

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Roman Havlíček

Magnetismus v nanostrukturách

Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jana Poltířová Vejpravová, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

2009

Na tomto místě bych rád poděkoval RNDr. Janě Poltierové Vejpravové,
Ph.D. za cenné připomínky a neocenitelnou pomoc při tvorbě této práce.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně
s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím
zveřejňováním.

V Praze dne

Roman Havlíček

Obsah

1 Úvod	6
2 Teorie	8
2.1 Magnetismus v pevných látkách	8
2.1.1 Typy magnetického uspořádání	8
2.1.2 Výměnná interakce	12
2.2 Systémy s redukovánými dimenzemi	15
2.2.1 Elektronová struktura	15
2.2.2 Magnetické vlastnosti	17
2.3 Spinová skla	20
2.4 Multiferroika	22
2.5 Zkoumané materiály - stávající výsledky	27
2.5.1 Er_5Si_4	27
2.5.2 PrCo_2Ge_2	27
2.5.3 $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$	28
2.5.4 TbCoO_3	29
3 Experimentální metody	30
3.1 Příprava vzorků	30
3.1.1 Er_5Si_4	30
3.1.2 PrCo_2Ge_2	30
3.1.3 $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$	31
3.1.4 TbCoO_3	31
3.2 Rentgenová strukturní analýza	32
3.3 Měření magnetických vlastností	34
3.3.1 SQUID magnetometr	35
3.4 Měření měrného tepla	36

4	Výsledky měření a diskuze	38
4.1	Er_5Si_4	38
4.1.1	Charakterizace	38
4.1.2	Tepelná kapacita	38
4.1.3	Magnetizace	41
4.1.4	Střídavá susceptibilita	41
4.2	PrCo_2Ge_2	42
4.2.1	Charakterizace	42
4.2.2	Magnetizace	43
4.2.3	Střídavá susceptibilita	45
4.3	$\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$	47
4.3.1	Charakterizace	47
4.3.2	Magnetizace	48
4.3.3	Střídavá susceptibilita	49
4.4	TbCoO_3	51
4.4.1	Charakterizace	51
4.4.2	Magnetizace	52
4.4.3	Střídavá susceptibilita	57
5	Závěr	59
5.1	Er_5Si_4	59
5.2	PrCo_2Ge_2	59
5.3	$\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$	60
5.4	TbCoO_3	61
	Literatura	62

Název práce: Magnetismus v nanostrukturách
Autor: Roman Havlíček
Katedra (ústav): Katedra fyziky kondenzovaných látek
Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jana Poltierová Vejpravová, Ph.D.
e-mail vedoucího: jana@mag.mff.cuni.cz

Abstrakt: Snižování dimenze má ohromný vliv na fyzikální vlastnosti materiálů. Ve většině případů dochází k výrazným změnám oproti objemovým vzorkům. Tyto změny mohou jak pozitivně, ale také negativně ovlivňovat možné aplikační využití materiálu. V této práci jsou studovány především magnetické vlastnosti nanomateriálů známých objemových sloučenin. Konkrétně se jedná o Er_5Si_4 , PrCo_2Ge_2 a $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ a TbCoO_3 , které jsou členy velké rodiny multiferroických perovskitů.

Klíčová slova: nanostrukтуры, magnetismus, Er_5Si_4 , PrCo_2Ge_2 , $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, TbCoO_3

Title: Magnetism in nanostructures
Author: Roman Havlíček
Department: Department of Condensed Matter Physics
Supervisor: RNDr. Jana Poltierová Vejpravová, Ph.D.
Supervisor's e-mail address: jana@mag.mff.cuni.cz

Abstract: The reduction of dimension has a great impact on physical properties of the system. These rapid changes can be positive, but also can negatively affect the usage for applications. In this work, we studied magnetic properties on nanomaterials derived from the known bulk compounds. It is Er_5Si_4 , PrCo_2Ge_2 and $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ and TbCoO_3 – members of the great family of multiferroic perovskite-like ceramics.

