

УДК 537.61;621;638

©1995

## ТЕРМОДИНАМИКА ФЕРРОМАГНИТНЫХ ГАЛОИДОВ ХРОМА

*А.А.Казачков, В.А.Бамбуров, В.Н.Фролов*

Уральский государственный университет, Екатеринбург

(Поступила в Редакцию 17 февраля 1994 г.)

В окончательной редакции 14 декабря 1994 г.)

Для  $\text{CrVr}_3$  и  $\text{CrI}_3$  методом функции Грина (МФГ) в форме Боголюбова-Тябликова в широком интервале температур при учете ренормировки энергии спиновой волны выполнен расчет намагниченности, средней энергии и теплоемкости. Сделан вывод о том, что использованный вариант МФГ в области низких температур дает результаты, согласующиеся с теорией Дайсона и экспериментом. Рассчитанные значения точек Кюри соответствуют опытным данным.

Галоиды хрома являются типичными непроводящими магнетиками, к которым применима модель Гайзенберга. Благодаря теоретическим и экспериментальным исследованиям Найрота [1,2] намагниченность ферромагнитных соединений хрома изучена достаточно подробно в интервале температур от нуля до  $T_c/2$ . Хорошее согласие экспериментальных и теоретических результатов, достигнутое в этих работах, основывается на трех обобщениях теории Дайсона. Во-первых, взаимодействие между спиновыми волнами рассматривается в рамках двухподрешеточной модели, так как элементарная ячейка этих соединений (гексагональная решетка) содержит два неэквивалентных атома. Во-вторых, интегрирование по волновому вектору спиновой волны производится по точной зоне Бриллюэна. В-третьих, в законе дисперсии спиновой волны важен учет не только энергии анизотропии, но и ее температурной зависимости (она вводится здесь чисто феноменологически). Построенная на этих положениях теория взаимодействующих спиновых волн описывает экспериментальные данные с высокой точностью.

В теории магнетизма имеется метод, который позволяет естественным образом ввести температурные добавки в закон дисперсии спиновых волн от всех взаимодействий. Он связан с техникой функции Грина [3]. Однако этот универсальный метод используется Найротом только для вычисления точек Кюри. Это связано с тем, что метод функции Грина (МФГ) является интерполяционным методом в широком интервале температур. Поэтому он проигрывает в точности методу Дайсона.

Оптимизирующие гриновские варианты предполагают воспроизведение (в пределах экспериментальной точности определения величин)

результатов Дайсона для намагниченности и теплоемкости и значений точек Кюри, рассчитанных с помощью аппроксимантов Паде. С этой точки зрения в настоящее время представляет интерес лишь подход Каллена-Свендсена [4].

Однако в задачах, где базис функции Грина достаточно широк, этот метод становится крайне трудоемким. Более простую, но не менее точную схему можно создать на основе подхода Боголюбова-Тябликова, вводя оптимизацию через фактор ренормировки энергии спиновой волны. Настоящая работа представляет собой приложение этой методики к описанию термодинамики ферромагнитных галоидов хрома в широком интервале температур.

## 1. Методика функции Грина

Наиболее сильная сторона МФГ в термодинамике заключается в том, что базис функции Грина, необходимый для вычисления намагниченности, достаточен также для расчета средней энергии и теплоемкости. Это крайне важно, так как при этом вся термодинамика оказывается построенной в одном и том же приближении.

Гамильтониан магнитных систем типа  $\text{CrVg}_3$  и  $\text{CrI}_3$  задается выражением [1,2]

$$H = - \sum_{ij} J_{11}(ij)(S_{1i}S_{1j} + S_{2i}S_{2j}) - 2 \sum_{ij} J_{12}(ij)S_{1i}S_{2j} - B \sum_i (O_2(S_{1i}) + O_2(S_{2i})) - \mu h \sum_i (S_{1i}^z + S_{2i}^z), \quad (1)$$

$$O_2(S) = 3(S^z)^2 - S(S+1). \quad (2)$$

Параметры  $J_{11}$  и  $J_{12}$  описывают обмен электронами для атомов одной подрешетки и между подрешетками соответственно. Одноионная анизотропия характеризуется параметром  $B$ ,  $h$  — напряженность внешнего магнитного поля.

