ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΤΖΑΒΕΛΛΑΣ

ΦΥΣΙΚΟΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ RBaCuTO_{5+y} ΚΑΙ**

$\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΑΤΡΑ 2003

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μελέτη του ρόλου των ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων στη μαγνητική συμπεριφορά υλικών με δομή περοβσκίτη αποτέλεσε το αντικείμενο της εργασίας αυτής.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν περοβσκίτες της μορφής RBaCuTO_{5+y} , όπου το R συμβολίζει σπάνια γαία και το T ένα μεταβατικό μέταλλο. Στα συστήματα αυτά, αρχικά, έγιναν υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής της ύλης από πρώτες αρχές, οι οποίοι υποδεικνύουν πως η κατανομή των κατιόντων Cu και T στις θέσεις τους που ευνοείται ενεργειακά είναι η τυχαία.

Για την εξέταση της μαγνητικής συμπεριφοράς της βασικής κατάστασης των εμπλουτισμένων με οξυγόνο ενώσεων RBaCuTO_{5+y} , πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής της ύλης με το πρότυπο Hubbard οι οποίοι έδειξαν ότι η παρουσία των προσμίξεων οξυγόνου είναι καταλυτική στη συμπεριφορά του συστήματος κοντά στις διαχωριστικές γραμμές στο διάγραμμα φάσεων και επηρεάζουν τη χωρική εξάρτηση της μαγνήτισης. Στη συνέχεια, για να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με προσομοιώσεις Monte Carlo, οι οποίοι δείχνουν πως η ύπαρξη δύο μαγνητικών ροπών στο σύστημα είναι καθοριστική για τις ιδιότητές του. Επίσης, ανάλογα με τη συγκέντρωση y του επιπλέον οξυγόνου, αυτό εμφανίζει μαγνητική τάξη άλλοτε σε δύο και άλλοτε σε τρεις διαστάσεις. Ένα άλλο συμπέρασμα είναι ότι η θερμοκρασία T_c μετάβασης στη μη μαγνητική φάση δεν επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή της συγκέντρωσης y.

Τέλος, μελετήθηκαν, στα πλαίσια της θεωρίας μέσου πεδίου, οι μαγνητικές ιδιότητες των περοβσκιτών της μορφής $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (όπου A είναι Ca ή Pb, και οι παράμετροι y και x παίρνουν τιμές στις περιοχές $0.2 < y < 0.5$ και $x < 0.1$ αντίστοιχα) που χαρακτηρίζονται από κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση (CMR). Οι υπολογισμοί μας έδειξαν ότι, η θερμοκρασία T_c παρουσιάζει γραμμική μείωση με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης x του Mn από τον Fe.

Τα αποτελεσματα μας συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα, όπου αυτά υπάρχουν, και βρέθηκαν σε συμφωνία, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι οι ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις που εισάγονται στα συστήματα αυτά είναι υπεύθυνες για τη μεταβολή της μαγνητικής τους δομής και ιδιοτήτων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1 Γενικά περί μαγνητισμού	1
1.2 Γενικά περί περοβσκιτών	7
1.2.1 Περιγραφή των περοβσκιτών της μορφής RBaCuTO_5	7
1.2.2 Περοβσκίτες της μορφής RBaCuTO_{5+y}	10
1.2.3 Γενικά για τους περοβσκίτες $\text{A}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$	12
1.2.4 Περοβσκίτες Mn με Fe ($\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$)	19
1.3 Περιγραφή της εργασίας	19
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	 22
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	
2.1 Πρόγραμμα ESOCS	22
2.2 Το υπόδειγμα Hubbard	27
2.3 Η τεχνική της προσομοίωσης Monte Carlo	35
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	 42
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΑΠΟ ΠΡΩΤΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ RBaCuTO_5	
3.1 Εισαγωγή	42
3.2 Αποτελέσματα	42
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	 48
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΒΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ RBaCuTO_{5+y} ΜΕ ΤΟ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑ HUBBARD	
4.1 Εισαγωγή	48
4.2 Το πρότυπο	48
4.3 Μία γραμμική αλυσίδα	51
4.4 Δύο αλληλεπιδρώσες αλυσίδες	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	72
ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ RBaCuTO _{5+y} ΣΕ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	
5.1 Εισαγωγή	72
5.2 Περιγραφή του προτύπου	73
5.3 Θεωρία μέσου πεδίου	74
5.4 Αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte Carlo	77
5.4.1 Αλληλεπιδράσεις Ising	79
5.4.2 Αλληλεπιδράσεις Heisenberg	84
5.4.3 Σύγκριση αλληλεπιδράσεων Ising και Heisenberg	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	89
ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ Mn ME Fe (La _{1-y} Ca _y Mn _{1-x} Fe _x O ₃)	
6.1 Εισαγωγή	89
6.2 Περιγραφή του προτύπου	89
6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση	93
ΕΠΙΛΟΓΟΣ	98
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	101

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», σε συνεργασία με το Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου του Reading, υπό την επίβλεψη της ερευνήτριας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. δρ. Κ. Ν. Τροχίδου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της. Κατ' αρχήν, στην ερευνήτρια κ. Κ. Ν. Τροχίδου για την καθοδήγησή της και τον Καθηγητή του Πανεπιστημίου του Reading κ. J. A. Blackman για τις υποδείξεις του. Επίσης, στα άλλα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τους Καθηγητές του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Α. Ζδέτση και Γ. Δ. Πρίφτη για τα εποικοδομητικά τους σχόλια καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Στα άλλα τέσσερα μέλη της εξεταστικής επιτροπής α) τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Β. Παπαευθυμίου, β) τον Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Ν. Στεφάνου, γ) τον Αναπληρωτή καθηγητή του Τ.Ε.Μ.Φ.Ε. του Ε.Μ.Π. κ. Κ. Παρασκευαΐδη και δ) τον Επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Α. Βραδή για συμβολή τους στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.

Τέλος, ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. S. W. Lovesey από το εργαστήριο Rutherford-Appleton, και τους επιστημονικούς συνεργάτες στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» δρ. Δ. Κεχράκο και Ξ. Ζιάννη για τη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Γενικά περί μαγνητισμού

Οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες των μαγνητών προσέλκυσαν το ενδιαφέρον του ανθρώπου πολλούς αιώνες πριν. Από την αρχαιότητα ήταν γνωστό ότι κάποια υλικά είχαν τη δυνατότητα να έλκουν μικρά κομμάτια σιδήρου. Λέγεται μάλιστα ότι ο μαγνητισμός, και κάθε συναφής όρος, οφείλει την ονομασία του στη Μαγνησία της Μικράς Ασίας, στην οποία ο μαγνητίτης είχε παρατηρηθεί σαν συστατικό πετρωμάτων. Αργότερα παρατηρήθηκε ότι η μαγνητική βελόνα έχει την ιδιότητα να προσανατολίζεται πάντα προς μία σταθερή κατεύθυνση στον χώρο. Η ιδιότητα αυτή την κατέστησε χρήσιμη ως πυξίδα.

Οι πρώτες επιστημονικές παρατηρήσεις έγιναν τον 16^ο αιώνα από τον W. Gilbert, ο οποίος μελέτησε τη μαγνητική επαγωγή και διαπίστωσε ότι οι μαγνήτες χάνουν τις μαγνητικές τους ιδιότητες σε υψηλή θερμοκρασία. Ο 18^{ος} και ο 19^{ος} αιώνας ήταν μία πολύ καρποφόρα περίοδος για την ανάπτυξη του μαγνητισμού, σε συνδυασμό με τον ηλεκτρισμό. Ο Coulomb διατύπωσε τον νόμο της αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο μαγνητικών διπόλων, ενώ οι Oersted, Ampère, Biot και Savart διερεύνησαν το μαγνητικό πεδίο που παράγεται από ρευματοφόρους αγωγούς. Ο Faraday ανακάλυψε τον διαμαγνητισμό, ο Joule τη μαγνητοσυστολή, ο Ewing την υστέρηση και ο Curie διατύπωσε τον ομώνυμο νόμο. Οι Langevin και Weiss ήταν οι πρώτοι που επιχείρησαν να διαπραγματευτούν θεωρητικά τον μαγνητισμό. Μελέτησαν τον παραμαγνητισμό και τον σιδηρομαγνητισμό αντίστοιχα. Παρά τη μακράιωνη ενασχόληση του ανθρώπου με τον μαγνητισμό, η θεωρητική περιγραφή αυτού και των αντίστοιχων ιδιοτήτων των υλικών παραμένει ένας από τους λιγότερα καλά ανεπτυγμένους τομείς της φυσικής. Αιτία είναι η μεγάλη ποικιλία και πολυπλοκότητα που παρουσιάζουν οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις.

Η υπαρξη μαγνητικών φαινομένων αποδίδεται στην τροχιακή κίνηση και στο σπιν των ηλεκτρονίων. Ένα άτομο χαρακτηρίζεται ως μαγνητικό όταν έχει μη μηδενική μαγνητική ροπή και μη μαγνητικό στην αντίθετη περίπτωση. Οι μαγνητικές ροπές των κυριοτέρων μαγνητικών ατόμων, όπως Fe, Co και Ni, οφείλονται κυρίως στο ηλεκτρονικό σπιν και για τον λόγο αυτό πολλές φορές οι ατομικές μαγνητικές ροπές αναφέρονται καταχρηστικά ως σπιν. Η πρώτη χοντρική κατηγοριοποίηση των

μαγνητικών φαινομένων μπορεί να γίνει με βάση τη συμπεριφορά της μαγνήτισης $\mathbf{M}$ των υλικών συναρτήσει του εξωτερικού πεδίου $\mathbf{H}$, ή καλλίτερα βάσει των τιμών που παίρνει η σχετική (ανηγμένη) επιδεκτικότητα χ . Αυτή είναι αδιάστατη ποσότητα και ορίζεται από τη σχέση $\mathbf{M}=\chi\mu_0\mathbf{H}$, όπου με μ_0 συμβολίζεται η μαγνητική διαπερατότητα του κενού. Ανάλογα με το εξεταζόμενο υλικό, η ανηγμένη επιδεκτικότητα είναι βαθμωτό μέγεθος ή τανυστής, όταν η επαγόμενη μαγνήτιση κείται στην ίδια ή σε διαφορετική διεύθυνση από το εφαρμοζόμενο πεδίο αντίστοιχα. Οι τιμές της που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά κυμαίνονται από 10^{-5} , στην περίπτωση των ασθενών μαγνητικών φαινομένων, μέχρι 10^6 , στην περίπτωση των ισχυρών μαγνητικών φαινομένων. Με βάση τη μορφή της ανηγμένης επιδεκτικότητας, μπορεί να λεχθεί πως τα είδη του μαγνητισμού είναι ο διαμαγνητισμός, ο παραμαγνητισμός, ο αντισιδηρομαγνητισμός, ο σιδηριμαγνητισμός και ο σιδηρομαγνητισμός.

Ο διαμαγνητισμός είναι η ασθενέστερη απ' όλες τις εκδηλώσεις του μαγνητισμού. Όταν τα διαμαγνητικά υλικά υποβάλλονται στην επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, επάγεται σ' αυτά μαγνήτιση αντίρροπη του εφαρμοζόμενου πεδίου. Η ανηγμένη επιδεκτικότητα παίρνει αρνητικές τιμές και το μέγεθος είναι της τάξης του 10^{-5} . Τα άτομα των υλικών της κατηγορίας αυτής είναι μη μαγνητικά και η προέλευση της μαγνήτισης $\mathbf{M}$ είναι η τροχιακή περιστροφή των ηλεκτρονίων περίξ του πυρήνα που επάγεται από την εφαρμογή του εξωτερικού πεδίου $\mathbf{H}$. Ο κανόνας του Lenz προβλέπει ότι τα ανύσματα $\mathbf{M}$ και $\mathbf{H}$ έχουν αντίθετη κατεύθυνση και άρα $\chi<0$. Το φαινόμενο αυτό είναι τόσο ασθενές που, όταν σ' ένα διαμαγνητικό υλικό υπάρχουν – ως προσμίξεις – μαγνητικά άτομα, επικαλύπτεται από τον παραμαγνητισμό που οφείλεται στις μαγνητικές προσμίξεις.

Τα παραμαγνητικά υλικά διαθέτουν ανεξάρτητα μαγνητικά άτομα. Απουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μαγνητικών ροπών, αυτές, λόγω της θερμικής αταξίας, προσανατολίζονται τυχαία προς όλες τις κατευθύνσεις, αφού δεν υπάρχει τίποτα που να διαφοροποιεί τη μία από την άλλη κατεύθυνση. Συνεπώς, μακροσκοπικά το υλικό είναι αμαγνήτιστο. Με την εφαρμογή όμως εξωτερικού μαγνητικού πεδίου $\mathbf{H}$, κάθε ανεξάρτητο δίπολο προσανατολίζεται στην κατεύθυνση του $\mathbf{H}$, προκειμένου να ελαχιστοποιήσει την ενέργειά του. Έτσι το σύστημα μαγνητίζεται. Η ανηγμένη επιδεκτικότητα στα παραμαγνητικά υλικά παίρνει θετικές τιμές της τάξης 10^{-5} έως 10^3 . Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, για να υπερνικηθεί η θερμική διέγερση και να προσανατολιστούν οι μαγνητικές ροπές στην ίδια κατεύθυνση απαιτείται ισχυρό

εξωτερικό πεδίο· τόσο ισχυρότερο όσο υψηλότερη είναι αυτή. Δηλαδή η επιδεκτικότητα είναι φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας, και μάλιστα μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα μ' αυτήν (νόμος Curie).

Μικρές και θετικές είναι οι τιμές της ανηγμένης επιδεκτικότητας και στα αντισιδηρομαγνητικά υλικά. Στην περίπτωση αυτή όμως υπάρχει μία θερμοκρασία T_N , γνωστή ως θερμοκρασία Néel, κάτω από την οποία εμφανίζεται μαγνητική τάξη. Συγκεκριμένα, κάθε μαγνητική ροπή προσανατολίζεται αντίρροπα προς τις πλησιέστερες γειτονικές της. Έτσι δημιουργούνται δύο υποπλέγματα A και B σε καθένα από τα οποία οι μαγνητικές ροπές έχουν την ίδια κατεύθυνση. Το σύστημα όμως είναι μακροσκοπικά αμαγνήτιστο επειδή οι μαγνητίσεις των υποπλεγμάτων A και B έχουν αντίθετη φορά. Στην περίπτωση αυτή ($T < T_N$) όσο μικραίνει η θερμοκρασία τόσο οι μαγνητικές ροπές παγώνουν περισσότερο. Απαιτείται λοιπόν ισχυρότερο πεδίο για να υπερνικηθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών ροπών, ώστε οι μισές απ' αυτές να προσανατολιστούν στην ίδια κατεύθυνση με τις άλλες μισές. Συνεπώς η επιδεκτικότητα μειώνεται. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας Néel η θερμική αταξία υπερνικά τις αλληλεπιδράσεις των μαγνητικών ατόμων και το υλικό γίνεται παραμαγνητικό. Η ποσότητα $1/\chi$ μεταβάλλεται, όπως προαναφέρθηκε, ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Ο όρος σιδηριμαγνητισμός (ferrimagnetism) εισήχθηκε από τον Néel [1] για να περιγραφεί ο μαγνητισμός των σιδηριτών (ferrites). Εδώ, τα μαγνητικά ιόντα καταλαμβάνουν δύο είδη πλεγματικών θέσεων, A και B, και οι μαγνητικές ροπές στα δύο είδη σημείων προσανατολίζονται αντίρροπα. Αν N_A ιόντα με μαγνητική ροπή m_A καταλαμβάνουν θέσεις στα σημεία A και N_B ιόντα με μαγνητική ροπή m_B καταλαμβάνουν θέσεις στα σημεία B, μπορεί να λεχθεί πως ο αντισιδηρομαγνητισμός είναι η οριακή περίπτωση του σιδηριμαγνητισμού κατά την οποία $N_A = N_B$ και $m_A = m_B$. Επειδή οι αριθμοί N_A και N_B και τα μέτρα των μαγνητικών ροπών m_A και m_B διαφέρουν μεταξύ τους, τα σιδηριμαγνητικά υλικά εμφανίζουν μακροσκοπική μαγνήτιση. Αυτή καλείται αυθόρμητη μαγνήτιση επειδή δεν οφείλεται στην ύπαρξη κάποιου εξωτερικού πεδίου, αλλά στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών ροπών στο εσωτερικό του υλικού. Η αυθόρμητη μαγνήτιση μηδενίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες μίας χαρακτηριστικής, που ονομάζεται θερμοκρασία Curie T_c . Στην περιοχή αυτή οι θερμικές διακυμάνσεις είναι τόσο ισχυρές, ώστε υπερνικούν τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Ως εκ τούτου οι μαγνητικές ροπές προσανατολίζονται τυχαία στον χώρο και το σύστημα γίνεται παραμαγνητικό. Η

επιδεκτικότητα μεταβάλλεται και πάλι αντιστρόφως ανάλογα με τη θερμοκρασία. Όταν το δείγμα ψύχεται κάτω από το σημείο Curie, οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι αρκετά ισχυρές ώστε να κρατούν τις μαγνητικές ροπές σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις, και έτσι αυτό εμφανίζει μακροσκοπική μαγνήτιση. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση αυτής καθώς και της επιδεκτικότητας έχουν εν γένει διαφορετική μορφή για τα διάφορα σιδηριμαγνητικά υλικά, ανάλογα με την ένταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μαγνητικών ροπών A-A, A-B και B-B.

Στην περίπτωση του σιδηρομαγνητισμού οι μαγνητικές ροπές προσανατολίζονται στην ίδια κατεύθυνση, σαν αποτέλεσμα πολύ ισχυρών μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων και εμφανίζεται μακροσκοπική μαγνήτιση. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, η θερμική αταξία ανταγωνίζεται αυτές τις αλληλεπιδράσεις και εν μέρει καταστρέφει τη μαγνητική τάξη, οπότε και η μαγνήτιση μειώνεται σταδιακά μέχρι μηδενισμού της σε κάποια κρίσιμη θερμοκρασία. Αυτή ονομάζεται θερμοκρασία Curie και πάνω απ' αυτήν οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι πολύ ασθενείς για να μπορέσουν να διατηρήσουν τη μαγνητική τάξη. Έτσι το σύστημα γίνεται παραμαγνήτης.

Αξίζει να σημειωθεί πως, παρά την ύπαρξη αυθόρμητα μαγνητισμένων περιοχών στα σιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά υλικά, αυτά συνήθως εμφανίζονται μακροσκοπικά αμαγνήτιστα. Ο λόγος είναι ακριβώς το γεγονός της ύπαρξης μαγνητικών περιοχών στο δείγμα. Αυτό, δηλαδή, αποτελείται από πολλές περιοχές, κάθε μία από τις οποίες είναι αυθόρμητα μαγνητισμένη (magnetic domains). Η ελαχιστοποίηση όμως της μαγνητοστατικής ενέργειας του συστήματος επιβάλλει οι μαγνητίσεις των περιοχών αυτών να έχουν διαφορετικές κατευθύνσεις στον χώρο. Έτσι, απουσία εξωτερικού πεδίου το δείγμα είναι αμαγνήτιστο. Με την εφαρμογή όμως εξωτερικού πεδίου στη συνολική ενέργεια συμμετέχουν δύο ανταγωνιστικοί όροι: α) η μαγνητοστατική που θέλει τις μαγνητικές περιοχές άτακτα προσανατολισμένες και β) η ενέργεια Zeeman που τις θέλει προσανατολισμένες στην κατεύθυνση του εξωτερικού πεδίου. Όσο ισχυρότερο είναι αυτό, τόσο μεγαλύτερο ποσοστό των μαγνητικών περιοχών στρέφονται στην κατεύθυνσή του και τόσο αυξάνεται η μακροσκοπική μαγνήτιση του δείγματος. Στο όριο του άπειρου πεδίου η μαγνήτιση παίρνει την τιμή κόρου της. Όταν η ένταση του πεδίου αρχίζει να μειώνεται, μειώνεται και η μαγνήτιση, ακολουθώντας όμως διαφορετική πορεία: η διαδικασία δηλαδή της μαγνήτισης είναι μη αντιστρεπτή. Το φαινόμενο αυτό καλείται υστέρηση. Συνέπειά του είναι το γεγονός πως, όταν το εφαρμοζόμενο πεδίο

μειωθεί μέχρι μηδενισμού του, το δείγμα συνεχίζει να είναι μακροσκοπικά μαγνητισμένο. Πρέπει, μάλιστα, να αρχίσει το πεδίο να εντείνεται προς την αντίθετη από την αρχική του φορά μέχρις ότου απομαγνητιστεί το υλικό. Η τιμή στην οποία επιτυγχάνεται αυτό είναι το συνεκτικό πεδίο. Η μαγνητική υστέρηση είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των σιδηρομαγνητικών και σιδηριμαγνητικών υλικών.

Πέρα από τις προαναφερθείσες κατηγορίες μαγνητισμού, αξίζει να σημειωθεί και η περίπτωση του μεταμαγνητισμού και των κεκαμμένων μαγνητικών δομών (canted magnetic structures). Μεταμαγνητισμός ονομάστηκε από τους Becquerel και van den Handel [2] το φαινόμενο της μετάβασης από τη σιδηρομαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική φάση και αντιστρόφως, με την εφαρμογή ισχυρού εξωτερικού πεδίου ή με τη μεταβολή της θερμοκρασίας [3, 4]. Οι κεκαμμένες μαγνητικές δομές εμφανίζονται τόσο στα σιδηρομαγνητικά όσο και στα αντισιδηρομαγνητικά υλικά και χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι οι μαγνητικές ροπές αποκλίνουν λίγο από τον άξονα κατά μήκος του οποίου θα προσανατολιζόνταν στην τέλεια σιδηρομαγνητική και αντισιδηρομαγνητική αντίστοιχα τάξη. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα μεν σιδηρομαγνητικά υλικά να εμφανίζουν μαγνήτιση κόρου μικρότερη της αναμενόμενης, τα δε αντισιδηρομαγνητικά να εμφανίζουν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας Néel αυθόρμητη μαγνήτιση. Αυτή μάλιστα διευθύνεται κάθετα στον άξονα που θα προσανατολιζόνταν οι μαγνητικές ροπές αν η αντισιδηρομαγνητική τάξη ήταν τέλεια. Για την ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς έχουν γίνει διάφορες υποθέσεις. Σύμφωνα με μία απ' αυτές [5], αιτία είναι η ύπαρξη μικρού μέρους σιδηρομαγνητικών προσμίξεων. Μία άλλη [6] προϋποθέτει μία μη ισόρροπη κατανομή μαγνητικών ροπών σε δύο αντίρροπες κατευθύνσεις και την αποδίδει σε κρυσταλλικές ατέλειες. Τέλος, προτάθηκε αρχικά [7] και ερμηνεύθηκε αργότερα [8] ένας μηχανισμός εξ αιτίας του οποίου αποκλίνουν οι μαγνητικές ροπές από τον αρχικό άξονα, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μία αυθόρμητη μαγνήτιση κάθετα στον αρχικό άξονα.

Στη μελέτη των μαγνητικών δομών και ιδιοτήτων των υλικών έδωσε μεγάλη ώθηση η ανάπτυξη της τεχνικής της σκέδασης νετρονίων. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζουν τα σωματίδια αυτά είναι ότι δεν φέρουν ηλεκτρικό φορτίο, ενώ φέρουν μαγνητική ροπή. Μπορούν έτσι να διεισδύουν μέσα στην ύλη και από τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις τους με τα ιόντα των υλικών να εξάγονται συμπεράσματα για τη μαγνητική δομή των τελευταίων. Οι Shull και Smart το 1949 [9] ήταν οι πρώτοι που μελέτησαν πειραματικά τη μαγνητική σκέδαση νετρονίων και έθεσαν τις βάσεις της

μαγνητικής κρυσταλλογραφίας. Έκτοτε, πάμπολλες μαγνητικές δομές έχουν μελετηθεί και έχει διαπιστωθεί η πολύ μεγάλη ποικιλία και πολυπλοκότητα που αυτές παρουσιάζουν.

Γενικά, μία απλή μαγνητική δομή μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια ενός ανύσματος $\mathbf{q}$ που περιγράφει την αντίστοιχη μαγνητική τάξη (propagation vector). Αν $\mathbf{m}_A$ και $\mathbf{m}_B$ είναι οι μαγνητικές ροπές στα σημεία A και B αντίστοιχα του πλέγματος και $\mathbf{R}_{AB}$ είναι το διάνυσμα που τα συνδέει, το άνυσμα $\mathbf{q}$ ορίζεται από τη σχέση $\mathbf{m}_A = P(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{AB}) \mathbf{m}_B$, όπου με P συμβολίζεται μία περιοδική συνάρτηση με περίοδο μονάδα. Ένα τυπικό παράδειγμα συνιστά η περίπτωση της εκθετικής συνάρτησης, οπότε η σχέση αυτή γίνεται $\mathbf{m}_A = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{AB}) \mathbf{m}_B$. Το άνυσμα $\mathbf{q}$ είναι πάντα ένα άνυσμα της πρώτης ζώνης Brillouin [10] και μπορεί να γραφεί με τη μορφή $\mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, όπου $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ και $\mathbf{b}_3$ είναι τα θεμελιώδη ανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος και h, k, l είναι αριθμοί κατάλληλα επιλεγμένοι, και σίγουρα μικρότεροι της μονάδας. Όταν το άνυσμα $\mathbf{q}$ έχει τρεις ή δύο συνιστώσες, τότε η μαγνητική δομή την οποία περιγράφει χαρακτηρίζεται από τριδιάστατη ή διδιάστατη αντίστοιχα τάξη. Στην πρώτη περίπτωση η μαγνητική συμμετρία απλώνεται σε όλο τον όγκο του υλικού, ενώ στη δεύτερη περιορίζεται σε επίπεδα μεταξύ των οποίων δεν υφίσταται μαγνητική τάξη.

Είναι φανερό πως τα συστήματα της δεύτερης κατηγορίας είναι ισχυρά ανισοτροπικά. Επειδή παρουσιάζουν δε ενδιαφέρουσες ιδιότητες, έχουν προσελκύσει ερευνητικό ενδιαφέρον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας υπεραγωγοί με επίπεδα CuO_2 στη δομή τους (cuprates). Αυτοί προέρχονται από ενώσεις όπως η La_2CuO_4 [11] που είναι ένας σχεδόν τέλειος διδιάστατος αντισιδηρομαγνήτης Heisenberg με spin $s=1/2$ [12, 13, 14]. Επιπλέον, σε πολλές ενώσεις του είδους R-BaCu-O συνυπάρχει η υπεραγώγιμη με τη μαγνητική τάξη [15, 16, 17] και γι' αυτό αναφέρονται ως μαγνητικοί υπεραγωγοί [18, 19, 20]. Άλλα παρόμοια υλικά εμφανίζουν ενδιαφέροντα φαινόμενα που συνδέονται με τον ανταγωνισμό της υπεραγωγιμότητας με τον μαγνητισμό [21]. Η ταυτόχρονη εκδήλωση των δύο φαινομένων είναι η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα αυτών των υλικών. Πέρα όμως από τούτο, αυτές καθαυτές οι μαγνητικές ιδιότητές τους είναι ενδιαφέρουσες. Η ανισοτροπική φύση τους σε συνδυασμό με τις διάφορες φάσεις που παρουσιάζουν για διαφορετικές στοιχειομετρίες οξυγόνου τα καθιστούν κατάλληλα για τη μελέτη του μαγνητισμού σε στρωματικά (layered) συστήματα. Πειραματικά δεδομένα [22, 23] υποδεικνύουν πως η μεταβολή των μαγνητικών ιδιοτήτων

μεταβαλλομένης της συγκέντρωσης του οξυγόνου σχετίζεται με τη μείωση της θερμοκρασίας της υπεραγώγιμης μετάβασης.

Τα υλικά με αυτήν τη δομή είναι γνωστά σαν περοβσκίτες και αποτελούν το αντικείμενο της μελέτης μας.

1.2. Γενικά περί περοβσκιτών.

Οι περοβσκίτες συνιστούν μία ευρεία οικογένεια οξειδίων των οποίων η δομή είναι παρόμοια με τη δομή της ένωσης ReO_3 [24]. Η τελευταία περιγράφεται με τη βοήθεια μίας κυβικής κυψελίδας. Το άτομο του Ρηνίου (Re) τοποθετείται στο κέντρο του κύβου και τα άτομα του Ο στα κέντρα των εδρών του. Σχηματίζουν έτσι ένα οκτάεδρο (ή δύο τετραγωνικές πυραμίδες με κοινή βάση) γύρω από το άτομο του Re. Αυτή η δομή με τα άτομα του Ο να σχηματίζουν ένα οκτάεδρο (ή δύο τετραγωνικές πυραμίδες με κοινή βάση) είναι χαρακτηριστική των ενώσεων αυτών.

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται η μαγνητική δομή και ιδιότητες δύο κατηγοριών περοβσκιτών. Καταρχήν, των εμπλουτισμένων με οξυγόνο ενώσεων του τύπου RBaCuTO_{5+y} , όπου το R συμβολίζει μία σπάνια γαία και το T μεταβατικό μέταλλο. Όπως αναφέρεται πιο αναλυτικά αργότερα, στις ενώσεις αυτές κάθε τετραγωνική πυραμίδα ατόμων Ο περιβάλλει ένα κατιόν Cu ή T και κατά μήκος του άξονα c αυτές έχουν ανά δύο αντίρροπο προσανατολισμό και κοινή μία κορυφή. Η δεύτερη κατηγορία είναι οι περοβσκίτες του Mn με αντικατάσταση μέρους του Mn από Fe (ή από άλλο μεταβατικό στοιχείο), οι οποίοι έχουν τη μορφή $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Σ' αυτά τα υλικά τα οκτάεδρα που σχηματίζονται από τ' άτομα Ο περιβάλλουν κατιόντα Mn ή Fe· και αυτή η δομή περιγράφεται λεπτομερέστερα αργότερα.

1.2.1 Περιγραφή των περοβσκιτών της μορφής RBaCuTO_5

Οι ενώσεις του χαλκού με επίπεδα $(\text{CuO}_2)_\infty$ στη δομή τους (layered cuprates) έχουν προσελκύσει ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της συγγενείας τους με τα υπεραγώγιμα υλικά υψηλών κρίσιμων θερμοκρασιών. Ο περοβσκίτης YBaCuFeO_{5+y} παρατηρήθηκε για πρώτη φορά [25] σαν πρόσμιξη σε νοθευμένα με Fe δείγματα του υπεραγωγού $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ και της «πράσινης φάσης» Y_2BaCuO_5 . Εμπίπτει στη σειρά $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5.5-\frac{x}{2}+\delta}$ των οξειδίων του Cu και αντιστοιχεί στην τιμή $x = 1$

[26]. Έκτοτε, η αντικατάσταση Cu από κάποιο μέταλλο μεταβάσεως T στα υπεραγώγιμα οξειδία του Cu με δομή περοβσκιτών έχει μελετηθεί με διάφορες τεχνικές, όπως περίθλαση νετρονίων, φασματοσκοπία Mössbauer και μαγνητικές μετρήσεις, με σκοπό να διερευνηθεί η σχέση μεταξύ μαγνητισμού και υπεραγωγιμότητας [27, 28]. Όταν μέρος του Cu αντικαθίσταται από T η κρυσταλλική δομή δεν μεταβάλλεται· τα άτομα του T εναποτίθενται στις θέσεις των ατόμων του Cu. Μεταβάλλονται όμως δραστικά οι υπεραγώγιμες ιδιότητες και τα υλικά αυτά γίνονται μαγνητικοί μονωτές [29].

Στους περοβσκίτες του είδους RBaCuTO_5 το R είναι σπάνια γαία (Y ή Pr) και το T μεταβατικό μέταλλο (Fe ή Co). Η χημική θεμελιώδης κυψελίδα των περοβσκιτών RBaCuTO_5 παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1 [26]. Σ' αυτό, φαίνεται ότι αυτή περιλαμβάνει δύο επίπεδα ιόντων Cu και T. Κάθε τέτοιο ιόν περιβάλλεται από

Σχήμα 1.1. Η χημική θεμελιώδης κυψελίδα των περοβσκιτών του τύπου RBaCuTO_5 . Κάθε ιόν Cu, T περιβάλλεται από μία τετραεδρική πυραμίδα ατόμων οξυγόνου. Αυτές ανά δύο έχουν αντίθετο προσανατολισμό και κοινή μία κορυφή που βρίσκεται στο επίπεδο της αλκαλικής γαίας. Στο εμπλουτισμένο με οξυγόνο σύστημα τα επιπλέον άτομα εναποτίθενται στα επίπεδα της σπάνιας γαίας σε τυχαίες θέσεις.

πέντε άτομα οξυγόνου που σχηματίζουν μία τετραγωνική πυραμίδα γύρω απ' αυτό [30]. Οι πυραμίδες αυτές έχουν ανά δύο αντίθετο προσανατολισμό και κοινή τη μία

τους κορυφή. Οι κοινές κορυφές βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με τα άτομα Ba. Στα ζεύγος επιπέδων (bilayer) Cu-T/O θ' αναφέρεται στο εξής το σύστημα των δύο επιπέδων Cu-T/O μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται το επίπεδο της αλκαλικής γαίας. Τα ιόντα της σπάνιας γαίας R (πάνω και κάτω βάση στο σχήμα 1.1) διαχωρίζουν τα ζεύγη επιπέδων Cu-T/O. Τα άτομα του επιπλέον οξυγόνου καταλαμβάνουν κατά τυχαίο τρόπο θέσεις στα επίπεδα της σπάνιας γαίας και επηρεάζουν δραστικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Cu και T. Ο κάθετος στα επίπεδα Cu-T/O άξονας αναφέρεται ως άξονας c της κυψελίδας. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειραματικά αποτελέσματα σχετικά με την κατανομή των ιόντων Cu και T στα επίπεδά τους είναι αλληλοσυγκρουόμενα. Υπάρχουν αποτελέσματα [25, 31] που υποστηρίζουν ότι τα εν λόγω ιόντα καταλαμβάνουν θέσεις διαφορετικής συμμετρίας· η κατανομή τους είναι κρυσταλλική και η ομάδα συμμετρίας χώρου είναι η P4/mm [32]. Σύμφωνα, ωστόσο, με πιο πρόσφατες μελέτες [33, 34], τα ιόντα Cu και T κατανέμονται με τυχαίο τρόπο σε κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες θέσεις και η ομάδα συμμετρίας χώρου είναι η P4/mmm [32]. Σε κάθε περίπτωση πάντως, οι αλληλεπιδράσεις τους είναι ως εξής: μεταξύ ιόντων που ανήκουν στο ίδιο ζεύγος επιπέδων είναι μικρής εμβέλειας και υπερανταλλαγής στη φύση τους. Στην κάθετη διεύθυνση, όταν παρεμβάλλεται επιπλέον οξυγόνο (στο επίπεδο της σπάνιας γαίας), οι αλληλεπιδράσεις των ζευγών επιπέδων Cu-T/O είναι όπως και πριν, ενώ απουσία επιπλέον οξυγόνου είναι μακράς εμβέλειας και διπολικής φύσης. Οι αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής πραγματοποιούνται μέσω των ενδιάμεσων οξυγόνων και οδηγούν σε ισχυρή αντισιδηρομαγνητική σύζευξη, ενώ οι διπολικές είναι πολύ ασθενέστερες και οδηγούν σε σιδηρομαγνητική σύζευξη.

Η αλληλεπίδραση υπερανταλλαγής (superexchange interaction), ή αλληλεπίδραση έμμεσης ανταλλαγής (indirect exchange interaction), πραγματοποιείται μεταξύ εντοπισμένων μαγνητικών ροπών σε μονωτικά υλικά [24]. Φορείς των ροπών είναι μεταλλικά κατιόντα τα οποία βρίσκονται πολύ μακριά μεταξύ τους για ν' αλληλεπιδρούν με άμεση ανταλλαγή (direct exchange). Χαρακτηριστική περίπτωση είναι τα οξειδία των Mn και Ni, στα οποία η απόσταση των αλληλεπιδρώντων ιόντων είναι μεγαλύτερη από 4Å και η επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων των d φλοιών τους μεταξύ των αμελητέα [35]. Στα υλικά αυτά, η αλληλεπίδραση μεταξύ των μαγνητικών κατιόντων πραγματοποιείται μέσω παρεμβαλλομένων διαμαγνητικών ανιόντων, όπως του O²⁻ στην περίπτωση των οξειδίων. Το ανιόν O²⁻ έχει την ηλεκτρονική δομή του ατόμου του Ne. Έστω, για

παράδειγμα, δύο μεταλλικά κατιόντα M^{+2} που πλησιάζουν ένα ανιόν O^{-2} . Οι μαγνητικές ροπές τους είναι αρχικά τυχαία προσανατολισμένες (σχήμα 1.2α). Όταν το πρώτο κατιόν M^{+2} πλησιάσει το ανιόν O^{-2} , το εξωτερικό ηλεκτρόνιο του O^{-2} που

Σχήμα 1.2. α) Δύο απομακρυσμένα μεταλλικά κατιόντα M^{+2} (μαύροι κύκλοι) μακριά από το ανιόν O^{-2} έχουν ασυσχέτιστες μαγνητικές ροπές. β) Κατά τον σχηματισμό όμως ενός δεσμού $M^{+2}-O^{-2}$, τα σπιν προσανατολίζονται έτσι ώστε όμοιου σπιν ηλεκτρόνια να μη γειτονεύουν. γ) Όταν πλησιάσει και το δεύτερο μεταλλικό κατιόν M^{+2} , το σπιν αναγκαστικά προσανατολίζεται αντιπαράλληλα σ' αυτό του πρώτου κατιόντος M^{+2} .

έχει σπιν αντιπαράλληλο με τη μαγνητική ροπή του M^{+2} εντοπίζεται κοντά στο M^{+2} . Αυτό συμβαίνει επειδή ηλεκτρόνια όμοιου σπιν αλληλοαπωθούνται, έχει δε σαν αποτέλεσμα το εξωτερικό ηλεκτρόνιο του O^{-2} που έχει σπιν παράλληλο με του M^{+2} (πάνω) να εντοπίζεται στο άλλο άκρο του O^{-2} (σχήμα 1.2β). Όταν, τέλος, και το δεύτερο κατιόν M^{+2} πλησιάσει το ιόν O^{-2} , αναγκάζεται (και πάλι για τον προαναφερθέντα λόγο) να προσανατολίσει το σπιν του προς τα κάτω (σχήμα 1.2γ). Έτσι τα σπιν των δύο μεταλλικών κατιόντων συζεύγνυνται αντιπαράλληλα. Η ισχύς της σύζευξης αυτής εξαρτάται από τη γωνία των δύο δεσμών $M^{+2}-O^{-2}$ και είναι κατά κανόνα μέγιστη όταν η γωνία αυτή είναι 180° [36].

1.2.2 Περοβσκίτες της μορφής $RBaCuTO_{5+y}$

Οι περοβσκίτες του τύπου $RBaCuTO_{5+y}$, όπου R είναι σπάνια γαία (Y ή Pr) και T μεταβατικό μέταλλο (Fe ή Co) αναφέρονται και ως μαγνητικοί υπεραγωγοί, επειδή έχουν χημική και ηλεκτρονική δομή παρόμοια μ' αυτήν των υπεραγωγών υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας. Επίσης, ανάλογα με την τιμή της παραμέτρου y, παρουσιάζουν διδιάστατη ή τριδιάστατη μαγνητική τάξη. Έτσι η μελέτη τους είναι

σημαντική για να κατανοηθεί η σχέση μαγνητισμού-υπεραγωγιμότητας, αλλά και το πέρασμα από την τριδιάστατη στη διδιάστατη μαγνητική τάξη.

