

01;05

## Инварное и коварное поведение простых ферромагнетиков: термодинамическое моделирование

© В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер

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

(Поступило в Редакцию 20 апреля 2006 г.)

Проведены термодинамические модельные расчеты, назначением которых было показать, что реализация в ферромагнетиках инварного поведения, когда коэффициент теплового расширения в климатическом температурном диапазоне близок к нулю, является продуктом определенного оптимального соотношения термодинамических параметров, характеризующих ферромагнитное состояние. То же можно сказать и в отношении коварного поведения в ферромагнетиках, когда отличный от нуля коэффициент теплового расширения в определенном температурном диапазоне примерно постоянен. В качестве первого приближения проведены расчеты для простых ферромагнетиков, которые могут быть описаны в рамках термодинамической модели Ландау.

PACS: 75.50.Bb, 05.70.-a

### Введение

Едва ли есть необходимость в обосновании актуальности изучения инварного эффекта в ферромагнетиках; это принципиально важно как в научном, так и в прикладном аспекте. Нередко построение моделей ферромагнитного упорядочения для ферромагнетиков разных типов увязывают именно с возможностью описания инварного эффекта [1–38]. Уместно напомнить, что инварным называется эффект, наблюдаемый в некоторых ферромагнетиках (хотя и не только в них), например, в сплаве Fe–35 at.% Ni, когда коэффициент теплового расширения в определенном температурном диапазоне климатических температур близок к нулю. Это свойство инваров используется для решения многих технических задач, прежде всего для изготовления деталей измерительных приборов и инструментов, в метрологии, геодезии в качестве составляющей термобиметаллов, для базисных устройств газовых лазеров, трубопроводов криогенных жидкостей и др. [1,8,11,23,26]. Коварным называется эффект, наблюдаемый, в частности, в ряде ферромагнетиков на основе сплавов Fe–Ni и др., когда коэффициент теплового расширения в определенном температурном диапазоне климатических температур близок к постоянной, но отличной от нуля определенной величине [1,8,26]. Коварный эффект используется, например, при необходимости обеспечения герметичных сплавов металла со стеклом, керамикой, другими неорганическими материалами при изготовлении вакуумных разъемов, электровакуумных устройств, микросхем и др. Некоторые характерные свойства инварных ферромагнитных сплавов различных составов в сопоставлении со свойствами базовых 3d-ферромагнитных элементов (Fe, Co, Ni) приведены в табл. 1.

Несмотря на обилие работ, посвященных специально разработке инварной проблемы (см., напри-

мер, [1,11,13,15,19–21,24–28,30,32–37] и др.), до сих пор общепринятого, убедительного и исчерпывающего объяснения инварного (коварного) эффекта найдено не было. До сих пор неясен даже перечень термодинамических характеристик, которыми должны обладать ферромагнетики, помимо, собственно, малого теплового расширения, чтобы быть инварами. Так, хотя и указывается (см., например, обзор Валиева [30]), что в инварах велики зависимость температуры Кюри  $T_C$  от давления, т.е.  $(\partial T_C / \partial P)_{TH}$ ; зависимость намагниченности от давления, т.е.  $(\partial M / \partial P)_{TH}$ ; спонтанная объемная магнитострикция  $\omega_s$ ; вынужденная объемная магнитострикция (магнитострикционная восприимчивость)  $h = (\partial \omega / \partial H)_{PT}$  и др. Эти факты указывают на сильную взаимную связь магнитных и упругих свойств в инварных сплавах. Добавим, что инвары обладают относительно невысокими точками Кюри (обычно в пределах 350–500 К), обладают хорошо выраженным ферромагнитным поведением. Инварное поведение имеет место ниже точки Кюри, т.е. в ферромагнитной (ФМ) области. В парамагнитной (ПМ) области поведение инваров является типичным для ферромагнетиков.

В качестве моделей, призванных объяснить поведение инварных ферромагнетиков помимо различных теорий ферромагнитных взаимодействий, Захаров в монографии [26] называет теорию „скрытого“ антиферромагнетизма, теорию флуктуационных неоднородностей, теорию фазовой неустойчивости инварных сплавов, теорию особых электронных взаимодействий в инварах; рассматриваются также другие, подчас весьма экзотические, подходы. Как справедливо отмечает Валиев [30], дальнейший прогресс в решении проблемы сдерживается отсутствием общепринятой теории, позволяющей рассчитывать инварные эффекты. По-видимому, это является объяснением того факта, что в известном теоретическом курсе Ландау [39] столь важная с практи-

**Таблица 1.** Некоторые термодинамические свойства ферромагнетиков инварных и близких к ним бинарных составов, а также 3d-ферромагнитных элементов

