01:05

Термодинамические основания для реализации инварного и элинварного эффектов в ферромагнетиках

© В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер

Уральский государственный технический университет — УПИ, 620002 Екатеринбург, Россия e-mail: povz@kf.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 10 июля 2003 г.)

В рамках традиционного термодинамического подхода (модель твердого тела Дебая—Грюнейзена и теория фазовых переходов второго рода Ландау) установлены условия, приближенно обеспечивающие постоянство объемного коэффициента теплового расширения (инварный эффект) и модуля всестороннего сжатия (элинварный эффект) для ферромагнетика. Указаны условия, при которых ферромагнетик может одновременно проявлять инварные и элинварные свойства. Указано на важную роль взаимодействия магнитной, фононной и электронной подсистем ферромагнетика для реализации инварного и элинварного эффектов.

Введение

Инварный и элинварный эффекты в ферромагнетиках в течение многих лет привлекают внимание исследователей как с научной точки зрения, так и с точки зрения практических приложений. Мы назовем лишь очень ограниченное число работ [1-8]; все они в свою очередь содержат обширные списки цитированной литературы. Между тем, несмотря на обилие различных моделей, призванных объяснить проявление этих специфических эффектов, широко применяемых на практике [8], до сих пор нет четкого ответа на вопрос о том, при каких условиях могут быть реализованы эти эффекты. Насколько известно авторам, до сих пор нет даже последовательного термодинамического рассмотрения этого вопроса. Как следствие, все еще не выяснено, при каких термодинамических условиях могут быть реализованы инварный и элинварный эффекты и вообще какова роль ферромагнитного упорядочения в этих явлениях. К сожалению, какое-либо рассмотрение инварной и элинварной проблем полностью отсутствует в давно ставшем классическом курсе теоретической физики [9]; то же справедливо и в отношении его современного переиздания. [10].

В настоящей работе мы намерены показать, не привлекая никаких специальных предположений об "устройстве" ферромагнетика и оставаясь в рамках самых простых традиционных термодинамических модельных представлений (модель твердого тела Дебая—Грюнейзена и теория фазовых переходов второго рода Ландау), что реализизация инварного и элинварного эффектов есть "естественное" следствие ферромагнитного упорядочения, реализующееся при вполне определенном соотношении термодинамических параметров.

1. Теория

В этом разделе мы, оставаясь в рамках простейших модельных представлений о ферромагнитном твердом теле, получим термодинамически корректные выраже-

ния для первых и вторых термодинамических производных термодинамического потенциала (свободной энергии) ферромагнитного металла. Мы будем формально предполагать, что температура Дебая θ не зависит от намагниченности, а только от температуры и объема (или давления), полагая, что зависимость θ от M с помощью уравнения магнитного состояния (УМС) ферромагнетика может быть сведена к соответствующей температурной зависимости. При этом температурные зависимости $\theta = \theta(T)$ будут различными в ферромагнитной (ФМ) и парамагнитной (ПМ) областях магнетика. Вопрос об имеющей место в общем случае зависимости характеристической температуры θ от температуры и объема для парамагнетика детально рассматривался нами ранее [11-17] и не обсуждается специально в настоящей работе. В некоторых случаях в ограниченном температурном интервале температурной зависимостью температуры Дебая можно пренебречь как в магнитоупорядоченной, так и в парамагнитной областях ферромагнетика.

а) Первые термодинамические производные свободной энергии и термодинамического потенциала ферромагнетика. Будем исходить из традиционного дифференциального представления молярной свободной энергии F (в функции температуры, молярного объема и магнитного поля) и термодинамического потенциала Φ (в функции температуры, давления и магнитного поля) соответственно [9,10]

$$dF(T, V, B) = -SdT - PdV - MdH, \tag{1}$$

$$d\Phi(T, P, B) = -SdT + VdP - MdH, \tag{2}$$

где S — молярная энтропия; M — молярная намагниченность; H — соответствующим образом нормированное магнитное поле.

Традиционное интегральное аддитивное представление свободной энергии (СЭ) и термодинамического

потенциала (ТДП) в расчете на один моль вещества имеет вид соответственно

$$F = F_{\text{para}} + F_m; (3)$$

$$\Phi = \Phi_{\text{para}} + \Phi_m. \tag{4}$$

В выражениях (3), (4) $F_{\text{para}} = F_0 + F_p + F_e$ и $\Phi_{\text{para}} = \Phi_0 + \Phi_p + \Phi_e$ — "парамагнитные остовы" свободной энергии и ТДП соответственно; $F_0 = F_0(V)$ и $\Phi_0 = \Phi_0(P)$ — "постоянные" (не зависящие от температуры и намагниченности) вклады в свободную энергию и ТДП; $F_p(T,\theta)$ и $\Phi_p(T,\theta)$ — решеточные (фононные) части свободной энергии и термодинамического потенциала; $F_e(T)$ и $\Phi_e(T)$ — электронные вклады. Эти вклады уже неоднократно обсуждались нами ранее (см. например, [16]).

