Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 5, с. 318 – 322

Спиновые флуктуации и отрицательная теплоемкость (Миниобзор)

С. М. Стишов[1)], *А. Е. Петрова*

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 июля 2021 г.
После переработки 27 июля 2021 г.
Принята к публикации 27 июля 2021 г.

Рассматривается проблема отрицательной теплоемкости, обсуждаемая в ряде теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию слабых зонных магнетиков. Детальный анализ теплоемкости геликоидального зонного магнетика MnSi, по-видимому, демонстрирует, что в данном случае отрицательная теплоемкость представляет собой псевдоэффект. Последнее обусловлено игнорированием взаимодействия спиновой подсистемы с другими степенями свободы системы при анализе парциальных вкладов в теплоемкость системы. Отрицательная теплоемкость, полученная путем вычитания электронной и фононной составляющих из общей теплоемкости ситемы, очевидно, представляет собой эффективный магнитный вклад, включающий эффекты спин-фононного взаимодействия.

DOI: 10.31857/S1234567821170055

В 1972 г. Мурата и Дониах [1] в рамках классического подхода с использованием гамильтониана типа Гинзбурга–Ландау построили теорию, описывающую термодинамические свойства и фазовый переход в слабых ферромагнетиках. Согласно [1] фазовый переход в этих системах определяется ангармоническим членом в гамильтониане, обуславливающим взаимодействие мод возбуждения (*mode-mode coupling*). Именно с этим обстоятельством связано возникновение мощных флуктуаций магнитного момента.

Авторы [1] заключили, что главное физическое следствие теории флуктуирующих мод в применении к спиновой подсистеме состоит в отрицательном вкладе в теплоемкость при температурах выше температуры фазового перехода. Последнее возникает в результате увеличения жесткости (*stiffening*) флуктуирующих мод при возрастании среднеквадратичной флуктуации параметра порядка (магнитного момента) с температурой. Этот эффект также предсказан в работе [2] на основе расчетов в рамках высокотемпературного вириального разложения. Отождествляя константы гамильтониана с параметрами взаимодействующего электронного газа, авторы смогли рассчитать кривую теплоемкости в области магнитного фазового перехода для своей модели и сопоставить ее с экспериментальными данными для соединения Sc_3In при использовании всего лишь одного подгоночного параметра (рис. 1).

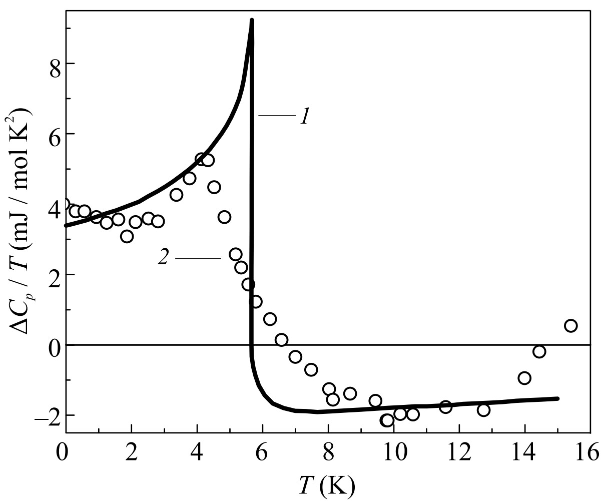

Рис. 1. Магнитная аномалия теплоемкости, предсказанная теорией Мураты и Дониаха (*1*), для случая слабого зонного ферромагнетика в сравнении с экспериментальными данными для Sc_3In за вычетом немагнитного вклада (*2*). Построено по данным [1]

В последующей работе Мурата [3] обосновал справедливость модели Мураты и Дониаха [1]. Макоши и Мория [4] (см. также [5]) исследовали влияние спиновых флуктуаций на теплоемкость слабых зонных ферромагнетиков, используя теорию Мории и Кавабаты [6], учитывающую самосогласованным образом взаимодействие флуктуирующих спиновых мод. В этой работе подтверждено существование

[1)]e-mail: stishovsm@lebedev.ru

отрицательного вклада в теплоемкость, вызванного спиновыми флуктуациями (рис. 2).