Οι μαγνητικές ιδιότητες καθορίζονται από τις αλληλεπιδράσεις των ιόντων Cu και T. Η θεμελιώδης κυψελίδα περιλαμβάνει δύο επίπεδα ατόμων Cu και T. Κάθε τέτοιο άτομο περιβάλλεται από πέντε άτομα οξυγόνου που σχηματίζουν μία τετραγωνική πυραμίδα. Τα άτομα Ba βρίσκονται στα επίπεδα των κορυφών των πυραμίδων, τα οποία συνιστούν την πάνω και την κάτω βάση της θεμελιώδους κυψελίδας. Τέλος, τα άτομα της σπάνιας γαίας βρίσκονται σε επίπεδο μεταξύ των δύο επιπέδων των ατόμων Cu και T. Η αλληλεπίδραση των ιόντων Cu και T στα επίπεδα Cu-O-T πραγματοποιείται μέσω ιόντων οξυγόνου, οδηγεί σε ισχυρά αντισιδηρομαγνητική τάξη και είναι γνωστή ως αλληλεπίδραση υπερανταλλαγής (superexchange). Ένας τρόπος να ελεγχθεί η μαγνητική δομή των υλικών αυτών είναι τα πειράματα σκέδασης νετρονίων. Από τέτοια πειραματικά αποτελέσματα [37] προκύπτει ότι μεταξύ γειτονικών ζευγών επιπέδων Cu-O/T αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις διπολικής φύσης, ασθενέστερες συνεπώς από τις υπερανταλλαγής, που οδηγούν σε σιδηρομαγνητική τάξη [37]. Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσθήκη οξυγόνου σ'αυτές τις ενώσεις. Το επιπλέον οξυγόνο εναποτίθεται στο επίπεδο των ατόμων της σπάνιας γαίας και συνιστά γέφυρα αλληλεπίδρασης μεταξύ ιόντων Cu και T που βρίσκονται σε διαφορετικά ζεύγη επιπέδων.

Η ύπαρξη, δηλαδή, επιπλέον ατόμων οξυγόνου μεταβάλλει τη φύση και την ισχύ των αλληλεπιδράσεων και έτσι αναμένεται ο εμπλουτισμός του συστήματος RBaCuTO_5 με οξυγόνο να επηρεάζει δραστικά τη μαγνητική συμπεριφορά και τις αντίστοιχες ιδιότητές του. Η συμπεριφορά αυτή θα εξεταστεί σε επόμενα κεφάλαια. Έτσι, λόγω της παρουσίας του επιπλέον οξυγόνου, αναπτύσσονται στην κάθετη διεύθυνση αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής, όπως στο επίπεδο. Τα άτομα του επιπλέον οξυγόνου (συγκέντρωσης y) δεν φαίνονται στο σχήμα 1.1, αφού αυτό αναφέρεται στην περίπτωση που $y=0$. Οι αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής είναι ισχυρές, μικρής εμβέλειας και ανταγωνίζονται τις ασθενείς, μακράς εμβέλειας διπολικές αλληλεπιδράσεις. Η συγκέντρωση y του οξυγόνου που προστίθεται στο δείγμα μπορεί να φτάσει μέχρι την τιμή $y=0.5$. Στα συστήματα με $y=0.5$ η μαγνητική τάξη καταστρέφεται και υπάρχουν ενδείξεις υαλώδους μαγνητικής (spin-glass) συμπεριφοράς [30].

1.2.3 Γενικά για τους περοβσκίτες $A_{1-y}B_yO_3$

Οι ενώσεις μικτού σθένους του Mn με δομή περοβσκιτών (που αναφέρονται και ως μαγγανίτες) έχουν γενικό τύπο $A_{1-y}B_yMnO_3$ όπου A είναι τρισθενής σπάνια γαία (π.χ. La, Pr ή Nd) και B είναι δισθενής αλκαλική γαία (π.χ. Ca, Ba ή Sr). Το ενδιαφέρον για τους μαγγανίτες ξεκίνησε από την ανάγκη ν' αναπτυχθούν σιδηρομαγνητικοί μονωτές [38]. Αρχικά παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν πολυκρυσταλλικά κεραμικά δείγματα από τους Jonker και van Santen [39], van Santen και Jonker [40], Jonker [41] και Volger [42]. Μελετήθηκαν η κρυσταλλική δομή, οι μαγνητικές ιδιότητες, η ειδική αντίσταση και οι ιδιότητες μεταφοράς των ενώσεων $La_{1-x}A_xMnO_3$ με $A=Ba, Ca, Sr$. Ειδικότερα η μαγνητοαντίσταση, η οποία αρχικά παρατηρήθηκε στην περίπτωση που $A=Sr$ και $x=0.2$ [42], είναι αρνητική και μεγιστοποιείται κατ' απόλυτη τιμή κοντά στη θερμοκρασία Curie. Η διερεύνηση και η κατανόηση αυτής της συμπεριφοράς έδωσε αργότερα καινούρια ώθηση στη μελέτη αυτών των συστημάτων. Κατά την τελευταία δεκαετία παρασκευάστηκαν λεπτά υμένα με αξιοσημείωτα μεγάλη μαγνητοαντίσταση [43, 44], η οποία χαρακτηρίζεται ως κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση (colossal magnetoresistance, CMR) [45]. Αυτή εμφανίζεται σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη της θερμοκρασίας Curie (μετάβασης από τη σιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική φάση). Επιπλέον, στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών, λαμβάνει χώρα μετάβαση μετάλλου μονωτή. Εκτός από την ανακάλυψη της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης, η μελέτη των περοβσκιτών Mn μικτού σθένους οδήγησε στη διατύπωση θεμελιωδών φυσικών εννοιών, όπως η αλληλεπίδραση διπλής ανταλλαγής (double exchange) [46, 47] ή το πολαρόνιο Jahn-Teller [48, 49]. Πέραν του ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν από πλευράς βασικής έρευνας, βρίσκουν και ποικίλες εφαρμογές, χάρις στο πλούσιο διάγραμμα φάσεων και στις χημικές τους ιδιότητες. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι περιπτώσεις της κατάλυσης [50] και της αντίχρευσσης μαγνητικών πεδίων [51].

Η κρυσταλλική δομή των ενώσεων $La_{1-y}Ca_yMnO_3$ φαίνεται στο σχήμα 1.3 [38]. Τα κατιόντα La^{+3} και Ca^{+2} καταλαμβάνουν τις θέσεις που σημειώνονται με A, ενώ με B σημειώνονται οι θέσεις των κατιόντων Mn. Κάθε τέτοιο ιόν περιβάλλεται από έξι ιόντα οξυγόνου τα οποία σχηματίζουν ένα οκτάεδρο. Από πλευράς χημικής σύστασης οι περοβσκίτες του Mn χαρακτηρίζονται από την ευρεία ποικιλία των κατιόντων που μπορούν να καταλάβουν τα σημεία A. Η δομή που παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3 είναι η ιδανική· σ' αυτήν η γωνία του δεσμού Mn–O–Mn είναι 180° . Η ιδανική δομή στα σημεία A και B διαθέτει κυβική σημειακή συμμετρία $m3m$ [32]. Στις

ενώσεις $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$, τα σθένη των ιόντων είναι αυτά που φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα. Η κατάληψη κρυσταλλογραφικά ισοδύναμων θέσεων από ιόντα του ίδιου στοιχείου 3d με διαφορετικό σθένος έχει σαν αποτέλεσμα να εμφανίζεται μία ημιπλήρης ζώνη d και τάση για μεταλλική αγωγιμότητα [52], όπως π.χ. συμβαίνει στον μαγνητίτη (Fe_3O_4) [53]. Στην πραγματικότητα όμως η δομή είναι διαταραγμένη και η συμμετρία αυτή φτωχότερη. Οι διαταραγμένες δομές είναι συνήθως ορθορομβικές. Τα οκτάεδρα των ιόντων του οξυγόνου που περιβάλλουν τα σημεία B παραμορφώνονται. Η παραμόρφωση αυτή οφείλεται στον εμπλουτισμό της ένωσης

Σχήμα 1.3. Η ιδανική κυβική δομή των περοβσκιτών του τύπου ABO_3 . Στα σημεία A βρίσκεται ένα μεγάλο, παρόμοιο σε μέγεθος με το O^{2-} , κατιόν (π.χ. La^{+3} ή Ca^{+2}) και στα σημεία B ένα μικρό κατιόν (π.χ. Mn^{+3} ή Mn^{+4}). Το σημείο B περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο στις κορυφές του οποίου βρίσκονται ιόντα οξυγόνου (λευκοί κύκλοι).

με οπές (αντικατάσταση των τρισθενών κατιόντων της σπάνιας γαίας από δισθενή κατιόντα αλκαλικής γαίας) και στο φαινόμενο Jahn-Teller. Η αντικατάσταση αυτή των ιόντων (η αύξηση δηλαδή της παραμέτρου y) έχει σαν αποτέλεσμα ν' αλλάζουν οι ενδοατομικές αποστάσεις και οι γωνίες των δεσμών και τρισθενή ιόντα Mn να μεταπίπτουν σε τετρασθενή. Η συνύπαρξη Mn^{+3} και Mn^{+4} στις ενώσεις αυτές δικαιολογεί τον χαρακτηρισμό «μικτού σθένους» στην ονομασία τους. Το φαινόμενο Jahn-Teller συνίσταται στην άρση του εκφυλισμού των ενεργειακών επιπέδων των ιόντων Mn με ταυτόχρονη ελάττωση της ενέργειας και διατάραξη του οκταέδρου.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών ιόντων (Mn^{+3} και Mn^{+4}) είναι ανταλλαγής. Από μετρήσεις της μαγνήτισης και της μαγνητικής επιδεκτικότητας [41] προέκυψε το συμπέρασμα πως η σταθερά ανταλλαγής είναι α) μικρή και θετική μεταξύ των $3d^4$ ιόντων Mn^{+3} (ασθενής σιδηρομαγνητική σύζευξη), β) αρνητική

μεταξύ των $3d^3$ ιόντων Mn^{+4} (αντισιδηρομαγνητική σύζευξη) και γ) θετική μεταξύ ενός $3d^4$ ιόντος Mn^{+3} και ενός $3d^3$ ιόντος Mn^{+4} (σιδηρομαγνητική σύζευξη). Αυτή ήταν η πρώτη φορά που παρατηρήθηκε σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση ανταλλαγής σε οξείδια.

Λόγω της εξάρτησης των αλληλεπιδράσεων των ιόντων Mn από τα σθένή τους, αναμένεται η μαγνητική φάση της ένωσης ν' αλλάζει με τη συγκέντρωση y του Ca. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα φάσεων της [54], το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 1.4. Διακρίνονται τρεις κυρίως περιοχές: i) για μικρές τιμές της συγκέντρωσης y

Σχήμα 1.4. Το διάγραμμα φάσεων των ενώσεων $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ συναρτήσει της συγκέντρωσης x του Ca και της θερμοκρασίας T. Στη σιδηρομαγνητική φάση το σύστημα είναι πάντα μεταλλικό ενώ σε όλες τις υπόλοιπες είναι μονωτικό.

κυριαρχεί ο αντισιδηρομαγνητισμός, ii) στην περιοχή μεταξύ των τιμών περίπου 0.3 και 0.5 ο σιδηρομαγνητισμός και iii) για ακόμη μεγαλύτερες τιμές της συγκέντρωσης y και πάλι ο αντισιδηρομαγνητισμός. Όλες οι ενώσεις της οικογένειας - ανεξαρτήτως της τιμής της συγκέντρωσης y του Ca - είναι παραμαγνητικές (PM) και μονωτικές (i) σε υψηλές θερμοκρασίες. Ψύχοντας το σύστημα εμφανίζονται ποικίλες μαγνητικές φάσεις. Στην πρώτη περιοχή οι μαγνητικές ροπές δεν προσανατολίζονται αυστηρά παράλληλα ή αντιπαράλληλα μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται δομή κεκαμμένου αντισιδηρομαγνήτη (canted antiferromagnet, CAF). Στην περιοχή αυτή το σύστημα είναι μονωτής (i). Στη δεύτερη περιοχή κυριαρχεί η σιδηρομαγνητική φάση και η μεταλλική κατάσταση (FM m). Κοντά όμως στην τιμή $y \cong 0.1$ είναι

μονωτής (i) και για αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται μία διαφορετική φάση· σ' αυτήν η διάταξη των ιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} είναι κρυσταλλική (charge ordered, CO). Η φάση αυτή μοιάζει με τη σιδηρομαγνητική από την άποψη ότι η μαγνήτιση έχει μη μηδενική τιμή - σε αντίθεση π.χ. με την αντισιδηρομαγνητική - διαφέρει όμως απ' αυτήν στον προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών. Οι ενώσεις της τρίτης περιοχής ($y > 0.5$) είναι όλες μονωτικές. Στην άκρη του διαγράμματος εμφανίζεται και πάλι η φάση του κεκαμμένου αντισιδηρομαγνήτη. Για χαμηλότερες τιμές της y η διάταξη των Mn^{3+} και Mn^{4+} είναι ξανά κρυσταλλική (CO). Αυτή τη φορά όμως το σύστημα οδηγείται με την ψύξη στην αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Σχετικά με την κρυσταλλική κατανομή των ιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} αξίζει να σημειωθεί πως αυτή λαμβάνει χώρα μόνο για συγκεκριμένες τιμές της συγκέντρωσης y (όπως $y = 1/8, 1/2, 2/3$ και $3/4$) και κατά κύριο λόγο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις Coulomb. Τα ηλεκτρόνια d μπορούν να εντοπιστούν σε συγκεκριμένα ιόντα Mn σχηματίζοντας ένα κανονικό πλέγμα για συγκεκριμένες περιπτώσεις πλήρωσης της ζώνης d , αρκεί η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων να είναι συγκρίσιμη με το εύρος W της ζώνης αγωγιμότητας των ηλεκτρονίων [55].

Το παραπάνω διάγραμμα φάσεων είναι το μέχρι σήμερα αποδεκτό, αλλά δεν είναι πλήρες. Στην περιοχή $y \approx 0.5$ δεν είναι ξεκάθαρη η μαγνητική συμπεριφορά του συστήματος. Η αλλαγή από τη σιδηρομαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική φάση δεν γίνεται απότομα με τη μεταβολή της συγκέντρωσης y του Ca. Υπάρχουν ενδείξεις ότι εκατέρωθεν της διαχωριστικής γραμμής συνυπάρχουν οι δύο φάσεις. Για συγκεκριμένη δηλαδή τιμή της y σχηματίζονται περιοχές σιδηρομαγνητικής τάξης και περιοχές αντισιδηρομαγνητικής τάξης, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους στις πλεγματικές σταθερές. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται ως διαχωρισμός φάσεων (phase separation).

Σχετικά με την κρυσταλλική, ηλεκτρονική και μαγνητική δομή των ενώσεων αυτών μπορούν συνοπτικά να γίνουν τρία σχόλια. Καταρχήν, ο εμπλουτισμός με οπές και το φαινόμενο Jahn-Teller καταστρέφουν την κυβική συμμετρία της ιδανικής δομής. Μεταβάλλουν τις αποστάσεις Mn-O και τις γωνίες των δεσμών Mn-O-Mn και επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αντίστοιχων ιόντων. Για συγκεκριμένες τιμές της παραμέτρου y η κατανομή των κατιόντων Mn είναι κρυσταλλική και γίνεται τυχαία είτε με αύξηση της θερμοκρασίας είτε με αλλαγή της τιμής της y . Τέλος,

παρατηρείται απεντοπισμός των εντοπισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων και μετάβαση μετάλλου μονωτή κατά την ψύξη του συστήματος κάτω από τη θερμοκρασία Curie στην περιοχή $y \sim 0.3$ ή με μεταβολή της y στις περιοχές $y \sim 0.5$ και $y \sim 0.2$.

Μία άλλη ιδιομορφία της συμπεριφοράς των μαγνανιτών είναι πως η αντισιδηρομαγνητική τάξη που εμφανίζουν δεν είναι πάντα η ίδια. Η ένωση LaMnO_3 , με $y=0$, είναι ένας επίπεδος αντισιδηρομαγνήτης στον οποίο επίπεδα με σιδηρομαγνητική τάξη διατάσσονται αντισιδηρομαγνητικά στην κάθετη διεύθυνση. Αυτό δείχνει να αντιφάσκει με το γεγονός ότι η αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Mn^{+3} - Mn^{+3} έχει θετική σταθερά και άρα οδηγεί σε σιδηρομαγνητική τάξη. Το θέμα είναι πως η αλληλεπίδραση αυτή είναι «κυρίως» σιδηρομαγνητική με την έννοια ότι είναι σιδηρομαγνητική για επικάλυψη τροχιακών d_{z^2} στο επίπεδο και αντισιδηρομαγνητική κατά μήκος του κάθετου άξονα. Στο άλλο άκρο ($y=1$), η ένωση CaMnO_3 είναι ένας τέλειος αντισιδηρομαγνήτης, κάθε δηλαδή ιόν Mn^{4+} συζεύγνυται αντιπαράλληλα με τους πλησιέστερους του γείτονες. Στις ενδιάμεσες τιμές της συγκέντρωσης του Ca ($y \cong 0.75$) οι ενώσεις εμφανίζουν αντισιδηρομαγνητισμό· η σύζευξη είναι σιδηρομαγνητική κατά μήκος μονοδιάστατων αλυσίδων και αντισιδηρομαγνητική μεταξύ αυτών των αλυσίδων.

Μετρήσεις της ειδικής αντίστασης δείχνουν έντονη συσχέτιση μεταξύ των μαγνητικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων μεταφοράς. Την ελάχιστη ειδική αντίσταση παρουσιάζει η ένωση με $y \cong 0.3$, η οποία παρουσιάζει πιο έντονα τη σιδηρομαγνητική φάση [38]. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται στα πλαίσια της θεώρησης της αλληλεπίδρασης διπλής ανταλλαγής [46]. Στα ιόντα Mn^{3+} και Mn^{4+} ο φλοιός 3d διαθέτει τέσσερα και τρία, αντίστοιχα, ηλεκτρόνια· είναι και στις δύο περιπτώσεις λιγότερο από ημιπλήρης. Σύμφωνα με τους κανόνες του Hund, τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν όλα παράλληλα σπιν (πάνω) και καταλαμβάνουν καταστάσεις με διαφορετική προβολή της τροχιακής τους στροφορμής. Ο Zener υπέθεσε πως οι φορείς (ηλεκτρόνια) δεν αλλάζουν τον προσανατολισμό του σπιν τους όταν μεταπηδούν από ένα ιόν σ' ένα διπλανό. Ως εκ τούτου, η μεταπήδηση μπορεί να γίνει μόνο αν τα δύο ιόντα έχουν παράλληλα σπιν. Ελαχιστοποιώντας την ολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, ο Zener βρήκε πως η σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση ευνοείται από την παρουσία ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και όταν τα μαγνητικά άτομα είναι απομακρυσμένα μεταξύ τους. Η θεωρία εφαρμόστηκε στους περοβσκίτες του

Mn [47] με σκοπό να ερμηνευθεί ο συσχετισμός ανάμεσα στον σιδηρομαγνητισμό και στην αγωγιμότητα και η μαγνήτιση κόρου σε μηδενική θερμοκρασία, η οποία αντιστοιχεί στο άθροισμα των σπιν όλων των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Ξεκινώντας από τον αντισιδηρομαγνητικό μονωτή LaMnO_3 στο αριστερό άκρο του διαγράμματος φάσεων, όπου οι ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις είναι εντοπισμένες στα άτομα, ο Zener έδειξε πως το σύστημα βαθμιαία γίνεται σιδηρομαγνητικό κατά τον εμπλουτισμό του με οπές (αντικατάσταση του τρισθενούς ιόντος La^{+3} από το δισθενές Ca^{+2} , η οποία οδηγεί στην παρουσία Mn^{+4}). Θεώρησε πως η αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Mn^{+4} και Mn^{+3} πραγματοποιείται μέσω ενός ιόντος οξυγόνου O^{2-} και ότι ταυτόχρονα ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδάει από το ιόν Mn^{+3} στο O^{2-} και από το O^{2-} στο Mn^{+4} . Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται αλληλεπίδραση διπλής ανταλλαγής και παρουσιάζεται στο σχήμα 1.5. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι καταστάσεις που φαίνονται στα τμήματα (α) και (β) του σχήματος 1.5 είναι

Σχήμα 1.5. Σχηματική παράσταση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης διπλής ανταλλαγής. Τα εστιγμένα βέλη υποδηλώνουν ότι ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από το ιόν O^{2-} (με εξωτερικό φλοιό p^6) στο Mn^{+4} (με εξωτερικό φλοιό d^3) και ταυτόχρονα ένα άλλο από το Mn^{+3} (με εξωτερικό φλοιό d^4) στο O^{2-} . Το τελικό αποτέλεσμα είναι η μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου από το Mn^{+3} (το οποίο μεταπίπτει σε Mn^{+4}) στο Mn^{+4} (το οποίο μεταπίπτει σε Mn^{+3}) μέσω του O^{2-} (το οποίο παραμένει ανεπηρέαστο).

εκφυλισμένες αν οι δύο φλοιοί d έχουν παράλληλα σπιν. Η ενέργεια του συστήματος σε χαμηλές θερμοκρασίες ελαχιστοποιείται όταν τα σπιν των δύο γειτονικών κατιόντων Mn προσανατολίζονται παράλληλα. Η αλληλεπίδραση διπλής ανταλλαγής οδηγεί πάντα σε σιδηρομαγνητική σύζευξη. Αν ο δεσμός Mn-O-Mn είναι κεκαμμένος, ή οι μαγνητικές ροπές των κατιόντων Mn δεν είναι παράλληλες, η μεταπήδηση του ηλεκτρονίου δυσχεραίνεται και η ευκινησία του (mobility) μειώνεται. Πιο πρόσφατες όμως πειραματικές και θεωρητικές μελέτες [56] έδειξαν ότι οι φορείς στους σιδηρομαγνητικούς μαγγανίτες είναι οπές στις θέσεις των οξυγόνων.

Προκειμένου να κατανοηθεί ο συσχετισμός μεταξύ ιδιοτήτων μεταφοράς και μαγνητικής τάξης πρέπει να περιγραφεί ποσοτικά η αλληλεπίδραση διπλής ανταλλαγής και η μεταπήδηση του ηλεκτρονίου αγωγιμότητας από το ιόν Mn^{3+} (με εξωτερικό φλοιό των $3d^4$) στο ιόν Mn^{4+} (με εξωτερικό φλοιό των $3d^3$). Για τον σκοπό αυτό πρέπει να διαγωνιστοποιηθεί η Χαμιλτονιανή διπλής ανταλλαγής, η οποία σε μορφή πίνακα γράφεται ως εξής

$$H = \begin{bmatrix} -J_H \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{s} & t_0 \mathbf{I} \\ t_0 \mathbf{I} & -J_H \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{s} \end{bmatrix}$$

όπου κάθε όρος είναι ένας πίνακας 2×2 . Οι όροι $-J_H \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{s}$ και $-J_H \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{s}$ αναφέρονται στις καταστάσεις του ηλεκτρονίου αγωγιμότητας και του ιόντος Mn^{+4} στις θέσεις 1 και 2 αντίστοιχα· με J_H συμβολίζεται η σταθερά σύζευξης μεταξύ κάθε ιόντος Mn^{+4} και του ηλεκτρονίου. Οι μη διαγώνιοι όροι αναφέρονται στη μεταπήδηση του ηλεκτρονίου από το ιόν 1 στο ιόν 2· t_0 είναι το ολοκλήρωμα μεταπήδησης και $\mathbf{I}$ ο ταυτοτικός πίνακας 2×2 . Ο αριθμός του σπιν κάθε ιόντος Mn^{+4} είναι $S=3/2$ και του μεταπηδόντος ηλεκτρονίου $s=1/2$. Επιλύοντας τη χαρακτηριστική εξίσωση $\det(H - EI) = 0$ προκύπτουν οι ιδιοτιμές της ενέργειας του συστήματος. Αν $J_H \gg t_0$ οι χαμηλότερες

ενεργειακές στάθμες είναι $E = -\frac{J_H S}{2} \pm t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$, όπου θ είναι η γωνία μεταξύ των

σπιν των δύο κατιόντων Mn^{+4} . Οι αντίστοιχες ιδιοκαταστάσεις περιγράφουν το συμμετρικό και αντισυμμετρικό συνδυασμό των εντοπισμένων τροχιακών με το ηλεκτρονικό σπιν παράλληλο στο πρώτο ή το δεύτερο κατιόν Mn^{+4} . Το αποτέλεσμα είναι πως το ολοκλήρωμα μεταπήδησης είναι μειωμένο λόγω του παράγοντα $\cos(\theta/2)$. Είναι φανερό πως η μεταφορά του ηλεκτρονίου από το κατιόν Mn^{+3} στο Mn^{+4} είναι ευκολότερη όταν τα ιοντικά σπιν είναι παράλληλα μεταξύ τους, όταν δηλαδή η σύζευξη είναι σιδηρομαγνητική. Αντίθετα, η μεταπήδηση είναι ανέφικτη στην περίπτωση της αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης, όπου $\theta=180^\circ$. Για τις ενδιάμεσες περιπτώσεις, η μεταφορά του ηλεκτρονίου είναι τόσο ευκολότερη όσο μικρότερη είναι η γωνία μεταξύ των σπιν των ιόντων Mn. Κατόπιν αυτών, η Χαμιλτονιανή διπλής ανταλλαγής ολόκληρου του κρυστάλλου γράφεται υπό τη

μορφή $H = \sum_{\langle i,j \rangle} t_0 \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) c_i^+ c_j - J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_i$. Με c_i^+ και c_i συμβολίζονται οι τελεστές

δημιουργίας και καταστροφής αντίστοιχα ενός ηλεκτρονίου στο πλεγματικό σημείο i με σπιν παράλληλο στο σπιν του αντίστοιχου κατιόντος Mn^{+4} .

1.2.4 Περοβσκίτες Mn με Fe ($La_{1-y}Ca_yMn_{1-x}Fe_xO_3$)

Πρόσφατα μελετήθηκε πειραματικά [34] και η αντικατάσταση μέρους του Mn από άλλο μεταβατικό μέταλλο, όπως Fe ή Co. Με την αντικατάσταση αυτή παρατηρείται αλλαγή των μαγνητικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων μεταφοράς. Η αντικατάσταση με Fe έχει το πλεονέκτημα ότι δεν προκαλεί πλεγματικές μεταβολές αφού, όπως έδειξαν πειράματα περίθλασης ακτίνων x, τα ιόντα Fe έχουν παρόμοια ακτίνα με τα ιόντα Mn. Τα ιόντα Fe αντικαθιστούν τα ιόντα Mn^{+3} . Στις ενώσεις $La_{1-y}Ca_yMn_{1-x}Fe_xO_3$ η επίδραση του Fe είναι ότι εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Fe και Mn μέσω των οξυγόνων οι οποίες οδηγούν σε αντισιδηρομαγνητική τάξη.

1.3. Περιγραφή της εργασίας

Η συνύπαρξη αλληλεπιδράσεων με ανταγωνιστική μεταξύ τους δράση είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση ασυνήθιστων μαγνητικών φαινομένων σε διάφορα συστήματα, όπως είναι τα υλικά με γιγαντιαία μαγνητοαντίσταση, τα πολυστρωματικά και τα κοκκώδη υλικά. Η μελέτη του ρόλου των ανταγωνιστικών αυτών αλληλεπιδράσεων και η επίδρασή τους στη μαγνητική συμπεριφορά των περοβσκιτών που περιγράφηκαν νωρίτερα είναι το αντικείμενο μελέτης στην εργασία αυτή.

Συγκεκριμένα, στους περοβσκίτες του είδους $RBaCuTO_{5+y}$, όπου το R συμβολίζει σπάνια γαία και το T μεταβατικό μέταλλο (Fe ή Co), η μαγνητική δομή συνδέεται με τα άτομα Cu και T, τα οποία περιβάλλονται από πέντε οξυγόνα. Η κυρίαρχη αλληλεπίδραση είναι η αλληλεπίδραση υπερανταλλαγής (superexchange), που οδηγεί σε αντισιδηρομαγνητική σύζευξη στο επίπεδο, ενώ η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα επίπεδα είναι διπολικού χαρακτήρα, πολύ πιο ασθενική από την αλληλεπίδραση υπερανταλλαγής. Πειράματα ελαστικής σκέδασης νετρονίων προσδιόρισαν τη μαγνητική δομή αυτών των υλικών και έδειξαν ότι η προσθήκη επιπλέον οξυγόνου (π.χ. $PrBaCuFeO_{5+y}$), το οποίο δείχνει να πηγαίνει στο επίπεδο που βρίσκεται η σπάνια γαία και γεφυρώνει τα επίπεδα Cu/T, αρχικά καταστρέφει τη

μαγνητική τάξη ανάμεσα στα επίπεδα, αλλά σε μεγαλύτερη ποσότητα ενισχύει τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση.

Αναπτύχθηκαν πρότυπα βασισμένα στον ανταγωνισμό ανάμεσα στην ισχυρή αντισιδηρομαγνητική σύζευξη στα επίπεδα και την ασθενική σύζευξη ανάμεσα στα επίπεδα, όπως αυτή επηρεάζεται από το επιπλέον οξυγόνο. Με τη χρήση της θεωρίας μέσου πεδίου, της τεχνικής της προσομοίωσης Monte-Carlo και υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής μελετήθηκε η μαγνητική δομή αυτών των υλικών και οι συνθήκες οι οποίες επηρεάζουν την μαγνητική τους κατάσταση.

Αρχικά, προσδιορίσαμε τη μαγνητική δομή του περοβσκίτη χωρίς το επιπλέον οξυγόνο και προσδιορίσαμε τις μαγνητικές ροπές των μαγνητικών ιόντων. Αυτό έγινε με υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής, που πραγματοποιήθηκαν για μία σειρά ενώσεων με διάφορες σπάνιες γαίες και μεταβατικά μέταλλα. Βρήκαμε ότι η μαγνητική δομή που ευνοείται ενεργειακά είναι αυτή που τα ιόντα Cu και μεταβατικού μετάλλου είναι κατανεμημένα τυχαία στα επίπεδα. Χρησιμοποιώντας την πληροφορία αυτή, στα πλαίσια του υποδείγματος Hubbard αναπτύξαμε ένα πρότυπο για την περιγραφή της βασικής κατάστασης του περοβσκίτη RBaCuFeO_{5+y} για διάφορες τιμές του επιπλέον οξυγόνου. Βρέθηκε ότι μία πολύ μικρή προσθήκη οξυγόνου καταστρέφει γρήγορα την τριδιάστατη μαγνητική τάξη. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της θεωρίας μέσου πεδίου βρήκαμε το διάγραμμα φάσεων του RBaCuFeO_{5+y} σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και εντοπίσαμε τη μαγνητική δομή. Τέλος με τη χρήση της τεχνικής της προσομοίωσης Monte Carlo υπολογίσαμε την ειδική θερμότητα και τη συνάρτηση σκέδασης νετρονίων, ποσότητες που μπορούν να μελετηθούν πειραματικά. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με τα πειραματικά αποτελέσματα σκέδασης νετρονίων.

Παράλληλα με το παραπάνω σύστημα μελετήθηκε η μαγνητική συμπεριφορά του περοβσκίτη της μορφής $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ που εμφανίζει το φαινόμενο της γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης (GMR). Από πειραματικές παρατηρήσεις φαίνεται ότι στο σύστημα αυτό η αντικατάσταση μέρους του Mn με Fe προκαλεί απότομη εξαφάνιση της μαγνητικής τους τάξης και κατά συνέπεια επηρεάζει τις ιδιότητες μεταφοράς. Στα πλαίσια της θεωρίας μέσου πεδίου, αναπτύχθηκε ένα πρότυπο που περιλαμβάνει τις σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις (διπλής ανταλλαγής και υπερανταλλαγής) μεταξύ Mn-Mn και Mn-Fe αντίστοιχα και δείξαμε ότι η γρήγορη πτώση της κρίσιμης θερμοκρασίας οφείλεται στον ανταγωνισμό αυτών των αλληλεπιδράσεων.

Η εργασία έχει οργανωθεί ως εξής. Στο κεφάλαιο 2 δίνουμε το θεωρητικό υπόβαθρο και τις μεθόδους υπολογισμού της ηλεκτρονικής δομής και των μαγνητικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη περοβσκιτών. Συγκεκριμένα, περιγράφουμε την αρχή λειτουργίας του προγράμματος ESOCS που χρησιμοποιούμε για τον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής δομής, στη συνέχεια δίνουμε τη βασική περιγραφή του πρότυπου Hubbard και τις βασικές αρχές και περιορισμούς της τεχνικής της προσομοίωσης Monte Carlo. Στο κεφάλαιο 3 δίνονται τα αποτελέσματα του προγράμματος ESOCS για τη μαγνητική δομή και τις μαγνητικές ροπές των περοβσκιτών RBaCuTO_5 . Στο κεφάλαιο 4 χρησιμοποιούμε το υπόδειγμα Hubbard για να βρούμε το διάγραμμα φάσεων και τη μαγνητική δομή των περοβσκιτών RBaCuTO_{5+y} στη βασική τους κατάσταση. Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μαγνητική συμπεριφορά των ενώσεων RBaCuTO_{5+y} μελετάται στο κεφάλαιο 5 με τη βοήθεια της θεωρίας μέσου πεδίου και τη χρήση της τεχνικής Monte Carlo, με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζεται η ειδική θερμότητα και η συνάρτηση σκέδασης νετρονίων. Στο κεφάλαιο 6, με τη χρήση της θεωρίας μέσου πεδίου, μελετάται η μαγνητική συμπεριφορά του περοβσκίτη $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ και γίνεται σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, στον επίλογο κάνουμε μία σύνοψη των αποτελεσμάτων της εργασίας αυτής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Στο κεφάλαιο αυτό δίνεται το θεωρητικό υπόβαθρο και η περιγραφή των υπολογιστικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής και των μαγνητικών ιδιοτήτων των εξεταζομένων συστημάτων.

2.1 Πρόγραμμα ESOCS

Για να μελετήσουμε την κατανομή των ατόμων Cu και T που ευνοείται ενεργειακά στους περοβσκίτες της μορφής RBaCuTO_5 και για να υπολογισθούν οι μαγνητικές ροπές των ιόντων πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής από πρώτες αρχές με τη χρήση του προγράμματος ESOCS, το οποίο εκτελεί υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής για μία ευρεία ποικιλία τριδιάστατων (bulk) υλικών [58]. Σαν δεδομένα εισόδου δέχεται το είδος και τις θέσεις των ατόμων στη μοναδιαία χημική κυψελίδα.

Η μέθοδος που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα ESOCS είναι η θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας (density functional theory). Η θεωρία αυτή ανάγει το πρόβλημα των πολλών ηλεκτρονίων σ' ένα σύνολο μονοηλεκτρονιακών εξισώσεων. Οι εξισώσεις αυτές λαμβάνουν υπ' όψιν τα φαινόμενα που οφείλονται στον συσχετισμό και την ανταλλαγή και επιλύονται αυτοσυνεπώς. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι συνδυάζει ικανοποιητική ταχύτητα υπολογισμών με επαρκή ακρίβεια.

Θεμελιώδους σημασίας για την εφαρμογή της θεωρίας αυτής στην επίλυση προβλημάτων στη φυσική στερεάς κατάστασης είναι το θεώρημα των Hohenberg και Kohn [59]. Σύμφωνα μ' αυτό, η ενέργεια της βασικής κατάστασης ενός ηλεκτρονικού αερίου υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού είναι ένα μοναδικό συναρτησιακό της πυκνότητας των ηλεκτρονίων στη βασική κατάσταση. Επίσης οι Kohn και Sham έδειξαν [60] πως η εύρεση της ενέργειας της βασικής κατάστασης ανάγεται στην ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού

$$E_{\text{KS}}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i f_i \int \psi_i \nabla^2 \psi_i d^3r + \int n(\vec{r}) V_{\text{ion}}(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ + E_{\text{xc}}[n(\vec{r})] + E_{\text{ion}}(\{\vec{R}_i\}) \quad (2.1.1)$$

ως προς ένα ορθοκανονικό σύστημα μονοσωματιδιακών κυματοσυναρτήσεων $\psi_i(\vec{r})$. Στη σχέση (2.1.1), E_{KS} είναι το συναρτησιακό Kohn-Sham, ο δείκτης i τρέχει σε όλες τις μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις, $V_{ion}(\vec{r})$ είναι το ιοντικό δυναμικό, f_i είναι ο αριθμός κατάληψης της κατάστασης i , E_{xc} είναι το συναρτησιακό ανταλλαγής και συσχετισμού και $n(\vec{r})$ είναι η χωρική πυκνότητα σωματίων, η οποία δίνεται από τη σχέση

$$n(\vec{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.1.2)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις που ελαχιστοποιούν το συναρτησιακό Kohn-Sham, σχέση (2.1.1), πληρούν την ακόλουθη εξίσωση ιδιοτιμής

$$H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.1.3)$$

όπου H_{KS} είναι η Χαμιλτονιανή Kohn-Sham

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.1.4)$$

$V_H(\vec{r})$ είναι το δυναμικό Hartree

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (2.1.5)$$

και V_{xc} είναι το δυναμικό ανταλλαγής και συσχετισμού

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.1.6)$$

Οι ϵ_i και ψ_i αναφέρονται ως ιδιοτιμές Kohn-Sham και κυματοσυναρτήσεις Kohn-Sham, αντίστοιχα.

Η γενίκευση της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας που να λαμβάνει υπ' όψιν την πόλωση του σπιν δόθηκε από τους von Barth και Hedin [61]. Η προσέγγιση αυτή οδηγεί σε μία εξίσωση Kohn-Sham για κάθε προσανατολισμό του σπιν:

$$H_{KS,\sigma}\psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (2.1.7)$$

όπου $\sigma = \uparrow, \downarrow$ είναι ο δείκτης του σπιν. Η εξαρτώμενη από το σπιν Χαμιλτονιανή Kohn-Sham γράφεται με την εξής μορφή

$$H_{KS,\sigma} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r}) \quad (2.1.8)$$

Η εξαρτώμενη από το σπιν πυκνότητα δίνεται από τη σχέση

$$n_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_i f_{i\sigma} \left| \psi_{i\sigma}(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.1.9)$$

και η ολική ηλεκτρονική πυκνότητα είναι

$$n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.1.10)$$

Στη Χαμιλτονιανή Kohn-Sham (2.1.8), ο μόνος όρος που

εξαρτάται από το σπιν είναι το δυναμικό ανταλλαγής και συσχετισμού

$$V_{xc,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\sigma}(\vec{r})} \quad (2.1.11)$$

Το πρόγραμμα ESOCS ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό Kohn-Sham (2.1.1) επιλύοντας αυτοσυνεπώς τις εξισώσεις Kohn-Sham (2.1.7). Η επίλυση είναι αυτοσυνεπής με την έννοια ότι οι κυματοσυναρτήσεις που υπολογίζονται στην (2.1.7) πρέπει να αναπαράγουν τις ίδιες ηλεκτρονικές πυκνότητες από τις οποίες προέκυψε το δυναμικό Hartree, εξίσωση (2.1.5), και το δυναμικό ανταλλαγής και συσχετισμού, εξίσωση (2.1.11).