Для магнитных составляющих молярных свободной энергии и термодинамического потенциала с учетом зеемановских вкладов в духе теории фазовых переходов второго рода (ТФПВР) Ландау [16] можно записать

$$F_m = \frac{1}{2}\alpha(T, V)M^2 + \frac{1}{4}\beta(T, V)M^4 - MH,$$
 (5)

$$\Phi_m = \frac{1}{2} \alpha(T, P) M^2 + \frac{1}{4} \beta(T, P) M^4 - MH.$$
 (6)

В выражениях (5), (6) α и β — термодинамические коэффициенты, зависящие в общем случае от температуры и объема (для СЭ) или давления (для ТДП). Для термодинамических коэффициентов в приближении Ландау предполагается, что $\alpha = a \cdot (T - T_C)$; не зависящие от температуры термодинамические коэффициенты a > 0, $\beta > 0$; температура Кюри T_C , как и термодинамические коэффициенты, является функцией объема (давления). Заметим, что, как показано еще в монографии [2], представление о постоянстве термодинамических коэффициентов a и β плохо соответствует действительности; их заметную температурную зависимость нельзя не принимать во внимание. В дальнейшем мы будем вести рассмотрение, предполагая такую зависимость произвольной (возможно, отличной от предложенной Ландау), получая в необходимых случаях результаты, соответствующие приближению Ландау.

Равновесное значение намагниченности, играющей в случае ферромагнетика роль параметра порядка, найдем, минимизировав термодинамический потенциал (6) в условиях постоянства температуры, давления и магнитного поля,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M}\right)_{TPH} = 0 = \alpha M + \beta M^3 - H. \tag{7}$$

Уравнение магнитного состояния (УМС) ферромагнетика (7) известно магнитологам в этом приближении также под названием уравнения Белова—Арротта. Решая это уравнение аналитически или численно, можно найти молярную намагниченность в функции температуры и магнитного поля.

В отсутствии магнитного поля (H=0) в магнитоупорядоченной области $T \leq T_C$ для спонтанной намагниченности имеем традиционное

$$M_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta};\tag{8}$$

выше T_C намагниченность $M_s=0$. В приближении Ландау выражение для спонтанной намагниченности принимает вид

$$M_s^2 = -\frac{a}{\beta}t,\tag{9}$$

где $t = T - T_C$ — "расстояние" до точки Кюри.

На основе выписанных выше выражений для СЭ и ТДП с учетом (11) найдем в этом приближении термодинамически точные выражения для их первых термодинамических производных, а именно, для молярной энтропии S, молярного объема V и давления P

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{PH} = -\left(\frac{\partial \Phi_{\text{para}}}{\partial T}\right)_{PH} - \left(\frac{\partial \Phi_{m}}{\partial T}\right)_{PH}$$

$$= S_{\text{para}} + S_{m}; \qquad (10)$$

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_{TH} = \left(\frac{\partial \Phi_{\text{para}}}{\partial P}\right)_{TH} + \left(\frac{\partial \Phi_{m}}{\partial P}\right)_{TH}$$

$$= V_{\text{para}} + V_{m}; \qquad (11)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{TB} = -\left(\frac{\partial F_{\text{para}}}{\partial V}\right)_{TH} - \left(\frac{\partial F_{m}}{\partial V}\right)_{TH}$$

$$= P_{\text{para}} + P_{m}, \qquad (12)$$

 $S_{
m para}$, $V_{
m para}$ и $P_{
m para}$ — "парамагнитные остовы" молярной энтропии, молярного объема и давления, содержащие вслед за СЭ и ТДП "постоянный" фононный и электронный вклады.

Соответствующие выражения неоднократно анализировались нами ранее (см. в частности, [16]) и не обсуждаются здесь. В качестве иллюстрации выпишем лишь востребованное далее выражение для молярного объема парафазы

$$V_{\text{para}} = V_0 + 3R \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T T^2, \tag{13}$$

где $z=\theta/T;$ ξ — молярный коэффициент электронной теплоемкости.

