

УДК 536.63.538.116

© 1991

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТРОПИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. В. Розенфельд, А. А. Сивенцев, Ю. П. Ирхин, Л. М. Носкова

В рамках модели Стонера с произвольной плотностью состояний получены аналитические формулы для температурных зависимостей теплоемкости и энтропии ферромагнитных металлов. Показано, что в отличие от модели Гейзенберга магнитная часть теплоемкости содержит малый множитель  $\sim [Tg(\varepsilon_F)]^2$ . Кратко рассмотрены также спин-флуктуационные вклады.

Разделение стонеровского и спин-флуктуационного механизмов при описании различных свойств ферромагнитных металлов по-прежнему остается актуальной проблемой. Вклады этих механизмов в величину ферромагнитной точки Кюри  $T_c$  недавно рассматривались Моном и Вольфартом [1], а магнитные свойства и их температурные зависимости, в частности, в работах [2, 3]. Отношение  $\Delta/T_c$  ( $\Delta$  — величина обменного расщепления) также может быть использовано в данной проблеме [4].

В настоящей работе с этой точки зрения будут рассмотрены теплоемкость и энтропия. Ранее в литературе уже указывалось на особую важность этих свойств в связи с их различным поведением при переходе через точку Кюри в модели Стонера и теории спиновых флуктуаций. Мы проведем здесь конкретные вычисления для случая никеля, однако ряд результатов, полученных в аналитическом виде, будет иметь более общее значение. Наибольший интерес представляет выяснение в рамках модели Стонера температурной зависимости магнитных вкладов в энтропию и теплоемкость. Последний оказывается пропорциональным  $(\pi^2/6)T^2G\alpha dM^2/dT$ , где  $\alpha$  — коэффициент молекулярного поля,  $M$  — магнитный момент, равный числу магнетонов бора на атом, а  $G \sim [(g'/g)^2 - g''/g]$ , ( $g$ ,  $g'$ ,  $g''$ ) — плотность состояний и ее производные на уровне Ферми). Таким образом, в стонеровском магнетике магнитный вклад в теплоемкость имеет добавочный множитель  $(\pi^2/6)T^2G$  по сравнению с традиционно используемым экспериментаторами выражением (модель Гейзенберга)  $\alpha dM^2/dT$ . Этот множитель имеет простой физический смысл и соответствует обычному фермиевскому вырождению электронного газа, поскольку в металле вклад в термодинамику (в отличие от модели Гейзенберга) вносят только электроны в интервале  $\sim kT$  вблизи уровня Ферми. Несмотря на появление малого множителя  $(\pi^2/6)T^2G \sim (\pi T/\varepsilon_F)^2$ , величина вклада в теплоемкость остается достаточно большой, как и в модели Гейзенберга, применимой для диэлектриков. Действительно, в металлах обменная энергия  $\sim \alpha \sim M_0/g_F$ , а в диэлектриках  $\sim \alpha \sim T_c$  (что значительно меньше) и разницу в величине  $\alpha$  компенсирует множитель  $(\pi^2/6)T^2G$  (в никеле  $M_0/g_F \approx \approx 3500$  К,  $T_c \approx 631$  К,  $(\pi^2/6)T_c^2 G \approx 0.12$ ; последняя оценка является грубой ввиду сложной зависимости  $g(\varepsilon)$  вблизи химпотенциала). Заметим, однако, что при низких температурах  $T < T_c$  магнитный вклад в металлах убывает с падением  $T$  значительно быстрее, чем это предсказывает модель Гейзенберга.

В работе будут проведены количественный расчет и сравнение с экспериментом энтропии и теплоемкости в модели Стонера. Такое сравнение уже проводилось в [5] для Fe и Ni с использованием расчетных кривых плотностей состояний  $g(\epsilon)$ . Согласие с экспериментом после выделения фононной части теплоемкости по теории Дебая достигалось подбором температурной зависимости  $\alpha$ , соответствующей экспериментальной зависимости  $M$  от  $T$ . В [2] теплоемкость Fe рассчитывалась с учетом статических и динамических спиновых флуктуаций, но сравнение результатов с экспериментом затруднено заметным отличием  $T_c$  от экспериментального значения.

В настоящей работе энтропия и теплоемкость Ni будут рассчитаны в теории Стонера на основе расчетной  $g(\epsilon)$  [5] с учетом слабой зависимости плотности состояний подполос с различным направлением спина от  $M$  так, как это было сделано в работе [3] при расчете намагниченности. Расчет будет проведен в одной из простых теорий, учитывающей спиновые флуктуации, с целью разделения и сравнения между собой стонеровского и флуктуационного вкладов в теплоемкость, а также связи их отношения с особенностями  $g(\epsilon)$ . В отличие от работы [5] многие результаты получены в аналитической форме.