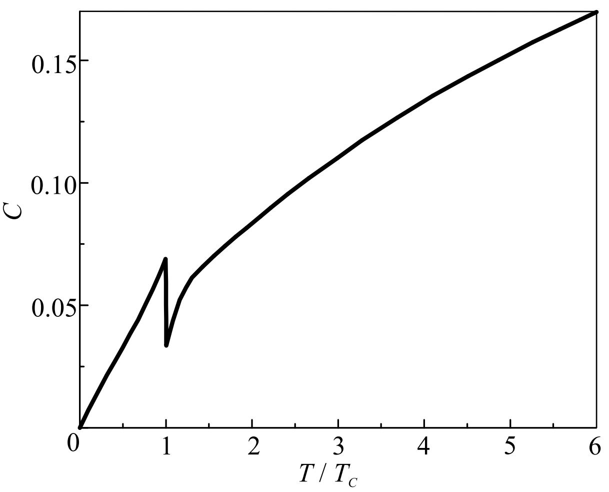

Рис. 2. Теплоемкость слабо ферромагнитных металлов согласно Макоши и Мории. Рисунок построен по данным [4]

Мон и Хильшер [7] (см. также [8]), используя модифицированное разложение Ландау [9], снова пришли к заключению об отрицательном вкладе в теплоемкость и энтропию в спиновой системе, обусловленного спиновыми флуктуациями при температурах, превышающих температуру фазового перехода. Наконец, Такахаши и Накано [10] (см. также Такахаши [11]) заключили, что отрицательный вклад в теплоемкость и энтропию, найденный в ряде работ во флуктуирующих спиновых системах, является результатом многочисленных упрощений.

Следует, однако, заметить, что отрицательный вклад в теплоемкость и энтропию, найденный для части некоторой системы, необязательно означает общую неустойчивость системы и вполне может наблюдаться.

В этой связи представляют интерес результаты расчетов классическим методом Монте Карло системы взаимодействующих спинов, которые прекрасно воспроизводят специфику фазового перехода в MnSi. На рисунке 3 иллюстрируется пример соответствующих расчетов, включающих моделирование продольных спиновых флуктуаций [12]. Из рисунка 3 следует, что отрицательная теплоемкость не наблюдается при моделировании чисто спиновых систем, не содержащих иных степеней свободы, всегда имеющих место в реальных системах.

Обратимся далее к экспериментальным данным. На рисунке 1 демонстрируется поведение магнитной составляющей теплоемкости Sc_3In в области магнитного фазового перехода. Отрицательные значения теплоемкости при температурах выше T_c вполне очевидны, что, казалось бы, подтверждает теоретические выводы работы [1]. Однако главный вопрос здесь заключается в адекватности процедуры вычитания немагнитного вклада. Очевидно, что некорректная идентификация и характеристика соответствующих немагнитных членов может привести к ошибочным заключениям.

Другой интересный пример связан с исследованиями теплоемкости геликоидального зонного магнетика MnSi [13]. На рисунке 4 приведены экспериментальные зависимости теплоемкости MnSi от температуры в нулевом магнитном поле и в поле 4 Тл. Наряду с этим приведены расчетные данные, включающие сумму фононной теплоемкости решетки и электронного линейного члена вида γT. Фононная теплоемкость MnSi была вычислена с помощью процедуры, включающей расчеты полной энергии в рамках спин-поляризованной версии функционала плотности, дисперсионных кривых с использованием кода Quantum Espresso и плотности фоннонных состояний в квазигармоническом приближении (детали см. в [13][2)]). Учитывая высокую температуру Дебая для MnSi (~ 660 K) [13], следует полагать, что последнее приближение является вполне адекватным при температурах, рассматриваемых в статье.

