

## Особенности магнитных фазовых переходов I-ого рода в системах с сильным магнитоупругим взаимодействием

Э.З. Валиев<sup>1</sup>, Н.В. Баранов<sup>1</sup>, Е.А. Шерстобитова<sup>1</sup>,

А.С. Комлев<sup>2</sup>, В.И. Зверев<sup>2</sup>, Р. Гимаев<sup>2</sup>, Н.С. Перов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИФМ УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>МГУ, физический факультет, Москва

В последнее десятилетие исследования продемонстрировали потенциал материалов с магнитными фазовыми переходами первого рода, в различных устройствах. Это: системы магнитного охлаждения, жесткие диски нового поколения, датчики, магнитоотрикатеры. Эти функциональные материалы имеют такие технологические преимущества как высокая энергетическая эффективность и экологическая безопасность. Здесь мы рассмотрим особенности магнитных свойств ферромагнетика  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ . В этом соединении наблюдается значительный магнито-калорический эффект ( $\sim 10\text{K}$ ) в магнитном поле  $H$  ( $\sim 2\text{T}$ ) и большая объемная магнитоотрикатия ( $\omega \sim 10^{-2}$ ).

Анализ свойств ферромагнетика проведем на основе обменнотрикатционной модели Бина - Ротбелла (см. например [1]). Уравнения состояния этой модели для намагниченности ферромагнетика  $m$  и относительного изменения объема  $\omega = \Delta V/V$  имеют вид [1]:

$$m = B_s(x) \quad (1)$$

$$\omega = \gamma N s^2 m^2 B^{-1} \quad (2)$$

Здесь  $s$  – спин атома,  $B_s(x)$ - функция Бриллюэна для спина  $s$  с аргументом  $x$ ,  $N$ - число атомов в единице объема,  $x = (2\mu_B s H + s J m)/kT$  есть отношение энергии спина атома в магнитном и молекулярном поле к тепловой энергии,  $\mu_B$  – магнетон Бора. Главной особенностью модели является зависимость обменного интеграла  $J = J_0 + \gamma \omega$  от объема. Константа магнитоупругого взаимодействия  $\gamma$  (магнитная постоянная Грюнайсена) есть по сути производная обменного интеграла по расстоянию.  $B$  – модуль сжатия.

Уравнение (1) определяет температурную зависимость ферромагнетика в приближении среднего поля для модели Гейзенберга. Его можно встретить в любом учебнике по физике твердого тела или физике магнетизма. Уравнение (2) представляет разность объемов магнитоупорядоченного ( $m \neq 0$ ) и парамагнитного ( $m = 0$ ) состояний.

Уравнения (1) и (2) применимы к ферромагнетикам, как второго, так и первого рода. Фазовый переход (ФП) второго рода имеет место при  $\gamma < \gamma_{cr}$ . При  $\gamma > \gamma_{cr}$  эти уравнения описывают магнитный ФП первого рода.

$$\gamma_{cr} \approx \sqrt{kT_C B/N} = (kT_C B/N)^{1/2} \quad (3)$$

То есть является средним геометрическим обменной  $kT_C$  и упругой  $B/N$  энергий.  $T_C^0 = 2s(s+1)J_0/3k$  – температура Кюри.

Для ферромагнетика  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ ,  $T_C^0 = 189\text{K}$ ,  $N = 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $B = 1.1 \cdot 10^{12} \text{ эрг/см}^3$ ,  $\gamma_{cr} = 3.6 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$ ,  $s = 1$ ,  $\gamma = 4.5 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$ . Последняя величина оценена из экспериментально измеренного значения  $\omega(T=0\text{K}) \approx 2 \cdot 10^{-2}$  по формуле (2). Так как у нас  $\gamma > \gamma_{cr}$ , то магнитный ФП должен быть I-ого рода, что и наблюдается [2].

Рассмотрим, как может происходить изменение рода магнитного ФП в системе сплавов  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  при  $0.86 > x > 0.86$ .

На рис.1 показана температурная зависимость намагниченности, рассчитанные по формуле (1) для численных значений  $\gamma = 1.8 \cdot 10^{-13}$  эрг,  $3.6 \cdot 10^{-13}$  эрг,  $4.5 \cdot 10^{-13}$  эрг; кривые 1, 2, 3, соответственно. Все остальные численные значения указанных выше параметров для этих кривых одинаковы.

