

JOLANTA ŚLIWA

Określenie możliwych konfiguracji spinowych^x w sieci spinelowej NiFeAlO₄

WSTĘP

Celem pracy jest zaprezentowanie jednej z wielu metod badania konfiguracji spinowych. Metoda ta wykorzystuje przybliżenie pola molekularnego w zastosowaniu do anizotropowego spinelu o dość prostym składzie NiFeAlO₄. Szersze opracowanie teorii pola molekularnego znaleźć można w pracach [1], [2], [8], [15]. W szczególności Adamowicz [9] podejmuje gruntowną analizę metod wyznaczania konfiguracji spinowych /tzw. metod mikroskopowych/ opartych o teorię pola molekularnego oraz model Heisenberga elektronów zlokalizowanych, w których jednak nie uwzględnia oddziaływań anizotropowych. Te oddziaływania znajdują się w centrum uwagi Dimocka [10], który tzw. metodami fonomenologicznymi wyznacza konfiguracje spinowe w oparciu o teorię reprezentacji grup przestrzennych.

Autor pracy [1] sugeruje model użyteczny do obliczeń i uwzględniający anizotropię występującą w ferrytach, zakładając, że dany jon magnetyczny znajduje się w polu efektywnym, które jest sumą pola molekularnego, pola anizotro-

^{x/} Termin "epin" zastępuje tu, oraz w dalszym tekście pracy nieco przydługi inny termin - "moment magnetyczny atomu w kryształach".

pii i pola zewnętrznego. W nieco inny sposób uwzględnia anizotropię autor pracy [11]. W oparciu o jego projekt przeprowadzona jest analiza możliwych konfiguracji spinowych w badanym w niniejszej pracy spinelu.

RÓWNANIA POLA MOLEKULARNEGO

W przybliżeniu pola molekularnego wpływ otoczenia na spin \hat{S}_R traktuje się jako działanie lokalnego, średniego pola

$$\hat{H}_R = \sum_{R'} I_{RR'} \hat{S}_{R'} \quad (1)$$

pochodzącego od najbliższych sąsiadów magnetycznych /zajmujących pozycje R' w sieci spinelowej/ na dany jon magnetyczny znajdujący się w węźle R .

$I_{RR'}$ - parametry oddziaływań, tzw. całki wymiany. Zakłada się tu półklasyczny model Heisenberga oraz całkowite wygaśnienie orbitalnego momentu pędu elektronów przez pole elektrostatyczne kryształu. Elementarne momenty magnetyczne związane są wtedy wyłącznie ze spinami elektronów. Hamiltonian dla tego modelu ma postać:

$$H = - \sum_{RR'} I_{RR'} \hat{S}_R \hat{S}_{R'} \quad (2)$$

gdzie \hat{S}_R i $\hat{S}_{R'}$ - operatory odpowiadające wypadkowym wektorom spinowym elektronów w atomach zajmujących odpowiednio położenia R i R' w sieci magnetycznej /w jednostkach \hbar /.

Pomimo znacznego uproszczenia jakie daje model Heisenberga nie można dokładnie wyznaczyć widma energii układu spinów opisywanego powyższym hamiltonianem.

Znalezienie najlepszego przybliżenia dla energii stanu podstawowego sprowadza się do wyznaczenia minimum wyrażenia

$$H = - \sum_{R, R'} I_{RR'} \vec{S}_R \vec{S}_{R'} \quad (3)$$

względem kierunków wektorów \vec{S}_R przy założeniu, że wektory te podlegają ograniczeniu

$$\vec{S}_R \cdot \vec{S}_R = S_R^2 \quad (4)$$

gdzie S_R zależy tylko od rodzaju jonu w punkcie R. Ograniczenie to pokazuje, że spin w węźle może się zmieniać tylko co do kierunku.

Układ równań, z którego wyznacza się konfigurację spinową stanu podstawowego otrzymuje się stosując metodę nieoznaczonych czynników Lagrange'a.

Po utworzeniu funkcji Lagrange'a:

$$\phi = H + \sum_R \lambda_R (S_R^2 - S_R^2) \quad (5)$$

i przyrównaniu pochodnych $\frac{\partial \phi}{\partial S_R}$ do zera, otrzymuje się:

$$\lambda_R \vec{S}_R = \sum_{R'} I_{RR'} \vec{S}_{R'} \quad (I)$$

gdzie $\alpha = x, y, z$. Sumowanie przebiega po wszystkich najbliższych sąsiadach R' jonów zajmujących położenia R w sieci magnetycznej. Są to równania pola molekularnego (PM) dla $T = 0^\circ \text{K}$. Rozwiązanie tego układu równań prowadzi do uzyskania wszystkich możliwych konfiguracji spinowych, które odpowiadają minimum energii przy warunku (4).

Porównanie H dla tych możliwych konfiguracji pozwala wyznaczyć konfigurację stanu podstawowego. Dla temperatur $T > 0$ przez konfigurację spinową rozumie się przyporządkowanie węzłom R sieci magnetycznej średnich wektorów spinowych \hat{G}_R .