Термодинамически точные в рамках ТФПВР выражения для магнитных составляющих первых термодинамических производных СЭ и ТДП, а именно S_m , V_m и P_m , с учетом УМС (7) есть

$$S_m = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{PH} M^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_{PH} M^4, \tag{14}$$

$$V_{m} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_{TH} M^{2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_{TH} M^{4}, \quad (15)$$

$$P_m = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial V} \right)_{TH} M^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \beta}{\partial V} \right)_{TH} M^4. \tag{16}$$

В приближении Ландау эти выражения принимают вид

$$S_{m} = -\frac{1}{2} a M^{2}, \qquad (17)$$

$$V_{m} = -\frac{1}{2} a \left(\frac{\partial T_{C}}{\partial P}\right)_{TH} M^{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial P}\right)_{TH} M^{2} t$$

$$+ \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_{TH} M^{4}, \qquad (18)$$

$$P_{m} = \frac{1}{2} a \left(\frac{\partial T_{C}}{\partial V}\right)_{TH} M^{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_{TH} M^{2} t$$

$$- \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_{TH} M^{4}. \qquad (19)$$

Важный и насколько известно авторам, ранее подробно не обсуждавшийся результат состоит в том, что в рамках ТФПВР магнитная составляющая молярного объема (как и магнитная составляющая давления) может быть представлена в окрестности точки фазового перехода в виде двойного ряда по четным степеням параметра порядка и "расстояния" до точки Кюри

$$V_m = \frac{1}{2} V_{10} M^2 + \frac{1}{2} V_{11} M^2 t + \frac{1}{4} V_{20} M^4, \qquad (20)$$

где, как видно из выражения (20), коэффициенты ряда есть

$$V_{10} = -a \left(\frac{\partial T_C}{\partial P} \right)_{TH}, \quad V_{11} = \left(\frac{\partial a}{\partial P} \right)_{TH},$$
 $V_{20} = \left(\frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_{TH}.$

В приближении Ландау термодинамические коэффициенты V_{ij} , которые можно было бы назвать коэффициентами магнитообъемного взаимодействия, не зависят от температуры и намагниченности.

В отсутствии поля в силу соотношения (9) члены ряда с коэффициентами V_{11} и V_{20} имеют один (второй) порядок малости и выражение для магнитной составляющей молярного объема допускает два эквивалентных в рамках приближения Ландау представления: либо по четным степеням спонтанной намагниченности

$$V_{ms} = \frac{1}{2} V_{10} M_s^2 + \frac{1}{4} \left(V_{20} - \frac{\beta}{a} V_{11} \right) M_s^4, \tag{21}$$

либо по степеням "расстояния" до точки Кюри

$$V_{ms} = -\frac{1}{2} \frac{a}{\beta} V_{10} t + \frac{1}{4} \frac{a}{\beta} \left(\frac{a}{\beta} V_{20} - 2V_{11} \right) t^2.$$
 (22)

Уже из выписанных результатов можно сделать определенные выводы. В частности, если коэффициент при t^2 в выражении (22)

$$\frac{a}{\beta}V_{20} - 2V_{11} = a \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_{T,H=0} - \frac{2}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial P} \right)_{T,H=0} \right]$$

будет равен нулю, иными словами, если барическая зависимость термодинамических коэффициентов а и В такова, что отношение β/a^2 в первом приближении не зависит от давления, то спонтанная магнитострикция $\omega_s = V_{ms}/V$ будет приблизительно линейна по температуре в ФМ области. Это свойство может иметь вполне конкретные технические приложения, например, когда необходимо обеспечить с высокой точностью малое линейное перемещение объекта, пропорциональное температуре. Если при этом выполняется еще и условие $V_{10} > 0$, что эквивалентно условию $(\partial T_C/\partial P)_{TH} < 0$, то магнитная часть объемного коэффициента (см. далее) будет отрицательной, что специфично для ферромагнетиков инварного класса. Выполнение указанных термодинамических условий на практике может быть обеспечено, например, соответствующим подбором подходящего химического состава ферромагнитного сплава.