Η μαθηματική απλοποίηση της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας, που ανάγει ένα πολυηλεκτρονικό πρόβλημα σε μονοσωματιδιακό, έχει το τίμημα της εισαγωγής ενός αγνώστου συναρτησιακού. Το συναρτησιακό αυτό είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού και εξαρτάται από τις ηλεκτρονικές πυκνότητες με σπιν πάνω και κάτω, $n_{\uparrow}(\vec{r})$ και $n_{\downarrow}(\vec{r})$ αντίστοιχα. Υπάρχουν πάντως προσεγγιστικές εκφράσεις για την ενέργεια E_{xc} . Η πιο συνήθης μέθοδος υπολογισμού της E_{xc} είναι η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας σπιν (local spin density approximation). Στην προσέγγιση αυτή υποθέτουμε ότι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού του συστήματος σε κάθε σημείο στο χώρο είναι η ίδια μ' αυτήν του ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου της ίδιας πυκνότητας. Με βάση τον μέχρι τώρα υιοθετημένο συμβολισμό η ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$E_{xc} = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{ol}}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) d^3r \quad (2.1.12)$$

και το δυναμικό ανταλλαγής και συσχετισμού που εξαρτάται από το σπιν είναι

$$V_{xc,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_{\sigma}(\vec{r})} \quad (2.1.13)$$

με $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Στη σχέση (2.1.12), E_{xc}^{0u} είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού ανά ηλεκτρόνιο στο ομογενές ηλεκτρονικό αέριο. Στα πλαίσια της προσέγγισης της τοπικής πυκνότητας σπιν, το δυναμικό ανταλλαγής και συσχετισμού είναι μία αμιγώς τοπική συνάρτηση των ηλεκτρονικών πυκνοτήτων σπιν, $n_{\uparrow}(\vec{r})$ και $n_{\downarrow}(\vec{r})$. Είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη προσέγγιση στη φυσική στερεάς κατάστασης και στη μοριακή φυσική.

Το πρόγραμμα ESOCS υιοθετεί μία ευρείας χρήσης για την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger σε κρυστάλλους τεχνική. Πρόκειται για την τεχνική του γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (linear combination of atomic orbitals). Συγκεκριμένα η κρυσταλλική κυματοσυνάρτηση αναπτύσσεται σε άθροισμα εντοπισμένων κυματοσυναρτήσεων (τροχιακών) κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί σε (είναι εντοπισμένη γύρω από) ένα συγκεκριμένο άτομο ή ιόν του κρυστάλλου. Αν $\chi_j(\vec{r} - \vec{R}_v)$ είναι τέτοια τροχιακά, η κρυσταλλική κυματοσυνάρτηση γράφεται ως

$$\chi_{j\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_v e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_v} \chi_j(\vec{r} - \vec{R}_v) \quad (2.1.14)$$

Η άθροιση πραγματοποιείται σε όλα τα πλεγματικά διανύσματα $\{\vec{R}_v\}$ και j είναι το σύνολο των κβαντικών αριθμών που χαρακτηρίζουν την κυματοσυνάρτηση χ . Οι συναρτήσεις $\chi_{j\vec{k}}(\vec{r})$ που ορίζονται από τη σχέση (2.1.14) ικανοποιούν το θεώρημα του Bloch και συνιστούν ένα σύνολο συναρτήσεων βάσης για την εύρεση των κρυσταλλικών ιδιοσυναρτήσεων. Για να προσδιοριστούν οι τελευταίες χρησιμοποιείται το ανάπτυγμα

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j a_j(\vec{k}) \chi_{j\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.15)$$

και προσδιορίζονται οι συντελεστές $a_j(\vec{k})$ με το λογισμό των μεταβολών. Προκύπτει έτσι η ακόλουθη χαρακτηριστική εξίσωση για τους συντελεστές

$$\sum_j \left\{ \int \chi_{i\vec{k}}^* H_{KS} \chi_{j\vec{k}} d^3r - \epsilon_{\vec{k}} \int \chi_{i\vec{k}}^* \chi_{j\vec{k}} d^3r \right\} a_j(\vec{k}) = 0 \quad (2.1.16)$$

η οποία πρέπει να ικανοποιείται για κάθε i . Οι ιδιοτιμές $\epsilon_{\vec{k}}$ και τα ιδιοανύσματα $a_j(\vec{k})$ μπορούν τώρα να ευρεθούν επιλύοντας το πρόβλημα ιδιοτιμών (2.1.16). Η σύγκλιση στην (2.1.16) ως προς το δείκτη j εξαρτάται έντονα από την επιλογή του

συνόλου των τροχιακών $\chi_j(\vec{r}-\vec{R}_v)$. Συνήθως για να επιτευχθεί ακρίβεια πρέπει τα αναπτύγματα της μορφής (2.1.15) να είναι αρκετά εκτενή.

Οι συναρτήσεις βάσης $\chi_j(\vec{r}-\vec{R}_v)$ που χρησιμοποιεί το ESOCS διαφέρουν από τις συνήθεις κυματοσυναρτήσεις που κατασκευάζονται με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών (π.χ. ορίζουσες Slater). Πλεονεκτούν στο ότι είναι ορθογώνιες σε όλες τις πυρηνικές κυματοσυναρτήσεις του συστήματος, είναι ιδιαίτερα ακριβείς και βελτιώνουν την υπολογιστική ικανότητα του προγράμματος. Το δυναμικό του κρυστάλλου θεωρείται σφαιρικά συμμετρικό γύρω από σφαίρες που περιβάλλουν τα πλεγματικά ιόντα και σταθερό στην περιοχή μεταξύ των σφαιρών αυτών (δυναμικό muffin-tin). Με δεδομένη αυτή τη μορφή του δυναμικού, κάθε κυματοσυνάρτηση βάσης που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα έχει την εξής μορφή: στο εσωτερικό των σφαιρών ταυτίζεται με μία ατομική κυματοσυνάρτηση και στο μεταξύ των σφαιρών χώρο με μία σφαιρική συνάρτηση Hankel. Οι σφαιρικές συναρτήσεις Hankel ικανοποιούν την εξίσωση του Schrödinger για σταθερό δυναμικό. Η επιλογή των παραπάνω συναρτήσεων είναι τέτοια ώστε η κρυσταλλική κυματοσυνάρτηση και η παράγωγός της να είναι συνεχείς στη σφαιρική συνοριακή επιφάνεια. Στην περίπτωση που το εξεταζόμενο σύστημα περιλαμβάνει βαριά στοιχεία, τα σχετικιστικά φαινόμενα γίνονται πολύ σημαντικά. Το ESOCS, προκειμένου να συμπεριλάβει τέτοιες διορθώσεις, χρησιμοποιεί τη βαθμωτή σχετικιστική προσέγγιση (scalar-relativistic approximation) [62] κατά την εύρεση των ατομικών κυματοσυναρτήσεων. Αυτή η προσέγγιση συνυπολογίζει όλα τα σχετικιστικά φαινόμενα πλην της σύζευξης σπιν-τροχιάς. Όμως στο πρόγραμμα υπάρχει, ως ξεχωριστή επιλογή, η δυνατότητα να ενσωματωθεί η σύζευξη σπιν-τροχιάς στους υπολογισμούς και έτσι δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων.

Τέλος το ESOCS είναι κατάλληλο για τη μελέτη συστημάτων με περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Μακροσκοπικά συστήματα, με αριθμό ατόμων της τάξης του αριθμού του Avogadro, είναι αδύνατον να εξεταστούν. Αντί αυτού, η μελέτη, στην προκειμένη περίπτωση η επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham (2.1.7), περιορίζεται στη θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα, το πλήθος των ατόμων της οποίας καθορίζει το υπολογιστικό κόστος. Με την επιβολή περιοδικών συνοριακών συνθηκών στα όρια της μοναδιαίας κυψελίδας προσομοιάζεται ένα άπειρο κρυσταλλικό στερεό και εξασφαλίζεται το άπλωμα των κρυσταλλικών κυματοσυναρτήσεων σε όλο του τον όγκο.

2.2. Το υπόδειγμα Hubbard

Θέλουμε να μελετήσουμε τη μαγνητική συμπεριφορά του συστήματος RBaCuTO_{5+y} στη βασική του κατάσταση. Για το σκοπό αυτό κάνουμε υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής χρησιμοποιώντας το υπόδειγμα Hubbard [63, 64]. Πρόκειται για την απλούστερη ίσως θεωρητική περιγραφή στη φυσική στερεάς κατάστασης που λαμβάνει υπ' όψιν τον κβαντικό απεντοπισμό (ή μη εντοπισμό) των ηλεκτρονίων και τον μη γραμμικό όρο των μεταξύ τους απωστικών αλληλεπιδράσεων. Αν και η απλούστερη, εικάζεται [65] ότι στα πλαίσιά της μπορούν να προκύψουν πολλές ενδιαφέρουσες κλάσεις παγκοσμιότητας (universality classes) ισχυρά αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονικών συστημάτων. Προσφέρεται, επιπλέον, για να διερευνηθούν πολλά πολύπλοκα φαινόμενα και συστήματα, όπως η μετάβαση μετάλλου μονωτή, ο σιδηρομαγνητισμός, ο αντισιδηρομαγνητισμός, ο σιδηριμαγνητισμός, η υπεραγωγιμότητα, το υγρό Tomonaga-Luttinger και υλικά βαρέων φερμιονίων (heavy fermion materials).

Για την περιγραφή του προτύπου, θεωρούμε αρχικά ένα σύνολο σημείων Σ . Το Σ θα αναφέρεται ως πλέγμα. Γενικά δεν απαιτείται να έχει τις ιδιότητες ενός πλέγματος Bravais, δηλαδή κάθε σημείο του να έχει το ίδιο περιβάλλον και η εικόνα να μην αλλάζει απ' όποιο σημείο παρατηρούμε το σημειοσύνολο. Η εφαρμογή του υποδείγματος προϋποθέτει ότι το Σ είναι απλά μία συλλογή μαθηματικών σημείων, ανεξαρτήτως διάστασης και τοπολογίας [66]. Όταν απαιτείται να έχει το Σ τις ιδιότητες ενός πλέγματος Bravais, θα γίνεται ρητή αναφορά στον περιορισμό αυτό. Από φυσική άποψη κάθε τέτοιο σημείο είναι η θέση ενός ιόντος ή ατόμου στον κρύσταλλο. Στα πλαίσια του προτύπου, η κατάσταση απλοποιείται σημαντικά κάνοντας την υπόθεση ότι κάθε άτομο διαθέτει μόνο ένα μη εκφυλισμένο ηλεκτρονικό τροχιακό, εξαιρουμένου βέβαια του εκφυλισμού που οφείλεται στο ηλεκτρονικό σπιν. Αυτή είναι η προσέγγιση ενός μόνο τροχιακού (single-orbital Hubbard model) [65]. Ασφαλώς πρόκειται για μία υπεραπλούστευση της πραγματικότητας, αφού τα άτομα μπορούν να έχουν περισσότερα ηλεκτρόνια. Η αιτιολόγηση της προσέγγισης αυτής είναι ότι τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του συστήματος σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, περιοχή στην οποία εφαρμόζεται το υπόδειγμα, και έτσι μπορούν να αγνοηθούν. Το σχήμα (2.2.1) περιγράφει τις βασικές ιδέες της παρούσας προσέγγισης, που είναι μία προσέγγιση ισχυρού δεσμού.

Σχήμα 2.2.1. Σχηματική παράσταση της περιγραφής ισχυρού δεσμού. (α) Απομονωμένα άτομα με πολλούς ηλεκτρονικούς φλοιούς. Ο εστιγμένος κύκλος παριστάνει τα τροχιακά σθένους, ο διπλός συνεχής τα εσωτερικά τροχιακά και ο μονός συνεχής τα ενδιάμεσα. (β) Όταν τα άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους, για τη δημιουργία του στερεού, τα ηλεκτρόνια σθένους απεντοπίζονται πλήρως (εστιγμένες γραμμές). Τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών τροχιακών παραμένουν εντοπισμένα σ' άτομα τους (διπλοί συνεχείς κύκλοι). Τέλος τα ηλεκτρόνια των ενδιάμεσων τροχιακών είναι σχεδόν εντοπισμένα γύρω από τ' άτομα τους, αλλά έχουν τη δυνατότητα να μεταπηδούν σε πλησιέστερα γειτονικά άτομα και αυτό υποδεικνύουν τα βέλη. (γ) Λαμβάνουμε υπ' όψιν μόνο τα μεταπηδόντα ηλεκτρόνια, τα οποία αναμένεται να παίζουν κυρίαρχο ρόλο στις ιδιότητες του συστήματος στις χαμηλές ενέργειες. (δ) Αν τα τροχιακά αυτών των ηλεκτρονίων είναι μη εκφυλισμένα προκύπτει ένα πρότυπο στο οποίο σωμάτια (ηλεκτρόνια) βρίσκονται απεντοπισμένα σ' ένα πλέγμα και μεταπηδούν από ένα σημείο σ' ένα πλησιέστερο γειτονικό του.

Στη συνέχεια, με $c_{i\sigma}^+$ θα συμβολίζεται ο τελεστής που δημιουργεί ένα σωμάτιο με σπιν $\sigma = \uparrow, \downarrow$ στο πλεγματοεικό σημείο i . Ο αντίστοιχος τελεστής καταστροφής είναι ο $c_{i\sigma}$ και $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$ είναι ο τελεστής που απαριθμεί τα σωμάτια με σπιν σ στο σημείο i . Πρόκειται για φερμιονικούς τελεστές, οι οποίοι πληρούν τις συνήθεις σχέσεις αντιμετάθεσης

$$\{c_{i\sigma}^+, c_{j\tau}\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\tau} \quad (2.2.1)$$

και

$$\{c_{i\sigma}^+, c_{j\tau}^+\} = \{c_{i\sigma}, c_{j\tau}\} = 0 \quad (2.2.2)$$

όπου $\{A, B\} = AB + BA$ είναι ο αντιμεταθέτης των τελεστών A και B και οι δείκτες i, j αναφέρονται στις πλεγματοεικές θέσεις και οι σ, τ στους προσανατολισμούς του σπιν.

Αν με $|0\rangle$ συμβολίσουμε την κατάσταση του κενού, δηλαδή την κατάσταση χωρίς σωμάτια στο πλέγμα, τότε $c_{i\sigma}|0\rangle = 0$ για όλες τις τιμές των δεικτών i και σ . Ο χώρος Hilbert των καταστάσεων παράγεται από τις καταστάσεις που προκύπτουν με διαδοχικές δράσεις του τελεστή δημιουργίας $c_{i\sigma}^+$ (για διάφορες τιμές των δεικτών i και σ) στην κατάσταση $|0\rangle$ του κενού. Εφόσον $(c_{i\sigma}^+)^2 = 0$, όπως προκύπτει από τη

σχέση αντιμετάθεσης (2.2.2), κάθε πλεγματοειδές σημείο μπορεί να βρεθεί σε μία από τις τέσσερις ακόλουθες καταστάσεις: i) να είναι κενό, ii) να είναι κατειλημμένο από ένα σωματίο με σπιν $\uparrow$ (πάνω), iii) να είναι κατειλημμένο από ένα σωματίο με σπιν $\downarrow$ (κάτω) και iv) να φιλοξενεί δύο σωματίδια, ένα με σπιν $\uparrow$ (πάνω) και ένα με σπιν $\downarrow$ (κάτω). Συνεπώς, η διάσταση του χώρου Hilbert είναι $4^{|\Sigma|}$, όπου με $|\Sigma|$ συμβολίζεται το πλήθος των σημείων του πλέγματος Σ .

Η Χαμιλτονιανή γράφεται συνήθως με την εξής μορφή

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\downarrow} n_{i\uparrow} \quad (2.2.3)$$

Η γραφή $\langle i,j \rangle$ στο πρώτο άθροισμα δηλώνει ότι η άθροιση πραγματοποιείται σε όλα τα ζεύγη πρώτων γειτόνων. Όλες οι λεπτομέρειες της ατομικής δομής και η πολυπλοκότητα της πολυζωνικής (multi-band) περιγραφής της συμπεκνωμένης ύλης παραλείπονται, όπως δείχνει και το σχήμα (2.2.1), και λαμβάνονται υπ' όψιν δύο ανταγωνιστικοί παράγοντες. Πρόκειται για τον απεντοπισμό και τις απωστικές αλληλεπιδράσεις Coulomb, τις δύο κυρίαρχες «δυνάμεις» που διέπουν τη συμπεριφορά των οδευόντων (itinerant) ηλεκτρονίων στη στερεά κατάσταση. Ο πρώτος όρος περιγράφει τη μεταπήδηση (hopping) των σωματίων από ένα σημείο σ' ένα άλλο. Η μεταπήδηση πραγματοποιείται μόνο μεταξύ πλησιέστερων σημείων. Με t συμβολίζεται το ολοκλήρωμα μεταπήδησης (hopping integral), που καθορίζεται από την αλληλοεπικάλυψη των υβριδισμένων τροχιακών και σχετίζεται με την πιθανότητα μεταπήδησης των ηλεκτρονίων. Ο δεύτερος όρος περιγράφει την άπωση Coulomb μεταξύ σωματίων αντιθέτου σπιν και το μέγεθός της είναι U . Οι αλληλεπιδράσεις αυτές λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο για ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο ίδιο πλεγματοειδές σημείο. Αυτή η θεώρηση δικαιολογείται από το γεγονός της θωράκισης. Οι απώσεις Coulomb, αν και είναι μακράς εμβέλειας στον ελεύθερο από ηλεκτρικά φορτία χώρο, στη συμπεκνωμένη ύλη είναι μικρής εμβέλειας· η χωρική τους εξάρτηση είναι π.χ. αυτή του δυναμικού Yukawa, ή φθίνουσα ταλάντωση [67]. Ο λόγος είναι η θωράκισή τους από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών ατομικών τροχιακών, τα οποία αγνοούνται στα πλαίσια του υποδείγματος Hubbard. Η άθροιση στο δεύτερο όρο γίνεται σε όλα τα πλεγματοειδή σημεία. Τέλος, τα σωματίδια (ηλεκτρόνια) του συστήματος υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Αυτή λαμβάνεται υπ' όψιν με τη μορφή του περιορισμού ότι ο αριθμός τους τόσο για σπιν πάνω όσο και για σπιν κάτω κυμαίνεται σε κάθε σημείο του συστήματος μεταξύ των τιμών 0 και 1, όπως προαναφέρθηκε. Ως εκ τούτου, όμοιου σπιν ηλεκτρόνια μπορούν

να βρεθούν μόνο σε διαφορετικές πλεγματικές θέσεις. Δεδομένου ότι οι απώσεις Coulomb για σωμάτια σε διαφορετικά σημεία δεν λαμβάνονται υπ' όψιν, συμπεραίνουμε ότι όμοιου σπιν σωμάτια δεν απωθούνται. Όπως φαίνεται από τη μορφή της Χαμιλτονιανής στη σχέση (2.2.3), το πρότυπο Hubbard εκ κατασκευής του λαμβάνει υπ' όψιν μόνο δύο καταστάσεις του σπιν, τις οποίες ονομάζουμε πάνω ($\uparrow$) και κάτω ($\downarrow$). Σαν κατεύθυνση πάνω αναφέρεται συμβατικά η κατεύθυνση του σπιν με τους περισσότερους φορείς. Οι ποσότητες t και U λαμβάνονται ως ελεύθερες παράμετροι και θεωρούνται θετικές. Ελεύθερη παράμετρος είναι και το ποσοστό των σωματίων (filling factor) f . Αν το πλέγμα διαθέτει N θέσεις τότε ο μέγιστος αριθμός σωματίων που μπορεί να φιλοξενήσει είναι $2N$ (το πολύ μέχρι ένα σωματίο ανά τιμή του σπιν σε κάθε θέση). Η τιμή του f είναι $f = N_e / 2N$, όπου N_e είναι το πλήθος των σωματίων στο σύστημα. Στις περιοχές $f < 0.5$ και $f > 0.5$ αναλογεί λιγότερο και περισσότερο αντίστοιχα από ένα ηλεκτρόνιο ανά πλεγματικό σημείο. Το σύστημα με $f = 0.5$ διαθέτει $N_e = N$ ηλεκτρόνια (και N οπές), δηλαδή κατά μέσο όρο ένα σωματίο (και μία οπή) για κάθε πλεγματική θέση και ονομάζεται ημιπλήρες σύστημα (half-filled system). Ξεκινώντας από αυτό ($f = 0.5$) οδεύουμε προς τις περιοχές $f < 0.5$ και $f > 0.5$ προσθέτοντας οπές και σωμάτια αντίστοιχα στο σύστημα.

Συνοπτικά, μπορούμε να πούμε ότι, ο πρώτος όρος στη Χαμιλτονιανή (2.2.3) – ο όρος της μεταπήδησης - περιγράφει την τάση των σωματίων να απεντοπιστούν (να αποφύγουν τον εντοπισμό) και να καταλάβουν θέσεις σε όλα τα σημεία του συστήματος, προκειμένου να μειώσουν την ενέργειά τους, αφού έτσι αξιοποιούν περισσότερα ελκτικά κέντρα. Ο δεύτερος όρος (αλληλεπιδράσεις Coulomb) αναγκάζει τα παράλληλου σπιν ηλεκτρόνια να αλληλοαποφεύγονται για να μην αυξηθεί η ενέργεια του συστήματος εξαιτίας των μεταξύ τους απώσεων. Ταυτόχρονα, το πολύ ένα σωματίο για κάθε προσανατολισμό του σπιν δικαιούται να βρίσκεται σε κάθε πλεγματική θέση. Αυτοί είναι οι κανόνες που διέπουν τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων στα πλαίσια του πρότυπου Hubbard.

Όταν $U \gg t$ η ελαχιστοποίηση της ενέργειας επιτυγχάνεται κυρίως με τη μείωση του δεύτερου αθροίσματος και όχι με την αύξηση του πρώτου. Έτσι το σύστημα προτιμάει να έχει σε κάθε θέση σωμάτια που ανήκουν στην ίδια ενεργειακή ζώνη. Σε γειτονικά σημεία μπορεί να βρίσκονται ίδιου ή αντιθέτου σπιν ηλεκτρόνια. Σε κάθε σημείο όμως βρίσκονται της ίδιας ενεργειακής ζώνης σωμάτια ώστε να μειώνεται η ενέργεια της ηλεκτροστατικής τους άπωσης. Η περαιτέρω μείωση της ενέργειας που θα επιτυγχανόταν με τη μεταπήδηση είναι αμελητέα συγκρινόμενη με

την αύξησή της που θα προκαλούσαν οι αλληλεπιδράσεις Coulomb. Στο όριο που η άπωση U γίνεται απείρως μεγάλη δεν υπάρχει καθόλου μεταπήδηση και σε κάθε θέση υπάρχουν μόνο της ίδιας ενεργειακής ζώνης σωμάτια. Έτσι η μαγνητική ροπή σε κάθε σημείο του συστήματος παίρνει τη μέγιστη δυνατή τιμή της $m_{\max}$, εκτός αν υπάρχει κάποιος λόγος για τον οποίο τα σημεία του συστήματος δεν είναι μεταξύ τους ισοδύναμα, οπότε εμφανίζονται τοπικές ταλαντώσεις γύρω από την τιμή $m_{\max}$. Είναι λοιπόν φανερό ότι για $t \gg U$ σχηματίζονται μαγνητικές ροπές. Δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις Coulomb ευνοούν τον μαγνητισμό. Μάλιστα όσο πιο μεγάλη είναι η σταθερά U τόσο περισσότερο θα απέχουν οι ενεργειακές στάθμες της ζώνης με σπιν πάνω από τις ενεργειακές στάθμες της ζώνης με σπιν κάτω, δεδομένου ότι η αντίστοιχη απόσταση είναι ανάλογη και της τάξης μεγέθους της U : τόσο εντονότερα μαγνητικό θα είναι επομένως το σύστημα.

Αντίθετα, όταν $t \gg U$, τα σωμάτια μεταπηδούν από ένα σημείο σ' ένα γειτονικό σαν να ήταν μη αλληλεπιδρόντα. Προφανώς, ανόμοιου σπιν σωμάτια θα βρίσκονται στην ίδια θέση και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση Coulomb αυξάνει την ενέργεια του συστήματος. Αυτή η αύξηση όμως είναι αμελητέα συγκρινόμενη με το ενεργειακό όφελος λόγω απεντοπισμού. Αυτό συμβαίνει επειδή στην περιοχή $t \gg U$ το σύστημα ελαχιστοποιεί την ενέργειά του κυρίως αυξάνοντας το πρώτο άθροισμα στην (2.2.3) και κατά δεύτερο λόγο μειώνοντας το δεύτερο. Στο όριο του πολύ μεγάλου ολοκληρώματος μεταπήδησης t τα σωμάτια δεν αλληλεπιδρούν καθόλου. Έσος αριθμός ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και κάτω βρίσκονται σε κάθε σημείο του πλέγματος, ακόμα και αν αυτός ο αριθμός διαφέρει για κάποιους λόγους από σημείο σε σημείο, όταν π.χ. δεν εξετάζεται ένας τέλειος κρύσταλλος. Επομένως, η μαγνητική ροπή σε κάθε θέση είναι μηδέν, $m(i) = m_{\min} = 0$. Από τη μορφή, εξάλλου, που έχει η Χαμιλτονιανή (2.2.3) βλέπουμε ότι ο όρος των αλληλεπιδράσεων Coulomb «αναμιγνύει» τα σπιν, με την έννοια ότι αναφέρεται σε σωμάτια διαφορετικού σπιν. Είναι φανερό ότι στην οριακή περίπτωση της μηδενικής άπωσης δεν υπάρχει τίποτα που να αντιλαμβάνεται την ύπαρξη δύο κατευθύνσεων του σπιν και ως εκ τούτου αυτές θα είναι ισοδύναμες. Συνεπώς, οι ενεργειακές στάθμες των ζωνών με σπιν πάνω και με σπιν κάτω θα συμπίπτουν και το σύστημα είναι μη μαγνητικό. Είναι σαφές πως για $t \gg U$ καταστρέφεται η μαγνητική τάξη.

Συμπερασματικά, μπορεί να λεχθεί ότι το σύστημα αναμένεται να είναι μη μαγνητικό για πολύ μεγάλες τιμές του λόγου t/U και μαγνητικό για πολύ μικρές τιμές. Στην ενδιάμεση περιοχή, τιμών του t/U , ο ανταγωνισμός ανάμεσα στον

απεντοπισμό (μη εντοπισμό) και τις αλληλεπιδράσεις Coulomb, η απαγορευτική αρχή του Pauli, η γεωμετρία της κρυσταλλικής δομής και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του εκάστοτε υπό μελέτη συστήματος θα καθορίσουν αν αυτό είναι μαγνητικό ή όχι και ποια είναι η ενεργειακά προτιμητέα μαγνητική τάξη. Αυτά αναφέρονται στο θεωρητικό υπόδειγμα γενικά και είναι ανεξάρτητα του προβλήματος στο οποίο αυτό χρησιμοποιείται, αλλά και της τεχνικής που ακολουθείται για την επίλυσή του. Σε κάθε εξεταζόμενο σύστημα τα «συστατικά» του υποδείγματος (ο απεντοπισμός, οι απώσεις Coulomb και η απαγορευτική αρχή του Pauli) διαμορφώνουν διαφορετικά τις περιοχές των μαγνητικών και μη μαγνητικών φάσεων και τις αντίστοιχες διαχωριστικές γραμμές.

Ένα τελευταίο σχόλιο αφορά τη μορφή της Χαμιλτονιανής (2.2.3) και τις παραμέτρους της. Αν και πρόκειται για μία περιγραφή ισχυρού δεσμού, η Χαμιλτονιανή δεν περιλαμβάνει όρο της μορφής $\sum_{i,\sigma} \epsilon_{0i} c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$ - όπου ϵ_{0i} είναι το ατομικό δυναμικό (on-site potential) στο άτομο ή ιόν i - συνέπεια του γεγονότος ότι έχει αγνοηθεί η ηλεκτρονική δομή των ατόμων που είναι εντοπισμένα στα σημεία του πλέγματος. Έχουμε, επιπλέον, θεωρήσει την ίδια τιμή για το ολοκλήρωμα μεταπήδησης t για όλα τα ζεύγη πρώτων γειτόνων ($t_{ij}=t$ με $i, j=1, \dots, N$) αλλά και για την παράμετρο U των αλληλεπιδράσεων Coulomb για όλες τις πλεγματικές θέσεις ($U_i=U$ με $i=1, \dots, N$). Αυτό, από φυσική σκοπιά, ουσιαστικά σημαίνει ότι θεωρούμε όλα τα σημεία του συστήματος ισοδύναμα.

Όπως φαίνεται από τη σχέση (2.2.3), ο όρος της μεταπήδησης είναι μονοσωματιδιακός και αυτός των αλληλεπιδράσεων πολυσωματιδιακός, αφού αναφέρεται σε δύο ηλεκτρόνια. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται στα πλαίσια της προσέγγισης μέσου πεδίου. Αυτή συνίσταται στην αναγωγή του δεύτερου όρου σε μονοσωματιδιακό. Ο αριθμός $\rho_\sigma(i)$ των σωματίων με σπιν σ στο σημείο i είναι η αναμενόμενη (μέση) τιμή του αντίστοιχου τελεστή, δηλαδή $\rho_{i\sigma} = \langle n_{i\sigma} \rangle$, και ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων στο σημείο i είναι $\rho_i = \sum_\sigma \rho_{i\sigma} = \rho_{i\downarrow} + \rho_{i\uparrow}$, όπου η άθροιση πραγματοποιείται στους δυνατούς προσανατολισμούς του σπιν (πάνω και κάτω). Στα πλαίσια της προσέγγισης μέσου πεδίου, αγνοούνται οι διακυμάνσεις στη Χαμιλτονιανή (2.2.3), δηλαδή $(n_{i\sigma} - \rho_{i\sigma})(n_{j\sigma'} - \rho_{j\sigma'}) \cong 0$. Από την τελευταία σχέση έπεται ότι $n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \cong \rho_{i\downarrow} n_{i\uparrow} + \rho_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \rho_{i\downarrow} \rho_{i\uparrow}$, με βάση την οποία η Χαμιλτονιανή (2.2.3) γράφεται τελικά ως εξής:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i \rho_{i\downarrow} n_{i\uparrow} + U \sum_i \rho_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.2.4)$$

Στη (2.2.4) αγνοήθηκε ο όρος $\sum_i \rho_{i\downarrow} \rho_{i\uparrow}$, που δεν περιέχει τελεστές. Πρόκειται για μία προσθετική σταθερά της οποίας η παρουσία στη Χαμιλτονιανή θα προκαλέσει απλά μία μετατόπιση κάθε ενεργειακής ιδιοτιμής κατά την ίδια τιμή. Είναι δηλαδή σαν να ορίζεται η μηδενική ενέργεια σε μία διαφορετικό σημείο. Το πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι οι όροι διαφορετικού σπιν αποσυζεύγνυνται στη Χαμιλτονιανή και αυτή μπορεί τώρα να γραφεί σαν άθροισμα δύο μονοσωματιδιακών τελεστών. Ο ένας είναι η Χαμιλτονιανή $H_{\uparrow}$ των σωματίων με σπιν πάνω και ο άλλος είναι η Χαμιλτονιανή $H_{\downarrow}$ των σωματίων με σπιν κάτω. Συγκεκριμένα:

$$H = \sum_{\sigma} H_{\sigma} = H_{\uparrow} + H_{\downarrow} \quad (2.2.5a)$$

με
$$H_{\sigma} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i \rho_{i\sigma} n_{i\sigma} \quad (2.2.5b)$$

όπου με σ συμβολίζεται η αντίθετη από τη σ τιμή του σπιν. Οι υπολογισμοί στηρίζονται στην αυτοσυνεπή (self-consistent) διαγωνιοποίηση της Χαμιλτονιανής (2.2.5a). Κάθε επαναληπτικό βήμα της διαδικασίας αποτελείται από τα εξής στάδια:

- 1) Δίνουμε κάποιες αρχικές τιμές στους αριθμούς των ηλεκτρονίων $\rho_{i\downarrow}$, $\rho_{i\uparrow}$ στα διάφορα σημεία του πλέγματος.
- 2) Διαγωνιοποιούμε ξεχωριστά τις Χαμιλτονιανές $H_{\uparrow}$, $H_{\downarrow}$ και οι χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις (ανεξαρτήτως σπιν) καταλαμβάνονται έως ότου εξαντληθεί ο αριθμός των σωματίων. Με την κατάληψη αυτήν καθορίζεται και το σπιν κάθε ηλεκτρονίου.
- 3) Η ανώτερη κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη είναι η ενέργεια Fermi E_F του συστήματος και υπολογίζονται εκ νέου οι αριθμοί $\rho_{i\downarrow}$, $\rho_{i\uparrow}$ από τη σχέση

$$\rho_{i\sigma} = \sum_{k \leq k_F} \left| \psi_{i\sigma}(\vec{k}) \right|^2 \quad (2.2.6)$$

όπου $\psi_{i\sigma}(\vec{k})$ είναι η τιμή της κυματοσυνάρτησης με κυματόνυσμα $\vec{k}$ και σπιν σ στο σημείο i . Η άθροιση γίνεται πάνω σε όλες τις κατειλημμένες καταστάσεις.

- 4) Οι υπολογισμένες τιμές για τις ποσότητες $\rho_{i\downarrow}$, $\rho_{i\uparrow}$ συγκρίνονται με τις αντίστοιχες τους τιμές πριν τη διαγωνιοποίηση.
- 5) Αν η σύγκριση είναι ικανοποιητική, οι τελευταίες τιμές για τις $\rho_{i\downarrow}$ και $\rho_{i\uparrow}$ είναι η τελική λύση για τις (χωρικές) ηλεκτρονικές πυκνότητες καταστάσεων για σπιν

κάτω και πάνω. Έχει επιτευχθεί σύγκλιση των αποτελεσμάτων και μπορούμε πλέον να υπολογίσουμε όποια φυσική ποσότητα του συστήματος επιθυμούμε, όπως την ενέργεια, τη μαγνητική ροπή ή όποια άλλη. Αν η σύγκλιση δεν είναι καλή τότε δίνουμε στις $\rho_{i\downarrow}$ και $\rho_{i\uparrow}$ νέες τιμές και επιστρέφουμε στο στάδιο 2. Οι νέες αυτές τιμές είναι ένα μίγμα των προηγούμενων τιμών εισόδου και των τελευταίων υπολογισμένων τιμών. Με αυτή την επιλογή των νέων τιμών εισόδου επιτυγχάνεται ταχύτερα, δηλαδή με λιγότερα επαναληπτικά βήματα, η σύγκλιση.

Στο πέμπτο στάδιο η σύγκριση κρίνεται ικανοποιητική αν οι τιμές για τις $\rho_{i\downarrow}$, $\rho_{i\uparrow}$ μεταξύ δύο διαδοχικών επαναληπτικών βημάτων είναι πολύ κοντά, διαφέρουν δηλαδή κατ' απόλυτη τιμή σε κάθε πλεγματική θέση λιγότερο από έναν αριθμό που ονομάζεται ανοχή (tolerance). Η ανοχή είναι μία ελεύθερη παράμετρος της αριθμητικής μεθόδου, επιλέγεται αυθαίρετα και προσδιορίζει την ακρίβεια του υπολογισμού. Ουσιαστικά αυτή καθορίζει πότε τερματίζεται ο αυτοσυνεπής υπολογισμός. Όσο πιο μικρή είναι η ανοχή, τόσο οι τιμές για τις $\rho_{i\downarrow}$ και $\rho_{i\uparrow}$ στα δύο τελευταία επαναληπτικά βήματα βρίσκονται πιο κοντά μεταξύ τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο υπολογισμός να είναι ακριβέστερος αλλά και πιο χρονοβόρος, αφού χρειάζονται περισσότερα βήματα μέχρι να επιτευχθεί σύγκλιση των αποτελεσμάτων. Η βέλτιστη τιμή της ικανοποιεί την απαίτηση οι υπολογισμοί να είναι «ακριβείς» και να εκτελούνται «γρήγορα» και προσδιορίζεται εμπειρικά.

Οι ποσότητες που υπολογίζονται είναι η ενέργεια και η μαγνήτιση σε κάθε πλεγματική θέση. Μας ενδιαφέρει η μαγνητική συμπεριφορά του συστήματος, δηλαδή πότε εμφανίζεται μαγνητική τάξη και ποια είναι αυτή. Δίνοντας διαφορετικές αρχικές τιμές στις $\rho_{i\downarrow}$ και $\rho_{i\uparrow}$ στο πρώτο στάδιο της προαναφερθείσας διαδικασίας, προκύπτουν λύσεις διαφορετικών εν γένει καταστάσεων. Από αυτές, εκείνη που έχει τη μικρότερη ενέργεια είναι αυτή στην οποία θεωρούμε ότι βρίσκεται το σύστημα για τις δεδομένες τιμές των παραμέτρων t/U και f που έγινε ο υπολογισμός. Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία για διαφορετικές τιμές των t/U και f , γίνεται γνωστή η επίδρασή τους στην ενέργεια, στη μαγνητική ροπή και στην κατάσταση (μαγνητική τάξη) του συστήματος. Προσδιορίζεται έτσι το διάγραμμα φάσεων αυτού. Κατά τους υπολογισμούς, για κάθε σύνολο τιμών των t/U και f , οι αρχικές τιμές για τις $\rho_{i\downarrow}$ και $\rho_{i\uparrow}$ είναι οι τελικές τιμές τους που αντιστοιχούν σ' ένα πολύ κοντινό σημείο του διαγράμματος, με εξαίρεση κάποια σημεία εκκίνησης.

2.3. Η τεχνική της προσομοίωσης Monte Carlo

Θέλουμε να διερευνήσουμε τη μαγνητική συμπεριφορά των ενώσεων RBaCuTO_{5+y} σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και να υπολογίσουμε ποσότητες που μπορούν να μετρηθούν πειραματικά. Ειδικότερα μας ενδιαφέρει η επίδραση που έχει στις ιδιότητες του συστήματος ο εμπλουτισμός του με οξυγόνο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε την τεχνική της προσομοίωσης Monte Carlo. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι λαμβάνεται υπ' όψιν η θερμοκρασία κατά τη μελέτη του συστήματος.

Ενδιαφερόμαστε να μελετήσουμε ένα σύστημα N μαγνητικών ιόντων σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον του σε θερμοκρασία T . Αυτές είναι και οι ανεξάρτητες μεταβλητές του. Ο όγκος του δεν είναι ανεξάρτητη μεταβλητή, αν και πρόκειται για πεπερασμένο σύστημα, επειδή τα ιόντα (δομικοί λίθοι) του είναι τοποθετημένα στις θέσεις ενός συγκεκριμένου πλέγματος και συνεπώς το πλήθος τους καθορίζει αμέσως τον όγκο του. Τα σωματίδια αριθμούνται με τον δείκτη $i=1, \dots, N$ και καθένα απ' αυτά χαρακτηρίζεται από το διάνυσμα της μαγνητικής του ροπής $\vec{S}_i$. Το σύνολο των διανυσμάτων $\{\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N\}$ καθορίζει μία μικροκατάσταση, ή ένα σημείο $\vec{x}$ στον φασικό χώρο του συστήματος. Η στατιστική συμπεριφορά του συστήματος καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματίων, οι οποίες περιγράφονται από την αντίστοιχη Χαμιλτονιανή. Στη Στατιστική Φυσική, στα πλαίσια της κανονικής συλλογής, η θερμοδυναμική μέση τιμή $\langle M \rangle$ ενός μεγέθους M δίνεται από την έκφραση

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s M_s \exp(-E_s / k_B T) \quad (2.3.1)$$

Με Z συμβολίζεται η συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος, $Z = \sum_s \exp(-E_s / k_B T)$, και με M_s και E_s η τιμή του M και της ενέργειας αντίστοιχα στη μικροκατάσταση s . Η άθροιση στις εκφράσεις αυτές γίνεται σε όλες τις μικροκαταστάσεις του συστήματος, τις οποίες αριθμεί ο δείκτης s : σαφώς δηλαδή όλος ο φασικός χώρος του συστήματος. Είναι αδύνατο να υπολογιστεί αριθμητικά ένα τέτοιο άθροισμα ακόμα και για ένα «μικρό» σύστημα. Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ένα τετραγωνικό πλέγμα 10×10 σε κάθε σημείο του οποίου βρίσκεται ένα σπιν που μπορεί να έχει δύο προσανατολισμούς στον χώρο, πάνω και κάτω. Το σύστημα έχει $N = 100$ σπιν και ο φασικός του χώρος $2^{100} \sim 10^{30}$ μικροκαταστάσεις. Ακόμα και για μία «πολύ γρήγορη» μηχανή ο υπολογισμός της συνάρτησης επιμερισμού είναι απαγορευτικά χρονοβόρος. Για να παρακαμφθούν αυτές οι

δυσκολίες πρέπει προφανώς να μειωθεί ο αριθμός των προσθετέων, δηλαδή να σαρωθεί μικρότερη περιοχή του χώρου των φάσεων κατά την άθροιση. Η επιλογή των μικροκαταστάσεων $\bar{x}$ που θα συμπεριληφθούν στο άθροισμα μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Ο πλέον ευρέως διαδεδομένος απ' αυτούς είναι ο αλγόριθμος του Metropolis [68], ο οποίος περιγράφεται παρακάτω. Η μέση τιμή $\langle M \rangle$ στη σχέση (2.1.1) προσεγγίζεται τελικά από την έκφραση

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{\bar{x}} M_{\bar{x}} \quad (2.3.2)$$

όπου η άθροιση γίνεται σε όλες τις μικροκαταστάσεις (σημεία $\bar{x}$ του φασικού χώρου) που επιλέχθηκαν από τον αλγόριθμο κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Με N_s συμβολίζεται το πλήθος αυτών των μικροκαταστάσεων $\bar{x}$ και με $M_{\bar{x}}$ η τιμή του μεγέθους M στη $\bar{x}$. Στη σχέση (2.3.1) οι τιμές M_s λαμβάνονται υπ' όψιν με έναν συντελεστή ίσο με την πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα στην αντίστοιχη μικροκατάσταση. Αντίθετα, στη (2.3.2) οι τιμές $M_{\bar{x}}$ συμμετέχουν ισότιμα και οι αντίστοιχες πιθανότητες είναι κρυμμένες πίσω από την επιλογή των μικροκαταστάσεων $\bar{x}$ που συμμετέχουν στην εξαγωγή της μέσης τιμής. Αυτό θα γίνει φανερό λίγο αργότερα που θα περιγραφεί ο αλγόριθμος του Metropolis.

