Физика твердого тела, 2017, том 59, вып. 2

01,11

Аномальное влияние спиновых флуктуаций на теплоемкость и энтропию в геликоидальном сильно коррелированном ферромагнетике MnSi

© *А.А. Повзнер, А.Г. Волков, Т.А. Ноговицына*

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.a.povzner@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2016 г.)

В рамках модели Хаббарда, с электронным спектром, определенным в рамках первопринципного LDA + U + SO-расчета, расширенной учетом гундовского взаимодействия и антисимметричного обмена Дзялошинского–Мории, исследуется влияние спиновых флуктуаций на термодинамические свойства геликоидального ферромагнетика MnSi. Показано, что основное состояние магнетика характеризуется большими нулевыми флуктуациями, которые исчезают при $T^*(< T_c$ — температура магнитного фазового перехода). При этом энтропия скачкообразно возрастает, а на температурной зависимости теплоемкости при постоянном объеме $(C_v(T))$ возникает лямбда — подобная аномалия. В области $T^* < T < T_c$ тепловые флуктуации приводят к исчезновению неоднородной намагниченности. Конкуренция возрастания энтропии вследствие парамагнонных возбуждений и ее уменьшения за счет убывания амплитуды локальных магнитных моментов, в условиях сильного гундовского обмена, приводит к формированию „плеча" на зависимости $C_v(T)$.

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44036.253

1. Кристаллическая структура сильно коррелированных геликоидальных ферромагнетиков MnSi, $Fe_{1-x}Co_xSi$, $Fe_{1-y}Mn_ySi$ и др., относится к структурному типу B20 с пространственной группой $P2_13$, для которой характерно отсутствие центра инверсии [1,2]. Такая симметрия обусловливает возникновение антисимметричного релятивистского обмена Дзялошинского–Мории (ДМ), приводящего к формированию в рассматриваемой сильно коррелированной электронной системе длиннопериодической геликоидальной спиновой спирали с аномально большими магнитными периодами (порядка 100–1000 Å) [3,4].

До сих пор не выясненным является вопрос о природе фазовых магнитных переходов в рассматриваемой группе веществ. На температурных зависимостях теплоемкости, коэффициента теплового расширения MnSi и некоторых сплавах $Fe_{1-y}Mn_ySi$ экспериментально обнаруживаются резкие лямбда-подобные аномальные максимумы и минимумы, выше температуры которых формируется „плечо" [5], вплоть до температуры кроссовера, скейлингов критического поведения радиуса спиновых корреляций, обнаруженного на нейтронном эксперименте [6]. В этом же температурном интервале формируется максимум на температурной зависимости однородной магнитной восприимчивости, описываемый в рамках спин-флуктуационных теорий [7].

В работе [8] аномалии теплоемкости рассматриваются как результат затянутого по температуре фазового перехода первого рода, теоретически описанного в [9]. Однако выполненные в [9] разложения функционала Гинзбурга–Ландау по степеням флуктуирующего параметра порядка ограничены четвертой степенью с коэффициентами, фактически выражаемыми через плотность электронных состояний на уровне Ферми и ее производными по энергии. Обоснование разложений в рамках модели электронной структуры MnSi, получаемой прямыми зонными расчетами, при этом не обсуждается. Кроме того, наблюдаемое на температурной зависимости теплоемкости „плечо" [5] здесь не воспроизводится.

При LDA + U-расчетах электронной структуры основного состояния MnSi [10,11] ДМ-взаимодействие не учитывается, и оно описывается как ферромагнитное. Получаемые значения магнитных моментов, приходящихся на атом марганца, составляют примерно $1\,\mu_B$ [12] (μ_B — магнетон Бора), что в 2.5 раза превышает значение $0.4\,\mu_B$ на атом марганца [5,13], наблюдаемое в поле $h > 6.2$ kOe при $T = 1.4$ K. В работе [7] эту особенность трактовали с помощью флуктуационно-диссипативной теоремы как эффект больших нулевых спиновых флуктуаций (СФ), которые были описаны в модели Хаббарда, дополненной учетом ДМ-взаимодействия. При этом оценки показали, что в достаточно широком интервале температур, в соответствии с экспериментальными данными по магнитной восприимчивости, суммарная амплитуда нулевых и тепловых спиновых флуктуаций велика по сравнению с амплитудой намагниченности и слабо меняется с температурой. Однако, поскольку уровень Ферми лежит вблизи энергетической области щели электронного спектра, температурный рост, возникающих в такой модели амплитуды тепловых СФ, приводит к неустойчивости состояний с большими нулевыми СФ. Этот эффект коррелирует с началом наблюдаемого на эксперименте резкого температурного возрастания магнитной восприимчивости с формированием ее максимума [7], который описывается в рамках существующих теорий термодинамических спиновых флуктуаций, в том числе [9,12].