Przyporządkowanie to nie jest dowolne, gdyż stabilnej konfiguracji spinowej powinna odpowiadać minimalna wartość energii swobodnej. Stosując przybliżenie pola molekularnego (9) uzyskuje się następujące wyrażenie na energię swobodną:

$$E_S = KT \sum_R \int_0^{\hat{G}_R/S_R} B^{-1}(x) dx - \sum_{R, R'} I_{RR'} \hat{G}_R \hat{G}_{R'} \quad (6)$$

gdzie: k - stała Boltzmana, $B(x)$ - funkcja Brillouina. Warunkiem koniecznym, aby $\frac{\partial E_s(\alpha)}{\partial \sigma_R} = 0$

$$\text{jest } \sigma_R = S_R B(t_R) \quad (7)$$

$$\text{gdzie } t_R = 2 S_R \frac{H_R}{kT} \quad (8)$$

σ_R - długość wektora $\hat{\sigma}_R$

H_R - długość wektora $\hat{H}_R = \sum_{R'} I_{RR'} \hat{\sigma}_{R'}$, określającego pole molekularne działające na spin \hat{S}_R .

Jeżeli $\hat{\sigma}_R \parallel \hat{H}_R$ zatem $\hat{H}_R = \lambda \hat{\sigma}_R$ /gdzie λ - czynnik skalarny/ i ostatecznie:

$$\sum_{R'} I_{RR'} \hat{\sigma}_{R'} = \lambda \hat{\sigma}_R \quad (II)$$

Otrzymany układ równań stanowi konieczny warunek równowagi wzbudzonych termicznie spinów \hat{S}_R półklasycznego modelu Heisenberga. Nazywa się je równaniami pola molekularnego /PM/ dla $0 < T < T_N$. Dotychczas tylko w niewielu przypadkach udało się znaleźć rozwiązanie powyższego układu równań. Równania te mają niezerowe rozwiązania tylko dla temperatury T niższej od temperatury Neela T_N . W ogólnym przypadku, gdy temperatura maleje od T_N do zera bezwzględnej średnie spiny $\hat{\sigma}_R$ zmieniają kierunek, a ich długości wzrastają zgodnie z (7).

W temperaturze 0 K układ równań (II) przechodzi w układ równań (I).

Równania PM w pobliżu T_N mają postać:

$$\sum_{R'} I_{RR'} \hat{\sigma}_{R'} = \lambda^N \hat{\sigma}_R \quad (III)$$

$$\text{gdzie: } \lambda^N = 3 kT_N / 2 S_R (S_R + 1) \quad (9)$$

Dla $T > T_N$ znikają średnie spiny $\hat{\sigma}_R$ dla wszystkich konfiguracji i otrzymuje się stan paramagnetyczny.

Metody rozwiązywania równań (II) i ich szczególnych przypadków (I) i (III) stanowią zasadniczy problem wyznaczania konfiguracji spinowych.

Przedstawiona powyżej teoria pola molekularnego nie uwzględnia oddziaływań anizotropowych jednojonowych występujących w rzeczywistych kryształach.

POLE MOLEKULARNE A ANIZOTROPIA

Anizotropię ferrytu o strukturze spinelu uwzględnić można drogą wprowadzenia do hamiltonianu tensora oddziaływania wymiennego odpowiadającego symetrii danego układu (11). Sieć spinelu dzieli się wtedy na dwa typy podsieci - tetraedryczną A i oktaedryczną B, magnetycznie nierównoważne, wzajemnie się przenikające. Jedna z tych podsieci wytwarza magnetyczne pole molekularne, w którym odpowiednio ustawiają się spiny podsieci drugiej. Głównymi wzajemnymi oddziaływaniami wymiany są oddziaływania A-B /między-podsieciowe/.

Hamiltonian układu ma postać ogólną:

$$H = -\mu_B \hat{H}_m [G] \hat{S} \quad (10)$$

gdzie: \hat{H}_m - pole molekularne

\hat{S} - spin jednego z jonów jednej podsieci, na który działa pole molekularne drugiej podsieci

μ_B - magneton Bohra

[G] - tensor anizotropowego oddziaływania wymiennego między podsieciami.

Jeżeli dodatkowo działa pole zewnętrzne \hat{H}_0 to hamiltonian przyjmie postać:

$$H = -\mu_B \hat{H}_m [G] \hat{S} - \mu_B \hat{H}_0 [g] \hat{S} \quad (11)$$

gdzie $[g]$ - tensor lokalnego, anizotropowego oddziaływania wymiennego w jednej z podsieci.

Osie odpowiedniego tensora anizotropowego lokalnego oddziaływania wymiennego pokrywają się z osiami tensora $[G]$.

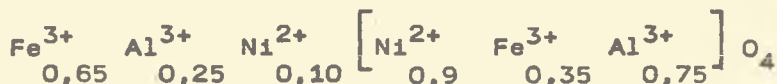
Zgodnie z tym, co powiedziano wyżej, metoda nieoznaczonych czynników Lagrange'a daje wyrażenie na minimum energii jednego jonu badanej podsieci w polu molekularnym \hat{H}_m .

$$E_{\min} = -\mu_B s \sqrt{\sum_j \left[\sum_i G_{ij} H_m^i + g_{ij} H_o^i \right]^2} \quad (12)$$

W zależności od symetrii układu, różną postać będzie miała minimalna energia jonów go tworzących. Sprawa się jeszcze komplikuje, jeżeli założyć, że pozycje w badanej podsieci okupują różne jony magnetyczne, które z punktu widzenia anizotropii nie są równoważne. Zazwyczaj różne są ich otoczenia w sieci spinelowej (14), (16).