Για τις επιλογές των μικροκαταστάσεων $\bar{x}$ χρειάζεται μία συνάρτηση η οποία παράγει τυχαίους αριθμούς ομοιόμορφα κατανεμημένους (δηλαδή με σταθερή πυκνότητα πιθανότητας) σε κάποιο διάστημα. Μιλώντας ακριβέστερα, οι αριθμοί αυτοί δεν είναι αυστηρά τυχαίοι, αλλά ψευδοτυχαίοι, αφού προκύπτουν από έναν συγκεκριμένο αλγόριθμο. Η παραγωγή τέτοιων αριθμών στηρίζεται στο γεγονός ότι ο υπολογιστής διαθέτει στη μνήμη του συγκεκριμένο αριθμό ψηφίων (σε δυαδικό κώδικα) για κάθε ακέραιο, και έστω m αυτός ο αριθμός. Ο μέγιστος ακέραιος που μπορεί ν' αποθηκευτεί στη μνήμη του υπολογιστή είναι ο $I_{\max} = 2^m - 1$. Αν πολλαπλασιαστούν δύο ακέραιοι I_v και J , το γινόμενό τους $I_{v+1} = I_v \cdot J$ ανάγεται – στην περίπτωση που υπερβαίνει τον $I_{\max}$ – σε κάποιον μικρότερο αριθμό· συγκεκριμένα κρατώνται τα τελευταία ψηφία του που χωράνε στον διαθέσιμο χώρο του υπολογιστή. Οι ακέραιοι I_v που παράγονται κατά τη διαδοχική εφαρμογή της παραπάνω αναδρομικής σχέσης είναι με πολύ καλή προσέγγιση τυχαίοι αρκεί ο αριθμός J να επιλεγεί κατάλληλα [69]. Οι τυχαίοι αριθμοί u_v με $0 \leq u_v < 1$ είναι τελικά τα πηλίκια $u_v = I_v / I_{\max}$. Αυτή η διαδικασία παραγωγής αριθμών είναι ντετερμινιστική και η αντίστοιχη ακολουθία I_v επαναλαμβανόμενη. Ξεκινώντας

δηλαδή από το ίδιο αρχικό σημείο I_0 προκύπτει η ίδια σειρά αριθμών. Γι' αυτόν τον λόγο οι αριθμοί αυτοί χαρακτηρίζονται ψευδοτυχαίοι. Το θέμα της ακρίβειας της μεθόδου σε σχέση με την ψευδοτυχαιότητα αυτών των αριθμών έχει εξεταστεί σε περιπτώσεις στις οποίες υπάρχει αναλυτική λύση, ώστε να μπορέσουν να συγκριθούν με αυτήν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Το πρότυπο Ising απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε διδιάστατο πλέγμα έχει επιλυθεί αναλυτικά από τον Onsager [70]. Αριθμητικοί υπολογισμοί που έγιναν [71, 72] για $N \times N$ πλέγματα Ising με περιοδικές συνοριακές συνθήκες και διαφορετικές τιμές του αριθμού N μέχρι και $N=110$ δεν έδειξαν ουσιαστικές αποκλίσεις από τα αναλυτικά αποτελέσματα. Επειδή όμως η ακριβής λύση είναι διαθέσιμη σε πολύ λίγες περιπτώσεις, πρέπει η τυχαιότητα των αριθμών, δηλαδή η ποιότητα της αντίστοιχης γεννήτριας συνάρτησης, να ελέγχεται πριν από τη χρήση της.

Οι τιμές των μακροσκοπικών παραμέτρων ενός συστήματος (π.χ. θερμοκρασία, όγκος κ.τ.λ.) καθορίζουν (μακροσκοπικά) την κατάσταση ισορροπίας του. Στις αθροίσεις για την εξαγωγή των μέσων τιμών στην προσομοίωση Monte Carlo, λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο μικροκαταστάσεις που αντιστοιχούν στην ισορροπία. Για τον λόγο αυτό πρέπει το σύστημα κατ' αρχήν να οδηγηθεί στην ισορροπία. Για να επιτευχθεί αυτό πρέπει να μεταβαίνει προς καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας, αλλά ταυτόχρονα να του δίνονται ευκαιρίες να μεταβαίνει και προς καταστάσεις μεγαλύτερης ενέργειας, ώστε να μην παγιδεύεται σε τοπικά ενεργειακά ελάχιστα. Για ν' αποφασίσουμε αν μία υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση γίνει δεκτή ή όχι ανατρέχουμε στη θεωρία της κανονικής κατανομής. Σύμφωνα μ' αυτήν, η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα στις καταστάσεις A και B είναι $p_A = Z^{-1} \exp(-E_A / k_B T)$ και $p_B = Z^{-1} \exp(-E_B / k_B T)$, αντίστοιχα. Προφανώς η πιθανότητα $p_{B/A}$ να βρεθεί στη B υπό τον όρο ότι βρίσκεται στην A , δηλαδή η πιθανότητα μετάβασης από την A στη B , είναι $p_{B/A} = p_B / p_A = \exp(-(E_B - E_A) / k_B T) = \exp(-\Delta E / k_B T)$, όπου $\Delta E = E_A - E_B$ είναι η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ τελικής (B) και αρχικής (A) κατάστασης. Αυτή είναι η πιθανότητα με την οποία επιτρέπεται το σύστημα να μεταβαίνει σε καταστάσεις μεγαλύτερης ενέργειας στον αλγόριθμο του Metropolis. Για να πραγματοποιηθεί αυτό καλείται μία συνάρτηση η οποία παράγει τυχαίους αριθμούς ομοιόμορφα κατανεμημένους (δηλαδή με σταθερή πυκνότητα πιθανότητας) σε κάποιο διάστημα. Το διάστημα αυτό στην προκειμένη περίπτωση είναι το $[0,1)$, αλλά πάντα μπορεί να γίνει αναγωγή σε οποιοδήποτε άλλο. Επιλέγεται λοιπόν ένας τυχαίος αριθμός u από τους ομοιόμορφα κατανεμημένους στο διάστημα $[0,1)$. Η πιθανότητα να είναι αυτός

μικρότερος ή ίσος της πιθανότητας μετάβασης $p_{B/A} = \exp(-\Delta E / k_B T)$ είναι ακριβώς $\exp(-\Delta E / k_B T)$. Έτσι η κατάσταση υψηλότερης ενέργειας γίνεται δεκτή αν $u < p_{B/A}$ (και αυτό συμβαίνει με πιθανότητα $p_{B/A} = \exp(-\Delta E / k_B T)$), ενώ απορρίπτεται και το σύστημα δεν αλλάζει κατάσταση αν $u > p_{B/A}$ (που είναι η συμπληρωματική περίπτωση της προηγούμενης και η πιθανότητα να συμβεί είναι $1 - p_{B/A} = 1 - \exp(-\Delta E / k_B T)$). Η διαδικασία αυτή αποσκοπεί στο να οδηγήσει το σύστημα στην ισορροπία. Το κριτήριο ότι έχει επιτευχθεί κάτι τέτοιο είναι πως κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη του συστήματος παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις και οι μέσες τους τιμές είναι χρονικά σταθερές. Εκτελούνται λοιπόν κάποια αρχικά βήματα Monte Carlo για να οδηγηθεί το σύστημα στην ισορροπία. Στη συνέχεια, εκτελούνται και άλλα για την παραγωγή καταστάσεων που αντιστοιχούν στην ισορροπία του. Σε κάθε μία απ' αυτές υπολογίζεται η τιμή M_i του μεγέθους M που μας ενδιαφέρει και τέλος η ζητούμενη θερμοδυναμική μέση τιμή $\langle M \rangle$ προκύπτει σαν ο αριθμητικός μέσος όρος των M_i .

Χρησιμοποιώντας την ορολογία του μαγνητισμού, τα στάδια στα οποία συνίσταται ο αλγόριθμος του Metropolis μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

- α) Επιλέγεται κάποια από τις μικροκαταστάσεις του συστήματος.
- β) Επιλέγεται στην τύχη ένα σπιν (ένας δομικός λίθος) του συστήματος.
- γ) Προκαλείται μία μικρή αλλαγή στο σύστημα, εκτρέπεται π.χ. από τη θέση του το επιλεγμένο σπιν. Υπολογίζεται η διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ της καινούριας (έστω B) κατάστασης και της παλιάς (έστω A) κατάστασης του συστήματος.
- δ) Αν κατά την αλλαγή αυτή η ενέργεια μειώνεται, $\Delta E = E_B - E_A \leq 0$, η καινούρια κατάσταση B γίνεται πάντα δεκτή. Αν η ενέργεια αυξάνεται, η καινούρια κατάσταση B γίνεται δεκτή με πιθανότητα ίση με την πιθανότητα $p_{B/A}$ μετάβασης του συστήματος από τη μικροκατάσταση A στη μικροκατάσταση B, όπως αυτή δίνεται από τη θεωρία της κανονικής συλλογής (ή ολότητας, canonical ensemble). Διαφορετικά το σύστημα παραμένει στην κατάσταση A.
- ε) Επιστρέφουμε στο στάδιο β) και επαναλαμβάνεται η διαδικασία N φορές, δηλαδή τόσες φορές όσα και τα σπιν του συστήματος. Δίνεται έτσι σε καθένα απ' αυτά μία κατά μέσο όρο ευκαιρία να αλλάξει.

Ουσιαστικά το στάδιο (δ) είναι αυτό που προσδιορίζει τον αλγόριθμο του Metropolis. Η παραπάνω διαδικασία αναφέρεται ως βήμα Monte Carlo ανά σπιν (Monte Carlo step per spin, MCSPS), ή απλά ως βήμα Monte Carlo. Ο αριθμός των βημάτων Monte Carlo που πραγματοποιούνται σε μία προσομοίωση αναφέρεται ως

χρόνος της προσομοίωσης. Δεν είναι ο πραγματικός χρόνος που χρειάζεται για να τρέξει το πρόγραμμα. Είναι το υπολογιστικό ανάλογο του χρόνου που διαρκεί η μέτρηση σ' ένα πείραμα. Η τυχειότητα στο στάδιο (β) έγκειται στο γεγονός ότι όλα τα σπιν είναι ισοπίθανα να επιλεγούν. Η επιλογή γίνεται με τη βοήθεια της συνάρτησης τυχαίων αριθμών. Το γεγονός ότι αυτοί είναι ομοιόμορφα κατανομημένοι εξασφαλίζει ότι ο αλγόριθμος χειρίζεται τα σπιν ισότιμα και κανένα απ' αυτά δε διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα.

Σημειώνεται εδώ μία ιδιαιτερότητα του αλγόριθμου του Metropolis που αφορά την περίπτωση των αλληλεπιδράσεων Heisenberg μεταξύ των μαγνητικών ιόντων του συστήματος. Η αλλαγή στο στάδιο (γ) πραγματοποιείται με τη βοήθεια τυχαίων αριθμών ομοιόμορφα κατανομημένων στο διάστημα $(-1,1)$. Συγκεκριμένα, κάθε συνιστώσα S_α ($\alpha = x, y, z$) του επιλεγμένου σπιν μεταβάλλεται κατά την ποσότητα $u_\alpha \Delta$, όπου u_α είναι ένας τέτοιος τυχαίος αριθμός, δηλαδή $S_\alpha^{\text{τελ}} = S_\alpha^{\text{αρχ}} + u_\alpha \Delta$. Στη συνέχεια, αν το μήκος του καινούριου διανύσματος είναι μικρότερο της μονάδας, το καινούριο διάνυσμα γίνεται δεκτό, κανονικοποιείται στη μονάδα και συνεχίζουμε με το στάδιο (δ) του αλγόριθμου· διαφορετικά απορρίπτεται και επιστρέφουμε στο στάδιο (α). Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται ότι τα σπιν είναι ομοιόμορφα κατανομημένα σε σφαίρα μοναδιαίας ακτίνας και όχι σε κύβο μοναδιαίας ακμής [73]. Κάθε φορά που μία αλλαγή στο τέλος του σταδίου (δ) του αλγόριθμου γίνεται δεκτή, ένας δείκτης αυξάνεται κατά ένα. Με τον τρόπο αυτό μετρώνται οι επιτυχημένες αλλαγές, αυτές δηλαδή που γίνονται δεκτές. Ο αριθμός Δ επιλέγεται έτσι ώστε το 50% περίπου των επιχειρουμένων αλλαγών να είναι επιτυχημένες [73]. Ο Δ επηρεάζεται από όλες τις παραμέτρους της Χαμιλτονιανής που υπεισέρχονται στις αλληλεπιδράσεις και από τη θερμοκρασία. Στις υψηλές θερμοκρασίες, όπου τα σπιν είναι «ευκίνητα», έχει μεγάλη τιμή και στις χαμηλές, όπου η θερμική ενέργεια είναι μειωμένη και τα σπιν είναι «δυσκίνητα», μικρή. Τέλος, για αλληλεπιδράσεις τύπου Ising η αλλαγή στο στάδιο (γ) του αλγόριθμου συνίσταται στην αντιστροφή του επιλεγμένου σπιν. Δεδομένου ότι στην περίπτωση αυτή κάθε μαγνητική ροπή έχει δύο μόνο καταστάσεις (πάνω και κάτω), η αντιστροφή είναι και η μόνη αλλαγή που επιδέχεται το επιλεγμένο σπιν.

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, σ' ένα βήμα Monte Carlo κάθε σπιν έχει κατά μέσο όρο μία φορά την ευκαιρία ν' αλλάξει. Έτσι μεταξύ δύο καταστάσεων K_j και K_k που διαφέρουν κατά ένα βήμα Monte Carlo και στις οποίες υπολογίζεται και καταγράφεται η τιμή του εξεταζόμενου μεγέθους M παρεμβάλλονται N άλλες

καταστάσεις. Εξασφαλίζεται έτσι το γεγονός ότι οι τιμές M_i αναφέρονται σε ασυσχέτιστες μεταξύ τους καταστάσεις, που όλες όμως αντιστοιχούν στην ισορροπία του συστήματος.

Κάθε προσομοίωση, δηλαδή κάθε «πείραμα» που γίνεται με τον υπολογιστή, ξεκινάει με το σύστημα να βρίσκεται σε κάποια υψηλή θερμοκρασία (αρκετά μεγαλύτερη από την κρίσιμη). Αυτό από τεχνική άποψη συνεπάγεται πως η κατάσταση εκκίνησης της προσομοίωσης είναι τυχαία. Ακολούθως, το δείγμα «ψύχεται» σταδιακά και οδεύει προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, μέχρις ότου «παγώσει» και να μην αλλάζει πλέον η κατάστασή του. Σε κάθε θερμοκρασία αφήνεται αρκετό χρόνο ώστε να φτάσει στην ισορροπία και η «μέτρηση», δηλαδή ο υπολογισμός, να είναι ακριβής. Εκτελούνται n_0 βήματα Monte Carlo για να ξεπεράσει το σύστημα τις αρχικές διακυμάνσεις και να ισορροπήσει και άλλα n_s βήματα για να εξαχθούν οι ζητούμενες μέσες τιμές. Για τις περιπτώσεις στις οποίες δεν είναι εκ των προτέρων γνωστοί οι σχετικοί χρόνοι αποκατάστασης, πρέπει να ελέγχεται αν το σύστημα έχει φτάσει στην ισορροπία. Καταγράφονται κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη του δείγματος, όπως η μαγνήτιση, ή η ενέργειά του, συναρτήσει του χρόνου, δηλαδή του αριθμού των βημάτων Monte Carlo που εκτελούνται. Όταν παρουσιάζονται σημαντικές διακυμάνσεις το σύστημα δεν έχει ισορροπήσει. Αντίθετα, όταν οι αποκλίσεις από κάποια μέση τιμή είναι μικρές, έχει επιτευχθεί ισορροπία και ακολουθεί ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών μέσων τιμών. Η αρχική κατάσταση για κάθε θερμοκρασία είναι η τελική κατάσταση της προηγούμενης θερμοκρασίας. Σε μία στενή περιοχή γύρω από το κρίσιμο σημείο δίνεται στο σύστημα περισσότερος χρόνος για να ολοκληρωθεί ο υπολογισμός. Αυτό επιτυγχάνεται πραγματοποιώντας περισσότερα βήματα Monte Carlo ανά σπιν. Ο λόγος είναι ότι στο κρίσιμο σημείο ο χρόνος αποκατάστασης για το πραγματικό φυσικό σύστημα πρακτικά απειρίζεται. Αυτός είναι ο συνήθης τρόπος προσομοίωσης της διαδικασίας ανόπτησης (simulated annealing procedure) [74]. Οι τιμές για τις παραμέτρους n_0 και n_s πρέπει να είναι αρκετά μεγάλες για να είναι ακριβείς και αξιόπιστοι οι υπολογισμοί αλλά όχι και πολύ μεγάλες ώστε αυτοί να εκτελούνται σε εύλογο χρονικό διάστημα.

Ένας άλλος παράγοντας του οποίου η όποια επίδραση στα τελικά αποτελέσματα πρέπει να αίρεται είναι η αρχική κατάσταση (initial configuration) από την οποία ξεκινά η προσομοίωση. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, η προαναφερθείσα διαδικασία της προσομοίωσης της θερμικής επεξεργασίας επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, ξεκινώντας από διαφορετική (αλλά πάντοτε τυχαία) αρχική κατάσταση. Τελικά, τα αποτελέσματα για τα εξεταζόμενα μεγέθη είναι σε

κάθε περίπτωση οι μέσες τιμές τους από όλες τις προσομοιώσεις («πειράματα» με τον υπολογιστή).

Η τεχνική της προσομοίωσης Monte Carlo έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη ευρείας ποικιλίας φυσικών προβλημάτων [73]. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι αλλαγές φάσεων και άλλα φαινόμενα αποκατάστασης, ο προσδιορισμός διαγραμμάτων φάσεων, οι θερμικές και ελαστικές ιδιότητες κρυσταλλικών στερεών, η μαγνητική συμπεριφορά υλικών και οι ιδιότητες μικρών σωματιδίων, συσσωματωμάτων (clusters) και αλυσίδων πολυμερών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΑΠΟ ΠΡΩΤΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ RBaCuTO₅

3.1. Εισαγωγή

Χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα ESOCS για να προσδιορίσουμε την ενεργειακά προτιμητέα μαγνητική διάταξη των ιόντων T και Cu στις ενώσεις RBaCuTO₅. Επίσης με το πρόγραμμα ESOCS θα προσδιορίσουμε τις μαγνητικές ροπές των ιόντων στις ενώσεις αυτές. Τα αποτελέσματά μας θα χρησιμοποιηθούν σαν δεδομένα εισόδου για τον υπολογισμό της βασικής κατάστασης και των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων RBaCuTO_{5+y}. Η αρχή λειτουργίας του προγράμματος ESOCS δόθηκε στο κεφάλαιο 2. Εδώ παρουσιάζονται τα αποτελέσματά μας.

3.2. Αποτελέσματα

Το πρόγραμμα δέχεται ως δεδομένα στην είσοδό του το είδος των ατόμων, τις θέσεις τους στην κυψελίδα και έναν αρχικό προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών για να ξεκινήσει η διαδικασία του αυτοσυνεπούς υπολογισμού. Η χημική θεμελιώδης κυψελίδα, που φαίνεται στο σχήμα 1.1 του πρώτου κεφαλαίου, περιέχει από ένα άτομο Cu και T σε κάθε επίπεδο Cu-T/O και προφανώς δεν προσφέρεται για υπολογισμούς μαγνητικών μεγεθών, αφού δεν είναι κατάλληλη για να εξεταστεί η σιδηρομαγνητική ή η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη στα επίπεδα Cu-T/O. Για να γίνει αυτό, θα πρέπει σε κάθε επίπεδο Cu-T/O να υπάρχουν τουλάχιστον δύο μαγνητικά ιόντα. Διπλασιάζουμε λοιπόν την επιφάνεια της κυψελίδας η οποία είναι κάθετη στον άξονα c αυτής, και ταυτόχρονα διπλασιάζεται ο όγκος της. Αυτό φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 3.1, στο οποίο έχει σχεδιαστεί το επίπεδο της αλκαλικής γαίας (επίπεδο Ba-O) ως «κάτοψη». Οι καινούριες πλεγματικές σταθερές a_1 , b_1 και c_1 δίνονται συναρτήσει των αντιστοίχων της χημικής θεμελιώδους κυψελίδας από τις σχέσεις $a_1 = \sqrt{2}a$, $b_1 = \sqrt{2}b$ και $c_1 = c$. Προφανώς τώρα, κάθε επίπεδο Cu-T/O περιέχει δύο ιόντα Cu και T.

Έχουν εξεταστεί οι ενώσεις με $R=Y$, Pr και $T=Fe$, Co. Στους υπολογισμούς, τα δεδομένα εισόδου για τις πλεγματικές σταθερές και τις σχετικές θέσεις των ατόμων μέσα στην κυψελίδα για τις ενώσεις YBaCuFeO₅ [26], PrBaCuFeO₅ [75] και YBaCuCoO₅ [76] είναι αυτά που έχουν προκύψει από πειράματα περίθλασης ακτίνων x. Οι τιμές των σταθερών

a, b, c, a_1 , b_1 και c_1 για τις εξεταζόμενες ενώσεις παρατίθενται στον πίνακα 3.1. Για την ένωση PrBaCuCoO_5 δεν υπήρχαν διαθέσιμα πειραματικά αποτελέσματα και γι' αυτό χρησιμοποιήθηκαν τ' αντίστοιχα της PrBaCuFeO_5 με απλή αντικατάσταση του Fe από Co.

Σχήμα 3.1. Στην καινούρια κυψελίδα η έδρα που είναι κάθετη στον άξονα c έχει διπλάσια επιφάνεια. Εδώ παρουσιάζεται ενδεικτικά το επίπεδο με τα άτομα Ba (ραβδωτοί κύκλοι) και O (δίσχρωμοι κύκλοι).

Αυτή η αντικατάσταση στηρίζεται στο γεγονός ότι οι ακτίνες των τρισθενών ιόντων Fe και Co διαφέρουν πολύ λίγο στα οξείδια που έχουν δομή περοβσκιτών [77]. Αυτός είναι εξάλλου και ο λόγος για τον οποίο η διαφορά των μηκών των αξόνων a, b και c στις ενώσεις YBaCuFeO_5 και YBaCuCoO_5 είναι - όπως δείχνει και ο πίνακας 3.1 - της τάξης του 1% ή και μικρότερη.

Προκειμένου να διερευνηθεί, από θεωρητική πλευρά, αν ευνοείται ενεργειακά η κρυσταλλική (ordered), ή η τυχαία (disordered), κατανομή των ατόμων Cu και T, οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη θεωρούμε επίπεδα ατόμων Cu και επίπεδα ατόμων T ξεχωριστά μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα, περιγράφοντας έτσι την κρυσταλλική κατανομή. Τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2. Στη δεύτερη περίπτωση, η μοναδιαία κυψελίδα διαθέτει μόνο επίπεδα και με τα δύο είδη ατόμων, περιγράφοντας έτσι την τυχαία κατανομή. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα φαίνονται

ένωση	a	b	c	a ₁	b ₁	c ₁	a ₂	b ₂	c ₂
YBaCuFeO ₅	3.870	3.870	7.661	5.473	5.473	7.661	5.473	5.473	15.322
PrBaCuFeO ₅	3.926	3.926	7.767	5.552	5.552	7.767	5.552	5.552	15.534
YBaCuCoO ₅	3.868	3.868	7.567	5.470	5.470	7.567	5.470	5.470	15.135
PrBaCuCoO ₅	3.926	3.926	7.767	5.552	5.552	7.767	5.552	5.552	15.534

Πίνακας 3.1. Οι τιμές των μηκών των αξόνων της χημικής και των μαγνητικών θεμελιωδών κυψελίδων για τις ενώσεις YBaCuFeO₅, PrBaCuFeO₅, YBaCuCoO₅ και PrBaCuCoO₅ που χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου για τους υπολογισμούς. Οι αριθμοί αυτοί έχουν προκύψει από πειράματα περίθλασης ακτίνων x. Τα μήκη μετρώνται σε Å.

κρυσταλλική κατανομή

ένωση	σιδηρομαγνητική σύζευξη	αντισιδηρομαγνητική σύζευξη
YBaCuFeO ₅	E=-29616.301746Ry	E=-29616.311198Ry
	μ _{Fe} =2.95μ _B	μ _{Fe} =2.96μ _B
	μ _{Cu} =0.050μ _B	μ _{Cu} =0.050μ _B
YBaCuCoO ₅	E=-29857.376102Ry	E=-29857.386012Ry
	μ _{Co} =0.80μ _B	μ _{Co} =0.79μ _B
	μ _{Cu} =0.052μ _B	μ _{Cu} =0.052μ _B
PrBaCuFeO ₅	E=-41314.510922Ry	E=-41314.526659Ry
	μ _{Fe} =3.00μ _B	μ _{Fe} =3.02μ _B
	μ _{Cu} =0.030μ _B	μ _{Cu} =0.030μ _B
PrBaCuCoO ₅	E=-41555.537122Ry	E=-41555.546397Ry
	μ _{Co} =1.02μ _B	μ _{Co} =1.03μ _B
	μ _{Cu} =0.020μ _B	μ _{Cu} =0.020μ _B

Πίνακας 3.2. Η ενέργεια (ανά χημική θεμελιώδη κυψελίδα) και η μαγνητική ροπή των ιόντων Cu και T για τις ενώσεις YBaCuFeO₅, YBaCuCoO₅, PrBaCuFeO₅ και PrBaCuCoO₅ θεωρώντας κρυσταλλική την κατανομή των ατόμων Cu και T στις θέσεις τους. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για τις δύο περιπτώσεις της σιδηρομαγνητικής και της αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης μεταξύ των μαγνητικών ροπών μέσα στο ίδιο ζεύγος επιπέδων μαγνητικών ιόντων.

στον πίνακα 3.3. Οι αριθμοί που παρατίθενται στους πίνακες αυτούς αναφέρονται στην ενέργεια ανά χημική θεμελιώδη κυψελίδα (σε μονάδες Ry) και στις μαγνητικές ροπές των κατιόντων Fe, Co και Cu (σε μονάδες μ_B). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των πινάκων 3.2

τυχαία κατανομή

ένωση	σιδηρομαγνητική σύζευξη	αντισιδηρομαγνητική σύζευξη
YBaCuFeO ₅	$E=-29616.308593\text{Ry}$	$E=-29616.320161\text{Ry}$
	$\mu_{\text{Fe}}=2.99\mu_B$	$\mu_{\text{Fe}}=3.02\mu_B$
	$\mu_{\text{Cu}}=0.054\mu_B$	$\mu_{\text{Cu}}=0.060\mu_B$
YBaCuCoO ₅	$E=-29857.384252\text{Ry}$	$E=-29857.392452\text{Ry}$
	$\mu_{\text{Co}}=0.81\mu_B$	$\mu_{\text{Co}}=0.82\mu_B$
	$\mu_{\text{Cu}}=0.049\mu_B$	$\mu_{\text{Cu}}=0.058\mu_B$
PrBaCuFeO ₅	$E=-41314.521229\text{Ry}$	$E=-41314.531524\text{Ry}$
	$\mu_{\text{Fe}}=3.00\mu_B$	$\mu_{\text{Fe}}=3.03\mu_B$
	$\mu_{\text{Cu}}=0.029\mu_B$	$\mu_{\text{Cu}}=0.040\mu_B$
PrBaCuCoO ₅	$E=-41555.549902\text{Ry}$	$E=-41555.560970\text{Ry}$
	$\mu_{\text{Co}}=1.02\mu_B$	$\mu_{\text{Co}}=1.01\mu_B$
	$\mu_{\text{Cu}}=0.031\mu_B$	$\mu_{\text{Cu}}=0.037\mu_B$

Πίνακας 3.3. Η ενέργεια (ανά χημική θεμελιώδη κυψελίδα) και η μαγνητική ροπή των ιόντων Cu και T για τις ενώσεις YBaCuFeO₅, YBaCuCoO₅, PrBaCuFeO₅ και PrBaCuCoO₅, θεωρώντας τυχαία την κατανομή των ατόμων Cu και T στις θέσεις τους. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για τις δύο περιπτώσεις της σιδηρομαγνητικής και της αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης μεταξύ των μαγνητικών ροπών μέσα στο ίδιο ζεύγος επιπέδων μαγνητικών ιόντων.

και 3.3 προκύπτει το συμπέρασμα ότι, για όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, ενεργειακά προτιμητέα είναι η τυχαία κατανομή. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η περίπτωση της ένωσης YBaCuCoO₅. Σ' αυτήν το αντίστοιχο ενεργειακό κέρδος από την τυχαία κατανομή είναι ίσο με 0.148eV.

Σχετικά με τον προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών, οι υπολογισμοί δείχνουν πως αυτές, ανεξαρτήτως του αρχικού προσανατολισμού τους, καταλήγουν να έχουν

αντιπαράλληλη διάταξη στα επίπεδα Cu-T/O. Σχηματίζεται δηλαδή αντισιδηρομαγνητική τάξη. Μεταξύ των επιπέδων που ανήκουν στο ίδιο ζεύγος (bilayer) η σύζευξη είναι σιδηρομαγνητική, ή αντισιδηρομαγνητική, ανάλογα με τον αρχικό προσανατολισμό. Πάντως, από ενεργειακή άποψη ευνοείται η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη. Οι τιμές που ευρίσκονται για τις μαγνητικές ροπές των κατιόντων Fe, Co και Cu είναι $\mu_{\text{Fe}} \cong 3\mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{Co}} \cong 1\mu_{\text{B}}$ και $\mu_{\text{Cu}} \cong 0.04\mu_{\text{B}}$ αντίστοιχα.

Για να εξεταστεί η μαγνητική τάξη μεταξύ των ζευγών επιπέδων, διπλασιάζεται η κυψελίδα κατά μήκος του άξονα c, ενώ η κάθετη στον άξονα c επιφάνειά της παραμένει σταθερή. Οι καινούριες πλεγματικές σταθερές είναι $a_2 = \sqrt{2}a$, $b_2 = \sqrt{2}b$ και $c_2 = 2c$ και οι τιμές τους παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1. Τα θεωρητικά αποτελέσματα δείχνουν πως η διάταξη κάθετα στα επίπεδα είναι αυτή που φαίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Σ' αυτό, οι αγκύλες ομαδοποιούν τα επίπεδα σε ζεύγη. Η διάταξη δηλαδή των μαγνητικών ροπών κατά μήκος του άξονα c είναι εναλλάξ σιδηρομαγνητική και αντισιδηρομαγνητική και μέσα σε κάθε ζεύγος επιπέδων είναι αντισιδηρομαγνητική. Η εικόνα αυτή συμφωνεί με τα δεδομένα που προκύπτουν από πειράματα περίθλασης νετρονίων [29, 76]. Τέλος, σημειώνεται πως ο συνυπολογισμός της σύζευξης σπιν-τροχιάς μειώνει επιπλέον τη συνολική ενέργεια του συστήματος. Οι υπολογισμοί δείχνουν πως αυτή ελαττώνεται στην περίπτωση της ένωσης PrBaCuFeO_5 κατά 0.137eV ανά χημική θεμελιώδη κυψελίδα. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τις υπόλοιπες ενώσεις φαίνονται στον πίνακα 3.4.

Πρέπει, στο σημείο αυτό, να τονιστεί το γεγονός ότι σκοπός της μελέτης αυτής από πρώτες αρχές δεν ήταν ο ακριβής υπολογισμός μεγεθών. Ήταν η εξαγωγή ποιοτικών συμπερασμάτων σχετικά με την κατανομή των ιόντων Cu και T στις θέσεις τους. Για τον λόγο αυτό, δεν έγινε εμπεριστατωμένη διερεύνηση της επίδρασης των διαφόρων προσεγγίσεων (όπως της προσέγγισης ατομικής σφαίρας (ASA), της προσομοίωσης της τυχαιότητας με μεγάλες μοναδιαίες κυψελίδες, της προσέγγισης στο δυναμικό ανταλλαγής και συσχετισμού V_{xc}) στα αριθμητικά αποτελέσματα. Ωστόσο, ακόμη και αν οι αριθμητικές τιμές μεταβληθούν, τα ποιοτικά συμπεράσματα δεν θα διαφοροποιούνται.

Κλείνοντας, αναφέρονται κάποιες αντικειμενικές δυσκολίες σχετικά με τη μέθοδο. Καταρχήν δεν έχει εξεταστεί το εμπλουτισμένο με οξυγόνο σύστημα. Για να γίνει κάτι τέτοιο για την περίπτωση που $y=0.1$, πρέπει να εκτελεστούν οι υπολογισμοί για ένα δείγμα αποτελούμενο από δέκα χημικές θεμελιώδεις κυψελίδες της ένωσης RBaCuTO_5 μία εκ των

οποίων διαθέτει ένα επιπλέον άτομο οξυγόνου. Επίσης, για να μελετηθεί «με καλή ακρίβεια» η τυχαία κατανομή των ατόμων Cu και T θα πρέπει το θεωρούμενο σύστημα να περιέχει ένα

τυχαία κατανομή

ένωση	με σύζευξη σπιν τροχιάς	χωρίς σύζευξη σπιν τροχιάς
YBaCuFeO ₅	E=-29616.342124Ry	E=-29616.320161Ry
	$\mu_{Fe}=2.98\mu_B$	$\mu_{Fe}=3.02\mu_B$
	$\mu_{Cu}=0.047\mu_B$	$\mu_{Cu}=0.060\mu_B$
YBaCuCoO ₅	E=-29857.398968Ry	E=-29857.392452Ry
	$\mu_{Co}=1.18\mu_B$	$\mu_{Co}=0.82\mu_B$
	$\mu_{Cu}=0.052\mu_B$	$\mu_{Cu}=0.058\mu_B$
PrBaCuFeO ₅	E=-41314.532287Ry	E=-41314.531524Ry
	$\mu_{Fe}=2.89\mu_B$	$\mu_{Fe}=3.03\mu_B$
	$\mu_{Cu}=0.029\mu_B$	$\mu_{Cu}=0.040\mu_B$
PrBaCuCoO ₅	E=-41555.561606Ry	E=-41555.560970Ry
	$\mu_{Co}=1.00\mu_B$	$\mu_{Co}=1.01\mu_B$
	$\mu_{Cu}=0.067\mu_B$	$\mu_{Cu}=0.064\mu_B$

Πίνακας 3.4. Η ενέργεια (ανά χημική θεμελιώδη κυψελίδα) και η μαγνητική ροπή των ιόντων Cu και T για τις ενώσεις YBaCuFeO₅, YBaCuCoO₅, PrBaCuFeO₅ και PrBaCuCoO₅, θεωρώντας τυχαία την κατανομή των ατόμων Cu και T στις θέσεις τους. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για τις δύο περιπτώσεις που λαμβάνεται και δεν λαμβάνεται υπ' όψιν η σύζευξη σπιν τροχιάς.

μεγάλο αριθμό n από κυψελίδες σαν αυτή του σχήματος 1.1. Μάλιστα όσο πιο μεγάλος είναι ο n τόσο καλύτερα προσομοιάζεται η τυχαία κατανομή. Με δεδομένο ότι για $n=2$ κάθε «τρέξιμο» του προγράμματος διαρκεί περίπου 4 ώρες σε μία μηχανή Silicon Graphics, το υπολογιστικό κόστος γίνεται ασύμφορο για $n>2$. Ως εκ τούτου, δεν μελετήθηκε η περίπτωση του εμπλουτισμού της ένωσης με οξυγόνο και η τυχαία κατανομή προσομοιάστηκε με $n=2$ χημικές θεμελιώδεις κυψελίδες ανά μοναδιαία κυψελίδα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΒΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ RBaCuTO_{5+y} ΜΕ ΤΟ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑ HUBBARD

4.1 Εισαγωγή

Όπως είδαμε στο κεφάλαιο 3, στο υπό μελέτη σύστημα RBaCuTO_{5+y} τα μαγνητικά ιόντα T/Cu διατάσσονται τυχαία σε επίπεδα και οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις είναι υπερανταλλαγής, μέσω των ιόντων οξυγόνου. Τα άτομα του επιπλέον οξυγόνου καταλαμβάνουν κατά τυχαίο τρόπο θέσεις στα επίπεδα της σπάνιας γαίας τα οποία παρεμβάλλονται μεταξύ των επιπέδων Cu-T/O (σχήμα 1.1 με τη μοναδιαία κυψελίδα, στο πρώτο κεφάλαιο). Τα επιπλέον άτομα οξυγόνου συνιστούν γέφυρα αλληλεπίδρασης υπερανταλλαγής μεταξύ μαγνητικών ιόντων που βρίσκονται σε διαφορετικά επίπεδα. Ο εμπλουτισμός του συστήματος RBaCuTO_{5+y} με οξυγόνο γίνεται σε πολύ μικρό ποσοστό. Συνεπώς, σε κάθε ζεύγος ιόντων μεταβατικού μετάλλου και χαλκού που βρίσκονται σε διαφορετικά επίπεδα αντιστοιχεί λιγότερο από ένα άτομο από το επιπλέον οξυγόνο. Στο κεφάλαιο αυτό, στα πλαίσια του υποδείγματος Hubbard, αναπτύσσουμε ένα πρότυπο για την περιγραφή της βασικής κατάστασης των περοβσκιτών της μορφής RBaCuTO_{5+y} και μελετάμε το διάγραμμα φάσεων και τη μαγνητική τους δομή.

4.2 Το πρότυπο

Σαν μία πρώτη προσέγγιση, τα επίπεδα αντικαθίστανται από αλυσίδες, όπως φαίνεται

Σχήμα 4.1. Αλληλεπιδράσεις αλυσίδες με περιοδικές συνοριακές συνθήκες (εστιγμένες γραμμές) προσομοιάζουν το πραγματικό φυσικό σύστημα. Η μεταξύ τους αλληλεπίδραση (διακεκομμένη γραμμή) συνίσταται στη μεταπήδηση των σωματίων μόνο μεταξύ συγκεκριμένων σημείων, όπως τα A και B.