Для количественного анализа экспериментальных данных по аномалиям теплоемкости, а также о спиновых флуктуациях, возникающих при фазовом магнитном переходе, необходим наряду с хаббардовским и ДМ-взаимодействиями также учет гундовского обмена, приводящего совместно со спин-орбитальным взаимодействием к возникновению щели в электронном спектре. Этот учет должен привести к частичному снятию вырождения по орбитальному и спиновому моментам, что количественно изменит плотность d-состояний вблизи уровня Ферми, а также электронный вклад в абсолютную величину теплоемкости и энтропию рассматриваемой системы.

2. В гамильтониан системы сильно коррелированных электронов включены спин-спиновые и зарядовые слагаемые, к которым сводится внутриатомное кулоновское взаимодействие зонных электронов, а также антисимметричное релятивистское взаимодействие Дзялошинского-Морийи (ДМ), приводящее к вращению спинов. Поскольку, согласно LDA + U + SO-результатам [7,10,11], состояния 5/2-мультиплета полностью вырождены по магнитному квантовому числу (m), поскольку $\varepsilon_{k,m} = \varepsilon_k$ и гамильтониан рассматриваемой модели имеет вид

$$H = H_0 + H_U + H_{\mathrm{DM}}. \tag{1}$$

Здесь $H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a^+_{\mathbf{k},m,\sigma} a_{\mathbf{k},m,\sigma}$ — диагонализованный гамильтониан в LDA + U + SO,

$$H_U = \frac{1}{2}(U - 5J/2)\sum_q (\delta n_q)^2 - \frac{1}{4}(U - 5J)\sum_{q,m}(\delta n_{q,m})^2 - (U - J)\sum_{q,m}\left(\delta S^{(z)}_{q,m}\right)^2 + J\sum_q\left(\delta S^{(z)}_q\right)^2 \tag{2}$$

— поправка к приближению LDA + U + SO, учитывающая многочастичные хаббардовские корреляции, J и U — параметры хаббардовского и гундовского взаимодействий,

$$\delta n_{\mathbf{q},m,\sigma} = n_{\mathbf{q}m,\sigma} - \langle n_{\mathbf{q},m,\sigma}\rangle_0, \quad \delta n_{\mathbf{q}} = \sum_{m,\sigma} n_{\mathbf{q}m,\sigma} - \langle N_q\rangle_0,$$

$$n_{\mathbf{q},m,\sigma} = a^+_{\mathbf{k},m,\sigma} a_{\mathbf{k+q},m,\sigma}, \quad \langle N_{\mathbf{q}}\rangle_0 = \sum_{\mathbf{q},m,\sigma}\langle n_{\mathbf{q},m,\sigma}\rangle_0,$$

$$\delta S^{(z)}_{\mathbf{q},m} = S^{(z)}_{\mathbf{q}m} - \langle S^{(z)}_{\mathbf{q}m}\rangle_0, \quad \delta S^{(z)}_{\mathbf{q},m} = S^{(z)}_{\mathbf{q}m} - \langle S^{(z)}_{\mathbf{q}m}\rangle_0,$$

$$\langle S^{(z)}_{\mathbf{q},m}\rangle_0 = \sum_\sigma \sigma\langle n_{\mathbf{q},m,\sigma}\rangle_0/2, \quad \langle S^{(z)}_{\mathbf{q}}\rangle_0 = \sum_m \langle S^{(z)}_{\mathbf{q},m}\rangle_0,$$

$$\text{а} \quad \langle S^{(z)}_{\mathbf{q},m}\rangle_0 = 0 \quad \text{и} \quad \langle N_{\mathbf{q}}\rangle_0 = \delta_{q;0} n$$

— средние значения Фурье-образов операторов спиновой и зарядовой плотностей в базисе LDA + U + SO. В силу малости ДМ-взаимодействия по сравнению с другими обменными взаимодействиями, ограничимся его учетом в приближении среднего поля,

$$H_{\mathrm{DM}} \approx 2\sum_{\mathbf{q}} \mathbf{h}^{(D)}_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} - \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{d}_{\mathbf{q}}[\mathbf{M}_{\mathbf{q}} \times \mathbf{M}_{-\mathbf{q}}], \tag{3}$$

где $\mathbf{d}_{\mathbf{q}} = id\mathbf{q}$, d — константа Дзялошинского, $\mathbf{q}$ — вектор квазиимпульса, $\mathbf{M}_{\mathbf{q}} (= \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}}\rangle)$ — вектор неоднородной намагниченности, $\mathbf{h}^{(D)}_{\mathbf{q}} = [\mathbf{M}_{\mathbf{q}} \times \mathbf{d}_{-\mathbf{q}}]$ — среднее поле Дзялошинского, $\mathbf{S}_{\mathbf{q}} = \sum_{\sigma,\sigma',m} a^+_{\mathbf{k},m,\sigma} \boldsymbol{\sigma}_{\sigma,\sigma'} a^+_{\mathbf{k+q},m,\sigma'}$ — Фурье-образ оператора спиновой плотности на узле, $a^+_{\mathbf{k},m,\sigma}(a_{\mathbf{k},m,\sigma})$ — оператор рождения (уничтожения) электрона с квазимпульсом $\mathbf{k}$ и спином $\sigma (= \pm 1/2)$, $\boldsymbol{\sigma}_{\sigma,\sigma'}$ — вектор матриц Паули.

