

# Autoreferat

Dr Katarzyna Małgorzata Rećko

Białystok 2016

*Cytując P. W. Andersona w wolnym przekładzie:*

*„Jakoby fizyka była nauką o symetrii jest stwierdzeniem lekko jedynie przesadnym”[1]*

*Moim Ukochanym Córkom*

1. Imię i Nazwisko<sup>1</sup>.

Katarzyna Rećko

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Tytuł magistra chemii uzyskany na Wydział Matematyczno - Przyrodniczym Filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku, 10.07.1993; Temat pracy magisterskiej: „Modele wiązań wodorowych w krystalochemii” pod kierunkiem prof. dr hab. Sławomira Grabowskiego

Tytuł doktora nauk fizycznych w dziedzinie fizyki uzyskany na Wydziale Matematyczno – Fizycznym Uniwersytetu w Białymstoku, 8.10.2003; Temat rozprawy doktorskiej: „Badania własności struktur krystalicznych i magnetycznych stopów A-Fe-Al (A=U, Th, Sc) o strukturze typu ThMn<sub>12</sub>” pod kierunkiem prof. dr hab. Ludwika Dobrzyńskiego

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

1993 – 1995 asystent Instytutu Chemii Filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku  
1995 – 1997 asystent Instytutu Fizyki Doświadczalnej Filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku  
1997 – 2004 asystent Instytutu Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku  
2004 – 2008 adiunkt Instytutu Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku  
2008 – do chwili obecnej adiunkt Wydziału Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku

4. Wskazanie osiągnięcia<sup>2</sup>:

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Struktura magnetyczna i podstawowe oddziaływania w układach MFe<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> (M= Sc, U)

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy),

Temat opracowany został w oparciu o niżej wymienione publikacje, które dla uproszczenia wołane będą w opracowaniu kolejnymi oznaczeniami [H]:

Ozn.	Dane bibliograficzne i wkład indywidualny habilitantki do prac współautorskich	Cyt.	IF	Wkład % habilitantki
H1	<b>K. Rećko</b> , B. C. Hauback, L. Dobrzyński, K. Szymański, D. Satuła, B. Yu. Kotur, W. Suski, Modulated Magnetic Structure of ScFe <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> by X-ray, Neutron Powder Diffraction and Mössbauer Effect, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272-276 (2004) 764-766 Wykonałam i opracowałam proszkowe pomiary dyfrakcyjne	1	1.97	70

<sup>1</sup> Przygotowano według wzoru ([http://www.ck.gov.pl/images/PDF/komunikaty/wzor\\_wniosku.pdf](http://www.ck.gov.pl/images/PDF/komunikaty/wzor_wniosku.pdf))

<sup>2</sup> Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

	z użyciem promieniowania rentgenowskiego. Eksperymenty neutronowe wykonane zostały przez B. C. Haubacka, a opracowane przez mnie. Struktury magnetyczne udokładniałam stosując komercyjny pakiet programowy - FullProf. Asystowałam przy rejestracji danych doświadczalnych i brałam udział w opracowaniu pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej.			
H2	<b>K. Rećko</b> , L. Dobrzyński, A. Goukassov, M. Biernacka, M. Brancewicz, A. Makal, K. Woźniak, J. Waliszewski, E. Talik, B. Yu. Kotur, W. Suski, Magnetic phase transitions in $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ by powder and single crystal neutron diffraction, Phase Transitions (2007) Vol. 80, Nos 6-7, 575-586 Wykonałam i opracowałam pomiary dyfrakcyjne próbek: proszkowej i monokrystalicznej. Pomiary neutronowe prowadziłam we współpracy z A. Gukassovem (LLB). Brałam udział w pomiarach mössbauerowskich i namagnesowania, planowałam scenariusze pomiarowe w funkcji przykładanego pola i temperatury.	6	0.95	70
H3	<b>K. Rećko</b> , L. Dobrzyński, A. Goukassov, M. Biernacka, M. Brancewicz, A. Makal, K. Woźniak, J. Waliszewski, E. Talik, B. Yu. Kotur, W. Suski, Magnetyczne przejścia fazowe w $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ , Metody komplementarne w badaniach Faz Skondensowanych, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej 1 (2008) 131-146 Mój udział dotyczył rejestracji i opracowania wyników pomiarów dyfrakcyjnych i współpracy przy pomiarach namagnesowania i mössbauerowskich. Odpowiadałam za przegląd literatury pod kątem struktur magnetycznych układów z rodziny $\text{ThMn}_{12}$ , co wiązało się z kontynuacją tematu dysertacji doktorskiej.	-	-	70
H4	<b>K. Rećko</b> , L. Dobrzyński, M.-H. Lemée - Cailleau, J. Waliszewski, E. Talik, W. Suski and P. Courtois, On the Crystal and Magnetic Behaviour of $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ Single Crystal, Acta Physica Polonica A 115 (2009) 206-208 Zmierzyłam i opracowałam rentgenowskie dyfraktogramy proszkowe. Pomiary neutronowe przeprowadziłam w ścisłej współpracy z M.-H. Lemée -Cailleau (ILL). Byłam pomysłodawcą posilkowego eksperymentu z użyciem twardego promieniowania X. Eksperyment został wykonany przez P. Courtoisa (ILL). Odpowiadałam za analizę teoriogrupową i rozpracowanie typu podwojenia struktury krystalicznej.	3	0.53	80
H5	<b>K. Rećko</b> , L. Dobrzyński, A. Senyshyn, H. Fuess, K. Szymański, B. Yu. Kotur, W. Suski, Structural and magnetic properties of $\text{Sc}_{1.1}\text{Fe}_{3.9}\text{Al}_8$ , Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 1860 -1867 Asystowałam przy wytopie materiału i wykonałam obróbkę termiczną próbek. Główną część badań neutronowych wykonałam we współpracy z A. Senyshynem (MLZ_FRM II). Opracowałam wszystkie pomiary dyfrakcyjne. Asystowałam przy pomiarach namagnesowania i mössbauerowskich.	2	1.97	80
H6	<b>K. Rećko</b> , L. Dobrzyński, J. Waliszewski, K. Szymański, Magnetic anisotropy in the incommensurate $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ system, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 388 (2015) 82-89 Opanowałam umiejętność posługiwania się pakietami programowymi przeznaczonymi do obliczeń metodami Monte Carlo. Wykonałam symulacje całek wymiany	1	1.97	80

	rozpatrując modele oddziaływań wymiennych różnego pochodzenia. Skonstruowałam model oparty na anizotropowych oddziaływaniach dipolowych w układzie $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ . Obliczenia uzgadniałam z wynikami uzyskanymi metodą dyfrakcji na igle monokryształu i z pomiarów namagnesowania orientowanej bryłki monokryształu.			
H7	<b>K. Rećko</b> , L. Dobrzyński, J. Waliszewski, K. Szymański, Reconstruction of the Exchange Integrals Map of $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ Magnetic Structure, Acta Physica Polonica A 127 (2015) 424-426 W ramach obu pakietów programowych <i>Monte Carlo</i> Skonstruowałam model oparty na oddziaływaniach <i>Działoszyńskiego - Moryia</i> i wspólnie z oddziaływaniami <i>RKKY</i> w układzie $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ . Obliczenia uzgadniałam z wynikami dyfrakcji monokryształu.	-	0.53	80
H8	<b>K. Rećko</b> , Exchange Integrals of Commensurate and Incommensurate Structures of $\text{MFe}_4\text{Al}_8$ ( $M = \text{U}, \text{Sc}$ ), Journal of Optoelectronic and Advanced Materials, Vol. 17, No. 9-10 (2015) 1403-1409 Przy użyciu pakietów obliczeniowych <i>McMag</i> i <i>McPhase</i> skonstruowałam model oddziaływań dla układu $\text{UFe}_4\text{Al}_8$ oparty na oddziaływaniach typu <i>RKKY</i> i dipolowych oddziaływaniach wymiennych i uzgadniałam obliczenia do monokrystalicznych i proszkowych danych dyfrakcyjnych.	-	0.43	100
H9	J. Waliszewski, <b>K. Rećko</b> , Magnetization distribution in noncollinear magnetic systems with mutually perpendicular crystal axes, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 17, No.7-8 (2015) 958-962 Wektorowy rozkład magnesowania przy użyciu Metody Maksymalnej Entropii został wymyślony i policzony przez J. Waliszewskiego. Ja odpowiadałam za opracowanie danych wejściowych wymaganych w MEM w oparciu o własny szczegółowy opis niekolinearnego układu magnetycznego związku $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ .	-	0.43	30

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

(i) *Celem prac badawczych było zbadanie typu mechanizmów wiodących do często niekolinearnego i niewspółmiernego z siecią krystaliczną uporządkowania magnetycznego w stopach metalicznych zawierających pierwiastki z grupy 3d i lekkie aktywnowce – 5f.*

(ii) *W oparciu o wybrane związki dyskutowany jest wpływ symetrii i składu najbliższego otoczenia oraz odległości między atomami oddziałującymi magnetycznie. Badano zależności pomiędzy składem a stopniem uporządkowania.*

(iii) *Zamysłem autorki było też zestawienie uzyskanych wyników doświadczalnych dotyczących badań własnych własności magnetycznych układów  $\text{MFe}_4\text{Al}_8$  ( $M =$  pierwiastki  $f$ -elektronowe,  $\text{Sc}$ ) w celu porównania własności innych przedstawicieli tej rodziny oraz wypracowanie metod analiz układów wykazujących uporządkowanie magnetyczne niekolinearne i/lub niewspółmierne z siecią.*

## SPIS TREŚCI

1	Wprowadzenie do tematu i układ przewodnika .....	6
2	Modulowana struktura magnetyczna $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ w badaniach z wykorzystaniem metod dyfrakcji proszkowej promieniowania rentgenowskiego i neutronów oraz efektu Mössbauera [H1] .....	9
3	Magnetyczne przejścia fazowe układu $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ w neutronowych badaniach metodą dyfrakcji proszkowej i monokrystalicznej [H2].....	11
4	Magnetyczne przejścia fazowe w $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ [H3] .....	16
5	Zachowanie się struktury krystalicznej i magnetycznej $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ w badaniach monokryształu [H4] .....	20
6	Strukturalne i magnetyczne własności układu $\text{Sc}_{1.1}\text{Fe}_{3.9}\text{Al}_8$ [H5] .....	29
7	Anizotropia magnetyczna w niewspółmiernym układzie $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ [H6] .....	31
7.1	Wymiana bezpośrednia .....	32
7.2	Oddziaływanie RKKY .....	33
7.3	Wymiana anizotropowa .....	34
7.4	Pole krystaliczne i anizotropia w ujęciu metod Monte Carlo .....	34
8	Rekonstrukcja mapy całek wymiany w magnetycznej strukturze $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ [H7] .....	43
9	Całki wymiany we współmiernych i niewspółmiernych strukturach $\text{MFe}_4\text{Al}_8$ ( $\text{M} = \text{U}, \text{Sc}$ ) [H8].....	44
10	Rozkład namagnesowania w niekolinearnych układach magnetycznych ze wzajemnie prostopadłymi osiami krystalograficznymi [H9] .....	48
11	Podsumowanie .....	50

## 1 WPROWADZENIE DO TEMATU I UKŁAD PRZEWODNIKA

Pewne zjawiska fizyczne w układach metali przejściowych i pierwiastków  $f$ -elektronowych, chociaż dawno odkryte, nie są w pełni wyjaśnione. W centrum zainteresowań grup zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych znajdują się mechanizmy podstawowych oddziaływań pomiędzy atomami ośrodka, prowadzące do tworzenia się określonej stabilnej struktury krystalicznej, warunków tworzenia się momentów magnetycznych i ich oddziaływań w metalach. W oparciu o wybrane związki dyskutowany jest wpływ symetrii i najbliższego otoczenia oraz odległości między partnerami oddziaływań magnetycznych z punktu widzenia uporządkowania dalekozasięgowego z uwzględnieniem współzależności pomiędzy składem a stopniem uporządkowania.

Celem prac badawczych było rozwikłanie typu mechanizmów wiodących do często niekolinearnego i niewspółmiernego z siecią krystaliczną uporządkowania magnetycznego w stopach opartych na metalach o typowych zlokalizowanych momentach magnetycznych, tzn. pierwiastkach z bloku  $3d$ , sprzężonych za pośrednictwem pasmowych elektronów jak np. w lekkich aktywnowcach –  $5f$ .

Jako pierwszą pracę, na której opieram cykl badań stanowiący bazę dla tez i wniosków zawartych w pracy habilitacyjnej przytaczam tę, która teoretycznie powinna domykać temat mojej rozprawy doktorskiej [H1]. Praca ta otworzyła nowy rozdział w poszukiwaniach mechanizmów odpowiedzialnych za dalekozasięgowe uporządkowanie magnetyczne układów międzymetalicznych opartych na metalach  $p$ - i  $d$ -elektronowych, w których przecież nie ma mowy o dominacji efektów typu anizotropii magnetokrystalicznej. Dyskutowane są aspekty symetrii periodycznych struktur krystalicznych oraz współmiernych i niewspółmiernych struktur magnetycznych. Prezentowany jest krótki przegląd ważnych mechanizmów oddziaływań wymiennych, w szczególności omawiane są własności atomów Fe, które mają w najbliższym sąsiedztwie atomy  $p$ -elektronowe,  $d$ -elektronowe lub  $f$ -elektronowe. Dyskutowany jest również wpływ składu na pojawianie się anizotropii w tych układach. Wspomniana wyżej praca stanowi jedynie przedsmak kłopotów interpretacyjnych, jakich przysporzyły kolejne wyniki eksperymentalne. Badania dobrze uporządkowanego monokryształu wykazały nie jedną, obserwowaną wcześniej temperaturę przejścia fazowego i nie jeden wektor modulacji magnetycznej [H1], lecz dwie temperatury i dwa wektory modulacji [H2]. Ze względu na czysto klasyczne podejście od struktur współmiernych skośnych do skośnych niewspółmiernych w takich samych strukturach krystalicznych przeglądowe badania oraz wyniki zostały opublikowane w formie polskojęzycznej monografii [H3]. Analiza układów o strukturze  $\text{ThMn}_{12}$  ze skandem dowiodła istnienia dwóch różnych modulacji magnetycznych, a w rezultacie istnienia ośmiu refleksów satelitarnych wokół refleksów jądrowych typu  $(2n + 1, 2n + 1, 2n)$  i tylko czterech satelitów wokół  $(2n, 2n, 2n)$ . Otwartym pozostawało pytanie, w jakich warunkach otoczenia – pierwszej, czy też i drugiej strefy koordynacyjnej – żelazo wykazuje tendencję do łamania kolinearnego magnetycznego uporządkowania. Co więcej, ograniczenie zasięgu oddziaływań magnetycznych do dwóch takich stref, wyróżnionych według kryteriów opisanych szczegółowo w pracy [H3], wskazuje na istotną rolę oddziaływań nadwymiernych. Warto podkreślić, że pierwsza strefa koordynacyjna żelaza należy do sąsiadów żelazowych oddalonych o około  $2.5 \text{ \AA}$  i nieco dalej położonych „niemagnetycznych” atomów alumiiniowych. Drugą strefę okupują wyłącznie sąsiedzi skandowi w odległości  $3.3 \text{ \AA}$ , a kolejni magnetyczni sąsiedzi (trzecia strefa) znajdują się w odległości ponad  $4.3 \text{ \AA}$  (tabela 1 pracy H3). Podczas badań magnetycznych refleksów satelitarnych stosując kamerę Lauego – instrumentu Vivaldi (ILL, Grenoble) z wiązką neutronową o widmie ciągłym – pojawiły się kolejne niejednoznaczności w rozwiązaniu samej symetrii krystalicznej [H4]. Wysokotemperaturowe laueogramy ujawniły obecność wielu nowych plamek spełniających regułę  $h + k + l = 2n$ , ale w 4-ro krotnie ( $2a \times a \times 2c$ ) lub 8-mio krotnie  $2(a \times a \times c)$  większej komórce elementarnej. Podejrzewając silną zależność pomiędzy dalekozasięgowym uporządkowaniem magnetycznym a obsadzeniem podsieci krystalicznych ( $2a$ ) i ( $8f$ ), zwrócono się w kierunku koncentracji wokół oczekiwanego składu idealnego 1: 4: 8, balansując jedynie proporcją składników, które mogły uczestniczyć w

tworzeniu się odpowiedniego uporządkowania magnetycznego badanych układów. W serii  $\text{Sc}_{1+x}\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_8$  obiecującym układem ze śladową zawartością  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  okazała się jedynie próbka  $x=0.1$  [H5]. Warto dodać, że we wzmiarkowanych wyżej układach, silnym czynnikiem stabilizującym strukturę krystaliczną było aluminium, jako stosunkowo duży atom. Wszystkie wyżej wymienione prace dotyczą wyników eksperymentów z użyciem niespolaryzowanych wiązek neutronowych w scenariuszu rozproszeń elastycznych – koherentnych.

O sile i hierarchii oddziaływań magnetycznych świadczą odpowiednie stałe [H6], które mogą być wyznaczone w teorii pola molekularnego Weiss'a albo pola krystalicznego lub w tensorowym rozwinięciu anizotropowym uzyskane w wyniku przeszukania przestrzeni całek wymiany metodami Monte Carlo [H6]. Ostatnie prace z tego nurtu [H7, H8, H9] są próbą użycia prostych w założeniach modeli, mianowicie modelu pola krystalicznego układu  $\text{UFe}_4\text{Al}_8$  ze współmiernym uporządkowaniem magnetycznym [H8] oraz rozkładu namagnesowania w  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$  z niewspółmiernym uporządkowaniem magnetycznym [H9]. Ta ostatnia praca dotyczy namagnesowania w układzie niewspółmiernym i niekolinearnym w zerowym polu magnetycznym. W przypadku układów niewspółliniowych użycie odpowiednio silnego pola magnetycznego, np. pole 5 T wobec  $\sim 15$  T przypadających na  $\sim 1 \mu_B$  momentu magnetycznego atomu Fe nie zmieni co prawda wartości momentów magnetycznych, ale może przeorientować kierunek spinów.

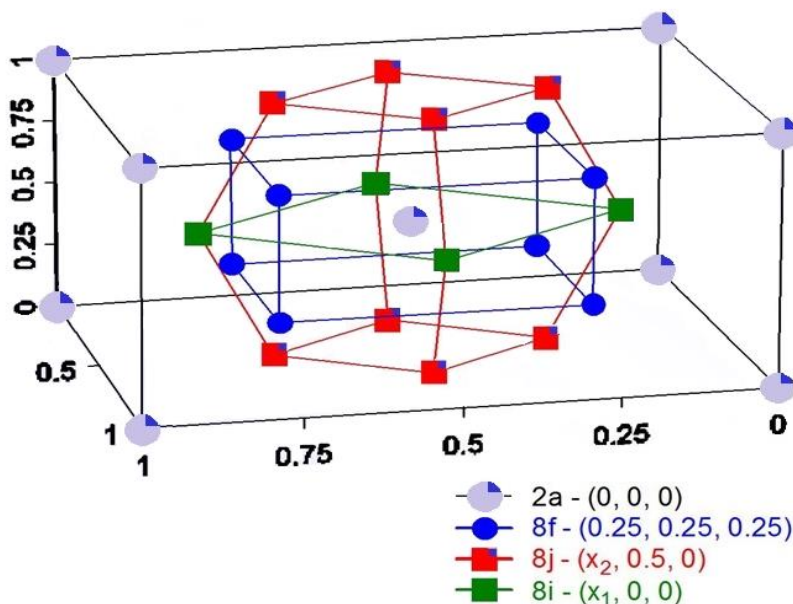
Z uwagi na wykorzystanie kilku podstawowych technik badawczych: XRD (dyfrakcja rentgenowska), ND (dyfrakcja neutronowa), Laue (rejestracja laueogramów metodą promieni przechodzących), MS (spektroskopia mössbauerowska), MCPMS (Monochromatic Circularly Polarized Mössbauer Source), pomiary namagnesowania w scenariuszu FC (schładzania w polu) i ZFC (schładzania bez pola) oraz SEM (elektronowa mikroskopia skaningowa) stosowanych w badaniach fizyki ciała stałego w odniesieniu do bardzo specyficznej grupy struktur niewspółmiernych zamysłem autorki było też zestawienie porównawcze uzyskanych wyników doświadczalnych dotyczących badań własnych własności magnetycznych układów  $\text{MFe}_4\text{Al}_8$  ( $M =$  pierwiastki  $f$ -elektronowe, Sc) w kontekście udokumentowanych własności innych przedstawicieli tej rodziny oraz wypracowanie metod analizy układów niewspółliniowych i/lub niewspółmiernych magnetycznie. Pierwiastki  $f$ -elektronowe dzieli się je na dwie rodziny, mianowicie *lantanowce* i *aktynowce*. Lantanowce charakteryzują się niezapełnioną powłoką elektronową  $4f$  i zachowują się zwykle jak atomy czy jony swobodne z dobrze zlokalizowanym momentem magnetycznym. Natomiast *aktynowce* z niezapełnioną powłoką  $5f$  pozostają słabo rozpoznane, w tym szczególnie ich udział w tworzeniu struktur magnetycznych. Lekkie aktynowce w tym tor i uran mają słabiej zlokalizowane elektrony  $5f$ , których energie są bliskie energiom elektronów  $6d$  i  $7s$ . Bliskość pasm energetycznych sprzyja oddziaływaniom pomiędzy elektronami ( $5f$ ) – ( $6d$ ,  $7s$ ). Złożona struktura elektronowa powoduje trudności obliczeniowe, natomiast oddziaływania orbitalno–spinowe powodują powstawanie skomplikowanych struktur magnetycznych [ $2^{\text{ii}}$ ,  $3^{\text{iii}}$ ,  $4^{\text{iv}}$ ,  $5^{\text{v}}$ ]. Z drugiej strony mamy do czynienia z podobnie skomplikowanym uporządkowaniem magnetycznym, które może być efektem wyłącznie oddziaływań intra– i inter–atomowych spinowo–spinowych obserwowanych pomiędzy atomami Fe i Sc w izostrukturalnych związkach



międzymetalicznych. Własności magnetyczne aktynowców zależą od odległości między atomami. Próba określenia wpływu odległości aktynowiec – aktynowiec na charakter elektronów  $5f$  została podjęta przez Hilla [6<sup>vi</sup>]. Według diagramu temperatur przejść fazowych w funkcji odległości Ac – Ac istnieje odległość krytyczna  $U - U$  ok.  $3.5 \text{ \AA}$ , poniżej której pojawia się w niskich temperaturach paramagnetyzm Pauliego względnie, nadprzewodnictwo, natomiast powyżej tej wartości pojawia się uporządkowanie magnetyczne.

2 MODULOWANA STRUKTURA MAGNETYCZNA  $ScFe_4Al_8$  W BADANIACH Z WYKORZYSTANIEM METOD DYFRAKЦИИ PROSZKOWEJ PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO I NEUTRONÓW ORAZ EFEKTU MÖSSBAUERA [H1]

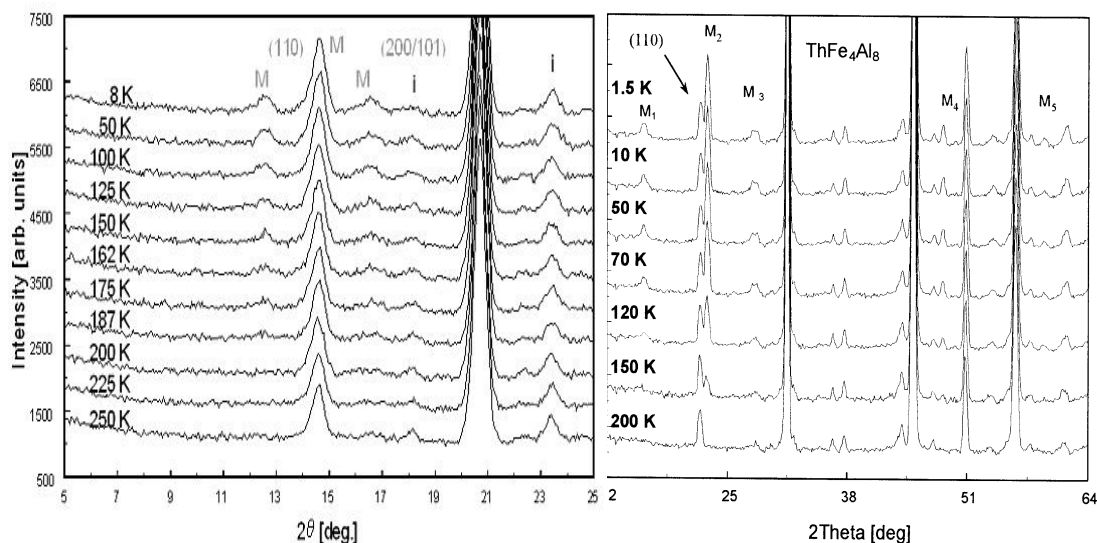
W tej pracy prezentowane są wyniki badań dyfrakcyjnych i mössbauerowskich odnoszące się do układu  $ScFe_4Al_8$ . Dyfraktogramy rentgenowskie i neutronowe rejestrowane w temperaturze pokojowej wykazały, że analizowany układ krystalizuje w strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej (rysunek 1) z typowym w tych związkach rozporządzeniem  $f$ - $j$  na poziomie 4% oraz nieobserwowanym w innych związkach z tej rodziny około 6% rozporządzeniem typu  $a$ - $f$ . Ponadto, zaobserwowano śladowe ilości nieznanej fazy obcej pochodzenia Fe-Sc o symetrii rombowej w postaci kilku refleksów dla



Rysunek 1. Struktura krystaliczna  $I 4/mmm$  (nr 139) układów  $MFe_4Al_8$ .

