六方密积结构铁磁材料低温物理性质的解析研究①

王瑞旦
(湖南师范大学物理系，长沙 410081)

摘　要　在概述铁磁理论进展的基础上，用量子统计的格林函数方法所得结果，讨论了六方密积结构铁磁材料在低温下的物理性质，得到了这种材料在低温下的自发磁化、内能、比热与热导率的解析表示式。

关键词　六方密积结构　铁磁材料　自发磁化　格林函数　比热　热导率

铁磁性的微观理论最早是由海森堡等人建立的，他们认为铁磁材料的 $3d$ 电子产生局域的原子磁矩，相邻原子的 $3d$ 电子之间的交换作用又使局域磁矩有平行排列的趋势。这种理论称为直接交换作用模型。为了说明铁磁体在低温下的物理性质，布洛赫等人又提出自旋波理论。斯通纳等则沿着金属中自由电子气在一定条件下可能产生铁磁性的方向发展铁磁理论，又形成了巡游电子模型。茹德曼和基泰尔等考虑局域磁矩之间的耦合来研究磁性金属及合金中的磁序，提出了称之为 RKKY 互作用理论。1961 年安德逊提出 s-d 混合模型[1]，它考虑了基质晶体中电子与杂质原子上电子之间的相互转移和状态混合效应，比以前这方面的理论更精确。1979 年日本物理学家守谷亨(Moriya)提出了弱铁磁金属自旋涨落的自洽重正化理论(简称 SCR 理论)，近年来该理论有较大进展，并已超出弱铁磁金属范围，成为巡游电子的自旋涨落理论，从发展趋势看，在自旋涨落理论的基础上有可能建立金属磁性的统一图像[2]。

总之，研究铁磁性的微观模型很多，其中最简单和最基本的还是海森堡模型。而且对于绝缘磁性材料产生磁性的局域电子在各原子周围形成局域自旋矩，它们之间的交换作用仍可用海森堡模型描述，但海森堡模型哈密顿量包括对邻近格矢 $\boldsymbol{a}$ 的求和，故这样算出的铁磁材料的能谱及其他物理量均与 $\boldsymbol{a}$ 有关。因此铁磁材料的物理性质与材料晶体结构是有关的。至今有关磁学方面的文献及总结性书籍在论述这一问题时所举例子都是简立方、体心立方、面心立方[3]。关于立方晶系的铁磁理论早在本世纪五十年代就有人进行过研究[4, 5]，但当前广泛使用的铁磁材料中的永磁体除立方晶系外还有六方密积结构的，如钴、钆等。而关于这种结构的铁磁材料，由于其结构比较复杂，数学处理比较麻烦，故迄今未见有这方面的理论研究工作报导。本文用格林函数方法所得结论，讨论了六方密积结构铁磁材料在低温下的物理性质，包括其自发磁化、内能、比热与热导率。

在外磁场中，整个铁磁晶体的哈密顿量，按海森堡模型可写为

$$\hat{H} = -g\mu H\sum_i \hat{S}_i^z - \sum_{i,\boldsymbol{a}} J(\boldsymbol{a})\hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_{i+\boldsymbol{a}} \quad (1)$$

式中　g 为朗德因子；μ 为玻尔磁子；J 完全是量子效应，它来源于全同粒子系统的特性，由两个电子进行位置交换时产生的，所以又称

① 收稿日期：1995－06－13；修回日期：1995－08－10

J 为交换积分。J 的大小与两电子云的交迭有关，在铁磁序的情况，$J(\boldsymbol{a})=J>0$。

我们用格林函数方法来讨论 $S=1/2$ 的铁磁理论，并采用“切断近似”，可得[6]：

$$E(\boldsymbol{k})=g\mu H+2\langle\hat{S}^z\rangle[J(0)-J(\boldsymbol{k})] \quad (2)$$

$$J(\boldsymbol{k})=\sum_{a}J(\boldsymbol{a})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}) \quad (3)$$

