

Oddziaływania w magnetykach

Zjawiska dia- i paramagnetyzmu są odpowiedzią indywidualnych (nieskorelowanych) jonów dia- i paramagnetycznych na działanie pola magnetycznego. Z drugiej strony spontaniczne namagnesowanie ferromagnetyka w zerowym polu magnetycznym wskazuje na oddziaływanie prowadzące do skorelowanego (skoordynowanego) zachowania momentów magnetycznych w ferromagnetykach i innych fazach wykazujących magnetyczne uporządkowanie. Przypominamy teraz główne rodzaje oddziaływań wymiennych, korelujących momenty magnetyczne jonów w różnych grupach materiałów i różnych zakresach temperatury. Są to oddziaływania magnetyczne i elektrostatyczno-kwantowe. Zasięg tych oddziaływań jest rzędu kilku odległości międzyatomowych (kilku angstromów, czyli kilku dziesiątych nanometra).

Magnetyczne oddziaływanie dipolowe

Energia bezpośredniego magnetycznego oddziaływania dwóch dipoli $\mathbf{m}_1$ i $\mathbf{m}_2$ oddległych o $\mathbf{r}$ jest równa:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\mathbf{m}_1 \mathbf{m}_2 - \frac{3}{r^2} \mathbf{m}_1 \mathbf{r} \cdot \mathbf{m}_2 \mathbf{r} \right) \quad (9.1)$$

i zależy od wzajemnej orientacji dipoli i szybko maleje ze wzrostem odległości jak $1/r^3$. Dla typowych wartości momentu magnetycznego $m \approx 1\mu_B$ i odległości $r \approx 0,1$ nm energia ta jest rzędu 10^{-23} J. Tak niska energia bezpośredniego magnetycznego oddziaływania dipolowego może utrzymywać uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu tylko w niskich temperaturach — poniżej 1 K, gdy energia drgań termicznych

(kT) jest porównywalna z energią oddziaływania dipoli. Z drugiej strony spontaniczne uporządkowanie ferromagnetyczne w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym obserwuje się aż do temperatury 1000 K, co wskazuje na zupełnie inny mechanizm oddziaływania. Za uporządkowane struktury magnetyczne istniejące w wysokich temperaturach odpowiadają zatem inne rodzaje oddziaływań, nazywane oddziaływaniami wymiennymi. Uporządkowanie jądrowych momentów magnetycznych przez oddziaływanie dipolowe obserwuje się temperaturach rzędu 0,001 K.

Oddziaływania wymienne

Oddziaływania wymienne odpowiedzialne za uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu są składową oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy elektronami. Wnoszą one tzw. wymienny wkład do energii oddziaływania kulombowskiego, gdy zgodnie z zasadą Pauliego funkcja falowa układu elektronów, będących fermionami o połówkowym spinie, jest antysymetryczna względem zamiany parametrów dwóch dowolnych elektronów.

W prostym przypadku funkcje falowe układu dwóch elektronów w położeniach r_1 i r_2 , $\varphi_a(r_1)$ i $\varphi_b(r_2)$, są niezależne od spinu. Obie funkcje opisują stan dwukrotnie zdegenerowany ze względu na spin. Uwzględnienie funkcji spinowej χ i założenie, że liczba orbitalna $l = 0$ pozwala zapisać funkcję falową układu dwóch elektronów jako iloczyn funkcji przestrzennej (orbitalnej) $\varphi_a(r)$ i funkcji spinowej χ_S . Singletowy ($\uparrow\downarrow$) stan elektronów o $S = 0$ opisuje antysymetryczna funkcja spinowa χ_S . Trypletowemu ($\uparrow\uparrow$) stanowi odpowiada symetryczna funkcja spinowa χ_T . Aby całkowita funkcja falowa była antysymetryczna, przestrzenna funkcja stanu singletowego Ψ_S musi być symetryczna, a dla stanu trypletowego Ψ_T antysymetryczna:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) + \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)]\chi_S \quad (9.2)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) - \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)]\chi_T \quad (9.3)$$

Różnica energii stanu singletowego i trypletowego wynosi

$$E_S - E_T = 2 \int \varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2)H\varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)dr_1dr_2 \quad (9.4)$$