$2\theta$  powyżej  $17^\circ$  (rysunek 2 po lewej). W niskotemperaturowych neutronogramach począwszy od 8 K do 187 K wokół refleksu (110) rejestrowano systematycznie refleksy satelitarne. Podobne diagramy neutronowe rejestrowano w przypadku związków lantanowców  $REFe_4Al_8$

(RE = La, Ce, Tb, Er, Lu) oraz metalu przejściowego  $\text{YFe}_4\text{Al}_8$  [ $2^{\text{ii}}$  -  $4^{\text{iv}}$ ]. Natomiast w rodzinie związków aktynowców tylko w przypadku  $\text{ThFe}_4\text{Al}_8$  obserwowano magnetyczne refleksy satelitarne (rysunek 2 po prawej) [7<sup>vii</sup>], warto tu dodać, że izostrukuralny związek uranu  $\text{UFe}_4\text{Al}_8$  [8<sup>viii</sup>, 9<sup>ix</sup>] charakteryzuje się współmierną strukturą magnetyczną. Struktury magnetyczne związków lantanowców o wektorze rozpraszania  $q \neq q_0 = (0, 0, 0)$ , czyli tzw. modulowane obserwowano zarówno w przypadku związków lantanowców cięższych jak Tb czy Er – wyraźnie magnetycznych jak i lekkich – La, Ce o zanedbywalnie słabym, własnym momencie magnetycznym.



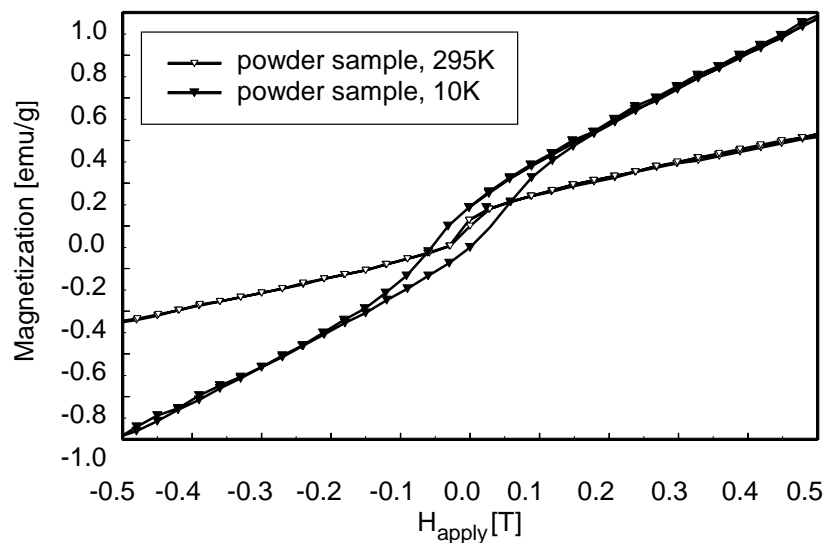
Rysunek 2. Neutronowe dyfraktogramy proszkowe układu  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$  (po lewej) i  $\text{ThFe}_4\text{Al}_8$  (po prawej) rejestrowane w funkcji temperatury. Maksima dyfrakcyjne oznaczone wskaźnikami  $(hkl)$  są pochodzenia jądrowego, oznaczone jako ‘ $M$ ’ – pochodzenia czysto magnetycznego, jako ‘ $i$ ’- oznaczone zostały refleksy pochodzące od fazy obcej.

W przeciwieństwie do podwójnie modulowanego układu  $\text{ThFe}_4\text{Al}_8$ , o wektorach rozpraszania magnetycznego:  $q_{xy} = (0.279(2), 0.279(2), 0)$  i  $q_z = (0, 0, 0.204(2))$  struktura magnetyczna związku o składzie  $\text{Sc}_{0.946}\text{Fe}_{3.934}\text{Al}_8$  charakteryzowała się modulacją  $q_{xy} = (0.136(2), 0.136(2), 0)$  niezależną od temperatury aż do 175 K. Nośnikami momentu magnetycznego o wartości  $1.08(12) \mu_B$  były atomy żelaza, podczas gdy skand i aluminium traktowano jako nieuczestniczące w tworzeniu struktury magnetycznej. Spiny żelaza tworzyły płaskie spirale w płaszczyźnie bazowej  $ab$  obracając się o  $49(1)^\circ$  od komórki do komórki. Kąt rotacji bliski wartości  $\frac{\pi}{4}$ , doskonale tłumaczył brak jakiegokolwiek asymetryczności sekstetów zeemanowskich obserwowanych w temperaturze 12 K, co wskazywało na silne sprzężenia antyferromagnetyczne bez składowej ferromagnetycznej. Składowa taka zwykle manifestuje się asymetrycznością amplitud linii 1 i 6 oraz 3 i 4 w sekstetach zeemanowskich widm mössbauerowskich, rejestrowanych w polu 1 T przy wykorzystaniu spolaryzowanego kołowo źródła mössbauerowskiego. Moment magnetyczny przypadający na atom żelaza  $1.24(8) \mu_B$  oszacowany został przy wykorzystaniu stałej sprzężenia typowej dla żelaza krystalizującego

w strukturze  $bcc$   $Fe_\alpha$ , gdzie wartości pola nadsubtelnego  $\sim 33T$  odpowiada moment równy  $2.2 \mu_B/\text{atom Fe}$ . Jednakże wobec stosunkowo słabych natężeń i ubogiego zbioru refleksów satelitarnych autorka miała świadomość niepełnej analizy reguł wygaszeń. W tym celu podjęte zostały badania na monokryształach układu skandowego.

### 3 MAGNETYCZNE PRZEJŚCIA FAZOWE UKŁADU $ScFe_4Al_8$ W NEUTRONOWYCH BADANIACH METODĄ DYFRAKCJI PROSZKOWEJ I MONOKRYSTALICZNEJ [H2]

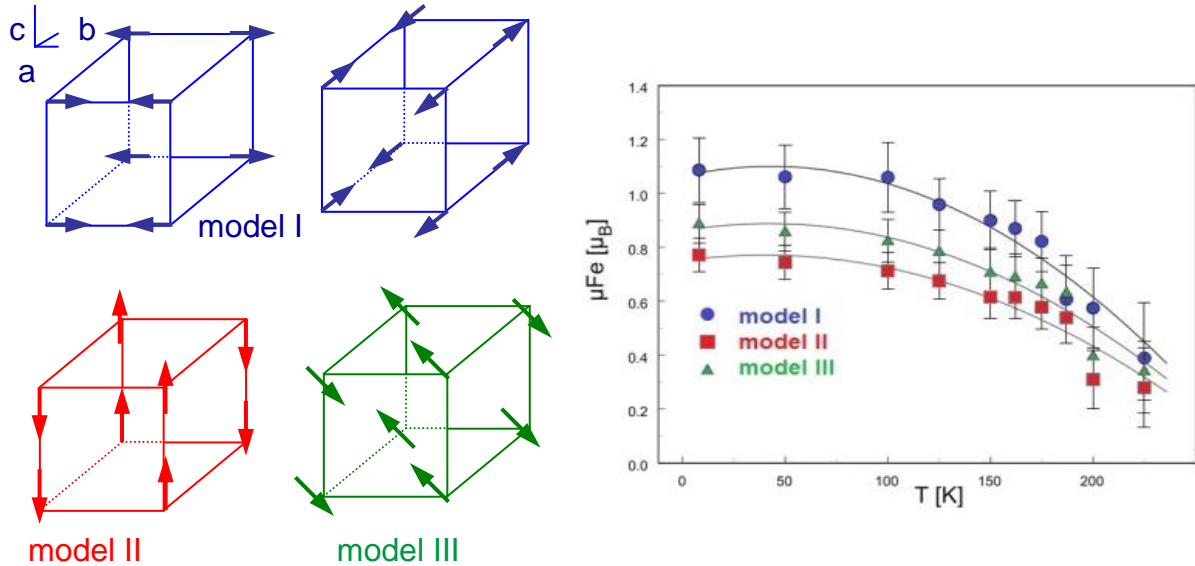
Neutronowe, podobnie jak mössbauerowskie, wyniki badań dotyczyły układu proszkowego o składzie rzeczywistym  $Sc_{0.946}Fe_{3.934}Al_8$ , w którym obserwowano jeden rodzaj modulacji magnetycznej oraz kąt rotacji bliski wartości  $\frac{\pi}{4}$ . Wyniki te nie tłumaczyły charakterystyk namagnesowania ujawniających słaby charakter ferromagnetyczny układu. Obserwowane przy użyciu magnetometru typu VSM małe pola koercji, wskazywały jednoznacznie na ferromagnetyczny charakter próbki (rysunek 3). Pomiary neutronowe pozwoliły wyznaczyć



Rysunek 3. Pomiary namagnesowania układu proszkowego w zakresie pól (-0.5, 0.5) T oraz temperaturach 10 K i 295 K.

jedną temperaturę przejścia fazowego  $\sim 220$  K, ale skutkiem słabych sygnałów magnetycznych nie udało się rozstrzygnąć, który z modeli magnetycznych (rysunek 4) jest tym najbardziej prawdopodobnym. Prawdopodobne modele magnetyczne uwzględniały jedynie rozkłady momentów magnetycznych żelaza wzdłuż kierunków wysokiej symetrii, tzn.  $[100] = [010]$ ,  $[001]$  oraz  $[101]$ , przy czym konsekwentnie wskazywały na niskotemperaturową wartość momentu magnetycznego żelaza około  $1\mu_B/\text{atom}$ . Warto zauważyć, że żaden z tych modeli nie tłumaczyłby słabego ferromagnetyzmu. Dlatego dołożono starań by pozyskać uporządkowany monokryształ o składzie rzeczywistym zgodnym ze składem nominalnym, co potwierdziły wysokorozdzielcze badania

rentgenowskie i neutronowe. Co więcej, dzięki magnetycznym pomiarom neutronowym okazało się, że w układzie zawierającym skand realizowane są dwa jakościowo różne długofalowe mody magnetyczne postaci  $q_{\perp c} = (\pm q_x, q_x, 0)$ . Przy czym atom żelaza nadal jest nośnikiem momentu magnetycznego około  $1 \mu_B$ . Anizotropia magnetokryształiczna, przy zanedbywalnym udziale magnetycznym skandu musiałaby być wspomagana złamaną symetrią otoczenia atomu żelaza.

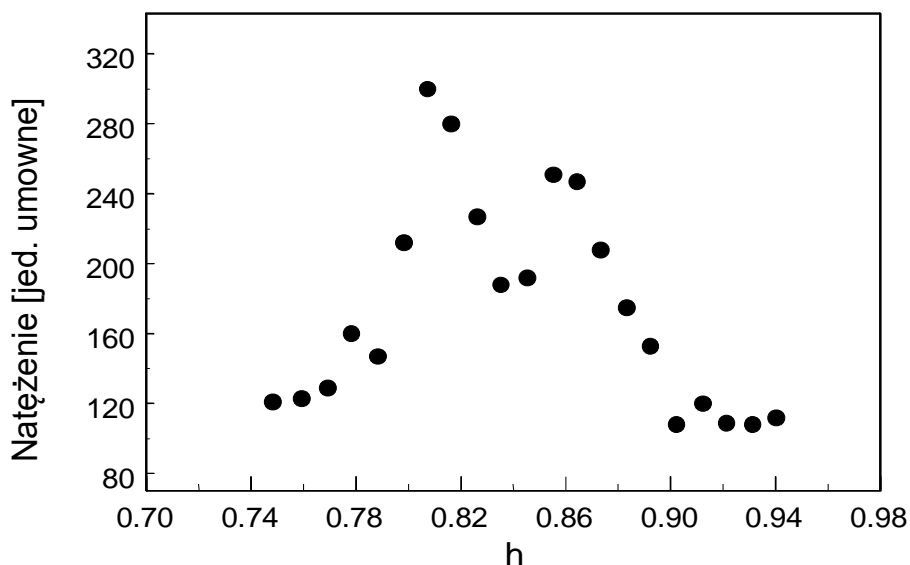


Rysunek 4. Rozpatrywane w świetle badań na próbkach proszkowych modele uporządkowania magnetycznego (lewa strona grafiki) z odpowiadającą im charakterystyką temperaturową wypadkowego momentu magnetycznego atomu żelaza (prawa strona grafiki). Model I:  $G(+--+)$  gdzie  $G_{xx}$  and  $G_{yy}$  są równoważne poprzez symetrię. Model II:  $I(+--+)$ .

Kryształ  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$  ujawnił obecność modulacji magnetycznej  $\vec{q}_1 = (\pm 0.13, \pm 0.13, 0)$ , ale znacznie więcej zarejestrowanych zostało refleksów magnetycznych stowarzyszonych z modulacją  $\vec{q}_2 = (\pm 0.18, \pm 0.18, 0)$ . W świetle powyższych wyników najprostszą spodziewaną strukturą magnetyczną może być podwójna spirala cykloidalna. Z obserwacji neutronowych wynika, że obie modulacje magnetyczne w obszarze niskich temperatur są porównywalnie silne (rysunek 5).

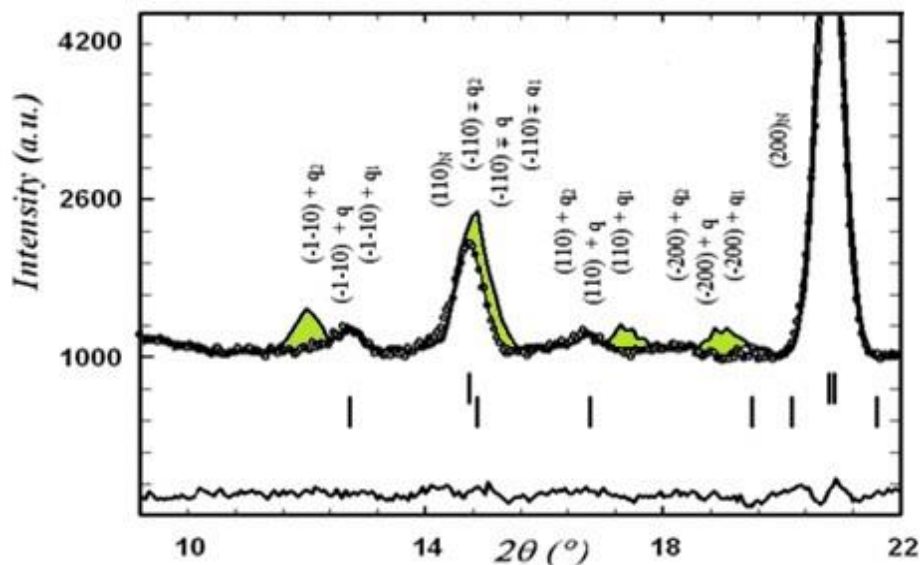
Przyjazna postać czynników strukturalnych umożliwiła stosunkowo prostą analizę reguł wygaszeń. Analiza ta doprowadziła do wniosków, że w przypadku układu typu prostego modulowanego ferromagnetyka, dozwolone są refleksy  $(hkl)$  z  $h, k = 2n + 1$  i  $l = 2n$ , np. (110), (112), natomiast wzbronione są (200), (220) itp. Dokładnie taka jest natura refleksów satelitarnych stowarzyszonych z modulacją  $\vec{q}_1 = (\pm 0.13, \pm 0.13, 0)$ . Za innego typu uporządkowaniem magnetycznym przemawiają obserwacje związane z modulacją  $\vec{q}_2 = (\pm 0.18, \pm 0.18, 0)$ . Dla tej ostatniej zebrano bardzo silne refleksy magnetyczne wokół jądrowych  $(hkl)$  z  $h, k, l = 2n$  zatem ta modulacja nie jest realizowana przez układ ferromagnetyczny, najprostszym wariantem jest modulowany układ skośny na podobieństwo  $\text{UFe}_4\text{Al}_8$ . Reasumując, wokół refleksu jądrowego (110) zarejestrowano osiem refleksów

satelitarnych. Równie konsekwentne obserwacje poczyniono wokół refleksów (112) oraz (310). Natomiast wokół  $(hkl)$  z  $h, k, l = 2n$  systematycznie obserwowano tylko cztery refleksy magnetyczne stowarzyszone z modulacją  $\vec{q}_2 = (\pm 0.18, \pm 0.18, 0)$  (tabela 2 pracy H2).



Rysunek 5. Obraz dyfrakcyjny zarejestrowany w temperaturze  $T=8$  K wzdłuż kierunku  $[110]$  w pobliżu punktu  $(110)$  sieci odwrotnej. Dwa niezależne maksima dyfrakcyjne obserwowane są przy  $h = 0.82$  oraz  $0.87$ .

Magnetyzm układu jest wyraźnie złożony. Z uwagi na bogatszą informację magnetyczną pozyskaną z badań na próbkach monokrystalicznych podjęta została rewizja zgromadzonych wcześniej neutronowych danych proszkowych (rysunek 6). Oczekiwany rozkład spinów oraz inna długość drugiego wektora rozpraszania magnetycznego, pozwoliły przeanalizować drogą symulacji przy zachowanym eksperymentalnym czynnikiem skali możliwość przekrycia refleksów braggowskich drugiej modulacji magnetycznej w pomiarach proszkowych. Konkludując, w badaniach proszkowych nie widać wkładu od oczekiwanej modulacji  $\vec{q}_2$ . Szczególnie łatwe do zaobserwowania byłoby pierwsze spodziewane natężenie pochodzące od czysto magnetycznego refleksu  $(\bar{1}\bar{1}0) + q_2$ , a tego refleksu nie widać na neutronogramie. Ze względu na pokaźną liczbę satelitów magnetycznych obu typów tj.  $(2n + 1, 2n + 1, 2n)$  oraz  $(2n, 2n, 2n)$  związanych z modulacją  $\vec{q}_2$  przeanalizowano również rozkład domenowy w układzie  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$  (tabela 1). Zebrane dane neutronograficzne grupują się wyraźnie w dwa zestawy w zależności od kierunku obserwacji tzn.  $\pm[110]$  oraz  $\pm[\bar{1}\bar{1}0]$  i wskazują na rozkład domen. Natężenia refleksów satelitarnych skłoniły do rozpatrzenia takiego rozkładu domenowego, co w efekcie pozwoliło wyróżnić domeny obrócone o  $\pi/2$  względem siebie. Wszystkie obserwowane refleksy magnetyczne związane z modulacją  $\vec{q}_2$  pozwoliły na precyzyjny opis uporządkowania magnetycznego bardzo podobny do obserwowanego w  $\text{UFe}_4\text{Al}_8$ .



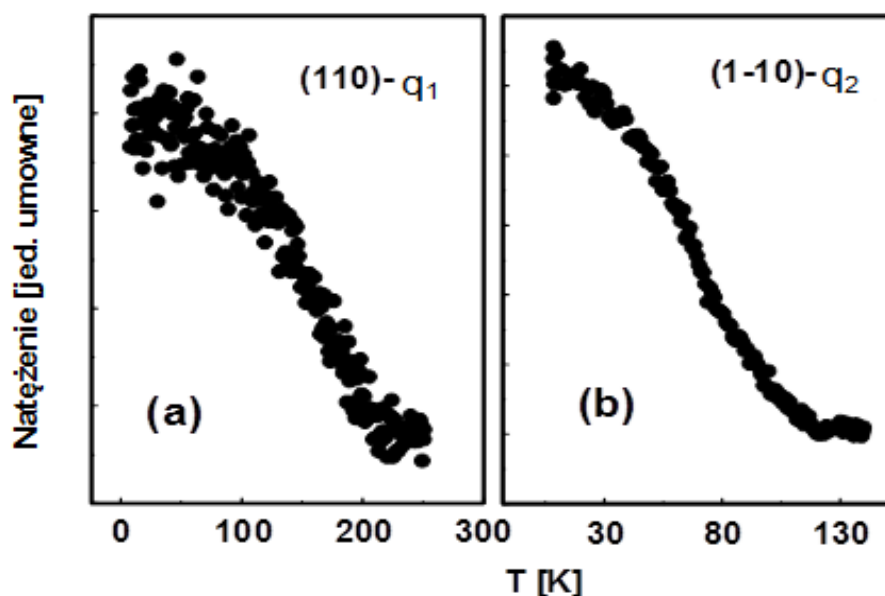
Rysunek 6. Neutronogram zmierzony w 8K, policzony i diagram różnicowy próbki proszkowej  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$  z nałożoną symulacją uwzględniającą obie modulacje magnetyczne i  $q_1$  stabilną aż do 175 K i  $q_2$  (refleksy zielone) obserwowaną jedynie w pomiarach monokrystalicznych do około 120 K.

Otrzymany moment magnetyczny atomu żelaza jest zgodny z uzyskanym w pomiarach neutronowych na proszku ( $\sim 1 \mu_B$ ). W ramach otrzymanego rozwiązania, natężenia refleksów satelitarnych potwierdziły rozkład domen wzajemnie prostopadłych. Temperatura przejścia fazowego związana z modulacją  $\vec{q}_1$  doskonale zgadza się z obserwowaną wcześniej w pomiarach proszkowych  $\sim 220$  K.

Tabela 1. Schemat struktury magnetycznej związanej z wektorem  $\vec{q}_2 = (\pm 0.18, \pm 0.18, 0)$  przedstawionej na rysunku po prawej przybliża warunki geometrii domeny opisanej parametrami kolumny 3 wyznaczonymi w oparciu o pomiary na monokryształach.

Parametry	$\bar{F}_{(hkl)+(q_2, q_2, 0)}^2$	$\bar{F}_{(hkl)+(q_2, -q_2, 0)}^2$
	$\bar{F}_{(hkl)-(q_2, q_2, 0)}^2$	$\bar{F}_{(hkl)+(-q_2, q_2, 0)}^2$
$\mu_{Fe}$	1.23(6) $\mu_B$	1.19(8) $\mu_B$
$\Phi_1$	318(9) $^\circ$	46(9) $^\circ$
$\Phi_2$	248(6) $^\circ$	353(9) $^\circ$

Neutronowe charakterystyki temperaturowe obu modulacji magnetycznych prezentowane dodatkowo w polskiej monografii są różne. Rysunek 7 ilustruje temperatury przejść fazowych rejestrowane dla układu monokrystalicznego w obszarze temperatur 5 - 250 K. Wyniki te wskazują na możliwość tworzenia się dwu podukładów momentów magnetycznych o różnych strukturach magnetycznych: jednej, antyferromagnetycznej i drugiej, charakteryzowanej jako słaby ferromagnetyzm. Ponadto parametry porządku magnetycznego tych struktur wyraźnie wykazują różne zachowanie w funkcji temperatury: modulacje pojawiają się kolejno –  $\vec{q}_1$  – poniżej 220 K (tę rejestrowano w obu próbkach tak proszkowej jak i monokrystalicznej) oraz –  $\vec{q}_2$  – poniżej 130 K (obserwowaną tylko w materiale monokrystalicznym).