Металл	$\theta_0$ , К	$\xi$ , $10^{-3}$ $J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1}$	$T_C$ , К	$(\partial T_C / \partial P)_{TH}$ , $10^{-9} K \cdot Pa^{-1}$	$\omega_s(T=0)$ , $10^{-3}$	$M_s(T=0)$ , $Am^2 \cdot kg^{-1}$
Fe <sub>63</sub> Ni <sub>37</sub>	—	—	572 ± 5 [1]	—	—	—
Fe <sub>64</sub> Ni <sub>36</sub>	—	—	510 [1]	—	—	—
Fe <sub>65</sub> Ni <sub>35</sub>	350 [27]	9.2 [14]	495 [14,27] 499 ± 2 [13] 500 [24,30] 505 [1] 506 [21] 508 [20]	—27 [24] —35 <sup>a</sup> [14] —36 [1] —40 [30] —43 [21] —74 <sup>b</sup> [14]	19 [24,28,30] 22 [21]	176.0 [28]
Fe <sub>67</sub> Ni <sub>33</sub>	—	—	397 [1]	—50 [1]	—	—
Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	—	—	375 [20] 377 [21]	—49 ± 5 [21]	17 [21]	—
Fe <sub>72</sub> Pt <sub>28</sub>	320 ± 4 [9]	9.6 <sup>c</sup> [14] 7.5 <sup>d</sup> [14]	359 [10] 380 [24,30] 379 [21] 382 [20] 448 <sup>c</sup> [14] 460 <sup>d</sup> [14]	—33 <sup>a</sup> [24] —24 <sup>b</sup> [24] —40 <sup>ac</sup> [14] —65 <sup>bc</sup> [14] —31 <sup>ad</sup> [14] —36 <sup>bd</sup> [14,21] —58 [9]	16 [21,24,28,30]	127.6 [28]
Fe <sub>3</sub> Pt	344 [13]	—	303 <sup>c</sup> [10] 441 <sup>d</sup> [10]	—	—	—
Fe	477 [31]	4.6 [14] 4.9 [31]	1043 [14] 1044 ± 2 [31]	≈ 0 <sup>a</sup> [12,14] —3.0 <sup>b</sup> [12,14]	1.16 [12] 1.4 [21]	222.7 [31]
Co	460 [31]	4.6 [14] 4.4 [31]	1388 ± 2 [31] 1400 [14]	≈ 0 <sup>a</sup> [12,14] 1.3 <sup>b</sup> [12,14]	6.34 [12]	163.9 <sup>e</sup> [31] 163.1 <sup>f</sup> [31]
Ni	427 [17] 477 [31]	5.78 [29] 7.03 [7] 7.04 [31] 7.1 [14]	627.4 ± 0.3 [31] 630 [1]	2.3 <sup>a</sup> [12,14] 3.6 <sup>b</sup> [12,14]	0.375 [12] —0.26 [21]	58.9 [31]

Примечание: *a* — эксперимент; *b* — расчет; *c* — упорядоченное состояние; *d* — разупорядоченные состояния; *e* —  $H \parallel c$ ; *f* —  $H \perp c$ .

ческой и научной точек зрения проблема не только не рассматривается подробно, как она того заслуживает, но даже не упоминается. Неизвестно, в частности, могут ли ферромагнитные инвары быть описаны в рамках обычной теории фазовых переходов второго рода (ТФПВР) Ландау [39], или они представляют собой совершенно особый класс объектов, для описания ферромагнетизма которых принципиально необходимо привлечение специальных моделей? Анализ литературы дает основания утверждать, что в работах, посвященных инварной проблеме, отсутствует достаточно корректное и последовательное применение термодинамической модели Ландау. Отсутствие ясности в вопросе применимости ТФПВР вне всяких сомнений является фактором, существенно сдерживающим дальнейший прогресс в понимании термодинамических механизмов формирования инварного поведения, и обуславливает появление новых и новых работ, посвященных инварной проблеме (см., например, [32–37] и др.). К сожалению, существующие обзоры

этой проблемы отнюдь не разрешают имеющиеся вопросы [26,30], а скорее плодят новые. Как видно из анализа литературы, нет полной убежденности даже в том, что инварное и коварное поведение ферромагнетиков имеет одни и те же механизмы и потому, вообще говоря, должно рассматриваться совместно, в рамках общих представлений. В рамках именно этих представлений мы будем строить дальнейшее изложение, говоря всюду о ковахах, специально выделяя, где это необходимо, более узкую „инварную часть“ проблемы.

В настоящей работе, являющейся продолжением и развитием идей, заложенных в предыдущих работах [37,38], мы намерены показать, развиг соответствующий термодинамический аппарат, что коварное (инварное) поведение в ферромагнетиках является не более чем результатом определенного „удачного“ соотношения термодинамических параметров в ферромагнетиках. Основы этого явления вполне могут быть рассмотрены и поняты в рамках теории Ландау, хотя при последова-

тельном рассмотрении сразу выявляется определенная ограниченность традиционной ТФПВР, не учитывающей тесное взаимодействие магнитной подсистемы ферромагнетика с его кристаллической решеткой (магнито-фононное взаимодействие, МФВ). Прделанные нами модельные расчеты для простого ландауского ферромагнетика иллюстрируют развитые термодинамические представления.

