. Різні види обробки стопів використовуються для створення необхідних станів атомового порядку, які можуть бути як рівноважними, так і метастабільними або взагалі нерівноважними (одержаними, зокрема, в результаті гартування) [2].

Крім суто металознавчих задач, при дослідженні атомового впорядкування виникають питання, важливі для розуміння фундаментальних аспектів фізики твердого тіла. На протязі багатьох десятиліть виконувалися дослідження (бінарних) стопів. У численних роботах вивчалися типи впорядкованих кристалічних структур, точки фазових перетворень, області стабільности фаз, переходи від далекого порядку до суто близького й навпаки, вплив (не)рівноважних станів, що реалізуються при фазових перетвореннях типу лад–безлад, на властивості матеріялів [1]. Досліджувалися деякі проблеми кінетики впорядкування, а також вплив упорядкування на еволюцію властивостей матеріялів. Проблемам атомового порядку стопів присвячено багато монографій й оглядів [1–28] (див. також бібліографію в [1]), що узагальнюють попередні теоретичні й експериментальні дослідження природи цього явища, бібліографія яких сягає декількох тисяч публікацій.

Проте, чимало особливостей фазового перетворення типу лад–безлад залишилися нез'ясованими належним чином. Наявні в цій галузі проблеми знаходять своє відображення в тім, що наразі багато знаних наукових колективів у світі продовжують дослідження стопів з різним ступенем порядку в них.

Традиційно фазові співвідношення, поведінка стану ладу (безладу) й кінетика впорядкування стопу розглядаються в якості залеж-

них від температури й концентрації компонентів. Крім того, не зважаючи на те, що взаємочин магнетизму і просторового далекого порядку стопів є встановленим експериментально, через властиву комплексність проблеми, теоретичні аналізи зазвичай провадилися з іґноруванням одного або другого температурно- й концентрацій-нозалежного ефекту. А таке огрубіння є незадовільним, оскільки вже давно було показано, що в стопах з двома магнетними компонентами взаємозв'язок обох явищ може призвести до результатів, повністю відмінних від тих, що передбачені теоріями, враховуючими лише один з цих ефектів. Також є дослідження, що вказують на суттєву залежність процесів впорядкування в багатьох змішаних твердих тілах як від температури, складу, магнетних характеристик, так і від тиску. Цілком природно, це стосується й глибинних надр Землі, а саме, ядра Землі — найбільшого кристалу на (в) Землі з діяметром у майже 2400 км і масою порядку 10^{23} кг. Значення густини, температури, Земного тяжіння («прискорення вільного падіння») й тиску у внутрішнім ядрі Землі наведено в табл. 1.1 [29], а значення цих же характеристик на всіх глибинах від Земної кори відображено на рис. 1.1. Цей рисунок показує, що перехід від однієї сейсмічної ділянки Земної кулі до іншої (від мантії до ядра) супроводжується стрибком температури й густини речовини та точкою перегину внутрішнього тиску й прискорення вільного падіння.

Ядро Землі є найбільш недоступною зоною планети (див. рис. 1.2). Людство не лише не має зразків з ядра, але навіть не очікує їх отримати. Знання ж про склад і фізичний стан ядра черпаються з аналізи (інтерпретації) результатів непрямих спостережень у лябо-

ТАБЛИЦЯ 1.1. Розподіл густини речовини, температури, тиску й Земного тяжіння у внутрішнім ядрі Землі з глибиною від поверхні кори (чи з відстанню від центру) Землі в рамках її сферично-симетричного моделю [29].

Відстань від центру ядра, км	Глибина від кори Землі, км	Густина речовини, г/см^3	Температура, К	Внутрішній тиск, ГПа	Прискорення Земного тяжіння, м/с^2
1215	5156	12,114	4676	328,80	4,377
1215	5156	12,760	4676	328,80	4,377
1200	5171	12,767	4679	329,63	4,325
1000	5371	12,855	4719	339,82	3,616
800	5571	12,926	4752	348,23	2,897
600	5771	12,981	4777	354,79	2,165
400	5971	13,020	4794	359,46	1,405
200	6171	13,041	4804	362,02	0,489
0	6371	13,043	4805	362,24	0

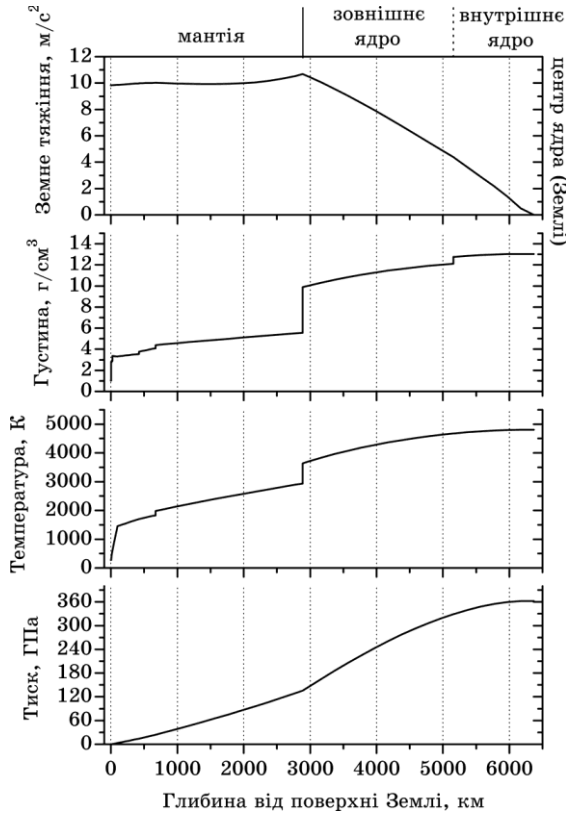


Рис. 1.1. Внутрішні тиск, температура, густина речовини й Земне тяжіння на різних глибинах від поверхні (кори) Землі (графіки побудовано за чисельними даними роботи [29]).

раторних експериментах або з (теоретичних) результатів моделювання. Результати досліджень в галузі космохемії й науки про метеорити (висока поширеність заліза у Всесвіті), сейсмології (густина ядра є близькою до густини заліза за відповідних умов), геохемії (вичерпаність запасів заліза в Земній корі й мантії), геомагнетизму та геодинаміки (наявність довготривалого динамічного магнетного поля) свідчать про те, що головним компонентом в ядрі Землі є стоп Fe–Ni з концентрацією Ni близько 5–15% [30–32].

Проте, геофізичні дані вказують й на те, що ядро Землі має меншу густину, ніж залізо за високих тисків і температур (до 360 ГПа й декількох тисяч градусів, як то є у центрі Землі) [33]. З іншого боку, швидкість сейсмічних хвиль в ядрі є вищою, ніж швидкість звуку в залізі з густиною речовини в ядрі [34]. Отже, існує проблема визначення тих легких хемічних елементів, які зменшували б сумарну густину речовини ядра, але збільшували б швидкість звуку в

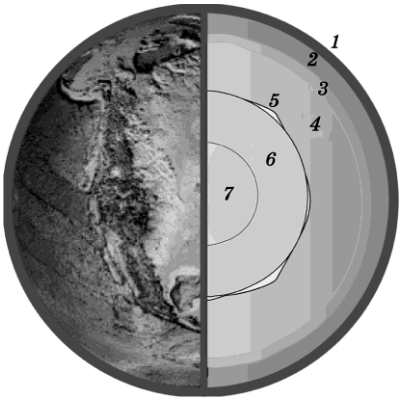


Рис. 1.2. Схематичний вид «нутра» Землі і зображення сейсмічних ділянок [30]. Кору (*1*) й мантію (*2–4*) утворюють твердий силікат і оксид мінералів. Мантія поділяється сейсмічними розривами на верхню мантію (*2*) на глибинах, менших за 410 км, перехідну зону (*3*) на глибинах у 410–670 км й нижню мантію (*4*) на глибинах у 670–2890 км. Зовнішнє ядро (*6*) зі збагаченого залізом рідкого стопу Fe–Ni (2890–5150 км) містить 10 ваг.% легких леґувальних елементів; внутрішнє ядро (*7*) зі збагаченого на Fe твердого розчину Fe–Ni поширюється до центра Землі на глибину 6371 км. Зона *5* на основі нижньої мантії має складну топографічну будову товщиною від декількох десятків до сотень кілометрів і вважається результатом «реакції» (взаємочину) між металічним ядром і силікатною мантією [30].

ньому порівняно з чистим залізом. Такими елементами є лише достатньо розповсюджені в Сонячній системі H, C, N, O, Mg, Si, S.

Згідно з виконаними розрахунками [35], тим необхідним вимогам, в якості домішки до заліза, задовольняють вуглець і до декількох відсотків — інші легкі елементи. Тверде внутрішнє ядро може містити 3,4–4,5% C в діямантовій модифікації (або у складі карбідів заліза й 0,7–1,9% вільного C в діямантi). Зовнішнє ядро може містити близько 7% C в розчині й 2,9–5% у діяманті. Низ мантії Землі може містити до 17,5% діямантових кристалів [35]. (Розраховане співвідношення атомів C й Fe в Землі в цілому є близьким до середнього для Сонячної системи: $\cong$ 10:1 [35].)

Нестача інформації про хемічний склад, фазову стабільність і фізичні властивості розчинів Fe з такими легкими елементами за екстремальних умов надвисоких тисків і температур означає, що моделювання складу зовнішнього ядра буде складним і трудомістким. З іншого боку, оскільки співвідношення густини й тиску у внутрішнім ядрі добре узгоджується з рівнанням стану заліза за високих температур, то наразі вважається, що склад внутрішнього ядра є близьким до чистого Fe або до стопу Fe–Ni [31].

Переоцінити значимість металофізичних досліджень стопів Fe–Ni неможливо. Їх подальше дослідження є актуальним в широкім

сенсі. Насамперед, пермалойні, елінварні й інварні стопи на основі системи Fe–Ni є важливими функціональними матеріялами. Широке застосування мають не лише пермалої та інвари, як порівняно повно вивчені стопи (хоча далеко не вичерпно), а й елінвари. Останні одержали широке використання, зокрема, в приладобудуванні [36–40] для виготовлення пружніх чутливих елементів витонченої контрольно-вимірювальної апаратури без застосування термостатування й компенсації. З елінварів виготовляють волосоподібні спіралі й пружини спеціяльних часових механізмів, пласкі, спіральні й гелікоїдальні пружини, резонатори електромеханічних фільтрів, барокоробки, сильфони, звукопроводи, манометричні рурки Бурдона та ін.

Дослідження стопів Fe–Ni є також важливим для розуміння явищ, що відбуваються в ядрі Землі [30–32]. Інформація, що стосується поведінки стопів Fe–Ni за високих тисків і температур (p, T), зокрема, про рівноваги фаз, фазові перетворення типу лад–безлад і реакції розпаду та кінетику атомового впорядкування, є істотною для інтерпретації сейсмічних й геомагнетних спостережень, а також для комп'ютерного моделювання внутрішніх глибин Землі. Можна стверджувати, що властивості стопів Fe–Ni за високих p й T виявляються відправною точкою задля досягнення розуміння природи Земного ядра й глибин Землі в цілому. Як головний компонент Земного ядра, стопи Fe–Ni привертають велику увагу як геофізиків, так і металофізиків, зокрема, авторів даного огляду. Вивчаючи термодинаміку та кінетику атомового порядку фаз типу $L1_2$ або $D0_{19}$ на основі щільнопакованих ґратниць (ГЦК й ГЩП відповідно), автори цієї роботи, перш за все, розглядатимуть ці фази крізь призму можливости їх утворення в стопах Fe–Ni за високих p і T.

Найбільша частка даної роботи стосується досліджень стопів саме типів $L1_2$ й $D0_{19}$ на основі щільнопакованих ГЦК- і ГЩП-ґратниць відповідно. Тут пропонуються статистично-термодинамічний та кінетичний моделі атомового впорядкування за високих тисків. В рамках цих моделів розглядається вплив тиску на фазові перетворення типу лад–безлад, на параметер далекого порядку та на кінетику атомового впорядкування. Причому, слідуючи від простого до складного, спочатку розглядаються відповідні моделі за нульового тиску, а потім — за ненульового. Також оглядаються експериментальні дані про інші кристалічні структури стопів Fe–Ni за високих тисків і температур. Розглядається вплив тиску на об'єм стопу, що впорядковується. Приділяється увага взаємочину магнетних ефектів і впорядкування атомів, а також впливу тиску на магнетні властивості стопів Fe–Ni, зокрема, на їхню температуру Кюрі. Обговорюються експериментальні результати щодо неоднорідної будови інварного стопу Fe–Ni, зазначаються можливі теоретичні моделі для її пояснення і розглядаються перспективи подальших досліджень в цім напрямі.

2. КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ЗАЛІЗА ТА СТОПУ Fe–Ni ЗА ВИСОКИХ ТИСКУ І ТЕМПЕРАТУРИ

Чисте залізо за високих p й T було предметом численних досліджень. Фазову діяграму (рис. 2.1) й фізичні властивості Fe в умовах, специфічних для внутрішнього ядра Землі, в значній мірі було вивчено в багатьох роботах, зокрема, в [29–55] (див. також бібліографію в них). За звичайних («нормальних») зовнішніх умов тиску стабільною кристалічною фазою Fe є ОЦК-структура. Ця фаза (α-Fe) перетворюється в ГЦК-структуру (γ-Fe) із зростанням температури вище 1185 К, а потім — в іншу фазу також з ОЦК-структурою (δ-Fe) перед топленням. За високого тиску обидві ОЦК- і ГЦК-фази Fe перетворюються в ГЩП-фазу (ε), що має широку ділянку стабільности. ГЩП-структура Fe вважається наявною в умовах внутрішньої частини Земного ядра [29].

На відміну від чистого заліза, бінарні стопи Fe–Ni за високих p й T досліджувалися набагато рідше. З квазигідростатичним стисненням стопу $Fe_{0,8}Ni_{0,2}$ в роботі [56] було досягнуто тиску, що має місце в ядрі Землі, але міряння виконувалися за температури навколиш-

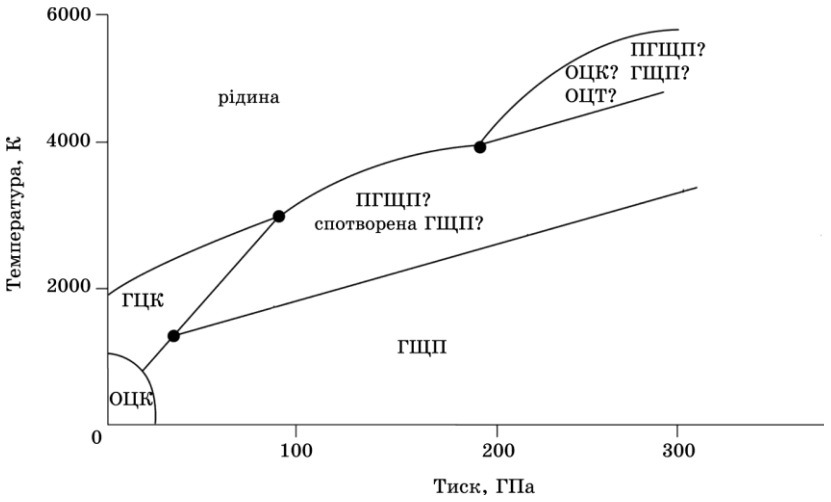


Рис. 2.1. Схематична фазова діяграма чистого заліза при високих p й T, побудована за експериментальними і теоретичними результатами. Указано такі кристалічні структури: ОЦК (об'ємноцентровану кубічну), ГЦК (гранецентровану кубічну), ГЩП (гексагональну щільнопаковану), ОЦТ (об'ємноцентровану тетрагональну), ПГЩП (подвійну гексагональну щільнопаковану). Фазова діяграма на ділянках при низьких p й T задовільно описує цілий ряд експериментальних даних, що узгоджуються між собою. Але досі ведуться дискусії стосовно фазової діяграми заліза на ділянках, що відповідають високим p і T (130–310 ГПа, 3000–7000 К) [29].

нього середовища на поверхні Землі. Як показали дослідження з іншого боку, Ni стабілізувався у ГЦК-структурі й за високих тисків [57, 58]. Експериментальні дані для стопів Fe–35 ваг.% Ni вказують на те, що ядро Землі може складатися і з ГЦК-, і з ГЩП-фаз [57, 59], але ці результати потребують ще екстраполяції до умов усередині ядра.

В роботі [58] також виконано експерименти з Fe–10 ваг.% Ni при набагато вищих температурах. Одержані результати показали, що внутрішня частина ядра має ГЩП-структуру [58]; це стало важливим задля екстраполяції концентраційних ефектів Ni на фазовій діяграмі стопу Fe–Ni за високих p й T для оцінювання його властивостей в умовах, наближених до умов Земного ядра [60].

В роботі ж [60] було досліджено три збагачених залізом стопи Fe–Ni. Стопи Fe–15 ваг.% Ni (14,3% молів Ni) і Fe–20 ваг.% Ni (19,2% молів Ni) відносяться до синтетичних, а стоп Fe–5 ваг.% Ni (5,2% молів Ni) є природнім втіленням у зразках «залізного» метеорита Negrillos [60]. Границі стійкости двофазної зони ГЩП + ГЦК були визначені через реєстрацію зміни картини дифракції Рентґенових променів у зразках за високих p й T. З підвищенням T спостерігалося перетворення ГЩП-фази в суміш фаз ГЩП + ГЦК, а потім у ГЦК-фазу. Лінії перетворень ГЩП → ГЩП + ГЦК та ГЩП + ГЦК → → ГЦК було визначено для трьох концентрацій Ni (рис. 2.2). На двофазній ділянці ріжниця питомих об'ємів ($\Delta V^{\text{ГЦК–ГЩП}}$) збагаченої ніклем ГЦК-фази і співіснуючої, збідненої на Ni, ГЩП-фази становить $\cong 1\text{–}3\% V^{\text{ГЩП}}$, збільшуючись із підвищенням p й T (табл. 2.1). Це відповідає ріжниці вмісту Ni в ГЦК- і ГЩП-фазах приблизно у 10 ваг.% (рис. 2.3). Попереднє дослідження Fe–10 ваг.% Ni дало ріжницю $\Delta V^{\text{ГЦК–ГЩП}}$ у $1\% V^{\text{ГЩП}}$ при $p \cong 40$ ГПа і $T \approx 1602$ К [58].

Згідно з рис. 2.2 і 2.3 збільшення концентрації Ni сприяє стабілізації ГЦК-фази за низьких T і високих p. Навіть 5 ваг.% Ni істотно стабілізують ГЦК-структуру в порівнянні з чистим Fe, а збільшення тиску сприяє підсиленню цього ефекту. Результати [60] (рис. 2.2, 2.3) якісно збігаються з результатами попередніх досліджень стопу Fe–Ni [57–59] (див. також рис. 2.4) і результатами дослідження, яке виконано з чистим Fe [45]. Проте, попереднє дослідження для високих концентрацій Ni (до 35 ваг.%) свідчить про те, що лінія перетворення ГЩП + ГЦК → ГЦК має місце за більш низьких температур, ніж ті, яких слід очікувати, екстраполюючи дані [60] до високого вмісту Ni [59]. Напевне, для побудови фазової діяграми з вищими вмістами Ni слід виконати додаткові міряння. Розбіжність між результатами праць [59, 60] може бути пов'язаною з кінетикою процесів фазових перетворень, і це є важливим особливо для ГЦК-фази [60].

У роботах [61, 62] стверджується, що ОЦК-структура Fe може виявитися стабільною в умовах внутрішнього ядра Землі. Нато-

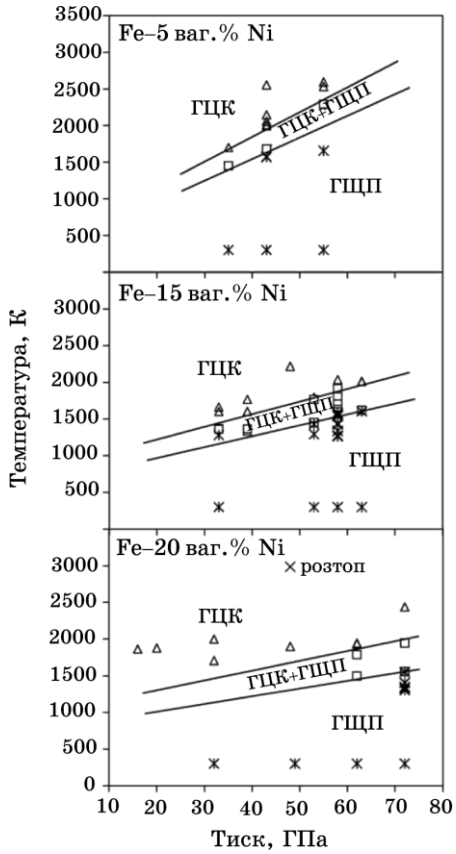


Рис. 2.2. Співвідношення структур (зокрема, кристалічних ґратниць) стопу Fe–Ni [60]. Прямі схематично показують наближені межі двофазної області ГЩП + ГЦК. Символи (експериментальні точки) вказують на ділянки, де спостерігалися різні фази: ∗ — ГЩП, □ — ГЩП+ГЦК, △ — ГЦК, × — розтоп. Прямі можуть відрізнятися від ліній термодинамічної рівноваги внаслідок кінетичних процесів [60].

мість, як зазначалося, леґування ніклем «пригнічує» ОЦК-фазу в збагачених залізом стопах Fe–Ni і сприяє стабілізації ГЦК-фази. І робота [60] свідчить, що Ni стабілізує ГЦК-фазу навіть в умовах високих p й T. Отже, можна очікувати, що наявність Ni має протидіяти утворенню гіпотетичної ОЦК-фази, про яку йдеться в [61, 62], за високих p й T, а не стабілізувати її.

Тож, на перший погляд, наслідком теоретичних (чисельних) прогноз для чистого Fe стали цікаві спекуляції щодо внутрішньої частини ядра Землі [60]. Для вірогідного підтвердження (або спростування) зазначеного впливу Ni на стабільність фаз необхідно виконати додаткові експериментальні дослідження в умовах, наближе-

ТАБЛИЦЯ 2.1. $\Delta V^{\text{ГЦК–ГЩП}}$ для стопів Fe–Ni за різних вмістів Ni і значень p, T [60].

Склад	p, ГПа	T, К	$\Delta V^{\text{ГЦК–ГЩП}}$, %
Fe–5 ваг.% Ni	43	1680	1,3
	55	2280	2,4
Fe–15 ваг.% Ni	39	1450	1,1
	53	1740	3,2
Fe–20 ваг.% Ni	62	1786	2,2
	72	1909	2,2

них до умов внутрішнього ядра [60].

Навіть з урахуванням нещодавніх експериментальних дослі-

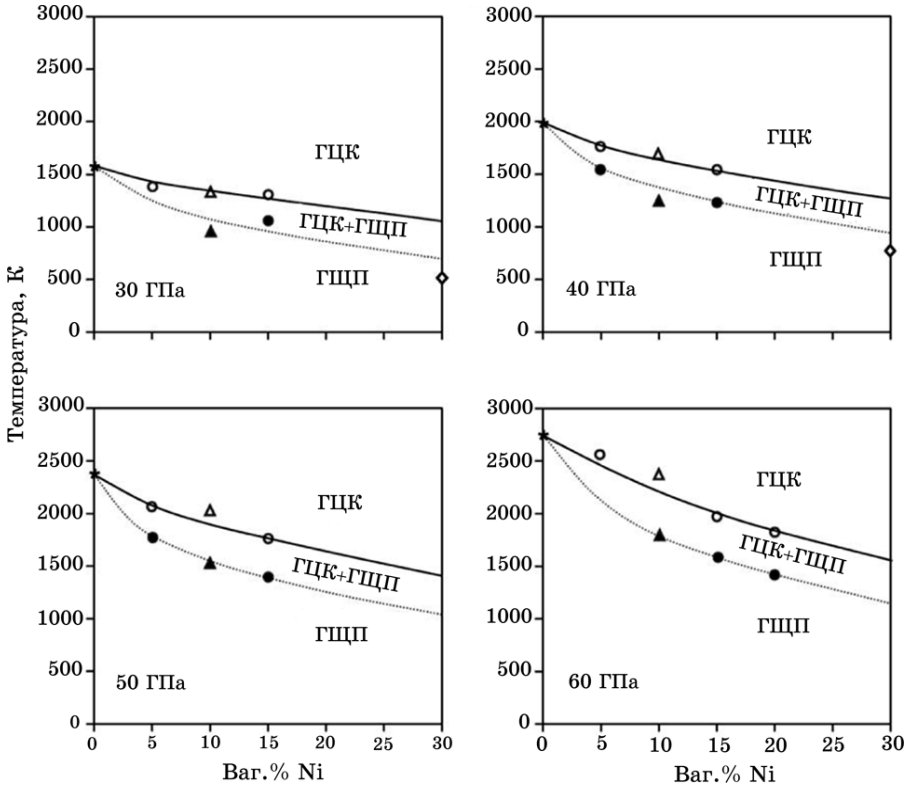


Рис. 2.3. Схематичні співвідношення структур (кристалічних ґратниць) для збагаченого залізом стопу Fe–Ni під тиском [60]. ○ і ● — інтерполяція результатів в [60] для Fe–5 ваг.% Ni, Fe–15 ваг.% Ni, Fe–20 ваг.% Ni (див. [45]); △ і ▲ — Fe–10 ваг.% Ni (див. [58]); ◇ — Fe–30 ваг.% Ni (див. [59]). Символи та криві показують фазові межі [60].

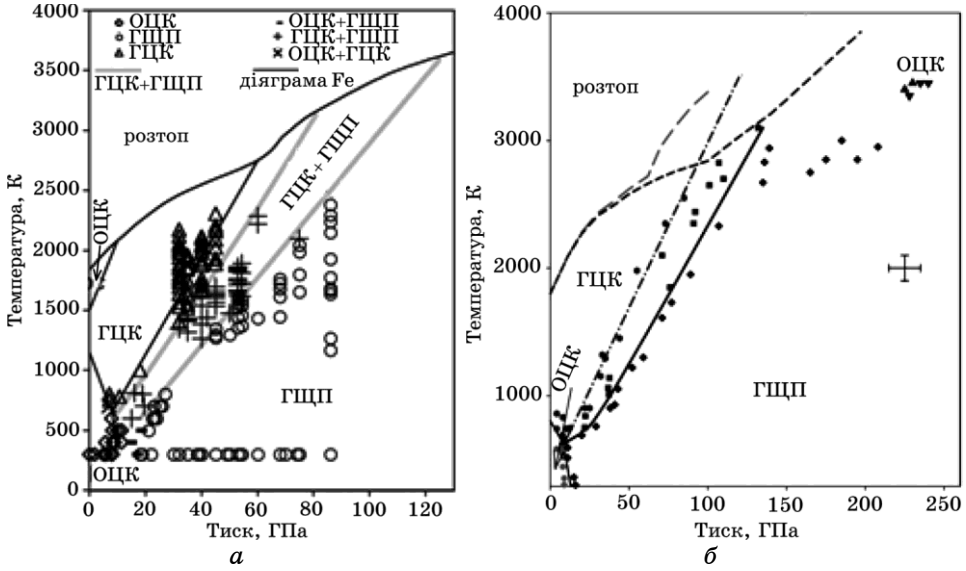


Рис. 2.4. Структури (зокрема, кристалічні ґратниці), спостережувані в стопах Fe–10 ваг.% Ni (*а*) [58] і Fe–10 ат.% Ni (*б*) [64]. (*а*) Чорні криві — границі для фаз чистого Fe [42], товсті сірі лінії — границі рівноваги кристалічних структур Fe–10 ваг.% Ni [58]. (*б*) Тонка суцільна лінія позначає границі ОЦК–ГЩП та ОЦК–ГЦК між структурами; товста суцільна лінія — межа областей рівноваги ГЩП і ГЩП+ГЦК, –·–·– є такою межею областей ГЩП і ГЩП+ГЦК згідно з [58], а – – – і - - - — границі розтопу чистого Fe згідно з [65] і [47] відповідно; трикутники відповідають ОЦК-структурі. Перевернутими трикутниками позначено умови, за яких спостерігався розрив кривої температурної залежности електроопору [64].

джень [60] дефіцит інформації в літературі про вплив ніклю на стабільність фаз заліза (навіть поблизу 0 К) все ще лишається.

Саме це й мотивувало авторів роботи [63] для з'ясування впливу Ni на фазову стабільність ОЦК-, ГЦК- й ГЩП-фаз Fe виконати обчислення *ab initio* при 0 К.

Для чистого заліза результати [63] підтверджують результати [66–69] про те, що антиферомагнетна фаза є найстабільнішою для ГЩП-структури за низьких тисків. І, оскільки фазове перетворення ОЦК–ГЩП відбувається при тисках, нижчих за 50 ГПа (експериментально встановлено, що це тиски ≅ 10–15 ГПа [63]), на цей процес магнетизм впливає. (Але магнетна структура може не проявлятися за тисків, сумірних з тисками в Земному ядрі, оскільки при тисках, вищих за ≅ 50 ГПа, намагнетованість ГЩП-структури зникає.)

Фазове перетворення заліза з ОЦК-структури в ГЩП-структуру було змодельоване із використанням феромагнетної структури

ГЩП-Fe. Це дало можливість обчислити «тиск перетворення» у $\cong$ 10 ГПа, що приблизно відповідає експериментальному значенню (див., наприклад, [52]). А за даними роботи [63] «тиск перетворення» між ОЦК-структурою й антиферомагнетною ГЩП-структурою чистого заліза — трохи менший ($\cong$ 6 ГПа), що свідчить про більшу стабільність саме антиферомагнетної ГЩП-структури.

Зрозуміло, що додавання ніклю в систему призводить до стабілізації антиферомагнетної ГЩП-фази по відношенню до ОЦК-фази при тисках 0–20 ГПа й при 0 К [63]. Маючи на увазі атермічність, що припускається в розрахунках [63], не можна прогнозувати, що буде відбуватися за високих температур. Враховуючи цей факт, автори [63] лише припустили, що нікель і легкі елементи, такі як кремній («прихильний» до ОЦК-структури), конкурують у сприянні структурній стабільності заліза за високих p, T (що є цілком очевидним).

Очевидно, що для розв'язання проблеми впливу леґування заліза необхідно проаналізувати повний (Ґіббсів) термодинамічний потенціял системи за високих p, T, виконавши відповідні обчислення.

Явище поліморфізму є чутливим до тиску [70], адже за поліморфного перетворення відбувається й зміна об'єму стопу. Цікаві результати з цього приводу було одержано в роботі [64]. Дубровінський зі співавторами експериментально досліджували стоп $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ [64], застосовуючи дифракцію Рентґенових променів у нагрітім зсередини діямантовім ковадлі (diamond anvil cell) та міряючи електричний опір в екстремальних умовах надвисоких тисків і температур ($\cong$ 240 ГПа і 3500 К). Автори [64] встановили, що за $p > 225$ ГПа і $T > 3400$ К кристалічна структура $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ зазнає поліморфного перетворення з ГЩП- в ОЦК-ґратницю. Підґрунтям для такого висновку слугував той факт, що за тиску $\cong$ 230 ГПа спостерігався розрив (як пишуть автори [64], хоча таке більше схоже на перегин) кривої залежности електроопору від T в інтервалі температур 3300–3400 К (рис. 2.5). Така поведінка електроопору не може бути пов'язаною з топленням, бо тоді електричний контакт виразно зник би, або з хемічною реакцією, бо зразки було загартовано до кімнатних умов і досліджено Рентґеновою дифракційною методою й сканівною електронною мікроскопією, але ніякої ознаки хемічних реакцій не було виявлено [64]. В зв'язку з цим були виконані додаткові дифракційні експерименти [64].

За тиску $\cong$ 10 ГПа і кімнатної температури $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ з початковою ОЦК-структурою перетворюється в ГЩП-структуру, близьку до чистого заліза або інших стопів Fe–Ni з низьким вмістом Ni [56, 59, 60, 64, 71, 72]. При нагріві (електричнім чи лазернім) ГЩП-фаза перетворюється (спочатку частково, а за високих температур повністю) у ГЦК-структуру (рис. 2.4, *б*). ГЦК-структуру можна легко загартувати [72], й при стисненні за кімнатної температури вона збе-

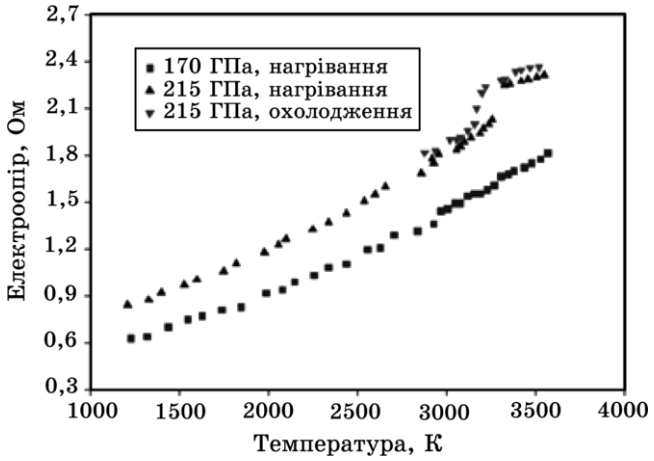


Рис. 2.5. Температурна залежність електричного опору в стопі $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ за двох тисків: 196 ГПа (квадратики) і 240 ГПа (трикутники) [64].

рігається до тисків понад 200 ГПа [64]. Проте, найвищі тиск і температура, за яких спостерігалася ГЦК-фаза $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ (разом з ГЩП-фазою) становили 132±10 ГПа і 3100±100 К [73]. Взагалі, дані [64] щодо фазової межі ГЩП–ГЦК для стопу $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ збігаються з результатами, одержаними авторами [58] (рис. 2.4).

Коли ГЩП-фазу $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ нагрівали при тисках, вищих за 200 ГПа, вона залишалася, принаймні, до 2900 К [64]. При тиску 225±10 ГПа й температурі 3400±100 К спостерігалося [64] повне її перетворення в ОЦК-фазу. Це структурне перетворення відбувалося за тисків і температур, близьких до тих, за яких відбувався розрив (злам) кривої температурної залежности електричного опору [64]. При зниженні температури ОЦК-структура повністю перетворювалася знов у ГЩП-структуру.

Наявність ОЦК-фази чистого Fe за дуже високих тисків було передбачено й раніше [74, 75], але не було одержане остаточне підтвердження цього. Перетворення ГЩП–ОЦК, виявлене в [64], відбувається за умов, близьких до тих, про які йшлося в [74, 75] (202±2 ГПа і 4400±300 К для заліза); очікувані в [75] зміни густини у $\cong 0{,}7\%$ також близькі до тих, які спостерігалися в [64]. Такі результати роботи [64] не лише підтверджують результати [75, 77], але й дають можливість припустити, що стопи на основі Fe з геохемічними складами (тобто з Ni, S чи Si [62]) мають ОЦК-структуру. Експерименти [64] свідчать, що ГЩП–ОЦК-перетворення стопу $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ відбувається за трохи нижчої температури в порівнянні з температурою такого перетворення в чистому залізі [74, 75], цебто Ni стабілізує ОЦК-фазу в стопах заліза порівняно з чистим залізом.

Задля розуміння впливу Ni на стабільність ОЦК-Fe–Ni в порів-

нянні з ГЩП-Fe–Ni за високих тисків були виконані розрахунки електронної енергетичної структури з перших принципів [73]. Виявилося, що в (квази)гармонічному наближенні фази ОЦК-Fe–Ni є динамічно нестабільними за високих тисків, подібно до випадку з чистим ОЦК-Fe [62] (див. рис. S3 в [73]). Зокрема, «тетрагональний» модуль пружности C' для $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ при 300 ГПа і 5000 К є неґативним (–200 ГПа), а гілки фононної дисперсії вздовж напрямків $\langle 110\rangle$ і $\langle 111\rangle$ відображають відповідну «розм'якшеність» ґратниці (рис. S3 в [73]). Втім, попередні теоретичні дослідження [62, 76] демонструють, що за високої температури ОЦК-фаза стабілізується ентропійним фактором через ангармонічні коливання ґратниці. Розрахунки в [64] показують, що невеликий вміст Ni (10–15%) має незначний вплив на динамічні властивості стопів Fe–Ni, і вони мають динамічно стабілізуватися завдяки ентропійному фактору, подібно до чистого Fe. Розрахунками [73] енергетичної вигідности заміщення атомами Ni вузлів ґратниць ОЦК-Fe і ГЩП-Fe за лабораторних [64] тисків та тисків у ядрі Землі було оцінено вплив Ni на термодинамічну стабільність Fe. Результати першопринципних розрахунків (рис. S4 в [73]) показали, що Ni стабілізує (невпорядковану) ОЦК-фазу заміщення по відношенню до ГЩП-фази, причому, ефект цієї стабілізації збільшується зі збільшенням тиску й вмісту Ni [64].

ОЦК-фаза стопу Fe–Ni, експериментально спостережувана в роботі [64], з'являється при тиску 225 ГПа і температурі 3400 К, що є близькою (але трохи нижчою) до температури стабілізації ОЦК-фази чистого Fe, обчисленої за допомогою моделювання методою молекулярної динаміки [76]. Розрахунки за цією методою [76] узгоджуються з *ab initio* розрахунками [64], адже леґування заліза ніклем дійсно може сприяти стабілізації ОЦК-фази. Таким чином, теоретичні результати [64] разом з попередніми дослідженнями [62, 76] дають можливість припустити, що ОЦК-фаза стопу Fe–Ni з геохемічним складом (тобто 10–15% Ni) має бути більш стабільною, ніж ГЩП-фаза не лише за умов лабораторного експерименту [64], а й за умов у ядрі Землі.

Експериментально визначений параметер ОЦК-ґратниці $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ при 225±10 ГПа і 3400±100 К становить 2,4884 (±2) Å, що відповідає молярному об'єму 4,64 $см^3$/моль і густині 12,12 г/$см^3$ [64]. За таких же умов густина ГЩП-Fe більша приблизно на 2% [71]. Отже, ОЦК-$Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ має меншу густину, ніж чистий ГЩП-Fe, а це означає, що через фазове перетворення ГЩП-Fe–Ni в ОЦК-Fe–Ni вміст легких елементів у Земному ядрі може зменшуватися [64].

Відношення осей c/a стопів ГЩП-Fe–Ni (як і ГЩП-Fe–Si [77] та чистого ГЩП-Fe [78]) має показове значення для дослідження стану стопів заліза у внутрішньому ядрі Землі, зокрема, тому, що температурна залежність c/a має прямий зв'язок з пружніми властивостями [78]. Як показано на рис. 2.6, відношення c/a повільно

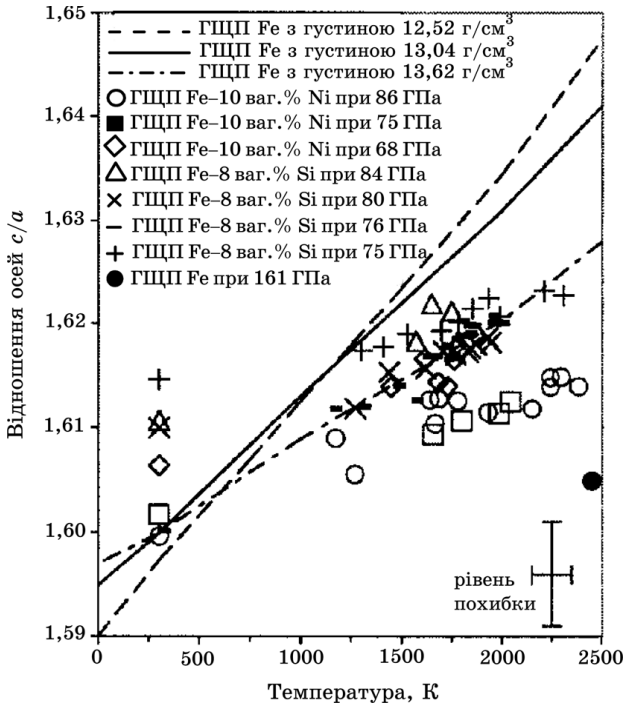


Рис. 2.6. Температурна залежність відношення осей c/a стопів ГЩП-Fe–10 ваг.% Ni [58] й ГЩП-Fe–8 ваг.% Si [77] вище 68 ГПа. Типовий відхил відношення c/a складає близько 0,005. Теоретичні криві (– – –, ——, – · – · –) для ГЩП-Fe при сталім об'ємі наведено за результатами роботи [78], а експериментальні дані (●) для ГЩП-Fe — з роботи [42].

зменшується зі збільшенням тиску й істотно збільшується при підвищенні температури стопів ГЩП-Fe–Ni. Для ГЩП-Fe (згідно з теоретичними розрахунками з перших принципів) c/a сягає значення 1,7 при 5700 К [78]. Збільшення вісі c з ростом температури (при сталій густині) означає, що ґратниця стає «податливішою» (більш «стисливою») у відповідному напрямку [78].

Екстраполяція відношення c/a за методою найменших квадратів до 5700 К дає значення 1,67 для ГЩП-Fe–10 ваг.% Ni під тиском у 76 ГПа [58]. А це менше, ніж теоретично передбачене значення 1,7 для ГЩП-Fe за температури у 5700 К і за умови тиску, що діє у Земнім ядрі [78]. Відношення c/a для ГЩП-Fe, виміряне експериментально при 161 ГПа і 2450 К, складає приблизно 1,605, що є близьким до значень, міряних при низьких p, T [42], але не збігається з теоретичними обчисленнями [78]. Для подолання цієї розбіжности слід виконати додаткові експерименти з міряння c/a (див. також роботи [79, 80]).

3. МАГНЕТНІ ЕФЕКТИ У ГЦК-СТОПАХ ПЕРМАЛОЙНОГО, ЕЛІНВАРНОГО Й ІНВАРНОГО ТИПІВ

З магнетними властивостями γ-фази леґованого заліза пов'язані так звані «інварні особливості» деяких стопів на основі ГЦК-Fe [81, 82]. Інварні особливості проявляються в аномаліях ряду фізичних властивостей цих стопів. Часто, однак, під терміном «інварний ефект» розуміють особливі властивості коефіцієнта теплового розширення. У деякому інтервалі температур інварний стоп при нагріванні зазнає аномально малого чи навіть неґативного термічного розширення. Це явище було відкрито франко-швейцарським фізиком і метрологом Шарлєм-Едуардом Ґільомом (Ґійомом) у 1896 р. зі стопом γ-$Fe_{65}Ni_{35}$, який власне й одержав назву «інвар» і поряд з іншими стопами інварного типу знайшов широке застосування у високоточних інструментах та мірчих стандартах. З того часу інварним стопам було присвячено велику кількість експериментальних і теоретичних праць, але усе ж таки дотепер не існує повної довершеної теорії інварних аномалій. Проблема ж інварного ефекту взагалі ще не є розв'язаною. Безперечно, що феномен фізичних властивостей інварних стопів має магнетну природу (див. роботу [81] і бібліографію в ній). В зв'язку з цим маємо зазначити, що є чимало різних магнетних стопів і сполук, у яких при магнетному впорядкуванні спостерігається інварний ефект. Такі речовини мають кристалічні ґратниці різних типів чи навіть аморфну структуру. Окрім цього, інварні властивості можуть мати не тільки феромагнетики, але й антиферомагнетики.

Стопи Fe–Ni в інварній області концентрацій заліза (в інтервалі від 30 до 45 ат.% Ni [81]) мають ГЦК-ґратницю (γ-фаза) і, окрім інварних особливостей, ще й відзначаються рядом подібних фізичних властивостей. Особливості фізичних властивостей цих стопів пов'язані, насамперед, з антиферомагнетизмом γ-Fe і феромагнетизмом Ni. З іншого боку, області інварних складів системи Fe–Ni розташовуються за підвищених концентрацій заліза поблизу лінії $\gamma \rightarrow \alpha$-перетворення мартенситного типу.

Отже, дослідження інварних аномалій має складатися з безпосереднього вивчення магнетизму стопів перехідних *d*-металів, а аналіза їх просторового атомового впорядкування із врахуванням різних внесків (у тому числі, деформаційно-індукованих ефектів й магнетизму) у міжатомову взаємодію надало б роздобутому знанню про природу інварного ефекту адекватний характер.

Як уже зазначалося у вступі, не зважаючи на те, що взаємний вплив магнетизму і атомового далекого порядку стопів є вірогідно встановленим експериментально, через властиву комплексність проблеми теоретичні аналізи зазвичай провадилися з іґноруванням одного або другого ефекту. Однак, це є незадовільним наближен-

ням. Вже давно в ряді досліджень (див., наприклад, [83–90]) було показано, що в стопах з двома магнетними компонентами взаємозв'язок обох явищ може призвести до результатів, повністю відмінних від тих, які передбачені теоріями (наприклад, Ізінґового типу), що враховують лише один з ефектів.

Через це слід аналізувати одночасно атомове й магнетне впорядкування і, як перший крок, хоча б навіть в простому наближенні (середнього або ефективного) самоузгодженого поля. При цьому міжатомову взаємодію можна припускати ефективно парною, що складається з короткодіючих «прямих» (зокрема, «електрохемічного» і магнетного) та далекосяжних непрямих (наприклад, деформаційно-індукованого) внесків. Саме таким чином можна детально розглядати вплив магнетизму на температуру фазового перетворення «просторовий лад–безлад» і, навпаки, вплив «хемічного» порядку на температуру Кюрі. Тоді можна розрахувати температурно-концентраційну залежність поєднаних параметрів магнетного і атомового далеких порядків для стопів, що впорядковуються за надструктурними типами $L1_0$ (FeNi) та $L1_2$ (Ni_3Fe, Fe_3Ni(?)) на основі ГЦК-ґратниці. Наступним кроком має бути врахування в статистично-термодинамічній аналізі близьких (і далеких) кореляційних ефектів у взаємному просторовому розташуванні йонів компонентів-носіїв спінів, що може суттєво модифікувати результати в основному поблизу точок фазових переходів, а також урахування температурно-концентраційної залежности енергетичних параметрів вищезазначених міжатомових взаємодій. Крім того, на кінцевій стадії дослідження такого роду треба буде зіставити вільні енергії (Ґіббсові термодинамічні потенціяли) конкуруючих фаз зазначених надструктурних типів. Втім, це і є предметом даної роботи.

3.1. Спонтанна намагнетованість

Основними параметрами, що характеризують феромагнетний стан, є спонтанна намагнетованість $\mathbf{M}_0$ при $T = 0$ K та температура Кюрі T_C. Для інварних Fe–Ni-стопів величини M_0 і T_C швидко зменшуються зі збільшенням концентрації Fe (див., наприклад, [91–93]). Характер залежности спонтанної намагнетованости M_0 від складу γ-Fe–Ni подано на рис. 3.1 [81, 87, 91] (див. і [94]).

В області 0–50 ат.% Fe величина $M_0(c_{\mathrm{Fe}}) \propto \bar{\mu}\,(c_{\mathrm{Fe}})$ майже лінійно залежить від відносної атомової концентрації $c_{\mathrm{Fe}} = N^{\mathrm{Fe}}/N$ у ГЦК-ґратниці стопу γ-Fe–Ni із загальним числом вузлів $N = N^{\mathrm{Fe}} + N^{\mathrm{Ni}}$. Значення середнього магнетного моменту $\bar{\mu}$ (на вузол) стопу у вказаній області концентрацій пов'язане зі значеннями власне атомових магнетних моментів μ_{Fe} і μ_{Ni} Fe й Ni простим співвідношенням:

$$\bar{\mu} \cong c_{\mathrm{Fe}}\mu_{\mathrm{Fe}} + (1 - c_{\mathrm{Fe}})\mu_{\mathrm{Ni}}, \qquad (3.1.1)$$

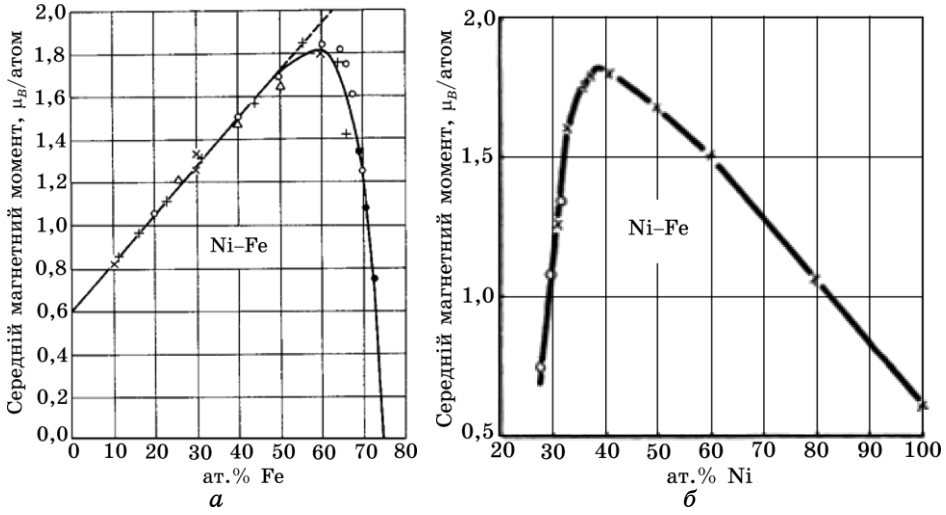


Рис. 3.1. Концентраційна залежність середнього «атомового» магнетного моменту (в перерахунку на один вузол) для стопів ГЦК-Ni–Fe при $T \approx 0$ К: (*а*) × — [95], + — [96], ○ — [91], △ — [97], ● — [98]; (*б*) × — [98], × — [91].

де μ_{Fe} і μ_{Ni} є майже сталими величинами, які не залежать від $c_{Fe} \in [0, 0{,}5)$. Наближення (3.1.1) можна інтерпретувати у принципово різні способи. Один з них базується на моделю льокалізованих атомових магнетних моментів, інший — на зонній теорії.

Якщо виходити із уявлень про льокалізовані моменти, тоді вираз (3.1.1) відповідає адитивній сумі магнетних моментів атомів заліза й ніклю. Дослідження магнетних та електричних формфакторів перехідних *d*-металів показали, що електронну структуру багатьох з них можна наближено розглядати як складену з майже однорідно розподілених у просторі *s*-електронів та льокалізованих коло вузлів кристалічної ґратниці *d*-електронів. Взагалі-то багато експериментальних результатів вказують на те, що в кристалах перехідних металів групи заліза стани 3*d*-електронів зберігають основні риси, притаманні ізольованим атомам. Наприклад, просторові розподіли спінових моментів і густини заряду 3*d*-електронів не істотно відрізняються від розподілів цих характеристик в ізольованих атомах.

За даними невтронографічних мірянь магнетного дифузного розсіяння у феромагнетних стопах γ-Fe–Ni показано, що поза інварною областю льокальні магнетні моменти ніклю (й заліза) мають значення, які слабко залежать (зменшуючись) від зростаючої концентрації заліза у стопі [95, 97, 99–103] (рис. 3.2). Величини μ_{Fe} й μ_{Ni} близькі до $2{,}8\mu_B$ і $0{,}6\mu_B$ відповідно ($\mu_B \approx 9{,}2742 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл — Борів магнетон) [95, 97, 101, 102, 104]. Ці атомові моменти створюються спінами 3*d*-електронів. Орбітальна частина магнетного моменту

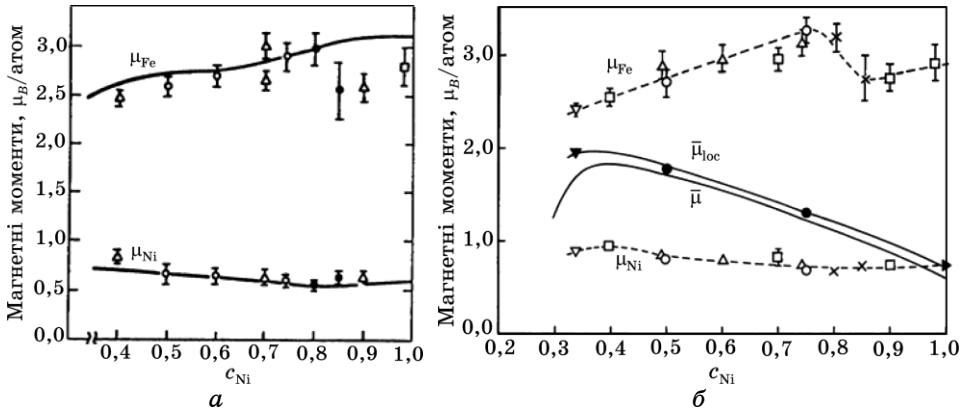


Рис. 3.2. Усереднені атомові магнетні моменти Fe та Ni (екстрапольовані до 0 К) в залежності від концентрації Ni у стопах γ-$Fe_{1-c}Ni_c$. (*а*) суцільні лінії — теоретичні криві [81, 106]; експериментальні результати: ○ — [97], △ — [95], ● — [101], □ — [103]. (*б*) штриховані і суцільні лінії — усереднені криві, причому, $\bar{\mu}_{loc}$ позначає усереднений за (3.1.1) (у відповідності до даних про μ_{Fe} і μ_{Ni}) середній атомовий магнетний момент, а $\bar{\mu}$ позначає середній магнетний момент на вузол, оцінений з мірянь намагнетованости; експериментальні результати: ○ — [100], △ — [97], □ — [102], ▽, ● — [106].

атома заліза у γ-Fe–Ni згідно з [105] приблизно дорівнює $0{,}1\mu_B$. Електрони провідности у цих стопах слабко намагнетовані у протилежний бік до напрямку магнетування 3*d*-електронів. Для стопу FeNi неґативне магнетування 4*s*-електронів дорівнює $-0{,}17\pm0{,}1\mu_B$ на атом [102, 104]. Аналогічну роль 4*s*-електрони відіграють у спонтанній намагнетованості чистого ніклю [81].

Малість величин спінової і орбітальної поляризацій ковалентних 3*d*-електронів пояснює невеликий відхил від цілочисловости (у магнетонах Бора μ_B), — дробовість, — магнетних моментів Ni й Fe.

У зонній теорії феромагнетизму вираз (3.3.1) часто інтерпретується, виходячи з так званого моделю «цупкої зони». У цім моделю припускається, що при розчиненні заліза у ніклі змінюється лише ступінь заповнення електронами зон ніклю. Властивості самих зон залишаються незмінними.

Як видно з рис. 3.1 та 3.2, *б*, при збільшенні вмісту заліза більш ніж 60% спонтанна намагнетованість стопів γ-Fe–Ni виразно зменшується. Цей ефект має фундаментальне значення для інтерпретації фізичних властивостей інварних стопів і пов'язаний із залежністю атомового магнетного моменту $\bar{\mu}_{Fe}$ від температурозалежного вигляду льокального оточення атомів заліза у ґратниці стопу (і, зокрема, від складу останнього), що може призвести до зміни абсолютного значення μ_{Fe} або змінити орієнтацію $\bar{\mu}_{Fe}$ відносно спонтанної намагнетованости [107].

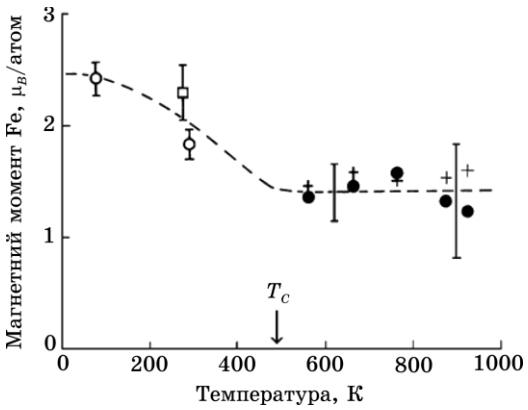


Рис. 3.3. Температурна залежність атомового магнетного моменту Fe в стопі γ-$Fe_{0,65}Ni_{0,35}$, виміряна за допомогою парамагнетного невтронного розсіяння з вилученням фононної частки [106] за рахунок фононного розсіяння від Ni (+) і екстраполяцією на нульовий вектор розсіяння (●). □ і ○ — інші значення для μ_{Fe} з даних мірянь дифузного розсіяння невтронів і магнетного формфактору відповідно [106].

З іншого боку, у літературі є різні пояснення зазначеного ефекту виразного зменшення спонтанної намагнетованости [81]. Кожне з них фактично є певним модельом, який має метою описати інварні особливості стопів γ-Fe–Ni.

Зазначимо, що приблизно лінійна залежність спонтанної намагнетованости стопів від їх складу представляє досить загальну рису для перехідних d-металів. Вона ілюструється відомою кривою Слетера–Полінґа [81]: для багатьох перехідних d-металів, що мають ГЦК- й ОЦК-ґратниці, залежність середнього атомового моменту $\bar{\mu}$ від значення n_{s+d}, — числа зовнішніх s- і d-електронів, що припадають на один атом стопу, — описується двома прямими лініями, які й утворюють криву Слетера–Полінґа.

У випадку ж інварних Fe–Ni-стопів залежність $\bar{\mu}(n_{s+d})$ явно не відповідає кривій Слетера–Полінґа. Відхил від цієї кривої маємо й для деяких інших стопів. (Але невідповідність $\bar{\mu}(n_{s+d})$ кривій Слетера–Полінґа не є необхідною умовою виникнення інварних властивостей.)

Також зазначимо, що індивідуальний льокальний момент спадає з підвищенням температури, й важливо знати, чи зберігається він у парамагнетнім стані стопу γ-Fe–Ni? За наявними даними [81, 106], одержаними різними методами (розсіяння невтронів, фононів), середній атомовий магнетний момент заліза, наприклад, у стопі γ-$Fe_{0,65}Ni_{0,35}$ істотно зменшується (від $\cong 2{,}3\mu_B$) при переході від феромагнетного до парамагнетного стану і продовжує утримуватися на рівні $\cong 1{,}4\mu_B$ навіть вище за температуру Кюрі (рис. 3.3).

3.2. Температура Кюрі

Для інварних стопів Fe–Ni поняття «точка Кюрі» T_C не має такого ясного сенсу, як для чистих феромагнетних металів. Спонтанна намагнетованість $\mathbf{M}_s$ (в областях її малих значень) для стопів Fe–Ni інварного складу, як функція температури, повільно зменшується із збільшенням T. В принципі, такій залежності $\mathbf{M}_s(T)$ не можна зіставити певне значення T_C. Однак саме температура Кюрі є важливою фізичною величиною, яка часто фіґурує в теоретичних моделях інварних стопів.

Температура Кюрі інварних стопів виразно зменшується із збільшенням концентрації заліза [91, 115–121]. Залежність $T_C(c_{\text{Fe}})$ для γ-Fe–Ni представлено в табл. 3.1 і на рис. 3.4, *а*, *б* [81, 115]; на рис. 3.4, *б* також наведено середні магнетні моменти (в перерахунку на вузол) у ГЦК- і ОЦК-фазі Fe–Ni, як функції концентрації, та межі інварної области і перетворень у австеніт й мартенсит.

Граничну поведінку температури Кюрі при збільшенні c_{Fe} не можна встановити прямими експериментами, тому що за великих концентрацій Fe має місце явище γ→α-перетворення мартенситного типу в області низьких температур. При цьому температура початку мартенситного перетворення M_{s} виявляється вищою за температуру Кюрі T_C. (Зазначимо, що Кюрійова температура T_C α→β-переходу чистого ОЦК-Fe з феромагнетного у парамагнетний стан становить 1042 К за нормальних умов [122].)

Однак якісні висновки стосовно граничної поведінки $T_C(c_{\text{Fe}})$ можна зробити на основі непрямих мірянь, штучно зберігаючи γ-фазу стопів з великим вмістом Fe у метастабільнім стані за низьких температур. Такий метастабільний стан можна одержати, використовуючи малі частинки, тонкі плівки чи шляхом леґування третім елементом [81]. Дослідження, виконані за такими методами, показали, що із збільшенням вмісту заліза температура Кюрі стопів γ-

ТАБЛИЦЯ 3.1. Температура Кюрі для γ-Fe–Ni.

Джерело даних	Вміст Fe, ат.%	T_C, К	Джерело даних	Вміст Fe, ат.%	T_C, К
[108]	25	880	[112]	62,6	553
[109, 110]	46,5	830	[109]	63,2	529
[111]	50	800	[112]	64,4	493
[112]	50,2	768	[112]	65,8	473
[112]	52,9	738	[113]	68,1	433
[112]	55,9	708	[108]	75	270
[112]	58,8	628	[114] (вільні плівки)	76	0
[112]	60	625	[114] (зв'язані плівки)	81	0
[112]	60,7	623	[108] (екстраполяція [111])	85	0

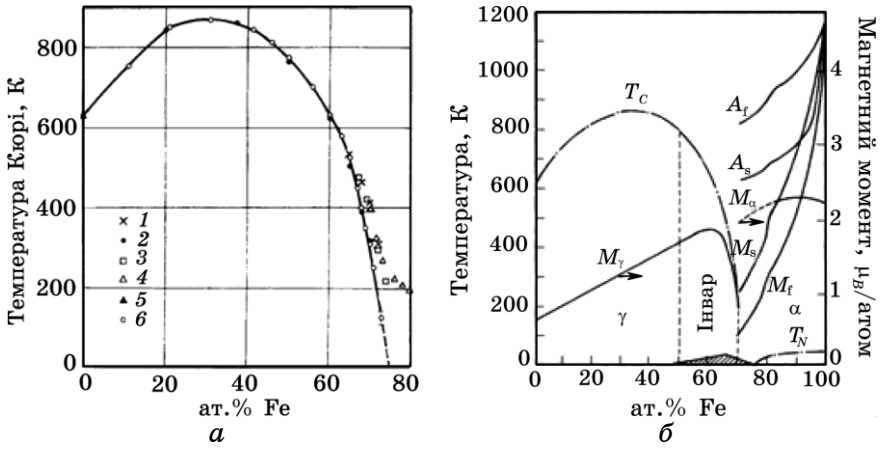


Рис. 3.4. Концентраційна залежність температури Кюрі T_C ГЦК-Fe–Ni (*а*, *б*), де дані *1* (×) належать [118], *2* (●) — [91], *3* (□) — [116], *4* (△) — [120], *5* (▲) — [121], *6* (○) — [115], і властивих середніх намагнетованостей M_γ і M_α (в перерахунку на вузол) ГЦК- й ОЦК-Fe–Ni (*б*) [91, 124–127]. На рисунку 3.4, *б* заштрихована ділянка відповідає змішано-магнетній фазі з неколінеарною конфіґурацією спінів [128]; вертикальні пунктирні лінії позначають інварну ділянку, а суцільні криві — перетворення у австеніт (A_s, A_f) через нагрів й у мартенсит (M_s, M_f) через охолодження (індекси s і f позначають початок і кінець перетворення); діяграма також містить концентраційнозалежну Неєлеву температуру ($\leq T_N = 67\pm2$ К) штучно стабілізованої γ-фази стопу Fe–Ni, збагаченого на Fe [124, 129, 130].

Fe–Ni падає до 0 К поблизу значення c_{Fe}, що приблизно дорівнює 0,74 [94]. При подальшому зменшенні вмісту ніклю ці стопи стають антиферомагнетиками за низьких температур. Їхня температура Неєля T_N зростає із зменшенням вмісту ніклю, поступово наближаючись до значення точки Неєля чистого γ-Fe, що дорівнює 67 К [81, 123] (за іншими відомостями — 8 К).

Спробу оцінити залежності температур Кюрі та Неєля стопів γ-Fe–Ni від їх складу за допомогою співвідношення типу формули Кюрі–Вейсса

$$\chi \cong \nu\mu_{\text{eff}}^2 / [3k_B(T - T_p)] \ (\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \cong 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B) \quad (3.2.1)$$

для парамагнетної сприйнятливости (з «парамагнетною точкою Кюрі» T_p) було зроблено в ряді робіт, зокрема, в [131, 132]; тут k_B — Больцманнова стала, ν — число атомів в одиниці об'єму, J і s — квантові числа, які характеризують повний механічний момент та власний спіновий момент атому відповідно, g — фактор Лянде, тобто магнетомеханічне відношення, що приблизно дорівнює 2, а $J = s$ у випадку, коли магнетний момент атому створю-

ється виключно спінами електронів його оболонки, наприклад, для йонів перехідних металів у внутришньокристалічнім полі, що «виключає» їх орбітальний момент завдяки намаганню взаємодіючих магнетних моментів орієнтуватися вздовж кристалографічних осей — ефект «магнетної анізотропії» [133, 134]. (Малість величин спінової та орбітальної поляризацій ковалентних $3d$-електронів дозволяє пояснити й невеликий відхил ($\cong 0{,}1$) фактору спектроскопічного розщеплення g від чисто спінового значення $g = 2$ [81].) Міряння виконувалися за високих температур аби виключити виникнення $\gamma \to \alpha$-перетворення мартенситного типу при великих концентраціях заліза. Однак, одержані такою методою результати не відображають справжніх залежностей $T_C(c_{\mathrm{Fe}})$ і $T_N(c_{\mathrm{Fe}})$, оскільки парамагнетна сприйнятливість стопів на основі γ-Fe не підлягає закону Кюрі–Вейсса.

Як відомо, загальний характер температурної залежности спонтанної намагнетованости $M_s = M_s(T)$ звичайного однокомпонентного феромагнетика доволі добре описується Бріллюеновою функцією $\mathcal{B}_s = \mathcal{B}_s(y)$ (див., наприклад, [133, 134]). У наближенні «молекулярного поля» Вейссового типу теорії залежність його відносної намагнетованости $\sigma = M_s/M_0$ від зведеної температури $\tau = T/T_C$ визначається співвідношенням

$$\sigma = \mathcal{B}_s\left(\frac{3s}{s+1}\frac{\sigma}{T/T_C}\right), \qquad (3.2.2)$$

де s — квантове число власного (спінового) моменту кількости руху атома, що за прийнятим припущенням складає його повний момент кількости руху (тут $M_0 = g\mu_B s$ — намагнетованість насичення в перерахунку на вузол). Вираз (3.2.2) представляє у теорії «молекулярного поля» так званий «закон відповідних станів». Згідно з цим «законом» залежність $\sigma(\tau)$ для всіх феромагнетиків з однаковими квантовими числами s має однаковий вигляд. Для феромагнетних металів Fe, Ni та Co має місце узгодженість між залежністю $M_s(T)/M_0$ та Бріллюеновою функцією $\mathcal{B}_s(y)$.

Однак для інварних стопів «закон відповідних станів» не виконується [91, 135–137]. Великий відхил експериментальної залежности $M_s(T)/M_0$ від «закону відповідних станів» є однією з особливостей інварних Fe–Ni-стопів. Для неінварних стопів Fe–Ni ця невідповідність є незначною [91].

Процес відпалювання стопу може призводити до зміни температури Кюрі [138]. Fe–30,6 ат.% Ni, загартований від 750°C, відпалювався за різних (нижчих) температур. Спостерігалося підвищення температури Кюрі більш ніж на 20°C при різних температурах відпалу аж до 340°C [138]. Зміна температури Кюрі була подібною до тієї, що спостерігалася в металічних стеклах, і пояс-

нювалася атомовим перерозподілом зі зміною близького порядку. Енергія активації такого процесу становила 1,5 еВ; це означає, що головним релаксаційним механізмом був рух атомів за участи загартованих вакансій [138].

При $T < 400$°C для «протидії» мартенситному перетворенню ГЦК-Fe–Ni в ОЦК-Fe–Ni застосовують не лише випромінення електронів (див., наприклад, [139]), а і механічний вплив; зокрема, зразок піддають прокатуванню (вальцюванню), як це робилося, наприклад, в роботах [140–142] (див. також бібліографію в них). Тоді стоп Fe–Ni розпадається на дві ГЦК-фази: феромагнетну (збагачену Ni) й антиферомагнетну (збагачену Fe) [142] (про гетерогенізацію інварних стопів див. нижче). Фаза $Fe_{76}Ni_{24}$, парамагнетна за кімнатної температури, зазнає антиферомагнетного впорядкування при 40 К — (Неєлевій) температурі переходу парамагнетик–антиферомагнетик за даними [142]. Вміст Ni в феромагнетній ГЦК-фазі збільшується зі збільшенням його початкового вмісту (тобто вмісту до механічної обробки); зокрема, він становить 16% і 35% в цій фазі при вмістах 24% і 27% у вихідних стопах відповідно та відіграє важливу роль у стабілізації цих стопів щодо мартенситного перетворення [142].

3.3. Концентраційні неоднорідності

У багатьох статтях робиться висновок про те, що структурні неоднорідності, яких виявлено у Fe–Ni-стопах (див. бібліографію в [81]), виникають через появу в них частково або повністю атомовпорядкованих мікрообластей. Так, Шлоссер [143, 144] припустив, що інварні стопи Fe–Ni розшаровуються на мікрообласті двох типів, що мають два різних склади. Області одного типу заповнені γ-фазою заліза. Атоми Fe у цій фазі мають малий атомовий магнетний момент. Області іншого типу складаються з атомововпорядкованого стопу типу Ni_3Fe. За Шлоссером, особливості інварних властивостей визначаються магнетним станом атомів Fe, що знаходяться у прошарку між цими різнорідними областями.