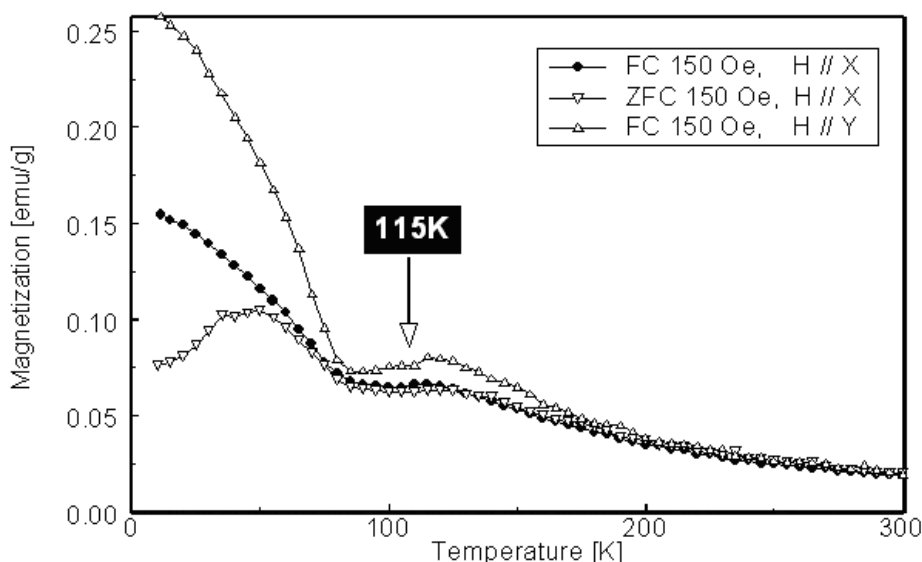


Rysunek 7. Charakterystyki temperaturowe natężeń integralnych satelitów o dwóch różnych wektorach falowych, odpowiadających odpowiednio wektorom modulacji typu  $\left(\frac{2}{15}, \frac{2}{15}, 0\right)$  - (a) i  $\left(\frac{9}{50}, \frac{9}{50}, 0\right)$  - (b).

Nieobserwowana wcześniej struktura magnetyczna z wektorem  $\vec{q}_2$  o większym okresie, 50 komórek elementarnych, rozporządkowuje się znacznie szybciej bo już powyżej 120 K (rysunek 7b). Własności te wskazują na idealne uporządkowanie dalekozasięgowe, które w układzie proszkowym mogło być zaburzone niedoborem skandu oraz dwojakim rodzajem rozporządkowania typu *a-f* oraz *f-j*.

Analizując chociażby efekt rozmiarowy układu warto pamiętać, że w układach proszkowych zgodnie z kinematyczną teorią dyfrakcji natężenie refleksu jest wprost proporcjonalne do kwadratu liczby komórek elementarnych zawartych w określonej objętości. Aby dobrze widzieć wektor modulacji tzn. spójne rozpraszanie wymagane są pewne warunki periodyczności. Modulacja  $\vec{q}_2$  realizuje się w superkomórkach elementarnych o objętości  $(50 \times 50 \times 1)(8.6 \times 8.6 \times 5) \text{ \AA}^3 = 2500 \cdot 370 \text{ \AA}^3$  natomiast  $\vec{q}_1$  wymaga znacznie mniejszych superkomórek o objętości  $(15 \times 15 \times 1)(8.6 \times 8.6 \times 5) \text{ \AA}^3 = 225 \cdot 370 \text{ \AA}^3$ , zatem w tej samej objętości materiału koherentne rozpraszanie w tym przypadku zachodzi około 10 razy

efektywniej, co mogłoby tłumaczyć brak obserwacji wektora  $\vec{q}_2$  w pomiarach proszkowych. Porównując chociażby rozmiary typowego ziarna, np.  $10 \mu\text{m}$  z długością, na której zatrząskuje się struktura magnetyczna opisana modulacją  $\vec{q}_2$  łatwo policzyć, że  $n = \frac{10^{-5}\text{m}}{50 \times 8.6 \times 10^{-10}\text{m}} = \frac{10000}{430} \approx 23$  takich superkomórek magnetycznych mieści się w ziarnie na długość, zatem na powierzchnię jest ich blisko  $n^2 \approx 530$ . Natomiast w przypadku struktury magnetycznej opisanej modulacją  $\vec{q}_1$  będzie ich o rząd wielkości więcej, tj. ponad  $n^2 \approx 6000$ .



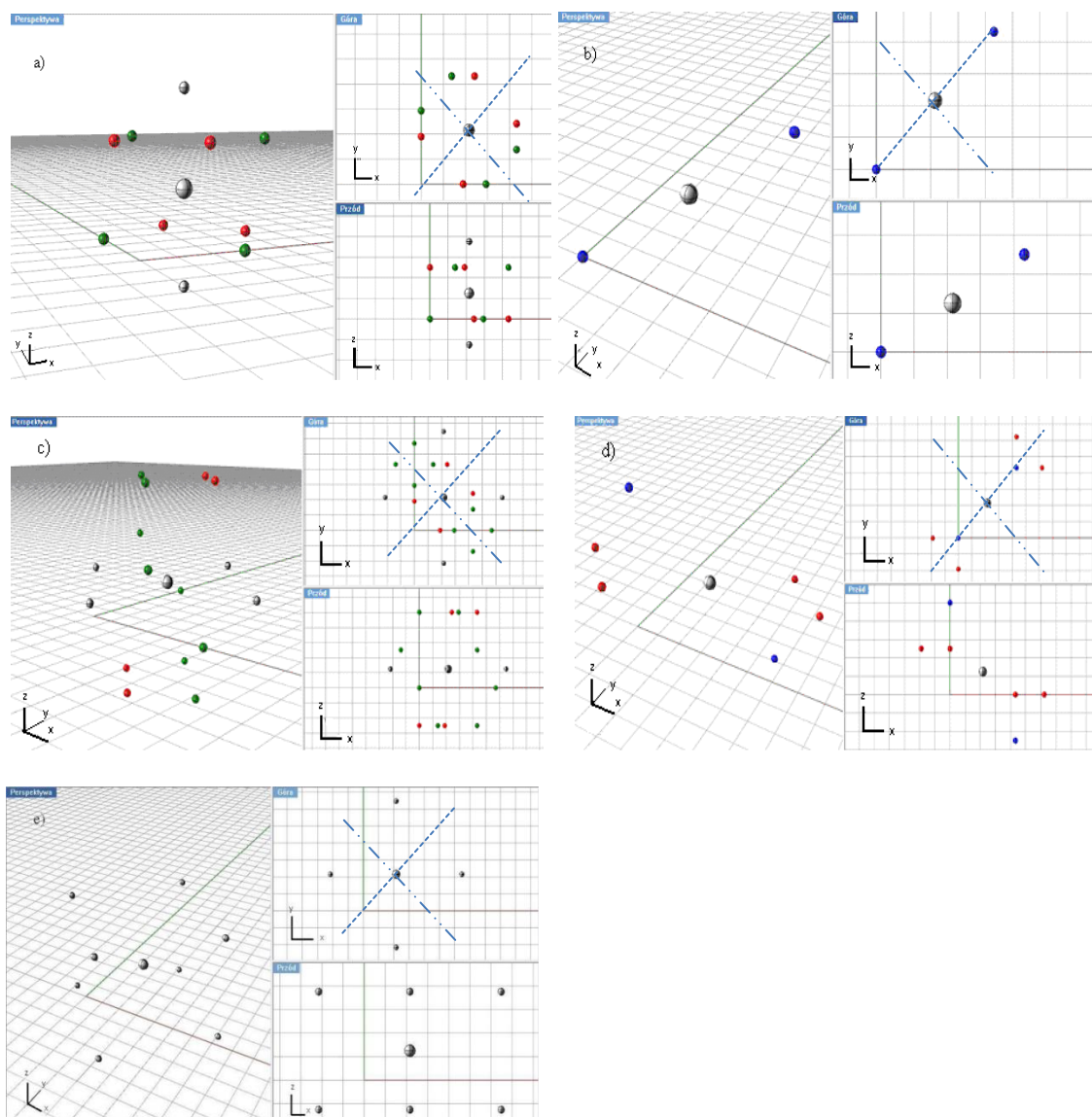
Rysunek 8. Pomiar namagnesowania „bryłki” monokryształu prowadzone podczas schładzania układu w polu (FC) i bez pola (ZFC). Kierunki X, Y, Z – umowne, wzajemnie prostopadłe, kierunki próbki.

Oprócz pomiarów neutronowych na monokryształach rejestrowano również temperaturowe charakterystyki namagnesowania zebrane dla chłodzonego układu monokrystalicznego (rysunek 8) w polu zewnętrznym 0.015 T i bez pola. Potwierdziły one anomalie w temperaturze przejścia fazowego  $\sim 115 \text{ K}$  związanej z modulacją  $q_2$ .

#### 4 MAGNETYCZNE PRZEJŚCIA FAZOWE W $\text{SCFe}_4\text{Al}_8$ [H3]

Analizując kilka pierwszych stref koordynacyjnych w monokryształe skandowym wokół wybranej pozycji żelaza w odległości nieprzekraczającej krótszego parametru sieci krystalicznej łatwo zauważyć, że strefy koordynacyjne wokół atomów żelaza obrane tak, że szerokości tych stref  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ , są znacznie od siebie oddalone. Atomy z momentami magnetycznymi obecne są tylko w I, III i V strefie koordynacyjnej wg proponowanego schematu (rysunek 9a – f).

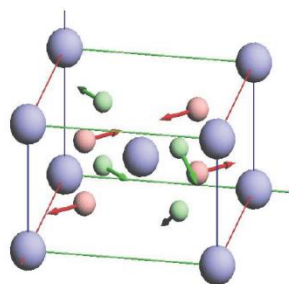




Rysunek 9. Rzuty 5-ciu stref koordynacyjnych wokół pozycji krystalograficznej ( $f$ ) w płaszczyźnie równoległej i prostopadłej do płaszczyzny bazowej opisane osiami symetrii wzdłuż kierunków realizacji modulacji magnetycznych w idealnie uporządkowanej strukturze  $MFe_4Al_8$  o symetrii  $I4/mmm$ . Legenda: pozycje szare – sąsiedzi ( $8f$ ), pozycje niebieskie – sąsiedzi ( $2a$ ), pozycje zielone – ( $8j$ ), pozycje czerwone – ( $8i$ ).

Atomy skandu podobnie jak wcześniej inne słabo magnetyczne lub niemagnetyczne aktywnowce obsadzające II i IV strefę koordynacyjną wokół atomów żelaza mogą uczestniczyć w magnetycznych oddziaływaniach na zasadzie nadwymiany lub polaryzacji, co ułatwiałoby i po części wzmagало modulację magnetyczną na kierunku  $[110]$  (rysunek 9b i d rzuty na płaszczyznę  $xy$ ). Nie obserwuje się podobnego efektu na kierunku  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , a zatem tutaj oddziaływania wymienne rządzą się innymi regułami. Z warunków symetrii wynika, że naturalną konsekwencją obecności wektora postaci  $\vec{q}_i = (q_i, q_i, 0)$  są cztery refleksy satelitarne:  $(110) - \vec{q}_i$ ,  $(1\bar{1}0) - \vec{q}_i$ ,  $(1\bar{1}0) + \vec{q}_i$  oraz  $(110) + \vec{q}_i$ . Para refleksów  $(1\bar{1}0) \pm \vec{q}_i$

pojawia się przy tym samym kącie braggowskim. Istotnie, w temperaturze 1.5 K wokół pierwszego dozwolonego symetrią refleksu jądrowego (110) zarejestrowano trzy wyraźne refleksy satelitarne. Ponad wszelką wątpliwość i bez względu na postać krystaliczną, układ skandowy posiada niekolinearną i niewspółmierną strukturę spinową. Badany układ jest dwójako modulowany, przy czym każda modulacja wykazuje inną temperaturę przejścia fazowego. W ramach teorii grup przy użyciu programu MODY [10<sup>x</sup>] udało się przeanalizować wszystkie rzeczywiste reprezentacje nieprzywiedlne.



Orbity magnetyczne:

1<sup>0</sup>: 1 – 4 (pozycje różowe)

(1/4, 1/4, 1/4); (1/4, 1/4, 3/4);

(3/4, 3/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4)

2<sup>0</sup>: 5 – 8 (pozycje zielone)

(1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4);

(3/4, 1/4, 1/4); (1/4, 3/4, 1/4)

Rysunek 10. Poglądowa „0”-owa komórka magnetyczna, w której wyróżniono dwie orbity magnetyczne będące wynikiem modulacji typu  $q_{xy}=(\pm q_x, \pm q_x, 0)$  z wyszczególnionymi pozycjami atomów Fe w pozycjach (8f).

Reprezentacje, które mogą być realizowane i w przypadku niektórych związków lantanowców [2<sup>ii</sup>, 3<sup>iii</sup>] istotnie są, nie wykluczają obecności składowej magnetycznej wzdłuż osi c, co wskazywałoby na uporządkowanie magnetyczne typu struktury stożkowej oraz udziału magnetycznego rozpraszania w refleksach jądrowych typu (2n 2n 2n).

Informacją czerpaną bezpośrednio z eksperymentu dyfrakcyjnego są natężenia:

$$I_{(hkl)} \propto |F_{(hkl)}|^2 \quad \text{gdzie w przypadku natężeń magnetycznych } |\vec{F}_{(hkl)}|^2 = \vec{F}_{(hkl)} \cdot \vec{F}_{(hkl)}^* \quad (1)$$

Geometryczny czynnik magnetyczny struktury współmiernej z jądrową opisuje klasyczne równanie (2), w którym  $\xi_j$  jest wektorem Halperna:

$$\vec{F}_{(hkl)} = 0.27 \cdot \sum_{j=1}^N \vec{\xi}_j \cdot \mu_j \cdot f_{m_j} \cdot \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (2)$$

W przypadku magnetycznej struktury niewspółmiernej, w której opisano typ wektora modulacji jako  $\vec{q} = (\pm q_x, \pm q_x, 0)$  powyższe wyrażenie ulega modyfikacji do postaci:

$$\vec{F}_{(hkl)\pm\vec{q}} = 0.27 \cdot \sum_{j=1}^N \vec{\xi}_j \cdot \mu_j \cdot f_{m_j} \cdot \exp\{2\pi i((h \pm q_x)x_j + (k \pm q_y)y_j + lz_j)\} \quad (3)$$

Proponowany model płaszczyznowego rozkładu momentów magnetycznych Fe w pozycjach (8f): 1-4:  $\mu(\cos 2\pi(\Phi_1 + q_i \cdot R_T), \sin 2\pi(\Phi_1 + q_i \cdot R_T), 0)$  oraz 5-8:  $\mu(\cos 2\pi(\Phi_2 + q_i \cdot R_T), \sin 2\pi(\Phi_2 + q_i \cdot R_T), 0)$ , gdzie  $q_{i=1,2} \Rightarrow q_1 = 0.133$  i  $q_2 = 0.18$  do ~120 K, a powyżej tej temperatury aż do 230 K  $q_{i=1} \Rightarrow q_1 = 0.133$ , natomiast  $R_T$  jest wektorem prymitywnej translacji właściwej układu w sieci rzeczywistej. Momenty magnetyczne każdej z orbit są, dla uproszczenia, tej samej wartości, ale różnią się fazami. Przy założeniu

plaszczynowego rozkładu momentów magnetycznych oraz po uwzględnieniu wektora Halperna magnetyczny czynnik strukturalny ostatecznie opisuje się wyrażeniem:

$$\vec{F}_{(hkl)\pm\vec{q}} = 0.27 \cdot \sum_{j=1}^8 \left( \begin{array}{c} \cos\Phi_j - \frac{h\pm q_x}{(h\pm q_x)^2 + (k\pm q_y)^2} \{(h\pm q_x)\cos\Phi_j + (k\pm q_y)\sin\Phi_j\} \\ \sin\Phi_j - \frac{k\pm q_y}{(h\pm q_x)^2 + (k\pm q_y)^2} \{(h\pm q_x)\cos\Phi_j + (k\pm q_y)\sin\Phi_j\} \end{array} \right) \cdot \mu_j \cdot f_{m_j} \cdot \exp\{2\pi i((h\pm q_x)x_j + (k\pm q_y)y_j + lz_j)\} \quad (4)$$

Niech początek układu współrzędnych związany będzie z pierwszą pozycją magnetyczną. Kolejne  $(x_j, y_j, z_j)$  przyjmują postać: 1 – (0, 0, 0), 2 – (0, 0, 1/2), 3 – (1/2, 1/2, 1/2), 4 – (1/2, 1/2, 0), 5 – (0, 1/2, 1/2), 6 – (1/2, 0, 1/2), 7 – (1/2, 0, 0), 8 – (0, 1/2, 0) wówczas magnetyczny czynnik struktury  $\vec{F}_{\vec{G}\pm\vec{q}}$  opisuje się formułą:

$$\vec{F}_{\vec{G}\pm\vec{q}} \propto \mu \cdot f_{Fe} \cdot \{(1 + e^{i\pi l} + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi(h+k)}) \cdot e^{i\Phi_1} - (e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k}) \cdot e^{i\Phi_2}\} \quad (5)$$

niech  $\Phi_2 - \Phi_1 = \delta\Phi$

$$\vec{F}_{\vec{G}\pm\vec{q}} \propto \mu \cdot f_{Fe} \cdot \{(1 + e^{i\pi l})(1 + e^{i\pi(h+k)}) \cdot e^{i\Phi_1} - (1 + e^{i\pi l})(e^{i\pi h} + e^{i\pi k}) \cdot e^{i\Phi_1} \cdot e^{i\delta\Phi}\} \quad (6)$$

Upraszczając wyrażenie (6) otrzymujemy zależność magnetycznego czynnika strukturalnego czułego na różnicę faz  $\delta\Phi$  momentów magnetycznych żelaza należących do odrębnych orbit magnetycznych (6a):

$$\vec{F}_{\vec{G}\pm\vec{q}} \propto \mu \cdot f_{Fe} \cdot e^{i\Phi_1} \cdot (1 + e^{i\pi l}) \{1 + e^{i\pi(h+k)} - (e^{i\pi h} + e^{i\pi k}) \cdot e^{i\delta\Phi}\} \quad (6a)$$

Przykładowo:

$$\vec{F}_{(200\pm\vec{q})} \propto \mu \cdot f_{Fe} \cdot 4 \cdot e^{i\Phi_1} \cdot (1 - e^{i\delta\Phi}) \quad (6b)$$

$$\vec{F}_{(110\pm\vec{q})} \propto \mu \cdot f_{Fe} \cdot 4 \cdot e^{i\Phi_1} \cdot (1 + e^{i\delta\Phi}) \quad (6c)$$

W rozkładzie domenowym z racji na dwa zestawy natężeń magnetycznych w zależności od kierunku obserwacji otrzymuje się różne szacunki czynnika:  $\delta\Phi_{\pm(q_2, q_2, 0)} = 70(15)^0$  i  $\delta\Phi_{\pm(-q_2, q_2, 0)} = 53(18)^0$ .

Słabo ferromagnetyczny charakter układu z temperaturą przejścia około 115 K związany jest z modulacją  $\vec{q}_2 = (\pm 0.18, \pm 0.18, 0)$ . Rozkład domenowy jest tu czynnikiem dodatkowo maskującym ferromagnetyzm układu. W przypadku modulacji  $\vec{q}_1 = (\pm 0.13, \pm 0.13, 0)$  nie obserwowano refleksów satelitarnych wokół jądrowych  $(2n \ 2n \ 2n)$ . Zastosowanie modelu ze swobodną różnicą faz daje najbardziej prawdopodobne rozwiązanie typu  $\pi/2$ . Jednak to rozwiązanie wskazuje na blisko dwukrotnie mniejszy moment magnetyczny atomu żelaza.

W przypadku układów o złożonym magnetyzmie naturalnym posunięciem wydawały się pomiary z użyciem spolaryzowanych neutronów, jednakże spodziewane słabe sygnały magnetyczne zniechęcały potencjalnych operatorów kanałów ze spolaryzowaną wiązką neutronów do podjęcia badań w tym kierunku.

## 5 ZACHOWANIE SIĘ STRUKTURY KRystalicznej I MAGNETYCZNEJ $SCFe_4Al_8$ W BADANIACH MONOKRYSTAŁU [H4]

Odrębnym zagadnieniem wymagającym wyjaśnienia była przyczyna i lokalizacja węzłowa atomów żelaza realizujących dwie jakościowo inne i różnie szybko gasnące spirale magnetyczne w strukturze  $ThMn_{12}$ . W badaniach strukturalnych wykorzystuje się promieniowanie rentgenowskie oraz wiązki neutronów termicznych, tj. fale z zakresu  $0,54 \text{ \AA}^3$  -  $5,5 \text{ \AA}^4$ . Czy to w geometrii Bragga-Brentano, Debye-Scherrer czy w geometrii Lauego biorąc pod uwagę położenia maksimów interferencyjnych oraz relacje udaje się poprawnie zidentyfikować grupę przestrzenną. W układach krystalicznych o symetrii prymitywnej nie obserwuje się systematycznych wygaszeń, natomiast w układach o wyższych symetriach reguły wygaszeń dają zerowe natężenia niektórych maksimów dyfrakcyjnych. W przypadku struktur magnetycznych jest podobnie, zwykle na skutek bardziej skomplikowanego od ferromagnetycznego uporządkowania spinowego reguły wygaszeń przybywa.

Kryształy o strukturze ortogonalnej z niewspółmiernym uporządkowaniem magnetycznym są odrębną klasą układów. Obraz dyfrakcyjny takich kryształów niewspółmiernych często charakteryzują wyraźne ostre i dobrze rozseparowane refleksy braggowskie, których nie udaje się opisać trzema całkowitymi indeksami ( $hkl$ ) w ramach zadanej grupy przestrzennej. Zarejestrowany dyfraktogram wykaże obecność dwóch grup refleksów. Pierwsza grupa, do której należą intensywne refleksy podstawowe, pozwala wyznaczyć komórkę elementarną rozpiętą na wektorach  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$ . Druga grupa to zwykle słabsze piki satelitarne, do opisu których potrzebne są dodatkowe wektory. Kompletnie opisanie we wskaźnikach Millera pełnego dyfraktogramu wymaga wprowadzenia dodatkowych wektorów, przez co ogólny wektor  $\vec{K}$  przyjmuje postać:

$$\vec{K}_{hklm} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q} \quad (7)$$

zaś wektor  $\vec{q}$  jest zwykle opisany jako:

$$\vec{q} = \alpha\vec{a}^* + \beta\vec{b}^* + \gamma\vec{c}^* \quad (8)$$

<sup>3</sup> Linie  $K\alpha_1Ag$  w dyfraktometrze rentgenowskim typu HZG\_4C (Zakład Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu w Białymstoku).

<sup>4</sup> „Najcieplejsze” neutrony białej wiązki spektrometru VIVALDI (ILL, Grenoble).