Как видно из рис. 4, магнитное поле 4 Тл уничтожает магнитный фазовый переход и сопутствующие спин-флуктуационные явления, в том числе побочный максимум на экспериментальной кривой теплоемкости. Кривая зависимости $C_p(T)$ в поле 4 Тл смыкается с экспериментальной кривой в низкотемпературном и высокотемпературном пределах, в то же время пересекая последнюю в области высокотемпературного склона флуктуационного максимума. Расчетная кривая $C_p(T)$, смыкаясь с обоими экспериментальными данными в низкотемпературном пределе, пересекает экспериментальную зависимость $C_p(T)$ при $H = 0$ в основании флуктуационного максимума и прогрессивно отклоняется от экспериментальных кривых при повышении температуры в сторону больших значений теплоемкости. Обратим внимание, что подавление геликоидальных спиновых флуктуаций магнитным полем приводит к возрастанию теплоемкости при $T > T_c$, как это следует из рис. 4. Эта ситуация означает, что существует меха-

[2)] Следует заметить, что характеристики фононного спектра MnSi, полученные в [13] прекрасно согласуются с экспериментальными результатами работы [15].

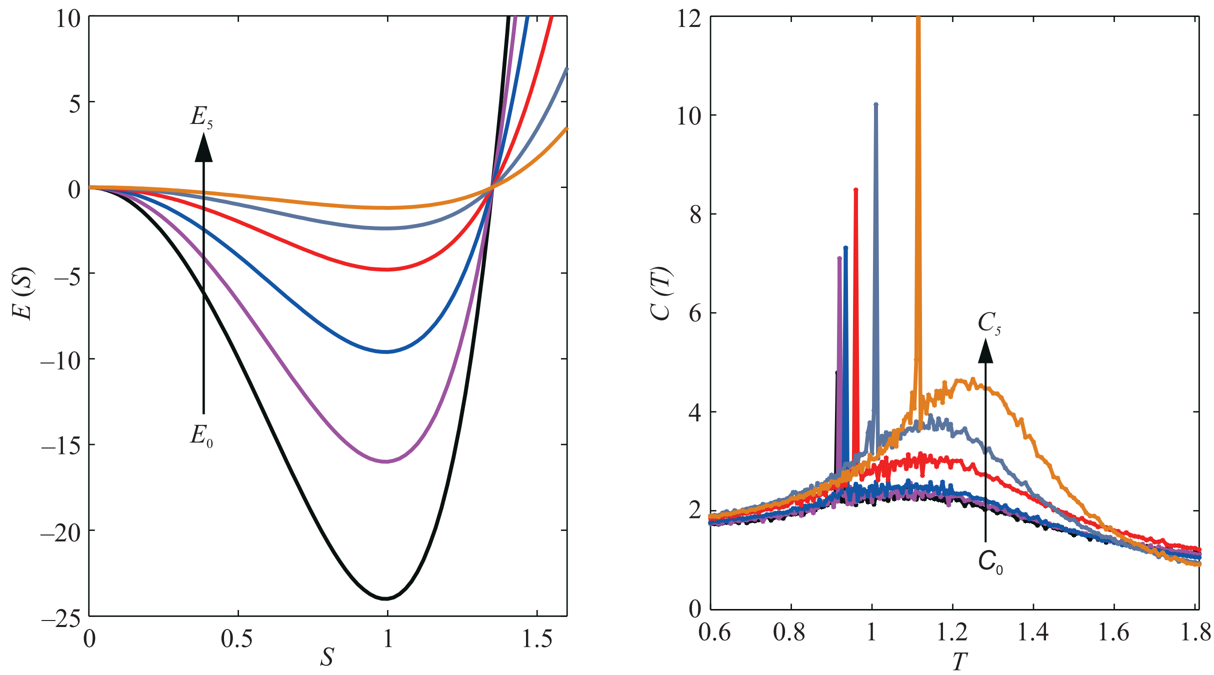

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости энергии продольных спиновых флуктуаций от величины спина (левая панель) и соответствующие температурные зависимости теплоемкости (правая панель), функциональные зависимости $E(S)$ вводятся эмпирическим путем, при этом спин рассматривается как независимая флуктуирующая переменная. Построено по данным [12]