στο σχήμα 4.1. Αυτό γίνεται επειδή από άποψη τεχνικής είναι ευκολότερη η περίπτωση των

αλυσίδων απ' ό,τι των επιπέδων, αλλά και από φυσική άποψη το κύριο ενδιαφέρον εστιάζεται στη μελέτη της επίδρασης του επιπλέον οξυγόνου. Σε κάθε μία από τις αλυσίδες αυτές επιβάλλονται περιοδικές συνοριακές συνθήκες για να περιγραφεί το άπειρο σύστημα, και αυτό υποδηλώνουν οι εστιγμένες γραμμές στα άκρα των αλυσίδων στο σχήμα 4.1. Η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων σε μία αλυσίδα πραγματοποιείται μόνο μεταξύ πλησιέστερων σημείων αυτής. Οι αλυσίδες θεωρούνται αλληλεπιδρώσες με την έννοια ότι επιτρέπεται η μεταπήδηση των σωματίων μεταξύ συγκεκριμένων σημείων που δεν ανήκουν στην ίδια αλυσίδα, όπως τα Α και Β στο σχήμα 4.1. Αυτή η αλληλεπίδραση, που σημειώνεται με τη διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα, προσομοιάζει τα άτομα του επιπλέον οξυγόνου. Στο πραγματικό φυσικό σύστημα οι αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής, τόσο στα επίπεδα Cu-T/O, όσο και μεταξύ των επιπέδων, όπου υπάρχουν, είναι όμοιες. Για τον λόγο αυτό, το ολοκλήρωμα μεταπήδησης t και μέσα σε κάθε αλυσίδα αλλά και μεταξύ των αλυσίδων πρέπει να είναι το ίδιο. Επίσης, τα ζεύγη των σημείων Α-Β, των οποίων η συγκέντρωση είναι y , θα είναι λίγα μέσα στο σύστημα. Ουσιαστικά δεν είναι παρά ατέλειες σ' έναν κατά t άλλα τέλειο κρύσταλλο. Πρέπει να διευκρινιστεί ότι το σύστημα των δύο αλληλεπιδρωσών αλυσίδων όπως ορίστηκε παραπάνω δεν συνιστά πλέγμα, αφού σημεία σαν τα Α και Β έχουν τρεις πλησιέστερους γείτονες και όχι δύο όπως όλα τα υπόλοιπα. Αυτό πάντως δεν καθιστά το υπόδειγμα Hubbard ακατάλληλο για τη μελέτη του, αφού, όπως αναφέρεται στο δεύτερο κεφάλαιο, η μόνη απαίτηση που έχουμε από ένα « πλέγμα» Σ για να εφαρμοστεί το υπόδειγμα είναι να αποτελεί αυτό απλά μία συλλογή μαθηματικών σημείων, και όχι κατ' ανάγκη ένα πλέγμα Bravais.

Πριν όμως από τις δύο αλληλεπιδρώσες αλυσίδες, εξετάζεται η μία αλυσίδα και το διάγραμμα φάσεων αυτής, ώστε να μπορέσει αργότερα να γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο περιπτώσεων. Θα φανεί έτσι καλλίτερα ο ρόλος του επιπλέον οξυγόνου και η επίδρασή του στη μαγνητική συμπεριφορά του συστήματος.

Για ένα μονοδιάστατο πλέγμα, όλες οι δυνατές περιπτώσεις που μπορούν να διερευνηθούν κατά τη μελέτη του διαγράμματος φάσεων είναι η σιδηρομαγνητική (F) και η αντισιδηρομαγνητική (AF) διάταξη των μαγνητικών ροπών. Για το σύστημα των αλληλεπιδρωσών αλυσίδων οι αντίστοιχοι δυνατοί σχηματισμοί των σπιν είναι αυτοί που φαίνονται στο σχήμα 4.2: α) σιδηρομαγνητική διάταξη μέσα σε κάθε αλυσίδα, αλλά και μεταξύ αυτών (F1), β) σιδηρομαγνητική μέσα σε κάθε αλυσίδα, αλλά αντισιδηρομαγνητική μεταξύ τους (F2), γ) αντισιδηρομαγνητική σε κάθε αλυσίδα, αλλά και μεταξύ των αλυσίδων (AF1) και δ) αντισιδηρομαγνητική μέσα σε κάθε αλυσίδα και σιδηρομαγνητική μεταξύ τους (AF2). Εκείνο που διαφοροποιεί τους υπολογισμούς στις περιπτώσεις αυτές είναι οι αρχικές

τιμές για τις ποσότητες $\rho_{i\downarrow}$ και $\rho_{i\uparrow}$ στο πρώτο στάδιο του αυτοσυνεπούς υπολογισμού, που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2. Αυτές οι αρχικές τιμές είναι κατάλληλα επιλεγμένες, ώστε ν’

Σχήμα 4.2. Οι σχηματισμοί των σπιν α) F1, β) F2, γ) AF1 και δ) AF2 που εξετάζονται κατά τη μελέτη του διαγράμματος φάσεων των αλληλεπιδρώσων αλυσίδων.

ανταποκρίνονται στον εκάστοτε σχηματισμό. Η μαγνήτιση $m(i)$ σε κάθε σημείο i του συστήματος εκφράζει την περίσσεια ηλεκτρονίων προς μία κατεύθυνση και δίνεται από τη διαφορά των αντιστοιχών χωρικών πυκνοτήτων καταστάσεων, δηλαδή $m(i) = \rho_{i\uparrow} - \rho_{i\downarrow}$. Αν $m(i) > 0$, η μαγνητική ροπή στο σημείο i κατευθύνεται προς τα πάνω ($\uparrow$), αλλιώς κατευθύνεται προς τα κάτω ($\downarrow$).

Πρέπει να σημειωθεί ότι στο σύστημα των δύο αλυσίδων κάποιες «περίεργες» μαγνητικές φάσεις, που αντιστοιχούν π.χ. σε σιδηρομαγνητική τάξη στη μία αλυσίδα και σε αντισιδηρομαγνητική στην άλλη, δεν εξετάζονται καθόλου. Εξάλλου και από φυσική σκοπιά στερούνται ενδιαφέροντος. Υπενθυμίζεται ότι οι αλυσίδες αντιστοιχούν στα επίπεδα Cu/T-O του πραγματικού φυσικού συστήματος που είναι όμοια μεταξύ τους. Από το ένα στο άλλο δεν υπάρχουν διαφορές ούτε στη χημική σύσταση ούτε στις αλληλεπιδράσεις και γι’ αυτό και δεν παρατηρείται καμμία τέτοια περίεργη φάση. Από το σχήμα 4.1 προκύπτει πως μεταξύ των αλυσίδων υπάρχει κατοπτρική συμμετρία. Το υπόδειγμα δεν διαθέτει κάτι που να διαφοροποιεί ή να ξεχωρίζει τη μία από την άλλη. Αυτός είναι ένας επιπλέον λόγος που

εξετάζονται όλοι οι δυνατοί σχηματισμοί των σπιν οι οποίοι δεν παραβιάζουν την κατοπτρική συμμετρία μεταξύ των αλυσίδων· και είναι αυτοί που φαίνονται στο σχήμα 4.2.

Από τεχνική άποψη, ο χρόνος που απαιτείται για να διαγωνιοποιηθεί ένας πίνακας μεταβάλλεται ταχύτατα με τη διάστασή του (ανάλογα με την τρίτη δύναμή της). Σημειώνεται πως για ένα πλέγμα με N σημεία οι δείκτες i και j στη σχέση (2.2.3) - που δίνει τη Χαμιλτονιανή του υποδείγματος - παίρνουν τιμές στο διάστημα $i, j=1, \dots, N$. Συνεπώς ο πίνακας της Χαμιλτονιανής έχει διάσταση $N \times N$. Αυτός είναι και ο περιορισμός στην αύξηση του μεγέθους του εξεταζόμενου συστήματος. Έτσι, παρά την επιβολή περιοδικών συνοριακών συνθηκών, τα φαινόμενα λόγω πεπερασμένου μεγέθους (finite size effects) είναι αναπόφευκτα. Η επίδρασή τους στα αποτελέσματα θα σχολιάζεται κάθε φορά μαζί μ' αυτά.

Στους υπολογισμούς της εργασίας αυτής έχουν ληφθεί υπ' όψιν $N=200$ σημεία σε κάθε περίπτωση. Για τη μία γραμμική αλυσίδα, δηλαδή, ένα μονοδιάστατο πλέγμα με 200 θέσεις και για τις αλληλεπιδρώσεις αλυσίδες δύο μονοδιάστατα πλέγματα με 100 θέσεις στο καθένα. Αυτή είναι η επιλογή που εξασφαλίζει ότι τα προγράμματα τρέχουν σε εύλογο χρονικό διάστημα και η επίδραση των φαινομένων πεπερασμένου μεγέθους είναι ικανοποιητικά μικρή. Εξάιρεση αποτελούν μεμονωμένες περιπτώσεις, και θα γίνει ρητή αναφορά σ' αυτές, στις οποίες στο πλήθος N των σημείων δόθηκαν και διαφορετικές τιμές για να διερευνηθούν τα φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους. Τα προγράμματα έτρεξαν σε υπολογιστή «Alpha Digital» στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Για ένα συγκεκριμένο ζεύγος τιμών των παραμέτρων f και t/U , χρειάζονται περίπου μία έως δύο ώρες για να εκτελεστούν όλοι οι υπολογισμοί που είναι απαραίτητοι για να προκύψει ποια είναι η μαγνητική φάση που προτιμάται ενεργειακά.

4.3 Μία γραμμική αλυσίδα

Ένα γενικό και βασικής σημασίας σχόλιο για τη γραμμική αλυσίδα είναι ότι αυτή συνιστά διμερές πλέγμα (bipartite lattice) Bravais. Ένα πλέγμα Bravais Σ χαρακτηρίζεται ως διμερές αν αποτελείται από δύο υποπλέγματα A και B , έτσι ώστε κάθε σημείο του A να έχει ως πλησιέστερους του γείτονες σημεία που ανήκουν στο B . Στην περίπτωση αυτή το πλήθος των σημείων του Σ είναι $|\Sigma|=|A|+|B|$. Για το υπόδειγμα Hubbard το διάγραμμα φάσεων σ' ένα διμερές πλέγμα Bravais είναι συμμετρικό γύρω από την τιμή $f=0.5$, που αντιστοιχεί στο ημιπλήρες σύστημα [78]. Αυτή αναφέρεται ως συμμετρία σωματίου οπής. Αρκεί λοιπόν να γίνουν οι υπολογισμοί μόνο στην περιοχή $f < 0.5$ και η υπόλοιπη εικόνα συμπληρώνεται βάσει αυτής της συμμετρίας.

Το διάγραμμα φάσεων της γραμμικής αλυσίδας συναρτήσει των παραμέτρων t/U και f παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3. Σ' αυτό, το τμήμα (β) είναι μεγέθυνση του κατώτερου μέρους

του τμήματος (α), το οποίο λόγω του μικρού του εύρους δεν είναι ευδιάκριτο. Η εικόνα περιορίζεται στις τιμές $0.3 < f < 0.7$, γιατί στις περιοχές μικρού ($f \sim 0.1$) και μεγάλου ($f \sim 0.9$) ποσοστού σωματίων οι μαγνητικές ροπές που υπολογίζονται είναι αρκετά μικρές και ως εκ τούτου αμφίβολης αξιοπιστίας, λόγω υπολογιστικών σφαλμάτων. Επίσης ανακύπτουν και

Σχήμα 4.3. Το διάγραμμα φάσεων της μίας αλυσίδας στην περιοχή που μας ενδιαφέρει ($0.3 < f < 0.7$). Η διακεκομμένη γραμμή διαχωρίζει τη σιδηρομαγνητική (F) από την αντισιδηρομαγνητική (AF) φάση. Η εστιγμένη γραμμή είναι το σύνορο ανάμεσα στην αντισιδηρομαγνητική (AF) και τη μη μαγνητική (NM) φάση. Στο πάνω μέρος (α) παρουσιάζεται όλο το διάγραμμα και στο κάτω μέρος (β) μόνο η περιοχή στην οποία το σύστημα είναι μαγνητικό.

σημαντικά φαινόμενα λόγω του πεπερασμένου του μεγέθους. Η μορφή του διαγράμματος στην περιοχή αυτή θα εξεταστεί παρακάτω. Όπως φαίνεται στο σχήμα, για μικρές τιμές του λόγου t/U εμφανίζεται μαγνητική τάξη. Αντίθετα, για μεγάλες τιμές του λόγου t/U δεν δημιουργείται μαγνητική τάξη, δεν σχηματίζονται μαγνητικές ροπές στο σύστημα. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση με $f=0.5$ η οποία θα σχολιασθεί παρακάτω. Οι υπολογισμοί, λοιπόν, επιβεβαιώνουν σε γενικές γραμμές τα επιχειρήματα που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.2 κατά την περιγραφή του θεωρητικού πλαισίου του υποδείγματος Hubbard. Η συνοριακή γραμμή ανάμεσα στη μαγνητική και στη μη μαγνητική φάση εντοπίζεται εκεί όπου το

ολοκλήρωμα μεταπήδησης t είναι περίπου ίσο με τη σταθερά U των απωστικών αλληλεπιδράσεων Coulomb ($t/U \cong 1$).

Το σχήμα 4.3 δείχνει ότι στην τιμή $f=0.5$ η μετάβαση από τη μαγνητική στη μη μαγνητική φάση λαμβάνει χώρα σε αρκετά μεγαλύτερη τιμή της παραμέτρου t/U απ' ό,τι στην υπόλοιπη περιοχή του διαγράμματος. Για τη διερεύνηση αυτής της συμπεριφοράς πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για το ημιπλήρες σύστημα με μεγαλύτερο μέγεθος αλυσίδας, και συγκεκριμένα για $N=400$ θέσεις. Το αποτέλεσμα είναι ότι το σημείο που διαχωρίζει τη μαγνητική από τη μη μαγνητική φάση μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες τιμές του λόγου t/U . Αυτό υποδηλώνει ότι όσο το πλήθος N των πλεγματικών σημείων μεγαλώνει σε τόσο υψηλότερη τιμή της παραμέτρου t/U θα γίνεται η μετάβαση στη μη μαγνητική κατάσταση και στο όριο που $N \rightarrow \infty$ η συνοριακή καμπύλη μεταξύ των δύο φάσεων (εστιγμένη γραμμή στο σχήμα 4.3) θα πλησιάζει ασυμπτωτικά την ευθεία $f=0.5$. Το άπειρο ημιπλήρες σύστημα θα είναι μαγνητικό σε όλο το φάσμα τιμών του λόγου t/U . Μπορεί μάλιστα να αιτιολογηθεί ποιοτικά γιατί η αντισιδηρομαγνητική φάση είναι η μόνη επιτρεπτή. Υπενθυμίζεται ότι στο ημιπλήρες σύστημα αναλογεί κατά μέσο όρο ένα ηλεκτρόνιο σε κάθε πλεγματικό σημείο. Αν όλες οι μαγνητικές ροπές ήταν προσανατολισμένες παράλληλα (πάνω) τότε σε κάθε θέση θα υπήρχε ένα σωματίο με σπιν πάνω. Σε μία τέτοια περίπτωση θα ήταν αδύνατη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων, γιατί θα συνέβαινε περισσότερα από ένα απ' αυτά να έχουν όμοιο σπιν και να είναι εντοπισμένα στην ίδια πλεγματική θέση. Αυτό όμως αντιβαίνει στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Είναι λοιπόν φανερό ότι όταν $f=0.5$ η σιδηρομαγνητική φάση επιτρέπεται μόνο στο όριο του μηδενικού ολοκληρώματος μεταπήδησης, $t=0$. Πράγματι, στο σημείο του διαγράμματος με συντεταγμένες ($t/U=0$, $f=0.5$) συναντώνται η σιδηρομαγνητική και η αντισιδηρομαγνητική φάση.

Το αποτέλεσμα ότι για $f=0.5$ και όλες τις μη μηδενικές τιμές του ολοκληρώματος μεταπήδησης, $t/U>0$, το ημιπλήρες σύστημα είναι αντισιδηρομαγνητικό ανακύπτει και κατά την επίλυση του προβλήματος στα πλαίσια της προσέγγισης Hartree-Fock [78]. Αυτή η συμπεριφορά, που προκύπτει αριθμητικά, ουσιαστικά επαληθεύει ένα πόρισμα [79] που έχει αποδειχθεί αναλυτικά. Σύμφωνα μ' αυτό, σ' ένα μονοδιάστατο πλέγμα με θετικό ολοκλήρωμα μεταπήδησης μεταξύ πλησιέστερων γειτόνων ($t>0$) και για οποιοδήποτε πολυσωματιδιακό δυναμικό (many-body potential) U , το συνολικό σπιν του συστήματος είναι $s=0$. Μία χαρακτηριστική ιδιότητα του πρότυπου Hubbard, που είναι από τις πρώτες που αποδείχθηκαν [80], αναφέρεται στο όριο που η σταθερά U των αλληλεπιδράσεων Coulomb γίνεται πολύ μεγάλη. Στην περίπτωση αυτή, όπως προβλέπεται από τη θεωρία διαταραχών

δεύτερης τάξης, η Χαμιλτονιανή (2.2.3) περιγράφει τελικά έναν ιστροπικό αντισιδηρομαγνήτη Heisenberg με σπιν $\frac{1}{2}$ και γράφεται στη μορφή

$$H(U \rightarrow \infty) = \frac{2t^2}{U} \sum_{\langle i,j \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4}) \quad (4.1)$$

Αν, μάλιστα, το σύστημα βρίσκεται σ' ένα διμερές πλέγμα το οποίο αποτελείται από δύο υποπλέγματα A και B, τότε η βασική κατάσταση έχει σπιν $s = \frac{1}{2}(|A| - |B|)$ [81]. Στην περίπτωση του μονοδιάστατου πλέγματος της αλυσίδας που εξετάζουμε, προφανώς, $|A| = |B| \Rightarrow s = 0$. Αυτό, δηλαδή, που συνάγεται από τις σχέσεις (4.1) και $s = \frac{1}{2}(|A| - |B|)$ είναι ότι όταν η παράμετρος U είναι πολύ μεγάλη, το ημιπλήρες σύστημα στο πλέγμα της γραμμικής αλυσίδας είναι ένας ιστροπικός αντισιδηρομαγνήτης Heisenberg με σπιν $\frac{1}{2}$ και η βασική του κατάσταση έχει μηδενικό συνολικό σπιν.

Έχοντας εξετάσει κάτω από ποιες συνθήκες διαχωρίζεται στο διάγραμμα φάσεων η μαγνητική από τη μη μαγνητική περιοχή, πρέπει να διερευνηθεί ο ανταγωνισμός μεταξύ της σιδηρομαγνητικής και της αντισιδηρομαγνητικής τάξης. Περιοριζόμαστε στην περιοχή που το σύστημα είναι μαγνητικό - σχήμα 4.3β - και ενδιαφερόμαστε να δούμε υπό ποιες προϋποθέσεις ευνοείται η μία ή η άλλη φάση. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι ο σιδηρομαγνητισμός ευνοείται ενεργειακά για μεγάλες τιμές της σταθεράς U - χαμηλά στο σχήμα 4.3β - και ο αντισιδηρομαγνητισμός για μικρές τιμές της σταθεράς U - ψηλά στο σχήμα 4.3β. Η ίδια συμπεριφορά προβλέπεται και από την επίλυση του υποδείγματος Hubbard στα πλαίσια της προσέγγισης Hartree-Fock [82]. Η αιτιολόγηση αυτού του αποτελέσματος στηρίζεται στις απαιτήσεις ελαχιστοποίησης της ενέργειας και ικανοποίησης της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Όταν η άπωση Coulomb είναι πολύ μεγάλη - συγκρινόμενη με το ολοκλήρωμα μεταπήδησης - το σύστημα, προκειμένου να μειώσει τη συνολική του ενέργεια, προτιμάει να έχει σε γειτονικές θέσεις σωμάτια όμοιου σπιν έτσι ώστε αυτά κατά τη μεταπήδησή τους από σημείο σε σημείο να μην απωθούνται. Υπενθυμίζεται ότι για όμοιου σπιν ηλεκτρόνια αγνοούνται οι αλληλεπιδράσεις Coulomb, αφού αυτές λαμβάνονται μόνο για σωμάτια στο ίδιο πλεγματικό σημείο. Όταν όμως ο λόγος t/U αυξάνεται και το σύστημα συνεχίζει να είναι μαγνητικό, ελαχιστοποιεί τη συνολική του ενέργεια ευρισκόμενο στην αντισιδηρομαγνητική φάση. Αφού τώρα το t είναι μεγαλύτερο, εντείνεται η μεταπήδηση των σωματίων και προκειμένου να αποκλειστεί το ενδεχόμενο περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια με παράλληλα σπιν να βρεθούν στην ίδια θέση, προτιμάται να φιλοξενούνται σε πλησιέστερες γειτονικές θέσεις σωμάτια αντιπαράλληλου σπιν.

Εξάλλου, επειδή τώρα η παράμετρος U είναι μικρότερη, είναι χαμηλότερο το ενεργειακό κόστος λόγω των απώσεων Coulomb.

Το πλήθος των σωματίων που διαθέτει το σύστημα επηρεάζει, όπως δείχνει το διάγραμμα φάσεων, τη βασική κατάστασή του. Πιο συγκεκριμένα, κοντά στην τιμή $f=0.5$ ο αριθμός των ηλεκτρονίων που φιλοξενούνται σε κάθε σημείο του πλέγματος είναι σχεδόν ένα. Αντίθετα, μακριά από εκεί (π.χ. για $f \sim 0.3$) είναι μικρότερος. Όταν το σύστημα βρίσκεται στη σιδηρομαγνητική φάση, είναι προφανώς ευκολότερο – αρκεί δηλαδή μία μικρότερη τιμή του t - στην πρώτη περίπτωση ($f \sim 0.5$) απ' ό,τι στη δεύτερη ($f \sim 0.3$) να βρεθούν στο ίδιο σημείο του πλέγματος περισσότερα από ένα σωματίδια με σπιν πάνω. Κάτι τέτοιο όμως αντιτίθεται στην απαγορευτική αρχή του Pauli και πρέπει ν' αποκλειστεί. Έτσι το σύστημα αποφασίζει να βρεθεί στην αντισιδηρομαγνητική φάση για μικρότερες τιμές του ολοκληρώματος μεταπήδησης κοντά στην τιμή $f=0.5$ απ' ό,τι μακριά απ' αυτήν. Ως εκ τούτου, η γραμμή που διαχωρίζει τη σιδηρομαγνητική από την αντισιδηρομαγνητική φάση (διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 4.3) θα οδεύει προς χαμηλότερες τιμές του λόγου t/U καθώς πλησιάζει την τιμή $f=0.5$. Μάλιστα, η καμπύλη αυτή θα τέμνει τον άξονα $t/U=0$ στη θέση του $f=0.5$, αφού – όπως προαναφέρθηκε – για $t>0$ το ημιπλήρες σύστημα ($f=0.5$) εμφανίζει πάντα αντισιδηρομαγνητική τάξη.

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μαγνητικής ροπής m ((α) και (γ)) και της ενέργειας E ((β) και (δ)) του συστήματος από τον λόγο t/U για δύο τιμές του ποσοστού f των σωματίων, $f=0.3$ ((α) και (β)) και $f=0.4$ ((γ) και (δ)). Η μαγνητική ροπή είναι η μέση τιμή του

μέτρου της μαγνήτισης στα διάφορα πλεγματικά σημεία $m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |m(i)|$. Οι ευθείες που είναι

κάθετες στον άξονα των t/U αντιστοιχούν στα σύνορα των μαγνητικών περιοχών. Οι διακεκομμένες διαχωρίζουν τη σιδηρομαγνητική (F) από την αντισιδηρομαγνητική (AF) φάση και οι εστιγμένες την αντισιδηρομαγνητική (AF) από τη μη μαγνητική φάση (NM). Οι εικόνες αυτές είναι ενδεικτικές και οι αντίστοιχες καμπύλες έχουν παρόμοια μορφή και για τις άλλες τιμές της παραμέτρου f . Είναι χαρακτηριστικό ότι όταν εμφανίζεται σιδηρομαγνητισμός (αριστερά από τη διακεκομμένη γραμμή) η m παίρνει μόνο μία τιμή. Υπενθυμίζεται ότι η μαγνήτιση $m(i)$ σε κάθε σημείο i του συστήματος εκφράζει την περίσσεια ηλεκτρονίων προς μία κατεύθυνση και δίνεται από τη διαφορά των αντιστοιχών χωρικών πυκνοτήτων καταστάσεων, δηλαδή $m(i) = \rho_{i\uparrow} - \rho_{i\downarrow}$. Επίσης, το άθροισμα σε κάθε πλεγματική θέση των αριθμών των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και με σπιν κάτω είναι

$\rho_{i\uparrow} + \rho_{i\downarrow} = \sum_{\sigma} \rho_{i\sigma} = \frac{N_e}{N} = 2f$. Η μαγνήτιση σ' ένα σημείο μεγιστοποιείται όταν δεν υπάρχουν

εκεί σωματίδια με αντιπαράλληλα σπιν, όταν δηλαδή $\rho_{i\downarrow} = 0 \Rightarrow m(i) = \rho_{i\uparrow} = 2f$ και συνεπώς $m_{\max} = 2f$. Το σχήμα 4.4 δείχνει ότι όπου το σύστημα είναι σιδηρομαγνητικό, η μαγνητική ροπή παίρνει μόνο τη μέγιστη τιμή της. Στην περιοχή αυτή η ενέργεια παραμένει σταθερή. Αφού σε όλη την έκταση του πλέγματος ισχύει $\rho_{i\downarrow} = 0$, δεν υπάρχουν ανόμοιοι σπιν σωματίδια και άρα δεν υπάρχουν απώσεις Coulomb. Αυτή είναι και η αιτία για την οποία, όταν

Σχήμα 4.4. Η εξάρτηση της μαγνητικής ροπής ((α) και (γ)) και της ενέργειας ((β) και (δ)) του συστήματος από την παράμετρο t/U . Τα αποτελέσματα αφορούν δύο τιμές του ποσοστού των σωματίων, $f=0.3$ ((α) και (β)) και $f=0.4$ ((γ) και (δ)). Οι συνεχείς γραμμές απλά ενώνουν τα σημεία, όπου έγιναν οι υπολογισμοί. Οι παράλληλες στον άξονα $t/U=0$ γραμμές οριοθετούν τις περιοχές των μαγνητικών φάσεων. Αριστερά των διακεκομμένων γραμμών το σύστημα είναι σιδηρομαγνητικό (F), δεξιά των εστιγμένων μη μαγνητικό (NM) και ενδιάμεσα αντισιδηρομαγνητικό (AF).

μεταβάλλεται η σταθερά U και άρα και η t/U , η ενέργεια E δεν αλλάζει. Όταν το σύστημα μεταβαίνει στην αντισιδηρομαγνητική φάση, «εμφανίζονται» ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο σπιν και γι' αυτό ελαττώνεται η μαγνητική ροπή. Ταυτόχρονα ενεργοποιούνται οι αλληλεπιδράσεις Coulomb και επομένως αυξάνεται η ενέργεια. Παραμένοντας στην αντισιδηρομαγνητική περιοχή και προχωρώντας δεξιά στο σχήμα 4.4 η σταθερά U μειώνεται, οι αλληλεπιδράσεις Coulomb εξασθενούν και αυτό δικαιολογεί τη μείωση της ενέργειας. Επίσης αυξάνεται το ολοκλήρωμα μεταπήδησης και το «άπλωμα» των σωματίων στο σύστημα γίνεται πιο εύκολο. Έτσι, ανόμοιοι σπιν ηλεκτρόνια συναντώνται στο πλέγμα και η μαγνητική ροπή μικραίνει. Προχωρώντας κι άλλο δεξιά στο σχήμα 4.4 οι αλληλεπιδράσεις Coulomb χαλαρώνουν τόσο, που το σύστημα γίνεται μη μαγνητικό. Καθώς διασχίζει την εστιγμένη γραμμή και γίνεται μη μαγνητικό η μεταβολή που αισθάνεται είναι πιο σταδιακή από τη μετάβαση από τη σιδηρομαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική φάση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο ημιπλήρες σύστημα ($f=0.5$), το οποίο εμφανίζει αντισιδηρομαγνητική τάξη για $t/U>0$, η μαγνητική ροπή δεν εμφανίζει ποτέ κορεσμό· ποτέ δηλαδή δεν λαμβάνει τιμή ίση με τη μέγιστή της, που είναι $m_{\max} = 2f = 1$, όσο ισχυρές κι αν είναι οι αλληλεπιδράσεις Coulomb. Όταν το σύστημα είναι αντισιδηρομαγνητικό και όχι ημιπλήρες ($f \neq 0.5$) πάλι δεν εμφανίζει κορεσμό η μαγνητική ροπή στην αντισιδηρομαγνητική φάση, γιατί πριν αυτό συμβεί το σύστημα μεταβαίνει στη σιδηρομαγνητική φάση (περιοχή των πολύ ισχυρών ηλεκτρονικών απώσεων). Τα χαρακτηριστικά των μεταβάσεων από τη σιδηρομαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική και από την αντισιδηρομαγνητική στη μη μαγνητική φάση έχουν σαν αποτέλεσμα, από τεχνική άποψη, να είναι ξεκάθαρο πού θα τοποθετηθεί η διακεκομμένη γραμμή και λιγότερο ευκρινές πού πρέπει να τοποθετηθεί η εστιγμένη γραμμή.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πρώτη μετάβαση συνοδεύεται από αλλαγή της συμμετρίας της μαγνητικής τάξης· όχι, όμως, και η δεύτερη. Όταν οι δύο φάσεις διαφέρουν ως προς τη συμμετρία τους, το σύστημα θα βρίσκεται ή μόνο στη μία ή μόνο στην άλλη. Συνεπώς, η μεταξύ αυτών μετάβαση δεν μπορεί να είναι σταδιακή· θα είναι απότομη [83]. Τέτοιο παράδειγμα συνιστά λ.χ. η μετάβαση ενός κρυστάλλου από μία κρυσταλλική δομή σε μία άλλη. Όταν, αντίθετα, η διαφορά ανάμεσα στις δύο φάσεις είναι απλά ποσοτική, τότε το σύστημα μπορεί να μεταβεί βαθμιαία από τη μία στην άλλη με ταυτόχρονη σταδιακή μεταβολή της αντίστοιχης παραμέτρου τάξης. Κατά τη θέρμανση π.χ. ενός σιδηρομαγνήτη, αυτός γίνεται παραμαγνήτης υπερβαίνοντας την κρίσιμή του θερμοκρασία T_c και η μαγνητισή του (παραμέτρος τάξης) μηδενίζεται βαθμιαία, πλησιάζοντας την T_c . Στην περίπτωση μας, είναι φανερό ότι η σιδηρομαγνητική φάση έχει διαφορετική συμμετρία από την αντισιδηρομαγνητική. Το σύστημα κοντά στην αντίστοιχη διαχωριστική γραμμή διαθέτει ή τη συμμετρία της μίας φάσης ή τη συμμετρία της άλλης φάσης. Μάλιστα το πέρασμα από τη μία στην άλλη δεν μπορεί παρά να είναι απότομο. Δεν υπάρχει κάποιο μέγεθος με τη σταδιακή μεταβολή του οποίου η σιδηρομαγνητική φάση να μεταπίπτει στην αντισιδηρομαγνητική, ή αντιστρόφως. Αυτό αντικατοπτρίζεται στην απότομη μεταβολή της ενέργειας E και της μαγνητικής ροπής m εκατέρωθεν της διακεκομμένης ευθείας στο σχήμα 4.4. Από την άλλη μεριά, η διαφορά μεταξύ της αντισιδηρομαγνητικής και της μη μαγνητικής φάσης είναι ποσοτική. Συγκεκριμένα, η μη μαγνητική φάση μπορεί να θεωρηθεί ως οριακή περίπτωση της αντισιδηρομαγνητικής (ή και οποιασδήποτε άλλης μαγνητικής) με μαγνητική ροπή που τείνει στο μηδέν. Στην περίπτωση μας, η μαγνητική ροπή, προφανώς, μπορεί να αλλάζει κατά συνεχή τρόπο με τη μεταβολή των παραμέτρων της Χαμιλτονιανής. Αυτό

περιγράφεται ποσοτικά από τη βαθμιαία ελάττωση των ποσοτήτων $E=E(t/U)$ και $m=m(t/U)$ κοντά στην εστιγμένη γραμμή στο σχήμα 4.4.

Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι, η αντισιδηρομαγνητική φάση μόνο μακριά από το σύνορό της με τη σιδηρομαγνητική εμφανίζεται ως διαδοχή αντιπαράλληλων σπιν. Κοντά στο σύνορο εμφανίζεται με τη μορφή ότι ν σπιν προσανατολίζονται πάνω, τα επόμενα ν κάτω κ.ο.κ. με το ν να παίρνει χαρακτηριστικές τιμές, υποπολλαπλάσια του μεγέθους N της αλυσίδας, και να μειώνεται προς τη μονάδα καθώς το N αυξάνεται. Προφανώς, δεν πρόκειται για κάποια καινούρια μαγνητική τάξη, αλλά για τη συνήθη αντισιδηρομαγνητική που λόγω του πεπερασμένου μεγέθους του υπο μελέτη συστήματος εμφανίστηκε διαφορετικά. Η μείωση πάντως του ν με την αύξηση του N δείχνει ότι αν μπορούσαμε να μελετήσουμε ένα «άπειρο» σύστημα δεν θα εμφανιζόταν αυτή η συμπεριφορά.

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι στο όριο των πολύ ισχυρών απώσεων Coulomb ($U \gg t$) το σύστημα είναι σιδηρομαγνητικό. Χαλαρώνοντας σιγά σιγά την αλληλεπίδραση αυτή – πηγαίνοντας από κάτω προς τα πάνω στο σχήμα 4.3 ή από αριστερά προς τα δεξιά στο σχήμα 4.4 – το σύστημα υφίσταται πρώτα μία ποιοτική αλλαγή και απότομα μεταβαίνει σε φάση (αντισιδηρομαγνητική) με φτωχότερη συμμετρία. Περαιτέρω χαλάρωση των αλληλεπιδράσεων οδηγεί σταδιακά στη μη μαγνητική φάση. Το σύστημα, έχοντας χάσει νωρίτερα κάτι από τη συμμετρία του, χάνει διαπερνώντας την εστιγμένη γραμμή και το ποσοτικό του μαγνητικό χαρακτηριστικό, που είναι η μαγνήτισή του.

Η χωρική μεταβολή της μαγνήτισης δεν παρουσιάζει κάτι το ιδιαίτερο. Η επιβολή περιοδικών συνοριακών συνθηκών καθιστά όλα τα σημεία του πλέγματος ισοδύναμα. Αυτό που αναμένεται είναι, για δεδομένες τιμές των παραμέτρων του συστήματος, το μέτρο της μαγνήτισης να μη μεταβάλλεται από σημείο σε σημείο. Αυτό που δείχνουν οι υπολογισμοί είναι ότι εμφανίζονται κάποιες αυξομειώσεις οι οποίες μειώνονται με την αύξηση του πλήθους των σημείων της αλυσίδας· είναι φανερό ότι πρόκειται για φαινόμενο πεπερασμένου μεγέθους.

Τελειώνουμε την περίπτωση της γραμμικής αλυσίδας με κάποια σχόλια για την ακρίβεια της υπολογιστικής μεθόδου. Κατ' αρχήν εξετάζεται η μορφή του διαγράμματος φάσεων στα άκρα του, δηλαδή στις περιοχές ($f \sim 0.0$) και ($f \sim 1.0$) όπου το πλέγμα φιλοξενεί «λίγα» και «πολλά» σωμάτια αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 4.5. Όπως και πριν, η εστιγμένη γραμμή είναι το σύνορο ανάμεσα στη μη μαγνητική και την αντισιδηρομαγνητική φάση ενώ εκατέρωθεν της διακεκομμένης το σύστημα είναι αντισιδηρομαγνητικό και σιδηρομαγνητικό. Οι δύο διαχωριστικές γραμμές στο σχήμα 4.5 φαίνονται να τείνουν στο άπειρο κοντά στα άκρα του διαγράμματος. Επειδή αυτή η

συμπεριφορά είναι μη αναμενόμενη πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή αυτή υπολογισμοί με μεγαλύτερο μέγεθος αλυσίδας, και συγκεκριμένα για μονοδιάστατο πλέγμα με $N=500$ σημεία. Η κατάσταση διορθώνεται με την έννοια ότι οι γραμμές εμφανίζονται πιο χαμηλά στις περιοχές ($f \sim 0.0$) και ($f \sim 1.0$) και αυτό συνιστά ισχυρή ένδειξη ότι στο όριο του απείρου συστήματος οι εν λόγω καμπύλες θα τέμνουν τους άξονες $f=0$ και $f=1$ σε πεπερασμένη τιμή. Με αυτά ως δεδομένα, το διάγραμμα φάσεων έχει ποιοτικά τη μορφή που προκύπτει και κατά

Σχήμα 4.5. Το διάγραμμα φάσεων κοντά στα άκρα του εμφανίζει προβληματική συμπεριφορά για το μικρό σύστημα, αλλά όχι και για το μεγάλο. Η εστιγμένη και η διακεκομμένη γραμμή χωρίζουν και πάλι τη μη μαγνητική από την αντισιδηρομαγνητική και την αντισιδηρομαγνητική από τη σιδηρομαγνητική φάση αντίστοιχα.

την επίλυση του προβλήματος στα πλαίσια της προσέγγισης Hartree-Fock [78]. Η μη αναμενόμενη συμπεριφορά εμφανίζεται στα άκρα του διαγράμματος και για μεγάλες τιμές της παραμέτρου t/U . Οφείλεται στον εκφυλισμό και στο πεπερασμένο του μεγέθους της αλυσίδας. Εξαιρώντας κατ' αρχήν το σπιν, κάθε ενεργειακή στάθμη πλην της ελαχίστης είναι διπλά εκφυλισμένη και αυτό αντανακλά το γεγονός ότι η μεταπήδηση των σωματίων μπορεί να γίνεται προς τη μία ή την άλλη κατεύθυνση. Υπενθυμίζεται ότι, όταν η παράμετρος t/U είναι μεγάλη, οι αλληλεπιδράσεις Coulomb είναι χαλαρές και οι δύο ενεργειακές ζώνες (με σπιν πάνω και κάτω) βρίσκονται πολύ κοντά· στα πλαίσια μάλιστα των υπολογισμών η μεταξύ τους διαφορά δεν μπορεί να ανιχνευτεί. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν, για κάθε προσανατολισμό του σπιν η ελάχιστη ενεργειακή στάθμη είναι απλά εκφυλισμένη, κάθε άλλη διπλά εκφυλισμένη και οι στάθμες των δύο ζωνών σχεδόν ταυτίζονται (σχήμα 4.6). Αν

θεωρήσουμε αλυσίδα μεγαλύτερου μεγέθους ο εκφυλισμός αυτός συνεχίζει να υπάρχει, αλλά η επίδρασή του μειώνεται και η συμπεριφορά των διαχωριστικών γραμμών διορθώνεται.

Σχήμα 4.6. Η ζώνη των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (μαύροι κύκλοι) και η ζώνη των ηλεκτρονίων με σπιν κάτω (άσπροι κύκλοι) έχουν την ελάχιστη στάθμη απλά και κάθε άλλη διπλά εκφυλισμένη. Στο όριο των αμελητέων αλληλεπιδράσεων Coulomb η απόσταση των δύο ζωνών μηδενίζεται.

Ανεξάρτητα πάντως από αυτή τη διόρθωση, οι μαγνητικές ροπές που υπολογίζονται στην περιοχή αυτή είναι μικρές και επομένως αμφίβολης αξιοπιστίας, λόγω των αναπόφευκτων αριθμητικών σφαλμάτων. Εξάλλου, φιλοδοξώντας να περιγράψει το πραγματικό φυσικό σύστημα, πρέπει κανείς να εστιάσει την προσοχή του στην περιοχή που οι εμφανιζόμενες μαγνητικές ροπές είναι μεγάλες και πέρα από υπολογιστικές αδυναμίες. Έτσι και για τεχνικούς και για φυσικούς λόγους αμελείται η περιοχή των άκρων στο διάγραμμα φάσεων.