Każdy refleks braggowski zostaje opisany czterema indeksami ( $hklm$ ), gdzie trzy pierwsze opierają się na wektorach bazowych natomiast ostatni indeks związany jest z wektorem modulacji  $q$ . W zależności od wartości współczynników  $\alpha, \beta, \gamma$ , definiowanych jako stosunek odpowiednich składowych wektora modulacji do prymitywnych wektorów sieci odwrotnej struktury bazowej, można wyodrębnić dwie główne klasy struktur modulowanych. Jeżeli wartości tych współczynników są liczbami wymiernymi – modulację definiuje się jako współmierną (C z ang. *commensurate*). Modulacje typu C zawsze mogą być wyrażone w notacji ( $hkl$ ) odnoszącej się do trójwymiarowej nadstruktury. Natomiast krystalograficzny opis struktur niewspółmiernych (IC) o niewymiernych współczynnikach  $\alpha, \beta, \gamma$  wymaga wprowadzenia nadprzestrzeni (z ang. *superspace*). W typowym kryształ podsić  $\bar{x}_j$  opisywaną za pomocą współrzędnych ( $x, y, z$ ) można w ogólnej postaci zapisać jako:

$$\bar{x}_j = R_T + x_j^0 \quad (9)$$

gdzie  $R_T$  odnosi się do prymitywnej translacji właściwej symetrii kryształu natomiast  $x_j^0$  definiuje pozycję  $j$ -tego atomu w komórce elementarnej. W niewspółmiernie modulowanych kryształach generowane modulacją pozycje przedstawiane są jako:

$$x_j = \bar{x}_j + u_j(\bar{x}_4) \quad (10)$$

Nadprzestrzeń jest przestrzenią wyżej wymiarową, przy czym fizyczna trójwymiarowa przestrzeń pełni rolę nadrzędną względem dodatkowych wymiarów, dlatego zwyczajowo niewspółmierny kryształ skorelowany jest z (3+1) – wymiarową przestrzenią. Nadprzestrzeń pozwala opisać wszystkie periodyczności struktury łącznie z tą związaną z modulacją, pokazując długość okresu modulacji niewspółmiernej z trójwymiarową podstawową siecią. Funkcja  $u_j(\bar{x}_4)$  zależy od nadprzestrzeni współrzędnej  $x_4$  i jej okresowości względem translacji wzdłuż czwartej osi. Zgodnie z niewspółmiernością modulowanej struktury człon  $u_j(\bar{x}_4)$  dodany do niezaburzonej pozycji wybranego atomu jest inny w każdej sąsiedniej komórce elementarnej niszcząc w ten sposób trójwymiarową symetrię translacyjną kryształu. Zależnie od typu modulacji strukturalnej funkcja  $u_j(\bar{x}_4)$  przybiera różną postać. Niemniej jednak funkcja modulacji zazwyczaj rozwijana jest w szereg Fouriera:

$$u(\bar{x}_4) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(2\pi n \bar{x}_4) + B_n \cos(2\pi n \bar{x}_4) \quad (11)$$

gdzie do pełnej charakterystyki modulacji potrzebne jest wyznaczenie szukanych amplitud  $A_n, B_n$ . Rząd rozwinięcia szeregu Fourierowskiego  $n$  zależy od danych eksperymentalnych i jest skorelowany z indeksem  $m$  (7). Ogólna pozycja atomowa  $x_j(\bar{x}_j, \bar{x}_4)$  zależy od takiej pary parametrów, z których pierwszy związany jest ze strukturą podstawową (przestrzeń zewnętrzna), a drugi odnosi się do wymiaru dodatkowego nadprzestrzeni (przestrzeń wewnętrzna). Nadprzestrzeń umożliwia opis modulowanego kryształu w języku teorii grup: pełna symetria układu wyrażona zostaje za pomocą grup nadprzestrzennych. Na symbol takiej grupy nadprzestrzennej składa się i) grupa przestrzenna struktury podstawowej, ii) składowe wektora  $q$  dozwolone symetrią oraz iii) wewnętrzne współrzędne translacyjne wzdłuż czwartego dodatkowego wymiaru odpowiadające wszystkim operatorom symetrii podstawowej grupy przestrzennej. Dla opisanego relacji pomiędzy atomami w proponowanym

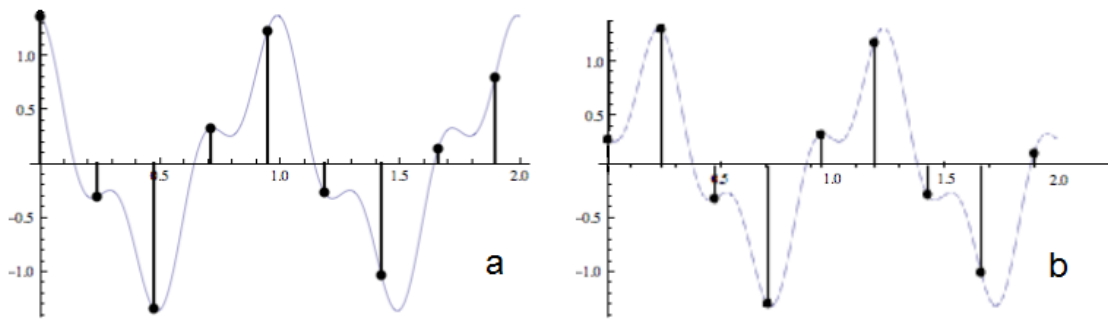
schemacie niech przykładem będzie analiza działania inwersyjnego jako operacja nadprzestrzeni:

$$(-1|000,0): -x_1 - x_2 - x_3 - x_4 + 1 \quad (12)$$

$$\text{atom 1: } (x \ y \ z) \rightarrow (-1|000) \rightarrow \text{atom 2: } (-x - y - z) \quad (13)$$

Przesunięcia fazowe wszelkich modulacji wzdłuż  $x_4$  nie zmieniają energii układu. Z kolei nadprzestrzenna symetria translacyjna, czyli złożenie translacji sieci w przestrzeni rzeczywistej z przesunięciem fazowym (operacja wewnętrznej przestrzeni translacyjnej sieci) opisuje się jako:

$$\{E|R_T, -q \cdot R_T\} \quad (14)$$



Rysunek 11. Reprezentacja modulacji przy utraconej symetrii translacyjnej w przestrzeni rzeczywistej (a):  $\{E|R_T, 0\}$ , reprezentacja translacji przesunięcia fazowego (b):  $\{E|0, -q \cdot R_T\}$ .

Właściwa notacja grup przestrzennych jest niezbędna podczas rozwiązywania czy uściślenia struktur. Notacja grup nadprzestrzennych pozwala jednoznacznie opisać modulowane struktury jądrowe, gdzie mamy do czynienia z przesunięciami atomów, niestety nie jest tak prosta i jednoznaczna w opisie struktur magnetycznych (tabela 2). Właściwości magnetyczne kryształów są determinowane ich magnetyczną symetrią: magnetyczną grupą przestrzenną (jeśli są współmierne) lub grupą nadprzestrzenną (jeśli są niewspółmierne).

Podając opis magnetycznych grup nadprzestrzennych w schemacie zgodnym z prezentowanym wyżej dla momentów magnetycznych atomów 1 i 2 (równania 12 – 13) otrzymuje się relację:  $M_1(x_4) = M_2(-x_4)$ , czyli:

$$M_{1\sin n} = -M_{2\sin n}, M_{1\cos n} = M_{2\cos n} \quad (15)$$

Jeżeli są to identyczne atomy, wówczas  $M_1(x_4) = M_1(-x_4)$  i w dalszej analizie otrzymuje się strukturę kolinearną, gdzie wszystkie modulacje są zgodne w fazie  $\alpha = x, y, z$ :

$$M_{1\alpha}(x_4) = M_{1\alpha 0} + \sum_n M_{1\alpha, \cos n} \cos(2\pi n x_4) \quad (16)$$

W przypadku struktur niekolinearnych dla  $j$ -tego atomu w  $P$ -tej komórce elementarnej wyrażenie (16) przyjmuje postać:

$$M_{P_j}(x_4) = M_{j_0} + \sum_{n=1} [M_{j_{\sin n}} \sin(2\pi n x_4) + M_{j_{\cos n}} \cos(2\pi n x_4)] \quad (17)$$

$$M_{P_j} = M_j (x_4 = q \cdot (P + r_j)) \quad (18)$$

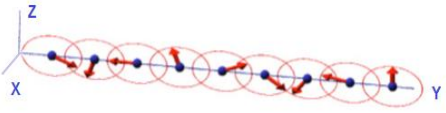
Analizę i interpretację danych dyfrakcyjnych w przypadku skomplikowanych struktur modulowanych bardzo ułatwiają komercyjne programy takie jak *FullProf* [11<sup>xi</sup>] czy *Jana 2006* [12<sup>xii</sup>], niemniej warto zwrócić uwagę na różnice w formalizmie zapisu modulacji spinowych. Prezentowane wyżej formuły (17-18) stosowane w pakiecie *Jana 2006* wykorzystywano częściej do analizy danych monokrystalicznych, natomiast opracowania danych proszkowych prowadzone były w oparciu o pakiet programowy *FullProf*. Zasadne jest zatem zaprezentowanie tych samych funkcji według formalizmu stosowanego w pakiecie *FullProf*, które tu wyglądają następująco:

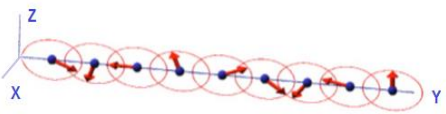
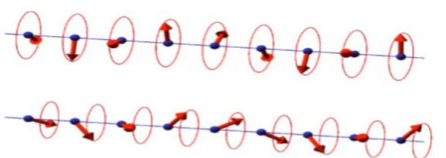
$$M_{P_j}(x_4) = M_{j_0} + \sum_K [S_{K_j} \exp(-i2\pi K \cdot P) + S_{K_j}^* \exp(i2\pi K \cdot P)] \quad (17a)$$

$$S_{K_j} e^{i2\pi K \cdot r_j} = M_{j_{\cos 1}} + i M_{j_{\sin 1}} \quad (18a)$$

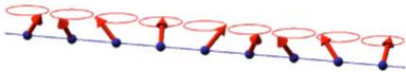
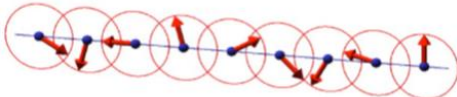
W przypadku struktur modulowanych dużym utrudnieniem jest wspomniana wyżej niejednoznaczność opisu uporządkowania magnetycznego na poziomie grup nadprzestrzennych. Aby ułatwić potencjalnemu czytelnikowi orientację w prezentowanej poniżej tabeli krótki wstęp dotyczący symetrii układów niewspółmiernych wydawał się autorce konieczny. Sięgając do bazy danych struktur magnetycznych *Bilbao Crystallographic Server* [13<sup>xiii</sup>] otrzymujemy reprezentacje nieprzywiedlne, które zgodnie z teorią grup mogą być realizowane przez dany układ.

Tabela 2. Symetria magnetyczna tetragonalnego przestrzennie centrowanego (*bct*) układu z jedną podsiecią magnetyczną (*8f*) Fe i z dwiema podsieciami typu: (*8f*) Fe oraz (*2a*) Sc.

139.531 I4/mmm [139.1.1179] 	(8f) ..2/m	(1/4, 1/4, 1/4   $m_x, -m_x, 0$ )	(1/4, 3/4, 3/4   $m_x, m_x, 0$ )
		(3/4, 1/4, 3/4   $-m_x, -m_x, 0$ )	(3/4, 3/4, 1/4   $-m_x, m_x, 0$ )
	(2a) 4/mmm	(0,0,0   0,0,0)	
139.532 I4/mmm1' [139.2.1180]	(8f) ..2/m1'	(1/4, 1/4, 1/4	(1/4, 3/4, 3/4

Reprezentacja niemagnetyczna		0,0,0)	0,0,0)
		(3/4,1/4,3/4   0,0,0)	(3/4,3/4,1/4   0,0,0)
	(2a) 4/mmm1'	(0,0,0   0,0,0)	
139.533 I4/m'mm [139.3.1181] Reprezentacja niemagnetyczna	(8f)..2'/m	(1/4,1/4,1/4   0,0,0)	(1/4,3/4,3/4   0,0,0)
		(3/4,1/4,3/4   0,0,0)	(3/4,3/4,1/4   0,0,0)
	(2a) 4/m'mm	(0,0,0   0,0,0)	
139.534 I4'/mm'm [139.4.1182] 	(8f)..2/m	(1/4,1/4,1/4   m <sub>x</sub> , - m <sub>x</sub> ,0)	(1/4,3/4,3/4   -m <sub>x</sub> , -m <sub>x</sub> ,0)
		(3/4,1/4,3/4   m <sub>x</sub> ,m <sub>x</sub> ,0)	(3/4,3/4,1/4   -m <sub>x</sub> ,m <sub>x</sub> ,0)
	(2a) 4'/mm'm	(0,0,0   0,0,0)	
139.535 I4'/mmm' [139.5.1183] 	(8f)..2'/m'	(1/4,1/4,1/4   m <sub>x</sub> ,m <sub>x</sub> , m <sub>z</sub> )	(1/4,3/4,3/4   m <sub>x</sub> , -m <sub>x</sub> , -m <sub>z</sub> )
		(3/4,1/4,3/4   -m <sub>x</sub> ,m <sub>x</sub> , -m <sub>z</sub> )	(3/4,3/4,1/4   -m <sub>x</sub> , -m <sub>x</sub> , m <sub>z</sub> )
	(2a) 4'/mmm'	(0,0,0   0,0,0)	
139.536 I4'/m'm'm [139.6.1184] Reprezentacja niemagnetyczna	(8f)..2'/m	(1/4,1/4,1/4   0,0,0)	(1/4,3/4,3/4   0,0,0)
		(3/4,1/4,3/4   0,0,0)	(3/4,3/4,1/4   0,0,0)

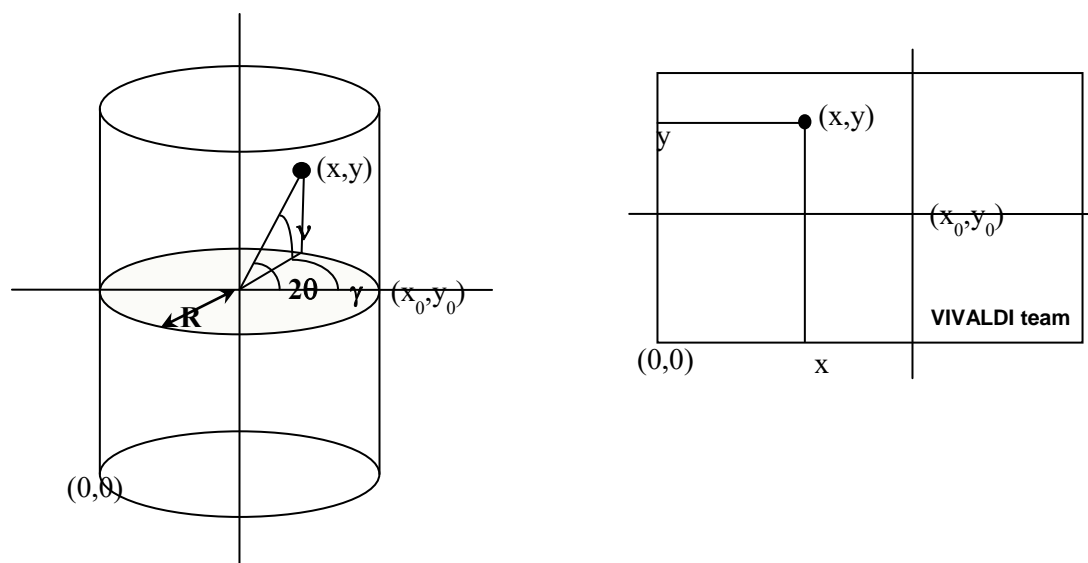


	(2a) $4'/m'm'm'$	(0,0,0   0,0,0)	
139.537 $I4'/mm'm'$ [139.7.1185] 	(8f)..2'/m	$(1/4, 1/4, 1/4   m_x, m_x, m_z)$	$(1/4, 3/4, 3/4   -m_x, m_x, m_z)$
		$(3/4, 1/4, 3/4   m_x, -m_x, m_z)$	$(3/4, 3/4, 1/4   -m_x, -m_x, m_z)$
	(2a) $4/mm'm'$	(0,0,0   0,0, $m_z$ )	
139.538 $I4'/m'm'm'$ [139.8.1186] Reprezentacja niemagnetyczna	(8f)..2'/m'	$(1/4, 1/4, 1/4   0,0,0)$	$(1/4, 3/4, 3/4   0,0,0)$
		$(3/4, 1/4, 3/4   0,0,0)$	$(3/4, 3/4, 1/4   0,0,0)$
	(2a) $4'/m'm'm'$	(0,0,0   0,0,0)	
139.539 $I4'/m'm'm'$ [139.9.1187] Reprezentacja niemagnetyczna	(8f)..2'/m'	$(1/4, 1/4, 1/4   0,0,0)$	$(1/4, 3/4, 3/4   0,0,0)$
		$(3/4, 1/4, 3/4   0,0,0)$	$(3/4, 3/4, 1/4   0,0,0)$
	(2a) $4'/m'm'm'$	(0,0,0   0,0,0)	
139.540 $I_c4'/mmm$ [P4'/mmm:123.12.1010] 	(16i)..2mm	$(1/4, 1/4, z   m_x, m_x, 0)$	$(1/4, 3/4, z   -m_x, m_x, 0)$
		$(3/4, 1/4, z   m_x, -m_x, 0)$	$(3/4, 3/4, z   m_x, m_x, 0)$
	(4a) $4'/mmm$	(0,0,0   0,0,0)	

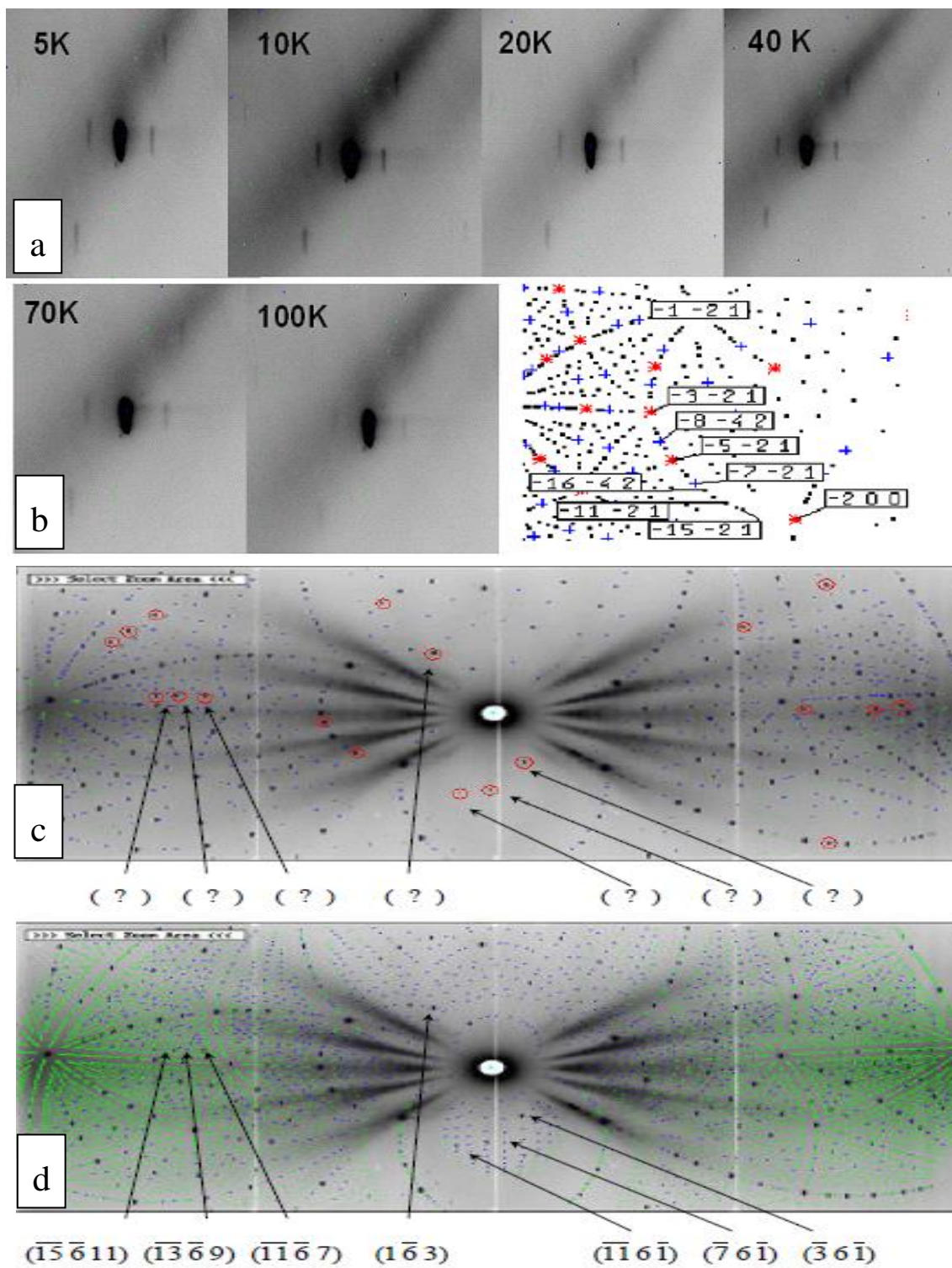
W przypadku niżej symetrycznych nadprzestrzeni magnetycznych w danym układzie tetragonalnym mogą być realizowane różnorodne struktury modulowane typu: właściwej

śrubowej, stożkowej śrubowej, poprzecznej struktury stożkowej, cykloidy czy cykloidy eliptycznej. Analiza grup nadprzestrzennych struktur magnetycznych nie jest równoznaczna z wykorzystaniem pełnej symetrii magnetycznej. Niezależnie od metody, jaka jest wykorzystywana do określania struktury magnetycznej, czy to wywiedziona z teorii grup czy też z reguł wygaszeń opartych o dane eksperymentalne, najpewniejsze rozwiązania przynosi zwykle połączona analiza obu. Zagadnieniom uporządkowania magnetycznego w układach jedno- i dwupodsieciowych magnetycznie poświęcone zostały kolejne prace [H6, H7, H8].

W toku badań rozważano obniżenie symetrii krystalicznej układu, ale w sposób nie modyfikujący wyraźnie reguł wygaszeń, czyli z zachowaniem określonej współmierności względem struktury ( $a \times a \times c$ ) – taka była idea prezentowanej pracy. Przyczyną niższej symetrii krystalicznej może być wymykające się czułości eksperymentalnej rozporządzenie typu (2a) – (8f), który to efekt nasiliłby się prawdopodobnie przy zwiększonej koncentracji skandu w układzie. W tym celu podjęto eksperymenty neutronowe z użyciem wiązki białej, niemniej, mimo wydajniejszej geometrii instrumentu VIVALDI (ILL) (rysunek 12) użycie wiązki niemonochromatycznej nie dało odpowiedzi rozstrzygającej, a przysporzyło kolejnych wątpliwości dotyczących samej symetrii krystalicznej przyzwalając na opis na poziomie podobnie wysokiej, ponad 70% wiarygodności zarejestrowanych plamek w komórce elementarnej ( $2a \times a \times 2c$ ) lub ( $2a \times 2a \times 2c$ ) (rysunek 13).



Rysunek 12. Geometria spektrometru VIVALDI (ILL, Grenoble) ze zdefiniowanymi kątami:  $\gamma = (x-x_0)p/R$ ,  $\nu = \text{atan}[(y-y_0)p/R]$ ,  $2\theta = \text{acos}[\cos(\gamma)\cos(\nu)]$ , gdzie  $(x,y)$  jest pozycją plamki na detektorze (początek układu w dolnym lewym rogu),  $p$  jest rozmiarem pixela,  $R$  - promieniem detektora, a  $(x_0,y_0)$  jest pozycją wiązki docierającej do detektora.



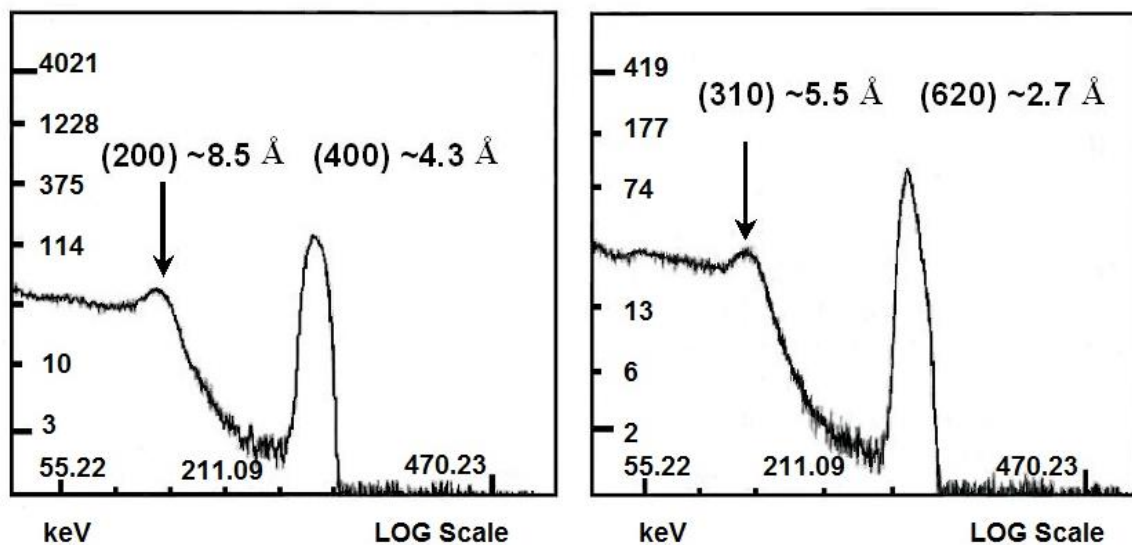
Rysunek 13. Laueogramy zarejestrowane na spektrometrze VIVALDI (dwa górne wiersze – a, b) ujawniają refleksy magnetyczne stowarzyszone z refleksami jądrowymi, prezentowane są satelity wokół refleksu  $(\bar{2}00)$ . Zdjęcia Lauego (dwa dolne wiersze – c, d) ilustrują dane eksperymentalne na tle podstawowej (trzecia projekcja:  $a=b=8.63\text{\AA}$  i  $c=4.96\text{\AA}$ ) oraz 8-io krotnie powiększonej komórki elementarnej (czwarta projekcja:  $a=b=17.26\text{\AA}$ ,  $c=9.92\text{\AA}$ ).

