



Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie



**Wydział Fizyki i Informatyki
Stosowanej**

Własności magnetyczne układów niejednorodnych w modelu Isinga

Rozprawa doktorska

Barbara Kawecka-Magiera

Promotor: **prof. dr hab. Andrzej Maksymowicz**

Praca przedstawiona
Radzie Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademii Górniczo-Hutniczej
w Krakowie

Kraków, 2006

Podziękowania

Panu Profesorowi Andrzejowi Maksymowiczowi, który z ogromną życzliwością podjął się opieki naukowej pracy, składam bardzo serdeczne podziękowania za systematyczną pomoc podczas jej realizacji, nadzwyczajną cierpliwość i całą przekazaną wiedzę.

Kolegom, współpracownikom i przyjaciołom z Zakładu Informatyki Stosowanej i z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej dziękuję za pomocne dyskusje naukowe oraz przydatne uwagi.

Szczególne wdzięczna jestem Panu Profesorowi Krzysztofowi Kułakowskiemu za życzliwość i wielką pomoc merytoryczną.

Moim Najbliższym dziękuję za wyrozumiałość i wsparcie.

Wykaz niektórych najczęściej użytych w pracy oznaczeń.

$\vec{B}$	indukcja magnetyczna
$C(u)$	korelacje spinowo-spinowe, $C(u) = \langle S_i \cdot S_{i+u} \rangle - m \cdot m$
g	czynniki Landego
$\vec{H}$	natężenie pola magnetycznego
J	całka wymiany
k_B	stała Boltzmanna, we wzorach przyjęto umownie $k_B = 1$
$\vec{M}$	magnetyzacja próbki, namagnesowanie jednostki objętości
m	magnetyzacja znormalizowana do jedności $0 < m < 1$
N	liczba atomów w próbce
S	liczba spinowa, $S = 1/2$
$\langle SS \rangle$	znormalizowane korelacje spinów odległych o $\mathbf{u}$, $\langle SS \rangle = \langle \hat{S}_i^z \cdot \hat{S}_{i+u}^z \rangle / S^2$
T, t	temperatura T , temperatura znormalizowana $t = T/T_0$
T_c	temperatura Curie, $T_c = J \cdot Z \cdot S^2$ dla przybliżenia MFA,
$\mathbf{u}$	wektor odległości między położeniami par badanych spinów
Z	liczba najbliższych sąsiadów,
χ	podatność magnetyczna,
μ	namagnesowanie na atom wyrażone w magnetonach Bohra
μ_B	magneton Bohra

Spis treści

Wstęp	6
1 Magnetyzm ciał stałych – wiadomości ogólne	11
1.1 Natężenie pola magnetycznego	12
1.2 Magnetyzacja	12
1.3 Indukcja magnetyczna	13
1.4 Podatność magnetyczna	13
1.5 Magnetyzm momentów zlokalizowanych	15
1.5.1 Oddziaływanie spinów z polem magnetycznym	16
1.5.2 Model Heisenberga i model Isinga	18
1.5.3 Przybliżenie pola molekularnego, pole Weissa	20
1.5.4 Przybliżenie fal spinowych	24
1.6 Magnetyzm pasmowy	26
1.6.1 Oddziaływanie momentów magnetycznych z polem magnetycznym	27
1.6.2 Model Hubbarda w przybliżeniu pola molekularnego	29
1.6.3 Stabilność stanu paramagnetycznego	30
1.6.4 Magnetyzacja i podatność Pauliego	31
2 Układy niejednorodne i ich własności magnetyczne	33
2.1 Stopy podstawieniowe	34
2.2 Stopy amorficzne	38
2.3 Układy nanokrystaliczne	39
3 Model Isinga	41
3.1 Rozwiązanie ścisłe	42
3.2 Przybliżenie kilku pól molekularnych - przykład	47
3.3 Metoda Monte Carlo	48
4 Wyniki obliczeń numerycznych	53
4.1 Cienkie warstwy magnetyczne	55

4.1.1	Korelacje spinowo-spinowe	55
4.1.2	Magnetostrykcja kształtu	57
4.1.3	Profil magnetyzacji w cienkich warstwach magnetycznych .	59
4.2	Szkła spinowe	64
4.2.1	Korelacje spinowo-spinowe	67
4.2.2	Podatność równowagowa a funkcja korelacji.	69
4.2.3	Wyniki obliczeń podatności równowagowej i korelacji spinowo- spinowych.	71
4.2.4	Analiza wyników obliczeń funkcji korelacji.	74
4.3	Układy nanokrystaliczne – przykład stopu $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$	76
4.4	Indukowana anizotropia jednowrotowa stopu $\text{RB}_2\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{F}_4$	78
5	Podsumowanie i wnioski	89
5.1	Podsumowanie i wnioski	89
	Spis literatury	92

Wstęp

Głównym celem tej pracy są obliczenia numeryczne niektórych parametrów magnetycznych dla układów niejednorodnych w modelu Isinga, w tym opracowanie sprawnych narzędzi programistycznych do badania charakterystyk układów magnetycznych, oraz rozwinięcie metod numerycznych służących temu celowi. Część obliczeń ma charakter weryfikacji stosowanych metod rachunkowych, inne odpowiadają próbom zastosowania tych technik do opisu i interpretacji danych doświadczalnych.

Spośród własności magnetycznych, skoncentrujemy się na *namagnesowaniu*, *podatności* i *korelacjach* spinowo-spinowych. Są to podstawowe parametry przy opisie własności magnetycznych ciał stałych. Przez *namagnesowanie* będziemy rozumieli średnią wartość lokalnego momentu magnetycznego na danym atomie raczej, niż globalną informację o momencie całej próbki czy strukturze magnetycznej rozumianej jako opis przestrzennego rozkładu momentów magnetycznych czy też jako struktura domenowa. *Podatność* jest reakcją układu na (niewielkie) zewnętrzne jednorodne i statyczne pole magnetyczne. Obliczenia odpowiadają badaniom własności magnetycznych w zakresie statycznym, czyli w warunkach równowagi termodynamicznej - zatem procesy relaksacji, fale spinowe i inne charakterystyki dynamiki układów magnetycznych nie będą przedmiotem tej pracy. *Korelacje* spinowo-spinowe są bezpośrednio związane z energią oddziaływań magnetycznych między spinami, która może być mierzona pośrednio poprzez magnetyczny przyczynek do ciepła właściwego. (Korelacje są również bezpośrednio związane z podatnością magnetyczną.) W prostych modelach bazujących na przybliżeniu pola molekularnego korelacje te znikają powyżej temperatury przejścia do stanu paramagnetycznego, stąd badanie charakterystyk temperaturowych, a zwłaszcza w pobliżu temperatur krytycznych, może wniesć ciekawe informacje o własnościach magnetycznych w badanych układach.

Układy niejednorodne to ogólne sformułowanie dla układów wykazujących niejednorodne przestrzenne rozmieszczenie atomów, czyli odejście od koncepcji idealnego kryształu. Meritum w tym, że tylko dla kryształów i to w niepełnym za-

kresie znane są skuteczne narzędzia obliczeniowe prowadzące do ścisłych wyników analitycznych i zatem możliwej konfrontacji teorii z danymi doświadczalnymi. Niejednorodności powodują znaczne utrudnienia rachunkowe i w zasadzie zmuszają do wypracowania odmiennych technik rachunkowych jak symulacje Monte Carlo oraz stosowania mniej lub bardziej wiarygodnych przybliżeń jak na przykład jednowęzłowe przybliżenie pola molekularnego czy przybliżenie par atomów. Pierwsze z nich zastępuje bardziej realistyczny obraz lokalnych oddziaływań badanego spinu z jego otoczeniem przez oddziaływanie uśrednione po atomach otoczenia, czyli od początku obliczeń zaniedbujemy korelacje spinowe. Drugie z tych przybliżeń wprowadzie uwzględnia korelacje, ale wyróżnienie właśnie jednego z sąsiednich atomów badanego spinu w opisie pary to wyraźne zignorowanie i obejście faktu istnienia kilku równoprawnych atomów sąsiednich. Stwierdzenie o mniej lub bardziej wiarygodnych przybliżeniach stanowi zwrócenie uwagi na to, że w większości przypadków nie tylko konieczne jest stosowanie przybliżeń, ale na ogół nie znamy oszacowania możliwego błędu wynikającego z zastosowanych uproszczeń. Wymienione trudności od strony rachunkowej nie zmieniają faktu, że wszystkie rzeczywiste układy są niejednorodne. Tak silne stwierdzenie wynika z tego, że choćby skończone rozmiary próbki zawsze powodują zakłócenie niezmienniczości translacyjnej na brzegach próbki. Inne przykładowe przyczyny niejednorodności to dyslokacje, wtrącenia, bądź zniekształcenia sieci krystalograficznej spowodowanej niejednorodnością naprężeń.

Zatem koncepcja pracy zawiera próbę wskazania kierunku zmian, w stosunku do układów strukturalnie jednorodnych, własności magnetycznych i ich ilościową analizę na tyle na ile będzie to możliwe. W tym celu sprecyzujemy typowe sytuacje niejednorodności, na przykład

- spowodowane geometrią samej próbki, jak cienkie warstwy magnetyczne,
- spowodowane niejednorodnością próbki, jak układy nanokrystaliczne,
- spowodowane nieporządkiem wiązań, jak szkła spinowe,
- spowodowane nieporządkiem obsadzenia węzłów sieci, jak stopy binarne.

Wprowadzenie nieporządku wymaga też określenia miar tego nieporządku takich jak parametr uporządkowania krótkozasięgowego i długozasięgowego. Po określeniu charakterystyki strukturalnej próbki, stan ten jest zamrożony i własności magnetyczne wynikają z termodynamicznej równowagi relaksujących spinów. Takie podejście jest usprawiedliwione tym, że typowe czasy relaksacji spinowych są znacznie krótsze od ewentualnych zmian struktury rozkładu atomów.

Inną istotną cechą własności magnetycznych układów skondensowanych jest to, że zależą one głównie od magnetycznych oddziaływań krótkozasięgowych. Na

przykład lokalny moment magnetyczny na wybranym atomie zależy silnie od jego najbliższego otoczenia, w tym ewentualnych zmian odległości do atomów sąsiednich (stopy amorficzne) lub/i liczby atomów określonego rodzaju A w otoczeniu atomu wybranego w stopie podstawieniowym A_xB_{1-x} . Fakt krótko-zasięgowych oddziaływań odpowiedzialnych za własności magnetyczne jest ważny dla stwierdzenia, że takie własności magnetyczne jak długozasiegowy parametr uporządkowania magnetycznego, czyli moment magnetyczny próbki, może być badany i może wynikać z przesłanek teorii jako skutek jedynie oddziaływań magnetycznych krótkiego zasięgu.

Jak powiedzieliśmy, dla układów niejednorodnych nie istnieją ścisłe rozwiązania teoretyczne pozwalające na wyliczenie parametrów magnetycznych. Analiza komputerowa jest wówczas przydatnym narzędziem badania i przewidywania własności magnetycznych takich jak magnetyzacja, korelacje spinowo-spinowe, podatność magnetyczna lub temperatura Curie. Przeprowadzone obliczenia dotyczą głównie układów z nieporządkiem węzłów. Parametry magnetyczne badane są w funkcji koncentracji domieszek, w funkcji temperatury, zewnętrznego pola magnetycznego jak również parametru porządku atomowego. Większość obliczeń to obliczenia numeryczne bazujące na modelu Isinga z oddziaływaniami tylko między najbliższymi sąsiadami. Ten wybór podyktowany jest również łatwą realizacją numeryczną dwustanowych wartości energii oddziaływań w tym modelu, oraz z uwagi na istniejące ścisłe rozwiązania analityczne. Umożliwia to weryfikację obliczeń w szczególnym przypadku dla modelu dwuwymiarowego.

W prezentowanej realizacji komputerowej rozważamy dwie siatki. Pierwsza z nich odnosi się do struktury krystalograficznej i w przypadku stopów dwuskładnikowych wskazuje na rodzaj atomu zajmującego dany punkt węzłowy. Druga wskazuje kierunek magnetyzacji, spin do góry lub w dół. Taka organizacja obliczeń pozwala na szybkie i elastyczne zadanie dowolnej struktury atomowej i magnetycznej. Siatka atomowa nie zmienia się w trakcie symulacji, co odpowiada zamrożeniu atomów w ich pozycjach węzłowych. Natomiast stan spinu w każdym węźle podsięci magnetycznej determinowany jest przez lokalne oddziaływanie najbliższych sąsiadów oraz energię pola zewnętrznego. Parametry te są określane w każdej iteracji algorytmu dla wszystkich węzłów sieci i wykorzystywane przez standardowy algorytm Monte Carlo w celu wylosowania stanu spinu w kolejnym kroku. Wyjściowe rezultaty obliczeń stanowią parametry magnetyczne wyliczone dla zadanej struktury magnetycznej i atomowej przy określonych warunkach zewnętrznych (temperatura, pole zewnętrzne, itp.) W szczególności obliczenia numeryczne dla przypadków znanych ścisłych rozwiązań analitycznych pozwoliły na przetestowanie zastosowanych algorytmów i procedur rachunkowych. Dalsze symulacje przeprowadzono dla niektórych międzymetalicznych związków amorficznych i dla stopów podstawieniowych, a wyniki porównano z

dostępnymi danymi doświadczalnymi. Przeprowadzono też obliczenia w przybliżeniu pola molekularnego dla porównania z wynikami w modelu Isinga.

Zagadnienia poruszane w pracy można ująć w następujące grupy:

- obliczenia numeryczne własności magnetycznych (magnetyzacja, podatność, korelacje spinowo-spinowe) dla wybranych dwuskładnikowych *stopów podstawieniowych i związków amorficznych* w funkcji koncentracji i stopnia uporządkowania dla zadanej temperatury
- oraz porównanie wyników obliczeń z wynikami przybliżonymi dla *teorii pola efektywnego*

Szczegółowymi celami pracy są:

1. Opracowanie i przetestowanie programów i procedur, w tym powtarzalności i dokładności obliczeń, m.in. przez porównanie wyników symulacji i obliczeń komputerowych ze znanymi wynikami analitycznymi dla szczególnych przypadków,
2. Badanie **korelacji spinowych** $\langle SS \rangle$, ich zasięgu i anizotropii, w funkcji temperatury w cienkich warstwach i dla szkieł spinowych,
3. Obliczenia **profilu namagnesowania** $m(z)$ w cienkich warstwach w zależności od stanu zamocowania spinów na powierzchni warstwy i temperatury,
4. Analiza wpływu stopnia porządkowania atomowego (np. wskutek obróbki termicznej) i rozmiaru ziaren krystalicznych w **układach nanokrystalicznych** na podatność magnetyczną,
5. Badanie wpływu porządkowania par atomów w **antyferromagnetyku** Isinga na własności magnetyczne, w tym możliwość wystąpienia jednozrotowej anizotropii magnetycznej.

Praca jest podzielona na część teoretyczną i opisową obejmującą pierwsze trzy rozdziały, oraz zasadniczą część zawierającą wyniki tej pracy w kolejnych dwóch rozdziałach, zakończoną podsumowaniem i wnioskami. Pierwszy rozdział to wprowadzenie do fizyki magnetyków. Drugi rozdział poświęcony jest opisowi układów niejednorodnych a rozdział trzeci modelowi Isinga. Obszerny rozdział czwarty zawiera zasadnicze wyniki obliczeń i ich analizę, a podsumowujący całość pracy rozdział piąty zamyka pracę wnioskami.

Rozdział 1

Magnetyzm ciał stałych – wiadomości ogólne

Poniżej omówimy podstawowe wielkości charakteryzujące własności magnetyczne ciał stałych, **natężenie pola magnetycznego** $\vec{H}$, **magnetyzację** $\vec{M}$ i **indukcję magnetyczną** $\vec{B}$. Wzajemną zależność tych wielkości przedstawia wzór 1.0.0.1

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (1.0.0.1)$$

Indukcja $\vec{B}$ to efektywne pole magnetyczne które jest superpozycją natężenia pola $\vec{H}$ pochodzącego od makroskopowych prądów elektrycznych, oraz magnetyzacji $\vec{M}$ pochodzącej od mikroskopowych, w skali atomowej, prądów elementarnych wytwarzających momenty magnetyczne tych atomów. Reakcją układu na zmiany $\Delta\vec{H}$ pola $\vec{H}$ jest zmiana $\Delta\vec{M}$ magnetyzacji $\vec{M}$. Definiujemy **podatność magnetyczną** χ jako współczynnik proporcjonalności we wzorze $\Delta\vec{M} \sim \Delta\vec{H}$. Zależność temperaturowa podatności jest jednym z kryteriów pozwalających odróżnić **magnetyzm momentów zlokalizowanych** (prawo Curie-Weissa) od **magnetyzmu pasmowego** (dla którego podatność praktycznie nie zależy od temperatury). Omawiając magnetyzm momentów zlokalizowanych zwrócimy uwagę na typowe oddziaływania spinów z polem magnetycznym, na oddziaływania spinowo-spinowe w modelu Heisenberga i w modelu Isinga, oraz na genezę tych oddziaływań. Omówimy też często stosowane w obliczeniach przybliżenie pola molekularnego. Przybliżenie to zawodzi w niskich temperaturach gdzie z kolei należy stosować przybliżenie fal spinowych. Omawiając bardzo skrótowo **magnetyzm pasmowy** w wersji modelu Hubbarda pokażemy, że przybliżenie Hartree-Focka sprowadza się do przybliżenia pola molekularnego.

1.1 Natężenie pola magnetycznego

Natężenie pola magnetycznego $\vec{H}$ jest wprost proporcjonalne do natężenia prądu I wytwarzającego to pole i jest wyliczane z ogólnego wzoru *Biota-Savarta-Laplace'a*

$$k \cdot d\vec{H} = I \cdot (d\vec{l} \times \vec{r}/r^3) \quad (1.1.0.1)$$

gdzie $d\vec{l}$ jest elementem prądu, a wektor $\vec{r}$ poprowadzony jest od tego elementu i wskazuje punkt w którym określane jest pole $d\vec{H}$. Współczynnik k zależy od wyboru układu jednostek i tak np. $k = 4\pi$ dla układu SI natomiast dla układu CGS $k = c$ (prędkość światła w próżni). Natężenie pola zależy od geometrii prądu i wyboru punktu, w którym pole obliczamy. Pole magnetyczne nie zależy natomiast od obecności czy braku substancji magnetycznej, na przykład rdzenia w cewce magnetycznej. Alternatywnie pole $\vec{H}$ można obliczać z równoważnego prawa Ampera

1.2 Magnetyzacja

Magnetyzacja $\vec{M}$ jest definiowana jako moment magnetyczny jednostki objętości. Mierzona jest w teslach [T] w układzie SI. W literaturze często używa się nazwy magnetyzacja dla określenia wielkości pokrewnych takich jak moment magnetyczny jednostki masy ciała [Am^2/kg] lub moment magnetyczny liczony na atom (μ_B/atom).

Rozkład przestrzenny $\vec{M}(\vec{r})$ w próbce może być jednorodny. Jeżeli taka sytuacja ma miejsce nawet bez zewnętrznego pola magnetycznego (wymuszającego nasycenie magnetyzacji), to wówczas mówimy o ferromagnetyku. Inne rozkłady $\vec{M}(\vec{r})$ mogą opisywać różne fazy magnetyczne na przykład antyferromagnetyki, ferromagnetyki czy struktury helikoidalne. Magnetyzacja $\vec{M}$ zależy od temperatury T i pola magnetycznego $\vec{H}$. Dla $\vec{H} = 0$, magnetyzacja w funkcji temperatury wykazuje ciągłe przejście fazowe dla temperatury Curie $T = T_c$ do fazy paramagnetycznej dla której $\vec{M} = 0$ dla $T > T_c$. Szybkość zmierzania magnetyzacji do zera w pobliżu T_c opisuje wykładnik krytyczny β , $\vec{M} \sim (T_c - T)^\beta$. Jego wartość jest charakterystyczna dla stosowanych modeli i przybliżeń. I tak na przykład we wszystkich modelach typu pola efektywnego $\beta = 1/2$, a w dwuwymiarowym modelu Isinga $\beta = 1/8$ [1].

1.3 Indukcja magnetyczna

Na początku rozdziału wspomniano, że **indukcja magnetyczna** $\vec{B}$ to jest wypadkowe pole magnetyczne będące superpozycją pól od prądów elektrycznych (natężenie pola $\vec{H}$) i od prądów molekularnych (magnetyzacja $\vec{M}$). Indukcja $\vec{B}$, a nie jej składowe $\vec{H}$ lub $\vec{M}$, jest wielkością mierzalną. Zasadą pomiaru może być albo siła *Lorentza* działająca na **poruszający się** ładunek elektryczny, co właśnie wyróżnia pole magnetyczne w stosunku do pola elektrycznego, albo napięcie indukowane przez zmienny strumień pola magnetycznego.

Pomiar indukcji magnetycznej $\vec{B}$ w próżni (a w przybliżeniu również w powietrzu), oznacza pomiar w ośrodku, dla którego $\vec{M} = 0$. Wówczas ze wzoru 1.0.0.1 wynika, że w tym przypadku można utożsamiać indukcję magnetyczną z natężeniem pola magnetycznego - z dokładnością do współczynnika μ_0 w układzie jednostek SI. W tym sensie możliwy jest pomiar natężenia pola $\vec{H}$.

1.4 Podatność magnetyczna

Zmiana magnetyzacji $\Delta\vec{M}$ jest liniową funkcją zmiany $\Delta\vec{H}$ pola magnetycznego, przynajmniej w zakresie dostatecznie małych wartości $\Delta\vec{H}$. Związek między zmianą magnetyzacji a zmianą natężenia pola magnetycznego przedstawia zależność:

$$\Delta\vec{M} = \chi \cdot \Delta\vec{H} \quad (1.4.0.1)$$

Podatnością magnetyczną nazywamy współczynnik proporcjonalności χ w powyższym wzorze. Z tej definicji wynika, że podatność jest tensorem – my zajmujemy się jedynie jego skalarną składową podatności podłużnej. Materiały magnetyczne klasyfikuje się często zgodnie z wartościami podatności magnetycznej χ , istotnym czynnikiem klasyfikacji jest także zależność podatności magnetycznej χ od temperatury T (w stosunku do temperatury Curie T_c).

Diamagnetyki to substancje niemagnetyczne, nie posiadające własnego momentu magnetycznego i dla nich $\chi < 0$ (typowe wartości są rzędu -10^{-5}). Wszystkie pierwiastki mają własności diamagnetyczne, lecz zazwyczaj są one maskowane przez znacznie silniejszy efekt paramagnetyczny.

Paramagnetyki mają własny moment magnetyczny, który porządkując się w zewnętrznym polu daje $\chi > 0$. Jest tak, ponieważ zawsze obecny efekt diamagnetyczny jest zdominowany przez wymieniony paramagnetyczny efekt porządkowania. Paramagnetyki to substancje, dla których nie występuje oddziaływanie pomiędzy momentami magnetycznymi różnych atomów. Przyjmuje się wówczas, że cała oddziaływania wymiany pomiędzy momentami magnetycznymi $J = 0$. Taka sytuacja ma miejsce z zasady dla dużych odległości między tymi momentami, jak

np. w stanie gazowym lub dla rozcieńczonych soli magnetycznych w niemagnetycznej osnowie. Wówczas mamy jedynie oddziaływanie tych momentów z polem magnetycznym.

Typowe magnetyki występują w fazie skondensowanej materii. Swoje własności zawdzięczają krótkozasięgowym oddziaływaniom spinowo-spinowym, $J \neq 0$. W zależności od znaku tych oddziaływań mamy tendencje do zgodnej lub antyrównoległej wzajemnej orientacji spinów, co prowadzi do struktur magnetycznych znanych jako **ferromagnetyki** lub **antyferromagnetyki**, ferrimagnetyki i inne bardziej złożone struktury magnetyczne jak na przykład **szkło spinowe** lub struktury helikoidalne. Pod nieobecność pola $\vec{H}$, uporządkowanie długi zasięgu momentów magnetycznych znika powyżej pewnej temperatury krytycznej T_0 . Mówimy wówczas o magnetyku w *fazie ferromagnetycznej*, antyferromagnetycznej czy szkła spinowego dla temperatur $T < T_0$, i o *fazie paramagnetycznej* powyżej temperatury krytycznej.

Założmy, że bez pola magnetycznego magnetyzacja próbki wynosi zero, $\vec{M} = 0$. Odpowiada to obszarowi paramagnetycznemu dla $T > T_0$. Ale $\vec{M} = 0$ opisuje też sytuację w dowolnym zakresie temperatur dla szkieł spinowych, gdy lokalne momenty magnetyczne w danym punkcie są wprawdzie niezerowe ale średnia konfiguracyjna po wszystkich punktach węzłowych, czyli magnetyzacja próbki, wynosi zero. (To, że magnetyzacja $\vec{M} = 0$ powyżej T_0 nie oznacza braku lokalnego momentu magnetycznego. Oznacza to jedynie, że średnia czasowa operatora spinu znika, ale nadal spin S może być od zera różny, i wówczas średnia z kwadratu operatora spinu jest większa od zera, co wyróżnia ten przypadek od diamagnetyków $S=0$.) Przyłożenie pola $\vec{H}$ powoduje, że magnetyzacja próbki $\vec{M}$ jest różna od zera. Najczęściej dla ośrodków izotropowych indukowana magnetyzacja $\vec{M}$ jest równoległa do kierunku przyłożonego pola $\vec{H}$, oraz jest proporcjonalna do wielkości tego pola, $\vec{M} \sim \vec{H}$, przynajmniej w zakresie niezbyt silnych pól. Podatność paramagnetyków opisuje prawo *Curie*, które jest szczególnym przypadkiem prawa *Curie-Weissa*

$$\chi = C/(T - T_c) \quad (1.4.0.2)$$

dla $T_c = 0$ gdzie, jak zostanie to pokazane potem, $T_c \sim |J|$ (jest to temperatura Curie dla $J > 0$ i temperatura Neela dla $J < 0$) w przybliżeniu pola molekularnego. Stała C wynosi

$$C = N \cdot S \cdot (S + 1) \cdot (g \cdot \mu)^2 / (3k_B) \quad (1.4.0.3)$$

dla N atomów w próbce o spinach S i czynniku Landego g . Wielkości μ_B i k_B to magneton Bohra i stała Boltzmanna. Powyższe wzory wynikają z ogólniejszej postaci zależności magnetyzacji $\vec{M}$ od pola $\vec{H}$ i temperatury T opisywanej funkcją Brillouina w przybliżeniu pola molekularnego które zostanie omówione

w kolejnym rozdziale. Dla niezbyt silnych pól zależność $\vec{M}$ od $\vec{H}$ jest liniowa i stąd można odtworzyć prawo *Curie-Weissa*.

Prawo *Curie-Weissa* przewiduje charakterystyczną zależność podatności χ od temperatury T dla modelu **momentów zlokalizowanych**, typowych dla **izolatorów**. Magnetyzm momentów zlokalizowanych to na przykład magnetyzm ziem rzadkich gdzie elektrony *4f* są położone głęboko w atomie i dlatego dominuje ich charakter atomowy. Elektrony leżące bliżej jądra są mniej narażone na oddziaływanie Coulomba ładunków z sąsiednich atomów, a więc ta sytuacja bardziej odpowiada stanowi odizolowanych atomów. Jak wiadomo głębiej położone elektrony są zlokalizowane. Inaczej wygląda sytuacja dla metali przejściowych *3d*. Tutaj elektrony mają charakter wędrowny. Ogólnie, dla metali obowiązuje **teoria pasmowa** magnetyzmu. Paramagnetyczną podatność magnetyków pasmowych (podatność *Pauliego*) opisuje wówczas zależność

$$\chi = \frac{const}{(1 - \rho U)} \quad (1.4.0.4)$$

gdzie ρ jest gęstością stanów na powierzchni Fermiego, a U oznacza całkę odpychania *Coulomba* dla elektronów na tym samym węźle.

Podatność ta jest niezależna od temperatury, w odróżnieniu od podatności w izolatorach i może stanowić kryterium doświadczalnego określenia charakteru magnetyzmu (spinów zlokalizowanych *versus* model pasmowy). W dalszym ciągu pracy zajmiemy się jedynie modelami dla spinów zlokalizowanych, do których należy też omawiany w tej rozprawie model *Isinga*.

1.5 Magnetyzm momentów zlokalizowanych

Model spinów zlokalizowanych zakłada, że moment magnetyczny μ_i dla każdego i -tego atomu jest stały. Moment ten wynosi

$$\mu_i = g_i \cdot \mu_B \cdot S_i \quad (1.5.0.1)$$

gdzie:

g_i czynnik *Landego*

μ_B magneton *Bohra*

S_i liczba spinowa i -tego atomu

dla przypadku, gdy za moment magnetyczny odpowiada magnetyzm spinowy. Dla uproszczenia, dalsze rozważania będą prowadzone tylko dla momentów magnetycznych pochodzących od spinów. Liczba spinowa S_i zależy od całkowitej liczby elektronów w atomie, która jest stała dla izolatorów, i dlatego izolatory są kojarzone jako typowe przykłady magnetyzmu momentów zlokalizowanych.

Dlatego zazwyczaj założenie o momentach zlokalizowanych przypisujemy izolatorom. Natomiast w metalach, założenie o tym, że liczba elektronów danego atomu jest stała, nie jest spełniony i stąd dla metali stosujemy model pasmowy, który dopuszcza fluktuacje momentu magnetycznego μ_i . Aktualnie rozważania ograniczymy do magnetyzmu momentów zlokalizowanych. Stałe momenty magnetyczne poszczególnych atomów mogą oddziaływać z zewnętrznym polem magnetycznym lub między sobą, a własności magnetyczne są wynikiem tych oddziaływań.