INFORMACJE O STRUKTURZE MAGNETYCZNEJ

Rozkład jonów w sieci spinelowej w przypadku trójskładnikowych ferrytów mieszanych jest statystyczny, tzn. nie można z danym węzłem sieci związać określonego jonu, można natomiast oszacować, w jakiej ilości okupują odpowiednie podsieci dane jony (4), (5), (7). W badanym spinelu^{xx} $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ jony magnetyczne Ni^{2+} i Fe^{3+} zajmują pozycje zarówno tetraedryczne jak i oktaedryczne. I tak dla $x = 1$ mamy:



^{xx} Pierwsze makroskopowe magnetyczne badania tego spinelu przeprowadził E.W. Gorter (6).

W nawiasie kwadratowym znajdują się jony zajmujące pozycje B. Jak łatwo zauważyć 75% pozycji A zajmują jony magnetyczne $/\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}/$, co stanowi 6 węzłów w komórce elementarnej. Natomiast w podsieci B 45% pozycji zajmują jony Ni^{2+} , 17,5% pozycji jony Fe^{3+} i aż 37,5% pozycji jony Al^{3+} . W sumie z 16 możliwych pozycji w podsieci B 10 jest zajętych przez jony magnetyczne. Każda jednak z pozycji / 8 w podsieci A i 16 w podsieci B/ jest jednakowo prawdopodobna przy obsadzaniu jonami magnetycznymi. Według pracy Nizioła [3] momenty magnetyczne poszczególnych jonów wynoszą odpowiednio:

Tabela I

| Moment magnetyczny T ¹ /K/ | Podsieć | $\mu [\mu_B]$ /dla $x = 1/$ | |
|---------------------------------------|---------|-----------------------------|---------------|
| Fe^{3+} | 80 | A | $4,5 \pm 0,3$ |
| | 80 | B | $4,7 \pm 0,3$ |
| | 293 | A | $3,8 \pm 0,3$ |
| | 293 | B | $3,4 \pm 0,3$ |
| Ni^{2+} | 80 | A | $3,8 \pm 0,5$ |
| | 80 | B | $2,2 \pm 0,3$ |
| | 293 | A | $2,8 \pm 0,5$ |
| | 293 | B | $1,4 \pm 0,3$ |

Do obliczeń przyjęto założenie, że w danym węźle określonej podsieci znajduje się jon magnetyczny o "średnim" momencie magnetycznym. Aby sprawdzić, w której podsieci możliwe jest niekolinearne uporządkowanie spinów, przeprowadzono rozważania dla dwóch przypadków.

W pierwszym przyjęto założenie, że źródłem pola molekularnego H_B reprezentującego oddziaływania B-B są jony magnetyczne podsieci oktaedrycznej, która jest uporządkowana ferromagnetycznie, w drugim zaś przypadku ferromagnetyczne uporządkowanie spinów przypisano podsieci A i ta też

podsić ma wytwarzać pole molekularne H_A , pochodzące od oddziaływań A-A. Jony każdej z badanych podsićci są nošnikami momentów magnetycznych:

$$M^i = \mu_B S \frac{\sum_j g_{ij} (\sum_l G_{lj} H_m^l)}{\sqrt{\sum_j (\sum_l G_{lj} H_m^l)^2}} \quad (13)$$

gdzie $i, j=1, 2, 3$ /przy M^i i H_m - odpowiednio składowe x, y, z /, których konfiguracja będe poddana analizie.

Podaną w dalszej części pracy postać tensora anizotropii lokalnej przypisuje się połozeniu $1/8, 1/8, 1/8$ jonu M_1 w podsićci A /przy badaniu konfiguracji spinowej podsićci tetraedrycznej/, oraz połozeniu $1/4, 1/2, 1/4$, w którym znajduje się jon magnetyczny o momencie magnetycznym M_3 /przy analizie konfiguracji spinowej podsićci oktaedrycznej/. Odpowiednie dla innych położeń jonów postacię tensora anizotropii lokalnej otrzymuje się działając na wspomniany tensor charakterystyczny dla danej symetrii (12) układu określonymi przez grupę przestrzenną macierzami przekształceń,

USTALENIE GRUPY PRZESTRZENNEJ SPINELU $NiFeAlO_4$

Dla powyższego spinelu /ferrytu/ przeprowadzono badania metod dyfrakcji promieni X w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze 673K /powyżej temperatury Néela/. Wygaszenia systematyczne są zgodne z wygaszeniami charakterystycznymi dla grupy przestrzennej $Fd3m$, co potwierdza wcześniejsze wyniki (3). Wyniki wskaźnikowania tego spinelu przedstawia tabela II.