Слід зазначити, однак, що важко обґрунтувати припущення про те, що в інварних Fe–Ni-стопах, які не піддавалися спеціяльній термообробці, існує двофазова структура, в якій одна фаза знаходиться в атомововпорядкованім стані [81]. Як показав експеримент, інварні властивості зберігаються у цих стопах, якщо вони зазнали швидкого гартування від високих температур. В зв'язку з цим більш ймовірно, що в таких стопах спостерігатиметься лише тенденція до виникнення двофазового стану. Але можливість такого процесу, що призводить до поділу інварного стопу Fe–Ni на області, складені з γ-Fe та γ-Fe–Ni із збільшеним вмістом Ni, підтверджено розрахунками в [145]. Крім того, тен-

денцію до виникнення двохфазового стану в інварних Fe–Ni-стопах за високих температур виявлено й у роботах [146, 147].

Висновок про наявність в інварних Fe–Ni-стопах близького порядку типу Ni_3Fe було зроблено на основі невтронографічних досліджень та, крім того, деяких інших метод (див. [148–154] і бібліографію в [81]). Наявність в інварних Fe–Ni-стопах близького порядку, що відповідає впорядкованому еквіатомовому складу FeNi, виявлено, зокрема, у роботах [155, 156] (див. також [81]). Хауш та Варлімонт [157, 158] на основі своїх досліджень інварних Fe–Ni-стопів методою електронної мікроскопії зробили висновок про можливість виникнення в цих стопах областей «преципітатів» впорядкованих фаз типу Fe_3Ni та FeNi. Присутність близького порядку типу Fe_3Ni також зазначалася у роботах [155, 159–161] та ін. (див. [81]). Однак, можливість виникнення такої фази не є остаточно експериментально встановленим фактом [162–164].

3.4. Температура (Курнакова) фазового перетворення типу безлад–лад і атомовий порядок

Основною (над)структурою, що виникає в стопі γ-Fe–Ni, є (над)структура типу $L1_2$ (зі стехіометрією Ni_3Fe), яка розповсюджується на широкий концентраційний інтервал, що охоплює стопи пермалойної та інварної областей фазової діяграми (див. табл. 3.2 і рис. 3.5). Цікаво, що інша надструктура типу $L1_0$ зі стехіометрією FeNi, одержана після опромінення, має температуру фазового перетворення безлад–лад (T_K), нижчу майже на 130 К, ніж відповідна температура для виникнення надструктури типу $L1_2$ зі стехіометрією Ni_3Fe (а їх концентраційні залежності подібні до наведених у [151]).

Для інварної області (зразки 5–8 в табл. 3.2) значення T_K одержано лінійною екстраполяцією даних [151] і тому вони є «віртуальними», оскільки границя існування далекого порядку типу Ni_3Fe перетинає межу двофазової γ+α-області поблизу 40% Ni.

Температурні залежності рівноважного параметра далекого порядку для (над)структури типу Ni_3Fe свідчать, що перехід безлад–лад здійснюється як фазовий перехід першого роду. При цьому за-

ТАБЛИЦЯ 3.2. Температура (Курнакова) T_K фазового перетворення типу лад–безлад стопів γ-Fe–Ni [150].

Номер зразка	Вміст Fe, ат.%	T_K, К	Номер зразка	Вміст Fe, ат.%	T_K, К
1	19,2	753	5	60,0	693
2	25,0	773	6	65,0	683
3	43,8	728	7	67,8	678
4	50,0	713	8	70,0	673

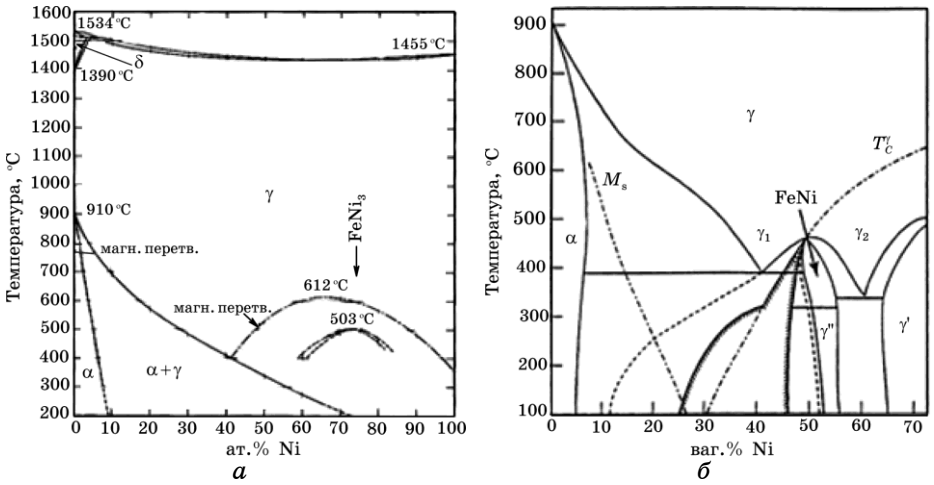


Рис. 3.5. Експериментальна (*а*) [125] й теоретична (*б*) [165, 166] фазові діяграми Fe–Ni.

лежність параметра далекого порядку від температури подібна для різних складів, а ріжниця між максимальним та мінімальним значеннями рівноважного параметра далекого порядку зменшується відповідно до відхилу складу від стехіометрії (принаймні за невисоких температур; в наступному розділі буде показано, що за високих температур рівноважний параметер далекого порядку в нестехіометричнім Ni–Fe може бути вищим, аніж в стехіометричнім стопі). За температурною залежністю рівноважного параметра далекого порядку (рис. 3.6, *а*) можна визначити точки T_K для (над)структур типу Ni_3Fe і, таким чином, побудувати концентраційну залежність $T_K(c_{Ni})$.

Одержані чисельно та експериментальні залежності від концентрації температури (Курнакова) фазового перетворення типу лад–безлад поряд з температурою Кюрі для стопу ГЦК-Fe–Ni зображено на рис. 3.6, *б*.

Із невтронограм стопів, що зазнали тривалого ступінчатого відпалу, встановлено, що за (невисоких температур) рівноважний параметер далекого порядку майже лінійно зменшується при відхилі складів від стехіометрії Ni_3Fe. Концентраційна залежність розмірів d антифазних доменів впорядкування також має різкий максимум (> 300 Å) біля стехіометрії Ni_3Fe, але при $c_{Ni} < 60\%$ величини d лежать в межах від 10 Å до 20 Å. Концентраційні залежності параметра далекого порядку та розмірів антифазних доменів свідчать, що при $T \geq 673$ К в системі виникає єдина надструктура типу Ni_3Fe.

Пошуки далекого порядку надструктурного типу FeNi після відпалу загартованих зразків впродовж 6000 годин не дали позитивних результатів, а відпал зразка зі складом майже Fe_3Ni при 798 К

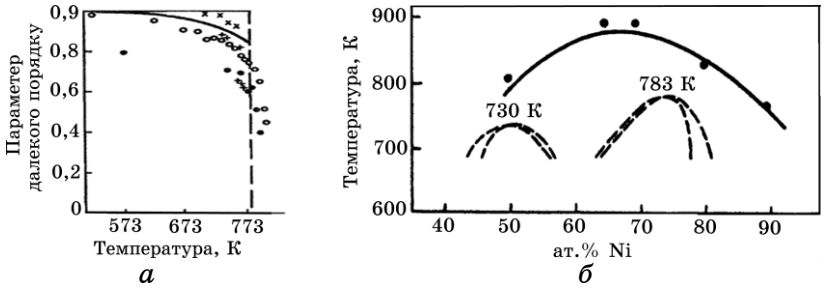


Рис. 3.6. Залежності параметра далекого порядку типу Ni_3Fe від температури (*а*) та температур Курнакова (пунктирні криві) й Кюрі (суцільна крива) від складу ГЦК-Fe–Ni (*б*). Кружечки й хрестики — експериментальні точки (для *а* з [16, 167], для *б* з [133]), а криві чисельно розраховано [149] методою варіяції кластерів.

впродовж 120 годин призвів до виникнення близького порядку, тип якого не ідентифіковано однозначно [148]. Вище T_K, як границі, є близький порядок, що зберігся у стопах, загартованих від 1273 К.

3.5. Енергетичні параметри міжатомової взаємодії за експериментальними даними

Залежність так званої енергії «впорядкування» («змішання») w_Z атомів у парах Fe–Fe, Ni–Ni, Fe–Ni від номера координаційної сфери Z за різних температур відпалу ГЦК-Ni–Fe наведено на рис. 3.7, *а*.

Розрахунок енергій w_Z в межах трьох ($Z = 1, 2, 3$) координаційних сфер з експериментальних значень [148] параметрів близького порядку α_Z типу Ni_3Fe (див. рис. 3.7, *б*) за наближеною теорією Кавлі свідчить про те, що $|w_Z|$ мають немонотонний характер. Концентраційні залежності відношень $|w_2/w_1|$ та $|w_3/w_1|$ є повільно зростаючими зі зменшенням c_{Ni} від 75%, проте для системи Fe–Ni їх неможливо коректно пов'язати з виникненням (над)структур типу FeNi та Fe_3Ni тому, що перша спостерігається тільки після опромінення зразків нижче 593 К, а друга лише припускається при $T < 673$ К.

За значеннями w_Z автором [148] побудовано енергію парної взаємодії в залежності від міжатомової відстані, яка властива, принаймні, до четвертої координаційної сфери і має осцилівний характер.

Інтерпретація інварних особливостей, що ґрунтується на антиферомагнетизмі γ-Fe, припускає [81], що для цих стопів обмінний інтеґрал J_{FeFe} між сусідніми атомами Fe є «від'ємною»* величиною.

---

* З урахуванням майже загальноприйнятого означення знаків інтеґралів $J_{\alpha\alpha'}(r_Z)$ (яке, однак, не відповідає дійсній енергетиці антиферомагнетної взаємодії протилежно напрямлених спінів; див. розд. 4.1, 4.2).

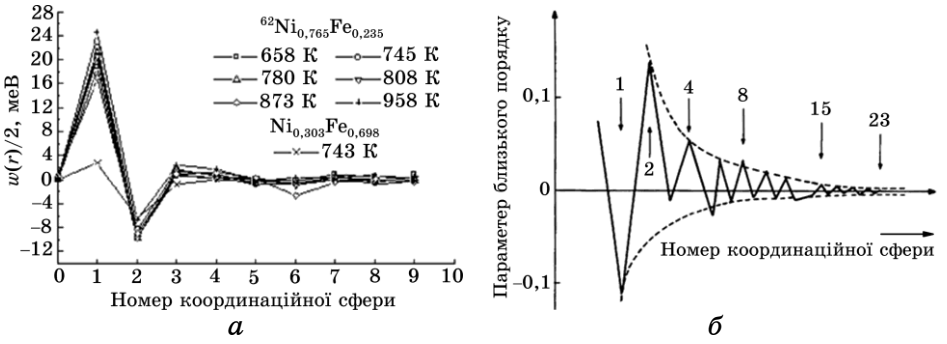


Рис. 3.7. Значення енергії «змішання» (*а*) за різних температур відпалу ГЦК-Ni–Fe (з припущенням $w_{Z=0} = w(0) = 0$ та без врахування ефектів, пов'язаних з різними розмірами атомів Ni і Fe) і параметра близького порядку (*б*) для ГЦК-Ni_3Fe при $T > T_K$ [154] (див. табл. 3.2) в різних координаційних сферах (див. працю [25] та бібліографію в ній).

Інтеґрали обмінного взаємочину сусідніх атомів у парах типу Ni–Ni та Ni–Fe вважаються «позитивними»; взаємодія між цими атомами сприяє збереженню феромагнетизму в інварних стопах. Але взаємодія між атомами Fe створює передумови для виникнення антиферомагнетного порядку. У цім моделю інварна область складів стопів Fe–Ni відповідає достатньо великим концентраціям атомів заліза, за яких стає вагомим «від'ємний» інтеґрал обмінного взаємочину між моментами цих атомів. Внаслідок такого взаємочину спонтанна намагнетованість стопу не є простою сумою паралельно орієнтованих магнетних моментів усіх атомів.

Такий підхід до інварної проблеми дає просте пояснення аномальної залежности спонтанної намагнетованости $\mathbf{M}_0(c_{Fe})$ інварних Fe–Ni-стопів при $T = 0$ К. Зі збільшенням концентрації заліза c_{Fe} величина M_0 для цих стопів швидко зменшується внаслідок зміни напрямку магнетних моментів у частини атомів заліза під дією зазначеного «від'ємного» (див. виноску на с. 30) обмінного взаємочину. Крім того, цей модель припускає можливість виникнення значних змін спонтанної намагнетованости інварного стопу за низьких температур або під дією магнетного поля чи тиску.

Таким чином, в описанім моделю інварні властивості виникають як результат конкуренції антифero- та феромагнетних взаємодій атомових моментів поблизу «критичної» концентрації заліза. Так, за даними [168] про розсіяння невтронів на спінових хвилях оцінені у наближенні найближчих сусідів (на відстані r_1) обмінні інтеґрали для стопів γ-Fe–Ni дорівнюють: $J_{NiNi}(r_1) = 52 \pm 3$ меВ, $J_{FeNi}(r_1) = 39 \pm 5$ меВ, $J_{FeFe}(r_1) = -9 \pm 2{,}6$ меВ (стосовно їхніх знаків див. виноску на с. 30). Експериментальні оцінювання параметрів обмінної взаємодії у стопах γ-Fe–Ni за допомогою малокутового розсіяння невтронів,

ТАБЛИЦЯ 3.3. Обмінні інтеґрали для стопів γ-Fe–Ni (стосовно їхніх знаків див. виноску на с. 30).

c_{Ni}	$J_{NiNi}(r_1)$, меВ	$J_{FeNi}(r_1)$, меВ	$J_{FeFe}(r_1)$, меВ	Посилання
[0, 1]	52±3	39±5	–9±2,6	[168]
[0, 1]	35	24	–1,73	[181]
[0, 1]	60	31	–2,16	[182]
[0, 1]	$J_{NiNi}(r_1)$	$0{,}93J_{NiNi}(r_1)$	$-0{,}05J_{NiNi}(r_1)$	[86]
[0, 1]	57	34	–6	[183] (вільні плівки, масивні зразки)
≅ 0,250	22	22	–5	[108]
≅ 0,325	66±13	0	9,2±1,8	[114] (зв'язані плівки)
≅ 0,500	30	30	–4	[184]
≅ 0,500	22	42	–5	[108]
≅ 0,750	22	45	–5	[108]
≅ 0,800	58,5	2,55	–23,3	[184]
≅ 1,000	16,7			[112]
≅ 1,000	17,5			[112]
≅ 1,000	22			[108]

непружнього розсіяння невтронів, спін-хвильового резонансу, мірянь температури Кюрі та спонтанної намагнетованости при низьких температурах дають значення, що істотним чином не збігаються між собою (див. табл. 3.3); це є наслідком використання різних напівфеноменологічних моделів для оцінювання таких параметрів.

Спроби конкретизувати цей модель врахуванням статистичних флюктуацій складу інварних стопів робилися Сидоровим, Дорошенком, Меншиковим й іншими авторами [86, 87, 115, 183, 169–180].

Услід роботі [115] введемо деякі поняття, що застосуємо у подальшому викладі, беручи до уваги наявність магнетної взаємодії між атомами заміщення обох сортів у залізоніклевих ГЦК-стопах.

Щоб врахувати також атомове впорядкування запишемо вираз для обмінної енергії атомів сорту 1 (ніклю) та сорту 2 (заліза) як добуток їхнього магнетного моменту на відповідну величину ефективного «молекулярного поля», що створюється іншими атомами сорту 1 та 2, які знаходяться у найближчому оточенні перших:

$$E_1 = -g\mu_B s_1(\mathcal{H}_{11}P_{11} + \mathcal{H}_{12}P_{12}), \quad E_2 = -g\mu_B s_2(\mathcal{H}_{22}P_{22} + \mathcal{H}_{21}P_{21}),$$

де g — фактор Лянде, μ_B — Борів магнетон, s_1 та s_2 — атомові спіни ніклю та заліза, $\mathcal{H}_{11}$, $\mathcal{H}_{12}$ і $\mathcal{H}_{21}$, $\mathcal{H}_{22}$ — ефективні «молекулярні поля» [134], що створюються найближчими сусідами в місцях розташування атомів сорту 1 та 2 відповідно.

Ймовірності P_{11}, P_{12} та P_{21} виражаються через ймовірність P_{22}, що

у загальному випадку для стопу з атомовим порядком дорівнює

$$P_{22} = c_2 - \frac{\gamma^2\eta^2}{9c_2} + \frac{\varepsilon_{22}}{c_2}$$

для впорядкування за типом Ni_3Fe, причому,

$$\gamma = c_2\frac{1-\nu}{\nu} \text{ та } \gamma = 1 - c_2$$

для $c_2 \le 1/4 = \nu$ і $c_2 > 1/4$ відповідно; для впорядкування за типом NiFe

$$P_{22} = c_2 - \frac{\gamma^2\eta^2}{3c_2} + \frac{\varepsilon_{22}}{c_2},$$

де $\nu = 1/2$. Тут ε_{22} та η — параметри, що характеризують близький (кореляцію) та далекий порядки у розташуванні атомів відповідно.

За допомогою запису σ_1 і σ_2 (відносних намагнетованостей Ni й Fe відповідно) через Бріллюенові функції:

$$\sigma_1 = \mathscr{B}_1\left(\frac{E_1}{k_BT}\right), \quad \sigma_2 = \mathscr{B}_2\left(\frac{E_2}{k_BT}\right),$$

застосування високотемпературного розвинення їх у ряд та обмеження в ньому першим членом, що справедливо поблизу точки Кюрі стопу, для неї після перетворів у роботах [115, 169] одержано:

$$\frac{T_{C_{\text{alloy}}}}{T_{C_{\text{Ni}}}} = \frac{1}{2}P_{11}a_1 + \frac{(s_2+1)s_2}{(s_1+1)s_1}\frac{J_{22}}{J_{11}}P_{22}a_2 +$$

$$+\sqrt{\left(P_{11}a_1 + \frac{(s_2+1)s_2}{(s_1+1)s_1}\frac{J_{22}}{J_{11}}P_{22}a_2\right)^2 + 4\left(\frac{J_{12}}{J_{11}}\right)^2\frac{(s_2+1)s_2}{(s_1+1)s_1}P_{12}P_{21}a_1a_2},$$

де вигляд температурної й концентраційної залежностей параметрів a_1 та a_2 (навіть у наближенні взаємодії найближчих сусідів) визначається конкретним статистично-термодинамічним моделью, що застосовується у аналізі взаємного впливу магнетного й атомового порядків.

Як стверджується в [115], навіть наближена теорія так званого «молекулярного поля» в таких термінах дозволяє у достатньо задовільній формі описати концентраційну залежність температури Кюрі Fe–Ni-стопів, котра спостерігається експериментально: навіть така теорія пояснює вплив атомового порядку на точку Кюрі.

Вплив атомового впорядкування на магнетне розглядався також у деяких інших роботах [83–89, 13, 185, 186] і, зокрема, для стопів в умовах пластичної деформації [187].

3.6. Взаємочин магнетного й атомового порядків

Взаємовплив магнетних взаємодій атомів та їх «електрохемічних» взаємодій є добре відомим і давно встановленим фактом, який часто спостерігався в експериментах [188–192]. Специфіку взаємозалежности цих ефектів можна змоделювати, припускаючи нульовою одну з (двох) енергій таких взаємодій (чи то магнетної, чи то «електрохемічної»), при цьому зберігаючи ненульовою іншу й спостерігаючи, як це вплине на відповідну температуру фазового перетворення. Нижче й наведено деякі результати [108] таких спостережень для (трьох) стехіометричних складів стопів Fe–Ni.

3.6.1. Врахування міжатомових магнетних взаємодій

Якщо всі енергії магнетних взаємодій атомів дорівнюють нулю, то зрозуміло, що ніякого магнетного впорядкування відбутися не може. З іншого боку, «вимикання» магнетних взаємодій справляє вплив також на типові ефекти «електрохемічної» взаємодії атомів. В таблиці 3.4 (в другому й третьому стовпчиках) наведено температуру (Курнакова) фазового перетворення безлад–лад для трьох стехіометричних фаз без врахування магнетних взаємодій ($J_{\alpha\beta}(r) \equiv 0$) та при їх «вмиканні» ($J_{\alpha\beta}(r) \neq 0$) у стопах Fe–Ni ($\alpha$, β = Ni, Fe). Очевидно, що магнетні взаємодії складають суттєвий внесок у «електрохемічні» ефекти: їх врахування призводить до підвищення температури Курнакова більш, ніж на 60 К для кожного зі стехіометричних складів ГЦК-Fe–Ni (табл. 3.4). Отже, в будь-якому моделю для стопу (зокрема, для Fe–Ni), де (обидва) компоненти є магнетними, слід враховувати магнетні взаємодії атомів (навіть у моделю, що відображає лише атомовий порядок). Саме про це йтиметься у розд. 4.

3.6.2. Врахування «електрохемічних» взаємодій атомів

«Електрохемічна» взаємодія атомів також впливає на «магнетну поведінку» системи, оскільки магнетна міжатомова взаємодія за-

ТАБЛИЦЯ 3.4. Температури Курнакова (T_K) й Кюрі (T_C) для стопів ГЦК-Fe–Ni з врахуванням та без врахування магнетних і «електрохемічних» міжатомових взаємодій відповідно [108].

Склад	T_K, К ($J_{\alpha\beta}(r) \equiv 0$)	T_K, К ($J_{\alpha\beta}(r) \neq 0$)	T_C, К ($w(r) \equiv 0$)	T_C, К ($w(r) \neq 0$)
Ni_3Fe	704	772	835	891
FeNi	527	596	750	805
Fe_3Ni	223	285	310	285

лежить від хемічного складу зразка, що розглядається; саме тому внески всіх трьох обмінних інтеґралів й різняться за величинами й характером. Останні два стовпчики в табл. 3.4 показують, як температура Кюрі залежить від того, враховуються ($w(r) \neq 0$) або ні ($w(r) \equiv 0$) енергії «змішання» «електрохемічних» взаємодій атомів у парах Fe–Fe, Ni–Ni, Fe–Ni. За атомової концентрації Fe у 25% і 50% «вимикання» «електрохемічних» взаємодій призводить до істотного зниження T_C. Це спричинено зменшенням кількости Fe–Ni-зв'язків у неупорядкованім стані, а тому й зниженням величини магнетної ентальпії, оскільки $J_{\mathrm{FeNi}}(r_1)$ зростає в цілому більше, ніж відповідні величини для однакових атомів. Втім за атомової концентрації заліза у 75% $J_{\mathrm{FeNi}}(r_1)$ майже зрівнюється з $J_{\mathrm{NiNi}}(r_1)$, а внесок парної енергії «електрохемічної» взаємодії $W^{\mathrm{FeNi}}(r_1)$ є відносно малим; тому зазначеного вище ефекту зниження температури Кюрі практично не відбувається. Фактичне підвищення в цьому випадку T_C, ймовірно, обумовлене збільшенням кількости зв'язків Ni–Ni.

Таким чином, ефект впливу магнетного (спінового) порядку на атомовий і навпаки слід очікувати суттєвим. Жодним внеском цих двох порядків не можна нехтувати, як і вважати один з них більш важливим за своїм внеском у загальну картину магнетоатомового впорядкування. Стає очевидною необхідність об'єднаного моделю з урахуванням обох порядків — атомового й спінового (див. розд. 4).

3.7. Вплив тиску на магнетні властивості стопу Fe–Ni

Магнетний стан заліза й залізоніклевих стопів та вплив тиску на магнетні характеристики (намагнетованість, магнетні моменти, температуру Кюрі) були предметом обговорення протягом багатьох десятиліть завдяки суперечливим теоретичним і експериментальним результатам (див. [66–69, 113, 193–223] та бібліографію в них).

Першу реальну спробу з'ясувати вплив тиску на температуру Кюрі здійснили Адамс і Ґрін [193] у 1931 р. Вони дослідили (експериментально) декілька феромагнетиків (зокрема, й Fe–Ni), спостерігаючи за магнетною проникністю металів і стопів, й прийшли до помилкового висновку про те, що тиск не впливає на температуру Кюрі (не зміщує її).

Такий же результат було одержано й іншими експериментаторами, хоча вони використовували інші методи, а саме, міряння електричного опору або намагнетованости [195, 196].

Перші близькі до істини результати було одержано у 1954 р. Патріком [197], котрий дослідив ряд феромагнетиків, в тому числі й залізо та нікель, під тиском до 0,8 ГПа. Відтоді для з'ясування впливу тиску на температуру Кюрі було виконано багато експериментів, більшість з яких спочатку обмежувалася тисками до 1 ГПа [198, 199], а пізніше тиски сягали вже 8–9 ГПа [200–205].

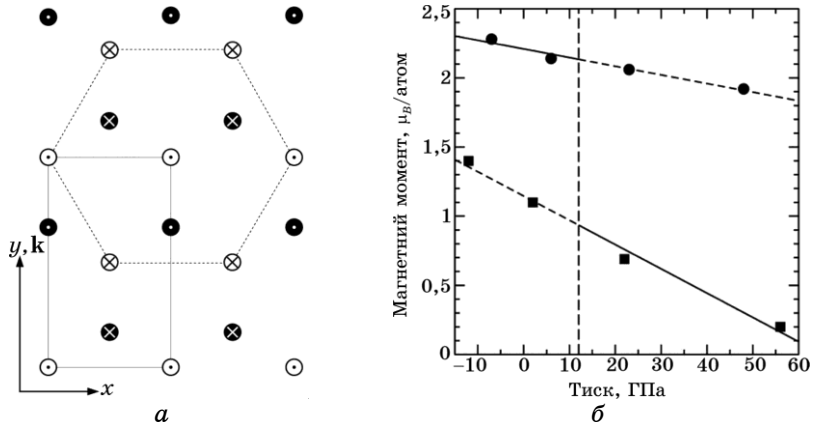
3.7.1. Зміщення точки Кюрі

Розподіл атомів в антиферомагнетнім ГЩП-Fe зображено на рис. 3.8, *а* [69], а на рис. 3,8, *б* наведено теоретично прогнозовану залежність від тиску магнетних моментів ОЦК- й ГЩП-Fe [69].

Температура Кюрі чистого заліза (T_C = 1044 К за нульового тиску [205]) не змінюється зі збільшенням тиску до 1,75 ГПа — границі фазового (мартенситного) перетворення $\alpha \rightarrow \gamma$, яку було одержано в [203, 205] з більшою точністю, аніж у [224–226], завдяки кращим експериментальним засобам (див. рис. 3.9, *а*). Температуру Кюрі чистого ніклю (T_C = 627 К за нульового тиску [205]) було визначено [202, 205] для різних тисків до 9 ГПа (рис. 3.9, *б*): вона нелінійно збільшується з тиском, особливо вище 6 ГПа (рис. 3.9, *б*).

Вплив тиску на температуру Кюрі для стопів Fe–Ni з ГЦК-структурою (як і у чистого Ni) досліджувався в роботах [204, 205]. Якщо не чинити ніяких зовнішніх впливів (наприклад, вальцювання), то таку ГЦК-структуру мають стопи Fe–Ni, в яких концентрація атомів Ni становить більше 30 ваг.% [205]. Температура Кюрі таких стопів сильно залежить від концентрації ніклю й має максимум близько 880 К за концентрації Ni у 68 ваг.% [205].

Спостережуване зміщення $T_C(p)$ для ГЦК-Fe–Ni [204, 205] зображено на рис. 3.10, *а*. Для більшости складів залежності зміщення температури Кюрі від тиску є нелінійними (проявляється кри-



а *б*

Рис. 3.8. Розподіл спінів в антиферомагнетнім ГЩП-Fe (вид зверху) (*а*), де «білі» атоми зміщено відносно «чорних» вздовж вісі z на відстань $c_0/2$ (c_0 — параметер примітивної елементарної комірки); ⊙ — напрям спіну на читача, а ⊗ — проти читача; хвильовий вектор антиферомагнетної спінової хвилі $\mathbf{k}_M = (0, 1/2, 0)$ напрямлений вздовж вісі Oy. Магнетні моменти ОЦК- («кружечки») й ГЩП-Fe («квадратики») (в одиницях Борового магнетона в розрахунку на атом) за різних тисків (*б*) [69].

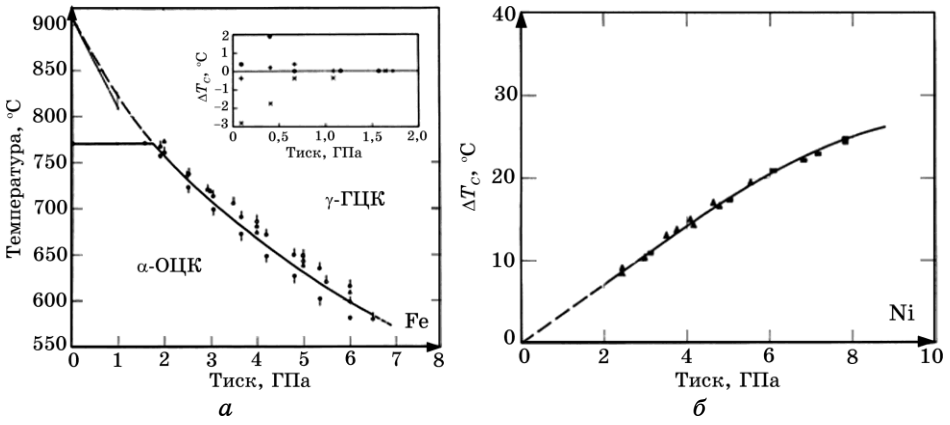


Рис. 3.9. Температура Кюрі й границя фазового перетворення α→γ Fe (*а*) та зміщення точки Кюрі Ni (*б*) в залежності від тиску [202–205]; символи — експериментальні точки [224–226].

вина). Для інвару з 36 ваг.% Ni зміщення T_C з p підкоряється параболічній залежності. Якщо вміст Ni менше за 30–40 ваг.%, то точка Кюрі зміщується помітно. З підвищенням вмісту Ni «швидкість» зміни T_C з тиском, — dT_C/dp (танґенс кута нахилу дотичної до $T_C(p)$), — зменшується за модульом (рис. 3.10, *а*). Коли концентрація Ni сягає 68 ваг.%, зміщення T_C стає додатнім [204, 205].

На рисунку 3.10, *б* зображено залежності температури Кюрі й

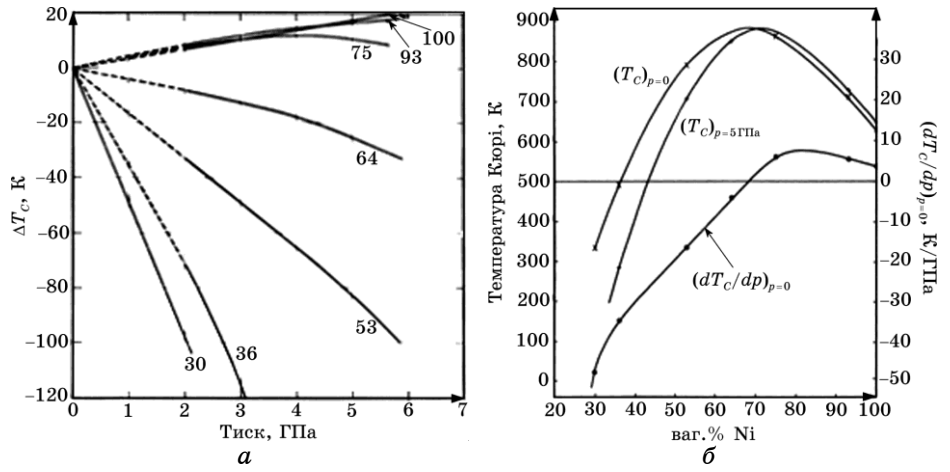


Рис. 3.10. Зміщення температури Кюрі [204, 205] (*а*), її концентраційні залежності та «швидкість» її зміни з тиском $(dT_C/dp)_{p=0}$ [205] (*б*) для ГЦК-Fe–Ni; число біля кожної кривої на рис. 3.10, *а* вказує вміст Ni (у ваг.%).

початкової (тобто при $p = 0$ ГПа) величини dT_C/dp від вмісту Ni [205]. З рисунку 3.10, *б* легко бачити, що величина $(dT_C/dp)_{p=0}$ дорівнює нулю для стопу з найбільшою температурою Кюрі. А в інварному концентраційному інтервалі (30–40 ваг.% Ni) зміна з концентрацією «швидкости» $(dT_C/dp)_{p=0}$ повторює суттєвий характер зміни самої температури Кюрі з концентрацією.

Для інварних стопів Fe–Ni Волфарт, застосовуючи теорію Стонера, одержав рівнання [227]:

$$dT_C/dp = -A/T_C \text{ , де } A = 2\chi C\nu g(E_F)\mu_B^2 T_F^2 ;$$

тут χ — стисливість, ν — число вузлів в одиниці об'єму, μ_B — Борів магнетон, $g(E_F)$ — густина електронних станів на рівні Фермі, T_F — температура виродження, яка є набагато більшою за температуру Кюрі, C — константа, що враховує магнетопружній внесок у вільну енергію.

Дослідження інварних залізоніклевих стопів за тисків до 1 ГПа показали, що останнє рівнання задовільно описує зміщення температури Кюрі в широкому діяпазоні значень. Більш того, ці дослідження показали, що величина A лишається сталою й для інших елементів (Pd, Pt), якими леґують залізо: $\cong 1{,}7\cdot 10^4$ К^2/ГПа [205]. За таких умов, коли A не змінюється з тиском (і об'ємом), було одержано [205] наступний вираз для квадрату T_C:

$$T_C^2 = T_{C0}^2\left(1 - p/p_0\right),$$

де T_{C0} — температура Кюрі за нульового тиску, а p_0 — тиск, вище якого зникає феромагнетизм у стопі.

Залежність $T_C(p)$ на рис. 3.11, що описується останнім виразом, спостерігалася [205] для інварного стопу $Fe_{64}Ni_{36}$ під тиском до 6

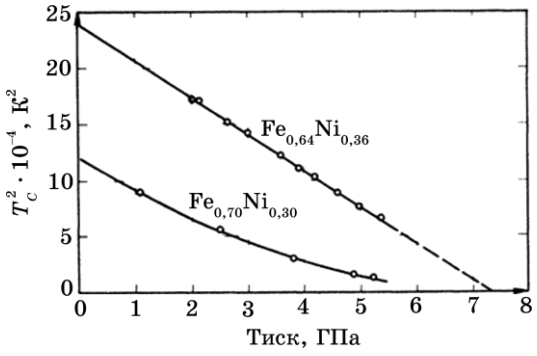


Рис. 3.11. Залежність квадрата температури Кюрі від тиску для двох інварних ГЦК-стопів з різним ваговим складом [205].

ГПа (максимально можливий тиск в експерименті [205]). При цьому максимальне зміщення T_C сягало $\cong$ 250 К [205]. Екстраполяційне значення $p_0 \cong 7{,}2$ ГПа. З іншого боку, для стопу $Fe_{70}Ni_{30}$ такого за характером зменшення $T_C(p)$ не спостерігалося (але маємо підкреслити, що зазначений склад є близьким до «критичного», коли всі властивості залізоніклевих стопів радикально змінюються).

Якщо концентрація Ni в стопі Fe–Ni є більшою за 48% (тобто стоп не є інварним), то наведені вище наближені теоретичні залежності не спрацьовують [205]. Модель для такого випадку було запропоновано Вейссом [228]; він припустив, що залізо в γ-фазі має два різні електронні стани, а кожний атом у стопі має таку ж конфігурацію, як і в чистому металі. Такий модель дає задовільні результати, принаймні, для звичайних (не надвисоких) тисків [205].

Значення температури Кюрі за атмосферного тиску й «швидкости» її зміни з тиском $(dT_C/dp)_{p=0}$ для деяких ГЦК-стопів Fe–Ni наведено в табл. 3.5.

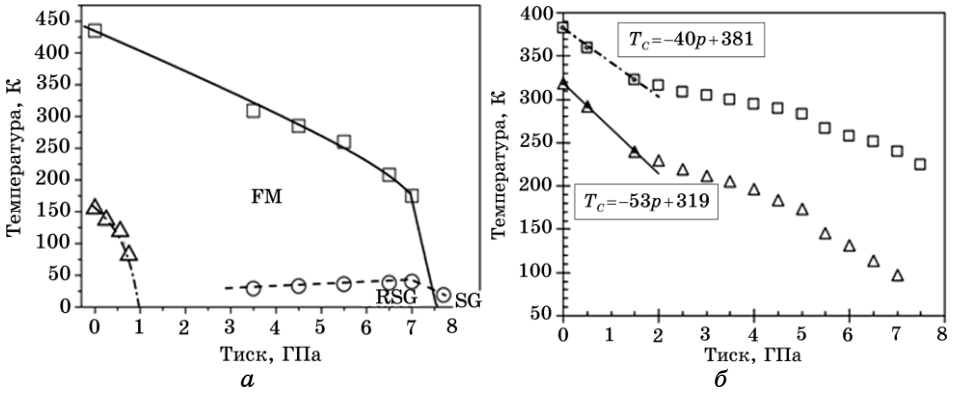
В роботі [113] досліджено інварний стоп ГЦК-$Fe_{0,681}Ni_{0,319}$ під тисками до 7,7 ГПа і в температурнім інтервалі 4,2–400 К; результати досліджень наведено на рис. 3.12, *а*. До тиску 5,5 ГПа T_C спадає практично лінійно з підвищенням p зі «швидкістю» $dT_C/dp = -35$ К/ГПа. Ця величина близька до розрахованої в [229] і збігається зі спадом для стопу $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$, одержаним в [205]. Зміна температури Кюрі в цьому інтервалі тисків описується лінійним співвідношенням $T_C(p) \approx T_C(0) - \alpha p$, де $\alpha = 35$ К/ГПа. Проте, вище тиску 5,5 ГПа точка Кюрі більш круто спадає зі збільшенням тиску. При 7,7 ГПа феромагнетна фаза зникає. (Це означає, що феромагнетна фаза починає зникати й при 5,5 ГПа і повністю зникає при 7,7 ГПа.)

Натомість, при цьому тиску (7,7 ГПа) продовжує лишатися нова магнетна фаза, яка з'являється ще при 3,5 ГПа (рис. 3.12, *а*).

Головним результатом в [113] є виявлення цієї зворотньої магнетної (спінової) склоподібної фази (re-entrant spin glass-like phase [113]). Саме тиск спричинює її появу. Як показано на рис. 3.12, *а*, ця фаза починає чітко спостерігатися при $p > 3{,}5$ ГПа за низьких

ТАБЛИЦЯ 3.5. Температура Кюрі T_C та «швидкість» її зміни з тиском $(dT_C/dp)_{p=0}$ для стопів ГЦК-Fe–Ni [205].

Склад, ваг.%	Температура Кюрі, К	$(dT_C/dp)_{p=0}$, К/ГПа
100% Fe	1044	0
70% Fe–30% Ni	334	–49
64% Fe–36% Ni	491	–35
47% Fe–53% Ni	788	–16,6
36% Fe–64% Ni	873	–4
25% Fe–75% Ni	858	6
7% Fe–93% Ni	708	5,2



а *б*

Рис. 3.12. Температура Кюрі як функція тиску для інвару $Fe_{0,681}Ni_{0,319}$ (*а*) [113], де □, ○, Δ — експериментальні точки (FM — феромагнетна фаза, RSG (reentrant spin glass-like) — зворотня магнетна (спінова) склоподібна фаза, SG (spin glass-like) — магнетна (спінова) склоподібна фаза) та для опроміненого (□) і неопроміненого (Δ) інвару $Fe_{0,68}Ni_{0,32}$ (*б*) [208].

температур (< 50 К). Цей магнетний перехід при збільшенні тиску є подібним до переходу, що передбачений Абрикосовим зі співавторами в [230, 231], з феромагнетного стану у магнетний, але з «невпорядкованими» (*неколінеарними*) спінами, а при подальшому збільшенні тиску — у низькоспіновий стан [113]. Подібний магнетний фазовий перехід було передбачено і розрахунками в [232].

На рисунку 3.12, *б* представлено залежності температури Кюрі від тиску для опроміненого (йонами Xe з енергією 80 МеВ) і неопроміненого стопу $Fe_{0,68}Ni_{0,32}$ [208]. Температура Кюрі спадає з підвищенням тиску для обох (опроміненого й неопроміненого) стопів. Але початкова «швидкість» її зміни в опроміненому зразку менша за абсолютною величиною, аніж у неопроміненому зразку: $(dT_C/dp)_{p=0} \cong -40$ К/ГПа і $(dT_C/dp)_{p=0} \cong -53$ К/ГПа відповідно (див. рис. 3.12, *б*). Залежність $T_C(p)$ для неопроміненого стопу на рис. 3.12, *б* відповідає даним з [233, 234] і свідчить про те, що за певного тиску антиферомагнетизм може зникати через розширення 3*d*-електронного рівня, що спричинюється тиском [208]. Залежність на рис. 3.12, *б*, ймовірно, можна описати співвідношенням [208]

$$p \propto (T_{C0} - T_C)^n;$$

тут T_{C0} — температура Кюрі за атмосферного тиску. Для стопів зі «слабко блукаючими» електронами $n \cong 2$ [235]. Для неопроміненого стопу (див. рис. 3.12, *б*) останнє наближення добре виконується, а для опроміненого найменший відхил від останнього наближення — при $n \cong 2{,}4$.

Причиною того, що «швидкість» зміни T_C з тиском для опроміненого стопу $Fe_{0,68}Ni_{0,32}$ є меншою (за модульом), ніж «швидкість» її зміни в неопроміненім стопі, може бути «концентраційний ефект», тобто опромінення може призводити до зміни концентрації Ni в стопі [208], і за такого припущення, з огляду на ріжницю температур Кюрі опроміненого й неопроміненого стопів (див. рис. 3.12, *б*), концентрація Ni в опроміненім стопі має зрости на 1–2% [208] (хоча, з іншого боку, очікувати на таку зміну вмісту стопу Fe–Ni з огляду на малу ріжницю атомових мас Fe і Ni малоймовірно [208]).

3.7.2. Фазовий перехід феромагнетик–антиферомагнетик

Спричинений тиском фазовий перехід типу феромагнетик–антиферомагнетик, передбачений теоретично (див., зокрема, [236]), спостерігався експериментально в стопі ГЦК-$Fe_{0,685}Ni_{0,315}$ [213]. Автори [213] виявили, що в ГЦК-$Fe_{0,685}Ni_{0,315}$ вище критичного тиску у 5,8 ГПа за низьких температур присутній антиферомагнетний порядок; при подальшім збільшенні тиску Неєлева температура зростає.

Експериментальні результати [213] можна порівняти з розрахунками для ГЦК-Fe; було виявлено, що магнетний момент феромагнетного ГЦК-Fe різко зменшується зі зменшенням об'єму [232, 237–240], що може свідчити про можливу зміну магнетного порядку (феромагнетик–антиферомагнетик) [238–240]. З цих розрахунків було одержано критичне значення параметра ґратниці, нижче якого стається різка зміна магнетного моменту.

Для порівняння розрахованих значень цього критичного параметра ґратниці ГЦК-Fe з експериментальним [213] критичним значенням параметра ґратниці ГЦК-Fe–Ni, за якого відбувається фазове перетворення феромагнетик–антиферомагнетик, наведено в табл. 3.6. Як видно з цієї таблиці, експериментальне значення a_{0c} [213] для ГЦК-$Fe_{0,685}Ni_{0,315}$ слабко відрізняється від теоретичних значень [232, 237–240] для ГЦК-Fe. Особливо хорошою є відповідність з експериментальним значенням для a_{0c}, обчисленого у [240]. Можливо, така відповідність є обумовленою тим, що атомовий радіюс ніклю й електронна конфіґурація його атома близькі до атомових радіюса й електронної конфіґурації Fe [213].

ТАБЛИЦЯ 3.6. Теоретичні й експериментальні значення критичного параметра ґратниці a_{0c} для ГЦК-Fe і ГЦК-Fe–Ni.

	Теорія					Експеримент
	Fe					$Fe_{0,685}Ni_{0,315}$
a_{0c}, Å	3,5883 [237]	3,6670 [238]	3,6425 [239]	3,5450 [240]	3,6360 [232]	$3,54 \pm 0,01$ [213]

3.7.3. Спричинення інварного ефекту

Тиск може сприяти інварному ефекту у стопах Fe–Ni (навіть з високим вмістом Ni); вперше цей ефект експериментально спостерігався Дубровінським зі співавторами [206]. Автори [206] міряли співвідношення тиск–об'єм $V(p)$ для стопів $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$, $Fe_{0,55}Ni_{0,45}$ і $Fe_{0,20}Ni_{0,80}$. У певнім інтервалі тиску модуль об'ємного стиснення не змінювався і навіть міг зменшуватися до певного мінімального значення, а потім знову зростав за вищих тисків (рис. 3.13, *а*). Рисунок 3.13, *б* демонструє, що при 7,7 ГПа і в температурнім інтервалі 291–500 К об'єм стопу $Fe_{0,55}Ni_{0,45}$ практично не змінюється (коефіцієнт термічного розширення становить $0{,}2\cdot10^{-5}$ $К^{-1}$); проте, при 0,41–28,3 ГПа ніякої аномалії у термічнім розширенні не спостерігалося.

Аналогічно, для $Fe_{0,20}Ni_{0,80}$ при 12,6 ГПа коефіцієнт термічного розширення є майже нульовим за температур до 460 К. Отже, за високих p в стопах $Fe_{0,55}Ni_{0,45}$ (при $\cong$ 7,5 ГПа) і $Fe_{0,20}Ni_{0,80}$ (при $\cong$ 12 ГПа) коефіцієнт термічного розширення проявляє аномалію, що свідчить про спричинення тиском інварного ефекту в цих стопах [206].

Зрозуміти спостережений у [206] ефект можна за допомогою моделю з [231]. Згідно з ним, енергії зв'язку в стопах Fe–Ni й сам інварний ефект пов'язані з фазовим переходом високоспінового феромагнетного стану Fe з високими питомими об'ємами [228, 340] у *неколінеарні* конфіґурації (кількість яких все збільшується) з низькими питомими об'ємами [206] (див. рис. 3.14). В стопі $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$ цей перехід відбувається навколо рівноважного об'єму за атмосферного тиску. При збільшенні концентрації Ni високоспіновий стан Fe стає все стабільнішим [124, 230, 241], і для «стимулювання» неколінеарних («фрустрованих») магнетних мометів вже належить прикласти тиск. Отже, у відповідності до такої теорії [231] можна

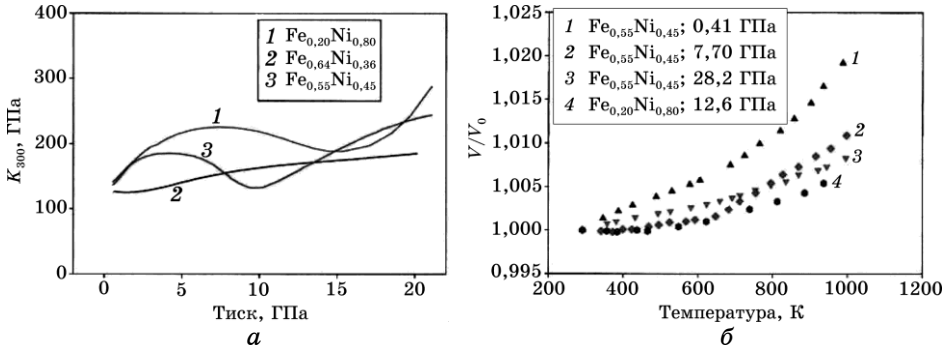


Рис. 3.13. Залежності модуля об'ємного стиснення Fe–Ni від тиску (*а*) та відношень об'ємів Fe–Ni після й до стиснення за різних тисків від температури (*б*) [206].

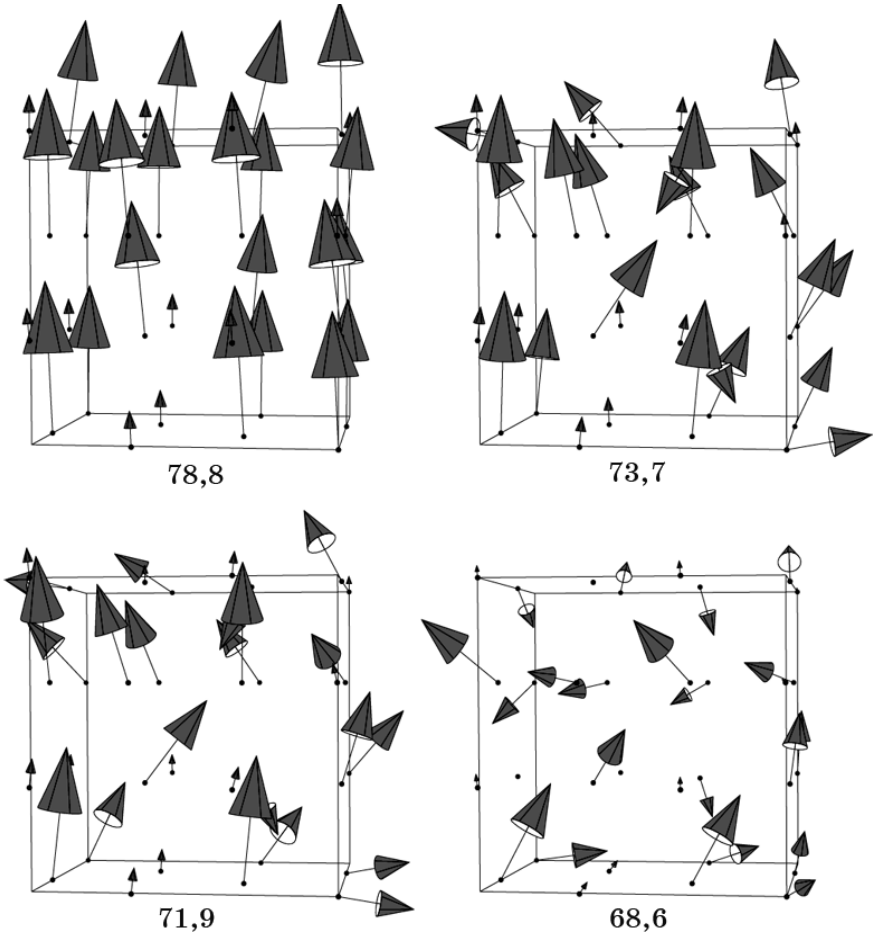


Рис. 3.14. Самоузгоджені неколінеарні магнетні (спінові) конфіґурації в ГЦК-Fe–Ni за різних об'ємів (зазначених в умовних одиницях) [231]. Великі й малі стрілки позначають магнетні моменти Fe й Ni відповідно.

очікувати прояв спричиненого тиском інварного ефекту в залізонікелевих стопах, що й підтвердив експеримент [206].

3.7.4. Експериментальні дані стосовно відсутности магнетизму в ГЩП-Fe–Ni за низької (11 К) температури

Залізо, що має ОЦК-кристалічну структуру за атмосферного тиску, перетворюється у ГЩП-фазу (ε-фазу) при тиску $\cong 13$ ГПа (див. рис. 2.1, 2.4) [223]. Антиферомагнетний основний стан ε-Fe було неодноразово передбачено теоретично [67–69, 242–246]. Проте, вже близько 50 років, з тих пір, як ε-Fe було синтезовано [247],

наявність феромагнетизму й надтонкого магнетного поля (hyperfine magnetic field [223]) ще жодного разу не фіксувалися в експериментах, що ґрунтуються на Мессбаверовім ефекті [248–250]; це є ознакою відсутности статичних магнетних моментів або магнетного порядку.

Нещодавні розрахунки в рамках теорії функціоналу густини (density functional theory [223]) пояснюють зникнення надтонкого магнетного поля в антиферомагнетнім ГЩП-залізі «гасінням» поляризації блукаючими електронами [67–69]. Ця гіпотеза пояснює чому не зафіксовано надтонке магнетне поле в Мессбаверових експериментах, але зберігає можливість антиферомагнетизму ε-Fe. Розрахунки в рамках теорії функціоналу густини для антиферомагнетної структури показали істотно краще погодження з рівнанням стану й міряннями пружности, ніж «немагнетні» розрахунки [68], і пояснили розщеплення Раманової моди ґратниці ε-Fe [251, 252] відповідними розрахунками [69]. Вищесказане й нещодавнє відкриття нового типу надпровідности ε-Fe [253] свідчать про важливість визначення коректного стану ε-Fe, що й намагалися зробити автори роботи [223].

Збудження домішками льокального надтонкого магнетного поля на атомах ^{57}Fe досліджувалося із застосуванням Мессбаверових експериментів [254–256] та спектроскопії ядерного магнетного резонансу [257, 258]. Атоми розчинених перехідних металів, зокрема, атоми Ni, спричинюють збільшення магнетних моментів сусідніх атомів Fe, змінюючи електронну поляризацію [254, 256, 259]. До того ж магнетні моменти розчинених атомів спричинюють перерозподіл густини спінів електронів провідности. Надтонкі магнетні поля на атомах Fe з сусідніми атомами Ni в ОЦК-стопах відрізняються на десятки кілоґавсів у порівнянні з чистим залізом [223].

Для перевірки ідеї (гіпотези) про відсутність в антиферомагнетнім ε-Fe надтонкого магнетного поля через «згасання» спінів в роботі [223] було застосовано синхротронну Мессбаверову спектроскопію для стопу ГЩП-$Fe_{0,92}Ni_{0,08}$ при тиску 21 ГПа й температурі 11 К. Автори [223] очікували, що у випадку статичних магнетних моментів в антиферомагнетнім ГЩП-залізі, леґованім ніклем, будуть проявлятися немалі надтонкі магнетні поля. Але, не зважаючи на те, що результати теоретичних розрахунків в наближенні узагальненого ґрадієнту [223] для надструктури ГЩП-Fe_7Ni (рис. 3.15) свідчили про те, що антиферомагнетна структура є більш стабільною в такій надструктурі при 21 ГПа і 0 К, ніж феромагнетна або парамагнетна, в Мессбаверовім експерименті надтонке магнетне поле не спостерігалося.

Було висунуто [223] дві можливі причини для пояснення розбіжностей між розрахунками й експериментом.

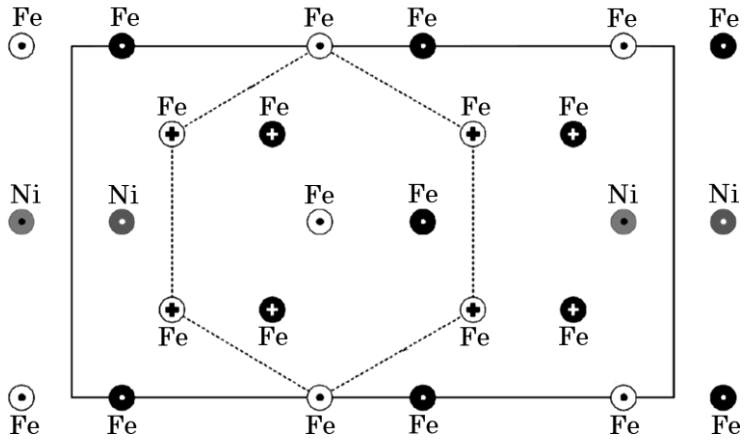


Рис. 3.15. Антиферомагнетна надструктура [223] ГЩП-Fe_7Ni (вид зверху). Точки — орієнтація спінів на читача, плюси — навпроти читача. «Чорні» атоми Fe й «сірі» атоми Ni з білою точкою всередині є зміщеними щодо «білих» атомів Fe і «сірих» атомів Ni з чорною точкою всередині вздовж вісі z на відстань $c_0/2$ (c_0 — параметер елементарної комірки) [223].

По-перше, наближення узагальненого ґрадієнту може давати невірний результат розрахунку магнетного порядку, причім, помилка може бути незначною у (вірному) передбаченні тиску ($\cong 10$ ГПа), за якого відбувається фазове ОЦК→ГЩП-перетворення ($\alpha \to \varepsilon$), але істотною в кінцевім розрахунку.

По-друге, квантові флюктуації [260, 261] з періодами, набагато коротшими, аніж час життя збудженого стану ядра, роблять неможливою фіксацію надтонкого магнетного поля в Месбаверовім експерименті. Подібна ситуація мала місце для стопу Fe–Al, коли передбачений теорією функціоналу густини магнетний стан не спостерігався в експерименті (хоча тоді розрахунки в рамках динамічної теорії середнього поля коректно передбачили парамагнетний стан через спінові флюктуації [261]). Слід також зазначити, що ГЩП-ґратниця є геометрично фрустрованою по відношенню до антиферомагнетизму; також відомо, що флюктуації відіграють важливу роль у фізиці багатьох фрустрованих (антифero)-магнетиків [262, 263], в яких флюктуації спінів сягають величин у кілька гігагерц. Отже, не брати до уваги такі флюктуації й у випадку збагаченого залізом стопу ГЩП-Fe–Ni не можна.

Можлива й третя причина відсутности надтонкого магнетного поля в експерименті (хоча автори [223] вважають її малоймовірною): магнетний порядок може «гаситися» атомовим порядком, а точніше, «безладом» у розташуванні атомів у невпорядкованім Fe–Ni (на відміну від впорядкованої структури Fe_7Ni, для якої й виконувалися теоретичні розрахунки).

4. СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА ТА ФІЗИЧНА КІНЕТИКА АТОМОВОГО ПОРЯДКУ СТОПУ ГЦК-Ni–Fe ЗА НУЛЬОВОГО ТИСКУ

Цей розділ присвячено конкретизованому застосуванню статистично-термодинамічного моделю для кількісного визначення параметрів обмінної взаємодії, енергії «змішання» (магнетних) атомів заміщення Ni й Fe на вузлах ГЦК-ґратниці, з'ясування ролі магнетизму цих компонентів (і впливу на нього леґуванням домішками втілення) у формуванні структури й термодинамічних властивостей стопу Ni–Fe, а кінетичного моделю — для дослідження еволюції атомового порядку (насамперед, в пермалою) за нульового тиску.

4.1. Модель бінарного стопу заміщення з обома магнетними компонентами на вузлах ГЦК-ґратниці

Нижче розглянемо розчин заміщення з N^A і N^B атомами двох сортів, — A (основний компонент) та B (леґувальний компонент) відповідно, — що можуть (пере)розподілятися по $N = N^A + N^B$ вузлах деякої цупкої ґратниці (яку зазвичай називають Ізінґовою ґратницею).

У прийнятім конфіґураційнім моделю залежну від міжатомових взаємодій частину Гамільтоніяну парамагнетного стопу можна записати у вигляді:

$$\Delta H_{\text{prm}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}\Big[W^{AA}(\mathbf{r},\mathbf{r}')c_A(\mathbf{r})c_A(\mathbf{r}') + W^{BB}(\mathbf{r},\mathbf{r}')c_B(\mathbf{r})c_B(\mathbf{r}') + 2W^{AB}(\mathbf{r},\mathbf{r}')c_A(\mathbf{r})c_B(\mathbf{r}')\Big], \tag{4.1.1}$$

де $W^{AA}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, $W^{BB}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, $W^{AB}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ — сума немагнетних («електрохемічного», деформаційно-індукованого тощо) внесків в енергії взаємодії двох атомів A, двох атомів B та двох атомів A й B відповідно, що знаходяться у вузлах $\mathbf{r}$ і $\mathbf{r}'$ Ізінґової ґратниці. Величини $c_A(\mathbf{r})$ (і $c_B(\mathbf{r})$) — випадкові функції, що набувають значення 1 або 0 в залежності від того, зайнятий вузол $\mathbf{r}$ атомом сорту A (чи B) або навпаки.

Якщо використати очевидні співвідношення $c_A(\mathbf{r}) + c_B(\mathbf{r}) \equiv 1$ і

$$\sum_{\mathbf{r}} c_B(\mathbf{r}) = N^B\,,$$

а також умову кристалографічної еквівалентности всіх вузлів Ізінґової ґратниці, то одержимо вираз [13]:

$$\Delta H_{\text{prm}} = \Delta H_{0\text{prm}}^{A-B} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} w_{\text{prm}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')c_B(\mathbf{r})c_B(\mathbf{r}')\,, \tag{4.1.2}$$

де $w_{\text{prm}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \equiv W^{AA}(\mathbf{r},\mathbf{r}') + W^{BB}(\mathbf{r},\mathbf{r}') - 2W^{AB}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ є так називані енергії

«змішання» $w(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ атомів A і B у парамагнетнім стані стопу, а

$$\Delta H_{0\mathrm{prm}}^{A-B} = \left(N - 2N^B\right)\tilde{W}^{AA}(\mathbf{0})\Big/2 + N^B\tilde{W}^{AB}(\mathbf{0}),$$

$$\tilde{W}^{AA}(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{r}'} W^{AA}(\mathbf{r},\mathbf{r}'),\ \ \tilde{W}^{AB}(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{r}'} W^{AB}(\mathbf{r},\mathbf{r}').$$

(Оскільки в даним розділі розглядаються лише моделі за нульового тиску, то для скорочення запису поки що не пишемо індекс «нуль» біля енергетичних параметрів, зокрема, біля енергії «змішання».)

Тепер саме випадкова величина $c(\mathbf{r}) \equiv c_B(\mathbf{r})$ характеризуватиме розподіл атомів заміщення у вузлових позиціях, що утворюють Ізінґову ґратницю. Проте його статистично-термодинамічний опис у межах (безкореляційного) наближення самоузгодженого поля можна здійснити за допомогою одночастинкової функції $P(\mathbf{R}) \equiv \langle c(\mathbf{R})\rangle$ — ймовірности знайти атом сорту B у вузлі примітивної елементарної комірки з «початком» у точці $\mathbf{R}$ Ізінґової ґратниці на основі ґратниці Браве (символом $\langle\ldots\rangle$ позначено процедуру усереднення по канонічному Ґіббсовому ансамблю) [13, 14].

Якщо енергії «змішання» $w(\mathbf{r},\mathbf{r}') = w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, що відповідають парним міжатомовим взаємодіям, відмінні від нуля лише для найближчих сусідів, а вузли утворюють просту ґратницю Браве, то це є так званий клясичний Ізінґів модель для бінарного стопу.

Відомо, що в наближенні самоузгодженого поля статистична термодинаміка стопу визначається декількома енергетичними параметрами міжатомових взаємодій [13, 14] (див. також [25] і бібліографію в ній), а саме величинами $\tilde{w}(\mathbf{0})$, $\tilde{w}(\mathbf{k}_1)$, ..., $\tilde{w}(\mathbf{k}_s)$, ..., $\tilde{w}(\mathbf{k}_{\mathrm{M}-1})$, — Фур'є-компонентами енергій «змішання», —

$$\tilde{w}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}, \quad (4.1.3)$$

у точці $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$ (у структурнім вузлі оберненого простору) та в точках $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \ldots, \mathbf{k}_s, \ldots, \mathbf{k}_{\mathrm{M}-1}$ (у надструктурних вузлах оберненого простору, що знаходяться в межах першої Бріллюенової зони ґратниці Браве і належать до зірок s різних хвильових векторів). Кількість цих параметрів дорівнює числу підґратниць M, на які підрозділяється Ізінґова ґратниця стопу при впорядкуванні. У випадку ГЦК-твердих розчинів такими ключовими енергетичними параметрами є, насамперед, $\tilde{w}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{w}(\mathbf{0})$, де $\mathbf{k}^X(k_1k_2k_3)$ — це $\mathbf{k}_{1_X} = 2\pi\mathbf{a}_1^*$, $\mathbf{k}_{2_X} = 2\pi\mathbf{a}_2^*$ або $\mathbf{k}_{3_X} = 2\pi\mathbf{a}_3^*$, тобто належить X-зірці хвильового вектора, що відповідає точці (100) (або (010) чи (001)) оберненого простору ГЦК-ґратниці й «ґенерує» [13, 14] надструктури типу $L1_2$ або $L1_0$ (рис. 4.1, *а*, *б*); $\mathbf{a}_1^*$, $\mathbf{a}_2^*$, $\mathbf{a}_3^*$ — основні вектори трансляції оберненої ґратниці в напрямках $\langle 100\rangle$, $\langle 010\rangle$ і $\langle 001\rangle$ відповідно (рис. 4.1, *в*).

Також відомо, що у стопах ГЦК-Ni–Fe спостерігаються фазові перетворення типу лад–безлад, в результаті яких з невпорядкова-

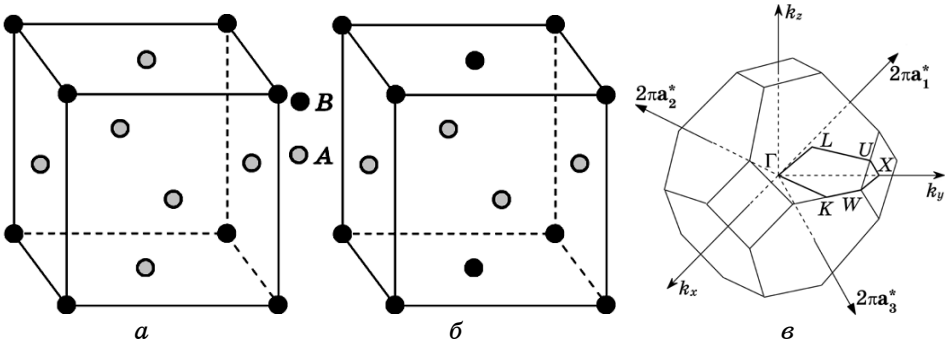


Рис. 4.1. ГЦК-надструктури типу $L1_2$ (*а*), $L1_0$ (*б*) та перша Бріллюенова зона ГЦК-ґратниці (*в*). {Γ, X, W, L, $K(U)$} — високосиметрійні точки, $\{\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*\}$ — основні вектори трансляції оберненої ґратниці.

ного ГЦК-розчину утворюються (над)структури заміщення типу $L1_2$-Ni_3Fe (рис. 4.1, *а*) або $L1_0$-NiFe (рис. 4.1, *б*) [13, 14]. (Про деякі умови стабільності таких надструктур йдеться у Додатку А.)

Кореляції у взаємнім розташуванні атомів не враховуватимемо. Методою статичних концентраційних хвиль у [13, 14] показано, що структури типу $L1_2$-Ni–Fe описуються наступним розподілом ймовірностей заміщення вузлів атомами леґувального компонента:

$$P(\mathbf{R}) = c_B + \eta E(\mathbf{R}), \quad E(\mathbf{R}) = \frac{1}{4}\left[e^{i2\pi\mathbf{a}_1^*\cdot\mathbf{R}} + e^{i2\pi\mathbf{a}_2^*\cdot\mathbf{R}} + e^{i2\pi\mathbf{a}_3^*\cdot\mathbf{R}}\right], \quad (4.1.4)$$

а структури типу $L1_0$-Ni–Fe описуються розподілом [13, 14]:

$$P(\mathbf{R}) = c_B + \eta E(\mathbf{R}), \quad E(\mathbf{R}) = \frac{1}{2}e^{i2\pi\mathbf{a}_1^*\cdot\mathbf{R}}; \quad (4.1.5)$$

тут c_B — відносна концентрація елементу заміщення B в ГЦК-кристалі на основі елементу A, η — параметер далекого порядку.