1.5.1 Oddziaływanie spinów z polem magnetycznym

Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej kierunek w przestrzeni momentu magnetycznego jest skwantowany tak, że z -owa składowa spinu przyjmuje wartości

$$S^z = -S, -S+1, \dots, +S$$

W polu magnetycznym $\vec{B} = (0, 0, B)$ przyłożonym wzdłuż osi z energia i -tego momentu magnetycznego wynosi

$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = -\mu_i^z \cdot B = -g_i \cdot \mu_B \cdot S_i^z \cdot B \quad (1.5.1.1)$$

i dla $B > 0$ najmniejsza energia (czyli energia stanu podstawowego) odpowiada $S_i^z = +S$. Prawdopodobieństwo $p(S^z)$ obsadzenia stanu o danym S^z zależy od temperatury T zgodnie z rozkładem *Boltzmann* $p \sim \exp(-E/k_B T)$. Poniższa tabela ilustruje zależność rozkładu $p(S^z)$ dla temperatury zera bezwzględnego $T=0$ i dla $T > 0$ dla przykładowych wartości: $g\mu_B S B / k_B T = 2$, $S = 5$.

$S^z =$	$+S$	$+S - 1$	$+S - 2$		$-S$
$E =$	$-g\mu_B S B$	$-g\mu_B (S - 1) B$	$-g\mu_B (S - 2) B$		$+g\mu_B S B$
$T = 0; p(S^z) =$	1.00	0	0	0	0
$T > 0; p(S^z) =$	0.87	0.12	0.01		~ 0

W typowych sytuacjach czasy relaksacji momentów magnetycznych są małe i doświadczalnie mierzymy średnią czasową $\langle \dots \rangle$ momentu $\vec{\mu}_i$. Średnia $\langle \vec{\mu}_i \rangle$ ma składowe ($\langle \mu_i^x \rangle, \langle \mu_i^y \rangle, \langle \mu_i^z \rangle$) = $(0, 0, \langle \mu_i^z \rangle)$, ponieważ tylko z -towa składowa jest różna od zera dla przyjętej geometrii pola $\vec{B}$ wzdłuż osi z -ów. Zatem wielkością mierzoną jest moment magnetyczny

$$M_i = \langle \mu_i^z \rangle = g_i \mu_B \langle S_i^z \rangle \quad (1.5.1.2)$$

My będziemy posługiwać się znormalizowaną do jedności magnetyzacją

$$m_i = \langle \mu_i^z \rangle / \mu_i = g_i \mu_B \langle S_i^z \rangle / g_i \mu_B S_i = \langle S_i^z \rangle / S_i \quad (1.5.1.3)$$

Po zastosowaniu przepisu

$$\langle S_i^z \rangle = \sum_{S_i^z=-S}^{+S} p(S_i^z) \cdot S_i^z \quad (1.5.1.4)$$

otrzymujemy:

$$m_i = B_{S_i}(x_i), \quad x_i = g_i \mu_B B S_i / k_\beta T \quad (1.5.1.5)$$

gdzie $B_{S_i}(x_i)$ jest funkcją *Brillouina*:

$$B_{S_i}(x_i) = (1 + 1/2S_i) \cdot \text{cth}[(1 + 1/2S_i) \cdot x_i] - (1/2S_i) \cdot \text{cth}[1/2S_i \cdot x_i], \quad (1.5.1.6)$$

W szczególnym przypadku dla $S_i = 1/2$ mamy:

$$S_i = 1/2 \Rightarrow B_{S_i}(x_i) = \text{th}(x_i) \quad (1.5.1.7)$$

oraz w przybliżeniu klasycznym niemal ciągłej energii dla $S_i \rightarrow \infty$ otrzymujemy

$$S \rightarrow \infty \Rightarrow B_{S_i}(x_i) = \text{cth}(x_i) - 1/x_i = L(x_i) \text{ (funkcja Langevina)} \quad (1.5.1.8)$$

Jeżeli argument funkcji $x_i \ll 1$, co ma miejsce dla typowych wartości stosowanych pól magnetycznych $\vec{B}$ i temperatur T , to funkcję *Brillouina* można przybliżyć pierwszym wyrazem rozwinięcia w szereg,

$$B_{S_i}(x_i) \cong 1/3 \cdot [(S_i + 1)/S_i] \cdot x_i \quad (1.5.1.9)$$

Jak wynika ze wzorów (1.5.1.5), (1.5.1.9), w zakresie niezbyt silnych pól magnetycznych znormalizowany moment m_i jest proporcjonalny do pola magnetycznego $\vec{B}$. Zatem, dla momentu $\langle \mu_i^z \rangle = g_i \mu_B \langle S_i^z \rangle = g_i \mu_B S_i m_i = g_i \mu_B S_i B_{S_i}(x_i)$ otrzymujemy ze wzoru (1.5.1.9)

$$\langle \mu_i^z \rangle = \chi_i B \quad (1.5.1.10)$$

gdzie

$$\chi_i = C_i/T, \quad \text{oraz } C_i = 1/3 \cdot (g_i \mu_B)^2 \cdot S_i \cdot (S_i + 1)/k_\beta \quad (1.5.1.11)$$

Jest to związek zwany prawem *Curie*. Ważnym wnioskiem wynikającym z tego prawa jest znikanie magnetyzacji dla pola $\vec{B} = 0$.

W rzeczywistych próbkach ferromagnetyków występuje spontaniczny moment magnetyczny, nawet bez pola zewnętrznego. Ten fakt nie ma wyjaśnienia w dotychczasowym modelu. Historycznie, najwcześniejsze próby wytłumaczenia porządkowania spontanicznego wskutek oddziaływań dipol-dipol zostały odrzucone, ponieważ

- a) dla pewnych symetrii (takich jak struktury regularne) pole pochodzące od wszystkich dipoli, sąsiadujących z punktem sieci dla którego obliczamy to pole, wynosi zero;
- b) dla struktur gdy to pole jest różne od zera, nadal wartość pola jest o 2 lub 3 rzędy wielkości za mała aby uzyskać zgodną z doświadczeniem wartość temperatury krytycznej dla której oddziaływania dipolowe są konkurencyjne w stosunku do energii termicznej, co charakteryzuje temperaturę Curie.

Wiemy, że spontaniczne uporządkowanie momentów wynika z oddziaływań wymiany między tymi momentami, a nie z powodu oddziaływań dipolowych. Poniżej zostanie omówiony model Heisenberga bazujący na przyjęciu oddziaływań wymiany.

1.5.2 Model Heisenberga i model Isinga

Hamiltonian spinowy Heisenberga ma postać

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.5.2.1)$$

gdzie sumowanie rozciąga się po parach (i,j) spinów (S_i, S_j) sąsiadujących ze sobą. Inaczej mówiąc, wartość oddziaływania określona przez parametr J_{ij} zwany całką wymiany jest różna od zera tylko dla pary spinów, które są najbliższymi sąsiadami. Założenie to jest dobrze umotywowane tym, że w typowych sytuacjach całka wymiany maleje wykładniczo ze wzrostem odległości i jej wartości dla drugich sąsiadów są pomijalne. (Chociaż dla wyjaśnienia niektórych struktur magnetycznych, chodzi o struktury niewspółmierne ze stałą sieciową, musimy przyjąć niezerowe wartości całki wymiany między drugimi sąsiadami, ponieważ dopiero konkurencja tych całek prowadzi do struktur niewspółmiernych.)

Wykażemy teraz, że Hamiltonian (1.5.2.1) można uzasadnić na gruncie mechaniki kwantowej, a następnie pokażemy, że jest on równoważny koncepcji pola molekularnego Weissa w przybliżeniu pola średniego. Poniżej przedstawiamy przykładowy rachunek według mechaniki kwantowej dla molekuly wodoru H_2 ,

jako ilustrację genezy oddziaływania wymiany. W skrócie, oddziaływanie wymiany to wynik oddziaływania Coulomba i zakazu Pauliego. Zgodnie z zakazem Pauliego, funkcja falowa dla fermionów jest antysymetryczna ze względu na zamianę każdej pary cząstek. Dlatego antysymetryczną funkcję falową dla układu 2 elektronów w stanach α i β konstruujemy jako

A) iloczyn symetrycznej w zmiennych przestrzennych funkcji falowej i antysymetrycznej w części spinowej, lub jako

B) iloczyn antysymetrycznej w zmiennych przestrzennych funkcji falowej i symetrycznej w części spinowej

Wówczas energia układu pary elektronów wynosi w zerowym przybliżeniu

$$E = \langle \Psi | (-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_2 + \frac{e^2}{r_{12}}) | \Psi \rangle \quad (1.5.2.2)$$

gdzie $|\Psi\rangle = |\Psi_A\rangle$ lub $|\Psi\rangle = |\Psi_B\rangle$. W wyniku obliczeń otrzymujemy dwie różne wartości dla energii, $E_A \neq E_B$, w zależności od dokonanego wyboru funkcji falowej. Znając obie wartości energii można dopasować parametr wymiany J tak, aby Hamiltonian spinowy

$$\mathcal{H} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \text{const} \quad (1.5.2.3)$$

dla $S=1/2$ opisywał te same wartości liczbowe poziomów energii jak uprzednio wyliczone. Mamy zatem

$$2JS^2 = E_B - E_A. \quad (1.5.2.4)$$

Powyższy Hamiltonian jest generalizowany na dowolny spin S , w zasadzie bez pełnego uzasadnienia.

Dla układu wielu spinów postulowany Hamiltonian spinowy jest postaci

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i g\mu_B B \hat{S}_i^z, \quad (1.5.2.5)$$

gdzie czynnik $\frac{1}{2}$ został wprowadzony do wzoru ponieważ dana para spinów (i,j) występuje w symetrycznej sumie wzoru (1.5.2.5) dwukrotnie. Drugi składnik wzoru (1.5.2.5) jest omówionym już w poprzednim rozdziale członem Zeemana od pola zewnętrznego $\vec{B}$ wzdłuż osi z . Sumowanie w pierwszym wyrazie przeprowadzane jest dla par będących najbliższymi sąsiadami, ponieważ przyjmuje się, o czym

już mówiliśmy, że całka wymiany $J_{ij}(r)$ jest bardzo silnie malejącą funkcją odległości r obu spinów. Należy zauważyć, że dla dostatecznie odległych atomów oczekujemy, że potencjał pary elektronów $V(r_1, r_2) = V_1 + V_2 + e^2/r_{12}$ można przybliżyć przez potencjał nieoddziaływujących elektronów, $V = V_1(r_1) + V_2(r_2)$, gdyż energia odpychania Coulomba między elektronami jest wtedy pomijalna i każdy z elektronów podlega jedynie oddziaływaniu wewnątrzatomowemu V_i . W konsekwencji $E_B = E_A$, a stąd $J=0$, co opisuje brak oddziaływania wymiany. Hamiltonian Heisenberga jest izotropowy, bo energia dwu spinów zależy jedynie od kąta między kierunkami obu momentów magnetycznych, natomiast nie zależy od ich orientacji w przestrzeni. Wariant w którym musimy uwzględnić anizotropię wymaga modyfikacji modelu Heisenberga prowadząc do tzw. modelu Isinga. We wzorze (1.5.2.5) iloczyn skalarny wektorów spinowych możemy zapisać następująco $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S_1^z S_2^z + \alpha(S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y)$, i jeśli podstawimy $\alpha = 1$ to odtwarzamy model Heisenberga. Dla $\alpha = 0$ otrzymujemy tak zwany *hamiltonian Isinga*. Hamiltonian ten w odróżnieniu od modelu Heisenberga jest anizotropowy i dlatego jest on alternatywą dla hamiltonianu Heisenberga. Hamiltonian Isinga stanowi również ważne pole do testowania wyników numerycznych otrzymywanych na przykład z symulacji komputerowych ponieważ dla $S=1/2$ istnieją rozwiązania analityczne.

W części doświadczalnej tej pracy, w temacie korelacji spinowo-spinowych rozważany jest jako jeden z możliwych scenariuszy genezy anizotropii tych korelacji, anizotropia całek wymiany J w modelu Heisenberga. Istotą tej anizotropii jest bardzo silna zależność parametru $J(r)$ od odległości r między spinami. Stąd nawet niewielkie dystorsje sieci, np. niewielkie zmiany stałej sieciowej w wybranym kierunku krystalograficznym, spowodowane naprężeniami zewnętrznymi, mogą spowodować anizotropię korelacji spowodowaną efektami magnetoelastycznymi.

1.5.3 Przybliżenie pola molekularnego, pole Weissa

Oddziaływanie momentów magnetycznych jest efektem kwantowym. Natomiast w przybliżeniu pola molekularnego można wykazać równoważność wyników mechaniki kwantowej z hipotezą pola Weissa, które zostało wprowadzone fenomenologicznie dla wyjaśnienia spontanicznego magnetyzmu. Według *Weissa* na moment magnetyczny w punkcie i -tym działa, oprócz zewnętrznego pola $\vec{B}$, dodatkowe pole proporcjonalne do magnetyzacji od momentów zlokalizowanych na sąsiednich j -tych atomach [1].

$$\vec{B} = \vec{B} + \lambda \sum_j < \vec{\mu}_j >, \quad (1.5.3.1)$$

gdzie λ jest stałą pola molekularnego. Zostanie ona zidentyfikowana później, w ujęciu mechaniki kwantowej, jako proporcjonalna do wprowadzonej tam całki

wymiany J . Zakładamy, że średnia $\langle \vec{\mu}_j \rangle$ posiada tylko z -tową składową ze względu na to, że pole $\vec{B}$ jest przyłożone wzdłuż osi z . W celu wyliczenia magnetyzacji możemy wówczas użyć wzoru (1.5.1.5), podstawiając zamiast pola $\vec{B}$ jego wartość efektywną zgodnie z zależnością (1.5.3.1). Otrzymujemy wówczas

$$m_i = B_{S_i} [g_i \mu_B S_i \cdot (B + \lambda g_j \mu_B S_j Z m_j) / k_B T] \quad (1.5.3.2)$$

przy założeniu, że wszyscy sąsiedzi punktu i -tego mają tą samą znormalizowaną magnetyzację

$$m_j = \langle \mu_j^z \rangle / g_j \mu_B S_j = \langle \mu_j^z \rangle / \mu_j \quad (1.5.3.3)$$

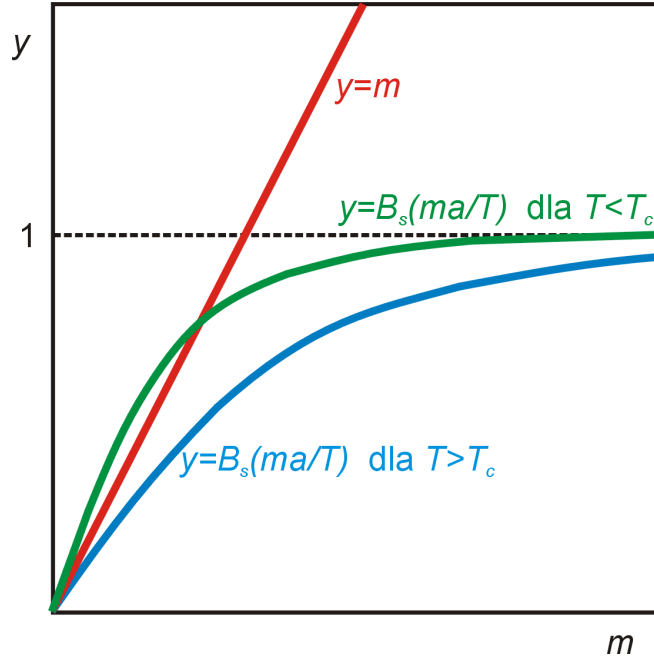
Dlatego suma z równania (1.5.3.1) została we wzorze (1.5.3.2) zastąpiona przez liczbę sąsiadów Z . Wzór (1.5.3.2) będziemy analizować dla przypadku nieobecności pola zewnętrznego, $\vec{B} = 0$. Przyjmujemy ponadto, że wszystkie atomy są takie same ($g_i = g_j = g$, $S_i = S_j = S$). Możemy zatem założyć rozwiązanie ferromagnetyczne $m_i = m_j$. Teraz wzór (1.5.3.2) przyjmuje postać

$$m(T, B = 0) = B_S [a \cdot m / T] \quad (1.5.3.4)$$

gdzie $a = \lambda \cdot Z \cdot (g \cdot \mu_B \cdot S)^2 / k_B$. Równanie (1.5.3.4) można rozwiązać graficznie jako przecięcie wykresów funkcji $y = m$ i funkcji $y = B_S [a \cdot m / T]$. Ze wzoru (1.5.1.9) wynika, że dla małych wartości $m \ll 1$ możemy przybliżyć funkcję Brillouina przez liniową funkcję $y = 1/3 \cdot (S + 1) / S \cdot (a \cdot m / T)$. Widać stąd, że nachylenie tej funkcji rośnie wraz ze zmniejszaniem się temperatury. Temperaturę Curie $T = T_c$ określamy z warunku, że nachylenie funkcji Brillouina w początku układu współrzędnych wynosi 1. Jest to krytyczna wartość nachylenia funkcji, poniżej której nie istnieje niezerowe rozwiązanie dla magnetyzacji m wyznaczonego przez przecięcie funkcji Brillouina z prostą $y = m$. Warunek $1/3 \cdot (S + 1) / S \cdot (a / T_c) = 1$ oznacza, że dla temperatur $T < T_c$ funkcja Brillouina przecina prostą $y = m$ dla $m > 0$ oraz dla $T > T_c$ jedynie $m = 0$ jest rozwiązaniem. Sytuację ilustruje rysunek (1.5.1).

Podsumowując, w przybliżeniu pola Weissa zastępujemy przyłożone pole $\vec{B}$ polem efektywnym B_{eff} , równym sumie pola $\vec{B}$ i pola Weissa proporcjonalnego do magnetyzacji m . Samo pole Weissa wystarcza do odtworzenia magnesowania spontanicznego dla $B = 0$ dla temperatur poniżej temperatury Curie $T = T_c$ jak właśnie wykazaliśmy. Oczywiście wzór (1.5.3.2) może być użyty do obliczeń magnetyzacji $m(T, B)$ również dla zadanego pola $\vec{B}$.

Teraz wykazemy, że w tak zwanym przybliżeniu pola molekularnego dla często stosowanego modelu Heisenberga, wywodzącego się z obliczeń kwantowych,



Rys. 1.5.1: Funkcja Brillouina – rozwiązanie graficzne.

otrzymujemy wynik dokładnie pokrywający się z hipotezą pola Weissa. W tym przybliżeniu oddziaływanie spin - spin zostaje zastąpione przez oddziaływanie wybranego spinu z polem efektywnym B_{eff} , które podobnie jak w hipotezie Weissa okaże się być proporcjonalne do namagnesowania m . Przybliżenie pola molekularnego polega na zastąpieniu iloczynu operatorów $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ w wyrażeniach na energię układu przez pojedyncze operatory zgodnie ze schematem

$$\langle \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \rangle = \langle \hat{S}_1 \rangle \cdot \langle \hat{S}_2 \rangle$$

gdzie $\langle \dots \rangle$ oznaczają średnie termodynamiczne. Należy zauważyć, że w tym przybliżeniu średnia z iloczynu operatorów jest równa iloczynowi średnich. Oznacza to niezależność spinów, inaczej mówiąc w tym przybliżeniu korelacje spinowo-spinowe zostały zaniedbane. Zaletą tego przybliżenia jest uproszczenie obliczeń do postaci umożliwiającej obliczenia numeryczne, ponieważ teraz, Hamiltonian zawierający jedynie pojedyncze operatory spinów $\hat{S}$, jest rozwiązywalny. W przybliżeniu pola molekularnego wzór (1.5.2.3) (bez wyrazu stałego) zostaje uproszczony do postaci

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \rightarrow -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\langle \hat{S}_i \rangle \cdot \hat{S}_j + \langle \hat{S}_j \rangle \cdot \hat{S}_i) =$$

$$\begin{aligned}
&= - \sum_{i,j} J_{ij} \langle \hat{S}_j \rangle \hat{S}_i = - \sum_i \left(\sum_j J_{ij} \langle \hat{S}_j \rangle \right) \hat{S}_i = \\
&= - \sum_i \left(\sum_j J_{ij} \langle \hat{S}_j^z \rangle \right) \hat{S}_i^z \rightarrow - \sum_i \left(\sum_j J_{ij} S_j m_j \right) \hat{S}_i^z \quad (1.5.3.5)
\end{aligned}$$

gdzie: $m_j \equiv \langle S_j^z \rangle / S_j$.

W tym przybliżeniu Hamiltonian (1.5.2.5) przyjmuje postać

$$\mathcal{H}_{MFA} = - \sum_i \left(\sum_j J_{ij} S_j m_j \right) \hat{S}_i^z - g\mu_B B \sum_i \hat{S}_i^z = - \sum_i \hat{S}_i^z \cdot B_{eff}, \quad (1.5.3.6)$$

gdzie: $B_{eff} = \sum_j J_j S_j m_j + g\mu_B B$.

Jak widać po zastosowaniu przybliżenia pola molekularnego do iloczynu spinów $\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$ opis układu redukuje się do opisu zachowania pojedynczego spinu poddanego oddziaływaniu pola efektywnego B_{eff} . Wynik ten pokrywa się ze wzorem (1.5.3.1), który został postulowany przez Weissa. Zatem model Weissa jest potwierdzony jako przybliżenie pola molekularnego w modelu Heisenberga.

Podsumowując, przybliżenie pola molekularnego prowadzi do samouzgodnionej formuły na magnetyzację m w funkcji pola B i temperatury T ,

$$m = B_S [const \cdot (B + const \cdot m) / T], \quad (1.5.3.7)$$

która przewiduje zjawisko spontanicznego magnetyzmu $m \neq 0$ dla $T < T_c$, bez zewnętrznego pola magnetycznego ($\vec{B} = 0$), i określa temperaturę Curie jako proporcjonalną do całki wymiany, $T_c \sim J$. W szczególności przewidywana jest potęgowa zależność $m(T)$ dla temperatur bliskich T_c postaci $m \sim (T_c - T)^\beta$ z wykładnikiem krytycznym $\beta = 1/2$. W granicy bardzo niskich temperatur mamy natomiast $m \sim 1 - 2 \cdot \exp[-2 \cdot T_c / T]$. W praktyce wartość T_c przyjmuje się z danych doświadczalnych, a całka wymiany $J \sim T_c$ jest wynikiem dopasowania. Obserwowane wartości wykładnika krytycznego β są raczej bliższe wykładnikowi 0,37 niż 0,50. Wartości β niższe od wartości przewidywanej przez przybliżenie pola molekularnego wynikają z faktu uwzględnienie korelacji spinowo-spinowych w „lepszych” przybliżeniach musi prowadzić do obniżenia tej wartości. Dla przypomnienia, ścisłe rozwiązanie dla dwu-wymiarowego modelu Isinga daje wartość $\beta = 1/8 = 0,125$. Z kolei otrzymany w przybliżeniu pola molekularnego wynik na zależność $m(T)$ w granicy niskich temperatur jest całkowicie niezgodny z danymi doświadczalnymi. Poniżej naszkicujemy przybliżenie fal spinowych słuszne w tym zakresie niskich temperatur, które prowadzi do poprawnego wyniku potęgowej zależności:

$$m \sim (1 - \text{const} \cdot T^{3/2}), \quad (1.5.3.8)$$

zwanej prawem Blocha, w granicy $T \rightarrow 0$.

1.5.4 Przybliżenie fal spinowych

Opis modelu fal spinowych nie jest zasadniczym wątkiem tej pracy, ale z uwagi na kompletność opisu magnetyków, w tym temperaturowej zależności magnetyzacji, przedstawimy główne wątki tego przybliżenia. Punktem wyjścia może być krytyka przybliżenia pola molekularnego, które ignoruje korelacje spinowo-spinowe. Oddziaływanie między zadany spinem i spinami z otoczenia jest zastąpione przez oddziaływanie tego spinu z pewnym polem efektywnym, które może być widziane jako pewna wielkość uśredniona. W takim podejściu spiny oddziałują między sobą jedynie za pośrednictwem tego pola, i brak bezpośredniego oddziaływania skutkuje wymuszoną przez zastosowane przybliżenie niezależnością badanego spinu od stanu spinów sąsiednich i dalszych. W rzeczywistości oczekujemy, że konfiguracja ustawień spinów w otoczeniu spinu badanego jest istotna dla dynamiki tego spinu.

Przybliżenie fal spinowych bazuje na opisie uwzględniającym korelacje spinowo-spinowe. Punktem startu może być model Heisenberga. W tym modelu oddziaływanie między spinami zachodzi poprzez całkę wymiany J i dlatego oczekujemy korelacji orientacji spinów, najsilniejszej między najbliższymi sąsiadami, i malejącymi ze wzrostem odległości między spinami zlokalizowanymi na atomach. Ograniczymy się do kryształu magnetycznego z ferromagnetycznym sprzężeniem $J > 0$ między najbliższymi spinami. W temperaturze $T = 0\text{K}$ stan układu N atomów jest stanem podstawowym i wszystkie spiny S są równoległe, na przykład wzdłuż osi z -ów, która jest kierunkiem przyłożenia pola magnetycznego B . Jest to stan nasycenia o maksymalnym momencie magnetycznym $m=1$, a spin całej próbki wynosi wówczas $S^z = NS$. W temperaturze $T > 0$ musimy zastąpić obraz takiego rozmieszczenia spinów, odpowiadającego nasyceniu próbki, obrazem w którym wszystkie spiny lub ich część zmienia orientację w przestrzeni. Mechanika kwantowa dopuszcza jedynie skwantowane wartości spinu próbki, a zatem najniższym stanem wzbudzonym jest stan o wartości $S^z = NS - 1$. Można zaproponować wiele konfiguracji przestrzenno-czasowego rozkładu spinów prowadzący do stanu $S^z = NS - 1$. Argumentem przemawiającym za konkretnym wyborem jest zbadanie, który z proponowanych rozkładów odpowiada najmniejszej energii (ściślej energii swobodnej) dla ustalonego $S^z = NS - 1$.

Możemy na przykład zaproponować tak zwany **spin-flip** w którym **jeden** ze spinów odwraca się, dla $S_i = 1/2$ składowa z -owa $S_i^z = +\frac{1}{2}$ zmienia się na $S_i^z = -\frac{1}{2}$. Prowadziłoby to do wzrostu energii wymiany o $ZJ/2$ i energii pola o $g\mu_B B$,

ponieważ *zmiana energii wymiany* dotyczy Z sąsiadów tego spinu, z których każdy zamiast przyczynku $-J/4$ do energii wymiany całej próbki przyczynia się o $+J/4$, ale *zmiana energii pola* odnosi się tylko do spinu i -tego. Zatem wzrost energii wynosi

$$\Delta E_{spin \ flip} = g\mu_B B + ZJ/2 \quad (1.5.4.1)$$

Alternatywnie, możemy zaproponować jednorodne rozłożenie zmniejszenia składowej S_i^z na **wszystkie** atomy i wówczas każdy z nich przejmie ten sam ułamek $1/N$ zmniejszenia S_i^z , $S_i^z = +\frac{1}{2} - \frac{1}{N}$. Co więcej, zabiegamy o to, aby wszystkie sąsiadujące spiny tworzyły możliwie najmniejszy kąt między tymi spinami co z kolei gwarantuje najmniejszą energię wymiany która preferuje zgodną wzajemną orientację tych spinów. Dla zerowej wartości tego kąta, wyłania się obraz *jednorodnego* rozkładu spinów - wszystkie spiny leżą na pobocznicy stożka o osi wzdłuż osi z -ów i o tak dobranym kącie rozwarcia by odpowiadał on założonej składowej S_i^z , a ich położenie na pobocznicy jest takie samo dla każdego punktu i -tego i stąd kąt między spinami wynosi zero. Jest to obraz chwilowy w danym momencie czasu, bo wszystkie spiny obracają się spójnie z częstością Larmora wokół osi z -ów po pobocznicy stożka, w każdej chwili tworząc kąt zero między sobą. Zatem energia wymiany nie zmieni się i dlatego

$$\Delta E_{jednorodny} = g\mu_B B \quad (1.5.4.2)$$

Byłby to stan preferowany jako stan o mniejszej energii. Nadal nie mamy jeszcze *fali spinowej* która powstaje przy założeniu, że kolejne spiny odległe o stałą sieciową a tworzą taki sam kąt Θ , związany z wektorem falowym $\mathbf{k}$ związkiem

$$\Theta = \mathbf{k}a.$$

Stosując konsekwentnie obraz klasyczny słuszny dla niewielkich Θ , i po skorzystaniu z rozwinięcia Taylora wzoru na energię wymiany dwóch spinów $E = -J \cdot S_i \cdot S_j = -JS^2 \cos(\Theta)$, mamy

$$\Delta E_{fala \ spinowa} = g\mu_B B + ZJ/2 \cdot (\mathbf{k}a)^2/4 \quad (1.5.4.3)$$

Dokładnie ten sam wynik można otrzymać drogą obliczeń kwantowych w przybliżeniu niezbyt dużych odchyłeń magnetyzacji m od wartości nasycenia $m=1$. Istotą otrzymanego wyniku jest fakt, że energia fali spinowej jest znacznie mniejsza od energii *spin-flipu* o ile iloczyn $(\mathbf{k}a)$ jest znacznie mniejszy od 1. A tak jest w typowych sytuacjach, bowiem długość fali spinowej wytworzonej w próbce zazwyczaj odpowiada rozmiarowi próbki, a stąd długość fali jest znacznie większa od stałej sieciowej a . Dlatego iloczyn $(\mathbf{k}a)$ jest niewielki i można przyjąć,

że założenia prowadzące do opisu fal są poprawne. Centralnym wynikiem przybliżenia fal spinowych jest kwadratowa zależność energii *pojedynczego* wzbudzenia, zwanego magnonem, od wektora falowego. Dla $B=0$ mamy zatem:

$$\Delta E_{fala\ spinowa} = const \cdot \mathbf{k}^2 \quad (1.5.4.4)$$

Jak wzmiankowaliśmy, powyższy wynik na energię magnonów otrzymujemy również z obliczeń mechaniki kwantowej. Magnony są bozonami i nie spełniają zasady zachowania liczby cząstek, a zatem podlegają statystyce Bosego-Einsteina z funkcją rozkładu nie zawierającą potencjału chemicznego. Z kwadratowej zależności $E(k)$ wynika funkcja gęstości stanów $\rho(\omega) \sim \omega^{\frac{1}{2}}$ i dalej, zgodnie z podstawowymi wzorami fizyki ciała stałego możemy wyliczyć energię $E(T)$ od magnonów w próbce, oraz ich liczbę $n(T)$ w zadanej temperaturze T . Z obliczeń tych otrzymujemy $E(T) \sim T^{5/2}$ i stąd przyczynek od magnonów do ciepła właściwego $c_V \sim T^{3/2}$, oraz liczba magnonów $n(T) \sim T^{3/2}$. Ponieważ odchylenie magnetyzacji od wartości nasycenia $m=1$ jest wprost proporcjonalne do liczby magnonów, to

$$m(T) = 1 - const \cdot T^{3/2} \quad (1.5.4.5)$$

dla $T \ll T_c$ co jest wzmiankowanym już na końcu poprzedniego rozdziału 1.5.3 prawem *Blocha* (wzór 1.5.3.8). Wyniki doświadczalne zasadniczo potwierdzają to prawo potęgowe, w tym wartość wykładnika potęgowego $3/2$. Niemniej zakres dokładności pomiarów pozwala na dyskusję na temat konkurencyjnych modeli, jak model pasmowy elektronów wędrownych, dla którego obliczony wykładnik potęgowy wynosi 2. Stąd badania służące wyznaczeniu tego wykładnika mogą być pomocne w określeniu charakteru magnetyzmu danego magnetyka, czy jest on związany ze spinami zlokalizowanymi (wykładnik $3/2$) czy z magnetyzmem pasmowym elektronów wędrownych (wykładnik 2).