4.4 Δύο αλληλεπιδρώσες αλυσίδες

Έχοντας εξετάσει το μονοδιάστατο πλέγμα, το πρόβλημα των δύο ανεξάρτητων αλυσίδων είναι τετριμμένο από μαθηματική και χωρίς ιδιαίτερο ενδιαφέρον από φυσική άποψη. Ο πίνακας H_2 της Χαμιλτονιανής έχει στην περίπτωση αυτή τη μορφή $H_2 = \begin{pmatrix} H_1 & 0 \\ 0 & H_1 \end{pmatrix}$

όπου με H_1 συμβολίζεται ο τετραγωνικός πίνακας της Χαμιλτονιανής της μίας μόνο αλυσίδας και ο ίδιος διαστάσεων πίνακας O έχει όλα του τα στοιχεία μηδενικά. Τα ιδιοανύσματα (ιδιοκαταστάσεις) και οι ιδιοτιμές (ενεργειακά επίπεδα) του H_2 ταυτίζονται με του H_1 και μάλιστα ο εκφυλισμός είναι διπλάσιος. Τούτο οφείλεται προφανώς στο ότι οι αλυσίδες είναι ισοδύναμες και ανεξάρτητες. Συνεπώς, για κάθε κατεύθυνση του σπιν, η χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη είναι διπλά και όλες οι ανώτερες τετραπλά εκφυλισμένες. Το διάγραμμα φάσεων κάθε μίας απ' αυτές είναι αυτό που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο.

Η αμέσως πιο σύνθετη περίπτωση που εξετάζεται και η οποία αντιπροσωπεύει το εξεταζόμενο σύστημα, όπως είδαμε στην εισαγωγή του κεφαλαίου, είναι αυτή των δύο

αλληλεπιδρώσων αλυσίδων. Υπενθυμίζεται ότι η μεταξύ τους αλληλεπίδραση έγκειται στο γεγονός ότι επιτρέπεται η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων μεταξύ συγκεκριμένων μόνο πλεγματοτικών σημείων, όπως τα Α και Β στο σχήμα 4.1, τα οποία ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες. Εφόσον αυτές δεν είναι πλέον ανεξάρτητες, αλλά αλληλεπιδρώσες, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής δεν είναι διαγώνιος κατά τμήματα. Από τη μορφή $H_2 = \begin{pmatrix} H_1 & H_{int} \\ H_{int} & H_1 \end{pmatrix}$ που αυτός έχει είναι φανερό ότι αίρεται – έστω και εν μέρει – ο εκφυλισμός. Δε θα αρθεί πλήρως γιατί οι αλυσίδες είναι ακόμα ισοδύναμες. Ο δεσμός των σημείων Α και Β έπαυσε την ανεξαρτησία τους αλλά δεν υπάρχει τίποτα που να μπορεί να ξεχωρίσει τη μία από την άλλη· υπάρχει κατοπτρική συμμετρία.

Εφόσον η αλληλεπίδρασή τους συνιστά ουσιαστικά ατέλεια σε κάθε μία απ' αυτές, το πλέγμα τους παύει να είναι πλέγμα Bravais, αν και συνεχίζει να είναι διμερές. Αξίζει, λοιπόν, να εξεταστεί αν το διάγραμμα φάσεων παραμένει και για μία τέτοια τοπολογία συμμετρικό γύρω από την τιμή $f=0.5$ του ημιπλήρους συστήματος. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για δύο συμπληρωματικές τιμές του ποσοστού των σωματίων, $f=0.2$ και $f=0.8$. Το γεγονός ότι οι τιμές αυτές είναι έξω από την περιοχή ενδιαφέροντος του διαγράμματος ($0.3 < f < 0.7$) δεν αναιρεί την αξία αυτής της διαδικασίας ως ελέγχου για την ισχύ της συμμετρίας σωματίου οπής.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα (4.1). Στην πρώτη στήλη φαίνεται η μαγνητική φάση στην οποία βρίσκεται το σύστημα, όπως περιγράφεται στο σχήμα 4.2, όταν ο λόγος t/U ανήκει στην περιοχή τιμών που εμφανίζεται στη δεύτερη (για το λιγότερο από μισογεμάτο σύστημα, $f=0.2$) και στην τρίτη (για το περισσότερο από μισογεμάτο σύστημα, $f=0.8$) στήλη. Είναι χαρακτηριστικό ότι, όχι μόνο τα δύο συστήματα περνάνε από τις ίδιες φάσεις, καθώς η παράμετρος t/U αυξάνεται, αλλά και οι αντίστοιχες μεταβολές λαμβάνουν χώρα σε πολύ κοντινές τιμές του t/U . Αυτό φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 4.7, όπου το τμήμα (β) είναι μεγέθυνση του κατώτερου μέρους του τμήματος (α). Οι διακεκομμένες γραμμές βοηθούν στην καλύτερη εποπτική σύγκριση. Μεταξύ αυτών σημειώνεται η μαγνητική φάση για την αντίστοιχη περιοχή τιμών της παραμέτρου t/U , με βάση τον πίνακα 4.1. Προφανώς δεν υπάρχει απόλυτη ταύτιση των αποτελεσμάτων και αυτό είναι αναμενόμενο. Τα δεδομένα εκκίνησης για τις ποσότητες $\rho_{i\downarrow}$ και $\rho_{i\uparrow}$ είναι διαφορετικά για τις δύο περιπτώσεις και, συνεπώς, οι διαφορές κατά τους αριθμητικούς υπολογισμούς αναπόφευκτες. Παρόμοια είναι η κατάσταση και στην εξάρτηση της ενέργειας και της μαγνητικής ροπής για τα δύο συστήματα από τον λόγο t/U .

μαγνητική τάξη	$f=0.2$	$f=0.8$
F1	$t/U < 0.075$	$t/U < 0.103$
F2	$0.075 < t/U < 0.087$	$0.103 < t/U < 0.121$
F1	$0.087 < t/U < 0.092$	$0.121 < t/U < 0.129$
F2	$0.092 < t/U < 0.138$	$0.129 < t/U < 0.143$
F1	$0.138 < t/U < 0.165$	$0.143 < t/U < 0.160$
F2	$0.165 < t/U < 0.174$	$0.160 < t/U < 0.174$
AF1	$0.174 < t/U < 0.465$	$0.174 < t/U < 0.444$
F2	$0.465 < t/U < 0.645$	$0.444 < t/U < 0.571$
F1	$0.645 < t/U < 1.250$	$0.571 < t/U < 1.333$
NM	$1.250 < t/U$	$1.333 < t/U$

Πίνακας 4.1. Συγκριτικά αποτελέσματα για $f=0.2$ (δεύτερη στήλη) και $f=0.8$ (τρίτη στήλη). Η πρώτη στήλη δείχνει τη μαγνητική φάση που σχηματίζεται για τις τιμές του λόγου t/U που παρατίθενται στις δύο επόμενες στήλες. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι η συμμετρία σωματίου οπής συνεχίζει να ισχύει (οι μικρές διαφορές αποδίδονται σε αριθμητικά σφάλματα).

Στα πλαίσια, πάντως, των υπολογιστικών σφαλμάτων η συμφωνία είναι πολύ καλή και υποδηλώνει ότι η συμμετρία σωματίου οπής υφίσταται για το διμερές πλέγμα που εξετάζεται, έστω κι αν αυτό δεν είναι Bravais. Είναι ένα χαρακτηριστικό αποτέλεσμα που επιβεβαιώνει ότι δεν χρειάζεται να έχει το πλέγμα αυτή την ιδιότητα για να ισχύουν κάποια γενικά συμπεράσματα του υποδείγματος. Η ορθότητά τους δεν στηρίζεται σε χωρικές συμμετρίες (π.χ. μετατόπισης ή ανακλάσεις) αλλά σε συμμετρίες στον χώρο των καταστάσεων του σπιν [66]. Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τον αριθμητικό αυτό έλεγχο η συγέντρωση των ατελειών στο πλέγμα, οι οποίες αντιστοιχούν στα άτομα του επιπλέον οξυγόνου στο πραγματικό φυσικό σύστημα, λαμβάνεται ίση με $y=0.01$. Το γενικό συμπέρασμα πάντως της ισχύος της συμμετρίας σωματίου οπής δεν επηρεάζεται από τη συγκεκριμένη τιμή της y .

Η επίδραση της συγκέντρωσης y του επιπλέον οξυγόνου στη μαγνητική δομή του συστήματος είναι δραστική. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι ακόμα και για μικρή τιμή της y καταστρέφεται η τάξη. Συγκεκριμένα για $y=0.1$, μέσα σε κάθε αλυσίδα σχηματίζονται μικρές

Σχήμα 4.7. Συγκριτική παράσταση των τιμών της παραμέτρου t/U στις οποίες αλλάζει η μαγνητική φάση του συστήματος για $f=0.2$ και $f=0.8$. Οι γραμμές απλά συνδέουν αντίστοιχα σημεία για να γίνει ευκρινέστερη η σύγκριση. Το τμήμα (β) είναι μεγέθυνση του κατώτερου μέρους του (α).

σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές περιοχές με τρόπο που δεν μπορεί να εξαχθεί σαφές συμπέρασμα για τη μαγνητική κατάσταση του συστήματος. Ανάλογη είναι η εικόνα και για τη μεταξύ των αλυσίδων σύζευξη. Αυτή η συμπεριφορά συμφωνεί με πειραματικά αποτελέσματα [26, 30] που δείχνουν ότι υπάρχει μαγνητική τάξη μόνο για $y < 0.1$. Βάσει αυτού του γεγονότος, οι υπολογισμοί για τις δύο αλληλεπιδράσεις αλυσίδες έγιναν θεωρώντας πολύ μικρή συγκέντρωση ατελειών οξυγόνου, $y < 0.1$.

Το διάγραμμα φάσεων του συστήματος για $y=0.01$ παρουσιάζεται στο σχήμα 4.8. Έχει και αυτό τη γενική μορφή εκείνου της μίας αλυσίδας: η μη μαγνητική και οι μαγνητικές φάσεις εμφανίζονται ψηλά και χαμηλά αντίστοιχα. Όπως αναφέρεται στην παράγραφο 2.2, αυτό είναι συνέπεια της δράσης των «στατικών» του υποδείγματος Hubbard (απεντοπισμός, αλληλεπιδράσεις Coulomb και απαγορευτική αρχή του Pauli). Η ύπαρξη των προσμίξεων οξυγόνου έχει σαν αποτέλεσμα όλοι οι δυνατοί σχηματισμοί των σπιν (F1, F2,

AF1 και AF2) ν' αντιστοιχούν στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος για κάποιες τιμές των παραμέτρων f και t/U . Ειδικότερα οι F1 και F2 εμφανίζονται στο διάγραμμα σε πολύ στενές περιοχές. Για να εξακριβωθεί αν πρόκειται για αριθμητικό σφάλμα ή όχι, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον υπολογισμοί με μικρότερη τιμή της ανοχής. Υπενθυμίζεται ότι η ανοχή είναι η ακρίβεια με την οποία απαιτούμε να υπολογίζονται οι χωρικές πυκνότητες

Σχήμα 4.8. Το διάγραμμα φάσεων των δύο αλληλεπιδρώντων αλυσίδων με συγκέντρωση $y=0.01$ προσμίξεων οξυγόνου. Η εικόνα περιορίζεται στην περιοχή που μας ενδιαφέρει ($0.3 < f < 0.7$). Στο πάνω μέρος (α) παρουσιάζεται όλο το διάγραμμα. Στο κάτω μέρος (β) φαίνεται μεγεθυμένο το κατώτερο τμήμα του, όπου εμφανίζονται οι στενές περιοχές των ανταγωνιστικών μαγνητικών φάσεων.

καταστάσεων $\rho_{i\uparrow}$ και $\rho_{i\downarrow}$ των σωματίων με σπιν πάνω και κάτω. Μειώνοντας την τιμή της, αυξάνεται η ακρίβεια και η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Οι στενές περιοχές των φάσεων F1 και F2 επιμένουν όταν η ανοχή μειώνεται κατά μία τάξη μεγέθους. Πρέπει λοιπόν να θεωρηθούν φυσικά αποδεκτές και πέρα από αριθμητικά σφάλματα ή αδυναμίες της μεθόδου. Το γεγονός ότι οι περιοχές τους στο σχήμα 4.8 είναι στενές υποδηλώνει τον έντονο μεταξύ τους ανταγωνισμό. Καθώς μετακινούμαστε μεταξύ κοντινών σημείων μέσα στο διάγραμμα, το σύστημα μεταπίπτει εύκολα – με μικρή δηλαδή αλλαγή των παραμέτρων – από τη μία φάση στην άλλη. Είναι φανερό ότι ο ανταγωνισμός οφείλεται στην αλληλεπίδραση των αλυσίδων. Το γεγονός ότι αυτό συμβαίνει όταν σε κάθε 100 σημεία κάθε αλυσίδας μόνο ένα

απ' αυτά «βλέπει» την άλλη αλυσίδα ($y=0.01$) είναι ισχυρή ένδειξη ότι οι ατέλειες έχουν έντονη επίδραση στη συμπεριφορά του συστήματος.

Λόγω της ιδιορρυθμίας που παρουσιάζει η τοπολογία του πλέγματος, δεν μπορούμε να ερμηνεύσουμε με απλά ποιοτικά επιχειρήματα τη μορφή του διαγράμματος φάσεων. Στην περίπτωση της μίας αλυσίδας κάτι τέτοιο είναι εφικτό επειδή είναι εξασφαλισμένο ότι η μεταπήδηση των σωματίων λαμβάνει χώρα μεταξύ πλησιέστερων πρώτων γειτόνων είτε προς τ' αριστερά είτε προς τα δεξιά. Στο παρόν σύστημα η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη και λίγα από τα χαρακτηριστικά του σχήματος 4.8 μπορούν να αιτιολογηθούν ποιοτικά. Δεν μπορούμε π.χ. να αιτιολογήσουμε το γεγονός ότι όλοι οι εξεταζόμενοι σχηματισμοί των μαγνητικών ροπών εμφανίζονται στο διάγραμμα. Πάντως, μπορεί να λεχθεί ότι στο όριο των πολύ ισχυρών αλληλεπιδράσεων Coulomb ($t/U \ll 1$) η απόσταση των δύο ενεργειακών ζωνών - για σπιν πάνω και για σπιν κάτω - είναι πολύ μεγάλη και αυτές δεν επικαλύπτονται. Όλα τα ηλεκτρόνια χωράνε να φιλοξενηθούν στις καταστάσεις της μίας ενεργειακής ζώνης. Ως εκ τούτου, δεν υπάρχουν ανόμοιου σπιν σωματίδια για να απωθούνται και έτσι σχηματίζεται η φάση F1. Είναι επίσης αναμενόμενο χαμηλά στο διάγραμμα να εμφανίζονται οι φάσεις F1 και F2 και ψηλά οι AF1 και AF2. Στη φάση F2 η σύζευξη είναι «κατά κύριο λόγο σιδηρομαγνητική»· μόνο ένα στα εκατό σημεία της μίας αλυσίδας συζεύγνυται αντιπαράλληλα με ένα στα εκατό σημεία της άλλης αλυσίδας. Αντίστοιχα η AF2 είναι «κυρίως αντισιδηρομαγνητική». Δεδομένου ότι, με βάση όσα αναφέρονται στην παράγραφο 2.2, ο σιδηρομαγνητισμός ευνοείται όταν οι ηλεκτρονικές απώσεις είναι ισχυρές και ο αντισιδηρομαγνητισμός όταν αυτές εξασθενούν, είναι εύλογο οι φάσεις F1 και F2 να εμφανίζονται στο σχήμα 4.8 για μικρές τιμές του λόγου t/U και οι AF1 και AF2 για μεγάλες τιμές του λόγου t/U . Δεν είναι προφανές όμως ο μηχανισμός με τον οποίο το σύστημα μεταβαίνει από τη φάση AF1 στη γειτονική της AF2 ή από την F1 στην F2 καθώς προχωράμε στο διάγραμμα κατά μήκος της γραμμής f =σταθερά από κάτω προς τα πάνω. Είναι φανερά ακόμα πιο δύσκολο να αιτιολογηθεί το γεγονός ότι οι φάσεις F1 και F2 εναλλάσσονται στο σχήμα 4.8. Η μορφή, πάντως, του διαγράμματος στην περιοχή $f \sim 0.5$ είναι σε συμφωνία με το γενικό θεώρημα που θέλει το ημιπλήρες σύστημα να έχει μηδενικό συνολικό σπιν $s=0$ [66].

Όταν αυξάνεται το ποσοστό των ατελειών στο πλέγμα, η τοπολογία του γίνεται ακόμα πιο πολύπλοκη και εντείνεται ο ανταγωνισμός των διαφορετικών μαγνητικών δομών στο διάγραμμα. Συγκεκριμένα, στενεύουν περισσότερο οι περιοχές των φάσεων F1 και F2, η εναλλαγή τους δηλαδή στο κάτω μέρος του σχήματος 4.8 είναι ταχύτερη. Καθώς η y αυξάνεται, ο ανταγωνισμός θα εντείνεται και οι περιοχές των φάσεων θα στενεύουν μέχρι ν'

αρχίσουν να σχηματίζονται στο σύστημα περιοχές διαφορετικών μαγνητικών δομών και να καταστραφεί έτσι η τάξη, όπως δείχνουν οι υπολογισμοί για $y=0.1$.

Η επίδραση της μεταβολής της y στη μαγνητική ροπή και την ενέργεια του συστήματος φαίνεται στο σχήμα 4.9, όπου αυτές σχεδιάζονται συναρτήσει του λόγου t/U για $f=0.3$ και δύο τιμές της παραμέτρου y ($y=0.01$ και $y=0.03$). Όταν αυξάνεται η y , η ενέργεια μειώνεται

Σχήμα 4.9. Αποτελέσματα για α) την ενέργεια E και β) τη μαγνητική ροπή m του συστήματος των αλληλεπιδρωσών αλυσίδων για $f=0.3$ και δύο τιμές της y . Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν σε $y=0.01$ και οι άσπροι κύκλοι σε $y=0.03$.

για $t/U < 0.1$ και είναι σταθερή για $t/U > 0.1$. Από το διάγραμμα φάσεων προκύπτει ότι για $f=0.3$ και $t/U < 0.1$ η διάταξη των αλυσίδων είναι σιδηρομαγνητική (η φάση F2 είναι πολύ στενή). Αυξανόμενη της y εντείνεται η μεταπήδηση των σωματίων και έτσι ο πρώτος όρος στη (2.2.3) τείνει να μειώσει την ενέργεια. Επειδή η σύζευξη μεταξύ των αλυσίδων είναι σιδηρομαγνητική και για όμοιου σπιν ηλεκτρόνια αγνοούνται οι απώσεις, ο δεύτερος όρος στη (2.2.3) δεν επηρεάζει την ενέργεια. Ως εκ τούτου η ενέργεια συνολικά μειώνεται. Σ' αυτήν την περίπτωση (που η y αυξάνεται) η μαγνητική ροπή μεγιστοποιείται για μεγαλύτερη τιμή του t/U , λόγω εντονότερης μεταπήδησης. Όμως, στην περιοχή $t/U > 0.1$, η σύζευξη

μεταξύ των αλυσίδων είναι αντισιδηρομαγνητική. Επειδή ανόμοιου σπιν σωματίδια απωθούνται, ο δεύτερος όρος στη Χαμιλτονιανή αυξάνει την ενέργεια, ενώ ο πρώτος όρος και πάλι τη μειώνει, αφού εντείνεται η μεταπήδηση. Οι δύο μεταβολές αλληλοαναιρούνται και έτσι συνολικά η ενέργεια δεν αλλάζει. Ομοίως αμετάβλητη παραμένει και η μαγνητική ροπή του συστήματος σ' αυτήν την περιοχή.

Στο σχήμα 4.9 δεν έχουν σχεδιαστεί οι διαχωριστικές ευθείες – όπως στο σχήμα 4.4 - που οριοθετούν τις περιοχές των διαφορετικών φάσεων. Αυτό έγινε λόγω του ότι εμφανίζονται πολύ στενές περιοχές, όπως φανερώνει και το διάγραμμα φάσεων. Συγκρίνοντας όμως τα σχήματα 4.4 και 4.9, φαίνεται καθαρά ότι τώρα η μετάβαση από τη σιδηρομαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική φάση είναι πιο σταδιακή. Η μεταβολή της ενέργειας και της μαγνητικής ροπής του συστήματος, καθώς αυτό μεταβαίνει από την περιοχή των φάσεων F1 και F2 στην αντισιδηρομαγνητική φάση (AF1), είναι πιο ομαλή από την περίπτωση του μονοδιάστατου πλέγματος. Είναι κάτι που οφείλεται προφανώς στο επιπλέον οξυγόνο, αφού όπως έχει προαναφερθεί το μόνο που διαφοροποιεί το μονοδιάστατο πλέγμα απ' αυτό των δύο ανεξαρτήτων αλυσίδων είναι ο διπλασιασμός του εκφυλισμού κάθε ενεργειακής στάθμης.

Σε αντίθεση με τη μία αλυσίδα, στο σύστημα των δύο αλληλεπιδρωσών αλυσίδων, λόγω των ιδιοτεροτήτων του πλέγματός του, η μαγνήτιση εμφανίζει αξιοσημείωτη συμπεριφορά στη χωρική της εξάρτηση. Αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 4.10. Στον άξονα των τεταγμένων μετράται η μέση τιμή $m(i)$ της μαγνήτισης υπολογισμένη σε πλεγματικές θέσεις που ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες. Στον άξονα των τετμημένων μετράται ο αύξων αριθμός i του ζεύγους των σημείων μεταξύ των οποίων λαμβάνεται ο μέσος όρος. Υπενθυμίζεται ότι το σύστημα συνίσταται σε δύο αλυσίδες των 100 σημείων η κάθε μία. Στα πλεγματικά σημεία i , της πρώτης αλυσίδας, και $i+100$, της δεύτερης αλυσίδας, η μαγνήτιση έχει τις τιμές m_i και m_{i+100} αντίστοιχα. Έτσι στο ζεύγος i του συστήματος αντιστοιχεί η τιμή $m(i)=(m_i+m_{i+100})/2$. Οι υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί για δύο διαφορετικές τιμές του λόγου t/U και ποσοστό σωματίων $f=0.45$. Η συγκέντρωση των ατελειών οξυγόνου είναι $y=0.03$, δηλαδή σε 3 από τα 100 ζεύγη σημείων των δύο αλυσίδων επιτρέπεται η μεταπήδηση των σωματίων από τη μία στην άλλη. Η κατανομή των ατελειών στο πλέγμα έγινε τυχαία και αυτές προέκυψαν μεταξύ των σημείων (29,129), (44,144) και (87,187)· αντιστοιχούν δηλαδή στις τιμές $i=29, 44, 87$ στο σχήμα 4.10. Δεδομένου ότι σε κάθε αλυσίδα έχουν επιβληθεί περιοδικές συνοριακές συνθήκες, αυτή η αρίθμηση δεν παρέχει παρά μόνο τεχνική ευκολία.

Επειδή το πλέγμα των αλληλεπιδρωσών αλυσίδων (σχήμα 4.1) στερείται συμμετρίας μετατόπισης (εξαιτίας των προσμίξεων οξυγόνου δεν είναι πλέγμα Bravais) αναμένεται η

μαγνήτιση να μην είναι σταθερή μέσα στο σύστημα. Είναι εύλογο κοντά σε μία ατέλεια να εμφανίζονται διακυμάνσεις στην τιμή της, γιατί εκεί είναι έντονη η απόκλιση από τη συμμετρία μετατόπισης. Αντίθετα, μακριά από την πρόσμιξη, επειδή τα σωματίδια δεν αισθάνονται έντονα την ύπαρξή της, η επίδραση στη χωρική εξάρτηση της μαγνήτισης θα πρέπει να φθίνει. Με την ευκαιρία αυτή αξίζει να διευκρινιστεί ένα λεπτό σημείο, που αφορά αυτό καθ' εαυτό το υπόδειγμα Hubbard. Όπως φαίνεται από τη μορφή της Χαμιλτονιανής στη σχέση (2.2.3), οι όροι της μεταπήδησης των ηλεκτρονίων και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων Coulomb είναι μικρής εμβέλειας· ο πρώτος αναφέρεται σε πλησιέστερα γειτονικά σημεία και ο δεύτερος σε κάθε σημείο ξεχωριστά. Αντιθέτως, η ικανοποίηση της απαγορευτικής αρχής του Pauli είναι αλληλεπίδραση μακράς εμβέλειας. Η μονοσωματιδιακή κατάσταση που θα καταλάβει ένα ηλεκτρόνιο εξαρτάται από τις μονοσωματιδιακές καταστάσεις που είναι κατειλημμένες από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Πρόκειται δηλαδή για μία «διαδικασία» στην οποία εμπλέκονται όλα τα σωματίδια του συστήματος. Έτσι δεν είναι παράξενο π.χ. που η ατέλεια επηρεάζει την τιμή της μαγνήτισης και πέρα από το σημείο στο οποίο βρίσκεται.

Αυτή η συμπεριφορά εμφανίζεται και στις δύο περιπτώσεις του σχήματος 4.10. Στις τιμές $i=29, 44, 87$ - που αντιστοιχούν στις προσμίξεις οξυγόνου – η μαγνήτιση παρουσιάζει τη μέγιστη απόκλισή της, ενώ μακριά απ' αυτές τείνει να σταθεροποιηθεί. Είναι χαρακτηριστική περίπτωση ταλαντώσεων Friedel. Υπάρχει, δηλαδή, μία τοπική διαταραχή (η αλληλεπίδραση των αλυσίδων) και η απόκριση του συστήματος σ' αυτήν (που είναι οι διακυμάνσεις της μαγνήτισης) σε μεγάλη απόσταση αποσβέννεται. Πρέπει να διευκρινιστεί ότι οι αυξομειώσεις της μαγνήτισης στο σχήμα 4.10 μακριά από τις θέσεις των ατελειών δεν έχουν φυσικό νόημα. Πρόκειται για φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους που ανακύπτουν και στο μονοδιάστατο πλέγμα και ελαττώνονται με την αύξηση του πλήθους των πλεγματικών σημείων.

Η βασική διαφορά μεταξύ των περιπτώσεων (α) και (β) βρίσκεται στην ένταση και τη χωρική έκταση των ταλαντώσεων της μαγνήτισης. Το σχήμα 4.10 υποδηλώνει πως όταν αυξάνεται ο λόγος t/U οι ταλαντώσεις είναι πιο εκτεταμένες και πολύ εντονότερες, σε σημείο μάλιστα που στις θέσεις των ατελειών αλλάζει και το πρόσημο της μαγνήτισης. Στην πρώτη περίπτωση του σχήματος η σταθερά t/U είναι μικρή και οι απώσεις Coulomb τόσο έντονες που η απόσταση των ενεργειακών ζωνών (των σωματίων με σπιν πάνω και με σπιν κάτω) είναι πολύ μεγάλη. Ως εκ τούτου, όλα τα ηλεκτρόνια χωράνε να φιλοξενηθούν σε καταστάσεις της μίας μόνο ζώνης. Έτσι όλα τα σωματίδια έχουν σπιν πάνω και σε όλα τα πλεγματικά σημεία η μαγνήτιση παίρνει θετικές τιμές. Το «χειρότερο» που μπορεί αυτή να

πάθει εξαιτίας των προσμίξεων οξυγόνου είναι να μεταβληθεί, κοντά σ' αυτές, το μέγεθός της. Η τάξη τόσο μέσα σε κάθε αλυσίδα όσο και μεταξύ των αλυσίδων είναι σιδηρομαγνητική και το σύστημα βρίσκεται στη φάση F1. Στη δεύτερη περίπτωση, όμως, ο λόγος t/U είναι μεγαλύτερος και τούτο σημαίνει πως οι αλληλεπιδράσεις Coulomb εξασθενούν. Αυτό οδηγεί τις δύο ενεργειακές ζώνες σε μερική επικάλυψη με συνέπεια

Σχήμα 4.10. Η χωρική μεταβολή της μαγνήτισης κατά μήκος των αλυσίδων για $f=0.45$, $\gamma=0.03$ και α) $t/U=0.1$ και β) $t/U=0.114$. Έχει σχεδιαστεί ο μέσος όρος των τιμών που αυτή παίρνει σε αντίστοιχα πλεγματικά σημεία, όπως εξηγείται στο κείμενο. Εμφανίζεται φθίνουσα ταλαντωτική συμπεριφορά γύρω από τις θέσεις των προσμίξεων οξυγόνου. Οι ταλαντώσεις αυτές εντείνονται σε μέγεθος και διευρύνονται χωρικά όταν, με την αποδυνάμωση των απώσεων Coulomb, το σύστημα «χαλαρώνει» τη μαγνητική του τάξη. Αυτό συμβαίνει καθώς περνάμε από το τμήμα α) στο τμήμα β).

μερικές καταστάσεις της μίας να είναι κενές και ίσος αριθμός ηλεκτρονίων να καταλαμβάνει καταστάσεις της άλλης. Έτσι στο σύστημα υπάρχουν κάποια ηλεκτρόνια με σπιν κάτω. Το σχήμα 4.10β δείχνει ότι η μαγνήτιση παίρνει αρνητικές τιμές στις θέσεις που βρίσκονται οι ατέλειες. Αυτό σημαίνει πως οι κυματοσυναρτήσεις των σωματίων με σπιν κάτω είναι εντοπισμένες γύρω από τις ατέλειες, εκεί δηλαδή όπου επιτρέπεται η μεταπήδηση μεταξύ των αλυσίδων. Αν και στην τωρινή περίπτωση υπάρχουν σημεία που η μαγνήτιση παίρνει αρνητικές τιμές, το σύστημα θεωρείται και πάλι ότι βρίσκεται στη φάση F1. Η απόκλιση απ' αυτήν είναι πολύ μικρή (μόνο σε ποσοστό 3% των πλεγματικών σημείων έχει αρνητική τιμή η μαγνήτιση). Κατόπιν αυτών, είναι φανερό πως οι εμφανιζόμενες ταλαντώσεις Friedel παρουσιάζουν ύφεση και η περιοχή στην οποία εκτείνονται συρρικνώνεται όταν αυξάνεται η

παράμετρος U . Όσο πιο ισχυρές είναι οι αλληλεπιδράσεις Coulomb τόσο λιγότερο «ευκίνητα» είναι τα σωματίδια. Όταν οι απώσεις χαλαρώνουν, η μεταπήδηση ευνοείται περισσότερο και έτσι είναι πιο εύκολο για τα σωματίδια με σπιν κάτω ν' «απλωθούν» και σε γειτονικά σημεία, πέρα από τις ατέλειες. Είναι φανερό ότι η εξασθένηση των ηλεκτρονικών απώσεων έχει σαν αποτέλεσμα η μαγνήτιση να γίνεται ευάλωτη στην παρουσία των προσμίξεων. Η συμπεριφορά αυτή είναι παρόμοια μ' εκείνη των ταλαντώσεων Friedel που επάγονται από μη μαγνητικές προσμίξεις σ' ένα μαγνητικό πλέγμα [84, 85].

Μία άλλη διαφορά μεταξύ των τμημάτων (α) και (β) στο σχήμα 4.10 είναι η τιμή προς την οποία τείνει να σταθεροποιηθεί η μαγνήτιση μακριά από τις ατέλειες. Η τιμή κόρου της είναι $m_{\max} = 2f = 0.9$ και σ' αυτήν αντιστοιχούν οι διακεκομμένες ευθείες. Στην περίπτωση (α) οι αλληλεπιδράσεις Coulomb είναι ισχυρότερες και η μαγνητική σύζευξη τόσο έντονη που οδηγεί τη μαγνήτιση στον κόρο, μακριά βέβαια από τις ατέλειες. Αντίθετα, στην περίπτωση των ασθενών ηλεκτρονικών απώσεων, η μαγνήτιση τείνει να σταθεροποιηθεί (μακριά από τις ατέλειες) χαμηλότερα από τη διακεκομμένη γραμμή.

Αυτή η ταλαντωτική συμπεριφορά της μαγνήτισης παρουσία των προσμίξεων είναι κοινό χαρακτηριστικό για όλες τις τιμές του ποσοστού των σωματίων f . Ειδικά το ημιπλήρες σύστημα ($f=0.5$) – στο οποίο κατά μέσο όρο αναλογεί ένα σωματίο ανά πλεγματική θέση – βρίσκεται στην αντισιδηρομαγνητική φάση AF1. Όπως και στην περίπτωση του μονοδιάστατου πλέγματος, έτσι και τώρα, για οσοδήποτε μικρή τιμή της παραμέτρου t/U , η μαγνήτιση δεν φτάνει στη μέγιστη τιμή της $m_{\max} = 2f = 1$. Πάντα δηλαδή και σε κάθε σημείο που η μαγνήτιση είναι θετική (αρνητική) υπάρχει ένας έστω και μικρός αριθμός σωματίων με σπιν κάτω (πάνω). Αυτό καθιστά δυνατές τις ταλαντώσεις Friedel της μαγνήτισης για οσοδήποτε ισχυρές απώσεις Coulomb χωρίς να παραβιάζεται η απαγορευτική αρχή του Pauli.

Κοιτάζοντας το σχήμα 4.10, μπορεί να σχηματιστεί μία καλύτερη και εποπτική εικόνα για το πως καταστρέφεται η μαγνητική τάξη του συστήματος με την αύξηση της παραμέτρου y . Αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ατελειών, αυτές έρχονται κοντά μεταξύ τους και σε ολόκληρη την έκταση του πλέγματος υπάρχουν αλληλοεπικαλυπτόμενες περιοχές ταλαντώσεων Friedel. Το αποτέλεσμα είναι ότι δεν μπορεί να προκύψει σαφές συμπέρασμα για τη μαγνητική τάξη. Κάτι παρόμοιο συμβαίνει και σε μαγνητικό πλέγμα εξαιτίας μη μαγνητικών προσμίξεων: σχηματίζονται τοπικές μαγνητικές ροπές που εκτείνονται σε αρκετές πλεγματικές σταθερές δημιουργώντας περιοχές με τυχαίους προσανατολισμούς της μαγνήτισης [86]. Είναι δηλαδή σαν η ατέλεια οξυγόνου, που είναι το μέσο αλληλεπίδρασης των αλυσίδων στο υπό μελέτη σύστημα, να δρα ως μη μαγνητική πρόσμιξη.

Το τελευταίο ζήτημα που εξετάζεται είναι η επίδραση στη συμπεριφορά του συστήματος της ύπαρξης συσσωματωμάτων (clusters) προσμίξεων οξυγόνου. Καταρχήν υπενθυμίζεται ότι στο πραγματικό φυσικό σύστημα που παρουσιάζει μαγνητική τάξη η παράμετρος y είναι μικρή και άρα η εν λόγω συσσωμάτωση έχει μικρή πιθανότητα εμφάνισης. Για να διερευνηθεί το ζητούμενο, πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικά, για μία τιμή του ποσοστού f των σωματίων, οι ίδιοι υπολογισμοί για το πλέγμα των αλληλεπιδρώσων αλυσίδων με 100 σημεία έκαστη και δύο ατέλειες οξυγόνου τοποθετημένες α) σε πλησιέστερες γειτονικές θέσεις και β) μακριά η μία από την άλλη. Τ' αποτελέσματα δείχνουν ότι δεν υπάρχουν παρά μόνο τοπικές διαφορές στην κατάσταση του συστήματος στις δύο περιπτώσεις. Τόσο η ενέργεια όσο και η μαγνητική ροπή παρουσιάζουν την ίδια εξάρτηση από το λόγο t/U . Η μεταξύ τους διαφορά είναι ανεπαίσθητη - της τάξης του 1% - και οφείλεται σε αναπόφευκτα αριθμητικά σφάλματα. Ουσιαστική διαφοροποίηση ανακύπτει μόνο στη χωρική εξάρτηση της μαγνήτισης, που είναι εύλογο αφού, όπως προαναφέρθηκε, αυτή επηρεάζεται από την παρουσία των προσμίξεων οξυγόνου. Μακριά όμως από τις προσμίξεις η μαγνητική δομή του συστήματος είναι κοινή για τις δύο περιπτώσεις. Το αν, δηλαδή, τα επιπλέον άτομα οξυγόνου βρίσκονται δίπλα ή μακριά το ένα από το άλλο επιδρά μόνο τοπικά στη συμπεριφορά του συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ RBaCuTO_{5+y} ΣΕ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

5.1 Εισαγωγή

Τα μαγνητικά άτομα στο πραγματικό φυσικό σύστημα διατάσσονται σε ζεύγη επιπέδων Cu-T/O. Υπάρχει ένα τέτοιο ζεύγος επιπέδων (bilayer) σε κάθε χημική θεμελιώδη κυψελίδα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1 του πρώτου κεφαλαίου. Στο πρότυπο που εισάγεται στο κεφάλαιο αυτό για τη μελέτη του συστήματος σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, κάθε ζεύγος επιπέδων αντικαθίσταται από ένα μόνο

Σχήμα 5.1. Τα δύο είδη μαγνητικών ιόντων (που σημειώνονται με λευκούς και μαύρους κύκλους) καταλαμβάνουν ισοπίθانا τις θέσεις απλού κυβικού πλέγματος.

επίπεδο. Δύο είδη μαγνητικών ιόντων (με ίδιες ή διαφορετικές μαγνητικές ροπές) έχουν ίσες συγκεντρώσεις και καταλαμβάνουν τις θέσεις ενός απλού κυβικού πλέγματος. Τα πειραματικά δεδομένα σχετικά με την κατανομή των μαγνητικών ιόντων στις θέσεις του πλέγματος προέρχονται από περίθλαση ακτίνων x και φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe , όπως είδαμε στην εισαγωγή. Είναι όμως αλληλοσυγκρουόμενα. Τα αποτελέσματα των αρχικών πειραμάτων υποστηρίζουν ότι η κατανομή αυτή διέπεται από πλήρη τάξη είναι δηλαδή κρυσταλλική. Τα κατιόντα Cu και τα κατιόντα T καταλαμβάνουν θέσεις σε διαφορετικά επίπεδα και η δομή συνίσταται σε εναλλαγή επιπέδων Cu και επιπέδων T. Η αντίστοιχη ομάδα

συμμετρίας χώρου είναι η P4/mm [25, 31]. Τα αποτελέσματα κατοπινών πειραμάτων δείχνουν το αντίθετο· η κατανομή είναι τελείως τυχαία και η αντίστοιχη ομάδα συμμετρίας χώρου είναι η P4/mmm [76, 29, 33, 34]. Στο παρόν υπόδειγμα τα μαγνητικά ιόντα κατανέμονται τυχαία στο πλέγμα τους και με την ίδια πιθανότητα. Κάθε σημείο δηλαδή στο πλέγμα έχει πιθανότητα 0.5 να καταληφθεί από ιόν Cu^{+2} και πιθανότητα 0.5 να καταληφθεί από ιόν μεταβατικού μετάλλου. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 5.1. Επιλέχθηκε η τυχαία κατανομή στο πλέγμα, αφού αυτή, όπως έδειξαν οι υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής από πρώτες αρχές, ευνοείται ενεργειακά, έναντι της κρυσταλλικής.

Οι αλληλεπιδράσεις στο επίπεδο οδηγούν σε ισχυρή αντισιδηρομαγνητική τάξη. Στην κάθετη διεύθυνση απουσία επιπλέον οξυγόνου ($y = 0$) οδηγούν σε ασθενή σιδηρομαγνητική τάξη [37]. Παρουσία επιπλέον οξυγόνου ($0 < y \leq 0.5$) συνυπάρχουν ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις. Όταν βρίσκεται ιόν οξυγόνου μεταξύ δύο μαγνητικών ιόντων η αλληλεπίδρασή τους είναι ισχυρή αντισιδηρομαγνητική, ενώ διαφορετικά ασθενής σιδηρομαγνητική.