Для записи статистической суммы рассматриваемой системы сильно коррелированных электронов воспользуемся преобразованием Лапласа, которое сводит одновременный учет кулоновского внутриатомного взаимодействия и межузельных перескоков d-электронов к описанию их движения во флуктуирующих обменном (ξ) и зарядовом (η) полях

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} (d\xi, d\eta) Z(\xi,\eta) \exp\Bigg\{-a\Big|\sum_{q,m}\xi_{q,l,m}\Big|^2 - b\Big|\sum_{q,m}\eta_{q,l,m}\Big|^2 - \sum_m\bigg(\xi^2_{0,m} - \sum_{q(\neq 0)}\Big|\xi_{q,m} + \mathbf{h}^{(D)}_{\mathbf{q}}/c\Big|^2 - \sum_q|\eta_{q,m}|^2\bigg)\Bigg\}, \tag{4}$$

где

$$(d\eta d\xi) = \left[\prod_l\left(\frac{U^{(l)} - J^{(l)}}{U^{(l)} + N_l J^{(l)}}\right)\prod_m d\xi_{0,l,m} d\eta_{0,l,m}\right] \times \left[\prod_{q\neq 0,l,j}\left(\frac{U^{(l)} - J^{(l)}}{U^{(l)} + N_l J^{(l)}}\right)\prod_m d\xi^{(j)}_{q,l,m} d\eta^{(j)}_{q,l,m}\right],$$

$c = (U - J)^{1/2} T^{1/2}$, T — температура в энергетических единицах,

$$a = \left(\frac{JU}{(U - J)(U + 5J)}\right), \quad b = \left(\frac{4U^{(l)}}{(U^{(l)} - 5J^{(l)})}\right),$$

$$Z(\xi,\eta) = \mathrm{Sp}\exp\big(-H_{\mathrm{eff}}(\xi,\eta)/T\big)$$

— статистическая сумма электронов, движущихся в одной из конфигураций стохастических обменных (ξ) и зарядовых (η) полей,

$$H_{\mathrm{eff}} = \sum_{k,m} \varepsilon_{k,m} a^+_{k,m,\sigma} a_{k,m,\sigma} + \sum_{q,m}\big\lfloor (ic/2)\eta_{-q,m} \times \big(N_{q,m} - \langle N_{q,m}\rangle_0\big) + c\xi_{-q,m}\mathbf{S}_{\mathbf{q},\mathbf{m}}\big\rfloor - \sum_q \mathbf{d}_{\mathbf{q}}[\mathbf{M}_{\mathbf{q}} \times \mathbf{M}_{-\mathbf{q}}] \tag{5}$$

— эффективный гамильтониан.

Вычисление интегралов (4) выполним в приближении седловой точки методом перевала по переменным $|\xi^{(\gamma)}_{q,m}|^2 (= r^2_{q\gamma})$, $\xi^{(\gamma)}_{\mathbf{q}_0,m}$ и $\eta_{q,m}$, имеем

$$ic\eta_{0,m} = U\delta n_m + Ub \sum_{m'(\neq m)} (\delta n_m - \delta n_{m'}),$$

где $\delta n_m = n_m - \langle n_m \rangle_0$ — отклонение значения чисел заполнения электронных d-состояний (с проекцией полного магнитного момента — m) от их значения в основном состоянии, описываемом $\mathrm{LDA}+\mathrm{SO}+\mathrm{U}$-приближением. Из этого уравнения следует, что в условиях полного вырождения электронных состояний зоны 5/2-мультиплета (частично заполненных) и в отсутствии их перемешивания с состояниями зоны 3/2-мультиплета (за счет достаточно сильного гундовского взаимодействия), однородная компонента стохастического зарядового поля равна нулю ($\eta_{0,m} = 0$).