1.6 Magnetyzm pasmowy

Omawiany wcześniej magnetyzm momentów zlokalizowanych to zasadniczo magnetyzm atomu, z uwzględnieniem jednak oddziaływań między momentami na różnych atomach. Te lokalne momenty mają stałe wartości namagnesowania i jedynie ich różne orientacje w przestrzeni są dozwolonymi stopniami swobody w ewolucji układu do stanu równowagi termodynamicznej. Przyjęcie stałej wartości lokalnego momentu bazuje na założeniu stałej liczby elektronów w danym węźle gdzie znajduje się atom. Z punktu widzenia struktury pasmowej taka sytuacja odpowiada izolatorom lub limitowi atomowemu, gdy szerokość pasma zmierza do zera i prawdopodobieństwo przeskoku elektronu na inny atom również zmierza

do zera. W ogólniejszym przypadku musimy uwzględnić procesy, dla których liczba elektronów na danym węźle fluktuuje. Opis w ramach struktury pasmowej pozwala na uwzględnienie zmiennej liczby elektronów na danym węźle. Kolejne podrozdziały stanowią podstawowy przegląd koncepcji magnetyzmu elektronów wędrownych.

1.6.1 Oddziaływanie momentów magnetycznych z polem magnetycznym

W modelu momentów zlokalizowanych, Hamiltonian Zeemana opisujący oddziaływanie tych momentów z polem $\vec{B}$ wzdłuż osi z-ów wynosi

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -bS \sum_i (\hat{S}_i^z / S) \quad (1.6.1.1)$$

gdzie: $b = g\mu_B B$ jest znormalizowanym polem magnetycznym. Energia Zeemana E , odpowiadająca temu Hamiltonianowi, przypadająca na jeden atom zależy od magnetyzacji $m = \langle \hat{S}_i^z \rangle / S$,

$$E(m) = -bSm \quad (1.6.1.2)$$

Warunek minimum energii jest zrealizowany dla maksymalnej wartości $m=1$. W modelu pasmowym hamiltonian [2],[3]

$$\mathcal{H}_0 = \sum_k E_k (\hat{n}_{k\uparrow} + \hat{n}_{k\downarrow}) \quad (1.6.1.3)$$

opisuje pasmo o znanej (z równania Schrödingera) zależności energii elektronu E_k od wektora falowego $\mathbf{k}$ i jest wyrażony w języku operatorów liczb elektronów $\hat{n}_{k\uparrow}$, $\hat{n}_{k\downarrow}$ w stanie Blocha $\mathbf{k}$ o spinach $\uparrow$ i $\downarrow$. Wówczas hamiltonian układu, dla pasma typu s , i z uwzględnieniem pola magnetycznego b wynosi

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \frac{1}{2}b \sum_i (\hat{n}_{i\uparrow} - \hat{n}_{i\downarrow}) \quad (1.6.1.4)$$

gdzie człon Zeemana w reprezentacji Wanniera wyrażony jest poprzez operatory liczb elektronów $\hat{n}_{i\uparrow}$, $\hat{n}_{i\downarrow}$ w punkcie i -tym o spinach $\uparrow$, $\downarrow$. Dla momentów zlokalizowanych człon Zeemana w każdym punkcie daje przyczynek do energii $+b/2$ lub $-b/2$. Odpowiada to ustalonej wartości spinu $S = 1/2$ i jednej z dwóch możliwych orientacji tego spinu. W odróżnieniu, dla modelu pasmowego mamy trzy wartości energii, $+b/2$, $-b/2$ i 0 , a całkowita liczba elektronów w danym punkcie może przyjmować wartości 0 , 1 lub 2 . W modelu pasmowym ta całkowita liczba elektronów $\hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow}$ na danym atomie nie jest stała.

Korzystając z faktu, że całkowita liczba elektronów jest niezmiennikiem w obu reprezentacjach Blocha i Wanniera, Hamiltonian $\mathcal{H}$ można przedstawić w postaci Blocha, która pozwala na jego lepszą dyskusję. Mamy

$$\mathcal{H} = \sum_k (E_k - b/2) \hat{n}_{k\uparrow} + \sum_k (E_k + b/2) \hat{n}_{k\downarrow} \quad (1.6.1.5)$$

Z tego równania wynika obraz dwóch sztywnych podpasm, o kształcie jak przed przyłożeniem pola, i przesuniętych w dół i w górę dla spinów $\uparrow$ i $\downarrow$. Dla fazy ferromagnetycznej średnia termodynamiczna liczb elektronów jest niezależna od punktu i ,

$$n_{\uparrow} = \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle,$$

$$n_{\downarrow} = \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle,$$

i całkowita liczba elektronów n na atom wynosi

$$n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow},$$

oraz magnetyzacja

$$\mu = n_{\uparrow} - n_{\downarrow},$$

(Otrzymana wartość liczbowa μ jest namagnesowaniem na atom w magnetonach Bohra. Na przykład znany moment magnetyczny żelaza $2,2\mu_B$ w temperaturze $T=0K$ to różnica liczb elektronów ‘up’ i ‘down’ w paśmie $3d, \mu = 4,7-2,5$.) Należy pamiętać, że magnetyzacja zależy od temperatury i ma maksymalną wartość w temperaturze zera bezwzględnego. Stąd przeliczenie na magnetyzację znormalizowaną: $m(T) = \mu(T)/\mu(0)$.

Przedstawiony obraz podpasm spinów $\uparrow$ i $\downarrow$, przesuniętych względem siebie o wartość przyłożonego pola b , pozwala przedstawić algorytm **samouzgodniowych** obliczeń magnetyzacji μ i energii $E(\mu)$ dla danego pola b i zadanej całkowitej liczby elektronów n . Znając funkcję gęstości stanów $\rho(\omega)$ obliczoną z relacji dyspersji E_k wyznaczamy energię Fermiego E_F dla zadanej wartości n . Następnie znając E_F obliczamy energię $E(\mu)$ oraz, z osobna dla każdego z podpasm, $n_{\uparrow}$ i $n_{\downarrow}$ a stąd magnetyzację μ .

W granicy małych wartości μ , czyli dla stanów bliskich fazy paramagnetycznej $\mu = 0$, można też odtworzyć powyższe obliczenia analitycznie korzystając z innego podejścia bazującego na **zasadzie minimum energii**, słusznej dla temperatury $T=0K$. Mianowicie w obliczeniach numerycznych przyjmuje się wspólną energię Fermiego w obu podpasmach. To właśnie, według pryncypiów termodynamiki, jest wynikiem zasady minimum energii (dla $T = 0K$). Dla zadanego i

ustalonego pola b , oraz dla dowolnej choć niezbyt dużej wartości magnetyzacji μ , można wyliczyć $E(\mu)$ znając funkcję gęstości stanów $\rho(\omega)$. Otrzymujemy

$$E(\mu) = \text{const} - b(\mu/2) + \frac{1}{\rho}(\mu/2)^2, \quad (1.6.1.6)$$

gdzie ρ jest gęstością stanów dla energii $\omega = E_F$. Powyższy wzór pozwala wnioskować, że dla $b=0$ stan paramagnetyczny jest stabilny, bo minimum energii odpowiada $\mu = 0$. Natomiast, dla $b \neq 0$, z warunku równowagi $\partial E(\mu)/\partial \mu = 0$ wynika $\mu = b\rho$, a stąd podatność Pauliego $\chi = \mu/b$ wynosi:

$$\chi = \rho.$$

Ponieważ dla $b=0$ magnetyzacja $\mu = 0$ to, podobnie jak w modelu momentów zlokalizowanych, nie można na tym etapie wyjaśnić magnetyzmu spontanicznego. Model Hubbarda przedstawiony poniżej prowadzi do wyniku, który przewiduje możliwość magnetyzmu spontanicznego.

1.6.2 Model Hubbarda w przybliżeniu pola molekularnego

Model Hubbarda zawiera dodatkowy człon postaci $U\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow}$ opisujący elektrostatyczne odpychanie elektronów znajdujących się na tym samym węźle i . Człon ten opisuje dodatkową energię U odpychania Coulomba gdy dwa elektrony, koniecznie o przeciwnych spinach z powodu Zakazu Pauliego dla rozpatrywanego pasma typu s , jednocześnie znajdują się w punkcie i -tym [2]. Zatem

$$\mathcal{H} = \sum_k (E_k - b/2)\hat{n}_{k\uparrow} + \sum_k (E_k + b/2)\hat{n}_{k\downarrow} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow}. \quad (1.6.2.1)$$

Powyższy Hamiltonian, podobnie jak w modelu Heisenberga, nie ma rozwiązania analitycznego. Stosując omawiane już przybliżenie pola molekularnego do iloczynu operatorów,

$$\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow} \rightarrow \langle n_{i\uparrow} \rangle \hat{n}_{i\downarrow} + \langle n_{i\downarrow} \rangle \hat{n}_{i\uparrow} - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle,$$

czyli

$$\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow} \rightarrow \frac{1}{2}(n + \mu)\hat{n}_{i\downarrow} + \frac{1}{2}(n - \mu)\hat{n}_{i\uparrow} - \frac{1}{4}(n^2 - \mu^2),$$

otrzymujemy

$$\mathcal{H} = \text{const} + NU(\mu/2)^2 + \sum_k (E_k - b/2 - \mu U/2) \hat{n}_{k\uparrow} + \sum_k (E_k + b/2 + \mu U/2) \hat{n}_{k\downarrow} \quad (1.6.2.2)$$

Stąd energię $E(\mu)$ przypadającą na 1 atom obliczamy podobnie jak w poprzednim rozdziale uwzględniając człon liczbowy $U(\mu/2)^2$ i zastępując pole b polem efektywnym $b \rightarrow b + \mu U$,

$$E(\mu) = \text{const} + U(\mu/2)^2 - (b + \mu U)(\mu/2) + \frac{1}{\rho}(\mu/2)^2 \quad (1.6.2.3)$$

lub

$$E(\mu) = \text{const} - b(\mu/2) + \left(\frac{1}{\rho} - U\right)(\mu/2)^2 \quad (1.6.2.4)$$

Jest to ważny wynik, który zmienia dwa zasadnicze wnioski z poprzedniego rozdziału 1.6.1 dotyczące stabilności stanu paramagnetycznego i podatności Pauliego.

1.6.3 Stabilność stanu paramagnetycznego

Wzór zamykający poprzedni rozdział 1.6.2 prowadzi do wniosku, że pod nieobecność pola magnetycznego, $b=0$, stan paramagnetyczny jest z pewnością *niestabilny* dla

$$U\rho > 1$$

Wynika to z tego, że wówczas opisana zależnością (1.6.2.4) parabola posiada maksimum dla $\mu = 0$. (Sformułowanie „z pewnością” oznacza możliwość ucieczki układu ze stanu paramagnetycznego dla mniejszej wartości całki Coulomba U , jeżeli możliwy jest inny scenariusz wyjścia układu ze stanu paramagnetycznego – mianowicie gdy czynny jest inny kanał pozwalający na relaksację układu.) Powyższy warunek jest znany jako kryterium Stonera-Wolfartha niestabilności stanu paramagnetycznego [2]. Często jest to niewłaściwie interpretowane jako kryterium stabilności stanu ferromagnetycznego. Dla pasma wąskiego oczekujemy dużych wartości ρ i dlatego spodziewamy się, że stan paramagnetyczny jest niestabilny. Wówczas układ fizyczny będzie realizował inną niż paramagnetyczna struktura magnetyczna, i niekoniecznie będzie nią uporządkowanie ferromagnetyczne. Z kolei dla pasma szerokiego stan paramagnetyczny jest stabilny. Ten ogólny wniosek ma zastosowanie dla wyjaśnienia, że elektrony $4f$ metali ziem rzadkich są nośnikami momentu magnetycznego. Podobnie dla żelaza, elektrony

wąskiego pasma $3d$ są odpowiedzialne za moment magnetyczny Fe, podczas gdy szerokie pasmo $4s$ charakteryzuje stan paramagnetyczny $\mu = 0$. Ponownie zaznaczmy, że gdy spełnione jest kryterium Stonera-Wolfartha to z pewnością stan paramagnetyczny nie jest stabilny; jednak nie na odwrót; gdy $U\rho < 1$ to nadal może wystąpić niestabilność stanu paramagnetycznego. Ponownie wrócimy do tego tematu w rozdziale 1.6.4.

1.6.4 Magnetyzacja i podatność Pauliego

Warunek $\partial E(\mu)/\partial\mu = 0$ dla $b \neq 0$ daje wynik na podatność Pauliego $\chi = \mu/b$ dla stanu paramagnetycznego inny od wyniku $\chi = \rho$ przedstawionego pod koniec rozdziału 1.6.1. Tym razem

$$\chi = \rho/(1 - U\rho)$$

Oczywiście wynik ten redukuje się do poprzedniego dla modelu bez całki Coulomba, $U=0$. W porównaniu z wcześniejszym rezultatem podatność χ ma większe wartości. Na przykład dla palladu, który jest paramagnetykiem, podatność Pauliego jest o rząd wielkości większa niż wynikająca z wartości funkcji gęstości stanów ρ dla energii $\omega=E_F$. Ten wzrost spowodowany jest mnożnikiem $1/(1 - U\rho)$ którego wartość szacuje się na około 10, blisko warunku niestabilności stanu paramagnetycznego.

Otrzymany wynik na podatność może być uogólniony (notatki prywatne promotora, prof. Maksymowicza) na przypadek rozwiązań dla stanów ferromagnetycznych. Wówczas ρ przyjmuje różne wartości dla obu podpasem o spinach $\uparrow$ i $\downarrow$, ale otrzymany wzór na podatność jest ten sam po podstawieniu za gęstość stanów ρ stanu paramagnetycznego średniej harmoniczej

$$\frac{2}{\rho} = \frac{1}{\rho_{\uparrow}} + \frac{1}{\rho_{\downarrow}} \quad (1.6.4.1)$$

Również przypadek temperatur $T>0$ prowadzi do poprawki $(1 + \text{const} \cdot T^2)$ jako mnożnika we wzorze na podatność, oraz do temperaturowej zależności magnetyzacji w niskich temperaturach

$$m(T) = 1 - \text{const} \cdot T^2 ,$$

czyli z wykładnikiem potęgowym różnym od wykładnika $3/2$ dla modelu momentów zlokalizowanych. Wracając do podatności, otrzymany wynik dotyczy przypadku, gdy przyłożone zostało **jednorodne** pole magnetyczne b oraz założyliśmy jednorodną odpowiedź m układu na to pole, co odpowiada założeniu, że lokalna magnetyzacja nie zależy od punktu. Również zastosowana zasada

minimum energii oznacza przypadek quasi-statyczny, gdyż założono stan równowagi dla każdej wartości pola. Natomiast dla niejednorodnego pola $b(\mathbf{k}, \omega)$ o wektorze falowym $\mathbf{k}$ i częstości ω oczekujemy, że podatność $\chi(\mathbf{k}, \omega)$ jest funkcją $\mathbf{k}$ i ω . Nasze rozważania dotyczyły szczególnego przypadku $\chi(0, 0)$. Jest to ważne ze względu na dyskusję stabilności rozwiązania, ponieważ warunkiem aby rozwiązanie było stabilne jest:

$$\chi(\mathbf{k}, \omega) > 0$$

dla **dowolnych** wartości $\mathbf{k}$ i ω . Natomiast omówione wcześniej kryterium Stonera-Wolfartha weryfikuje jedynie warunek $\chi(0, 0) > 0$, stąd stwierdzenie w zakończeniu poprzedniego rozdziału 1.6.3 o tym, że warunek $U\rho < 1$ wciąż nie gwarantuje stabilności stanu paramagnetycznego.

Rozdział 2

Układy niejednorodne i ich własności magnetyczne

Niezmienniczość translacyjna jest podstawowym założeniem dla obliczeń własności ciał stałych. Idealny kryształ tworzy sieć przestrzenną i założona symetria umożliwia przeprowadzenie efektywnych rachunków korzystając z twierdzenia Blocha. Zgodnie z tym twierdzeniem każdy potencjał periodyczny prowadzi do rozwiązania równania Schrödingera w postaci funkcji falowej periodycznej w przestrzeni wektora falowego. Nadmienić można, że wymieniony sposób interpretacji zakłada milcząco stosowanie przybliżenia jednocząstkowego. Zatem osobnym zagadnieniem jest to, jak dalece układy wielo-elektronowe można poprawnie opisać formalizmem jednocząstkowym. Idealnym kryształem nazywamy obiekt, dla którego potencjał $V(\vec{r})$ jest periodyczny w całej przestrzeni. Z punktu widzenia możliwości obliczeniowych układy nieuporządkowane są utrudnieniem rachunkowym z zasadniczego powodu, jakim jest odstępstwo od translacyjnej niezmienniczości, co uniemożliwia obliczenia ścisłe. Dlatego zazwyczaj stosuje się przybliżenia jednocząstkowe i z wymuszoną niezmienniczością translacyjną przez przyjęcie odpowiedniego potencjału. Właściwy wybór tego potencjału (jak przybliżenie pola efektywnego, kryształu wirtualnego czy potencjału koherentnego) jest odrębną sprawą, ale w każdym przypadku chodzi o przywrócenie możliwości stosowania w dalszych etapach standardowych narzędzi obliczeniowych charakterystycznych dla układów periodycznych.

Kryształy rzeczywiste wykazują odchylenia od założonego w obliczeniach kryształu idealnego z przyczyn następujących

- skończone wymiary próbki,
- wady liniowe jak na przykład dyslokacje
- wady punktowe jak na przykład wtrącenia lub wakansje

Liczba atomów powierzchniowych, w stosunku do całkowitej liczby atomów próbki, może być użyta jako wskaźnik tego, czy rozpatrywany obiekt jest próbką trójwymiarową. Na przykład cienką warstwę lub tak zwane nanostruktury (klastry o rozmiarach do kilkuset atomów) charakteryzują się znaczącym lub wręcz dominującym udziałem atomów powierzchniowych. Atomy, które znajdują się na powierzchni próbki mają mniejszą liczbę najbliższych sąsiadów i dlatego ich własności są z zasady różne od atomów we wnętrzu próbki. Jeżeli nawet próbka jest trójwymiarowa w powyższym rozumieniu to nadal można wyraźnie złamać zasadę nieograniczonego rozmiaru próbki, jeżeli długość fali de Broglie'a jest porównywalna lub większa od każdego z liniowych wymiarów próbki. Z kolei defekty punktowe bądź liniowe są zawsze obecne w próbce zarówno z powodu technologii otrzymywania próbki jak i z powodów zasadniczych jak na przykład dyslokacje, których obecność powoduje zmniejszenie energii swobodnej skończonego kryształu w porównaniu z nieskończonym kryształem idealnym, bez dyslokacji. W szczególności pojedyncza wada punktowa, jaką jest wtrącony atom B w matrycy składającej się z atomów A , jest przypadkiem ściśle rozwiązywalnym w ramach formalizmu kwantowo-mechanicznego, jeżeli znane jest rozwiązanie dla samej matrycy atomów A . Powyższa cecha stanowi, że dużą popularnością wśród badaczy cieszą się tak zwane stopy rozcieńczone, gdy niewielka koncentracja wtrąceń B usprawiedliwia obraz wad punktowych nie oddziałujących między sobą. Odchylenia własności samej matrycy od czystego kryształu są w zasadzie małe, niemniej własności atomów stanowiących wtrącenia na ogół drastycznie różnią się od własności tychże atomów izolowanych. Dla stopów stężonych lub układów amorficznych ich struktura nie stanowi jedynie drobnego odchylenia od kryształu, ale w sposób zasadniczy różni się od niego. W przypadku stopów niezmienniczość translacyjna może być zakłócona ponieważ różnego rodzaju atomy realizują sieć. Jeżeli atomy te usytuują się w punktach węzłowych sieci krystalograficznej, to mówimy o **stopie podstawieniowym**. W przeciwnym razie, jeżeli położenia atomów nie pokrywają się z punktami węzłowymi to mamy do czynienia z nieporządkiem topologicznym, który może być opisany przez radialną funkcję rozkładu, a stop nazywamy amorficznym [4].

Omówimy pokrótce w kolejnych podrozdziałach oba typowe przypadki stopów podstawieniowych i układów amorficznych. Osobną klasę stanowią nanokryształy, dla których szczególnie ważne są efekty powierzchniowe z powodu dużego stosunkowo liczego udziału atomów przypowierzchniowych.

2.1 Stopy podstawieniowe

Stopy podstawieniowe mogą być przykładem układów nieuporządkowanych. Tak nazywamy układ różnych elementów strukturalnych w położeniach wyzna-

czonych przez idealną sieć przestrzenną. Ściślej, pojęcie stopu jest zarezerwowane dla przypadku, gdy elementy te nie wykazują regularności w ich przestrzennym rozkładzie. W przeciwnym przypadku, gdy rozkład odpowiada powtarzalności pewnego motywu, to mamy do czynienia ze związkiem chemicznym, który jest układem uporządkowanym. My zajmiemy się stopami dwuskładnikowymi A_cB_{1-c} , złożonymi z atomów rodzaju A i B , gdzie c jest koncentracją atomów rodzaju A .

Oprócz podstawowej charakterystyki stopu podstawieniowego, jakim jest stężenie c atomów A w stopie A_cB_{1-c} , często potrzebna jest też informacja o tym, czy i w jakim stopniu występuje częściowe uporządkowanie. Takie uporządkowanie wyróżnia sposób rozmieszczenia obu rodzajów atomów A , B stopu w punktach węzłowych sieci [5]. Jeżeli można wyróżnić podsieci, i jeżeli koncentracja atomów A w różnych podsieciach jest inna od c , to mówimy o *uporządkowaniu długiego zasięgu*. Na przykład, dla struktury krystalograficznej regularnej przestrzennie centrowanej, równoliczne punkty węzłowe w środku sześciangu i na narożach należą do dwóch podsieci. Jeżeli w każdej z nich stężenie atomów A jest takie samo jak w całej próbce, to *parametr uporządkowania* długiego zasięgu $\nu=0$ z definicji. Maksymalna wartość tego parametru $\nu=1$ opisuje sytuację, gdy wszystkie atomy A zajmują położenia w jednej z podsieci, a druga z nich jest realizowana przez atomy B ; to oczywiście może mieć miejsce tylko dla składu stechiometrycznego $c=0,5$. (Z punktu widzenia analizy dyfrakcyjnej mówimy wówczas o nadstrukturze.) Dla dalszych rozważań ustalamy $c \leq 1/2$, co oznacza wybór atomów A jako składnika mniejszościowego stopu. Taki wybór nie ogranicza ogólności rozważań. **Parametr uporządkowania długiego zasięgu** ν jest związany z prawdopodobieństwem $p(A)$ tego, że atom rodzaju A w stopie A_cB_{1-c} zajmuje punkt węzłowy wybranej podsieci,

$$p(A) = c + \nu \cdot c \quad (2.1.0.1)$$

$$p(B) = 1 - p(A), \quad c \leq 1/2, \quad \text{w wybranej podsieci,}$$

gdzie, dla ustalenia uwagi, wybrana podsieć zawiera nadwyżkę atomów A . Zakres wartości parametru ν jest od zera dla stopu chaotycznego do jeden dla maksymalnej możliwej segregacji atomów różnego rodzaju między dwie podsieci.

Dla drugiej (i równolicznej) podsieci mamy oczywiście

$$p(A) = c - \nu \cdot c \quad (2.1.0.2)$$

$$p(B) = 1 - p(A), \quad c \leq 1/2, \quad \text{w drugiej podsieci,}$$

tak, że średnia koncentracja atomów A w obu podsieciach wynosi c , oraz $0 \leq \nu \leq 1$.

Brak uporządkowania $\nu = 0$ manifestuje się tym, że w obu podsieciach $p(A)$ jest koncentracją stopu. Dla $\nu = 1$, atomy A mamy jedynie w wybranej podsieci i $p(A) = 2c$, pozostałe atomy B dopełniają pozostałe punkty węzłowe tej podsieci. Natomiast w drugiej podsieci $p(A) = 0$ i ta podsieć jest realizowana tylko przez większościowe atomy B .

Pełne uporządkowanie w obu podsieciach jest możliwe tylko dla określonych stężeń stechiometrycznych (w rozpatrywanym przykładzie dla $c=1/2$). Mówimy wówczas o związku chemicznym. Dla struktury regularnej przykładem jest $NaCl$, dla struktur przestrzennie centrowanych o dwóch atomach w komórce elementarnej – jest to związek $A_{50}B_{50}$, a dla struktur powierzchniowo centrowanych o 4 atomach w komórce elementarnej, związki chemiczne $A_{50}B_{50}$ lub $A_{25}B_{75}$. Jeżeli jednak atomy danego rodzaju nie zajmują ściśle określonych położeń w sieci ale są rozmieszczone mniej lub bardziej przypadkowo, co zawsze ma miejsce dla stężeń niestechiometrycznych, to mówimy o roztworze stałym dla chaotycznego rozmieszczenia atomów.

Dalej nie będziemy się już omawiali uporządkowania dalekiego zasięgu i dla celów naszej pracy zajmiemy się innym rodzajem uporządkowania krótkiego zasięgu. Dla zadanej koncentracji stopu c , **parametr uporządkowania krótkiego zasięgu** $\eta \neq 0$ [6] modyfikuje częstość występowania par atomów określonego rodzaju w stosunku do referencyjnego stopu nieuporządkowanego, $\eta=0$. Parametr ten zmienia się od wartości minus jeden dla stopów z tendencją do klasteryzacji ($AAAABBBBBB$), poprzez $\eta=0$ dla stopu chaotycznego ($BAABABBABB$), do maksymalnej wartości dodatniej dla takiego porządku atomowego, gdy najczęściej sąsiadują atomy różne ($BABBABABAB$). Poniższe wzory na prawdopodobieństwo p znalezienia określonej pary atomów w stopie A_cB_{1-c} są definicją parametru η

$$p(AA) = p(A) \cdot p(A) - \eta \cdot p(A) \cdot p(B), \quad (2.1.0.3)$$

$$p(AB) = p(A) \cdot p(B) + \eta \cdot p(A) \cdot p(B), \quad (2.1.0.4)$$

$$p(BA) = p(B) \cdot p(A) + \eta \cdot p(A) \cdot p(B), \quad (2.1.0.5)$$

$$p(BB) = p(B) \cdot p(B) - \eta \cdot p(A) \cdot p(B), \quad (2.1.0.6)$$

gdzie: $p(A)=c$, $p(B)=1-c$, oraz $-1 \leq \eta \leq c/(1-c)$

Jak widać, dla $\eta=0$ mamy brak korelacji ponieważ $p(XY) = p(X) \cdot p(Y)$. W skrajnym przypadku $\eta=-1$ mamy $p(AA)=p(A)$, $p(AB)=p(BA)=0$, oraz $p(BB)=p(B)$.

Wynik ten jest zrozumiały, ponieważ klasteryzacja polega na unikaniu par różnych w sąsiedztwie, oraz jeżeli w pierwszym losowaniu wystąpi dany atom X z prawdopodobieństwem $p(X)$, to drugie losowanie dla atomu w sąsiednim węźle jest formalnością bo tym drugim atomem z pewnością jest też atom X . W przeciwnym skrajnym przypadku, dla maksymalnej możliwej wartości parametru $\eta = p(A)/p(B)$, mamy $p(AA) = 0$, $p(AB) = p(BA) = p(A)$ i $p(BB) = p(B) - p(A) > 0$. Ten wynik opisuje tendencję do tworzenia związku, czyli maksymalnej możliwej liczebności par atomów AB , co wyklucza obecność mniejszościowych par AA . Podobnie można zinterpretować pozostałe liczby, w szczególności, gdy w pierwszym losowaniu mamy atom A z prawdopodobieństwem $p(A)$, to jego sąsiadem na pewno jest atom B .