$$\langle\hat{S}^z\rangle=[2(1+2\Phi(1/2))]^{-1} \quad (4)$$

式中　$\boldsymbol{k}$ 为波矢，即 $\boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{\lambda}$（$\lambda$—波长），已引入函数：

$$\Phi(1/2)=1/N\sum_{k}[\exp(\beta E(\boldsymbol{k}))-1]^{-1} \quad (5)$$

$$(\boldsymbol{\beta}=\boldsymbol{T}^{-1})$$

1　六方密积晶格的低温自发磁化

底面边长为 a、晶胞高度为 c 的六方密积晶格，由原点至 12 个近邻格点的位矢分别为[7]：

$$\boldsymbol{a}_1:\ (\frac{a}{2},\ \frac{\sqrt{3}}{2}a,\ 0),\ (\frac{a}{2},\ -\frac{\sqrt{3}}{2}a,\ 0),\ (a,\ 0,\ 0),\ (-a,\ 0,\ 0),\ (-\frac{a}{2},\ \frac{a}{2}\cdot\sqrt{3},\ 0),\ (-\frac{a}{2},\ -\frac{\sqrt{3}}{2}a,\ 0) \quad (6)$$

$$\boldsymbol{a}_2:\ (0,\ -\frac{\sqrt{3}}{3}a,\ \frac{c}{2}),\ (0,\ -\frac{\sqrt{3}}{3}a,\ -\frac{c}{2}),\ (\frac{a}{2},\ \frac{\sqrt{3}}{6}a,\ \frac{c}{2}),\ (\frac{a}{2},\ \frac{\sqrt{3}}{6}a,\ -\frac{c}{2}),\ (-\frac{a}{2},\ \frac{\sqrt{3}}{6}a,\ \frac{c}{2}),\ (-\frac{a}{2},\ \frac{\sqrt{3}}{6}a,\ -\frac{c}{2}) \quad (7)$$

XY 平面上 6 个近邻格点的交换积分可假定都为 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{a}_1)=\boldsymbol{J}$；其余在另两相邻平面上的 6 个近邻格点的交换积分可假定都为 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{a}_2)=\alpha\boldsymbol{J}$（$\alpha$ 为交换积分系数）。

将格点位矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 之值代入(3)式，得

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k})=\boldsymbol{J}\sum_{a_1}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_1)+\alpha\boldsymbol{J}\sum_{a_2}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_2)= 4\boldsymbol{J}\cos\frac{\sqrt{3}}{2}a_y\cdot\cos\frac{a}{2}{}_x+ 2J\cos a_x+2\alpha J\cos\frac{c}{2}{}_z[\exp(-\mathrm{i}\frac{\sqrt{3}}{3}\cdot a_y)+2\exp(\mathrm{i}\frac{\sqrt{3}}{6}a_y)\cos\frac{a}{2}k_x] \quad (8)$$

令 $\boldsymbol{k}=0$，由(3)式可得：

$$\boldsymbol{J}(0)=6(1+\alpha)\boldsymbol{J} \quad (9)$$

故
$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k})=\frac{\boldsymbol{J}(0)}{6(1+\alpha)}[4\cos\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\cdot\cos\frac{a}{2}k_x+2\boldsymbol{J}\cos ak_x+2\alpha\cos\frac{c}{2}k_z(\exp(-\mathrm{i}\frac{\sqrt{3}}{3}ak_y)+2\exp(\mathrm{i}\frac{\sqrt{3}}{6}ak_y)\cos\frac{a}{2}k_x)] \quad (10)$$

在低温下，$T\to0$，$\beta\to\infty$，(5)式可化成：

$$\Phi(1/2)=\frac{v}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\cdot(\exp(\beta E(\boldsymbol{k}))-1)^{-1} \quad (11)$$

对于六方密积结构，$v=\sqrt{3}a^2c/2$

在自发磁化($\boldsymbol{H}=0$)，由(2)式得：

$$\beta E(\boldsymbol{k})=\frac{2}{\tau}\langle S^z\rangle[1-\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k})/\boldsymbol{J}(0)]$$