При сравнении результатов расчета с экспериментом возникает проблема выделения из экспериментальной теплоемкости фононной части. Чтобы провести это выделение возможно более точно, воспользуемся экспериментальными данными о плотности состояний фононов  $G(\omega)$ . В [6] приведены  $G(\omega)$  Ni при  $T=298$  и  $676$  К. Эти кривые отличаются друг от друга незначительно, хотя первая соответствует ферромагнитной, а вторая — парамагнитной области. По-видимому, магнитное состояние электронной системы и переход через  $T_c$  не оказывают заметного влияния на энергетический спектр фононов в Ni, т. е. фононную и электронную теплоемкости можно считать независимыми и аддитивными вкладами. Для сравнения расчетов с экспериментом мы будем использовать экспериментальную теплоемкость из [7], вычитая из нее фононную часть, вычисленную на основе  $G(\omega)$  из [6].

Аналогично фононной теплоемкости вклад в теплоемкость спиновых волн также можно оценить по экспериментальному закону дисперсии, полученному в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [8]. Этот вклад оказывается очень мал по сравнению как с полной теплоемкостью, так и с теплоемкостью электронной системы. Поэтому можно считать, что теплоемкость системы электронов определяется двумя основными механизмами: одноэлектронными возбуждениями и спиновыми флуктуациями. Рассмотрим вклады этих механизмов в теплоемкость более подробно.

## 1. Теплоемкость и энтропия в модели Стонера

При анализе экспериментальной теплоемкости в металлах традиционно выделяют помимо фононной части электронную  $\propto T$  и магнитную  $\sim dM^2/dT$ . Чтобы выяснить возможность и обоснованность выделения последних двух частей, исследуем процесс поглощения тепла электронной системой в приближении молекулярного поля.

В теории Гейзенберга для локализованных магнитных моментов изменение намагниченности приводит к изменению только обменной энергии системы

$$E_{\text{обм}} = -0.5\alpha M^2. \quad (1)$$

Этой энергии соответствует магнитная теплоемкость

$$c_{\text{м}} = -\alpha M (dM/dT). \quad (2)$$

Все полученное системой тепло, таким образом уходит на увеличение обменной энергии.

В стонеровской теории коллективизированных электронов фигурируют уже две энергии: обменная (1) и зонная (кинетическая) энергия

$$E_{\text{эл}} = \sum_{\sigma} \int d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon - \zeta_{\sigma}) \quad (3)$$

электронов в подполосах с проекцией спина  $\sigma = \pm 1$  ( $f$  — функция Ферми,  $\zeta_{\sigma}$  — химпотенциалы подполос). Полная энергия системы  $E_{\text{обм}} + E_{\text{эл}}$  в этой модели зависит уже не только от намагниченности, но и непосредственно от температуры, входящей в (3) через  $f(\varepsilon - \zeta_{\sigma})$  (т. е. за счет теплового размытия фермиевской ступеньки). Соответственно получаемое тепло тратится на изменение не только обменной, но и кинетической энергии электронов, причем возрастание отрицательной обменной энергии, связанное с уменьшением намагниченности, компенсируется убыванием по той же причине положительной зонной энергии. Чтобы в этом убедиться, продифференцируем по  $T$  обменную и зонную энергии

$$\begin{aligned} dE_{\text{обм}}/dT &= -\alpha M (dM/dT), \\ \frac{dE_{\text{эл}}}{dT} &= - \int d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon \left\{ \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \zeta_{+}}{\partial M} + \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \zeta_{-}}{\partial M} \right\} \frac{dM}{dT} + \frac{\partial E_{\text{эл}}}{\partial T}. \end{aligned} \quad (4)$$

Используя уравнение молекулярного поля

$$\Delta = \zeta_{+} - \zeta_{-} = 2\alpha M, \quad (5)$$

второе равенство можно переписать в виде

$$\frac{dE_{\text{эл}}}{dT} = \alpha M \frac{dM}{dT} + \frac{\partial E_{\text{эл}}}{\partial T} - \sum_{\sigma} \frac{\partial \zeta_{\sigma}}{\partial M} \frac{dM}{dT} \int d\varepsilon g(\varepsilon) (\varepsilon - \zeta_{\sigma}) \frac{\partial f_{\sigma}}{\partial \varepsilon}. \quad (6)$$

Отсюда следует, что «гейзенберговская» магнитная теплоемкость  $c_{\text{м}} = -dE_{\text{обм}}/dT$  в теории Стонера компенсируется и изменение энергии системы при изменении температуры оказывается связанным лишь с перераспределением электронов в слоях толщиной  $\sim T$  вблизи химпотенциала. Полная теплоемкость  $dE_{\text{обм}}/dT + dE_{\text{эл}}/dT$  имеет вид

$$c = \frac{\partial E_{\text{эл}}}{\partial T} + \frac{1}{2} \left( \frac{\bar{\varepsilon}_{+}}{\bar{g}_{+}} - \frac{\bar{\varepsilon}_{-}}{\bar{g}_{-}} \right) \frac{dM}{dT}, \quad (7)$$