Pomimo, że w tej pracy rozważamy jedynie nieporządek chemiczny krótkiego zasięgu η , to również można wzmiankować ewentualne **uporządkowanie kierunkowe** dla zadanych par (XY) atomów. Takie porządkowanie można opisać przez parametr q , który uwzględnia jednoosiową anizotropię rozkładu kierunków par względem wybranej osi z -ów. Wówczas połączenie postulowanego rozkładu Boltzmann'a z przyjętą postacią energii anizotropii jednoosiowej $E \propto \sin^2(\beta)$ prowadzi do propozycji wzoru na prawdopodobieństwo $p(\beta)$ znalezienia pary atomów pod kątem β w stosunku do osi anizotropii

$$p = \exp[q \cdot \sin^2(\beta)]$$

z dokładnością do czynnika normalizującego, gdzie $q=0$ opisuje przypadek izotropowy, $q>0$ oznacza tendencję do unikania wyróżnionego kierunku osi anizotropii, oraz $q<0$ wskazuje na preferencje orientacji par wzdłuż osi anizotropii. W tym uproszczonym opisie przyjmujemy, że odległości najbliższych sąsiadów są stałe i jedynie rozkład przestrzenny kierunków par świadczy o izotropii ośrodka lub jej braku. Bardziej dokładny opis polega na skonstruowaniu krzywych biegunowych, to jest funkcji rozkładu kierunków na jednostkowej sferze. Założenie, iż odległości sąsiadów są stałe, stanowi uproszczenie, które można by zweryfikować przez odniesienie do cząstkowych radialnych funkcji rozkładu i sprawdzenie czy położenia pierwszych minimów są w przybliżeniu takie same dla każdego rodzaju par. Możemy oczekiwać, że przybliżenie będzie lepsze dla stopów o składnikach, dla których promienie jonowe są bliskie.

Ogólnie, porządek strukturalny zależy od technologii przygotowania próbki. Zmiany strukturalne mogą być spowodowane obróbką termiczną jak wygrzewanie. Możliwość uporządkowania kierunkowego, na przykład pod wpływem pola magnetycznego lub innych czynników i związanej z nią wyindukowanej anizotropii, była rozważana już w latach 50-tych przez Neela [7]. Częściowe porządko-

wanie par jest też jednym z proponowanych źródeł anizotropii magnetycznej dla układów amorficznych.

2.2 Stopy amorficzne

Stopy z nieporządkiem topologicznym, gdy położenia atomów zajmują inne pozycje niż wyznaczone przez punkty węzłowe sieci określamy mianem stopów amorficznych. Na ogół układy amorficzne otrzymuje się w wyniku specyficznej technologii otrzymywania próbek metodą gwałtownego schładzania z wysokotemperaturowej fazy ciekłej [6]. W wysokich temperaturach występuje gwałtowny i chaotyczny ruch termiczny atomów. W wyniku gwałtownego schłodzenia doprowadzamy do zamrożenia tego rozkładu, gdyż niska temperatura blokuje migrację atomów do położenia równowagowych odpowiadających kryształowi. Inaczej mówiąc stan amorficzny jest stanem metastabilnym. Typowym przedstawicielem związków amorficznych jest szkło, które relaksuje do stanu krystalicznego w okresie liczącym na setki lat. Jak już wzmiankowaliśmy w poprzednim podrozdziale, głównym źródłem informacji o stanie amorficznym jest analiza radialnej funkcji rozkładu, czyli prawdopodobieństwa $\rho(r)$ znalezienia atomu w odległości r od dowolnie wybranego atomu centralnego, znajdującego się w początku układu współrzędnych. Dla kryształu oczekujemy uporządkowania dalekiego zasięgu i funkcja $\rho(r)$ zawiera szereg wyraźnych pików odpowiadających dozwolonym odległościom do punktów węzłowych sieci krystalograficznej. Układy amorficzne wykazują jedynie uporządkowania krótkiego zasięgu i jedynie pierwsze dwa lub trzy piki są wyraźne – dla dalszych odległości radialna funkcja rozkładu $\rho(r)$ zmierza do wartości stałej odpowiadającej średniej gęstości ułożenia atomów. Radialna funkcja rozkładu nie rozstrzyga o rozkładzie opisującym fizyczną realizację tych punktów węzłowych przez atomy danego rodzaju. Można jednak wprowadzić (i zmierzyć) **cząstkową** radialną funkcję rozkładu, która zawiera bardziej szczegółowe informacje [8]. Opisuje ona cząstkowe prawdopodobieństwo $\rho_{XY}(r)$ znalezienia atomu danego rodzaju Y w zadanej odległości r od atomu centralnego, którym zlokalizowany jest wybrany rodzaj atomu X . Oczywiście funkcje cząstkowe mają sens tylko dla układów wieloskładnikowych a nie na przykład dla amorficznego krzemu.

Radialną funkcję rozkładu można wyznaczyć doświadczalnie z pomiarów dyfrakcyjnych, jak również pewne informacje można otrzymać z symulacji komputerowych metodami dynamiki molekularnej.

Powód, dla którego wyróżniamy stopy amorficzne jest taki, że o ile obraz dyfrakcyjny dla kryształu i dla struktury amorficznej jest zupełnie inny, to jednak

o własnościach magnetycznych decyduje oddziaływanie krótkiego zasięgu, praktycznie między najbliższymi sąsiadami, i stąd amorfizacja z zasady powoduje jedynie modyfikację własności magnetycznych a nie ich całkowitą zmianę.

2.3 Układy nanokrystaliczne

Układy nanokrystaliczne zawierają mikrokrystality o rozmiarach rzędu nanometrów zanurzone w matrycy [9]. Oznacza to istotną rolę atomów powierzchniowych, których liczebność jest znaczna w porównaniu ze wszystkimi atomami mikrokrystalitu. Zatem układy nanokrystaliczne można traktować jak klastry o typowych rozmiarach kilkuset atomów, i znajdujących się w amorficznej matrycy. Właśnie z powodu znacznego udziału atomów powierzchniowych, własności materiałów nanokrystalicznych na ogół są bardzo różne od odpowiadających im materiałom w stanie krystalicznym.

Rozdział 3

Model Isinga

Standardowy model Isinga stosuje się do opisu magnetyzmu spinów zlokalizowanych $S=1/2$, czyli w zasadzie dla magnetyków będących izolatorami. Dla $S=1/2$, z -owa składowa spinu może przyjmować dwie wartości $S^z = \pm 1/2$ i dla energii oddziaływań wymiany J ograniczonej do najbliższych sąsiadów znane jest ściśle rozwiązanie w modelu dwuwymiarowym dla siatki regularnej. Często stanowi to punkt odniesienia do testowania wiarygodności symulacyjnych programów, dla których zasadnicze obliczenia obejmują rzeczywiste układy trójwymiarowe. Niekiedy modelem Isinga określa się również przypadek liczby spinowej $S>1/2$ w układach silnie anizotropowych tak, że układ realizuje jedynie orientacje momentu magnetycznego wzdłuż osi z -ów. Jeżeli jako punkt startu przyjąć model Heisenberga, to w hamiltonianie opisującym oddziaływanie dwóch spinów zlokalizowanych w punktach węzłowych i, j występuje iloczyn skalarny $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z$. Taka formuła opisuje układ izotropowy, w którym energia oddziaływania tych spinów zależy tylko od kąta pomiędzy obu wektorami spinowymi. W celu opisu układu anizotropowego o wyróżnionej osi z -ów powyższy iloczyn skalarny jest modyfikowany do postaci $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S_i^z S_j^z + \alpha(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y)$, gdzie parametr fenomenologiczny α przyjmuje wartości z przedziału od $\alpha=0$, do $\alpha=1$ co w skrajnych przypadkach odpowiada odpowiednio klasycznemu modelowi Isinga lub modelowi Heisenberga (dla celów numerycznych można przyjąć pośrednie wartości dla prześledzenia ciągłego przejścia pomiędzy oboma modelami). Zatem model Isinga opisuje hamiltonian

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z \quad (3.0.0.1)$$

który, podobnie jak model Heisenberga, zawiera oddziaływania dwucząstkowe. Model ten nie jest rozwiązany analitycznie, z wyjątkiem właśnie szczególnej sytuacji dla połówkowej liczby spinowej $S_i=S_j=1/2$, i wzmiankowane w tym przypadku ściśle rozwiązanie analityczne dla dwuwymiarowego magnetyka zosta-

nie omówione w kolejnym podrozdziale. Taki magnetyk odpowiada magnetycznej monowarstwie o regularnej siatce krystalograficznej. W szczególności badanie cienkich warstw magnetycznych o zadanej grubości n warstw pozwala na porównanie obliczeń z wynikami ścisłymi dla $n=1$. Należy też pamiętać, że izotropowy model Heisenberga i anizotropowy model Isinga są równoważne dla silnej anizotropii, jako że jedynie z -owa składowa spinu jest wówczas niezerowa.

W poniższym rozdziale 3.1 omawiamy rozwiązanie analityczne modelu Isinga dla układu o spinie $S=1/2$.

3.1 Rozwiązanie ścisłe

Poniżej przedstawiamy końcowe wyniki dwuwymiarowego modelu Isinga dla sieci regularnej i z krótko-zasięgowymi oddziaływaniami wymiany $J>0$, niezerowymi tylko między najbliższymi sąsiadami. Szczegóły można znaleźć w pracach [10], [11], [12]. Zasadniczym wynikiem jest zależność magnetyzacji $m(H=0, T)$ i korelacji spinowo-spinowych $\langle SS \rangle$ od temperatury T pod nieobecność pola magnetycznego H . Obie wielkości, m i $\langle SS \rangle$, są znormalizowane do jedności. Rozwiązaniem w modelu Isinga jest [1]:

$$m(t) = \left[\frac{1+x^2}{(1-x^2)^2} (1-6x^2+x^4)^{1/2} \right]^{1/4}, \text{ dla } x < x_c = \sqrt{2} - 1 \quad (3.1.0.1)$$

oraz

$$m(t) = 0, \text{ dla } x > x_c$$

gdzie

$$x = e^{-1/2t}$$

t oznacza bezwymiarową temperaturę względną $t=T/T_c$.

W powyższym wzorze T oznacza temperaturę, T_c jest temperaturą Curie,

$$T_c = 1/3 \cdot ZJ(S+1)S = J \quad (3.1.0.2)$$

W przybliżeniu pola molekularnego dla $S=1/2$ i liczby najbliższych sąsiadów $Z=4$,

$$T_c = J$$

Dla modelu Isinga krytyczna wartość x_c , powyżej której magnetyzacja m znika, odpowiada krytycznej temperaturze Curie

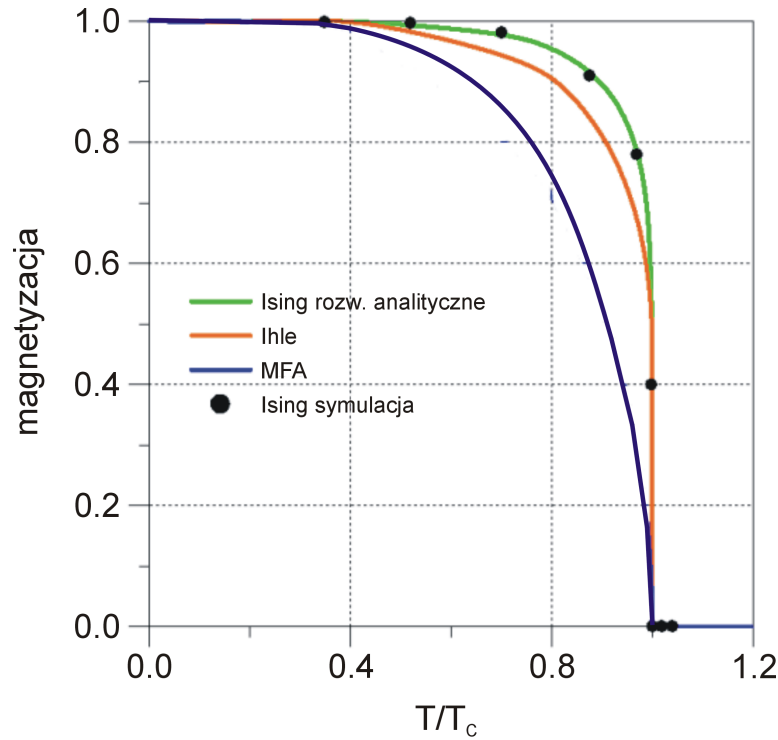
$$T_c = \frac{1}{2 \ln(\sqrt{2} - 1)} \cdot J = 0,5672963... \cdot J \quad (3.1.0.3)$$

Jak widać z powyższego, temperatura Curie $T_c = t_c \cdot J$ jest wyraźnie niższa, nieco powyżej 50% wartości przewidywanej przez przybliżenia pola molekularnego $T_c = J$.

Magnetyzację dla temperatur bliskich temperaturze Curie i poniżej tej temperatury można na podstawie formuły (3.1.0.1) przybliżyć wzorem

$$m \approx 4(\sqrt{2} + 2) \cdot (x_c - x)^{1/8} \quad (3.1.0.4)$$

Stąd wykładnik krytyczny β dla temperaturowej zależności magnetyzacji $m(t) \propto (1-t)^\beta$ wynosi $\beta=1/8$, co jest wynikiem zupełnie różnym od wartości $\beta=1/2$ w przybliżeniu pola molekularnego. (W rzeczywistych układach trójwymiarowych otrzymuje się doświadczalne wartości wykładnika krytycznego około $\beta=0.3$.)



Rys. 3.1.1: Zależność magnetyzacji m od zredukowanej temperatury $t=T/T_c$ dla modelu Isinga (a - rozwiązanie ściste (linia zielona), b - symulacja (punkty)), w przybliżeniu pola molekularnego, czyli bez korelacji spinowo-spinowych (linia niebieska), i według pracy [13] w której korelacje zostały uwzględnione w przybliżeniu (linia czerwona).

Na rysunku 3.1.1 przedstawiono zależność znormalizowanej magnetyzacji m w funkcji temperatury t . Wyniki symulacji na tym i dalszych rysunkach tego rozdziału zostały otrzymane dla siatki atomów o rozmiarach 512×512 węzłów i dla całki wymiany $J=1000$ w jednostkach dowolnych. (Taka wartość J odpowiada temperaturze Curie $T_c=573$, co pozwala interpretować otrzymywane z obliczeń liczby na temperatury krytyczne jako w przybliżeniu zgodne z rzeczywistymi temperaturami Curie dla typowych magnetyków, wyrażonymi w stopniach Kelwina.) Na tym samym rysunku przedstawiono również, dla porównania, wyniki dla przybliżenia pola molekularnego, oraz według pracy Ihlego [13], która uwzględnia korelacje spinowo-spinowe. Na tym wykresie naniesiono też wyniki symulacji.

Praca [13] uwzględnia (w pewnym przybliżeniu) korelacje spinowo-spinowe, stąd jej wyniki są rezultatem pośrednim pomiędzy wartościami ścisłymi a zaniebdaniem korelacji w przybliżeniu pola molekularnego. (Obliczenia Ihlego bazują na technice funkcji Greena z zastosowanym rozprężnięciem dla funkcji drugiego rzędu, podczas gdy rząd pierwszy odpowiada zaniebdaniu korelacji. Z jednej strony obliczenia te są uboższe od rozwiązań ścisłych właśnie z tego powodu, ale z kolei stosują się zarówno do próbek dwuwymiarowych jak i trójwymiarowych – a więc są bardziej wiarygodne od prostego przybliżenia pola molekularnego w próbkach trójwymiarowych.) W modelu Isinga, unormowane do jedności korelacje spinowo-spinowe między najbliższymi sąsiadami,

$$\langle SS \rangle = \langle S_i^z S_j^z / S^2 \rangle \quad (3.1.0.5)$$

w temperaturze t wynoszą

$$\langle SS \rangle = \text{cth}(1/2t) \cdot \left[1 + \frac{2}{\pi} (2th^2(1/2t) - 1) \cdot K_1(\varkappa) \right] \quad (3.1.0.6)$$

gdzie

$$\varkappa = \frac{2sh(1/2t)}{ch^2(1/2t)}$$

oraz

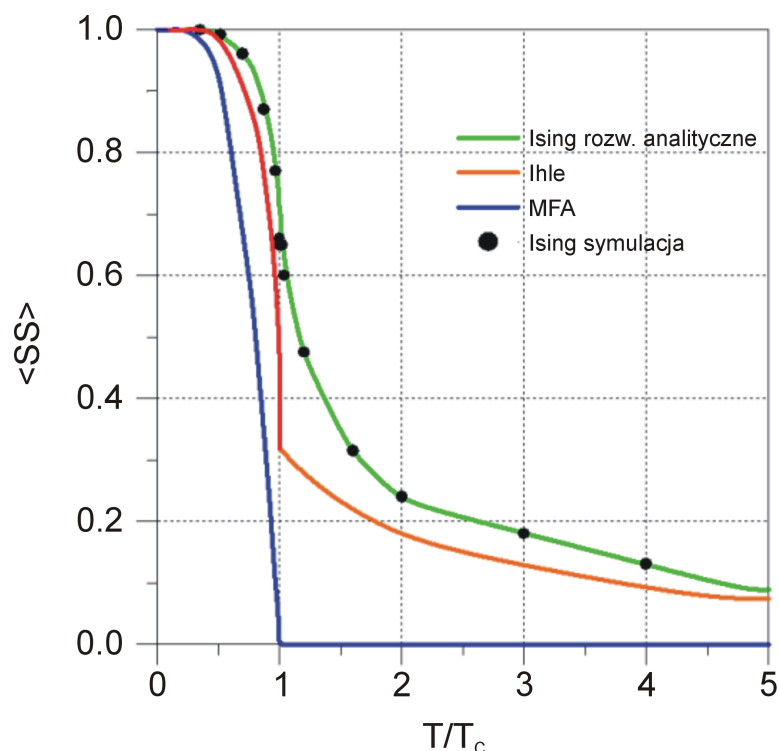
$$K_1(\varkappa) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\omega}{\sqrt{1 - \varkappa^2 \sin^2 \omega}}$$

jest całką eliptyczną pierwszego rodzaju.

Niekiedy wygodnie posłużyć się inną definicją funkcji korelacji,

$$C = \langle SS \rangle - m \cdot m \quad (3.1.0.7)$$

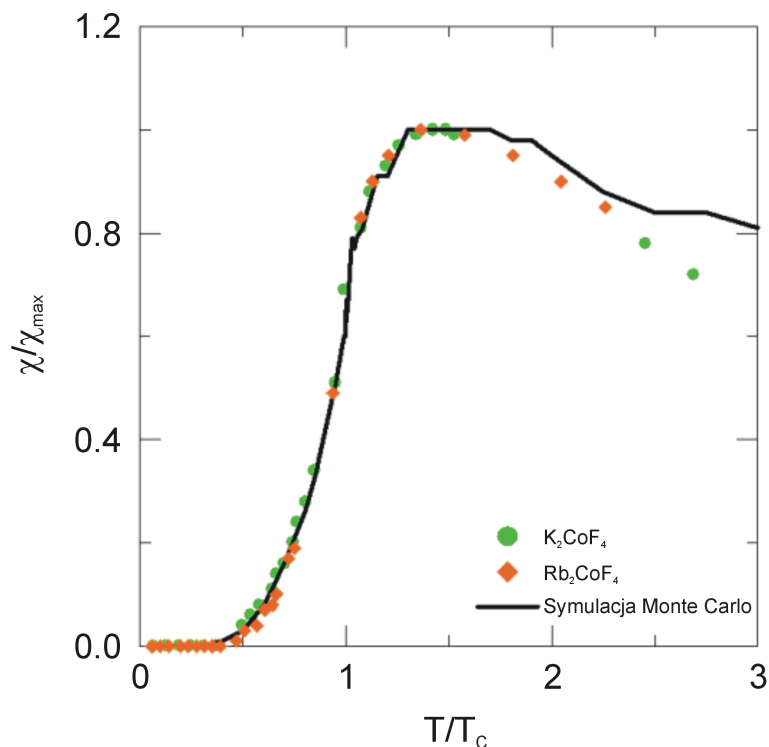
W przypadku braku korelacji spinowo-spinowych oczekujemy, że średnia z iloczynu równa się iloczynowi średnich i wówczas $C=0$. Zatem C opisuje odchylenie od sytuacji spinów nie skorelowanych i oczekujemy $C>0$ dla sprzężenia ferromagnetycznego $J>0$, oraz $C<0$ gdyby sprzężenie było antyferromagnetyczne $J<0$. Wykresy zależności funkcji korelacji $\langle SS \rangle$ od temperatury t przedstawia rysunek 3.1.2



Rys. 3.1.2: Zależność funkcji korelacji $\langle SS \rangle$ od temperatury $t=T/T_c$ dla modelu Isinga (linia zielona), w przybliżeniu pola molekularnego (linia niebieska) i według pracy D.Ihle [13] (linia czerwona), wyniki symulacji (punkty).

Jak widać na rysunku 3.1.2, w modelu Isinga korelacje spinowo-spinowe są różne od zera również powyżej temperatury Curie. Jest to wynik zupełnie różny od przybliżenia pola molekularnego, dla którego korelacje zerują się dla $T>T_c$. Pamiętając o tym, że korelacje są wręcz miarą energii oddziaływań wymiany, wiemy, że przybliżenie pola molekularnego nigdy nie daje przyczynku do ciepła właściwego powyżej temperatury Curie. Dane doświadczalne wykazują taki przyczynek i dlatego w obliczeniach należy w miarę możliwości prowadzić rachunki z uwzględnieniem korelacji spinowych. Przyczyną korelacji spinowo-spinowych są oddziaływania wymiany. Są to oddziaływania krótkozasięgowe pomiędzy najbliż-

szymi sąsiadami. Wystarczy to jednak do tego, aby korelacje spinowe występowały również pomiędzy dalszymi sąsiadami. Przewidujemy, że korelacje $C(u)$ między spinami oddległymi o u stałych są malejącą funkcją odległości u . Informacje o zależności $C(u)$ zostaną uzyskane drogą symulacji dla wybranych temperatur.



Rys. 3.1.3: Znormalizowana podatność magnetyczna w funkcji temperatury T/T_c dla antyferromagnetycznych próbek K_2CoF_4 i Rb_2CoF_4

W celu weryfikacji stosowanej metody symulacji na rysunku 3.1.3 zestawiono wynik pomiarów znormalizowanej podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla antyferromagnetycznych próbek Rb_2CoF_4 i K_2CoF_4 [14] z wartościami znormalizowanej podatności w funkcji temperatury wyliczonych za pomocą dwuwymiarowego modelu Isinga dla próbki antyferromagnetycznej $J < 0$ [15]. Na wykresie obserwować możemy dobrą zgodność co to charakteru otrzymanej zależności z danymi doświadczalnymi zwłaszcza w zakresie temperatur niższych niż T_c .

3.2 Przybliżenie kilku pól molekularnych - przykład

Przybliżenie pola molekularnego polega na zastąpieniu energii oddziaływania wymiany między dwoma spinami przez człon opisujący oddziaływanie pojedynczego spinu z pewnym efektywnym polem. W przybliżeniu pola molekularnego pole efektywne działające na spin w **wybranym punkcie i** jest sumą przyczynków pól pochodzących od wszystkich **najbliższych sąsiadów j** jako wynik założenia, że oddziaływanie wymiany jest krótko-zasięgowe. Z kolei każdy z przyczynków zależy od magnetyzacji m_j w punkcie j -tym, a mianowicie przybliżenie pola molekularnego zawsze prowadzi do wartości tego pola wprost proporcjonalnego do m_j . Dokładniejsze omówienie samego przybliżenia zostało już przedyskutowane w rozdziale pierwszym. Tutaj ograniczymy się jedynie do przypomnienia, że w tym przybliżeniu zostały zaniedbane korelacje spinowo-spinowe, co oznacza, że średnia z iloczynu jest równa iloczynowi średnich, $\langle m_i m_j \rangle = \langle m_i \rangle \cdot \langle m_j \rangle$, a zatem w tym przybliżeniu funkcja korelacji C znika powyżej punktu Curie, w przeciwieństwie do ścisłego rozwiązania modelu Isinga.

Przybliżenie pola molekularnego prowadzi do samouzgodnionego układu równań na magnetyzację w sąsiednich punktach m_i, m_j , dla zadanego pola magnetycznego B i temperatury T . Najprostszy przypadek dla założonej struktury ferromagnetycznej $m_i = m_j = m$ był już przedyskutowany w rozdziale 1.5.3. Teraz podamy przykład struktury antyferromagnetycznej, gdy najbliższe spiny ustawione są antyrównolegle (jak na przykład w przypadku chromu). Wówczas z założenia $m_i = -m_j = m$, co z kolei prowadzi do układu dwóch równań sprzężonych. I jeszcze inny przykład zastosowania przybliżenia pola molekularnego dla cienkiej warstwy składającej się z niewielkiej liczby płaszczyzn N , o strukturze regularnej prostej. Dla ustalenia uwagi przyjmijmy, że $N = 5$. Spinu zlokalizowany w jednej z warstw przypowierzchniowych ma pięciu sąsiadów, podczas gdy pozostałe spiny wewnątrz próbki mają 6-ciu sąsiadów. Powyższe powoduje, że pole molekularne posiada inną wartość na powierzchni warstwy i dlatego magnetyzacje w poszczególnych warstwach są różne. Jeżeli warunki brzegowe są w pełni symetryczne, co zakładamy, to można oczekiwać, że dla sprzężenia ferromagnetycznego magnetyzacje na poszczególnych warstwach $k=1\dots 5$ wynoszą $m_1 = m_5$, $m_2 = m_4$ i m_3 . Prowadzi to następującego samouzgodnionego układu równań

$$m_1 = B_S[(4 \cdot \lambda m_1 + 1 \cdot \lambda m_2)/T] \quad (3.2.0.1)$$

$$m_2 = B_S[(4 \cdot \lambda m_2 + 1 \cdot \lambda m_1 + 1 \cdot \lambda m_3)/T]$$

$$m_3 = B_S[(4 \cdot \lambda m_3 + 2 \cdot \lambda m_2)/T]$$

3.3 Metoda Monte Carlo

$$p(E) \sim \exp(-E/k_B T). \quad (3.3.0.1)$$
$$p = \exp(-\Delta/k_B T), \quad (3.3.0.2)$$
$$E_i = -h_i \sigma_i - \sum_j J_{ij} S_i S_j \sigma_j \sigma_i \quad (3.3.0.3)$$

gdzie:

$$h_i = g\mu H S_i,$$

S_i, S_j są liczbami spinowymi dla spinów zlokalizowanych w sąsiadujących punktach i, j ,

$\sigma_i = \pm 1$ określa orientację spinu w i -tym punkcie.

Stąd różnica energii Δ_i , obliczanych w punkcie i -tym między oboma możliwymi kierunkami spinów σ_i , wynosi:

$$\Delta_i = 2 \cdot (h_i + \sum_j J_{ij} S_i S_j \sigma_j) \quad (3.3.0.4)$$

Dla założonej struktury regularnej prostej mamy $Z = 6$ najbliższych sąsiadów i dlatego jedyne możliwe wartości dla drugiego składnika powyższego wyrażenia, będącego sumą po najbliższych sąsiadach, to liczby:

$$\Delta_i = 2 \cdot h_i + 12 \cdot JS^2, \text{ gdyby wszyscy sąsiedzi mieli spin „w górę”}, \sigma_j = +1$$

$$\Delta_i = 2 \cdot h_i + 8 \cdot JS^2, \text{ dla pięciu sąsiadów o spinie } \sigma_j = +1$$

$$\text{i jednego sąsiada o spinie } \sigma_j = -1$$

..... i tak dalej.....

$$\Delta_i = 2 \cdot h_i - 12 \cdot JS^2 \text{ dla wszystkich sąsiadów o spinie „w dół” } \sigma_j = -1.$$

I tak dla konkretnej konfiguracji otoczenia badanego punktu i (czyli zadanej wartości Δ_i) dwa możliwe stany orientacji spinu $\sigma_i = +1$ o energii niższej i dla $\sigma_i = -1$ o energii wyższej są realizowane w warunkach równowagi ze względnyim prawdopodobieństwem $p = n(\sigma_{\downarrow})/n(\sigma_{\uparrow})$ ze wzoru (3.3.0.2).

Znając wartość p można zaproponować bezpośredni algorytm określający prawdopodobieństwo $p(\sigma_{\uparrow})$ tego, że układ wybierze stan o niższej energii jako

$$p(\sigma_{\uparrow}) = 1/(1 + p) \quad (3.3.0.5)$$

Stąd algorytm postępowania jest następujący:

Krok 1 oblicz Δ_i w badanym punkcie i

Krok 2 oblicz wartość $p = \exp(-\Delta_i / k_B T)$

Krok 3 wybierz orientację spinu $\sigma_i = +1$ z prawdopodobieństwem $p(\sigma_{\uparrow})$, w przeciwnym przypadku wybierz $\sigma_i = -1$.

Powyższy fragment programu można zrealizować z użyciem generatora liczb pseudolosowych r z przedziału $(0;1)$ [44]. Wówczas dla $r < p(\sigma_{\uparrow})$ wybieramy $\sigma_i = +1$, w przypadku przeciwnym przyjmujemy $\sigma_i = -1$. Powyższy algorytm jest realizowany w każdym cyklu zewnętrznej pętli po wszystkich punktach siatki krystalicznej, a dokonywane wybory określają wartości spinów w następnym kroku czasowym symulacji komputerowej. Wielokrotne przesłedzenie całej siatki w pętli

po wszystkich punktach i prowadzi do rozwiązania stabilnego po pewnej liczbie iteracji.