Keywords: nanostructures, magnetism, Er_5Si_4 , PrCo_2Ge_2 , $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, TbCoO_3

Kapitola 1

Úvod

Materiály v nanometrovém měřítku s sebou přinášejí nové fyzikální jevy spojené s aplikačními možnostmi nejen ve fyzice, ale také v chemii, biologii a jiných odvětvích. Nicméně využívání nanomateriálů je již několik století staré. Jsou dochovavé důkazy, že Číňané využívali nanočástice zlata na obarvení keramik [1]. Na druhou stranu byla příprava koloidního zlata komplexně popsána až v polovině 19. století [2].

Nanotechnologie se začala výrazně rozvíjet v 80. letech, kdy sestavení skenovacího tunelového mikroskopu (STM – *scanning tunneling microscopy*) a mikroskopu atomových sil (AFM – *atomic force microscopy*) umožnilo nejen experimentálně zkoumat nanosvět, ale také s ním manipulovat. Spolu s dalšími technologiemi (například s elektronovou nanolitografií pomocí SEM) je možné studovat a velmi přesně manipulovat s nanostrukturami často až na úrovni jednotlivých atomů.

Obecně existují dvě možnosti, jak přistupovat, případně vyrábět nanomateriály. Jsou označovány jako *bottom-up* a *top-down*. Oba přístupy mají své výhody i nevýhody a nelze určit vhodnější metodu pro vytváření nanomateriálů. V prvním případě, *bottom-up*, se jedná o technologie budující nanomateriály z menších objektů jako jsou atomy, molekuly, případně jejich klastry. Patří sem například chemická syntéza nebo depozice par. U druhého přístupu (*top-down*) se nanometrová škála dosahuje pomocí redukce větších systémů. V tomto případě se z objemových vzorků nejčastěji mechanickými metodami připravují nanosystémy v rozsahu velikostí 10 nm – 100 nm. Nejznámějším zástupcem *top-down* technologie je vysokoenergetické mletí, případně adheze.

V poslední době se rozvíjí techniky využívající oba přístupy. Kombinace

litografie (top-down) a samouspořádávání (bottom-up) byla úspěšně použita k vytvoření pravidelně uspořádaných ostrůvků Ge na hladkém substrátu Si [3].

Cílem této práce je základní výzkum nanomateriálů známých sloučenin s aplikacně zajímavými fyzikálními vlastnostmi. Jedná se především o detailní strukturní charakterizaci a studium magnetických vlastností materiálů. Diskutovány jsou změny fyzikálních vlastností a případně struktury v závislosti na zmenšení dimenze. Struktura práce je následující: po stručném úvodu (Kapitola 1) následuje teoretická část (Kapitola 2), kde jsou shrnuty důležité poznatky ze všech potřebných disciplín k pochopení dosažených výsledků, následuje popis aparatur, na nichž samotné měření probíhalo, a technik, které byly při vyhodnocování použity (Kapitola 3). Následující kapitola (Výsledky měření a diskuze, Kapitola 4) obsahuje výsledky a jejich interpretaci. V poslední části (Závěr, Kapitola 5) jsou pak stručně shrnuty dosažené výsledky.

Kapitola 2

Teorie

2.1 Magnetismus v pevných látkách

2.1.1 Typy magnetického uspořádání

Magnetické materiály mohou být klasifikovány podle jejich odezvy na vnější magnetické pole. Jedná se o rozdělení na *diamagnety*, *paramagnety*, *ferromagnety* a *ferrimagnety*. Přestože diamagnetismus je neoddělitelnou součástí každého materiálu, za diamagnetika se považují pouze ty materiály, které nevykazují jiný typ magnetického chování.