где

$$\bar{\varepsilon}_{\sigma} = - \int d\varepsilon (\varepsilon - \zeta_{\sigma})' (\partial f_{\sigma} / \partial \varepsilon), \quad \bar{g}_{\sigma} = - \int d\varepsilon g(\varepsilon) (\partial f_{\sigma} / \partial \varepsilon), \quad (8)$$

$dE_{\text{эл}}/dT$  — обычная теплоемкость газа фермионов

$$\frac{\partial E_{\text{эл}}}{\partial T} = \frac{1}{T} \sum_{\sigma} \left( \bar{\varepsilon}_{\sigma}^2 - \frac{(\bar{\varepsilon}_{\sigma})^2}{\bar{g}_{\sigma}} \right). \quad (9)$$

Физический смысл слагаемых (7) очевиден. Первый вклад (9) связан с расширением «температурного» слоя в каждой подполосе с ростом температуры, а второй — с переходом электронов между подполосами и соответственно пропорционален  $dM/dT$ . Такой переход связан с изменением энергии, т. е. дает вклад в теплоемкость, если различны средние энергии частиц в «температурных» слоях  $\bar{\varepsilon}_{\sigma}/\bar{g}_{\sigma}$ . Ясно, что  $\bar{\varepsilon}_{\sigma}$  будет отличаться от нуля только в случае, если  $g(\varepsilon)$  несимметрично относительно  $\zeta_{\sigma}$ . Поскольку различие в плотностях выше и ниже  $\zeta_{\sigma}$  в пределах «температурного» слоя  $\sim g'(\zeta_{\sigma})T$ , а отклонение энергии от  $\zeta$  порядка  $T$ , получаем  $\bar{\varepsilon}_{\sigma} \sim g'(\zeta_{\sigma})T^2$ , т. е. коэффициент при  $dM/dT$  в (7) приближенно квадратично зависит от температуры, что является следствием фермиевского вырождения электронного газа.

Таким образом, вклад в теплоемкость, связанный с изменением  $M$ , в теории Стонера представляет собой результат небольшой раскомпенса-

ции обменной и зонной энергий. Это связано с совершенно различной ролью обменного взаимодействия в локализованном и металлическом магнетиках. В первом случае (обменное поле, равное  $2\alpha M$ ) просто меняем энергии состояний со спинами «вверх» и «вниз» для каждого спина, число которых постоянно и равно в простейшем случае числу узлов  $N_0$ . В металле каждое  $k$ -состояние (число которых также равно числу узлов  $N_0$ ) может быть занято как одним электроном (с вероятностью  $f_\sigma (1-f_{-\sigma})$ ; в этом случае его спин свободен), так и нулем и двумя электронами с нулевым суммарным спином. Наличие нескомпенсированных спинов энергетически невыгодно, и в отсутствие обменного взаимодействия они возникают только вследствие теплового возбуждения. Их число  $\sim N_0 T/\varepsilon_F$  в вырожденном газе весьма мало. Таким образом, если в локализованном магнетике обменное взаимодействие должно понизить энергию свободных спинов «вверх» на  $\sim T_c$  по сравнению с энергией спинов «вниз», то в металле оно должно понизить энергию «свободных» (нескомпенсированных) спинов по сравнению с энергией дубок, т. е. обменная энергия должна быть  $\sim M_0/g_F$ , что обычно существенно больше  $T_c$ . Именно поэтому, несмотря на вклад в теплоемкость только за счет небольшой раскомпенсации обменной и зонной энергий, «магнитная» теплоемкость в металле может быть того же порядка, что и в диэлектрике.

Как и теплоемкость, полная энтропия системы электронов связана только с электронами в «тепловых» слоях и имеет стандартный вид

$$S = \sum_{\sigma} \int d\varepsilon g(\varepsilon) \{f_{\sigma} \ln f_{\sigma} + (1-f_{\sigma}) \ln (1-f_{\sigma})\}. \quad (10)$$

Следует подчеркнуть, что эта энтропия по своей природе резко отличается от энтропии гейзенберговского магнетика, равной логарифму числа способов распределения  $N_{\uparrow}$  спинов «вверх» и  $N_{\downarrow}$  спинов «вниз» по  $N_0 = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$  узлам

$$S_{\text{н}} = \ln \frac{N_0!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!} = N_0 \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} \left[ \ln (1-m^2) + m \ln \left( \frac{1+m}{1-m} \right) \right] \right\},$$

$$m = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) N_0^{-1}. \quad (11)$$