Na ogół zbieżność procedury iteracyjnej jest bardzo szybka zarówno dla temperatur znacznie mniejszych od temperatury przejścia T_c jak i dla temperatur wysokich. Jednak, gdy prowadzimy obliczenia w pobliżu temperatury krytycznej T_c , to obserwujemy duże fluktuacje termodynamiczne układu, które nawet po bardzo długim czasie prowadzenia symulacji, rzędu kilkudziesięciu tysięcy iteracji, nie zanikają (w odróżnieniu od fluktuacji wynikających ze zmian stanu układu przy zmierzaniu do równowagi termodynamicznej). Stąd liczba iteracji odpowiadająca osiągnięciu równowagi i wielkości fluktuacji na żądanym poziomie zbieżności obliczeń musi być dobrana w zależności od temperatury. Ponadto, w celu zwiększenia wiarygodności otrzymywanych liczb, nie odczytuje się wyniku ostatniego kroku iteracji, ale średnią z pewnej liczby ostatnich na przykład 100 kroków. To wyraźnie poprawia stabilność otrzymywanych liczb, które nadal obciążone są niepewnością, ale tylko wynikającą ze skończonych rozmiarów próbki. Błąd względny wyznaczanych parametrów magnetycznych układu jest wówczas szacowany i obserwowany w testach rzędu $N^{-1/2}$ dla układu N spinów. Samą zbieżność określamy poprzez powtarzalność wybranych parametrów symulacji, zazwyczaj magnetyzacji i funkcji korelacji, w procedurze iteracyjnej.

Ponadto w praktyce implementacyjnej pętla po wszystkich punktach węzłowych dla struktur regularnych prostych lub przestrzennie centrowanych jest realizowana w dwóch etapach. Mianowicie wymienione struktury charakteryzuje to, że sieć krystaliczną można podzielić na dwie podsieci tak, że najbliżsi sąsiedzi zawsze należą do różnych podsieci. W przypadku sieci kwadratowej płaskiej pierwsza z podsieci odpowiada białym, a druga czarnym polom na szachownicy. W pierwszym etapie śledzimy jedną z podsieci, i dopiero po zakończeniu tego etapu, w etapie drugim śledzimy wszystkie punkty przynależne do drugiej podsieci. Takie postępowanie, co do kolejności wyboru badanych punktów węzłowych jest konieczne, aby uniknąć błędu polegającego na tym, że w „normalnym” przechodzeniu do kolejnego (a więc będącego najbliższym sąsiadem) punktu węzłowego występuje propagacja zakłócenia stanu spinu w badanym punkcie na punkt sąsiedni. Punkt sąsiedni „widzi” swoje otoczenie już zmienione zamiast tego sprzed naszej interwencji. Natomiast algorytm – „najpierw wszystkie pola białe a następnie czarne” – jest wolny od tego efektu.

Również w obliczeniach zazwyczaj stosuje się równoważny do już opisanego, ale nieco szybszy algorytm, który też został użyty w naszej pracy:

Krok 1 Oblicz $\delta = E(\text{gd}yby\text{ odwrócić spin } \sigma_i) - E(\text{bez odwrócenia spinu})$

Krok 2 Jeżeli $\delta < 0$ to wykonaj odwrócenie spinu, w przeciwnym razie odwróć spin z prawdopodobieństwem $p = \exp(-\delta/k_B T)$.

Powyższa procedura odpowiada obliczeniom, które są odpowiednikiem ścisłych rozwiązań analitycznych modelu Isinga dla dwóch wymiarów. Dlatego symulacja w tym przypadku jest używana jako test sprawności metody, natomiast symulacje dla cienkiej warstwy lub przypadków materiału litego są jedynym źródłem informacji teoretycznych i nie mają odpowiedników analitycznych.

Poniżej przeanalizujemy jeszcze przypadek odpowiadający przybliżeniu pola molekularnego w celu wyeksponowania istoty tego przybliżenia. Mianowicie badany spin w punkcie i -tym jest w tym przybliżeniu zanurzony w efektywnym ośrodku charakteryzowanym przez efektywne pole magnetyczne h_{eff} . Jak już podawaliśmy, różnica energii dla dwóch możliwych ustawień spinu w punkcie i -tym Δ_i dana jest wzorem (3.3.0.4). We wzorze tym drugi składnik przyjmuje kilka wartości w zależności od lokalnej konfiguracji spinów w otoczeniu punktu i . W przybliżeniu pola molekularnego (i dla jednorodnego pola $h_i = h$) zastępujemy ten składnik wartością średnią, czyli

$$\Delta_i = 2(h + Z \cdot JS^2 m), \quad (3.3.0.6)$$

gdzie $m = \langle \sigma_j \rangle$. Innymi słowy, wzór (3.3.0.6) odpowiada wcześniejszemu wzorowi (3.3.0.4), jeżeli wszystkie spiny σ_j zastąpimy średnią, a sumowanie po najbliższych sąsiadach wprowadza jako mnożnik liczbę koordynacyjną Z .

Pouczającym jest konkretne wyliczenie średniej termodynamicznej magnetyzacji w punkcie i -tym. Mamy

$$\langle \sigma_i \rangle = \sigma_i(\uparrow) \cdot p(\sigma_\uparrow) + \sigma_i(\downarrow) \cdot p(\sigma_\downarrow) = 1 \cdot p(\sigma_\uparrow) - 1 \cdot p(\sigma_\downarrow), \quad (3.3.0.7)$$

co, po skorzystaniu ze wzorów (3.3.0.2) i (3.3.0.5), odtwarza wyniki już dyskutowane w rozdziale 1.5 dla spinu $S=1/2$,

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1 - \exp[-2(h + ZJS^2 m)/k_B T]}{1 + \exp[-2(h + ZJS^2 m)/k_B T]} = th[(h + ZJS^2 m)/k_B T] \quad (3.3.0.8)$$

Wzór (3.3.0.8) jest identyczny z otrzymanym wcześniej samouzgodnionym równaniem na magnetyzację wyrażoną poprzez funkcję *Brillouina*. Przypomnijmy, że funkcja *Brillouina* $B_s(x)$ dla spinu $S=1/2$ jest właśnie funkcją $th(x)$ [45].

W podsumowaniu, oczekujemy, że wynik analityczny dla przybliżenia pola molekularnego również można odtworzyć w symulacji komputerowej po formalnej modyfikacji w algorytmie wartości Δ_i zastępując ją średnią wartością po

wszystkich punktach sieci Δ , czyli wartością niezależną od punktu i , i zatem ustalaną **przed** pętlą realizującą przebiegi po wszystkich punktach węzłowych. Ponieważ przybliżenie pola molekularnego ma rozwiązania ścisłe (numeryczne), to ten przypadek można dodatkowo uznać za możliwy test programu symulacyjnego.

Rozdział 4

Wyniki obliczeń numerycznych

Zawarta w tytule pracy niejednorodność układów jest przyczyną tego, że niektóre własności magnetyczne są inne niż dla układów cechujących się translacyjną niezmienniczością. Obliczenia w wersji analitycznej z zasady bazują na przybliżeniu pola molekularnego, a model Isinga jest też częstym przybliżeniem umożliwiającym efektywne obliczenia numeryczne techniką Monte Carlo. W tej pracy obie techniki rachunkowe zostały zastosowane. Wpływ tytułowych niejednorodności można prześledzić dla kilku typowych przypadków.

Po pierwsze, naturalną przyczyną niejednorodności jest zawsze skończony rozmiar próbki, omawiany na przykładzie cienkich warstw magnetycznych w rozdziale 4.1. Nieporządek topologiczny w związkach amorficznych może prowadzić do struktury magnetycznej szkła spinowego omówionej w rozdziale 4.2. Kolejny rozdział 4.3 przedstawia tak zwane struktury nanokrystaliczne, jako klastry o rozmiarach liniowych rzędu niewielu stałych sieciowych. Stosunkowo duża liczba atomów powierzchniowych powoduje, że w przypadku układów nanokrystalicznych wpływ powierzchni jest wyraźny. Innym przykładem nieporządku są stopy podstawieniowe dyskutowane w rozdziale 4.4, między innymi dla interpretacji zjawiska anizotropii jednozwrotowej wyindukowanej obróbką termiczną w polu magnetycznym.

Szczegółowe rachunki koncentrują się na obliczeniach znormalizowanej magnetyzacji $-1 \leq m \leq 1$ i korelacji $\langle SS \rangle$ w funkcji temperatury. Obliczenia analityczne lub numeryczne zostały przeprowadzone dla modelu Isinga i dla przybliżenia pola efektywnego. Otrzymane z symulacji komputerowej wyniki były weryfikowane przez porównanie z wynikami analitycznymi i numerycznymi, a następnie symulacje były prowadzone dla ogólniejszych przypadków zawartych w rozdziałach 4.1, 4.2, 4.3 i 4.4. Obliczenia analityczne dla dwuwymiarowego modelu Isinga zostały omówione w rozdziale 3.1, a przybliżenie pola molekularnego w rozdziałach 1.5.3 i 3.2. Sama metoda Monte Carlo jest opisana w rozdziale 3.3. W szczególności wersję symulacji Monte Carlo odpowiadającą przybliżeniu

Diagram illustrating the XOR operation for a 4-bit word encoding. A grid of 9 nodes (numbered 1-9) is shown, with arrows indicating connections to a sequence of 16 numbers. The sequence is divided into two groups: the first 8 numbers (1, 5, 9, 13, 2, 6, 10, 14) and the next 8 numbers (3, 7, 11, 15, 4, 8, 12, 16). The XOR operation is performed on the first 8 numbers, resulting in the sequence 1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14. The final result is the sequence 1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15, 3, 4, 7, 8, 11, 9, 15.

W celu przyspieszenia operacji na bitach i zmniejszenia pamięci zajmowanej przez program, w części obliczeń zastosowano technikę kodowania rozkładu spinów znaną jako ‘*multispin coding*’ [19]. Schemat działania metody ilustruje rysunek 4.0.1. Konfiguracja spinów w wybranej płaszczyźnie warstwy jest zapisana oszczędnie przy zastosowaniu gęstości informacji 1 bit/punkt siatki zamiast powszechnie stosowanego standardu, gdy stan spinu jest zapisany na jednym słowie. Wartość bitu ‘0’ odpowiada umownie spinowi w dół, a wartość ‘1’ oznacza spin do góry. Jednocześnie technika kodowania jest tak dobrana, że pozwala na stosowanie operacji na całych słowach komputerowych a nie na pojedynczych bitach, co zdecydowanie przyspiesza szybkość obliczeń. Mianowicie kodowanie *multispin coding* polega na tym, że sąsiednie punkty siatki rzeczywistej odpowiadają **tym samym** położeniom bitów **dla kolejnych słów**, komputerowych. Na ogół słowem tym jest zadeklarowana zmienna typu całkowitego. Wówczas operator logiczny różnicy symetrycznej XOR działając na całych słowach daje wynikowe słowo o zawartości bitów określających równoległość (0-0

lub 1-1) lub antyrównoległość (1-0 lub 0-1) spinów w punktach sąsiednich sieci rzeczywistej. Na tym etapie mamy zasadniczy zysk czasowy obliczeń, ponieważ jedna operacja XOR daje informację o wszystkich 32 spinach (dla maszyny 32 bitowej), zastępując 32 operacje przy tradycyjnej technice obliczeń. Wynikowe słowo opisuje stan 32 par spinów i zawiera bezpośrednią informację o liczbie spinów antyrównoległych, którym odpowiada bit '1' i spinów równoległych, bit '0'. Zatem wystarczy policzyć liczbę '0' i '1' w wynikowym słowie, następnie w całej próbce, i otrzymujemy liczebność par o spinach równoległych i antyrównoległych a stąd funkcję korelacji $\langle SS \rangle$.

Co więcej, kodowanie *multispin coding* oznacza również, że wszystkie pary punktów siatki rzeczywistej i odległe o $u=1,2,3,\dots$ w kierunku kodowania, na przykład wzdłuż osi x -ów, odpowiadają **tym samym** położeniom bitów **słów kodujących** ale nie dla kolejnych słów, tylko odległych o u w uprzednio zadeklarowanym wektorze słów kodujących. Zatem powtórzenie identycznego schematu rachunkowego dla słów odległych o u daje w wyniku funkcję korelacji $\langle SS \rangle$ par spinów odległych o u . Generalizacja obliczeń dla dowolnego kierunku wektora u łączącego badane pary spinów jest również prosta. W rezultacie możemy z obliczeń korelacji $\langle SS \rangle$ dla dowolnego zadanego u badać zarówno anizotropię jak i zasięg korelacji.

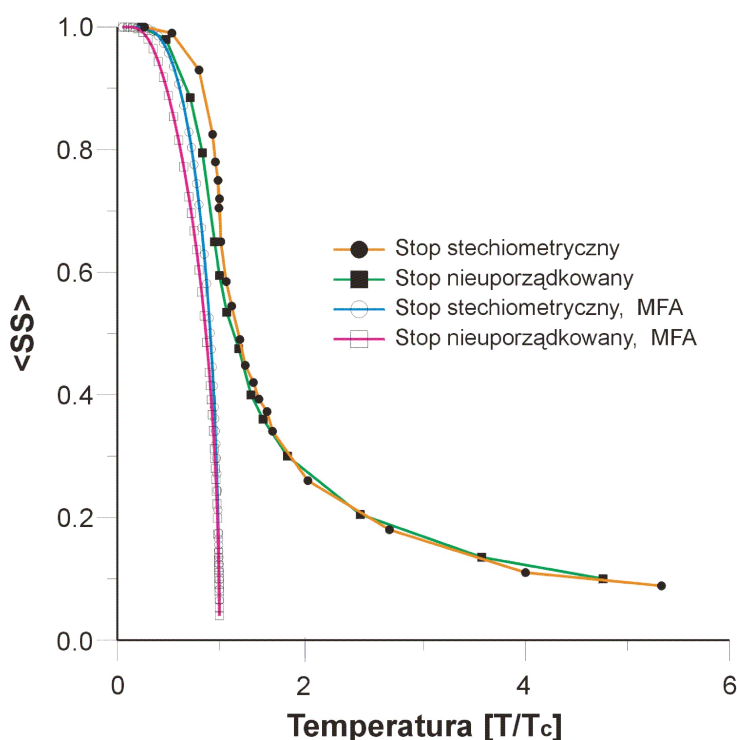
Obliczenia magnetyzacji m z kolei polegają na zliczeniu '1' na wszystkich bitach kodujących siatkę obliczeniową, a to nie powoduje już żadnych trudności.

4.1 Cienkie warstwy magnetyczne

Przez cienkie warstwy magnetyczne rozumiemy układy jednorodne w płaszczyźnie (x, y) i o niewielkiej liczbie płaszczyzn sieciowych w kierunku osi z . Powoduje to, że wpływ obu powierzchni ograniczających warstwę jest silny. Możemy też śledzić efekty przy przechodzeniu od układów dwuwymiarowych jak monowarstwa do trójwymiarowych dla wielu płaszczyzn. Przypadek monowarstwy pozwala też na przetestowanie algorytmu symulacji dla dwuwymiarowego modelu Isinga, dla którego znamy rozwiązanie analityczne.

4.1.1 Korelacje spinowo-spinowe

W tej części pracy przedstawiamy symulacje metodą Monte Carlo korelacji $\langle SS \rangle$ w modelu dwuwymiarowym w funkcji temperatury. Wstępne obliczenia zostały przeprowadzone dla całki wymiany między najbliższymi sąsiadami $J=1$ w jednostkach umownych. Ich celem było porównanie temperaturowych zależności magnetyzacji i korelacji otrzymanymi z symulacji z wynikami analitycznymi. Otrzymana zgodność wyników świadczyła o poprawności zastosowanych



Rys. 4.1.1: Temperaturowa zależność funkcji korelacji dla stopu stechiometrycznego (uporządkowanego) i stopu nieuporządkowanego [20].

programów rachunkowych. Zasadnicze obliczenia zostały ukierunkowane na wy-

znaczenie anizotropowych korelacji w kierunkach x -ów i y -ów, oraz na zbadaniu wpływu uporządkowania atomowego. Anizotropia korelacji spinowo-spinowych może być wywołana wieloma czynnikami, my założyliśmy asymetrię całki wymiany $J_x \neq J_y$ o wartościach odpowiadających stosunkowi $J_x/J_y = 0,4$. Całka wymiany silnie zależy od odległości pomiędzy parami atomów i zatem każda deformacja struktury regularnej prowadząca do struktury tetragonalnej może być powodem anizotropii $J_x \neq J_y$.

Oprócz anizotropii oddziaływań, w każdym z kierunków wprowadziliśmy trzy możliwe wartości całki J zależnie od rodzaju pary atomów tworzących stop stechiometryczny o składzie 50% atomów A i 50% atomów B . Całkę wymiany przyjęto zależnie od pary atomów: $J_{AA} = 0,5J$, $J_{AB} = J$ i $J_{BB} = 2J$. Rozpatrywano przypadek stopu nieuporządkowanego gdy każdy rodzaj pary występuje z tym samym prawdopodobieństwem i przypadek związku stechiometrycznego dla któ-

rego występują jedynie pary atomów $A-B$.

Na rysunku 4.1.1 przedstawiono przebieg funkcji korelacji liczonej dla najbliższych sąsiadów dla obu rodzajów stopów uporządkowanego i nieuporządkowanego w funkcji temperatury. Na rysunku przedstawiono również, dla porównania, wyniki obliczeń w przybliżeniu pola molekularnego, dla którego korelacje znikają powyżej temperatury Curie. Zasadnicza analiza wyników obliczeń została przedstawiona w pracy [21]. Na podstawie obliczeń można wnioskować, że anizotropia całek wymiany J prowadzi do anizotropii korelacji a tym samym i anizotropii energii par atomów w różnych kierunkach. Drugi wniosek również widoczny z rysunku 4.1.1 zawiera stwierdzenie o małym wpływie uporządkowania atomowego na funkcję korelacji. O ile pierwszy z wniosków jest spodziewany, to drugi wynik na temat wpływu porządkowania atomowego nie jest oczywisty i stanowi przyczynek do dyskusji o roli porządkowania kierunkowego na anizotropię korelacji.

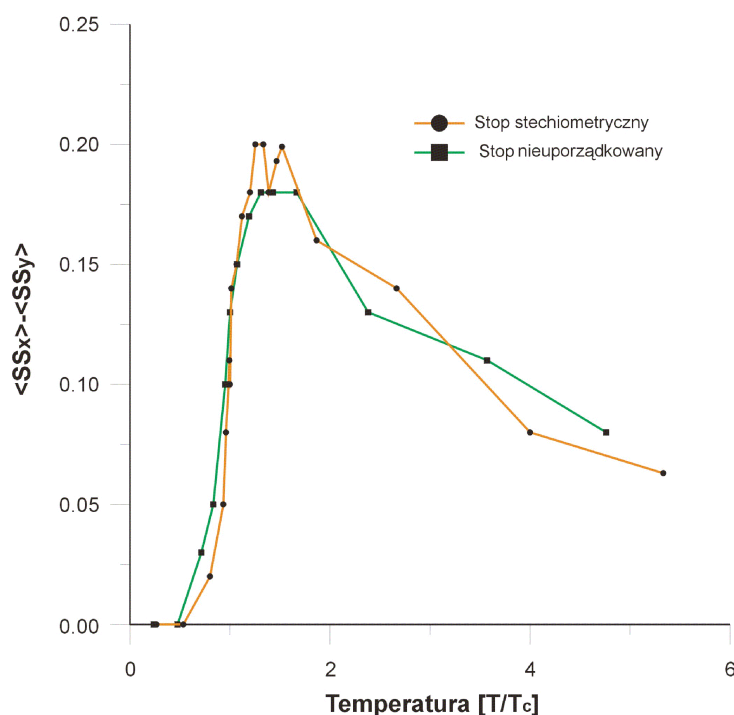
4.1.2 Magnetostrykcja kształtu

Wyniki poprzedniego rozdziału 4.1.1 stanowią podstawę do dyskusji o możliwym przyczynku do magnetostrykcji zaproponowanego tam mechanizmu anizotropii energii. Ponieważ funkcja korelacji $\langle SS \rangle$ między najbliższymi sąsiadami jest bezpośrednią miarą energii oddziaływań $J \cdot \langle SS \rangle$, to z kolei anizotropia funkcji korelacji spowodowana anizotropią wiązań J daje również wkład do anizotropii energii. Ten fakt w powiązaniu z silną zależnością całek wymiany od odległości między oddziaływującymi spinami prowadzi do propozycji wymienionego mechanizmu jako źródła magnetostrykcji.

Badaliśmy magnetoelastyczne odkształcenia objętości i kształtu w 2D anizotropowym stopie Isinga z częściowym porządkiem atomowym. Przedyskutowano trzy możliwe mechanizmy powstawania odkształceń kształtu

- (1) Anizotropia stałych elastycznych
- (2) Anizotropia wiązań magnetycznych tj. ich zależność od kierunku pary atomów
- (3) Anizotropia zależności wiązań magnetycznych od odległości między atomami

Szczegółowe założenia omawianego modelu magnetostrykcji, bazującego na teorii Callenów [22], można znaleźć w naszej pracy [24]. Tutaj podamy jedynie zasadnicze wnioski z tej pracy. I tak:



Rys. 4.1.2: Temperaturowa zależność różnicy funkcji korelacji spinowo-spinowych dla najbliższych sąsiadów wzdłuż osi x -ów ($\langle SS_x \rangle$) i osi y -ów ($\langle SS_y \rangle$) wyliczona dla stopu uporządkowanego i nieuporządkowanego

- Żaden z proponowanych mechanizmów nie zanika powyżej temperatury Curie.
- Równowagowe odkształcenia są wyrażone przez anizotropię funkcji korelacji spinowo-spinowych pomiędzy najbliższymi sąsiadami.
- Korelacje są liczone w funkcji temperatury zarówno dla faz ferromagnetycznych jak i antyferromagnetycznych.
- Odkształcenia kształtu maleją monotonicznie z temperaturą dla mechanizmów (1) i (3).
- Dla mechanizmu (2) anizotropii wiązań magnetycznych korelacje wykazują maksimum w pobliżu temperatury Curie.

Ogólny wniosek jest taki, że w układach rzeczywistych żaden z wymienionych mechanizmów nie może być wykluczony, ani wskazany jako dominujący. Konkretnie układy rzeczywiste mogą realizować różny stopień udziału wymienionych mechanizmów magnetostrykcji zależnie od składu i technologii otrzymywa-

nia próbki. Badania doświadczalne temperaturowych własności magnetostrykcji, magnetyzacji czy magnetycznego przyczynku do ciepła właściwego mogą prowadzić do eliminacji lub potwierdzenia proponowanych mechanizmów sprzężenia magnetostrykcyjnego. Dodajmy jednak, że niemonotoniczne przebiegi magnetostrykcji kształtu z temperaturą były obserwowane doświadczalnie w stopach amorficznych [25], [26].

4.1.3 Profil magnetyzacji w cienkich warstwach magnetycznych

Poprzednie rozdziały 4.1.1 i 4.1.2 dotyczyły monowarstw. W obecnym rozdziale omówimy model Isinga zastosowany do cienkiej warstwy składającej się z kilku $(L + 1)$ płaszczyzn. Celem obliczeń jest wyznaczenie magnetyzacji w poszczególnych płaszczyznach, czyli tak zwanego profilu magnetyzacji. Obie płaszczyzny wierzchnie zawierają atomy przypowierzchniowe i dlatego, dla niezbyt grubych warstw, oczekujemy dużej czułości magnetycznych własności na warunki brzegowe zadane na zewnętrznych powierzchniach próbki ($z = 0$ i $z = L$). W szczególności chcemy wykazać ich wpływ na wartość magnetyzacji $m(z, T)$ w poszczególnych płaszczyznach z , przy zadanej temperaturze T .

Metoda komputerowej symulacji na bazie modelu Isinga została zastosowana do badania niejednorodności własności magnetycznych. Niejednorodności te, jak już wzmiankowaliśmy, mogą wynikać z niejednorodności struktury badanej próbki. Ale również mogą być spowodowane oddziaływaniami spinów na granicy próbki o skończonych wymiarach, na przykład przez wpływ podłoża warstwy czy fakt innej liczby sąsiadów dla spinów na powierzchni. W pracy [27] (Stauffer) uzyskano profil magnetyzacji metodą symulacji Monte Carlo. Do obliczeń przyjęto, że spiny na zewnętrznych powierzchniach próbki zostały rozmieszczone przypadkowo i “zamrożone” podczas symulacji. Wówczas średnia namagnesowania każdej z warstw zewnętrznych wynosi zero. W wyniku tak zadanych warunków brzegowych wyliczana magnetyzacja $m(z)$ zawsze zmierza do zera w pobliżu powierzchni próbki. Ustalenie spinów na powierzchni może odpowiadać sytuacji, gdy anizotropia energii na powierzchni jest duża i spiny powierzchniowe znajdują się w innych warunkach niż spiny wewnątrz próbki. Losowe rozmieszczenie spinów i zerowa magnetyzacja warstwy powierzchni odpowiada przyjęciu warunku brzegowego typu szkła spinowego.

Nasze obliczenia zostały przeprowadzane dla różnych typów warunków brzegowych. Między innymi odtworzono prezentowany w pracy [27] przypadek cienkiej warstwy z warunkami brzegowymi typu szkła spinowego. Przeanalizowano też przypadki różnego uporządkowania magnetycznego spinów powierzchni-

wych. Program przygotowano tak, by każdy z rodzajów warunków brzegowych mógł być analizowany na dwa sposoby:

- (p) spiny zamocowane (p, pinned), gdy ich rozkład w warstwie powierzchniowej jest stały nie ulega modyfikacji podczas symulacji,
- (f) spiny swobodne (f, free), gdy dopuszcza się oddziaływanie pomiędzy próbką i warstwą brzegową i wówczas założony porządek magnetyczny spinów na powierzchni jest jedynie wartością startową dla symulacji, a rozkład spinów warstwy brzegowej ulega modyfikacji uwarunkowanej całą wymianą między spinami warstwy brzegowej i warstwy próbki.

Symulacje komputerowe przeprowadzono dla próbki o strukturze regularnej złożonej z równoległych płaszczyzn atomowych. Spiny rozmieszczone są w węzłach sieci. W każdym węźle dopuszczalne są dwie orientacje spinu w górę lub w dół. Każdy spin oddziałuje z sześcioma najbliższymi sąsiadami, czterech sąsiadów znajduje się na tej samej płaszczyźnie, a dwóch w warstwie bezpośrednio nad i pod węzłem. Oddziaływanie między sąsiadami określa całka wymiany J , która przyjmuje wartości J_x , J_y , J_z , w zależności od orientacji w przestrzeni pary oddziałujących spinów. Oddziaływanie pomiędzy spinami warstwy powierzchni próbki i warstwy zewnętrznej określają oddzielne parametry. Można również rozpatrywać przypadek braku oddziaływania pomiędzy tymi warstwami. Warunki zewnętrzne, w jakich może znajdować się próbka zostały uwzględnione poprzez umieszczenie cienkiej warstwy pomiędzy dwoma płaszczyznami brzegowymi, na których został zadany założony rozkład spinów powierzchniowych. Rozważano następujące typy ustawienia spinów na płaszczyznach brzegowych cienkiej warstwy:

- paramagnetyczny (P) – dla przypadkowego ustawienia spinów warstwy brzegowej,
- ferromagnetyczny (F) – gdy wszystkie spiny są równoległe,
- antyferromagnetyczny (A) – gdy spiny powierzchniowe będące najbliższymi sąsiadami są antyrównoległe.

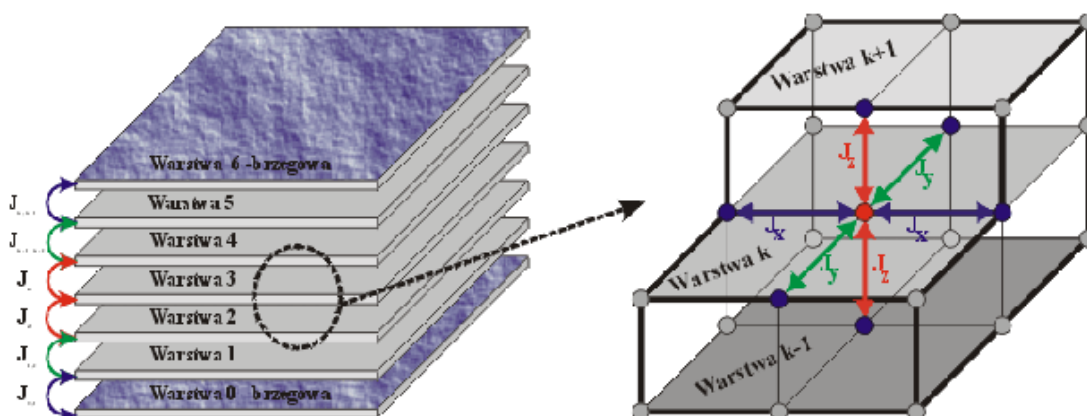
Tak więc założony rodzaj warunków brzegowych na każdej z powierzchni wierzchnich jest określony przez podanie dwóch indeksów jak “pP” dla warstwy o przypadkowo rozmieszczonych spinach zamrożonych podczas symulacji czy “fA” dla relaksujących spinów powierzchniowych o początkowej konfiguracji antyferromagnetycznej.

Celem prowadzonych symulacji komputerowych było:

- otrzymanie profilu magnetyzacji $m(z)$ i zbadanie czułości tego profilu na warunki brzegowe,
- określenie wpływu warunków brzegowych na zależność temperaturową magnetyzacji $m(T)$ i korelacji spinowo-spinowych $\langle SS \rangle$, na przykład w warstwie środkowej.

Schemat modelu cienkiej warstwy przyjęty do obliczeń ilustruje rysunek 4.1.3. W każdym kroku iteracji stan każdego ze spinów ustalany jest jako wynik oddziaływania efektywnego pola magnetycznego, będącego superpozycją pola zewnętrznego i wewnętrznego oddziaływania tego spinu z jego sześcioma najbliższymi sąsiadami.