Частным случаем условий седловой точки является уравнение магнитного состояния для вектора намагниченности на волновых векторах $\mathbf{q}_0$ и $-\mathbf{q}_0$

$$M^{(\gamma)}_{\mathbf{q}_0}\big(D^{-1} - a + X(\mathbf{q}_0, 0)\big) + \frac{1}{2}\kappa M^{(\gamma)}_{-\mathbf{q}_0}\big(\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0}\big)^2 = h^{(D)}_{-\mathbf{q}_0,\gamma}, \tag{6}$$

где $\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0} (= \mathbf{M}^*_{-\mathbf{q}_0}) = 2^{-1/2}\big(\mathbf{i}M_{\mathbf{q}_0} + \mathbf{j}M_{\mathbf{q}_0}\big)$, $\mathbf{i}$ и $\mathbf{j}$ — орты, лежащие в геликоидальной плоскости (модель Янсена–Бака), $\kappa = (U^3/m_L^2)[\chi^{(0)}_\perp - \chi^{(0)}_\parallel]$ — коэффициент межмодовой связи, $D^{-1} = 1 - \chi^{(0)}_\perp + \kappa\langle m^2\rangle/3$ — фактор обменного усиления парамагнитной восприимчивости,

$$\chi_\perp = (2Um_L)^{-1} \sum_{\alpha=\pm 1} \alpha \int_{-\infty}^{\infty} g_\alpha(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu)\, d\varepsilon,$$

$$\chi_\parallel = 2\Big(\sum_{\alpha=\pm 1} g_\alpha(\mu)\Big)^{-1} \prod_{\alpha=\pm 1} g_\alpha(\mu), \tag{7}$$

$$g^{(n)}_\alpha(\mu) = (-1)^{n+1} \int_{-\infty}^{\infty} g_\alpha(\varepsilon)\big(d^{n+1} f(\varepsilon-\mu)/d^{n+1}\varepsilon\big)\, d\varepsilon,$$

$f(\varepsilon - \mu)$ — функция Ферми–Дирака, μ — химический потенциал, определяемый из условия электронейтральности: $N = -\partial F/\partial\mu$. Модуль вектора гелимагнитного упорядочения ($\mathbf{q}_0$), фигурирующего в (6), определяется равенством $\mathbf{q}_0 \approx d/2UA$, в котором A — коэффициент при второй степени волнового вектора в разложении функции Линдхарда [14]

$$X(\mathbf{q}, \omega) = \bigg(A(\mathbf{q}/q_C)^2 - iBU^{-1}\frac{\omega}{|\mathbf{q}/q_C|}\,\theta(T_0|\mathbf{q}/q_C| - \omega)\bigg) \times \theta(q_C - |\mathbf{q}|), \tag{8}$$

где $T_0 = V_\mathrm{F} q_C$, V_F — скорость на поверхности Ферми, q_C — модуль вектора „обрезания“, равный $2|\mathbf{k}_\mathrm{F}|$, $\mathbf{k}_\mathrm{F}$ — вектор Ферми, $\theta(x)$ — θ-функция.

Полученные выражения для функционала свободной энергии обоснованы учетом электронной структуры MnSi [7] и не сводятся к функционалу Гинзбурга–Ландау. Кроме того, согласно (6), (7), магнитные восприимчивости, фактор обменного усиления и константа спиновой жесткости определяются не через плотность состояний, определяемую в схеме $\mathrm{LDA}+\mathrm{U}+\mathrm{SO}$, а через перенормированные флуктуирующими обменными полями плотности электронных состояний со спинами, параллельными и антипараллельными этим полям (симметризованных и антисимметризованных по спину соответственно):

$$g_\alpha(\varepsilon) = g_0(\varepsilon + \alpha U m_L), \tag{9}$$

где $\alpha = +1$ и $\alpha = -1$ соответственно, $g_0(\varepsilon)$ — плотность состояний d-электронов в зоне 5/2-мультиплета, рассчитанная в $\mathrm{LDA}+\mathrm{U}+\mathrm{SO}$-приближении и приходящаяся на одну из проекций магнитного момента $j = 5/2$. При этом перенормировки электронных энергий стохастическими обменными полями выражаются через средний квадрат локального момента на узле, приходящегося на одну проекцию полного момента $j = 5/2$,

$$m_L^2 = \langle m^2\rangle + (D/U)^2\big|h^{(D)}_{\mathbf{q}_0}\big|^2 \tag{10}$$

и, определяемого квадратами амплитуд неоднородной намагниченности геликоидального ферромагнетика (в соответствии с уравнением магнитного состояния (6)) и спиновых флуктуаций

$$\langle m^2\rangle = \langle m^2\rangle_0 + \langle m^2\rangle_T = (2\pi U)^{-1} \sum_{\mathbf{q}\gamma} \int_0^{\infty} \big(1 + 2f_B(\omega/T)\big) \times \mathrm{Im}\big(D^{-1} + 2\kappa\big|M^{(\gamma)}_{\mathbf{q}_0}\big| - a + X_q\big)^{-1} d\omega, \tag{11}$$