б) Вторые термодинамические производные свободной энергии и термодинамического потенциала ферромагнетика. На основе полученных выше результатов с учетом (7) найдем в рамках ТФПВР термодинамически точные выражения для вторых термодинамических производных СЭ и ТДП ферромагнетика, а именно для молярной теплоемкости $C = T(\partial S/\partial T)_{PH}$, объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР)

$$o = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{PH}$$

и модуля всестороннего сжатия (МВС)

$$K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{TH}.$$

Термодинамические величины C, o, K также допускают аддитивное представление

$$C = -T \left(\frac{\partial^{2} \Phi}{\partial T^{2}} \right)_{PH} = -T \left(\frac{\partial^{2} \Phi_{\text{para}}}{\partial T^{2}} \right)_{PH} - T \left(\frac{\partial^{2} \Phi_{m}}{\partial T^{2}} \right)_{PH}$$

$$= C_{\text{para}} + C_{m}, \qquad (23)$$

$$o = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^{2} \Phi}{\partial P \partial T} \right)_{H} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^{2} \Phi_{\text{para}}}{\partial P \partial T} \right)_{H} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^{2} \Phi_{m}}{\partial P \partial T} \right)_{H}$$

$$= o_{\text{para}} + o_{m}, \qquad (24)$$

$$K = V \left(\frac{\partial^{2} F}{\partial V^{2}} \right)_{TH} = V \left(\frac{\partial^{2} F_{\text{para}}}{\partial V^{2}} \right)_{TH} + V \left(\frac{\partial^{2} F_{m}}{\partial V^{2}} \right)_{TH}$$

$$= K_{\text{para}} + K_{m}. \qquad (25)$$

В выражениях (23)—(25) $C_{\text{рага}}$, $o_{\text{рага}}$ и $K_{\text{рага}}$ — "парамагнитные остовы" молярной теплоемкости, ОКТР и МВС соответственно; эти величины содержат в себе "постоянный", фононный и электронный вклады. Детальный анализ соответствующих выражений проведен авторами ранее (см., например, [16]) и не рассматривается здесь специально. Имея в виду цели настоящего

исследования, приведем выражения лишь для o_{para} и K_{para} :

$$o_{\text{para}} = 3RC_{VR}(z) \left[1 - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_{PH} \right] \cdot \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_{TH}$$

$$+ 3R \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \frac{\partial^{2} \theta}{\partial P \partial T} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_{TH} T, \qquad (26)$$

$$K_{\text{para}} = K_{0} - 3RVT \left\{ \left(\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_{TH}^{2} C_{VR}(z) \right\}$$

$$- \left[\frac{3}{8} z + D(z) \right] \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial^{2} \theta}{\partial V^{2}} \right)_{TH} - \frac{1}{2} V \left(\frac{\partial^{2} \xi}{\partial V^{2}} \right)_{TH} T^{2}.$$

$$(27)$$

Для магнитных составляющих молярной теплоемкости, объемного коэффициента теплового расширения и модуля всестороннего сжатия в этом приближении с учетом УМС (7) имеем

$$C_{m} = -T \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} \alpha}{\partial T^{2}} \right)_{PH} M^{2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^{2} \beta}{\partial T^{2}} \right)_{PH} M^{4} \right]$$

$$+ \frac{\xi T}{2\beta} \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{PB} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_{PB} M^{2} \right]^{2}, \qquad (28)$$

$$o_{m} = \frac{1}{V} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} \alpha}{\partial P \partial T} \right)_{H} M^{2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^{2} \beta}{\partial P \partial T} \right)_{H} M^{4} \right]$$

$$- \frac{\xi}{2\beta V} \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{PH} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_{PH} M^{2} \right]$$

$$\times \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_{TH} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_{TH} M^{2} \right], \qquad (29)$$

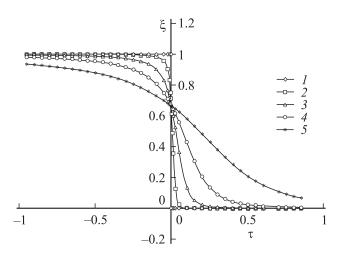
$$K_{m} = V \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} \alpha}{\partial V^{2}} \right)_{TH} M^{2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^{2} \beta}{\partial V^{2}} \right)_{TH} M^{4} \right]$$

$$- \frac{\xi V}{2\beta} \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V} \right)_{TH} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial V} \right)_{TH} M^{2} \right]^{2}. \qquad (30)$$

В выражениях (28)-(30) введено обозначение

$$\xi = \frac{2\beta M^2}{\alpha + 3\beta M^2} \tag{31}$$

для безразмерного параметра ξ в функции температуры и намагниченности. Величина термодинамического параметра ξ близка по величине к единице в ФМ области и к нулю в ПМ области (рис. 1). В отсутствие магнитного поля точные значения, как легко видеть из выражений (8) и (31), есть $\xi=1$ при $T< T_C$; $\xi=2/3$ при $T=T_C$; наконец, $\xi=0$ при $T>T_C$. Такое ступенчатое поведение ξ -параметра делает возможным его использование в качестве параметра порядка, характеризующего ферромагнетик.