Якщо в наближенні самоузгодженого поля підставити функції розподілу (4.1.4), (4.1.5) у вираз для конфіґураційно-залежної частини внутрішньої енергії стопу з парними міжатомовими взаємодіями [13, 14],

$$\Delta U_{\text{conf}} = \left\langle \Delta H_{\text{prm}} \right\rangle \cong \Delta U_{0\text{conf}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}}\sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R}-\mathbf{R}')P(\mathbf{R})P(\mathbf{R}'), \quad (4.1.6\text{а})$$

де $\Delta U_{0\text{conf}} = \langle \Delta H_0^{A-B} \rangle$, та у вираз для конфіґураційної ентропії [13, 14],

$$\Delta S_{\text{conf}} \cong -k_B \sum_{\mathbf{R}} \Big[P(\mathbf{R}) \ln P(\mathbf{R}) + \big(1 - P(\mathbf{R})\big) \ln\big(1 - P(\mathbf{R})\big) \Big], \quad (4.1.6\text{б})$$

де k_B — Больцманнова стала, матимемо вирази для конфіґурацій-

них внутрішньої енергії й ентропії стопу з відповідним типом атомового порядку в парамагнітнім стані:

$$\Delta U_{\text{conf}} \cong \Delta U_{0\text{conf}} + \frac{N}{2}\left[\tilde{w}(\mathbf{0})c_{\text{Fe}}^2 + \frac{3}{16}\eta^2\tilde{w}(\mathbf{k}^X)\right], \qquad (4.1.7\text{а})$$

$$\Delta S_{\text{conf}} \cong -\frac{k_B N}{4}\left[3\left(c_{\text{Fe}}-\frac{\eta}{4}\right)\ln\left(c_{\text{Fe}}-\frac{\eta}{4}\right)+3\left(1-c_{\text{Fe}}+\frac{\eta}{4}\right)\ln\left(1-c_{\text{Fe}}+\frac{\eta}{4}\right)+\right.$$
$$\left.+\left(c_{\text{Fe}}+\frac{3}{4}\eta\right)\ln\left(c_{\text{Fe}}+\frac{3}{4}\eta\right)+\left(1-c_{\text{Fe}}-\frac{3}{4}\eta\right)\ln\left(1-c_{\text{Fe}}-\frac{3}{4}\eta\right)\right]; \qquad (4.1.7\text{б})$$

$$\Delta U_{\text{conf}} \cong \Delta U_{0\text{conf}} + \frac{N}{2}\left[\tilde{w}(\mathbf{0})c_{\text{Fe}}^2 + \frac{1}{4}\eta^2\tilde{w}(\mathbf{k}^X)\right], \qquad (4.1.8\text{а})$$

$$\Delta S_{\text{conf}} \cong -\frac{k_B N}{2}\left[\left(c_{\text{Fe}}-\frac{\eta}{2}\right)\ln\left(c_{\text{Fe}}-\frac{\eta}{2}\right)+\left(1-c_{\text{Fe}}+\frac{\eta}{2}\right)\ln\left(1-c_{\text{Fe}}+\frac{\eta}{2}\right)+\right.$$
$$\left.+\left(c_{\text{Fe}}+\frac{\eta}{2}\right)\ln\left(c_{\text{Fe}}+\frac{\eta}{2}\right)+\left(1-c_{\text{Fe}}-\frac{\eta}{2}\right)\ln\left(1-c_{\text{Fe}}-\frac{\eta}{2}\right)\right]. \qquad (4.1.8\text{б})$$

У виразі (4.1.7а) вектор $\mathbf{k}^X$ належить трипроменевій зірці хвильового вектора, який відповідає точці (100) оберненого простору ГЦК-ґратниці, що ґенерує (над)структуру типу $L1_2$ зі стехіометрією Ni_3Fe у пермалойовім стопі. Така надструктура зі стехіометричним складом Fe_3Ni в інварнім стопі також мала б описуватися розподілом (4.1.4) і виразами (4.1.7а), (4.1.7б), де замість c_{Fe} слід підставляти c_{Ni}. До тієї ж зірки хвильового вектора належить і вектор $\mathbf{k}^X$ у формулі (4.1.8а), але розподіл ймовірностей (4.1.5) описує іншу (над)структуру типу $L1_0$ зі стехіометрією FeNi в елінварнім стопі.

Наявність магнетизму в стопах Ni–Fe істотно ускладнює аналізу цієї системи. В підрозділі 3.1 зазначалося, що за експериментальними даними про концентраційні залежності повних спінів атомів Fe і Ni величини цих спінів практично сталі (поблизу значень $\cong 1{,}4$ і $\cong 0{,}3$ для Fe й Ni відповідно) від 100% Ni аж до інварних концентрацій [81, 95, 97, 99–103, 106]. Для визначення вільної енергії такої системи спінів F_{magn} можна використати модифікований (на випадок стопу двох компонентів, йони яких мають магнетні моменти) Гайзенберґів модель. Згідно з цим модельом, що нехтує анізотропними і антисиметричними спін-спіновими обмінними взаємодіями в стопі Ni–Fe, спіновий Гамільтоніян (у наближенні парної взаємодії спінових моментів йонів) виглядає наступним чином:

$$\hat{H}_{\text{sp}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}\left\{J_{\text{FeFe}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')c_{\text{Fe}}(\mathbf{R})c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}')\left(\hat{\mathbf{s}}_{\text{Fe}}(\mathbf{R})\cdot\hat{\mathbf{s}}_{\text{Fe}}(\mathbf{R}')\right)+\right.$$

$$+J_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')c_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R}')\left(\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R})\cdot\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R}')\right)+$$

$$+J_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R}')\left(\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})\cdot\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R}')\right)+$$

$$+J_{\mathrm{NiFe}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')c_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}')\left(\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R})\cdot\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}')\right)\Big\}, \qquad (4.1.9)$$

де $\hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{R})$ та $\hat{\mathbf{s}}_{\beta}(\mathbf{R}')$ — оператори повних спінів атомів елементів α і β (α, β = Fe, Ni) у вузлах $\mathbf{R}$ та $\mathbf{R}'$ відповідно; $J_{\alpha\beta}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ — незалежні від орієнтацій (щодо ґратниці) спінових моментів атомів α і β параметри обмінної взаємодії між ними у вузлах $\mathbf{R}$ і $\mathbf{R}'$; $c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})$ — випадкова величина, що дорівнює 1 чи 0, коли у вузлі $\mathbf{R}$ є атом Fe або Ni відповідно; $c_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R})=1-c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})$. Так, множник $c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}')$ у Гамільтоніяні (4.1.9) має врахувати той факт, що внесок $J_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ присутній в обміннім Гамільтоніяні всієї системи спінів лише тоді, коли у вузлах $\mathbf{R}$ і $\mathbf{R}'$ знаходяться саме атоми Fe. Через виконання усереднення Гамільтоніяну (4.1.9) лише за спіновими змінними, одержимо додаток до модельного конфіґураційно-залежного Гамільтоніяну, в якому ефективним чином відображаються внески від додаткових «ефективних» взаємодій атомів-носіїв спінів (обмінних за природою), що обумовлені «адіябатичним» пристосуванням спінової підсистеми до конфіґурації розташування йонів $\{c_{\alpha}(\mathbf{R}),\ \alpha=\mathrm{Fe},\mathrm{Ni}\}$:

$$\left\langle \hat{H}_{\mathrm{sp}}\right\rangle_{\mathrm{sp}}=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}\Big\{J_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\left\langle\left(\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})\cdot\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}')\right)\right\rangle_{\mathrm{sp}}c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}')+$$

$$+J_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\left\langle\left(\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R})\cdot\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R}')\right)\right\rangle_{\mathrm{sp}}c_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R}')+$$

$$+J_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\left\langle\left(\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})\cdot\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R}')\right)\right\rangle_{\mathrm{sp}}c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R}')+$$

$$+J_{\mathrm{NiFe}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\left\langle\left(\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R})\cdot\hat{\mathbf{s}}_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}')\right)\right\rangle_{\mathrm{sp}}c_{\mathrm{Ni}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}')\Big\}. \qquad (4.1.10)$$

За означенням усереднення за всіма орієнтаціями спінових моментів атомів обох компонентів

$$\left\langle(\ldots)\right\rangle_{\mathrm{sp}}=\mathrm{Tr}\left\{(\ldots)\exp\left(-\frac{\hat{H}_{\mathrm{sp}}}{k_BT}\right)\right\}\Big/\,\mathrm{Tr}\left\{\exp\left(-\frac{\hat{H}_{\mathrm{sp}}}{k_BT}\right)\right\}.$$

У найпростішім, безкореляційнім наближенні самоузгодженого поля ((одноелектроннім) наближенні «молекулярного поля») маємо:

$$\left\langle\left(\hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{R})\cdot\hat{\mathbf{s}}_{\beta}(\mathbf{R}')\right)\right\rangle_{\mathrm{sp}}\cong\left(\left\langle\hat{\mathbf{s}}_{\alpha}(\mathbf{R})\right\rangle_{\mathrm{sp}}\cdot\left\langle\hat{\mathbf{s}}_{\beta}(\mathbf{R}')\right\rangle_{\mathrm{sp}}\right), \qquad (4.1.11)$$

тобто припускаємо слабкість кореляції орієнтацій спінових моментів, льокалізованих на атомах у вузлах $\mathbf{R}$ і $\mathbf{R}'$; що стосується орбітальних моментів, то вони вважаються «виключеними» (хоча б через слабку магнетну анізотропію в орієнтації магнетних моментів атомів відносно кристалографічних осей ґратниці), і саме тому значення факторів Лянде g для обох компонентів не сильно відрізняється від «спінового» значення 2. Отоді можна спростити (4.1.10):

$$\begin{aligned}\left\langle \widehat{H}_{\text{sp}} \right\rangle_{\text{sp}} \cong \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \Big\{ & J_{\text{FeFe}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\left(\left\langle \hat{\mathbf{s}}_{\text{Fe}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\text{sp}} \cdot \left\langle \hat{\mathbf{s}}_{\text{Fe}}(\mathbf{R}')\right\rangle_{\text{sp}}\right) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}') + \\ & + J_{\text{NiNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\left(\left\langle \hat{\mathbf{s}}_{\text{Ni}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\text{sp}} \cdot \left\langle \hat{\mathbf{s}}_{\text{Ni}}(\mathbf{R}')\right\rangle_{\text{sp}}\right) c_{\text{Ni}}(\mathbf{R}) c_{\text{Ni}}(\mathbf{R}') + \\ & + J_{\text{FeNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\left(\left\langle \hat{\mathbf{s}}_{\text{Fe}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\text{sp}} \cdot \left\langle \hat{\mathbf{s}}_{\text{Ni}}(\mathbf{R}')\right\rangle_{\text{sp}}\right) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) c_{\text{Ni}}(\mathbf{R}') + \\ & + J_{\text{NiFe}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\left(\left\langle \hat{\mathbf{s}}_{\text{Ni}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\text{sp}} \cdot \left\langle \hat{\mathbf{s}}_{\text{Fe}}(\mathbf{R}')\right\rangle_{\text{sp}}\right) c_{\text{Ni}}(\mathbf{R}) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}')\Big\}. \end{aligned} \tag{4.1.12}$$

Розглянемо випадок однорідного (без домен) спонтанного феромагнетного порядку спінів з проєкціями на виділений напрямок Oz $\{s^z_\alpha(\mathbf{R})\}$ (власними значеннями операторів $\{\hat{s}^z_\alpha(\mathbf{R})\}$) і вважатимемо, що середні значення операторів $\{\hat{s}^x_\alpha(\mathbf{R})\}$ й $\{\hat{s}^y_\alpha(\mathbf{R})\}$ дорівнюють нулю. Наразі приймемо наближення, що відповідає Боровому моделю, де дозволені значення квадрата моменту кількости руху дорівнюють $\hbar^2\ell^2$, а не $\hbar^2\ell(\ell+1)$ (ℓ — орбітальне квантове число), і покладемо

$$\left(\left\langle \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{R})\right\rangle_{\text{sp}} \cdot \left\langle \hat{\mathbf{s}}_\beta(\mathbf{R}')\right\rangle_{\text{sp}}\right) \cong s_\alpha s_\beta \sigma_\alpha \sigma_\beta (1-\delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}), \tag{4.1.13}$$

хоч це «середньопольове» припущення й переоцінює роль і значення феромагнетизму у взаємочині атомів, особливо на малих відстанях між ними, де дається взнаки «фрустрація» в розподілі орієнтацій спінів (через антиферомагнетизм зв'язків Fe–Fe у сусідстві; рис. 3.14). Отже,

$$\begin{aligned}\left\langle \widehat{H}_{\text{sp}} \right\rangle_{\text{sp}} \cong \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \Big\{ & J_{\text{FeFe}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') s^2_{\text{Fe}} \sigma^2_{\text{Fe}} c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}') + \\ & + J_{\text{NiNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') s^2_{\text{Ni}} \sigma^2_{\text{Ni}} c_{\text{Ni}}(\mathbf{R}) c_{\text{Ni}}(\mathbf{R}') + \\ & + 2J_{\text{FeNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}} c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) c_{\text{Ni}}(\mathbf{R}')\Big\}; \end{aligned} \tag{4.1.14}$$

тут за означенням $0 \le |\sigma_\alpha| \le 1$ і, наприклад,

$$\sigma_{\text{Fe}} = \left\langle \hat{\mathbf{s}}_{\text{Fe}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\text{sp}} \Big/ s_{\text{Fe}} \cong \left\langle s^z_{\text{Fe}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\text{sp}} \Big/ s_{\text{Fe}}.$$

Це є означення відносної, або зведеної, спонтанної намагнетованости залізної підсистеми стопу через усереднення оператора повного спінового моменту атома заліза в довільному вузлі $\mathbf{R}$ за орієнтаціями усіх спінових моментів атомів обох компонентів в кристалографічно еквівалентних вузлах ґратниці $\{\mathbf{R}'\}$ в умовах хоча б слабкої внутрішньокристалічної магнетної анізотропії відносно деякої кристалографічної вісі, вздовж якої направимо й Декартову вісь Oz: $s_{\mathrm{Fe}}\sigma_{\mathrm{Fe}} \cong \bar{\mu}_{\mathrm{Fe}}/(g_{\mathrm{Fe}}\mu_B)$ (причому, значення фактора Лянде g_{Fe} близьке до його «спінового» значення 2). Те ж саме стосується й підсистеми магнетних моментів на атомах Ni.

Додаючи усереднений (за спінами) модельний магнетний Гамільтоніян (4.1.14) до Гамільтоніяну (4.1.2), одержимо повний («ефективний») конфіґураційний Гамільтоніян стопу у наступному вигляді (див. також [13, 185, 186]):

$$\Delta H \approx \Delta H_{\mathrm{prm}} + \left\langle \widehat{H}_{\mathrm{sp}} \right\rangle_{\mathrm{sp}} \cong \Delta H_{0\mathrm{prm}}^{\mathrm{Ni-Fe}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \Big\{ w_{\mathrm{tot}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}') + 2J_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\sigma_{\mathrm{Ni}}c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}) + J_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')s_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}}^2\left[1-c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})-c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}')\right]\Big\}; \qquad (4.1.15\text{а})$$

$$w_{\mathrm{tot}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = w_{\mathrm{prm}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') + J_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')s_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}}^2 + J_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')s_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}}^2 - 2J_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\sigma_{\mathrm{Ni}}; \qquad (4.1.16)$$

$w_{\mathrm{prm}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ — енергії «змішання» для стопу у парамагнетнім стані.

Із врахуванням кристалографічної еквівалентности всіх вузлів Ізінґової ґратниці одержуємо:

$$\Delta H \cong \Delta H_{0\mathrm{prm}}^{\mathrm{Ni-Fe}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} w_{\mathrm{tot}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}') + \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})\sum_{\mathbf{R}'} J_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\sigma_{\mathrm{Ni}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}}\left[1-2c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})\right]\sum_{\mathbf{R}'} J_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')s_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}}^2 =$$

$$= \Delta H_{0\mathrm{prm}}^{\mathrm{Ni-Fe}} + \frac{N}{2}\left(1-2c_{\mathrm{Fe}}\right)\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}}^2 + Nc_{\mathrm{Fe}}\tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\sigma_{\mathrm{Ni}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} w_{\mathrm{tot}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R})c_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{R}'). \qquad (4.1.15\text{б})$$

З (4.1.15б) видно, що врахування магнетизму у виразах для внутрішньої енергії стопу призводить, зокрема, до заміни Фур'є-компонент типу:

$$\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) \to \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}),$$

де, завдяки наближенню середнього самоузгодженого («молекулярного») поля,

$$\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}}^2 + \tilde{J}_{\text{FeFe}}(\mathbf{k}) s_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 - 2\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{k}) s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}}; \quad (4.1.17)$$

$\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k})$ є Фур'є-компонента енергій «змішання» для стопу у «парамагнетнім» стані, $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ є Фур'є-компонента повних («ефективних») енергій «змішання» атомів магнетика, а

$$\tilde{J}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}'} J_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}$$

є Фур'є-компонента енергетичних параметрів обмінної взаємодії.

Натомість розрахунок ентропії системи виявляється більш складним. Повна ентропія дорівнює сумі конфіґураційної ентропії для розподілу атомів за відповідним типом порядку (4.1.7б) або (4.1.8б) та магнетної ентропії обох підсистем (Ni та Fe) спінових моментів.

У наближенні середнього ефективного («молекулярного») поля магнетну ентропію кожної підсистеми можна розрахувати як ентропію системи «невзаємодіючих» спінових моментів, усереднена сума проєкцій яких задана і дорівнює $N^\alpha s_\alpha \sigma_\alpha(T)$ (в одиницях $g_\alpha \mu_B$) для N^α атомів відповідного сорту (α = Fe, Ni) у кристалі стопу, якщо прийнятною є апроксимація взаємодії спінових моментів між собою взаємодією кожного з них із середнім самоузгодженим («молекулярним») полем для системи таким чином «невзаємодіючих» між собою спінових моментів всередині створеного ними ж ефективного магнетного поля (див. також [134] і Додаток Б):

$$S_{\text{magn}}^\alpha \cong N^\alpha k_B \left\{ \ln \text{sh} \left[\left(1 + \frac{1}{2s_\alpha} \right) y_\alpha \right] - \ln \text{sh} \left(\frac{1}{2s_\alpha} y_\alpha \right) - y_\alpha \mathscr{B}_{s_\alpha}(y_\alpha) \right\}, \quad (4.1.18)$$

де $s_\alpha = s_{\text{Fe}}$ або $s_\alpha = s_{\text{Ni}}$, а y_α визначається як

$$y_\alpha = \frac{s_\alpha \mathscr{H}_{\text{eff}}^\alpha}{k_B T};$$

$\mathscr{B}_{s_\alpha}$ — Бріллюенова функція, що виражається наступною формулою [133, 134]:

$$\mathscr{B}_{s_\alpha}(y_\alpha) = \left(1 + \frac{1}{2s_\alpha} \right) \text{cth} \left[\left(1 + \frac{1}{2s_\alpha} \right) y_\alpha \right] - \frac{1}{2s_\alpha} \text{cth} \left(\frac{1}{2s_\alpha} y_\alpha \right). \quad (4.1.19)$$

Відносні середні намагнетованості можна визначити з рівнань:

$$\sigma_\alpha = \mathscr{B}_{s_\alpha}\left(\frac{s_\alpha \mathscr{H}^\alpha_{\text{eff}}}{k_B T}\right), \text{ де } \mathscr{H}^\alpha_{\text{eff}} = -g\mu_B \sum_{\beta=\text{Ni,Fe}} \Gamma_{\alpha\beta}\sigma_\beta \quad — \qquad (4.1.20)$$

внутрішнє магнетне поле, яке саме пропорційне рівноважним значенням $\{\sigma_\beta\}$ ($\Gamma_{\alpha\beta}$ — коефіцієнт Вейссового «молекулярного поля»).

Для ентропії системи спінів зі значенням у 3/2 або 2 явні вирази наведено у роботі [88]. У загальнім же випадку одержати аналітичний вираз через рівноважні значення $\{\sigma_\beta\}$ для $S^\alpha_{\text{magn}} = S^\alpha_{\text{magn}}(\{\sigma_\beta\})$ неможливо (навіть для $S^\alpha_{\text{magn}} = S^\alpha_{\text{magn}}(\sigma_\alpha)$ однокомпонентної системи), бо альґебричні рівнання вище четвертого ступеня не мають явного аналітичного розв'язку в кінцевих радикалах. Зазначимо, що в нашому випадку, згідно з експериментальними даними (див. бібліографію в [81]), концентраційні залежності повних спінових моментів, що припадають на один атом Ni та Fe, мають задовольняти таким обмеженням: $1/2 \le s_{\text{Ni}} < 1$ і $3/2 \le s_{\text{Fe}} < 5/2$ відповідно.

Додаючи до власне конфіґураційної ентропії ΔS_{conf} (див. (4.1.7б) або (4.1.8б)) для відповідних типів атомового порядку магнетні ентропії залізної та ніклевої підсистем, побудовані за типом (4.1.18), $S_{\text{magn}} = \sum_\alpha S^\alpha_{\text{magn}}$, одержимо повну конфіґураційно-залежну ентропію системи. А вираз для повної конфіґураційно-залежної внутрішньої енергії може бути одержаний з (4.1.7а) або (4.1.8а) в результаті підстановки в них (4.1.17).

Отже, вираз для повної конфіґураційно-залежної вільної енергії

$$\Delta F = -k_B T \ln \Delta Z,$$

де

$$\Delta Z = \text{Tr}\left\{\exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right)\right\} =$$

$$= \exp\left[-\frac{\Delta H^{\text{Ni-Fe}}_{0\text{prm}} + \frac{N(1-2c_{\text{Fe}})}{2}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s^2_{\text{Ni}}\sigma^2_{\text{Ni}} + Nc_{\text{Fe}}\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Fe}}s_{\text{Ni}}\sigma_{\text{Fe}}\sigma_{\text{Ni}}}{k_B T}\right] \times$$

$$\times \underbrace{\sum_{c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}_1)=0}^{1} \cdots \sum_{c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}_N)=0}^{1}}_{\sum_{n=1}^{N} c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}_n) = N^{\text{Fe}}} \exp\left(-\frac{1}{2k_B T}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'\in\{\mathbf{R}_n\}} w_{\text{tot}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')c_{\text{Fe}}(\mathbf{R})c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}')\right),$$

(тут і нижче слід враховувати, що для стопу Ni–Fe, за визначенням, $c_{\text{Ni}} = 1 - c_{\text{Fe}}$), можна, нарешті, записати, використовуючи (4.1.7а) або (4.1.8а) і (4.1.17) та (4.1.7б) або (4.1.8б) і (4.1.18).

Для ГЦК-стопу типу $L1_2$-Ni_3Fe:

$$\frac{\Delta F}{N} \cong \frac{\Delta H_{0\text{prm}}^{\text{Ni–Fe}}}{N} + \frac{1}{2}\Big[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0})c_{\text{Fe}}^2 + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2 c_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}}^2 +$$

$$+\tilde{J}_{\text{FeFe}}(\mathbf{0})s_{\text{Fe}}^2 c_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 + 2\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} c_{\text{Fe}} c_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}} + \frac{3\eta^2}{16} \times$$

$$\times\Big(\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}}^2 + \tilde{J}_{\text{FeFe}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 - 2\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}}\Big)\Big] +$$

$$+\frac{k_B T}{4}\Bigg[3\left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta}{4}\right)\ln\left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta}{4}\right) + 3\left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta}{4}\right)\ln\left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta}{4}\right) +$$

$$+\left(c_{\text{Fe}} + \frac{3}{4}\eta\right)\ln\left(c_{\text{Fe}} + \frac{3}{4}\eta\right) + \left(1 - c_{\text{Fe}} - \frac{3}{4}\eta\right)\ln\left(1 - c_{\text{Fe}} - \frac{3}{4}\eta\right)\Bigg] -$$

$$-k_B T c_{\text{Ni}}\left[\ln\left(\text{sh}\left(\left(1 + \frac{1}{2s_{\text{Ni}}}\right)y_{\text{Ni}}(\sigma_{\text{Ni}})\right)\right) - \ln\left(\text{sh}\left(\frac{1}{2s_{\text{Ni}}}y_{\text{Ni}}(\sigma_{\text{Ni}})\right)\right) - \sigma_{\text{Ni}} y_{\text{Ni}}(\sigma_{\text{Ni}})\right] -$$

$$-k_B T c_{\text{Fe}}\left[\ln\left(\text{sh}\left(\left(1 + \frac{1}{2s_{\text{Fe}}}\right)y_{\text{Fe}}(\sigma_{\text{Fe}})\right)\right) - \ln\left(\text{sh}\left(\frac{1}{2s_{\text{Fe}}}y_{\text{Fe}}(\sigma_{\text{Fe}})\right)\right) - \sigma_{\text{Fe}} y_{\text{Fe}}(\sigma_{\text{Fe}})\right]. \tag{4.1.21}$$

Для ГЦК-стопу типу $L1_2$-Fe_3Ni:

$$\frac{\Delta F}{N} \cong \frac{\Delta H_{0\text{prm}}^{\text{Fe–Ni}}}{N} + \frac{1}{2}\Big[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0})c_{\text{Ni}}^2 + \tilde{J}_{\text{FeFe}}(\mathbf{0})s_{\text{Fe}}^2 c_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 +$$

$$+\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2 c_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}}^2 + 2\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} c_{\text{Fe}} c_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}} + \frac{3\eta^2}{16} \times$$

$$\times\Big(\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X) + \tilde{J}_{\text{FeFe}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}}^2 - 2\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}}\Big)\Big] +$$

$$+\frac{k_B T}{4}\Bigg[3\left(c_{\text{Ni}} - \frac{\eta}{4}\right)\ln\left(c_{\text{Ni}} - \frac{\eta}{4}\right) + 3\left(1 - c_{\text{Ni}} + \frac{\eta}{4}\right)\ln\left(1 - c_{\text{Ni}} + \frac{\eta}{4}\right) +$$

$$+\left(c_{\text{Ni}} + \frac{3}{4}\eta\right)\ln\left(c_{\text{Ni}} + \frac{3}{4}\eta\right) + \left(1 - c_{\text{Ni}} - \frac{3}{4}\eta\right)\ln\left(1 - c_{\text{Ni}} - \frac{3}{4}\eta\right)\Bigg] -$$

$$-k_B T c_{\text{Ni}}\left[\ln\left(\text{sh}\left(\left(1 + \frac{1}{2s_{\text{Ni}}}\right)y_{\text{Ni}}(\sigma_{\text{Ni}})\right)\right) - \ln\left(\text{sh}\left(\frac{1}{2s_{\text{Ni}}}y_{\text{Ni}}(\sigma_{\text{Ni}})\right)\right) - \sigma_{\text{Ni}} y_{\text{Ni}}(\sigma_{\text{Ni}})\right] -$$

$$-k_B T c_{\text{Fe}}\left[\ln\left(\text{sh}\left(\left(1 + \frac{1}{2s_{\text{Fe}}}\right)y_{\text{Fe}}(\sigma_{\text{Fe}})\right)\right) - \ln\left(\text{sh}\left(\frac{1}{2s_{\text{Fe}}}y_{\text{Fe}}(\sigma_{\text{Fe}})\right)\right) - \sigma_{\text{Fe}} y_{\text{Fe}}(\sigma_{\text{Fe}})\right]. \tag{4.1.22}$$

І нарешті, запишемо вираз для повної конфіґураційно-залежної внутрішньої енергії ГЦК-стопу типу $L1_0$-NiFe:

$$\frac{\Delta F}{N} \cong \frac{\Delta H_{0\text{prm}}^{\text{Ni-Fe}}}{N} + \frac{1}{2}\Big[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0})c_{\text{Fe}}^2 + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2 c_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}}^2 +$$

$$+\tilde{J}_{\text{FeFe}}(\mathbf{0})s_{\text{Fe}}^2 c_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 + 2\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} c_{\text{Fe}} c_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}} + \frac{\eta^2}{4} \times$$

$$\times\Big(\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}}^2 + \tilde{J}_{\text{FeFe}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 - 2\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}}\Big)\Big] +$$

$$+\frac{k_B T}{2}\Bigg[\left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta}{2}\right)\ln\left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta}{2}\right) + \left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta}{2}\right)\ln\left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta}{2}\right) +$$

$$+\left(c_{\text{Fe}} + \frac{\eta}{2}\right)\ln\left(c_{\text{Fe}} + \frac{\eta}{2}\right) + \left(1 - c_{\text{Fe}} - \frac{\eta}{2}\right)\ln\left(1 - c_{\text{Fe}} - \frac{\eta}{2}\right)\Bigg] -$$

$$-k_B T c_{\text{Ni}}\left[\ln\left(\text{sh}\left(\left(1 + \frac{1}{2s_{\text{Ni}}}\right)y_{\text{Ni}}(\sigma_{\text{Ni}})\right)\right) - \ln\left(\text{sh}\left(\frac{1}{2s_{\text{Ni}}}y_{\text{Ni}}(\sigma_{\text{Ni}})\right)\right) - \sigma_{\text{Ni}}y_{\text{Ni}}(\sigma_{\text{Ni}})\right] -$$

$$-k_B T c_{\text{Fe}}\left[\ln\left(\text{sh}\left(\left(1 + \frac{1}{2s_{\text{Fe}}}\right)y_{\text{Fe}}(\sigma_{\text{Fe}})\right)\right) - \ln\left(\text{sh}\left(\frac{1}{2s_{\text{Fe}}}y_{\text{Fe}}(\sigma_{\text{Fe}})\right)\right) - \sigma_{\text{Fe}}y_{\text{Fe}}(\sigma_{\text{Fe}})\right]. \tag{4.1.23}$$

Останні три вирази та умова рівности нулю перших похідних $\partial\Delta F/\partial\eta$, $\partial\Delta F/\partial\sigma_{\text{Fe}}$, $\partial\Delta F/\partial\sigma_{\text{Ni}}$ для стану рівноваги породжують системи трьох трансцендентних рівнань для визначення рівноважних значень параметра далекого порядку η_{eq} та відносних намагнетованостей σ_{Fe}, σ_{Ni} (див. також [13, 133, 134, 185, 186, 264]).

Для ГЦК-стопу типу $L1_2$-Ni_3Fe маємо:

$$\ln\frac{\left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)\left(1 - c_{\text{Fe}} - \frac{3}{4}\eta_{\text{eq}}\right)}{\left(c_{\text{Fe}} + \frac{3}{4}\eta_{\text{eq}}\right)\left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)} \cong \frac{\eta_{\text{eq}}}{k_B T}\Big[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}}^2 +$$

$$+\tilde{J}_{\text{FeFe}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 - 2\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}}\Big], \tag{4.1.24а}$$

$$\sigma_{\text{Ni}} \cong \mathscr{B}_{s_{\text{Ni}}}\Bigg(-\frac{1}{c_{\text{Ni}} k_B T}\Big[\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2 c_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}} + \tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} c_{\text{Fe}} c_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} +$$

$$+\frac{3}{16}\eta_{\text{eq}}^2\left(\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}} - \tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}}\right)\Big]\Bigg), \tag{4.1.24б}$$

$$\sigma_{\mathrm{Fe}} \cong \mathscr{B}_{s_{\mathrm{Fe}}}\left(-\frac{1}{c_{\mathrm{Fe}}k_B T}\Big[\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}s_{\mathrm{Fe}}^2(\mathbf{0})c_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}} + \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}c_{\mathrm{Fe}}c_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Ni}} + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{16}\eta_{\mathrm{eq}}^2\left(\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}} - \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Ni}}\right)\Big]\right). \quad (4.1.24\text{в})$$

Для ГЦК-стопу типу $L1_2$-Fe_3Ni:

$$\ln\frac{\left(c_{\mathrm{Ni}} - \frac{\eta_{\mathrm{eq}}}{4}\right)\left(1 - c_{\mathrm{Ni}} - \frac{3}{4}\eta_{\mathrm{eq}}\right)}{\left(c_{\mathrm{Ni}} + \frac{3}{4}\eta_{\mathrm{eq}}\right)\left(1 - c_{\mathrm{Ni}} + \frac{\eta_{\mathrm{eq}}}{4}\right)} \cong \frac{\eta_{\mathrm{eq}}}{k_B T}\Big[\tilde{w}_{\mathrm{prm}}(\mathbf{k}^X) + \tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}}^2 +$$

$$+\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}}^2 - 2\tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\sigma_{\mathrm{Ni}}\Big], \quad (4.1.25\text{а})$$

$$\sigma_{\mathrm{Ni}} \cong \mathscr{B}_{s_{\mathrm{Ni}}}\left(-\frac{1}{c_{\mathrm{Ni}}k_B T}\Big[\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Ni}}^2c_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}} + \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}c_{\mathrm{Fe}}c_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}} + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{16}\eta_{\mathrm{eq}}^2\left(\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}} - \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\right)\Big]\right), \quad (4.1.25\text{б})$$

$$\sigma_{\mathrm{Fe}} \cong \mathscr{B}_{s_{\mathrm{Fe}}}\left(-\frac{1}{c_{\mathrm{Fe}}k_B T}\Big[\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Fe}}^2c_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}} + \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}c_{\mathrm{Fe}}c_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Ni}} + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{16}\eta_{\mathrm{eq}}^2\left(\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}} - \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Ni}}\right)\Big]\right). \quad (4.1.25\text{в})$$

Для ГЦК-стопу типу $L1_0$-NiFe:

$$\ln\frac{\left(c_{\mathrm{Fe}} - \frac{\eta_{\mathrm{eq}}}{2}\right)\left(1 - c_{\mathrm{Fe}} - \frac{\eta_{\mathrm{eq}}}{2}\right)}{\left(c_{\mathrm{Fe}} + \frac{\eta_{\mathrm{eq}}}{2}\right)\left(1 - c_{\mathrm{Fe}} + \frac{\eta_{\mathrm{eq}}}{2}\right)} \cong \frac{\eta_{\mathrm{eq}}}{k_B T}\Big[\tilde{w}_{\mathrm{prm}}(\mathbf{k}^X) + \tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}}^2 +$$

$$+\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}}^2 - 2\tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\sigma_{\mathrm{Ni}}\Big], \quad (4.1.26\text{а})$$

$$\sigma_{\mathrm{Ni}} \cong \mathscr{B}_{s_{\mathrm{Ni}}}\left(-\frac{1}{c_{\mathrm{Ni}}k_B T}\Big[\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Ni}}^2c_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}} + \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}c_{\mathrm{Fe}}c_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{4}\eta_{\mathrm{eq}}^2\left(\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Ni}}^2\sigma_{\mathrm{Ni}} - \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\right)\Big]\right), \quad (4.1.26\text{б})$$

$$\sigma_{\mathrm{Fe}} \cong \mathscr{B}_{s_{\mathrm{Fe}}}\left(-\frac{1}{c_{\mathrm{Fe}}k_BT}\Big[\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}s_{\mathrm{Fe}}^2(\mathbf{0})c_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}} + \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{0})s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}c_{\mathrm{Fe}}c_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Ni}} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{4}\eta_{\mathrm{eq}}^2\left(\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}} - \tilde{J}_{\mathrm{FeNi}}(\mathbf{k}^X)s_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Ni}}\right)\Big]\right). \quad (4.1.26\text{в})$$

Бріллюеновими функціями визначаються намагнетованості залізної та ніклевої підсистем згідно з теорією Вейсса–Гайзенберґа, що стала клясичною, але в нашому випадку модифікованою врахуванням атомового впорядкування.

Роль ефективного середнього поля відіграють деякі множники. Так, для структури типу $L1_2$-NiFe вплив на атоми Ni ефективного поля, створеного всією сукупністю атомів Ni, враховує множник

$$\mathscr{H}_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{NiNi}} = -s_{\mathrm{Ni}}\sigma_{\mathrm{Ni}}\left(\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{0})c_{\mathrm{Ni}} + \frac{1}{4}\frac{\eta^2}{c_{\mathrm{Ni}}}\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{k}^X)\right);$$

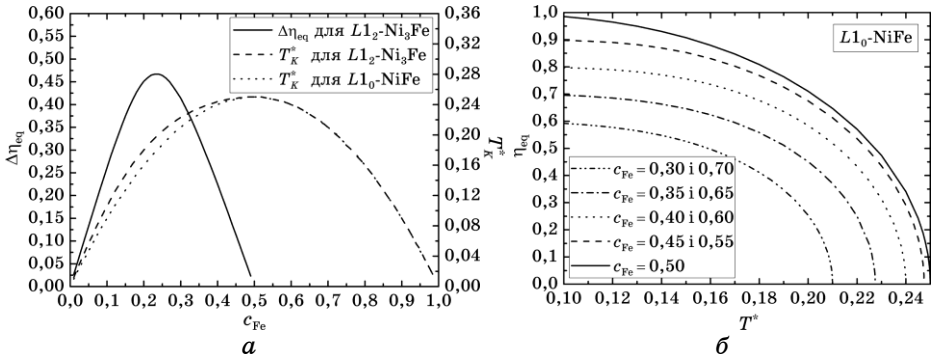
цей множник присутній у виразах для намагнетованостей, що визначені Бріллюеновими функціями:

$$\sigma_{\mathrm{Ni}} = \mathscr{B}_{s_{\mathrm{Ni}}}\left(\frac{\left\{s_{\mathrm{Ni}}\mathscr{H}_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{NiNi}} + s_{\mathrm{Ni}}\mathscr{H}_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{NiFe}}\right\}}{k_BT}\right),\ \sigma_{\mathrm{Fe}} = \mathscr{B}_{s_{\mathrm{Fe}}}\left(\frac{\left\{s_{\mathrm{Fe}}\mathscr{H}_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{FeNi}} + s_{\mathrm{Fe}}\mathscr{H}_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{FeFe}}\right\}}{k_BT}\right).$$

Аналіза рівнань (4.1.21), (4.1.24а) та (4.1.22), (4.1.25а) показує, що в структурі типу $L1_2$-Ni_3Fe (Fe_3Ni) фазове перетворення атомовий лад–безлад є фазовим переходом першого роду. Розв'язуючи чисельно систему рівнань (4.1.24а) і $N^{-1}\{\Delta F(\Delta\eta, T_K) - \Delta F(0, T_K)\} = 0$ (умова рівноважного фазового переходу першого роду лад–безлад), одержуємо концентраційні залежності стрибка рівноважного параметра далекого атомового порядку $\Delta\eta_{\mathrm{eq}}$ і зведеної температури (Курнакова) фазового перетворення лад–безлад $T_K^* = k_BT_K/|\tilde{w}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{k}^X)|$ для структури типу $L1_2$-Ni_3Fe (рис. 4.2, *а*). Точно такі ж криві одержуються чисельним розв'язуванням системи рівнань для структури типу $L1_2$-Fe_3Ni ((4.1.25а) разом з $\{\Delta F(\Delta\eta, T_K) - \Delta F(0, T_K)\} = 0$)), якщо тепер на вісі абсцис відкласти концентрації Ni c_{Ni} (рис. 4.2, *а*).

Порівняно невелике значення стрибка параметра далекого атомового порядку при T_K, а саме, $\Delta\eta_{\mathrm{eq}}(c_{\mathrm{Fe}}) \le 0{,}467$ (див. рис. 4.2, *а*), для структури типу $L1_2$-Ni_3Fe свідчить про стійкість цієї впорядкованої фази по відношенню до фази невпорядкованої (тобто лише з близьким порядком) і певною мірою виправдовує нехтування ефектами кореляції (див. Додаток В) у взаємному розташуванні атомів компонентів (хоча б в околі температури фазового перетворення лад–безлад).

Якщо припустити незалежність енергії «змішання» в стопі Ni–Fe



а *б*

Рис. 4.2. Розраховані концентраційні залежності стрибка рівноважного параметра далекого порядку при T_K і зведеної температури (Курнакова) фазового перетворення лад–безлад для структур типу $L1_2$-Ni_3Fe (або структури типу $L1_2$-Fe_3Ni, якщо вздовж вісі абсцис — c_{Ni}) і $L1_0$-NiFe (*а*) та залежність рівноважного параметра далекого порядку від зведеної температури для різних складів структури типу $L1_0$-NiFe (*б*).

від його складу, то з рис. 4.2, *а* видно, що за однакового складу структура типу $L1_2$-Ni_3Fe впорядковується за вищої температури, ніж структура типу $L1_0$-NiFe, хоча за симетрією рід фазового перетворення безлад–лад в ці надструктури є однаковим — першим. Аналіза рівнань (4.1.23), (4.1.26а) у безкореляційнім наближенні показує, що фазове перетворення лад–безлад структури типу $L1_0$-NiFe є фазовим переходом першого роду, але близьким до другого, бо стрибок параметра далекого атомового порядку є майже відсутнім (залежність рівноважного параметра далекого порядку від зведеної температури $T^* = k_B T / |\tilde{w}_{tot}(\mathbf{k}^X)|$ для стопів цього надструктурного типу, але різних складів представлено на рис. 4.2, *б*).

4.2. Оцінювання Фур'є-компонент енергій обмінної взаємодії та енергій «змішання» атомів пермалою

Якщо $\eta_{eq} = 0$, то прості альґебричні перетвори системи лінеаризованих рівнань (4.1.24), завдяки властивостям Бріллюенової функції, призводять до наступного виразу для температури Кюрі:

$$T_C \cong -\frac{1}{6}\Big[\mathscr{P}_{NiNi}(1-c_{Fe}) + \mathscr{P}_{FeFe}c_{Fe} - \\ -\sqrt{(\mathscr{P}_{NiNi}(1-c_{Fe}) - \mathscr{P}_{FeFe}c_{Fe})^2 + 4\mathscr{P}_{NiFe}^2 c_{Fe}(1-c_{Fe})}\Big]; \qquad (4.2.1)$$

тут

$$\mathscr{P}_{NiNi} = s_{Ni}(1+s_{Ni})\tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0})/k_B\,, \qquad (4.2.2а)$$

$$\mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}} = s_{\mathrm{Fe}}(1+s_{\mathrm{Fe}})\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{0})/k_B\,, \qquad (4.2.2\text{б})$$

$$\mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}} = \sqrt{s_{\mathrm{Ni}}(1+s_{\mathrm{Ni}})s_{\mathrm{Fe}}(1+s_{\mathrm{Fe}})}\tilde{J}_{\mathrm{NiFe}}(\mathbf{0})/k_B\,. \qquad (4.2.2\text{в})$$

Для оцінювання оптимальних значень параметрів обмінної взаємодії ($\mathcal{P}_{\mathrm{NiNi}}$, $\mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}}$, $\mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}}$) і Фур'є-компонент ($\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{0})$, $\tilde{J}_{\mathrm{NiNi}}(\mathbf{k}^X)$, $\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{0})$, $\tilde{J}_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{k}^X)$, $\tilde{J}_{\mathrm{NiFe}}(\mathbf{0})$, $\tilde{J}_{\mathrm{NiFe}}(\mathbf{k}^X)$) енергій обмінної взаємодії спінів на атомах для невпорядкованих станів стопу ГЦК-Ni–Fe, здійснимо оптимізаційну процедуру за нелінійною чисельною методою Левенберґа–Марквардта (див. бібліографію в роботі [25]) над експериментальними даними [115, 265] (рис. 4.3) стосовно залежности температури Кюрі $T_C(c_{\mathrm{Fe}})$ від складу стопу в тій області температур, вищих за точки Курнакова, де він ще невпорядкований ($T > T_K$). Значення «підгоночних» параметрів виявилися наступними: $\mathcal{P}_{\mathrm{NiNi}} = -1840{,}14$ К, $\mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}} = 3201{,}70$ К, $\mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}} = -4669{,}62$ К на основі тільки експериментальних даних роботи [115] (рис. 4.3, *а*), $\mathcal{P}_{\mathrm{NiNi}} = -1870{,}45$ К, $\mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}} = 4466{,}28$ К, $\mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}} = -4926{,}50$ К на основі лише експериментальних даних роботи [265] (рис. 4.3, *б*), а також $\mathcal{P}_{\mathrm{NiNi}} = -1893{,}11$ К, $\mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}} = 3144{,}01$ К, $\mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}} = -4580{,}33$ К на основі експериментальних даних [115], доповнених даними з робіт [109, 110, 266–269].

Для оцінювання величин $\tilde{J}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}^X)$ ми використали співвідношення $\tilde{J}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}^X) \cong -\tilde{J}_{\alpha\beta}(\mathbf{0})/3$, що є справедливим для Фур'є-компонент, які відповідають точкам $\mathbf{k}^X$ типу (100) (або (010) чи (001)) оберненого простору ГЦК-ґратниці у наближенні взаємодії лише найближчих сусідніх спінів і враховує короткосяжний характер міжспінової обмінної взаємодії. Результати оцінки наведено в табл. 4.1 (сто-

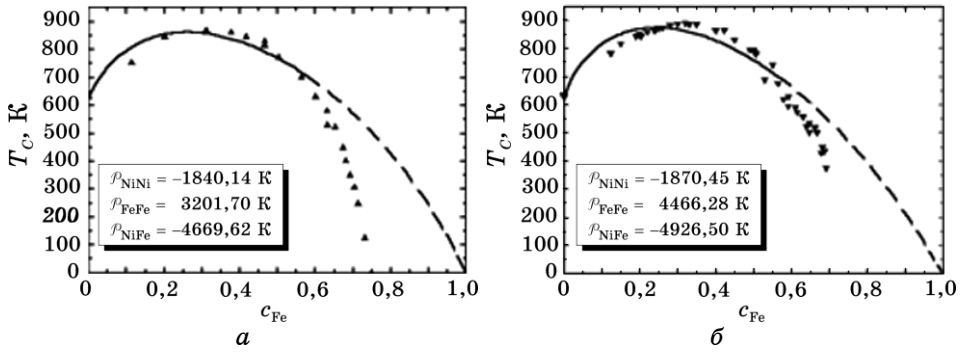


Рис. 4.3. Теоретична (суцільна крива для структур, розупорядкованих щодо типу $L1_2$ (ГЦК-Ni_3Fe) й типу $L1_0$ (ГЦК-NiFe)) і експериментальна (трикутники) концентраційні залежності температури Кюрі для стопів Ni–Fe. Експериментальні точки (▲, ▼) взято з [115] (*а*) і [265] (*б*). Пунктирна крива відповідає екстраполяції оптимізаційної (суцільної) кривої до правого кінця концентраційного сегменту $0 \le c_{\mathrm{Fe}} \le 1$. $\mathcal{P}_{\mathrm{NiNi}}$, $\mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}}$, $\mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}}$ — оцінені («підгоночні») параметри обмінної взаємодії.

ТАБЛИЦЯ 4.1. Значення Фур'є-компонент енергій обмінної взаємодії, оцінених за даними [115], для різних комбінацій спінів атомів Ni та Fe неупорядкованого стопу ГЦК-$^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$. Вектор $\mathbf{k}^X$ належить зірці хвильового вектора, що відповідає точці (100) (або (010) чи (001)).

s_{Ni}	s_{Fe}	$\tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0})$, еВ	$\tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{k}^X)$, еВ	$\tilde{J}_{FeFe}(\mathbf{0})$, еВ	$\tilde{J}_{FeFe}(\mathbf{k}^X)$, еВ	$\tilde{J}_{NiFe}(\mathbf{0})$, еВ	$\tilde{J}_{NiFe}(\mathbf{k}^X)$, еВ
0,5	3,0	–0,211	0,070	0,023	–0,008	–0,134	0,045
0,5	2,5	–0,211	0,070	0,032	–0,011	–0,157	0,052
0,5	2,0	–0,211	0,070	0,046	–0,015	–0,190	0,063
0,5	1,5	–0,211	0,070	0,074	–0,025	–0,240	0,080
0,5	1,0	–0,211	0,070	0,138	–0,046	–0,329	0,110
0,5	0,5	–0,211	0,070	0,368	–0,123	–0,537	0,179
0,3	1,4	–0,407	0,136	0,082	–0,027	–0,352	0,117

совно знаків див. виноску на с. 30).

На рисунку 4.4 для деяких комбінацій значень спінів s_{Ni} та s_{Fe} атомів Ni й Fe наведено відповідні вірогідні температурні залежності рівноважних відносних намагнетованостей σ_{Ni} і σ_{Fe} їхніх підсистем у розчині ГЦК-$^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$ аж до температури Кюрі T_C (що явно $\cong$ 865 К) його фазового переходу з магнетного стану в парамагнетний. (Ці графіки було одержано в результаті чисельного розв'язування системи рівнань (4.1.13) для $T > T_K$.)

Зазначимо, що, навіть за обставин виявленого перетвору у тотожність умови рівности вільних енергій магнетного й парамагнетного станів стопу (із складом типу $^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$) за температури Кюрі, наявність в ньому атомів двох сортів із спінами істотно *різної* величини призводить до того, що перехід стопу із магнетного стану в парамагнетний (критичний за характером, як граничний випадок фазового перетворення першого роду) може описуватися неплавною поведінкою намагнетованостей в околі точки Кюрі, тобто з порівняно різким зникненням намагнетованостей кожної з двох підсистем компонентів (рис. 4.4) і їх розчину в цілому (майже «стрибкуватоподібно», що взагалі-то властиво фазовим переходам 1-го роду, як відомо, насамперед, завдяки стрикційним ефектам).

В роботі [266] рівноважні значення інтенсивности дифузного розсіяння теплових невтронів та часи його релаксації для невпорядкованого твердого розчину заміщення ГЦК-$^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$ було оцінено в рамках моделю кінетики першого порядку (з одним часом релаксації; див. також [25] і наступний підрозділ 4.3) на основі одержаних експериментальних даних. Саме такі, асимптотично оцінені, значення інтенсивности розсіяння в рівноважному твердому розчині слід використовувати для розрахунку (температурозалежних) енергетичних параметрів міжатомової взаємодії у розчині, тобто Фур'є-компонент повної енергії «змішання» $\tilde{w}_{tot}(\mathbf{k})$, наприклад, за

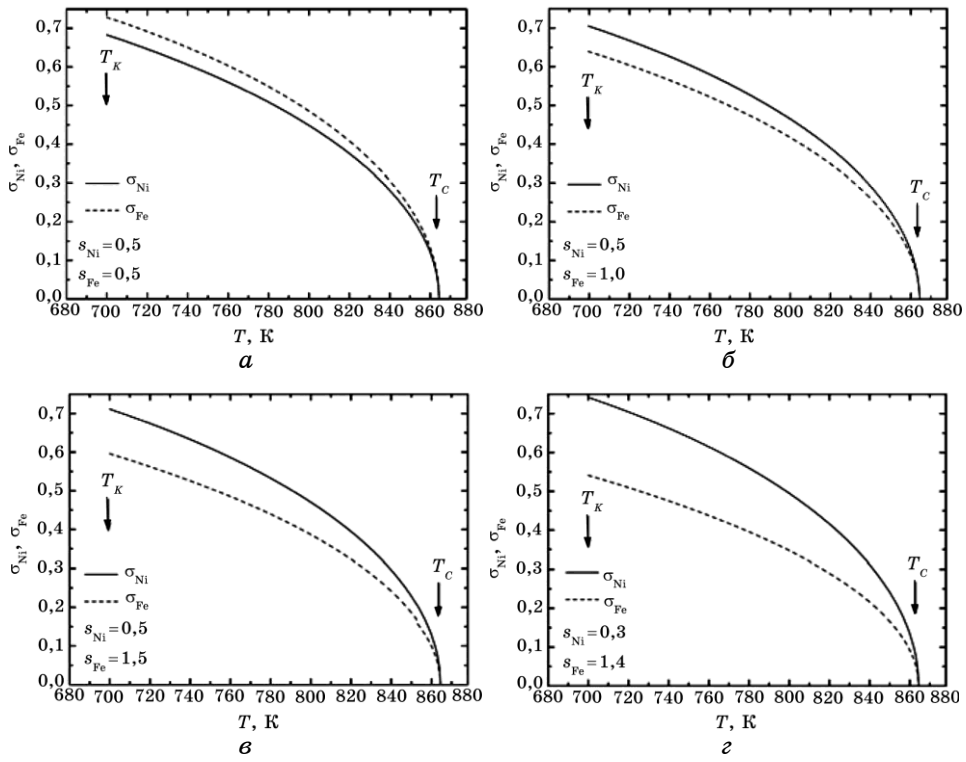


Рис. 4.4. Температурні залежності рівноважних відносних намагнетованостей σ_{Ni} і σ_{Fe} за різних комбінацій спінів атомів Ni і Fe в неупорядкованім стопі ГЦК-$^{62}Ni_{0.765}Fe_{0.235}$ (за розрахунками С. М. Бокоча [275]).

формулою Кривоглаза–Клеппа–Мосса [270–274]:

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{q}) \propto \mathcal{D}\frac{c(1-c)}{1+c(1-c)\tilde{w}(\mathbf{k})/(k_BT)}, \qquad (4.2.3)$$

де $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ — (рівноважна) інтенсивність дифузного розсіяння кристалом невпорядкованого твердого розчину заміщення, виміряна в точці $\mathbf{q}$ оберненого простору, розташованій на відстані $\mathbf{k}$ від найближчого до неї структурного вузла $2\pi\mathbf{B}$ ($\mathbf{B}$ — вектор оберненої ґратниці), $\mathcal{D}=\mathcal{D}(c,T)$ — нормуючий множник.

Леґування стопу ГЦК-Ni–Fe домішками втілення (наприклад, вуглецем) впливає на його магнетні властивості, зокрема, підвищує (умовно) температуру Кюрі стопу ГЦК-Ni–Fe (рис. 4.5) [267–269]. (Стосовно впливу втілених атомів на атомове впорядкування стопу заміщення, зокрема, в роботах [276, 277] було показано, що наявність таких домішкових атомів збільшує ступінь порядку стопу та підвищує температуру Курнакова.) Представляючи для такого (вже

потрійного) стопу параметри обмінної взаємодії ($\mathcal{P}'_{\mathrm{NiNi}}$, $\mathcal{P}'_{\mathrm{FeFe}}$, $\mathcal{P}'_{\mathrm{NiFe}}$) у лінійному наближенні (для малих концентрацій С $c_{\mathrm{C}} \ll 1$),

$$\mathcal{P}_{\mathrm{NiNi}} \to \mathcal{P}'_{\mathrm{NiNi}} \approx \mathcal{P}_{\mathrm{NiNi}} + \mathcal{K}_1 c_{\mathrm{C}},$$
$$\mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}} \to \mathcal{P}'_{\mathrm{FeFe}} \approx \mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}} + \mathcal{K}_2 c_{\mathrm{C}},$$
$$\mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}} \to \mathcal{P}'_{\mathrm{NiFe}} \approx \mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}} + \mathcal{K}_3 c_{\mathrm{C}},$$

за методою Левенберґа–Марквардта було оцінено «оптимальні» значення коефіцієнтів (підгоночних параметрів) $\mathcal{P}_{\mathrm{NiNi}}$, $\mathcal{K}_1$, $\mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}}$, $\mathcal{K}_2$, $\mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}}$, $\mathcal{K}_3$ в правих частинах останніх трьох наближених рівностей: $\mathcal{P}_{\mathrm{NiNi}} = -1893{,}11$ К, $\mathcal{K}_1 = 3{,}85 \cdot 10^5$ К, $\mathcal{P}_{\mathrm{FeFe}} = 3144{,}01$ К, $\mathcal{K}_2 = 1{,}17 \cdot 10^7$ К, $\mathcal{P}_{\mathrm{NiFe}} = -4580{,}33$ К, $\mathcal{K}_3 = -2{,}16 \cdot 10^6$ К.

Аналіза одержаних величин $\mathcal{P}'_{\mathrm{NiNi}}$, $\mathcal{P}'_{\mathrm{FeFe}}$, $\mathcal{P}'_{\mathrm{NiFe}}$ дозволяє скласти прогноз про те, що через (неявну) залежність параметрів обмінної взаємодії спінів атомів Ni та Fe від концентрації С c_{C} (зокрема, опосередковано через залежність цих параметрів від концентраційнозалежних міжспінових відстаней та перерозподілу електронів між компонентами) втілення малих добавок вуглецю у стоп заміщення ГЦК-Ni–Fe (за абсолютною величиною) понижує феромагнетну компоненту взаємодії спінів ніклю зі спінами ніклю й підвищує феромагнетну складову зв'язку спінів ніклю зі спі-

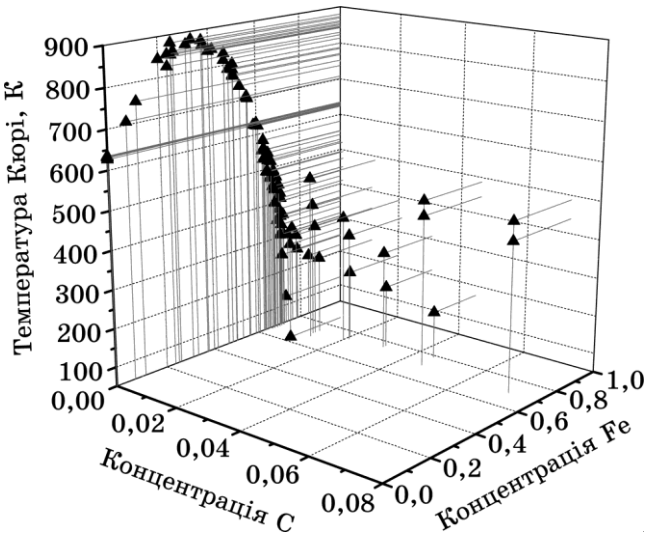


Рис. 4.5. Експериментальна залежність (▲) температури Кюрі (T_C) від концентрації Fe (c_{Fe}) та концентрації втіленого вуглецю (c_{C}) для стопу заміщення ГЦК-Ni–Fe (за даними [115], доповненими даними з робіт [109, 110, 266–269]). Від експериментальних точок (▲) проведено проєкції на площини (c_{Fe}–c_{C}) і (T_C–c_{C}).

нами заліза, а також підвищує антиферомагнетну складову зв'язку спінів заліза зі спінами заліза.

В основу процедури кількісного оцінювання Фур'є-компонент повної енергії «змішання» атомів Ni та Fe, $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X)$, покладено саме співвідношення (4.2.3). Фур'є-компоненту $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X)$ для невпорядкованого розчину ГЦК-$^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$ було оцінено таким чином завдяки використанню експериментальних результатів роботи [266] та співвідношення (4.2.3) за двома схемами: у розумінні останнього в якості оптимізаційного або ж як інтерполяційного. Відповідно, встановлено, що величина $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X) \cong -0{,}361$ еВ в припущенні її незалежности від температури. В разі ж представлення $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X)$ у наближеній формі

$$\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X, T) \approx \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X, T_K) + \varpi_1(T - T_K) + \varpi_2(T - T_K)^2 + \varpi_3(T - T_K)^3$$

у верхнім околі T_K, — температури (Курнакова) фазового перетворення лад–безлад (для ГЦК-$^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$ $T_K \approx 771 \pm 2$ К [266]), — було знайдено, що $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X, T_K) \cong -0{,}369$ еВ, $\varpi_1 \cong -4{,}312 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, $\varpi_2 \cong$ $\cong -2{,}87 \cdot 10^{-6}$ еВ/К^2, $\varpi_3 \cong -7{,}029 \cdot 10^{-8}$ еВ/К^3.

В таблиці 4.2 наведено значення Фур'є-компоненти повної енергії «змішання» $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X)$ та її «парамагнетної» складової $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X)$ (оціненої із співвідношення

$$\begin{aligned}\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X) = \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X) - \tilde{J}_{\text{FeFe}}(\mathbf{k}^X) s_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 - \\ - \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}^X) s_{\text{Ni}}^2 \sigma_{\text{Ni}}^2 + 2\tilde{J}_{\text{FeNi}}(\mathbf{k}^X) s_{\text{Fe}} s_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Ni}}\end{aligned} \qquad (4.2.4)$$

за аналогією до [185, 186] у наближенні взаємодії лише найближчих сусідніх спінів за даними [115]) при різних температурах (близьких до температури Курнакова) і комбінаціях спінів атомів

ТАБЛИЦЯ 4.2. Фур'є-компонента повної енергії «змішання» $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X)$ та її «парамагнетна» складова $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X)$ за різних температур $T \in (T_K, T_C)$ і комбінацій спінів атомів Ni і Fe для невпорядкованого стопу ГЦК-$^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$.

s_{Ni}	s_{Fe}	$T = 773$ К, $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X) \cong -0{,}370$ еВ			$T = 776$ К, $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X) \cong -0{,}371$ еВ			$T = 783$ К, $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X) \cong -0{,}375$ еВ			$T = 801$ К, $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}^X) \cong -0{,}386$ еВ		
		σ_{Ni}	σ_{Fe}	$\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X)$	σ_{Ni}	σ_{Fe}	$\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X)$	σ_{Ni}	σ_{Fe}	$\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X)$	σ_{Ni}	σ_{Fe}	$\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}^X)$
0,5	3,0	0,55	0,40	–0,334	0,54	0,39	–0,337	0,52	0,38	–0,343	0,46	0,33	–0,361
0,5	2,5	0,52	0,37	–0,340	0,51	0,37	–0,342	0,48	0,35	–0,349	0,42	0,30	–0,367
0,5	2,0	0,48	0,34	–0,346	0,47	0,33	–0,349	0,44	0,31	–0,355	0,36	0,26	–0,373
0,5	1,5	0,39	0,27	–0,356	0,37	0,26	–0,358	0,34	0,24	–0,364	0,21	0,15	–0,382
0,5	1,0	0,13	0,09	–0,369	0	0	–0,371	0	0	–0,375	0	0	–0,386
0,5	0,5	0	0	–0,370	0	0	–0,371	0	0	–0,375	0	0	–0,386
0,3	1,4	0	0	–0,370	0	0	–0,371	0	0	–0,375	0	0	–0,386

Ni та Fe розчину ГЦК-$^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,230}$.

З таблиці 4.2 видно, що (короткосяжний) магнетний внесок у взаємодію атомів Ni та Fe (у порівняно *низькоспінових* станах) в такому розчині підвищує температуру фазового перетворення лад–безлад, тобто *сприяє* далекому атомовому впорядкуванню:

$$T_K \propto -\frac{\tilde{w}_{\rm tot}(\mathbf{k}^X)}{k_B} > -\frac{\tilde{w}_{\rm prm}(\mathbf{k}^X)}{k_B}\,.$$

Гіпотезу про те, що аналогічний вплив магнетизму на температуру (Курнакова) фазового перетворення лад–безлад зберігається й для стопів елінварного та інварного складів, слід досліджувати окремо.

4.3. Кінетика атомового впорядкування в пермалою

Як можна здобути інформацію про мікро- і макрохарактеристики з незалежних даних про кінетику релаксації близького і далекого порядків? Відповідь на це запитання дається в даному підрозділі.

4.3.1. Релаксація близького порядку

Найбільш зручними інструментами для дослідження кінетики близького порядку є рентґеноструктурна і невтронографічна методи [13, 14, 278]. Дифузне розсіяння випромінення (Рентґенових променів і/або теплових невтронів) обумовлено флюктуаціями атомових конфіґурацій, тобто атомовим близьким порядком. Релаксація близького порядку призводить до релаксації дифузного розсіяння. Елементарні дифузійні акти можна дослідити за даними про інтенсивність дифузного розсіяння випромінювань.

Якщо коефіцієнти дифузії в бінарному твердому розчині A–B істотно відрізняються, то можна уявити, що «швидкі» атоми одного сорту утворюють квазирівноважну «атмосферу» навколо «повільних» атомів іншого сорту. Тому, цілком достатньо розглядати часову еволюцію «повільних» атомів сорту α ($\alpha = A$ чи B) [13, 14, 25, 279–282]. Це припущення дозволяє використовувати кінетичний модель першого порядку для часової залежности інтенсивности дифузного розсіяння, $I_{\rm diff}(\mathbf{k},t)$:

$$\frac{I_{\rm diff}(\mathbf{k},t) - I_{\rm diff}(\mathbf{k},\infty)}{I_{\rm diff}(\mathbf{k},0) - I_{\rm diff}(\mathbf{k},\infty)} \approx e^{-2\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})t}\,,\ \tau \approx \frac{1}{2\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})}\,; \qquad (4.3.1)$$

тут $I_{\rm diff}(\mathbf{k},\infty)$ — інтенсивність дифузного розсіяння в рівноважному твердому розчині, хвильовий вектор $\mathbf{k}$ характеризує відстань точки міряння від найближчого вузла оберненої ґратниці в $\mathbf{k}$-просторі кристалу, $\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})$ представляє собою Фур'є-перетвір (зі

знаком «мінус») ймовірностей стрибків атомів α в даний вузол $\mathbf{R}$ за одиницю часу, t — поточний час, τ — час релаксації розподілу інтенсивности (у $\mathbf{k}$-просторі).

Таким чином, дані про кінетику дифузного розсіяння дозволяють оцінити час релаксації τ й обчислити $\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})$.

Якщо відомо $\{-\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k})\}$, то можна одержати Фур'є-ориґінал, $-\Lambda_\alpha(\mathbf{R})$, що представляє собою сумарну ймовірність стрибків атомів α за одиницю часу в даний вузол $\mathbf{R}$ з усіх навколишніх вузлів $\{\mathbf{R}'\}$ в полі потенціялу взаємодії $\psi_\alpha(\mathbf{R}')$. Потенціял $\psi_\alpha(\mathbf{R}')$ у вузлі $\mathbf{R}'$ «ґенерується» концентраційними неоднорідностями у твердому розчині, наприклад, через розташування атома α у «нульовому» вузлі. Таким чином, $\psi_\alpha(\mathbf{R}')$ — дія потенціяльного поля, створеного концентраційними неоднорідностями (близьким порядком) в неідеальному твердому розчині. У випадку відсутности такого поля будемо вважати твердий розчин ідеальним.

Використовуючи обернений Фур'є-перетвір, можна одержати [283, 284]:

$$\Lambda_\alpha(\mathbf{R}) \cong 1/(k_B T) \sum_{\mathbf{R}'} \Lambda^0_\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\psi_\alpha(\mathbf{R}')c_\alpha(1 - c_\alpha), \qquad (4.3.2)$$

де k_B — Больцманнова стала, T — температура, $-\Lambda^0_\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — ймовірність стрибка атома α у вузол $\mathbf{R}$ з будь-якого вузла $\mathbf{R}'$ за одиницю часу, c_α — концентрація α-атомів. В ідеальному твердому розчині потенціял $\psi_\alpha \equiv k_B T/[c_\alpha(1 - c_\alpha)]$. Величини $\Lambda_\alpha(\mathbf{R})$ залежать від розташування вузлів у кристалі даної сингонії, тобто від усіх можливих ріжниць $\{\mathbf{R} - \mathbf{R}'\}$ для кожного $\mathbf{R}$. Припустимо, що вплив потенціяльних полів обмежений. Це означає, що величини $\psi_\alpha(\mathbf{R})$ є ненульовими лише для деяких координаційних сфер.

У випадку вакансійного механізму дифузії можна враховувати атомові стрибки лише на найближчі відстані між вузлами (рис. 4.6). У випадку більш складного механізму дифузії слід розглядати набір величин $\Lambda^0_\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}'_{\text{I}})$, $\Lambda^0_\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}'_{\text{II}})$ і т.д. Індекси I, II, і т.д. означають стрибки у вузол $\mathbf{R}$ з найближчих вузлів $\{\mathbf{R}'_{\text{I}}\}$, наступних за найближчими $\{\mathbf{R}'_{\text{II}}\}$ і т.д.

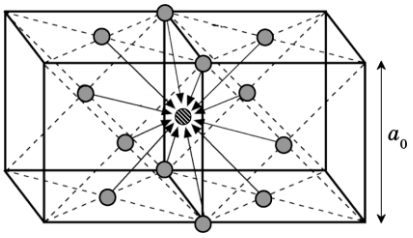


Рис. 4.6. Стрибки атомів у один з вузлів з усіх найближчих та наступних за найближчими вузлів ГЦК-ґратниці.

Аналогічні моделі було розглянуто в [279, 283, 284]. У роботі [279] було запропоновано лише схему визначення ймовірностей стрибків, але коефіцієнти дифузії не було оцінено. У роботі [283] до уваги приймалися лише атомові стрибки в межах першої координаційної сфери.