В металле также можно выделить вклад типа (11), но под  $N_{\sigma}$  нужно понимать число свободных спинов (находящихся в однократно занятых состояниях) с проекцией  $\sigma$ , а под  $N_0$  — полное число свободных спинов

$$S_{\sigma\sigma} = \eta \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} \left[ \ln (1-m^2) + m \ln \left( \frac{1+m}{1-m} \right) \right] \right\},$$

$$\eta_{\sigma} = \int d\varepsilon g(\varepsilon) f_{\sigma} (1-f_{-\sigma}), \quad \eta = \eta_{\uparrow} + \eta_{\downarrow}, \quad m = (\eta_{\uparrow} - \eta_{\downarrow})/\eta. \quad (12)$$

Подчеркнем совершенно различную температурную зависимость (11) и (12). В (11)  $m$  пропорционально  $M$  и в приближении молекулярного поля  $\sim \sqrt{1-(T/T_c)^2}$ . В (12) число свободных электронов  $\eta$  убывает с ростом температуры. При этом во всей области температур  $T \ll \Delta$ , т. е. до  $\sim 2/3 T_c$ , падение  $M$  связано именно с падением  $\eta$ , а  $m$  остается примерно равным 1. В результате спиновая энтропия в металле начинает отличаться от нуля только в непосредственной близости к  $T_c$  и при этом может расти настолько резко,<sup>1</sup> что остаток после вычитания ее из полной энтропии, который можно назвать чисто электронной энтропией», т. е. не связанной с распределением спинов, может оказаться убывающим с ростом температуры. Это убывание связано с качественным изменением характера распределения электронов по  $g(\varepsilon) f_{\uparrow} f_{\downarrow}$  двукратно занятых состояний (дубок),  $g(\varepsilon) [f_{\uparrow} (1-f_{\downarrow}) + f_{\downarrow} (1-f_{\uparrow})]$  однократно занятых состояний (единиц) и  $g(\varepsilon) (1-f_{\uparrow})(1-f_{\downarrow})$  незанятых состояний (нулей) вблизи  $T_c$  (именно

<sup>1</sup> Выше  $T_c$   $S_{\sigma\sigma}$  продолжает линейно расти с температурой:  $S_{\sigma\sigma}(T > T_c) = \eta \ln 2 = 2gT \ln 2$ .

этому распределению соответствует убывающий остаток энтропии). В пределах нескольких десятков градусов Кельвина ниже  $T_c$  обменное расщепление  $\Delta$  оказывается больше теплового размытия  $\sim T$ , из-за чего, как легко видеть, вблизи  $\zeta_-$  число нулей практически равно нулю, так же как число двоек вблизи  $\zeta_+$ , и распределение происходит соответственно по двойкам и единицам, и по единицам и нулям. В  $T_c$  химпотенциалы совпадают и распределение электронов в температурном слое происходит по нулям и двойкам и единицам одновременно. Это различие и приводит к убыванию соответствующей энтропии. Если пренебречь относительно малым изменением температуры и зависимостью  $g(\epsilon)$ , то окажется, что при переходе от области  $\Delta \geq T$  к  $T_c$  ( $\Delta=0$ ) энтропия должна уменьшиться на величину  $\sim \ln 2 \int d\epsilon f g (1-f)$ . Соответственно при таком разделении энтропии теплоемкость оказывается разбита на две части, одна из которых вблизи  $T_c$  превышает суммарную теплоемкость, а другая отрицательна.

Все это говорит о том, что в металле спиновые степени свободы электронов тесно связаны с механическими и разделение соответствующих энтропий, т. е. выделение спиновой энтропии (12), строго говоря, физически не оправдано и носит в основном иллюстративный характер.

Для получения наглядных конкретных результатов рассмотрим простой частный случай. Предполагая плотность состояний вблизи химпотенциалов  $\zeta_{\pm}$  достаточно гладкой, так что

$$g(\epsilon) = g_{\sigma} + g'_{\sigma}(\epsilon - \zeta_{\sigma}) + \frac{1}{2} g''_{\sigma}(\epsilon - \zeta_{\sigma})^2, \quad |\epsilon - \zeta_{\sigma}| \leq \pi T, \quad (13)$$

можно получить из (7) и (9) следующее выражение для теплоемкости:

$$c = \frac{\pi^2}{3} (\bar{g}_+ + \bar{g}_-) T + \frac{\pi^4}{9} \sum_{\sigma} \left\{ \frac{8}{5} g''_{\sigma} - \frac{(g'_{\sigma})^2}{\bar{g}_{\sigma}} \right\} T^3 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{g'_{+}}{\bar{g}_{+}} - \frac{g'_{-}}{\bar{g}_{-}} \right) T^2 \frac{dM}{dT}. \quad (14)$$