Sprzężenie dwóch elektronów z połówkowym spinem powoduje, że w stanie singletowym $s_1 \cdot s_2 = -3/4$, a w stanie trypletowym $s_1 \cdot s_2 = 1/4$. Wobec tego, hamiltonian ma postać

$$H_1 = (E_S + 3E_T)/4 + (E_S - E_T)s_1 \cdot s_2 \quad (9.5)$$

Hamiltonian H zawiera stały składnik odpowiadający średniej energii układu (1 singlet + 3 tryplety) oraz wyraz zależny od spinów s_1 i s_2 . Część hamiltonianu H_S zależną od spinów można zapisać jako

$$H_S = -2J s_1 \cdot s_2$$

przy czym

$$J = (E_S - E_T)/2 = \int \varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2)H\varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)dr_1dr_2 \quad (9.6)$$

jest całką wymiany, będącą miarą różnicy energii pomiędzy stanem singletowym i trypletowym, w której H oznacza pełny hamiltonian przestrzenny. (Zgodnie z kontekstem należy odróżniać całkę wymiany J od całkowitego momentu pędu oznaczanego tradycyjnie też jako J .) Jeżeli całka wymiany jest dodatnia ($J > 0$), to $E_S > E_T$, a stan trypletowy ($\uparrow\uparrow$) ma niższą energię odpowiadającą ferromagnetycznemu (równoległemu) uporządkowaniu momentów magnetycznych. Natomiast dla $J < 0$ niższą energię ma stan singletowy ($\uparrow\downarrow$) i powstaje struktura antyferromagnetyczna. Na wielkość całki wymiany wpływa stopień nakładania się orbitali $\varphi_a(r_1)$ i $\varphi_b(r_2)$ pochodzących od sąsiednich atomów, co można ocenić na podstawie tzw. całki nakładania

$$P_S = \int \varphi_a(r)\varphi_b(r)dr \quad (9.7)$$

która maleje, gdy zmniejsza się stopień nakładania się orbitali sąsiednich atomów. W ogólnym przypadku dla liczby elektronów większej niż 2 hamiltonian Heisenberga ma postać

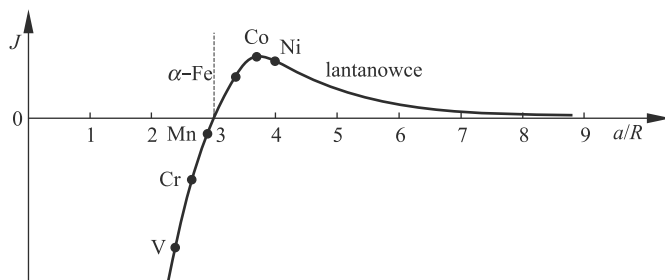
$$H_S = -2 \sum J_{ij} s_i \cdot s_j \quad (9.8)$$

W najprostszych obliczeniach przyjmuje się, że J_{ij} opisuje oddziaływania tylko z najbliższymi sąsiadami i znika poza pierwszą sferą koordynacyjną jonu.

Aby uzyskać dodatnią całkę wymiany, suma dodatnich wkładów do potencjału, pochodząca od oddziaływania pomiędzy ładunkami jąder atomowych (Z^2e^2/R) oraz pomiędzy ładunkami dwóch elektronów (Z^2e^2/r), musi przeważać nad ujemnymi wkładami pochodzącymi od oddziaływań pomiędzy elektronami a ładunkami jąder atomowych ($-Ze^2/r_{i1}$, $-Ze^2/r_{j2}$). Taka nierówność jest spełniona, gdy gęstości funkcji falowych elektronów są małe w pobliżu jąder atomowych, co spełniają funkcje falowe o wyższych orbitalnych liczbach kwantowych l , czyli funkcje d metali przejściowych i funkcje f metali ziem rzadkich. Decydujący wkład do całki wymiany wnoszą obszary przestrzeni, w których iloczyny funkcji falowych osiągają maksimum. Bez wchodzenia w szczegółową analizę warto przypomnieć, że dla uzyskania dodatniej całki wymiany orbitale elektronowe sąsiednich atomów, odpowiedzialne za oddziaływanie, powinny przyjąć taki przestrzenny rozkład, żeby odległość pomiędzy elektronami (r) była możliwie mała i jednocześnie odległości obu elektronów od jąder (r_{i1} , r_{j2}) były możliwie duże. Całka wymiany nie zależy od oddziaływań z potencjałem jąder, które wpływają tylko na całkowitą energię.

Z powyższego modelu wynika, że zbliżenie jąder atomowych, np. pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego, zwiększa ujemne oddziaływania pomiędzy elektronami i ładunkami jądrowymi atomu partnera, co powoduje, że ujemne wkłady zaczynają przeważać i całka wymiany staje się ujemna. Prowadzi to do antyrównoległej orientacji spinów — typowej dla antyferromagnetyków.