Расчетные зависимости термодинамического параметра ξ от приведенной температуры $\tau = T/T_C$ (I) для различных магнитных полей (в условных единицах): I-5 — H=0, 300, 2500, 10 000, 40 000 соответственно. Принятые при расчетах значения термодинамических параметров (а.и.): a=10, $\beta=1$.

Приведенные в общем для ТФПВР виде довольно сложные выражения для C_m , o_m и K_m в приближении Ландау в ФМ области принимают вид

$$C_{m} = \frac{\xi a^{2}T}{2\beta V}; \qquad (32)$$

$$o_{m} = \frac{\xi a^{2}}{2\beta V} \left(\frac{\partial T_{C}}{\partial P}\right)_{TH} + \frac{1}{2V} \left[\left(\frac{\partial a}{\partial P}\right)_{TH}\right] - \frac{\xi a}{\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_{TH} M^{2} - \frac{\xi a}{2\beta V} \left(\frac{\partial a}{\partial P}\right)_{TH} t, \qquad (33)$$

$$K_{m} = K_{00} + \frac{1}{2}K_{10}M^{2} + K_{01}t + \frac{1}{4}K_{10}M^{4} + \frac{1}{2}K_{11}M^{2}t + \frac{1}{2}K_{02}t^{2}. \qquad (34)$$

Коэффициенты получающегося наиболее громоздким разложения K_m по степеням M^2 и t есть

$$K_{00} = -\frac{\xi a^2 T_C^2}{2\beta V} \gamma_C^2, \tag{35}$$

$$K_{10} = \frac{aT_C}{V} \left(-2\gamma_a \gamma_C + 2\gamma_\beta \gamma_C - \gamma_C^* \right), \tag{36}$$

$$K_{01} = \frac{\xi a^2 T_C}{\beta V} \gamma_a \gamma_C, \tag{37}$$

$$K_{20} = \frac{\beta}{V} (\gamma_{\beta}^* - 2\xi \gamma_{\beta}^2),$$
 (38)

$$K_{11} = \frac{a}{V} \left(-2\gamma_a \gamma_\beta + \gamma_a^* \right), \tag{39}$$

$$K_{02} = \frac{\xi a^2}{\beta V} \gamma_a^2. \tag{40}$$

Для компактности записи в выражении (35)—(40) введены следующие обозначения для безразмерных изотермических объемных производных первого и второго порядков от термодинамических коэффициентов соответственно

$$\gamma_i = \frac{V}{i} \left(\frac{\partial i}{\partial V} \right)_{TH} \quad \text{if} \quad \gamma_i^* = \frac{V}{i} \left(\frac{\partial i}{\partial V} \right)_{TH},$$

где символьная переменная i пробегает значения $i=a,\beta,T_C.$ Например,

$$\gamma_C = \frac{V}{T_C} \left(\frac{\partial T_C}{\partial V} \right)_{TH}.$$

Часто оказывается вполне достаточным рассматривать величины γ_i и γ_i^* в качестве не зависящих от температуры и намагниченности параметров ферромагнетика. Добавим, что барические термодинамические производные (см., например, выражение (33)) для твердого тела могут быть легко преобразованы в объемные, и наоборот (см., например, [16]). Так, для производных первого порядка от произвольной термодинамической функции f имеем соотношение

$$\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{TH} = -\frac{f}{K}\gamma_f.$$

Имея ввиду цели нашего исследования, мы не будем далее рассматривать молярную теплоемкость, а будем анализировать выражения только для ОКТР и МВС ферромагнетика. В отсутствие поля (H=0), что обычно и представляет наибольший практический интерес, спонтанная магнитная часть ОКТР с учетом полученных выше результатов может быть записана в виде либо

$$o_{ms} = \frac{\xi a^2}{2\beta V} \left(\frac{\partial T_C}{\partial P}\right)_{TH} + \frac{a}{2V} \left[\frac{2}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial P}\right)_{TH} - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_{TH}\right] M_S^2, \quad (41)$$

либо

$$o_{ms} = \frac{\xi a^2}{2\beta V} \left(\frac{\partial T_C}{\partial P}\right)_{TH} - \frac{a^2}{2V\beta} \left[\frac{2}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial P}\right)_{TH} - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_{TH}\right] t. \tag{42}$$

Таким образом, объемный коэффициент теплового расширения ферромагнетика, претерпев скачок в точке Кюри T_C , знак которого определяется знаком барической производной $\left(\frac{\partial T_C}{\partial P}\right)_{TH}$, и далее по мере углубления в ферромагнитную область изменяется прямо пропорционально квадрату спонтанной намагниченности, или, что эквивалентно в приближении Ландау, пропорционально "расстоянию" до точки Кюри $t=T-T_C$. Условие постоянства магнитной части ОКТР в ФМ области очевидно;

мы указали это ранее при анализе выражения для спонтанной магнитной части молярного объема.