5.2 Περιγραφή του προτύπου

Οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι, όπως περιγράψαμε στην εισαγωγή, υπερανταλλαγής στη φύση τους [37]. Πραγματοποιούνται μέσω των παρεμβλλομένων οξυγόνων και μεταξύ πρώτων γειτόνων και σαν τέτοιες λαμβάνονται στους υπολογισμούς μας. Οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι διπολικές στη φύση τους [37] και επομένως πολύ ασθενέστερες των υπερανταλλαγής και μακράς εμβέλειας. Στους υπολογισμούς μας προσομοιάζονται από σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής που λαμβάνονται μεταξύ πρώτων μόνο γειτόνων. Η σταθερά ανταλλαγής για τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι $J_F = f \cdot J$, όπου με $J_A = J$ συμβολίζεται η σταθερά υπερανταλλαγής των αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Η Χαμιλτονιανή γράφεται ως

$$H_{xy} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \bar{s}_i \cdot \bar{s}_j \quad (5.1\alpha)$$

$$H_z = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \lambda_{ij} \sigma_i \sigma_j \bar{s}_i \cdot \bar{s}_j \quad (5.1\beta)$$

Αυτή η συμβολική γραφή δηλώνει ότι η αλληλεπίδραση δύο σπιν περιγράφεται από την H_{xy} αν αυτά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (επίπεδο xy), και από την H_z αν βρίσκονται στην κάθετη διεύθυνση (εξ ορισμού διεύθυνση z). Με $\bar{s}_i$ και σ_i

συμβολίζεται το μοναδιαίο άνυσμα στην κατεύθυνση του σπιν και το μέτρο της μαγνητικής ροπής στο σημείο i , αντίστοιχα. Στο πρότυπό μας θεωρούμε τις τιμές $\sigma_{Fe} = 1$ και $\sigma_{Cu} = 0.5$ για τις μαγνητικές ροπές του σιδήρου και του χαλκού, αντίστοιχα. Η παράμετρος λ_{ij} επιτρέπει να ληφθούν υπ' όψιν δύο ειδών αλληλεπιδράσεις στην κάθετη διεύθυνση. Συγκεκριμένα $\lambda_{ij} = 1$ αν μεταξύ των ιόντων στα πλεγμικά σημεία i και j παρεμβάλλεται ανιόν οξυγόνου, και αυτό συμβαίνει με πιθανότητα y . Η σταθερά ανταλλαγής στην περίπτωση αυτή είναι $J_A = J$ (και λαμβάνεται αρνητική). Αντίθετα, $\lambda_{ij} = f$ όταν μεταξύ των ιόντων στα πλεγμικά σημεία i και j δεν παρεμβάλλεται ιόν οξυγόνου, και αυτό συμβαίνει με πιθανότητα $1 - y$. Η σταθερά ανταλλαγής στην περίπτωση αυτή έχει μέτρο $f \cdot J = J_F$ (και λαμβάνεται θετική).

Η αδιάστατη παράμετρος f πρέπει να είναι αρνητική, κι αυτό γιατί οι σταθερές για τις αντισιδηρομαγνητικές και τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι ετερόσημες. Επίσης πρέπει να είναι και μικρότερη της μονάδας κατ' απόλυτη τιμή, γιατί οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις προσομοιάζουν διπολικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι πολύ ασθενέστερες των αλληλεπιδράσεων υπερανταλλαγής. Μία κατάλληλη τιμή για την παράμετρο f είναι η $f = -0.1$ που είναι μεν αρκετά μικρότερη κατ' απόλυτη τιμή της μονάδας, αλλά και όχι υπερβολικά μικρή ώστε να χρειάζεται πάρα πολύς χρόνος προσομοίωσης για να ισορροπήσει το σύστημα. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για $f = -0.3$, ώστε να γίνει μία σύγκριση για διαφορετικές τιμές της σταθεράς ανταλλαγής των σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Οι τιμές που δόθηκαν στην παράμετρο y (συγκέντρωση του επιπλέον οξυγόνου) είναι α) $y = 0$, περίπτωση κατά την οποία το δείγμα δεν έχει εμπλουτιστεί καθόλου με οξυγόνο, β) $y = 0.5$, το σύστημα έχει το μέγιστο δυνατό εμπλουτισμό και γ) $y = 0.1$, σαν μία ενδιάμεση τιμή μεταξύ των δύο ακραίων.

5.3 Θεωρία μέσου πεδίου

Για να έχουμε, όμως, κάποιες ενδείξεις για τα διανύσματα $\vec{q}$ που περιγράφουν την τάξη του συστήματος ανάλογα με τις τιμές των παραμέτρων του προτύπου, εφαρμόσαμε τη θεωρία μέσου πεδίου. Κάνουμε την παραδοχή ότι τα μαγνητικά ιόντα κατανέμονται στο απλό κυβικό πλέγμα έτσι ώστε τα έξι πλησιέστερα γειτονικά κάθε ενός να είναι ιόντα του άλλου είδους και πως οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις είναι

τύπου Ising. Στο σημείο αυτό δίνεται η δυνατότητα στην παράμετρο J να παίρνει και θετικές και αρνητικές τιμές, εξετάζοντας έτσι μία πιο γενική περίπτωση. Το ζητούμενο είναι να βρεθεί το άνυσμα τάξης (propagation vector) $\vec{q}$ του συστήματος στη βασική κατάστασή του μεταβαλλομένων των y και f . Αναμένεται η ενέργεια να ελαχιστοποιείται για κάποια κατάσταση υψηλής συμμετρίας [87]. Αναζητούμε, λοιπόν, τα ελάχιστα της ενέργειας – δηλαδή τη βασική κατάσταση – στο κέντρο και στα άκρα της πρώτης ζώνης Brillouin. Συμβολίζοντας με a την πλεγματική σταθερά, τα αντίστοιχα διανύσματα γράφονται ως εξής: $\vec{q}_1 = \pi/a(1,1,1)$, $\vec{q}_2 = \pi/a(0,1,1)$, $\vec{q}_3 = \pi/a(1,0,1)$, $\vec{q}_4 = \pi/a(1,1,0)$, $\vec{q}_5 = \pi/a(0,0,1)$, $\vec{q}_6 = \pi/a(1,0,0)$, $\vec{q}_7 = \pi/a(0,1,0)$ και $\vec{q}_8 = \pi/a(0,0,0)$. Το $\vec{q}_1$ περιγράφει τριδιάστατη αντισιδηρομαγνητική τάξη και το $\vec{q}_8$ τριδιάστατη σιδηρομαγνητική. Τα υπόλοιπα αντιστοιχούν σε δομές με συνύπαρξη σιδηρομαγνητικής (κατά μήκος των διευθύνσεων που η συνιστώσα του ανύσματος τάξης είναι μηδενική) και αντισιδηρομαγνητικής τάξης (κατά μήκος των διευθύνσεων που η συνιστώσα του ανύσματος τάξης είναι μονάδα). Πρέπει να σημειωθεί ότι, επειδή οι προσανατολισμοί των σπιν είναι διάκριτοι, δεν έχει νόημα να θεωρηθούν διανύσματα με μη ακέραιες συνιστώσες.

Σχήμα 5.2. Η ενέργεια E (σε μονάδες J') του συστήματος συναρτήσει της σταθεράς ανταλλαγής J (σε μονάδες J').

Τα αποτελέσματα αφορούν τη βασική κατάσταση του συστήματος και την κρίσιμη θερμοκρασία για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης y του επιπλέον οξυγόνου και της σταθεράς f των αλληλεπιδράσεων που προσομοιάζουν τις διπολικές. Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζονται οι ενέργειες (ανηγμένες στην ποσότητα $J' = |f \cdot J|$) ανά μαγνητικό ιόν για τις δομές με διάνυσμα τάξης $\bar{q}_1$, $\bar{q}_2$ και $\bar{q}_8$. Για τα υπόλοιπα ανύσματα η ενέργεια είναι υψηλότερη και άρα μόνο τα $\bar{q}_1$, $\bar{q}_2$ και $\bar{q}_8$ αντιστοιχούν στη θεμελιώδη κατάσταση για κάποιες τιμές των παραμέτρων. Πιο

Σχήμα 5.3. Το διάνυσμα που περιγράφει στα πλαίσια της θεωρίας μέσου πεδίου τη μαγνητική τάξη του συστήματος συναρτήσει του λόγου J/J' .

συγκεκριμένα για $J/J' < 0$ είναι $\bar{q} = \frac{\pi}{a}(0,0,0)$, για $0 < J/J' < \frac{1-y}{y}$ είναι $\bar{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$

και τέλος όταν $J/J' > \frac{1-y}{y}$ είναι $\bar{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$. Αυτό το συμπέρασμα φαίνεται παραστατικά και στο σχήμα 5.3.

Η θεωρία μέσου πεδίου προβλέπει ότι η κρίσιμη θερμοκρασία T_c μειώνεται γραμμικά με την αύξηση των y και f σύμφωνα με τη σχέση $T_c = [2 - (1-f)y - f] \frac{|J|}{k_B}$. Η

σχέση αυτή υπερεκτιμά την κρίσιμη θερμοκρασία. Οι τιμές της που προβλέπονται από την τελευταία σχέση για τις θεωρούμενες τιμές των παραμέτρων y και f παρουσιάζονται μαζί με αυτές στον πίνακα 5.1. Όπως θα φανεί παρακάτω, η προσομοίωση Monte Carlo διαψεύδει αυτή τη γραμμική εξάρτηση. Η αδυναμία της θεωρίας μέσου πεδίου έγκειται στο ότι δεν μπορεί να λάβει υπ' όψιν της κανενός είδους τυχαιότητα, ούτε στην κατανομή των διαφορετικού είδους μαγνητικών ιόντων στο σύστημα, ούτε στην εναλλαγή της τιμής της σταθεράς ανταλλαγής στην κάθετη διεύθυνση. Αντ' αυτού, τοποθετεί κάθε είδος μαγνητικών ιόντων στο ένα από τα δύο

υποπλέγματα στα οποία μπορεί να υποτεθεί ότι συνίσταται το απλό κυβικό. Επιπλέον, η όλη τυχαιότητα για το J_z αντικαθίσταται με μια μόνο τιμή, τη μέση του τιμή

f	y	T_c
-0.1	0	2.1
-0.1	0.1	1.99
-0.1	0.5	1.55
-0.3	0	2.3
-0.3	0.1	2.17
-0.3	0.5	1.65

Πίνακας 5.1. Οι τιμές της κρίσιμης θερμοκρασίας (σε μονάδες $|J|/k_B$) όπως προκύπτουν στα πλαίσια της θεωρίας μέσου πεδίου για τις θεωρούμενες τιμές των παραμέτρων του προτύπου.

$$\langle J_z \rangle = f \cdot P(J_z = f) + J \cdot P(J_z = J) = f \cdot (1 - y) + J \cdot y.$$

5.4 Αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte Carlo

Η τοπολογία του θεωρούμενου πλέγματος δεν παίζει ουσιαστικό ρόλο στους υπολογισμούς Monte Carlo. Ο λόγος είναι πως όλες οι ιδιότητες και λεπτομέρειες της ατομικής δομής που μας ενδιαφέρουν στην προκειμένη περίπτωση είναι κρυμμένες στις σταθερές των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής. Αυτές οι σταθερές στα πλαίσια του παρόντος προτύπου θεωρούνται ελεύθερες παράμετροι. Στο πλέγμα έχουν επιβληθεί περιοδικές συνοριακές συνθήκες, για να περιγραφεί ο άπειρος κρύσταλλος. Μία παράμετρος της προσομοίωσης με καθοριστική υπολογιστική σημασία είναι το μέγεθος του συστήματος, δηλαδή ο αριθμός των σπιν που περιέχει. Όσο μεγαλύτερος είναι αυτός, τόσο μικρότερη είναι στα τελικά αποτελέσματα η επίδραση των φαινομένων πεπερασμένου μεγέθους (finite size effects), τα οποία δεν αίρονται παρά την επιβολή περιοδικών συνοριακών συνθηκών. Ταυτόχρονα όμως, το μεγάλο μέγεθος του συστήματος συνεπάγεται αυξημένο υπολογιστικό κόστος σε μνήμη και

χρόνο. Η βέλτιστη τιμή μεγέθους βρίσκεται μετά από σειρά δοκιμών, ξεκινώντας από μία μεγάλη τιμή μεγέθους του συστήματος και καταλήγοντας στο μικρότερο μέγεθος που δίνει τα ίδια αποτελέσματα με το μέγιστο από το οποίο ξεκινήσαμε.

Ο τρόπος με τον οποίο δίνεται τιμή στην παράμετρο λ_{ij} , δηλαδή ο τρόπος με τον οποίο αποφασίζεται αν μεταξύ δύο πλεγματικών σημείων i και j παρεμβάλλεται ανιόν οξυγόνου, είναι ο εξής: επιλέγεται ένας τυχαίος αριθμός u από τους ομοιόμορφα κατανομημένους στο διάστημα $[0,1)$ και αν $u < y$ (αυτό συμβαίνει με πιθανότητα y) θεωρούμε ότι μεταξύ των σημείων i και j υπάρχει ιόν οξυγόνου και θέτουμε $\lambda_{ij} = 1$. Στην περίπτωση που $u > y$, που είναι η συμπληρωματική περίπτωση της προηγούμενης και συμβαίνει με πιθανότητα $1 - y$, θέτουμε $\lambda_{ij} = f$. Θεωρείται έτσι ότι μεταξύ των σημείων i και j δεν παρεμβάλλεται ιόν οξυγόνου. Οι υπολογισμοί Monte Carlo έχουν πραγματοποιηθεί για διαφορετικές τιμές των παραμέτρων f και y .

Έχουν υπολογιστεί η ειδική θερμότητα $c(T)$ του συστήματος από τις θερμικές διακυμάνσεις της ενέργειάς του και η συνάρτηση σκέδασης νετρονίων (neutron scattering function)

$$I(\vec{q}, T) = \sum_{i,j} (\sigma_i \vec{s}_i) \cdot (\sigma_j \vec{s}_j) \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) = \left| \sum_i \sigma_i \vec{s}_i \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \quad (5.2)$$

η οποία είναι μία άμεσα παρατηρήσιμη πειραματικά ποσότητα. Η σχέση ορισμού της ειδικής θερμότητας είναι η

$$c = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{d\langle E \rangle}{d\beta} \quad (5.3)$$

Οι μέσες τιμές της ενέργειας $\langle E \rangle$ και του τετραγώνου της ενέργειας $\langle E^2 \rangle$ δίνονται, στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής από τις εκφράσεις

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s E_s \exp(-\beta E_s) \quad (5.4a)$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s E_s^2 \exp(-\beta E_s) \quad (5.4b)$$

Με $Z = \sum_s \exp(-\beta E_s)$ συμβολίζεται η συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος. Οι αθροίσεις γίνονται σε όλες τις μικροκαταστάσεις (σημεία του χώρου των φάσεων) του συστήματος. Παραγωγίζοντας μία φορά και δύο φορές, αντίστοιχα, τη συνάρτηση επιμερισμού ως προς β προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\frac{dZ}{d\beta} = -\sum_s E_s \exp(-\beta E_s) \quad (5.5\alpha)$$

$$\frac{d^2Z}{d\beta^2} = \sum_s E_s^2 \exp(-\beta E_s) \quad (5.5\beta)$$

Με διαφορίση της μέσης ενέργειας ως προς β προκύπτει η θερμοχωρητικότητα

$$c(T) = \frac{d\langle E \rangle}{d\beta} = -\frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{d\beta^2} + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{dZ}{d\beta} \right)^2 \quad (5.6)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (5.3)-(5.6), βρίσκουμε ότι η ειδική θερμότητα συνδέεται με τις θερμικές διακυμάνσεις της ενέργειας μέσω της

$$c(T) = \frac{1}{k_B T^2} \left\{ \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right\} = \frac{(\Delta E)^2}{k_B T^2} \quad (5.7)$$

Η θερμοχωρητικότητα προσφέρεται για την παρατήρηση της κρίσιμης συμπεριφοράς του συστήματος. Έχει υπολογιστεί με βάση τη (5.7) και όχι βάσει της σχέσης ορισμού της (5.2), γιατί κάτι τέτοιο θ' απαιτούσε πολύ λεπτομερή διαμέριση της περιοχής των θερμοκρασιών στην οποία πραγματοποιούνται οι προσομοιώσεις. Η συνάρτηση σκέδασης νετρονίων είναι ο μετασχηματισμός Fourier της συνάρτησης συσχετισμού των σπιν (spin-pair correlation function) και εκφράζει τις συσχετίσεις μεταξύ των σπιν. Δίνεται από το τετράγωνο του παράγοντα μαγνητικής δομής (magnetic structure factor) και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία κρύβεται στην τιμή του σπιν $\bar{s}_i = \bar{s}_i(T)$. Έχει υπολογιστεί συναρτήσει της θερμοκρασίας για δεδομένο άνυσμα σκέδασης $\bar{q}$ σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα για τη θερμοχωρητικότητα και τον παράγοντα μαγνητικής δομής είναι οι τιμές τους ανά μαγνητικό ιόν. Η τεχνική της προσομοίωσης Monte Carlo που χρησιμοποιούμε στους υπολογισμούς μας περιγράφεται στην παράγραφο 2.3 του δεύτερου κεφαλαίου.

5.4.1 Αλληλεπιδράσεις Ising

Για να δούμε πόσο επηρεάζεται η συμπεριφορά του συστήματος από την ύπαρξη διαφορετικών μαγνητικών ροπών θεωρούμε αρχικά αλληλεπιδράσεις Ising. Τα σπιν έχουν μία μόνο συνιστώσα· αυτό σημαίνει ότι τα διανύσματα στις σχέσεις (5.1α), (5.1β) και (5.2) είναι ουσιαστικά βαθμωτά μεγέθη και τα αντίστοιχα εσωτερικά γινόμενα εκφυλίζονται σε απλά γινόμενα. Είναι φανερό ότι μία τέτοια Χαμιλτονιανή περιγράφει ένα ισχυρά ανισοτροπικό σύστημα.

Έχουν ληφθεί $n=64$ πλεγματικά σημεία κατά μήκος κάθε ακμής του κύβου και συνολικά $N=n \times n \times n = 64^3 = 262144$ σπιν. Σε κάθε θερμοκρασία εκτελούνται στην αρχή $n_0=150$ βήματα Monte Carlo ανά σπιν για να ισορροπήσει το σύστημα και στη συνέχεια άλλα $n_s=2000$ βήματα Monte Carlo ανά σπιν για να υπολογιστούν τα επιθυμητά μεγέθη για την εξαγωγή των μέσων όρων. Εξαιρέση αποτελούν οι θερμοκρασίες σε μία στενή περιοχή γύρω από την κρίσιμη, στις οποίες εκτελούνται $n_s=2300$ βήματα Monte Carlo ανά σπιν.

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τ' αποτελέσματα για τη θερμοχωρητικότητα c (σε μονάδες k_B) συναρτήσει της θερμοκρασίας (σε μονάδες $|J|/k_B$), θεωρώντας ίδιες και διαφορετικές μαγνητικές ροπές στο πλέγμα. Φαίνεται καθαρά ότι η

Σχήμα 5.4. Η ειδική θερμότητα ανά μαγνητικό ιόν (σε μονάδες k_B) συναρτήσει της θερμοκρασίας (σε μονάδες J/k_B). Σύγκριση των δύο περιπτώσεων με ίδιες (τετράγωνα και συνεχής γραμμή) και διαφορετικές (κύκλοι και εστιγμένη γραμμή) μαγνητικές ροπές.

διαφοροποίηση των μαγνητικών ροπών επηρεάζει την κρίσιμη θερμοκρασία και τη μορφή της καμπύλης $c=c(T)$. Αυτό είναι και το βασικό συμπέρασμα που προκύπτει από αυτήν την παράγραφο. Σημειώνεται, εδώ, ότι σκοπός είναι η μελέτη της επίδρασης των ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων στο σύστημα. Τ' αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στο εξής αναφέρονται στην περίπτωση $\mu_{Fe} = 1$ και $\mu_{Cu} = 0.5$. Θέτοντας μικρότερη τιμή για τη μαγνητική ροπή του Cu, στο πνεύμα των όσων αναφέρονται στο τρίτο κεφάλαιο, αναμένεται η μαγνήτιση και η κρίσιμη

θερμοκρασία να μειωθούν. Τα γενικά συμπεράσματα, πάντως, που εξάγονται από αυτές τις προσομοιώσεις συνεχίζουν να είναι ορθά. Στα σχήματα 5.5 και 5.6 παρατίθενται και τ' αποτελέσματα για τις $c(T)$ και $I(\vec{q}, T)$, αντίστοιχα, για όλους τους συνδυασμούς τιμών των παραμέτρων y και f , κυρίως για να γίνει σύγκριση αργότερα με την περίπτωση των αλληλεπιδράσεων Heisenberg.

Η γενική μορφή της συμπεριφοράς της ειδικής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων Ising αναμένεται να είναι η ακόλουθη. Στην περιοχή των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών η ειδική θερμότητα

Σχήμα 5.5. Η ειδική θερμότητα α) για $f=-0.1$ (πάνω) και β) για $f=-0.3$ (κάτω). Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για i) $y=0.0$ (μαύρα τετράγωνα και συνεχή γραμμή), ii) $y=0.1$ (κόκκινοι κύκλοι και διακεκομμένη γραμμή) και iii) $y=0.5$ (πράσινα τρίγωνα και εστιγμένη γραμμή).

μηδενίζεται και αυτό οφείλεται στο ότι ο χώρος των φάσεων (επιτρεπτές καταστάσεις) είναι διακριτός. Κάθε μαγνητική ροπή του συστήματος έχει δύο δυνατούς προσανατολισμούς. Αυτό συνεπάγεται ότι το ποσό της ενέργειας που χρειάζεται για να αντιστραφεί μία μαγνητική ροπή (που είναι και η ελάχιστη μεταβολή που επιδέχεται το σύστημα) είναι πεπερασμένο (όχι οσοδήποτε μικρό).

Επομένως, όταν η προσφερόμενη για μία τέτοια μεταβολή ενέργεια είναι πολύ μικρή,

Σχήμα 5.6. Η συνάρτηση σκέδασης νετρονίων για α) $f=-0.1$ και β) $f=-0.3$. Σημειώνονται τ' ανύσματα σκέδασης για τα οποία έγιναν οι αντίστοιχοι υπολογισμοί, ανάλογα με τις τιμές των παραμέτρων f και y .

δεν πραγματοποιείται καμμία αλλαγή στο σύστημα. Όταν λοιπόν $T \rightarrow 0$, με πολύ μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, το περιβάλλον προσφέρει στο σύστημα πολύ μικρά ποσά θερμικής ενέργειας, μικρότερα του ελάχιστου απαραίτητου για ν' αλλάξει η κατάσταση του συστήματος. Ως εκ τούτου, αυτό δεν ανταποκρίνεται σ' αυτές τις προσφορές και η ενέργειά του παραμένει αμετάβλητη. Τότε, όπως υποδεικνύει και η σχέση (5.3), η θερμοχωρητικότητα του δείγματος πρέπει να μηδενίζεται. Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, η θερμική αταξία είναι πολύ έντονη και υπερνικάει τις αλληλεπιδράσεις των μαγνητικών ροπών. Το σύστημα είναι παραμαγνητικό και γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο δεν έχει σημασία αν κάποια συγκεκριμένη μαγνητική ροπή είναι προσανατολισμένη προς τη μία ή την άλλη κατεύθυνση· ούτως ή άλλως επικρατεί πλήρης αταξία στο δείγμα. Μόνο σ' ένα πεπερασμένου μεγέθους σύστημα θα επηρεαζόταν η ενέργεια από τον προσανατολισμό ενός μόνο σπιν· σ' ένα μακροσκοπικό όχι. Έτσι και όταν $T \rightarrow \infty$, με

μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας η ενέργεια του συστήματος δεν μεταβάλλεται. Με βάση λοιπόν τον ορισμό της ειδικής θερμότητας - σχέση (5.3) – θα πρέπει αυτή και πάλι να μηδενίζεται. Κάπου στην ενδιάμεση περιοχή βρίσκεται το κρίσιμο σημείο. Σε θερμοκρασίες πλησίον της κρίσιμης ($T \cong T_c$), το σύστημα μεταβαίνει από μία κατάσταση πλήρους αταξίας σε μία κατάσταση πλήρους τάξης. Είναι λοιπόν εύλογο οι αλλαγές που υφίσταται το δείγμα να είναι πολύ εντονότερες απ’ ό,τι σε άλλες περιοχές θερμοκρασιών. Μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας προκαλεί μεγάλη μεταβολή στην ενέργεια του συστήματος, καθώς αυτό περνάει από την παραμαγνητική στη μαγνητική φάση. Αναμένεται, συνεπώς, η ειδική θερμότητα να παρουσιάζει μέγιστο στην κρίσιμη θερμοκρασία. Μάλιστα, για ένα πεπερασμένου μεγέθους δείγμα το μέγιστο αυτό θα είναι τόσο πιο οξύ, όσο πιο μεγάλο είναι το μέγεθός του, γιατί τόσο εντονότερες θα είναι οι αλλαγές που υφίσταται. Στο όριο του μακροσκοπικού συστήματος η ειδική θερμότητα απειρίζεται στην κρίσιμη θερμοκρασία, μια και πρόκειται για μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης [88].

Η συνάρτηση σκέδασης νετρονίων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ακολουθεί το τετράγωνο της μαγνήτισης [89]. Υπενθυμίζεται [10] ότι το άνυσμα $\vec{q}$ που περιγράφει την τάξη μίας μαγνητικής δομής ορίζεται ουσιαστικά μέσω της

$$\vec{M}_A = \vec{M}_B \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)) \quad (5.8)$$

όπου $\vec{M}_A$ και $\vec{M}_B$ είναι η μαγνητική ροπή στα σημεία A και B του πλέγματος, τα οποία ορίζονται από τα άνυσματά του $\vec{R}_A$ και $\vec{R}_B$. Η (5.8) ισχύει σε μηδενική θερμοκρασία. Αυξάνοντάς την, οι θερμικές διακυμάνσεις καταστρέφουν την τάξη και η (5.8) παύει να ισχύει. Συνδυάζοντας τις σχέσεις (5.2) και (5.8) προκύπτει

$$I(\vec{q}, T) = \sum_{i,j} (\sigma_i \vec{s}_i) \cdot (\sigma_j \vec{s}_j) \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) = \sum_{i,j} (\sigma_i \vec{s}_i) \cdot (\sigma_i \vec{s}_i) \Rightarrow I(\vec{q}, T) = N^2 \langle \sigma \rangle^2, \quad \text{όπου} \quad \langle \sigma \rangle$$

είναι η μέση τιμή των μέτρων των μαγνητικών ροπών στο πλέγμα. Έχοντας θεωρήσει $\mu_{Fe} = 1$ και $\mu_{Cu} = 0.5$ και συγκέντρωση 0.5 για κάθε ιόν, θα είναι $\langle \sigma \rangle = 0.75$.

Αναμένεται λοιπόν ότι η ανηγμένη (ανά μαγνητικό ιόν) συνάρτηση σκέδασης νετρονίων θα έχει την ιδιότητα $I(\vec{q}, T) \xrightarrow{T \ll T_c} 0.56$. Ισοδύναμα μπορεί να λεχθεί ότι το

σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση που περιγράφεται από το άνυσμα $\vec{q}$ για το οποίο ισχύει η $I(\vec{q}, T) \xrightarrow{T \ll T_c} 0.56$.

5.4.2 Αλληλεπιδράσεις Heisenberg

Για να περιγραφεί πιο ρεαλιστικά το σύστημα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με αλληλεπιδράσεις Heisenberg μεταξύ των μαγνητικών ροπών. Τα σπιν εδώ λαμβάνονται ως κλασικά διανύσματα. Έχουν τη δυνατότητα να προσανατολιστούν προς οποιαδήποτε κατεύθυνση στον χώρο και να μετατοπιστούν (στραφούν) οσοδήποτε λίγο από τη θέση τους. Ο χώρος των φάσεων είναι, δηλαδή, συνεχής.

Οι υπολογισμοί στην περίπτωση αυτή γίνονται πολύ πιο χρονοβόροι Έτσι έχουν ληφθεί $n=32$ πλεγματικά σημεία κατά μήκος μίας ακμής του κύβου και άρα συνολικά $N=n \times n \times n = 32^3 = 32768$ σπιν. Εκτελούνται και πάλι σε κάθε θερμοκρασία $n_0=150$ βήματα Monte Carlo ανά σπιν για να οδηγηθεί το δείγμα στην ισορροπία και άλλα $n_s=2000$ βήματα Monte Carlo για να εξαχθούν οι μέσες τιμές, με εξαίρεση και πάλι μία στενή περιοχή θερμοκρασιών γύρω από την κρίσιμη όπου $n_s=2300$.

Η γενική μορφή της συμπεριφοράς της ειδικής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων Heisenberg είναι η ακόλουθη. Στην περιοχή των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών ($T \rightarrow 0$) η ειδική θερμότητα δεν μηδενίζεται και αυτό οφείλεται στο ότι τα διανύσματα των σπιν είναι κλασικά όντα. Σαν τέτοια μπορούν να υφίστανται οσοδήποτε μικρές μεταβολές, με το αντίστοιχα οσοδήποτε μικρό ενεργειακό κόστος. Ακόμη και ένα μικρό ποσό θερμικής ενέργειας είναι ικανό να προκαλέσει μεταβολή στο δείγμα. Έτσι, ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπου το περιβάλλον προσφέρει την ενέργεια σε μικρές ποσότητες, το σύστημα ανταποκρίνεται στις προσφορές αλλάζοντας την κατάστασή του. Ο συνεχής, λοιπόν, χαρακτήρας του χώρου των φάσεων στην περίπτωση αυτή, οδηγεί τη θερμοχωρητικότητα σε μη μηδενική τιμή, όταν η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλή. Αντίθετα, στην άλλη οριακή περοχή (των πολύ υψηλών θερμοκρασιών) $T \rightarrow \infty$, αλλά και στη γειτονιά του κρίσιμου σημείου ($T \cong T_c$), η συμπεριφορά της ειδικής θερμότητας καθορίζεται, όπως και στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων Ising, από παράγοντες άσχετους με τον χαρακτήρα του χώρου των φάσεων. Ισχύουν και εδώ τα ίδια επιχειρήματα ως και στην παράγραφο 5.4.1. Έτσι, η ειδική θερμότητα μηδενίζεται για $T \rightarrow \infty$ και στο κρίσιμο σημείο παρουσιάζει μέγιστο (για πεπερασμένο σύστημα), ή απειρισμό (για μακροσκοπικό σύστημα). Επίσης, και για τη συνάρτηση σκέδασης νετρονίων ισχύουν τα ίδια σχόλια ως και στην παράγραφο 5.4.1.

Τ' αποτελέσματα για τη θερμοχωρητικότητα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.7. Η μορφή των καμπυλών αυτών και η θέση του εκάστοτε μεγίστου συντείνουν στην

Σχήμα 5.7. Η ειδική θερμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για α) $f=-0.1$ και β) $f=-0.3$. Οι τιμές για την παράμετρο y είναι $y=0.0$ (τετράγωνα και συνεχής γραμμή), $y=0.1$ (κύκλοι και διακεκομμένη γραμμή) και $y=0.5$ (τρίγωνα και εστιγμένη γραμμή). Οι γραμμές απλά συνδέουν τα σημεία.

ακόλουθη εικόνα. Το σύστημα εμφανίζει τριδιάστατη μαγνητική τάξη για $y = 0$ και $y = 0.5$, ενώ για $y = 0.1$ οι συσχετίσεις μεταξύ των επιπέδων Cu-T/O μειώνονται. Συνεπώς, η τριδιάστατη τάξη χαλαρώνει αισθητά, ειδικότερα όταν $f = -0.1$. Περνώντας από την περίπτωση $f = -0.3$ στην περίπτωση $f = -0.1$, η σταθερά ανταλλαγής μεταξύ των επιπέδων μικραίνει τόσο πολύ, ώστε οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις δεν μπορούν να υπερνικήσουν τη θερμική αταξία. Το αποτέλεσμα είναι ότι η μαγνητική τάξη στην κάθετη διεύθυνση χάνεται. Η εικόνα αυτή επαληθεύεται και γίνεται ευκρινέστερη από τ' αποτελέσματα για τη συνάρτηση σκέδασης νετρονίων.

Στο σχήμα 5.8 έχει σχεδιαστεί η μεταβολή της συνάρτησης σκέδασης νετρονίων $I(\vec{q}, T)$ με τη θερμοκρασία. Η μορφή των καμπυλών και τα σημειούμενα

Σχήμα 5.8. Η συνάρτηση σκέδασης νετρονίων συναρτίζεται της θερμοκρασίας για α) $f = -0.1$ και β) $f = -0.3$. Η συγκέντρωση του επιπλέον οξυγόνου είναι $y = 0.0$ (τετράγωνα και συνεχής γραμμή), $y = 0.1$ (κύκλοι, αστεράκια και διακεκομμένη γραμμή) και $y = 0.5$ (τρίγωνα και εστιγμένη γραμμή). Οι γραμμές απλά συνδέουν τα σημεία.

ανύσματα $\vec{q}$ δίνουν σαφή εικόνα της μαγνητικής τάξης του συστήματος στις διάφορες περιπτώσεις. Συγκεκριμένα α) όταν $y = 0$ και $f = -0.1$ είναι $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$, β) όταν $y = 0.1$ και $f = -0.1$ είναι $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1,1)$, γ) όταν $y = 0.5$ και $f = -0.1$ είναι $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$, δ) όταν $y = 0$ και $f = -0.3$ είναι $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$, ε) όταν $y = 0.1$ και $f = -0.3$ είναι $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$ και τέλος στ) όταν $y = 0.5$ και $f = -0.3$ είναι $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$. Απουσία λοιπόν επιπλέον οξυγόνου ($y = 0$), το σύστημα εμφανίζει αντισιδηρομαγνητική τάξη στο επίπεδο και σιδηρομαγνητική στην κάθετη διεύθυνση.

Στην περίπτωση της άλλης οριακής τιμής της y ($y = 0.5$), αποκαθίσταται τριδιάστατη αντισιδηρομαγνητική τάξη· το άνυσμα σκέδασης είναι το $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$. Στην ενδιάμεση περιοχή συγκέντρωσης επιπλέον οξυγόνου ($y = 0.1$), παρατηρείται αντισιδηρομαγνητισμός στο επίπεδο. Στην κάθετη διεύθυνση παρατηρείται σιδηρομαγνητική τάξη για $f = -0.3$ και συνεπώς $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$, ενώ για $f = -0.1$ οι συσχετίσεις μεταξύ των επιπέδων έχουν χαθεί. Αυτό φαίνεται καθαρά από το γεγονός ότι η συνάρτηση $I(\vec{q}, T)$ είναι μηδενική για $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$ σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών (σχήμα (5.8α)). Όταν λοιπόν $y = 0.1$ και $f = -0.1$ το σύστημα εμφανίζει διδιάστατη τάξη.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τις δύο τιμές της παραμέτρου f , βλέπουμε πως για απουσία επιπλέον οξυγόνου ($y = 0$) η $I(\vec{q}, T)$ φτάνει σχεδόν πλήρως στον κόρο για $f = -0.3$, όχι όμως και για $f = -0.1$. Τούτο σημαίνει πως η δεύτερη τιμή είναι αρκετά μικρή για να ξεπεράσει το σύστημα τις θερμικές διακυμάνσεις, έστω και σε χαμηλές θερμοκρασίες· πρέπει να ψυχθεί αρκετά ακόμα για να κορεστεί. Αντίθετα, όταν ο εμπλουτισμός με οξυγόνο είναι μέγιστος ($y = 0.5$), ο κόρος εμφανίζεται πιο εύκολα για $f = -0.1$ απ' ό,τι για $f = -0.3$. Υπενθυμίζεται ότι η f είναι η σταθερά των σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην κάθετη διεύθυνση. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι κατ' απόλυτη τιμή τόσο εντονότερα, οι σιδηρομαγνητικές ανταγωνίζονται τις αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Συνεπώς, ο κορεσμός στην τριδιάστατη αντισιδηρομαγνητική τάξη είναι ευκολότερος αν οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι ασθενείς, και αυτό συμβαίνει για $f = -0.1$. Το τελευταίο σχόλιο αφορά την ενδιάμεση περιοχή εμπλουτισμού με οξυγόνο ($y = 0.1$). Η πιθανότητα μεταξύ δύο μαγνητικών ιόντων να βρίσκεται ιόν οξυγόνου είναι $y = 0.1$ και η αντίστοιχη σταθερά ανταλλαγής $J_A = J$. Η πιθανότητα μεταξύ δύο μαγνητικών ιόντων να μη βρίσκεται ιόν οξυγόνου είναι $1 - y = 0.9$ και η αντίστοιχη σταθερά ανταλλαγής για τις αθενείς σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι $-0.1J$. Τα αντίστοιχα γινόμενα είναι $0.1J$ και $-0.09J$. Κατ' απόλυτη τιμή βρίσκονται πολύ κοντά και αυτό δείχνει πως στην περίπτωση με $y = 0.1$ και $f = -0.1$ ο ανταγωνισμός μεταξύ των σιδηρομαγνητικών και των αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων είναι πολύ έντονος και το τελικό αποτέλεσμα είναι στην κάθετη διεύθυνση - όπου

αυτές συνυπάρχουν - να χάνεται η τάξη μεταξύ των επιπέδων. Αν όμως αυξηθεί η ένταση των σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, αυτές επικρατούν των αντισιδηρομαγνητικών και θα πρέπει μεταξύ των επιπέδων να εμφανίζεται σιδηρομαγνητική τάξη. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο στην περίπτωση με $y = 0.1$ και $f = -0.3$ είναι $\bar{q} = \frac{\pi}{\alpha}(1,1,0)$.