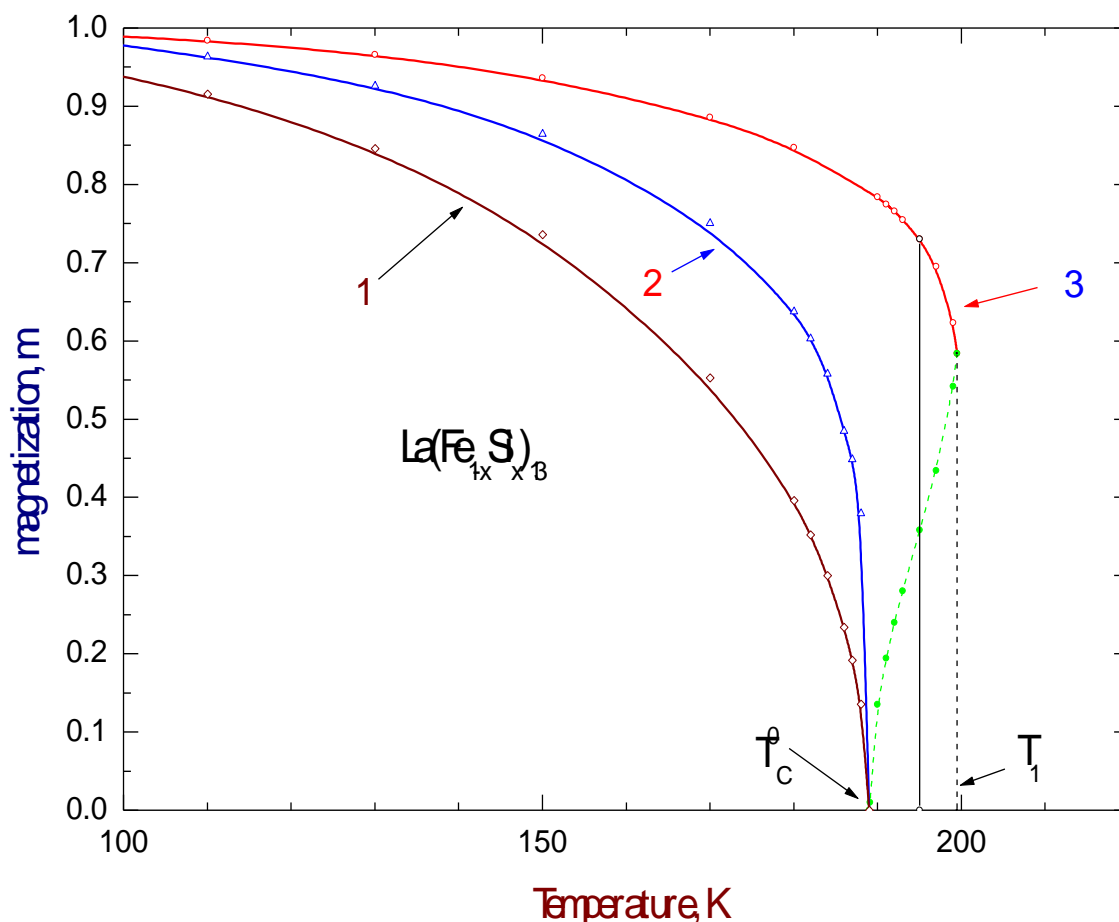


Рис.1 Температурная зависимость приведенной намагниченности.

Мы предполагаем, что результат расчета схематически показывает, как должна изменяться температурная зависимость намагниченности в сплавах  $\text{La}(\text{Fe}_x \text{Si}_{1-x})_{13}$  при увеличении  $x$ .

Кривая 1 представляет температурную зависимость соединения с МФП 2<sup>го</sup> рода. Она типична для сплавов с  $x < 0.86$ . Здесь в окрестности точки Кюри  $m \sim (T_C - T)^{1/2}$ .

Кривая 2 ( $\gamma = \gamma_{cr}$ ) соответствует, по терминологии Л. Д. Ландау [3], критической точке переходов второго рода (в литературе такую точку называют также трикритической). В этой точке кривая ФП 2<sup>го</sup> рода оканчивается и непрерывно переходит в кривую фазовых переходов 1<sup>го</sup> рода. В окрестности этой точки  $m \sim (T_C - T)^{1/4}$ . Для этой точки  $x \approx 0.86$ .

Кривая 3 типична для ФП первого рода. Намагниченность испытывает скачок в точке Кюри  $T_C$  (вертикальная прямая), которая определена из условия равенства термодинамических потенциалов ферромагнитной и парамагнитной фаз.