Первые два слагаемых здесь совпадают по форме с теплоемкостью парамагнитного электронного газа, но с одним отличием — значения химпотенциалов подполос, а значит,  $g_{\sigma}$ ,  $g'_{\sigma}$  и  $g''_{\sigma}$  различны. С наличием ферромагнетизма связано появление последнего слагаемого: оно обращается в нуль выше  $T_c$  и при  $T_c$  имеет скачок, равный полному скачку теплоемкости. Видимо, это слагаемое можно интерпретировать как магнитную теплоемкость газа электронов в металле; обозначим ее  $C_{\text{маг}}$ . Полагая  $g(\epsilon)$  гладкой во всей области обменного расщепления, можно записать

$$g(\epsilon) = g + g'(\epsilon - \bar{\zeta}) + \frac{1}{2} g''(\epsilon - \bar{\zeta})^2, \quad \bar{\zeta} = \frac{1}{2}(\zeta_+ + \zeta_-), \quad (15)$$

откуда

$$C_{\text{маг}} = \frac{\pi^2 T^2}{3} \frac{g'' \{g + g'' [\frac{1}{2}(\alpha M)^2 + \pi^2 T^2/6]\} - (g')^2}{\{g + g'' [\frac{1}{2}(\alpha M)^2 + \pi^2 T^2/6]\} - (g' \alpha M)^2} \alpha M \frac{dM}{dT}. \quad (16)$$

В частности, для симметричного пика ( $g'=0$  в (14)) получаем

$$C_{\text{маг}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{g'' T^2}{g(\zeta_0) + (\pi^2/6) g'' T^2} \alpha M \frac{dM}{dT}. \quad (17)$$

Таким образом, вместо магнитной теплоемкости (2) в качестве одного из слагаемых в (14) появляется произведение на стандартный множитель типа  $\pi^2 T^2/3 ((g'/g)^2 - g''/g)$ . В частности, для симметричного пика (17) этот множитель равен квадрату отношения температуры к ширине пика. Отсюда ясно, что  $C_{\text{маг}}$  составляет относительно небольшую часть на фоне первых двух слагаемых в (14). Соответственно и скачок теплоемкости, который в локализованной модели равен самой  $C_{\text{маг}}$  ( $T_c=0$ ), в металле становится меньше. Из (7) нетрудно получить для его величины выражение

$$\Delta C = \alpha M_0^2 / T_c = [(\bar{g}')(\bar{\epsilon} g) - (\bar{g})(\bar{\epsilon} g')] / (g^2),$$

где по аналогии с (8) введено обозначение

$$\bar{G} = - \int d\varepsilon G(\varepsilon) (\partial f / \partial \varepsilon).$$

В связи с этим встает вопрос о сравнении величины  $c$  в металле и теплоемкости  $c_m$  (2). При стандартной стонеровской зависимости  $M = M_0 (1 - (T/T_c)^2)^{1/2}$  с учетом существующего в модели Стонера более или менее общего ограничения  $\pi/\sqrt{3} \leq \alpha M_0/T_c \leq \pi$  [4] получаем

$$\frac{\pi^2}{3} \frac{T}{\alpha} \leq c_m = \left( \frac{\alpha M_0}{T_c} \right)^2 \frac{T}{\alpha} \leq \pi^2 \frac{T}{\alpha}. \quad (18)$$

Левый предел здесь соответствует линейной  $g(\varepsilon)$ , а правый —  $g(\varepsilon)$  в виде симметричного параболического пика.

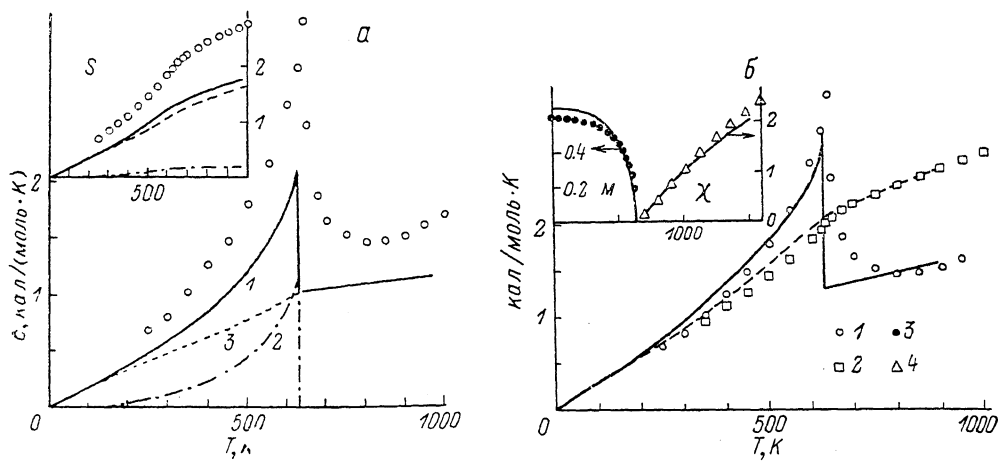


Рис. 1. Энтропия и теплоемкость никеля в модели Стонера.