Следуя методу Боголюбова-Тябликова, вводим исходный базис функции Грина [3]

$$G_{\alpha g, \beta f}(t) = \theta(t) \langle [S_{\alpha g}^+, \Omega_{\beta f}] \rangle, \quad (3)$$

$$\Omega_{\beta f} = e^{x S_{\beta f}^z} S_{\beta f}^-,$$

где индексы  $\alpha$  и  $\beta$  характеризуют номера подрешеток,  $g$  и  $f$  — номера узлов.

$$\alpha, \beta = 1, 2. \quad (4)$$

Обрыв боголюбовской цепочки производим на первом шаге. Ввиду малости энергии анизотропии в этих кристаллах по сравнению с энергией обмена, для ее учета воспользуемся расщеплением типа Лайенса [5,6]

$$\langle \langle S_{1g}^+ S_{1g}^z + S_{1g}^z S_{1g}^+ | \Omega_{\beta f} \rangle \rangle = \omega_1 G_{1g, \beta f}, \quad (5)$$

$$\omega_1 = \frac{\langle O_2(S_1) \rangle}{\langle S_1^z \rangle}. \quad (6)$$

Для обрыва цепочки по параметрам энергии обмена учитывается то обстоятельство, что расщепление Тябликова строго обосновывается только в области низких температур [7]. Для компенсации ошибки в области высоких температур вводится функция  $R_S(T)$ , которая характеризует ренормировку энергии спиновой волны в теории Боголюбова-Тябликова [3]

$$\langle\langle S_{1g}^z S_{2n}^+ | \Omega_{\beta f} \rangle\rangle = \langle S_1^z \rangle R_{S_1}(T) G_{2n, \beta f}. \quad (7)$$

В магнитном отношении атомы разных подрешеток эквивалентны, поэтому считается, что термодинамические средние не зависят от узлов. Соображения, которые лежат в основе вывода аналитического выражения  $R_S(T)$ , по существу те же, которые приводит Сведсен в своей работе [4].

$$R_S(T) = 1 + 2\alpha_S(T) \frac{P_S(T)(1 + P_S(T))}{1 + Q_S(T)}, \quad (8)$$

$$P_S = P_S(T) = \frac{1}{2\langle S^z \rangle} \left\{ S(S+1) - \langle (S^z)^2 \rangle - \langle S^z \rangle \right\}, \quad (9)$$

$$\alpha_S = \frac{(S-1)W_S + 2W_S^{5/2}}{2S(S+1)}, \quad W_S = V_S \eta_S. \quad (10)$$

$$V_S = 1 - \frac{(2S+1)^2 [P_S(1+P_S)]^{2S}}{[(1+P_S)^{2S+1} - P_S^{2S+1}]^2},$$

$$\Pi_S = \frac{3V_S}{S(S+1)}, \quad (11)$$

$$\eta_S = \frac{1}{[1 + (S-1)\Pi_S P_S(1+P_S)]}, \quad (12)$$

$$Q_S(T_c) = \frac{2(2S+1)^2 - (S-1)(2S-1)}{4S(S+1)}, \quad (13)$$

$$Q_S(T) = Q_S(T_c) \Pi_S^2 P_S^2 (1+P_S)^2. \quad (14)$$

Вблизи нуля температур  $W_S \simeq 1$ , а  $P_S \simeq 0$ , поэтому  $R_S \simeq 1$ . При конечных температурах  $R_S$  оптимизирует данные по намагниченности и теплоемкости, а также точке Кюри. Этим объясняется сложная структура выражения (8).