Отметим здесь же, что особые точки на Рис.1 :  $T_C^0$  и  $T_1$  ( точка потери абсолютной устойчивости ферромагнитной фазы) являются точками ветвления (бифуркации) решений нелинейного уравнения (1) для намагниченности.

Кривые 1 и 2 имеют при  $T < T_C^0$  два решения  $m > 0$  и  $m = 0$ . Уравнение (1) при всех температурах имеет решение  $m = 0$ . При  $T > T_C^0$  остается только нулевое решение. Речь идет о действительных положительных решениях уравнения. Кривая 3 показывает, что при  $T_1 > T > T_C^0$  имеется 3 решения (два с  $m > 0$  и  $m = 0$ ), а при  $T > T_1$  только одно.

Таким образом, как отмечал В.И. Арнольд [4, стр.20], при подходе к бифуркационному значению «положение равновесие умирает слившись с другим (или же «из воздуха» рождается пара положений равновесия). Из двух рождающихся (или умирающих) вместе положений равновесия одно устойчиво, другое неустойчиво».

Действительно, решение, показанное на кривой 3 зеленым пунктиром, неустойчиво: для него намагниченность увеличивается с ростом температуры. От себя добавим, что эти факты напоминают рождение элементарных частицы и античастицы из вакуума. Или их аннигиляцию. Причем античастице соответствует неустойчивое положение равновесия.

Выше были рассмотрены фазовые переходы в нулевом магнитном поле. Представляет интерес изменение температуры ФП 1<sup>го</sup> рода в магнитном поле  $H$ . На рис.2 (см. [1]) показан результат расчета температурной зависимости намагниченности ферромагнетика  $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$  при постоянном значении магнитного поля. Расчет проведен по формуле (1) с указанными выше численными значениями физических величин.

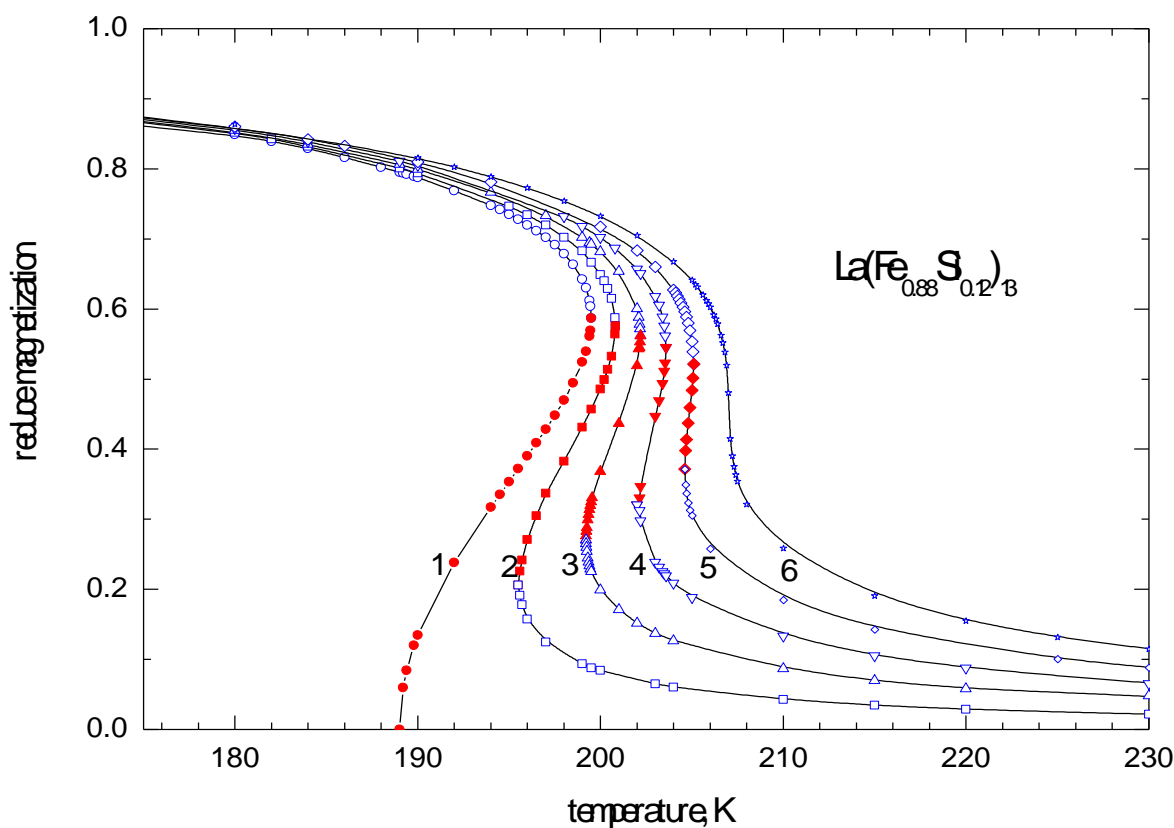


Рис.2 Зависимость  $m(T)$  при  $H = \text{const}$ .