а — расчет с плотностью состояний [5]. 1 — полная энтропия и теплоемкость, 2 — магнитная, 3 — электронная части, точки — эксперимент; б — расчет со сжатой в два раза по энергии плотностью состояний. Сплошная кривая — теплоемкость, штриховая — энтропия. На вставке — соответствующие зависимости магнитного момента  $M$  в магнетонах Бора на атом и восприимчивость  $\chi$  в единицах ЭМЕ/К·моль. Точки — эксперимент. 1 — теплоемкость, 2 — энтропия, 3 — магнитный момент [1], 4 — восприимчивость [6].

В приближении молекулярного поля при  $T = T_c$   $\bar{g}_+ = \bar{g}_- = 1/2\alpha$ , так что первое слагаемое в (14) при  $T = T_c$  равно

$$c_1 = (\pi^2/3) (T_c/\alpha). \quad (19)$$

Поскольку  $g''$  в ферромагнитной области обычно отрицательно, второе и третье слагаемые в (14) частично компенсируют друг друга. В частности, на линейном склоне их сумма тождественно равна нулю и (14) совпадает с  $c_m$  (при  $T \leq T_c$ ). Если  $g(\varepsilon)$  отличается от линейного склона, это равенство нарушается, но, как показывают расчеты, порядок величин не меняется. Хотя для общего случая  $g(\varepsilon)$  провести аналитические расчеты не удастся, ясно, что по порядку величины (14) близко к (18). Этим объясняется возможность более или менее удачного описания теплоемкости металла формулой (2), которая в действительности не соответствует физической картине магнитной теплоемкости в металле.

## 2. Численные расчеты для Ni

На рис. 1, а приведены зависимости теплоемкости и энтропии никеля от температуры, рассчитанные по формулам (7) и (10). Величина  $\alpha$  находилась из условия равенства  $T_c$  экспериментальному значению 631 К. В качестве  $g(\varepsilon)$  взята кривая плотности состояний на основе [5], использованная в предыдущей работе [3] при расчете намагниченности. Так же

как и в этой работе, феноменологически учитывалось слабое изменение формы  $g_r(\epsilon)$  с изменением  $M$ . Вычисленная таким образом теплоемкость оказывается во всем температурном интервале на 20—30 % ниже экспериментальной. Это может служить указанием на неадекватность расчетной кривой  $g(\epsilon)$  реальному металлу или же на существенную роль других механизмов поглощения тепла.

В качестве иллюстрации первого утверждения рассмотрим следующий пример. Из спектральных экспериментальных данных [9] известно, что наблюдаемые ширины полос в  $d$ -металлах значительно (в 1.5—2 раза) меньше, чем получаемые в зонных расчетах. Чтобы выяснить, как сужение полос может сказаться на результатах, были рассчитаны зависимости  $c(T)$ ,  $S(T)$ ,  $M(T)$  и восприимчивости  $\epsilon$  с плотностью состояний  $g(\epsilon)$ , сжатой в два раза по  $\epsilon$  с сохранением площади под кривой (рис. 1, б). В результате значительно улучшилось (практически вплоть до совпадения) согласие  $c(T)$  и  $S(T)$  с экспериментом при незначительном изменении  $\chi(T)$  и небольшом ухудшении согласия с экспериментом  $M(T)$  при низких температурах. Заметим, что при расчете в отличие от [3] не возникло необходимости учета зависимости  $g(\epsilon)$  от  $M$ .

Вторая возможность улучшения согласия с экспериментом — учет дополнительных механизмов поглощения тепла — требует прежде всего рассмотрения вклада спиновых флуктуаций.

### 3. Теплоемкость с учетом флуктуаций

Для оценки влияния флуктуаций на теплоемкость  $Ni$  воспользуемся одним из наиболее простых вариантов теории статических флуктуаций в магнитоупорядоченных веществах [10], преимуществом которого является возможность получить аналитические зависимости для интересующих нас величин. Теория [10] построена на основе функционала плотности свободной энергии

$$F = F_p + \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} A |M(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{4} B |M(\mathbf{r})|^4 + \dots + \frac{1}{2} \mu^2 |\nabla M(\mathbf{r})|^2 + \dots \right\}, \quad (20)$$

$F_p$  — свободная энергия парамагнитного электронного газа,  $V$  — объем; коэффициенты  $A$  и  $B$ , рассчитанные в модели коллективизированных электронов [5], имеют вид

$$A(T) = \frac{1}{N_1} - \alpha, \quad B(T) = \frac{3N_{02}^2 - N_{01}N_{03}}{24N_1} - 3 \frac{d^2\alpha}{dM^2}, \quad (21)$$

где

$$N_i = \int d\epsilon g(\epsilon) (\partial^i / \partial \zeta_p^i) f(\epsilon - \zeta_p), \quad (22)$$

$\zeta_p$  — химпотенциал при данной температуре и  $M=0$ . При вычислении статсуммы по (20) используется классическая гауссова статистика для спиновых флуктуаций, что ограничивает ее применимость областью достаточно высоких температур. В квадратичном по  $\nabla M$  приближении, чтобы компенсировать отсутствие следующих членов разложения, возникает необходимость ограничить волновой вектор флуктуаций величиной  $q_m$ , которую в дальнейшем можно использовать как подгоночный параметр.