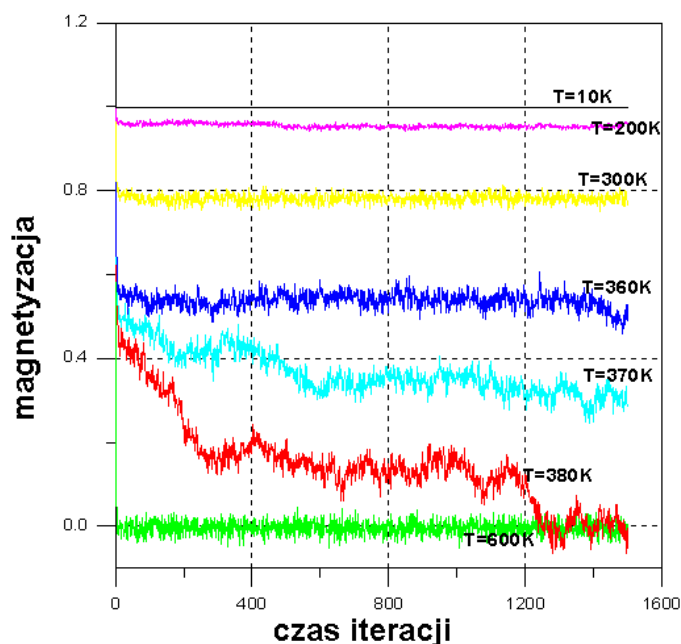
Po zakończeniu kolejnego kroku iteracji można obliczyć i zapisać w pliku wynikowym programu aktualne wartości magnetyzacji $m(z)$ oraz funkcji korelacji $\langle SS \rangle$ w poszczególnych płaszczyznach z . Po dostatecznie długiej liczbie iteracji układ osiąga równowagę termodynamiczną.



Rys. 4.1.3: Schemat cienkiej warstwy składającej się z 5-ciu równoległych płaszczyzn wewnętrznych i dwóch warstw brzegowych.

Wówczas wyniki symulacji w kolejnych krokach fluktuują wokół średniej termodynamicznej z amplitudą zależną od rozmiarów próbki tak, że tylko w granicy termodynamicznej nieskończenie dużej próbki amplituda fluktuacji zmierza do zera. Największe fluktuacje występują w pobliżu temperatury Curie. Przykładowy przebieg namagnesowania dla warstwy $z=1$ w funkcji kolejnych iteracji

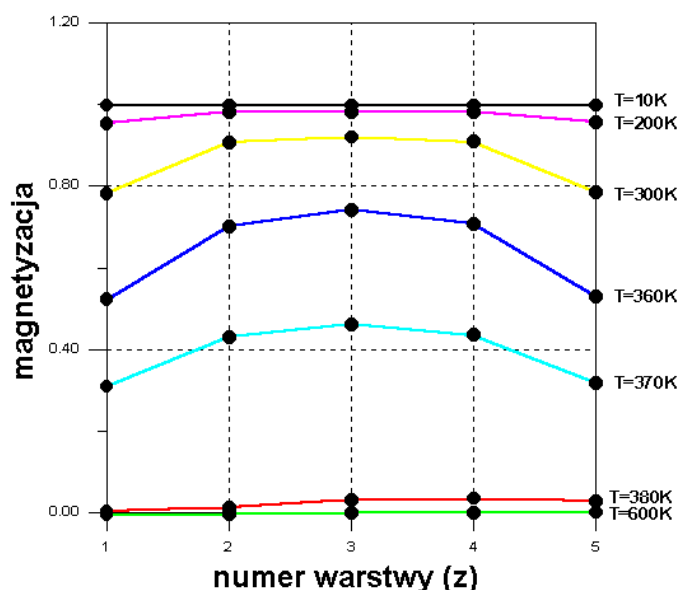
dla różnych temperatur jest przedstawiony na rysunku 4.1.4. Kolorem czerwonym zaznaczono obliczenia w pobliżu temperatury krytycznej wykazujące bardzo duże fluktuacje



Rys. 4.1.4: Przykładowy przebieg obliczeń magnetyzacji w cienkiej próbce w funkcji kroku iteracji N dla kilku wybranych temperatur dla warstwy powierzchniowej. Warunki brzegowe typu pP .

Obliczenia profilu magnetyzacji dla symetrycznych i przypadkowych warunków brzegowych, typu pP - pP na obu warstwach wierzchnich, przedstawiono na rysunku 4.1.5. Dla tych warunków można zauważyć, że charakter zmian profilu magnetyzacji jest zgodny z profilem prezentowanym w pracy [27].

Zasadnicze wyniki tych obliczeń zostały opublikowane w pracy [20]. Z analizy otrzymanych rezultatów można wnioskować, że warunki brzegowe w istotny sposób wpływają na przebieg magnetyzacji i funkcji korelacji w funkcji temperatury, jak również na profil magnetyzacji $m(z)$. Na przykład dla ferromagnetycznych warunków brzegowych następuje zwiększenie wartości magnetyzacji w próbce, jest ono tym większe im warstwa położona jest bliżej brzegu. W przypadku warunków antyferromagnetycznych, obserwujemy zmniejszenie magnetyzacji w próbce, najbardziej widoczne w warstwach powierzchniowych. Dobierając zatem odpowiednio warunki brzegowe można kształtować przebieg profilu magnetyzacji w cienkich warstwach. Przeciwny wpływ antyferromagnetycznych i

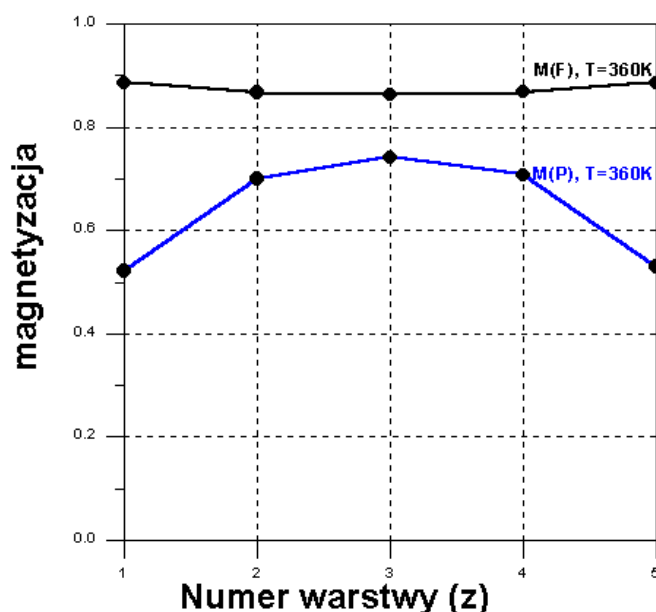


Rys. 4.1.5: Przebieg profilu magnetyzacji w cienkiej próbce. Przyjęto paramagnetyczne (P) warunki symetrycznie na obu warstwach brzegowych, ustawienia spinów są przypadkowe a ich orientacja nie ulega zmianie podczas obliczeń.

ferromagnetycznych warunków brzegowych na przebieg magnetyzacji w cienkiej warstwie prezentuje rysunek 4.1.6.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można również wnioskować o wpływie warunków brzegowych na funkcje korelacji spinowo-spinowych. Korelacje spinowo-spinowe są mniej czułe na zmianę warunków brzegowych niż namagnesowanie. Dlatego na rysunku 4.1.7 przedstawiono różnicę wyliczonych dla warstwy powierzchniowej funkcji korelacji $\langle SS \rangle$ w przypadku paramagnetycznych (pP-pP) i antyferromagnetycznych (pA-pA) warunków brzegowych dla kilku wybranych temperatur (para identycznych indeksów wskazuje na takie same warunki brzegowe na obu powierzchniach cienkiej warstwy, górnej i dolnej). Dla porównania, na wykresie naniesiono też różnicę namagnesowania warstwy powierzchniowej wyliczoną dla tych samych warunków brzegowych i temperatur.

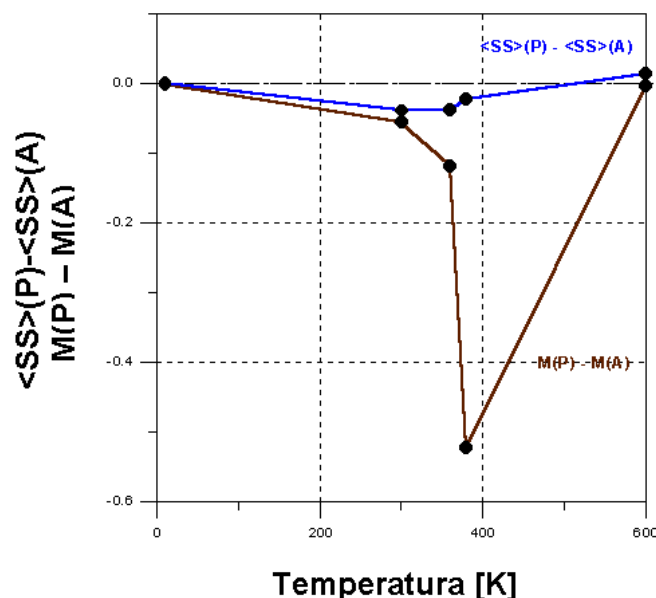
Model obliczeniowy został tak skonstruowany, że umożliwia zadanie praktycznie dowolnych warunków brzegowych. Jest on stosunkowo prosty, przejrzysty i łatwo modyfikowalny, jako wynik obliczeń można uzyskać informacje o pojedynczym losowo wybranym spinie, bądź grupie spinów, czy też wartości średnie dla każdej warstwy, bądź dla całej próbki. Wydaje się, że zaproponowany model cienkiej warstwy może stanowić przydatne narzędzie do wielokierunkowych badań parametrów magnetycznych takiej struktury.



Rys. 4.1.6: Profil magnetyzacji dla ferromagnetycznych ($M(F)$ – linia czarna) i paramagnetycznych ($M(P)$ – linia niebieska) warunków brzegowych zadanych symetrycznie na obu warstwach zewnętrznych i zamocowanych spinów (p – pinned) wyliczony dla temperatury $T=360K$

4.2 Szkła spinowe

Nieporządek topologiczny może doprowadzić do powstania zamrożonej struktury magnetycznej, tzn. szkła spinowego [28], [29]. Ten typ struktury charakteryzuje przypadkowy kierunek lokalnej magnetyzacji w punkcie i -tym tak, że średnia konfiguracyjna magnetyzacji całej próbki wynosi zero. Przypadkowość orientacji momentu magnetycznego nie wyklucza możliwości wystąpienia korelacji spinowych krótko-zasięgowych. Jest to zrozumiałe, jeżeli uwzględnić fakt, że magnetyzm jest zasadniczo wynikiem oddziaływań krótko-zasięgowych. Natomiast przypadkowość kierunku w konkretnym punkcie wynika z tak zwanej frustracji, gdy stosunkowo silne oddziaływania magnetyczne z sąsiednimi spinami mają zarówno dodatnie jak i ujemne wartości dla różnych sąsiadów. Nieporządek topologiczny powoduje różne wartości odległości atomów sąsiednich, a to powoduje duże zmiany całek wymiany J , które bardzo silnie zależą od odległości między spinami. Wówczas w szczególnych przypadkach prowadzi to do wymienionego efektu frustracji, gdy dany spin podlega jednocześnie oddziaływaniom ferromagnetycznym $J>0$ od części sąsiadów i oddziaływaniom antyferroma-



Rys. 4.1.7: Wpływ warunków brzegowych na parametr korelacji $\langle SS \rangle$ i namagnesowanie warstwy powierzchniowej ($z=1$) dla kilku temperatur. Na wykresie oznaczono: (P) - korelacje dla paramagnetycznych warunków brzegowych pP-pP, (A) - korelacje dla antyferromagnetycznych warunków brzegowych pA-pA, $M(P)$ - namagnesowanie warstwy powierzchniowej dla paramagnetycznych warunków brzegowych, $M(A)$ namagnesowanie warstwy powierzchniowej dla antyferromagnetycznych warunków brzegowych.

gnetycznym $J < 0$ od pozostałych najbliższych sąsiadów. Mówimy o „frustracji” w sensie sprzecznych preferencji kierunku ustawienia spinu od obu grup sąsiadów. Inaczej mówiąc, stosunkowo mała różnica energii dla obu ustawień spinu „w górę” i „w dół” powoduje w rezultacie brak magnetycznego porządkowania długo-zasięgowego przy zachowaniu porządku krótkiego zasięgu.

Określenie szkła spinowego odnosi się do układu spinów o przypadkowej orientacji w różnych punktach węzłowych. W modelu Isinga oznacza to występowanie zarówno par spinów o kierunkach zgodnych jak i antyrównoległych. Stąd szkła spinowe musi charakteryzować występowanie zarówno dodatnich jak i ujemnych wartości całek wymiany J , a to z kolei jest związane z występowaniem nieporządku strukturalnego. Dlatego oczekujemy, że układy fizyczne realizujące strukturę magnetyczną typu szkła spinowego muszą spełniać dwa podstawowe kryteria:

1. nieporządek strukturalny
2. frustracja polegająca na występowaniu sprzężeń $J > 0$ i $J < 0$ od różnych sąsiadów rozpatrywanego spinu.

Nieporządek może być zadany przez **nieporządek wiązań** (bond disorder). Szkło spinowe przedstawia wówczas siatkę spinów, a oddziaływania między spinami mają charakter przypadkowy. W pracy [30] Edwards i Anderson zaproponowali Hamiltonian spinowy postaci:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - h \sum_i S_i^z \quad (4.2.0.1)$$

do opisu szkła spinowego, gdzie całka wymiany J_{ij} przyjmuje wartości zgodnie z założonym rozkładem prawdopodobieństwa. Najczęściej przyjmuje się gaussowski rozkład w modelu Edwardsa-Andersona, i rozkład prawdopodobieństwa dany jest zależnością

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta J_{ij})^2}} \exp \left[-\frac{(J_{ij} - \bar{J})^2}{2(\Delta J_{ij})^2} \right] \quad (4.2.0.2)$$

Niekiedy dla oddziaływań krótkiego zasięgu stosuje się łatwiejszy obliczeniowo model $\pm J$ zwany też modelem frustracji, opisany w pracy [31], dla którego rozkład prawdopodobieństwa wiązań dany jest zależnością

$$P(J_{ij}) = p\delta(J_{ij} - J) + (1-p)\delta(J_{ij} + J) \quad (4.2.0.3)$$

gdzie p oznacza częstość występowania wiązań $+J$, a $(1-p)$ jest częstością występowania ujemnych całek $-J$, bądź też inną wersję uwzględniającą tylko oddziaływania najbliższych sąsiadów, jak zaproponowano w pracy Aharony, Bindera [32] :

$$P(J_{ij}) = p_1\delta(J_{ij} - J) + p_2\delta(J_{ij} + J) + (1 - p_1 - p_2)\delta(J_{ij}) \quad (4.2.0.4)$$

gdzie p_1 i p_2 oznaczają odpowiednio częstość występowania wiązań $+J$ i $-J$ pomiędzy najbliższymi sąsiadami.

Innym sposobem opisu nieporządku w układzie jest tzw. **nieporządek węzłów** (site disorder), który jest realizowany jako przypadkowy rozkład atomów w sieci. Wówczas znak całki wymiany zależy od konkretnej realizacji danej pary punktów węzłowych atomami AA , AB lub BB w układzie dwuskładnikowym. Nieporządek węzłów wydaje się być bardziej realistycznym odwzorowaniem szkła spinowego, gdyż rzeczywiste szkło spinowe często uzyskuje się poprzez przypadkowe zastąpienie części atomów niemagnetycznych atomami magnetycznymi. Poniżej skoncentrujemy się na przypadku wersji z nieporządkiem węzłów. Ponieważ magnetyzacja całej próbki wynosi zero, to przedyskutujemy w szczególności korelacje spinowo-spinowe w funkcji odległości między tymi spinami, oraz podatność magnetyczną. Kolejne dwa podrozdziały są poświęcone tym obliczeniom publikowanym w naszej pracy [33].

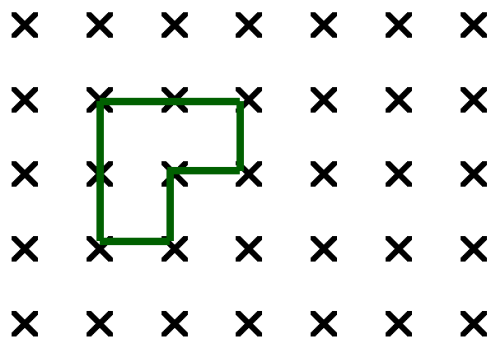
4.2.1 Korelacje spinowo-spinowe

Ponieważ modelowany układ szkła spinowego realizuje zarówno dodatnie jak i ujemne wartości całek wymiany to najczęściej zakłada się, że średnia wartość całek wymiany zeruje się

$$\sum_{i,j} J_{ij} = 0 \quad (4.2.1.1)$$

zarówno dla nieporządku wiązań jak i dla nieporządku węzłów.

Kluczową własność frustracji omówimy na przykładzie sieci kwadratowej z oddziaływaniem między najbliższymi sąsiadami. Jeśli węzły sieci kwadratowej połączymy linią w kontur zamknięty to utworzymy tzw. plakietkę, co ilustruje rysunek 4.2.1.



Rys. 4.2.1: Przykład plakietki utworzonej poprzez połączenie ośmiu węzłów sieci.

Jeżeli iloczyn całek wymiany wzdłuż konturu ma znak ujemny wówczas plakietkę nazywamy sfrustrowaną:

$$\prod_{ij} J_{ij} < 0 \quad (4.2.1.2)$$

Frustracja polega na tym, że wychodząc z dowolnego punktu plakietki i po przyjęciu pewnej orientacji spinu w tym punkcie, możemy określić stan (ustawienie równoległe lub antyrównoległe) sąsiedniego spinu. Wędrując dalej wzdłuż plakietki ustalając stan kolejnych sąsiadów wracamy do punktu wyjścia i stwierdzając przeciwny stan spinu w tym punkcie od założonego na wstępie. Oznacza to nieokreśloność zachowania takiej konfiguracji nazwanej sfrustrowaną.

Sfrustrowaną jest także przynajmniej jedna z plakietek, które można utworzyć łącząc węzły należące do plakietki sfrustrowanej. Istnienie frustracji jest warunkiem degeneracji stanu podstawowego plakietki a zatem całego układu. Rozważ-

Konfiguracje wiązań atomowych	J_{AA}	$+J$	$+J$	$+J$	$+J$	$-J$	$-J$	$-J$	$-J$
	J_{AB}	$+J$	$+J$	$-J$	$-J$	$+J$	$+J$	$-J$	$-J$
	J_{BB}	$+J$	$-J$	$+J$	$-J$	$+J$	$-J$	$+J$	$-J$
Znak iloczynu całek wzdłuż obwiedni plakietki									
Typy plakietek	AA AA	+	+	+	+	+	+	+	+
	AA AB	+	+	+	+	+	+	+	+
	AA BB	+	-	+	-	-	+	-	+
	AB BA	+	+	+	+	+	+	+	+
	AB BB	+	+	+	+	+	+	+	+
	BB BB	+	+	+	+	+	+	+	+

Tabela 4.2.1: Sprawdzanie warunku frustracji dla sieci kwadratowej składającej się z dwóch typów atomów A i B .

my sieć kwadratową składającą się z dwóch typów atomów A i B , dla których wiązania określa następujący związek:

$$|J_{AA}| = |J_{BB}| = |J_{AB}| = |J_{BA}| = J \quad (4.2.1.3)$$

Osiem możliwych przypadków odpowiadających różnym wyborom znaków poszczególnych całek wymiany we wzorze 4.2.1.3 wymieniono w tabeli 4.2.1. Dla każdej z nich określono znak iloczynu całek wymiany wzdłuż boków plakietki. Cztery przypadki realizują warunek frustracji dany wzorem 4.2.1.2. Spróbujmy zilustrować ten warunek na konkretnym przykładzie dla konfiguracji wiązań: $J_{AA} = +J$, $J_{BB} = -J$ i $J_{AB} = -J$. Korzystając z warunku nieporządku 4.2.1.1 mamy:

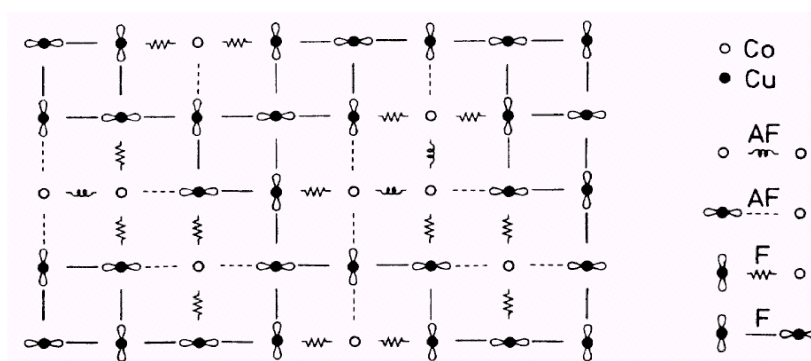
$$\sum_{i,j} J_{ij} = 0 \Rightarrow P(+J) = P(-J) \text{ czyli } P(AA) = P(BB) + P(BA) + P(AB) = \frac{1}{2} \quad (4.2.1.4)$$

i dla założonego losowego rozkładu atomów w sieci

$$P(AA) = P(A) \cdot P(A) = \frac{1}{2} \Rightarrow P(A) = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.71 \quad (4.2.1.5)$$

Stąd, aby uzyskać szkło spinowe konstruujemy dwuwymiarową sieć atomów A , B o koncentracji atomów B $c_B=0.29$, czyli dla stopu $A_{0.71}B_{0.29}$, i atomów rozmieszczonych w sposób przypadkowy..

Stop $Rb_2Cu_{1-x}Co_xF_4$ dla $x=0.218$ jest substancją uważaną za najbardziej typowy, rzeczywisty przykład dwuwymiarowego szkła spinowego Isinga o wiązaniach przypadkowych (rysunek 4.2.2) [34]. W stopie tym wiązanie $Cu-Co$ jest przypadkowe (antyferromagnetyczne lub ferromagnetyczne), znak wiązania jest zależny od orientacji orbitali Cu w stosunku do kierunku wiązania $Cu-Co$.



Rys. 4.2.2: Typowy rozkład wiązań atomowych w stopie $Rb_2Cu_{1-x}Co_xF_4$ dla $x=0.22$. Oznaczenia: F – wiązanie ferromagnetyczne, AF – wiązanie antyferromagnetyczne

W wielu przypadkach rzeczywiste szkła spinowe to układy rozcieńczone w których część niemagnetycznych atomów została w sposób przypadkowy zastąpiona atomami magnetycznymi. Przykładem jest stop $Cu Mn$ [35]. To przemawia za użytecznością modelu z nieporządkiem wiązań do modelowania tego typu substancji.

4.2.2 Podatność równowagowa a funkcja korelacji.

Funkcja korelacji f_{ij} jest definiowana następująco:

$$f_{ij} \equiv \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle = f(r), \quad (4.2.2.1)$$

gdzie r jest odległością węzłów i, j , a symbol $\langle \dots \rangle$ oznacza średnią równowagową po konfiguracjach spinów. Dalej będziemy zakładać, że układ jest w fazie paramagnetycznej. Nie wyklucza to niezerowych wartości namagnesowania, gdy pole jest różne od zera.

Z powyższej definicji wynika, że dla spinów nieoddziałujących gdy

$\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$ funkcja korelacji wynosi zero. Dodatnie wartości funkcji f_{ij} odpowiadają preferencji ustawień równoległych spinów, a $f_{ij} < 0$ opisuje przewagę ustawień antyrównoległych. Ponadto korelacje zależą od odległości rozpatrywanych par spinów. Na ogół ta zależność jest silna o krótkim zasięgu rzędu kilku stałych sieciowych i znika dla dużych odległości. (Zależność $f(r)$ służy do zdefiniowania charakterystycznej odległości ζ zasięgu korelacji)

Podatność równowagowa wyraża się następującą zależnością :

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z \right) = \frac{1}{\beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial h^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h} \right)^2 \right] \quad (4.2.2.2)$$

gdzie Z jest sumą statystyczną liczoną dla wszystkich konfiguracji spinów σ , określoną w następujący sposób:

$$Z = \sum_{\sigma} \exp \left[\beta \sum_{ij} J_{ij} s_i s_j + \beta h \sum_i s_i \right] = \sum_{\sigma} e^{-\beta \mathcal{H}(\sigma)} \quad (4.2.2.3)$$

wtedy:

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h} = \frac{\beta}{Z} \sum_{\sigma} \left(\sum_i s_i \right) \exp[-\beta \mathcal{H}(\sigma)] = \beta \sum_i \langle s_i \rangle \quad (4.2.2.4)$$

oraz

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial h^2} = \frac{\beta^2}{Z} \sum_{\sigma} \left(\sum_{ij} s_i s_j \right) \exp[-\beta \mathcal{H}(\sigma)] = \beta^2 \sum_{ij} \langle s_i s_j \rangle \quad (4.2.2.5)$$

Podatność równowagową możemy zatem wyrazić poprzez funkcje korelacji spinowo-spinowych zgodnie z zależnością:

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\beta}{N} \left[\sum_i \sum_j (\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle) \right] = \\ &= \frac{\beta}{N} \left[\sum_i \sum_r (\langle s_i s_{i+r} \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_{i+r} \rangle) \right] = \frac{\beta}{N} \left[\sum_i \sum_r (f(r)) \right] \end{aligned} \quad (4.2.2.6)$$

zaniedbanie korelacji dla $r \neq 0$ prowadzi do zależności na podatność średniopolową $\chi_{sr.p.}$:

$$\chi_{sr.p.} = \frac{\beta}{N} \sum_i (< s_i^2 > - < s_i > < s_i >) = \frac{\beta}{N} \sum_i (1 - m_i^2) \quad (4.2.2.7)$$

Ogólnie podatność można zatem zapisać jako sumę podatności lokalnej $\chi(r=0) = \chi_{sr.p.}$ oraz tej zależnej od oddziaływań pomiędzy spinami dla $\chi(r \neq 0)$

$$\chi = \chi(r=0) + \chi(r \neq 0)$$

W przypadku $r \neq 0$ otrzymujemy:

$$\chi(r \neq 0) = \frac{\beta}{N} \left[\sum_i \sum_{r=1} (< s_i s_{i+r} > - m_i^2) \right] \quad (4.2.2.8)$$

dla $h=0$ mamy $m=0$ wówczas:

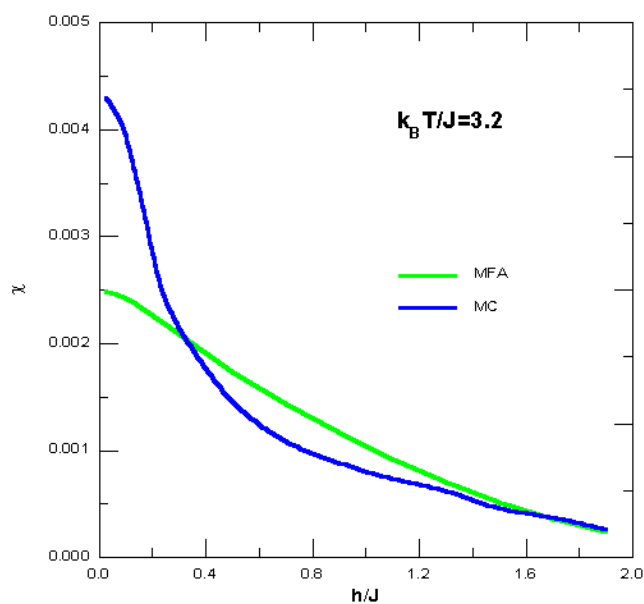
$$\chi(r \neq 0) = \frac{\beta}{N} \left[\sum_i \sum_{r=1} < s_i s_{i+r} > \neq 0 \right] \quad (4.2.2.9)$$

Chociaż dla coraz dalszych sąsiadów funkcja korelacji zanika (dla $r \rightarrow \infty$ $< s_i s_{i+r} > \rightarrow 0$) to jednak korelacje spinowo-spinowe wnoszą niezerowy przyczynek do podatności magnetycznej ($\frac{\chi(r \neq 0)}{N} \neq 0$).

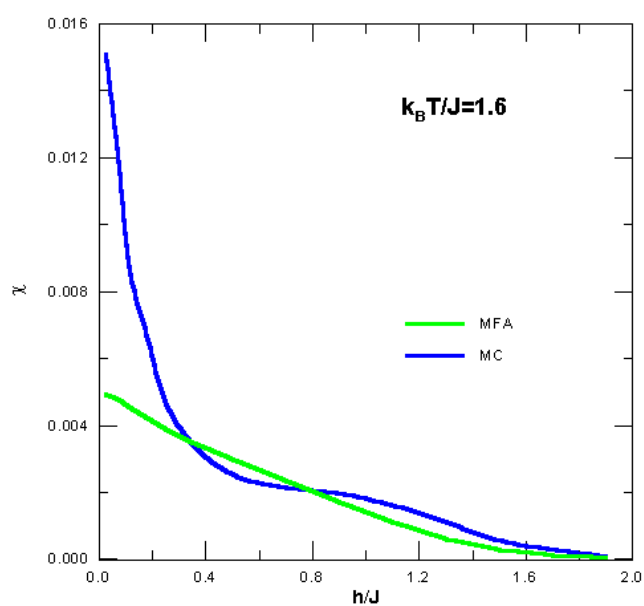
4.2.3 Wyniki obliczeń podatności równowagowej i korelacji spinowo-spinowych.