Кривые 1,2,3,4,5,6, соответствуют значениям магнитного поля 0,1,2,3,4,5.16 тесла. Для кривых 1,2,3,4,5 уравнение (1) имеет три действительных положительных решения при фиксированной температуре в области температур, помеченных сплошными символами. В этой же области находится температура ФП 1<sup>го</sup> рода, которая определяется из условия равенства термодинамических потенциалов парамагнитной и ферромагнитной фаз. Наибольшее и наименьшее по абсолютной величине значение  $m$  соответствует ферромагнитной и парамагнитной фазе. Промежуточные значения, показанные на Рис.2 сплошными символами, есть нефизические значения. В точках, где начинаются и заканчиваются эти решения, происходят скачки намагниченности, характерные для фазового перехода 1<sup>го</sup> рода. Кривая 6 рассчитана при критическом значении магнитного поля  $H = H_{cr} = 5.19$  Тл. При  $H > H_{cr}$  фазового перехода нет. И возможен непрерывный переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

По результатам расчета, показанным на Рис.2, построена диаграмма магнитного состояния ферромагнетика  $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$  в магнитном поле. Она приведена на Рис.3.

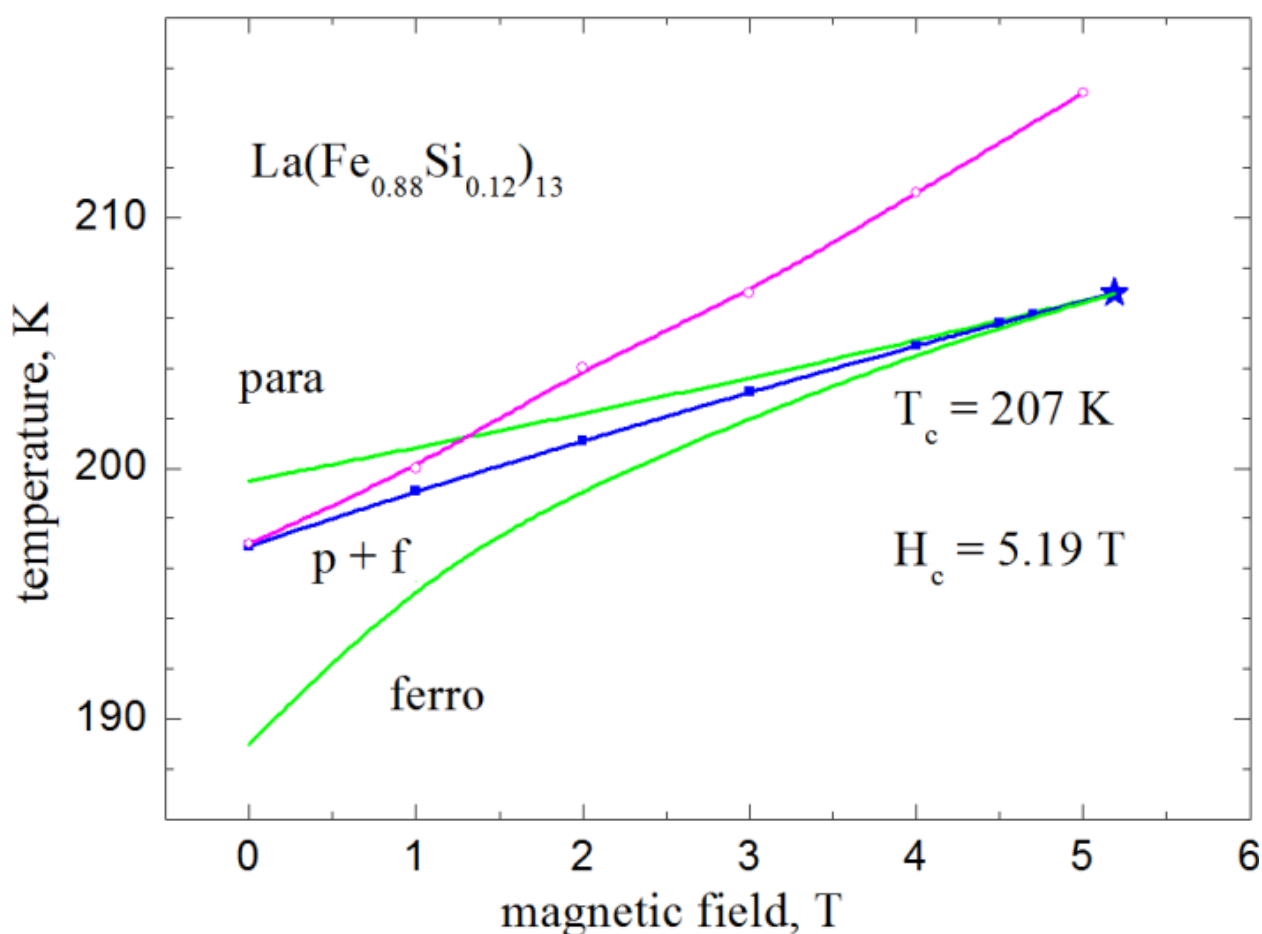


Рис.3 Диаграмма состояния ферромагнетика  $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$  в окрестности критической точки.

Синяя сплошная линия есть кривая ФП первого рода. Зеленые кривые это спинодали (точки потери абсолютной устойчивости ферромагнитной и парамагнитной фаз). Розовая сплошная кривая – эксперимент [2]. Видно, что температура ФП 1<sup>го</sup> рода растет с увеличением магнитного поля и в критической точке ФП исчезает. Эта точка вполне аналогична критической точке в системе жидкость – газ. Например, температура кипения воды растет с увеличением давления, и в критической точке вода и пар

неразличимы. При этом аномально растут флуктуации плотности, что приводит к сильному рассеянию света (критическая опалесценция).

В нашей критической точке аномально возрастают такие величины, как магнитная восприимчивость, теплоемкость, сжимаемость. Это следует из анализа уравнений (1,2). Аномально растут также флуктуации намагниченности и атомных смещений, что должно приводить к критическому рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей.