## 1. Теория

В этом разделе мы выпишем основные соотношения, которые потребуются при организации модельных расчетов. Для того чтобы модельные расчеты были более или менее реалистичными, необходимо помимо вычисления интересующей величины, в нашем случае объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР)  $o(T)$ , контролировать также и другие сопряженные измеряемые теплофизические величины, которые могут быть найдены в рамках тех же термодинамических представлений, что и  $o(T)$ . Такими контролируемыми величинами здесь являются температурная зависимость спонтанной намагниченности  $M_s(T)$  объемной спонтанной магнитострикции  $\omega_s(T)$  и др.

Для термодинамических построений мы использовали молярный термодинамический потенциал (ТДП) ферромагнетика в функции температуры  $T$ , давления  $P$  и магнитного поля  $\mu_0 H$  в дифференциальном виде

$$d\Phi = -SdT + VdP - \mu\mu_0MdH, \quad (1)$$

где  $S$  — молярная энтропия;  $V$  — молярный объем;  $\mu$  — молярная масса;  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$  — магнитная постоянная;  $M$  — удельная намагниченность.

В интегральном виде мы исходили из возможности представления молярного ТДП  $\Phi$  в виде суммы постоянной (не зависящей от температуры) части  $\Phi_0$ , решеточной (фононной) части

$$\Phi_p = 3R \left[ \frac{3}{8} \theta + T\phi(z) \right], \quad (2)$$

электронной части

$$\Phi_e = -\frac{1}{2} \xi T^2, \quad (3)$$

магнитной части

$$\Phi_m = \mu \left[ \frac{1}{2} \alpha M^2 + \frac{1}{4} \beta M^4 - \mu_0 H M \right], \quad (4)$$

где

$$\phi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - \frac{1}{3} D(z), \quad (5)$$

$D(z = \theta/T)$  — табулированная функция Дебая [39];  $\theta$  — температура Дебая (хотя в общем случае температура Дебая сама является функцией температуры в силу теплового ангармонизма фононов [38], при рассмотрении коварной (инварной) проблемы мы этим обстоятельством пренебрегли, считая, что  $\theta = \theta_0$  является

лишь функцией давления);  $\xi$  — молярный коэффициент электронной теплоемкости, отвечающий вкладу газа свободных электронов;  $\alpha$  и  $\beta$  — термодинамические коэффициенты Ландау. Размерности  $[\alpha]$  и  $[\beta]$  в системе СИ легко определить исходя из размерности  $[\Phi_m] = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Указанный смысл индексы „0“, „p“, „e“, „m“ имеют также и для других теплофизических функций, являющихся термодинамическими производными ТДП (1). При рассмотрении интересующей нас коварной (инварной) проблемы флуктуационный вклад в тепловое расширение, существенный лишь в узкой критической окрестности точки перехода шириной порядка 1–2% от величины  $T_C$  не учтен. Вклад термических вакансий, значимый в относительно узкой области предплавления, также не учитывается.

### 1.1. ПМ-область

Температурная зависимость молярного объема ферромагнетика в ПМ-области определяется соотношением

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{para}} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \Phi_0}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \Phi_p}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \Phi_e}{\partial P} \right)_T \\ &= V_0 + V_p + V_e \\ &= V_0 + 3R \left[ \frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left( \frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T T^2, \end{aligned} \quad (6)$$

что позволяет вычислить также плотность вещества

$$\rho = \mu V^{-1}. \quad (7)$$

ОКТР ферромагнетиков в ПМ-области (коэффициент теплового расширения в парафазе ферромагнетиков) определяется обычным выражением

$$\begin{aligned} o &= o_{\text{para}} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} \right) = o_p + o_e \\ &= \frac{3R}{V} \left\{ C_{VR}(z) \left[ 1 - \frac{1}{z} \left( \frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_P \right] \frac{1}{\theta} \left( \frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \right. \\ &\quad \left. + \left[ \frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial T \partial P} \right) \right\} - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T T. \end{aligned} \quad (8)$$

### 1.2. ФМ-область

Удельная намагниченность ферромагнетика может быть вычислена традиционным образом — путем решения уравнения магнитного состояния третьего порядка относительно намагниченности [38]:

$$\left( \frac{\partial \Phi_m}{\partial M} \right)_{TRH} = 0 = \mu [\alpha M + \beta M^3 - \mu_0 H M]. \quad (9)$$

Температурная зависимость молярного объема простого ферромагнетика, для термодинамических коэффи-

циентов которого согласно традиционным представлениям Ландау справедливы соотношения

$$\alpha = a_0(P)(T - T_C(P)), \quad \beta = \beta_0(P); \quad \alpha_0, \beta_0 > 0 \quad (10)$$