Wskaźnikowanie przeprowadzono w układzie regularnym. Wyliczony parametr sieciowy a /wg metody najmniejszych kwadratów (13) wynosi $a=8,209 \text{ \AA}$ dla temperatury 293 K oraz $a=8,234 \text{ \AA}$ dla temperatury 673 K. Dokładność metody wynosi $0,01 \text{ \AA}$. Dla porównania przytoczono w powyższej tabeli wartości $1/d^2$ wyliczone przez podstawienie tych wartości para-

Tabela II

| hkl | T=293 K | | T=673 K | |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | $1/d_{obs}^2$ | $1/d_{obl}^2$ | $1/d_{obs}^2$ | $1/d_{obl}^2$ |
| .111 | 0,0440 | 0,0445 | 0,0443 | 0,0442 |
| 220 | 0,1185 | 0,1187 | 0,1178 | 0,1179 |
| 311 | 0,1627 | 0,1632 | 0,1618 | 0,1474 |
| 400 | 0,2375 | 0,2375 | 0,2361 | 0,2359 |
| 422 | 0,3569 | 0,3562 | 0,3544 | 0,3539 |
| 511 333 | 0,4016 | 0,4007 | 0,3970 | 0,3981 |
| 440 | 0,4763 | 0,4749 | 0,4725 | 0,4719 |
| 533 | 0,6400 | 0,6382 | | |
| 444 | 0,7145 | 0,7124 | | |
| 642 | 0,8264 | 0,8311 | | |

metru i porównano je z wielkościami obserwowanymi. Refleks o $d=5,1 \text{ \AA}$ pojawiający się w temperaturze 673 K nie daje się wyznaczyć w układzie regularnym przyjętym dla fazy w temperaturze pokojowej. Refleks ten pochodzi od obudowy pieca, w którym umieszczona była próbka podczas pomiarów.

Analiza wyników wykazuje, że przy przejściu od uporządkowania ferromagnetycznego do paramagnetycznego nie następuje zmiana struktury /dystorsja/. Znajomość grupy przestrzennej tego spinelu daje położenie jonów w sieci krystalicznej. I tak - podsieć tetraedryczną tworzą jony zajmujące położenia:

$1/8, 1/8, 1/8, 7/8, 7/8, 7/8, 5/8, 1/8, 5/8, 3/8, 7/8, 3/8,$
 $1/8, 5/8, 5/8, 7/8, 3/8, 3/8, 5/8, 5/8, 1/8, 3/8, 3/8, 7/8,$

w którym w kolejności od M_1^A do M_8^A przyporządkowuje się momenty magnetyczne. Cztery z szesnastu położzeń jonów w podsieci B opisane są parametrami:

$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/4, 1/4, 1/4, 1/2, 1/4 1/4, 1/2,$

którym również przyporządkowuje się momenty magnetyczne od M_1^B do M_4^B . Pozostałe pozycje można uzyskać przez dodanie do powyższych położeń translacji:

0,1/2,1/2 - uzyskując odpowiednio $M_5^B, M_6^B, M_7^B, M_8^B$

1/2,0,1/2 - uzyskując odpowiednio $M_9^B, M_{10}^B, M_{11}^B, M_{12}^B$

1/2,1/2,0 - uzyskując odpowiednio $M_{13}^B, M_{14}^B, M_{15}^B, M_{16}^B$.

Jony podsieci A mają symetrię lokalną $\bar{4}3m$, jony podsieci B symetrię lokalną $\bar{3}m$.

BADANIE KONFIGURACJI SPINOWEJ PODSIECI A

W tym przypadku należy przyjąć, że źródłem pola molekularnego są jony magnetyczne podsieci B. Ponieważ lokalna symetria jonów podsieci A jest $\bar{4}3m$, tensory anizotropii lokalnej w tej podsieci oraz anizotropowej wymiany międzypodsieciowej mogą przyjąć wyłącznie postać:

$$[g] = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11} \end{bmatrix} \quad [G] = \begin{bmatrix} G_{11} & 0 & 0 \\ 0 & G_{11} & 0 \\ 0 & 0 & G_{11} \end{bmatrix}$$

Pole molekularne wytwarzane przez podsieć B można zapisać:

$$H_B = \sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2} \neq 0$$

Energia minimalna wszystkich jonów podsieci A w tym polu molekularnym wynosi:

$$E_{\min} = -8\mu_B S G_{11} H_B,$$

a więc jest niezależna od orientacji spinów zajmujących węzły podsieci B.

Odpowiednie składowe momentów magnetycznych węzłów A mają postać:

| Składowe | $M_1^A = M_2^A = M_3^A = M_4^A = M_5^A = M_6^A = M_7^A = M_8^A$ |
|----------|---|
| M_x | $\frac{g_{11} H_x}{H_B} \mu_B S$ |
| M_y | $\frac{g_{11} H_y}{H_B} \mu_B S$ |
| M_z | $\frac{g_{11} H_z}{H_B} \mu_B S$ |

gdy $H_x \neq H_y \neq H_z \neq 0$, $H_B \neq 0$

Struktura jest jak widać kolinearna, a więc taka jaka występuje, gdy oddziaływanie wymiany jest izotropowe. Kierunek spinu całkowitego podsieci A jest zależny od kierunku uporządkowania podsieci B.

BADANIE KONFIGURACJI SPINOWEJ PODSIECI B

Do rozważań zakłada się, że pole molekularne jest wytwarzane przez podsić teraedryczną.