Odległości między jądrami atomowymi (R) są określone przez sieć krystaliczną. W przypadku prostej sieci regularnej R staje się równe stałej sieciowej a . Obliczenia wykonane przez Slatera dla metali przejściowych pokazują, że całki wymiany stają się dodatnie, gdy stała sieciowa jest co najmniej trzykrotnie większa od promienia (R) niezapełnionej powłoki d lub f (rys. 9.1). Jak wynika z tzw. krzywej Bethego–Slatera, antyferromagnetyczne uporządkowanie pojawia się poniżej krytycznej wartości (a/R_d) < 3 .



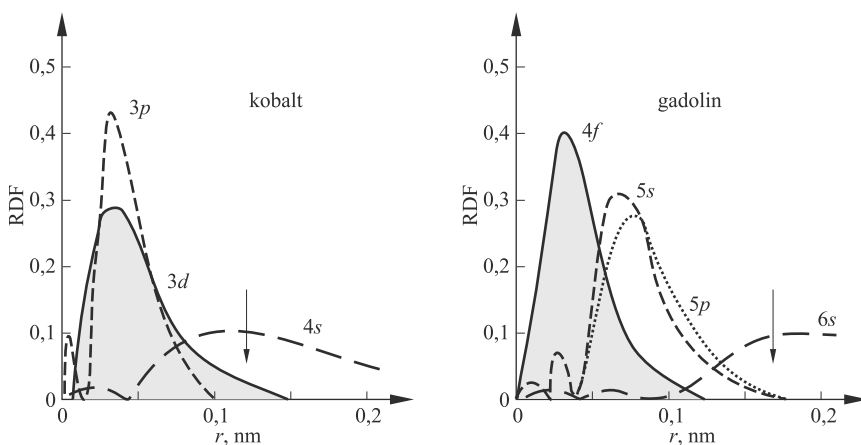
Rys. 9.1. Krzywa Slatera, czyli energia wymiany w funkcji ilorazu odległości międzyatomowej a i promienia R powłoki d lub f

Z teorii Heisenberga wynika także, że jony magnetyczne powinny mieć duże liczby koordynacyjne ($z \geq 8$), które zapewniają odpowiednio silną sieć oddziaływań ferromagnetycznych w trójwymiarowej strukturze magnetyka.

Fenomenologiczny model ferromagnetyzmu został zaproponowany przez Weissa jeszcze przed powstaniem mechaniki kwantowej. Kwantowa teoria ferromagnetyzmu Heisenberga i Frenkla (rok 1928) jest rozwinięciem teorii wiązania walencyjnego, zastosowanym do kryształu.

Bezpośrednie oddziaływanie wymienne

Bezpośrednie oddziaływanie wymienne występujące pomiędzy elektronami najbliższych sąsiednich jonów magnetycznych jest obserwowane rzadko i tylko wtedy, gdy całka nakładania P_S pomiędzy sąsiednimi jonami jest większa od zera. W metalach ziem rzadkich całka P_S jest równa zeru, ponieważ nakładanie się orbitali atomowych jest silnie ograniczone, gdyż elektrony $4f$ są zlokalizowane w pobliżu jądra atomowego, co wynika z funkcji rozkładu radialnego elektronów RDF (rys. 9.2). Także

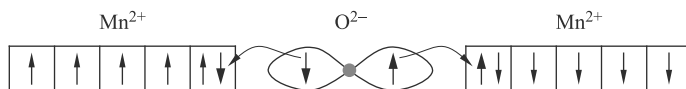


Rys. 9.2. Funkcje rozkładu radialnego elektronów w atomach metali przejściowych $3d$ i ziem rzadkich $4f$. Pionowa strzałka oznacza odległość międzyatomową

w metalach przejściowych (Fe, Co, Ni) bezpośrednia wymiana nie odgrywa większej roli, choć elektrony $3d$ są nieco bardziej oddalone od jądra. W metalach i stopach metalicznych ważne jest także uwzględnienie roli elektronów przewodnictwa.

Pośrednie oddziaływanie wymienne w izolatorach — nadwymiana

W licznych izolatorach zbudowanych na bazie tlenków lub fluorków z powodu znacznej odległości między jonami magnetycznymi niemożliwe jest bezpośrednie oddziaływanie wymienne, ponieważ jony magnetyczne (np. Fe) są rozdzielone niemagnetycznymi atomami tlenu lub fluoru. W tej sytuacji oddziaływanie jest przenoszone przez pośredniczące dwa elektrony tlenu o przeciwnych spinach. Najczęściej prowadzi to do ujemnej całki wymiany i antyferromagnetycznego uporządkowania jonów magnetycznych (rys. 9.3). Możliwe jest także uporządkowanie ferromagnetyczne, całka wymiany jest dodatnia. Energia oddziaływania nadwymiany (ang. *superexchange*) zależy od długości wiązań M–O i kąta wiązań metal–tlen–metal (M–O–M).