в ФМ-области определяется аддитивным соотношением

$$V = V_{\text{para}} + V_m, \quad (11)$$

где магнитная часть молярного объема в рамках модели равна

$$\begin{aligned} V_m &= \left( \frac{\partial \Phi_m}{\partial P} \right)_{TH} = \mu \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_{TH} M^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_{TH} M^4 \right] \\ &= -\frac{1}{2} \mu a_0 \left( \frac{\partial T_C}{\partial P} \right)_{TH} M^2 + \frac{1}{2} \mu \left( \frac{\partial a_0}{\partial P} \right)_{TH} M^2 t \\ &+ \frac{1}{4} \mu \left( \frac{\partial \beta_0}{\partial P} \right)_{TH} M^4 = \frac{1}{2} V_{10} M^2 + \frac{1}{2} V_{11} M^2 t \\ &+ \frac{1}{4} V_{20} M^4 = \sum_{i,j} \frac{1}{2i} V_{ij} M^{2i} t^j, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $t = T - T_C(P)$  — „температурное расстояние“ до точки Кюри,

$$V_{10} = -\mu a_0 \left( \frac{\partial T_C}{\partial P} \right)_{TH}; \quad (13)$$

$$V_{11} = \mu \left( \frac{\partial a_0}{\partial P} \right)_{TH}; \quad (14)$$

$$V_{20} = \mu \left( \frac{\partial \beta_0}{\partial P} \right)_{TH}. \quad (15)$$

Выражение для объемной магнитострикции простого ферромагнетика:

$$\begin{aligned} \omega_m &= \frac{V_m}{V} = \frac{1}{2} \omega_{10} M^2 + \frac{1}{2} \omega_{11} M^2 t + \frac{1}{4} \omega_{20} M^4 \\ &= \sum_{i,j} \frac{1}{2i} \omega_{ij} M^{2i} t^j, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $\omega_{ij} = V_{ij}/V$ ;  $V_{ij}$  — коэффициенты ряда (12);  $(ij) = \{(1, 0); (1, 1); (2, 0)\}$ .

ОКТР ферромагнетика в ФМ-области:

$$o = o_{\text{para}} + o_m; \quad (17)$$

для магнитного вклада в ОКТР  $o_m$  ферромагнетиков можно записать

$$\begin{aligned} o_m &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{PH} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial T \partial P} \right)_H = \frac{\mu}{V} \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial T \partial P} \right)_H M^2 \right. \\ &+ \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 \beta}{\partial T \partial P} \right)_H M^4 - \frac{\xi}{2\beta} \left[ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{PH} + \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_{PH} M^2 \right] \\ &\times \left. \left[ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_{TH} + \left( \frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_{TH} M^2 \right] \right\}, \end{aligned} \quad (18)$$

где для близкой к ступенчатой функции введено обозначение [38]:

$$\xi = \frac{2\beta M^2}{\alpha + 3\beta M^2}. \quad (19)$$

Как видно, магнитную часть ОКТР ферромагнетиков можно в общем случае представить в виде двойного ряда по степеням  $t$  и  $M^2$ :

$$\begin{aligned} o_m &= o_{00} + o_{10} M^2 + o_{01} t + o_{20} M^4 + o_{11} M^2 t + o_{02} t^2 \\ &= \sum_{i,j} o_{ij} M^{2i} t^j, \end{aligned} \quad (20)$$

$i, j = 0, 1, 2$ ;  $i + j \leq 2$ . Очевидные выражения для коэффициентов  $o_{ij}$  ряда (20) не выписаны. В традиционной ТФПВР, по Ландау, для магнитной части ОКТР ферромагнетиков с учетом (10) имеет упрощенное представление

$$\begin{aligned} o_m &= \frac{\mu}{2V} \left\{ \frac{\xi a_0^2}{\beta_0} \left( \frac{\partial T_C}{\partial P} \right)_{TH} + \left[ \left( \frac{\partial a_0}{\partial P} \right)_{TH} \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{\xi a_0}{\beta_0} \left( \frac{\partial \beta_0}{\partial P} \right)_{TH} \right] M^2 - \frac{\xi a_0}{\beta_0} \left( \frac{\partial a_0}{\partial P} \right)_{TH} t \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

При переходе в ФМ-фазу ОКТР ферромагнетика в точке Кюри претерпевает скачок  $\Delta o_m = \frac{\mu}{2V} \frac{a_0^2}{\beta_0} \left( \frac{\partial T_C}{\partial P} \right)_{TH}$ , который может быть как положительным, так и отрицательным. Даже для простого ферромагнетика общее аналитическое рассмотрение (18) для  $o_m$  затруднено ввиду громоздкости, однако возможен анализ результатов модельных расчетов (см. далее).