Czarne plamki odpowiadają danym eksperymentalnym. Niebieskie punkty odpowiadają podstawowym odbiciom opisanym w grupie symetrii  $I$ , podczas gdy zielone punkty – w symetrii  $P$ .

Plamki dyfrakcyjne obwiedzione na czerwono, których nie można opisać przy użyciu pojedynczej komórki elementarnej ani w grupie symetrii  $I$ , ze względu na nieparzyste wartości  $h$ ,  $l=2n+1$  wskaźników Millera ani w symetrii  $P$  były podstawą do poszukiwań innej krystalicznej komórki elementarnej. Widoczne, te i inne pozycje plamek daje się łatwo wytłumaczyć, gdy przyjmie się podwojenie parametrów sieciowych. Obserwowany zanik plamek powyżej temperatury 100 K nie pozostawia wątpliwości, że satelity te związane są z modulacją wcześniej opisaną jako  $\vec{q}_2$ . Jednakże wyniki uzyskane techniką Lauego nie pozwalają wykluczyć udziału modulacji typu  $\vec{q}_1$ . Po prostu ze względu na inne reguły wygaszeń satelity magnetyczne typu  $\vec{q}_1$  występują tylko wokół refleksów typu  $(2n + 1, 2n + 1, 2n)$ , nie zaś wokół  $(2n, 2n, 2n)$  jak  $(\bar{2}00)$ .

Prezentowane laueogramy wskazują na istnienie podwojonej krystalicznej komórki elementarnej. W następstwie takiego podwojenia dwu- lub trój-wymiarowego, w magnetycznej komórce elementarnej obecnych będzie znacznie więcej nierównoważnych pozycji magnetycznych. Identyfikacja plamek dyfrakcyjnych wiedzie ku dwóm typom krystalicznych uporządkowań, a mianowicie:  $I(2a \times 2a \times 2c)$  lub  $P(2a \times a \times 2c)$ .

Weryfikujące testy z użyciem twardego promieniowania rentgenowskiego (100 – 400 keV) potwierdziły hipotezę o podwojeniu komórki krystalicznej układu zawierającego skand. Zidentyfikowano dwa wyraźne refleksy braggowskie (200) i (310) oraz dodatkowe refleksy – refleksy wyższego rzędu – charakteryzujące się odpowiednio większymi odległościami międzypłaszczyznowymi, co jest dowodem na podwojenie kierunkowe a wreszcie, co najmniej płaszczyznowe, struktury jądrowej. Charakterystyczne odległości  $d_{hkl}$  bardzo dobrze zgadzają się z wynikami symulacji opisującej symetrię  $I: (2a \times 2a \times c)$ . W przypadku tego eksperymentu, nie znaleziono pewnych refleksów jednoznacznie związanych z symetrią typu  $I$ , co może wynikać z faktu, że szukano ich przy jednej tylko orientacji kryształu. Alternatywnym wyjaśnieniem spójnym z wynikami laueogramów neutronowych jest trójwymiarowe podwojenie komórki elementarnej. Warto pamiętać, że żaden z analizowanych typów podwojeń ze względu na pozycję centrującą przestrzennie nie daje zgodności natężeń z przewidywaniami wynikającymi z maksymalnie izomorficznych podgrup, tzn. z komórkami  $(a \times a \times 3c)$  lub  $(3a \times 3a \times c)$ , które jako jedyne nie pociągają za sobą zmian reguł wygaszeń. Obserwowane natężenia ekstra refleksów są nadzwyczaj małe w stosunku do podstawowych, stąd wynika konieczność użycia skali logarytmicznej. Rejestracja po lewej refleksu (200) przemawia za kierunkowym podwojeniem wyjściowej komórki elementarnej, natomiast obecność pierwszej harmonicznej natężenia (310) wskazuje, że podwojenie komórki elementarnej jest co najmniej dwuwymiarowe i dotyczy płaszczyzny bazowej  $xy$ .



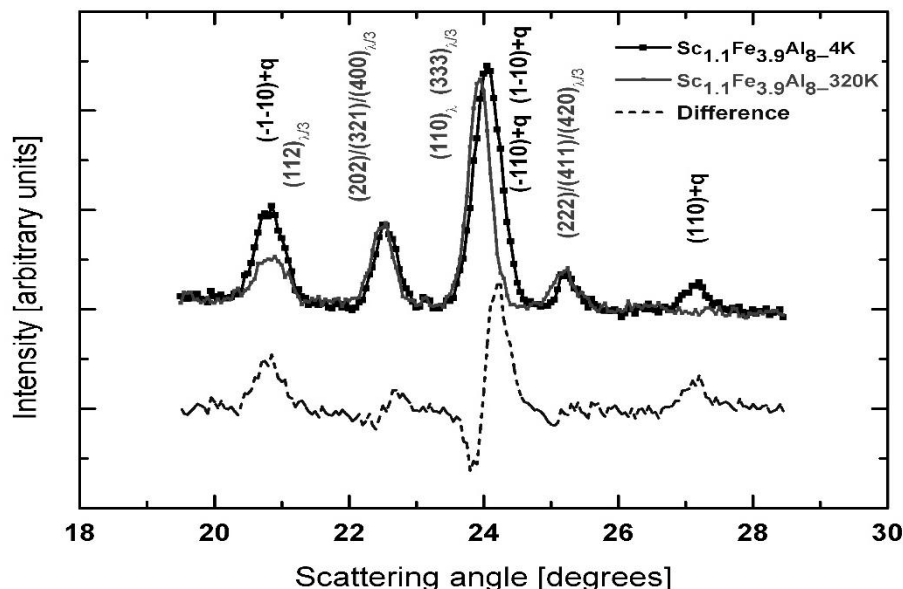
Rysunek 14. Zależności wykreślonych w skali logarytmicznej natężeń w funkcji energii ujawniają obecność refleksów braggowskich i ich harmonicznych.

Niezależnie od ostatecznego rozwiązania symetrii, w przypadku magnetycznych wektorów modulacji nie znaleziono żadnych dowodów niezerowej z-owej składowej momentów magnetycznych. Niemniej, eksperyment pokazuje, że liczba możliwych modeli struktury magnetycznej wzrosła i że struktura magnetyczna nie musi być traktowana jako podwójna "płaska" cykloidalna spirala (DCS).

## 6 STRUKTURALNE I MAGNETYCZNE WŁASNOŚCI UKŁADU $Sc_{1.1}Fe_{3.9}Al_8$ [H5]

Źródłem pogmatwanych obserwacji jest prawdopodobnie zaniechany dotąd wpływ skandu i rozporządkowanie typu (2a) – (8f), który to efekt nabiera znaczenia w układach z nadmiarową koncentracją tego pierwiastka.

W efekcie podejrzewając szczególny rodzaj nieporządku badanego związku wykonano serię stopów o lekko zmienionej proporcji składników, które mogły wpływać na rodzaj magnetyzmu próbek. W serii  $Sc_{1+x}Fe_{4-x}Al_8$  obiecującym układem fazowym ze śladową zawartością  $Fe_4Al_{13}$  okazał się układ  $x=0.1$ . Badania SEM, XRD oraz ND potwierdziły nadmiarową koncentrację Sc, który ulokował się zgodnie z oczekiwaniem w podsioci (8f) nie niszcząc uporządkowania magnetycznego typu podwójnej spirali o nieco mniejszym wektorze modulacji  $\vec{q} = (\pm 0.131(2), \pm 0.131(2), 0)$  względem stechiometrycznego układu skandowego oraz z wyjściowym momentem magnetycznym żelaza odchylonym o kąt  $\alpha \cong \frac{\pi}{12}$  względem kierunku [110].



Rysunek 15. Niskokątowa część neutronogramów fazy magnetycznej i paramagnetycznej układu skandowego o nadmiarowej koncentracji skand. Diagram różnicowy pokazuje wkład od rozpraszania magnetycznego.

Układ podwójnej spirali ujawnia dominujący antyferromagnetyczny charakter sprzężenia Fe – Fe w płaszczyźnie podstawy komórki tetragonalnej. Na uporządkowanie spiralne momentów magnetycznych nakłada się ich niekolinearność, która staje się stałym komponentem poniżej 120 K, a kąt skośności rośnie od zera do  $\frac{\pi}{6}$  w temperaturze 4 K. Według klasyfikacji modulowanych struktur magnetycznych na podstawie nadprzestrzennych grup magnetycznych (tabela 2), można wywnioskować, że wyjaśnienie układu satelitów wokół głównych refleksów strukturalnych wymaga opisu w ramach możliwie najprostszych grup przestrzennych magnetycznych, a mianowicie  $I4'/mm'm$  (nr 1.182:  $Fm\bar{3}m = 139.534$   $I4'/mm'm$  [139.4.1182]),  $I4'/mmm''$  (nr +1.183:  $Im\bar{3}m = 139.535$   $I4'/mmm'$  [139.5.1183]) i  $I4/mm'm''$  (nr 1.185:  $I4/m = 139.537$   $I4/mm'm'$  [139.7.1185]). Dane eksperymentalne przedstawione w niniejszym opracowaniu najczęściej przemawiają na korzyść pierwszej realizacji.

Obecność składowej ferromagnetycznej momentu żelaza jest spójna z nieodwracalnością obserwowaną w procesach magnesowania (polem koercji). W zakresie temperatur, aż do około 230 K, struktura magnetyczna jest typu podwójnej spirali z wektorem propagacji fali  $\vec{q} = (q_{\perp}, q_{\perp}, 0)$  gdzie  $q_{\perp} = 0.131(2)$  nie zmienia się aż do temperatury ~160 K. Moment magnetyczny żelaza wynosi około  $0.9 \mu_B$  w 4 K, co ściśle koreluje się z wartością nadsubtelnego pola magnetycznego 11.2(1) T sekstetu zeemanowskiego (obserwowanego w spektrometrii mössbauerowskiej), zmierzonego w 16 K. Momenty magnetyczne żelaza w próbce skandowej tworzą strukturę niewspółmierną typu podwójnej spirali z przesunięciem fazowym równym  $150(7)^{\circ}$  w 4 K. Przesunięcie fazowe maleje wraz ze wzrostem temperatury i przy ~120 K osiąga wartości graniczną  $\Delta\phi = \pi - 2\alpha + \pi q \Rightarrow \pi(1 + q)$  a sam układ przechodzi w postać modulowanego antyferromagnetyka.

Uporządkowanie w podsieci żelaza jest bardzo podobne do odkrytego wcześniej we współmiernym układzie  $UFe_4Al_8$ . Obserwowana rozszerzalność cieplna, zanedbywalnie mała zwłaszcza w zakresie niskich temperatur może być tłumaczona [14<sup>xiv</sup>, 15<sup>xv</sup>] efektami anharmonicznymi z parametrem Grüneisen'a około 2.2. Obecność dwóch temperatur przejść magnetycznych, wygląda bardzo podobnie do sytuacji zidentyfikowanej wcześniej w monokryształach  $ScFe_4Al_8$  z tym, że konsekwentnie nie obserwuje się na neutronogramach proszkowych modulacji  $\vec{q}_2 = (\pm 0.18, \pm 0.18, 0)$ . Wyraźna różnica wyników otrzymanych dla monokryształu i dla proszku wskazuje być może na znaczący wpływ naprężeń wewnętrznych na tworzenie się modulacji. Odrębnym zagadnieniem są oddziaływania magnetyczne odpowiedzialne za tak skomplikowane struktury spinowe.

## 7 ANIZOTROPIA MAGNETYCZNA W NIEWSPÓLMIERNYM UKŁADZIE $ScFe_4Al_8$ [H6]

Cytując mojego cierpliwego mentora profesora Ludwika Dobrzyńskiego: „Nie ma materiałów niemagnetycznych, są tylko takie, które nie ujawniają uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu.” W najprostszym ujęciu uporządkowanie momentów magnetycznych zależy od rodzaju nośnika tj. niesparowanych spinów obsadzających orbitale atomowe typu *p*- i/lub *f*-elektronowe. W ramach starannie przebadanych a prezentowanych tu struktur tetragonalnych z rodziny  $ThMn_{12}$ , potencjalnym partnerem oddziaływań magnetycznych z żelazem jest skand, który pod względem podatności magnetycznej klasyfikowany jest jako paramagnetyk. Wskutek drgań termicznych charakteryzuje się zerowym namagnesowaniem. Zewnętrzne pole magnetyczne może powodować porządkowanie jego momentów magnetycznych. W zewnętrznym polu magnetycznym stopień uporządkowania fazy paramagnetycznej jest mały, ujawniający się w obserwowanym skończonym namagnesowaniu, które powoduje pojawienie się skończonego pola wymiany. To wprowadzenie ma na celu podkreślenie, że skand chociaż sam w sobie nie jest nośnikiem zlokalizowanego momentu magnetycznego może istotnie modyfikować oddziaływania wymienne w związkach międzymetalicznych. Żelazo, zaś które jest podstawowym składnikiem wszystkich analizowanych w pracy związków jest ferromagnetykiem, ale w zależności od lokalnej symetrii i rodzaju sąsiadów realizuje w układach najróżniejsze typy uporządkowania w obrębie własnej podsieci. Jako ferromagnetyk, żelazo charakteryzuje się spontanicznym momentem magnetycznym. Pole wymiany tzw. pole Weiss'a, traktowane jest jak pole magnetyczne o indukcji  $B$ . W przybliżeniu średniego pola zakłada się, że na każdy atom o niezerowym momencie magnetycznym oddziałuje pole o indukcji proporcjonalnej do namagnesowania  $M$ :  $B = \lambda M$ , gdzie  $\lambda$  jest pewną stałą niezależną od temperatury. Zgodnie z powyższym wzorem każdy spin czuje średnie namagnesowanie pochodzące od pozostałych spinów, głównie od najbliższych sąsiadów. Analizując oddziaływania jakim podlegają takie atomy w sieci krystalicznej należałoby rozważyć przynajmniej dwa ich źródła pochodzenia: przyciąganie rdzeni jądrowych przez „morze” elektronów przewodnictwa (efekt pola krystalicznego) oraz uwspólnianie elektronów między orbitalami sąsiadujących atomów (efekt magnetyzmu pasmowego). Każde z tych oddziaływań prowadzi do złamania symetrii

sferycznej typowej dla izolowanych atomów, wpływa na własności magnetyczne poszczególnych atomów, przez co modyfikuje własności magnetyczne periodycznych układów wieloatomowych, determinując ich blisko- bądź dalekozasięgowe uporządkowanie magnetyczne.

Pośród wielu dobrze znanych schematów wymiennych oddziaływań magnetycznych, z punktu widzenia analizowanych układów ich struktury magnetyczne są często efektem współistnienia kilku wspomnianych niżej mechanizmów. Dla ciągłości niniejszego przeglądu opiszę kilka podstawowych.

## 7.1 WYMIANA BEZPOŚREDNIA

Dominującym oddziaływaniem prowadzącym do uporządkowania dalekiego zasięgu momentów magnetycznych jest oddziaływanie wymienne. Odsuwanie w przestrzeni ładunków o tym samym znaku zawsze sprzyja obniżaniu energii układu. Jeżeli energię pary elektronów  $i, j$  w stanie singletowym oznaczmy przez  $E_s$ , a energię stanu tripletowego przez  $E_t$ , wtedy całkę wymiany  $J_{ij}$  w hamiltonianie spinowym  $H = J_{ij} \cdot S_i \cdot S_j$  opisze relacja:

$$J_{ij} = \frac{E_s - E_t}{2} \quad (19)$$

Sprężenia ferromagnetyczne opisuje dodatnia całka wymiany natomiast sprężenia antyferromagnetyczne opisuje ujemna całka wymiany. W układzie wieloelektronowym brane są pod uwagę wszystkie takie pary spinów zatem komplikuje się i postać hamiltonianu  $H = -2 \sum J_{ij} \cdot S_i \cdot S_j$  i efektywna całka wymiany. W układach elektrony obsadzają kolejne orbitale molekularne, bo oddziałują ze sobą dzięki przestrzennemu efektywnemu przekrywaniu się orbitali atomowych. Miarą tej efektywności jest całka przekrywania  $J_o$  i całka wymiany potencjalnej  $J_p$  i  $J_h$  całka przeskoku, zgodnie z równaniem:

$$J_{ij} = \frac{E_s - E_t}{2} = J_p - 2J_o J_h \quad (20)$$

W przypadku gdy  $J_o = 0$  preferowane jest ustawienie równoległe spinów, natomiast w przypadku gdy  $J_o \neq 0$  jest na tyle efektywne, że  $J_p < 2J_o J_h$ , a więc całka wymiany potencjalnej jest mniejsza od członu wymiany kinetycznej, preferowane jest ustawienie antyrównoległe spinów. Samo oddziaływanie jest bezpośrednie, a typ sprężenia nazywa się prostym oddziaływaniem wymiennym. Mechanizm wymienny jest krótkozasięgowy i gwałtownie słabnie z rosnącą odległością między oddziałującymi spinami. Autorka stawiała sobie pytanie czy jest to na tyle istotne i na tyle efektywne oddziaływanie, aby wraz ze słabszym uporządkowaniem dalekiego zasięgu w próbkach proszkowych mogło prowadzić do rozmycia informacji dyfrakcyjnej o wektorze  $\vec{q}_2 = (0.18, 0.18, 0)$ ? Z drugiej strony czy jest to oddziaływanie na tyle silne aby poprzez bliskie i liczne sąsiedztwo atomów żelaza również atomy skandu uczestniczyły w tworzeniu uporządkowania magnetycznego układu? Jeśli zaś



nie jest ono oddziaływaniem podstawowym w tym układzie to jakie inne mechanizmy wymuszają skośne konfiguracje spinowe najbliższych sąsiadów czy modulacje spinowe i gdzie należy upatrywać źródeł anizotropii.

## 7.2 ODDZIAŁYWANIE RKKY

W rzeczywistych układach bezpośrednia wymiana nie jest najważniejszym mechanizmem, a często nie może być nawet realizowana z powodu zbyt dużej odległości  $r$  między jonami magnetycznymi i niewystarczającego przekrywania się orbitali atomowych. Dzieje się tak w przypadku pierwiastków, u których elektrony z powłok  $4f$ , rzadziej  $5f$ , są silnie zlokalizowane w pobliżu jądra. W przypadku metali przejściowych Sc czy Fe rozciągłość orbitali  $3d$  jest większa. W wyżej wymienionych przypadkach momenty magnetyczne oddziałują za pośrednictwem elektronów przewodnictwa. Jest to wymiana pośrednia. Moment magnetyczny zlokalizowany na atomie polaryzuje spiny elektronów przewodnictwa, które z kolei oddziałują z momentem sąsiedniego atomu. Mechanizm taki od nazwisk autorów Rudermana, Kittela, Kasuyi i Yosidy określany jest jako oddziaływanie *RKKY*. Oddziaływanie to jest długozasięgowe, zależy od gęstości stanów dla elektronów przewodnictwa, a w najprostszym modelu oddziaływania całka wymiany w sposób oscylacyjny zmienia się z odległością  $r$ , zgodnie z formułą:

$$J_{RKKY} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (21)$$

gdzie  $k_F$  oznacza wektor Fermiego. Oddziaływanie *RKKY* prowadzi do uporządkowania dalekiego zasięgu między innymi również typu współmiernych i niewspółmiernych modulowanych struktur magnetycznych, obserwowanych głównie dla pierwiastków  $d$ - i  $f$ -elektronowych.

W opisywanych tu krystalicznych komórkach tetragonalnych o dużej podstawie i małej wysokości, podstawową magnetyczną podsić stanowi taki prostopadłościan o przybliżonych wymiarach  $(4.3 \times 4.3 \times 2.5)\text{Å}^3$  uformowany z atomów żelaza, który centrowany jest przestrzennie w jednym przypadku ubogim  $d$ -elektronowym pierwiastkiem typu skand, a w drugim przypadku ubogim  $f$ -elektronowym pierwiastkiem typu uran. W obu układach stwierdzono osobliwe uporządkowanie magnetyczne przy czym w układzie zawierającym skand w strukturze magnetycznej występuje niewspółmierność i niekolinearność, natomiast w układzie zawierającym uran wyłącznie niekolinearność. W tym kontekście autorka próbowała przy użyciu niżej opisanych algorytmów symulacyjnych przeanalizować udział oddziaływań *RKKY*, które będą wpływały na zmianę znaku i wartości całek wymiennych w funkcji odległości oddziałujących atomów.

### 7.3 WYMIANA ANIZOTROPOWA

Energia opisanych wyżej typów oddziaływania wymiennego nie zależy od kierunku ustawienia spinów w sieci krystalicznej. W układach z symetrią jednoosiową, gdy na linii łączącej jony magnetyczne brak jest centrum inwersji, oddziaływanie spinowo – orbitalne (SO) któregoś z jonów magnetycznych może być przyczyną pojawienia się anizotropowego oddziaływania wymiennego, zwanego też oddziaływaniem Działoszyńskiego – Moriyi (*DM*). Oddziaływanie to, określone jest przez wektor  $D$  (zwykle  $|D| \ll |J|$ ) równoległy do osi symetrii. Sprężenie *DM* stara się ustawić spiny prostopadle do siebie i do wektora  $D$ , skutkiem czego w antyferromagnetyku pojawia się słaby moment ferromagnetyczny, tak jak ma to miejsce w  $UFe_4Al_8$  czy  $ScFe_4Al_8$ . Konkurencyjność oddziaływań ferro – i antyferromagnetycznych prowadzi do niekolinearnego ustawienia momentów magnetycznych żelaza z podsieci (8f), jeśli potraktować to jako pierwszy typ niekolinearności układu to w przypadku nadmiarowego skandu w układzie maleje nieznacznie wektor modulacji magnetycznej układu czemu towarzyszy ok. 30% spadek momentu magnetycznego Fe tj. z wartości 1.23 (6)  $\mu_B$ /atom lub 1.19 (8)  $\mu_B$ /atom w zależności od domeny w idealnie stechiometrycznym monokryształe. Analizując próbki polikrystaliczne obserwowano 20 % spadek momentu magnetycznego żelaza z 1.08 (2)  $\mu_B$ /atom w układzie stechiometrycznym do 0.87 (4)  $\mu_B$ /atom w układzie z nadmiarową koncentracją skandu. Natomiast rodzaj sąsiada obsadzającego podsić (2a) nie wpływa zasadniczo na kąt skośności spinów sąsiadujących atomów żelaza.