1. Przewidywana struktura magnetyczna, gdy oba tensory [G] i [g] mają symetrię układu regularnego

$$[G] = \begin{bmatrix} G_{11} & 0 & 0 \\ 0 & G_{11} & 0 \\ 0 & 0 & G_{11} \end{bmatrix} \quad [g] = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11} \end{bmatrix}$$

Pole molekularne wytwarzane przez podsić A ma postać:

$$H_A = \sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2} \neq 0$$

gdzie H_x, H_y, H_z - składowe tego pola skierowane odpowiednio wzdłuż osi $[100]$, $[010]$, $[001]$.

Energia minimalna wszystkich jonów podsieci B w tym polu wynosi:

$$E_{\min} = - 16 \mu_B S G_{11} H_A$$

jest więc niezależna od orientacji momentów węzłów A. Odpowiednie składowe momentów magnetycznych podsieci B mają postać:

Tabela IV

| | |
|------------------|--|
| Składowe momenty | $\vec{M}_1 \xrightarrow{B} \vec{M}_2 \xrightarrow{B} \vec{M}_3 \xrightarrow{B} \vec{M}_4 \xrightarrow{B} \vec{M}_5 \xrightarrow{B} \vec{M}_6 \xrightarrow{B} \vec{M}_7 \xrightarrow{B} \vec{M}_8 \xrightarrow{B} \vec{M}_9 \xrightarrow{B} \vec{M}_{10} \xrightarrow{B} \vec{M}_{11} \xrightarrow{B} \vec{M}_{12} \xrightarrow{B} \vec{M}_{13} \xrightarrow{B} \vec{M}_{14} \xrightarrow{B} \vec{M}_{15} \xrightarrow{B} \vec{M}_{16}$ |
| M_x | $\frac{g_{11} H_x}{H_A} \mu_B S$ |
| M_y | $\frac{g_{11} H_y}{H_A} \mu_B S$ |
| M_z | $\frac{g_{11} H_z}{H_A} \mu_B S$ |

gdy $H_x \neq H_y \neq H_z \neq 0$.

Struktura jest jak widać kolinearna, a więc taka jak w przypadku, gdy oba tensory wymiany są izotropowe.

2. Przewidywana struktura magnetyczna, gdy tensor anizotropii wymiany lokalnej [g] ma symetrię obniżoną

Ponieważ pozycje B mają symetrię lokalną $\bar{3}_m$ można przyjąć, że tensor anizotropii wymiany lokalnej ma postać:

$$[g] = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{bmatrix}$$

Tensor G zachowuje swą postać:

$$[G] = \begin{bmatrix} G_{11} & 0 & 0 \\ 0 & G_{11} & 0 \\ 0 & 0 & G_{11} \end{bmatrix}$$

charakterystyczną dla symetrii kubicznej. W przypadku ogólnym zakładając dowolną orientację H_A , gdy tylko $H_x \neq H_y \neq H_z \neq 0$ zależności między składowymi momentów ilustruje tabela V:

Tabela V

| | | | |
|------------------|---|---|----------------------------------|
| Składowe momenty | $\vec{M}_1^B = \vec{M}_3^B = \vec{M}_6^B = \vec{M}_9^B =$ $\vec{M}_{12}^B = \vec{M}_{15}^B = \vec{M}_{18}^B = \vec{M}_{21}^B =$ $\vec{M}_2^B = \vec{M}_7^B = \vec{M}_{10}^B = \vec{M}_{13}^B$ | $\vec{M}_4^B = \vec{M}_5^B = \vec{M}_{12}^B = \vec{M}_{15}^B$ | |
| M_x | $\frac{g_{11} H_x}{H_A} \mu_B S$ | $\frac{g_{33} H_x}{H_A} \mu_B S$ | $\frac{g_{11} H_x}{H_A} \mu_B S$ |
| M_y | $\frac{g_{11} H_y}{H_A} \mu_B S$ | $\frac{g_{11} H_y}{H_A} \mu_B S$ | $\frac{g_{33} H_y}{H_A} \mu_B S$ |
| M_z | $\frac{g_{33} H_z}{H_A} \mu_B S$ | $\frac{g_{11} H_z}{H_A} \mu_B S$ | $\frac{g_{11} H_z}{H_A} \mu_B S$ |

Konfigurację momentów magnetycznych przedstawiono na rys.2. Widać, że konfiguracja spinów jest trójkątna.

W tych warunkach energia podsieci B ma postać:

$$E = 16 \mu_B S G_{11} H_A = -16 \mu_B S G_{11} \sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2}$$

3. Możliwa struktura magnetyczna, gdy oba tensory anizotropii G i g mają symetrię obniżoną

$$[G] = \begin{bmatrix} G_{11} & 0 & 0 \\ 0 & G_{11} & 0 \\ 0 & 0 & G_{33} \end{bmatrix} \quad [g] = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{bmatrix}$$

Obliczenia wskazują, że zależności między składowymi momentów magnetycznych są takie same, jak w przypadku, gdy tylko tensor anizotropowej wymiany lokalnej miał symetrię obniżoną. Zestawia je tabela VI.