Термодинамика данной системы может быть построена на основе четырех функций Грина. Фурье-образы для них имеют вид

$$G_{1,1}(E, k) = G_{2,2}(E, k) = \frac{i\theta(x)}{4\pi} \left[ \frac{1}{E - \varepsilon^+} + \frac{1}{E - \varepsilon^-} \right], \quad (15)$$

$$G_{2,1}(E, k) = \frac{i\theta(x) J_{1,2}(-k)}{4\pi |J_{1,2}(k)|} \left[ \frac{1}{E - \varepsilon^+} - \frac{1}{E - \varepsilon^-} \right], \quad (16)$$

$$G_{1,2}(E, k) = \frac{i\theta(x) J_{1,2}(k)}{4\pi |J_{1,2}(k)|} \left[ \frac{1}{E - \varepsilon^+} - \frac{1}{E - \varepsilon^-} \right], \quad (17)$$

$$\theta_1(x) = \theta_2(x) = \theta(x) = \langle [S^+, \Omega] \rangle, \quad \theta(0) = 2\langle S^z \rangle, \quad (18)$$

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega, \quad |J_{12}(k)| = [J_{12}(k)J_{12}(-k)]^{1/2}, \quad (19)$$

$$J_{1\alpha}(k) = \sum_j J_{1\alpha}(ij) e^{ik(R_{1i} - R_{\alpha j})}, \quad (20)$$

$$\varepsilon^+ = \varepsilon^+(k, T) = \mu h + 3B\omega + 2\langle S^z \rangle R_S [J_{11}(0) + J_{12}(0) - J_{11}(k) + |J_{12}(k)|], \quad (21)$$

$$\varepsilon^- = \varepsilon^-(k, T) = \mu h + 3B\omega + 2\langle S^z \rangle R_S [J_{11}(0) + J_{12}(0) - J_{11}(k) - |J_{12}(k)|]. \quad (22)$$

Соотношения (15)–(22) необходимы для вычисления термодинамических средних двух типов. Первые принадлежат одному узлу и служат для вычисления намагниченности и констант одноионной анизотропии. Другие принадлежат двум узлам решетки и служат для вычисления средней энергии и теплоемкости.

## 2. Намагниченность и анизотропия

Расчет намагниченности подрешеток выполняется по известной схеме Каллена [8] через решение уравнения для функции  $\Sigma(x)$ .

$$\begin{aligned} \Sigma(x) &= \langle e^{xS_1^z} \rangle = \langle e^{xS_2^z} \rangle = \frac{a^S(a-1)}{a^{2S+1}-1} \sum_{P=-S}^S a^P e^{xP} = \\ &= \frac{\Phi_S^{2S+1} e^{-xS} - (1 + \Phi_S) e^{x(S+1)}}{[\Phi_S^{2S+1} - (1 + \Phi_S)^{2S+1}] [(1 + \Phi_S) e^x - \Phi_S]}, \quad a = \frac{1 + \Phi_S}{\Phi_S}, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\Phi_S = \frac{1}{2N} \sum_k [N(\varepsilon^+) + N(\varepsilon^-)], \quad N(E) = \frac{1}{e^{E/\kappa T} - 1}. \quad (24)$$

При записи (24) считается, что в каждой подрешетке содержится  $N$  атомов. Простым дифференцированием (23) получаем

$$\sigma_S = \frac{\langle S^z \rangle}{S} = 1 - \frac{\Phi_S}{S} \left[ 1 - \frac{(2S+1)\Phi_S^{2S}}{(1 + \Phi_S)^{2S+1} - \Phi_S^{2S+1}} \right], \quad (25)$$

$$\langle (S^z)^2 \rangle = S(S+1) - S(1 + 2\Phi_S)\sigma_S. \quad (26)$$

Используя (26), вводим константу анизотропии

$$K_2(T) = NB\langle O_2 \rangle = NB \{2S(S+1) - 3S(1 + 2\Phi_S)\sigma_S\}. \quad (27)$$

Подставляя (25), (26) в (9), получаем простое выражение для  $P_S(T)$ :

$$P_S(T) = \Phi_S(T). \quad (28)$$

### 3. Средняя энергия и теплоемкость

Тепловые свойства магнетиков проще всего рассчитываются через среднюю энергию, которая представляет собой термодинамическое среднее от гамильтониана. Уравнение Гиббса-Гельмгольца позволяет через нее найти свободную энергию [3], лежащую в основе большого числа термодинамических расчетов. Для вычисления теплоемкости этот путь не является необходимым, так как ее можно получить путем прямого дифференцирования средней энергии по температуре.