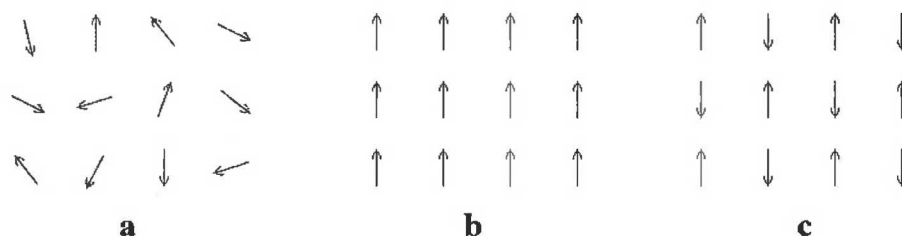
Diamagnetika se při vložení do externího magnetického pole snaží ze svého objemu toto pole vytlačit. Jejich magnetický moment je pak opačné orientace než pole budící a ve výsledku externí pole zeslabují.

Paramagnetismus (PM) je zpravidla mnohem silnější než diamagnetismus. V nepřítomnosti vnějšího magnetického pole je pro paramagnety typická nulová spontánní magnetizace. Jednotlivé spiny jsou vůči sobě v náhodných směrech určených teplotními kmity (Obrázek 2.1a). V PM látkách není dostatečně silná dipolární nebo výměnná interakce mezi sousedními částicemi, která by působila proti tepelným kmitům a uspořádávala tak magnetické momenty do konkrétního směru. Po vložení paramagnetu do vnějšího magnetického pole dojde k reorientaci magnetických momentů a materiál bude mít nenulový indukovaný magnetický moment. Tento moment má většinou malou hodnotu a je přímo úměrný aplikovanému poli. Vypneme-li vnější pole, dojde opět kvůli tepelnému pohybu k poklesu magnetického momentu na nulovou hodnotu (Obrázek 2.3a). Chování paramagnetu je popsáno pomocí Curieho zákona (rovnice 2.1)

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.1)$$

kde χ je susceptibilita, C označuje Curieho konstantu a T teplotu.

Při existenci dostatečně silné výměnné interakce mezi spiny se látka chová odlišně. Pokud výměnná interakce převáží nad tepelným pohybem, tj. teplota materiálu je nižší než tzv. Curieho teplota T_C , resp. Néelova teplota T_N , dojde k uspořádání jednotlivých magnetických momentů. V prvním případě mají momenty stejnou orientaci (Obrázek 2.1b) a jedná se o *ferromagnet*, ve druhém případě je uspořádání antiparalelní (Obrázek 2.1c) typické pro *antiferromagnet*.



Obrázek 2.1: Schématické znázornění uspořádání magnetických momentů v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole v případě a) paramagnetu; b) ferromagnetu; c) antiferromagnetu.

Jak již bylo zmíněno, atomové momenty ferromagnetických (FM) materiálů (např. železo, kobalt, nikl) vykazují velmi silnou vzájemnou interakci způsobující paralelní uspořádání momentů (kladná hodnota výměnného integrálu J – rovnice 2.6). Toto uspořádání je pak příčinou nenulového magnetického momentu i v nepřítomnosti magnetického pole, tzv. spontánní magnetizace. Nad kritickou teplotou T_C vykazuje materiál paramagnetické chování a magnetická susceptibilita se řídí Curie-Weissovým zákonem (rovnice 2.2).

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_C} \quad (2.2)$$

Konstanta C se nazývá Curieova, T značí teplotu a θ_C Curieovu paramagnetickou teplotu, která je většinou mírně vyšší než kritická teplota T_C .

Vzhledem k tomu, že ferromagnetický materiál vykazuje spontánní magnetizaci, dá se očekávat, že celý vzorek bude mít nenulový magnetický moment.



Obrázek 2.2: Schématické znázornění změny směru magnetizace v Blochově stěně.

Ve skutečnosti tomu tak není (pokud nebyl materiál předem zmagnetizován). Pierre Weiss toto chování vysvětlil pomocí předpokladu, že se ferromagnetický materiál spontánně tvoří oblasti se stejnou orientací magnetických momentů, tzv. *domény* (velikost domén je typicky větší než mikrometr). Každá z nich má pak nenulovou hodnotu magnetizace, ale orientace celkového momentu domén se liší, z čehož v makroskopickém měřítku plyne nulová hodnota magnetizace.