Odpowiednią strukturę ilustrują zatem rysunki 2 i 3. Energia tej struktury będzie miała postać również bardziej skomplikowaną.

W ogólnym przypadku, gdy $H_x \neq H_y \neq H_z = 0$, czyli $H_A \neq 0$, ale o kierunku dowolnym:

Tabela VI

| | | | |
|-------------------|--|---|---|
| Składowe momentów | $\vec{B} = \vec{M}_1 = \vec{M}_3 = \vec{M}_6 = \vec{M}_8 =$ $\vec{B} = \vec{M}_9 = \vec{M}_{11} = \vec{M}_{14} = \vec{M}_{16}$ | $\vec{B} = \vec{M}_2 = \vec{M}_7 = \vec{M}_{10} = \vec{M}_{13}$ | $\vec{B} = \vec{M}_4 = \vec{M}_5 = \vec{M}_{12} = \vec{M}_{15}$ |
| M_x | $\frac{9_{11} G_{11} H_x \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{33}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{33} G_{33} H_x \mu_B S}{\sqrt{G_{33}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{11} H_x \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{33}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ |
| M_y | $\frac{9_{11} G_{11} H_y \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{33}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{11} H_y \mu_B S}{\sqrt{G_{33}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{33} G_{33} H_y \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{33}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ |
| M_z | $\frac{9_{33} G_{33} H_z \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{33}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{11} H_z \mu_B S}{\sqrt{G_{33}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{11} H_z \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{33}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ |

$$E_1 = E_3 = E_6 = E_8 = E_9 = E_{11} = E_{14} = E_{16}$$

$$E_2 = E_7 = E_{10} = E_{13}$$

$$E_4 = E_5 = E_{12} = E_{15}$$

$$E_1 = -\mu_B S \sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{33}^2 H_z^2}$$

$$E_2 = -\mu_B S \sqrt{G_{33}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}$$

$$E_4 = -\mu_B S \sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{33}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}$$

Całkowita energia podsieci B jest sumą energii jonów ją tworzących. Aby znaleźć minimum tej energii ze względu na kierunek pola molekularnego H_A należy wyrazić $H_z = f/H_x, H_y/$ oraz pochodne $\frac{\partial E}{\partial H_x}$, $\frac{\partial E}{\partial H_y}$ przyrównać do zera.

Oczywistymi rozwiązaniami otrzymanego układu równań są:

$$a) H_x = H_y = 0$$

$$H_z = H_A$$

$$b) H_z = 0$$

$$H_x = H_y = \frac{H_A}{\sqrt{2}}$$

$$E_{\min} = -\mu_B S (G_{11} + G_{33}) H_A \quad E_{\min} = -\mu_B S \left[G_{11} + \sqrt{\frac{G_{11}^2 + G_{33}^2}{2}} \right] H_A$$

4. Przewidywana struktura magnetyczna, gdy tylko tensor anizotropii wymiany międzypodsieciowej ma symetrię obniżoną $\bar{3}m$

Przy założeniu tej symetrii tensor ten ma postać:

$$[G] = \begin{bmatrix} G_{11} & 0 & 0 \\ 0 & G_{11} & 0 \\ 0 & 0 & G_{33} \end{bmatrix}$$

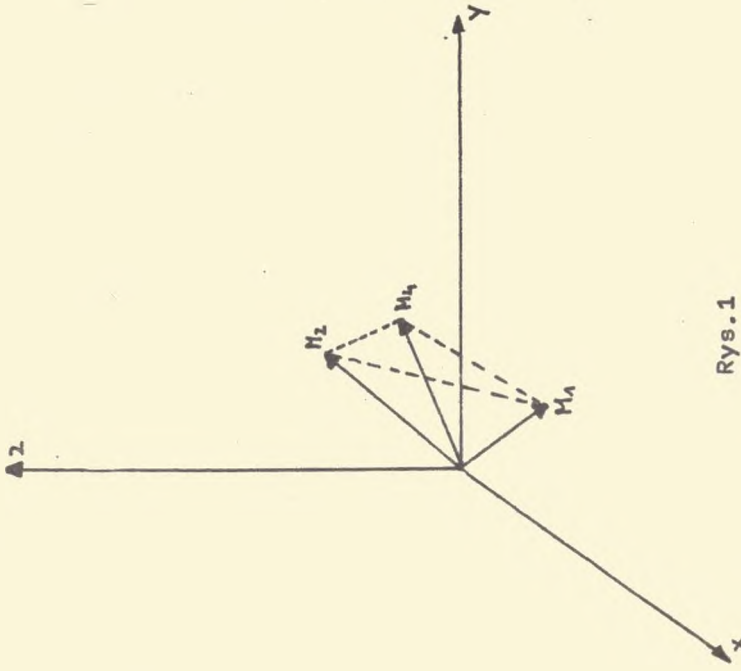
Tensor anizotropii lokalnej zachowuje swą postać charakterystyczną dla symetrii kubicznej:

$$[g] = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11} \end{bmatrix}$$

Energia dla tej struktury jest identyczna jak w przypadku trzecim i przy tych samych warunkach osiąga minimum. Składowe momentów magnetycznych w przypadku ogólnym, gdy $H_x \neq H_y \neq H_z \neq 0$ zestawia tabela VII.