Полученная из уравнения магнитного состояния (9) магнитная восприимчивость ферромагнетиков в рамках модели равна

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{TP} = \frac{\mu \mu_0}{\alpha + 3\beta M^2}. \quad (22)$$

В ковах (инварах) существенное значение имеет также величина магнитострикционной восприимчивости (вынужденная магнитострикция)

$$h = \left( \frac{\partial \omega}{\partial H} \right)_{TP} \approx \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V_m}{\partial H} \right)_{TP} = [V_{10} + V_{11} t + V_{20} M^2] M \chi. \quad (23)$$

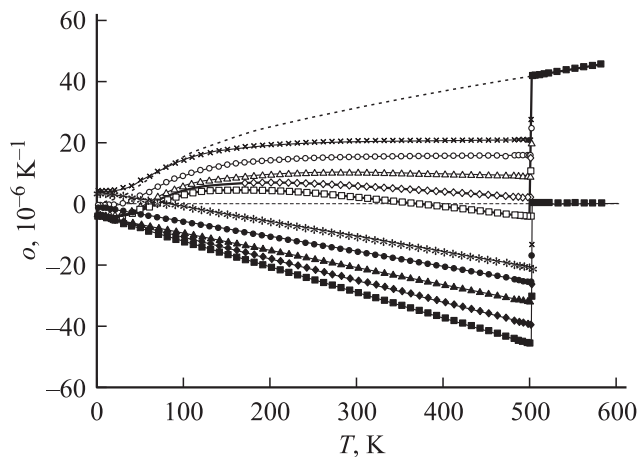
## 2. Результаты модельных расчетов и обсуждение

Для проведения модельных расчетов были заданы следующие неизменяемые в процессе вычислений термодинамические параметры, близкие к таковым для реальных инваров: молярная масса  $\mu = 5 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , начальный молярный объем  $V_0 = 6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , температура Дебая и ее первая барическая производная:  $\theta = \theta_0 = 350 \text{ K}$ ;  $(\partial \theta / \partial P)_{TH} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ; молярный

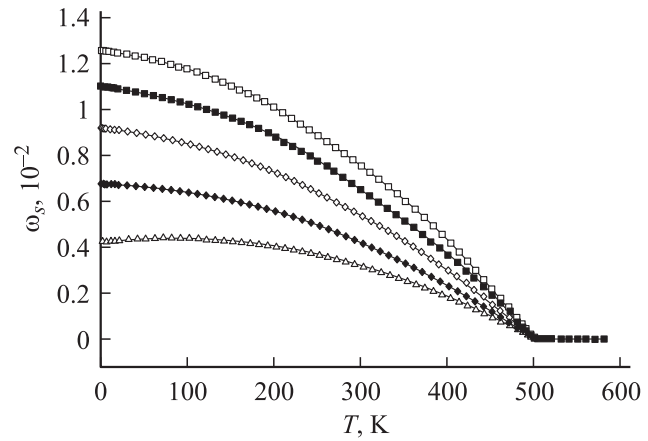
коэффициент электронной теплоемкости и его первая барическая производная:  $\xi = 8 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $(\partial\xi/\partial P)_{TH} = -3 \cdot 10^{-13} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ; температура Кюри  $T_C = 500 \text{ K}$ .

При проведении модельных вычисления было принято следующее определение: коваром (инваром) считается ферромагнетик, изменение объемного коэффициента теплового расширения которого в заданном (расчетном) температурном диапазоне  $\Delta T_{\text{calc}}$  минимально и не выходит за заданные рамки  $\Delta o_{\text{calc}}$  (или, по меньшей мере, близко к этому). Для определения значений модельных параметров, обеспечивающих реализацию коварного (инвариного) поведения простого ферромагнетика в рамках традиционных представлений ТФПВР было проведено пять модельных расчетных циклов Ц1–Ц5 в расчетном температурном диапазоне  $200 \leq \Delta T_{\text{calc}} \leq 400 \text{ K}$ . Результаты расчетов в циклах Ц1–Ц5 отображены на рис. 1–3; расчетные значения основных модельных параметров приведены в табл. 2.

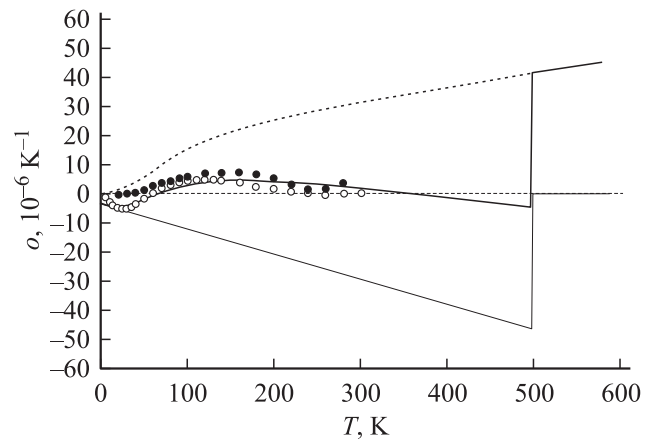
При проведении модельных расчетов в диапазоне  $\Delta T_{\text{calc}}$  минимизировалось максимальное абсолютное отклонение величины ОКТР от полусуммы заданных границ желаемого диапазона изменения полной величины  $o(T)$ . Например, для того чтобы ферромагнетик можно было назвать „полноценным“ инваром, его ОКТР в расчетном температурном диапазоне  $200 \leq \Delta T_{\text{calc}} \leq 400 \text{ K}$  не должен выходить за пределы диапазона, ограниченного интервалом  $-1 \cdot 10^{-6} \leq \Delta o_{\text{calc}} \leq +1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Одновременно требовалось выполнение условий „привязки“ вычисленных в рамках представлений ТФПВР значений термодинамических величин к фактически наблюдаемым для реальных инвариных сплавов (табл. 1). В частности, требова-