$f_B(\omega, T)$ — функция Бозе, $\langle m^2\rangle_0$ и $\langle m^2\rangle_T$ — амплитуды нулевых и тепловых флуктуаций спиновой плотности. В аппроксимации (8) и в соответствии с уравнением магнитного состояния

$$\langle m^2\rangle_0 = \big(4\pi 2A^2BU\big)^{-1} \sum_\gamma \Big[\big(D^{-1} + 2\kappa\big|M^{(\gamma)}_{\mathbf{q}_0}\big| - a\big)^2 - A^2\Big] \times \Big[1 + \ln\Big(1 + B^{-1}\big(D^{-1} + 2\kappa\big|M^{(\gamma)}_{\mathbf{q}_0}\big| - a\big)^2\Big)\Big]. \tag{12a}$$

Однако требование термодинамической устойчивости геликоидального упорядочения [7] приводит к следующему условию исчезновения нулевых спиновых флуктуаций

$$\langle m^2\rangle_0/m_L^2 = (U\chi_\perp)^2\bigg(\Big(\sum_{\alpha\pm 1} g_0(\mu + \alpha U m_L)\Big)^2 \Big/ \Big(\sum_{\alpha=\pm 1} \alpha g_0^2(\mu + \alpha U m_L) g_0'(\mu - \alpha U m_L)\Big)\bigg). \tag{12b}$$

Температурная зависимость амплитуды тепловых и нулевых спиновых флуктуаций зависит от соотношения параметров внутриузельного обмена (J) по сравнению с межузельным ($UX_{\mathbf{q}}$). Для определения адекватной для рассматриваемой модели электронной структуры MnSi температурной зависимости амплитуды спиновых флуктуаций необходим дополнительный численный анализ экспериментальных данных (см. п. 3).

Свободная энергия исследуемой электронной системы представляется в виде слагаемых, связанных с обменным и релятивистским взаимодействием внутренних локальных магнитных полей (F_L), фермиевскими (F_F) и парамагнонными возбуждениями (F_{pm}), и учитывает (по сравнению с [7]) вырождение электронных состояний по орбитальному моменту

$$F = -T\ln Z = F_L + F_F + F_{pm}, \tag{13}$$

Здесь

$$F_L = N_j \sum_{\mathbf{q}(\neq\mathbf{q}_0),\gamma} U(1+a+X_{\mathbf{q}})\langle m^2_{\mathbf{q}\gamma}\rangle + U(1+a+X_{\mathbf{q}_0}) \times \left|\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0}\right|^2 + 2N_j\mathbf{d}_{\mathbf{q}_0}[\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0}\times\mathbf{M}_{-\mathbf{q}_0}], \tag{13a}$$

$$F_F = 2^{-1}TN_j \times \sum_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} g_0(\varepsilon)\ln\left(1+\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon-\alpha U m_L}{T}\right)\right)d\varepsilon - \mu N, \tag{13b}$$

$$F_{pm} = (2\pi)^{-1}N_j \sum_{\mathbf{q}(\neq\mathbf{q}_0),\gamma} \int_0^{\infty} \big(1+2f_B(\omega/T)\big) \times \mathrm{Im}\Big[\ln\Big(D^{-1}+2\kappa\big|M^{(\gamma)}_{\mathbf{q}_0}\big| - a + X_{\mathbf{q}}(\omega)\Big)\Big]d\varpi, \tag{13c}$$

$N_j = 2j+1(=4)$ — вырождение зоны $j(=5/2)$-мультиплета, $m^2_{\mathbf{q},\gamma} = \big(1-\delta_{\mathbf{q}_0;q}\big)\langle m^2_{\mathbf{q},\gamma}\rangle + \delta_{\mathbf{q}_0;q}\big|M^{(\gamma)}_{\mathbf{q}_0}\big|^2$ — амплитуда спиновой плотности на векторе $\mathbf{q}$, а амплитуда спиновых флуктуаций на векторе $\mathbf{q}$ определяется в соответствии с уравнением перевала выражением, которое совпадает с флуктуационно-диссипативной теоремой.

Используя найденное выражение для свободной энергии вместе с условиями (6) и (10), можно проанализировать энтропию

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

в зависимости от изменения с температурой локального магнитного момента (ЛММ) на узел

$$S = S_{\mathrm{pm}} + S_L + S_F, \tag{14}$$

где

$$S_{\mathrm{pm}} = (2\pi T)^{-1}N_j \times \sum_{\mathbf{q}(\neq\mathbf{q}_0),\gamma}\int_0^{\infty}\omega\,\mathrm{Im}\Big[\ln\Big(D^{-1}+2\kappa\big|M^{(\gamma)}_{\mathbf{q}_0}\big|-a+X_{\mathbf{q}}(\omega)\Big)\Big]\frac{d}{d\omega} \times \big(1+2f_B(\omega/T)\big)d\omega + F_{\mathrm{pm}}/T, \tag{14a}$$

$$S_L = -UT^{-1}N_j\big(U\chi_\perp\langle m^2\rangle + \mathbf{M}^2_{\mathbf{q}_0}(1+X_{\mathbf{q}_0})\big) + F_L/T, \tag{14b}$$

$$S_F = T^{-1}N_j\int_{-\infty}^{\infty}d\varepsilon\Big(\sum_\alpha g_0(\varepsilon-\alpha U m_L)\Big) \times (\varepsilon-\mu)f(\varepsilon-\mu) + F_F/T. \tag{14c}$$