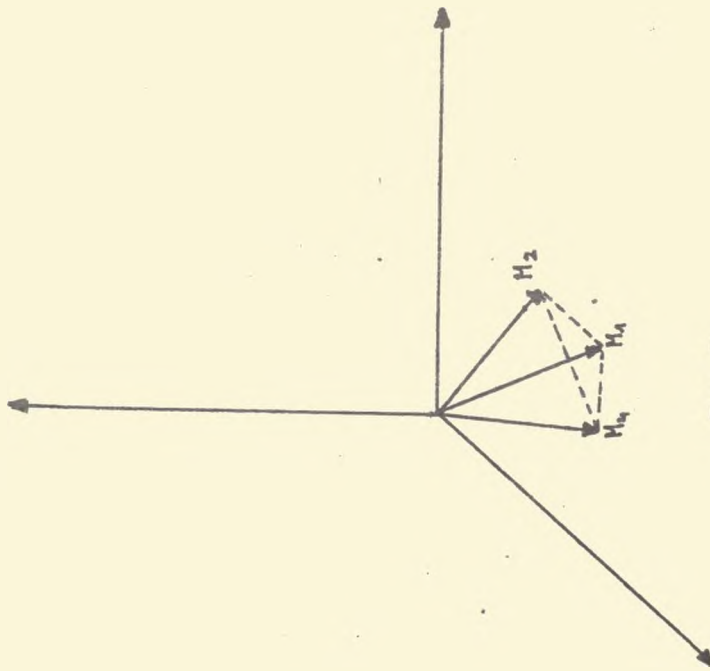
Tabela VII

| Składowe momentów | $\vec{M}_1 = \vec{M}_3 = \vec{M}_6 = \vec{M}_8$ $\vec{M}_9 = \vec{M}_{11} = \vec{M}_{14} = \vec{M}_{16}$ | $\vec{M}_2 = \vec{M}_7 = \vec{M}_{10} = \vec{M}_{13}$ | $\vec{M}_4 = \vec{M}_5 = \vec{M}_{12} = \vec{M}_{15}$ |
|-------------------|---|---|---|
| M_x | $\frac{9_{11} G_{11} H_x \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{33}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{33} H_x \mu_B S}{\sqrt{G_{33}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{11} H_x \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{33}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ |
| M_y | $\frac{9_{11} G_{11} H_y \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{33}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{11} H_y \mu_B S}{\sqrt{G_{33}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{33} H_y \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{33}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ |
| M_z | $\frac{9_{11} G_{33} H_z \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{33}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{11} H_z \mu_B S}{\sqrt{G_{33}^2 H_x^2 + G_{11}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ | $\frac{9_{11} G_{11} H_z \mu_B S}{\sqrt{G_{11}^2 H_x^2 + G_{33}^2 H_y^2 + G_{11}^2 H_z^2}}$ |



Rys.1

- $H_x \neq H_y \neq H_z$
- M_1 (A, B, C)
- M_2 (D, B, F)
- M_4 (A, E, F)



Rys.2

- $H_z = 0$
- $H_x = H_y = H_A/\sqrt{2}$
- $M_1^x = M_1^y = M_2^y = M_4^x$
- $M_2^x = M_4^y$
- $M_1^z = M_2^z = M_4^z = 0$

Analiza zależności między składowymi momentów wykazuje, że struktura jest identyczna jak w przypadku, gdy tylko tensor anizotropii lokalnej miał symetrię $\bar{3}_m$ /przypadek 2, rys.1 i 2, zarówno gdy:

$H_x \neq H_y \neq H_z \neq 0$, jak i w przypadkach szczególnych. I tak:

a) $H_x = H_y = 0, H_z = H_A$ ilustruje tabela VIII:

Tabela VIII

| Składowe momentów | $\vec{M}_1^B = \vec{M}_2^B = \vec{M}_3^B = \vec{M}_4^B = \vec{M}_5^B = \vec{M}_6^B = \vec{M}_7^B = \vec{M}_8^B = \vec{M}_9^B = \vec{M}_{10}^B = \vec{M}_{11}^B = \vec{M}_{12}^B = \vec{M}_{13}^B = \vec{M}_{14}^B = \vec{M}_{15}^B$ |
|-------------------|---|
| M_x | 0 |
| M_y | 0 |
| M_z | $g_{11} S \mu_B$ |

b) $H_x = H_y = H_A / \sqrt{2}$

$H_z = 0$

Przypadek ten ilustruje tabela IX.