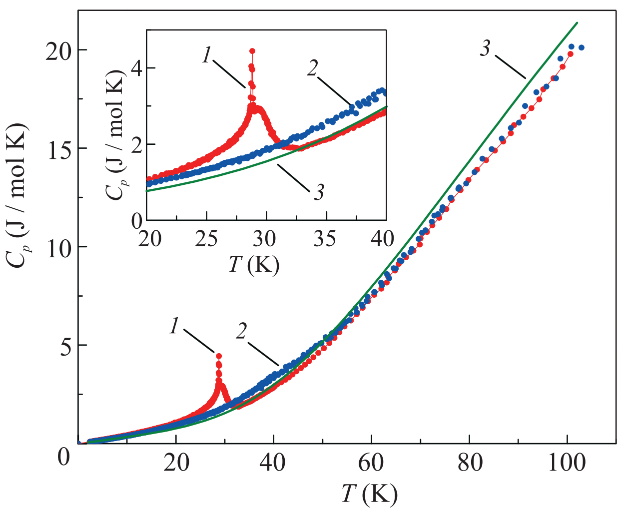

Рис. 4. (Цветной онлайн) Теплоемкость MnSi, измеренная в нулевом магнитном поле (*1*) и в поле 4 Тл (*2*). Сплошная линия представляет собой немагнитный вклад (*3*), рассчитанный как сумма фононного вклада и линейного электронного члена [13]. На вставке изображена область фазового перехода в увеличенном масштабе

низм, позволяющий специфическим спиновым флуктуациям влиять на теплоемкость системы.

Как видно из рис. 5, кривая *2*, характеризующая поведение теплоемкости электронной и магнитной

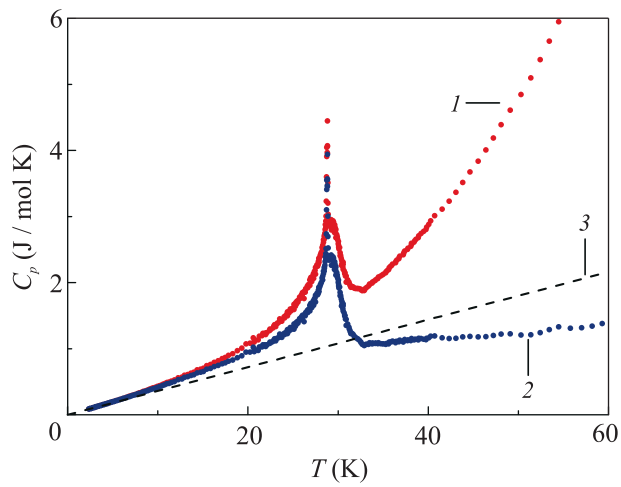

Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость теплоемкости C_p (*1*) и бесфононной теплоемкости (*2*) MnSi от температуры, (*3*) – теплоемкость электронного газа – γT, $\gamma = 0.036$ Дж/моль К^2 [14]

подсистем MnSi в поле $H = 0$ при $T > T_c$ демонстрирует весьма слабую температурную зависимость, в то время как прямая *3*, отображающая теплоемкость электронной подсистемы, как вырожденного электронного газа, проходит выше кривой *2*. Последнее говорит о том, что теплоемкость MnSi при $T > T_c$ должна включать член, компенсирующий линейный рост теплоемкости электронного газа. Последнее, по-видимому, возникает в результате спин-флуктуационных явлений. В то же время линейное приближение для теплоемкости электронов, по крайней мере, работает при $T < T_c$, как можно судить по поведению бесфононной теплоемкости MnSi в сильном магнитном поле (рис. 6).