Подобно o_{ms} спонтанный магнитный вклад в МВС в магнитоупорядоченной области ферромагнетика, как нетрудно видеть из выражений (9) и (34), в рамках приближения Ландау может быть представлен в двух удобных для анализа эквивалентных формах: либо

$$K_{m} = -\frac{a^{2}T_{C}^{2}}{2\beta V}\gamma_{C}^{2} - \frac{aT_{C}}{V}\left(2\gamma_{a}\gamma_{C} - \gamma_{C}\gamma_{\beta} + \frac{1}{2}\gamma_{C}^{*}\right)M_{s}^{2}$$
$$-\frac{1}{2}\frac{\beta}{V}\left((\gamma_{a} - \gamma_{\beta})^{2} + \gamma_{a}^{*} - \frac{1}{2}\gamma_{\beta}^{*}\right)M_{s}^{4}, \tag{43}$$

либо

$$K_{m} = -\frac{a^{2}T_{C}^{2}}{2\beta V}\gamma_{C}^{2} + \frac{a^{2}T_{C}}{\beta V}\left(2\gamma_{a}\gamma_{C} - \gamma_{C}\gamma_{\beta} + \frac{1}{2}\gamma_{C}^{*}\right)t$$
$$-\frac{1}{2}\frac{a^{2}}{\beta V}\left((\gamma_{a} - \gamma_{\beta})^{2} + \gamma_{a}^{*} - \frac{1}{2}\gamma_{\beta}^{*}\right)t^{2}.$$
 (44)

Как легко видеть, в отсутствие поля в точке Кюри магнитная часть модуля всестороннего сжатия ферромагнетика уменьшается скачком при переходе в магнитоупорядоченную область. Дальнейшее поведение определяется знаками и соотношением термодинамических параметров: возможно как увеличение упругого модуля, что наблюдается, например, в гадолинии [18–22], так и его уменьшение, что имеет место в никеле [1,2]. Возможно также приблизительное постоянство упругого модуля в некотором интервале температур, что специфично для сплавов элинварного класса [1,2]. Магнитная составляющая МВС будет приблизительно постоянна в ФМ области при одновременном выполнении двух термодинамических условий

$$2\gamma_a\gamma_C - \gamma_C\gamma_\beta + rac{1}{2}\gamma_C^* = 0,$$

а также

$$(\gamma_a-\gamma_\beta)^2+\gamma_a^*-rac{1}{2}\gamma_\beta^*=0.$$

Любопытно отметить, что одновременно с выполнением условий постоянства магнитной части МВС принципиально возможно выполнение условия постоянства магнитной части ОКТР, которое может быть записано в терминах γ -параметров в виде $\gamma_{\beta}-2\gamma_{a}=0$. Для такого ферромагнетика должны будут также быть выполнены равенства $\gamma_{C}^{*}=0$ и $\gamma_{a}^{2}+\gamma_{a}^{*}-\frac{1}{2}\gamma_{\beta}^{*}=0$.

2. Термодинамические условия реализации инварного и элинварного эффектов в "высокотемпературном" ферромагнетике

Для корректного установления возможности реализации инварного и элинварного эффектов в ферромагнетиках необходимо учесть не только изменение коэффициента теплового расширения и модуля всестороннего

Температуры Дебая θ и Кюри T_C некоторых типичных металлических ферромагнетиков [22]

Ферромагнетик	θ , K	T_C , K
Gd	182	293.4
Fe	477	1044
Co	460	1388
Ni	477	627.4

сжатия, обусловленные магнитным упорядочением, но также и соответствующие температурные изменения этих величин, обусловленные фононной и электронной подсистемами магнетика. В общем случае анализ получающихся выражений довольно громоздок. Поэтому в качестве примера мы рассмотрим в этом разделе лишь один случай, предсталяющий, по-видимому, наибольший практический интерес (см. таблицу). Этим случаем является случай "высокотемпературного" ферромагнетика, т.е. ферромагнетика, для которого выполняется условие $\theta < T_C$. Причем мы проведем анализ в области повышенных температур $\theta \leq T \leq T_C$. Разумеется, полученные выше термодинамические результаты справедливы и в других температурных интервалах (в пределах применимости теории Ландау), в них вместо аналитического рассмотрения удобно провести численные модельные расчеты.