Припустимо, що потенціяльне поле поширюється на шість координаційних сфер навколо центрального («нульового») вузла, а стрибки атомів α можливі в межах двох координаційних сфер:

$$\Lambda^0_\alpha(\mathbf{0}) = \Lambda^0_{\alpha 0} \neq 0, \quad \Lambda^0_\alpha(R_\text{I}) = \Lambda^0_{\alpha\text{I}} \neq 0, \quad \Lambda_\alpha(R_\text{II}) = \Lambda^0_{\alpha\text{II}} \neq 0,$$
$$\psi_\alpha(\mathbf{0}) = \psi_{\alpha 0} \neq 0, \quad \psi_\alpha(R_\text{I}) = \psi_{\alpha\text{I}} \neq 0, \quad \psi_\alpha(R_\text{II}) = \psi_{\alpha\text{II}} \neq 0,$$
$$\psi_\alpha(R_\text{III}) = \psi_{\alpha\text{III}} \neq 0, \quad \psi_\alpha(R_\text{IV}) = \psi_{\alpha\text{IV}} \neq 0,$$
$$\psi_\alpha(R_\text{V}) = \psi_{\alpha\text{V}} \neq 0, \quad \psi_\alpha(R_\text{VI}) = \psi_{\alpha\text{VI}} \neq 0,$$

де R_I, R_II і т.д. є радіюсами першої, другої і т.д. координаційних сфер відповідно (інші ймовірності $\Lambda^0_{\alpha\text{III}}$, $\Lambda^0_{\alpha\text{IV}}$ і т.д. та потенціяльні функції $\psi_{\alpha\text{VII}}$, $\psi_{\alpha\text{VIII}}$ і т.д. дорівнюють нулю). Для визначености будемо вважати, що атом α розташований в «нульовому» вузлі. Тоді можна записати наступні рівнання для $\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_\text{n}(lmn))$ (lmn — координати вузлів у звичайній кубічній системі координат з векторами трансляції вздовж осей Ox, Oy, Oz відповідно), враховуючи 8 найближчих (до «нульового» вузла) координаційних сфер і для $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 = \mathbf{0}$:

$$\Lambda_\alpha\left(\mathbf{R}_0(000)\right) \cong 12\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{I}}}{\psi_0}\right] + 6\Lambda^0_{\alpha\text{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{II}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha 0}\left[\frac{\psi_{\alpha 0}}{\psi_0}\right],$$

$$\Lambda_\alpha\left(\mathbf{R}_\text{I}(110)\right) \cong 4\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{I}}}{\psi_0}\right] + 2\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{II}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{III}}}{\psi_0}\right] +$$
$$+4\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{IV}}}{\psi_0}\right] + 2\Lambda^0_{\alpha\text{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{I}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha 0}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{I}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha 0}}{\psi_0}\right],$$

$$\Lambda_\alpha\left(\mathbf{R}_\text{II}(200)\right) \cong 4\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{I}}}{\psi_0}\right] + 4\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{IV}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\text{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{VI}}}{\psi_0}\right] +$$
$$+4\Lambda^0_{\alpha\text{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{III}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha 0}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{II}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\text{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha 0}}{\psi_0}\right],$$

$$\Lambda_\alpha\left(\mathbf{R}_\text{III}(211)\right) \cong 2\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{I}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{II}}}{\psi_0}\right] + 2\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{III}}}{\psi_0}\right] + 2\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{IV}}}{\psi_0}\right] +$$
$$+\Lambda^0_{\alpha\text{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{V}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\text{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{I}}}{\psi_0}\right] + 2\Lambda^0_{\alpha\text{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{IV}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha 0}\left[\frac{\psi_{\alpha\text{IV}}}{\psi_0}\right],$$

$$\Lambda_\alpha\left(\mathbf{R}_{\mathrm{IV}}(220)\right) \cong \Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{I}}}{\psi_0}\right] + 4\Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{IV}}}{\psi_0}\right] + 2\Lambda^0_{\alpha\mathrm{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{II}}}{\psi_0}\right] + $$
$$+2\Lambda^0_{\alpha\mathrm{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{V}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha 0}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{III}}}{\psi_0}\right],$$
$$\Lambda_\alpha\left(\mathbf{R}_{\mathrm{V}}(310)\right) \cong \Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{II}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{III}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{IV}}}{\psi_0}\right] +$$
$$+\Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{VI}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\mathrm{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{I}}}{\psi_0}\right],$$
$$\Lambda_\alpha\left(\mathbf{R}_{\mathrm{VI}}(222)\right) \cong 3\Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{IV}}}{\psi_0}\right] + 3\Lambda^0_{\alpha\mathrm{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{III}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha 0}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{V}}}{\psi_0}\right],$$
$$\Lambda_\alpha\left(\mathbf{R}_{\mathrm{VII}}(321)\right) \cong \Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{III}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{IV}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{V}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\mathrm{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{IV}}}{\psi_0}\right],$$
$$\Lambda_\alpha\left(\mathbf{R}_{\mathrm{VIII}}(400)\right) \cong 4\Lambda^0_{\alpha\mathrm{I}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{VI}}}{\psi_0}\right] + \Lambda^0_{\alpha\mathrm{II}}\left[\frac{\psi_{\alpha\mathrm{II}}}{\psi_0}\right].$$

В цих виразах $-\Lambda^0_{\alpha 0}$ є ймовірність атома α лишатися в даному вузлі за одиницю часу, $\psi_{\alpha 0}$ — потенціяльна функція у «нульовому» вузлі, зазначимо також, що координати (lmn) подано в одиницях $a_0/2$, де a_0 є параметер ГЦК-ґратниці. За експериментальними даними [266], в рамках моделю кінетики (4.3.1), було обчислено величини $\tilde{\lambda}_1(\mathbf{k}^X)$ для невпорядкованого ГЦК-пермалоєвого стопу $^{62}\mathrm{Ni}_{0,765}\mathrm{Fe}_{0,235}$. Величини $\Lambda_\alpha(\mathbf{R}_{\mathrm{n}}(lmn))$ можна розрахувати, використовуючи Фур'є-ориґінал ймовірностей атомових стрибків у вузол $\mathbf{R}$ для кубічної ґратниці:

$$\Lambda_\alpha(\mathbf{R}) = K(lmn)\sum_{k_1k_2k_3}\lambda_1(k_1k_2k_3)\cos(2\pi k_1 l)\cos(2\pi k_2 m)\cos(2\pi k_3 n),$$

де K — геометричний коефіцієнт, залежний від $\mathbf{R}(lmn)$.

Ймовірності атомових стрибків дають можливість обчислити макроскопічні дифузійні характеристики, тобто коефіцієнти дифузії та самодифузії «повільних» атомів α. Граничний перехід від дискретних до континуальних процесів і припущення, що стрибки атомів у вузли однієї координаційної сфери являються рівноймовірними, дають формулу для коефіцієнтів дифузії в ідеальному (D^*_α) й неідеальному (D_α) кубічному розчині [25, 279, 280, 285–287]:

$$D^*_\alpha \approx -\frac{1}{6}\sum_{\mathrm{n=I}}^{\infty}\Lambda^0_\alpha(R_{\mathrm{n}})R^2_{\mathrm{n}}Z_{\mathrm{n}}, \quad D_\alpha \approx -\frac{1}{6}\sum_{\mathrm{n=I}}^{\infty}\Lambda_\alpha(R_{\mathrm{n}})R^2_{\mathrm{n}}Z_{\mathrm{n}}, \quad (4.3.3)$$

де Z_n — координаційне число для n-ї координаційної сфери.

Наведену вище схему обчислення мікро- та макродифузійних характеристик ми застосували для пермалою $^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$, який близький (за складом) до $L1_2$-Ni_3Fe (рис. 4.1, *а*), кінетику впорядкування атомів якого буде розглянуто в наступному підрозділі.

На рисунку 4.7 представлено ймовірності стрибків «повільних» атомів α (в нашому випадку «повільних» атомів Fe в «атмосфері» «швидких» атомів Ni [288]) в ідеальнім стопі $^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$ за температур 776 К і 783 К.

Перший стовпчик на рис. 4.7, *а* показує ймовірність «повільного» атома залишатися в даному вузлі. Величини цих ймовірностей (≈ 0,024 $с^{-1}$ і 0,033 $с^{-1}$ при 776 К і 783 К відповідно), як і дві інші ймовірності для першої та другої координаційних сфер, менші ніж відповідні ймовірності для ГЦК-Ni–Mo (≈ 0,6 $с^{-1}$ [284]).

Як зазначалося вище, атомові стрибки в неідеальнім стопі (рис. 4.7, *б*) визначаються потенціяльними функціями (рис. 4.8), обумовленими концентраційними неоднорідностями. Ці функції мають осцилюючий характер, а їх абсолютна величина зменшується в цілому при збільшенні відстані від концентраційної неоднорідности в «нульовому» вузлі (рис. 4.8). У «нульовому» вузлі (для «нульової» координаційної сфери), $\psi_\alpha(R_n)/\psi_{\alpha 0} = \psi_{\alpha 0}/\psi_{\alpha 0} = 1$.

Коефіцієнти дифузії й самодифузії атомів Fe в стопі $^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$, обчислені за формулами (4.3.3), наведено в табл. 4.3. Коефіцієнти взаємної дифузії в останньому стовпчику екстрапольовано з високотемпературних мірянь [266]. Також було обраховано повні енергії активації коефіцієнтів дифузії й самодифузії атомів Fe: 3,21 еВ і 2,56 еВ відповідно.

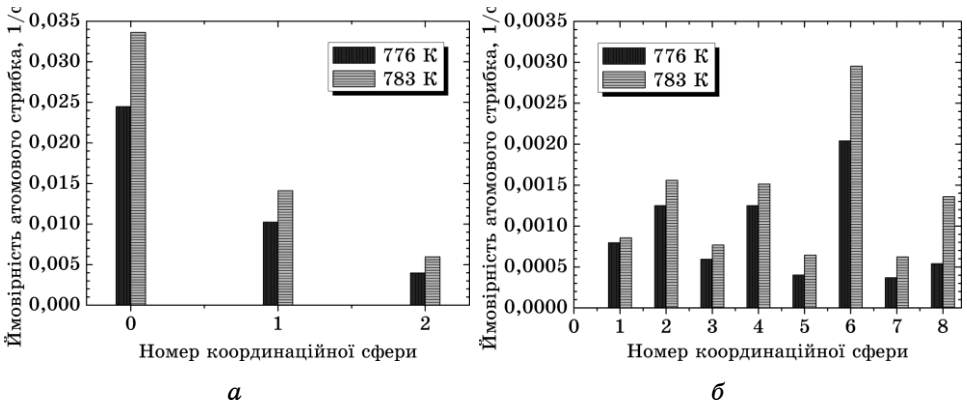


Рис. 4.7. Ймовірності атомових стрибків за одиницю часу в ідеальнім (*а*) й неідеальнім (*б*) невпорядкованім стопі $^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$. Висоти стовпчиків визначають зазначені в тексті величини $-\Lambda^0_\alpha(R_n)$ (*а*) і $-\Lambda_\alpha(R_n)$ (*б*).

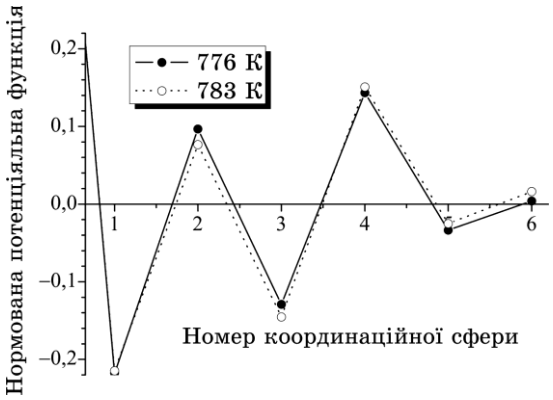


Рис. 4.8. Значення нормованих потенціяльних функцій, $\psi_\alpha(R_n)/\psi_{\alpha 0}$ для різних координаційних сфер в стопі $^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$.

Таким чином, можна зробити наступні висновки.

• В ідеальнім стопі $Ni_{0,765}Fe_{0,235}$ ймовірність атомового стрибка у даний вузол **R** з будь-якого найближчого вузла (навколо **R**) менша за величину $-\Lambda_\alpha(\mathbf{0})/2$, а з будь-якого наступного за найближчим вузлом ця ймовірність ще менша (рис. 4.7, *а*). Це означає, атомові стрибки відбуваються переважно в межах першої координаційної сфери, що має місце головним чином за вакансійного механізму дифузії, що й приймалося (припускалося).

• В неідеальнім стопі $Ni_{0,765}Fe_{0,235}$ ймовірність стрибка атома α у вузол **R**, $-\Lambda_\alpha(\mathbf{R})$, визначається потенціяльним полем у вузлі **R**. Тому ймовірність стрибка атома α у вузол **R** змінюється немонотонно (рис. 4.7, *б*): вона вища для вузлів, в яких розташування атомів α є енергетично вигіднішим.

• Якщо розмістити один атом Fe у куті елементарної комірки ГЦК-ґратниці, то за наявности близького порядку «типу $L1_2(Ni_3Fe)$», інші атоми Fe будуть намагатися розташуватися переважно в кутах куба (тобто у II-й, IV-й, VI-й, VIII-й координаційних сферах навколо «нульового» вузла, що збігається з вершиною кута куба), а атоми Ni розташуються у центрах граней. Отже, в нашому випадку, близький порядок «типу $L1_2$» характеризується розміщенням атомів Ni у центрах граней, бо це більш вигідно енергетично. Очевидно, що

ТАБЛИЦЯ 4.3. Коефіцієнти дифузії D_{Fe}, самодифузії D^*_{Fe} і взаємної дифузії D (за вакансійним механізмом атомових стрибків) в ГЦК-$^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$.

T, К	D_{Fe}, см^2/с	D^*_{Fe}, см^2/с	D, см^2/с [266]
776	$4{,}49\cdot10^{-17}$	$1{,}81\cdot10^{-17}$	$2{,}49\cdot10^{-18}$
783	$6{,}90\cdot10^{-17}$	$2{,}55\cdot10^{-17}$	$3{,}56\cdot10^{-18}$

саме тому ймовірності стрибків атомів α (Fe) у вузли $\{\mathbf{R}_{\text{II}}\}$, $\{\mathbf{R}_{\text{IV}}\}$, $\{\mathbf{R}_{\text{VI}}\}$, $\{\mathbf{R}_{\text{VIII}}\}$ (рис. 2, *б*) вищі за ймовірності стрибків у вузли $\{\mathbf{R}_{\text{I}}\}$, $\{\mathbf{R}_{\text{III}}\}$, $\{\mathbf{R}_{\text{V}}\}$, $\{\mathbf{R}_{\text{VII}}\}$. У ці вузли атоми α (Fe) стрибають із вузлів I-ї, III-ї, V-ї, VII-ї координаційних сфер, які є найближчими й енергетично менш вигідними для атомів α (Fe). Таким чином, ймовірності на рис. 4.7, *б* не суперечать вакансійному механізмові дифузії.

- Залежність нормованої потенціальної функції від радіюсу координаційної сфери, R_{n}, немонотонна (рис. 4.8). Для деяких R_{n} значення функції позитивні, а для інших — неґативні. Це визначає термодинамічну «вигідність» чи «невигідність» для атома знаходитись у відповідних вузлах $\{\mathbf{R}_{\text{n}}\}$.
- Хоча підвищення температури сприяє підвищенню ймовірности стрибків взагалі (рис. 4.7), але зменшення дії потенціяльного поля (що створюється атомами певного сорту й обумовлюється їхніми концентраційними неоднорідностями) у вузлах на далеких відстанях (координаційних сферах) сприяє підвищенню ймовірности стрибків атомів (цього сорту) насамперед у більш далекі від «джерела» неоднорідности вузли (рис. 4.8).

4.3.2. Еволюція далекого порядку

Розглянемо випадок обмінного («кільцевого») механізму дифузії [14, 289–295], що «керує» релаксацією далекого атомового порядку в стопі типу $L1_2$-Ni_3Fe (який є близьким за концентрацією до, розглянутого вище, стопу $Ni_{0,765}Fe_{0,235}$) за температур, нижчих температури фазового перетворення лад–безлад.

Для дослідження кінетики впорядкування атомів у (нерівноважному) твердому розчині ГЦК-$A_{1-c}B_c$ застосуємо мікроскопічне дифузійне рівнання Онсаґерового типу [14, 289–295], припускаючи (в цьому розділі й надалі в роботі), що швидкість магнетного впорядкування набагато перевищує швидкість атомового впорядкування, тобто нехтуючи часовою залежністю магнетного ступеня вільности. Тоді швидкість зміни одночастинкових ймовірностей для атомів сорту α можна представити у такому вигляді [14]:

$$\frac{dP^{\alpha}(\mathbf{R},t)}{dt} \cong -\frac{1}{k_B T}\sum_{\beta=A,B}\sum_{\mathbf{R}'} c_{\alpha}c_{\beta}L^{\alpha\beta}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\frac{\delta\Delta F}{\delta P^{\beta}(\mathbf{R}',t)}, \quad (4.3.4)$$

де t — поточний час, $L^{\alpha\beta}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ — кінетичний коефіцієнт, що являє собою ймовірність одночасних стрибків атома α із вузла $\mathbf{R}$ у вузол $\mathbf{R}'$, а атома β — із вузла $\mathbf{R}'$ у вузол $\mathbf{R}$, тобто ймовірність обміну місцями пари атомів α і β, що знаходяться у вузлах $\mathbf{R}$ і $\mathbf{R}'$ ($\alpha, \beta = A, B$).

У випадку обмінного дифузійного механізму достатньо розглядати міґрацію, наприклад, лише атомів сорту B, оскільки сума ймовірностей для атомів A і B є тотожна одиниці. (Вирази для

феноменологічних коефіцієнтів (L) у випадку вакансійного механізму дифузії або дифузії по міжвузловинах одержано, наприклад, в роботі [296]; див. також бібліографію в ній.)

Оскільки загальне число атомів B (A) є фіксованим, то

$$\sum_{\mathbf{R}} \frac{dP(\mathbf{R})}{dt} = \frac{dN_B}{dt} \equiv 0, \text{ тобто } \sum_{\mathbf{R}} L^{\alpha\beta}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = 0, \qquad (4.3.5)$$

де N_B — кількість атомів B в системі.

Термодинамічну рушійну силу $\delta\Delta F/\delta P(\mathbf{R}',t)$ подаємо у вигляді:

$$\frac{\delta\Delta F}{\delta P(\mathbf{R}')} \cong \sum_{\mathbf{R}} \left[w(\mathbf{R}-\mathbf{R}')P(\mathbf{R}) \right] + k_B T \ln \frac{P(\mathbf{R}')}{1-P(\mathbf{R}')}. \qquad (4.3.6)$$

Оскільки $\delta\Delta F/\delta P(\mathbf{R}',t)$ має таку ж симетрію, як і функція $P(\mathbf{R})$, то (за далекого порядку) $\delta\Delta F/\delta P(\mathbf{R},t)$, як і $P(\mathbf{R})$, можна представити як суперпозицію статичних концентраційних хвиль [14]:

$$\delta\Delta F/\delta P(\mathbf{R}) \cong \tilde{c}(\eta) + \tilde{\eta}(\eta)E(\mathbf{R}), \quad P(\mathbf{R}) \cong c + \eta E(\mathbf{R}) \ (q = 1,\ 2), \qquad (4.3.7)$$

де для надструктури типу $L1_2$ $E(\mathbf{R})$ подано у виразі (4.1.2). Комбінуючи вирази (4.3.4), (4.3.5) і беручи до уваги, що $E(\mathbf{R})$ набуває лише два значення, $-1/4$ і $3/4$, на всіх вузлах ГЦК-ґратниці, після нескладних перетворів одержуємо вирази для функцій $\tilde{c}(\eta)$ і $\tilde{\eta}(\eta)$:

$$\tilde{c}(\eta) \cong c\tilde{w}(\mathbf{0}) + \frac{k_B T}{4} \ln \frac{\left(c-\frac{\eta}{4}\right)^3 \left(c+\frac{3\eta}{4}\right)}{\left(1-c+\frac{\eta}{4}\right)^3 \left(1-c-\frac{3\eta}{4}\right)}, \qquad (4.3.8а)$$

$$\tilde{\eta}(\eta) \cong \eta\tilde{w}(\mathbf{k}^X) + k_B T \ln \frac{\left(c+\frac{3\eta}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta}{4}\right)}{\left(c-\frac{\eta}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta}{4}\right)}. \qquad (4.3.8б)$$

Підставляючи (4.3.7) в (4.3.4), комбінуючи (4.3.5) і (4.3.8), здійснюючи Фур'є-перетвори обох частин рівнання (4.3.4), одержуємо диференційне рівнання для параметра далекого порядку:

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^X) \left[\frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_B T}\eta + \ln \frac{\left(c+\frac{3\eta}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta}{4}\right)}{\left(c-\frac{\eta}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta}{4}\right)} \right], \qquad (4.3.9)$$

де

$$\tilde{L}(\mathbf{k}^X) = \sum_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} L(\mathbf{R}-\mathbf{R}')e^{-i\mathbf{k}^X\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} = \frac{c}{1-c}\tilde{L}^{BB}(\mathbf{k}^X) - \tilde{L}^{BA}(\mathbf{k}^X)\,. \quad (4.3.10)$$

З виразу (4.3.10) легко бачити, що навіть за малих $c > 1$, обмін місцями атомів одного сорту також впливатиме на зміну η з часом (наприклад, згідно рівнання (4.3.9)).

Легко бачити з рівнання (4.3.9), що його зручно розв'язувати в термінах зведеного часу, $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^X)t$, і зведеної температури, $T^* = k_B T/\left|\tilde{w}(\mathbf{k}^X)\right|$.

Неявний розв'язок $t = t(\eta)$ рівнання (4.3.9) подається наступним виразом:

$$t \cong \frac{-1}{c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^X)}\int_{\eta_0}^{\eta}\left[\frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_B T}\eta' + \ln\frac{\left(c+\frac{3}{4}\eta'\right)\left(1-c+\frac{1}{4}\eta'\right)}{\left(c-\frac{1}{4}\eta'\right)\left(1-c-\frac{3}{4}\eta'\right)}\right]^{-1} d\eta', \quad (4.3.11)$$

де η_0 — початкове (нерівноважне) значення параметра далекого порядку (при $t = 0$, коли лише починається релаксація після відпалювання стопу).

Якщо взяти до уваги стрибки атомів лише у найближчі вузли ГЦК-ґратниці й застосувати умову сталости загального числа атомів у системі, то можна записати

$$\tilde{L}(\mathbf{k}) \cong -4L(R_{\mathrm{I}})\left[3 - \cos(\pi k_1)\cos(\pi k_2) - \cos(\pi k_2)\cos(\pi k_3) - \cos(\pi k_3)\cos(\pi k_1)\right], \quad (4.3.12)$$

де $-L(R_{\mathrm{I}})$ пропорційне ймовірності обміну місцями пари найближчих атомів у вузлах $\mathbf{R}$ і $\mathbf{R}'$ за одиницю часу ($R_{\mathrm{I}} = |\mathbf{R}-\mathbf{R}'|$).

Використовуючи експериментальні дані [297] (рис. 4.9) і вираз (4.3.11), можна оцінити величини $\tilde{L}(\mathbf{k})$ при 673 К і 743 К (табл. 4.4). З виразу (4.3.12) було обчислено величини $-L(R_{\mathrm{I}})$ (табл. 4.5). Підставляючи $-L(R_{\mathrm{n}})$ (за умови $-L(R_{\mathrm{n}}) \equiv 0$ для $\mathrm{n} \geq \mathrm{II}$) замість $-\Lambda_\alpha(R_{\mathrm{n}})$ у вираз (4.3.3), можна грубо оцінити коефіцієнти дифузії (при її обмінному механізмові) пар атомів Fe й Ni в стопі $L1_2$-Ni_3Fe (табл. 4.5). Обчислена енергія активації дифузії атомів Fe (й Ni) становить 1,6 еВ (відповідно до Арреніюсової формули).

Відпалювання стопу Ni_3Fe за температур 673 К і 743 К призводить до збільшення розмірів «доменів» (кластерів) з близьким порядком в них. За температури 673 К розміри цих доменів збільшуються порівняно повільно й сягають 3,5 нм, в той час, як за 743 К вони сягають 20 нм при відпалюванні протягом $3{,}6\cdot10^5$ с в обох випадках [297].

Стадія збільшення розмірів доменів є більш тривалою, ніж стадія встановлення близького порядку в самих доменах. В стопах замі-

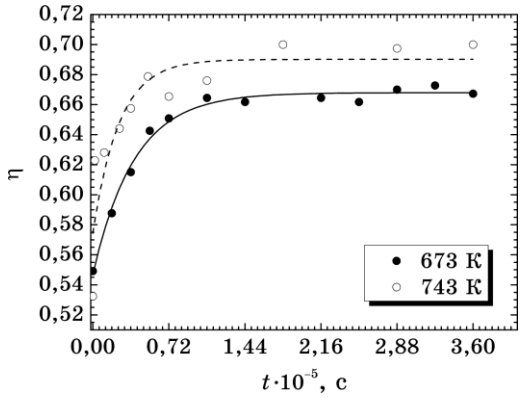


Рис. 4.9. Залежність параметра далекого порядку від часу для пермалою Ni_3Fe: ○ і ● — експериментальні точки [297], пунктирна й суцільна криві — експоненціальне згладжування.

щення далекий порядок утворюється шляхом розростання близького порядку [13, 14]. Тому, повільний ріст η при 673 К, видимо, обумовлюється швидкістю розростання самих доменів (з уже наявним близьким порядком в них). В рамках моделю кінетики з однією експонентою (див. суцільну й пунктирну криві на рис. 4.9) час релаксації становить $\approx 2{,}5\cdot10^4$ с при 743 К, в той час, як при 673 К він становить $\approx 3{,}9\cdot10^4$ с. Після відпалу протягом $3{,}6\cdot10^5$ с $\eta \approx 0{,}70$ при 743 К, в той час, як при 673 К $\eta \approx 0{,}67$ (рис. 4.9) [297]. Принаймні, це означає, що в експерименті [297] при 673 К не було досягнуто *рівноважного* значення параметра далекого порядку.

Останнє твердження яскраво демонструють рис. 4.10, *а*, *б*. На цих рисунках теоретичні залежності параметра далекого порядку від часу було одержано чисельним розв'язуванням рівнання (4.3.9), використовуючи оптимізовані величини $\tilde{L}(\mathbf{k}^X)$ (див. табл. 4.4, 4.5). Як показано на рис. 4.10, за малих часів відпалювання миттєве (*нерівноважне*) значення параметра далекого порядку при 673 К менше, ніж при 743 К. Втім, довготривалий відпал призводить до вищого (близького до рівноважного) параметра порядку при 673 К, ніж при 743 К.

Криві, наведені на рис. 4.11, є чисельними розв'язками рівнання (4.3.9) для широкого концентраційно-температурного інтервалу. Всі криві на рис. 4.11 зображують залежність η від зведеного часу, $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^X)t$, як за різних зведених температур, $T^* = k_B T/|\tilde{w}(\mathbf{k}^X)|$, (*а*, *б*, *в*), так і за двох реальних температур, $T = 450$ К і $T = 650$ К (*г* і *д*).

Для передбачення еволюції η (в реальному часі t) в нестехіометричних пермалоях $Ni_{1-c}Fe_c$ ($c < 1/4$) диференційне рівнання (4.3.9) також розв'язувалося із використанням обчислених величин $\tilde{L}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{w}(\mathbf{k}^X)$.

ТАБЛИЦЯ 4.4. Кінетичні коефіцієнти Онсаґерового типу (оптимізовані відповідно до експериментальних даних про S_l* [297] за різних часів відпалювання t_l; $l = 1, 2, ...$) для стопу Ni_3Fe за двох температур відпалу.

	T = 673 К	T = 743 К
$t_l \cdot 10^{-5}$, с	$S_l \cdot 10^6$, $с^{-1}$	$S_l \cdot 10^6$, $с^{-1}$
0,02		615,0
0,11		108,9
0,18	14,53	
0,25		55,09
0,36	12,41	43,68
0,52		36,15
0,54	11,72	
0,72	9,572	23,43
1,08	7,259	17,09
1,44	5,312	
1,80		12,42
2,16	3,630	
2,52	3,035	
2,88	2,855	7,605
3,24	2,597	
3,60	2,231	6,212
	$\tilde{L}(\mathbf{k}^X) \cong \frac{1}{11}\sum_{l=1}^{11} S_l = 6{,}832 \cdot 10^{-6}\ с^{-1}$	$\tilde{L}(\mathbf{k}^X) \cong \frac{1}{10}\sum_{l=1}^{10} S_l = 9{,}256 \cdot 10^{-5}\ с^{-1}$

* $S_l \equiv -\frac{16}{3t_l}\int\limits_{\eta_0}^{\eta_l}\left(\frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_B T}\eta' + \ln\frac{(1+3\eta')(3+\eta')}{3(1-\eta')^2}\right)^{-1} d\eta'$ $(c = 1/4)$.

Кінетичні криві $\eta = \eta(t)$ для двох початкових умов, $\eta(0) \equiv \eta_0 = 0{,}2$ і $\eta_0 = 0{,}6$, наведено на рис. 4.12. Для більш високих початкових значень параметра далекого порядку η_0 розрахунки не виконувалися, оскільки при впорядкуванні атомів η_0 не може перевищувати рівноважне значення $\eta_{eq}(T, c)$.

ТАБЛИЦЯ 4.5. Фур'є-компонента кінетичного коефіцієнту, $\tilde{L}(\mathbf{k}^X)$, ймовірність обміну місцями пари найближчих атомів, $-L(R_1)$, і коефіцієнт дифузії, D, в пермалою Ni_3Fe за двох температур, T.

T, К	$\tilde{L}(\mathbf{k}^X)$, $с^{-1}$	$-L(R_1)$, $с^{-1}$	D, $см^2/с$
673	$6{,}832 \cdot 10^{-6}$	$4{,}270 \cdot 10^{-7}$	$1{,}084 \cdot 10^{-21}$
743	$9{,}256 \cdot 10^{-5}$	$5{,}785 \cdot 10^{-6}$	$1{,}469 \cdot 10^{-20}$

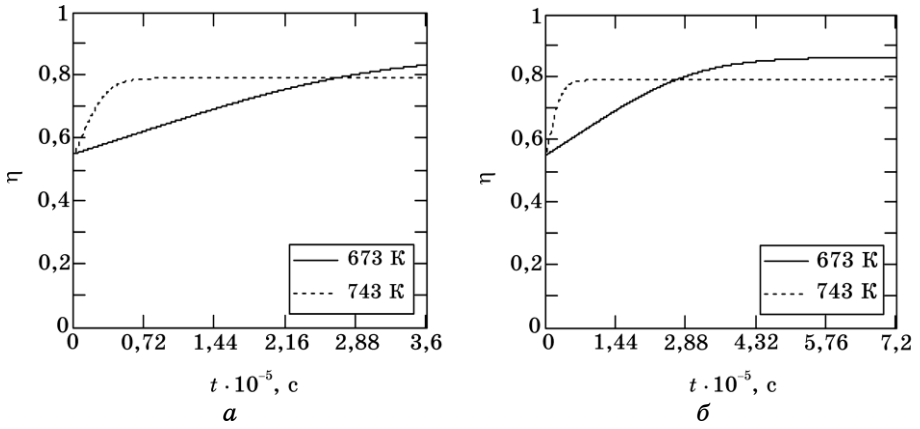


Рис. 4.10. Теоретичні залежності параметра далекого порядку від часу (у двох шкалах) для пермалою Ni_3Fe за двох температур.

Обчислений (в кінетичнім моделю) рівноважний параметер дале-

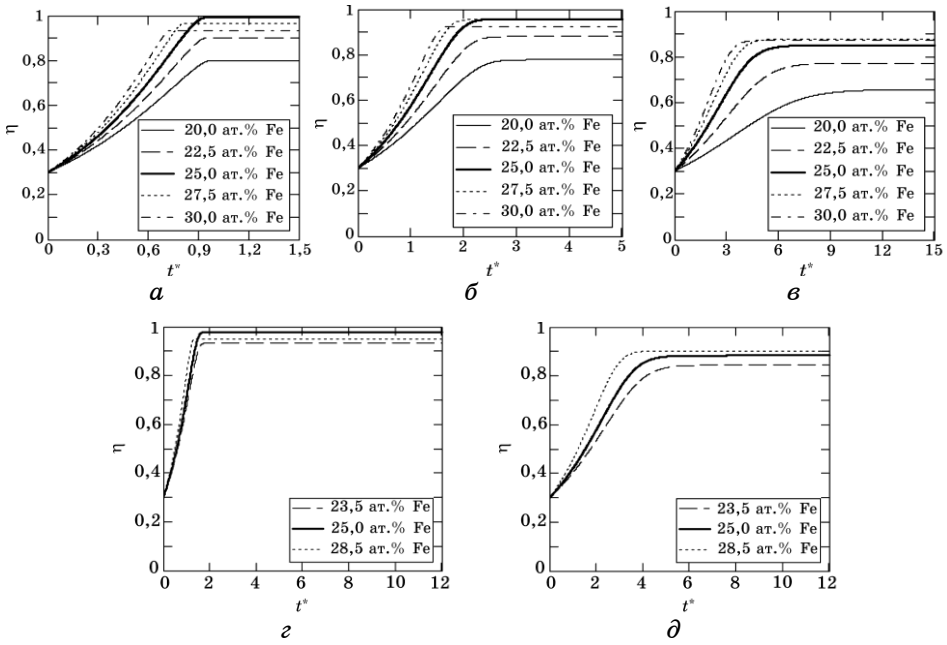


Рис. 4.11. Залежність параметра далекого порядку від (зведеного) часу для пермалоїв $Ni_{1-c}Fe_c$ за різних зведених температур, T^*, 0,08 (*а*), 0,12 (*б*), 0,16 (*в*) і реальних температур, 450 К (*г*), 650 К (*д*).

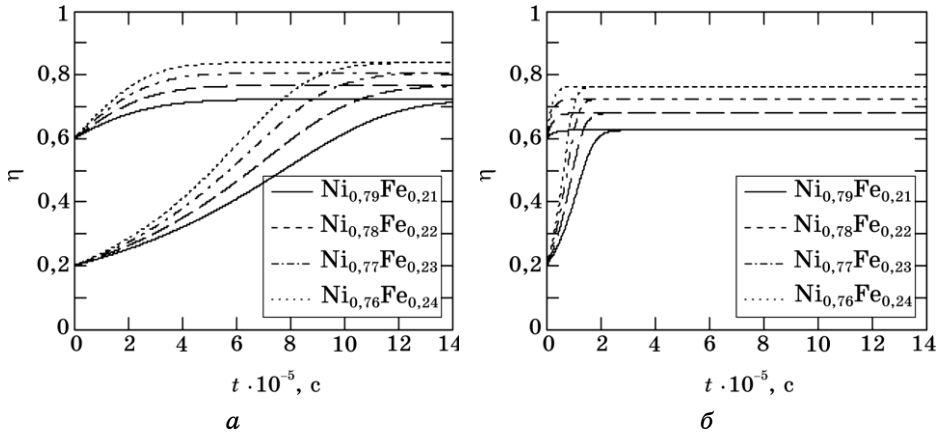


Рис. 4.12. Часова еволюція параметра далекого порядку для нестехіометричних пермалоїв за різних початкових значень параметра далекого порядку і температур, 673 К (*а*) і 743 К (*б*).

кого порядку, η_{eq}, можна перевірити в рамках статистично-термодинамічного моделю, розв'язуючи рівнання рівноваги, $\partial F_{conf}/\partial\eta = 0$. Чисельний розв'язок цього рівнання дає концентраційну залежність η_{eq} за різних зведених (рис. 4.13, *а*) і реальних (рис. 4.13, *б*) температур або температурну залежність η_{eq} за певної концентрації (рис. 4.14, праворуч). Видно, що рівноважні величини параметра далекого порядку на рис. 4.13 підтверджують асимптотичні величини на рис. 4.11 і 4.12 (див. також рис. 4.14).

Отже, можна зробити наступні висновки (див. також [298–300]).

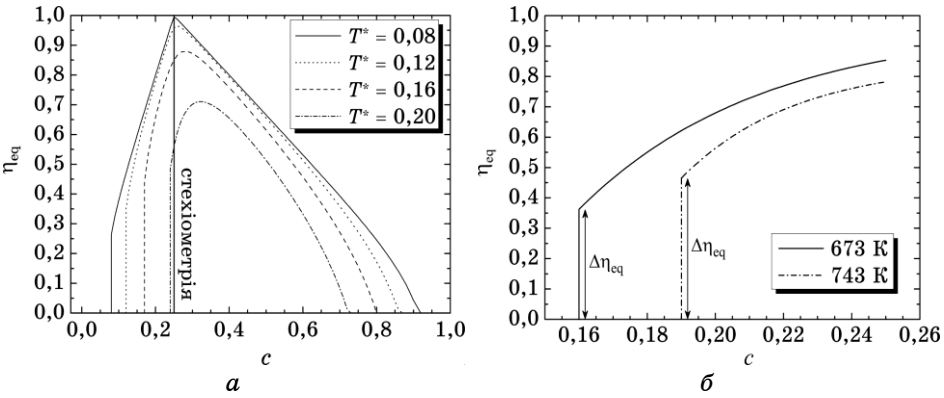


Рис. 4.13. Розрахована залежність рівноважного параметра далекого порядку від концентрації леґувального компонента у надструктурі $L1_2$-типу (*а*) і $Ni_{1-c}Fe_c$ (*б*) за різних зведених (*а*) і реальних (*б*) температур.

• Оцінені повні енергії активації дифузії і самодифузії «повільних» атомів (Fe) в неупорядкованому $^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$ становлять 3,21 еВ і 2,56 еВ відповідно. Оцінена енергія активації міграції за обмінного механізму дифузії атомів Fe і Ni в упорядкованому Ni_3Fe становить 1,60 еВ. Перші дві величини вищі, ніж третя, бо остання не включає в себе енергію утворення вакансії; енергію міґрації в Ni_3Fe оцінено в моделю за відсутності вакансій в стопі, в рамках якого енергія утворення вакансії складає 50% і 38% від загальної енергій активації дифузії й самодифузії «повільних» атомів (Fe) відповідно.

• Оскільки $|L(R_{\rm I})| < |\Lambda_\alpha(R_{\rm n})|$, то коефіцієнти дифузії в табл. 4.5 менші за коефіцієнти дифузії в табл. 4.3. На це є декілька причин. По-перше, «змішання» («впорядкування») залежить від температури й концентрації. По-друге, впорядкована фаза розглядалася за нижчих температур, ніж невпорядкована (що цілком природно). По-третє, нижче температури фазового перетворення лад–безлад механізм дифузії в стопі, що впорядковується, може зазнавати зміни, а це може вплинути на величину D.

Насправді, ймовірність обмінного («кільцевого») механізму дифузії є меншою, ніж вакансійного, про що й свідчать оцінені величини кінетичних коефіцієнтів Онсаґерового типу.

• Теоретичні криві на рис. 4.10 не заходяться в хорошій відповідності з експериментальними точками [297] на рис. 4.9. На це є дві причини. По-перше, для обчислення й побудови кривих еволюції $\eta = \eta(t)$ використано оптимізовані («середні») величини (з табл. 4.4, 4.5) Фур'є-компонент кінетичних коефіцієнтів Онсаґерового типу $\tilde{L}(\mathbf{k}^X, T)$, оцінених з експериментальних даних [297] про η в різні моменти часу t. По-друге, всі експериментальні значення η (на рис. 4.9) є лише поточними (*миттєвими*) і не є повністю рівноважними (особливо при 673 К). Навіть після відпалу протягом $3{,}6\cdot10^5$ с екс-

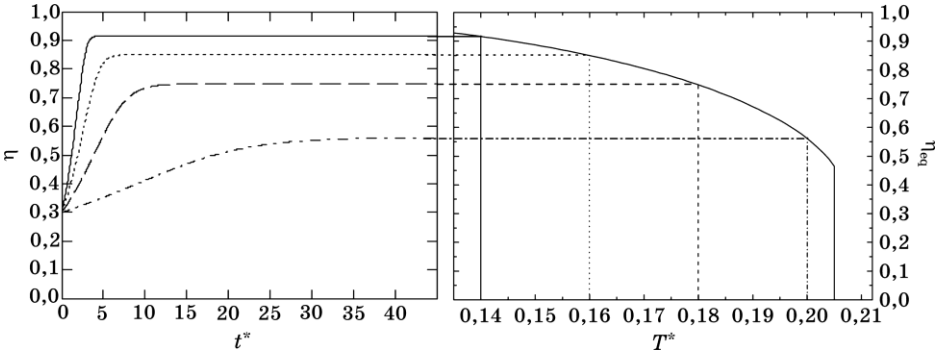


Рис. 4.14. Часова релаксація параметра далекого порядку за різних зведених температур (ліворуч) і температурна залежність рівноважного параметра далекого порядку (праворуч) у стехіометричній ($c = 1/4$) фазі $L1_2$.

периментальне значення η *не сягнуло* свого рівноважного значення; саме тому воно менше, ніж теоретичне (див. рис. 4.9, 4.10).

- *Нерівноважні* значення параметра далекого порядку пермалою Ni_3Fe після відпалу протягом $3{,}6 \cdot 10^5$ с при 743 К і особливо при 673 К (рис. 9) підтверджують, що будь-які дані експерименту про структурні й фізичні властивості твердих розчинів містять інформацію лише про їх *миттєві* характеристики. Передбачення ж їх *рівноважних* значень можливе лише з теоретичної екстраполяції (рис. 10); одержати кількісно коректні величини фізичних характеристик можна лише з асимптотичного оцінювання їх рівноважних значень за даними експерименту про кінетику їх релаксації [25, 282].
- За низьких температур рівноважний параметр далекого порядку в пермалоях Ni–Fe, де $c_{Fe} < 1/4$ і $c_{Fe} > 1/4$, завжди менший, ніж при стехіометричній концентрації ($c_{Fe} = 1/4$). Втім, за високих температур в нестехіометричних пермалоях, де $c_{Fe} > 1/4$, рівноважний параметр далекого порядку може бути вищим, ніж в стехіометричному, де $c_{Fe} > 1/4$ (див. рис. 4.11).
- Рисунки 4.11, 4.12 демонструють, що концентрація леґувального компонента (Fe) і температура відпалу істотно впливають на якісні й кількісні зміни кінетичної й рівноважної частин: чотири концентрації й дві температури дають не лише різні профілі релаксаційних кривих, але також різні значення рівноважного параметра далекого порядку. Якщо концентрація леґувального компонента зменшується (нижче стехіометричного складу), то швидкість зміни параметра далекого порядку зменшується й час релаксації збільшується. На початковій стадії відпалу швидкість зміни параметра далекого порядку вища. Зменшення початкового значення параметра далекого порядку сприяє підвищенню цієї швидкости і (як очікувалося) ніяк не впливає на його рівноважне значення — не поблизу точки фазового переходу лад–безлад воно однакове для всіх η_0 при фіксованій температурі (рис. 4.12).
- Результати кінетичного моделю (рис. 4.11, 4.12) підтверджуються результатами статистично-термодинамічного моделю (рис. 4.13). Обидва моделя (рис. 4.14) дають однакові точки фазового перетворення лад–безлад і однакові рівноважні значення параметра далекого порядку (за інших рівних умов).
- Застосовані тут моделі показують, як можна одержати характеристики «макродифузії» з «мікродифузійних» характеристик, використовуючи незалежні дані про кінетику близького й далекого порядків в пермалоях з фіксованим об'ємом.

5. ТЕРМОДИНАМІКА ВПЛИВУ ТИСКУ НА ОБ'ЄМ СТОПУ ПРИ ВПОРЯДКУВАННІ

На практиці найбільш зручною є фіксація тиску. Для врахування

впливу зовнішнього тиску на процеси атомового впорядкування в стопах потрібне додаткове дослідження. В загальному випадку вплив тиску на атомовий порядок в твердому розчині визначається об'ємом розупорядкування ΔV_{dis}, а той — ріжницею об'ємів невпорядкованого (V_{disord}) й упорядкованого (V_{ord}) зразків [301]:

$$\Delta V_{\text{dis}} = V_{\text{disord}} - V_{\text{ord}}. \tag{5.1}$$

Величина ΔV_{dis}, яку можна визначити з дифракційних рентґенографічних даних для цілого ряду стопі [301], може бути додатньою (коли впорядкована структура більш стиснена, ніж невпорядкована) або від'ємною.

Перший та другий закони термодинаміки дають:

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p \tag{5.2}$$

звідки випливає, що

$$\left(\frac{\delta\Delta G_{\text{dis}}}{\delta p}\right)_T = \Delta V_{\text{dis}} \tag{5.3}$$

(G — Ґіббсова вільна енергія, S — ентропія системи).

Фактор впливу $(\delta\Delta V_{\text{dis}}/\delta p)_T$ можна з'ясувати, розглядаючи ріжницю Ґіббсових термодинамічних потенціялів для двох фаз однакових за складом, але з різними параметрами порядку:

$$\Delta G_{\text{dis}} = \Delta U_{\text{dis}} - T\Delta S_{\text{dis}} + p\Delta V_{\text{dis}}, \tag{5.4}$$

де U — внутрішня енергія. Диференціюючи рівнання (5.4) по тиску при сталій температурі, одержуємо:

$$\left(\frac{\delta\Delta G_{\text{dis}}}{\delta p}\right)_T = \left(\frac{\delta\Delta U_{\text{dis}}}{\delta p}\right)_T - \left(\frac{\delta\Delta S_{\text{dis}}}{\delta p}\right)_T + p\left(\frac{\delta\Delta V_{\text{dis}}}{\delta p}\right)_T + \Delta V_{\text{dis}}. \tag{5.5}$$

Це рівнання визначає вплив тиску розупорядкування на G. Комбінуючи рівнання (5.3) й (5.5) маємо

$$\left(\frac{\delta\Delta U_{\text{dis}}}{\delta p}\right)_T - \left(\frac{\delta\Delta S_{\text{dis}}}{\delta p}\right)_T + p\left(\frac{\delta\Delta V_{\text{dis}}}{\delta p}\right)_T = 0. \tag{5.6}$$

Останнє рівнання показує що, якщо енергія і ентропія розупорядкування не залежать від тиску, то вони також не залежать від об'єму розупорядкування. І навпаки, енергія й ентропія розупорядкування мають змінюватися при зміні тиску, якщо об'єм розупорядкування є залежним від тиску. Ця більш складна поведінка

ймовірна, коли тип хемічних атомових зв'язків змінюються при зміні тиску, наприклад, відбувається різка зміна поверхневої потенціяльної енергії або змінюється характер металічного зв'язку, спіновий стан тощо [301].

Якщо енергія і ентропія змінюються з тиском, то можливі дві ситуації. Члени $(\delta\Delta U_{\text{dis}}/\delta p)_T$ і $(\delta\Delta S_{\text{dis}}/\delta p)_T$ (див. останнє рівнання) можуть випадково компенсувати один одного, і тоді ΔV_{dis} залишається незалежною від тиску, тобто $(\delta\Delta V_{\text{dis}}/\delta p)_T = 0$. Навпаки, $(\delta\Delta U_{\text{dis}}/\delta p)_T$ і $(\delta\Delta S_{\text{dis}}/\delta p)_T$ не знищуються й тому ΔV_{dis} є функцією тиску. Головним є те, що ΔE_{dis}, ΔS_{dis} і ΔV_{dis} не можуть змінюватися з тиском довільно й незалежним чином; навпаки, вони пов'язані рівнанням (5.6).

Як показують вирази (5.3) та (5.5), достатньо знати ΔV_{dis}, як функцію тиску, щоб при упорядкуванні обчислити зміну Гіббсового термодинамічного потенціялу з тиском при фіксованій температурі. На практиці для більшости систем така зміна об'єму відома лише при атмосферному тиску (див. приведені дані в роботі [301]). Тому, спрощуючи наближення (що, можливо, помилково), зазвичай вважають, що ΔV_{dis} не залежить від тиску. На основі приведеного вище аналізу таке наближення призводить до лінійної зміни ΔG_{dis} з тиском, як показує рівнання (5.3).

6. АТОМОВИЙ ПОРЯДОК $L1_2$-ТИПУ БІНАРНИХ ГЦК-СТОПІВ ПІД ТИСКОМ

Впорядкування ГЦК-фаз заміщення під тиском детально досліджувалося в роботах А. К. Канюки зі співавторами [2, 7, 302–310], де було одержано багато суттєвих результатів в рамках моделю, що враховує взаємодію (лише) найближчих атомів.

Зазвичай при побудові теорії впорядкування стопів вважалося, що енергії парної взаємодії атомів являються деякими константами, бо в цих теоріях не враховувалась зміна відстані між атомами. Однак, ці відстані (а значить, й енергії взаємодії) змінюються як при зміні параметра порядку й складу стопу, так і під впливом прикладеного тиску [2, 302–310].

Тому при побудові теорії впорядкування стопів, враховуючій вплив тиску, необхідно брати до уваги зміни відстаней між атомами. Виявилось, що характер впливу тиску на впорядкування різний для стопів, об'єм котрих слабко залежить від параметрів порядку й складу (й цією залежністю можна нехтувати, вважаючи об'єм сталим), і для стопів, де така залежність суттєва й повинна братися до уваги [302–310].

Нижче (у наступних двох підрозділах) розглянуто згадані два випадки й ряд ефектів, що виникають під тиском в стопах, в яких впорядкування призводить до появи додаткових змін симетрії кристалічної ґратниці, наприклад, до появи тетрагональности або ром-

боедричности.

Повний конфіґураційний термодинамічний потенціял стопу об'ємом V в умовах зовнішнього гідростатичного тиску p при температурі T можна, як відомо, визначити за формулою: $\Delta G = \Delta F + pV$, де повна конфіґураційна вільна енергія $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Використовуючи наближення самоузгодженого поля й методу статичних концентраційних хвиль, повна конфіґураційно-залежна частина Ґіббсового термодинамічного потенціялу ΔG (в перерахунку на один атом) для надструктури $L1_2$-типу має вигляд [13, 14]:

$$\Delta G \cong \frac{1}{2}(1-2c)\tilde{W}^{AA}(\mathbf{0}) + c\tilde{W}^{AB}(\mathbf{0}) + \frac{1}{2}c^2\tilde{w}(\mathbf{0}) + \frac{3}{32}\eta^2\tilde{w}(\mathbf{k}^X) +$$

$$+\frac{k_BT}{4}\left[\left(c+\frac{3\eta}{4}\right)\ln\left(c+\frac{3\eta}{4}\right)+\left(1-c-\frac{3\eta}{4}\right)\ln\left(1-c-\frac{3\eta}{4}\right)+\right.$$

$$\left.+3\left(c-\frac{\eta}{4}\right)\ln\left(c-\frac{\eta}{4}\right)+3\left(1-c+\frac{\eta}{4}\right)\ln\left(1-c+\frac{\eta}{4}\right)\right]+p\frac{V}{N}-TS_{\text{magn}};$$

тут позначення такі ж, як і в розділі 4 (c — атомова доля леґувального компонента, наприклад, B в бінарному стопі A–B, S_{magn} — магнетна ентропія), але задля більш скороченого запису біля енергетичних величин ми не пишемо в індексі «total», хоча маємо на увазі саме повну енергію.

Оскільки надструктура $L1_2$ пов'язана з двома векторами, надструктурним (100) і нульовим (000), то з (4.1.3) випливає:

$$\tilde{w}(100) = -4w_1 + 6w_2 - 8w_3 + 12w_4 + \ldots,$$

$$\tilde{w}(000) = 12w_1 + 6w_2 + 24w_3 + 12w_4 + \ldots,$$

де w_1, w_2, w_3 і w_4 — енергії «змішання» в першій, другій, третій і четвертій координаційних сферах відповідно.

6.1. Модель для стопів з об'ємом, що слабко залежить від параметра порядку й складу

6.1.1. Умови рівноваги

Розглянемо бінарний стоп A–B, що має структуру $L1_2$-типу (як у стопі Ni_3Fe) з ГЦК-ґратницею. Відносна атомова концентрація $c = N^B/N$ ($1 - c = N^A/N$); $N^A + N^B = N$. Параметер далекого порядку $\eta = (P^{(1)} - c)/(1 - c_{\text{st}}) = 4(P^{(1)} - c)/3$, де $c_{\text{st}} = 1/4$, а $P^{(1)}$ — ймовірність заміщення вузла першого типу «законним» для нього B-атомом [2, 7, 8,].

Припустимо, що енергії парних взаємодій W^{AA}, W^{BB} і W^{AB} залежать від відстані r_Z (Z позначає номер координаційної сфери)

між атомами наближено квадратичним чином [302–310]:

$$W^{AA}(r_Z) \approx W^{AA}(r_{Z\text{eq}}^{AA}) + \alpha_Z^{AA}\left(r_Z - r_{Z\text{eq}}^{AA}\right)^2, \qquad (6.1.1)$$

$$W^{BB}(r_Z) \approx W^{BB}(r_{Z\text{eq}}^{BB}) + \alpha_Z^{BB}\left(r_Z - r_{Z\text{eq}}^{BB}\right)^2, \qquad (6.1.2)$$

$$W^{AB}(r_Z) \approx W^{AB}(r_{Z\text{eq}}^{AB}) + \alpha_Z^{AB}\left(r_Z - r_{Z\text{eq}}^{AB}\right)^2; \qquad (6.1.3)$$

тут $W^{AA}(r_{Z\text{eq}}^{AA})$, $W^{BB}(r_{Z\text{eq}}^{BB})$ і $W^{AB}(r_{Z\text{eq}}^{AB})$ є сталі частини енергій взаємодії, що дорівнюють парним енергіям взаємодії при рівноважних для пари кожного типу відстанях $r_Z = r_{Z\text{eq}}^{AA}$, $r_Z = r_{Z\text{eq}}^{BB}$ і $r_Z = r_{Z\text{eq}}^{AB}$; α_Z^{AA}, α_Z^{BB}, α_Z^{AB} — коефіцієнти, які не залежать (у прийнятому наближенні) від концентрації і параметра далекого порядку. (Як буде показано в наступному підрозділі, величини $r_{Z\text{eq}}^{AA}$ і $r_{Z\text{eq}}^{BB}$ дорівнюють відстані між атомами в Z-ій координаційній сфері в «чистих» кристалах A і B відповідно, а $r_{Z\text{eq}}^{AB}$ дорівнює значенню відстані між атомами в повністю впорядкованім стопі стехіометричного складу.)

За наявности всебічного тиску p міжатомові відстані r_Z (відмінні від рівноважних відстаней) змінюються. Припустимо, що r_Z лінійно змінюється з p [302–310] (що може бути цілком реальним, принаймні, на певному інтервалі тиску):

$$r_Z \approx r_Z(0)\left(1 - \chi p/3\right) = r_Z(0) - \gamma p\,, \qquad (6.1.4)$$

де $r_Z(0)$ є значення r_Z при $p = 0$ ГПа, $\chi = -(1/V)(\partial V/\partial p)$ є стискання стопу об'ємом V, γ є додатна константа (за даного складу). Припустимо також, що $\gamma p << |r_0|$, а $r_Z(0)$ і γ не залежать від параметра порядку.

Враховуючи вирази (6.1.1)–(6.1.4), енергії «змішання»

$$w(r_Z) = W^{AA}(r_Z) + W^{BB}(r_Z) - 2W^{AB}(r_Z) \qquad (6.1.5)$$

можна записати у вигляді

$$w(r_Z) = w_0(r_Z)\left(1 + \frac{\beta_Z \gamma p}{w_0(r_Z)} + \frac{\alpha_Z \gamma^2 p^2}{w_0(r_Z)}\right), \qquad (6.1.6)$$

де

$$w_0(r_Z) = W^{AA}(r_{Z\text{eq}}^{AA}) + W^{BB}(r_{Z\text{eq}}^{BB}) - 2W^{AB}(r_{Z\text{eq}}^{AB}) +$$
$$+\alpha_Z^{AA}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{AA}\right)^2 + \alpha_Z^{BB}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{BB}\right)^2 - 2\alpha_Z^{BB}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{AB}\right)^2 \qquad (6.1.7)$$

є енергія «змішання» в Z-ій координаційній сфері при p = 0 ГПа,

$$\beta_Z = -2\left[\alpha_Z^{AA}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{AA}\right) + \alpha_Z^{BB}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{BB}\right) - 2\alpha_Z^{AB}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{AB}\right)\right], \qquad (6.1.8)$$

$$\alpha_Z = \alpha_Z^{AA} + \alpha_Z^{BB} - 2\alpha_Z^{AB}. \qquad (6.1.9)$$

Рівноважний параметр порядку η_{eq} визначається з рівнавння рівноваги $\partial\Delta G/\partial\eta = 0$. Припущення, що $r_Z(0)$ і γ (а значить, і об'єм стопу V) не залежать від η та рівнання рівноваги дають:

$$\ln\frac{\left(c-\frac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c+\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta_{eq}}{4}\right)} = \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_BT}\eta_{eq}. \qquad (6.1.10)$$

Враховуючи взаємодію, наприклад, лише найближчих атомів і наступних за найближчими (тобто в перших двох координаційних сферах: $Z=1$, $Z=2$), а також взявши до уваги вираз (6.1.6), одержуємо таке рівнання:

$$\ln\frac{\left(c-\frac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c+\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta_{eq}}{4}\right)} = \eta_{eq}\frac{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)}{k_BT}\times$$

$$\times\left(1+\frac{\left(-4\beta_1+6\beta_2\right)\gamma}{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)}p+\frac{\left(-4\alpha_1+6\alpha_2\right)\gamma^2}{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)}p^2\right), \qquad (6.1.11)$$

або, увівши позначення

$$p' = \frac{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)}{\left(-4\beta_1+6\beta_2\right)\gamma}, \qquad (6.1.12а)$$

$$n = \left(-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)\right)\left(-4\alpha_1+6\alpha_2\right)\Big/\left(-4\beta_1+6\beta_2\right)^2 \qquad (6.1.12б)$$

(p' має розмірність тиску, n — безрозмірна величина), одержуємо:

$$\ln\frac{\left(c-\frac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c+\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta_{eq}}{4}\right)} = \eta_{eq}\frac{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)}{k_BT}\left[1+\frac{p}{p'}+n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right]. \qquad (6.1.12в)$$

Можна спростити останнє рівнання, враховуючи міжатомову взаємодію лише в першій координаційній сфері (як це робилося в роботах [302–310]); тоді у виразах (6.1.12а), (6.1.12б) і рівнанні (6.1.12в) слід покласти $w_0(r_2)=\alpha_2=\beta_2=0$. Або навпаки, можна ускладнити його, врахувавши міжатомову взаємодію, наприклад,

в перших чотирьох координаційних сферах:

$$\ln\frac{\left(c-\frac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c+\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta_{eq}}{4}\right)}=\eta_{eq}\,\frac{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)-8w_0(r_3)+12w_0(r_4)}{k_BT}\times$$

$$\times\left[1+\frac{p}{p'}+n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right], \qquad (6.1.13а)$$

але тут введені позначення

$$p'=\frac{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)-8w_0(r_3)+12w_0(r_4)}{\left(-4\beta_1+6\beta_2-8\beta_3+12\beta_4\right)\gamma}, \qquad (6.1.13б)$$

$$n=\left(-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)-8w_0(r_3)+12w_0(r_4)\right)\frac{-4\alpha_1+6\alpha_2-8\alpha_3+12\alpha_4}{\left(-4\beta_1+6\beta_2-8\beta_3+12\beta_4\right)^2}. \qquad (6.1.13в)$$

В залежності від наявности даних про енергії взаємодії (з експерименту чи то з теоретичних розрахунків) можна враховувати міжатомову взаємодію в довільній кількості координаційних сфер або взагалі в усіх сферах, використовуючи Фур'є-компоненти енергії «змішання».

Тоді рівнання рівноваги для параметра далекого порядку набуває вигляду:

$$\ln\frac{\left(c-\frac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c+\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta_{eq}}{4}\right)}=\eta_{eq}\,\frac{\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)}{k_BT}\left[1+\frac{p}{p'}+n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right], \qquad (6.1.14а)$$

де

$$p'=\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)\Big/\left(\gamma\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)\right), \quad n=\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)\Big/\tilde{\beta}^2(\mathbf{k}^X), \qquad (6.1.14б)$$

тут $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)$ — Фур'є-компонента енергії «змішання» (див. (4.1.3)) за нульового тиску ($p=0$ ГПа), а $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ — Фур'є-компоненти величин $\beta(\mathbf{R})$ і $\alpha(\mathbf{R})$,

$$\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)=-4\beta_1+6\beta_2-8\beta_3+12\beta_4+\ldots=\sum_{\mathbf{R}}\beta(\mathbf{R})e^{-i\mathbf{k}^X\cdot\mathbf{R}}, \qquad (6.1.14в)$$

$$\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)=-4\alpha_1+6\alpha_2-8\alpha_3+12\alpha_4+\ldots=\sum_{\mathbf{R}}\alpha(\mathbf{R})e^{-i\mathbf{k}^X\cdot\mathbf{R}}. \qquad (6.1.14г)$$

Таким чином, врахування тиску при атомовому впорядкуванні проявляється у появі лінійного, $\propto p/p'$, й квадратичного, $\propto (p/p')^2$, членів у рівнанні рівноваги для параметра далекого порядку в рамках статистично-термодинамічного моделю, що враховує найближчі атомові взаємодії.

Для побудови графічних залежностей у рівнанні (6.1.13) авторами роботи [302] було припущено $n = 1$, що відповідає чисельним оцінкам параметрів, наведеним в роботі [311].

Відомо, що у випадку фазового переходу першого роду із невпорядкованого стану в упорядкований не всі розв'язки рівнання (6.1.14) відповідають стійкому рівноважному стану стопу.

Ріст параметра далекого порядку зі зниженням температури (при фіксованому p) відбувається спочатку стрибкоподібно від нуля до деякого скінченого значення $\Delta\eta_{eq}$, а потім неперервно до максимально можливого в даному стопі значення [7, 8, 302].

Як відомо, температура й тиск, за яких відбувається фазовий перехід першого роду, визначаються з рівнань:

$$\Delta G(\Delta\eta_{eq}, T_K, p_0) = \Delta G(0, T_K, p_0), \quad \left.\frac{\partial \Delta G(T_K, p_0)}{\partial \eta}\right|_{\eta=\Delta\eta_{eq}} = 0. \quad (6.1.15)$$

Розв'язуючи чисельно цю систему рівнань для стехіометричного складу ($c = 1/4$) одержуємо:

$$\Delta\eta_{eq} \approx 0{,}464; \quad \frac{k_B T_K}{\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)} \approx -0{,}205\left[1 + \frac{p_0}{p'} + n\left(\frac{p_0}{p'}\right)^2\right]; \quad (6.1.16)$$

тут T_K і p_0 — температура (Курнакова) й тиск відповідно у точці фазового переходу лад–безлад, p' і n визначаються з (6.1.14б).

Розв'язок системи (6.1.15), показує, що тиск *не впливає* на величину стрибка параметра далекого порядку в точці фазового перетворення типу лад–безлад. Тиск лише *зміщує* температуру цього фазового перетворення (T_K) в бік більших або менших значень, в залежності від знаків параметрів p' і n, а точніше, $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ (див. (6.1.14б)). Енергетичну величину $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)$ вважатимемо від'ємною для стопів, що впорядковуються (див. у розд. 4 табл. 4.2).

Отже, в межах застосованого безкореляційного наближення, $\Delta\eta_{eq}$ залежить від складу стопу й не залежить від прикладеного тиску.

6.1.2. Вплив тиску на фазове перетворення типу лад–безлад

Рівнання (6.1.14) і (6.1.16) дають можливість знайти величину рівноважного далекого порядку, η_{eq}, як функцію температури, тиску і концентрації леґувального компонента в стопі, а також

визначити залежність температури впорядкування не лише від складу стопу, а й від тиску.

Зазначимо, що при істотно малих тисках доданком $(p/p')^2$ можна нехтувати. І навпаки, доданок $(p/p')^2$ в (6.1.14а), (6.1.16) буде відігравати суттєву роль при достатньо великих тисках, а доданком p/p' можна нехтувати. Проте, в подальших розрахунках не будемо нехтувати жодним з доданків.

Дослідимо вплив тиску на параметер далекого порядку для стопу стехіометричного складу. При побудові графічних залежностей в рівняннях (6.1.14а) і (6.1.16) припускаємо, що $n = 1$ (таке припущення не суперечить чисельним розрахункам в роботі [311]; див. також роботи [302–310]).

Для $\eta_{eq} > \Delta\eta_{eq} \approx 0{,}464$ рівняння (6.1.14а) при $c = 1/4$ визначає рівноважне значення параметра далекого порядку, як функції p, T. Як відомо, значення $\eta_{eq} < \Delta\eta_{eq}$ можуть відповідати як метастабільним станам стопу, так і станам, в яких термодинамічний потенціял (як функція параметра далекого порядку) має максимум [7, 8, 302]. Ділянки кривих на рис. 6.1 і 6.2, що відповідають таким станам, позначено штриховою лінією. Тобто, штрихові ділянки кривих (на рис. 6.1 і 6.2) відповідають значенням $\eta_{eq} < \Delta\eta_{eq}$ і зображують стани стопу, що не реалізовуються практично.

На рисунках 6.1, *а–г* (для порівняння див. також [302], де враховувалась міжатомова взаємодія лише найближчих атомів), представлено залежність рівноважного параметра далекого порядку від зведеної температури $(T^* = k_B T / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|)$ при фіксованих значеннях зведеного тиску $p^* = p/p'$. Як видно з рис. 6.1, при $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ тиск підвищує температуру фазового перетворення лад–безлад T_K. А при $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$, навпаки, прикладання тиску понижує T_K. За різних знаків величин $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ залежність T_K від p є немонотонною.

На рисунках 6.2, *а–г*, наведено залежності η_{eq} від p^* при фіксованих температурах (для порівняння див. також [302]). При від'ємних $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ тиск підвищує параметер далекого порядку (рис. 6.2, *а*). Існує такий тиск, за якого невпорядкований раніше стоп (при фіксованій температурі) переходить в упорядкований стан. Величина цього «тиску впорядкування», p_0, визначається з рівнання (6.1.16):

$$p_0 \approx -\frac{\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)}{2\gamma\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)}\left(1 \pm \sqrt{1 - 19{,}51\,\frac{\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)k_B}{\tilde{\beta}^2(\mathbf{k}^X)}\left(T_K^0 - T_K\right)}\right), \quad (6.1.17)$$

де $T_K^0 \approx 0{,}205|\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|/k_B$ — температура фазового перетворення типу лад–безлад за нульового тиску. Навпаки, при додатніх $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ тиск понижує параметер далекого порядку (рис. 6.2, *б*). При певній температурі можливий такий тиск, p_0, при якому стоп, що знаходився в упорядкованому стані, стрибком перехо-

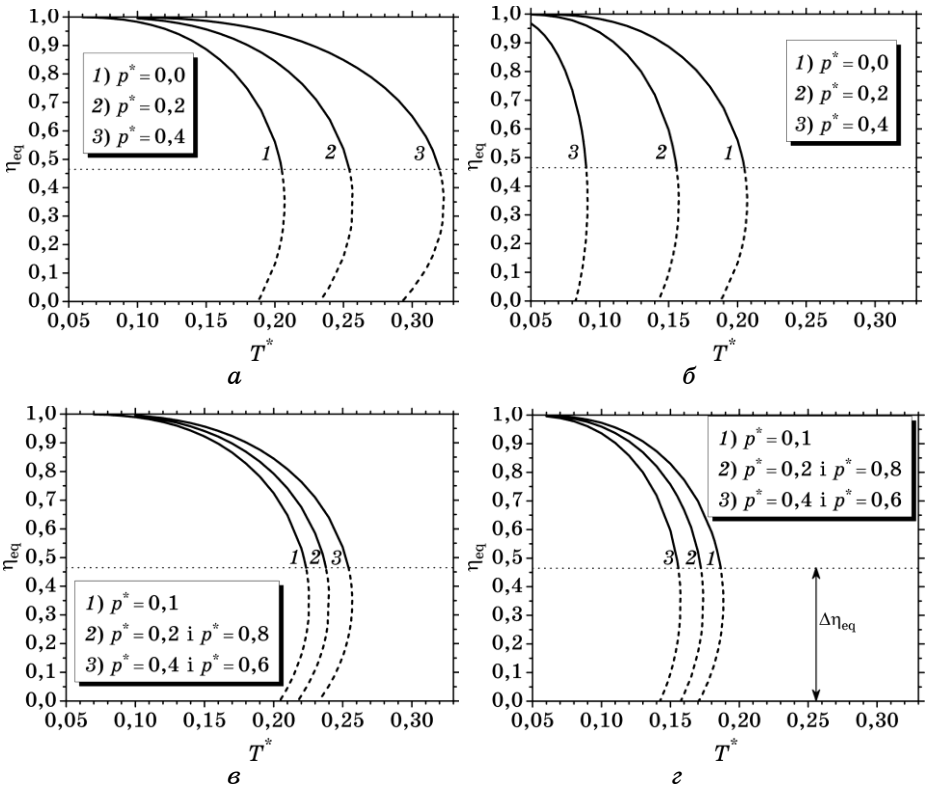


Рис. 6.1. Температурна ($T^* = k_B T/|\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$) залежність рівноважного параметра далекого порядку для стехіометричного ($c = 1/4$) ГЦК-$L1_2$-стопу за різних тисків, $p^* = p/p'$: *а*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$; *б*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$; *в*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$; *г*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$. (В розд. 7 наведені графіки застосовано для надструктури $D0_{19}$-типу, але за інших T^* і t^*.)

дить в неупорядкований стан зі значенням параметру далекого порядку $\eta_{eq} = \Delta\eta_{eq} \cong 0{,}464$.

Якщо параметри $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ мають однакові знаки, то можливе лише одне додатне значення p_0, зі знаком «плюс» перед коренем у виразі (6.1.17). У випадку різних знаків $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ (рис. 6.2, *в* і *г*), можливі (при певній температурі) два додатних значення p_0, що відповідають двом точкам переходу. Залежність η_{eq} від p в останньому випадку немонотонна (рис. 6.2, *в* і *г*).