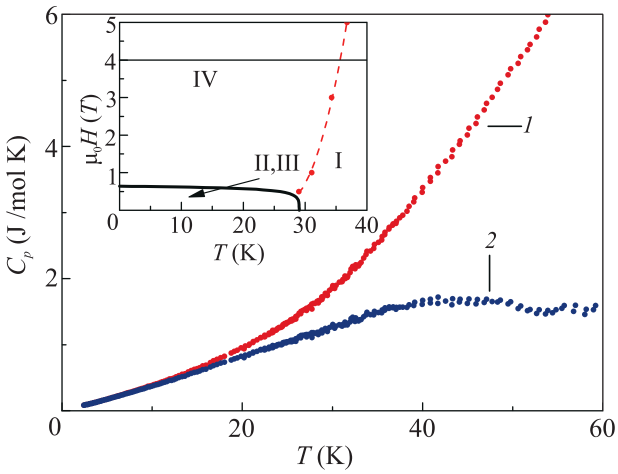

Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимость теплоемкости C_p (*1*) и бесфононной теплоемкости $C_p - C_{ph}$ (*2*) в магнитном поле 4 Тл для MnSi. На вставке показана магнитная фазовая диаграмма MnSi, I – парамагнитная область, II, III – геликоидальные фазы, IV – спин поляризованный ферромагнетик. Квазилинейный характер кривой (*2*) с определенностью при $T <\sim 40$ K указывает на доминирующую роль электронного вклада в бесфононной теплоемкости в поле 4 Тл в этой области температур

Следует ли думать, что взаимодействие развитых спиновых флуктуаций с электронной подсистемой при $T > T_c$ подавляет электронную теплоемкость? В этой связи показателен рис. 7, где отчетливо видно, что экстраполяция высокотемпературной ветви отношения $\Delta C_p/T$ к нулю дает значение 0.036 Дж/моль K^2, что полностью согласуется со значением γ-коэффициента электронной теплоемкости, полученной в [14]. Отсюда следует, что зависимость электронной теплоемкости от температуры при $T > T_c$ вряд ли подвергается серьезным изменениям (энергия Ферми в MnSi составляет величину порядка 10^5 K). По-видимому, природу поведения величины $C_p - C_{ph}$ при $T > T_c$ нужно искать в специфике взаимодействия спиновых флуктуаций и фо-

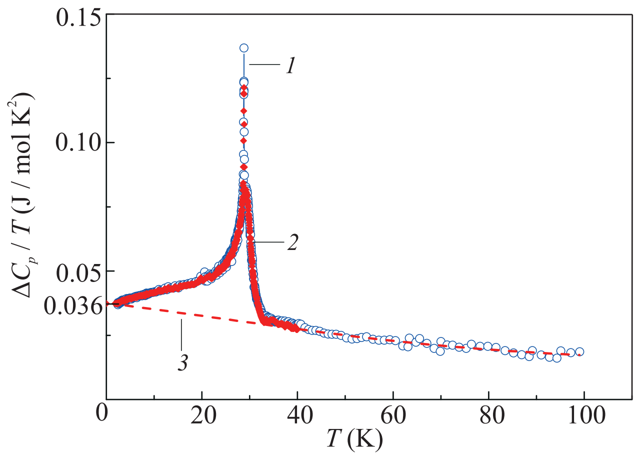

Рис. 7. (Цветной онлайн) Зависимость отношения $\Delta C_p/T$, где $\Delta C_p = C_p - C_{ph}$ – бесфононная теплоемкость, от температуры для MnSi; *1* – [15], *2* – [13], *3* – экстраполяция высокотемпературной ветви $\Delta C_p/T$ к $T = 0$

нонной подсистемы. Последнее означает, что теоретический фононный спектр не вполне отражает реальную ситуацию. К сожалению, экспериментальные исследования фононов в MnSi пока не дают отчетливых указаний по этому поводу [15, 16]. Далее, вычитая теплоемкость электронного газа (*3*) из бесфононной теплоемкости (*2*) на рис. 5, получим вклад в теплоемкость системы, фактически обусловленный взаимодействием спиновой и фононной подсистем (см. рис. 8).