Итак, в случае "высокотемпературного" ферромагнетика в области повышенных температур ($\theta \le T \le T_C$) для "парамагнитных остовов" ОКТР и МВС можно приближенно записать

$$o_{\text{para}} \approx -\frac{3R}{VK} \gamma_{\theta} + \frac{\xi}{VK} \gamma_{\xi} T,$$
 (45)

$$K_{\text{para}} \approx K_0 - \frac{3RT}{V} (\gamma_{\theta}^2 - \gamma_{\theta}^*) - \frac{1}{2} \frac{\xi \gamma_{\xi}^*}{V} T^2.$$
 (46)

В приведенных выражениях символьная переменная i в обозначениях γ_i и γ_i^* для γ -параметров (см. определение выше) пробегает значения $i=\theta,\xi$. Соответственно итоговое выражение для полного ОКТР ферромагнетика при указанных условиях принимает вид

$$o \approx -\frac{3R}{VK} \left[\frac{a^2 T_C}{6\beta R} \left(2\gamma_a - \gamma_\beta + \gamma_C \right) - \gamma_\theta \right] + \frac{\xi T}{VK} \left[\frac{a^2}{2\beta \xi} \left(2\gamma_a - \gamma_\beta \right) + \gamma_\xi \right]. \tag{47}$$

Для целей настоящей работы температурную зависимость модуля всестороннего сжатия ферромагнетика удобнее анализировать, вычислив температурную производную МВС, что позволяет исключить большой

постоянный вклад K_0 в полную величину K.

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{PH} \approx \frac{3R}{V} \left[\gamma_{\theta}^* - \gamma_{\theta}^2 + \frac{a^2 T_C}{3R\beta} \left(2\gamma_a \gamma_C - \gamma_C \gamma_\beta + (\gamma_a - \gamma_\beta)^2 + \gamma_a^* - \frac{1}{2} \gamma_\beta^* + \frac{1}{2} \gamma_C^* \right) \right]
- \frac{\xi T}{V} \left[\frac{a^2}{\beta \xi} \left((\gamma_a - \gamma_\beta)^2 + \gamma_a^* - \frac{1}{2} \gamma_\beta^* \right) + \gamma_\xi^* \right].$$
(48)

Таким образом, термодинамические условия, необходимые для реализации инварного и элинварного эффектов в ферромагнетиках, можно легко выписать в виде равенств нулю безразмерных критериев, заключенных в квадратные скобки в выражении (47), (48). А именно в указанных выше условиях ферромагнетик будет обладать приблизительно постоянным коэффициентом теплового расширения при равенстве нулю критерия

$$\psi_{o1} = \frac{a^2}{2\beta\xi} \left(2\gamma_a - \gamma_\beta \right) + \gamma_\xi = 0. \tag{49}$$

ОКТР будет при этом еще и близким к нулю при равенстве нулю критерия

$$\psi_{o0} = \frac{a^2 T_C}{6\beta R} (2\gamma_a - \gamma_\beta + \gamma_C) - \gamma_\theta = 0.$$
 (50)

Легко видеть из выражений (49), (50), что одновременное равенство нулю критериев ψ_{o0} и ψ_{o1} возможно лишь при определенной взаимосвязи γ_0 -параметра (с точностью до смены знака, известного в теории твердого тела параметра Грюнейзена $\Gamma_{\theta} = -\gamma_{\theta}$) с магнитными и, вероятно, в меньшей степени с электронными свойствами ферромагнетика, а именно

$$\gamma_{\theta} = \frac{\xi \gamma_{\xi} T_C}{3R} - \frac{a^2 T_C}{6\beta R}.$$
 (51)

Наличие такой взаимосвязи указывает на важность в смысле реализации инварного эффекта корректного учета взаимодействия магнитной, фононной и электронной подсистем магнетика.