式中　$\tau=T/\boldsymbol{J}(0)$。

于是(11)式又可写成：

$$\Phi(\frac{1}{2})=\frac{v}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\times\sum_{r=1}^{\infty}\exp[-\frac{2r\eta(\boldsymbol{k})\langle S^z\rangle}{\tau}] \quad (12)$$

式中　$\eta(\boldsymbol{k})=1-\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k})/\boldsymbol{J}(0)$。

由(10)式，利用级数展开算出 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k})/\boldsymbol{J}(0)$，即：

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{k})/\boldsymbol{J}(0)\approx\frac{1}{3(1+\alpha)}\{3(1+\alpha)-\frac{(3+\alpha)}{4}a^2(k_x^2+k_y^2)-\frac{3\alpha}{8}c^2k_z^2-\mathrm{i}\frac{\sqrt{3}\alpha}{24}a^3k_yk_z^2+\mathrm{i}\frac{\sqrt{3}\alpha}{72}a^3k_y^3+\frac{\alpha}{96}a^4k_x^2k_y^2+\frac{\alpha}{192}a^4(k_x^4+k_y^4)+\frac{\alpha c^2}{32}a^2k_y^2k_z^2+\frac{3\alpha}{384}c^4k_z^4\} \quad (13)$$

再将(13)式代入 $\exp[-2r\langle S^z\rangle\eta(\boldsymbol{k})/\tau]$，并利用它进一步计算(12)式中的各项积分，在计算中注意奇函数在正、负对称区间积分为零，最后得：

$$\Phi(\frac{1}{2})=\{\frac{3\sqrt{3}}{4(3+\alpha)\alpha^{1/2}}(\frac{1+\alpha}{\pi\langle S^z\rangle})^{\frac{3}{2}}\zeta(\frac{3}{2})\tau^{3/2}-[\frac{3}{128}(\frac{1+\alpha}{3+\alpha})^3\cdot\frac{1}{\pi^{3/2}\langle S^z\rangle^2}\cdot\sqrt{\frac{\alpha(1+\alpha)}{\langle S^z\rangle}}+\frac{27}{128}\alpha(\frac{1+\alpha}{3+\alpha})^3\cdot\frac{1}{\langle S^z\rangle^2\pi^{3/2}}\cdot\sqrt{\frac{1+\alpha}{\alpha\langle S^z\rangle}}+\frac{9}{64}\cdot\frac{(1+\alpha)^3}{(3+\alpha)^2}\cdot\frac{1}{\pi^{3/2}\langle S^z\rangle^2}\cdot\sqrt{\frac{1+\alpha}{\alpha\langle S^z\rangle}}+\frac{9}{128}\cdot\frac{(1+\alpha)^3}{(3+\alpha)^a}\cdot\frac{1}{\pi^{3/2}\langle S^z\rangle^2}\cdot\sqrt{\frac{1+\alpha}{\alpha\langle S^z\rangle}}]\cdot\sqrt{3}\zeta(\frac{5}{2})\tau^{\frac{5}{2}}+0(\tau^{\frac{7}{2}}) \tag{14}$$

式中　$\zeta(P)=\sum_{r=1}^{\infty}\frac{1}{r^P}$为黎曼$\zeta$函数。

由(14)式可知，在低温范围($\tau\ll1$)，$\Phi(1/2)$是小量，这时可将(4)式展开，得：

$$\langle S^z\rangle_{s=\frac{1}{2}}=1/2-\Phi(1/2)+2[\Phi(1/2)]^2+0([\Phi(1/2)]^3) \tag{15}$$

代(14)式到(15)式，用迭代法求解，得：

$$\langle S^z\rangle_{s=\frac{1}{2}}=\frac{1}{2}-\{\frac{3\sqrt{3}}{4(3+\alpha)\alpha^{1/2}}[\frac{2(1+\alpha)}{\pi J(0)}]^{3/2}\}\zeta(\frac{3}{2})T^{3/2}+0(\frac{T}{J(0)})^{5/2} \tag{16}$$