**Рис. 1.** Расчетные температурные зависимости ОКТР  $o(T)$  ферромагнетика в Ц1–Ц5. Зависимости с белыми символами — полная величина  $o(T)$ ; с символами — магнитная часть ОКТР  $o_m(T)$ . Ряд 1, 2 — расчетный цикл Ц1; 3, 4 — Ц2; 5, 6 — Ц3; 7, 8 — Ц4; 9, 10 — Ц5. Пунктир (ряд 11) — парамагнитная часть ОКТР  $o_{\text{para}}(T)$ .



**Рис. 2.** Расчетные температурные зависимости спонтанной объемной магнитоэрикции  $\omega_s(T)$  ферромагнетика в Ц1–Ц5. Ряд 1 — расчетный цикл Ц1; 2 — Ц2; 3 — Ц3; 4 — Ц4; 5 — Ц5.



**Рис. 3.** Расчетные температурные зависимости ОКТР  $o(T)$  ферромагнитного инвара в Ц1. Сплошная линия (ряд 1) — полная величина  $o(T)$ ; пунктир (ряд 2) — магнитная часть ОКТР  $o_m(T)$ . Символы (3, 4) — экспериментальные данные [8] для двух образцов инвариного сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ . Пунктир (5) — парамагнитная часть ОКТР  $o_{\text{para}}(T)$ .

лось, чтобы максимальная величина спонтанной намагниченности не превышала  $200 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ; максимальная величина спонтанной объемной магнитоэрикции не превышала  $2 \cdot 10^{-2}$ ; отличие от нуля полной величины ОКТР ферромагнетика при  $T \rightarrow 0$ , во всяком случае, не превышало по абсолютной величине  $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Здесь следует оговориться, что теория Ландау может быть использована в качестве инструмента термодинамического описания даже простого ферромагнетика в ограниченном температурном диапазоне магнитоупорядоченной области [1,6,39]. В частности, экстраполированная к  $T = 0$  модельная температурная зависимость магнитной части ОКТР  $o_m(T)$ , по Ландау, не обязана стремиться

**Таблица 2.** Модельные параметры в Ц1–Ц5 при моделировании коварного (инварного) поведения простого ферромагнетика в температурном диапазоне  $200 \leq \Delta T_{\text{calc}} \leq 400$  К

Параметр	Цикл				
	1	2	3	4	5
$a_0, 10^{-2}$ ед. СИ <sub>a</sub>	3.493	3.192	2.853	2.750	2.398
$\beta_0, 10^{-4}$ ед. СИ <sub>β</sub>	4.453	4.033	3.559	3.430	2.992
$(\partial a_0/\partial P)_{TH}, 10^{-13}$ ед. СИ <sub>a</sub> · Па <sup>-1</sup>	-1.263	-1.261	-1.254	-1.199	-1.169
$(\partial \beta_0/\partial P)_{TH}, 10^{-15}$ ед. СИ <sub>β</sub> · Па <sup>-1</sup>	-6.565	-5.983	-5.299	-4.878	-4.802
$(\partial T_C/\partial P)_{TH}, 10^{-9}$ К · Па <sup>-1</sup>	-4.108	-3.851	-3.473	-2.863	-2.648
$\omega_{s0}^a, 10^{-2}$	1.254	1.099	0.917	0.677	0.427
$\Delta o_{\text{calc}}^b, 10^{-6}$ К <sup>-1</sup>	$-1 \leq o \leq 1$	$4 \leq o \leq 6$	$9 \leq o \leq 11$	$14 \leq o \leq 16$	$19 \leq o \leq 21$
$o_{\text{min}}^b, 10^{-6}$ К <sup>-1</sup>	-1.000	4.000	9.765	14.217	19.219
$o_{\text{max}}^b, 10^{-6}$ К <sup>-1</sup>	4.377	6.859	10.235	15.783	20.781

Примечание:  $a$  — при  $T \rightarrow 0$ ,  $b$  — в расчетном температурном диапазоне  $\Delta T_{\text{calc}}$ .