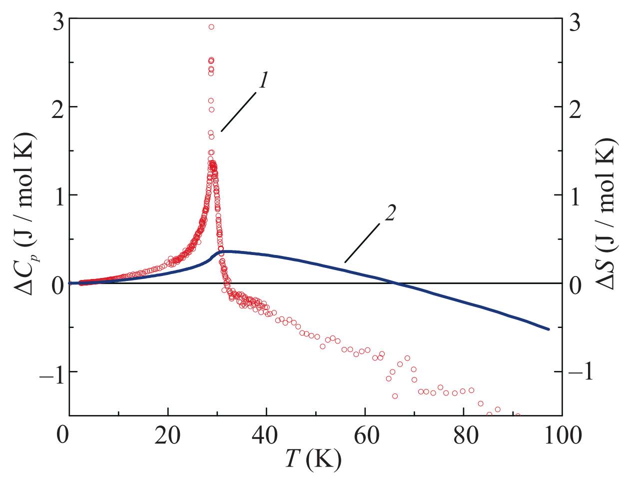

Рис. 8. (Цветной онлайн) Зависимость магнитных составляющих теплоемкости (*1*) и энтропии (*2*) MnSi от температуры, вычисленные как разница между экспериментальными значениями соответствующих величин и рассчитанными фононным и электронным вкладами [13]

На рисунке 8 демонстрируются вклады в теплоемкость и энтропию MnSi, обусловленные взаимодействием спиновой и фононной подсистем, полученные в результате вычитания немагнитных вкладов из экспериментальных данных в нулевом магнитном поле (см. текст). Отрицательные значения парциальных теплоемкости и энтропии при температурах выше T_c, очевидно, не должны удивлять, поскольку они возникают в результате игнорирования вклада спин-фононного взаимодействия в немагнитную составляющую теплоемкости. Следует заключить, что отрицательные теплоемкость и энтропия представляет собой мнимый эффект в сильно флуктуирующих спиновых системах. Можно думать, что развитые спиновые флуктуации при $T > T_c$, как это имеет место в MnSi, подавляют теплоемкость системы в целом, по-видимому, благодаря спин-фононному взаимодействию. В итоге, попытки выделить (спиновую) магнитную составляющую теплоемкости и энтропии путем вычитания фононного и электронного вкладов, не содержащих членов взаимодействия, являются неправомерными. Таким образом, эффективная магнитная теплоемкость системы, являясь отрицательной величиной, включает также и эффекты спин-фононного взаимодействия. В заключение заметим, что настоящие выводы справедливы в случае линейного или квази линейного поведения электронной теплоемкости MnSi при $T > T_c$.

Авторы благодарят А. М. Белемука и В. Ю. Ирхина за плодотворные обсуждения и замечания.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант # 17-12-01050П).

1. K. K. Murata and S. Doniach, Phys. Rev. Lett. **29**, 285 (1972).
2. J. Callaway, Phys. Rev. B **5**, 106 (1972).
3. K. K. Murata, Phys. Rev. **12**, 282 (1975).
4. K. Makoshi and T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **38**, 10 (1975).
5. T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer, Berlin (1985).
6. T. Moriya and A. Kawabata, J. Phys. Soc. Jpn. **34**, 639 (1973).
7. P. Mohn and G. Hilscher, Phys. Rev. B **40**, 9126 (1989).
8. P. Mohn, *Magnetism in the Solid State*, Springer, Berlin (2003).
9. G. G. Lonzarich and L. Taillefer, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 4339 (1985).
10. Y. Takahashi and H. Nakano, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 4505 (2004).
11. Y. Takahashi, *Spin Fluctuation Theory of Itinerant Electron Magnetism*, Springer, Berlin (2013).
12. A. M. Belemuk and S. M. Stishov, J. Phys.: Condens. Matter **31**, 135801 (2019).
13. S. M. Stishov, A. E. Petrova, A. A. Shikov, T. A. Lograsso, E. I. Isaev, B. Johansson, and L. L. Daemen, Phys. Rev. Lett. **105**, 236403 (2010).
14. S. M. Stishov, A. E. Petrova, S. Khasanov, G. Kh. Panova, A. A. Shikov, J. C. Lashley, D. Wu, and T. A. Lograsso, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 235222 (2008).
15. P. A. Alekseev, E. S. Clementyev, R. Heid, A. S. Ivanov, D. Lamago, J.-M. Mignot, A. E. Petrova, and S. M. Stishov, J. Phys. Conf. Ser. **273**, 012129 (2011).
16. H.-M. Eiter, P. Jaschke, R. Hackl, A. Bauer, M. Gangl, and C. Pfleiderer, Phys. Rev. B **90**, 024411 (2014).