Теплоемкость электронной системы при постоянном объеме определяется дифференцированием по температуре энтропии с дополнительным учетом условий перевала для функционала свободной энергии

$$C_V/N_j = \frac{\pi^2}{6}\sum_\alpha g_0(\mu-\alpha U m_L)T - U^2\chi_\perp\left(\frac{d\mathbf{M}^2_{\mathbf{q}_0}}{dT}+\frac{d\langle m^2\rangle}{dT}\right) + \sum_\gamma\big(D^{-1}_\gamma+\kappa\mathbf{M}^2_{\mathbf{q}_0}+A-a\big)U\,\frac{d\langle m^2_\gamma\rangle_T}{dT}. \tag{15}$$

Первые слагаемые (14), (15) соответствуют вкладу фермиевских возбуждений, вторые связаны с разупорядочением и изменением амплитуды ЛММ, последние обусловлены магнон-парамагнонными возбуждениями. Особенности спин-флуктуационных возбуждений и изменения локального момента на узел в температурной окрестности магнитного фазового перехода связаны с возрастанием радиуса спиновых корреляций [6,7]. Выражения (13)–(15) соответствуют работе [9] после разложения в ряд по степеням m_L до шестого порядка.

3. Для количественного сопоставления с экспериментом проведен LDA + U + SO-расчет затравочной ($\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0} = 0$, $\mathbf{M}_0 = 0$ и $\langle m^2\rangle = 0$) плотности электронных состояний. Результаты этого расчета, включая оценки параметров внутриузельных взаимодействий, соответствуют полученным ранее в [7]. Однако, как уже отмечалось, во всех полученных выражениях фигурируют плотности симметризованных и антисимметризованных по спину электронных состояний (9), которые зависят от величины среднего локального магнитного момента на узел.

Анализируя выражение (11) выше этой температуры, получаем, что в рассматриваемой модели электронной структуры MnSi, где величина хаббардовского отталкивания $U = 0.86\,\mathrm{eV}$, а параметр гундовского обменного взаимодействия $J = 0.49\,\mathrm{eV}$, амплитуда тепловых спиновых флуктуаций пропорциональна квадрату температуры

$$\langle m^2\rangle_T = (3/4)B(T/U)^2a^{-1}(a+A)^{-1}. \tag{16}$$

Следует иметь в виду, что в работе [7], где не учитывались корреляции, связанные с сильным гундовским обменным взаимодействием, квадрат амплитуды тепловых спиновых флуктуаций описывался законом $T^{4/3}$.

В условиях, когда нулевыми флуктуациями можно пренебречь (12b), подставляя (16) в уравнение магнитного состояния (6), можно описать температурную зависимость неоднородной намагниченности вблизи температуры перехода в парамагнитное состояние

$$M_{q_0} = \langle m^2 \rangle_C^{1/2} \big(1 - (T/T_C)^2\big)^{1/2}, \tag{17}$$

$$T_C = \kappa^{-1} B^{-1} U \big(S^{-1} - a - Dq_0/U\big)^{1/2}. \tag{18}$$

Анализ формул (14) показывает, что уменьшение амплитуды ЛММ, сопровождаемое исчезновением нулевых флуктуаций спиновой плотности (12a), ведет к возрастанию парамагнонного вклада в теплоемкость и сопровождается уменьшением числа незаполненных антисимметризованных электронных состояний и энтропии магнитных локальных моментов (14b) (рис. 1 и 2).

Анализ условия (12b) в рассматриваемой модели электронной структуры MnSi и в пренебрежении температурным размытием функции Ферми–Дирака[1] приводит к скачкообразному исчезновению нулевых спиновых флуктуаций при температуре $T^* \approx 0.965 T_C$. Расчеты температурных зависимостей электронной теплоемкости при постоянном объеме, выполненные в этой модели электронной и магнитной подсистемы, также показывают, что лямбда-подобные аномалии теплоемкости $C_V(T)$ и скачок энтропии имеют место в области исчезновения нулевых спиновых флуктуаций (рис. 2 и 3). Поэтому в отличие от [8] здесь не получается термодинамический переход первого рода.