Для вычисления средней энергии системы удобно ввести две корреляционные функции от поперечных спиновых компонент и две от продольных ( $\alpha \neq \beta$ )

$$\Psi_{\alpha}(x) = \sum_{ij} J_{11}(ij) \langle \Omega_{\alpha i} S_{\alpha j}^+ \rangle + \sum_{ij} J_{12}(ij) \langle \Omega_{\alpha i} S_{\beta j}^+ \rangle, \quad (29)$$

$$K_{\alpha}(x) = \sum_{ij} J_{11}(ij) \langle e^{x S_{\alpha i}^z} S_{\alpha j}^z \rangle + \sum_{ij} J_{12}(ij) \langle e^{x S_{\alpha i}^z} S_{\beta j}^z \rangle. \quad (30)$$

В терминах этих функций средняя энергия задается соотношением

$$\langle H \rangle = - \sum_{\alpha=1}^2 \left[ \psi_{\alpha}(0) + \frac{d}{dx} K_{\alpha}(x) \Big|_{x=0} \right] - 2NB \langle O_2 \rangle - 2N\mu h \langle S^z \rangle. \quad (31)$$

Для решения поставленной задачи учитывается то обстоятельство, что реальное спиновое пространство ограничено. Это приводит к тому, что между различными спиновыми корреляционными функциями могут существовать определенные связи. В нашем случае, для того чтобы выразить корреляционные функции от продольных спиновых компонент через поперечные, достаточно написать уравнения для функций [9]

$$L_{\alpha}(x) = \sum_f \langle \Omega_{\alpha f} i S_{\alpha f}^+ \rangle. \quad (32)$$

Окончательное выражение для средней энергии задается

$$\langle H \rangle = H_0 + H(T), \quad (33)$$

$$H_0 = -2NS^2 [J_{11}(0) + J_{12}(0)] - 2N\mu h - 2NBS(2S-1), \quad (34)$$

$$H(T) = 2NM_S D_S(T), \quad (35)$$

$$D_S(T) = \frac{1}{4N} \sum_k \{ N(\varepsilon^+) [\varepsilon^+(k, T) + \varepsilon^+(k, 0)] + N(\varepsilon^-) [\varepsilon^-(k, T) + \varepsilon^-(k, 0)] \}, \quad (36)$$

$$M_S = \frac{S - \langle S^2 \rangle}{\Phi_S} = 1 - \frac{(2S+1)\Phi_S^{2S}}{(1+\Phi_S)^{2S+1} - \Phi_S^{2S+1}}.$$

#### 4. Численное интегрирование и дифференцирование

Для сопоставления развитой здесь теории с результатами теории Лайсона запишем уравнение для относительной намагниченности ферромагнетика в области низких температур. При этом учтем, что спин ионов хрома  $S = 3/2$  и интегрирование по волновым векторам производится по точной зоне Бриллюэна [1,2]

$$\sigma_S = 1 - \frac{4}{72\pi^3} \int_0^{2\pi} dy \int_0^{4\pi-y} dx \int_0^\pi dz [N(E^+) + N(E^-)], \quad (37)$$

$$E^\pm = g\mu h + 3SB(2S-1)\sigma_S^2 + gJ_{11}\xi_1(T)(1 \pm f(x, y)) + 6J_{12}\xi_2(T)(1 - \cos z), \quad (38)$$

$$f(x, y) = \frac{1}{3} \left[ 3 + 4 \cos \frac{x}{6} \cos \frac{y}{2} + 2 \cos \frac{x}{3} \right]^{1/2}.$$