Аналогично в указанных выше условиях ферромагнетик будет обладать приблизительно нулевой температурной производной модуля всестороннего сжатия при равенстве нулю критериев

$$\psi_{K0} = \gamma_{\theta}^{*} - \gamma_{\theta}^{2} + \frac{a^{2}T_{C}}{3R\beta} \left(2\gamma_{a}\gamma_{C} - \gamma_{C}\gamma_{\beta} + (\gamma_{a} - \gamma_{\beta})^{2} + \gamma_{a}^{*} - \frac{1}{2}\gamma_{\beta}^{*} + \frac{1}{2}\gamma_{C}^{*} \right) = 0, \quad (52)$$

$$\psi_K = \frac{a^2}{\beta \xi} \left((\gamma_a - \gamma_\beta)^2 + \gamma_a^* - \frac{1}{2} \gamma_\beta^* \right) + \gamma_\xi^* = 0.$$
 (53)

Из выражения (52), (53) легко видеть, что одновременное равенство нулю критериев ψ_{K0} и ψ_{K1} возможно

лишь при выполнении требования

$$\gamma_{\theta}^2 - \gamma_{\theta}^* = \frac{a^2 T_C}{6R\beta} \left(4\gamma_a \gamma_C - 2\gamma_C \gamma_\beta + \gamma_C^* \right) - \frac{\xi \gamma_{\xi}^* T_C}{3R}. \quad (54)$$

Аналогично рассмотрению инварного эффекта элинварный эффект может быть реализован лишь при определенной взаимосвязи магнитной, фононной и электронной подсистем ферромагнетика.

Укажем здесь также на термодинамически допустимую возможность одновременной реализации инварного и элинварного эффектов в ферромагнетике. Это явление, очевидно, может иметь место при одновременном выполнении требований (49), (50), (52), (53).

Поиск новых ферромагнетиков, обладающих заданными инварными или элинварными свойствами, в свете полученных выше теоретических результатов может быть практически осуществлен путем варьирования химического состава сплавов, например, легированием сплавов на железо-никелевой основе, среди которых назовем классический инвар, содержащий примерно 36 mass% Ni в железной основе, с целью поиска необходимого соотношения компонентов, при котором выполняются термодинамические требования, необходимые для реализации этих явлений.

Заключение

В настоящей работе в рамках последовательного термодинамического подхода установлены конкретные термодинамические критерии, при которых в ферромагнетике могут быть реализованы инварный (температурная независимость коэффициента теплового расширения) и элинварный (температурная независимость упругого модуля) эффекты. Указаны условия, при которых оба эти эффекта могут быть реализованы одновременно. Теоретические результаты свидетельствуют о принципиальной важности (в смысле реализации инварного и элинварного эффектов) взаимодействия магнитной, фононной и электронной подсистем ферромагнетика и необходимости корректного учета этого взаимодействия при разработке соответствующих микроскопических моделей.

Список литературы

- [1] *Белов К.П.* Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. М.: ГИТТЛ, 1951. 254 с.
- [2] *Белов К.П.* Магнитные превращения. М.: ГИПФМЛ, 1959. 259 с.
- [3] *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
- [4] Захаров А.И. Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами. М.: Металлургия, 1986. 239 с.
- [5] Седов В.Л. Антиферромагнетизм гамма-железа: Проблема инвара. М.: Наука, 1987.
- [6] Валиев Э.З. // УФН. 1991. Т. 161. № 8. С. 87–128.

- [7] Романов А.Ю., Силин В.П. // ЖЭТФ 1998. Т. 113. Вып. 1. С. 213–227.
- [8] Прецизионные сплавы. Справ. изд. / Под ред. Б.В. Молотилова. М.: Металлургия.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. І. М.: Наука, 1976. 586 с.
- [10] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. І. 4-е изд., испр. М.: Наука, Физматлит, 1995. 608 с.
- [11] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Зелюкова О.Г. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 9. С. 1581–1583.
- [12] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Зелюкова О.Г.* // Металлы. 2000. № 2. С. 79–82.
- [13] Бодряков В.Ю., Петрушкин В.В., Повзнер А.А. // ФММ. 2000. Т. 89. № 4. С. 5–9.
- [14] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.* // ФММ. 2000. Т. 89. № 6. С. 21–26
- [15] Бодряков В.Ю., Петрушкин В.В., Повзнер А.А. // ФММ. 2000. Т. 89. № 4. С. 5–9.
- [16] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А. Самосогласованная термодинамическая модель кристаллической решетки твердого тела. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ — УПИ, 2002. Ч. І. 95 с.
- [17] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 7. С. 136–140.
- [18] Rosen M. // Phys. Rev. 1968. Vol. 174. N 2. P. 504-514.
- [19] Bodryakov V.Yu., Povzner A.A. and Nikitin S.A. // EPJ B. 1998, Vol. 4, N 4, P. 441–445.
- [20] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Зелюкова О.Г. // ФММ. 1999. Т. 87. Вып. 4. С. 13–18.
- [21] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А. // ФММ. 2000. Т 89. Вып. 5. С. 15–18.
- [22] Физические величины. Справ. изд. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.