Система сплавов  $\text{La}(\text{Fe}_x \text{Si}_{1-x})_{13}$  является уникальной. В этой системе при изменении концентрации ( $X$ ), температуры и магнитного поля должны наблюдаться критические точки магнитных ФП первого и второго рода.

Критическая точка фазового перехода второго (II) рода (трикритическая точка) имеет координаты  $X^{\text{II}} \approx 0.86$ ,  $T^{\text{II}}_{\text{CR}} = 190$  К. В этой точке магнитная восприимчивость, теплоемкость и сжимаемость также претерпевают аномалии.

Критическая точка ФП первого(I) рода должна быть при  $X > 0.86$ , и для сплава  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88} \text{Si}_{0.12})_{13}$  имеет координаты  $T^{\text{I}}_{\text{CR}} = 207$  К,  $H^{\text{I}}_{\text{CR}} = 5.19$  тесла.

В окрестностях этих критических точек с помощью температуры, давления и магнитного поля можно значительно изменять магнитные, тепловые, упругие свойства образцов и их объём.

Об особенностях ФП первого рода антиферромагнетик – ферромагнетик в соединении железо-родий см. работу [5]. Этот сплав является рекордсменом по величине магнитокалорического эффекта (изменение температуры образца  $\sim 10$  К в магнитном поле 2 тесла). Там показано, как изменение состава сплава и применение термо-механической обработки может изменить характеристики ФП и свойства образца. Для того чтобы получить заданные свойства в нужном интервале температуры и магнитного поля.

Таким образом, на соединения  $\text{La}(\text{Fe}_x \text{Si}_{1-x})_{13}$  и  $\text{FeRh}$ , имеющих значительный технологический интерес, можно изучать актуальные вопросы фундаментальной физики.

#### Литература

- [1] Валиев Э.З. ЖЭТФ, т. 163, (3) с.344-349 (2023).
- [2] A.Fujita, K. Fukamishi, and M. Yamada et all, J. Apple Phys. V.93, p.7263, (2003).
- [3] Л.Д. Ландау, И М. Лифшиц, Статистическая физика, ч.1, Наука, Москва, 1976, с 536.
- [4] В.И. Арнольд, Теория катастроф, М.: Ленанд, 2020, с.20.
- [5] A.S.Comlev, G.F.Cabeza, A.M. Chirkova, N. Ukrainczyk, E.A. Sherstobitova, V.I. Zverev, R. Gimaev, N.V. Baranov, N.S. Perov // Metals , v.13, p.1650, (2023).