В методе функции Грина

$$\xi_1(T) = \xi_2(T) = \sigma_S R_S(T). \quad (39)$$

В теории Лайсона при учете взаимодействия спиновых волн эти величины определяются по-другому [1,2]

$$\xi_1(T) = 1 - \frac{4}{72\pi^3} \int_0^{2\pi} dy \int_0^{4\pi-y} dx \int_0^\pi dz [(1 - f(x, y))N(E^-) + (1 + f(x, y))N(E^+)],$$

$$\xi_2(T) = 1 - \frac{4}{72\pi^3} \int_0^{2\pi} dy \int_0^{4\pi-y} dx \int_0^\pi dz (1 - \cos z) [N(E^+) + N(E^-)]. \quad (40)$$

Таким образом, используя (39), мы имеем единственный параметр, подлежащий вычислению ( $\sigma_S$ ), и единственный пространственный интеграл для его расчета. В теории Лайсона объем вычислений возрастает более чем в три раза. Тем не менее наибольшее расхождение данных по намагниченности в интервале температур от нуля до  $T_c/2$  составляет менее половины процента. Максимальное различие по теплоемкости в  $\text{CrVg}_3$  достигает шести процентов. Это указывает на то, что параметры гамилтониана в этом соединении определены менее надежно, чем в  $\text{CrI}_3$  (см. также точку Кюри в таблице).

На рис. 1,2 для  $\text{CrVg}_3$  и  $\text{CrI}_3$  мы приводим детальное сопоставление развитой теории с экспериментом и теорией Лайсона, а также с

Энергетические характеристики галоидов хрома

	$B, \text{K}$	$J_{12}(0), \text{K}$	$J_{11}(0), \text{K}$	$T_c, \text{K} [^3]$	$T_c, \text{K}$	$T_c, \text{K} [^{1,2}]$
$\text{CrVg}_3$	0.153	0.934	24.75	32.7	33.9	32.5
$\text{CrI}_3$	0.663	3.44	40.5	65.9	68.0	68.0

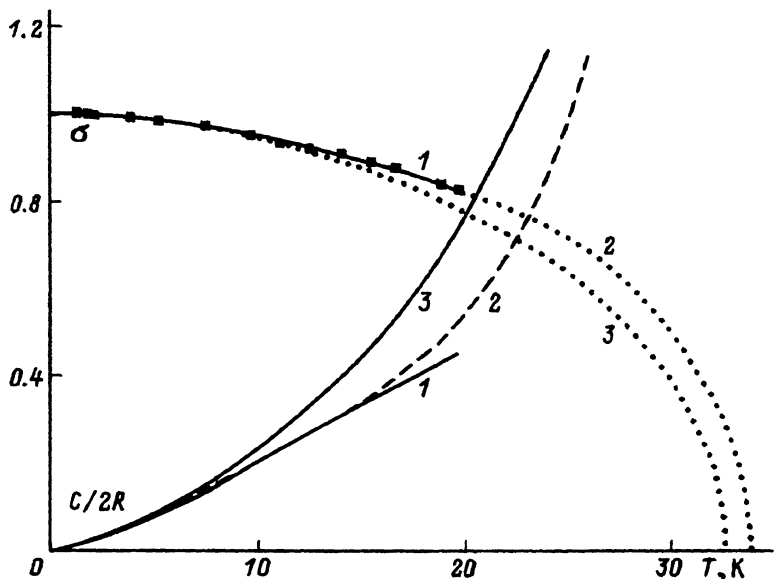


Рис. 1. Температурная зависимость относительной намагниченности  $\sigma$  и магнитного вклада в теплоемкость  $C/2R$  ферромагнетика  $GdBr_3$  в нулевом магнитном поле.

1 — теория Дайсона, 2 — настоящая теория, 3 — теория Боголюбова-Тябликова, квадраты — экспериментальные данные [1,2]. Здесь  $R = Nk$ .