Оказывается, что в данной теории энтропия может быть представлена в виде суммы стонеровской энтропии типа (10) и флуктуационной

$$S_{\text{фл}} = \frac{q_m^3}{4\pi^2} \left\{ \frac{5}{3} + \ln \frac{2\pi VT}{\mu^2 q_m^2 + P(A + \frac{5}{3} B m^2)} \right\} - P m^2 \left\{ \frac{dA}{dT} + \frac{2A}{3B} + \frac{5}{3} m^2 \left( \frac{1}{2} \frac{dB}{dT} + \frac{2}{3} \frac{B}{T} \right) \right\}, \quad (23)$$

$$P = \begin{cases} 1, & T > T_c, \\ -2/3, & T < T_c. \end{cases}$$

Здесь  $m^2 = \overline{M^2} - (\overline{M})^2$  — средний квадрат флуктуации намагниченности определяемый уравнением

$$\Pi/P = t(1 - \sqrt{\Pi} \operatorname{arctg}(1/\sqrt{\Pi})) - t_c, \quad (24)$$

в которое входят безразмерные величины

$$\Pi = P(A + \frac{5}{3}Bm^2)/\mu^2 q_m^2, \quad t_c = -A/\mu^2 q_m^2, \quad t = 5BT/4\pi^2 \mu^4 q_m. \quad (25)$$

Вклад в энтропию, названный выше стонеровским, по форме совпадает с энтропией (10), разложенной по  $M$  до того же порядка, что и  $F$  (20),

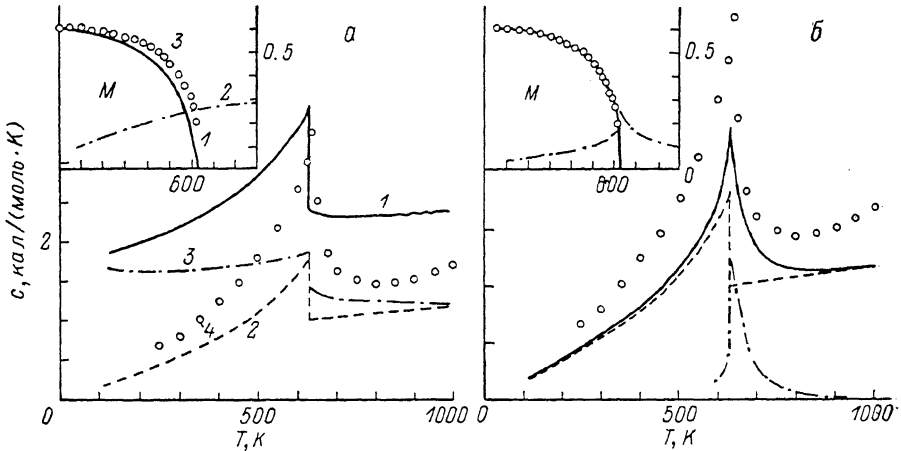


Рис. 2. Теплоемкость и магнитный момент с учетом флуктуаций.

1 — полная теплоемкость, 2 — стонеровская, 3 — флуктуационная части теплоемкости, 4 — эксперимент. На вставке: 1 — средний магнитный момент  $M$ , 2 — среднеквадратичная флуктуация  $\overline{M^2} - \overline{M}^2$ , 3 — экспериментальные значения момента из [11] (в магнетонах Бора на атом).  $a$  —  $q_m = \pi/a_0$ ,  $b$  —  $\mu^2 \chi_0(0) = 0.3 \text{ \AA}^2$  — оценка из [2], при этом  $q_m = 0.16 \pi/a_0$ .

где  $M$  вычисляется при заданной величине  $\alpha$  без учета флуктуаций (при разложении  $F$  до  $M^4$   $M$  будет равен  $M_{\text{ст}} = \sqrt{-A/B}$ , при этом средняя намагниченность  $\overline{M} = \sqrt{M_{\text{ст}}^2 - (5/3)m^2}$ ). Таким образом, этот вклад зависит от флуктуаций только через величину  $\alpha$  и может вычисляться непосредственно по формуле (10), но только до значения  $T_c$ , определяемого в данной теории уравнением  $t_c(T_c) = t(T_c)$  (оно всегда меньше стонеровского значения при той же  $\alpha$ ). При вычислении этого вклада выше  $T_c$  следует полагать  $M=0$ .

Вычисление энтропии и соответствующей теплоемкости по формулам (23)–(25) требует задания  $\alpha$ ,  $\mu^2$  и  $q_m$ . Поскольку  $m^2=0$  при  $T=0$ , то  $\alpha$  можно определить через экспериментальное значение  $M$  при  $T=0$   $M_0 = 0.604 \mu_B$ . Параметры  $\mu$  и  $q_m$  определим двумя способами.