将(16)式代入 $M=-g\mu\langle S_i^z\rangle$，得：

$$M(T)\approx-g\mu[\frac{1}{2}-\frac{3\sqrt{3}}{4(3+\alpha)\alpha^{1/2}}\cdot(\frac{2(1+\alpha)}{\pi J(0)})^{3/2}\zeta(\frac{3}{2})T^{3/2}] \tag{17}$$

即　$[M(0)-M(T)]/M(0)\propto T^{3/2}$　(18)

这与低温下自发磁化的 3/2 次方实验定律相符。这就说明对这种具有比较复杂的六方密积结构的铁磁材料，采用如(1)式所示的海森堡型哈密顿量及前述简单近似模型是合理的。

2　六方密积晶格在低温下的内能与比热

低温下磁化接近饱和，此时 $\langle S^z\rangle=1/2$。故由(2)式和(13)式可知，低温下的无激发能谱($H=0$)为

$$E(\boldsymbol{k})=J(0)-J(\boldsymbol{k})=\frac{J(0)}{3(1+\alpha)}[\frac{(3+\alpha)}{4}a^2(k_x^2+k_y^2)+\frac{3}{8}\alpha c^2k_z^2+\mathrm{i}\frac{\sqrt{3}}{24}\alpha a^3k_x^2k_y-\mathrm{i}\frac{\sqrt{3}\alpha}{72}a^3k_y^3-\frac{\alpha}{96}a^4k_x^2k_y^2-\frac{\alpha}{192}a^4(k_x^4+k_y^4)-\frac{\alpha}{32}c^2a^2k_y^2k_z^2-\frac{3\alpha}{384}c^4k_z^4] \tag{19}$$

晶体在温度 T 时的内能是：

$$U=E_0+\sum_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})\bar{n}(\boldsymbol{k},T)$$

其中 E_0 为基态能量。将上式中的求和变成积分，则有：

$$U=E_0+[Nv/(8\pi^3)]\int d^3\boldsymbol{k}\cdot E(\boldsymbol{k})/[\exp(\beta E(\boldsymbol{k}))-1] \tag{20}$$

或与前面类似，上式还可写成：

$$U=E_0+(\frac{Nv}{8\pi^3})\int d^3\boldsymbol{k}\cdot E(\boldsymbol{k})\sum_{r=1}^{\infty}\exp[-\frac{r\eta(\boldsymbol{k})}{\tau}] \tag{21}$$

经过与前面类似的计算，得：

$$U\approx E_0+\frac{\sqrt{3}N}{16\pi^{3/2}}[\frac{36(1+\alpha)}{3+\alpha}\cdot\sqrt{\frac{2(1+\alpha)}{\alpha}}\zeta(\frac{5}{2})\frac{T^{5/2}}{[J(0)]^{3/2}}] \tag{22}$$

低温比热为：

$$C_v=\frac{\partial U}{\partial T}\approx\frac{45\sqrt{3}N}{8\pi^{3/2}}\cdot\frac{(1+\alpha)}{(3+\alpha)}\cdot\sqrt{\frac{2(1+\alpha)}{\alpha}}\zeta(\frac{5}{2})\frac{T^{3/2}}{[J(0)]^{3/2}} \tag{23}$$

由此可知，在海森堡型哈密顿量及前述近似模型下，六方密积晶格铁磁材料在低温下的比热正比于 $T^{3/2}$，这与自旋波激发的结论一致。实际上(19)式所示的 $E(\boldsymbol{k})$ 就是自旋波能谱，而在绝缘铁磁体中，低温下的自旋波激发是决定比热的主要因素，所以才有上述结论。

3　六方密积晶格低温下的热导率

在统计热力学中关于普通气体热导率，有

一个简单的计算公式，即：

$$\kappa = C_V L v/3 \tag{24}$$

式中 C_V 为定容比热，v 为热运动速度，L 为平均自由程。在低温情况下，用自旋波激发来讨论热导率，可通过推广上面这一简单公式来实现，具体作法是此时必须考虑对所有自旋波模式的求和，即：

$$\kappa = \frac{1}{3}\sum_{\boldsymbol{k}} C_V(\boldsymbol{k}) v(\boldsymbol{k}) L(\boldsymbol{k}) = \frac{v}{3(2\pi)^3}\int C_V(\boldsymbol{k}) v(\boldsymbol{k}) L(\boldsymbol{k}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{k}$$