Tabela IX

| Składowe momentów | $\vec{M}_1^B = \vec{M}_3^B = \vec{M}_6^B = \vec{M}_8^B = \vec{M}_9^B = \vec{M}_{11}^B = \vec{M}_{14}^B = \vec{M}_{16}^B$ | $\vec{M}_2^B = \vec{M}_{10}^B = \vec{M}_{13}^B = \vec{M}_7^B$ | $\vec{M}_4^B = \vec{M}_5^B = \vec{M}_{12}^B = \vec{M}_{15}^B$ |
|-------------------|--|---|---|
| M_x | $\frac{g_{11}}{\sqrt{2}} \mu_B S$ | $\frac{g_{11} G_{33}}{\sqrt{G_{11}^2 + G_{33}^2}} \mu_B S$ | $\frac{g_{11} G_{11}}{\sqrt{G_{11}^2 + G_{33}^2}} \mu_B S$ |
| M_y | $\frac{g_{11}}{\sqrt{2}} \mu_B S$ | $\frac{g_{11} G_{11}}{\sqrt{G_{11}^2 + G_{33}^2}} \mu_B S$ | $\frac{g_{11} G_{33}}{\sqrt{G_{11}^2 + G_{33}^2}} \mu_B S$ |
| M_z | 0 | 0 | 0 |

WNIOSKI

Badanie możliwych struktur magnetycznych spinelu NiFeAlO_4 uwarunkowanych anizotropią jonów magnetycznych w pozycjach oktaedrycznych, wykazuje możliwość występowania konfiguracji spinów zarówno kolinearnych jak i niekolinearnych w podsięci B. Wyniki przeprowadzonych obliczeń dla podsięci tetraedrycznej nie potwierdzają przewidywań autora pracy [17]. Jeżeli nie występuje w tym spinelu zmiana struktury /pozostaje grupa $\text{Fd}3\text{m}$ / co widać zarówno z badań metodą dyfrakcji promieni X jak i badań neutronograficznych [3], niemożliwe jest niekolinearne uporządkowanie spinów w podsięci A.

W pracy niniejszej wykazano, że dopuszczalne jest trójkątne uporządkowanie spinów, ale w podsięci oktaedrycznej. Wielkość kąta między spinami może się zmieniać w zależności od lokalnego otoczenia jonu. Kąt ten powinien być tym większy im silniejsze jest oddziaływanie między różnymi jonami magnetycznymi w podsięci B. Porównanie wyników obliczeń pozwala wyciągnąć wniosek, że zarówno tensor anizotropii lokalnej jak i tensor anizotropowej wymiany międzypodsięciowej warunkują konfigurację spinów w badanym spinelu.

BIBLIOGRAFIA

1. H e r p i n A., J.de Phys.Coll.C.Suppl. 32,2-3,1/1971/.
2. N e e l L., Usp.Fiz.Nauk /CCCP/ 107,2,185/1972/.
3. N i z i o ł S., Phys.Status Solidi /a/, 17,2,555/1973/.
4. K o z ł o w s k i L., Ż a r e k W., Acta Phys. Pol. A42,6,663/1972/.
5. S m a r t J.S. Phys.Rev.94,847 /1954/.
6. G o r t e r E.W., Philips.Res.Rep.9,295 /1954/.
7. K o z ł o w s k i L., Ż a r e k W., Acta Phys.Pol. A43,1,79 /1973/.

8. A d a m o w i c z L., Acta Phys.Pol.24,5,591/1963/.
9. A d a m o w i c z L., Politechnika, Warszawa, Prace Inst. Fizyki, 10 /1973/.
10. D i m m o c k J.E. Phys.Rev.130,4,1337 /1963/.
11. B u h l R., Preparation, propriétés et structures magnétiques de quelques manganites de la Série 3d, Paris 1969.
12. B i r s s R.B., Symmetry and Magnetism, North-Holland Publishing Company- Amsterdam /1964/.
13. C u l l i t y B.D., Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, Warszawa PWN /1964/.
14. L u b u t i n I.S., D m i t r i e w a T.W., Fiz.Tw.Tiela 14, 10, 3009 /1972/.
15. M a r t i n D.H., Magnetism in Solids, London, Illise Books LDT /1966/.
16. D m i t r i e w a T.W., Z.E.T.Fiz.63,4,1343 /1972/.
17. B i e ł o w W. F., Szipko M.N., Fiz. Tw. Tiela 13, 7 /2078/1971/.

Jolanta Śliwa

DETERMINATION OF THE POSSIBLE SPIN CONFIGURATIONS IN THE NiFeAlO_4 SPINEL LATTICE

This article contains the results of theoretical computations which serve a model of the ordering of magnetic moments in the NiFeAlO_4 spinel lattice on the base of molecular field theory assuming the crystal anisotropy.

We can obtain the ground state spin configuration using the method of Lagrange. The X-ray experiments show that the crystal structure of this compound does not change in the critical temperature of magnetic ordering.

The results of calculations show that the noncolinear ordering in tetraedr lattice is not possible but in octaedr lattice the triangle ordering can be realized.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ СТИНОВ
В ШПИНЕЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ NiFeAlO_4

Работа содержит результаты теоретических вычислений, направленных на представление модели упорядочения магнетических моментов в решетках шпинеля с составом NiFeAlO_4 на основании теории молекулярного поля, учитывая кристаллическую анизотропию.

Спиновая конфигурация основного состояния получается методом необозначенных показателей Лагранжа. Результаты исследований методом дифракции рентгеновских лучей показывают, что при переходе через критическую температуру магнетического упорядочения не происходит изменение кристаллической структуры.

Результаты проведенных вычислений указывают на невозможность неколинеарного упорядочения спинов в тетраэдрных подрешетках, но треугольное упорядочение шпинелей может реализоваться в октоэдрных подрешетках.