к нулю, как того требуют общие термодинамические принципы. Таким образом, расчетные значения теплофизических функций ниже  $\sim 200$  К следует рассматривать в качестве приближенных, но полезных термодинамических оценок. Напомним, что для реалистичного описания низкотемпературного поведения ферромагнетика следует применять спин-волновую теорию [4,5,39].

На рис. 1 приведены расчетные температурные зависимости ОКТР  $o(T)$  простого ферромагнетика в Ц1–Ц5. Термодинамические параметры в этих расчетных циклах (табл. 2) задавались таким образом, чтобы обеспечить последовательное „движение“ от инварного к коварному поведению с увеличивающимся уровнем приблизительно постоянного ОКТР в расчетном температурном диапазоне  $200 \leq \Delta T_{\text{calc}} \leq 400$  К. Отчетливо видно, что при „приближении“ ферромагнетика к инварному поведению последовательно возрастают параметры  $a_0$  и  $\beta_0$ , а также, по абсолютной величине, их отрицательные барические производные  $(\partial a_0/\partial P)_{TH}$  и  $(\partial \beta_0/\partial P)_{TH}$ . Наиболее выраженным является возрастание по абсолютной величине отрицательной барической производной температуры Кюри  $(\partial T_C/\partial P)_{TH}$ . Модельные значения  $(\partial T_C/\partial P)_{TH}$  в Ц1–Ц5 по порядку величины согласуются с реально наблюдаемыми (табл. 1). Видно, что даже относительно простое термодинамическое описание ферромагнетика, каким является ТФПВР Ландау в традиционной интерпретации, является достаточно действенным инструментом, вполне позволяющим понять термодинамические механизмы формирования коварного эффекта в ферромагнетиках. Несколько худшим является описание инварного поведения: при заявленном исходном требовании к изменению ОКТР модельного ферромагнетика в расчетном температурном диапазоне  $200 \leq \Delta T_{\text{calc}} \leq 400$  К фактическое изменение (при выполнении указанных выше дополнительных требований) составило от  $o_{\text{min}} = -1 \cdot 10^{-6}$  при 400 до  $o_{\text{max}} = 4.377 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> при 200 К. Но и в этом случае изменение линейного коэффициента

теплового расширения (ЛКТР) такого ферромагнетика в расчетном температурном диапазоне  $\Delta T_{\text{calc}}$  не превышает  $1/3(o_{\text{max}} - o_{\text{min}}) \approx 1.79 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Укажем для сравнения, что, согласно справочному изданию [31], средний линейный коэффициент теплового расширения промышленного инварного сплава 36Н (или Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>) в температурном диапазоне от  $-100$  до  $+20^\circ\text{C}$  составляет  $1.10 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>.

Для контроля количественной адекватности проведенных модельных вычислений в Ц1–Ц5 были определены температурные зависимости спонтанной объемной магнитострикции  $\omega_s(T)$  (рис. 2). Во всех случаях зависимости  $\omega_s(T)$  имеют типичный для ферромагнетиков вид и находятся во вполне удовлетворительном количественном согласии с фактически наблюдаемыми для реальных инваров значениями (табл. 1). То же можно сказать и о поведении спонтанной намагниченности (не показано).

Рис. 3 дает возможность в деталях проанализировать модельное поведение теплового расширения простого ферромагнетизма с набором термодинамических параметров, обеспечивающих близкое к инварному поведению ОКТР  $o(T)$  (расчетный цикл Ц1). Для сравнения на рис. 3 символами показаны также температурные зависимости  $o(T)$  для двух образцов инварного сплава 36Н, приведенные в справочном издании Новиковой [8]. Величина ОКТР  $o(T)$  сплава 36Н оценивалась как утроенная справочная величина ЛКТР. Анализ рис. 3 подтверждает вывод о том, что даже в рамках модельной теории ТФПВР Ландау возможно обеспечить вполне удовлетворительное описание термодинамических свойств инваров. Можно предположить, что явный учет МФВ-взаимодействия магнитной подсистемы с кристаллической решеткой, каким формально пренебрегает традиционная ТФПВР, позволит достичь лучшего согласия результатов расчета с экспериментальными данными.

## Основные результаты и выводы

Подведем основные итоги работы. На основе традиционных представлений ТФПВР Ландау для фазового перехода ПМ–ФМ построена термодинамическая модель, позволяющая дать качественное объяснение коварному (инвариному) поведению ферромагнетиков.

Установлено, что определенное „удачное“ соотношение термодинамических параметров позволяет обеспечить не только качественное, но и вполне удовлетворительное количественное согласие результатов расчета коэффициента теплового расширения с экспериментальными данными.

Проведена серия модельных расчетов с целью выяснения возможности описания коварного (инвариного) поведения теплового расширения ферромагнетика в рамках ТФПВР.