Отже, в рамках даного моделю, залежність параметра далекого порядку від тиску при сталій температурі має різний вигляд за різних комбінацій знаків параметрів ($\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$), які входять у модель. Зображені на рис. 6.2 різні типи таких залежностей показують, що зміна параметра порядку з тиском може бути монотонною й немонотонно: якщо вищевказані константи мають однаковий

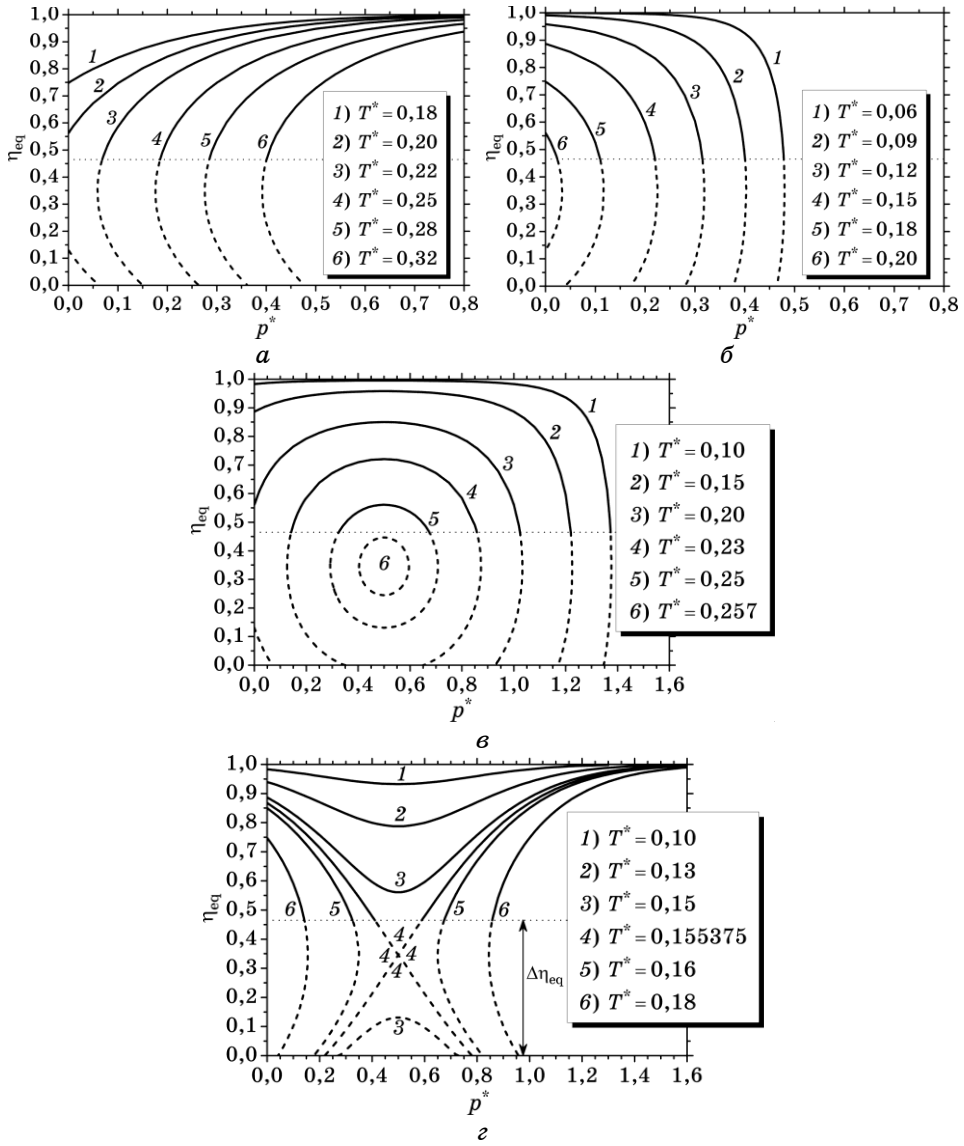


Рис. 6.2. Залежність рівноважного параметра далекого порядку від зведеного тиску, $p^* = p/p'$, для стехіометричного ($c = 1/4$) $L1_2$-стопу на основі ГЦК-ґратниці за різних зведених температур, $T^* = k_B T / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$: *а*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$; *б*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$; *в*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\beta(\mathbf{k}^X) < 0$; *г*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\beta(\mathbf{k}^X) > 0$. (Наведені графіки відповідають й структурі типу $D0_{19}$ на основі ГЩП-ґратниці за інших T^* і t^*; див. розд. 7.)

знак, то залежність $\eta(p)$ є *монотонною*, а якщо різний, то ця залежність є *немонотонною*.

За монотонної залежности $\eta_{eq}(p)$ тиск може як сприяти впорядкуванню (рис. 6.2, *а*), так і протидіяти йому (рис. 6.2, *б*). Така ж ситуація можлива й при немонотонній залежності, але з більш цікавою поведінкою. До певного тиску стоп є невпорядкованим, потім впорядковується й залишається таким впорядкованим у певнім інтервалі тиску, а потім знову стає невпорядкованим (рис. 6.2, *в*). Також можливий випадок, коли з ростом тиску впорядкування зникає, далі стоп залишається невпорядкованим до певного значення тиску, а потім далекий порядок знову з'являється й росте з ростом тиску, прямуючи до одиниці (рис. 6.2, *г*).

Таким чином, в розглядуванім моделю при збільшенні тиску можливі (для T = const) один (як на рис. 6.2, *а* і *б*) або два (як на рис. 6.2, *в* і *г*) фазових перетворення типу лад–безлад при деяких значеннях тиску (p_0), котрі (за аналогією з температурою впорядкування T_K) можуть бути названі «тиском впорядкування».

Залежність температури фазового перетворення T_K від тиску у стехіометричнім стопі за різних комбінацій знаків $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$, відповідно до формули (6.1.16), зображено на рис. 6.3 (див. також [302]), а у нестехіометричних стопах — на рис. 6.4.

Взагалі графіки на рис. 6.1–6.4 відповідають моделю, що враховує міжатомову взаємодію в довільній кількості координаційних

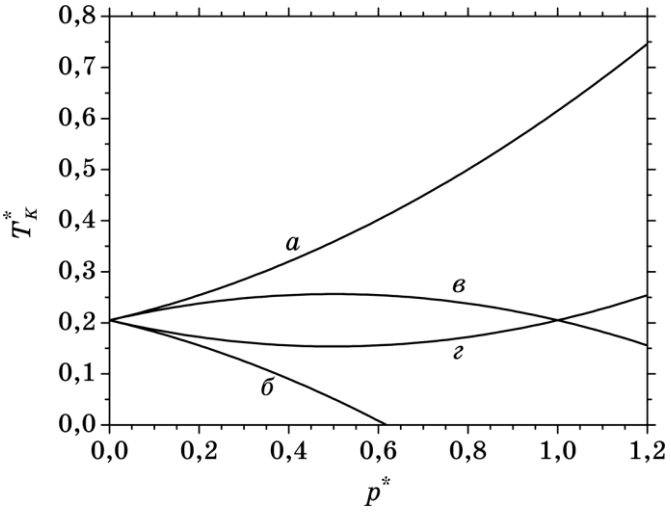


Рис. 6.3. Залежність (зведеної) температури (Курнакова) фазового перетворення типу лад–безлад, $T_K^* = k_B T_K / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$, від (зведеного) тиску $p^* = p/p'$ для стехіометричного ($c = 1/4$) ГЦК-$L1_2$-стопу: *а*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$; *б*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$; *в*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$; *г*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$. (Наведені графіки відповідають і ГЩП-структурі $D0_{19}$-типу, але за інших T^* і t^*; див. розд. 7.)

сфер; в залежності від кількости цих «задіяних» координаційних сфер буде лише по-різному визначатися зведена температура. Зокрема, якщо взяти до уваги взаємодію лише найближчих атомів, як це було зроблено в роботах [302–310] (припускаючи, що енергія «змішання» в усіх координаційних сферах, крім першої, рівна нулю), то в якості такої зведеної температури на рис. 6.1–6.4 слід вважати величину $T^* = k_B T / |4w_0(r_1)|$ ($T_K^* = k_B T_K / |4w_0(r_1)|$), причому *а*) $\alpha_1 > 0$, $\beta_1 > 0$; *б*) $\alpha_1 < 0$, $\beta_1 < 0$; *в*) $\alpha_1 < 0$, $\beta_1 > 0$; *г*) $\alpha_1 > 0$, $\beta_1 < 0$.

Наведені вище розрахунки, можуть бути застосовані лише для тих стопів, для яких квадратичний член у залежності $r(p)$ (див. вираз (6.1.4)) незначний (тобто, ним можна знехтувати). Однак, як засвідчив додатково проведений розрахунок [302], навіть для тих стопів, в яких залежність $r(p)$ істотно відрізняється від лінійної, одержані вище якісні висновки про можливість немонотонної зміни температури фазового перетворення типу лад–безлад

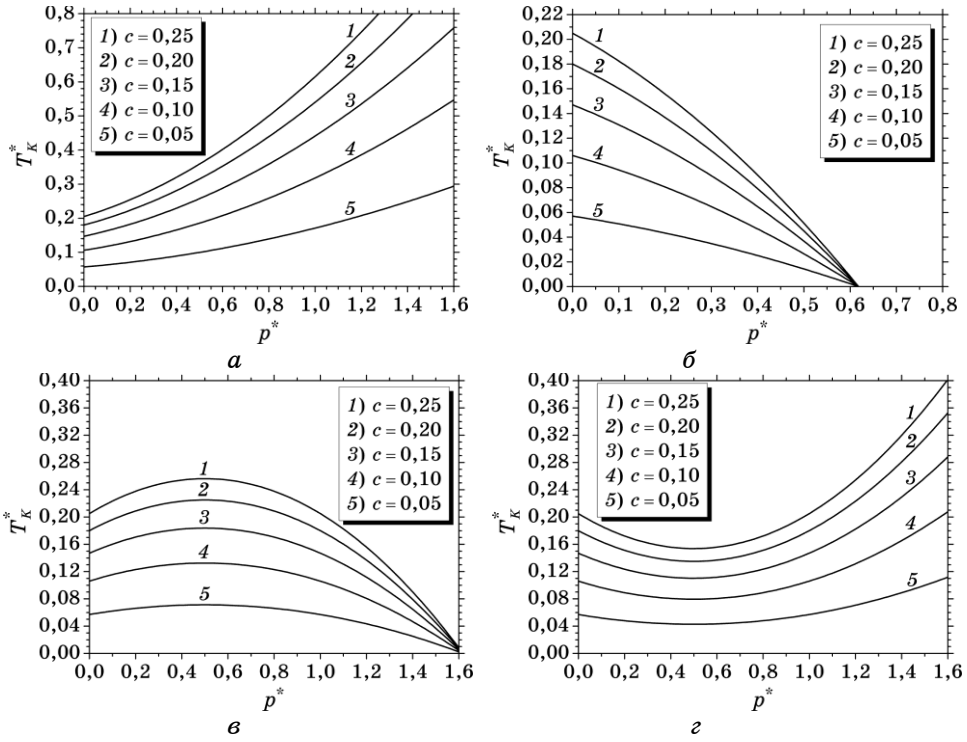


Рис. 6.4. Залежність зведеної температури (Курнакова) фазового перетворення типу лад–безлад, $T_K^* = k_B T_K / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$, від зведеного тиску $p^* = p/p'$ для нестехіометричних ГЦК-$L1_2$-стопів: *а*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$; *б*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$; *в*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$; *г*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$. (Наведені графіки відповідають також структурі $D0_{19}$-типу, але за інших T^* і t^*; див. розд. 7.)

і параметра далекого порядку з тиском залишаються в силі.

6.2. Модель для стопів з об'ємом, що суттєво залежить від параметра порядку й складу

Зазвичай, в теорії впорядкування вважається, що енергії взаємодії між атомами є сталими, тобто не залежать від складу й порядку розташування атомів. Проте, в реальних стопах зі зміною складу й атомового порядку змінюється параметер ґратниці, тобто змінюються відстані між атомами, а це означає, що за таких обставин енергії взаємодії атомів, які є функціями цих відстаней, теж можуть змінюватись і залежати від складу й параметрів порядку (які в рівновазі є функціями T і c) [2, 8].

У випадку, коли відстані між атомами суттєво залежать від складу й параметра порядку, задача ускладнюється. Дійсно, в такому випадку міжатомова відстань r або відстані r_i, якщо необхідно вводити декілька таких відстаней, не є відомими, а, як і параметер далекого порядку η (або параметри η_j), мають визначатися з умов рівноваги, тобто з наступних систем:

$$\partial \Delta G / \partial r_i = 0 \quad \text{та} \quad \partial \Delta G / \partial \eta_j = 0 . \tag{6.2.1}$$

Залежність r_i (а тому, і V) від складу й параметрів порядку призводить до ряду нових ефектів при дослідженні впливу тиску на процеси впорядкування стопів [2, 8].

6.2.1. Рівноважні відстані між взаємодіючими атомами за нульового тиску

Припустимо, що тиск дорівнює нулю, а відстані між атомами змінюються з атомовим порядком і складом [2, 8, 312,] (кореляція в стопі, геометричні спотворення ґратниці та теплове розширення не враховуються). В такому наближенні відстані r_1 між усіма парами найближчих атомів однакові в даному стані стопу й енергії взаємодії цих пар W^{AA}, W^{BB} і W^{AB} є функціями r_1 з мінімумами при деяких рівноважних для кожної пари відстанях $r_{1\text{eq}}^{AA}$, $r_{1\text{eq}}^{BB}$ і $r_{1\text{eq}}^{AB}$.

Розкладаючи енергії W^{AA}, W^{BB} і W^{AB} в ряди по відхиленням відстані r_1 між найближчими сусідами, обмежуємось квадратичними наближеннями (6.1.1)–(6.1.3).

Конфіґураційна вільна енергія ΔF ГЦК-структури типу $L1_2$ є функцією двох змінних — параметра далекого порядку η й міжатомової відстані r_1 в стопі. В зв'язку з цим маємо дві умови рівноваги:

$$\partial \Delta F / \partial \eta = 0 \quad \text{та} \quad \partial \Delta F / \partial r_1 = 0 . \tag{6.2.2}$$

Ця система дає можливість знайти рівноважні значення η і r. Перша з умов (6.2.2) дає звичайне за видом рівнання для визначення рівноважних значень параметра далекого порядку (див. (6.1.10)–(6.1.14) у попередньому підрозділі). А друга з умов (6.2.2), з урахуванням наближень (6.1.1)–(6.1.3), призводить до виразу для залежности рівноважної відстані між найближчими атомами в стопі від складу й параметра порядку:

$$r_{1\mathrm{eq}} = \frac{\left(\frac{1}{2}-c\right)\alpha_1^{AA} r_{1\mathrm{eq}}^{AA} + c\alpha_1^{AB} r_{1\mathrm{eq}}^{AB} + 6\left(\alpha_1^{AA} r_{1\mathrm{eq}}^{AA} + \alpha_1^{BB} r_{1\mathrm{eq}}^{BB} - 2\alpha_1^{AB} r_{1\mathrm{eq}}^{AB}\right)\left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right)}{\left(\frac{1}{2}-c\right)\alpha_1^{AA} + c\alpha_1^{AB} + 6\left(\alpha_1^{AA} + \alpha_1^{BB} - 2\alpha_1^{AB}\right)\left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right)}. \tag{6.2.3}$$

Цей вираз дозволяє дослідити особливості залежности рівноважної відстані $r_{1\mathrm{eq}}$ від c і η в різних частинних випадках.

Легко бачити з (6.2.3), що $r_{1\mathrm{eq}}$ дорівнює $r_{1\mathrm{eq}}^{AA}$, $r_{1\mathrm{eq}}^{BB}$ і $r_{1\mathrm{eq}}^{AB}$ в чистому стопі A, в чистому стопі B і в повністю впорядкованому стопі A–B стехіометричного складу ($c = 1/4$) відповідно, оскільки

$$r_{1\mathrm{eq}} = \begin{cases} r_{1\mathrm{eq}}^{AA}, \text{ якщо } c = 0 \text{ і } \eta = 0; \\ r_{1\mathrm{eq}}^{BB}, \text{ якщо } c = 1 \text{ і } \eta = 0; \\ r_{1\mathrm{eq}}^{AB}, \text{ якщо } c = 1/4, \text{ а } \eta = 1. \end{cases} \tag{6.2.4}$$

Енергія «змішання» («впорядкування») у першій координаційній сфері $w(r_1)$, як і енергія «змішання» в будь-якій координаційній сфері чи її Фур'є-компонента, є складною функцією складу й параметра далекого порядку, а саме, підставляючи (6.1.1)–(6.1.3) у (6.1.5) і враховуючи залежність рівноважної відстані між атомами в стопі від концентрації c й параметра порядку η у відповідності з (6.2.3), маємо для енергії впорядкування:

$$w(r_1) = w_0(r_1) + \alpha' - 2\alpha'' \frac{\left(\frac{1}{2}-c\right)\alpha_1^{AA} r_{1\mathrm{eq}}^{AA} + c\alpha_1^{AB} r_{1\mathrm{eq}}^{BB} + 6\alpha''\left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right)}{\left(\frac{1}{2}-c\right)\alpha_1^{AA} + c\alpha_1^{AB} + 6\alpha_1\left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right)} +$$

$$+\alpha_1 \left(\frac{\left(\frac{1}{2}-c\right)\alpha_1^{AA} r_{1\mathrm{eq}}^{AA} + c\alpha_1^{AB} r_{1\mathrm{eq}}^{BB} + 6\alpha''\left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right)}{\left(\frac{1}{2}-c\right)\alpha_1^{AA} + c\alpha_1^{AB} + 6\alpha_1\left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right)} \right)^2, \tag{6.2.5}$$

де введено наступні позначення:

$$w_0(r_1) = W^{AA}(r_{1\text{eq}}^{AA}) + W^{BB}(r_{1\text{eq}}^{BB}) - 2W^{AB}(r_{1\text{eq}}^{AB}), \qquad (6.2.6)$$

$$\alpha' = \alpha_1^{AA}\left(r_{1\text{eq}}^{AA}\right)^2 + \alpha_1^{BB}\left(r_{1\text{eq}}^{BB}\right)^2 - 2\alpha_1^{AB}\left(r_{1\text{eq}}^{AB}\right)^2, \qquad (6.2.7)$$

$$\alpha'' = \alpha_1^{AA} r_{1\text{eq}}^{AA} + \alpha_1^{BB} r_{1\text{eq}}^{BB} - 2\alpha_1^{AB} r_{1\text{eq}}^{AB}, \qquad (6.2.8)$$

а α_1 визначається з (6.1.9).

Зазначимо, що величина w_0 є сталою частиною енергії «впорядкування», що не залежить від параметра порядку і складу. При $\alpha_1^{AA} = \alpha_1^{BB} = \alpha_1^{AB} = 0$, тобто при нехтуванні залежністю енергій парних взаємодій атомів від складу стопу й параметра його впорядкованости взагалі, енергію «впорядкування» w також виражаємо за формулою (6.2.6).

6.2.2. Рівнання рівноваги за ненульового тиску

Відстань між найближчими атомами ґратниці типу $L1_2$ представимо у вигляді

$$r_1 = r_1(0) - \Delta r_1, \qquad (6.2.9)$$

де $r_1(0)$ — значення r_1 при $\eta = 0$ і $p = 0$, Δr_1 — зміна r_1 при впорядкуванні і всебічному стисканні з $p > 0$. Для тисків, за яких $|\Delta r_1| << r_1(0)$, у виразі для об'єму стопу V обмежимося лінійним за Δr_1 доданком:

$$V = Nr_1^3/\sqrt{2} \cong N\left(r_1^3(0) - 3r_1^2(0)\Delta r_1\right)/\sqrt{2}; \qquad (6.2.10)$$

врахування членів більш високого порядку за Δr призведе до малих поправок, що є несуттєвим для подальшого [313] (за тисків, що спричинюють зміни міжатомових відстаней, значно менші, ніж самі ці відстані).

Підставляючи (6.1.1)–(6.1.3) і (6.2.9) у вираз (6.1.5) для енергії «змішання» в першій координаційній сфері, одержимо:

$$w(r_1) = w_0(r_1) + \beta_1\Delta r_1 + \alpha_1(\Delta r_1)^2, \qquad (6.2.11)$$

де (як і в попередньому підрозділі)

$$w_0(r_1) = W^{AA}(r_{1\text{eq}}^{AA}) + W^{BB}(r_{1\text{eq}}^{BB}) - 2W^{AB}(r_{1\text{eq}}^{AB}) +$$

$$+\alpha_1^{AA}\left(r_1(0) - r_{1\text{eq}}^{AA}\right)^2 + \alpha_1^{BB}\left(r_1(0) - r_{1\text{eq}}^{BB}\right)^2 - 2\alpha_1^{AB}\left(r_1(0) - r_{1\text{eq}}^{AB}\right)^2 \qquad (6.2.12)$$

є значення w при $\eta = 0$, $p = 0$, а

$$\beta_1 = -2\left[\alpha_1^{AA}\left(r_1(0) - r_{1\text{eq}}^{AA}\right) + \alpha_1^{BB}\left(r_1(0) - r_{1\text{eq}}^{BB}\right) - 2\alpha_1^{AB}\left(r_1(0) - r_{1\text{eq}}^{AB}\right)\right], \quad (6.2.13)$$

$$\alpha_1 = \alpha_1^{AA} + \alpha_1^{BB} - 2\alpha_1^{AB}. \quad (6.2.14)$$

Рівноважні значення Δr_1 і η за даних p і T визначаються з умови мінімуму термодинамічного потенціялу ΔG (за виразом для нього із вступу до розд. 6 на с. 82):

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta r_1} = 0, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial \eta} = 0. \quad (6.2.15)$$

З першої з цих умов одержуємо:

$$\Delta r_1 = \frac{\left(\frac{1}{2} - c\right)\alpha_1^{AA}\left(r_1(0) - r_{1\text{eq}}^{AA}\right) + c\alpha_1^{AB}\left(r_1(0) - r_{1\text{eq}}^{AB}\right) - 3\beta_1\left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right) + \frac{3r_1^2(0)p}{2\sqrt{2}}}{\left(\frac{1}{2} - c\right)\alpha_1^{AA} + c\alpha_1^{AB} + 6\alpha_1\left(c^2 - \frac{\eta^2}{16}\right)}. \quad (6.2.16)$$

У відповідності з прийнятим визначенням величини $r_1(0)$ при $p = 0$ і $\eta = 0$ одержуємо $\Delta r_1 = 0$. Тому з виразу (6.2.16) маємо:

$$r_1(0) = \frac{\left(\frac{1}{2} - c\right)\alpha_1^{AA} r_{1\text{eq}}^{AA} + c\alpha_1^{AB} r_{1\text{eq}}^{AB} + 6c^2\left(\alpha_1^{AA} r_{1\text{eq}}^{AA} + \alpha_1^{BB} r_{1\text{eq}}^{BB} - 2\alpha_1^{AB} r_{1\text{eq}}^{AB}\right)}{\left(\frac{1}{2} - c\right)\alpha_1^{AA} + c\alpha_1^{AB} + 6c^2\left(\alpha_1^{AA} + \alpha_1^{BB} - 2\alpha_1^{AB}\right)}, \quad (6.2.17)$$

що збігається з виразом (6.2.3) при $\eta = 0$.

Беручи до уваги (6.2.17), вираз (6.2.16) можна записати у вигляді

$$\Delta r_1 = \frac{\frac{3}{8}\beta_1\eta^2 + \alpha_1^* \gamma_1^* p}{\alpha_1^* - \frac{3}{4}\alpha_1\eta^2}, \quad (6.2.18\text{а})$$

де

$$\alpha_1^* = (1 - 2c)\alpha_1^{AA} + 2c\alpha_1^{AB} + 12c^2\alpha_1, \quad (6.2.18\text{б})$$

$$\gamma_1^* = \frac{3r_1^2(0)}{\alpha_1^*\sqrt{2}}. \quad (6.2.18\text{в})$$

Підстановка виразу (6.2.18а) у вираз (6.2.11) дає

$$w(r_1) = w_0(r_1)\left[1 - \frac{\beta_1^2}{4\alpha_1 w_0(r_1)} + \frac{\beta_1^2}{4\alpha_1 w_0(r_1)}\left(\frac{1 + 2\gamma_1^* \dfrac{\alpha_1}{\beta_1} p}{1 - \dfrac{3}{4}\dfrac{\alpha_1}{\alpha_1^*}\eta^2}\right)^2\right], \quad (6.2.19)$$

або, ввівши позначення

$$p_1' = \frac{w_0(r_1)}{\beta_1 \gamma_1^*}, \quad n_1 = \frac{\alpha_1 w_0(r_1)}{\beta_1^2}, \quad (6.2.20а)$$

$$w(r_1) = w_0(r_1)\left[1 - \frac{1}{4n_1} + \frac{1}{4n_1}\left(\frac{1 + 2n_1 \dfrac{p}{p_1'}}{1 - \dfrac{3}{4}\dfrac{\alpha_1}{\alpha_1^*}\eta^2}\right)^2\right]. \quad (6.2.20б)$$

Аналогічні вирази можна одержати для другої координаційної сфери або й для інших сфер. Зокрема, для енергії «змішання» в другій координаційній сфері маємо:

$$w(r_2) = w_0(r_2)\left[1 - \frac{1}{4n_2} + \frac{1}{4n_2}\left(\frac{1 + 2n_2 \dfrac{p}{p_2'}}{1 - \dfrac{3}{4}\dfrac{\alpha_2}{\alpha_2^*}\eta^2}\right)^2\right]; \quad (6.2.21а)$$

$$p_2' = \frac{w_0(r_2)}{\beta_2 \gamma_2^*}, \quad n_2 = \frac{\alpha_2 w_0(r_2)}{\beta_2^2}. \quad (6.2.21б)$$

Отже, врахування тиску у впорядкуванні спричинює не просто появу лінійного й квадратичного членів по тиску у виразі для енергії «змішання» (як у попередньому підрозділі для стопу з об'ємом, що не залежить від η й складу), а суттєво ускладнює рівняння.

Друга з умов рівноваги (6.2.15) в рамках моделю взаємодій лише найближчих атомів породжує рівняння

$$\ln \frac{\left(c - \dfrac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1 - c - \dfrac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c + \dfrac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1 - c + \dfrac{\eta_{eq}}{4}\right)} = -4\eta_{eq}\frac{w_0(r_1)}{k_B T}\left[1 - \frac{1}{4n_1} + \frac{1}{4n_1}\left(\frac{1 + 2n_1 \dfrac{p}{p_1'}}{1 - \dfrac{3}{4}\dfrac{\alpha_1}{\alpha_1^*}\eta_{eq}^2}\right)^2\right], \quad (6.2.22)$$

де n_1 і p_1' визначаються з (6.2.20а); а в рамках моделю міжатомо-

вої взаємодії в перших двох координаційних сферах —

$$\ln\frac{\left(c-\frac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c+\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta_{eq}}{4}\right)}=\eta_{eq}\,\frac{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)}{k_BT}\times$$

$$\times\left[1-\frac{\frac{-4\beta_1^2}{4\alpha_1}+\frac{6\beta_2^2}{4\alpha_2}}{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)}+\frac{\frac{-4\beta_1^2}{4\alpha_1}}{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)}\left(\frac{1+2\gamma_1^*\frac{\alpha_1}{\beta_1}p}{1-\frac{3}{4}\frac{\alpha_1}{\alpha_1^*}\eta_{eq}^2}\right)^2+\right.$$

$$\left.+\frac{\frac{6\beta_2^2}{4\alpha_2}}{-4w_0(r_1)+6w_0(r_2)}\left(\frac{1+2\gamma_2^*\frac{\alpha_2}{\beta_2}p}{1-\frac{3}{4}\frac{\alpha_2}{\alpha_2^*}\eta_{eq}^2}\right)^2\right]. \qquad (6.2.23)$$

Таким чином, врахування взаємодії всіх атомів дає:

$$\ln\frac{\left(c-\frac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c+\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta_{eq}}{4}\right)}=\eta_{eq}\,\frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_BT}\left[1-\frac{\frac{-4\beta_1^2}{\alpha_1}+\frac{6\beta_2^2}{\alpha_2}-\frac{8\beta_3^2}{\alpha_3}+\frac{12\beta_4^2}{\alpha_4}\ldots}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}+\right.$$

$$+\frac{\frac{-4\beta_1^2}{\alpha_1}}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}\left(\frac{1+2\gamma_1^*\frac{\alpha_1}{\beta_1}p}{1-\frac{3}{4}\frac{\alpha_1}{\alpha_1^*}\eta_{eq}^2}\right)^2+\frac{\frac{6\beta_2^2}{\alpha_2}}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}\left(\frac{1+2\gamma_2^*\frac{\alpha_2}{\beta_2}p}{1-\frac{3}{4}\frac{\alpha_2}{\alpha_2^*}\eta_{eq}^2}\right)^2+$$

$$\left.+\frac{\frac{-8\beta_3^2}{\alpha_3}}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}\left(\frac{1+2\gamma_3^*\frac{\alpha_3}{\beta_3}p}{1-\frac{3}{4}\frac{\alpha_3}{\alpha_3^*}\eta_{eq}^2}\right)^2+\frac{\frac{12\beta_4^2}{\alpha_4}}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}\left(\frac{1+2\gamma_4^*\frac{\alpha_4}{\beta_4}p}{1-\frac{3}{4}\frac{\alpha_4}{\alpha_4^*}\eta_{eq}^2}\right)^2+\ldots\right]=$$

$$=\eta_{eq}\,\frac{\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}{k_BT}\left[1-\frac{1}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}\sum_Z\frac{C_Z\beta_Z^2}{\alpha_Z}+\frac{1}{4\tilde{w}(\mathbf{k}^X)}\sum_Z\frac{C_Z\beta_Z^2}{\alpha_Z}\left(\frac{1+2\gamma_Z^*\frac{\alpha_Z}{\beta_Z}p}{1-\frac{3}{4}\frac{\alpha_Z}{\alpha_Z^*}\eta_{eq}^2}\right)^2\right], \qquad (6.2.24)$$

де факторизаційні коефіцієнти $C_1 = -4$, $C_2 = 6$, $C_3 = -8$, $C_4 = 12$, … відповідають хвильовому вектору $\mathbf{k}^X$ для ГЦК-ґратниці [13, 14].

Отже, в рамках даного моделю (що враховує залежність об'єму від параметра далекого порядку й складу стопу), рівняння, що визначає рівноважні значення параметра далекого порядку η_{eq} є істотно складнішим, ніж в попередньому підрозділі (в моделю, що не враховує залежність V від η і c), причому його неможливо «згорнути», як це було зроблено в попередньому підрозділі. Як видно з рівнань (6.2.22), (6.2.23а), (6.2.24а), вплив тиску залежить не лише від знаків коефіцієнта при лінійному й квадратичному за тиском членах (як у попередньому підрозділі), а й від знаку коефіцієнта при параметрі далекого порядку.

6.2.3. Вплив тиску на температуру перетворення безлад–лад і параметер далекого порядку

Для спрощености кількісних модельних розрахунків приймемо до уваги взаємодії найближчих атомів. В області фазового перетворення першого роду при «тискові перетворення» $p = p_0$ температура впорядкування T_K й стрибок параметра далекого порядку $\Delta\eta_{eq}$ в точці перетворення визначаються із системи рівнань

$$\Delta G(\Delta\eta_{eq}, T_K, p_0) = \Delta G(0, T_K, p_0),$$

$$\left.\frac{\partial \Delta G(T_K, p_0)}{\partial \eta}\right|_{\eta=\Delta\eta_{eq}} = 0, \quad \left.\frac{\partial \Delta G(T_K, p_0)}{\partial \Delta r_1}\right|_{\eta=\Delta\eta_{eq}} = 0. \qquad (6.2.25)$$

Виключаючи з цієї системи рівнань $\Delta r_1(p_0,\Delta\eta_{eq})$, яке визначається з (6.2.18а), одержуємо (з урахуванням попередніх виразів у підрозділі) два рівнання, що пов'язують між собою значення p_0, T_K і $\Delta\eta_{eq}$ в точці фазового перетворення типу лад–безлад. Значення однієї з цих величин однозначно визначає значення двох інших. Таким чином, перехід в упорядкований стан відбувається при строго визначеній температурі T_K і параметер далекого порядку η_{eq} зростає при цьому стрибком від нуля до певного значення $\eta_{eq} = \Delta\eta_{eq}$.

Чисельний розв'язок системи рівнань (6.2.25) дає можливість прослідкувати як тиск впливає на температуру фазового перетворення типу лад–безлад та стрибок параметра далекого порядку в точці фазового перетворення. Для цього слід знати значення (або, принаймні, знаки) параметрів n_1, α_1/α_1^* (див. (6.2.22)).

В роботі [313] при дослідженні впливу тиску на впорядкування ОЦК-стопів типу β-лятуні аналогічні параметри теж були невідомі. Автори роботи [313] припустили, що аналогічні параметри дорівнюють 1 і 1,2 відповідно. В нашому випадку за таких порядків зазначених параметрів система (6.2.25) не має розв'язків або має не-

фізичні розв'язки. Для модельної побудови графічних залежностей температури Курнакова та стрибка рівноважного параметра далекого порядку від тиску припускаємо, що параметри n_1, α_1/α^*_1 (див. (6.2.22)) такі: $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha^*_1 = 0{,}013$. Розглянемо чотири можливих випадки комбінацій знаків: *а*) $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha^*_1 = 0{,}013$; *б*) $n_1 = -25$, $\alpha_1/\alpha^*_1 = -0{,}013$; *в*) $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha^*_1 = -0{,}013$; *г*) $n_1 = -25$, $\alpha_1/\alpha^*_1 = 0{,}013$.

Залежності T^*_K і $\Delta\eta_{eq}$ від p^* у стехіометричнім ($c = 1/4$) стопі за різних комбінацій знаків n_1 і α_1/α^*_1 зображено на рис. 6.5. А на рисунку 6.6 ці ж залежності представлено у тривимірній системі координат.

Як видно з рис. 6.5, 6.6, $\Delta\eta_{eq}$ не обов'язково рівне 0,464, як в попередньому підрозділі в моделю, де об'єм не залежить від η (та взагалі в моделях з нульовими тисками). $\Delta\eta_{eq}$ може як збільшуватись, так і зменшуватись з ростом p. А залежність температури впорядкування від тиску є знову нелінійною, що погоджується з експери-

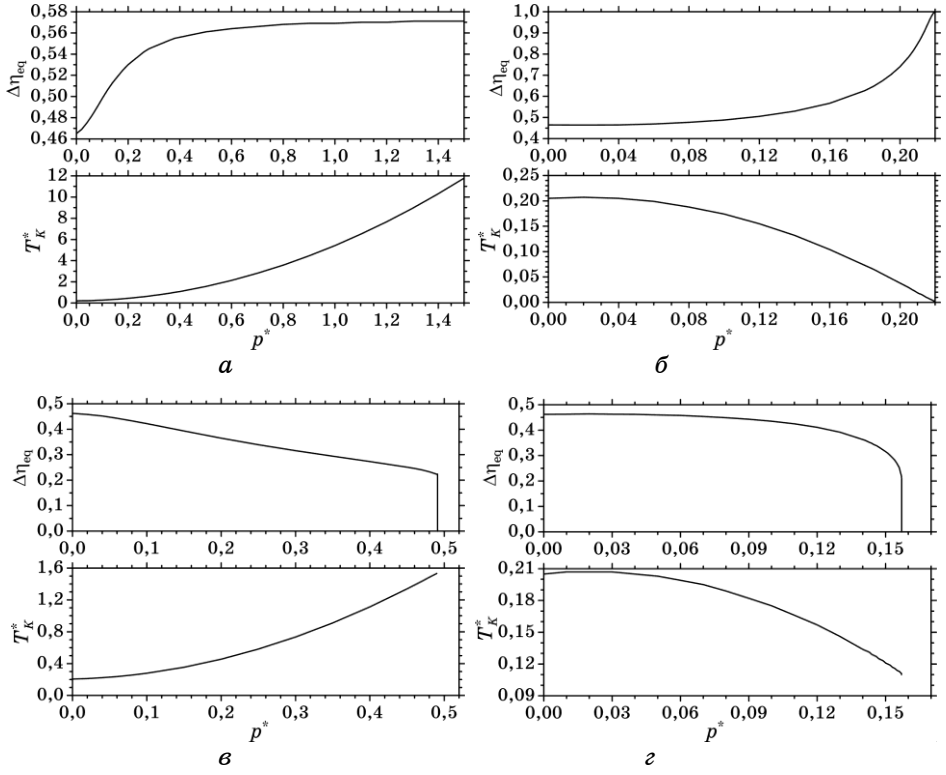


Рис. 6.5. Залежність зведеної температури фазового перетворення типу лад–безлад, $T^* = k_B T/|4w_0(r_1)|$, і стрибка параметра далекого порядку $L1_2$-типу в точці переходу від зведеного тиску, $p^* = p/p_1'$, в стехіометричнім ($c = 1/4$) ГЦК-стопі: *а*) $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha^*_1 = 0{,}013$; *б*) $n_1 = -25$, $\alpha_1/\alpha^*_1 = -0{,}013$; *в*) $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha^*_1 = -0{,}013$; *г*) $n_1 = -25$, $\alpha_1/\alpha^*_1 = 0{,}013$.

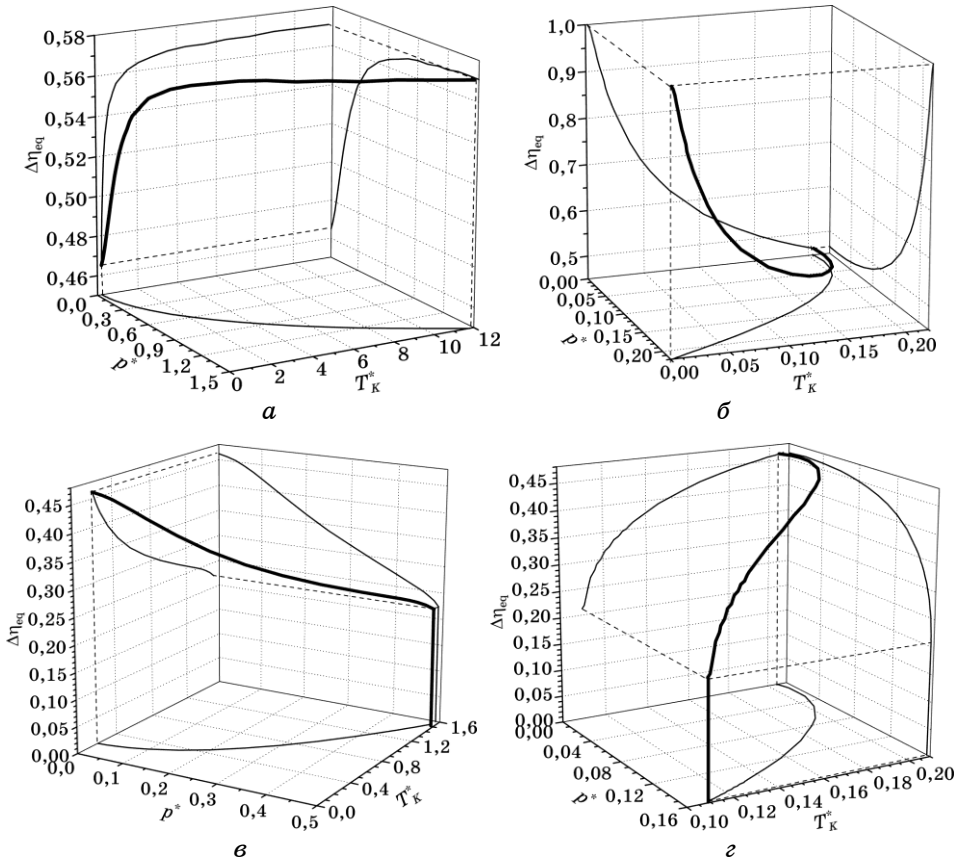


Рис. 6.6. Те ж саме, що й на рис. 6.5, але у трикоординатнім представленні. Тонкі суцільні криві є проєкціями тривимірної («жирної») кривої на відповідні площини.

ментальними даними [314].

На рисунках 6.7 та 6.8 наведені деякі типові залежності η_{eq} від T (T^*) при p = const і η_{eq} від p (p^*) при T = const, що визначаються рівнанням (6.2.22). Позначені штриховою лінією частини кривих відповідають значенням $\eta_{eq} < \Delta\eta_{eq}$ й відображають стани стопу, що не реалізовуються практично, оскільки при температурі впорядкування (розупорядкування) або при тиску впорядкування (розупорядкування) значення параметра далекого порядку змінюється стрибкоподібно від нуля до $\Delta\eta_{eq}$ (або від $\Delta\eta_{eq}$ до нуля).

Оскільки в данім моделю стрибок параметра далекого порядку у точці переходу типу лад–безлад не є сталим, то рівні переходу штрихових частин кривих у суцільні (й навпаки, суцільних — у штрихові) на рис. 6.7, 6.8 різні.

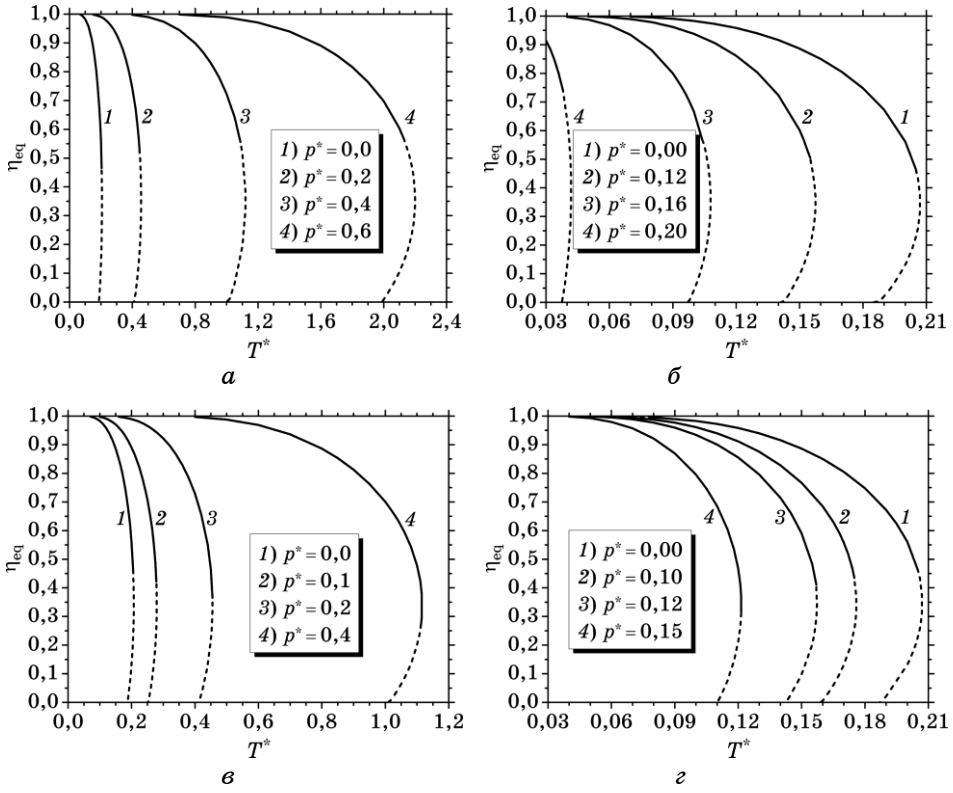


Рис. 6.7. Температурна ($T^* = k_B T/|4w_0(r_1)|$) залежність рівноважного параметра далекого порядку $L1_2$-типу в стехіометричнім ($c = 1/4$) ГЦК-стопі за різних зведених тисків $p^* = p/p_1'$. Тут *а*) $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = 0{,}013$; *б*) $n_1 = -25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = -0{,}013$; *в*) $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = -0{,}013$; *г*) $n_1 = -25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = 0{,}013$.

Однак візуально залежності $\eta_{eq} = \eta_{eq}(T^*)$ при однакових p^* не відрізняються на рис. 6.7, *а* та *в* (як і на рис. 6.7, *б* та *г*), а залежності $\eta_{eq} = \eta_{eq}(p^*)$ при однакових T^* візуально не відрізняються на рис. 6.8, *а* та *в* (як і на рис. 6.8, *б* та *г*), тобто візуально не відрізняються криві з однаковими коефіцієнтами n_1. І хоча, насправді незначна відмінність між відповідними кривими існує (відповідні значення η_{eq} відрізняються між собою другим або навіть третім знаком після коми, що майже неможливо помітити «неозброєним» оком на рис. 6.7, 6.8), проте, немає нічого дивного, адже з рівнання (6.2.22) легко бачити, що «визначальну» роль у поведінці параметра далекого порядку відіграє саме коефіцієнт n_1, а не α_1/α_1^*. Цей висновок є однією з відмінностей даного моделю від моделю, де V не залежить від η_{eq} (див. попередній підрозділ, зокрема, рівнання (6.1.14а)).

Таким чином, в моделю, що враховує залежність V від η_{eq}, (на

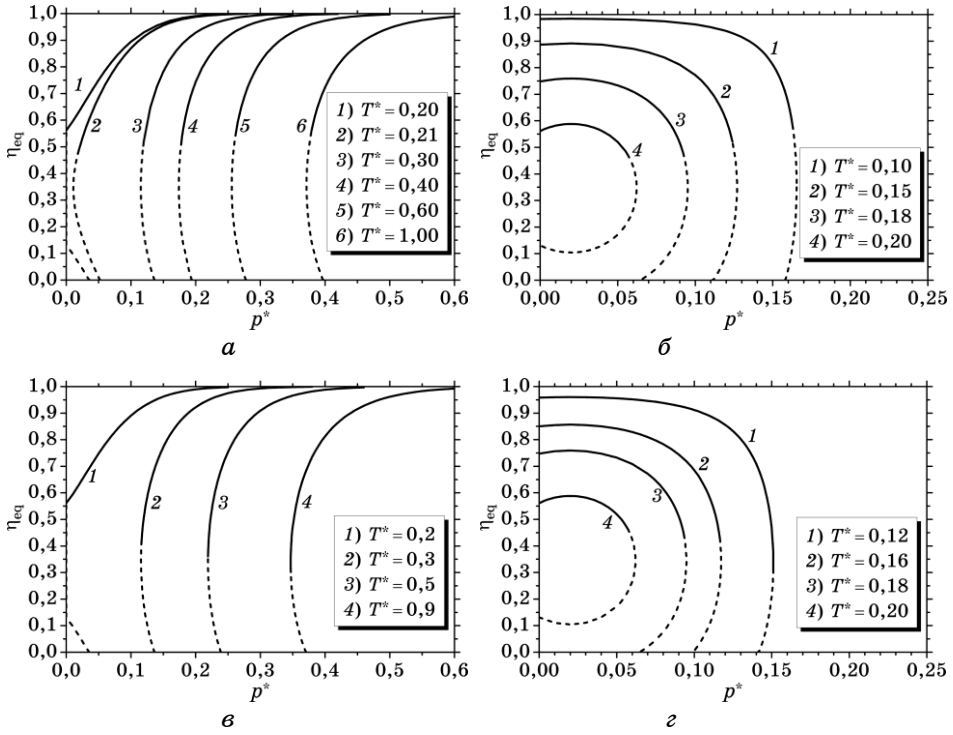


Рис. 6.8. Залежність рівноважного параметра далекого порядку $L1_2$-типу від зведеного тиску, $p^* = p/p_1'$, в стехіометричнім ($c = 1/4$) ГЦК-стопі за різних (зведених) температур, $T^* = k_B T/|4w_0(r_1)|$; тут *а*) $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = 0{,}013$; *б*) $n_1 = -25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = -0{,}013$; *в*) $n_1 = 25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = -0{,}013$; *г*) $n_1 = -25$, $\alpha_1/\alpha_1^* = 0{,}013$.

відміну від моделю, що не враховує таку залежність) стрибок параметра далекого порядку $\Delta\eta_{eq}$ (в точці фазового перетворення першого роду) залежить від p (при фазових перетвореннях, спричинених зміною T) і від T (при фазових перетвореннях, спричинених зміною p). Тиск може як підсилювати, так і послаблювати впорядкування в рамках обох моделів.

На завершення цього розділу зазначимо, що на наш погляд, з наведених на рис. 6.2–6.4, 6.5–6.8 чотирьох випадків найбільш реалістичним (тим, що реалізовується, зокрема, в екстремальних умовах надвисоких тисків і температур), є випадок *а*, коли тиск «підсилює» впорядкування (тобто, сприяє підвищенню температури фазового перетворення лад–безлад), а стрибок (рівноважного) параметра далекого порядку або сталий, як у попередньому підрозділі ($\Delta\eta_{eq} \approx \approx 0{,}464$), або монотонно підвищується до певного граничного значення, як у даному підрозділі (на рис. 6.5, *а*, і 6.6, *а*, $\Delta\eta_{eq} \approx 0{,}571$).

Це відбувається при додатніх значеннях параметрів n_1, α_1/α_1^* у рівнанні рівноваги (6.2.22).

7. АТОМОВИЙ ПОРЯДОК $D0_{19}$-ТИПУ БІНАРНИХ ГЩП-СТОПІВ ПІД ТИСКОМ

Першим кроком при дослідженні мікроструктури та кінетики дифузійних процесів у системі є побудова його статистико-термодинамічного моделю. Функції атомового розподілу для надструктур з ГЩП-ґратницею було одержано в роботі [315], однак, там не було обчислено параметри далекого порядку. Функції просторового розподілу атомів для надструктури $D0_{19}$, що містяться у роботах [17, 316, 317], як і зображення цієї надструктури в книзі [318], є хибними, проте, координати атомового розподілу в [318] вказані вірно. Наразі, коректне викладення статистично-термодинамічного моделю для ГЩП-стопу з атомовим порядком типу $D0_{19}$ є необхідним. Наслідуючи роботи [13, 14, 299, 319–321], цей модель представлено нижче.

7.1. Статистична термодинаміка стопу за нульового тиску

7.1.1. Модель стопу на основі ГЩП-ґратниці

Як відомо [13, 14], ГЩП-ґратниця є складною ґратницею, яку розглядають, як дві взаємно проникні гексагональні підґратниці Браве, зміщені одна відносно другої на вектор $\mathbf{h} = 2\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{a}_3/2$, де $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ є основні вектори трансляції (базові вектори) ГЩП-ґратниці вздовж напрямків $\langle 100\rangle$, $\langle 010\rangle$, $\langle 001\rangle$ відповідно в косокутній кристалографічній системі координат (рис. 7.1). Кожний вузол $\mathbf{r}$ такої ґратниці характеризується векторами $\mathbf{R}$ і $\mathbf{h}_p$: $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$ [13, 14]; вектор $\mathbf{R}$ визначає «початок» примітивної елементарної комірки, в якій знаходиться вузол $\mathbf{r}$, $\mathbf{h}_p$ — радіюс-вектор даного вузла відносно «початку» комірки, а індекс p = 1, 2 вказує номер підґратниці. Легко бачити з рис. 7.1, що $\mathbf{h}_1 = \mathbf{0}$, а $\mathbf{h}_2 = 2\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{a}_3/2$.

В рамках наближення самоузгодженого поля, конфіґураційно-залежну частину функціоналу вільної енергії бінарного стопу ГЩП-A–B, можна записати у вигляді [13, 14]:

$$\Delta F \cong \frac{1}{2}\sum_{p,q=1}^{2}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} w_{pq}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')P_p(\mathbf{R})P_q(\mathbf{R}') +$$

$$+k_B T\sum_{q=1}^{2}\sum_{\mathbf{R}}\Big[P_q(\mathbf{R})\ln P_q(\mathbf{R}) + \big(1-P_q(\mathbf{R})\big)\ln\big(1-P_q(\mathbf{R})\big)\Big] - TS_{\text{mag}}\,, \quad (7.1.1)$$

де індекси p і q позначають підґратницю ($p, q = 1, 2$), k_B —

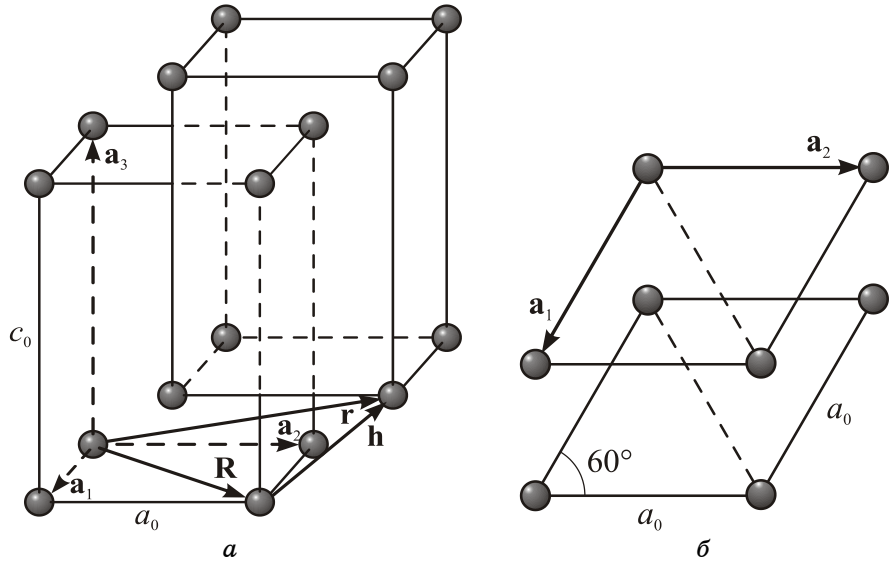


Рис. 7.1. ГЩП-ґратниця: тривимірне зображення (*а*) та вид зверху (*б*).

Больцманнова стала, S_{mag} — магнетна ентропія. Одночастинкова функція ймовірности $P_p(\mathbf{R})$ ($P_q(\mathbf{R})$) являє собою ймовірність знаходження атома сорту B в елементарній комірці з центром $\mathbf{R}$ p-ої (q-ої) підґратниці. В останньому виразі підсумовування проводиться по всіх примітивних елементарних комірках $(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ і підґратницях, тобто по всіх вузлах ґратниці Ізінґа.

В бінарному твердому розчині $w_{pq}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ визначає енергію «змішання» («впорядкування») [13, 14]:

$$w_{pq}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = W_{pq}^{AA}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') + W_{pq}^{BB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') - 2W_{pq}^{AB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,, \quad (7.1.2)$$

де W_{pq}^{AA}, W_{pq}^{BB} і W_{pq}^{AB} — енергії взаємодії пар атомів A–A, B–B і A–B відповідно, що знаходяться у підґратницях p й q в елементарних комірках, розділених відстанню $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$. Радіюс-вектор $\mathbf{R}$ пов'язаний з основними векторами трансляції: $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, де n_1, n_2, n_3 — цілі числа (координати центру елементарної комірки в косокутній системі координат ГЩП-ґратниці), $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_0$, $|\mathbf{a}_3| = c_0$, a_0 та c_0 — параметри ГЩП-ґратниці (рис. 7.1). (В даному підрозділі розглядається модель за нульового тиску, і задля скорочення запису не пишемо біля енергетичних параметрів індекс «0».)

Для визначення функції просторового атомового розподілу $P_q(\mathbf{R})$ користуватимемось методою статичних концентраційних хвиль [13, 14], в рамках якої функцію розподілу представимо у вигляді лінійної суперпозиції статичних концентраційних хвиль [13, 14]:

$$\varphi_{\sigma\mathbf{k}}(q,\mathbf{R}) = \upsilon_\sigma(q,\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \qquad (7.1.3)$$

де $\mathbf{k}$ — ненульовий хвильовий вектор в першій Бріллюеновій зоні, $\|\upsilon_\sigma(q,\mathbf{k})\|$ — одиничний «вектор поляризації» σ-ої концентраційної хвилі, σ вказує «номер поляризації». Функцію $P_q(\mathbf{R})$ записуємо як ряд Фур'є [13, 14]:

$$P_q(\mathbf{R}) = c + \sum_s \sum_{\sigma=1}^{2} \eta_{s,\sigma} \sum_{j_s} \left[\gamma_{s,\sigma}(j_s)\upsilon_\sigma(q,\mathbf{k}_{j_s})e^{i\mathbf{k}_{j_s}\cdot\mathbf{R}} \right]. \qquad (7.1.4)$$

У цім виразі: c — концентрація атомів сорту B у стопі (твердім розчині) $A_{1-c}B_c$; $\upsilon_\sigma(q,\mathbf{k}_{j_s})\exp(i\mathbf{k}_{j_s}\cdot\mathbf{R})$ — статична концентраційна хвиля з надструктурним хвильовим вектором $\mathbf{k}_{j_s}$, що описує впорядковану структуру (індекс j_s позначає промені s-ої зірки хвильових векторів у першій Бріллюеновій зоні); $\{\eta_{s,\sigma}\}$ — параметри далекого порядку (0 чи то 1 у невпорядкованім стані або повністю впорядкованім відповідно); $\gamma_{s,\sigma}(j_s)$ — коефіцієнти, що визначають симетрію ймовірнісних функцій, $P_q(\mathbf{R})$, тобто симетрію надструктури. Підсумовування в останнім виразі провадиться по всіх променях $\{j_s\}$ зірки $\{\mathbf{k}^s\}$ і по всіх «поляризаціях» $\{\sigma\}$ [13, 14].

Концентраційні хвилі $\|\varphi_{\sigma\mathbf{k}}(q,\mathbf{R}')\|$ є власними функціями матриці енергії «змішання» $\|w_{pq}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\|$ [13, 14]:

$$\sum_{q=1}^{2}\sum_{\mathbf{R}'} w_{pq}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\varphi_{\sigma\mathbf{k}}(q,\mathbf{R}') = \lambda_\sigma(\mathbf{k})\varphi_{\sigma\mathbf{k}}(p,\mathbf{R}), \qquad (7.1.5)$$

де $\lambda_\sigma(\mathbf{k})$ — власне значення матриці $\|w_{pq}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\|$. «Поляризаційний номер» σ можна називати номером гілки в спектрі $\{\lambda_\sigma(\mathbf{k})\}$. Підстановка виразу (7.1.3) у вираз (7.1.5) дає рівнання [13, 14]:

$$\sum_{p=1}^{2} \tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})\upsilon_\sigma(p,\mathbf{k}) = \lambda_\sigma(\mathbf{k})\upsilon_\sigma(q,\mathbf{k}), \qquad (7.1.6)$$

де

$$\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} w_{pq}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \qquad (7.1.7)$$

є Фур'є-перетвором енергії «змішання».

Оскільки матриця $\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})$ є Ермітовою, то всі її власні значення є дійсними, а власні вектори $\|\upsilon_\sigma(p,\mathbf{k})\|$ є ортогональними один одному,

$$\sum_{q=1}^{2} \upsilon_\sigma^*(q,\mathbf{k})\upsilon_{\sigma'}(q,\mathbf{k}) = \delta_{\sigma\sigma'}.$$

Матриця $\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})$ має такий вид [13, 14, 16, 17, 24]:

$$\left\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})\right\| = \begin{pmatrix} \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) & \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}) \\ \tilde{w}^{*}_{12}(\mathbf{k}) & \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \tag{7.1.8}$$

де $\tilde{w}^{*}_{12}(\mathbf{k})$ — комплексно спряжене до $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})$; тут використано рівності $\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{22}(\mathbf{k})$ і $\tilde{w}_{21}(\mathbf{k}) = \tilde{w}^{*}_{12}(\mathbf{k})$, що мають місце для твердих розчинів заміщення на основі ГЩП-ґратниці [17, 315, 316].

Матриці енергії «змішання», $\left\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})\right\|$, відповідають наступні власні значення, $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$, й відповідні їм власні вектори, $\mathbf{v}_{\sigma}(\mathbf{k})$:

$$\lambda_1(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) + \left|\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})\right|, \quad \lambda_2(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) - \left|\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})\right|, \tag{7.1.9а}$$

$$\mathbf{v}_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ \dfrac{\tilde{w}^{*}_{12}(\mathbf{k})}{\left|\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})\right|} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}_2(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -\dfrac{\tilde{w}^{*}_{12}(\mathbf{k})}{\left|\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})\right|} \end{pmatrix}. \tag{7.1.9б}$$

Температура абсолютної втрати стабільности невпорядкованого стану (критична температура) для складної ґратниці Ізінґа дорівнює [13, 14]

$$T_c = -\frac{1}{k_B} c(1-c) \min_{\sigma,s} \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}^s), \tag{7.1.10}$$

де $\min\limits_{\sigma,s} \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}^s)$ — абсолютний мінімум $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k}^s)$. Фазовий перехід ґенерується $\mathbf{k}^s$-зіркою, чиї промені $\{\mathbf{k}_{j_s}\}$ та «поляризаційні вектори» $\|v_{\sigma}(q,\mathbf{k})\|$ забезпечують такий мінімум величини $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k}_{j_s})$.

7.1.2. Надструктура $D0_{19}$-типу

Розглянемо (над)структуру типу $D0_{19}$-A_3B (про деякі умови її стабільности див. у Додатку А), де атоми впорядкованим чином розташовані по вузах ГЩП-ґратниці. Елементарна комірка такої структури містить 8 атомів у наступних позиціях (рис. 7.2):

$$\begin{cases} A: \quad (0\,1\,0), \ (1\,0\,0), \ (1\,1\,0); \\ A: \quad \left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}\right), \ \left(\frac{5}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}\right), \ \left(\frac{5}{3}\frac{4}{3}\frac{1}{2}\right); \\ B: \quad (0\,0\,0), \ \left(\frac{2}{3}\frac{4}{3}\frac{1}{2}\right). \end{cases}$$

Параметри ґратниці визначають відстані між найближчими атомами, наступними за найближчими і т.д., тобто радіюси координаційних сфер. Залежність радіюсів перших чотирьох координаційних сфер від параметрів (a_0 і c_0) ГЩП-ґратниці наведено в табл. 7.1.

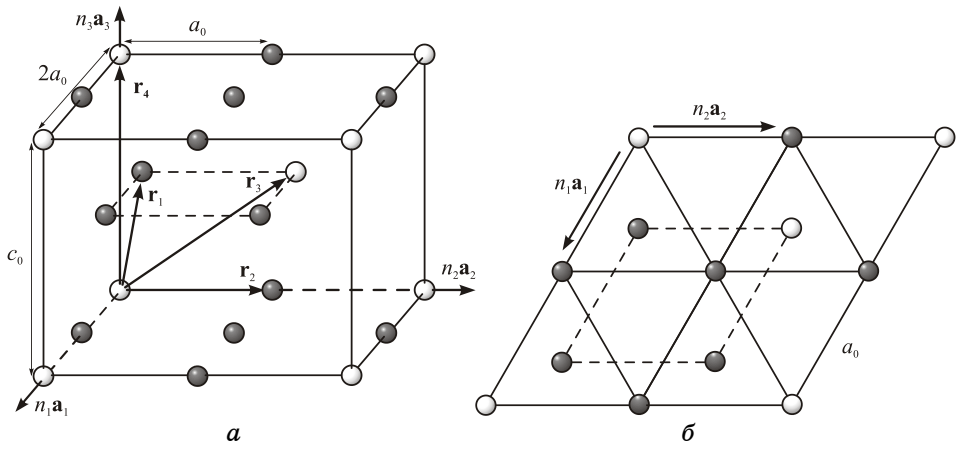


Рис. 7.2. Елементарна комірка надструктури типу $D0_{19}$: три- (*а*) та двовимірне (*б*) зображення. «Білі» кульки — атоми сорту B, а «темні» кульки — атоми сорту A. Модулі радіюсів-векторів перших чотирьох координаційних сфер ($|\mathbf{r}_1|$, $|\mathbf{r}_2|$, $|\mathbf{r}_3|$, $|\mathbf{r}_4|$) відповідають випадку 2 в табл. 7.1.

Рисунок 7.2 відповідає випадку 2 цієї таблиці. Якщо $c_0/a_0 \approx 1{,}633$, то маємо так звану «ідеальну» ГЩП-ґратницю, в якій $r_1 = r_2$, а при відхиленні c_0/a_0 від значення 1,633, коли $r_1 \neq r_2$ (рис. 7.2), виникає так звана умова щільного пакування [8].

Для будь-якого вектора $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ оберненого простору ГЩП-ґратниці має місце рівність $\mathbf{k} = 2\pi(k_1\mathbf{a}_1^* + k_2\mathbf{a}_2^* + k_3\mathbf{a}_3^*)$, де $\mathbf{a}_1^*$, $\mathbf{a}_2^*$ й $\mathbf{a}_3^*$ є вектори трансляції оберненої ґратниці вздовж напрямків $\langle 100\rangle$, $\langle 010\rangle$ і $\langle 001\rangle$ відповідно, причому $|\mathbf{a}_1^*| = |\mathbf{a}_2^*| = 1/a_0$, $|\mathbf{a}_3^*| = 1/c_0$.

Використовуючи означення (7.1.7), запишемо вирази для елементів матриці (7.1.8):

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) = w_2\left[e^{2\pi ik_1} + e^{2\pi ik_2} + e^{-2\pi ik_1} + e^{-2\pi ik_2} + e^{2\pi i(k_1+k_2)} + e^{-2\pi i(k_1+k_2)}\right] + \\ + w_4\left[e^{2\pi ik_3} + e^{-2\pi ik_3}\right] + \ldots, \qquad (7.1.11\text{а})$$

$$\tilde{w}_{12}(\mathbf{k}) = w_1\left[1 + e^{-2\pi ik_3} + e^{-2\pi ik_1} + e^{-2\pi i(k_1+k_3)} + e^{-2\pi i(k_1+k_2)} + e^{-2\pi i(k_1+k_2+k_3)}\right] + \\ + w_3\left[e^{2\pi ik_2} + e^{2\pi i(k_2-k_3)} + e^{-2\pi ik_2} + e^{-2\pi i(k_2+k_3)} + e^{-2\pi i(2k_1+k_2)} + e^{-2\pi i(2k_1+k_2+k_3)}\right] + \ldots, \qquad (7.1.11\text{б})$$

де $w_1 = w_1(r_1)$, $w_2 = w_2(r_2)$, $w_3 = w_3(r_3)$, $w_4 = w_4(r_4)$ є енергії «змішання» (відповідно) в першій, другій, третій, четвертій координаційних сферах з радіюсами r_1, r_2, r_3, r_4 відповідно (рис. 7.2).

Структура типу $D0_{19}$ «ґенерується» променями $\{\mathbf{k}_{j_M}\}$ надструктурного хвильового вектора $\mathbf{k}^M$ [13, 14, 16, 17, 24, 315] (рис. 7.3):

ТАБЛИЦЯ 7.1. Залежність радіюсів перших чотирьох координаційних сфер, r_1, r_2, r_3 і r_4, від параметрів, a_0 і c_0, ГЩП-ґратниці.

	Співвідношення між параметрами ГЩП-ґратниці	r_1	r_2	r_3	r_4
1	$a_0 < \frac{\sqrt{6}c_0}{4}$	a_0	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$	c_0
2	$\frac{\sqrt{6}c_0}{4} < a_0 < \frac{3c_0}{4}$	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$	a_0	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$	c_0
3	$\frac{3c_0}{4} < a_0 < c_0$	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$	a_0	c_0	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$
4	$c_0 < a_0 < \frac{3c_0}{2}$	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$	c_0	a_0	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$
5	$a_0 > \frac{3c_0}{2}$	c_0	$\sqrt{\frac{a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$	a_0	$\sqrt{\frac{4a_0^2}{3}+\frac{c_0^2}{4}}$

$$\mathbf{k}_{1_M} = \pi\mathbf{a}_1^* = \left(\frac{1}{2};0;0\right),\ \mathbf{k}_{2_M} = \pi\mathbf{a}_2^* = \left(0;\frac{1}{2};0\right),\ \mathbf{k}_{3_M} = \pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) = \left(-\frac{1}{2};\frac{1}{2};0\right).$$

Використовуючи вирази (7.1.11а) і (7.1.11б), запишемо елементи матриці (7.1.8) для цих хвильових векторів і для нульового хвильового вектора $\mathbf{k}^\Gamma = 0$ (див. рис. 7.3):

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) = 6w_2 + 2w_4 + \ldots,\ \ \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) = 6w_1 + 6w_3 + \ldots; \quad (7.1.12а)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1_M}) = -2w_2 + 2w_4 + \ldots,\ \ \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1_M}) = -2w_1 + 6w_3 + \ldots; (7.1.12б)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2_M}) = -2w_2 + 2w_4 + \ldots,\ \ \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2_M}) = 2w_1 - 6w_3 + \ldots; (7.1.12в)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{3_M}) = -2w_2 + 2w_4 + \ldots,\ \ \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{3_M}) = 2w_1 - 6w_3 + \ldots\ . (7.1.12г)$$

Підстановка виразів (7.1.12) у вирази (7.1.9а) дає:

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{0}) &= 6w_2 + 2w_4 + \left|6w_1 + 6w_3\right| + \ldots,\\ \lambda_2(\mathbf{0}) &= 6w_2 + 2w_4 - \left|6w_1 + 6w_3\right| + \ldots;\end{aligned} \quad (7.1.13а)$$

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{1_M}) &= -2w_2 + 2w_4 + \left|-2w_1 + 6w_3\right| + \ldots,\\ \lambda_2(\mathbf{k}_{1_M}) &= -2w_2 + 2w_4 - \left|-2w_1 + 6w_3\right| + \ldots;\end{aligned} \quad (7.1.13б)$$

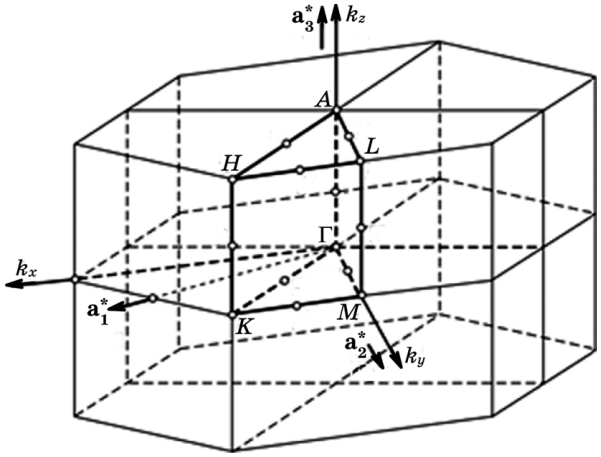


Рис. 7.3. Перша Бріллюенова зона для ГЩП-кристалу і високосиметрійні точки (Γ, A, K, H, M, L) й напрямки в ній. Жирною лінією вказано незведену частину зони. k_x, k_y, k_z — Декартові компоненти хвильового вектора.