### 7.4 POLE KRystaliczne I ANIZOTROPIA W UJĘCIU METOD MONTE CARLO

Algorytmy stosowane podczas symulacji metodami Monte Carlo (*MC*) wspólnie z modelami uśrednionego pola są w stanie wskazać przyczyny takiego a nie innego uporządkowania magnetycznego w układach o słabej anizotropii pojedynczego jonu. W ramach uogólnionego modelu, biorąc pod uwagę anizotropię oddziaływań wymiennych struktur modulowanych poszukiwałam spójnego opisu danych doświadczalnych w ramach złożonego modelu sprzężeń spinowo – orbitalnych (SO) z oddziaływaniami typu *RKKY* i anizotropowymi *DM*. Zaniedbując wpływ zewnętrznego pola magnetycznego i uwzględniając trój-członowy hamiltonian jonu w ciele stałym uzyskuje się wyrażenie z wkładem oddziaływań kulombowskich typu elektron-elektron i elektron-jądro oraz wkładem pochodzącym od pola krystalicznego i sprzężeń spinowo – orbitalnych:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{so} \quad (22)$$

W pierwszych modelach pola krystalicznego, które były stosowane do opisu własności kryształów jonowych, utożsamiano pole krystaliczne z polem elektrostatycznym pochodzącym od jonów otaczających dany atom magnetyczny. W obecnie rozwijanych

modelach (tzw. obliczeniach *ab initio*) próbuje się opisać pole krystaliczne jako pewien efektywny potencjał, którego głównymi parametrami są: symetria punktowa otoczenia jonu magnetycznego oraz struktura elektronowa najbliższych sąsiadów, i tu kluczowe znaczenie ma symetria otoczenia. Wpływ symetrii otoczenia na strukturę elektronową jonu magnetycznego łatwiej jest zrozumieć, analizując kształty orbitali elektronowych typu *d* i *f*, jako odpowiedzialnych za magnetyzm związków metali przejściowych i aktywnowców. Każda z powłok *d* składa się z pięciu orbitali o różnych kształtach i orientacji przestrzennej, a każda z powłok *f* składa się z siedmiu różnych orbitali. W obecności potencjału sferycznie symetrycznego orbitale danej powłoki mają identyczną energię, stąd jest to poziom pięciokrotnie (*nd*) lub siedmiokrotnie (*nf*) zdegenerowany. W obecności potencjału o niższej symetrii punktowej kształt i orientacja przestrzenna danego orbitalu przestaje być obojętne dla jego energii potencjalnej. Różne symetrie otoczenia mogą prowadzić do różnych schematów rozszczepień poziomów elektronowych. Dla tej przyczyny podstawą każdego modelu pola krystalicznego jest określenie symetrii punktowej otoczenia. Znając tę symetrię można w oparciu o teorię grup jednoznacznie określić schemat rozszczepienia danego multipletu, przy czym obecnie są to już dane tabelaryzowane. Problemem w modelach pola krystalicznego nie jest sposób rozszczepienia, ale odległości na skali energii pomiędzy poszczególnymi poziomami rozszczepionego multipletu, bowiem zależą one od struktury elektronowej. Schemat rozszczepień można wyznaczyć metodami spektroskopowymi. W przypadku symetrii punktowej otoczenia typu 4/*mmm* z 4-krotną osią symetrii i osią kwantyzacji *c*, pole krystaliczne (*CF*) opisuje formuła:

$$\mathcal{H}_{cf} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^{4c} \hat{O}_4^{4c} + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^{4c} \hat{O}_6^{4c} \quad (23)$$

gdzie współczynniki *B* są parametrami *CF* skorelowanymi wzajemnie w następujący sposób:

$$B_{20} = -\frac{1}{2} B_2^0, \quad B_{40} = \frac{3}{8} B_4^0 + \frac{1}{8} B_4^4, \quad B_{44} = \frac{35}{8} B_4^0 + \frac{1}{8} B_4^4 \quad (23a)$$

natomiast  $\hat{O}_{n+2}^n$  są operatorami Stevens'a. W odniesieniu do jonów *3d* (*l=2*) hamiltonian pola krystalicznego ogranicza się wyłącznie do członów 2-ego i 4-tego rzędu:

$$\mathcal{H}_{cf} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^{4c} \hat{O}_4^{4c} \quad (23b)$$

Z kolei człon dotyczący sprzężeń spinowo-orbitalnych przyjmuje postać:

$$\mathcal{H}_{so} = \left( \frac{\Lambda}{\hbar^2} \right) \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (24)$$

Pozostaje jeszcze do przeanalizowania problem anizotropii. Za anizotropię magnetokrystaliczną układu odpowiedzialna jest energia, która powoduje, że na przykład ferromagnetyk magnesuje się łatwiej wzdłuż pewnych wyróżnionych kierunków krystalograficznych, nazywanych kierunkami łatwego magnesowania. Energię tę nazywamy energią magnetokrystaliczną lub energią anizotropii. Jej pochodzenia nie udaje się wyjaśnić rozpatrując tylko izotropowe oddziaływania wymiany. Jednym ze źródeł anizotropii magnetokrystalicznej jest asymetria w przekrywaniu się rozkładów elektronów sąsiednich

jonów, gdzie ze względu na oddziaływanie spin-orbita rozkład gęstości ładunku elektronowego ma kształt elipsoidalny. Asymetria jest związana z kierunkiem spinu, obrót spinu względem osi kryształu zmienia energię wymiany i dalej energię oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy rozkładami ładunku par atomów.

W pracach „symulacyjnych” [H6, H7, H8] konstrukcja hamiltonianu spinowego układu  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$  wyjściowo oparta została na ośmiu atomach magnetycznych żelaza. W kolejnym kroku hamiltonian był już oparty na 10-ciu atomach uczestniczących w tworzeniu uporządkowania magnetycznego, gdzie jedynie atomy aluminium zostały potraktowane jako „niemagnetyczne”.

Tabela 3. Najbliżsi sąsiedzi obu orbit magnetycznych będących wynikiem typu wektora rozpraszania magnetycznego  $q_{i=1,2} = (q_{xi}, q_{yi}, 0)$  gdzie  $q_{xi} = q_{yi}$ .

Orbita	Pozycja $\vec{r}$ atomu przesuniętego o wektor $\vec{T} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	Faza momentu magnetycznego	Odległość do atomu $\text{Fe}_1$ $ \vec{r} (\text{pm})$
$1^0$	1: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) - \text{T} = (0,0,0)$	$\varphi_1 = \alpha + \pi\tau$	0.0
	2: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) - \text{T} = (0,0, \frac{1}{2})$	$\varphi_1 = \alpha + \pi\tau$	249.9
	3: $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) - \text{T} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\varphi_2 = \alpha + 3\pi\tau$	657.6
	4: $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) - \text{T} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$\varphi_2 = \alpha + 3\pi\tau$	608.26
$2^0$	5: $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) - \text{T} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\varphi_3 = \pi - \alpha + 2\pi\tau$	497.43
	6: $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) - \text{T} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$\varphi_3 = \pi - \alpha + 2\pi\tau$	497.43
	7: $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) - \text{T} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$	$\varphi_3 = \pi - \alpha + 2\pi\tau$	430.1
	8: $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) - \text{T} = (0, \frac{1}{2}, 0)$	$\varphi_3 = \pi - \alpha + 2\pi\tau$	430.1
$\text{Sc}_I$	I: $(0,0,0) - \text{T} = -(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$\varphi_4 = 0$	328.8
$\text{Sc}_{II}$	II: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) - \text{T} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$\varphi_4 = 0$	328.8

Wobec raczej ubogich informacji na temat podstawowych parametrów wyznaczanych z modeli obliczeniowych na przykład współczynników pola krystalicznego, operatorów Stevensa, całek wymiany na poziomie orbitali molekularnych  $J_{dd}$ ,  $J_{df}$  czy  $J_{ff}$  poczynione zostały przybliżenia atomów magnetycznych do jonów (tabela 1 pracy H6) zwłaszcza podczas analizy wpływu sprzężeń spinowo-orbitalnych w ramach algorytmu *MCPPhase*. W dalszej

części zostaną szczegółowo opisane możliwości każdego z pakietów symulacyjnych, natomiast kilka fundamentalnych różnic zostało zebranych w tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie porównawcze założeń poczynionych w obliczeniach Monte Carlo.

<i>MCMag</i>	<i>MCPPhase</i>
Spiny traktowane są klasycznie	Spiny traktowane są kwantowo-mechanicznie
$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{DM}$	$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{so}$
$\mathcal{H}_{cf} = \sum_s D_x^2 (J_x)^2 + D_y^2 (J_y)^2 + D_z^2 (J_z)^2$ or $\mathcal{H}_{cf} = \sum_s D_z^2 (J_z)^2 - K_{xy}^2 [(J_x)^2 - (J_y)^2]$ i $\mathcal{H}_{DM} = A\vec{n}(\vec{J}_1 \times \vec{J}_2)$	$\mathcal{H}_{cf} = \sum_{n,l,m} B_l^m O_l^m (J^n)$ , gdzie $O_2^0 = 3(J_z)^2 - X$ , $O_4^0 = 35(J_z)^4 - (30X - 25)(J_z)^2 + 3X^2 - 6X$ , $O_4^{\pm} = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$ dla $X = J(J+1)$ i $\mathcal{H}_{so} = \left(\frac{\Lambda}{\hbar^2}\right) \hat{L} \cdot \hat{S}$
Stałe wymiany $J_{ij}$ muszą być zapostulowane i usztywnione	Stałe wymiany $J_{ij}$ mogą być parametrem zmiennym podczas obliczeń

Podstawowe dane wejściowe do obu programów to mikroskopowy opis badanego układu, lista podsieci magnetycznych, współczynniki anizotropii i amplitudy spinów, opis „relacji sąsiedzkich” pomiędzy podsieciami i odpowiadających im całek sprzężenia wreszcie postać hamiltonianu, który posłuży do obliczania energii układu. Przykładowo ogólna postać hamiltonianu stosowana w programie *MCMag* opisuje formuła:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i [J_{ij}] \vec{S}_j + \frac{\sum_i (\vec{D}_i \vec{S}_i)^2}{|D_i|} - \sum_i \vec{H} \vec{S}_i \quad (25)$$

gdzie  $S_i, S_j$  są to wektory oddziałujących spinów,  $J_{ij}$  - to tensor sprzężenia,  $D_i$  to wektor anizotropii pojedynczego jonu, a  $H$  jest wektorem przyłożonego pola magnetycznego.

Różne mogą być też warunki brzegowe, np. w programie *MCMag* odpowiednie kody cyfrowe oznaczają wolne krawędzie, okresowe warunki brzegowe, czy mieszane warunki typowe dla struktur niewspółmiernych. Natomiast w *MCPPhase*, wektor modulacji zapodawany jest jako input data, czyli  $0.133 = \frac{2}{15}$ , zatem periodyczność komórki magnetycznej wynosi:  $15 \times 15 \times 1 = 225$  komórek krystalicznych i  $15 \times 15 \times 8 = 1800$  atomów. Stosując programy *MC* technicznie, symulacja rozpoczyna się w wysokiej temperaturze, gdzie spiny są dynamicznie rozporządkowane („stan cieczy”). Konfiguracje

stanu podstawowego są uzyskiwane przy zastosowaniu algorytmu symulowanego schładzania Hastingsa-Metropolisa:  $T(n + 1) = \alpha \cdot T(n)$  [16<sup>xvi</sup>, 17<sup>xvii</sup>].

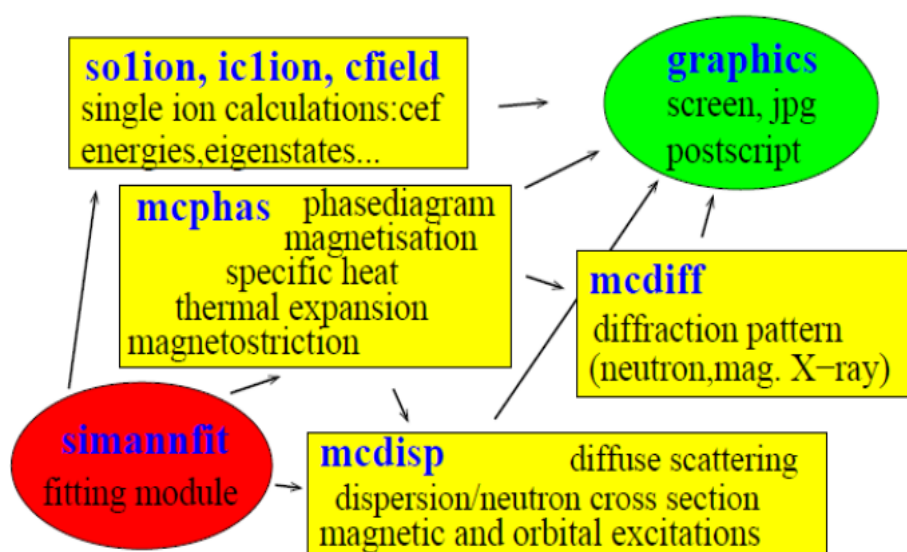
Nowa orientacja (konfiguracja spinów) projektowana jest losowo, po czym akceptowana lub odrzucana: w układzie wielu spinów mogą tworzyć się różne konfiguracje o różnych energiach. W ustalonej temperaturze  $T$  scenariusza schładzania i  $n$ -tej iteracji prawdopodobieństwo znalezienia układu o danej energii  $E_n = \Delta E + E_{n-1}$  jest proporcjonalne do czynnika Boltzmanna postaci:  $e^{\frac{-E}{kT}}$ . Kryterium zbieżnościowym jest minimalizacja energii, zatem konfiguracje spinowe, których energia  $E_n$  jest wyższa od energii konfiguracyjnej zoptymalizowanej w iteracji poprzedniej  $E_{n-1}$  są odrzucane. Proces ten jest powtarzany wiele razy (cykle *Monte Carlo*), aż do osiągnięcia przez układ stanu równowagi. Wówczas obniżana jest temperatura, układ spinowy poszukuje stanu równowagi ponownie, i tak dalej. Układ odniesienia wykorzystywany do projekcji spinów jest całkowicie niezależny od krystalograficznego. Obroty są generowane zawsze i wyrażane w ortogonalnym układzie współrzędnych. Taki sam ortogonalny układ współrzędnych służy do określania współczynników anizotropii i pola magnetycznego, jeśli występują. Po zakończonej symulacji generowana jest projekcja momentów magnetycznych z obrotem całej konfiguracji spinowej systemu względem układu odniesienia kryształu. Opcja ta ułatwia porównanie wyniku symulacji i rzeczywistych ustawień spinów. Zewnętrzne warunki symulacji (historia schładzania, czy scenariusz magnetyczny) wprowadzane są interaktywnie (poprzez pola dialogowe). Jeśli protokół chłodzenia próbek (czy harmonogram wygrzewania) wykonywany jest dostatecznie starannie, system będzie uciekał od lokalnych minimów energii i ustalał się w konfiguracji spinowej o najniższej energii. Uśrednione charakterystyki własności typu podatność magnetyczna lub ciepło właściwe, podobnie energia konfiguracji spinowej czy namagnesowanie rejestrowane i gromadzone są w każdym kroku iteracji. Ponadto podczas cykli śledzone są na bieżąco odpowiednie czynniki zgodności: (1) wskaźnik kolejnych akceptowanych kroków zmiany, (2) funkcja ograniczająca –  $F_c$  – która jest miarą stopnia frustracji struktury magnetycznej. Akceptowany krok zmiany jest akceptacją nowej konfiguracji spinów w danej temperaturze i polu. Oczywiście, tempo przyjętych zmian bierze pod uwagę każdą nową konfigurację spinową, który jest identyczna z poprzednią. Funkcja ograniczenia określana jest jako:

$$-1 \leq F_c = -\frac{\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j}{\sum_{\langle ij \rangle} |J_{ij}| |\vec{S}_i| |\vec{S}_j|} \leq 1 \quad (26)$$

i pracuje w obszarze od niesfrustrowanych struktur magnetycznych ( $F_c = -1$ ) po całkowicie sfrustrowane ( $F_c = 1$ ). Program *MCMag* stanowi potężne narzędzie umożliwiające symulacje uporządkowania magnetycznego, poszukiwania izoenergetycznych konfiguracji spinowych, odwracalnych charakterystyk namagnesowania w scenariuszu schładzania i grzania układu o ile zapostulowane są stałe sprzężenia. Przestrzeń konfiguracji badana jest poprzez losowe próbkowanie przy użyciu procedury Metropolisa [17<sup>xviii</sup>]. Dowolna struktura magnetyczna może być symulowana bez jakichkolwiek ograniczeń narzucanych odległościom oddziaływań. W pierwszym kroku analizowana była superkomórka magnetyczna  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$  obejmująca  $3 \times 3 \times 1$  komórek krystalicznych. Spiny żelaza leżały w bazowej płaszczyźnie tetragonalnej  $ab$  i tworzyły wyjściową strukturę skośną, tzn. dominujące sprzężenia

antyferromagnetyczne na kierunku [100] zostały wzbogacone o słabe składowe ferromagnetyczne na kierunku [010]. Taki model spinowy wymagał narzucenia dodatnich wartości współczynników anizotropii  $D$  wzdłuż osi  $b$  i  $c$  oraz ujemnego współczynnika  $D$  wzdłuż osi  $a$ . W trakcie dalszych badań wszystkie całki wymiany zostały zmodyfikowane do wartości pozyskanych z programu *MCPPhase*. Symulacja rozpoczynała się w temperaturze pokojowej, gdy cały układ magnetyczny był cieczą spinową. Pliki wejściowe zawierały listę atomów magnetycznych, dane o strukturze typu wartości parametrów sieci i kątów bez uwzględniania elementów symetrii, listę sąsiadów i odpowiednich całek wymiany, współczynników anizotropii oraz amplitud spinów.

Podprogramy (rysunek 16) pakietu *MCPPhase* typu *searchspace* i *simannfit* posłużyły przeszukaniu przestrzeni całek wymiany w różnych obszarach celem znalezienia lokalnych minimów funkcji odchylenia standardowego  $sta^5$  i na tej zasadzie uzgadniana była cała mapa całek wymiany. Startuje się z wyjściowej mapy całek wymiany na podstawie histogramów wszystkich rozważanych stałych wymiany, które minimalizują funkcję odchylenia standardowego  $sta$  (*stała sprzężenia A*, ..., *stała sprzężenia K*). Uzgadniając uporządkowanie magnetyczne w ramach danych stałych wymiany spójny algorytm przybliżenia średniego pola i metod Monte Carlo używany jest w module *mcphas*.



Rysunek 16. Schemat pakietu programowego *MCPPhase*, w którym *silion* jest podprogramem dedykowanym opisom parametrycznym własności jonów lantanowców z uwzględnieniem

<sup>5</sup>Jeśli funkcja  $\exp\left(\frac{sta(newA...)-sta(A...)}{T}\right) < a$  gdzie zmienna losowa  $a$  pochodzi z przedziału [0,1] krok zmiany jest akceptowany, jeśli nie – odrzucony. Minimalizowana w cyklu obliczeniowym wariancja  $s^2 = \frac{1}{N} \sum_i \delta_i^2$  zawiera do kilkunastu  $N$  tj. podziałów wcześniej zdefiniowanego przedziału zmienności każdej ze zmiennych funkcji  $sta = \delta_i^2$ .

hierarchii oddziaływań kulombowskich, spinowo-orbitalnych oraz pola krystalicznego, w tym wypadku  $H_c \gg H_{so} \gg H_{cf}$ . Podprogram *icflion* pozwala parametryzować jony metali przejściowych ( $H_c \sim H_{cf} \gg H_{so}$ ), natomiast *iclion* pozwala parametryzować jony aktywności ( $H_c \sim H_{so} \sim H_{cf}$ ).

W danej temperaturze i przy danym wektorze pola magnetycznego kilka równie prawdopodobnych struktur magnetycznych jest stabilizowanych algorytmem *MF* i liczona jest energia swobodna. Po uzgodnieniu przy użyciu *mcphas* uzyskiwane są wszystkie składowe momentu magnetycznego. Następnie liczone są izo-energetyczne konfiguracje spinów oraz wektory modulacji. Według obliczeń *MC* mapy stałych wymiany, które dają najlepsze odwzorowanie konfiguracji spinowych związane są z funkcją odchylenia standardowego  $sta=0,16$  w przypadku gdy  $\vec{q}_1$  trybu i  $sta=0,22$  dla  $\vec{q}_2$ . Podczas obliczeń odpowiednie charakterystyki dynamiczne są wyświetlane na ekranie. Ostatecznie natężenia neutronowe refleksów (*hkl*) w funkcji temperatury i charakterystyki krzywych magnesowania mogą być na bieżąco porównywane do uzyskanych eksperymentalnie.

Tabela 5. Tensory biliniowych magnetycznych oddziaływań wymiennych na pozycjach (8f) w grupie przestrzennej *I4/mmm*. Uwzględniono oddziaływania *DM*. Onaczenie "orbit" jest zgodne z podanym wcześniej na rysunku 10.

Nr	Tensor wymiany $\bar{J}(nn')$	Odległości $r_{n'} - r_n$
1	$\begin{bmatrix} A & A & 0 \\ A & A & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \pm c/2 \end{pmatrix}$
	Tensory "międzyorbitalne"	
2	$\begin{bmatrix} -B & -D & 0 \\ D & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ b/2 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ oraz } \begin{pmatrix} 0 \\ b/2 \\ \pm c/2 \end{pmatrix}$
3	$\begin{bmatrix} -E & -G & 0 \\ G & F & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -b/2 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ oraz } \begin{pmatrix} 0 \\ -b/2 \\ \pm c/2 \end{pmatrix}$
4	$\begin{bmatrix} -H & -K & 0 \\ K & I & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} a/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ oraz } \begin{pmatrix} a/2 \\ 0 \\ \pm c/2 \end{pmatrix}$



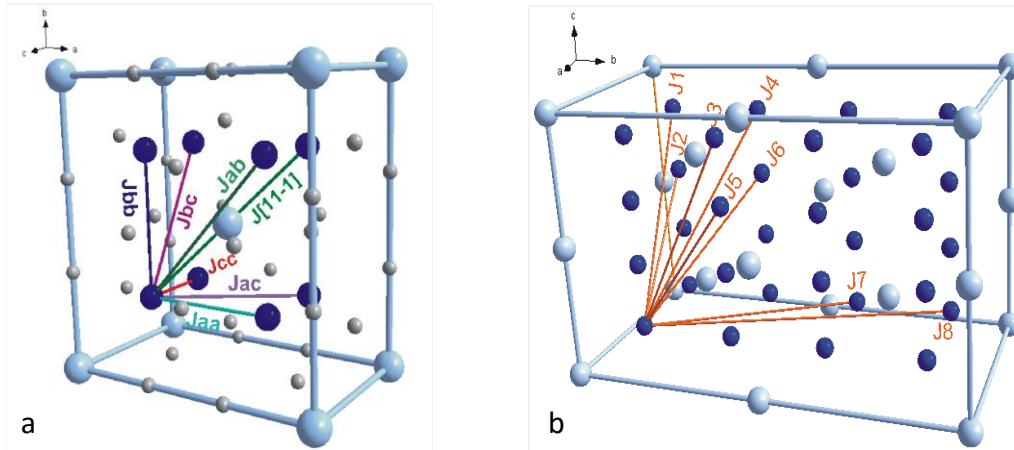
5	$\begin{bmatrix} -E & -G & 0 \\ G & F & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} -a/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ oraz } \begin{pmatrix} -a/2 \\ 0 \\ \pm c/2 \end{pmatrix}$
	Tensory “wewnętrzorbitalne”	
6	$\begin{bmatrix} -H & -K & 0 \\ D & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} a/2 \\ b/2 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ oraz } \begin{pmatrix} a/2 \\ b/2 \\ \pm c/2 \end{pmatrix}$
7	$\begin{bmatrix} -E & -G & 0 \\ G & F & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} \pm a/2 \\ \mp b/2 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ oraz } \begin{pmatrix} \mp a/2 \\ \pm b/2 \\ \pm c/2 \end{pmatrix}$

Tabela 6. Mapa oddziaływań wokół atomu w pozycji 1: (1/4, 1/4, 1/4). Obliczone stałe wymienne niekolinearnych konfiguracji  $\tau_1$  i  $\tau_2$  w zakresie temperatur 1-31 K (*McPhase*), w których magnetyczne oddziaływania wymienne są najsilniejsze a stąd jednoznaczne. Całki wymiany są kodowane zgodnie ze schematem zawartym w opisie biliniowych tensorów magnetycznych (tabela 5, rysunek 17).