式中 $v(\boldsymbol{k}) = \nabla_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k}) \tag{25}$

$$C_V(\boldsymbol{k}) = \frac{\mathrm{d}U(\boldsymbol{k})}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[\frac{E(\boldsymbol{k})}{(\exp(\beta E(\boldsymbol{k})) - 1)}\right] = (\beta E(\boldsymbol{k}))^2 \cdot \left[\frac{\exp(\beta E(\boldsymbol{k}))}{(\exp(\beta E(\boldsymbol{k})) - 1)^2}\right] \tag{26}$$

为了便于计算，我们只考虑 $L(\boldsymbol{k}) = L_s$ 这种最简单的情况。这时，单位体积的热导率

$$\kappa_v = \frac{L_s}{3(2\pi)^3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \mathrm{d}k_z \beta^2 E^2(\boldsymbol{k}) \cdot \left[\frac{\exp(\beta E(\boldsymbol{k}))}{(\exp(\beta E(\boldsymbol{k})) - 1)^2}\right] \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial k_y}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial k_z}\right)^2} \tag{27}$$

原则上，将(19)式中的 $E(\boldsymbol{k})$ 代入上式，可求得 κ_v。但实际上上述积分无法求得解析结果，只能作数值计算。

在六方密积结构情况下，由(19)式可知，若略去高次项，则有：

$$E(\boldsymbol{k}) \approx \frac{J(0)}{3(1+\alpha)}\left[\frac{(3+\alpha)}{4}a^2(k_x^2 + k_y^2) + \frac{3}{8}\alpha c^2 k_z^2\right] \tag{28}$$

由于在通常情况下，$c > a$，故在 $\frac{3\alpha}{8}c^2 = \frac{(3+\alpha)}{4}a^2$，即：

$$c = \sqrt{\frac{2(3+\alpha)}{3}}a \tag{29}$$

的条件下，这时(28)式变为：

$$E(\boldsymbol{k}) \approx \frac{\boldsymbol{J}(0)(3+\alpha)}{12(1+\alpha)}a^2 k^2 \tag{30}$$

即在 $\boldsymbol{k}$ 空间中自旋波量子的等能面近似为球面，$|v| = \frac{\mathrm{d}E(\boldsymbol{k})}{\mathrm{d}k}$，再令 $\beta E(\boldsymbol{k}) = x$，于是有：

$$\kappa_v = \frac{2L_s(1+\alpha)}{(3+\alpha)J(0)\pi^2 a^2}T^2 \cdot \int_0^{\infty}\frac{x^3 \exp x}{[\exp x - 1]^2}\mathrm{d}x = \frac{12L_s(1+\alpha)}{(3+\alpha)\boldsymbol{J}(0)\pi^2 a^2}\zeta(3) \cdot T^2 \tag{31}$$

因此在平均自由程 $L(\boldsymbol{k})$ = 常数及 $c = \sqrt{\frac{2(3+\alpha)}{3}}a$ 的简化处理下，六方密积结构铁磁材料在低温下的单位体积热导率与 T^2 成正比。这一结论还有待自旋波热导率的进一步的实验数据来证实。

参考文献

1 Anderson P W. Phys Rev, 1961, 124: 41.

2 守谷亨 T. 物理学进展, 1984, 4: 225.

3 Chakravarty A S. Introduction to the Magentic Properties of Solids. New York: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, 1980: 596.

4 Bogolyubov N N, Tyablikov S V. Dokl Akad Nauk SSSR, 1957, 126: 53.

5 DySon F J. Phys Rev, 1956, 102: 1217, 1230.

6 蔡建华等. 量子统计的格林函数理论. 北京: 科学出版社, 1982: 204.

7 Kittel C 著, 杨顺华等译. 固体物理导论(等五版). 北京: 科学出版社, 1979: 24.

(编辑 彭超群)