Показано, что „движение“ по свойствам от коварного к инвариному поведению с уменьшением средней приблизительно постоянной величины ОКТР  $o(T)$  в расчетном температурном диапазоне  $200 \leq \Delta T_{\text{calc}} \leq 400$  К сопровождается закономерным изменением термодинамических параметров модели. В частности, закономерно возрастают спонтанная объемная магнитоэлектрическая  $\omega_s$  и абсолютная величина отрицательной первой барической производной температуры Кюри  $(\partial T_C / \partial P)_{TH}$ .

Сделан вывод о необходимости явного учета магнитофононного взаимодействия для обеспечения лучшего количественного согласия модельных вычислений с экспериментальными данными для реальных инвариных (коварных) ферромагнетиков.

Полученные результаты позволяют сформулировать термодинамические требования (вплоть до указания конкретных значений термодинамических параметров), которым должен отвечать коварный (инвариный) ферромагнетик.

## Список литературы

- [1] Белов К.П. Магнитные превращения. М.: ГИФМЛ, 1959. 260 с.
- [2] Alers G.A., Neighbours J.R., and Sato H. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. Vol. 13. N 1. P. 40–55.
- [3] Катаев Г.И., Сирота З.Д. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. Вып. 4. С. 1037–1041.
- [4] Pytte E. // Ann. of Phys. 1965. Vol. 32. N 3. P. 377–403.
- [5] Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. 528 с.
- [6] Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. Вып. 1 (7). С. 281–299.
- [7] Ledbetter H.M. and Reed R.P. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. Vol. 2. N 3. P. 531–617.
- [8] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
- [9] Hausch G. // J. Phys. Soc. Japan. 1974. Vol. 37. N 3. P. 819–823.
- [10] Hausch G. // J. Phys. Soc. Japan. 1974. Vol. 37. N 3. P. 824–827.
- [11] Physics and applications of Invar alloys. Tokyo: Maruzen Co., 1978. 646 p.
- [12] Shimizu M. // J. Phys. Soc. Japan. 1978. Vol. 44. N 3. P. 792–800.
- [13] Endoh Y. and Noda Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. Vol. 46. N 3. P. 806–814.
- [14] Shimizu M. // J. Magn. Magn. Matter. 1980. Vol. 20. N 1. P. 47–55.
- [15] Валиев Э.З. // ФММ. 1980. Т. 49. Вып. 5. С. 988–993.
- [16] Shiga M. // J. Phys. Soc. Japan. 1981. Vol. 50. N 2. P. 2573–2580.
- [17] MacDonald R.A. and MacDonald W.M. // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24. N 4. P. 1715–1724.
- [18] Shimizu M. // Repts. Progr. Phys. 1981. Vol. 44. N 4. P. 329–409.
- [19] Oomi G. and Mori N. // J. Phys. Soc. Japan. 1981. Vol. 50. N 4. P. 1043–1044.
- [20] Oomi G. and Mori N. // J. Phys. Soc. Japan. 1981. Vol. 50. N 9. P. 2917–2923.
- [21] Oomi G. and Mori N. // J. Phys. Soc. Japan. 1981. Vol. 50. N 9. P. 2924–2930.
- [22] Kim D.J. // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 25. N 11. P. 6919–6938.
- [23] Прецизионные сплавы / Под ред. Б.В. Молотилова. М.: Наука, 1983. 438 с.
- [24] Valiev E.Z. and Menshikov A.Z. // J. Magn. Magn. Mater. 1984. Vol. 46. N 1. P. 199–206.
- [25] Deryabin A.V., Kazantsev V.K. and Shvetsov B.N. // J. Magn. Magn. Mater. 1985. Vol. 51. N 1. P. 98–102.
- [26] Захаров А.И. Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами. М.: Металлургия, 1986. 239 с.
- [27] Зверев В.М., Силин В.П. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. Вып. 2 (8). С. 709–721.
- [28] Валиев Э.З. // ФММ. 1988. Т. 65. № 2. С. 224–229.
- [29] Подгорных С.М., Затопляев А.К. // ФММ. 1990. № 12. С. 153–155.
- [30] Валиев Э.З. // УФН. 1991. Т. 161. № 8. С. 87–128.
- [31] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [32] Зверев В.М., Силин В.П. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64. Вып. 1. С. 33–37.
- [33] Вагнер Д., Романов А.Ю., Силин В.П. // ЖЭТФ. 1966. Т. 109. Вып. 5. С. 1753–1764.
- [34] Зверев В.М. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. Вып. 5 (11). С. 1863–1872.
- [35] Романов А.Ю., Силин В.П. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. Вып. 1. С. 213–227.
- [36] Солонцов А.З., Васильев А.Н., Вагнер Д.Д. // ФММ. 2000. Т. 90. № 2. С. 113–119.
- [37] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 2. С. 66–72.
- [38] Бодряков В.Ю. Комплексное исследование влияния решеточного и магнитного ангармонизма на термодинамические свойства твердых тел. Автореф. докт. дис. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2005. 500 с.
- [39] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука. 1976. Ч. 1. 576 с.