	$J_{[001]}$	$J_{[100]}$	$J_{[010]}$		$J_{[100]}$	$J_{[010]}$		$J_{[100]}$	$J_{[010]}$	
J [meV]	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
$\tau_1 - McPhase$	0.38	0.85	0.66	0.59	0.87	0.45	0.68	0.78	0.69	0.71
$\tau_2 - McPhase$	0.38	1.11	0.66	0.77	0.96	0.45	1.22	0.55	0.69	0.71
$\tau_1 - McMag$	0.38	1.44	0.72	1.41	1.22	0.50	0.48	0.94	0.69	0.64
$\tau_2 - McMag$	0.52	1.53	0.66	1.76	1.30	0.72	1.02	1.01	1.24	0.92

Analizując konsekwentnie największe całki wymiany pomiędzy atomami sąsiadującymi wzdłuż kierunku [100] (odpowiednie tensory nr 4 i 5 opisane w tabeli 5), [010] (tensory nr 2 and 3) i [001] (tensor nr 1) nabierają one znaczenia w odniesieniu do dobrze znanych stałych wymiany układu skośnego  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> struktury rutylu [18<sup>xviii</sup>] gdzie przy założeniu  $J_{[001]}/J_{[111]} = -1.60$ :  $J_{[001]} = -0.767 \text{ meV}$ ,  $J_{[111]} = 0.474 \text{ meV}$  oraz  $J_3 = -0.112 \text{ meV}$ . Odnosząc schemat opisu całek wymiany w strukturze rutylu do całek wymiany w badanym tu układzie  $J_{[001]}$  jest całką wymiany pomiędzy najbliższymi sąsiadami (z ang. nearest neighbours in. *nn*) na kierunku *c* zatem konwencjonalnie opisano ją jako  $J_{cc}$ .  $J_{[111]}$  dotyczy oddziaływania *nn* na kierunku [111]

natomiast  $J_3$  odnosi się do oddziaływań z dalszym kolejnym sąsiadem (rysunek 17). Warto zauważyć, że charakterystyczne sekwencje całek  $J_{[100]}$  (obwiedzione na zielono szeregi tabeli 6) wskazują jednoznacznie na oscylacyjny charakter oddziaływania *RKKY*.



Rysunek 17. Kierunkowe całki wymiany w podstawowej “0-wej” komórce elementarnej (a) w ramach periodyczności kryształu analizowano 14 nn przy ograniczeniu odległości między nimi do 500 pm ( $m_{kenn} = 500$  pm – parametr *MCPPhase*) w kolejnym kroku uwzględniano 26 nn (superkomórka o wymiarach  $3 \times 3 \times 3$  – *MCMag*, lub odpowiednio  $m_{kenn} = 1000$  pm – *MCPPhase*). W przypadku domykającej się fali spinowej związanej z modulacją  $\vec{q}_2 = (\pm 0.18, \pm 0.18, 0)$  wymaganych jest 32 nnn (b).

W przypadku kryształu zawierającego skand nie zaskakuje dwukrotnie mniejsza wartość całki wymiany wzdłuż kierunku [001] w stosunku do odpowiedniej całki w strukturze rutyłu, gdzie odległości dzielące najbliższych sąsiadów magnetycznych są dużo mniejsze (~150 pm). Podobnie nie dziwi jej dodatni znak, bowiem na tym kierunku w układach  $MFe_4Al_8$  jeśli już to zwykle atomy oddziałują ze sobą ferromagnetycznie. Udział jonów skandu w magnetyzmie próbki jest w dalszym ciągu problemem. W szczególności oddziaływania z tym jonem mogą wspomagać efekty anizotropii w połączeniu z anizotropią pochodzenia oddziaływań Działoszyńskiego – Moriyi czy dipolowo-dipolowych. Dlatego też spróbowano sprawdzić efekt przypisania skandowi małego momentu magnetycznego. Startując od zerowej do wartości  $0,023 \mu_B/\text{atom}$  wzdłuż kierunku [010] wiadomo, że taka modyfikacja modelu magnetycznego nie prowadzi do zmian charakterystyk namagnesowania w niskich temperaturach otrzymywanych z programu *MCMag* w przyjętym scenariuszu wygrzewania, gdzie zakres temperaturowy 0 – 400 K zgodnie z algorytmem Hastings-Metropolisa przeliczany był w 63 punktach pomiarowych ( $\alpha=1,1$ ). Pełne cykle zamknięte tj. schładzanie, a następnie ogrzewanie z krokiem  $\Delta T = 5$  K ilustruje rysunek 6 pracy [H6]. Konstruując model przyjęto na pozycjach (2a) – na podobieństwo  $UFe_4Al_8$  – współmierny kolinearny ferromagnetyzm. Mimo prostoty proponowany opis takiej mapy oddziaływań wymiennych zachęca do kolejnych uściśleń.

Obserwowane dwie temperatury przejść fazowych  $T_1 \sim 230\text{K}$  i  $T_2 \sim 115\text{K}$  [H2, H3] będą odpowiadały w pierwszym kroku całkom wymiany bliskim  $J_1 \sim 20\text{ meV}$  i  $J_2 \sim 10\text{ meV}$ . Dominującym członem hamiltonianu będą pośrednie oddziaływanie wymienne  $J_{Fe-Fe}^{RKKY}$ .

Upraszczając problem oddziaływań wymiennych i ograniczając ich zasięg do 6nn staje się przed zagadnieniem minimalizacji energii wyrażanej formułą:

$$E = -8S^2(J_{aa} + J_{bb}) \cos \pi\tau [\cos^2 \pi\tau - \sin^2 \alpha] + 6S^2 J_{cc} \quad (27)$$

Zatem,

$$\left. \begin{aligned} \partial E / \partial \tau &= 8\pi S^2 (J_{aa} + J_{bb}) (3 \cos^2 \pi\tau - \sin^2 \alpha) \sin \pi\tau \\ \partial E / \partial \alpha &= 8S^2 (J_{aa} + J_{bb}) \sin 2\alpha \cos \pi\tau \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Niewspółmierność i niekolinearność uwarunkowane minimum energetycznym prowadzą do prostych zależności:  $\partial E / \partial \tau = 0 \Rightarrow \tau = 0$  (warunek, któremu przeczą wyniki doświadczalne) lub  $3 \cos^2 \pi\tau = \sin^2 \alpha$  i  $\partial E / \partial \alpha = 0 \Rightarrow \tau = 1/2$  warunek, który wymaga superkomórki magnetycznej typu  $(2a \times 2a \times c)$  lub  $\sin 2\alpha = 0 \Rightarrow \alpha = 0, \pi/2$ . Warunki te odnoszą się do struktur z kolinearnym (modulacja magnetyczna typu  $\vec{q}_1 = (\pm 0.13, \pm 0.13, 0)$ ) lub ortogonalnym rozkładem momentów magnetycznych (rozkład taki przewidywany był w ramach domen).

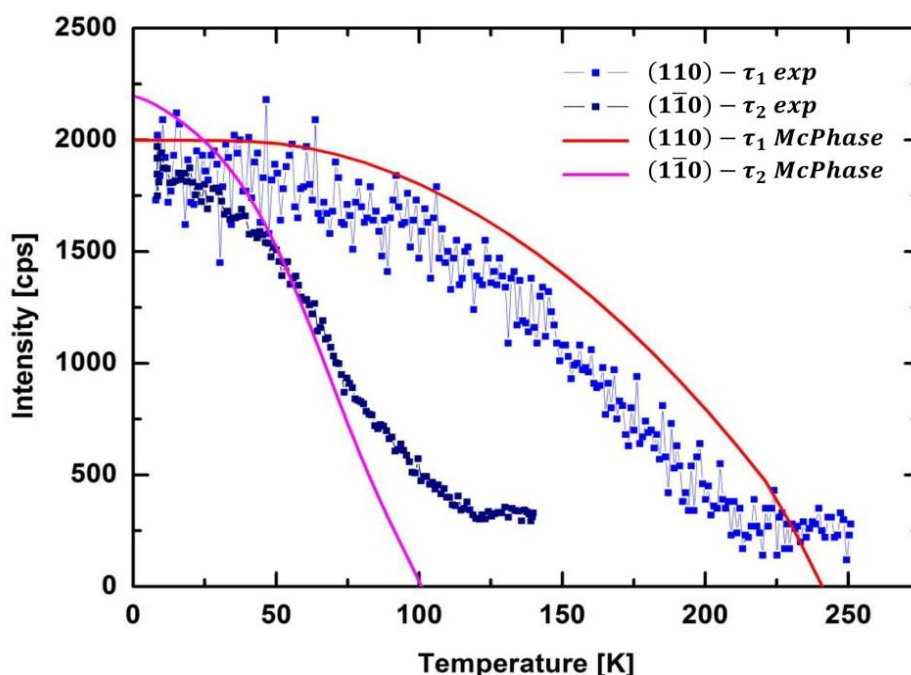
$$\left. \begin{aligned} \partial^2 E / \partial \tau^2 &= 8\pi^2 S^2 (J_{aa} + J_{bb}) \cos \pi\tau [9 \cos^2 \pi\tau - \sin^2 \alpha - 6] > 0 \\ \partial^2 E / \partial \alpha^2 &= 16S^2 (J_{aa} + J_{bb}) \cos 2\alpha \cos \pi\tau > 0 \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

ostatecznie,

$$\cos \pi\tau > 0 \text{ i } 9 \cos^2 \pi\tau - \sin^2 \alpha > 6, \cos \pi\tau > 0 \text{ i } \cos 2\alpha > 0 \quad (30)$$

Obliczenia prowadzone w oparciu o oddziaływania *RKKY* i *DM* w ramach *MCP*Phase prowadzą do znacznie słabszych oddziaływań anizotropowych z zawyżonym, w stosunku do otrzymanego eksperymentalnie, wypadkowym momentem magnetycznym żelaza  $1,38 \mu_B/\text{atom}$  stabilnym do  $T=11\text{ K}$ , co objawia się również przeszacowanymi natężeniami refleksów satelitarnych (rysunek 18). Z kolei obliczenia w ramach *MCM*Mag wskazują na w większości słabsze stałe wymiany ale odwzorowują wiernie wypadkowy moment  $1 \mu_B/\text{atom}$  Fe stabilny do  $T=51\text{ K}$ . Niezależnie od zastosowanej metody obliczeniowej, traktując spiny czy to kwantowo - mechanicznie czy to klasycznie, otrzymano zadowalający opis wyników eksperymentalnych. Mapy całek wymiany zostały zrekonstruowane. Pokazano, że

oddziaływania między atomami żelaza są wynikiem oddziaływań mieszanych  $DM$  i  $RKKY$ . W ramach proponowanego opisu, uzyskane wyniki są zachęcające.



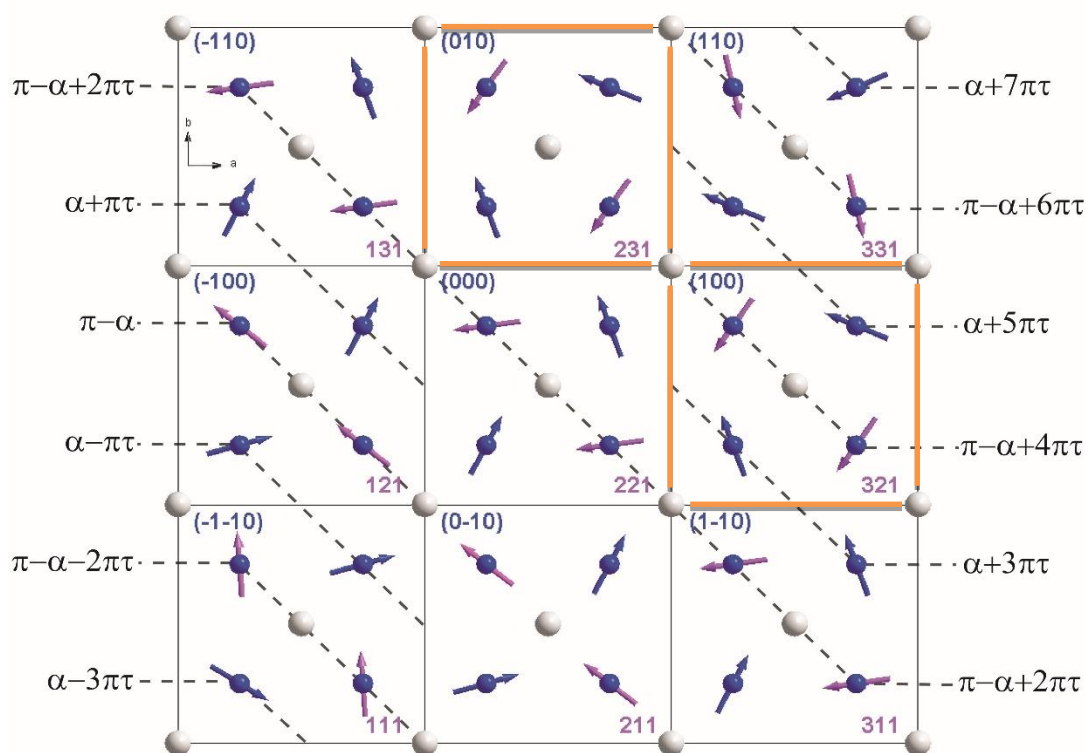
Rysunek 18. Temperaturowe charakterystyki natężeń najsilniejszych satelitów magnetycznych otrzymanych doświadczalnie i z obliczeń  $McPhase$  w scenariuszu symulowanego schładzania dla przypadku  $14\text{ nm}$ .

## 9 CAŁKI WYMIANY WE WSPÓŁMIERNYCH I NIEWSPÓŁMIERNYCH STRUKTURACH $MFe_4Al_8$ ( $M = U, Sc$ ) [H8]

Przez szereg lat uporządkowanie magnetyczne układu  $UFe_4Al_8$  interpretowane było w rozmaity często wykluczający się sposób. Ostatecznie dzięki technikom z użyciem spolaryzowanych i niespolaryzowanych neutronów dwie magnetyczne podsieci zostały dokładnie rozpoznane. Podsieć uranowa ( $2a$ ) ujawnia kolinearny ferromagnetyzm ale pozostaje silnie niekolinearna (niemal ortogonalna) z podsiecią żelazną ( $8f$ ). Podsieć żelaza sama w sobie również jest niekolinearna, tutaj bowiem zamiast antyferromagnetyzmu typu G realizowany jest układ skośny, ze słabszą składową ferromagnetyczną momentów Fe skierowaną równoległe do momentów U. Reasumując, w układzie uranowym realizowane są dwojakiego rodzaju niekolinearności. Problem okazał się na tyle zagadkowy, że podjęte zostały próby zainteresowania grup teoretycznych zagadnieniem struktury elektronowej związku  $UFe_4Al_8$ , jako najprostszej struktury w rodzinie  $MFe_4Al_8$ , monografia miała stanowić takie kompendium najistotniejszych własności realizowanych struktur spinowych a przez to zainspirować obliczenia struktury pasmowej, niestety bez powodzenia. Hamiltonian spinowy

prezentowany w niniejszej pracy został oparty na 10-ciu atomach uczestniczących w tworzeniu uporządkowania magnetycznego.

Współmierność układu  $\text{UFe}_4\text{Al}_8$  w odniesieniu do niewspółmierności  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$  analizowana była na bazie hamiltonianu Heisenbergowskiego. Standardowo wbudowywano też człony związane z oddziaływaniem Działoszyńskiego – Moriyi, Rudermana-Kittela-Kasuyi-Yoshidy jak również oddziaływaniami dipolowymi. Te trzy typy oddziaływań traktowane są jako prawdopodobna przyczyna anizotropii magnetokrystalicznej ogólnie w stopach z rodziny  $\text{ThMn}_{12}$ . Wartości i kierunki momentów magnetycznych otrzymane z dyfrakcji neutronowej są porównywane do tych uzyskanych startując z konfiguracji stanu podstawowego poprzez algorytm symulowanego schładzania. „Zatrzaśnięcie” modulacji magnetycznej obserwowane w przypadku uranowej obsady podsieci ( $2a$ ) układu (rysunek 19) jest analizowane w oparciu o odpowiednie relacje całek wymiany.



Rysunek 19. Dwuwymiarowa reprezentacja rozkładu momentów magnetycznych Fe. Momenty Fe realizują w płaszczyźnie  $ab$  modulację magnetyczną  $(\tau_i, \tau_i, 0)$  – przypadek podsieci ( $8f$ ) struktury magnetycznej  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$ . Modulacja zatrzaśkuje się, tzn. osiąga wartość  $(0,0,0)$  w 231 i 321 krystalicznej komórce elementarnej – przypadek podsieci ( $8f$ ) struktury magnetycznej  $\text{UFe}_4\text{Al}_8$ .

W przypadku układu uranowego – dwójako niekolinearnego – dokładnie przeanalizowano też kąt skośności z punktu widzenia relacji całek wymiany. Analiza ta pokazała słabo zgodny z eksperymentem przedział akceptowanych wartości.

Ogólne wyrażenie na energię, słuszne dla układów niewspółmiernych na poziomie podsieci (8f) i niekolinearnych w obu podsiecach (8f) i (2a):

$$E = -6S_{Fe}^2 \{J_{aa} \cos(\varphi_3 - \varphi_1) + J_{aa} \cos(\varphi_3 - 2\pi\tau - \varphi_1) + J_{bb} \cos(\varphi_3 - \varphi_1) + J_{bb} \cos(\varphi_3 - 2\pi\tau - \varphi_1) + 2J_{cc}\} - 7S_{Fe}^2 \{J_{ab} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) + J_{\bar{a}\bar{b}} \cos(\varphi_2 - 2\pi\tau - \varphi_1) + J_{a\bar{b}} + J_{\bar{a}b} + 2J_{ac} \cos(\varphi_3 - \varphi_1) + 2J_{a\bar{c}} \cos(\varphi_3 - 2\pi\tau - \varphi_1) + 2J_{bc} \cos(\varphi_3 - \varphi_1) + 2J_{b\bar{c}} \cos(\varphi_3 - 2\pi\tau - \varphi_1)\} - 4S_{Fe}S_{Sc} \{J_{abc} \cos(\varphi_4 - \varphi_1) + J_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} \cos(\varphi_4 - \varphi_2) + (J_{a\bar{b}\bar{c}} + J_{\bar{a}bc}) \cos(\varphi_4 - \varphi_3)\} \quad (31)$$

Powyższe wyrażenie dyskutowane jest ze względu na minimalizację energii układu:

$$\partial E / \partial \alpha = -24S_{Fe}^2 (J_{aa} + J_{bb}) \sin 2\alpha - 112S_{Fe}^2 J_{ac} \sin 2\alpha - 16S_{Fe}S_U J_{abc} \cos \alpha \quad (32)$$

Kolejny warunek minimalizacji energii bada niekolinearność struktury magnetycznej:

$$\partial E / \partial \alpha = 0 \Rightarrow -S_{Fe} \sin \alpha [3(J_{aa} + J_{bb}) + 14J_{ac}] = S_U J_{abc} \quad (33)$$

stąd

$$\frac{S_U}{S_{Fe}} = - \frac{[3(J_{aa} + J_{bb}) + 14J_{ac}] \sin \alpha}{J_{abc}} \quad (34)$$

zatem

$$3(J_{aa} + J_{bb}) + 14J_{ac} = - \frac{S_U J_{abc}}{S_{Fe} \sin \alpha} \quad (34a)$$

$$\partial^2 E / \partial \alpha^2 = -48S_{Fe}^2 (J_{aa} + J_{bb}) \cos 2\alpha - 224J_{ac} \cos 2\alpha + 16S_{Fe}S_U J_{abc} \sin \alpha > 0 \quad (35)$$

ostatecznie,

$$S_{Fe} [3(J_{aa} + J_{bb}) + 14J_{ac}] \cos 2\alpha < S_U J_{abc} \sin \alpha \quad (36)$$

$$\frac{[3(J_{aa} + J_{bb}) + 14J_{ac}] \cos 2\alpha}{J_{abc} \sin \alpha} < \frac{S_U}{S_{Fe}} \quad (37)$$

Biorąc pod uwagę oba warunki minimalizujące energię układu (równania 34a and 37) wspólne rozwiązanie odpowiada relacji:

$$\frac{\left[ \frac{S_U J_{abc}}{S_{Fe} \sin \alpha} \right] \cos 2\alpha}{J_{abc} \sin \alpha} < \frac{S_U}{S_{Fe}} \quad \text{i dalej} \quad \cos 2\alpha < \sin^2 \alpha \quad (38)$$

Stabilna struktura skośna przewidziana jest dla kątów skośności z przedziału  $\pi/5 < \alpha \leq \pi/2$  natomiast z równania (34a) wynika relacja wiążąca wysokokierunkowe stałe sprzężenia:

$$J_{aa} + J_{bb} = -5 \left( \frac{J_{abc} S_U}{8 S_{Fe}} + J_{ac} \right) \quad (39)$$

Powyższe warunki nie najlepiej zgadzają się z wynikami eksperymentów, które spójnie wskazują na wartość kąta skośności podsieci żelaznej wartości  $\alpha \leq \pi/6$ . Najsilniejsze rozpraszanie neutronów w fazie obserwowano wzdłuż przekątnej diagonalnej, co prowadzi dalej do przewidywań o pozytywnych znakach całek  $J_{ac}, J_{abc}$ . Relacja  $J_{aa} = -J_{bb}$  okazuje się

być jedynym konsystentnym warunkiem i bez wątplenia wynika z oddziaływań anizotropowych typu  $DM$ .

Stosując oba wyżej opisane pakiety symulacyjne Monte Carlo podjęta została próba rekonstrukcji struktury magnetycznej potwierdzonej eksperymentalnie. Dwie istotne różnice w założeniach modelowych obu pakietów wymagają podkreślenia: (1) różne formuły na równania hamiltonowskie i (2) dużo bardziej szczegółowa charakterystyka anizotropii pojedynczego jonu, możliwość użycia (choć nie zawsze uzasadniona) izoelektronowych konfiguracji np.:  $Ni^{2+}$  zamiast  $Fe^0$  czy  $V^{2+}$  w miejsce  $Sc^0$  jak również swoboda wyboru  $U^{3+}$  ( $5f^3$ ) zamiast  $U^{4+}$  ( $5f^2$ ) jakie stwarza program  $MCPPhase$ .

Tabela 7. Rozwiązania parametrów biliniowych tensorów w odniesieniu do  $6\text{ nn}$  każdego  $i$ -tego atomu  $Fe$  obsadzającego pozycje ( $8f$ ) w grupie przestrzennej  $I4/mmm$ , z uwzględnieniem oddziaływań  $DM$  gdzie odpowiednie wektory wynoszą  $\overline{r_i - r_j}$ . Oznaczenia parametrów tensorowych pozostają zgodne ze schematem zamieszczonym w tabeli 5.

Parametry tensorów wymiany	$(r_i - r_j)/pm$	$MCPPhase$ $J_{ij}[meV]$	$MCMag$ $J_{ij}[meV]$
$A$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ +251.5 \end{pmatrix}$	0.46	0.03
$B(-)$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 436.8 \\ 0 \end{pmatrix}$	1.14	2.011
$C$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	0.63	1.66
$D(\pm)$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -436.8 \\ 0 \end{pmatrix}$	1.36	2.111
$E(-)$	$\begin{pmatrix} 436.8 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	0.98	1.31
$F$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	0.99	1.05
$G(\pm)$	$\begin{pmatrix} -436.8 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	1.19	1.54

Próby rekonstrukcji uporządkowania spinowego oparte na całkach wymiany oraz temperaturach przejść fazowych w przypadku struktury współmiernej czy z pojedynczym wektorem modulacji prowadzą do zadawalających wyników. Zgodnie z wynikami doświadczalnymi, nie uzyskuje się niższych wypadkowych momentów na atomie żelaza niż odpowiednio  $0.87 \mu_B$  i  $1.46 \mu_B$ , natomiast relacje pomiędzy całkami wymiany otrzymanymi z obu programów różnią się zasadniczo, szczególnie gdy porówna się ze sobą oddziaływania wzdłuż osi  $c$ :  $-1.2_{MCMag} > \frac{J_{aa}}{J_{bb}} > -1.8_{MCPPhase}$  i  $-67_{MCMag} < \frac{J_{aa}}{J_{cc}} < -2.5_{MCPPhase}$ . Niemniej, spójną własnością układu wynikającą z obliczeń Monte Carlo (w obu programach) jest najsilniejsze oddziaływanie wymienne wzdłuż kierunku  $a$ . Jest ono innego typu niż w przypadku dwóch pozostałych kierunków ortogonalnych. Najsłabsze oddziaływania

wymienne widać na kierunku  $c$ . Szczególnie słabe oddziaływania wymienne  $J_{cc}$  tj. około 67 razy słabsze w stosunku do dominujących  $J_{aa}$  otrzymano w toku obliczeń z użyciem pakietu *MCMag*. Natomiast relacje oddziaływań wymiennych na kierunkach  $a$  i  $b$  są porównywalne co do wartości bezwzględnych (wg *MCMag*) chociaż na kierunku  $b$  są one niemal dwukrotnie słabsze wobec najsilniejszych oddziaływań wymiennych (wg *MCPPhase*).