Rys. 9.3. Oddziaływanie nadwymiany w magnetykach tlenkowych

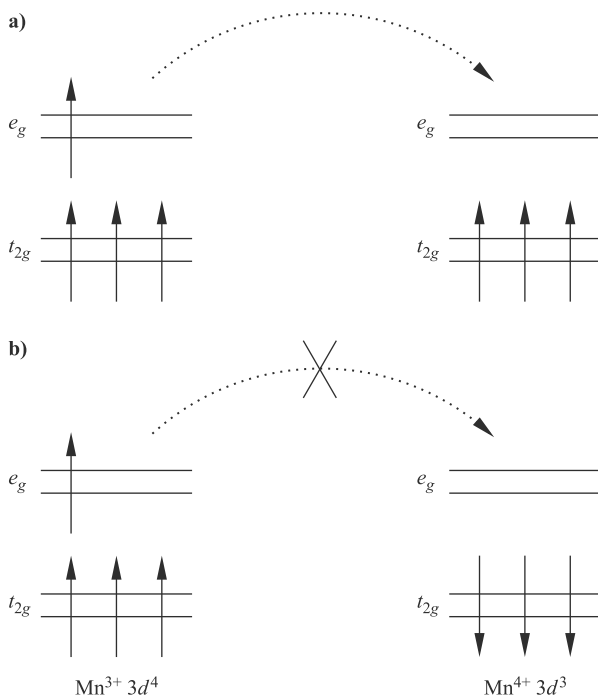
Podwójna wymiana

Oddziaływanie podwójnej wymiany (ang. *double exchange*) (Zener, 1951) jest podobne do nadwymiany, ale występuje w materiałach z tzw. mieszaną walencyjnością, np. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Pośredniczące atomy tlenu umożliwiają wtedy przeskoki (ang. *hopping*) elektronu pomiędzy zapełnionymi i pustymi stanami Mn^{3+} i Mn^{4+} . Zgodnie z regułą Hunda prawdopodobieństwo przeskoku rośnie, gdy momenty magnetyczne sąsiednich atomów są uporządkowane ferromagnetycznie (rys. 9.4a).

Prawdopodobieństwo przeskoku maleje, gdy jest konieczne odwrócenie spinu wymienianego elektronu, czyli dla antyferromagnetycznego uporządkowania spinów (rys. 9.4b). Prawdopodobieństwo przeskoku elektronu zależy silnie od kąta pomiędzy kierunkami sąsiednich spinów oraz od kąta wiązania M–O–M i maleje, gdy kąt M–O–M oddala się od 180° .

Pośrednie oddziaływanie wymienne w metalach

W stopach metalicznych, w których zlokalizowane momenty magnetyczne metali ziem rzadkich lub metali przejściowych są rozmieszczone w niemagnetycznej matrycy (np. Fe–Cu, Fe–Au, Mn–Cu), oddziaływanie wymienne jest przenoszone przez zdelokalizowane elektrony przewodnictwa w ten sposób, że moment magnetyczny jonu polaryzuje, czyli orientuje spiny elektronów przewodnictwa, które z kolei wymuszają orientację momentu magnetycznego sąsiedniego jonu. Dla dużych odległości r między

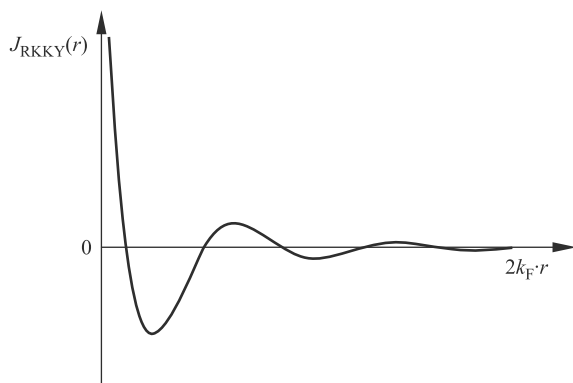


Rys. 9.4. Oddziaływanie podwójnej wymiany dla ferromagnetycznego (a) i antyferromagnetycznego (b) uporządkowania sąsiednich atomów

jonami całka wymiany jest opisana funkcją RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida – 1954–7):

$$J_{\text{RKKY}}(r) \sim \cos(2k_F r)/r^3 \quad (9.9)$$

w której k_F jest promieniem powierzchni Fermiego. To pośrednie oddziaływanie dalekiego zasięgu zmienia się oscylacyjnie z odległością i może powodować ferro- lub antyferromagnetyczne uporządkowanie momentów magnetycznych w kolejnych sferach koordynacyjnych (rys. 9.5).



Rys. 9.5. Funkcja RKKY