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{2_M}) &= -2w_2 + 2w_4 + \left|2w_1 - 6w_3\right| + \ldots,\\ \lambda_2(\mathbf{k}_{2_M}) &= -2w_2 + 2w_4 - \left|2w_1 - 6w_3\right| + \ldots;\end{aligned} \qquad (7.1.13в)$$

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{3_M}) &= -2w_2 + 2w_4 + \left|2w_1 - 6w_3\right| + \ldots,\\ \lambda_2(\mathbf{k}_{3_M}) &= -2w_2 + 2w_4 - \left|2w_1 - 6w_3\right| + \ldots.\end{aligned} \qquad (7.1.13г)$$

Легко бачити з виразів (7.1.13), що

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{1_M}) = \lambda_1(\mathbf{k}_{2_M}) = \lambda_1(\mathbf{k}_{3_M}) \equiv \lambda_1(\mathbf{k}^M),\\ \lambda_2(\mathbf{k}_{1_M}) = \lambda_2(\mathbf{k}_{2_M}) = \lambda_2(\mathbf{k}_{3_M}) \equiv \lambda_2(\mathbf{k}^M).\end{aligned} \qquad (7.1.14)$$

Як видно з рис. 7.2, в надструктурі типу $D0_{19}$ найближчими сусідами кожного атома сорту B є лише атоми сорту A. Тому, парна енергія взаємодії сусідніх атомів B і A є від'ємною. З виразу (7.1.2) випливає, що енергія «змішання» є додатною в першій координаційній сфері, як і для всіх систем, що зазнають атомового впорядкування (див., наприклад, [7]), $w_1 > 0$. Вважаючи, що $w_1 > 3w_3$ й використовуючи вирази (9), (13), одержуємо відповідності між вищезгаданими власними значеннями й власними векторами:

$$\begin{aligned}&\lambda_1(\mathbf{0}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}), \quad \lambda_2(\mathbf{0}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}),\\ &\mathbf{v}_1(\mathbf{0}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}, \qquad \mathbf{v}_2(\mathbf{0}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix};\end{aligned} \qquad (7.1.15а)$$

$$\lambda_1(\mathbf{k}_{1_M}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1_M}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1_M}), \quad \lambda_2(\mathbf{k}_{1_M}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1_M}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1_M}),$$
$$\mathbf{v}_1(\mathbf{k}_{1_M}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}, \qquad \mathbf{v}_2(\mathbf{k}_{1_M}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}; \tag{7.1.15б}$$

$$\lambda_1(\mathbf{k}_{2_M}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2_M}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2_M}), \quad \lambda_2(\mathbf{k}_{2_M}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2_M}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2_M}),$$
$$\mathbf{v}_2(\mathbf{k}_{2_M}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}, \qquad \mathbf{v}_1(\mathbf{k}_{2_M}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}; \tag{7.1.15в}$$

$$\lambda_1(\mathbf{k}_{3_M}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{3_M}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{3_M}), \quad \lambda_2(\mathbf{k}_{3_M}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{3_M}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{3_M}),$$
$$\mathbf{v}_1(\mathbf{k}_{3_M}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}, \qquad \mathbf{v}_2(\mathbf{k}_{3_M}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}. \tag{7.1.15г}$$

Застосовуючи методу статичних концентраційних хвиль, вирази (7.1.4) надамо такого вигляду:

$$\begin{pmatrix}P_1(\mathbf{R})\\P_2(\mathbf{R})\end{pmatrix} = c\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix} + \eta_{\Gamma 2}\frac{\gamma_{\Gamma 2}(\mathbf{k}^{\Gamma})}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix} +$$
$$+ \frac{\eta_{M1}}{\sqrt{2}}\left[\gamma_{M1}(\mathbf{k}_{1_M})\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}e^{i\pi\mathbf{a}_1^*\cdot\mathbf{R}}\right] + \frac{\eta_{M2}}{\sqrt{2}}\left[\gamma_{M2}(\mathbf{k}_{1_M})\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}e^{i\pi\mathbf{a}_1^*\cdot\mathbf{R}}\right] +$$
$$+ \frac{\eta_{M1}}{\sqrt{2}}\left[\gamma_{M1}(\mathbf{k}_{2_M})\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}e^{i\pi\mathbf{a}_2^*\cdot\mathbf{R}}\right] + \frac{\eta_{M2}}{\sqrt{2}}\left[\gamma_{M2}(\mathbf{k}_{2_M})\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}e^{i\pi\mathbf{a}_2^*\cdot\mathbf{R}}\right] +$$
$$+ \frac{\eta_{M1}}{\sqrt{2}}\left[\gamma_{M1}(\mathbf{k}_{3_M})\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}e^{i\pi(\mathbf{a}_1^*+\mathbf{a}_2^*)\cdot\mathbf{R}}\right] + \frac{\eta_{M2}}{\sqrt{2}}\left[\gamma_{M2}(\mathbf{k}_{3_M})\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}e^{i\pi(\mathbf{a}_1^*+\mathbf{a}_2^*)\cdot\mathbf{R}}\right]. \tag{7.1.16}$$

В повністю впорядкованому стопі зі стехіометричним складом $c = 1/4$, при $T = 0$ К, коли параметри далекого порядку η_{M1} і η_{M2} дорівнюють 1, функція $P_q(\mathbf{R})$ дорівнює 0 або 1 в усіх вузлах ГЩП-ґратниці. Ця умова дозволяє обчислити коефіцієнти симетрії, $\gamma_{\Gamma 2}(\mathbf{k}_0)$, $\gamma_{M1}(\mathbf{k}_{1_M})$, $\gamma_{M2}(\mathbf{k}_{1_M})$, $\gamma_{M1}(\mathbf{k}_{2_M})$, $\gamma_{M2}(\mathbf{k}_{2_M})$, $\gamma_{M1}(\mathbf{k}_{3_M})$, $\gamma_{M2}(\mathbf{k}_{3_M})$, для всіх типів ГЩП-кристалічної структури зі стехіометрією $c = 1/4$.

Беручи до уваги властивості базисних векторів, одночастинкова імовірнісна функція атомового розподілу, $P_q(\mathbf{R})$, для надструктури типу $D0_{19}$ набуває наступний (кінцевий) вигляд:

$$\begin{pmatrix}P_1(\mathbf{R})\\P_2(\mathbf{R})\end{pmatrix} = c + \eta\begin{pmatrix}E_1(\mathbf{R})\\E_2(\mathbf{R})\end{pmatrix}, \tag{7.1.17а}$$

де

$$\begin{pmatrix} E_1(\mathbf{R}) \\ E_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4}\left[\zeta_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\pi\mathbf{a}_1^*\cdot\mathbf{R}} + \zeta_2 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{i\pi\mathbf{a}_2^*\cdot\mathbf{R}} + \zeta_3 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{i\pi(\mathbf{a}_1^*+\mathbf{a}_2^*)\cdot\mathbf{R}}\right], \quad (7.1.17б)$$

де $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = 1$, $\zeta_1 = -\zeta_2 = -\zeta_3 = 1$, $-\zeta_1 = \zeta_2 = -\zeta_3 = 1$, $-\zeta_1 = -\zeta_2 = \zeta_3 = 1$. Функція (7.1.17) залежить від параметра далекого порядку, η, й приймає два значення, $c - \eta/4$ і $c + 3\eta/4$, на всіх вузлах ґратниці, тобто одержана функція задовольняє відповідний критерій, сформульований А. Г. Хачатуряном [13, 14].

Підстановка виразу (7.1.17) у вираз (7.1.1) дає конфіґураційно-залежну вільну енергію (на одну комірку) впорядкованої фази типу $D0_{19}$, як функцію температури, концентрації й параметра далекого порядку:

$$\Delta F = \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{3}{32}\eta^2\lambda_2(\mathbf{k}^M) +$$

$$+\frac{1}{4}k_BT\left[\left(c+\frac{3\eta}{4}\right)\ln\left(c+\frac{3\eta}{4}\right)+\left(1-c-\frac{3\eta}{4}\right)\ln\left(1-c-\frac{3\eta}{4}\right)+\right.$$

$$\left.+3\left(c-\frac{\eta}{4}\right)\ln\left(c-\frac{\eta}{4}\right)+3\left(1-c+\frac{\eta}{4}\right)\ln\left(1-c+\frac{\eta}{4}\right)\right]-TS_{\text{mag}}. \quad (7.1.18)$$

Припустивши $\eta \equiv 0$, маємо конфіґураційну частину вільної енергії (на одну комірку) невпорядкованої фази:

$$\Delta F(\eta \equiv 0) = \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) + k_BT\left[c\ln c + (1-c)\ln(1-c)\right] - TS_{\text{mag}}. \quad (7.1.19)$$

Параметри міжатомової взаємодії $\lambda_1(\mathbf{0})$ і $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ (власні значення матриці енергії «змішання»), які входять до виразів (7.1.18) та (7.1.19), визначають області впорядкованої та невпорядкованої фаз на фазовій діяграмі конкретного стопу. Для визначення цих енергетичних величин можна піти різними шляхами. Наприклад, можна застосувати дані розсіяння випромінення (Рентґенових променів або теплових невтронів) [13, 25, 270–280, 322, 323], можна обчислити їх з перших принципів (*ab initio* методою) [324–326] або виконати підгонку параметрів взаємодії до наявної експериментальної фазової діяграми [319–321].

7.2. Врахування тиску в моделю для стопу з об'ємом, що слабко залежить від параметра порядку й складу

Наслідуючи роботи [7, 8, 327–329], дослідимо як видозміниться статистико-термодинамічний модель при врахуванні зовнішнього тиску в ГЩП-ґратниці з атомовим порядком типу $D0_{19}$.

Розглянемо бінарний стоп A–B, що впорядковується, причому, вважаємо можливим як випадок («ідеальної» ГЩП-ґратниці) $r_1 = r_2$, так і («неідеальної») $r_1 \neq r_2$ (рис. 7.1, 7.2). Склад стопу, що складається з N^A атомів сорту A й N^B атомів сорту B ($N^A + N^B = N$), характеризується відносними атомовими концентраціями $c = N^B/N$ і $1 - c = N^A/N$. Ймовірності заповнення вузлів дорівнюють $P_q^A(\mathbf{R}) = N_q^A/N_q$, $P_q^B(\mathbf{R}) = N_q^B/N_q$, де N_q^A (N_q^B) є число атомів сорту A (B) на q-ій підґратниці, $q = 1, 2$. Параметр (ступінь) далекого порядку вводиться звичайним чином (як і в попередньому розділі): $\eta = 4(P_q(\mathbf{R}) - c)/3$.

Залежність енергій парних взаємодій W_{pq}^{AA}, W_{pq}^{BB}, W_{pq}^{AB} від міжатомової відстані r_Z (тут Z — номер координаційної сфери) врахуємо в квадратичному наближенні [327]:

$$W_{pq}^{AA}(r_Z) \approx W_{pq}^{AA}(r_{Z\mathrm{eq}}^{AA}) + \alpha_Z^{AA}\left(r_Z - r_{Z\mathrm{eq}}^{AA}\right)^2, \qquad (7.2.1)$$

$$W_{pq}^{BB}(r_Z) \approx W_{pq}^{BB}(r_{Z\mathrm{eq}}^{BB}) + \alpha_Z^{BB}\left(r_Z - r_{Z\mathrm{eq}}^{BB}\right)^2, \qquad (7.2.2)$$

$$W_{pq}^{AB}(r_Z) \approx W_{pq}^{AB}(r_{Z\mathrm{eq}}^{AB}) + \alpha_Z^{AB}\left(r_Z - r_{Z\mathrm{eq}}^{AB}\right)^2. \qquad (7.2.3)$$

Тут $W_{pq}^{AA}(r_{Z\mathrm{eq}}^{AA})$, $W_{pq}^{BB}(r_{Z\mathrm{eq}}^{BB})$, $W_{pq}^{AB}(r_{Z\mathrm{eq}}^{AB})$ є енергії взаємодії відповідних пар за рівноважних відстаней $r_Z = r_{Z\mathrm{eq}}^{AA}$, $r_Z = r_{Z\mathrm{eq}}^{BB}$, $r_Z = r_{Z\mathrm{eq}}^{AB}$; α_Z^{AA}, α_Z^{BB}, α_Z^{AB} є коефіцієнти, котрі для простоти будемо вважати незалежними від c і η.

Прикладений зовнішній тиск, p, призводить до зміни відстаней між атомами в стопі, тобто $r_Z = r_Z(p)$.

Обмежимось інтервалом тисків, за яких відстань r_Z між атомами лінійно змінюється з p:

$$r_Z \approx r_Z(0)\left(1 - l_Z p\right) = r_Z(0) - \gamma_Z p\,, \qquad (7.2.4)$$

де $r_Z(0)$ — відстань між атомами в Z-координаційній сфері за нульового тиску, $p = 0$; l_Z пов'язані зі стисканням стопу у відповідних кристалографічних напрямках.

Обмежимось випадком, коли $r_Z(0)$ і l_Z слабко залежать від η і тому цією залежністю можна нехтувати.

Враховуючи вирази (7.2.1)–(7.2.4), енергію «змішання» для відстані r_Z (тобто, в Z-ій координаційній сфері),

$$w_{pq}(r_Z) = w(r_Z) = W_{pq}^{AA}(r_Z) + W_{pq}^{BB}(r_Z) - 2W_{pq}^{AB}(r_Z), \qquad (7.2.5)$$

можна записати у вигляді

$$w(r_Z) = w_0(r_Z)\left(1 + \frac{\beta_Z\gamma_Z p}{w_0(r_Z)} + \frac{\alpha_Z\gamma_Z^2 p^2}{w_0(r_Z)}\right), \qquad (7.2.6)$$

де

$$w_0(r_Z) = W_{pq}^{AA}(r_{Z\text{eq}}^{AA}) + W_{pq}^{BB}(r_{Z\text{eq}}^{BB}) - 2W_{pq}^{AB}(r_{Z\text{eq}}^{AB}) +$$
$$+\alpha_Z^{AA}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{AA}\right)^2 + \alpha_Z^{BB}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{BB}\right)^2 - 2\alpha_Z^{AB}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{AB}\right)^2, \quad (7.2.7)$$

є енергії «змішання» для відстаней r_1, r_2 відповідно (тобто в першій та другій координаційних сферах) за нульового тиску,

$$\beta_Z = -2\left[\alpha_Z^{AA}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{AA}\right) + \alpha_Z^{BB}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{BB}\right) - 2\alpha_Z^{AB}\left(r_Z(0) - r_{Z\text{eq}}^{AB}\right)\right], \quad (7.2.8)$$
$$\alpha_Z = \alpha_Z^{AA} + \alpha_Z^{BB} - 2\alpha_Z^{AB}, \quad (7.2.9)$$

В прийнятому наближенні, коли V не залежить від η, умова рівноваги $\partial\Delta G/\partial\eta = 0$ ($\Delta G = \Delta F + pV$, а конфіґураційна вільна енергія ΔF визначається виразом (7.1.18)) призводить до рівнання

$$\ln\frac{\left(c - \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)\left(1 - c - \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right)}{\left(c + \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right)\left(1 - c + \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)} = \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T}\eta_{\text{eq}} \quad (7.2.10)$$

($\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ визначено в попередньому підрозділі).

Врахуємо взаємодію атомів лише в перших двох координаційних сферах з радіюсами r_1 і r_2 (див. (7.1.12б), (7.1.15б) і рис. 7.2); тоді матимемо:

$$\ln\frac{\left(c - \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)\left(1 - c - \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right)}{\left(c + \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right)\left(1 - c + \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)} = \frac{-2w(r_1) - 2w(r_2)}{k_B T}\eta_{\text{eq}}. \quad (7.2.11)$$

Беручи до уваги (7.2.6), перепишемо рівнання (7.2.11) у вигляді

$$\ln\frac{\left(c - \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)\left(1 - c - \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right)}{\left(c + \frac{3\eta_{\text{eq}}}{4}\right)\left(1 - c + \frac{\eta_{\text{eq}}}{4}\right)} = \eta_{\text{eq}}\frac{-2w_0(r_1) - 2w_0(r_2)}{k_B T}\left[1 + \frac{p}{p'} + n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right], \quad (7.2.12\text{а})$$

де

$$p' = \frac{w_0(r_1) + w_0(r_2)}{\beta_1\gamma_1 + \beta_2\gamma_2}, \quad n = \left(w_0(r_1) + w_0(r_2)\right)\frac{\alpha_1(\gamma_1)^2 + \alpha_2(\gamma_2)^2}{\left(\beta_1\gamma_1 + \beta_2\gamma_2\right)^2}. \quad (7.2.12\text{б})$$

Якщо ж врахувати атомову взаємодію в перших чотирьох координаційних сферах, то рівнання рівноваги для η_{eq} набуде вигляду:

$$\ln\frac{\left(c-\frac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c+\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta_{eq}}{4}\right)}=\eta_{eq}\,\frac{-2w_0(r_1)-2w_0(r_2)+6w_0(r_3)+2w_0(r_4)}{k_BT}\times$$

$$\times\left[1+\frac{p}{p'}+n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right], \qquad (7.2.13а)$$

але тут введено позначення

$$p'=\frac{-2w_0(r_1)-2w_0(r_2)+6w_0(r_3)+2w_0(r_4)}{-2\beta_1\gamma_1-2\beta_2\gamma_2+6\beta_3\gamma_3+2\beta_4\gamma_4}, \qquad (7.2.13б)$$

$$n=\left(-2w_0(r_1)-2w_0(r_2)+6w_0(r_3)+2w_0(r_4)\right)\times$$

$$\times\frac{-2\alpha_1\gamma_1^{\,2}-2\alpha_2\gamma_2^{\,2}+6\alpha_3\gamma_3^{\,2}+2\alpha_4\gamma_4^{\,2}}{\left(-2\beta_1\gamma_1-2\beta_2\gamma_2+6\beta_3\gamma_3+2\beta_4\gamma_4\right)^2}. \qquad (7.2.13в)$$

Аналогічні рівнання рівноваги для рівноважного параметра далекого порядку, η_{eq}, можна одержати, беручи до уваги взаємодію атомів в довільній кількості координаційних сфер або (в найреалістичнішому випадку) в усіх сферах:

$$\ln\frac{\left(c-\frac{\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c-\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)}{\left(c+\frac{3\eta_{eq}}{4}\right)\left(1-c+\frac{\eta_{eq}}{4}\right)}=\eta_{eq}\,\frac{\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)}{k_BT}\left[1+\frac{p}{p'}+n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right], \qquad (7.2.14а)$$

де $\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)=\tilde{w}_{11}^0(\mathbf{k}^M)+\tilde{w}_{12}^0(\mathbf{k}^M)$ — власне значення матриці

$$\left\|\tilde{w}_{pq}^0(\mathbf{k}^M)\right\|=\begin{pmatrix}\tilde{w}_{11}^0(\mathbf{k}^M) & \tilde{w}_{12}^0(\mathbf{k}^M)\\ \tilde{w}_{12}^{0*}(\mathbf{k}^M) & \tilde{w}_{11}^0(\mathbf{k}^M)\end{pmatrix},$$

$\tilde{w}_{pq}^0(\mathbf{k}^M)$ — Фур'є-компонента енергії «змішання» за нульового тиску ($p=0$), $\tilde{w}_{12}^{0*}(\mathbf{k}^M)$ — комплексно спряжене до $\tilde{w}_{12}^0(\mathbf{k}^M)$, а

$$p'=\frac{\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)}{\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)},\quad n=\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)\,\frac{\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)}{[\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)]^2}, \qquad (7.2.14б)$$

де

$$\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) = -2\beta_1\gamma_1 - 2\beta_2\gamma_2 + 6\beta_3\gamma_3 + 2\beta_4\gamma_4 + \ldots = \sum_{\mathbf{R}} \beta(\mathbf{R})\gamma(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}^M\cdot\mathbf{R}}, \tag{7.2.14в}$$

$$\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) = -2\alpha_1{\gamma_1}^2 - 2\alpha_2{\gamma_2}^2 + 6\alpha_3{\gamma_3}^2 + 2\alpha_4{\gamma_4}^2 + \ldots = \sum_{\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R})[\gamma(\mathbf{R})]^2 e^{-i\mathbf{k}^M\cdot\mathbf{R}} . \tag{7.2.14г}$$

Таким чином, врахування тиску при описі атомового впорядкування невпорядкованого ГЩП-стопу у структуру $D0_{19}$-типу також проявляється у появі лінійного, $\propto p/p'$, й квадратичного, $\propto (p/p')^2$, членів у рівнанні рівноваги для параметра далекого порядку.

7.3. Особливості впливу тиску на температуру перетворення безлад–лад і параметер далекого порядку $D0_{19}$-типу

Дослідження аналогічного до (7.2.14а) рівнання виконано в попередньому розділі (див. (6.1.14а)). Тому всі графіки на рис. 6.1–6.4 описують також вплив тиску на атомове впорядкування (зокрема, на параметер далекого порядку) в структурі $D0_{19}$-типу, але зведену температуру T^* і зведений час t^* слід визначити наступним чином: $T^* = k_B T/|\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$ ($T_K^* = k_B T_K/|\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$ — зведена температура (Курнакова) фазового перетворення лад–безлад), $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^M)t$.

У стопі з ГЩП-ґратницею, на вузлах якого утворюється надструктура $D0_{19}$-типу, фазове перетворення типу лад–безлад є перетворенням першого роду [319–321]. З підвищенням T за температури фазового переходу переходу T_K ступінь (параметер) далекого порядку змінюється стрибкоподібно від $\Delta\eta_{\mathrm{eq}}$ до нуля. Величина $\Delta\eta_{\mathrm{eq}}$ залежить від складу стопу й не залежить (в рамках прийнятого наближення, коли V не залежить від η) від прикладеного тиску (див. рис. 6.1, *а–г*). Наявність тиску зміщує температуру фазового переходу типу лад–безлад, T_K. Розглянемо стоп стехіометричного складу з $c = 1/4$. Для таких ГЩП-стопів $\Delta\eta_{\mathrm{eq}} \approx 0{,}464$, а значення T_K визначається з системи рівнань (6.1.15) формулою

$$\frac{k_B T_K}{\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)} \approx -0{,}205\left[1 + \frac{p_0}{p'} + n\left(\frac{p_0}{p'}\right)^2\right], \tag{7.3.1}$$

де T_K і p_0 — температура (Курнакова) й тиск відповідно у точці фазового переходу лад–безлад, а p' і n визначаються з (7.2.14б).

Як видно з (7.3.1), залежність T_K від тиску, лінійна при малих тисках, стає нелінійною при великих значеннях тиску. За рахунок зміни тиску при фіксованій температурі може статися фазове перетворення лад–безлад. Величина тиску впорядкування p_0, за якого відбувається фазовий перехід в стопі з ГЩП-ґратницею стехіометрич-

ного складу $c = 1/4$, визначається таким же виразом, що і (6.1.17),

$$p_0 \approx -\frac{[\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)]^2}{2\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)}\left(1 \pm \sqrt{1 - 19{,}51\frac{\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)k_B}{[\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)]^2}\left(T_K^0 - T_K\right)}\right), \quad (7.3.2)$$

але тут $T_K^0 \approx 0{,}205|\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|/k_B$ (T_K^0 — значення T_K при $p = 0$ ГПа). Цікаво, що за умови $\gamma_1 = \gamma_2 = \ldots = \gamma_Z = \ldots$, тобто за умови еквівалентности всіх кристалографічних напрямків ґратниці, рівнання (7.3.2) перетворюється в рівнання (6.1.17).

Теоретичне дослідження зміни параметра далекого порядку в ГЩП-структурі $D0_{19}$-типу стехіометричного складу $c = 1/4$, як і в попередньому розділі, показує, що в залежності від значень параметрів p' і n (див. (7.2.14б)), а точніше, $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$ і $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$ (величину $\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)$ можна вважати від'ємною [319–321]), тиск може як збільшувати параметер далекого порядку, так і зменшувати його (на рис. 6.1, 6.2: *а*) $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$; *б*) $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$, $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$; *в*) $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$, $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$; *г*) $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$). Залежність параметра далекого порядку η від тиску p може бути як монотонною, так і немонотонною (рис. 6.2, *в*–*г*). У випадку немонотонної зміни η з p виявляється можливою поява двох точок фазового перетворення типу лад–безлад T_K за монотонної зміни тиску (рис. 6.2, *в*–*г*).

Залежність температури фазового перетворення T_K від тиску для стопу зі стехіометричним складом за різних комбінацій знаків $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M)$ і $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M)$ зображено на рис. 6.3, а для нестехіометричних стопів — на рис. 6.4. Взагалі графіки на рис. 6.1–6.4 описують впорядкування стопів $D0_{19}$-типу в рамках моделю, що враховує міжатомову взаємодію в довільній кількості координаційних сфер; в залежності від кількости цих «задіяних» координаційних сфер буде лише по-різному визначатися зведена температура. Зокрема, якщо взяти до уваги взаємодію лише найближчих атомів й наступних за найближчими, як це було зроблено в роботі [327] (припускаючи, що енергія «змішання» в усіх інших координаційних сферах, крім перших двох, дорівнює нулю), то в якості зведеної температури на рис. 6.1–6.4 слід обрати величину $T^* = k_B T/|2(w_0(r_1) + w_0(r_2))|$ ($T_K^* = k_B T_K/|2(w_0(r_1) + w_0(r_2))|$), причому: *а*) $p' > 0$, $n > 0$; *б*) $p' < 0$, $n < 0$; *в*) $p' > 0$, $n < 0$; *г*) $p' < 0$, $n > 0$, що визначаються з виразів (7.2.12б).

7.4. Експериментальна перевірка впливу тиску на фазові перетворення типу лад–безлад стопу $D0_{19}$-типу

Розвинений модель впливу тиску на атомовий порядок у стопах на основі ГЩП-ґратниць типу $D0_{19}$, з результатів якого випливає ряд нових ефектів, звичайно потребує експериментальної перевірки. Такі експериментальні дослідження було проведено, зокрема, в ро-

боті [330]. В ній досліджувався характер зміни температури впорядкування атомів у стопах типу $D0_{19}$. Вибір стопів був обумовлений тими, які мають порівняно низькі температури впорядкування T_K. Міряння T_K при всебічнім стисканні визначалося за ізобарами температурних залежностей електроопору, міряним за різних тисків. Всебічне гідростатичне стискання зразка відбувалося в камері, де тиск створювався за допомогою компресора, який дозволяв одержувати максимальні тиски до 1,2 ГПа. Метода міряння електроопору, температури й тиску була аналогічною до описаної в [331].

На рисунку 7.4, *а* наведено температурну залежність електроопору ρ стопу Cd_3Mg, одержану за різних тисків. Температура впорядкування (фазового перетворення типу лад–безлад) визначалася зі зламу кривих $\rho(T)$ [330]. З графіків видно, що за атмосферного тиску (див. рис. 7.4, крива *1*) $T_K = 94$°C і з ростом тиску істотно збільшується. Рисунок 7.4, *б* ілюструє залежність T_K від тиску: при $p < 0{,}5$ ГПа температура переходу лад–безлад змінюється лінійно зі зміною тиску; при цьому зміщення температури впорядкування T_K під дією всебічного стискання дорівнює $dT_K/dp = 24{,}5$ К/ГПа, а на ділянці більш високих тисків спостерігалася нелінійність функції $T_K(p)$ [330].

Аналогічні міряння, виконані зі стопом Mg_3Cd [330], дозволили визначити зміщення температури фазового перетворення лад–безлад і для цього стопу: $dT_K/dp = 33{,}7$ град/ГПа. В цьому випадку в усьому дослідженому інтервалі тисків спостерігався лінійний ріст функції $T_K(p)$ [330]. Для стопів Mg_3Cd має місце хороша відповідність між

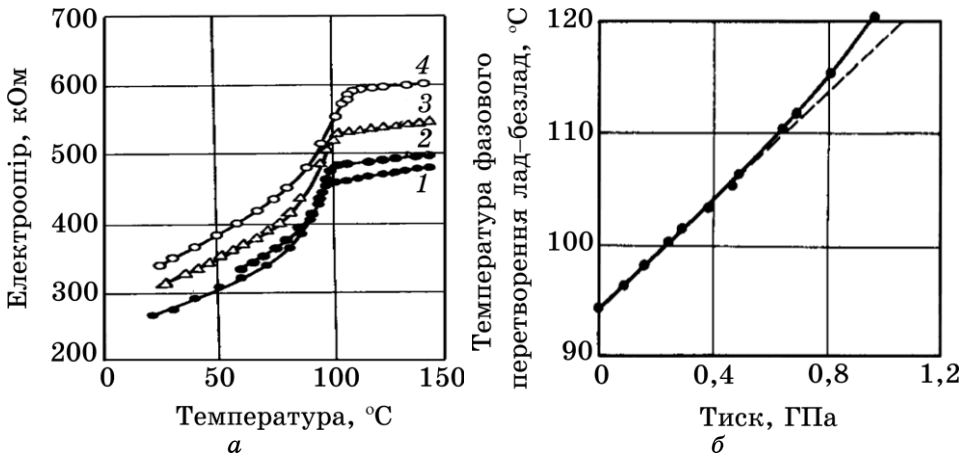


Рис. 7.4. Експериментальні залежності електроопору, ρ, від температури (*а*) за різних тисків (*1* — за атмосферного тиску, *2* — за тиску 0,16 ГПа, *3* — за тиску 0,24 ГПа, *4* — за тиску 0,48 ГПа) та температури фазового перетворення лад–безлад, T_K, від тиску (*б*) для ГЩП-стопу $D0_{19}$-типу Cd_3Mg [330].

зламами кривих $\rho(T)$ і $\rho(p)$, за якими фіксують температуру фазового перетворення й «тиск перетворення». В обох випадках руйнування впорядкування супроводжується збільшення електричного опору, незалежно від того спричинене воно температурою чи тиском [330].

Зазначимо, що на ділянці температур $T < T_K$ і $T > T_K$ баричні коефіцієнти електроопору $\rho^{-1}d\rho/dp$ мають різні знаки: в упорядкованім стані $\rho^{-1}d\rho/dp$ від'ємний, а в неупорядкованім стані $\rho^{-1}d\rho/dp$ має додатній знак [330]. Зазвичай зменшення електричного опору металів при гідростатичному стисканні пояснюють зміною сил взаємодії між електронами й пружніми коливаннями кристалічної ґратниці, обумовленою підвищенням Дебайової характеристичної температури [330]. Підвищення електричного опору металів в залежності від тиску пов'язують зі зміною їх електронної енергетичної структури, яка обумовлена тим, що всебічне стискання призводить до зміни в перекриванні різних енергетичних зон [330].

Нелінійний характер зміни температури фазового перетворення лад–безлад з тиском, виявлений для стопу Cd_3Mg, пояснюється теорією, наведеною вище в цьому розділі. Цей випадок відповідає кривій *а* на рис. 6.3 (див. також криві *1–5* на рис. 6.4, *а*), коли в (7.3.1) $p' > 0$, $n > 0$, тобто коли $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$.

Отже, на прикладі Cd_3Mg і Mg_3Cd показано, що експериментальні результати [330] для стопів з ГЩП-ґратницею $D0_{19}$-типу погоджуються з (наведеними вище) теоретичними.

8. ВПЛИВ ТИСКУ НА ЕВОЛЮЦІЮ ДАЛЕКОГО ПОРЯДКУ $L1_2$-ТИПУ

В розділі 4 (підрозділ 4.3.2) детально розглянуто фізичну кінетику далекого атомового порядку в структурі $L1_2$-типу на прикладі пермалою Ni–Fe за нульового («атмосферного») тиску. В даному ж розділі пропонується модель далекого атомового порядку в структурі $L1_2$-типу під (ненульовим) тиском. Такий модель може бути корисним для застосування, зокрема, в стопах Fe–Ni за екстремальних умов надвисокого тиску.

8.1. Модель кінетики впорядкування

Застосовуючи мікроскопічне дифузійне рівнання Онсаґерового типу [14, 289–295] й припускаючи, що швидкість магнетного впорядкування набагато перевищує атомове впорядкування (тобто нехтуючи часовою залежністю магнетних порядків, що майже відразу стають практично рівноважними), можна одержати диференційне рівнання часової залежности параметра далекого порядку, що має вигляд (4.3.9) за нульового (атмосферного) тиску. Для одержання

аналогічного рівнання за ненульового (високого) тиску достатньо врахувати, що, в рамках моделю для стопу з об'ємом, що не залежить (або слабко залежить) від параметра далекого порядку й складу, Фур'є-компонента енергії «змішання» (див. підрозділ 6.1)

$$\tilde{w}(\mathbf{k}^X) = \tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)\left[1 + \frac{p}{p'} + n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right], \qquad (8.1.1)$$

де $\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)$ — Фур'є-компонента енергії «змішання» за нульового тиску, p' і n визначаються виразами (6.1.14б). Підставляючи останній вираз у (4.3.9), одержуємо диференційне рівнання кінетики релаксації параметра далекого порядку $L1_2$-типу для стопу під високим тиском:

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^X)\left(\frac{\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)}{k_B T}\left[1 + \frac{p}{p'} + n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right]\eta + \ln\frac{\left(c + \frac{3\eta}{4}\right)\left(1 - c + \frac{\eta}{4}\right)}{\left(c - \frac{\eta}{4}\right)\left(1 - c - \frac{3\eta}{4}\right)}\right). \qquad (8.1.2)$$

Це рівнання теж зручно розв'язувати в термінах зведеного часу, $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^X)t$, і зведеної температури, $T^* = k_B T/|\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$.

8.2. Результати модельних обчислень

Криві на рис. 8.1 і 8.2 є чисельними розв'язками рівнання (8.1.2) за різних зведених тисків, $p^* = p/p'$, та за двох зведених температур $T^* = k_B T/|\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)| = 0{,}2$ (рис. 8.1) і $T^* = 0{,}25$ (рис. 8.2).

Як показано на рис. 8.1, 8.2, тиск істотно впливає на кінетику релаксації далекого порядку. Різні значення тиску та температури (відпалювання) дають не лише різні профілі кривих релаксації, які свідчать про час релаксації, але й різні рівноважні значення параметра далекого порядку.

Кінетичні криві на рис. 8.1 і 8.2 підтверджують всі висновки, котрі слідують з рівноважних кривих на рис. 6.1–6.4. За різних знаків параметрів $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X)$ і $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X)$ кінетичні криві можуть збігатися при певних значеннях тиску, $p^* = 0{,}2$ і $p^* = 0{,}8$ та $p^* = 0{,}4$ і $p^* = 0{,}6$ (*в* і *г* на рис. 8.1, 8.2), як і «рівноважні» криві на рис. 6.1, *в*, *г*. В обох випадках це спричинено лише припущенням $n = 1$ при чисельних розв'язках відповідних рівнань.

Як видно з рис. 8.1, *б*, *г* і рис. 8.2, *а*, *в*, тиск може змінювати знак швидкости зміни параметра далекого порядку. Тобто, в тих випадках, коли за нульового (атмосферного) тиску система впорядковується (рис. 8.1, *б*, *г*) прикладання тиску призводить до її

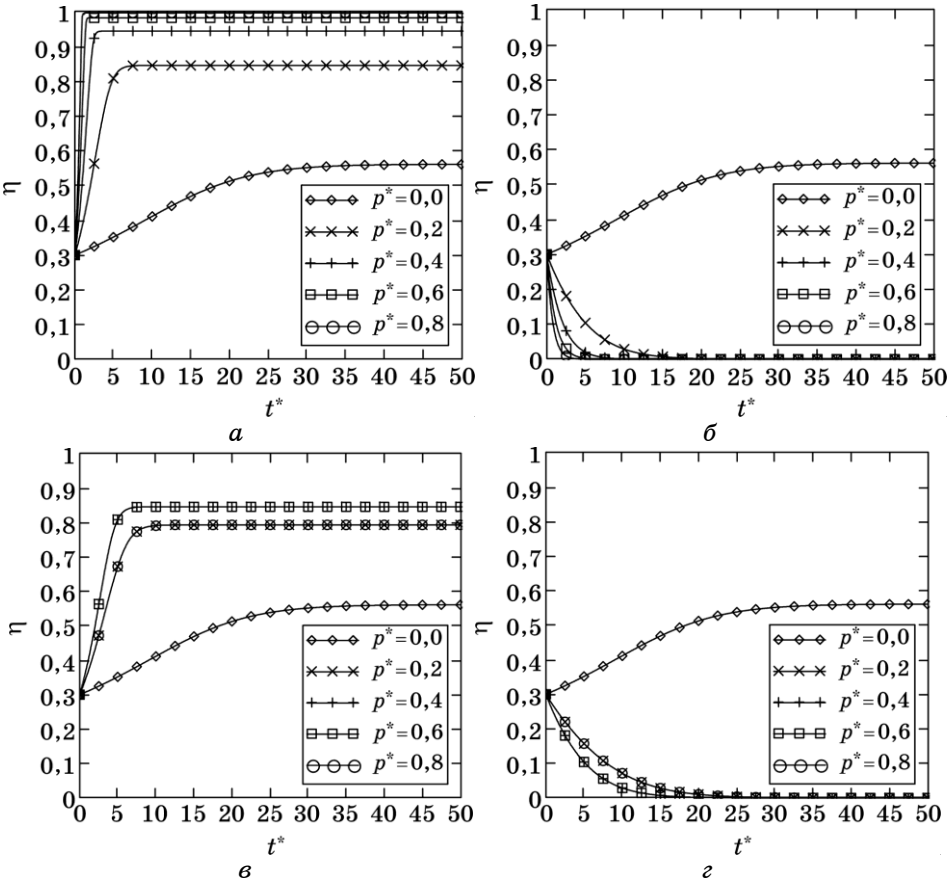


Рис. 8.1. Залежність параметра далекого порядку, η, від зведеного часу, $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^X)t$, в стехіометричнім ($c = 1/4$) ГЦК-стопі $L1_2$-типу за зведеної температури $T^* = k_B T / |\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)| = 0{,}2$ та за різних зведених тисків, $p^* = p/p'$: *а*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$; *б*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$; *в*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$; *г*) $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$. (Наведені графіки відповідають також і ГЩП-надструктурі $D0_{19}$-типу за інших T^* і t^*; див. розділ 9.)

розупорядкування, або навпаки, в тих випадках, коли за нульового (атмосферного) тиску система розупорядковується (рис. 8.2, *а*, *в*) прикладання тиску спричинює її впорядкування. Це пояснюється зміною температури фазового перетворення лад–безлад під дією (прикладеного) тиску (див. рис. 6.3, 6.4).

Проаналізувавши рис. 8.1 і 8.2, можна стверджувати, що тиск і температура можуть однаково й по-різному впливати на процес впорядкування в стопі. Наприклад, підвищення температури (до $T^* = 0{,}25$ на рис. 8.2) «протидіє» впорядкуванню, тобто, понижує параметер далекого порядку (зокрема, до нуля за нульового тис-

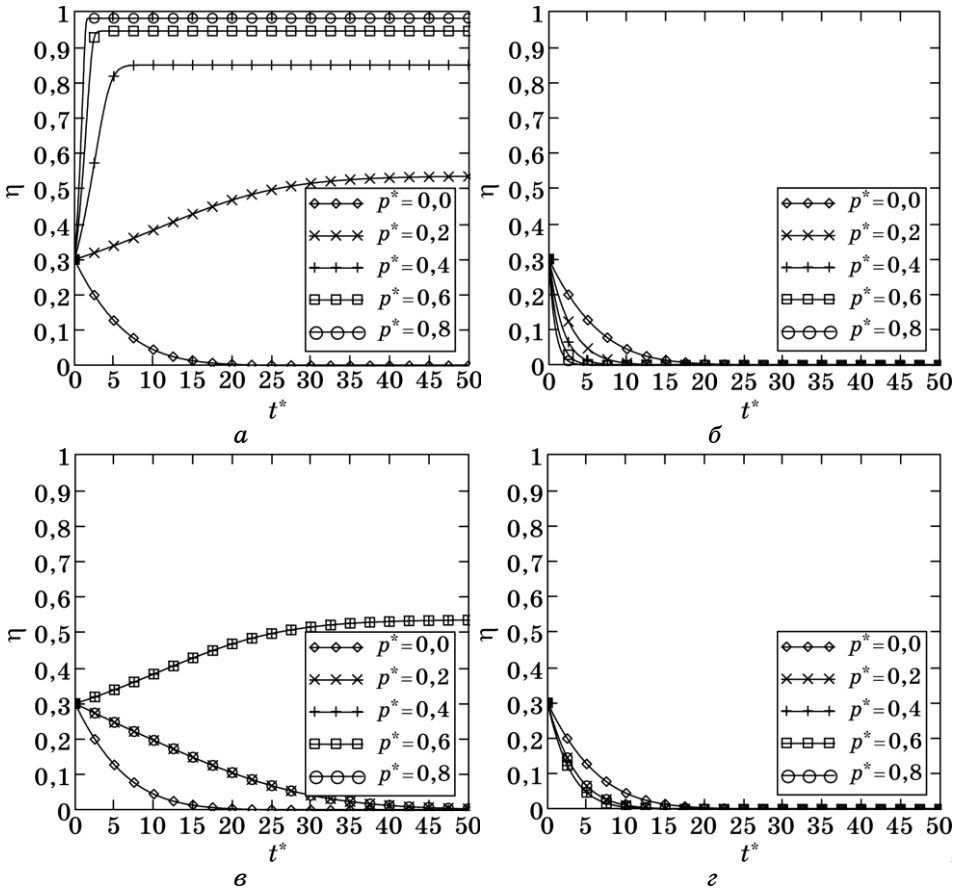


Рис. 8.2. Те ж саме, що й на рис. 8.1, але за іншої (зведеної) температури: $T^* = k_B T/|\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)| = 0{,}25$.

ку, як видно на рис. 8.2). Але, якщо $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ (*а*, *в* на рис. 8.1 і 8.2), то саме завдяки прикладеному тискові швидкість зміни параметра далекого порядку (в процесі відпалу стопу) може стати не від'ємною, як при $p = 0$ ГПа (див. рис. 8.1, *а*, *в*), а додатньою, і тому рівноважний параметер далекого порядку — ненульовим (див. рис. 8.2, *а*, *в*). В цім випадку температура й тиск є «конкуруючими» («взаємно протидіючими») факторами.

Проте, якщо $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) > 0$ (*б*, *г* на рис. 8.1, 8.2), то підвищення тиску, як і температури (до $T^* = 0{,}25$ на рис. 8.2), «протидіє» впорядкуванню, зменшуючи час релаксації параметра далекого порядку до його нульового рівноважного значення. Тоді тиск і температура однаково впливають на процес впорядкування, протидіючи йому.

Оскільки за невисоких тисків лінійний доданок, $\propto p/p'$, в

(8.1.1) є набагато «вагомішим», ніж квадратичний, $\propto (p/p')^2$, то ненульове значення рівноважного параметра далекого порядку в стопі під тиском можливе при $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) < 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ і $\tilde{\alpha}(\mathbf{k}^X) > 0$, $\tilde{\beta}(\mathbf{k}^X) < 0$ (див. рис. 8.1, *а*, *в*) тобто, при додатньому знакові перед лінійним доданком в (8.1.1) ($\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X) < 0$).

9. ВПЛИВ ТИСКУ НА КІНЕТИКУ ПОРЯДКУ $D0_{19}$-ТИПУ

В розділі 7 було розглянуто вплив тиску на далекий порядок $D0_{19}$-типу бінарних ГЩП-стопів, зокрема, було побудовано статистично-термодинамічний модель за (не)нульового тиску. Використовуючи результати розд. 7, в даним розділі проаналізуємо можливий вплив тиску на кінетику релаксації далекого поряду $D0_{19}$-типу. При цьому розглядатиметься випадок обмінного («кільцевого») механізму дифузії [14, 289–295], що «керує» релаксацією далекого атомового порядку в стопі, а в основу покладемо рівнання Онсаґерового типу [14, 289–295], за допомогою якого вже побудовано кінетичний модель для параметра далекого порядку типу $D0_{19}$ в [298, 320, 321].

9.1. Кінетичний модель

Для дослідження кінетики процесу впорядкування атомів у (нерівноважному) твердому розчині ГЩП-$A_{1-c}B_c$ знову застосуємо мікроскопічне дифузійне рівнання Онсаґерового типу [14, 289–295], припускаючи (як і в розділі 4 для ГЦК-ґратниці), що швидкість магнетного впорядкування істотно перевищує атомове впорядкування, тобто нехтуючи часовою залежністю магнетного порядку. Тоді швидкість зміни одночастинкових ймовірностей для атомів сорту α можна записати у вигляді [14]:

$$\frac{dP_p^{\alpha}(\mathbf{R},t)}{dt} \approx -\frac{1}{k_B T}\sum_{q=1}^{2}\sum_{\beta=A,B}\sum_{\mathbf{R}'} c_{\alpha}c_{\beta}L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\frac{\delta\Delta F}{\delta P_q^{\beta}(\mathbf{R}',t)}, \qquad (9.1.1)$$

або окремо для кожної підґратниці (для B-атомів),

$$\frac{dP_1(\mathbf{R},t)}{dt} \approx -\frac{1}{k_B T}\sum_{\mathbf{R}'}\left\{\left[c^2 L_{11}^{BB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') - c(1-c)L_{11}^{BA}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\right]\frac{\delta\Delta F}{\delta P_1(\mathbf{R}',t)} + \right.$$

$$\left. + \left[c^2 L_{12}^{BB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') - c(1-c)L_{12}^{BA}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\right]\frac{\delta\Delta F}{\delta P_2(\mathbf{R}',t)}\right\}, \qquad (9.1.2a)$$

$$\frac{dP_2(\mathbf{R},t)}{dt} \approx -\frac{1}{k_B T}\sum_{\mathbf{R}'}\left\{\left[c^2 L_{11}^{BB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') - c(1-c)L_{11}^{BA}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\right]\frac{\delta\Delta F}{\delta P_2(\mathbf{R}',t)} + \right.$$

$$+\Big[c^2 L_{12}^{BB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') - c(1-c)L_{12}^{BA}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\Big]\frac{\delta\Delta F}{\delta P_1(\mathbf{R}',t)}\Bigg\}, \quad (9.1.2б)$$

де $L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ — матриця кінетичних коефіцієнтів, чиї елементи представляють собою ймовірності обмінних елементарних дифузійних стрибків пари атомів α і β між вузлом $\mathbf{r}$ p-ої підґратниці і вузлом $\mathbf{r}'$ q-ої підґратниці за одиницю часу ($\alpha, \beta = A, B$; $p, q = 1, 2$). Така ймовірність для пари атомів у вузлах $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$ і $\mathbf{r}' = \mathbf{R}' + \mathbf{h}_q$ є інваріантною щодо трансляцій Браве; тому кінетичні коефіцієнти залежать від ріжниці векторів трансляції Браве $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$. В останніх двох рівняннях враховано Онсаґерове співвідношення взаємности для фази $D0_{19}$-типу поблизу рівноваги:

$$L_{11}^{BB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = L_{22}^{BB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'), \quad L_{11}^{BA}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = L_{22}^{BA}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'),$$
$$L_{12}^{BB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = L_{21}^{BB}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'), \quad L_{12}^{BA}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = L_{21}^{BA}(\mathbf{R}-\mathbf{R}').$$

Оскільки повне число атомів B (A) є фіксованим, то маємо наступне обмеження для кінетичних коефіцієнтів:

$$\sum_{p=1}^{2}\sum_{\mathbf{R}}\frac{dP_p(\mathbf{R})}{dt} = \frac{dN_B}{dt} \equiv 0, \quad \text{тобто,} \quad \sum_{p=1}^{2}\sum_{\mathbf{R}} L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = 0, \quad (9.1.3)$$

де N_B є число атомів B в системі.

Термодинамічні рушійні сили, $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R}',t)$ записуємо так:

$$\frac{\delta\Delta F}{\delta P_1(\mathbf{R}')} \cong \sum_{\mathbf{R}}\Big[w_{11}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')P_1(\mathbf{R}) + w_{12}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')P_2(\mathbf{R})\Big] + k_B T \ln\frac{P_1(\mathbf{R}')}{1-P_1(\mathbf{R}')}, \quad (9.1.4а)$$

$$\frac{\delta\Delta F}{\delta P_2(\mathbf{R}')} \cong \sum_{\mathbf{R}}\Big[w_{11}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')P_2(\mathbf{R}) + w_{12}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')P_1(\mathbf{R})\Big] + k_B T \ln\frac{P_2(\mathbf{R}')}{1-P_2(\mathbf{R}')}. \quad (9.1.4б)$$

Оскільки $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R})$ має таку ж симетрію, як і функція $P_q(\mathbf{R})$, то (за далекого порядку) $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R})$, як і $P_q(\mathbf{R})$, можна представити суперпозицією статичних концентраційних хвиль [14]:

$$\frac{\delta\Delta F}{\delta P_q(\mathbf{R})} \cong \tilde{c}(\eta) + \tilde{\eta}(\eta)E_q(\mathbf{R}), \quad P_q(\mathbf{R}) \cong c + \eta E_q(\mathbf{R}) \quad (q = 1, 2), \quad (9.1.5)$$

де для структури $D0_{19}$-типу $E_q(\mathbf{R})$ подано у виразі (7.1.17б). Комбінуючи вирази (9.1.4), (9.1.5) і беручи до уваги, що $E_q(\mathbf{R})$ набуває лише два значення, $-1/4$ і $3/4$, на всіх вузлах ГЩП-ґратниці, після нескладних перетворів одержуємо вирази для функцій $\tilde{c}(\eta)$ і $\tilde{\eta}(\eta)$:

$$\tilde{c}(\eta) \cong c\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{k_B T}{4} \ln \frac{\left(c - \frac{\eta}{4}\right)^3 \left(c + \frac{3\eta}{4}\right)}{\left(1 - c + \frac{\eta}{4}\right)^3 \left(1 - c - \frac{3\eta}{4}\right)}, \qquad (9.1.6\text{а})$$

$$\tilde{\eta}(\eta) \cong \eta\lambda_2(\mathbf{k}^M) + k_B T \ln \frac{\left(c + \frac{3\eta}{4}\right)\left(1 - c + \frac{\eta}{4}\right)}{\left(c - \frac{\eta}{4}\right)\left(1 - c - \frac{3\eta}{4}\right)}. \qquad (9.1.6\text{б})$$

Підставляючи (9.1.5) в (9.1.2), комбінуючи (9.1.3) і (9.1.6), виконуючи Фур'є-перетвори обох частин (9.1.1), одержуємо диференційне рівняння часової залежности параметра далекого порядку:

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M)\left[\frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T}\eta + \ln \frac{\left(c + \frac{3\eta}{4}\right)\left(1 - c + \frac{\eta}{4}\right)}{\left(c - \frac{\eta}{4}\right)\left(1 - c - \frac{3\eta}{4}\right)}\right], \qquad (9.1.7)$$

де

$$\tilde{L}(\mathbf{k}^M) = \sum_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} L(\mathbf{R} - \mathbf{R}') e^{-i\mathbf{k}^M \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} =$$

$$= \frac{c}{1-c}\left[\tilde{L}_{11}^{BB}(\mathbf{k}^M) + \tilde{L}_{12}^{BB}(\mathbf{k}^M)\right] - \left[\tilde{L}_{11}^{BA}(\mathbf{k}^M) + \tilde{L}_{12}^{BA}(\mathbf{k}^M)\right]. \qquad (9.1.8)$$

В рамках моделю для стопу з об'ємом, що не залежить (або слабко залежить) від параметра далекого порядку й складу, власне значення матриці енергії «змішання» залежить від (зведеного) тиску квадратичним чином (див. підрозділ 7.2):

$$\lambda_2(\mathbf{k}^M) = \lambda_2^0(\mathbf{k}^M)\left[1 + \frac{p}{p'} + n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right], \qquad (9.1.9)$$

де p' і n визначаються виразами (7.2.14б).

Підставивши (9.1.9) у (9.1.7), одержуємо рівняння кінетики параметра далекого порядку $D0_{19}$-типу для стопу під високим тиском:

$$\frac{d\eta}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M)\left(\frac{\lambda_0(\mathbf{k}^M)}{k_B T}\left[1 + \frac{p}{p'} + n\left(\frac{p}{p'}\right)^2\right]\eta + \ln \frac{\left(c + \frac{3\eta}{4}\right)\left(1 - c + \frac{\eta}{4}\right)}{\left(c - \frac{\eta}{4}\right)\left(1 - c - \frac{3\eta}{4}\right)}\right). \qquad (9.1.10)$$

9.2. Результати обчислення

Рівнання (9.1.10) теж зручно розв'язувати в термінах зведеного часу, $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^M)t$, та зведеної температури, $T^* = k_B T/|\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$. Різниця між рівняннями (9.1.10) та (8.1.2) лише в способі визначення зведеної температури, T^*, та зведеного часу, t^*. А це означає, що криві на рис. 8.1, 8.2 є також чисельними розв'язками рівнання (9.1.10), де $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^M)t$, $T^* = k_B T/|\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)|$.

Отже, всі висновки, зроблені в підрозділі 8.2, щодо впливу ти-

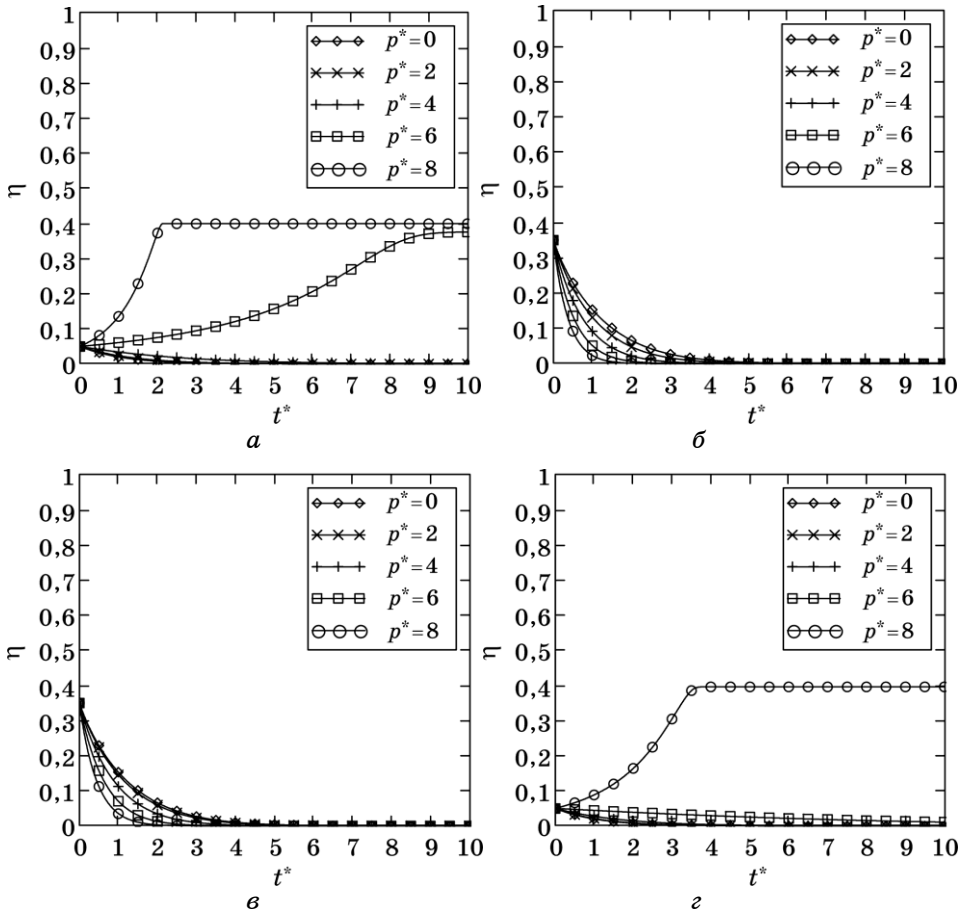


Рис. 9.1. Залежність параметра далекого порядку, η, $D0_{19}$-типу від зведеного часу, $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^M)t$, в нестехіометричнім стопі ГЩП-$A_{0,9}B_{0,1}$ за зведеної температури $T^* = k_B T/|\lambda_2^0(\mathbf{k}^M)| = 3{,}5$ та за різних зведених тисків, $p^* = p/p'$: *а*) $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$; *б*) $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$, $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$; *в*) $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$, $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$; *г*) $A_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, $B_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$. (Наведені графіки відповідають також і ГЦК-структурі $L1_2$-типу за інших T^* і t^*; див. розд. 8.)

ску на кінетику релаксації далекого порядку типу $L1_2$, мають місце і для далекого порядку типу $D0_{19}$.

Крім того, (для розширення картини впливу тиску на кінетику далекого порядку в щільнопакованих стопах) на рис. 9.1 представлено кінетику релаксації далекого порядку типу $D0_{19}$ для нестехіометричного стопу ГЩП-$A_{0,9}B_{0,1}$ за високих тисків (максимальний тиск на рис. 9.1 в 10–40 разів більший за тиски на рис. 8.1, 8.2) і високої температури (в 14–17,5 разів більшої за температури на рис. 8.1, 8.2). (Якщо визначити зведений час, t^*, і зведену температуру, T^*, як $t^* = \tilde{L}(\mathbf{k}^X)t$, $T^* = k_B T/|\tilde{w}_0(\mathbf{k}^X)|$, то криві на рис. 9.1 будуть описувати також кінетику далекого порядку типу $L1_2$ для нестехіометричного стопу ГЦК-$A_{0,9}B_{0,1}$ за високого p.)

Як видно з рис. 9.1, за високих p–T зменшується час релаксації параметра далекого порядку до свого рівноважного значення (за умови сталих значень кінетичних коефіцієнтів Онсаґерового типу), яке теж зменшується; змінюється й профіль кінетичних кривих: вихід на рівновагу стає більш «різким» (рис. 9.1, *а*, *г*).

Оскільки за високих тисків квадратичний доданок, $\propto (p/p')^2$, в (9.1.9) (як і в (8.1.1)) стає набагато «вагомішим», ніж лінійний, $\propto p/p'$, то (як показують рис. 9.1, *а*, *г*) ненульове значення рівноважного параметра далекого порядку можливе при $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ і $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$ ($\lambda_2^0(\mathbf{k}^M) < 0$), а не при $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$ і $\mathrm{A}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}^M) > 0$, $\mathrm{B}_{\beta\gamma}(\mathbf{k}^M) < 0$, коли тиски значно нижчі (рис. 8.1, 8.2, *а*, *в*).

10. ЗМІНА ТИСКОМ РОДУ ФАЗОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ І КРИСТАЛІЧНОЇ СИМЕТРІЇ СТОПУ НА ОСНОВІ ГЦК-ҐРАТНИЦІ

Відомо, що в стопах, які мають ГЦК-ґратницю в неупорядкованому стані, при пониженні температури з'являються надструктури типу Cu_3Au або Au_3Cu ($L1_2$) і CuAu*I* ($L1_0$), в яких впорядкування обумовлено взаємодією атомі в першій координаційній сфері, і типу CuPt ($L1_1$), де воно пов'язане зі взаємодією атомів у другій координаційній сфері [2, 332]. Як показує теорія впорядкування таких стопів [332] (розглядався випадок нульового тиску й сталих енергій взаємодії атомів, але враховувалась їх взаємодія в двох координаційних сферах), виникнення того чи іншого типу впорядкування пов'язане зі співвідношенням енергій «змішання» (впорядкування) в першій та другій координаційних сферах. Якщо $w_1/w_2 > 3$, то з неупорядкованого стану стопу виникає впорядкована надструкутура типу Cu_3Au, або Au_3Cu, ($L1_2$) або (за інших складів) тетрагональна структура типу CuAu*I* ($L1_0$) [2, 332]. Якщо $w_1/w_2 < 3$, то з'являється впорядкована ромбоедрична надструктура типу CuPt ($L1_1$) [2, 332].

Аналіза умов рівноваги (6.2.1) дозволяє зробити висновки про характер порядку структур розглядуваних типів за різних тисків.

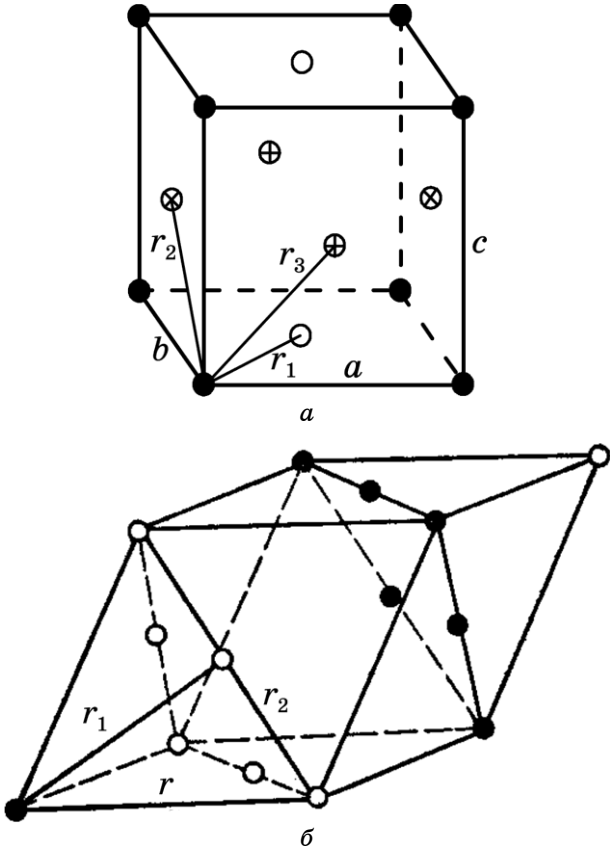


Рис. 10.1. Елементарні комірки стопу типу CuAu*I* ($L1_0$) з тетрагональною структурою (*а*), де ● — вузли першого типу, ○ — вузли другого типу, ⊗ — вузли третього типу, ⊕ — вузли четвертого типу, та впорядкованого стопу типу CuPt ($L1_1$) з ромбоедричною структурою (*б*), де ● — атоми *A*, ○ — атоми *B*.

Поява (над)структур типу Cu_3Au (Au_3Cu) відбувається завжди як фазове перетворення першого роду (що супроводжується стрибком параметра далекого порядку); проте, поява (над)структури типу CuAu*I* може відбуватися як фазове перетворення першого роду, близького до другого роду [2, 303]. Для цієї надструктури $r_1 \neq r_2 = r_3$, тобто $a = b \neq c$ (рис. 10.1, *а*); вона характеризується одним параметром порядку [2, 303]. Ступінь тетрагональности надструктури типу CuAu*I*, яку передбачає теорія [2, 303], характеризується, наприклад, величиною $a - c$ і змінюється при впорядкуванні й зі зміною тиску (оскільки r_1 і $r_2 = r_3$, а це означає, що a й c, по-різному залежать від η і p). Цікаво, що виявляється можливим як зменшення, так і збільшення $a - c$ з ростом p в залежності від знаків параметрів,

що входять до моделю [2, 303]. Можливий також випадок, коли при деякому тискові знак ріжниці $a - c$ змінюється, тобто змінюється характер тетрагональности. Оцінка для стопу Cu–Au величини тиску, за якого змінюється знак $a - c$, показує, що за таких тисків вже не можна обмежуватися лінійною залежністю $r(p)$ [303]. Для розгляду таких тисків слід модернізувати теорію.

Аналогічно можна розглянути випадок, коли з неупорядкованого стану стопу з ГЦК-ґратницею виникає впорядкована надструктура типу CuPt ($L1_1$). Тут слід брати до уваги взаємодію атомів (мінімум) в перших двох координаційних сферах й враховувати появу в упорядкованому стані різних відстаней між сусідніми атомами, r_1 і r_2, що обумовлено ромбоедричністю ґратниці (див. рис. 10.1, *б*).

В такій структурі у повністю впорядкованім стані 50%-го стопу має місце чергування паралельних площин, зайнятих атоми лише одного сорту; тут маємо паралельні октаедричні площини (які складаються навперемінно із атомів A і B), перпендикулярні одній з просторових діягоналей комірки (рис. 10.1, *б*). Вісь, перпендикулярна таким площинам, відрізняється від інших осей $\langle 111 \rangle$, так що виявляється можливою лише ромбоедрична симетрія. Відстані r_1 і r_2 (див. рис. 10.1, *б*) між сусідніми атомами (що містяться в першій координаційній сфері невпорядкованого стопу на однакових відстанях), яв видно, тепер стають різними. Атоми ж, що містяться в другій координаційній сфері, мають однакові відстані, що дорівнюють довжині ребра комірки $r = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$.

Далекий порядок в стопах розглядуваного типу можна описати одним параметром η [2, 305]. Енергії взаємодії атомів у першій і другій координаційній сферах та об'єм стопу можна розвинути за відповідним чином вибраним малими величинами і, записавши термодинамічний потенціял G_{conf}, одержати умови рівноваги системи, застосовуючи схему розрахунку, яку використано вище.

Аналізуючи умови рівноваги, можна одержати ряд фізичних висновків про вплив тиску на впорядкування стопу типу CuPt. Більшість з цих висновків аналогічні до одержаних вище для інших структур: зміна тиском роду фазового перетворення, вплив тиску на параметер далекого порядку й температуру фазового перетворення типу лад–безлад, T_K, зміна вигляду кривої концентраційної залежности $T_K(c)$ і зміщення її максимуму зі зміною тиску та ін. [2, 305]. Проте, теорія (модель) призводить й до деяких специфічних для даної структури результатів. Зокрема, в стопах з різними значеннями констант, що входять до моделю [2, 305], тиск може як збільшити, так і зменшити ступінь ромбоедричности кристалічної ґратниці стопу типу CuPt. Цікавим здається також висновок про те, що оскільки сам характер процесу впорядкування, тобто тип виникаючих надструктур (як було сказано

вище), визначається співвідношенням енергій «змішання» w_1/w_2, а це відношення змінюється з тиском, то зі зміною тиску може змінитися й характер впорядкування [2, 305]. Це вказує, зокрема, на можливість переходів між станами з впорядкованими структурами типу CuAu і CuPt в результаті зміни тиску, тобто суттєвої зміни симетрії кристалічної ґратниці, пов'язаної з переходом від тетрагональної до ромбоедричної структури [2, 305].

На завершення розділу слід також зазначити, що у випадку, коли рівнання рівноваги мають декілька розв'язків, необхідно з'ясувати, чи відповідають вони мінімуму або максимуму Ґіббсового термодинамічного потенціялу, а також встановити відносну глибину мінімумів, якщо їх декілька. Таку аналізу було виконано в ряді випадків [2, 303, 313, 333]. Цікавим загальним висновком є можливість переходу стопу з одного стану в інший (раніше метастабільний) під впливом тиску і одержання таким шляхом іншої впорядкованої структури з іншими властивостями [2]. Зокрема, в [333] показано, що замість звичайної для стопу Fe–Al послідовности виникнення надструктур при зниженні температури невпорядкований стоп → структура типу β-лятуні або FeAl → структура типу Fe_3Al через вплив тиску в тому ж стопі з невпорядкованого стану відразу може виникнути структура типу Fe_3Al або (при інших складах) NaTl.

11. НЕОДНОРІДНА БУДОВА ІНВАРУ Fe–Ni

Фізичні властивості інварних стопів на основі системи Fe–Ni (в основному поблизу оптимального складу Fe–36 ат.% Ni) вивчені достатньо повно (див., наприклад, огляд [334] та бібліографію в ньому), хоча й не вичерпно [335, 336]. Зокрема, значну увагу в літературі привернула тема розпаду цих стопів. Мета цього розділу — коротко обговорити деякі доступні з літератури експериментальні результати щодо розпаду інварних стопів Fe–Ni (частково про це вже йшлося в підрозділі 3.3) та розглянути можливі теоретичні методи (наближення) для пояснення різних суперечливих характеристик і кінетики розпаду інварного Fe–Ni (в тому числі, й під тиском).