5.4.3 Σύγκριση αλληλεπιδράσεων Ising και Heisenberg

Στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων Heisenberg παρατηρείται σαφής μείωση (περίπου υποτριπλασιασμός) της κρίσιμης θερμοκρασίας για όλους τους συνδυασμούς τιμών των παραμέτρων. Η σημαντικότερη διαφορά είναι ότι τώρα ευνοείται πολύ περισσότερο η ανάπτυξη τριδιάστατης τάξης, απ' όταν οι αλληλεπιδράσεις είναι τύπου Ising. Βασικής σημασίας είναι το ότι στην τελευταία περίπτωση τα διανύσματα των μαγνητικών ροπών έχουν μόνο δύο δυνατούς προσανατολισμούς. Απ' αυτούς ο ένας θα συμβάλλει ενισχυτικά και ο άλλος αναιρετικά στην εμφάνιση τριδιάστατης τάξης. Έτσι όταν ο πρώτος αποκλείεται (π.χ. για ενεργειακούς λόγους), ο δεύτερος αντιτίθεται στην εμφάνιση τριδιάστατης τάξης. Αντίθετα, για αλληλεπιδράσεις Heisenberg τα διανύσματα των μαγνητικών ροπών μπορούν να προσανατολιστούν προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Έτσι, όταν εκείνη η συγκεκριμένη που υπογορεύεται από την τριδιάστατη τάξη αποκλείεται, τα σπιν έχουν τη δυνατότητα να προσανατολιστούν κατά μήκος μίας άλλης, η οποία αποκλίνει απ' αυτήν τη συγκεκριμένη, στην καλύτερη περίπτωση οσοδήποτε λίγο και, πάντως, σίγουρα λιγότερο από την αντιπαράλληλή της. Με τον τρόπο αυτό, έχοντας δηλαδή διαθέσιμο όλο τον χώρο για να προσανατολιστούν, τα σπιν αντιστέκονται εν μέρει στην καταστροφή της τριδιάστατης τάξης. Το σύστημα δεν εμφανίζει τριδιάστατη τάξη μόνο όταν $y = 0.1$ και $f = -0.1$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ Mn ME Fe ($\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$)

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάμε την επίδραση στις μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$, της αντικατάστασης μέρους του Mn με Fe. Ενδιαφερόμαστε συγκεκριμένα για τις ενώσεις με τιμή του y στην περιοχή $0.2 < y < 0.5$, οι οποίες όπως φαίνεται και στο διάγραμμα φάσεων του σχήματος 1.2 της εισαγωγής έχουν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Με την αντικατάσταση αυτή, η οποία γίνεται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό ($0 < x < 0.1$), παρατηρείται αλλαγή, τόσο στις μαγνητικές ιδιότητες, όσο και στις ιδιότητες μεταφοράς. Η αντικατάσταση με Fe έχει το πλεονέκτημα ότι δεν προκαλεί πλεγματικές μεταβολές αφού, όπως έδειξαν πειράματα περίθλασης ακτίνων x [91], τα ιόντα Fe^{+3} έχουν στις ενώσεις αυτές την ίδια ακτίνα με τα ιόντα Mn^{+3} . Στη μητρική ένωση, $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$, συνυπάρχουν τρισθενή και τετρασθενή ιόντα Mn. Στις ενώσεις $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, τα κατιόντα Fe^{+3} καταλαμβάνουν θέσεις των κατιόντων Mn^{+3} . Η επίδραση του Fe είναι ότι εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Fe και Mn μέσω των οξυγόνων, οι οποίες οδηγούν σε αντισιδηρομαγνητική τάξη. Με την εισαγωγή ενός προτύπου στα πλαίσια της θεωρίας μέσου πεδίου, μελετήσαμε την επίδραση του ανταγωνισμού των αλληλεπιδράσεων μεταξύ Fe-Fe και Mn-Mn, οι οποίες έχουν αντίθετο πρόσημο, στις μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

6.2 Περιγραφή του προτύπου

Θεωρούμε ένα απλό κυβικό πλέγμα στο οποίο τα μαγνητικά ιόντα (Mn και Fe) κατανέμονται τυχαία, όπως δείχνει το σχήμα 6.1. Οι άσπρες σφαίρες παριστούν τα κατιόντα Mn και οι μαύρες τα κατιόντα Fe. Οι μονές γραμμές αντιστοιχούν σε σιδηρομαγνητικές και οι διπλές σε αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η σύζευξη Mn-Mn οδηγεί σε σιδηρομαγνητική τάξη με σταθερά J_F , ενώ οι συζεύξεις των ιόντων Mn-Fe και Fe-Fe οδηγούν σε ισχυρή αντισιδηρομαγνητική τάξη με σταθερά J_A . Θεωρούμε αλληλεπιδράσεις Ising μεταξύ των μαγνητικών ροπών. Η Χαμιλτονιανή έχει την εξής μορφή:

$$H_{\text{exch}} = \sum_{\langle i,j \rangle} K_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j S_{iz} S_{jz} \quad (6.1)$$

όπου η άθροιση πραγματοποιείται σε όλα τα ζεύγη πρώτων γειτόνων. Οι z συνιστώσες S_{iz} των σπιν παίρνουν τιτςτιμές $1/2$ και $-1/2$ και οι παράμετροι σ_i επιτρέπουν εξάρτηση της σταθεράς σύζευξης από το είδος των ιόντων. Θέτουμε $\sigma_i=1$ αν η θέση i είναι κατειλημμένη από ιόν Fe και $\sigma_i=0.5$ αν είναι κατειλημμένη από ιόν Mn και με J_{ij} συμβολίζεται η σταθερά ανταλλαγής. Η παράμετρος κ_{ij} επιτρέπει να λάβουμε υπ' όψην δύο είδη αλληλεπιδράσεων.

Σχήμα 6.1. Σχηματική παράσταση του εξεταζόμενου πλέγματος με τα μαγνητικά ιόντα. Οι λευκές σφαίρες παριστούν ιόντα Mn και οι μαύρες ιόντα Fe. Οι μονές γραμμές συμβολίζουν σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση και οι διπλές αντισιδηρομαγνητική.

Συγκεκριμένα θέτουμε $\kappa_{ij}=-1$ αν η σταθερά ανταλλαγής είναι $J_{ij}=J_F$ και $\kappa_{ij}=1$ αν $J_{ij}=J_A$. Εξετάζουμε την επίδραση της συγκέντρωσης x του Fe στις μαγνητικές ιδιότητες των περοβσκιτών Mn με Fe ($\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$), θεωρώντας ότι η παράμετρος y βρίσκεται στην περιοχή $0.2 \leq y \leq 0.5$, όπου απουσία Fe το σύστημα βρίσκεται όπως συζητήσαμε στο κεφάλαιο της εισαγωγής στη σιδηρομαγνητική φάση. Εφαρμόζουμε τη θεωρία μέσου πεδίου για τον σιδηρομαγνητισμό [92] και τα ιόντα Fe, που εισάγουν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, θεωρούνται σαν μικρή διαταραχή σ' έναν κατά τ' άλλα τέλειο σιδηρομαγνήτη.

Τα μαγνητικά ιόντα (Mn και Fe) καταλαμβάνουν κατά τυχαίο τρόπο τις θέσεις του απλού κυβικού πλέγματος. Η πιθανότητα ένα πλεγματοειδές σημείο να είναι κατειλημμένο από ιόν Mn ή Fe είναι $1-x$ και x , αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, αν N είναι ο συνολικός αριθμός των κατιόντων, $(1-x)N$ απ' αυτά είναι Mn και τα υπόλοιπα xN είναι Fe. Συνεπώς, οι πιθανότητες τα ιόντα Mn-Mn, Mn-Fe και Fe-Fe να είναι πρώτοι γείτονες είναι $(1-x)^2$, $2x(1-x)$ και x^2 αντίστοιχα. Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων (clusters) n ιόντων Fe συμβαίνει με πιθανότητα της τάξης του x^n . Δεδομένου ότι μας ενδιαφέρει η περιοχή $x < 0.1$, η τάξη μεγέθους αυτής της πιθανότητας είναι $10^{-n} \ll 1$, και γι' αυτό το ενδεχόμενο αυτό έχει αγνοηθεί. Μπορούμε έτσι να περιοριστούμε στις περιπτώσεις που όλα τα ιόντα Fe έχουν ιόντα Mn για πλησιέστερους γείτονες.

Αν στο σύστημα εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H_0 , οι συνεισφορές στη μαγνήτισή του που οφείλονται στα κατιόντα Mn (M_{Mn}) και στα κατιόντα Fe (M_{Fe}) δίνονται αντίστοιχα από τις παρακάτω σχέσεις

$$M_{Mn} = (1-x)Ng\mu_B B_{1/2}(h) \quad (6.2\alpha)$$

$$M_{Fe} = xNg\mu_B B_{1/2}(h) \quad (6.2\beta)$$

στις οποίες μ_B είναι η μαγνητόνη του Bohr, g ο παράγοντας Landé, $B_{1/2}(z) = \tanh z$ η

συνάρτηση Brillouin για σπιν $s=1/2$ και $h = \frac{g\mu_B}{k_B T} (H_0 + \gamma M)$. Με γ συμβολίζεται η σταθερά του

μοριακού πεδίου, με k_B η σταθερά του Boltzmann και με M και T η συνολική μαγνήτιση και η θερμοκρασία αντίστοιχα του συστήματος. Χρησιμοποιείται η συνάρτηση Brillouin και όχι η συνάρτηση Langevin επειδή οι θεωρούμενες μαγνητικές ροπές έχουν δύο μόνο προσανατολισμούς στο χώρο: «πάνω» και «κάτω». Οι σχέσεις (6.2α) και (6.2β) δίνουν τα μέτρα των αντίστοιχων μαγνητίσεων. Δεδομένου ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ Mn-Mn οδηγούν σε σιδηρομαγνητική σύζευξη και μεταξύ Mn-Fe σε αντισιδηρομαγνητική, οι δύο μαγνητίσεις είναι αντιπαράλληλες και συνεπώς η συνολική δίνεται από τη διαφορά των δύο συνιστωσών της

$$M = (1-2x)Ng\mu_B B_{1/2}(h) \quad (6.3)$$

Κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία η θερμική αταξία είναι πολύ έντονη και η μαγνήτιση πολύ μικρή. Ο λόγος της μαγνητικής προς τη θερμική ενέργεια είναι πολύ μικρός και μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε στη σχέση (6.3) το ανάπτυγμα της συνάρτησης Brillouin για μικρές τιμές του ορίσματος της, $B_{1/2}(z) \cong z$ για $z \ll 1$. Προκύπτει έτσι

$$M = (1-2x)Ng\mu_B h = (1-2x)Ng^2\mu_B^2 \frac{H_0 + \gamma M}{k_B T} \Rightarrow M = \frac{(1-2x)Ng^2\mu_B^2}{k_B T - (1-2x)Ng^2\mu_B^2 \gamma} H_0. \quad \text{Η μαγνητική}$$

επιδεκτικότητα του συστήματος δίνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας του από την έκφραση

$$\chi(T) = \frac{(1-2x)Ng^2\mu_B^2}{k_B T - (1-2x)Ng^2\mu_B^2 \gamma} \quad (6.4)$$

Η συνθήκη απειρισμού αυτής προσδιορίζει την κρίσιμη του θερμοκρασία T_c . Έτσι καταλήγουμε στη σχέση

$$T_c = (1-2x)Ng^2\mu_B^2 \gamma / k_B \quad (6.5)$$

Για τον τέλειο σιδηρομαγνήτη ο συντελεστής μοριακού πεδίου είναι $\gamma = 2zJ/(Ng^2\mu_B^2)$ [92], όπου z ο αριθμός σύνταξης (coordination number) του πλέγματος και J η σταθερά ανταλλαγής των αλληλεπιδράσεων. Η σταθερά J αντικαθίσταται από τη μέση της τιμή $\langle J \rangle$, δεδομένου ότι οι θεωρούμενες σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις έχουν διαφορετικής ισχύος σταθερές J_F και J_A αντίστοιχα. Η πιθανότητα ένα ζεύγος πλεγματοικών σημείων που είναι πρώτοι γείτονες να είναι κατειλημμένο από δύο ιόντα Mn είναι $p_{Mn-Mn} = (1-x)(1-x) = 1-2x+x^2$ και η πιθανότητα για δύο ιόντα Fe είναι $p_{Fe-Fe} = xx = x^2$. Συνεπώς, η αντίστοιχη πιθανότητα για δύο ιόντα Mn Fe, που είναι η συμπληρωματική των δύο προηγούμενων, ισούται με $p_{Mn-Fe} = 1 - ((1-x)(1-x) + xx) \Rightarrow p_{Mn-Fe} = 2x - 2x^2$. Επειδή, όπως προαναφέρθηκε, η γειτνίαση ιόντων Fe παραλείπεται κατά τους υπολογισμούς, η συγκέντρωση αντισιδηρομαγνητικών δεσμών στο πλέγμα και άρα η πιθανότητα η σταθερά J να έχει την τιμή J_A είναι $p_A = 2x - 2x^2$. Ακόμα η συγκέντρωση των σιδηρομαγνητικών δεσμών και άρα η πιθανότητα η σταθερά J να έχει την τιμή J_F είναι $p_F = 1-2x+x^2$. Άρα η μέση τιμή της σταθεράς ανταλλαγής δίνεται από την έκφραση $\langle J \rangle = J_F(x^2 - 2x + 1) + J_A(2x - 2x^2)$. Δεδομένου ότι θεωρούμε αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρώτων μόνο γειτόνων σε απλό κυβικό πλέγμα, θα είναι $z=6$. Μετά απ' αυτά η σταθερά του μοριακού πεδίου γίνεται $\gamma = 12 \frac{(1-2x+x^2)J_F + (2x-2x^2)J_A}{Ng^2\mu_B^2}$ και αντικαθιστώντας αυτήν στην (6.5) η τελευταία δίνει

$$T_c = 12(1-2x) \left((1-2x+x^2) \frac{J_F}{k_B} + (2x-2x^2) \frac{J_A}{k_B} \right) \quad (6.6)$$

Η κρίσιμη θερμοκρασία του συστήματος χωρίς αντικατάσταση Mn από Fe είναι $T_c(x=0) = 12J_F/k_B$. Χρησιμοποιώντας αυτήν τη σχέση και θέτοντας $\lambda = -J_A/J_F$, η ανηγμένη κρίσιμη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$\frac{T_c(x)}{T_c(x=0)} = -2(2\lambda + 1)x^3 + (6\lambda + 5)x^2 - 2(\lambda + 2)x + 1 \quad (6.7)$$

6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο σχήμα 6.2 σχεδιάζεται η ανηγμένη κρίσιμη θερμοκρασία $f_\lambda(x) = T_c(x)/T_c(x=0)$ για $\lambda=2$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης x του Fe (διακεκομμένη γραμμή) στην περιοχή $0 < x < 0.1$. Επιλέγουμε την τιμή $\lambda=2$ επειδή βρίσκεται κοντά στο λόγο της σταθεράς αντισιδηρομαγνητικής προς τη σταθερά σιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης [57]. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται και μία γραμμική προσαρμογή (συνεχής γραμμή) της συνάρτησης $f_\lambda(x)$. Παρατηρούμε ότι η συμφωνία είναι πολύ καλή αν και η συνάρτηση $f_\lambda(x)$ είναι πολυώνυμο τρίτου βαθμού. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού έχουμε περιοριστεί σε μικρές τιμές της

Σχήμα 6.2. Η ανηγμένη θερμοκρασία μετάβασης $T_c(x)/T_c(x=0)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης x του Fe. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη συνάρτηση $f_\lambda(x)$ για $\lambda=2$, η συνεχής σε γραμμική προσαρμογή της $f_\lambda(x)$ και οι κύκλοι σε πειραματικά δεδομένα χωρίς μαγνητικό πεδίο. Τα τρίγωνα αντιστοιχούν σε πειραματικά αποτελέσματα με μαγνητικό πεδίο και η εστιγμένη γραμμή σε γραμμική προσαρμογή αυτών.

συγκέντρωσης x του Fe και έτσι η συνεισφορά των μη γραμμικών όρων είναι αμελητέα. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται με κύκλους και τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα για την ένωση $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [93]. Αυτή έχει $y = 0.33$ και άρα η αντίστοιχη ένωση χωρίς Fe

εμπίπτει στην περιοχή του διαγράμματος φάσεων που μας ενδιαφέρει. Όπως δείχνει το σχήμα 6.2, υπάρχει πολύ καλή σύμπτωση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων. Στο ίδιο σχήμα, με τρίγωνα παρουσιάζονται πειραματικά αποτελέσματα και για την ένωση $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [57]. Και τούτη, έχοντας $y = 0.37$, ανήκει στην περιοχή του διαγράμματος φάσεων που μας ενδιαφέρει. Η κρίσιμη θερμοκρασία δείχνει και για την ένωση αυτή φθίνουσα γραμμική συμπεριφορά με τη συγκέντρωση x του Fe. Στην προκειμένη περίπτωση, όμως, στο δείγμα έχει εφαρμοστεί σταθερό μαγνητικό πεδίο 0.01T και σ' αυτό οφείλονται οι υψηλότερες τιμές για την T_c . Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι η γραμμική εξάρτηση της κρίσιμης θερμοκρασίας από τη συγκέντρωση x του Fe οφείλεται στην παρουσία του Fe και όχι στην αντικατάσταση μέρους του La από Ca.

Για τη διερεύνηση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της μαγνήτισης επιστρέφουμε στην εξίσωση (6.3). Ενδιαφερόμαστε για την αυθόρμητη μαγνήτιση του συστήματος και για το λόγο αυτό θέτουμε το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ίσο με μηδέν, $H_0 = 0$, οπότε για την (6.3) τώρα θα είναι $h = g\mu_B H / (k_B T)$ και $H = \gamma M$. Η αυθόρμητη μαγνήτιση συναρτήσει της θερμοκρασίας προκύπτει τελικά από την επίλυση της υπερβατικής εξίσωσης

Σχήμα 6.3. Η συνάρτηση $\tanh(\alpha z)$ τέμνει την ευθεία $f(z)=z$ μόνο στην αρχή των αξόνων ($z=0$) όταν $\alpha < 1$ και σε ένα επιπλέον σημείο (A) όταν $\alpha > 1$.

$$M = (1 - 2x)Ng\mu_B B_{1/2} (g\mu_B \gamma M / (k_B T)) \quad (6.8)$$

Αυτό μπορεί να γίνει μόνο αριθμητικά· αναλυτική λύση δεν υπάρχει.

Παρατηρούμε καταρχήν ότι $M_0 = (1-2x)Ng\mu_B$ είναι η μέγιστη τιμή της μαγνήτισης για δεδομένη συγκέντρωση x του Fe, είναι δηλαδή η μαγνήτιση κόρου και εμφανίζεται σε μηδενική θερμοκρασία. Συμβολίζοντας με $z = M/M_0$ την ανηγμένη μαγνήτιση και με δεδομένο ότι η συνάρτηση Brillouin για σπιν 1/2 είναι η υπερβολική εφαπτομένη, η εξίσωση (6.8) γράφεται $z = \tanh(z(1-2x)Ng^2\mu_B^2\gamma/(k_B T))$ η οποία με τη βοήθεια της (6.5) καταλήγει στη μορφή

$$z = \tanh(zT_c / T) \quad (6.9)$$

Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.3, η συνάρτηση $\tanh(\alpha z)$ τέμνει την $f(z) = z$ πάντα στο σημείο (0,0). Η εξίσωση (6.9) συνεπώς έχει πάντα μία λύση, τη $z=0$ η οποία αντιστοιχεί σε μηδενική μαγνήτιση. Όταν όμως ισχύει $\alpha > 1 \Leftrightarrow T < T_c$, υπάρχει και ένα δεύτερο σημείο τομής και η εξίσωση $z = \tanh(\alpha z)$ έχει και μη μηδενική ρίζα· πρόκειται για τη μαγνήτιση που εμφανίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της κρίσιμης. Η εξίσωση (6.9) επιλύεται με επαναληπτικά βήματα για κάθε τιμή του ποσοστού x αντικατάστασης του Mn από Fe ξεχωριστά.

Ο αντίστοιχος αλγόριθμος, που χρησιμοποιείται για την επίλυση εξισώσεων της μορφής $z = f(z)$, παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 6.4. Επιλέγεται μία τιμή z_1 της μεταβλητής z

Σχήμα 6.4. Γραφική παράσταση της διαδικασίας αριθμητικής επίλυσης της εξίσωσης $z = \tanh(\alpha z)$ (και γενικότερα εξισώσεων της μορφής $z = f(z)$) με επαναληπτικά βήματα.

«κοντά» στη λύση z_0 , την οποία υποψιαζόμαστε που βρίσκεται. Στη συνέχεια υπολογίζεται η αντίστοιχη τιμή της συνάρτησης $f(z_1)$ και αυτή γίνεται η επόμενη τιμή της μεταβλητής z , δηλαδή $z_2 = f(z_1)$. Ήδη η τιμή z_2 βρίσκεται πλησιέστερα στη z_0 απ' ό,τι η z_1 . Εδώ τελειώνει το

πρώτο από τα επαναληπτικά βήματα της διαδικασίας. Αυτή συνεχίζεται θέτοντας $z_{i+1}=f(z_i)$ με $i=1, 2, \dots$, έως ότου κάποια τιμή z_n της μεταβλητής z πλησιάσει ικανοποιητικά την πραγματική λύση z_0 . Το κριτήριο πως κάτι τέτοιο έχει πραγματοποιηθεί είναι ότι οι z_{n+1} και $f(z_n)$ διαφέρουν πολύ λίγο. Αυτό ελέγχεται με την απαίτηση η σχετική διαφορά τους $\left| \frac{z_{n+1} - f(z_n)}{z_n} \right|$ να είναι μικρότερη από έναν αριθμό. Ο αριθμός αυτός ονομάζεται ανοχή (tolerance) και καθορίζει την ακρίβεια και επηρεάζει τον χρόνο του υπολογισμού. Μικρή τιμή της ανοχής συνεπάγεται μεγάλη ακρίβεια και χρονοβόρο υπολογισμό. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ανοχή είχε την τιμή 10^{-6} .

Τα αποτελέσματα για τη μαγνήτιση για $\lambda=2$ και διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης x

Σχήμα 6.5. Η μαγνήτιση ανά πλεγματικό σημείο M (σε μονάδες $g\mu_B$) συναρτήσει της ανηγμένης θερμοκρασίας $t=T/T_c(x=0)$ για $\lambda=2$ και διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης x του Fe.

του Fe μεταξύ 0 και 0.1 παρουσιάζονται στο σχήμα 6.5. Παρατηρούμε μείωση της μαγνήτισης αυξανόμενης της x σε συμφωνία με πειραματικά δεδομένα [57]. Η μείωση αυτή της μαγνήτισης οφείλεται στο ότι η παρουσία Fe στο σύστημα εισάγει αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Υπενθυμίζεται ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων Mn είναι σιδηρομαγνητικές και μεταξύ των Fe-Mn αντισιδηρομαγνητικές. Συνεπώς, σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία τα «υποπλέγματα» Fe και Mn διατάσσουν αντιπαράλληλα τις μαγνητικές τους ροπές και η συνολική μαγνήτιση ελαττώνεται. Σε υψηλότερη θερμοκρασία η εικόνα της

τέλειας τάξης σε κάθε «υπόπλεγμα» αίρεται, αλλά και πάλι η παρουσία Fe μειώνει τη μαγνήτιση. Η μείωση αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό x αντικατάστασης του Mn από Fe, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 6.5.

Από την αριθμητική επίλυση της εξίσωσης (6.9) ευρίσκεται και η κρίσιμη θερμοκρασία

Σχήμα 6.6. Η κρίσιμη θερμοκρασία του συστήματος συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του Mn από Fe. Η συνεχής γραμμή είναι η αναλυτική λύση (σχέση (6.7)) και τα σημεία είναι τα αποτελέσματα της αριθμητικής επίλυσης (της εξίσωσης (6.9)).

του συστήματος, ως η θερμοκρασία στην οποία η μαγνήτισή του μηδενίζεται. Οι τιμές που προκύπτουν με τον τρόπο αυτό συμφωνούν πολύ καλά με τις αντίστοιχες κρίσιμες θερμοκρασίες που υπολογίζονται βάσει της σχέσης (6.7). Οι δύο λύσεις παριστάνονται γραφικά στο σχήμα 6.6, στο οποίο φαίνεται η πολύ καλή συμφωνία τους.

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Κλείνοντας αυτήν την εργασία, κάνουμε μια ανασκόπηση και συζήτηση των αποτελεσμάτων της.

Η συνύπαρξη ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση ασυνήθιστων μαγνητικών φαινομένων σε διάφορα μαγνητικά υλικά. Η μελέτη του ρόλου των αλληλεπιδράσεων αυτών στη μαγνητική συμπεριφορά συστημάτων με πεπερασμένες διαστάσεις αποτέλεσε το αντικείμενο της εργασίας αυτής.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν περοβσκίτες της μορφής RBaCuTO_{5+y} όπου το R συμβολίζει τη σπάνια γαία και T είναι ένα μεταβατικό μέταλλο (Fe ή Co). Τα υλικά αυτά, τα οποία αναφέρονται στη βιβλιογραφία και στα «μαγνητικοί υπεραγωγοί», έχουν χημική και ηλεκτρονική δομή παρόμοια με των υπεραγωγίων υλικών. Έτσι η μελέτη τους είναι σημαντική για την κατανόηση των μηχανισμών της υπεραγωγιμότητας και της σχέσης της με τον μαγνητισμό. Επιπλέον, η μελέτη των συστημάτων αυτών, που είναι ισχυρά ανισοτροπικά, θα δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις διαφορές που παρατηρούνται κατά το πέρασμα από την τριδιάστατη στη διδιάστατη μαγνητική τάξη.

Στο κεφάλαιο 3, για τις ενώσεις του Cu με $\text{R}=\text{Y}$, Pr και $\text{T}=\text{Fe}$, Co και $y=0$ πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής της ύλης από πρώτες αρχές, βασισμένοι στη θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας. Αυτοί υποδεικνύουν πως η κατανομή των κατιόντων Cu και T στις θέσεις τους η οποία ευνοείται από ενεργειακή άποψη είναι η τυχαία. Κάθε τέτοια θέση καταλαμβάνεται από κατιόν Cu με πιθανότητα 0.5 και από κατιόν T με πιθανότητα 0.5. Οι τιμές που προκύπτουν από αυτούς τους υπολογισμούς για τις μαγνητικές ροπές των κατιόντων Cu και T είναι $\mu_{\text{Fe}} \sim 3\mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{Co}} \sim 1\mu_{\text{B}}$ και $\mu_{\text{Cu}} \sim 0.040\mu_{\text{B}}$. Επιπλέον, η μαγνητική τάξη μέσα σε κάθε ζεύγος επιπέδων Cu-T/O της ίδιας χημικής θεμελιώδους κυψελίδας είναι αντισιδηρομαγνητική και μεταξύ των ζευγών αυτών είναι εναλλάξ σιδηρομαγνητική και αντισιδηρομαγνητική.

Για την εξέταση της μαγνητικής συμπεριφοράς της βασικής κατάστασης των εμπλουτισμένων με οξυγόνο ($y>0$) ενώσεων RBaCuTO_{5+y} , πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής της ύλης με το υπόδειγμα Hubbard στο κεφάλαιο 4. Στη συνέχεια για να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με προσομοιώσεις Monte Carlo στο κεφάλαιο 5.

Το υπόδειγμα Hubbard προβλέπει ότι μαγνητική τάξη εμφανίζεται για μικρές τιμές του λόγου t/U με εξαίρεση την περίπτωση $f=0.5$ του ημιπλήρους συστήματος, που είναι μαγνητικό σε όλο το φάσμα τιμών του t/U . Το διάγραμμα φάσεων είναι συμμετρικό γύρω από την τιμή $f=0.5$ (συμμετρία σωματίου-οπής). Απουσία επιπλέον οξυγόνου ($y=0$), κατά τη μετάβαση από τη σιδηρομαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική φάση παρατηρείται απότομη μεταβολή της ενέργειας και της μαγνήτισης του συστήματος, επειδή αυτή συνοδεύεται από αλλαγή της συμμετρίας. Η μετάβαση, αντίθετα, από την αντισιδηρομαγνητική στη μη μαγνητική φάση συνοδεύεται από ποσοτική και όχι ποιοτική αλλαγή και για το λόγο αυτό η αντίστοιχη μεταβολή της ενέργειας και της μαγνήτισης είναι σταδιακή. Η παρουσία των προσμίξεων οξυγόνου είναι καταλυτική στη συμπεριφορά του συστήματος κοντά στις διαχωριστικές γραμμές στο διάγραμμα φάσεων. Κατ' αρχήν εμφανίζονται καταστάσεις με διαφορετική συμμετρία από την πλήρη αντισιδηρομαγνητική και την πλήρη σιδηρομαγνητική, όπως οι F2 και AF2. Εκτός αυτού, οι απότομες μεταβολές της ενέργειας και της μαγνήτισης, όπου αυτές υπάρχουν, αμβλύνονται. Επιπλέον, οι ατέλειες οξυγόνου επηρεάζουν τη χωρική εξάρτηση της μαγνήτισης. Συγκεκριμένα, αυτή παρουσιάζει φθίνουσα ταλαντωτική μεταβολή σε μία στενή περιοχή γύρω από κάθε τέτοια ατέλεια. Η περιοχή αυτή είναι τόσο στενότερη, όσο μικρότερος είναι ο υβριδισμός ανάμεσα στα τροχιακά γειτονικών ιόντων του πλέγματος. Η δημιουργία, όμως, συσσωματωμάτων προσμίξεων οξυγόνου δεν επηρεάζει τη μαγνητική κατάσταση συνολικά, παρά μόνο τη χωρική μεταβολή της μαγνήτισης.

Οι προσομοιώσεις Monte Carlo δείχνουν πως η ύπαρξη δύο μαγνητικών ροπών στο σύστημα είναι καθοριστική για τον προσδιορισμό της μαγνητικής συμπεριφοράς του. Επίσης, ανάλογα με τη συγκέντρωση y του επιπλέον οξυγόνου, αυτό εμφανίζει μαγνητική τάξη άλλοτε σε δύο και άλλοτε σε τρεις διαστάσεις.

Παράλληλα με το παραπάνω σύστημα, μελετήθηκε ο περοβσκίτης της μορφής $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (όπου A είναι Ca ή Pb, και οι παράμετροι y και x παίρνουν τιμές στις περιοχές $0.2 < y < 0.5$ και $x < 0.1$ αντίστοιχα) που χαρακτηρίζεται από κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση (CMR). Από πειραματικές παρατηρήσεις φαίνεται ότι στο σύστημα αυτό η συνύπαρξη ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής ευθύνεται για τη μεταβολή των μαγνητικών τους ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων μεταφοράς συγκριτικά με το σύστημα χωρίς Fe.

Έτσι στο κεφάλαιο 6 μελετήθηκαν στα πλαίσια της θεωρίας μέσου πεδίου, οι μαγνητικές ιδιότητες των περοβσκιτών του είδους $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Η θεωρία

αυτή προβλέπει πως η κρίσιμη θερμοκρασία T_c παρουσιάζει γραμμική μείωση με την αύξηση του ποσοστού x αντικατάστασης του Mn από το μεταβατικό μέταλλο. Αυτή η συμπεριφορά της T_c οφείλεται αποκλειστικά στην παρουσία του Fe και δεν επηρεάζεται από την αντικατάσταση μέρους του La από Ca, δηλαδή από την τιμή της συγκέντρωσης y , αρκεί βέβαια να ικανοποιείται η συνθήκη $0.2 < y < 0.5$, ώστε η αντίστοιχη μητρική ένωση $La_{1-y}Ca_yMnO_3$ να είναι σιδηρομαγνητική.

Οι υπολογισμοί μας συγκρίθηκαν με πειραματικά αποτελέσματα, όπου αυτά είναι διαθέσιμα, και βρέθηκαν σε συμφωνία μ' αυτά. Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι οι ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις που εισάγονται στα συστήματα αυτά με την προσθήκη του επιπλέον οξυγόνου και την αντικατάσταση του Mn με Fe, αντίστοιχα, είναι υπεύθυνες για τη μεταβολή της μαγνητικής τους δομής και ιδιοτήτων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1) L. Néel, Ann. Physique **3** 137 (1948).
- 2) J. Becquerel and J. van den Handel, J. Phys. Radium **10** 10 (1939).
- 3) L. Néel, Nuovo cimento Suppl. **6** No. 3, 942 (1957).
- 4) E. Vogt, Z. angew. Physik. **14** 176 (1962).
- 5) L. Néel, Ann. Physique **4** 249 (1949).
- 6) Y. Y. Li, Phys. Rev. **101** 1450 (1956).
- 7) I. Dzialoshinski, J. Phys. Chem. Solids **4** 241 (1958).
- 8) T. Moriya, Phys. Rev. **120** 91 (1960).
- 9) C. G. Shull and J. S. Smart, Phys. Rev. **76** 1256 (1949).
- 10) Yu. A. Izyumov, Sov. Phys. Usp. **23** 356 (1980).
- 11) T. G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78** 3197 (1997).
- 12) D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. M. Newsam, C. R. Safinya and H. E. King Jr Phys. Rev. Lett. **58** 2802 (1987).
- 13) G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki and T. Murakami Phys. Rev. Lett. **59** 1613 (1987).
- 14) S. M. Hayden, G. Aeppli, R. Osborn, A. D. Taylor, T. G. Perring, S-W. Cheong and Z. Fisk, Phys. Rev. Lett. **67** 3622 (1991).
- 15) T. Chattopadhyay, P. J. Brown, B. C. Sales, L. A. Boatner, H. A. Mook and H. Malletta, Phys. Rev. B **40** 2624 (1989).
- 16) P. Fischer, K. Kakurai, M. Steiner, K. N. Clausen, B. Lebech, F. Hulliger, H. R. Ott, P. Bruesch and P. Unterhahrer, Physica C **152** 145 (1988).
- 17) A. I. Golgman, B. X. Yang, J. Tranquada, J. E. Crowd and C.-S. Jee, Phys. Rev. B **36** 7234 (1987).
- 18) J. W. Lynn and W.-H. Li, J. Appl. Phys. **64** 6065 (1988).
- 19) D. M. Paul, H. A. Mook, A. W. Hewat, B. C. Sales, L. A Boatner, J. R. Thompson and M. Mosteller, Phys. Rev. B **37** 2341 (1988).
- 20) D. A. M. Paul, H. A. Mook, L. A Boatner, B. C. Sales, J. O. Ramey and L. Cussen, Phys. Rev. B **39** 4291 (1989).
- 21) A. B. MacIsaac, J. P. Whitehead, K. De' Bell and K. Sowmya Narayanan, Phys. Rev. B **46** 6387 (1992).
- 22) P. Allenspach, A. Furrer, B. Rupp and H. Blank, Physica C **161** 671 (1989).

- 23) H. Malletta, E. Porschke, T. Chattopadhyay and P. J. Brown, *Physica C* **166** 9 (1990).
- 24) C. N. R. Rao and B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, Wiley, Toronto (1998).
- 25) L. Er-Rakho, C. Michel, Ph. Lacorre and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **73** 531 (1988).
- 26) A. W. Mombrú, K. Prassides, C. Christides, R. Erwin, M. Pissas, C. Mitros and D. Niarchos, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 1247 (1998).
- 27) C. Meyer, F. Hartmann-Bourton, Y. Gros and P. Strobel, *Solid State Commun.* **76** 163 (1990).
- 28) J. T. Vaughey and K. R. Poeppelmeier, *Proceedings of the International Electronic Ceramics Conference, Special Publication 804*, National Institute of Standards and Technology, Washington DC, 419 (1991).
- 29) V. Caignaert, I. Mirebeau, F. Bourée, N. Nguyen, A. Ducouret, J-M. Greneche, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **114** 24 (1995).
- 30) M. J. Ruiz-Aragón, U. Amador, E. Morán and N. H. Andersen, *Physica C* **235-240** 1609 (1994).
- 31) A. W. Mombru, C. Christides, A. Lappas, K. Prassides, M. Pissas, C. Mitros, and D. Niarchos, *Inorg. Chem.* **33** 1255 (1994).
- 32) G. H. Stout and L. H. Jensen, *X-ray structure determination*, Wiley Press, Toronto 1989.
- 33) H. Pardo, W. A. Ortiz, F. M. Araújo-Moreira, L. Suescan, B. Toby, E. Quagliata, C. A. Negreira, K. Prassides, A. W. Mombrú, *Physica C* **313** 105 (1999).
- 34) M. J. Ruiz-Aragón, E. Morán, U. Amador, J. L. Martínez, N. H. Andersen and H. Ehrenberg, *Phys. Rev. B* **58** 6291 (1998).
- 35) C. G. Shull, W. A. Strauser and E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83** 333 (1951).
- 36) B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, London (1972).
- 37) D. Vaknin, S. K. Sinha, C. Stassis, L. L. Miller and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **41** 1926 (1990).
- 38) J. M. D. Coey, M. Viret and S. von Molnár, *Advances in Physics* **48** 167 (1999).
- 39) G. Jonker and J. van Santen, *Physica* **16** 337 (1950).
- 40) J. H. van Santen and G. H. Jonker, *Physica* **16** 599 (1950).
- 41) G. H. Jonker, *Physica* **22** 707 (1956).
- 42) J. Volger, *Physica* **20** 49 (1954).

- 43) R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71** 2331 (1993).
- 44) K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai and Y. Kozono, Appl. Phys. Lett. **63** 1990 (1993).
- 45) S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, Science **264** 413 (1994).
- 46) C. Zener, Phys. Rev. **81** 440 (1951).
- 47) C. Zener, Phys. Rev. **82** 403 (1951).
- 48) E. Pollert, S. Krupicka and E. Kuzwiczova, J. Phys. Chem. Solids **43** 1137 (1982).
- 49) G. Zhao, K. Conder, H. Keller and K. A. Müller, Nature **381** 676 (1996).
- 50) L. A. Pedersen and W. F. Libby, Science **176** 1355 (1972).
- 51) L. Balcells, R. Enrich, J. Mora, A. Calleja, J. Fontcuberta and X. Obradors, Appl. Phys. Lett. **69** 1486 (1996).
- 52) E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, Recl Trav. Chim. Pays-Bas Belg. **55** 531 (1936).
- 53) E. J. W. Verwey, Z. Phys. **91** 65 (1935).
- 54) A. J. Millis, Nature **392** 147 (1998).
- 55) R. Cullen and E. Callan Phys. Rev. **7** 397 (1973).
- 56) A. S. Alexandrov and A. M. Bratkovsky, J. Phys. Condens. Matter **11** 1989 (1999).
- 57) K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu and C. L. Chien, Phys. Rev. B **54** 15299 (1996); J. Appl. Phys. **81** 5505 (1997).
- 58) ESOCS v3.0.0, Biosym MSI, San Diego, CA, (1995).
- 59) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** B864 (1964).
- 60) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** A1133 (1965).
- 61) U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5** 1629 (1972).
- 62) D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10** 3107 (1977).
- 63) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A276** 238 (1963).
- 64) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A277** 237 (1964).
- 65) H. Tasaki, J. Phys. Cond. Matter **10** 4353 (1998).
- 66) E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. **62** 1201 (1989).
- 67) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia (1976).
- 68) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys. **21** 1087 (1953).

- 69) B. Jansen, Random Number Generators, Petersson, Stockholm 1976.
- 70) L. Onsager, Phys. Rev. **65** 117 (1944).
- 71) E. Stoll, K. Binder and T. Schneider, Phys. Rev. B **8** 3266 (1973).
- 72) D. P. Landau, Phys. Rev. B **13** 2997 (1976).
- 73) K. Binder, Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- 74) S. Kirkpatrick, C. D. Gellat, Jr. and M. P. Vecchi, Science **220** 671 (1983).
- 75) M. Pissas, G. Kallias, V. Psycharis, H. Gamari-Seale, D. Niarchos, and A. Simopoulos, Phys. Rev. B **55** 397 (1997).
- 76) Q. Huang, P. Karen, V. L. Karen, A. Kjekshus, J. W. Lynn, A. D. Mighell, I. Natali Sora, N. Rosov, and A. Santoro, J. Solid State Chem. **108** 80 (1994).
- 77) R. D. Shannon, and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. A **32** 785 (1976).
- 78) M. W. Long, Int. J. Mod. Phys. **5** 865 (1991).
- 79) E. H. Lieb and D. C. Mattis, Phys. Rev. **125** 164 (1962).
- 80) P. W. Anderson Phys. Rev. **115** 2 (1959).
- 81) E. H. Lieb and D. C. Mattis, J. Math. Phys. **3** 749 (1962).
- 82) M. W. Long and W. Yeung, J. Phys. F: Met. Phys. **16** 769 (1986).
- 83) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 84) W. Ziegler, H. Endres and W. Hanke, Phys. Rev. B **58** 4362 (1998).
- 85) K. A. Hallberg and C. A. Balseiro, Phys. Rev. B **52** 374 (1995).
- 86) P. Mendels, H. Alloul, J. H. Brewer, G. D. Morris, T. L. Duty, S. Johnston, E. J. Ansaldo, G. Collin, J. F. Marucco, C. Niedermayer, D. R. Noakes, and C. E. Stronach, Phys. Rev. B **49** 10035 (1994).
- 87) R. Kretschmer and K. Binder, Z. Physik B **34** 375 (1979).
- 88) K. P. Belov, Magnetic Transitions, Boston Technical Publishers Inc., Massachusetts (1965).
- 89) S. W. Lovesey, Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Clarendon Press, Oxford 1987.
- 90) Yu. A. Izyumov, Sov. Phys. Usp. **23** 356 (1980).
- 91) R. D. Shanon, Acta Crystallogr. Sec. A **32** 751 (1976).
- 92) J. S. Smart, Effective Field Theories of Magnetism, Saunders Philadelphia (1966).
- 93) N. Moutis and I. Panagiotopoulos (unpublished).