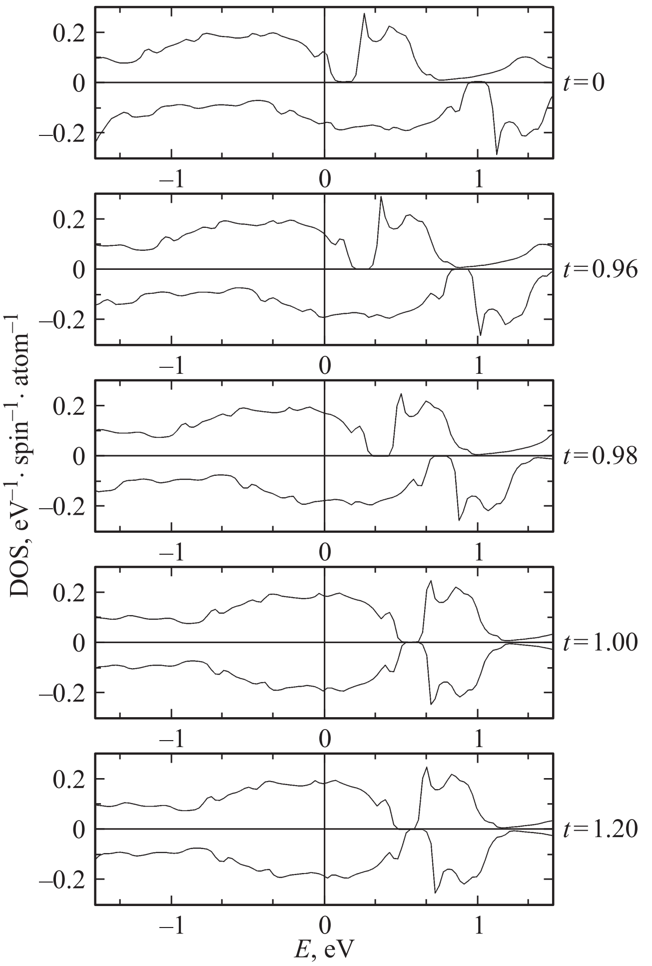

Рис. 1. Плотность симметризованных и антисимметризованных состояний при различных температурах ($t = T/T_C$, $T_C = 29.9$ K — расчетное значение температуры обращения в ноль неоднородной намагниченности (18)). Плотность антисимметризованных состояний была умножена на минус единицу. Положение химического потенциала совпадает с началом отсчета энергии.

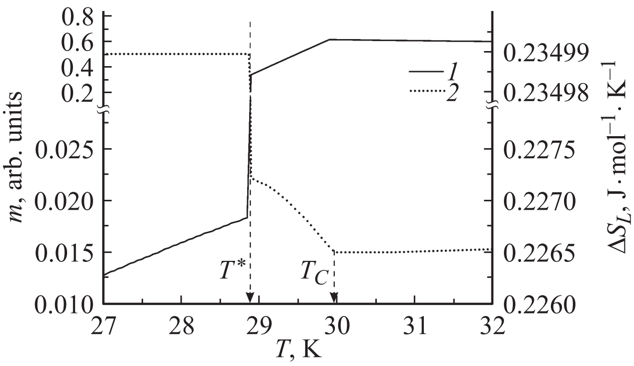

Рис. 2. Изменения энтропии локальных магнитных моментов (ΔS_L) и среднеквадратического локального момента на узле (m_L) с температурой. *1* — ΔS_L, *2* — m_L.

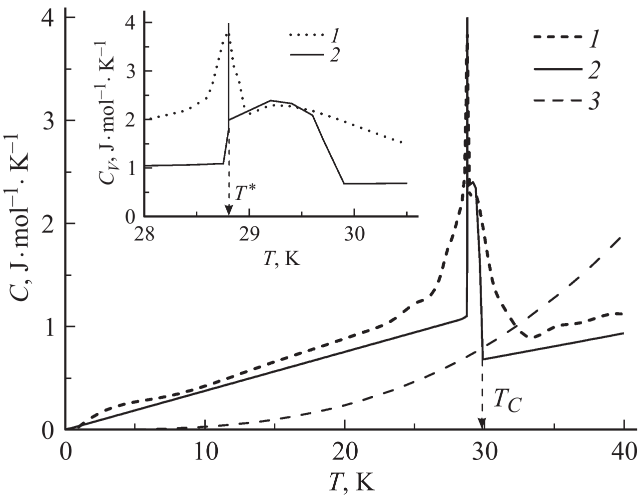

Рис. 3. Температурные зависимости электронного и фононного вкладов в теплоемкость MnSi. *1* — результат оценки электронного вклада в теплоемкость при постоянном объеме (C_V) из экспериментальных данных [5], *2* — результат расчета C_V в настоящей работе, *3* — результат оценки фононного вклада в расширенной модели Дебая.

[1] Учет размытия функции Ферми–Дирака в выражениях для амплитуды нулевых флуктуаций, энтропии и теплоемкости вблизи температуры T^* затруднен, так как требует знания тонкой структуры плотности электронных состояний в бесконечно малом энергетическом интервале вблизи энергетической щели (рис. 1).