11.1. Обговорення експериментальних результатів

Розпад інварних стопів Fe–Ni тісно пов'язаний з їх двома особливостями (аномальними властивостями; див., наприклад, роботи [106, 337–342] та літературу в них). Ці стопи мають практично нульовий коефіцієнт термічного розширення в широкому температурному інтервалі. Завдяки цьому вони також використову-

ються в реакторних конструкціях. Але Fe–Ni-стопи проявляють суттєву стійкість відносно «радіяційного розпухання» (збільшення розмірів) під дією випромінення невтронів і тяжких йонів. Саме тому багато інформації про стопи Fe–Ni можна черпати саме з даних про взаємочин їх та випромінення різного типу хвиль [25, 282, 337–342].

Іншою характерною особливістю цих стопів є те, що вони є метеоритними (зокрема, бразильська авторка роботи [166] називає їх «посланцями» відкритого космосу), коли склад їх становить приблизно Fe–35 ат.% Ni [166]. Детально властивості (магнетизм, коефіцієнт термічного розширення, параметер ґратниці, електричний опір, коефіцієнт взаємної дифузії та структурні характеристики) інварних стопів Fe–Ni було розглянуто в огляді Расселя й Гарнера [337].

Інварні стопи мають низький коефіцієнт термічного розширення нижче температури Кюрі саме в результаті послідовності переходів: спочатку в магнетний стан, а потім у стан з практично відсутнім термічним розширенням. Асано, Крангл і Халлан [91, 120] пов'язують перехід з парамагнетного стану у феромагнетний з розвитком концентраційних мікроскопічних неоднорідностей. Відомо, що температура Кюрі Fe–Ni-стопів збільшується зі збільшенням вмісту Ni [91, 115–121] (про це йшлося в розд. 3). Завдяки цьому в ділянках (доменах) з меншим вмістом Ni перетворення парамагнетик–феромагнетик вібувається за нижчих температур, ніж в доменах з вищим вмістом Ni. (Асано припустив, що розмір таких доменів відповідає кількості речовини у 60 атомів.)

В концентраційному інтервалі 25–45% Ni також аномальної поведінки зазнає параметер кристалічної ґратниці. Качо та Асано [343] виявили дифракційні піки, які вказують на існування ділянок з різними параметрами ґратниці. За значення параметра ґратниці бралося середнє серед значень параметра у парамагнетних доменах (з нижчим вмістом Ni) та у феромагнетних доменах (з вищим вмістом Ni).

Аномальну поведінку проявляли й модулі пружности, причому, навіть за підвищення температури на 200 К вище температури Кюрі [157, 158], хоча, здавалося б, слід очікувати аномалію лише за температур, нижчих T_C. Автори робіт [157, 158] припустили існування дуже малих «пресипітатів» Fe_3Ni та FeNi. Додаткові дифракційні плями виявили також Йаго та Россітер [162].

Кондорський та Сєдов [344] виявили аномально великий електричний опір в стопах Fe–Ni з концентрацією ніклю 30–50%, що також може бути обумовленим дрібними неоднорідностями.

На основі мірянь Мессбаверових спектрів [343] Качо та Асано дійшли висновку, що ці стопи складаються з феромагнетних і антиферомагнетних домен. Вважалося, що розсіяння електронів

спричинене розсіянням від меж розділу цих доменів. Термоелектричні потенціяли, одержані міряннням на парамагнетних стопах Fe–Ni [345, 346], також свідчать про наявність їх низькотемпературного горбу в тому ж самому концентраційному околі, де спостерігались аномалії інших фізичних характеристик інвару. Танжі зі співавторами [345, 346] пов'язали цю аномалію з флюктуаціями, обумовленими великою кількістю маленьких кластерів, з яких одні збагачені залізом, а інші — ніклем.

Також у даних Мессбаверової спектроскопії проявляються й інші ознаки, які свідчать про нестабільність у вищезазначеному концентраційному інтервалі [347].

Навіть не зважаючи на те, що енергії «змішання» атомів в стопах Fe–Ni є від'ємними, що скоріше свідчить про впорядкування, аніж про розділення фаз, вищезгаданий горб також присутній в околі 25% Ni [348]. Це може слугувати ознакою фазового розділеннях в цих стопах. На основі таких досліджень Танжі та співавтори [345, 346] висунули гіпотезу про наявність когерентної области незмішуваности й когерентної спинодалі. Вони також оцінили величину піку когерентної области незмішуваности за температури 1100 К. Рассел і Гарнер [337] припустили, що когерентна область незмішуваности й когерентна область спинодалі стосуються вузького концентраційного інтервалу й істотно зменшуються нижче хемічної области незмішуваности.

Важлива ознака існування спинодального розпаду виявляється з мірянь коефіцієнта взаємної дифузії. Зокрема, міряння коефіцієнта взаємної дифузії в стопах Fe–Ni в усьому інтервалі концентрацій (0–100%) за температур 1123–1373 К було виконано Накагавою зі співавторами [346]. Результати показали глибокий мінімум коефіцієнта взаємної дифузії в інварній області, засвідчуючи близькість до спинодалі.

Також відомо, що впорядковані й невпорядковані фази Fe–Ni з інварними (й неінварними) концентраціями було виявлено в метеоритних стопах (див., наприклад, [166, 349–358]). Такі метеоритні Fe–Ni-стопи з інварними концентраціями розпадаються на (не)впорядковану ГЦК-фазу Fe_3Ni та впорядковану фазу типу $L1_0$-FeNi [359]. Застосування випромінення високоенергетичних частинок (електронів, невтронів та йонів) [338, 360–369] або механічного впливу (вальцювання) [139–142], що прискорює дифузію атомів, чітко показало, що в цих стопах відбувається сеґреґація — розділення (розшарування) на фази різних складів.

Повільний термічний розпад стопу Fe–35 ат.% Ni за температур 400–800°C спостерігався і в роботі [367]. Область незмішуваности в атомових відсотках Ni складала 30–40%. Опромінення стопу зарядженими частинками або невтронами сприяло розширенню области незмішуваности до ~25–50% Ni. Такий ефект є

наслідком поєднання «природньої» аномалії та спричиненої опроміненням сеґреґації, що сумісно можуть призводити до нових форм самоорганізації структури [341].

Отже, на основі вищезгаданих результатів Рассел і Гарнер [337, 338] постулювали наявність області незмішуваности й спинодальної границі у вузькому концентраційному інтервалі з піком за температури близько 1200 К. А Віденманн [359] назвав розпад інварного стопу фрактальним, причому, на кінцевій стадії розпаду відбувається укрупнення («coarsening») кластерів з чітко вираженими межами між матрицею й утвореними «пресипітатами» [341].

11.2. Теоретичні підходи для пояснення неоднорідностей будови

Виходячи з наведених у попереднім підрозділі експериментальних результатів, можна стверджувати (з високим рівнем вірогідности), що будь-який теоретичний модель має базуватися на наступних положеннях [341].

1. По-перше, є очевидним розпад (фазове перетворення першого роду) інварних стопів Fe–Ni з присутністю вузької области незмішуваности в околі інварної концентрації. Тому певну роль мають відігравати й гетерофазні флюктуації (за Френкельом, Кривоглазом та Юкаловим [370–372]).
2. Структура стопу змінюється з часом відпалу; для кількісної аналізи кінетики релаксації в рамках експоненційного моделю слід розглядати два або навіть три часи релаксації.
3. Необхідно враховувати вплив магнетизму на процес розпаду в інварних стопах (обидва компоненти, Fe й Ni, є магнетними).
4. Ключовим (визначальним для подальшої еволюції) може виявитися стан структури вже на ранніх стадіях відпалювання.

Слід зазначити, що наведені в попереднім підрозділі експериментальні результати містять в собі інтригу в декількох аспектах [341]. По-перше, інтенсивність розсіяння не показує максимуму, що, як правило, очікується в системах, які розпадаються. По-друге, інтенсивність розсіяння пов'язана лише з розмірними ефектами. Отже, однією з першочергових задач теорії є пояснення відсутности максимуму інтенсивности розсіяння і її зв'язку з розмірними властивостями (протягом усього часу відпалу) [341]. Виходячи з цього, доцільно поділити задачу (проблему) на три частини, які можна розглядати паралельно. Наводимо їх в порядку, що відповідає часовій еволюції процесу розпаду.

5. Починаючи з різкого загартування відпаленого розчину він вже містить поширені концентраційні неоднорідності. Й саме вони можуть обумовити подальший розпад.
6. Слід враховувати взаємочин (кінетики) атомового й магнетного (спінового) порядків. Для цього необхідно розв'язувати систему

диференційних рівнань такого типу (схематично):

$$\frac{d\eta}{dt} \propto -L_{\text{atom}} \frac{\delta \Delta G}{\delta \eta}, \quad \frac{d\sigma_{\text{Ni}}}{dt} \propto -L^{\text{Ni}}_{\text{magn}} \frac{\delta \Delta G}{\delta \sigma_{\text{Ni}}}, \quad \frac{d\sigma_{\text{Fe}}}{dt} \propto -L^{\text{Fe}}_{\text{magn}} \frac{\delta \Delta G}{\delta \sigma_{\text{Fe}}}.$$

7. Також важливо задіяти деякі додаткові методи дослідження кінетики релаксації магнетного й атомового порядків. Зокрема, застосувати моделювання за методою Монте-Карло. Ця метода може допомогти глибше зрозуміти суть різних механізмів утворення фрактальної структури, що призводять до збільшенням з часом розмірів фракталів («пресипітатів») [341]. Крім того, актуальним є атомістичне моделювання перетворення розгалуженої структури, утвореної за спинодальним механізмом, у більш компактну кластероподібну структуру.

12. ВИСНОВКИ

Оглянувши велику кількість праць, переважно, експериментальних, і одержавши якісні й кількісні результати в рамках запропонованих вище теоретичних моделів, підіб'ємо підсумки досліджень і наведемо найголовніші, на наш погляд, висновки.

I. За високих тисків і температур Fe–Ni-стопи мають щільнопаковану (ГЩП і ГЦК) структуру (кристалічну ґратницю). Збільшення концентрації Ni сприяє стабілізації ГЦК-фази за більш низьких температур і високих тисків [60]. Навіть 5 ваг.% Ni суттєво стабілізують ГЦК-структуру в порівнянні з чистим Fe, а збільшення тиску сприяє підсиленню цього ефекту (рис. 2.2, 2.3 і рис. 2.4, *б*). Проте, за надвисоких тисків $p > 225$ ГПа і температур $T > 3400$ К (тобто за екстремальних умов типу Земного ядра) в стопі $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ спостерігається поліморфне перетворення ГЩП→ОЦК [64] (рис. 2.4, *б*). Для повного розв'язання проблеми очевидною є необхідність теоретичних розрахунків. Це можна зробити, записавши вираз для повного Ґіббсового термодинамічного потенціялу для кожної з можливих структур (ГЦК, ГЩП, ОЦК), й обчислити його значення за даних p–T. При таких (й не лише таких) розрахунках вирішальними будуть значення енергетичних параметрів міжатомової взаємодії (енергій «змішання»).

II. Магнетні взаємодії складають суттєвий внесок у «електрохемічні» й навпаки. Зокрема, врахування магнетних взаємодій призводить до підвищення температури фазового перетворення лад–безлад більш ніж на 60 К для кожного зі стехіометричних складів стопу Fe–Ni (табл. 3.4). Розглядаючи впорядкування Fe–Ni-стопу, не можна нехтувати жодним з двох впорядкувань, — магнетним й атомовим, — як і вважати один з них більш «вагомішим» за своїм внеском в загальну картину магнетоатомового впорядкування [108].

III. Тиск зміщує температуру Кюрі стопу Fe–Ni, причому, для більшости складів залежності зміщення температури Кюрі від тиску є нелінійними (рис. 3.10), зокрема, для інвару (36 ваг.% Ni) залежність зміщення T_C від p підкоряється параболічному закону. Прикладання зовнішнього тиску починає понижувати температуру Кюрі інварного й елінварного Fe–Ni-стопів (тобто $(dT_C/dp)_{p=0} < 0$), а коли вагова концентрація Ni сягає 68%, то $(dT_C/dp)_{p=0} > 0$, тобто тиск починає підвищувати температуру Кюрі пермалою [204, 205]. Цікаво, що концентраційна залежність $(dT_C/dp)_{p=0}$ нагадує концентраційну залежність температури Кюрі й дорівнює нулю для стопу з найбільшою температурою Кюрі (рис. 3.10). А в інварному концентраційному інтервалі (30–40 ваг.% Ni) зміна з концентрацією «швидкости» $(dT_C/dp)_{p=0}$ взагалі близька до зміни з концентрацією T_C (рис. 3.10) [204, 205].

Взагалі, за результатами статистичної теорії впорядкування атомів і спонтанної намагнетованости магнетних підсистем феро- й антиферомагнетних стопів з ОЦК- й ГЦК-ґратницями, розвиненої з урахуванням прикладеного всебічного тиску [236], температура Кюрі (Неєля) квадратично залежить від тиску [236]. В залежности від знаків коефіцієнтів в модельних формулах [236] температура Кюрі (Неєля) може підвищуватися і понижуватися під впливом тиску. Цікаво також, що зміна тиску може спричинити зміну послідовности (при пониженні температури) здійснення фазового перетворення лад–безлад та магнетного перетворення [236].

IV. Спричинене тиском фазове перетворення типу феромагнетик–антиферомагнетик, що спостерігається в стопі ГЦК-$Fe_{0,685}Ni_{0,315}$ [213] (і було набагато раніше теоретично передбачене дл феро- й антиферомагнетних стопів з ОЦК- і ГЦК-ґратницями [236]), може бути обумовленим зменшенням об'єму стопу [232, 237–240], точніше, параметра ґратниці, при певному критичному значенні якого й відбувається різка зміна (зменшення) магнетного моменту — фазовий перехід феромагнетик–антиферомагнетик.

V. В стопах Fe–Ni за високих тисків (в $Fe_{0,55}Ni_{0,45}$ близько 7,5 ГПа і $Fe_{0,20}Ni_{0,80}$ близько 12 ГПа [206]) модуль об'ємного стиснення не змінюється або навіть зменшується; це означає, що тиск може спричиняти інварний ефект у залізоніклевих стопах. Причину появи такого (інварного) ефекту в стопах Fe–Ni автори [206] вбачають у «стимулюванні» тиском неколінеарности магнетних моментів [231] (рис. 3.14).

VI. Не зважаючи на теоретично передбачене існування магнетизму (надтонкого магнетного поля) в стопі ГЩП-$Fe_{0,92}Ni_{0,08}$ при тиску 21 ГПа й температурі 11 К, надтонке магнетне поле не спостерігалося експериментально [223]. Для пояснення розбіжностей між розрахунками й експериментом було висунуто [223] дві можливі причини: по-перше, похибка в розрахунках може давати невірний результат в

кінцевих розрахунках; по-друге, неможливою реєстрацію надтонкого магнетного поля в Мессбаверовім експерименті можуть робити квантові флюктуації [260, 261] з періодами, набагато коротшими, ніж час життя збудженого стану ядра.

VII. Із застосуванням наближення середнього самоузгодженого поля та методи статичних концентраційних хвиль [13, 14], розвинено статистико-термодинамічний модель атомового порядку в твердому розчині ГЦК-Ni–Fe (за нульового тиску). Оцінки Фур'є-компонент енергій обмінної взаємодії та «змішання» атомів пермалою в рамках цього моделю за даними експерименту дано у табл. 4.1, 4.2.

Встановлено, що магнетний внесок у міжатомову взаємодію атомів Ni та Fe (у порівняно *низькоспінових* станах) підвищує температуру фазового перетворення лад–безлад, тобто *сприяє* далекому атомовому впорядкуванню. А наявність в твердому розчині атомів зі спінами *різної* величини призводить до того, що його перехід із магнетного стану в парамагнетний може відбуватися неплавним чином, зі «стрибкуватоподібним» зникненням намагнетованостей кожної з двох підсистем компонентів і розчину в цілому, що властиво фазовим переходам 1-го роду (насамперед, завдяки стрикційним ефектам). Втілення ж малих добавок вуглецю в стоп ГЦК-Ni–Fe підвищує феромагнетну складову зв'язку спінів Ni зі спінами Fe, понижує феромагнетну складову зв'язку спінів Ni зі спінами Ni і підвищує антиферомагнетну складову зв'язку спінів Fe зі спінами Fe.

VIII. Розвинено модель релаксації близького порядку, що «керується» стрибками атомів на міжатомові відстані в невпорядкованому твердому розчині.

В неідеальному твердому розчині потенціяльне поле (потенціяльна функція) у певному вузлі визначає ймовірність стрибка певного атома у нього з іншого вузла. Ця ймовірність є немонотонною (рис. 4.7, *б*), оскільки залежність (нормованої) потенціяльної функції від радіюсу координаційної сфери є немонотонною (рис. 4.8). Це визначає термодинамічну «вигідність» чи «невигідність» для певного атома знаходитися у відповідних вузлах.

Навіть у невпорядкованому пермалоєвому стопі ГЦК-Ni–Fe атоми Fe намагаються розташуватися переважно в кутах куба, а атоми Ni — в центрах граней. Отже, навіть вище температури фазового перетворення лад–безлад близький порядок «нагадує» далекий порядок $L1_2(Ni_3Fe)$-типу.

Хоча підвищення температури сприяє підвищенню ймовірности атомових стрибків взагалі (рис. 4.7), проте зменшення дії потенціяльного поля (що створюється атомами певного сорту й обумовлюється їхніми концентраційними неоднорідностями) у вузлах на далеких відстанях (координаційних сферах) сприяє підвищенню ймовірности стрибків атомів (цього сорту) насамперед у більш далекі від «джерела» неоднорідности вузли ГЦК-ґратниці (рис. 4.8).

IX. Із застосуванням мікроскопічного дифузійного рівнання Онсаґерового типу [14] та припущенням про те, що швидкість магнетного впорядкування набагато перевищує атомове впорядкування (тобто з нехтуванням часовою залежністю магнетних порядків), розглянуто випадок обмінного («кільцевого») механізму дифузії [14, 289–295] в пермалоєвому стопі Ni–Fe, що «керує» релаксацією далекого атомового порядку типу $L1_2$ за температур, нижчих температури фазового перетворення лад–безлад.

В рамках цього моделю кінетики релаксації далекого порядку оцінено величини кінетичних коефіцієнтів Онсаґерового типу для пермалою ГЦК-Ni_3Fe. Як і очікувалося, ймовірність обмінного («кільцевого») механізму дифузії виявилася меншою, ніж вакансійного.

За низьких температур рівноважний параметер далекого порядку в пермалоях Ni–Fe, де $c_{Fe} < 1/4$ і $c_{Fe} > 1/4$, завжди менший, аніж при стехіометричній концентрації ($c_{Fe} = 1/4$). Втім, за високих температур в нестехіометричних пермалоях, де $c_{Fe} > 1/4$, рівноважний параметер далекого порядку може бути вищим, ніж в стехіометричнім, де $c_{Fe} = 1/4$ (рис. 4.11). Такий висновок має місце взагалі для структури типу $L1_2$ [299, 300] (та й для структури типу $D0_{19}$ [299, 320, 321]).

Концентрація леґувального компонента й температура відпалювання істотно впливають на якісні й кількісні зміни кінетичної й рівноважної частин: для різних концентрацій і температур маємо не лише різні профілі релаксаційних кривих, але також різні значення рівноважного параметра далекого порядку (рис. 4.11, 4.12). Якщо концентрація леґувального компонента зменшується (нижче стехіометричного складу), то швидкість зміни параметра далекого порядку зменшується й час релаксації збільшується. На початковій стадії відпалу швидкість зміни параметра далекого порядку вища. Зменшення початкового значення параметра далекого порядку сприяє підвищенню цієї швидкости і (як і очікувалося) ніяким чином не впливає на його рівноважне значення: воно однакове для всіх початкових значень параметра далекого порядку за фіксованої температури, не близької до точки фазового перетворення лад–безлад (рис. 4.12).

Результати кінетичного моделю (рис. 4.11, 4.12) підтверджуються результатами статистично-термодинамічного моделю (рис. 4.13). Обидва моделі (рис. 4.14) дають однакові точки фазового перетворення лад–безлад і однакові рівноважні значення параметра далекого порядку (за інших рівних умов).

Застосовані моделі показують, як можна одержати характеристики «макродифузії» з «мікродифузійних» характеристик, використовуючи незалежні дані про кінетику близького й далекого порядків в пермалоях з фіксованим об'ємом.

X. В загальному випадку вплив тиску на атомовий порядок в твердому розчині визначається об'ємом розупорядкування — ріжницею

об'ємів невпорядкованого й упорядкованого зразків. Якщо енергія і ентропія розупорядкування не залежать від тиску, то вони також не залежать від об'єму розупорядкування. І навпаки, енергія й ентропія розупорядкування мають змінюватися при зміні тиску, якщо об'єм розупорядкування є залежним від тиску.

XI. Зовнішній тиск в статистично-термодинамічнім моделю далекого впорядкування за типом $L1_2$ враховано в двох випадках: коли залежність об'єму стопу від параметра далекого порядку й складу слабка (тобто коли нею можна нехтувати) та суттєва (тобто коли нею не можна нехтувати).

В першому моделю (коли залежності об'єму стопу від параметра порядку й складу слабкі) тиск *не впливає* на величину стрибка рівноважного параметра далекого порядку в точці фазового перетворення типу лад–безлад (рис. 6.1, 6.2). Тиск лише *зміщує* температуру цього фазового перетворення в бік більших або менших значень, в залежності від знаків параметрів, що входять до моделю. Якщо знаки цих параметрів однакові, то залежності від тиску температури (Курнакова) фазового перетворення лад–безлад і параметра далекого порядку *монотонні* (рис. 6.2 і 6.4, *а*, *б*), а якщо різні, то — *немонотонні* (рис. 6.2 і 6.4, *в*, *г*), тобто можлива поява *двох* точок фазового перетворення лад–безлад.

В другому моделю (коли залежності об'єму стопу від параметра порядку й складу суттєві) рівнання рівноваги стає більш складним. Тиск і температура, за яких відбувається фазове перетворення лад–безлад, пов'язані зі стрибком параметра далекого порядку двома рівняннями рівноваги. Значення кожної з цих трьох величин однозначно визначає значення двох інших. При цьому стрибок параметра далекого порядку в точці переходу лад–безлад не є сталим: він може як *збільшуватися*, так і *зменшуватися* (рис. 6.5, 6.6), в залежності від знаків параметрів, що входять до моделю.

В рамках обох моделів тиск може «сприяти» атомовому впорядкуванню й «протидіяти» йому, тобто «послаблювати» його (рис. 6.7, 6.8), а залежність температури фазового перетворення лад–безлад від тиску є лінійною за низьких тисків і нелінійною за високих.

XII. Статистико-термодинамічний модель для атомового далекого порядку типу $D0_{19}$ в стопі під зовнішнім гідростатичним тиском побудовано для випадку, коли залежності об'єму стопу від параметра порядку й складу слабкі (тобто коли ними можна нехтувати). Всі теоретичні висновки, встановлені в такому ж випадку для далекого порядку $L1_2$-типу й наведені вище, справедливі й в моделю для порядку $D0_{19}$-типу. Вони підтверджуються також експериментальними результатами [330] (рис. 7.4).

XIII. Серед наведених моделів атомового впорядкування за типами $L1_2$ і $D0_{19}$, можливо, найбільш реалістичним (зокрема, для екстремальних умов надвисоких тисків і температур в ядрі Землі) є мо-

дель, який відповідає випадку (*а*), коли тиск «підсилює» впорядкування (тобто сприяє підвищенню температури впорядкування), а стрибок (рівноважного) параметра далекого порядку або сталий (як у моделю для стопу зі слабкими залежностями об'єму стопу від параметра порядку й складу), або монотонно підвищується до певного граничного значення (як у моделю для стопу з суттєвими залежностями об'єму стопу від параметра порядку й складу).

XIV. Моделі кінетики далекого атомового порядку $L1_2$- і $D0_{19}$-типу в стопах під тиском побудовано (як і у відсутності тиску) із застосуванням мікроскопічного дифузійного рівнання Онсаґерового типу та припущення про те, що за швидкістю магнетне впорядкування набагато переважає атомове впорядкування.

Чисельним розв'язуванням диференційного кінетичного рівнання за різних значень (зведених) тисків і температур одержано криві кінетики релаксації параметра далекого порядку (рис. 8.1, 8.2, 9.1). Вони підтвердили висновки, одержані з рівноважних кривих (на рис. 6.1–6.4).

Тиск може змінювати знак швидкости зміни параметра далекого порядку (рис. 8.1, *б*, *г*; рис. 8.2, *а*, *в*). Тобто в тих випадках, коли за нульового (атмосферного) тиску система впорядковується (рис. 8.1, *б*, *г*), прикладання тиску призводить до її розупорядкування або, навпаки, в тих випадках, коли за нульового (атмосферного) тиску система розупорядковується (рис. 8.2, *а*, *в*), прикладання тиску спричинює її впорядкування. Це пояснюється зміною температури фазового перетворення лад–безлад під дією (прикладеного) тиску (рис. 6.3, 6.4).

Оскільки підвищення температури завжди «протидіє» впорядкуванню, а тиск може як «протидіяти», так і «сприяти» йому, то тиск і температура можуть однаково й по-різному впливати на процес впорядкування в стопі. За певних знаків параметрів, що входять до моделю, підвищення температури і/або тиску можуть однаково «впливати» на атомове впорядкування, «протидіючи» йому. А за інших знаків параметрів, що входять до моделю, підвищення температури може «компенсуватися» підвищенням тиску таким чином, що рівноважний параметр далекого порядку буде не лише ненульовим, а й взагалі не понизиться (рис. 8.1, 8.2). В цім випадку температура й тиск є «конкуруючими» («взаємнопротидіючими») факторами.

За високих p–T (рис. 9.1) зменшується час релаксації параметра далекого порядку до свого рівноважного значення (за умови сталих значень кінетичних коефіцієнтів Онсаґерового типу), яке теж зменшується; також змінюється профіль кінетичних кривих: вихід на рівновагу стає більш «різким» (рис. 9.1, *а*, *г*).

Принциповою відмінністю наведених в даній роботі статистично-термодинамічного й кінетичного моделів атомового впорядкування $L1_2$- і $D0_{19}$-типу в стопах під тиском від моделів в роботах [2, 302–

310, 332, 333] є те, що в тих попередніх моделях автори враховували міжатомову взаємодію максимум у перших двох координаційних сферах, а в моделях у даній роботі береться до уваги взаємодія атомів в усіх координаційних сферах (завдяки переходу до опису в оберненім просторі).

XV. Тиск може змінювати рід фазового перетворення. Поява структур типу Cu_3Au, Au_3Cu ($L1_2$) відбувається завжди за механізмом фазового перетворення першого роду; проте, поява структури типу CuAuI може відбуватися як фазове перетворення як першого, так і другого роду [2, 303].

Ступінь тетрагональности структури типу CuAuI ($L1_0$) змінюється при впорядкуванні та зі зміною тиску. Причому, можливе як збільшення, так і зменшення ступеня тетрагональности, залежно від знаків параметрів, що входять до моделю [2, 303].

Цікавою є ситуація з впливом тиску на впорядкування типу CuPt ($L1_1$). Окрім результатів, аналогічних до тих, що були одержані для структур типів $L1_2$ і $L1_0$ (зміна тиском роду фазового перетворення, вплив тиску на параметер далекого порядку й температуру фазового перетворення типу лад–безлад T_K, зміна вигляду кривої концентраційної залежности $T_K(c)$ і зміщення її максимуму зі зміною тиску та ін.), теорія призводить й до деяких специфічних для даної структури ($L1_1$) результатів. Зокрема, в стопах з різними значеннями констант, що входять до моделю [2, 305], тиск може як збільшити, так і зменшити ступінь ромбоедричности кристалічної ґратниці стопу типу CuPt. Крім того, зі зміною тиску може змінюватися характер впорядкування [2, 305]: можлива суттєва зміна симетрії кристалічної ґратниці, пов'язана з переходом від тетрагональної до ромбоедричної структури [2, 305].

XVI. Проаналізувавши деякі відомі з літератури експериментальні результати щодо розпаду інварних Fe–Ni-стопів, зазначимо можливість застосування різних теоретичних метод (наближень) для пояснення (кінетики) розпаду й різних суперечливих характеристик процесу. Але будь-який теоретичний модель має базуватися на очевидних положеннях [341], що наводяться далі. По-перше, є очевидним розпад (неоднорідна будова) інварних стопів Fe–Ni й існування вузької области незмішуваности в околі інварної концентрації. По-друге, неоднорідна структура стопу змінюється з часом відпалу, а для кількісної аналізи кінетики в рамках експоненційного моделю слід розглядати два або навіть три канали процесу зі своїми часами релаксації. По-третє, необхідно враховувати вплив магнетизму на процес розпаду в інварних стопах (тим паче, що обидва компоненти, — Fe і Ni, — є магнетними). І, по-четверте, визначальним (для подальшої еволюції) може виявитися стан структури вже на ранній стадії відпалювання.

Отже, узагальнюючи вищенаведені висновки, можна ствер-

джувати наступне.

- Наявні експериментальні дані, які вказують на щільнопаковану (ГЩП- і ГЦК-) структуру Fe–Ni-стопів в широкій області фазової діяграми тиск–температура або на ОЦК-структуру в певних її ділянках за надвисоких тисків і температур (екстремальних умов ядра Землі), могли б підтвердити (чи спростувати) поки що відсутні відповідні теоретичні розрахунки з (обов'язковим) урахуванням магнетної й «електрохемічної» міжатомових взаємодій через їх взаємочин.
- Вплив тиску на міжатомові (магнетні й «електрохемічні») взаємодії в стопі проявляється на його *магнетних* властивостях (температурі Кюрі, фазовому перетворенні феромагнетик–антиферомагнетик, інварному ефекті) та *структурних* властивостях («сприянні» або «послабленні» впорядкуванню, появі двох точок фазового перетворення лад–безлад, зміні роду фазового перетворення, симетрії кристалічної ґратниці, пов'язаній з переходом від однієї структури до іншої).
- В розвиненім кінетичнім моделю атомового *впорядкування* початкове значення параметра далекого порядку впливає на його кінцеве (рівноважне) значення лише поблизу (в околі) точки фазового перетворення лад–безлад. Стан структури вже на ранніх (початкових) стадіях релаксації може також виявитися визначальним для пояснення експериментальних результатів щодо *розпаду* інварних Fe–Ni-стопів й суперечливих характеристик цього процесу.

ПОДЯКИ

Роботу виконано в рамках науково-дослідницьких проєктів, які підтримано Реінтеґраційним ґрантом НАТО (NATO RIG 981326), стипендією Всесвітньої федерації вчених (WFS) за напрямом «Ґльобальний моніторинг Планети» для молодих науковців та ґрантом НАН України для молодих вчених (договори №№ 4Г/30.07, 4Г/30.08), за що й висловлюється вдячність. Автори дякують чл.-кор. НАН України В. Б. Молодкіну та д-ру фіз.-мат. наук В. М. Надутову (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України), канд. фіз.-мат. наук С. М. Бокочу (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) за плідну співпрацю та коментарі стосовно матеріялів даного огляду, дякують д-ру L. S. Dubrovinsky та д-ру G. Steinle-Neumann (Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Germany) за ознайомлення з їхніми дослідженнями, обговорення результатів цієї роботи, корисні рекомендації та надану можливість виконання досліджень у Bayerisches Geoinstitut. Перший автор також сердечно дякує своїй родині, особливо батькам (Михайлу Івановичу і Катерині Василівні Радченкам) за терпіння, очікування та всіляку підтримку.

ДОДАТОК А. НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ НАДСТРУКТУР ТИПУ $L1_2$ АБО $L1_0$ ТА $D0_{19}$

За низьких температур, коли внесок ентропії у термодинаміку малий, стабільність надструктур визначається мінімізацією внутрішньої енергії. Суттєвим для стабільности надструктур, які утворюються з однієї ґратниці, є залежність енергії «змішання» («впорядкування») від відстані,

$$w(\mathbf{R},\mathbf{R}') = W^{AA}(\mathbf{R},\mathbf{R}') + W^{BB}(\mathbf{R},\mathbf{R}') - 2W^{AB}(\mathbf{R},\mathbf{R}'),$$

де $W^{AA}(\mathbf{R},\mathbf{R}')$, $W^{BB}(\mathbf{R},\mathbf{R}')$ і $W^{AB}(\mathbf{R},\mathbf{R}')$ — енергії взаємодії пар атомів A–A, B–B і A–B, що знаходяться у вузлах, розділених відстанню $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ (поряд з внеском в цю енергію багаточастинкових взаємодій [16, 17]).

Розглянемо умови стабільности надструктур на основі простої ґратниці Браве (умови стабільности надструктур на основі складної ґратниці Ізінґа одержуються аналогічно) в рамках наближення парної взаємодії. Конфіґураційна внутрішня енергія бінарного стопу (в перерахунку на один атом) має вид:

$$\Delta U = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} w(\mathbf{R}-\mathbf{R}')P(\mathbf{R})P(\mathbf{R}')\,.$$

Представляючи функцію атомового розподілу у вигляді суперпозиції статичних концентраційних хвиль (див. вираз (7.1.4) і позначення в ньому),

$$P(\mathbf{R}) = c + \sum_s \sum_{\sigma=1}^{2} \eta_{s\sigma} \sum_{j_s} \gamma_{s\sigma}(j_s) \upsilon_\sigma(\mathbf{k}_{j_s}) \exp(i\mathbf{k}_{j_s}\cdot\mathbf{R})\,,$$

і підставляючи її у вираз для ΔU, одержуємо [16, 17]:

$$\Delta U = \frac{1}{2}\left[\tilde{w}(\mathbf{0})c^2 + \sum_s \eta_s^2 A(\mathbf{k}_s)\tilde{w}(\mathbf{k})\right],$$

де $A(\mathbf{k}_s)$ — додатній коефіцієнт, який визначається симетрією надструктури. В останньому виразі підсумовування виконується по зірках хвильових векторів першої Бріллюенової зони.

З урахуванням вигляду функцій розподілу $P(\mathbf{R})$ (див. вирази (4.1.4), (4.1.5)) конфіґураційну внутрішню енергію зручно записати як розклад за координаційними сферами (у вигляді квадратичної форми за параметрами далекого порядку) [16, 17]:

$$\Delta U = \frac{1}{2}\tilde{w}(\mathbf{0})c^2 + \sum_{Z,s} \eta_s^2 a_{Zs} w_Z\,,$$

де w_Z — енергія «змішання» («впорядкування») на Z-ій координаційній сфері, а

$$a_{Zs} = \sum_{j_s} |A(\mathbf{k}_{j_s})|^2 \exp(-i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R}_Z).$$

Таким чином, внутрішня енергія стопу є функціоналом на класі функцій розподілу атомів по вузлах ґратниці. Якщо нехтувати можливістю утворення механічної суміші чистих компонен-

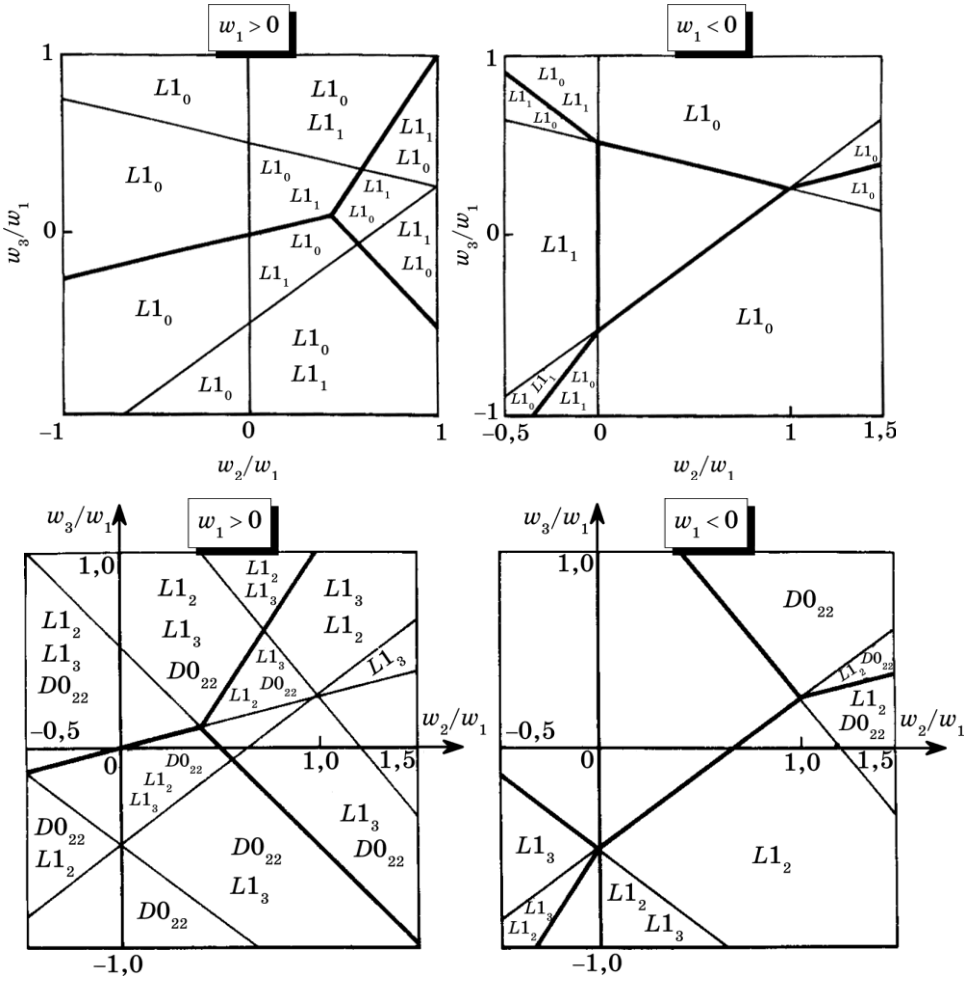


Рис. А1. Області значень параметрів міжатомових взаємодій (w_2/w_1 і w_3/w_1), що «забезпечують» низькотемпературну (при $T \approx 0$ К) стабільність надструктур типу (ГЦК) $L1_0$ (зверху) і $L1_2$ (знизу) для додатньої (ліворуч) і від'ємної (праворуч) енергії «змішання» в першій координаційній сфері [16, 17]. Жирні лінії обмежують області стабільности, а тонкі — метастабільности.

тів і/або різних надструктур, то за низьких температур стабільною буде фаза з найменшою (порівняно з іншими фазами того ж складу) внутрішньою енергією (тобто проблема стабільности фази зводиться до знаходження мінімуму її конфіґураційної внутрішньої енергії). Функція розподілу атомів, котра реалізує мінімум конфіґураційної внутрішньої енергії в деякій області зміни її параметрів (а ними є енергії «змішання» на різних координаційних сферах за нульової температури, коли всі параметри далекого порядку дорівнюють одиниці), описує стабільну структуру за певних значень енергії «змішання». Тому необхідною умовою існування деякої впорядкованої фази f є [16, 17]:

$$\sum_{Z,s} a_{Zs}^{f} w_Z \le 0,$$

де знак «менше» відноситься до области стабільности або метастабільности, а знак «рівности» визначає границю розпаду. Достатні умови стабільности мають вигляд [16, 17]:

$$\sum_{Z,s} a_{Zs}^{f} w_Z \le \begin{cases} \sum\limits_{Z,s} a_{Zs}^{f_1} w_Z, \\ \ldots, \\ \sum\limits_{Z,s} a_{Zs}^{f_n} w_Z, \end{cases}$$

де f_1, f_2, ..., f_n — всі можливі фази даної стехіометрії.

Оскільки конфіґураційна енергія є лінійною формою значень

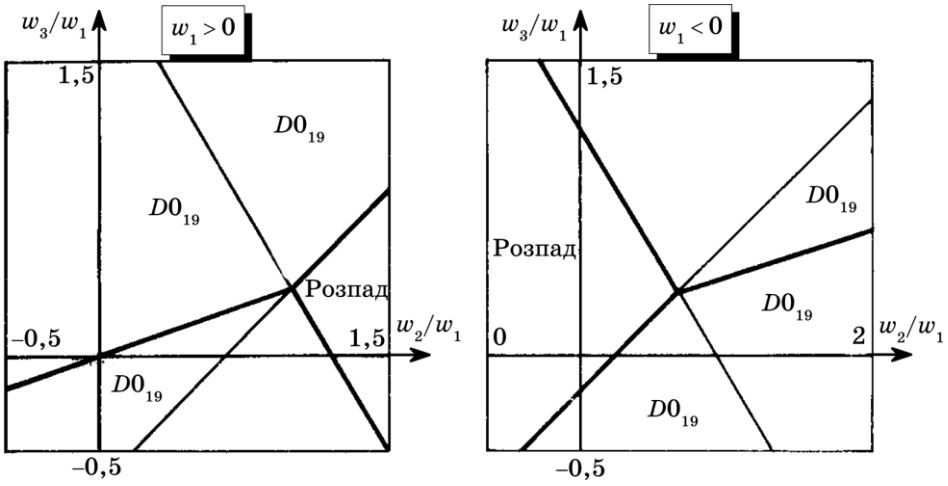


Рис. А2. Те ж саме, що й на попередньому рисунку, але для надструктури типу (ГЩП) $D0_{19}$ [16, 17].

енергій «змішання» на різних координаційних сферах, то рівнання міжфазних f–f_α-границь є таким [16, 17]:

$$\sum_Z d_Z^{(f-f_\alpha)} w_Z = 0\,,$$

де $d_Z^{(f-f_\alpha)} = \sum_s \left(a_{Zs}^f - a_{Zs}^{f_\alpha} \right)$.

В роботах [16, 17] саме з умови мінімуму конфіґураційної вну-

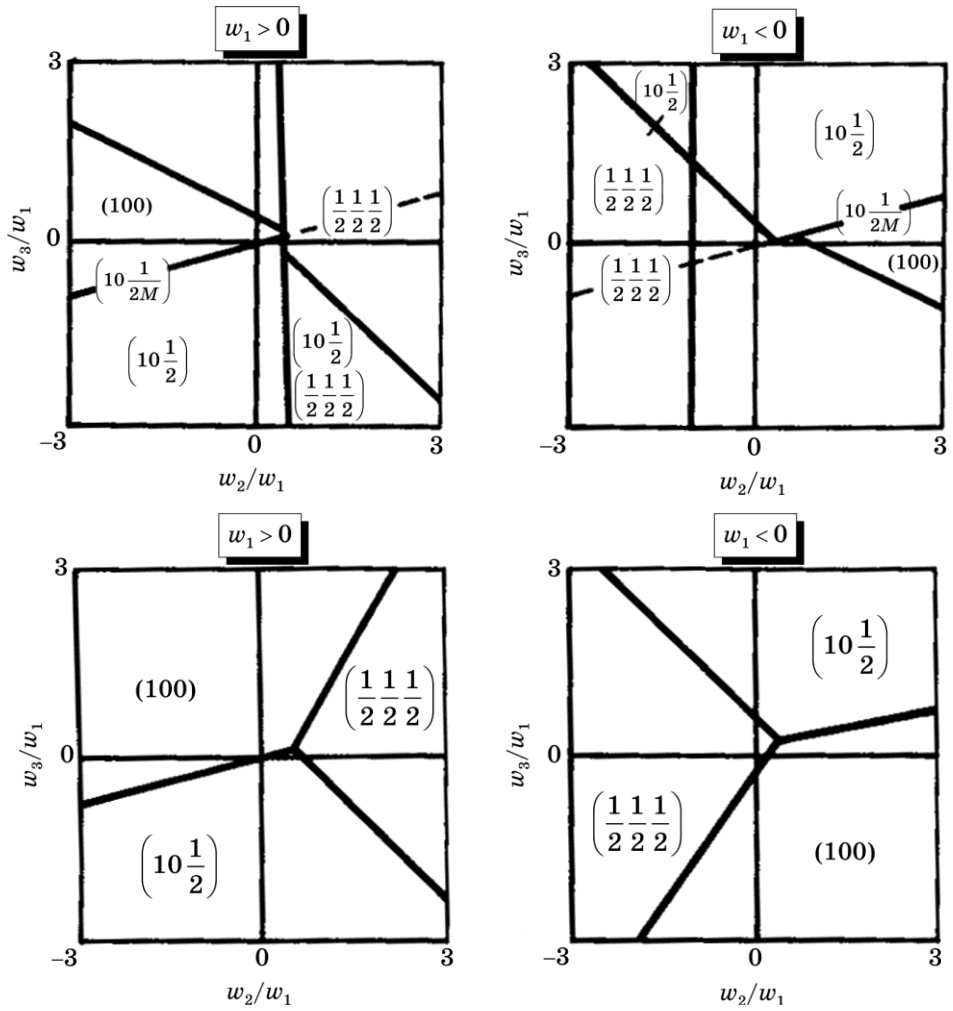


Рис. А3. Області значень параметрів міжатомових взаємодій (w_2/w_1 і w_3/w_1), що «забезпечують» реалізацію мінімумів (зверху) і найменшого значення (знизу) Фур'є-компоненти $\tilde{w}(\mathbf{k})$ енергій «змішання» [16, 17].

трішньої енергії було знайдено області стабільности впорядкованих розподілів атомів заміщення у вузлах ГЦК- і ГЩП-ґратниць, що відповідають надструктурам типу $L1_0$, $L1_2$, $D0_{19}$ та деяким іншим надструктурам ($L1_1$, $L1_3$, $D0_{22}$) зі складами AB і AB_3, в околі нульової температури, коли всі параметри далекого порядку прямують до одиниці (рис. А1 і А2); на рис. А3 зображено розраховані чисельно в [16, 17] області реалізації мінімумів і найменшого значення Фур'є-компоненти $\tilde{w}(\mathbf{k})$ енергії «змішання».

Для зручности геометричного представлення діяграм стабільности фаз (областей реалізації мінімумів і найменшого значення $\tilde{w}(\mathbf{k})$ на рис. А1–А3) автори [16, 17] обмежилися трьома координаційними сферами і в якости енергетичних параметрів міжатомових взаємодій вибрали відношення енергій «змішання» («впорядкування») в різних координаційних сферах: w_2/w_1 і w_3/w_1.

Зазначимо, що автори [16, 17] вказують на неадекватність критерію стабільности надструктур, розглянутого в роботах [13, 272]. Порівнюючи чисельно розраховані й представлені на рис. А3 області реалізації мінімумів і найменшого значення Фур'є-компонент енергій «змішання» з областями стабільности ГЦК-фаз на рис. А1, автори [16, 17] показали, що Фур'є-образ енергії «змішання» не може мати мінімум у всіх точках оберненого простору, що відповідають положенням надструктурних векторів, а наведений в [13, 272] критерій стабільности надструктур не є ані необхідним, ані достатнім [16, 17].

ДОДАТОК Б. ВИРАЗИ ДЛЯ МАГНЕТНОЇ ЕНТРОПІЇ

З правил квантування для спінового оператора $\hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{R})$ у випадку $s_\alpha = m$ випливає, що у кожному з N^α вузлів $\{\mathbf{R}\}$, в яких розташовані атоми α, проєкція спіну $s_\alpha^z(\mathbf{R})$ на виділений напрямок (Oz) може набувати одне з $2m+1$ власних значень z-компоненти зазначеного оператора: $-m$, $-m+1$, ..., $m-1$, m.

Згідно з загальним означенням ентропії

$$S_{\text{magn}}^\alpha = k_B \ln \Gamma_{\text{magn}}^\alpha , \qquad \text{(Б.1)}$$

де $\Gamma_{\text{magn}}^\alpha$ — статистична вага, тобто число способів реалізації, такого просторового розподілу N^α невзаємодіючих атомових спінів, розташованих на N^α вузлах ґратниці, при якому повна намагнетованість α-ої підсистеми при температурі T є фіксованою величиною — $g\mu_B N^\alpha s_\alpha \sigma_\alpha(T)$ (g — фактор Лянде спектроскопічного розщеплення, $g \approx 2$; μ_B — Борів магнетон). За означенням величина

$$\Gamma_{\text{magn}}^\alpha = \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{R}_1)=-m}^{m} \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{R}_2)=-m}^{m} \cdots \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{R}_{N^\alpha-1})=-m}^{m} \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{R}_{N^\alpha})=-m}^{m} \delta\left(\sum_{\mathbf{r}\in\{\mathbf{R}\}_\alpha} s_\alpha^z(\mathbf{r}) - N^\alpha s_\alpha \sigma_\alpha(T) \right), \qquad \text{(Б.2)}$$

де $\delta(x)$ — дельта-символ, причому,

$$\delta(x) = \begin{cases} 1, \text{ якщо } x = 0; \\ 0, \text{ якщо } x \neq 0. \end{cases}$$

Величина $\sum\limits_{\mathbf{r}\in\{\mathbf{R}\}_\alpha} s_\alpha^z(\mathbf{r})$ є сумою всіх проєкцій спінів на напрямок намагнетованости, повне значення якої є пропорційним добутку $N^\alpha s_\alpha \sigma_\alpha(T)$. Кожна ж сума

$$\sum_{s_\alpha^z(\mathbf{R})=-m}^{m} \ldots$$

складається з $2m+1$ доданків, що відповідають $s_\alpha^z(\mathbf{R}) = -m, -m+1, \ldots, m-1, m$.

Використовуючи інтеґральне представлення дельта-символу, перепишемо вираз (Б.2) у такому вигляді:

$$\Gamma_{\text{magn}}^\alpha = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\pi}^{+\pi} d\theta \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{R}_1)=-m}^{m} \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{R}_2)=-m}^{m} \ldots \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{R}_{N^\alpha-1})=-m}^{m} \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{R}_{N^\alpha})=-m}^{m} e^{i\theta\left(\sum\limits_{\mathbf{r}\in\{\mathbf{R}\}_\alpha} s_\alpha^z(\mathbf{r}) - N^\alpha s_\alpha \sigma_\alpha(T)\right)} =$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\pi}^{+\pi} d\theta \prod_{\mathbf{r}\in\{\mathbf{R}\}_\alpha} \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{r})=-m}^{m} e^{i\theta\left(s_\alpha^z(\mathbf{r}) - s_\alpha\sigma_\alpha(T)\right)} = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\pi}^{+\pi} e^{N^\alpha \psi_\alpha(\theta)} d\theta. \qquad \text{(Б.3)}$$

При одержанні (Б.3) також використано ту обставину, що

$$\sum_{s_\alpha^z(\mathbf{r})=-m}^{m} e^{i\theta\left(s_\alpha^z(\mathbf{r}) - s_\alpha\sigma_\alpha(T)\right)} = e^{-i\theta s_\alpha \sigma_\alpha(T)} \sum_{s_\alpha^z(\mathbf{r})=-m}^{m} e^{i\theta s_\alpha^z(\mathbf{r})} =$$

$$= e^{-i\theta s_\alpha\sigma_\alpha(T)} \begin{cases} 1 + 2\cos(\theta) + \ldots + 2\cos(m\theta) \ \forall m \in \mathbf{N}, \\ 2\cos\left(\dfrac{\theta}{2}\right) + \ldots + 2\cos(m\theta) \ \forall \left(m + \dfrac{1}{2}\right) \in \mathbf{N}. \end{cases}$$

($\mathbf{N}$ — множина натуральних чисел); таким чином,

$$\sum_{s_\alpha^z(\mathbf{r})=-m}^{m} e^{i\theta\left(s_\alpha^z(\mathbf{r}) - s_\alpha\sigma_\alpha(T)\right)} =$$

$$= e^{-i\theta s_\alpha\sigma_\alpha(T)} \begin{cases} -1 + 2\sin^{-1}\left(\dfrac{\theta}{2}\right)\sin\left((m+1)\dfrac{\theta}{2}\right)\cos\left(m\dfrac{\theta}{2}\right) \ \forall m \in \mathbf{N}, \\ -2 + 2\sin^{-1}\left(\dfrac{\theta}{4}\right)\sin\left((2m+1)\dfrac{\theta}{4}\right)\cos\left(m\dfrac{\theta}{2}\right) \ \forall \left(m + \dfrac{1}{2}\right) \in \mathbf{N}. \end{cases}$$

Величина $\psi_\alpha(\theta)$ у виразі (Б.3) дорівнює:

$$\psi_\alpha(\theta) = -i\theta s_\alpha \sigma_\alpha(T) +$$

$$+\begin{cases} \ln\left(-1+2\sin^{-1}\left(\dfrac{\theta}{2}\right)\sin\left((m+1)\dfrac{\theta}{2}\right)\cos\left(m\dfrac{\theta}{2}\right)\right) & \forall m \in \mathbf{N}, \\ \ln\left(-2+2\sin^{-1}\left(\dfrac{\theta}{4}\right)\sin\left((2m+1)\dfrac{\theta}{4}\right)\cos\left(m\dfrac{\theta}{2}\right)\right) & \forall\left(m+\dfrac{1}{2}\right) \in \mathbf{N}. \end{cases}$$

Оскільки функція $\psi_\alpha(\theta)$ є аналітичною, і інтеґрал у правій частині (Б.3) можна обчислити за методою перевалу з асимптотичною точністю за $1/N^\alpha$ (коли $N^\alpha >> 1$), тобто

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} e^{N^\alpha \psi_\alpha(\theta)} d\theta \approx e^{N^\alpha \psi_\alpha(\theta_0)},$$

де θ_0 — точка перевалу, яку можна визначити з умови екстремуму: $\{d\psi_\alpha(\theta)/d\theta\}|_{\theta=\theta_0} = 0$. Таким чином, $S^\alpha_{\text{magn}} \approx k_B N^\alpha \psi_\alpha(\theta_0)$.

Так, для магнетної ентропії системи спінів $s_\alpha = 1/2$, 1, 3/2 або 2 (і лише для них) відомі *явні* аналітичні вирази (через рівноважні значення σ_α), яких було одержано систематичним чином за методою перевалу С. В. Семеновською і Г. Інденом ще у [13, 186, 88, 89]:

$$S^{1/2}_{\text{magn}} = -\frac{k_B N_{1/2}}{2}\left[(1+\sigma_{1/2})\ln\left(\frac{1+\sigma_{1/2}}{2}\right)+(1-\sigma_{1/2})\ln\left(\frac{1-\sigma_{1/2}}{2}\right)\right];$$

$$S^1_{\text{magn}} = k_B N_1\left[\ln\left(8-6\sigma_1+2\sqrt{4-3\sigma_1^2}\right)-(1+\sigma_1)\ln\left(\sigma_1+\sqrt{4-3\sigma_1^2}\right)-\right.$$

$$\left.-(1-\sigma_1)\ln\left(2(1-\sigma_1)\right)\right];$$

$$S^{3/2}_{\text{magn}} = k_B N_{3/2}\left[\ln\left(Z^{-3/2}+Z^{-1/2}+Z^{1/2}+Z^{3/2}\right)-\zeta\ln Z\right],$$

де $Z = \dfrac{1}{3(3-2\zeta)}\left[2\zeta-1+\sqrt[3]{2}\left(\sqrt[3]{G+H}+\sqrt[3]{G-H}\right)\right]$,

$$G = 4+(3-2\zeta)(57-20\zeta^2), \quad H = 3\sqrt{3}(3-2\zeta)\sqrt{(4\zeta^2-11)^2+4}$$

і $\zeta = \sigma_{3/2}3/2$;

$$S^2_{\text{magn}} = k_B N_2\left[\ln(Z^{-2}+Z^{-1}+1+Z+Z^2)-\zeta\ln Z\right],$$

де

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{\left(U^2+V^2-UV+P(U+V+P)\right)}-\frac{U+V}{2}-P}+$$

$$+\frac{1}{2}\sqrt{U+V-P}-\frac{1}{4}\frac{\zeta-1}{\zeta-2},$$

$$U=\frac{\sqrt[3]{5/2}}{3(2-\zeta)}\sqrt[3]{\zeta(5\zeta^2-27)+3\sqrt{3H}},$$

$$V=\frac{\sqrt[3]{5/2}}{3(2-\zeta)}\sqrt[3]{\zeta(5\zeta^2-27)-3\sqrt{3H}},$$

$$H=-5\zeta^6+70\zeta^4-333\zeta^2+540,$$

$$P=\frac{5\zeta^2-10\zeta-3}{12(\zeta-2)^2},$$

а відповідне $\zeta=2\sigma_2$.

ДОДАТОК В. ВПЛИВ ТИСКУ НА КОРЕЛЯЦІЙНІ ЕФЕКТИ В СТОПАХ, ЩО ВПОРЯДКОВУЮТЬСЯ

В розглянутих вище розрахунках не враховувалися кореляційні ефекти в стопах. Відомо, однак, що при дослідженні деяких особливостей впорядкування стопів [7] врахування кореляції має суттєве значення. Так, наприклад, врахування кореляції дозволило одержати вірний рід фазового перетворення для стопу CuAu [2, 303]. При визначенні виду діяграм стану стопів, що впорядковуються, тобто виду кривих $T_K(c)$, врахування кореляції призвело до стиснення цих кривих в напрямку до середньої частини діяграми, тобто до неможливости впорядкування стопів з малою концентрацією компонентів. Значний вплив кореляція чинить на величину стрибка $\Delta\eta$ параметра далекого порядку при фазових перетвореннях першого роду, покращуючи якісне узгодження теорії з експериментом [2].

Певна річ, врахування кореляції необхідне при дослідженні близького порядку (особливо в неупорядкованому стані стопу, де дорівнюють нулю параметри далекого порядку, а близький порядок визначається лише кореляцією). З іншого боку, ряд особливостей процесів упорядкування стопів може бути зрозумілим і без врахування кореляції, причому, одержано якісно непогане узгодження з експериментальними даними.

Для з'ясування ролі кореляції при дослідженні впливу тиску на впорядкування стопів можна скористатися квазихемічною методою, як це було зроблено для стопів з ОЦК-ґратницею типу β-лятуні [373] (див. також [2]). Кореляцію в стопі можна характеризувати параметром кореляції [2, 373]

$$\varepsilon=P_{AB}^{(12)}-P_A^{(1)}P_B^{(2)}, \qquad \text{(B.1)}$$

де $P_{AB}^{(12)}$ — ймовірність того, що у вузлі першого типу знаходиться атом сорту A, а у вузлі другого типу — атом сорту B; $P_A^{(1)}$ і $P_B^{(2)}$ — апріорні ймовірності заміщення вузлів першого й другого типів атомами сортів A і B відповідно. Вибираючи в якості квазимолекуль пари найближчих атомів, можна скористатися відомим виразом для вільної енергії F стопу в квазихемічнім наближенні теорії впорядкування. Записуючи відстань r_1 між найближчими атомами стопу даного складу у вигляді $r_1 = r_1(0) - \Delta r_1$, де Δr_1 — зміна r_1, спричинена впорядкуванням і тиском, можна виразити, як це робилося вище, енергії парної взаємодії і об'єм стопу V через Δr_1 та одержати вираз для Ґіббсового термодинамічного потенціялу $\Delta G = \Delta F + pV$.

Умовами рівноваги в стопі будуть наступні рівнання [2, 373]:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta r_1} = 0, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial \varepsilon} = 0. \qquad \text{(В.2)}$$

Перше з них дає залежність найближчої відстані між атомами r_1 від параметра далекого порядку η, параметра кореляції ε і тиску p. Інші два рівнання визначають рівноважні значення η і ε за даних T і p, причому для будь-яких скінченних T існує розв'язок $\eta \equiv 0$, $\varepsilon \neq 0$. При зниженні температури (нижче T_K) з'являється другий розв'язок цих рівнань з $\eta \neq 0$. При $T < T_K$ він відповідає мінімуму G, тоді як перший розв'язок ($\eta \equiv 0$) — максимуму і не реалізується, як і в теорії, де не враховується кореляція й тиск [2, 373].

Досліджуючи рівнання (В.2), можна зробити ряд висновків. Таке дослідження провадилося в роботі [373] для ОЦК-ґратниці типу β-лятуні. Більшість з одержаних в [373] висновків аналогічні висновкам, що одержані в моделях, побудованих без врахування кореляції [303, 313]. Це показує, що основні особливості впливу тиску на впорядкування стопів можуть бути одержані вже в такому спрощеному моделю. Важливими результатами в [373] є стиснення діяграми стану, тобто кривої $T_K(c)$ до прямої $c = 1/2$ (а для ГЦК-стопів $L1_2$-типу і ГЩП-стопів $D0_{19}$-типу, напевне, до прямої $c = 1/4$) і поява стрибка параметра кореляції $\Delta\varepsilon$ в точці фазового перетворення лад–безлад першого роду (коли параметри моделю й тиск такі, що це перетворення є переходом першого роду) [2, 373]. Величина цього стрибка, як і стрибка параметра далекого порядку $\Delta\eta$, виявляється залежною від тиску [2, 373].

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. В. Старенченко, Э. В. Козлов, В. А. Старенченко, *Закономерности термического фазового перехода порядок–беспорядок в сплавах со сверхструктурами $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$, $D1_a$* (Томск: НТЛ: 2007).