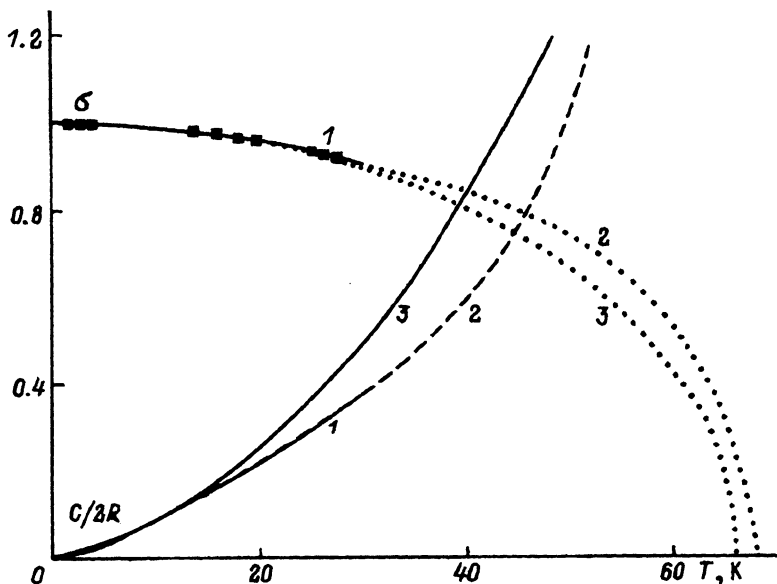


Рис. 2. Температурная зависимость относительной намагниченности  $\sigma$  и магнитного вклада в теплоемкость  $C/2R$  ферромагнетика  $GdI_3$  в нулевом магнитном поле.

1 — теория Дайсона, 2 — настоящая теория, 3 — теория Боголюбова-Тябликова, квадраты — экспериментальные данные [1,2].

традиционным подходом Боголюбова–Тябликова. В таблице приводятся значения параметров гамильтониана, найденные в [1,2] для этих соединений. Кроме того, здесь дается сопоставление точек Кюри, рассчитанных в двух гриновских методиках.

Анализ рисунков и таблицы показывает, что данная модификация расщепления Тябликова (7), сохраняя основное достоинство этой теории — ее простоту, в новом варианте приобретает еще одно важное качество — приемлемую точность в описании термодинамического поведения магнитных систем в широкой области температур.

В заключение заметим, что ограниченность традиционного подхода Боголюбова–Тябликова, основанного на расщеплении Тябликова, состоит в том, что среднее от квадрата оператора флуктуации  $z$ -компоненты спина [7]  $\delta_S(T) = \langle (S^z)^2 \rangle - \langle S^z \rangle^2$  не является малой величиной в области высоких температур, а именно,  $\delta_S(T) \approx \langle (S^z)^2 \rangle$ . Достоверные результаты метода связаны с областью температур, где флуктуации развиты еще слабо, т.е.  $\delta_S(T) \approx (0 - 0.1)\langle (S^z)^2 \rangle$ , а температура принадлежит интервалу  $(0 - 0.9)T_c$ . Верхний температурный предел слабо чувствителен к величине спина и типу кристаллической решетки, однако предполагает использование правильного значения точки Кюри  $T_c$ . Как правило, она точнее в рамках ренормированной теории Боголюбова–Тябликова. Область критического поведения  $(0.9 - 1)T_c$  как область сильно развитых флуктуаций не может быть корректно описана в рамках данной методики.

#### Список литературы

- [1] Davis H.L., Narath A. Phys. Rev. **134**, 2A, A433 (1964).
- [2] Narath A. Phys. Rev. **140**, 3A, A854 (1965).
- [3] Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М. (1975). 527 с.
- [4] Swendsen R.H. Phys. Rev. **B5**, 116 (1972).
- [5] Lines M.E. Phys. Rev. **156**, 534 (1967).
- [6] Казаков А.А. ТМФ **30**, 3, 415 (1977).
- [7] Рудой Ю.Г. // Статистическая физика и квантовая теория поля. М. (1973). С. 97–164.
- [8] Callen H.B. Phys. Rev. **130**, 890 (1963).
- [9] Васютинский Г.В., Казаков А.А. ТМФ **95**, 1, 127 (1993).