Trzeba pamiętać, że silnie skorelowane stany  $5f$  elektronów w międzymetalicznych związkach aktywności nie są tym samym co stany pojedynczych, swobodnych elektronów. Wewnątrzatomowe oddziaływania kulombowskie, oddziaływania spinowo-orbitalne i pola krystalicznego są prawdopodobnie silniejsze od międzyatomowych energii przeskoku  $f-f$  czy  $d-f$ . W takim przypadku uzasadnione jest zacząć od w pełni zlokalizowanych lub dobrze opisanych polem krystalicznym stanów  $f$ , a później dodać odpowiednie przyczynki energii przeskoku osiągając w ten sposób możliwie wierny opis stopnia „wędrowności” elektronów. W przypadku międzymetalicznych związków aktywności znaki i wartości parametrów pola krystalicznego nie są znane. Co więcej, w opisie pola krystalicznego stan podstawowy konfiguracji  $5f^2$  jest niemagnetycznym stanem singletowym. Aby przetestować wagę wszystkich takich przybliżeń czy powyższych nieścisłości, należałoby zbadać nieelastyczne rozpraszanie neutronów na monokryształach i przeprowadzić obliczenia *ab-initio* prawa dyspersji fononów.

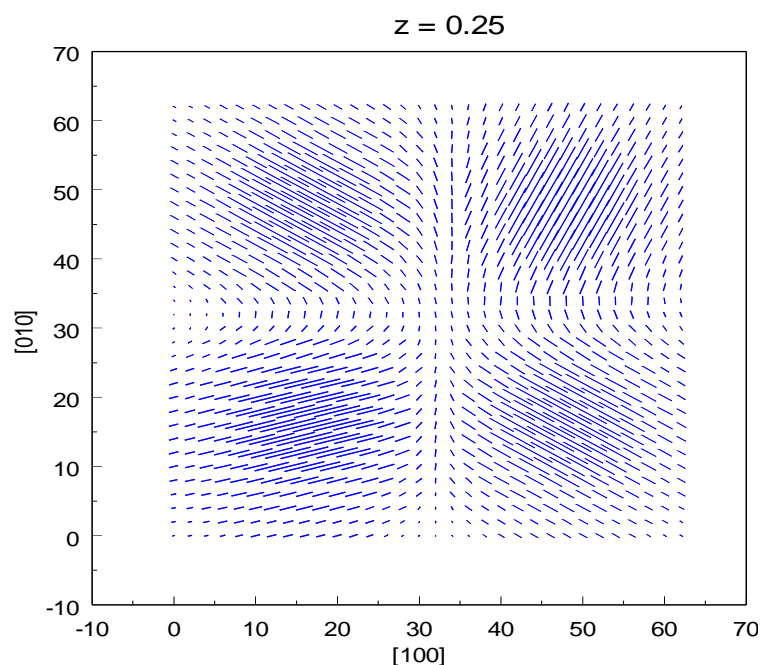
## 10 ROZKŁAD NAMAGNESOWANIA W NIEKOLINEARNYCH UKŁADACH MAGNETYCZNYCH ZE WZAJEMNIE PROSTOPADŁYMI OSIAMI KRYSZTOLOGRAFICZNYMI [H9]

Własności fizyczne i chemiczne badanego układu są zwykle w pełni określone przez rozkład gęstości elektronów w tym układzie zgodnie z twierdzeniem Hohenberga – Kohna [20<sup>xix</sup>] z 1964 roku. Obecnie stosowane są głównie dwie metody wyznaczania rozkładu gęstości elektronów w kryształach: a) udokładnianie multipolowe i b) metoda maksymalnej entropii (*MEM*).

Pierwsza z wymienionych należy do metod trudnych do zastosowania w przypadku kryształów metali. Bazuje ona na znajomości funkcji falowych elektronów: model komórki elementarnej budujemy z atomów a każdy z nich opisywany jest przy pomocy zbioru funkcji falowych i dopasowuje się tylko pewne parametry tego modelu. W rezultacie na każdy atom przypada kilkadziesiąt parametrów dopasowania często silnie wzajemnie skorelowanych, co czyni problem złożonym numerycznie. Wkładając informacje o postaci funkcji falowej zakładamy, że z grubsza wiadomo jaki jest rozkład elektronów w kryształach. W wyniku tego niektóre własności np. obszary dyfuzyjnych gęstości, tj. obszary międzyatomowe, w których obserwuje się podwyższoną gęstość elektronów, mogą być w tym modelu niewidoczne. Jak wykazał Bruning [20<sup>xx</sup>] model multipolowy nie jest w stanie opisać dyfuzyjnych obszarów ładunku w kryształach. Podsumowując, w metodzie udokładnień multipolowych kluczową jest informacja, którą wkładamy na wczesnym etapie budując model. Oddzielnie traktowane są elektrony rdzenia a oddzielnie elektrony walencyjne, Rozkład tych pierwszych uważamy za



znany – sferycznie symetryczny a modyfikacji ulegają tylko funkcje falowe elektronów walencyjnych. Wadą modeli multipolowych jest to, że te własności rozkładu gęstości ładunku, które nie były wcześniej „zaprogramowane” w przyjętym modelu nigdy się w nim nie pojawiają [21<sup>xxi</sup>].



Rysunek 19. Rozkład namagnesowania w płaszczyźnie  $xy$  dla współrzędnej  $z=0.25$ . Ze względu na lepszą czytelność wyrysowany został co drugi pixel w każdym kierunku. Długość wektorów namagnesowania podano w skali logarytmicznej. Namagnesowanie zmienia się w zakresie od  $0.0 \mu_B/\text{\AA}^3$  do  $1.45 \mu_B/\text{\AA}^3$ .

Metoda *MEM* jest metodą bez-modelową. Co jest niekorzystne to fakt, że metoda ta wyznacza jednocześnie rozkład wszystkich elektronów tak rdzenia jak i walencyjnych, a ponieważ gęstości elektronów walencyjnych są na poziomie ułamków procenta gęstości elektronów rdzenia, to naturalnym jest, że otrzymane tą metodą gęstości elektronów walencyjnych mogą być obarczone dużą niepewnością. Z kolei rozkład namagnesowania związany jest tylko i wyłącznie elektronów walencyjnych. W rezultacie badanie rozkładu namagnesowania może prowadzić do otrzymania poprawnego rozkładu gęstości elektronów walencyjnych, wolnego od wad wprowadzanych przez poprzednie metody. W ten sposób rozkład namagnesowania może być źródłem precyzyjnej informacji dotyczącej rozkładu elektronów walencyjnych w komórce elementarnej, które biorą udział w tworzeniu wiązań pomiędzy atomami w kryształach.

Warto jednak zauważyć, że wyznaczanie rozkładu namagnesowania pozostaje problemem nierozwiązanym w ogólnym przypadku – na ogół nie wyznacza się rozkładu namagnesowania w układach niekolinearnych.

W pracy pokazano jak w prosty sposób - wykorzystując znajomość ogólnego rozkładu momentów magnetycznych w komórce elementarnej kryształu – można wyznaczyć

wektorowy rozkład namagnesowania. Wykazano, że magnetyczne czynniki strukturalne mogą być wyrażone jako złożenie "częściowych" –zależnych od poszczególnych współrzędnych - magnetycznych czynników strukturalnych. Każdy częściowy czynnik strukturalny zależy od innej składowej momentu magnetycznego atomu badanego systemu. Z drugiej strony, ten sam zestaw "częściowych" magnetycznych czynników struktury może być wyrażony jako funkcja rozkładu magnetyzacji wzdłuż zadanego kierunku. Zestaw takich "częściowych" czynników strukturalnych pozwala na pełną rekonstrukcję metodą maksymalnej entropii przestrzennego rozkładu namagnesowania nawet w tych układach, gdzie kierunki namagnesowania mogą zmieniać się od jednego do drugiego miejsca w komórce elementarnej.

## 11 PODSUMOWANIE

W przypadku układu polikrystalicznego  $\text{Sc}_{0.946}\text{Fe}_{3.934}\text{Al}_8$  zarejestrowano modulację  $q_{xy} = (0.136(2), 0.136(2), 0)$  niezależną od temperatury aż do 175 K [**H1**]. Nośnikami momentu magnetycznego o wartości  $1.08(12) \mu_B$  były atomy żelaza, podczas gdy skand i aluminium traktowano jako nieuczestniczące w tworzeniu struktury magnetycznej. Spiny atomów żelaza tworzyły płaskie spirale w płaszczyźnie bazowej  $ab$  obracając się o  $49(1)^\circ$  od komórki do komórki. Kąt rotacji bliski wartości  $\frac{\pi}{4}$ , doskonale tłumaczył brak jakiegokolwiek asymetryczności sekstetów zeemanowskich obserwowanych w temperaturze 12 K, co wskazywało na silne sprzężenia antyferromagnetyczne bez składowej ferromagnetycznej.

Kryształ  $\text{ScFe}_4\text{Al}_8$  ujawnił obecność modulacji magnetycznej  $\vec{q}_1 = (\pm 0.13, \pm 0.13, 0)$ , ale znacznie więcej zarejestrowanych zostało refleksów magnetycznych stowarzyszonych z modulacją  $\vec{q}_2 = (\pm 0.18, \pm 0.18, 0)$  [**H2**, **H3**]. W ramach otrzymanego rozwiązania, natężenia refleksów satelitarnych potwierdziły rozkład domen wzajemnie prostopadłych. Temperatura przejścia fazowego związana z modulacją  $\vec{q}_1$  doskonale zgadza się z obserwowaną wcześniej w pomiarach proszkowych  $\sim 220$  K. Analiza kilku pierwszych stref koordynacyjnych w monokryształach związku ze skandem wokół wybranej pozycji żelaza w odległości nieprzekraczającej krótszego parametru sieci krystalicznej wskazuje, że są one znacznie od siebie oddalone, a magnetyczne atomy obecne są tylko w I, III i V strefie koordynacyjnej wg proponowanego schematu. Atomy skandu podobnie jak wcześniej inne słabo magnetyczne lub „niemagnetyczne” aktywnowce obsadzające II i IV strefę mogą uczestniczyć w magnetycznych oddziaływaniach na zasadzie nadwymiany, co ułatwiałoby i po części wzmagало modulację magnetyczną na kierunku  $[110]$ . Nie obserwuje się podobnego efektu na kierunku  $[\bar{1}10]$ , a zatem tutaj oddziaływania wymienne rządzą się innymi regułami. Temperatury przejść fazowych rejestrowane dla układu monokrystalicznego w obszarze temperatur 5 – 250 K wskazały na możliwość tworzenia się dwu podukładów momentów magnetycznych o różnych strukturach magnetycznych: jednej, antyferromagnetycznej i drugiej, charakteryzowanej jako słaby ferromagnetyzm. Parametry porządku magnetycznego tych struktur wyraźnie wykazują inną dynamikę temperaturową: modulacje pojawiają się kolejno –  $\vec{q}_1$  – poniżej 220 K oraz –  $\vec{q}_2$  – poniżej 130 K. Słabo ferromagnetyczny charakter

układu związany jest z modulacją  $\vec{q}_2$ . Rozkład domenowy jest tu czynnikiem dodatkowo maskującym ferromagnetyzm układu. W przypadku modulacji  $\vec{q}_1$  nie obserwowano refleksów satelitarnych wokół jądrowych ( $2n\ 2n\ 2n$ ). Zastosowanie modelu ze swobodną różnicą faz daje najbardziej prawdopodobne rozwiązanie typu  $\pi/2$ . Jednak to rozwiązanie wskazuje na blisko dwukrotnie mniejszy moment magnetyczny atomu żelaza.

Prezentowane laueogramy [H4] wskazują na istnienie podwojonej krystalicznej komórki elementarnej. W następstwie takiego podwojenia dwu- lub trój-wymiarowego, w magnetycznej komórce elementarnej obecnych będzie znacznie więcej nierównoważnych pozycji magnetycznych. Identyfikacja plamek dyfrakcyjnych wiedzie ku dwóm typom krystalicznych uporządkowań, a mianowicie:  $I(2a \times 2a \times 2c)$  lub  $P(2a \times a \times 2c)$ . Weryfikujące testy z użyciem twardego promieniowania rentgenowskiego (100 – 400 keV) potwierdziły hipotezę o podwojeniu komórki krystalicznej układu zawierającego skand. Zidentyfikowano dwa wyraźne refleksy braggowskie (200) i (310) oraz dodatkowe refleksy – refleksy wyższego rzędu – charakteryzujące się odpowiednio większymi odległościami międzypłaszczyznowymi, co jest dowodem na podwojenie kierunkowe a wreszcie, co najmniej płaszczyznowe, struktury jądrowej. Charakterystyczne odległości  $d_{hkl}$  bardzo dobrze zgadzają się z wynikami symulacji opisującej symetrię  $I: (2a \times 2a \times c)$ . W przypadku tego eksperymentu, nie znaleziono pewnych refleksów jednoznacznie związanych z symetrią typu  $I$ , co może wynikać z faktu, że szukano ich przy jednej tylko orientacji kryształu. Alternatywnym wyjaśnieniem spójnym z wynikami laueogramów neutronowych jest trójwymiarowe podwojenie komórki elementarnej.

W serii  $\text{Sc}_{1+x}\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_8$  obiecującym układem fazowym ze śladową zawartością  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  okazał się układ z  $x=0.1$  [H5]. Badania SEM, XRD oraz ND potwierdziły nadmiarową koncentrację Sc, który ulokował się zgodnie z oczekiwaniem w podsieci (8f) nie niszcząc uporządkowania magnetycznego typu podwójnej spirali o nieco mniejszym wektorze modulacji  $\vec{q} = (\pm 0.131(2), \pm 0.131(2), 0)$  względem stechiometrycznego układu skandowego oraz z wyjściowym momentem magnetycznym żelaza odchylonym o kąt  $\alpha \cong \frac{\pi}{12}$  względem kierunku [110]. Konkurencyjność oddziaływań ferro – i antyferromagnetycznych prowadzi do niekolinearnego ustawienia momentów magnetycznych żelaza z podsieci (8f). Jeśli potraktować to jako pierwszy typ niekolinearności układu to w przypadku nadmiarowego skandu w układzie maleje nieznacznie wektor modulacji magnetycznej układu. Towarzyszy temu ok. 30% spadek momentu magnetycznego Fe tj. z wartości 1.23(6)  $\mu_B/\text{atom}$  lub 1.19(8)  $\mu_B/\text{atom}$  w zależności od domeny w idealnie stechiometrycznym monokryształ. Analizując próbki polikrystaliczne obserwowano 20 % spadek momentu magnetycznego żelaza z 1.08(2)  $\mu_B/\text{atom}$  w układzie stechiometrycznym do 0.87(4)  $\mu_B/\text{atom}$  w układzie z nadmiarową koncentracją skandu. Natomiast rodzaj sąsiada obsadzającego podsić (2a) nie wpływa zasadniczo na kąt skośności spinów sąsiadujących atomów żelaza.

W ramach uogólnionego modelu [H6], biorąc pod uwagę anizotropię oddziaływań wymiennych struktur modulowanych poszukiwano spójnego opisu danych doświadczalnych w ramach złożonego modelu sprzężeń spinowo – orbitalnych (SO) z oddziaływaniami typu *RKKY* i anizotropowymi *DM*. W przypadku kryształu zawierającego skand nie zaskakuje

dwukrotnie mniejsza wartość całki wymiany wzdłuż kierunku [001] w stosunku do odpowiedniej całki w strukturze rutyłu, gdzie odległości dzielące najbliższych sąsiadów magnetycznych są dużo mniejsze (~ 150 pm). Podobnie nie dziwi jej dodatni znak, bowiem w układach  $MFe_4Al_8$  zwykle jeśli już, to atomy oddziałują ze sobą ferromagnetycznie wzdłuż osi  $c$ . Warto zauważyć, że sekwencje całek  $J_{[100]}$  wskazują jednoznacznie na oscylacyjny charakter oddziaływania *RKKY*. Udział jonów skandu w magnetyzmie próbki nie został wykluczony a jako taki może wspomagać efekty anizotropii w połączeniu z anizotropią pochodzenia oddziaływań Działoszyńskiego – Moriyi czy dipolowo-dipolowych. Wkładając do modelu wartość momentu magnetycznego skandu i startując od zerowej do wartości  $0,023 \mu_B$  wzdłuż kierunku [010] sprawdzono, że taka modyfikacja modelu magnetycznego nie prowadzi do zmian charakterystyk namagnesowania w niskich temperaturach. Współmierny kolinearny ferromagnetyzm w pozycjach (2a) na podobieństwo  $UFe_4Al_8$  został założony w modelach obliczeń Monte Carlo. Mimo prostoty proponowany opis oddziaływań wymiennych zachęca do kolejnych uściśleń.

Obliczenia prowadzone w oparciu o oddziaływania *RKKY* i *DM* [H7] w ramach *MCPPhase* prowadzą do znacznie słabszych oddziaływań anizotropowych z zawyżonym, w stosunku do otrzymanego eksperymentalnie, wypadkowym momentem magnetycznym żelaza  $1,38 \mu_B$ /atom stabilnym do  $T=11$  K co objawia się również przeszacowanymi natężeniami refleksów satelitarnych. Z kolei obliczenia w ramach *MCMag* wskazują na w większości słabsze stałe wymiany ale odwzorowują wiernie wypadkowy moment  $1 \mu_B$ /atom Fe stabilny do  $T = 51$  K. Niezależnie od zastosowanej metody obliczeniowej, traktując spiny czy to kwantowo - mechanicznie czy to klasycznie, otrzymano zadowalający opis wyników eksperymentalnych. Mapy całek wymiany zostały zrekonstruowane.

W przypadku układu zawierającego uran – dwójako niekolinearnego – dokładnie przeanalizowano też kąt skośności z punktu widzenia relacji całek wymiany [H8]. Próby rekonstrukcji uporządkowania spinowego oparte na całkach wymiany oraz temperaturach przejść fazowych na poziomie struktury współmiernej czy też z pojedynczym wektorem modulacji prowadzą do zadawalających wyników. Zgodnie z wynikami doświadczalnymi, nie uzyskuje się niższych wypadkowych momentów na atomie żelaza niż odpowiednio  $0,87 \mu_B$  i  $1,46 \mu_B$ , natomiast różnią się zasadniczo relacje pomiędzy całkami wymiany otrzymanymi z obydwu programów:  $-1.2_{MCMag} > \frac{J_{aa}}{J_{bb}} > -1.8_{MCPPhase}$  i  $-67_{MCMag} < \frac{J_{aa}}{J_{cc}} < -2.5_{MCPPhase}$ . Niemniej, stałą własnością układu wynikającą z obliczeń Monte Carlo (w obu programach) jest najsilniejsze oddziaływanie wymienne wzdłuż kierunku  $a$ . Jest ono innego typu niż w przypadku dwóch pozostałych kierunków ortogonalnych. Najsłabsze oddziaływania wymienne widać na kierunku  $c$ . Szczególnie słabe oddziaływania wymienne  $J_{cc}$  tj. około 67 razy słabsze w stosunku do dominujących  $J_{aa}$  otrzymano w toku obliczeń z użyciem pakietu *MCMag*. Natomiast relacje oddziaływań wymiennych na kierunkach  $a$  i  $b$  są porównywalne co do wartości bezwzględnych (wg *MCMag*) chociaż na kierunku  $b$  są one niemal dwukrotnie słabsze wobec najsilniejszych oddziaływań wymiennych (wg *MCPPhase*). Analiza ta pokazała słabo zgodny z eksperymentem przedział akceptowanych wartości skośności układu. Mianowicie, stabilna struktura skośna przewidziana jest dla kątów skośności z przedziału  $\pi/5 < \alpha \leq \pi/2$ , podczas gdy wyniki eksperymentów zgodnie wskazują na wartość kąta

skośności podsieci żelaznej wartości  $\alpha \leq \pi/6$ . Najsilniejsze rozpraszanie w fazie obserwowano wzdłuż przekątnej diagonalnej co prowadzi dalej do przewidywań o pozytywnych znakach całek  $J_{ac}, J_{abc}$ . Natomiast relacja  $J_{aa} = -J_{bb}$  bez wątplenia wynika z oddziaływań anizotropowych typu  $DM$ .

Zestaw "częściowych" czynników strukturalnych – zależnych od różnych składowych momentu magnetycznego atomu badanego systemu – pozwala na pełną rekonstrukcję metodą maksymalnej entropii przestrzennego rozkładu namagnesowania w układzie niekolinearnym [H9].

Prezentowana analiza może stanowić pewien przepis postępowania w przypadku układów niekolinearnych i /lub niewspółmiernych magnetycznie w warunkach obserwacji słabych natężeń dyfrakcyjnych.

## Bibliografia

---

- 1<sup>i</sup> P.W. Anderson, Science, New Series, Vol.177, No.4047 (1972) 393
- 2<sup>ii</sup> P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, C. Ritter, J. Magn. Mat. 186 (1998) 21
- 3<sup>iii</sup> W. Sikora, P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow, J. Magn. Mat. 213 (2000) 143
- 4<sup>iv</sup> K. H. J. Buschow, Rep. Prog. Phys. 54 (1991) 1123
- 5<sup>v</sup> D X Li and Yshiokawa, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 2029
- 6<sup>vi</sup> H.H. Hill, Plutonium 1970 and other Actinides, Eds. W.N. Miner, Metal Soc. AIME, New York, 1970, p.2
- 7<sup>vii</sup> K. Rećko, K. Szymański, L. Dobrzyński, D. Satuła, B.C. Hauback, W. Suski, B.Yu. Kotur, Molecular Physics Reports 38 (2003) 113
- 8<sup>viii</sup> J.A. Paixão, B. Lebeck, A.P. Gonçalves, P.J. Brown, G.H. Lander, P. Burlet, A. Delapalme, J.C. Spirlet, Phys. Rev. B 55 (1997) 14370
- 9<sup>ix</sup> K. Rećko, M. Biernacka, L. Dobrzyński, K. Perzyńska, D. Satuła, J. Waliszewski, W. Suski, K. Wochowski, G. André, F. Bourée, J. Phys. Cond. Matter 9 (1997) 9541
- 10<sup>x</sup> W.Sikora, F.Białas and L.Pytlik - MODY: a program for calculation of symmetry-adapted functions for ordered structures in crystals, Journal of Applied Crystallography, 37(2004), 1015-1019
- 11<sup>xi</sup> J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Physica B 192 (1993) 55-59
- 12<sup>xii</sup> Petricek V, Dusek M and Palatinus L 2006 Jana 2006: The Crystallographic Computing System (Prague: Institute of Physics)
- 13<sup>xiii</sup> <http://www.cryst.ehu.es> (Bilbao Crystallographic Server)
- 14<sup>xiv</sup> F. Sayetat, P. Fertey, M.J. Kessler, Appl. Cryst. 31 (1998) 121
- 15<sup>xv</sup> H. Iwanga, A. Kunishige, S. Takeuchi, J. Mater. Sci. 35 (2000) 2451

- 
- 16<sup>xvi</sup> S. Kirkpatrick, C.D. Gellatt Jr I M.P. Vecchi, *Science* 220 (1983) 671
- 17<sup>xvii</sup> N. Metropolis A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller I E. Teller, *J. Chem. Fiz.* 21 (1953) 1087
- 18<sup>xviii</sup> O. Nabuhiko, H. Yoshikazu, *J. Phys. Soc. Jpn.* 30 (1971) 1311
- 19<sup>xix</sup> P. Hohenberg and W. Kohn: *Inhomogeneous Electron Gas*. *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871
- 20<sup>xx</sup> H. Bruning, PhD thesis. University of Twente Enschede (1992), The Netherlands
- 21<sup>xxi</sup> R.Y. DeVries, PhD thesis. University of Twente Enschede (1996), The Netherlands