2. А. А. Смирнов, Упорядочение сплавов при высоких давлениях, *Металлы, электроны, решётка* (Киев: Наукова думка: 1975), сс. 28–47.
3. Ф. Ч. Никс, В. Шокли, Превращения в сплавах, *УФН*, **20**, № 3: 344–409 (1938).
4. Ф. Ч. Никс, В. Шокли, Превращения в сплавах, *УФН*, **20**, № 4: 536–586 (1938).
5. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов* (Москва: Физматгиз: 1958).
6. Т. Муто, Ю. Такаги, *Теория явлений упорядочения в сплавах* (Москва: Иностр. лит.: 1959).
7. А. А. Смирнов, *Молекулярно-кинетическая теория металлов* (Москва: Наука: 1966).
8. А. А. Смирнов, *Обобщенная теория упорядочения сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
9. А. А. Смирнов, *Теория вакансий в металлах и сплавах и ее применение к сплавам вычитания* (Киев: Наукова думка: 1993).
10. А. Гинье, *Неоднородные металлические твердые растворы* (Москва: ИЛ: 1962).
11. В. Кестер, Ближнее упорядочение и ближнее расслоение в твердых растворах, *Тонкая структура твердых растворов* (Москва: Металлургия: 1968), сс. 196–220.
12. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, *Ближний порядок в твердых растворах* (Москва: Наука: 1977).
13. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
14. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons Inc.: 1983).
15. Ю. А. Скаков, А. М. Глезер, Упорядочение и внутрифазовые превращения, *Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка* (Москва: ВИНИТИ: 1975), сс. 5–72.
16. Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов, *Упорядоченные фазы в металлических системах* (Москва: Наука: 1989).
17. Э. В. Козлов, В. М. Дементьев, Н. М. Кормин, Д. М. Штерн, *Структуры и стабильность упорядоченных фаз* (Томск: Изд-во Томского университета: 1994).
18. F. Reynaud, Order–Disorder Transition in Substitutional Solid Solution, *Phys. Stat. Sol. A*, **72**: 11–60 (1982).
19. L. E. Tanner and H. J. Leamy, The Microstructure of Order–Disorder Transitions, *Order–Disorder Transformation in Alloys* (Ed. H. Warlimont) (Berlin: 1974), pp. 180–239.
20. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения* (Свердловск: УНЦ АН СССР: 1987).
21. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях* (Москва: Наука: 1988).
22. А. И. Потекаев, И. И. Наумов, В. В. Кулагина В. Н. Удодов, О.И. Великохатный, С. В. Еремеев, *Естественные длиннопериодические наноструктуры* (Томск: НТЛ: 2002).
23. А. А. Бондар, В. М. Великанова, В. М. Даниленко и др., *Стабильность фаз*

и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов (Киев: Наукова думка: 1991).
24. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
25. В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, Прямі й непрямі методи аналізу міжатомної взаємодії та кінетики релаксації близького порядку в щільно впакованих твердих розчинах заміщення (втілення), *Успехи физики металлов*, **3**, № 2: 111–236 (2002).
26. V. G. Vaks, Kinetics of Phase Separation and Ordering in Alloys, *Physics Reports*, **391**, Nos. 3–6: 157–242 (2004).
27. L. Guttman, Order–Disorder Phenomenon in Metals, *Solid State Physics* (Eds. F. Seitz and D. Turnbull) (New York: Academic Press Inc.: 1956), p. 145.
28. S. Ogawa, M. Hirabayashi, D. Watanabe, and H. Iwasaki, *Long-Period Ordered Alloys* (Tokyo: Agne Gijutsu Center Inc.: 1997).
29. O. L. Anderson, The Earth's Core and the Phase Diagram of Iron, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, **306**: 21–35 (1982).
30. L. Vočadlo and D. Dobson, The Earth's Deep Interior: Advances in Theory and Experiment, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, **357**: 3335–3357 (1999).
31. *From Crust to Core. Geomaterials Research at Bayerisches Geoinstitut* (Ed. F. Seifert) (Bayreuth: Druckerei Heinz Neubert Gmbh: 2004).
32. W. F. McDonough, Compositional Model for the Earth's Core, *The Mantle and Core* (Ed. R. Carlson) (Oxford: Elsevier/Pergamon: 2003), pp. 547–568.
33. В. Ф. Анисичкин, Ударно-волновые данные как доказательство присутствия углерода в ядре и нижней мантии Земли, *ФГВ*, **36**, № 4: 108–114 (2000).
34. С. М. Караханов, С. А. Бордзиловский, А. И. Туркин, В. Ф. Анисичкин, Измерение скорости звука в смесях железа с алмазом, *Труды международной конференции 'Shock Waves in Condensed Matter'* (Санкт-Петербург: 2002), сс. 127–129.
35. http://www.sbras.ru/win/sbras/rep/rep2002/t1-2/50/50.htm
36. А. К. Борисова, С. С. Грацианова, С. И. Олевский и др., *Прецизионные сплавы с особыми свойствами теплового расширения и упругости* (Москва: Изд-во Стандартов: 1972).
37. Б. Г. Лифшиц, В. С. Крапоткин, Я. Л. Линецкий, *Физические свойства металлов и сплавов* (Металлургия: Москва: 1980).
38. *Прецизионные сплавы* (Ред. Б. В. Молотилов) (Наука: Москва: 1983).
39. А. И. Захаров, *Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами* (Металлургия: Москва: 1986).
40. Б. В. Молотилов, В. И. Маторин, Принципы конструирования новых функциональных материалов, *Сталь*, № 8: 92–94 (2004).
41. L. Stixrude and J. M. Brown, The Earth's Core, *Mineralogy. Mineralogical Society of America* (Washington, DC: 1998), pp. 261–282.
42. R. J. Hemley and H. K. Mao, *In-Situ* Studies of Iron under Pressure: New Windows on the Earth's Core, *Inter. Geol. Rev.*, **43**: 1–30 (2001).
43. G. Shen, H. K. Mao, R. J. Hemley, T. S. Duffy, and M. L. Rivers, Melting and Crystal Structure of Iron at High Pressures and Temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, **25**: 373–376 (1998).
44. T. Takahashi and W. A. Bassett, A High Pressure Polymorph of Iron, *Science*,

145: 483–486 (1964).
45. Y. Ma, M. Somayazulu, G. Shen, H. Mao, J. Shu, and R. J. Hemley, *In-Situ* X-Ray Diffraction Studies of Iron to Earth-Core Conditions, *Phys. Earth Planet Int.*, **143–144**: 455–467 (2004).
46. D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, and D. Häusermann, The Orthorhombic Structure of Iron: An *In Situ* Study at High Temperature and High Pressure, *Science*, **278**: 831–834 (1997).
47. R. Boehler, Temperature in the Earth's Core From the Melting Point Measurements of Iron at High Static Pressures, *Nature*, **363**: 534–536 (1993).
48. S. K. Saxena, L. S. Dubrovinsky, and P. Häggkvist, X-Ray Evidence for the New Phase of β-Iron at High Temperature and High Pressure, *Geophys. Res. Lett.*, **23**: 2441–2444 (1996).
49. O. L. Anderson and A. Duba, Experimental Melting Curve of Iron Revisited. *J. Geophys. Res.*, **102**: 22659–22669 (1997).
50. W. A. Bassett and M. S. Weathers, Stability of the Body-Centred Cubic Phase of Iron—a Thermodynamic Analysis, *J. Geophys. Res.*, **95**: 21709–21711 (1990).
51. M. Matsui, Molecular Dynamics Study of Iron at Earth's Inner Core Conditions, *AIP Conf. Proc.* (American Institute of Physics: 1993), pp. 887–891.
52. L. Vočadlo, G. de Wijs, G. Kresse, M. J. Gillan, and G. D. Price, First Principles Calculations on Crystalline and Liquid Iron at Earth's Core Conditions: in Solid-State Chemistry—New Opportunities from Computer Simulations, *Faraday Discussions*, No. 106: 205–217 (1997).
53. J. H. Nguyen and N. C. Holmes, Iron Sound Velocities in Shock Wave Experiments up to 400 GPa, *AGU Abstracts 79*: T21D-06 (1998).
54. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, Physical Properties of Iron in the Inner Core, *AGU Geodynamics Series Book on 'Core Structure, Dynamics, and Rotation'* (Eds. V. Dehant et al.); http://arxiv.org/abs/physics/0204055v1
55. C. M. S. Gannarelli, D. Alfè and M. J. Gillan, The Axial Ratio of HCP Iron at the Conditions of the Earth's Inner Core, *Phys. Earth Planet Int.*, **152**: 67–77 (2005).
56. H. K. Mao, Y. Wu, L. C. Chen, J. F. Shu, and A. P. Jephcoat, Static Compression of Iron to 300 GPa and $Fe_{0.8}Ni_{0.2}$ Alloy to 260 GPa: Implications for Composition of the Core, *J. Geophys. Res.*, **95**: 21737–21742 (1990).
57. E. Huang, W. A. Basset, and M. S. Weathers, Phase Relationships of Fe–Ni Alloys at High Pressures and Temperatures, *J. Geophys. Res.*, **93**: 7741–7746 (1988).
58. J. F. Lin, D. L. Heinz, A. J. Campbell, J. M. Devine, W. L. Mao, and G. Shen, Iron–Nickel Alloy in Earth's Core, *Geophys. Res. Lett.*, **29**, No. 10: 109-1–109-3 (2002).
59. E. Huang, W. A. Basset, and M. S. Weathers, Phase Diagram and Elastic Properties of Fe 30% Ni Alloy by Synchrotron, *J. Geophys. Res.*, **97**: 4497–4502 (1992).
60. W. L. Mao, A. J. Campbell, D. L. Heinz, and G. Shen, Phase Relations of Fe–Ni Alloys at High Pressure and Temperature, *Phys. Earth Planet Int.*, **155**: 146–151 (2006).
61. A. B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson, Stability of the Body-Centered-Cubic Phase of Iron in the Earth's Inner Core, *Nature*, **424**: 1032–1034 (2003).
62. L. Vočadlo, D. Alfe, M. J. Gillan, I. G. Wood, J. P. Brodholt, and G. D. Price,

Possible Thermal and Chemical Stabilization of Body-Centred-Cubic Iron in the Earth's Core, *Nature*, **424**: 536–526 (2003).
63. L. Vočadlo, D. Dobson, and I. G. Wood, An *Ab Initio* Study of Nickel Substitution into Iron, *Earth Planet. Sci. Lett*, **248**: 147–152 (2006).
64. L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, O. Narygina, I. Kantor, A. Kuznetsov, V. B. Prakapenka, L. Vitos, B. Johansson, A. S. Mikhaylushkin, S. I. Simak, and I. A. Abrikosov, Body-Centered Cubic Iron–Nickel Alloy in Earth's Core, *Science*, **316**: 1880–1883 (2007).
65. G. Shen, V. B. Prakapenka, M. L. Rivers, and S. R. Sutton, Structure of Liquid Iron at Pressures up to 58 GPa, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, No. 18: 185701-1–185701-4 (2004).
66. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, First Principles Elastic Constants for H.C.P. Transition Metals Fe, Co and Re at High Pressure, *Phys. Rev. B*, **60**: 791–799 (1999).
67. R. E. Cohen and S. Mukherjee, Non-Collinear Magnetism in Iron at High Pressures, *Phys. Earth Planet Int.*, **143–144**: 445–453 (2004).
68. G. Steinle-Neumann, R. E. Cohen, and L. Stixrude, Magnetism in Iron as a Function of Pressure, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**: S1109–S1119 (2004).
69. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, Magnetism in Dense Hexagonal Iron, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **101**: 33–36 (2004).
70. А. Я. Шиняев, *Фазовые превращения и свойства сплавов при высоком давлении* (Москва: Наука: 1973).
71. L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena, F. Tutti, S. Rekhi, and T. LeBehan, *In Situ* X-Ray Study of Thermal Expansion and Phase Transition of Iron at Multimegabar Pressure, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, No. 8: 1720–1723 (2000).
72. L. Dubrovinsky and N. Dubrovinskaia, High-Pressure Crystallography at Elevated Temperatures: Experimental Approach, *High Pressure Crystallography. NATO Series II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Eds. A. Katrusiak and P. McMillan) (Dordrecht: Kluwer Academic: 2004), pp. 393–410.
73. Supporting Online Material on *Science* online: http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/316/5833/1880/DC1
74. J. M. Brown and R. G. McQueen, Phase Transitions, Grüneisen Parameter, and Elasticity for Shocked Iron Between 77 GPa and 400 GPa, *J. Geophys. Res.*, **91**, No. B7: 7485–7494 (1986).
75. J. M. Brown, The Equation of State for Iron to 450 GPa: Another High Pressure Phase? *Geophys. Res. Lett.*, **28**, No. 22: 4339–4342 (2001).
76. A. B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson, Stability of the Body-Centred-Cubic Phase of Iron in the Earth's Inner Core, *Nature*, **424**: 1032–1034 (2003).
77. J. F. Lin, D. L. Heinz, A. J. Campbell, J. M. Devine, and G. Shen, Iron–Silicon Alloy in the Earth's Core, *Science*, **295**: 313–315 (2002).
78. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen, and O. Gulseren, Elasticity of Iron at the Temperature of the Earth's Inner Core, *Nature*, **413**: 57–60 (2001).
79. A. E. Krasovskii, Elastic and Thermal Properties of $FeNi_3$ Alloy under Earth's Inner Core Conditions, *Ukr. J. Phys.*, **50**, No. 8: 836–842 (2005).
80. C. Asker, L. Vitos, and I. A. Abrikosov, Elastic Constants and Anisotropy in FeNi Alloys at High Pressures from First-Principles Calculations, *Phys. Rev. B* (2009) (у друку).
81. В. Л. Седов, *Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара* (Моск-

ва: Наука: 1987).
82. V. L. Sedov and O. A. Tsigel'nik, Magnetic Moments of Iron Atoms in Invar Fe–Ni Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **183**, Nos. 1–2: 117–126 (1998).
83. В. М. Даниленко, Д. Р. Риздвянецкий, А. А. Смирнов, Упорядочение ферромагнитных сплавов с гранецентрированной кубической решеткой, *Физ. мет. металловед.*, **15**, № 2: 194–202 (1963).
84. J. L. Moran-Lopez and L. M. Falicov, Ferromagnetism and Spatial Long-Range Order in Binary Alloys, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, No. 9: 1715–1723 (1980).
85. F. Mejía-Lira, J. Urías, and J. L. Morán-López, Order–Disorder Transformation in Ferromagnetic Binary Alloys, *Phys. Rev. B*, **24**, No. 9: 5270–5276 (1981).
86. S. F. Dubinin, S. K. Sidorov, and E. Z. Valiev, Magnetic Properties and the Invar Effect of Iron-Nickel Alloys, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **46**, No. 1: 337–344 (1971).
87. S. K. Sidorov and A. V. Doroshenko, On the Magnetic Structure of Some Alloys of Transition Metals, *Phys. Stat. Sol.*, **16**, No. 2: 737–744 (1966).
88. G. Inden, The Role of Magnetism in the Calculation of Phase Diagrams, *Physica B*, **103**, No. 1: 82–100 (1981).
89. G. Inden, *Alloy Phase Diagrams* (Eds. L. H. Bennett, T. B. Massalski, and B. C. Giessen) (New York: North-Holland: 1983), p. 175.
90. Г. Инден, *Диаграммы фаз в сплавах* (Ред. Л. Беннет, Т. Массалски, Б. Гиссен) (Москва: Мир: 1986), сс. 114–127, 260 (пер. с англ.).
91. J. Crangle and G. C. Hallam, *Proc. Roy. Soc. A*, The Magnetization of Face-Centred Cubic and Body-Centred Cubic Iron + Nickel Alloys, **272**: 119–132 (1963).
92. J. Ray and G. Chandra, Concentration Dependence of Curie Points of Some Magnetic Binary Alloys, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **34**: K169–K172 (1976).
93. T. Odagaki and T. Yamamoto, Magnetic Moment of Binary γ-Alloys at 0 K, *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, No. 1: 104–109 (1972).
94. В. М. Калинин, В. А. Корняков, О. А. Хоменко, Ф. Н. Дунаев, Е. Е. Юрчиков, О магнитных свойствах легированных Fe–Ni-сплавов, имеющих гранецентрированную кубическую решётку, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **36**, № 7: 1602–1605 (1972).
95. M. F. Collins, R. V. Jones, and R. D. Lowde, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Suppl. B-III: 19 (1962).
96. Е. И. Кондорский, Л. Н. Федотов, Зависимость магнитного насыщения от температуры для бинарных железо-никелевых сплавов в области низких температур, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **16**, № 4: 432–448 (1952).
97. G. K. Shull and M. K. Wilkinson, Neutron Diffraction Studies of the Magnetic Structure of Alloys of Transition Elements, *Phys. Rev.*, **97**, No. 2: 304–310 (1955).
98. Y. Bando, The Magnetization of Face Centered Cubic Iron–Nickel Alloys in the Vicinity of Invar Region (Short Notes), *J. Phys. Soc. Japan*, **19**: 237–237 (1964).
99. H. R. Child and J. W. Cable, Temperature Dependence of the Magnetic-Moment Distribution Around Impurities in Iron, *Phys. Rev. B*, **13**, No. 1: 227–235 (1976).
100. M. F. Collins and J. B. Forsyth, The Magnetic mMoment Distribution in

Some Transition Metal Alloys, *Phil. Mag.*, **8**, No. 87: 401–410 (1963).
101. M. Nishi, Y. Nakai, and N. Kunitomi, Magnetic Moments in Fe–Ni Alloys (Short Notes), *J. Phys. Soc. Japan*, **37**: 570–570 (1974).
102. J. W. Cable and E. O. Wollan, Magnetic-Moment Distribution in Ni–Fe and Au–Fe Alloys, *Phys. Rev. B*, **7**, No. 5: 2005–2016 (1973).
103. G. G. Low and M. F. Collins, Magnetic Moment Distributions in Dilute Nickel Alloys, *J. Appl. Phys.*, **34**, No. 4: 1195–1199 (1963).
104. Y. Ito, J. Akimitsu, M. Matsui, and S. Chikazumi, Magnetic Form Factor of $Fe_{0.66}Ni_{0.34}$ Invar Alloy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **10**, Nos. 2–3: 194–196 (1979).
105. R. A. Reck, Local Magnetic Moments and g' in Fe–Ni Alloys, *Phys. Rev. B*, **9**, No. 5: 2381–2385 (1974).
106. *Physics and Applications of Invar Alloys. Honda Memorial Series on Materials Science. No. 3* (Tokyo: Maruzen Company: 1978).
107. J. W. Cable and W. E. Brundage, Magnetic Moment Distribution in $Fe_{0.68}{}^{60}Ni_{0.32}$, *J. Appl. Phys.*, **53**, No. 11: 8085–8087 (1982).
108. P. J. Lawrence and P. L. Rossiter, Chemical and Magnetic Interactions in FCC Fe–Ni Alloys Using the Cluster Variation Method, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **16**, No. 5: 543–556 (1986).
109. J. L. Robertson, G. E. Ice, C. J. Sparks, X. Jiang, P. Zschack, F. Bley, S. Lefebvre, and M. Bessiere, Local Atomic Arrangements in $Fe_{63.2}Ni_{36.8}$ Invar from Diffuse X-Ray Scattering Measurements, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, No. 14: 2911–2914 (1999).
110. X. Jiang, G. E. Ice, C. J. Sparks, L. Robertson, and P. Zschack, Local Atomic Order and Individual Pair Displacements of $Fe_{46.5}Ni_{53.5}$ and $Fe_{22.5}Ni_{77.5}$ from Diffuse X-Ray Scattering Studies, *Phys. Rev. B*, **54**, No. 5: 3211–3226 (1996).
111. C. Heck, *Magnetic Materials and Their Applications* (London: Butterworths: 1974), p. 201.
112. Л. Н. Лариков, Ю. В. Усов, *Термодинамические свойства железоникелевых сплавов* (Препринт ИМФ 78.5) (Киев: ИМФ АН УССР: 1978).
113. M. Matsushita, S. Endo, K. Miura, and F. Ono, Pressure Induced Magnetic Phase Transition in Fe–Ni Invar Alloy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **265**, No. 3: 352–356 (2003).
114. И. И. Якимов, Г. Ф. Торба, В. В. Литвинцев, Зависимость обменного взаимодействия от межатомного расстояния в железо-никелевых сплавах, *Физ. мет. металловед.*, **47**, № 1: 67–71 (1979).
115. А. З. Меньшиков, Е. Е. Юрчиков, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **36**, № 7: 1463–1467 (1972).
116. I. F. Bolling, A. Arrott, and R. H. Richman, Curie Temperatures and the Effect of Carbon in Face-Centered Cubic Iron–Nickel Alloys, *Phys. Stat. Sol.*, **26**, No. 2: 743–750 (1968).
117. J. Ray and G. Chandra, Concentration Dependence of Curie Points of Some Magnetic Binary Alloys, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **34**, No. 2: K169–K172 (1976).
118. Белов К. П. *Магнитные превращения* (Москва: Физматгиз: 1959).
119. A. Ferro-Milone, I. Ortalli, and G. P. Soardo, Curie Temperature of Ni–Fe Alloys in the Region 24–35% Ni from Mössbauer Experiments, *Nuovo Cimento D*, **1**: 18–20 (1982).
120. H. Asano, Magnetism of γ Fe–Ni Invar Alloys with Low Nickel Concentration, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, No. 3: 542 (1969).

121. J. G. Dash, B. D. Dunlap, and D. G. Howard, Internal Field of Fe^{57} in Nickel from 77 K to the Curie Point, *Phys. Rev.*, **141**, No. 1: 376–378 (1966).
122. *Физика твердого тела: Энциклопедический словарь.* В 2-х т. (Ред. В. Г. Барьяхтар, В. Л. Винецкий и др.), т. **1**, с. 296.
123. D. L. Williamson, W. Keune, and U. Gonzer, *Труды Международной конференции по магнетизму МКМ-73* (Москва: Наука: 1974), т. **1 (2)**, с. 246.
124. M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, and G. G. Reddy, First Principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-Metal Alloys, *Phys. Rev. B*, **52**, No. 1: 188–209 (1995).
125. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (2^{nd} ed.) (New York: McGraw-Hill: 1958).
126. S. Chikazumi, T. Mizoguchi, N. Yamaguchi, and P. Beckwith, The Invar Problem, *J. Appl. Phys.*, **39**, No. 2: 939–944 (1968).
127. M. Acet, T. Schneider, and E. F. Wassermann, Magnetic Aspects of Martensitic Transformations in Fe–Ni Alloys, *J. Phys. (France) IV*, **5**, No. C2: C2-105–C2-109 (1995).
128. T. Miyazaki, Y. Ando, and M. Takahashi, Spin Glass in Fe–Ni Invar Alloys, *J. Appl. Phys.*, **57**, No. 8: 3456–3460 (1985).
129. W. A. A. Macedo and W. Keune, Magnetism of FCC-Fe(100) Films on Cu(100) Investigated *In Situ* by Conversion-Electron Mössbauer Spectroscopy in Ultrahigh Vacuum, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, No. 4: 475–468 (1988).
130. A. Onodera, Y. Tsunoda, N. Kunitomi, O. A. Pringle, R. M. Nicklow, and R. Moon, Neutron-Diffraction Study of γ-Fe at High Pressure, *Phys. Rev. B*, **50**, No. 6: 3532–3535 (1994).
131. В. И. Чечерников, Об антиферромагнетизме железо-никелевых сплавов, *ЖЭТФ*, **42**, № 4: 956–958 (1962).
132. P. Weiss and G. Foex, *J. de Physique*, **1**: 805–814 (1911).
133. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
134. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма* (Москва: Мир: 1968) (пер. с англ.)
135. W. F. Schlosser, The Temperature Dependence of the Magnetic Moment of Iron, Nickel and Invar for $T/T_C < 0.5$, *Phys. Lett. A*, **40**, No. 3: 195–196 (1972).
136. Y. Nakamura, K. Sumiyama, and M. Shiga, Fe–Pt Invar Alloys—Homogeneous Strong Ferromagnets, *J. Magn. Magn. Mater.*, **12**, No. 2: 127–134 (1979).
137. K. Sumiyama, M. Shiga, and Y. Nakamura, Magnetovolume Effects in Fe–Pt Invar Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **12**, No. 1: 1–3 (1979).
138. M. R. Gallas and J. A. H. da Jornada, Effect of Annealing Processes on the Curie Temperature of Fe–Ni Invar Alloys, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**: 155–162 (1991).
139. A. Chamberod, J. Langier, and J. M. Penisson, Electron Irradiation Effects on Iron–Nickel Invar Alloys, *J. Mag. Magn. Mater.*, **10**, Nos. 2–3: 139–144 (1979).
140. Yu. V. Baldokhin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, G. A. Kochetov, and Yu. A. Pustov, Transformations and Fine Magnetic Structure of Mechanically Alloyed Fe–Ni Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, Nos. 1–3: 313–315 (1999).
141. S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, Yu. V. Baldokhin, I. A. Tomilin, and E. V.

Shelekhov, Mechanically Alloyed Low-Nickel Austenite Fe–Ni Phase: Evidence of Single-Phase Paramagnetic State, *J. Non-Cryst. Solids*, **287**: 329–333 (2001).

142. Y. A. Abdu, T. Ericsson, and H. Annersten, Coexisting Antiferromagnetism and Ferromagnetism in Mechanically Alloyed Fe-Rich Fe–Ni Alloys: Implications Regarding the Fe–Ni Phase Diagram Below 400°C, *J. Magn. Magn. Mater.*, **280**, Nos. 2–3: 395–403 (2004).
143. W. F. Schlosser, A Model for the Invar Alloys and the Fe–Ni System, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, No. 5: 939–949 (1971).
144. W. F. Schlosser, Occurrence of Invar Anomalies in Binary Alloys of Fe with Ni, Pd, Pt, and Mn, *J. Appl. Phys.*, **42**, No. 4: 1700–1701 (1971).
145. H. Morita, Y. Tanji, H. Hiroyoshi, and Y. Nakagawa, Neutron Irradiation Effects on Magnetic Properties of Iron–Nickel Invar Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31–34**, Part 1: 107–108 (1983).
146. M. Roth, A. Chamberod, and L. Billard, Short Range Order in a 70–30 FeNi Alloy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **7**, Nos. 1–4: 104–106 (1978).
147. H. Franco and H. R. Rechenberg, A Mössbauer Study of the Miscibility Gap in Iron–Nickel Invar Alloys, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **15**, No. 3: 719–725 (1985).
148. В. И. Гоманьков, *Тонкая кристаллическая и атомная магнитная структура сплавов на основе системы железо–никель* (Автореф. диссертации на соискание уч. степ. д-ра физ.-мат. наук) (Москва: ЦНИИЧерМет: 1980).
149. А. В. Колубаев, *Атомное и магнитное упорядочение в сплавах с гранецентрированной кубической решёткой* (Автореф. диссертации на соискание уч. степ. канд. физ.-мат. наук) (Томск: ТГУ: 1978).
150. В. И. Гоманьков, Е. В. Козис, И. М. Пузей, Е. И. Мальцев, Нейтронографическое исследование ближнего атомного порядка в системе никель–железо, *Докл. IV Всесоюз. совещ. по упорядочению атомов и его влиянию на свойства сплавов* (Томск: ТГУ: 1974), ч. I, с. 164–168.
151. В. И. Гоманьков, И. М. Пузей, А. А. Лошманов, Е. И. Мальцев, Дальний порядок в сплавах системы Ni–Fe, *Изв. АН СССР. Металлы*, № 1: 160–163 (1971).
152. В. Г. Гаврилюк, В. М. Надутов, Влияние распределения атомов углерода на квадрупольное взаимодействие в Fe–Ni–C аустените, *Физ. мет. металловед.*, **55**, № 3: 520–527 (1983).
153. A. V. Ruban, S. Khmelevskyi, P. Mohn, and B. Johansson, Magnetic State, Magnetovolume Effects, and Atomic Order in $Fe_{65}Ni_{35}$ Invar Alloy: a First Principles Study, *Phys. Rev. B*, **76**, No. 1: 014420-1–014420-9 (2007).
154. S. Lefebvre, F. Bley, M. Bessiere, and M. Fayard, Short-Range Order in Ni_3Fe, *Acta Cryst.*, **A36**: 1–7 (1980).
155. А. З. Меньшиков, В. Е. Архипов, А. И. Захаров, С. К. Сидоров, Атомная корреляция в инварных железоникелевых сплавах, *Физ. мет. металловед.*, **34**, № 2: 309–315 (1972).
156. В. В. Садчиков, И. М. Пузей, Об образовании сверхструктуры типа $L1_0$ в системе Fe–Ni, *Физ. мет. металловед.*, **56**, № 4: 829–831 (1983).
157. G. Hausch and H. Warlimont, Structural Inhomogeneity in Fe–Ni Invar Alloys Studied by Electron Diffraction, *Phys. Lett. A*, **36**, No. 5: 415–416 (1971).
158. G. Hausch and H. Warlimont, Single Crystalline Elastic Constants of Ferromagnetic Face Centered Cubic Fe–Ni Invar Alloys, *Acta Metall.*, **21**, No. 4: 401–414 (1973).

159. A. P. Miodownik, The Invar Behaviour of Iron–Nickel–Platinum Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **10**, Nos. 2–3: 126–135 (1979).
160. Л. И. Лысак, С. А. Артемюк, Ю. М. Полищук, Влияние атомного упорядочения на структуру вторичного мартенсита, *Физ. мет. металловед.*, **35**, № 5: 1098–1101 (1973).
161. П. Л. Грузин, Ю. Л. Родионов, Е. С. Мачурин, О. С. Сарсенбин, Влияние облучения электронами и деформации на мартенситное превращение в сплавах железо–никель, *Докл. АН СССР*, **228**, № 3: 590–592 (1976).
162. R. A. Jago and P. L. Rossiter, A Re-Examination of Long-Range Ordering at Fe–25 at.% Ni, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **73**, No. 2: 497–502 (1982).
163. J. A. Tsoukalas, On the Atomic Ordering of Fe-Rich, $Fe_{1-x}Ni_x$ Binary Alloys, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **68**: K67–K70 (1981).
164. J. A. Tsoukalas, K. Eftimiades, Th. Karakostas, and J. G. Antonopoulos, On the Structural and Transport Properties of the Ni–Fe Invar Alloy System, *Mater. Res. Bull.*, **19**, No. 11: 1463–1469 (1984).
165. K. B. Reuter, D. B. Williams, and J. I. Goldstein, Determination of the Fe–Ni Phase Diagram Below 400°C, *Metall. Trans. A*, **20**, No. 4: 719–725 (1989).
166. R. B. Scorzelli, Meteorites: Messengers from the Outer Space, *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**, No. 2: 226–231 (2008).
167. Э. В. Козлов, А. С. Тайлашев, Д. М. Штерн, А. А. Клопотов, Превращение порядок–беспорядок в сплаве Ni_3Fe, *Изв. вузов СССР. Физика*, № 5: 32–39 (1977).
168. M. Hatherly, K. Hirukawa, R. D. Lowde, J. F. Mallett, M. W. Stringfellow, B. H. Torrie, Spin Wave Energies and Exchange Parameters in Iron–Nickel Alloys, *Proc. Phys. Soc.*, **84**, No. 1: 55–62 (1964).
169. С. К. Сидоров, А. В. Дорошенко, О магнитной структуре сплавов Ni–Fe, имеющих гранецентрированную кубическую решетку, *Физ. мет. металловед.*, **19**, № 5: 786–788 (1965).
170. Э. З. Валиев, А. В. Дорошенко, С. К. Сидоров, Ю. М. Никулин, С. Г. Теплоухов, Магнитная структура неупорядоченных сплавов систем никель–марганец и железо–никель–марганец в окрестности концентрации c_0(0°K), *Физ. мет. металловед.*, **38**, № 5: 993–1000 (1974).
171. С. К. Сидоров, А. З. Меньшиков, В. А. Казанцев, Средний магнитный момент атомов в сплавах железо–палладий с ГЦК решеткой, *Физ. мет. металловед.*, **34**, № 4: 749–752 (1972).
172. А. З. Меньшиков, Ю. А. Дорофеев, В. А. Казанцев, С. К. Сидоров, Магнитная структура упорядоченных железоплатиновых сплавов, *Физ. мет. металловед.*, **38**, № 3: 505–518 (1974).
173. A. Z. Menshikov, Invar Effect by Local Moment Model, *J. Magn. Magn. Mater.*, **5**, No. 3: 188–195 (1977).
174. A. Z. Menshikov, Local Moment Model for the Invar Effect, *J. Magn. Magn. Mater.*, **10**, Nos. 2–3: 205–213 (1979).
175. С. К. Сидоров, Феноменологическая теория намагниченности сплавов со смешанным обменным взаимодействием, *Физ. мет. металловед.*, **45**, № 3: 532–546 (1978).
176. J. B. Müller and J. Hesse, A Model for Magnetic Abnormalies of Fe–Ni Invar Alloys. I. Macroscopic Magnetic Properties, *Z. Phys. B*, **54**, No. 1: 35–42 (1983).

177. J. B. Müller and J. Hesse, A Model for Magnetic Abnormalies of Fe–Ni Invar Alloys. II. Microscopic Properties, *Z. Phys. B*, **54**, No. 1: 43–48 (1983).
178. В. Е. Архипов, А. З. Меньшиков, С. К. Сидоров, Эффект малоуглового рассеяния нейтронов в железо-никелевых сплавах, *Письма в ЖЭТФ*, **12**, № 7: 356–359 (1970).
179. А. З. Меньшиков, В. А. Шестаков, С. К. Сидоров, Критическое рассеяние нейтронов в инварных железо-никелевых сплавах, ЖЭТФ, **70**: 163–171 (1976).
180. А. З. Меньшиков, В. А. Шестаков, Магнитные неоднородности в инварных железоникелевых сплавах, *Физ. мет. металловед.*, **43**, № 4: 722–733 (1977).
181. M. Dubé, P. R. L. Heron, D. G. Rancourt, Local Moment Magnetism of FCC Fe–Ni Alloys. I. Cluster-Method Mean Field Theory, *J. Magn. Magn. Mater.*, **147**, Nos. 1–2: 122–132 (1995).
182. M.-Z. Dang, M. Dubé, D. G. Rancourt, Local Moment Magnetism of FCC Fe–Ni Alloys. II. Ising Approximation Monte Carlo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **147**, Nos. 1–2: 133–140 (1995).
183. А. З. Меньшиков, Н. Н. Кузьмин, С. К. Сидоров, Ю. А. Дорофеев, Обменное взаимодействие в сплавах Fe–Ni, Fe–Pd и Fe–Pt, *Физ. тверд. тела*, **16**, № 11: 3347–3352 (1974).
184. T. Maeda, H. Yamauchi, H. Watanabe, Spin Wave Resonance and Exchange Parameters in FCC Fe–Ni Alloys, *J. Phys. Soc. Japan*, **35**, No. 6: 1635–1642 (1973).
185. С. В. Семеновская, *Изучение термодинамических и диффузионных свойств бинарных твердых растворов методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей* (Диссер. ... д-ра физ.-мат. наук) (Киев: ИМФ АН УССР: 1976).
186. S. V. Semenovskaya, The Application of X-Ray Diffuse Scattering to the Calculation of the Fe–Al Equilibrium Diagram, *Phys. stat. sol. (b)*, **64**, No. 1: 291–303 (1974).
187. Л. Н. Лариков, Ю. В. Усов, Т. В. Ефимова, С. В. Золкина, Влияние атомного упорядочения на температуру Кюри и намагниченность насыщения в Fe–Ni (ГЦК) сплавах инварной области, *Материалы VI Всесоюз. совещ. «Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов»* (*17–19 окт. 1978, Киев*) (Киев: Наукова думка: 1979), сс. 204–207.
188. C. R. Houska, A Theoretical Treatment of Atomic Configurations Found in Some Iron–Aluminum Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, No. 1: 95–107 (1963).
189. T. W. McDaniel and C. L. Foiles, Paramagnetic Curie Temperature in Dilute Magnetic alloys: Influence of Order–Disorder Transitions, *Solid State Commun.*, **14**, No. 9: 835–839 (1974).
190. В. Г. Пынько, Л. В. Живаева, А. С. Комалов, Коэрцитивная сила и атомное упорядочение в эпитаксиальных пленках сплава железо–палладий, *Физ. мет. металловед.*, **42**, № 1: 63–67 (1976).
191. V. G. Pyn'ko, A. S. Komalov, and L. V. Ivaeva, Influence of Atomic Order on Magnetic Properties of Fe–Pd and Fe–Pt Films *Phys. Stat. Sol. (a)*, **63**: K127–K130.
192. V. Pierron-Bohnes, I. Mirebeau, E. Balanzat, and M. C. Cadeville, Evidence of a Coupling Between Magnetic and Chemical Interactions in FeV Alloys: met-

allurgical aspects, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **14**, No. 1: 197–210 (1984).
193. L. H. Adams and J. W. Green, *Phil. Mag.*, **12**: 361 (1931).
194. R. L. Steinberger, *Magnetic Properties of Iron–Nickel Alloys Under Hydrostatic Pressure* (Ph.D. Thesis—American Doctoral Dissertations) (Harvard University: 1932).
195. H. Ebert and A. Kussmann, *Physika*, **38**: 437 (1937).
196. A. Michels and S. R. de Groot, *Physika*, **16**: 249 (1950).
197. L. Patrick, The Change of Ferromagnetic Curie Points with Hydrostatic Pressure, *Phys. Rev.*, **93**, No. 3: 384–392 (1954).
198. D. Bloch, *Ann. Phys.* (Paris), **14**: 93 (1965).
199. D. L. Williamson, S. Bukshpan, and R. Ingalls, Search for Magnetic Ordering in HCP Iron, *Phys. Rev. B*, **6**, No. 11: 4194–4206 (1972).
200. D. B. McWhan and A. L. Stevens, Magnetic Properties of Some Rare-Earth Alloys at High Pressure, *Phys. Rev.*, **154**, No. 2: 438–445 (1967).
201. D. R. Rhiger and R. Ingalls, Evidence for Antiferromagnetism for Invar at Pressures, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, No. 12: 749–753 (1972).
202. J. M. Leger, C. Susse, R. Epain, and B. Vodar, Variation de la Temperature de Curie du Nickel Sous l'Effet de la Pression Jusqu'a 60 Kilobars, *Solid State Commun.*, **4** , No. 5: 197–199 (1966) (in French).
203. J. M. Leger, C. Susse, and B. Vodar, Proprietes Magnetiques du Fer et de l'Invar Sous Hautes Pressions, *Solid State Commun.*, **4**, No. 10: 503–505 (1966) (in French).
204. J. M. Leger, C. Susse, and B. Vodar, Variation de la Temperature de Curie du Cobalt et de Six Alliages Fer–Nickel en Fonction de la Pression, *Solid State Commun.*, **5**, No. 9: 755–758 (1967) (in French).
205. J. M. Leger, C. Loriers-Susse, and B. Vodar, Pressure Effects on the Curie Temperatures of Transition Metals and Alloys, *Phys. Rev. B*, **6**, No. 11: 4250–4261 (1972).
206. L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, I. A. Abrikosov, M. Vennström, F. Westman, S. Carlson, M. van Schilfgaarde, and B. Johansson, Pressure-Induced Invar Effect in Fe–Ni Alloys, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, No. 21: 4851–4854 (2001).
207. R. E. Cohen and S. Gramsch, G. Steinle-Neumann, and L. Stixrude, Importance of Magnetism in Phase Stability, Equations of State, and Elasticity, *Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi. Vol.* ***CXLVII****. High-Pressure Phenomena* (Eds. R. J. Hemley, M. Bernasconi, L. Ulivi, and G. Chiarotti) (Washington, DC: IOS Press: 2003), pp. 215–238; http://arxiv.org/abs/cond-mat/0110025v5.
208. Y. Matsushima, N. Q. Sun, H. Kanamitsu, M. Matsushita, A. Iwase, Y. Chimi, N. Ishikawa, T. Kambara, and F. Ono, Pressure Dependence of the Irradiation-Induced Ferromagnetism in Fe–Ni Invar Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **298**, No. 1: 14–18 (2006).
209. S. Wei, R. Duraj, R. Zach, M. Matsushita, A. Takahashi, H. Inoue, F. Ono, H. Maeta, A. Iwase, and S. Endo, The Effect of Pressure on the Curie Temperature in Fe–Ni Invar Mechanical Alloys, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**: 11081–11084 (2002).
210. O. Yamada, I. Nakai, H. Fujiwara, and F. Ono, High-Field Susceptibility and Magnetization in Fe–Ni Invar Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **10**, Nos. 2–3: 155–156 (1979).

211. O. Yamada, F. Ono, I. Nakai, and H. Fujiwara, Explanation of Fe–Ni Invar Anomalies by Itinerant Electron Magnetism, *J. Magn. Magn. Mater.*, **15–18**, Part 3: 1199–1200 (1980).
212. M. M. Abd-Elmeguid, U. Hobuss, H. Micklitz, B. Huck, and J. Hesse, Nature of the Magnetic Ground State in Fe–Ni Invar Alloys, *Phys. Rev. B*, **35**, No. 10: 4796–4800 (1987).
213. M. M. Abd-Elmeguid, B. Schleede, and H. Micklitz, Pressure-Induced Antiferromagnetism in FCC Fe–Ni Invar Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **72**, No. 3.2: 253–257 (1988).
214. G. Hausch, Low Temperature Acoustic Relaxation Effect in Fe–Ni and Fe–Pt Invar Alloys, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **6**, No. 6: (1976).
215. D. G. Rancourt, H. H. A. Smit, and R. C. Thiel, Metastable Compositionally and Magnetically Modulated State of Fe–Ni Invar and the Associated Super-Moment Dynamics from Mössbauer Spectroscopy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **66**, No. 1.2: 121–152 (1987).
216. D. G. Rancourt, S. Chehab, and G. Lamarche, Reentrant Magnetism, Antiferromagnetism, and Domain Wall Pinning in Nominally Ferromagnetic Fe–Ni Invar, *J. Magn. Magn. Mater.*, **78**, No. 2: 129–152 (1989).
217. I. Abrikosov, L. Dubrovinsky, and N. Dubrovinskaia, Pressure Induced Invar Effect in Fe–Ni Alloys: Theory and Experiment, *APS Meetings. March Meeting* (2003);
http://flux.aps.org/meetings/YR03/MAR03/baps/abs/S6740009.html
218. A. Iwase, Y. Hamatani, Y. Mukumoto, N. Ishikawa, Y. Chimi, T. Kambara, C. Müller, R. Neumann, and F. Ono, Anomalous Shift of Curie Temperature in Iron–Nickel Invar Alloys by High-Energy Heavy Ion Irradiation, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **209**: 323–328 (2003).
219. F. Ono, Y. Hamatani, Y. Mukumoto, S. Komatsu, N. Ishikawa, Y. Chimi, A. Iwase, T. Kambara, C. Müller, and R. Neumann, Modification of Fe–Ni Invar Alloys by High-Energy Ion Beams, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **206**: 295–298 (2003).
220. F. Ono, Y. Matsushima, Y. Chimi, N. Ishikawa, T. Kambara, and A. Iwase, Irradiation-Induced Ferromagnetism in Fe-Based Invar Alloys with High-Energy Heavy Ions, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, No. 2, Part 2: 1864–1865 (2007).
221. F. Ono, M. Asano, R. Tanaka, S. Nakamichi, and S. Endo, Pressure Dependence of the High Field Susceptibility in Fe–Ni Invar Alloys, *Physica B*, **177**: 127–131 (1992).
222. P. Mohn, K. Schwarz, and D. Wagner, Magnetoelastic Anomalies in Fe–Ni Invar Alloys, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 4: 3318–3324 (1993).
223. A. B. Papandrew, M. S. Lucas, R. Stevens, I. Halevy, and B. Fultz, Absence of Magnetism in HCP Iron–Nickel at 11 K, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, No. 8: 087202-1–087202-4 (2006).
224. L. Kaufmann, E. V. Clougherty, and R. J. Weiss, The Lattice Stability of Metals—III. Iron, *Acta Metall.*, **11**, No. 11: 323–335 (1963).
225. G. C. Kennedy and R. C. Newton, Solid–Liquid and Solid–Solid Phase Transitions in Some Pure Metals at High Temperatures and Pressures, *Solids Under Pressure* (Ed. W. Paul) (New York: McGraw-Hill: 1962), pp. 163–178.
226. W. F. Claussen, Detection of the α–γ Iron Phase Transformation by Differential Thermal Conductivity Analysis, *Rev. Sci. Instrum.*, **31**, No. 8: 878–881 (1960).

227. E. P. Wohlfarth, Forced Magnetostriction in the Band Model of Magnetism *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **2**, No. 1: 68–74 (1969).
228. R. J. Weiss, The Origin of the 'Invar' Effect, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **82**: 281–288 (1963).
229. H. Hasegawa, A Theory of Magneto-Volume Effects of Itinerant-Electron Magnets. II. Pressure Dependence of the Critical Temperature, *J. Phys. Soc. Japan*, **51**, No. 3: 767–775 (1982).
230. I. A. Abrikosov, O. Eriksson, P. Soderlind, H. L. Skriver, and B. Johansson, Theoretical Aspects of Fe_cNi_{1-c} Invar Alloy, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 2: 1058–1063 (1995).
231. M. van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Origin of the Invar Effect in Iron–Nickel Alloys, *Nature*, **400**: 46–49 (1999).
232. V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz, and P. Mohn, Ferromagnetic Phases of BCC and FCC Fe, Co, and Ni, *Phys. Rev. B*, **34**, No. 3: 1784–1791 (1986).
233. S. Endo, T. Nishino, and F. Ono, *Science and Technology of High Pressure* (Ed. M. H. Manghani) (India: University Press: 2000), p. 771.
234. M. Matsushita, S. Endo, K. Miura, and F. Ono, Pressure-Induced Change of the Magnetic State in Ordered Fe–Pt Invar Alloy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **269**: 393–397 (2004).
235. P. Mohn, D. Wagner, and E. P. Wohlfarth, Magnetoelastic Anomalies due to Spin Fluctuations in Weakly Itinerant Ferromagnetic Systems, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **17**: L13 (1987).
236. Д. Р. Риздвянецкий, О влиянии давления на фазовые переходы в ферромагнитных и антиферромагнитных упорядочивающихся сплавах, *Укр. физ. журн.*, **14**, № 10: 1630–1634 (1969).
237. K. Kübler, Magnetic Moments of Ferromagnetic and Antiferromagnetic BCC and FCC Iron, *Phys. Lett.*, **A81**, No. 1: 81–83 (1981).
238. D. Bagayoko and J. Callaway, Lattice-Parameter Dependence of Ferromagnetism in BCC and FCC Iron, *Phys. Rev. B*, **28**, No. 10: 5419–5422 (1983).
239. C. S. Wang, B. M. Klein, and H. Krakauer, Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, No. 16: 1852–1855 (1985).
240. F. J. Pinski, J. Staunton, B. L. Gyorffy, D. D. Johnson, and G. M. Stocks, Ferromagnetism versus Antiferromagnetism in Face-Centered Cubic Iron, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, No: 19: 2096–2099 (1986).
241. P. James, O. Eriksson, B. Johansson, and I. A. Abrikosov, Calculated Magnetic Properties of Binary Alloys Between Fe, Co, Ni and Cu, *Phys. Rev. B*, **59**, No. 1: 419 (1999).
242. J. Goniakowski and M. Podgorny, Antiferromagnetism in Hexagonal Chromium, Manganese, and Iron, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 22: 12348–12352 (1991).
243. H. Ohno and M. Mekata, Antiferromagnetism in HCP Iron–Manganese Alloys, *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, No. 1: 102–108 (1971).
244. H. Ohno, Antiferromagnetism in HCP Iron–Ruthenium and HCP Iron–Osmium Alloys, *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, No. 1: 92–101 (1971).
245. L. Stixrude, R. E. Cohen, and D. J. Singh, Iron at High Pressure: Linearized-Augmented-Plane-Wave Computations in the Generalized-Gradient Approximation, *Phys. Rev. B*, **50**, No. 9: 6442–6445 (1994).
246. V. Thakor, J. B. Staunton, J. Poulter, S. Ostanin, B. Ginatempo, and E. Bruno, *Ab Initio* Calculations of Incommensurate Antiferromagnetic Spin Fluctuations

in HCP Iron under Pressure, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 18: 180405(R)-1–180405(R)-4 (2003).
247. D. Bancroft, E. Peterson, and S. Minshall, Polymorphism of Iron at High Pressure, *J. Appl. Phys.*, **27**, No. 3: 291–298 (1956).
248. G. Cort, R. Taylor, and J. Willis, Search for Magnetism in HCP ε-Fe, *J. Appl. Phys.*, **53**, No. 3: 2064–2066 (1982).
249. S. Nasu, T. Sasaki, T. Kawakami, T. Tsutsui, and S. Endo, Mössbauer Study of ε-Fe under an External Magnetic Field, *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, No. 44: 11167–11171 (2002).
250. R. Taylor, G. Cort, and J. Willis, Internal Magnetic Fields in HCP-Iron, *J. Appl. Phys.*, **53**, No. 11: 8199–8202 (1982).
251. S. Merkel, A. Goncharov, H. Mao, P. Gillet, and R. Hemley, Raman Spectroscopy of Iron to 152 Gigapascals: Implications for Earth's Inner Core, *Science*, **288**: 1626–1629 (2000).
252. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen, and B. Kiefer, Evidence of Local Magnetic Order in HCP Iron from Raman Mode Splitting, http://arxiv.org/PS_cache/cond-mat/pdf/0111/0111487v1.pdf (2001).
253. K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, and K. Amaya, Superconductivity in the Non-Magnetic State of Iron under Pressure, *Nature*, **412**: 316–317 (2001).
254. M. Stearns, Origin of the Hyperfine Fields in Pure Fe and at Solute Atoms in Fe, *Phys. Rev. B*, **4**, No. 11: 4081–4091 (1971).
255. I. Vincze and G. Grüner, Temperature Dependence of the Hyperfine Field at Iron Atoms near 3*d* Impurities, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, No. 3: 178–181 (1972).
256. I. Vincze and I. Campbell, Mössbauer Measurements in Iron Based Alloys with Transition Metals *J. Phys. F: Metal Phys.*, **3**: 647–663 (1973).
257. P. C. Riedi, The Temperature Dependence of the Local Magnetization of FeNi Alloys, *Phys. Lett. A*, **33**, No. 5: 273–274 (1970).
258. P. C. Riedi, Temperature Dependence of the Hyperfine Field and Hyperfine Coupling Constant of Iron, *Phys. Rev. B*, **8**, No. 11: 5243–5246 (1973).
259. B. Fultz and J. W. Morris, Jr., Temperature Dependence of Hyperfine Magnetic Fields in Fe–Ni, *Phys. Rev. B*, **34**, No. 7: 4480–4489 (1986).
260. I. I. Mazin, D. A. Papaconstantopoulos, and M. J. Mehl, Superconductivity in Compressed Iron: Role of Spin Fluctuations, *Phys. Rev. B*, **65**, No. 10: 100511(R)-1–100511(R)-4 (2002).
261. A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, Correlated Metals and the LDA+*U* Method, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 15: 153106-1–153106-4 (2003).
262. R. Moessner and J. T. Chalker, Properties of a Classical Spin Liquid: The Heisenberg Pyrochlore Antiferromagnet, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, No. 13: 2929–2932 (1998).
263. S. Dunsiger, J. S. Gardner, J. A. Chakhalian, A. L. Cornelius, M. Jaime, R. F. Kiefl, R. Movshovich, W. A. MacFarlane, R. I. Miller, J. E. Sonier, and B. D. Gaulin, Low Temperature Spin Dynamics of the Geometrically Frustrated Antiferromagnetic Garnet $Gd_3Ga_5O_{12}$, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, No. 16: 3504–3507 (2000).
264. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма* (Москва: Наука: 1975).

265. L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin, and C. B. Alcock, The Fe–Ni (Iron–Nickel) System, *J. Phase Equilibria*, **12**, No. 3: 288–312 (1991).
266. F. Bley, Z. Amilius, and S. Lefebvre, Wave Vector Dependent Kinetics of Short-Range Ordering in $^{62}Ni_{0.765}Fe_{0.235}$, Studied by Neutron Diffuse Scattering, *Acta Metall.*, **36**, No. 7: 1643–1652 (1988).
267. И. Я. Георгиева, О. П. Максимова, О влиянии углерода на точку Кюри аустенита железоникелевых сплавов, *Физ. мет. металловед.*, **24**, № 3: 574–576 (1967).
268. V. M. Nadutov, Ye. O. Svystunov, T. V. Yefimova, and A. V. Gorbatov, *Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy* (Eds. M. Mashlan, M. Miglierini, and P. Schaal) (NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry) (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: 2003), vol. **94**, p. 105–116.
269. В. М. Надутов, Є. О. Свистунов, Вплив C на термічне розширення ГЦК Fe–Ni сплавів, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 12: 1639–1649 (2002).
270. М. А. Кривоглаз, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах* (Киев: Наукова думка: 1984).
271. P. C. Clapp and S. C. Moss, Correlation Functions of Disordered Binary Alloys. I, *Phys. Rev.*, **142**: 418 (1966).
272. P. C. Clapp and S. C. Moss, Correlation Functions of Disordered Binary Alloys. II, *Phys. Rev.*, **171**: 754 (1968).
273. R. Brout, *Phase Transitions* (New York–Amsterdam: University of Brussels: 1965).
274. P. C. Clapp and S. C. Moss, Correlation Functions of Disordered Binary Alloys. III, *Phys. Rev.*, **171**: 764 (1968).
275. V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, V. M. Nadutov, T. M. Radchenko, and Y. B. Park, Semi-Empirical Parameterization of Interatomic Interactions and Kinetics of the Atomic Ordering in Ni–Fe–C Permalloys and Elinvars, *Defect and Diffusion Forum*, **280–281**: 29–78 (2008).
276. А. А. Смирнов, И. А. Стоянов, Влияние внедренных атомов на упорядочение сплава, *Физ. мет. металловед.*, **2**, № 3: 524–530 (1956).
277. В. Н. Бугаев, З. А. Матысина, М. И. Милян, В. А. Татаренко, Упорядочение атомов в бинарном сплаве замещения с ГЦК решеткой при наличии примеси внедрения, *Изв. вузов. Физика.* **26**, № 7: 90–96 (1983).
278. M. A. Krivoglaz, *Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons—Fluctuations in Solids* (Berlin: Springer: 1996).
279. В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, Параметри кінетики релаксації близького порядку й взаємодії атомів в бінарних ГЦК-твердих розчинах заміщення за даними про часову еволюцію дифузного розсіяння випромінювань, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 10: 1335–1350 (2002).
280. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, Diffusive Relaxation of Parameters of the Short-Range Order and Time Evolution of Diffuse Scattering of Radiations in Solid Solutions, *Defect and Diffusion Forum*, **194–199**, Part 1: 183–188 (2001).
281. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, Wave-Vector Dependent Kinetics of Short-Range Ordering in Binary Solid Solutions Studied by Diffuse Scattering of Radiation, *Вісник Черкаського університету. Сер.: Фізико-математичні*

науки, **37–38**: 249–255 (2001–2002).

282. Т. М. Радченко, *Кінетика близького порядку та еволюція картини розсіяння випромінювань і електроопору в щільно впакованих твердих розчинах* (Дисер. на здобуття наукового ступеня канд. фіз.-мат. наук) (Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2003).
283. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, Я. С. Уманский, Изучение элементарных актов диффузии методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей, *Физ. твёрд. тела*, **12**, № 4: 975–982 (1970).
284. С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, Кинетика ближнего упорядочения твердых растворов замещения (по данным о рассеянии разного типа волн). II. Параметры атомной микродиффузии в ГЦК-Ni–Mo, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 4: 541–558 (2004).
285. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, and M. P. Kulish, Microscopic Approach to the Evaluation of Diffusion Coefficients for Substitutional F.C.C. Solid Solutions, *Proc. of the 1st Int'l Conf. on Diffusion in Solids and Liquids—'DSL-2005' (Aveiro, Portugal, 6–8 July, 2005)* (Eds. A. Öchsner, J. Grácio, and F. Barlat) (Aveiro: University of Aveiro: 2005). vol. **2**, p. 591–596.
286. S. M. Bokoch, M. P. Kulish, T. M. Radchenko, and V. A. Tatarenko, Parameters of Microdiffusion in F.C.C.-Ni–Mo Solid Solution, *Proc. of the 1st Int'l Conf. on Diffusion in Solids and Liquids—"DSL-2005" (Aveiro, Portugal, 6–8 July, 2005)* (Eds. A. Öchsner, J. Grácio, and F. Barlat) (Aveiro: University of Aveiro: 2005). vol. **1**, p. 57–62.
287. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and S. M. Bokoch, Calculation of Diffusivities in Ordering F.C.C. Alloy by the Kinetic Data about Short- and Long-Range Order Parameter's Relaxation, *Diffusion Fundamentals*, **2**: 57.1–57.2 (2005) (Open-Access Online Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application: http://www.uni-leipzig.de/diffusion/journal/pdf/volume2/diff_fund_2(2005)57.pdf).
288. A. Caplain and W. Chambron, Energies de Formation et de Migration des Lacunes dans Les Alliages Fer–Nickel de Structure C.F.C. par la Methode de l'Anisotropie Magnetique Induite, *Acta metall.*, **25**, No. 9: 1001–1011 (1977) (in French).
289. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, Formation of Virtual Ordered States Along a Phase-Decomposition Path, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 9: 4681–4684 (1991).
290. L. Q. Chen and A. G. Khachaturyan, Computer Simulation of Simultaneous Ordering, Decomposition and Strain-Induced Coarsening, *Kinetics of Ordering Transformations in Metals* (Eds. H. Chen and V. K. Vasudevan) (Warrendale, Pennsylvania: TMS: 1992), pp. 197–206.
291. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, Kinetics of Virtual Phase Formation During of Ordered Intermetallics, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 10: 5899–5905 (1992).
292. R. Poduri and L.-Q. Chen, Computer Simulation of the Kinetics of Order–Disorder and Phase Separation During Precipitation of δ' (Al_3Li) in Al–Li Alloys, *Acta Mater.*, **45**, No. 1: 245–255 (1997).
293. R. Poduri and L.-Q. Chen, Computer Simulation of Atomic Ordering and Compositional Clustering in the Pseudobinary Ni_3Al–Ni_3V System, *Acta Mater.*, **46**, No. 5: 1719–1729 (1998).
294. Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, and A. G. Khachaturyan, Field Kinetic Model and Computer Simulation of Precipitation of $L1_2$ Ordered Intermetallics From

F.C.C. Solid Solution, *Acta Mater.*, **46**, No. 9: 2983–3001 (1998).
295. G. Rubin and A. G. Khachaturyan, Three-Dimensional Model of Precipitation of Ordered Intermetallics, *Acta Mater.*, **47**, No. 7: 1995–2002 (1999).
296. M. Nastar and V. Barbe, A Self-Consistent Mean Field Theory for Diffusion in Alloys, *Faraday Discuss.*, **134**: 331–342 (2007).
297. В. И. Гоманьков, И. М. Пузей, М. Н. Рукосуев, Процессы упорядочения в Ni_3Fe, *Республиканский межведомственный сборник «Металлофизика». Вып. 20: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов* (Киев: Наукова думка: 1968), сс. 105–108.
298. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and S. M. Bokoch, Diffusivities and Kinetics of Short-Range and Long-Range Orderings in Ni–Fe Permalloys, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 12: 1699–1720 (2006).
299. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and H. Zapolsky, Diffusional Atomic-Ordering Kinetics of Close-Packed Solid Solutions: Models for $L1_2$ and $D0_{19}$ Phases, *Diffusion Fundamentals*, **6**: 30.1–30.2 (2007) (Open-Access Online Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application: http://www.uni-leipzig.de/diffusion/journal/pdf/volume6/diff_fund_6(2007)30.pdf).
300. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, Atomic-Ordering Kinetics and Diffusivities in Ni–Fe Permalloy, *Defect and Diffusion Forum*, **273–276**: 525–530 (2008).
301. R. Hazen and A. Navrodsky, Effects of Pressure on Order–Disorder Reactions, *American Mineralogist*, **81**: 1021–1035 (1996).
302. А. К. Канюка, В. И. Рыжков, А. А. Смирнов, О влиянии давления на упорядочение сплавов с гранецентрированной кубической решёткой типа $AuCu_3$, *Республиканский межведомственный сборник «Металлофизика». Сер.: Фазовые превращения в металлах и сплавах* (Киев: Наукова думка: 1965), сс. 22–29.
303. В. В. Гейченко, А. К. Канюка, А. А. Смирнов, Теория упорядочения сплавов типа Au–Cu, учитывающая зависимость параметров решётки от давления, состава и параметра дальнего порядка, *Физ. мет. металловед.*, **31**, № 3: 469–477 (1971).
304. А. К. Канюка, А. А. Смирнов, Теория упорядочения сплавов типа Au–Cu и Cu–Pt под давлением, *Докл. IV Всесоюзного совещ. по упорядочению атомов и его влиянию на свойства сплавов* (Томск: ТГУ: 1974), ч. I, сс. 103–108.
305. А. К. Канюка, В. И. Рыжков, А. А. Смирнов, Теория упорядочения сплавов типа CuPt под давлением, *Физ. мет. металловед.*, **40**, № 5: 950–957 (1975).
306. А. К. Канюка, Влияние статических напряжений на упорядочение сплавов типа AuCu, *Физ. мет. металловед.*, **41**, № 5: 920–924 (1976).
307. А. К. Канюка, Влияние статических напряжений на упорядочение сплавов типа CuPt, *Физ. мет. металловед.*, **43**, № 3: 493–497 (1977).
308. А. К. Канюка, О возможном виде фазовой диаграммы давление–температура сплава CuPt, *Укр. физ. журн.*, **22**, № 9: 1566–1568 (1977).
309. V. V. Geychenko, A. K. Kanyuka, V. I. Ryzhkov, and A. A. Smirnov, The Effect of Pressure on Phase Diagrams of Ordering Alloys and on Some Features of Order–Disorder Transition, *High Temperature–High Pressure*, **9**: 640–641 (1977).
310. А. К. Канюка, Влияние статических напряжений на упорядочение сплавов типа $CrNi_2$, *Физ. мет. металловед.*, **45**, № 3: 589–598 (1978).

311. В. И. Рыжков, А. А. Смирнов, О влиянии давления на упорядочение сплавов, *Физ. мет. металловед.*, **18**, № 5: 670–677 (1964).
312. З. А. Матысина, А. А. Смирнов, К теории упорядочения сплавов с параметром решётки, зависящим от состава и степени порядка, *Вопросы физики металлов и металловедения* (Киев: Наукова думка: 1964), сс. 136–147.
313. А. К. Канюка, А. А. Смирнов, Теория влияния давления на упорядочение сплавов, учитывающая зависимость объема от степени дальнего порядка, *Физ. мет. металловед.*, **24**, № 6: 989–997 (1967).
314. M. C. Frandzblau and R. B. Gordon, The Order–Disorder Transformation in Cu_3Au at High Pressure, *J. Appl. Phys.*, **38**, No. 1: 103–110 (1967).
315. М. Ф. Жоровков, Симметрийный анализ сверхструктур замещения в гексагональной плотноупакованной решётке, *Известия вузов. Физика* (Деп. в ВИНИТИ 11.03.91 № 1023-В91) (Томск: 1991).
316. M. F. Zhorovkov, D. L. Fuks, and V. E. Panin, The Electronic Structure and Phase Diagrams of Binary Alloys with Complex Lattices: I. The Application of Static Concentration Waves and Pseudopotential Methods for Calculating the Phase Diagrams, *Phys. Stat. Sol. B*, **68**, No. 1: 379–385 (1975).
317. М. И. Соловьева, Д. М. Штерн, Теоретическое предсказание структур ГПУ бинарных упорядоченных фаз, *Изв. вузов. Физика*, № 6: 90–94 (1990).
318. К. С. Баррет, Т. Б. Массальски, *Структура металлов. В 2-х т.* (Москва: Металлургия: 1984) (пер. с англ.)
319. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, H. Zapolsky, and D. Blavette, Statistical-Thermodynamic Description of the Order–Disorder Transformation of $D0_{19}$-Type Phase in Ti–Al Alloy, *J. of Alloys and Compounds*, **452**: 122–126 (2008).
320. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and H. Zapolsky, Kinetics of $D0_{19}$-Type Long-Range Atomic Ordering in H.C.P. Substitutional Alloys, *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, **4**, № 1: 104–110 (2007).
321. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and H. Zapolsky, Statistical-Thermodynamics and Ordering Kinetics of $D0_{19}$-Type Phase: Application of the Models for H.C.P.-Ti–Al Alloy, *Solid State Phenomena*, **138**: 283–302 (2008).
322. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, The Application of Radiation Diffuse Scattering to the Calculation of Phase Diagrams of F.C.C. Substitutional Alloys, *Intermetallics*, **11**, Nos. 11–12: 1319–1326 (2003).
323. В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, В. М. Надутов, Параметри міжатомової взаємодії в ГЦК-сплаві заміщення Ni–Fe за експериментальними даними про магнітні характеристики та рівноважні значення інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 10: 1303–1319 (2003).
324. Y. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, Phase Stability in the Fe–Ni System: Investigation by First-Principles Calculations and Atomistic Simulations, *Acta Mater.*, **53**, No. 15: 4029–4041 (2005).
325. R. R. Zope and Y. Mishin, Interatomic Potentials for Atomistic Simulations of the Ti–Al System, *Phys. Rev. B*, **68**: 024102-1–024102-14 (2003).
326. Y. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, Embedded-Atom Potential for $B2$-NiAl, *Phys. Rev. B*, **65**, No. 22: 224114 (2002).
327. В. И. Рыжков, А. А. Смирнов, Влияние давления на упорядочение в сплавах с гексагональной плотноупакованной кристаллической решёткой, *Респуб-*

ликанский межведомственный сборник «Металлофизика». Вып. 20: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов (Киев: Наукова думка: 1968), сс. 83–87.

328. З. А. Матисіна, А. А. Смірнов, До теорії упорядкування сплавів з гексагональною щільноупакованою кристалічною решіткою, *Укр. физ. журн.*, **5**, № 4: 458–471 (1960).
329. В. В. Гейченко, В. И. Рыжков, Теория упорядочения сплавов с гексагональной плотноупакованной решёткой, *Вопр. физики металлов и металловедения*, № 18: 155–162 (1964).
330. Н. П. Гражданкина, А. А. Смирнов, Ю. С. Берсенев, Исследование влияния высокого давления на упорядочение сплавов $MgCd_3$ и $CdMg_3$, *Республиканский межведомственный сборник «Металлофизика». Вып. 20: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов* (Киев: Наукова думка: 1968), сс. 88–90.
331. Н. П. Гражданкина, Особенности барического коэффициента электросопротивления веществ со спиновым упорядочением, *ЖЭТФ*, **48**, № 5: 1257–1261 (1965).
332. В. В. Гейченко, В. І. Рижков, Теорія впорядкування в сплавах з гранецентрованими кубічними гратами, *Укр. физ. журн.*, **8**, № 11: 1223–1233 (1963).
333. А. К. Канюка, А. А. Смирнов, О влиянии давления на упорядочение сплавов типа Fe–Al, *Укр. физ. журн.*, **14**, № 10: 1626–1629 (1969).
334. Э. З. Валиев, Феноменологическая теория магнитоупругого взаимодействия в инварах и элинварах, *УФН*, **161**, № 8: 87–128 (1991).
335. В. Ю. Бодряков, А. А. Повзнер, Инварное и коварное поведение простых ферромагнетиков: термодинамическое моделирование, *Журн. техн. физ.*, **77**, № 2: 65–71 (2007).
336. В. Ю. Бодряков, Элинварное поведение простых ферромагнетиков: термодинамическое моделирование, *Журн. техн. физ.*, **77**, № 8: 54–61 (2007).
337. K. C. Russell and F. A. Garner, Radiation as a Tool in Understanding Phase Transformations, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **21**, No. 4: 1073–1082 (1990).
338. K. C. Russel and F. A. Garner, Thermal and Irradiation-Induced Phase Separation in Fe–Ni Based Invar-Type Alloys, *Metallurgical and Materialals Transaction A*, **23**, No. 7: 1963–1976 (1992).
339. K. C. Russell and F. A. Garner, Theoretical Analysis of Phase Transformations in Fe-Ni Invar-Type Alloys, *Proceedings of TMS Symposium on Physical Metallurgy of Controlled Expansion Invar-Type Alloys* (Las Vegas, NV: 1989), pp. 25–46.
340. E. F. Wassermann, *Ferromagnetic Materials V* (Eds. K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth) (Amsterdam: North Holland: 1990), pp. 237–321.
341. A. Wiedenmann, W. Wagner, and H. Wollenberger, Metastability of Fe–34 at.% Ni Invar Alloys Above 600°C, *Journal of the Less-Common Metals*, **145**: 47–53 (1988).
342. C. Abromeit and G. Ananthakrishna, Fe–Ni Invar Alloy: an Example of Fractal Decomposition? *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, № 3(86): 32–37 (2005).
343. S. Kachi and H. Asano, Concentration Fluctuations and Anomalous Properties

of the Invar Alloy *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, No. 3: 536–541 (1969).
344. E. I. Kondorsky and V. L. Sedov, Antiferromagnetism of Iron in Face-Centered Crystalline Lattice and the Causes of Anomalies in Invar Physical Properties, *J. Appl. Phys.*, **31**: 331S (1960).
345. Y. Tanji, H. Moriya, and Y. Nakagawa, Anomalous Concentration Dependence of Thermoelectric Power of Fe–Ni (FCC) Alloys at High Temperatures, *J. Phys. Soc. Japan*, **45**, No. 4: 1244–1248 (1978).
346. Y. Tanji, Y. Nakagawa, Y. Saito, K. Nishimura, and K. Nakatsuka, Anomalous Thermodynamic Properties of Iron–Nickel (F.C.C.) Alloys, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **56**, No. 2: 513–519 (1979).
347. E. Becker (Thesis of Disser. for Ph.D.) (Duisburg University: 1990).
348. O. Kubaschewski, K. N. Geiger, and K. Hack, The Thermochemical Properties of Iron–Nickel Alloys, *Z. Metallkunde*, **68**, No. 5: 337–341 (1977).
349. A. V. Jain and M. E. Lipschutz, Shock History of Iron Meteorites and Their Parent Bodies: A Review, *Chem. Erde*, **30**:199–216 (1971).
350. J. I. Goldstein, D. B. Williams, J. Zhang, and R. Clarke, Invar Alloys: Information from the Study of Iron Meteorites, *Physical Metallurgy of Controlled Expansion Invar-Type Alloys* (Eds. K. C. Russell and D. F. Smith) (Warrendale, USA: The Minerals, Metals & Materials Society: 1990).
351. R. S. Scorzelli, I. S. Azevedo, J. Danon, and M. A. Meyers, Mössbauer Study of Shock-Induced Effect in the Ordered Alloy $Fe_{50}Ni_{50}$ in Meteorites, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **17**: 1993–1997 (1987).
352. J. Danon, R. B. Scorzelli, I. Souza-Azevedo, J. Laugier, and A. Chamberod, Santa Catharina Meteorite and Phase Composition of Irradiated Fe–Ni Invar Alloys, *Nature*, **284**: 537–538 (1980).
353. R. B. Scorzelli, R. A. Pereira, C. A. C. Perez, and A. A. R. Fernandes, Phase Composition and Structure of Fe–Ni Alloys in a Unique Antarctic Meteorite Yamato, *Hyperfine Interactions*, **94**, No. 1: 2343–2347 (2005).
354. J. Danon, R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, and M. Christophe-Michel-Lévy, Iron–Nickel Superstructure in Metal Particles of Chondrites, *Nature*, **281**: 469–471 (1979).
355. J. Danon, R. B. Scorzelli, and I. S. Azevedo, Mössbauer Studies of the Fe–Ni Ordered Phase (Superstructure $L1_0$) in Meteorites, *J. de Phys. Colloq.*, **41**, No. C1: 363–364 (1980).
356. J. Danon, R. B. Scorzelli, I. S. Azevedo et al., *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, **287**: 199–201 (1978).
357. J. F. Albertsen, G. B. Jensen, and J. M. Knudsen, Structure of Taenite in Two Iron Meteorites, *Nature*, **273**: 453–454 (1978).
358. J. Danon, R. Scorzelli, I. Souzaazevedo, W. Curvello, J. F. Albertsen, and J. M. Knudsen, Iron–Nickel 50–50 Superstructure in the Santa-Catharina Meteorite, *Nature*, **277**, No. 5694: 283–284 (1979).
359. Q. Li, A. Wiedenmann, and H. Wollenberger, Fractal Morphologies from Decomposition of Fe–Ni-Invar Alloys, *J. Mater. Res.*, **12**, No. 1: 83–92 (1997).
360. F. A. Garner, H. R. Brager, R. A. Dodd, and T. Lauritzen, Ion-Induced Spinodal-Like Decomposition of Fe–Ni–Cr Invar Alloys, *J. Nucl. Inst. Meth.*, **B16**, No. 2, 3: 244–250 (1986).
361. C. Abromeit and K. Krishan, Influence of Irradiation on the Spinodal Decomposition of a Concentrated Alloy, *Acta Metall.*, **34**, No. 8: 1515–1524 (1986).

362. C. Abromeit and G. Martin, Dynamical Phase Changes Induced by Point Defect Fluxes under Irradiation, *J. Nucl. Mater.*, **271–272**: 251–255 (1999).
363. A. Wiedenmann, Q. Li, W. Wagner, and W. Petry, Fractal Aggregation in Fe–Ni Alloys During High Temperature Annealing, *Physica B*, **180–181**: 793–794 (1992).
364. A. Wiedenmann, W. Wagner, and H. Wollenberger, *Physical Metallurgy of Controlled Expansion Invar-Type Alloys* (Eds. K. C. Russell and D. F. Smith) (Warrendale, USA: The Minerals, Metals & Materials Society: 1990), p. 47.
365. A. Wiedenmann, W. Wagner, and H. Wollenberger, Thermal Decomposition of Fe–34 at.% Ni between 625°C and 725°C, *Scripta Metall.*, **23**, No. 4: 603–605 (1989).
366. С. Е. Данилов, В. Л. Арбузов, В. В. Сагарадзе, В. А. Шабашов, *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, № 5(88): 22–25 (2005).
367. F. A. Garner, J. M. McCarthy, K. C. Russell, and J. J. Hoyt, Spinodal-Like Decomposition of Fe–35Ni and Fe–Cr–35Ni Alloys During Irradiation or Thermal Aging, *J. Nucl. Mater.*, **205**: 411–425 (1993).
368. R. A. Dodd, F. A. Garner, J.-J. Kai, T. Lauritzen, and W. G. Johnston, Spinodal-Like Decomposition and Swelling-Induced by Ion Irradiation in Simple Fe–Ni and Fe–Ni–Cr Alloys, *Thirteenth International Symposium 'Effects of Radiation on Materials'. Part 1: Radiation-Induced Changes in Microstructure—ASTM STP 955* (Eds. F. A. Garner, N. H. Packan, and A. S. Kumar) (Philadelphia, PA: ASTM: 1987), pp. 788–804.
369. F. A. Garner, H. R. Brager, and J. M. McCarthy, Neutron-Induced Spinodal-Like Decomposition of Fe–Ni and Fe–Ni–Cr Alloys, *Thirteenth International Symposium 'Effects of Radiation on Materials'. Part 1: Radiation-Induced Changes in Microstructure—ASTM STP 955* (Eds. F. A. Garner, N. H. Packan, and A. S. Kumar) (Philadelphia, PA: ASTM: 1987), pp. 775–787.
370. Я. И. Френкель, *Введение в теорию металлов* (Ленинград: Наука: 1972).
371. М. А. Кривоглаз, Термодинамически равновесные гетерогенные состояния сплавов, *Физ. мет. металловед.*, **66**, № 6: 1045–1072 (1988).
372. V. I. Yukalov, Phase Transitions and Heterophase Fluctuations, *Physics Reports*, **208**, No. 6: 395–489 (1991).
373. А. К. Канюка, Теория упорядочения сплавов с ОЦК решеткой типа β-латуни под давлением с учетом корреляции, *Физ. мет. металловед.*, **31**, № 3: 478–485 (1971).