Jako model szkła spinowego z nieporządkiem węzłów przyjęto dwuwymiarową siatkę atomów A i B o koncentracji $c_B=0.29$ o rozmiarach 128×128 węzłów oraz okresowych warunkach brzegowych. Rozmieszczenie atomów A i B w sieci jest losowe i zgodne z zadaną koncentracją. Aby zapewnić warunek frustracji całki wymiany przyjęto według schematu $J_{AA} = -J_{AB} = -J_{BB}$ Obliczenia przeprowadzono dla dwóch różnych temperatur $k_B T/J = 1.6$ oraz $k_B T/J = 3.2$. Wyniki obliczeń były prezentowane w pracy [33]. Rysunek 4.2.3. przedstawia przebieg podatności w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $k_B T/J = 3.2$ a rysunek 4.2.4 przedstawia analogiczne obliczenia w temperaturze $k_B T/J = 1.6$. Linia zieloną na obu rysunkach naniesiono podatność średniopolową (MFA) wyliczoną na podstawie zależności:

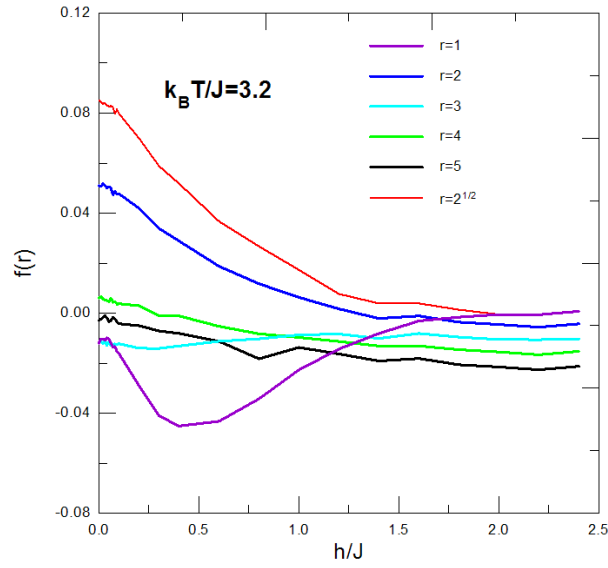
$$\chi_{sr.p.} = \frac{\beta}{N} \sum_i (1 - m_i^2) = \beta(1 - M^2) \quad (4.2.3.1)$$



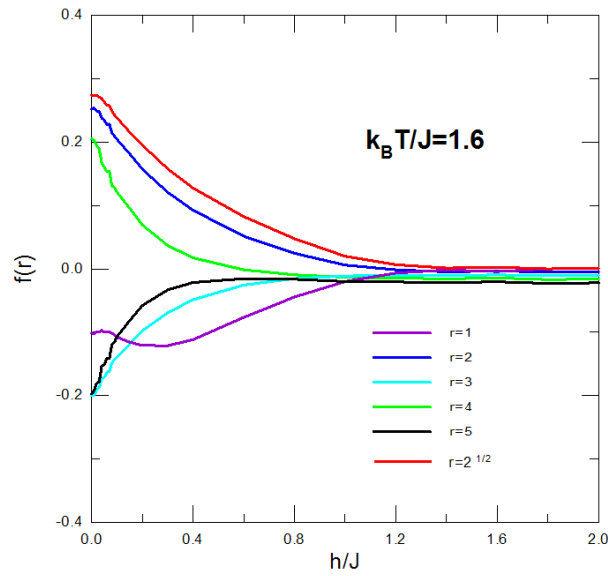
Rys. 4.2.3: Podatność magnetyczna w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $k_B T/J = 3.2$



Rys. 4.2.4: Podatność magnetyczna w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $k_B T/J = 1.6$



Rys. 4.2.5: Przebieg funkcji korelacji spinowo-spinowych $f(r)$ w zależności od zewnętrznego pola magnetycznego dla różnych odległości pomiędzy spinami r w temperaturze $k_B T/J = 3.2$.



Rys. 4.2.6: Przebieg funkcji korelacji spinowo-spinowych $f(r)$ w zależności od zewnętrznego pola magnetycznego dla różnych odległości pomiędzy spinami r w temperaturze $k_B T/J = 1.6$.

gdzie $M(h)$ jest zależnością magnetyzacji w funkcji zewnętrznego pola wyliczoną na podstawie symulacji. Różnica pomiędzy wykresami jest znaczna w obszarze małych wartości pola $h < 0.4J$ jest ona miarą wielkości wkładu korelacji spinowo-spinowych do podatności magnetycznej

Obliczenia funkcji korelacji w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego dla różnych odległości pomiędzy spinami przedstawiono na rysunkach 4.2.5 i 4.2.6. Na wykresach obserwujemy wyraźne oscylacje funkcji korelacji dla różnych odległości pomiędzy spinami. Oscylacje te mają charakter antyferromagnetyczny, a ich amplituda maleje ze wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego

4.2.4 Analiza wyników obliczeń funkcji korelacji.

W wyniku przeprowadzonych obliczeń numerycznych funkcji korelacji w modelu szkła spinowego z nieporządkiem węzłów otrzymaliśmy oscylacje korelacji w funkcji odległości pomiędzy spinami. Oscylacji tych nie wykazują obliczenia z zastosowaniem modelu z nieporządkiem wiązań, gdzie funkcja korelacji maleje monotonicznie ze wzrostem odległości pomiędzy spinami [36]. Występowanie oscylacji można jednak próbować uzasadnić na drodze analitycznej dla modelu jednowymiarowego, lub dla modelu niezależnych par dla którego istnieje rozwiązanie analityczne [37].

W przypadku jednowymiarowym dla $h=0$ funkcja korelacji spinowo-spinowych dla dwóch oddziałujących spinów wynosi :

$$\langle s_1 s_2 \rangle = \tanh(\beta J_{1,2})$$

dla symetrycznego rozkładu wiązań $\pm J$ średnia po konfiguracjach $\langle \tanh(\beta J_{1,2}) \rangle$ wynosi zero. Korelacje dla najbliższych sąsiadów otrzymamy równe zero niezależnie od przyjętego modelu nieporządku węzłów czy wiązań.

Funkcję korelacji $f(r)$ dla dalszych sąsiadów, dla spinów oddległych o r możemy zapisać w następujący sposób:

$$f(r) = \tanh(\beta J_{i,i+1}) \cdot \tanh(\beta J_{i+1,i+2}) \cdot \dots \cdot \tanh(\beta J_{i+r-1,i+r})$$

Dla modelu z nieporządkiem węzłów wiązania pomiędzy kolejnymi parami spinów nie można traktować jako niezależnej zmiennej losowej gdyż np. konfiguracja wiązań $J_{AA} J_{BB}$ nie może wystąpić. Dla zadanej przez nas konfiguracji wiązań dostaniemy dla najbliższych sąsiadów $\langle S(0)S(1) \rangle = 0$ ale już dla kolejnych sąsiadów $\langle S(0)S(2) \rangle = \tanh^2 \beta J$ czyli wartość różną od zera. Dla kolejnych wartości parametru r (odległości pomiędzy spinami) korelacje będą na przemian pojawiać się i znikać sugerując oscylacje.

W celu weryfikacji obliczeń wykonano również obliczenia testowe dla małej siatki 16 atomów (4×4) z periodycznymi warunkami brzegowymi. Liczono wartości funkcji korelacji dla najbliższych ($r = 1$) i dalszych ($r = \sqrt{2}$) sąsiadów średniując po wszystkich konfiguracjach spełniających konieczny warunek frustracji $\sum_{i,j} J_{ij} = 0$. Uzyskane w wyniku obliczeń liczbowe wartości funkcji korelacji dla różnych wartości odległości pomiędzy spinami r zestawiono w tabeli 4.2.2.

r	$r = 1$	$r = \sqrt{2}$	$r = 2$	$r = 3$	$r = 4$	$r = 5$
Obliczenia MC, $k_B T/J = 1.6$	-0.101	0.273	0.252	-0.200	0.205	-0.197
Obliczenia MC, $k_B T/J = 3.2$	-0.012	0.085	0.051	-0.012	0.006	-0.003
Obliczenia testowe, siatka 4×4 , $k_B T/J = 1.6$	0.109	0.260				

Tabela 4.2.2: Zestawienie wyliczonych wartości funkcji korelacji dla różnych odległości pomiędzy spinami

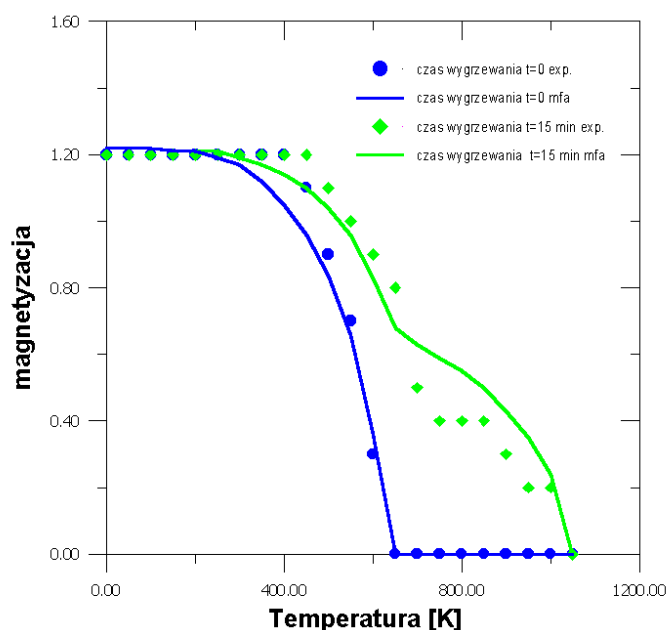
Podsumowując efekty obliczeń można zauważyć, że ciekawym wynikiem wykonanych obliczeń są oscylacje funkcji korelacji wraz z odległością pomiędzy spinami. Jest to wynik charakterystyczny dla zastosowanego modelu szkła spinowego z nieporządkiem węzłów, który nie występuje w modelu z nieporządkiem wiązań. Dane doświadczalne dotyczące zależności funkcji korelacji od odległości pomiędzy spinami nie są nam znane. Gdyby jednak istniała możliwość ich uzyskania np. metodami rozpraszania neutronów, mogłyby posłużyć jako weryfikacja założonego modelu.

Amplituda oscylacji maleje ze wzrostem parametru r co jest zgodne z oczekiwaniami intuicyjnymi. Można zauważyć także, że korelacje dla najbliższych sąsiadów są mniejsze niż dla dalszych sąsiadów co ma miejsce we wszystkich rozważanych przypadkach, również w przypadku małej siatki (4×4) atomów.

Z obliczeń prezentowanych w pracach [38], [39], [40] wynika, że uzyskana temperatura przejścia fazowego wynosi $T_f = 0.3 |J|$ a więc jest większa od zera. Otrzymane jako wynik obliczeń oscylacje funkcji korelacji w układach rzeczywistych mogą być wskazówką, że spiny ulegają zamrożeniu w temperaturze $T_f > 0$.

4.3 Układy nanokrystaliczne – przykład stopu $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$

Stop $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ należy do tak zwanych układów nanokrystalicznych, dla których, w wyniku obróbki termicznej, wydziela się faza krystaliczna ziaren magnetycznych o rozmiarach liniowych od kilku do kilkudziesięciu odległości międzyatomowych, zanurzonych w matrycy amorficznej o strukturze silnego upakowania. W zależności od warunków obróbki termicznej, w tym czasu wygrzewania, zmienia się koncentracja c wydzielonej fazy krystalicznej, jej stopień uporządkowania η , i rozmiar ziaren α . Stopień chemicznego uporządkowania $\eta = 0$ dla fazy nieuporządkowanej, gdy mikrozałączki fazy krystalicznej są przypadkowo rozmieszczone w matrycy, maksymalna wartość $\eta = 1$ odpowiada wykształconym monokrystalitom z wyraźnie zdefiniowaną powierzchnią oddzielającą je od matrycy.



Rys. 4.3.1: Zależność magnetyzacji $M(T)$ od temperatury dla próbki nie poddanej obróbce (dane eksperymentalne - punkty niebieskie, obliczenia MFA - niebieska linia ciągła) oraz próbki wygrzewanej w temp 820K przez 15 min. (dane eksperymentalne - punkty zielone, obliczenia MFA - zielona linia ciągła).

Główne zadanie polegało na przeanalizowaniu serii danych doświadczalnych zależności temperaturowej magnetyzacji $M(T)$ według pracy [41] dla różnych

czasów wygrzewania w temperaturze około 820K, w celu odtworzenia informacji o cechach tego układu.

Charakterystyczny zakres temperatur odpowiadający gwałtownemu maleniu $M(T)$ można interpretować jako bliski temperaturze przejścia, i stąd można wstępnie oszacować temperatury Curie obu faz: krystalicznej i matrycy. Dokładniejsze dopasowania z wynikami analitycznymi dla przybliżenia pola molekularnego i symulacji Monte Carlo pozwoliły dopasować wartości 620K dla fazy krystalicznej i 880K dla matrycy. W obliczeniach przyjęto taką samą wartość namagnesowania dla obu faz, co jest rozsądnym przybliżeniem wartości doświadczalnych ($1.2 \mu_B$ i $1.24 \mu_B$ dla fazy krystalicznej i amorficznej według pracy [41]). Zasadnicze wyniki dopasowania obliczeń do przebiegów doświadczalnych, koncentracji c krystalicznej fazy typu w amorficznej matrycy, i uporządkowania η , zostały opublikowane w pracy [42]. Poniżej tabela 4.3.1 zawiera wartości c i η dla różnych czasów wygrzewania. Dla próbki nie poddanej obróbce nie ma jeszcze fazy krystalicznej, $c=0$. Ze wzrostem czasów wygrzewania wzrasta ilość tej fazy c i jednocześnie rośnie współczynnik uporządkowania η . Ten fakt jest zrozumiały jeżeli założyć, że mikrokrytality składają się z rdzenia o promieniu r i pośredniego obszaru przejściowego do fazy amorficznej o mniej więcej stałej grubości d rzędu 2-3 stałych sieciowych. Gdyby wzrost fazy krystalicznej polegał na zwiększeniu liczby kryształitów przy zachowaniu ich rozmiarów, to parametr uporządkowania fazy krystalicznej $\eta < 1$ byłby niezależny od c . Jeżeli jednak wzrost czasów wygrzewania powoduje wzrost fazy krystalicznej i również są one większe, to wzrost rozmiarów ziaren spowodowany jest głównie wzrostem rdzenia $\sim r^3$ przy wolniejszym wzroście warstwy pośredniej $\sim r^2$ i udział w pełni wykształconej fazy krystalicznej ($\eta=1$) wzrasta z rozmiarem kryształitów.

Czas wygrzewania (min)	0	2	15	30
Koncentracja c	0	≈ 0	0.20	0.48
Parametr uporządkowania chemicznego η	—	0.86	0.97	0.99

Tabela 4.3.1: Wartości koncentracji c i parametru uporządkowania chemicznego η wydzielonej fazy krystalicznej w funkcji czasu wygrzewania. Wyniki są dopasowaniem symulacji do zależności $M(T)$ wziętej z pracy [41].

4.4 Indukowana anizotropia jednozwrotowa stopu $Rb_2Cu_{(1-x)}Co_xF_4$

Celem przeprowadzonych obliczeń było wykazanie możliwości występowania anizotropii jednozwrotnej małych klastrów miedzi Cu w stopie $Rb_2Cu_{(1-x)}Co_xF_4$ wygrzewanym w polu magnetycznym. Stop $Rb_2Cu_{(1-x)}Co_xF_4$ przejawia różne własności magnetyczne w zależności od wzajemnych proporcji zawartych w nim składników. Dla wartości $x \geq 0.4$ stop $Rb_2Cu_{(1-x)}Co_xF_4$ może być opisany jako dwuwymiarowy antyferromagnetyk Isinga z domieszkami ferromagnetycznymi [34]. Dla małych koncentracji Co ($0.18 < x < 0.4$) i niskich temperatur stop jest w fazie szkła spinowego. Jak wykazano w pracy [43], może być on wówczas w przybliżeniu opisany jako układ z nieporządkiem wiązań.

W stopie $Rb_2Cu_{(1-x)}Co_xF_4$ obserwujemy zależność oddziaływania magnetycznego kobalt-miedź od orientacji orbitali miedzi Cu w stosunku do kierunku wiązania $Co-Cu$. Dla orbitali prostopadłych do wiązania oddziaływanie ma charakter ferromagnetyczny, dla równoległych - antyferromagnetyczny. Orbitale sąsiadujących ze sobą w stopie atomów miedzi są wzajemnie prostopadłe, oddziaływanie $Cu-Cu$ jest typu ferromagnetycznego, a oddziaływanie $Co-Co$ ma charakter antyferromagnetyczny.

Efekt anizotropii jednozwrotnej jest spowodowany krótkozasięgowymi korelacjami między kierunkiem orbitali Cu , a antyferromagnetycznym uporządkowaniem otoczenia. Przyjmujemy tu za pracę [38], że struktura orbitalna klastrów pozwala na dwie, wzajemnie prostopadłe konfiguracje orbitali.

Rozważano stop o niskiej koncentracji miedzi, w którym najbardziej prawdopodobne jest występowanie małych klastrów miedzi złożonych z kilku atomów. Największe klastry, które zostały uwzględnione w obliczeniach, składały się z czterech atomów Cu .

W celu wykazania efektu wykonano obliczenia dwoma metodami. Pierwsza metoda polegała na przybliżeniu, które będziemy tu nazywać przybliżeniem małych klastrów. Zakłada się w nim, że otoczenie klastra pozostaje w swoim stanie podstawowym. Energję klastrów Cu w macierzy antyferromagnetycznej obliczono biorąc pod uwagę wszystkie możliwe konfiguracje spinów klastra. Drugą metodą jest technika Monte Carlo, użyta dla większej sieci. Do dwuwymiarowej siatki ferromagnetycznej złożonej z atomów Co o wymiarach 32×32 wprowadzano kolejno i umieszczano w centrum próbki pojedyncze klastry miedzi o różnych rozmiarach i konfiguracjach orbitali. Wyliczano namagnesowanie klastra dla zadanej temperatury i zewnętrznego pola H . Dla niektórych klastrów zaobserwowano niezerowe namagnesowanie klastra w polu $H = 0$. Wygrzewanie w obecności pola

wpływa na prawdopodobieństwa stanów orbitalnych klastra. Prawdopodobieństwa te obliczamy w przybliżeniu małych klastrów.

W prezentowanych obliczeniach rozważano stop $Rb_2Cu_{(1-x)}Co_xF_4$ o niewielkiej domieszce miedzi (udział atomów $Cu = (1-x) \ll 1$). Stop ten wykazuje zatem własności antyferromagnetyka z domieszką ferromagnetyczną. Założono, że miedź występuje w stopie w postaci małych klastrów i przeanalizowano struktury złożone z jednego, dwu, trzech i czterech atomów miedzi otoczonych antyferromagnetyczną matrycą Co . Poniżej na rysunku 4.4.1 zestawiono rozpatrywane konfiguracje klastrów. Z punktu widzenia badania własności magnetycznych są one reprezentatywne dla wszystkich możliwych struktur, jakie atomy Cu mogą tworzyć w stopie. Dla każdego klastra, na rysunku 4.4.1, zamieszczono także opis oddziaływań pomiędzy poszczególnymi atomami Cu i Co w sieci, oraz schemat numeracji spinów atomów Cu przyjęty przy wyliczaniu energii klastrów. Aby opisać oddziaływania na rysunku 4.4.1 oznaczono:

- przez $\bullet$ atomy kobaltu Co będące najbliższymi sąsiadami klastra Cu ,
- przez $\uparrow\downarrow$ atomy Cu o orbitalach prostopadłych do osi x ,
- przez $\Leftrightarrow$ atomy Cu o orbitalach równoległych do osi x ,
- przez s_i spin i -tego atomu Cu w klastrze ($s_i = \pm 1$)

Do obliczeń przyjęto następujące wartości całek wymiany [43] (w jednostkach odpowiadającej im temperatury) dla poszczególnych wiązań

Antyferromagnetyczne oddziaływanie $Co - Co$ $J_1 = -90K$

Ferromagnetyczne oddziaływanie wewnątrz klastra $Cu - Cu$

$J_{\uparrow\downarrow} = J_c = 22K$

Oddziaływanie ferromagnetyczne klastra Cu z otoczeniem Co , atomy Cu o orbitalach prostopadłych do wiązania $Co - Cu$ $J_p = 20K$

Oddziaływanie antyferromagnetyczne klastra Cu z otoczeniem Co , atomy Cu o orbitalach równoległych do wiązania $Co - Cu$ $J_r = -37K$

Każdy klaster umiejscowiony jest w antyferromagnetycznej matrycy $Co-Co$. W prezentowanych obliczeniach rozważono dwie wzajemnie odwrotne podsieci antyferromagnetyczne, dla dwóch wzajemnie przeciwnych orientacji spinów, gdyż każdy klaster miedzi Cu może znaleźć się zarówno w podsieci typu „+” jak i w podsieci typu „-” z równym prawdopodobieństwem. Aby jednoznacznie określić orientację podsieci „+” przyjmujemy że jest to taka podsieć w której najbliższy sąsiad klastra Cu , oznaczany na rysunku 4.4.1 numerem „1” ma spin zorientowany do góry $\uparrow$. Tabela 4.4.1 prezentuje przykładowe schematy podsieci „+” i „-”

A.	$\begin{array}{c} 2 \\ 1 \leftrightarrow 3 \\ 4 \end{array}$	$\begin{array}{l} J \leftrightarrow 1 = J \leftrightarrow 3 = J_r \\ J \leftrightarrow 2 = J \leftrightarrow 4 = J_p \\ J \leftrightarrow 5 = J_c \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\ 1 \quad s_1 \quad 3 \\ 4 \end{array}$
B.	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \leftrightarrow 4 \\ 5 \quad 6 \end{array}$	$\begin{array}{l} J \leftrightarrow 1 = J \leftrightarrow 3 = J \leftrightarrow 5 = J_p \\ J \leftrightarrow 2 = J \leftrightarrow 4 = J \leftrightarrow 6 = J_r \\ J \leftrightarrow 7 = J_c \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \quad s_1 \quad s_2 \quad 4 \\ 5 \quad 6 \end{array}$
C.	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \quad 4 \\ 1 \leftrightarrow 5 \\ 6 \quad 7 \quad 8 \end{array}$	$\begin{array}{l} J \leftrightarrow 1 = J \leftrightarrow 3 = J \leftrightarrow 5 = J \leftrightarrow 7 = J_p \\ J \leftrightarrow 2 = J \leftrightarrow 4 = J \leftrightarrow 6 = J \leftrightarrow 8 = J_r \\ J \leftrightarrow 9 = J_c \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \quad 4 \\ 1 \quad s_1 \quad s_2 \quad s_3 \quad 5 \\ 6 \quad 7 \quad 8 \end{array}$
D.	$\begin{array}{c} 2 \\ 1 \leftrightarrow 3 \\ 4 \leftrightarrow 5 \\ 6 \quad 7 \end{array}$	$\begin{array}{l} J \leftrightarrow 1 = J \leftrightarrow 3 = J \leftrightarrow 4 = J \leftrightarrow 5 = J_r \\ J \leftrightarrow 2 = J \leftrightarrow 6 = J \leftrightarrow 7 = J_p \\ J \leftrightarrow 8 = J_c \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\ 1 \quad s_1 \quad 3 \\ 4 \quad s_2 \quad s_3 \quad 5 \\ 6 \quad 7 \end{array}$
E.	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \leftrightarrow 4 \\ 5 \leftrightarrow 6 \\ 7 \quad 8 \end{array}$	$\begin{array}{l} J \leftrightarrow 1 = J \leftrightarrow 3 = J \leftrightarrow 5 = J \leftrightarrow 7 = J_p \\ J \leftrightarrow 2 = J \leftrightarrow 4 = J \leftrightarrow 6 = J \leftrightarrow 8 = J_r \\ J \leftrightarrow 9 = J_c \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \quad s_1 \quad s_2 \quad 4 \\ 5 \quad s_3 \quad s_4 \quad 6 \\ 7 \quad 8 \end{array}$
F.	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \leftrightarrow 4 \\ 5 \leftrightarrow 6 \\ 7 \quad 8 \end{array}$	$\begin{array}{l} J \leftrightarrow 2 = J \leftrightarrow 4 = J \leftrightarrow 5 = J \leftrightarrow 7 = J \leftrightarrow 8 = J_p \\ J \leftrightarrow 1 = J \leftrightarrow 3 = J \leftrightarrow 6 = J \leftrightarrow 9 = J_r \\ J \leftrightarrow 10 = J_c \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \quad s_1 \quad s_2 \quad 4 \\ 5 \quad s_3 \quad s_4 \quad 6 \\ 7 \quad 8 \end{array}$
G.	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \quad 4 \\ 1 \leftrightarrow 5 \\ 6 \leftrightarrow 7 \\ 8 \quad 9 \end{array}$	$\begin{array}{l} J \leftrightarrow 2 = J \leftrightarrow 4 = J \leftrightarrow 6 = J \leftrightarrow 8 = J_p \\ J \leftrightarrow 1 = J \leftrightarrow 3 = J \leftrightarrow 5 = J \leftrightarrow 7 = J_r \\ J \leftrightarrow 9 = J_c \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \quad 4 \\ 1 \quad s_1 \quad s_2 \quad s_3 \quad 5 \\ 6 \quad s_4 \quad 7 \\ 8 \quad 9 \end{array}$
H.	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \quad 4 \\ 1 \leftrightarrow 5 \\ 6 \leftrightarrow 7 \\ 8 \quad 9 \end{array}$	$\begin{array}{l} J \leftrightarrow 1 = J \leftrightarrow 3 = J \leftrightarrow 5 = J \leftrightarrow 7 = J_p \\ J \leftrightarrow 2 = J \leftrightarrow 4 = J \leftrightarrow 6 = J \leftrightarrow 8 = J_r \\ J \leftrightarrow 9 = J_c \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \quad 4 \\ 1 \quad s_1 \quad s_2 \quad s_3 \quad 5 \\ 6 \quad s_4 \quad 7 \\ 8 \quad 9 \end{array}$
I.	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ 1 \leftrightarrow 6 \\ 7 \leftrightarrow 8 \\ 9 \quad 10 \end{array}$	$\begin{array}{l} J \leftrightarrow 1 = J \leftrightarrow 3 = J \leftrightarrow 5 = J \leftrightarrow 7 = J \leftrightarrow 9 = J_p \\ J \leftrightarrow 2 = J \leftrightarrow 4 = J \leftrightarrow 6 = J \leftrightarrow 8 = J \leftrightarrow 10 = J_r \\ J \leftrightarrow 11 = J_c \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ 1 \quad s_1 \quad s_2 \quad s_3 \quad s_4 \quad 6 \\ 7 \quad 8 \quad 9 \quad 10 \end{array}$

Rys. 4.4.1: Zestawienie struktur klastrow atomów Cu rozważanych w obliczeniach.

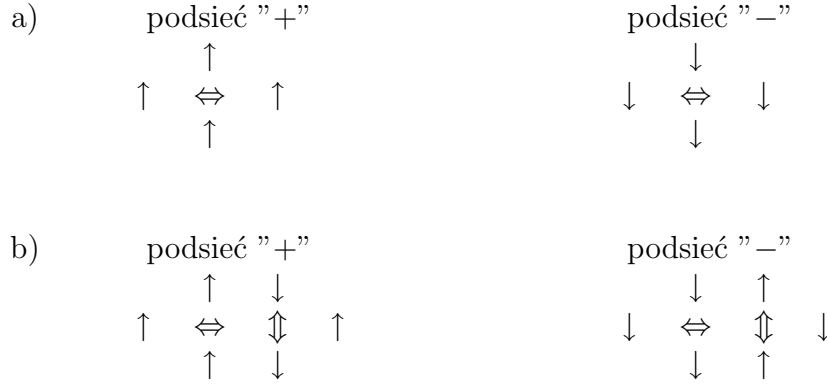


Tabela 4.4.1: Przykładowe schematy podsięci ”+” i ”-” w przypadku pojedynczego atomu Cu (schemat a) i dwuatomowego klastra Cu (schemat b)

w przypadku pojedynczego atomu Cu (schemat 4.4.1a) i dwuatomowego klastra Cu (schemat 4.4.1b).