На рис. 3 также проведено сравнение расчетов с теплоемкостью при постоянном объеме, полученной из обработки экспериментальных данных. Следует отметить, что самосогласованный термодинамический анализ тепловых свойств MnSi, выполненный в расширенной модели Дебая [15], позволяет оценить поправку к теплоемкости за счет решеточного ангармонизма, вызванного тепловым расширением, и приближенно совпадает с результатом первопринципного расчета фононного вклада в теплоемкость MnSi [16]. Этот вклад был использован для определения электронной теплоемкости и приведен на рис. 3.

Наблюдаемые аномалии теплоемкости и резкие изменения энтропии имеют место при температуре, лежащей ниже температуры T_C, соответствующей исчезновению неоднородной намагниченности (см. рис. 2 и 3). В этой области температур теплоемкость будет описываться аналогично [8,9], если пренебречь гундовским обменом и вырождением d-состояний. Учет гундовского обмена и соотношений (16), (17) приводит к возникновению температурного „плеча“ на рассчитанной зависимости $C_V(T)$, которое коррелирует с экспериментальными данными (вставка к рис. 3). Энтропия при таком переходе изменяется непрерывно (см. рис. 2 и формулу (14)).

Рассмотренные особенности фазового магнитного перехода ограничены анализом аномалий, не связанных с изменением объема. С другой стороны, из эксперимента известно, что при фазовых переходах в этом магнетике наблюдаются аномально резкие изменения объема и температурные минимумы коэффициента теплового расширения и модулей всестороннего сжатия [5,17,18]. Вопрос о влиянии спиновой и электронной подсистем на кристаллическую решетку MnSi требует отдельного исследования.

Список литературы

[1] S.V. Grigoriev, D. Chernyshov, V.A. Dyadkin, V. Dmitriev, E.V. Moskvin, D. Lamago, Th. Wolf, D. Menzel, J. Schoenes, S.V. Maleyev, H. Eckerlebe. Phys. Rev. B **81**, 012 408 (2010).
[2] С.М. Стишов, А.Е. Перова. УФН **181**, 1157 (2011).
[3] P. Bak, M.H. Jensen. J. Phys. C **13**, L881 (1980).
[4] S.V. Grigoriev, S.V. Maleyev, A.I. Okorokov, Yu.O. Chetverikov, P. Böni, R. Georgii, D. Lamago, H. Eckerlebe, K. Pranzas. Phys. Rev. B **74**, 214 414 (2006).
[5] S.M. Stishov, A.E. Petrova, S. Khasanov, G.Kh. Panova, A.A. Shikov, J.C. Lashley, D. Wu, T.A. Lograsso. Phys. Rev. B **76**, 052 405 (2007).
[6] S.V. Grigoriev, S.V. Maleyev, E.V. Moskvin, V.A. Dyadkin, P. Fouquet, H. Eckerlebe. Phys. Rev. B **81**, 144 413 (2010).
[7] А.А. Повзнер, А.Г. Волков, И.А. Ясюлевич. ФТТ **58**, 1283 (2016).
[8] M. Janoschek, M. Garst, A. Bauer, P. Krautscheid, R. Georgii, P. Böni, C. Pfleiderer. Phys. Rev. B **87**, 134 407 (2013).
[9] S.A. Brazovskii, I.E. Dzyaloshinskii, B.G. Kukharenko. Sov. Phys. JETP **43**, 1178 (1976).
[10] S.J. Hashemifar, P. Kratzer, M. Scheffer. Phys. Rev. Lett. **94**, 096 402 (2005).
[11] R. Collyer, D.A. Browne. Physica B **403**, 1420 (2008).
[12] А.А. Повзнер, О.Г. Страшников, А.Г. Волков. ФНТ **10**, 738 (1984).
[13] J.H. Wernick, G.K. Wertheim, R.C. Sherwood. Mater. Res. Bull. **7**, 1431 (1972).
[14] I.E. Dzyaloshinskii, P.S. Kondratenko. Sov. Phys. JETP **43**, 1036 (1976).
[15] V.Yu. Bodryakov, A.A. Povzner, I.V. Safonov. Tech. Phys. **51**, 216 (2006).
[16] S.M. Stishov, A.E. Petrova, A.A. Shikov, T.A. Lograsso, E. Isaev, B. Johansson, L.L. Daemen. Phys. Rev. Lett. **105**, 236 403 (2005).
[17] G.P. Zinoveva, L.P. Andreeva, P.V. Geld. Phys. Status Solidi **23**, 711 (1974).
[18] A.E. Petrova, V.N. Krasnorussky, A.A. Shikov, W.M. Yuhasz, T.A. Lograsso, J.C. Lashley, S.M. Stishov. Phys. Rev. B **82**, 155 124 (2010).