На рис. 2,  $a$  приведены результаты расчета теплоемкости при значении  $q_m$ , равном его предельному значению  $\pi/a_0$ . Параметр  $\mu^2$  определялся по экспериментальному значению  $T_c$ . Видно, что расчетная кривая  $M(T)$  заметно отличается от экспериментальной.  $c(T)$  при  $T \rightarrow 0$  стремится к классическому пределу  $q_m^3/4\pi^2$ , что является следствием использования классической статистики для флуктуаций.  $c(T)$  несколько превышает эксперимент, что не противоречит [2], где показано, что неучет динамики флуктуаций приводит к переоценке их вклада.

В другом случае (рис. 2,  $b$ ) было использовано теоретическое значение коэффициента  $\mu^2 \sim d\chi^{-1}(q)/dq^2|_{q=0}$  из [5]:  $\mu^2 \chi_0(0) = 0.3 \text{ \AA}^2$ . При этом  $q_m$  определялся по значению  $T_c = 631 \text{ K}$ ; он оказался примерно в 6 раз меньше, чем в предыдущем случае. Интересно, что при таких значениях парамет-



ров зависимость  $M(T)$  практически совпала с экспериментом, однако  $c_{\text{фл}}(T)$  значительно уменьшилась и оказалась существенной лишь в окрестности  $T_c$ . Подчеркнем, что в отличие от [10] расчет был проведен с учетом реальной температурной зависимости (21) коэффициентов  $A$  и  $B$ , определенной на основе расчетной  $g(\epsilon)$  для Ni.

Расчеты  $c(T)$  для Ni (рис. 2, а, б) показывают, что вклад спиновых флуктуаций в тепловые характеристики Ni может быть сравним с вкладом от стонеровских возбуждений и сильно зависит от  $\mu$  и  $q_m$ . В значительной степени на относительную величину  $S_{\text{ст}}$  и  $S_{\text{фл}}$  влияет характер особенностей кривой  $g(\epsilon)$  в окрестности химпотенциала.

Рассмотрим, например, случай, когда химпотенциал находился в вершине симметричного пика. Тогда из (21) получаем

$$A = [g'(\epsilon_0 - 2T \ln 2)]^{-1} - \alpha, \quad B = [48g'^3(\epsilon_0 - 2T \ln 2)^4 T]^{-1}. \quad (26)$$

Здесь  $2\epsilon_0$  — ширина основания пика,  $g' = |dg/d\epsilon|$  — крутизна его склонов. Из (26) следует, что коэффициенты  $A$  и  $B$ , а также  $S_{\text{ст}}$  и  $S_{\text{фл}}$  могут резко зависеть от  $g'$ . Численные оценки показывают, что при размерах пика  $g(\epsilon)$ , подобных существующим в Ni, вклады  $S_{\text{ст}}$  и  $S_{\text{фл}}$  сравнимы по величине. Увеличение крутизны пика приводит к быстрому возрастанию отношения  $S_{\text{ст}}/S_{\text{фл}}$ , и наоборот. Поэтому следует ожидать, что свойства металлов с более резкими, чем в Ni, пиками  $g(\epsilon)$  будут хорошо описываться теорией Стонера. Обратная картина, видимо, будет наблюдаться в железе, где, по некоторым расчетным данным, уровень Ферми лежит в углублении между двумя пиками, что должно привести к преобладанию  $S_{\text{фл}}$ .

Авторы благодарны С. Подгорных за обсуждение экспериментальной ситуации.

#### Список литературы

- [1] Mohn P., Wohlfarth E. P. // J. Phys. F. 1987. V. 17. P. 2421—2429.
- [2] Гребенников В. И. // ФММ. 1988. Т. 66. № 2. С. 227—238.
- [3] Сивенцев А. А., Ирхин Ю. П., Розенфельд Е. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 6—12.
- [4] Ирхин Ю. П., Сивенцев А. А., Розенфельд Е. В. // Тез. докл. на выездной сессии Совета по магнетизму АН СССР. Алушта, 1990. С. 5.
- [5] Shimizu M. // Rep. Prog. Phys. 1981. V. 44. N 4. P. 329—410.
- [6] Landolt H., Börnstein R. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Gruppe 3. Bd 13A. Berlin, 1981. 458 p.
- [7] Brown M., Kohlhaas R., Vollmer O. // Zs. Angew. Phys. 1968. V. 25. N 6. P. 365—379.
- [8] Lowde R. // Proc. Roy. Soc. 1956. V. A235. P. 305.
- [9] Eastman D. E., Himpfel F. J., Knapp J. A. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. N 2. P. 95—98.
- [10] Murata K. K., Doniach S. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. N 5. P. 285—288.
- [11] Crangle J., Goodman G. M. // Proc. Roy. Soc. Lond. 1971. V. 321A. P. 477—491.

Институт физики металлов  
УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
23 июля 1990 г.