Podstawowym elementem obliczeń jest określenie energii klastra dla wszystkich możliwych stanów spinów. Wyliczenia dokonujemy dla poszczególnych klastrów z rysunku 4.4.1 według następującego schematu:

$$E(A) = -h \cdot s_1 - 2 \cdot [J_r \cdot s_1 + J_p \cdot s_1] \cdot \delta \quad (4.4.0.1)$$

$$E(B) = -h \cdot (s_1 + s_2) - J_c \cdot s_1 \cdot s_2 - [J_r \cdot (2s_1 - s_2) + J_p \cdot (s_1 - 2s_2)] \cdot \delta \quad (4.4.0.2)$$

$$E(C) = -h \cdot (s_1 + s_2 + s_3) - J_c \cdot (s_1 \cdot s_2 + s_2 \cdot s_3) - [J_p \cdot (s_1 - 2s_2 + s_3) + J_r \cdot (2s_1 + 2s_3)] \cdot \delta \quad (4.4.0.3)$$

$$E(D) = -h \cdot (s_1 + s_2 + s_3) - J_c \cdot (s_1 \cdot s_2 + s_2 \cdot s_3) - [J_r \cdot (2s_1 - s_2 + s_3) + J_p \cdot (s_1 - s_2 + 2s_3)] \cdot \delta \quad (4.4.0.4)$$

$$E(E) = -h \cdot (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) - J_c \cdot (s_1 \cdot s_2 + s_1 \cdot s_3 + s_2 \cdot s_4 + s_3 \cdot s_4) - [J_r \cdot (s_1 - s_2 - s_3 + s_4) + J_p \cdot (s_1 - s_2 - s_3 + s_4)] \cdot \delta \quad (4.4.0.5)$$

$$E(F) = -h \cdot (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) - J_c \cdot (s_1 \cdot s_2 + s_2 \cdot s_3 + s_3 \cdot s_4) - \\ - [J_r \cdot (s_1 - s_2 + s_3 - 2s_4) + J_p \cdot (2s_1 - s_2 + s_3 - s_4)] \cdot \delta \quad (4.4.0.6)$$

$$E(G) = -h \cdot (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) - J_c \cdot (s_1 \cdot s_2 + s_2 \cdot s_3 + s_2 \cdot s_4) - \\ - [J_r \cdot (s_1 - s_2 + s_3 + 2s_4) + J_p \cdot (2s_1 + 2s_3 + 2s_4)] \cdot \delta \quad (4.4.0.7)$$

$$E(H) = -h \cdot (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) - J_c \cdot (s_1 \cdot s_2 + s_2 \cdot s_3 + s_2 \cdot s_4) - \\ - [J_p \cdot (s_1 - 2s_2 + s_3 - s_4) + J_r \cdot (2s_1 + s_3 - 2s_4)] \cdot \delta \quad (4.4.0.8)$$

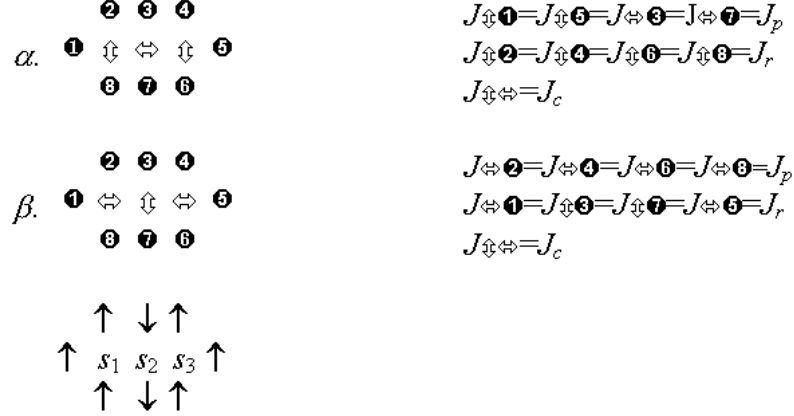
$$E(I) = -h \cdot (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) - J_c \cdot (s_1 \cdot s_2 + s_2 \cdot s_3 + s_3 \cdot s_4) - \\ - [J_r \cdot (2s_1 + 2s_3 - s_4) + J_p \cdot (s_1 - 2s_2 - 2s_4)] \cdot \delta \quad (4.4.0.9)$$

gdzie:

$E(X)$	energia klastra oznaczonego symbolem X na rysunku 4.4.1.
h	energia pola zewnętrznego ($h = g \cdot \mu_B \cdot H$)
s_i	spin i -tego atomu Cu ($s_i = \pm 1$)
$\delta = \pm 1$	parametr wprowadzony w celu rozróżnienia rodzaju podsięci antyferromagnetycznej dla podsięci „+” $\delta = 1$, dla podsięci „-” $\delta = -1$
J_c	całka wymiany oddziaływania ferromagnetycznego $Cu-Cu$
J_p	całka wymiany oddziaływania ferromagnetycznego klastra $Cu-Co$, atomy Cu o orbitalach prostopadłych do wiązania
J_r	całka wymiany oddziaływania antyferromagnetycznego $Cu-Co$, atomy Cu o orbitalach równoległych do wiązania

Ponieważ orbitale miedzi w klastrze są do siebie wzajemnie prostopadłe, dla każdego klastra otrzymujemy dwa możliwe stany orbitali wzajemnie odwrotne (tzn. w każdym z tych stanów pozycje wszystkich orbitali są odwrócone o kąt $\pi/2$). Przedstawione powyżej zależności (4.4.0.1÷4.4.0.9) są wyliczone dla konfiguracji orbitali Cu określonej na rysunku 4.4.1, które będziemy oznaczać jako konfiguracje typu „ α ”. Dla konfiguracji przeciwnych, (typu „ β ”) energię można wyliczyć zamieniając miejscami wartości J_p i J_r we wzorach (4.4.0.1÷4.4.0.9).

Przykładowo na rysunku 4.4.2 przedstawiono klaster C w układzie obu konfiguracji orbitalnych typu „ α ” i typu „ β ”. Poniżej umieszczono schemat numeracji spinów Cu oraz wypisano związki na energię klastra w obu konfiguracjach odpowiednio $E(C_\alpha)$ oraz $E(C_\beta)$



Rys. 4.4.2: Klaster C w układzie obu konfiguracji orbitalnych typu „ α ” i typu „ β ”.

$$E(C_\alpha) = -h \cdot (s_1 + s_2 + s_3) - J_c \cdot (s_1 \cdot s_2 + s_2 \cdot s_3) - [J_p \cdot (s_1 - 2s_2 + s_3) + J_r \cdot (2s_1 + 2s_3)] \cdot 1$$

$$E(C_\beta) = -h \cdot (s_1 + s_2 + s_3) - J_c \cdot (s_1 \cdot s_2 + s_2 \cdot s_3) - [J_r \cdot (s_1 - 2s_2 + s_3) + J_p \cdot (2s_1 + 2s_3)] \cdot 1$$

W wyniku wygrzewania próbki w polu magnetycznym dla niektórych klastrów można zaobserwować preferencję wyboru określonej konfiguracji orbitali. W tabeli 4.4.2 zestawiono wyniki obliczeń prawdopodobieństwa wyboru konfiguracji dla poszczególnych klastrów dla pola wygrzewania $H_{an} = 1$ K i temperatury wygrzewania $T = 20$ K oraz odpowiadające tym warunkom wartości magnetyzacji w stanie podstawowym. Dla silniejszych pól wygrzewania preferencje wyboru określonej konfiguracji są jeszcze bardziej widoczne. Na przykład w polu $H_{an} = 100$ K prawdopodobieństwo wyboru konfiguracji „ α ” wynosi 1 w podsieci typu „-” w przypadku klastrów B, C, I, F.

Prawdopodobieństwo wyboru konfiguracji otrzymano analizując energie klastra dla wszystkich konfiguracji spinów w klastrze i dla wszystkich stanów orbitali z osobna dla podsieci matrycy Co w stanach „+” i „-”. Określone jest ono następującą zależnością

$$p(\alpha) = \frac{\sum_{\sigma} \exp[-\frac{1}{kT} E(\sigma, \alpha)]}{\sum_{\sigma, \mu} \exp[-\frac{1}{kT} E(\sigma, \mu)]} \quad (4.4.0.10)$$

gdzie:

- σ oznacza konfigurację spinową klastra X ,
- μ dwie możliwe konfiguracje orbitalne typu α i β
- T temperatura [K]
- k stała Boltzmanna

Najmniejszym analizowanym „klastrem” jest atom Cu umieszczony w ferromagnetycznej matrycy $Co-Co$ (rysunek 4.4.1 klaster A). Pojedynczy atom nie wnosi żadnego wkładu do anizotropii jednozwrotnej, ponieważ jego energia nie zależy od ustawienia orbitala. Orbital Cu czy to w orientacji równoległej, czy prostopadłej do osi x zawsze jest w dwu przypadkach prostopadły, a w dwu równoległy do osi każdego z wiązań $Co-Cu$ i jego energia w obu przypadkach jest taka sama.

Dla klastra dwuatomowego (rysunek 4.4.1 klaster B) bez pola magnetycznego przyjęcie każdej z konfiguracji orbitali jest równoprawdopodobne. Namagnesowanie klastra w stanie podstawowym jest zależne od wyboru podsieci i konfiguracji orbitali. Wygrzewanie w polu magnetycznym powoduje uprzywilejowanie takiej konfiguracji orbitali, że namagnesowanie klastra jest zgodne z kierunkiem przyłożonego pola niezależnie od wyboru podsieci („+” czy „-”).

Klaster trójatomowy typu C (rysunek 4.4.1) w stanie podstawowym bez pola magnetycznego wybiera tylko jeden stan orbitalny, jest to ta sama konfiguracja „ α ” dla obu podsieci typu „+” i „-”. Taki wybór jest spowodowany dominującym antyferromagnetycznym oddziaływaniem skrajnych atomów klastra Cu z atomami matrycy Co . W stanie podstawowym bez pola magnetycznego moment magnetyczny klastra będzie spolaryzowany przeciwnie do polaryzacji najbliższych sąsiadów matrycy Co . Zmiana konfiguracji orbitalnej na przeciwną może być wymuszona poprzez wygrzewanie w silnym polu magnetycznym.

Innym trójatomowym klastrem Cu jest klaster typu D (rysunek 4.4.1). Jest on symetryczny ze względu na oddziaływanie z antyferromagnetyczną matrycą. Zmiana konfiguracji orbitalnej nie powoduje zmiany jego energii, zarówno w polu wygrzewania jak i bez pola. Wybór każdej z konfiguracji orbitali jest równoprawdopodobny.

Analogiczne własności będą przejawiały czteroatomowe klastry typu E , G i H (z rysunku 4.4.1), natomiast klastry typu I składający się z czterech ustawionych szeregowo atomów Cu oraz klaster typu F wykazują właściwości analogiczne do dwuatomowego klastra B . W stanie podstawowym bez pola energia klastra nie zależy od wyboru orbitali Cu , natomiast wygrzewanie w polu magnetycznym powoduje preferencję określonej konfiguracji orbitali klastra.

	Klaster	H_{ann}	$p(\alpha) = 1 - p(\beta)$		$m_{gs}(\alpha)$		$m_{gs}(\beta)$	
podsieć			"+"	"_"	"+"	"_"	"+"	"_"
	A	-1	1/2	1/2	-1	-1	-1	-1
		0	1/2	1/2	+1	-1	+1	-1
		+1	1/2	1/2	+1	+1	+1	+1
	B	-1	0.7	0.3	-2			-2
		0	1/2	1/2	-2	+2	+2	-2
		+1	0.3	0.7		+2	+2	
	C	-1	1	0	-3			-3
		0	1	1	-3	+3		
		+1	0	1		+3	+3	
	D	-1	1/2	1/2	-3	-3	-3	-3
		0	1/2	1/2	+3	-3	+3	-3
		+1	1/2	1/2	+3	+3	+3	+3
	I,F	-1	0.84	0.16	-4			-4
		0	1/2	1/2	-4	+4	+4	-4
		+1	0.16	0.84		+4	+4	
	G	-1	1/2	1/2	-4	-4	-4	-4
		0	1/2	1/2	-4	+4	-4	+4
		+1	1/2	1/2	+4	+4	+4	+4
	E	-1	1/2	1/2	-4	-4	-4	-4
		0	1/2	1/2	± 4	± 4	± 4	± 4
		+1	1/2	1/2	+4	+4	+4	+4
	H	-1	1/2	1/2	-4	-4	-4	-4
		0	1/2	1/2	-2	+2	-2	+2
		+1	1/2	1/2	+4	+4	+4	+4

Tabela 4.4.2: Prawdopodobieństwa przyjmowania przez klastry określonej konfiguracji orbitali ($A, B, C \dots H$ zgodnie z rysunkiem 4.4.1) dla dwóch przeciwnie skierowanych pól wygrzewania ($H_{ann} \pm 1$) oraz dla przypadku bez pola zewnętrznego ($H_{ann} = 0$) wyliczone dla poszczególnych klastrów. Rozważono dwie wzajemnie odwrotne podsieci antyferromagnetycznej matrycy Co, oraz wyliczono magnetyzacje klastrów w stanie podstawowym dla wszystkich rozpatrywanych przypadków.

Prawdopodobieństwa przyjmowania przez klastry danej konfiguracji orbitali zestawiono w tabeli 4.4.2. Obliczenia wykonano dla dwóch przeciwnie skierowanych pól wygrzewania oraz dla przypadku bez pola zewnętrznego. Uwzględniono dwie wzajemnie odwrotne podsieci antyferromagnetycznej matrycy Co , oraz wyliczono magnetyzacje klastrow w stanie podstawowym dla wszystkich rozpatrywanych przypadków. Z tabeli 4.4.2 wynika że istnieją klastry, w których prawdopodobieństwo $p(\alpha)$ przyjęcia konfiguracji orbitali “ α ” podczas wygrzewania jest różne od $1/2$. Są to klastry B, C, I oraz F . W przypadku tych klastrow można wnioskować, że pole wygrzewania wymusza przyjęcie określonej konfiguracji orbitali przez klastery i jest on w stanie “pamiętać” proces wygrzewania. Pozostałe klastry są symetryczne ze względu na oddziaływanie z antyferromagnetyczną matrycą Co , konfiguracja orbitali klastra jest zatem przypadkowa ($p(\alpha)=1/2$) i nie wykazuje korelacji z polem wygrzewania. Najwyraźniej można to zobaczyć na przykładzie klastra E gdzie współczynniki określające stan spinów w klastrze przy całkach wymiany J_r i J_p są takie same. Zatem konfiguracja orbitali klastra nie może mieć wpływu na jego energię.

Dla każdego z klastrow Cu zestawionych na rysunku 4.4.1 wyliczano średnią termodynamiczną namagnesowania w funkcji pola zewnętrznego, biorąc pod uwagę możliwe konfiguracje spinów w klastrze. Obliczenia wykonywano przy założeniu, że stan magnetyczny antyferromagnetycznej matrycy Co jest stanem podstawowym. Oznacza to, że nie uwzględniano fluktuacji spinów Co w otoczeniu klastra. Założenie to jest słuszne gdy temperatura jest znacznie niższa od temperatury Neela, która wynosi około $T_N = 52$ K oraz energia Zeemana jest mała w porównaniu z energią oddziaływania antyferromagnetycznego $Co-Co$ (90 K). W obliczeniach rozważono jednak dwie wzajemnie odwrotne podsieci antyferromagnetyczne, dla dwóch wzajemnie przeciwnych orientacji spinów. Obliczenia

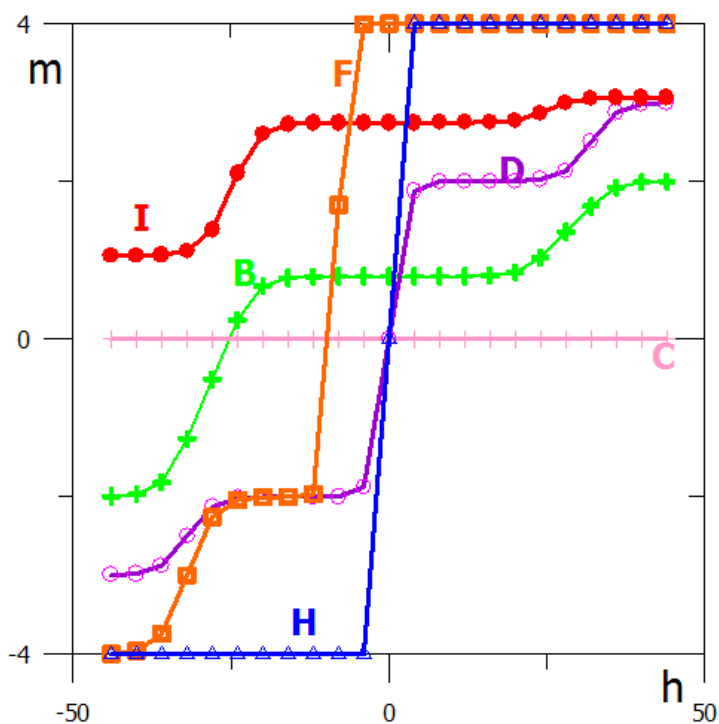
Pole wygrzewania H_{ann}	namagnesowanie klastra $\langle m(h=0) \rangle$							
	A	B	C	D	I, F	G	E	H
-1	0	-2	-3	+1,9	-4	-4	0	-2
0	0	0	0	+1,9	0	-4	0	-2
+1	0	+2	+3	+1,9	+4	-4	0	-2

Tabela 4.4.3: Zależność namagnesowania klastrow od zewnętrznego pola (nazewnictwo klastrow $A, B, C, D, \dots, H$ zgodne z konfiguracjami przedstawionymi na rysunku 4.4.1. Zależność dla próbki wygrzanej w temperaturze 20 K w polu 1 K

przeprowadzono w temp. 4.2 K oraz dla różnych wartości zewnętrznego pola h z zakresu od 0 K do 40 K.

Celem tej części obliczeń było uzyskanie zależności namagnesowania klastra od zewnętrznego pola. Zależność tę wyliczamy dla ustalonego rodzaju klastra i dla ustalonej konfiguracji orbitali (zgodnej z konfiguracją przedstawioną na rysunku 4.4.1. W obliczeniach zakładamy, że konfiguracja orbitali ustaliła się podczas wygrzewania próbki w temperaturze 20 K w polu 1 K. W tabeli 4.4.3 zestawiono średnie namagnesowanie klastrów wygrzewanych w powyższych warunkach wyliczone dla temperatury 4.2 K bez pola zewnętrznego.

Obliczenia metodą małych klastrów bazowały na założeniu, że stan magnetyczny antyferromagnetycznej matrycy Co-Co w której umieszczony jest klaster Cu jest stanem podstawowym. W celu weryfikacji wpływu fluktuacji spinów matrycy na namagnesowanie klastra wykonano obliczenia bazujące na dwuwymiarowym modelu Isinga. Wyliczone przebiegi namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola przedstawia rysunek 4.4.3. Podczas obliczeń założono dwuwymiarową



Rys. 4.4.3: Zależność namagnesowania wybranych klastrów w funkcji zewnętrznego pola dla ustalonego rodzaju klastra i dla ustalonej konfiguracji orbitali (nazewnictwo klastrów A,B,C,D... H zgodne z konfiguracjami przedstawionymi na rysunku 4.4.1. Klastry B, I oraz F wykazują niezerowe namagnesowanie dla zerowego pola zewnętrznego

siatkę atomów o rozmiarach 32×32 . Stan atomów sieci został opisany przez trzy dwuwymiarowe podsieci. Magnetyczną, określającą stan magnetyczny (spin góra, dół), atomową określającą rodzaj atomu (*Co*, *Cu*), oraz orbitalną określającą stan orbitali (prostopadły lub równoległy do osi x). Podsieci atomowa i orbitalna nie zmieniają się podczas symulacji. Podsieć magnetyczna zmienia się iteracyjnie. Spin każdego atomu determinowany jest przez oddziaływanie z czterema najbliższymi sąsiadami i z polem zewnętrznym. Oddziaływania te są wyliczane dla każdego atomu i wykorzystywane przez standardowy algorytm Monte Carlo do wylosowania stanu spinu w kolejnej iteracji.

Obliczenia przeprowadzono dla antyferromagnetycznej siatki złożonej z atomów *Co* w której centralnie umieszczano kolejno pojedyncze klastry miedzi *Cu* o rozmiarach i konfiguracjach orbitali zdefiniowanych na rysunku 4.4.1. Obliczenia nie obejmowały procesu wygrzewania w polu magnetycznym. Założono, że próbka jest już wygrzana i konfiguracja orbitali *Cu* jest ustalona. Wyliczano namagnesowanie klastra dla zadanej temperatury i zewnętrznego pola h . Dla niektórych klastrów (np. klastry *B*, *I* oraz *F* na rysunku 4.4.3

zaobserwowano niezerowe namagnesowanie klastra w polu $h=0$, zgodne z kierunkiem pola wygrzewania. Oznacza to, że ten kierunek wyznacza kierunek anizotropii jednozrotnej pamiętanej przez próbkę po wyłączeniu pola magnetycznego.

Rozdział 5

Podsumowanie i wnioski

5.1 Podsumowanie i wnioski

Szczegółowe wnioski poszczególnych wyspecjalizowanych punktów zostały podane w rozdziałach przedstawiających wyniki obliczeń. Tutaj omówimy tylko wnioski ogólne.

Magnetyzm układów nieuporządkowanych może być analizowany numerycznie w ujęciu jakościowym w przybliżeniu pola molekularnego. Wówczas rachunki są stosunkowo łatwe, ale otrzymane wyniki nie są wiarygodne w niskich temperaturach, dają zbyt duże wartości temperatury krytycznej i zupełnie ignorują korelacje spinowo-spinowe. Te ostatnie dają zatem zerowy przyczynek do magnetycznego ciepła właściwego wbrew faktom, a wykładnik krytyczny $\beta=1/2$ szybkości zmierzania magnetyzacji do zera w pobliżu punktu krytycznego jest zbyt duży w porównaniu z wartością około 0,37 dla litych próbek lub $\beta=1/8$ w modelu Isinga dla monowarstwy.

Symulacje Monte Carlo są pozbawione tych wad, ale są znacznie bardziej czasochłonne i wymagają dużych pamięci komputera. Zbieżność procedur w technice Monte Carlo jest bardzo wolna w pobliżu temperatury przejścia przy jednocześnie dużych fluktuacjach termicznych magnetyzacji w tym obszarze i dlatego wiele uwagi należy poświęcić zbieżności iteracji w pobliżu temperatury Curie.

Wnioskiem na przyszłość jest propozycja obliczeń numerycznych, zdecydowanie szybszych od technik Monte Carlo, bazujących na technice funkcji Greena z zastosowanym rozprzęgnięciu łańcucha tych funkcji w drugim rzędzie, a więc z uwzględnieniem korelacji spinowo-spinowych. Komentarze przedstawione w rozdziale 3.1 o obliczeniach D.Ihle [13] pokazują, że zarówno temperatura Curie jak i zależności magnetyzacji i korelacji spinowych są bardzo dobrze odtworzone w

tym przybliżeniu zarówno w trzech jak i dwóch wymiarach.

Z wyników *nowych*, lub zawartych w publikacjach stanowiących naturalne etapy tej pracy, należy wymienić:

- wykazano, że anizotropia energii oddziaływań prowadzi do anizotropii korelacji spinowo-spinowych, każda wykazuje maksimum w pobliżu temperatury przejścia i stanowi jeden z możliwych mechanizmów sprzężenia magnetostrykcyjnego,
- wyliczone profile magnetyzacji $m(z)$ w cienkich warstwach odpowiadają obserwowanej zmianie charakteru zależności $m(z)$ z wypukłego na wklęsły w zależności od temperatury pomiaru, oraz wykazują dużą czułość i zatem różnorodność szczegółowych przebiegów $m(z)$ od rozkładu i stanu zamocowania spinów na powierzchniach cienkiej warstwy,
- temperaturowa zależność magnetyzacji $m(T)$, i podobnie funkcja korelacji, są inne dla atomów na płaszczyznach bliższych powierzchni warstwy niż w środkowej płaszczyźnie dla której wyniki są bliskie materiałowi litemu, a zasięg tych zmian obejmuje 2-4 stałe sieciowe od powierzchni próbki,
- obliczono zależność korelacji spinowo-spinowych od odległości tych spinów i otrzymano między innymi oscylacyjny charakter tych zależności dla modelu szkła spinowego typu przypadkowych obsadzeń węzłów, oraz zakres tych korelacji na kilka do kilkunastu stałych sieciowych (dla standardowego modelu Isinga wynikający z symulacji zasięg korelacji obejmuje kilka stałych sieciowych i jest wykładniczo malejącą funkcją odległości spinów; wyniki otrzymane dla różnych temperatur potwierdzają, że zasięg korelacji jest nieograniczony w temperaturze Curie),
- dla układu amorficznego $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ poddanego wygrzewaniu w celu wytrącenia nanokrystalitów z amorficznej matrycy udokumentowano, na przykładzie konkretnych danych doświadczalnych zależności magnetyzacji od temperatury $M(T)$, że można (poprzez dopasowanie obliczeń do wyników doświadczalnych) przynajmniej jakościowo określić ilość tej fazy oraz sposób wzrostu fazy krystalicznej,

- wykazano możliwość występowania anizotropii jednozwrotnej małych klastrów miedzi Cu w stopie $\text{Rb}_2\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{F}_4$ wygrzewanym w polu magnetycznym, manifestującej się niezerową magnetyzacją bez pola magnetycznego.

Wydaje się, że szczegółowe cele pracy wymienione we wstępie:

1. obliczenia korelacji spinowo-spinowych w funkcji temperatury dla dwuwymiarowego modelu Isinga i dla szkła spinowego,
2. obliczenia zasięgu korelacji spinowo-spinowych,
3. obliczenia przyczynku do energii magnetyków w modelu Isinga z anizotropią oddziaływań wymiany,
4. badanie magnetyzacji i podatności w szklach spinowych,
5. badanie magnetyzacji w układach nanokrystalicznych,
6. badanie anizotropii jednozwrotowej stopu podstawieniowego.

zostały w zasadniczej części osiągnięte.

Bibliografia

- [1] K.Huang, *Mechanika statystyczna*, PWN Warszawa 1978.
- [2] F.Gautier, w *Magnetism of Metals and Alloys*, ed. M.Cyrot, North-Holland 1982.
- [3] T.Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer-Verlag, Berlin 1982
- [4] R.C.O'Handley, *J.Appl.Phys.* **62** (1987) R15.
- [5] J.Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge UP, Cambridge 1979.
- [6] J.M.Cowley, *Phys.Rev.* **77** (1950) 669.
- [7] L.Neel, *Adv.Phys.* **4**, 191.
- [8] A.Oleś, *Postępy Fizyki* **33**(1982) 303.
- [9] G.Herzer, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **33** (1995) 1741.
- [10] J. Piasecki, *Model Lenza-Isinga*, *Postępy Fizyki* **19**, (1968) 483.
- [11] C.N.Yang, *The Spontaneous Magnetization of a Two-Dimensional Ising Model*, *Phys.Rev.* **85**, (1952) 808.
- [12] M.E.Fisher, *J.Math.Phys.* **5** (1964) 944.
- [13] D.Ihle, B.Lorenz, *Phys.Stat.Sol. B*, **60** (1973) 319.
- [14] D.J.Breed, K.Gilijamse, A.R.Miedema, *Physica* **45** (1969) 205.
- [15] K.Malarz, M.S.Magdoń-Maksymowicz, A.Z.Maksymowicz, B.Kawecka-Magiera, K.Kułakowski *Int. J. Mod. Phys. C* **14** (2003) 689.
- [16] D.W.Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, Berlin 1990.

- [17] F.James, *Comp. Phys. Commun.* **60** (1990) 329.
- [18] H.E.Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- [19] D.Stauffer, *J.Phys. A* **24** (1991) 909.
- [20] A.Z.Maksymowicz, Z.Trybulec, B.Kawecka-Magiera and M.S.Magdoń, *Ising model calculations of magnetization profile in thin magnetic film*, *Proc. of High Performance Computing on Hewlett-Packard Systems Conference*, Kraków (1997) 219.
- [21] B.Kawecka-Magiera, A.Maksymowicz, K.Kułakowski, A.Lenda, *Computer Simulation of Spin-Spin Correlations in Anisotropic 2D Ising Model*, *Proc. of International Conference on Physics Computing*, Kraków, 1996.
- [22] E.R.Callen, H.B.Callen, *Phys. Rev. A* **455** (1965) 139.
- [23] W.Selke, L.N.Shchur, A.L.Talapov, Monte Carlo simulation of dilute Ising models. in: D.Stauffer (Ed.) *Annual Reviews of Computational Physics* vol. **I** World Scientific (1994) 17.
- [24] B.Kawecka-Magiera, A.Z.Maksymowicz, K.Kułakowski and A.Lenda, *Exchange magnetostriction in disordered 2d Ising ferromagnets*, *Acta Physica Polonica A* **91**, (1997) 297.
- [25] R.C.O'Handley, *Phys.Rev.B* **18** (1978) 930.
- [26] J.Gonzalez, E du Tremolet de Lacheisserie, *J.Magn.Magn.Mater* **78** (1989) 237.
- [27] D.Wingert D.Stauffer, *Physica A***219** (1995) 135.
- [28] K.Binder, A.P.Young, *Rev.Mod.Phys.* **58** (1986) 801.
- [29] K.H.Fischer, J.A. Hertz, *Spin Glasses*, Cambridge UP, Cambridge 1991.
- [30] S.F.Edwards, P.W.Anderson, *J.Phys. F* **5** (1975) 965.
- [31] G.Toulouse, *Commun.Phys.* **2** (1977) 115.
- [32] A.Aharony, K.Binder, *J.Phys. C* **13** (1980) 4091.
- [33] B.Kawecka-Magiera, A.Z.Maksymowicz, M.Kowal and K.Kułakowski, *Spin-spin correlations in site disordered $\pm J$ 2D Ising spin glasses*, *Int.J.Mod.Phys.C* **9** (1998) 685.

- [34] C.Dekker, A.F.M.Arts, H.W.de Wijn, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 8985.
- [35] P.Monod, J.J. Prejean, B.Tissier, *J.Appl. Phys.* **50** (1979) 7324.
- [36] I.Morgenstern and K.Binder, *Phys. Rev. B* **22**, (1995) 288.
- [37] R.J.Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics* (Academic Press London, 1982) 342.
- [38] T.Shirakura and F.Matsubara, *J.Phys.*, Soc. Japan **64**, (1995) 2338.
- [39] T.Shirakura and F.Matsubara, *J.Phys.*, Soc. Japan **65**, (1996) 3138.
- [40] N.Lemke and I.A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 4616.
- [41] N.Murillo, J.Gonzalez, J.M.Blanco. M.Vazquez, *J.Appl.Phys.* **74** (1993) 3323.
- [42] B.Kawecka-Magiera, M.Magdoń, A.Z.Maksymowicz, T.Sitkowski, J.Gonzalez, G.R.Aranda and K.Kuřakowski, *J.Magn.Magn.Mater* **203** (1999) 91.
- [43] D.I.Khomskii, K.I.Kugel, *Sol. St. Commun.* **13** (1973) 763.
- [44] F.James, *Comp. Phys. Commun.* **60** (1990) 329.
- [45] H.E.Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- [46] B.Kawecka-Magiera, K.Kuřakowski A.Z.Maksymowicz, *Field-cooling induced unidirectional anisotropy in the two-dimensional Ising antiferromagnet $Rb_2Cu_{1-x}Co_xF_4$* , *J.Magn.Magn.Mater* **221** (2000) 391.