Domény jsou označovány jako *Weissovy domény* nebo *magnetické domény*. Jsou od sebe odděleny tzv. *Blochovými stěnami*, jejichž typická velikost je 100 nm. Magnetické momenty iontů uvnitř Blochových stěn mění svojí orientaci ze směru magnetizace v jedné doméně do směru v doméně sousední (Obrázek 2.2). Existence Blochových stěn usnadňuje změnu směru magnetizace ve vzorku, což se projeví při zvyšování vnějšího magnetického pole. Dochází k posunu stěn těch domén, které jsou energeticky zvýhodněny (ty, jejichž magnetizace je ve směru aplikovaného pole), a tím ke zvyšování makroskopického momentu materiálu. V dostatečně vysokém poli dojde ke spojení všech domén a vzorek se nachází v saturevaném (nasyceném) stavu. Po odstranění vnějšího pole zůstane vzorek částečně zmagnetizován, tento jev se nazývá *remanence*. K vykompenzování remanence je potřeba nenulové magnetické pole, které se pak označuje jako *koercivita*. Chování ferromagnetu v magnetickém poli je schematicky znázorněno na Obrázku 2.3a.

Teorie molekulárního pole

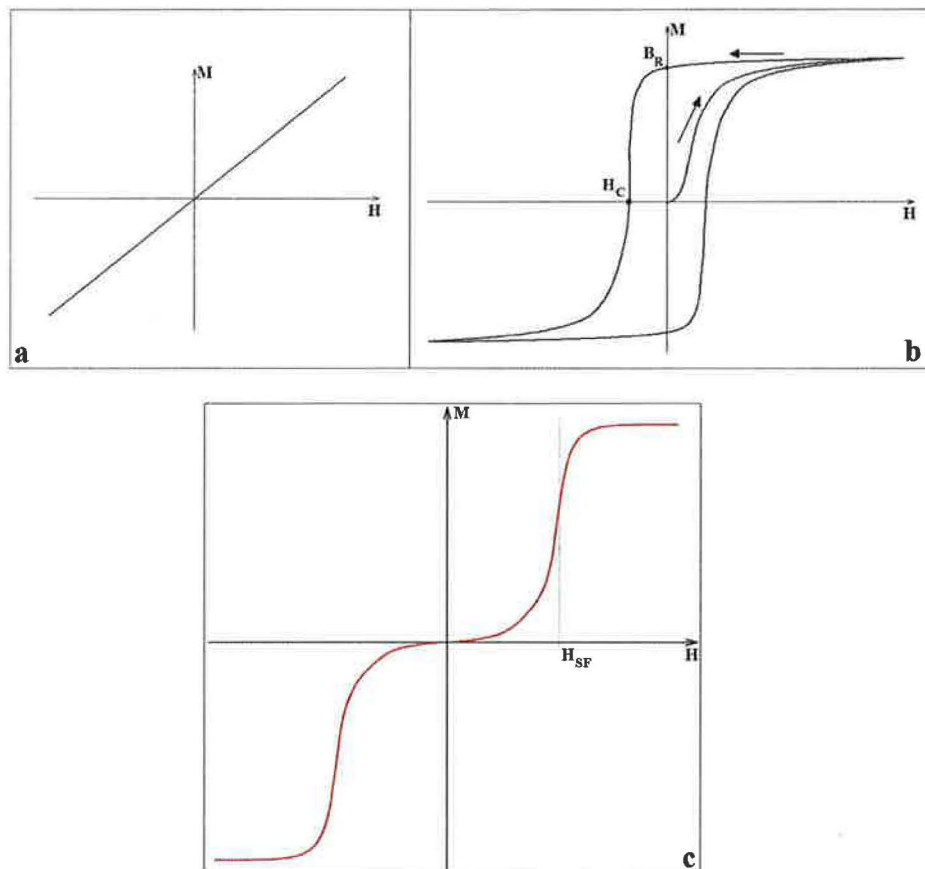
Weiss postuloval interakci mezi elementárními momenty pomocí efektivního vnitřního pole, které nazval *molekulární pole* H_m . Původní představa byla taková, že je Weissovo molekulární pole způsobené magnetizací okolního materiálu – je tedy přímo úměrné magnetizaci:

$$H_m = \gamma M \quad (2.3)$$

a celkové pole, které v materiálu působí je pak:

$$H_T = H + H_m = H + \gamma M \quad (2.4)$$

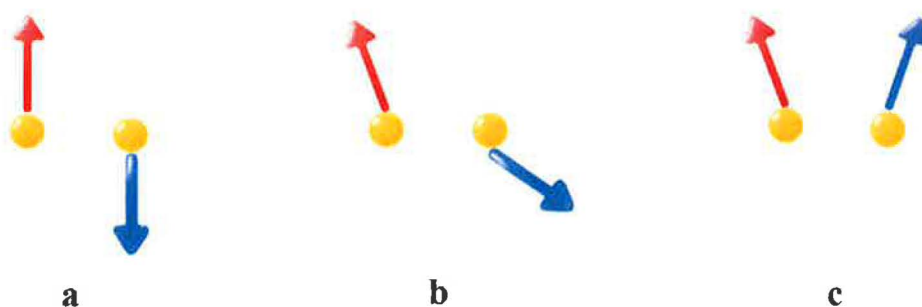
kde H_T označuje celkové pole, H pole vnější a H_m Weissovo molekulární pole [4].



Obrázek 2.3: Magnetizační křivky pro a) paramagnetikum; b) ferromagnetikum: B_R – remanentní magnetizace, H_C – koercitivní síla; c) antiferromagnetikum: H_{SF} – pole, při němž dochází k SF přechodu.

Pro ferrimagnety je typické uspořádání spinů do dvou podmřížek, které jsou vůči sobě antiparalelně uspořádány. Vzhledem k tomu, že magnet-

ické momenty iontů v jednotlivých podmřížkách nejsou totožné, ferrimagnet vykazuje v nulovém magnetickém poli nenulovou magnetizaci. Pokud se magnetické momenty obou mřížek dokonale kompenzují, pak je výsledná magnetizace nulová a materiál se nazývá antiferromagnet (chróm, hematit, NiO).ematit, NiO). Při vložení do magnetického pole spolu spiny svírají menší úhel než 180° , což způsobí malou hodnotu magnetizace (Obrázek 2.3c). V této fázi je konfigurace spinů podmřížek taková, že jsou téměř kolmé k vnějšímu poli. Pokud je orientace pole ve směru snadné magnetizace, pak je takového uspořádání energeticky náročné. Jak předpověděl Néel již v roce 1936 [5], v dostatečně silném poli může z výše uvedených důvodů dojít k fázovému přechodu prvního druhu, tzv. *spin-flop* (SF) - Obrázek 2.4. Při SF přechodu se rapidně zvýší celková magnetizace vzorku a velmi rychle dojde k saturaci. V materiálu může dojít k několika metamagnetickým přechodům v různě velkých polích. Pokud ovšem dojde ke skoku z nulové magnetizace přímo do saturevaného stavu, pak se přechod označuje jako *spin-flip*. Teplotní závislost těchto přechodů je velmi výrazná – při vyšších teplotách se skoky posouvají do vyšších magnetických polí.



Obrázek 2.4: Fázový přechod prvního druhu z AF stavu do SF: a) antiferromagnetický stav; b) přechodný stav; c) spin-flop.

2.1.2 Výměnná interakce

Rozhodující roli při uspořádávání magnetického materiálu hraje výměnná interakce. Právě ta určuje, jak budou sousední spiny vůči sobě orientovány a tím rozhodne o magnetickém uspořádání látky. Výměnná interakce je ve své podstatě kvantově-mechanické párování způsobené překryvem orbitalů elektronů od sousedních atomů a Pauliho vylučovacím principem. Pokud

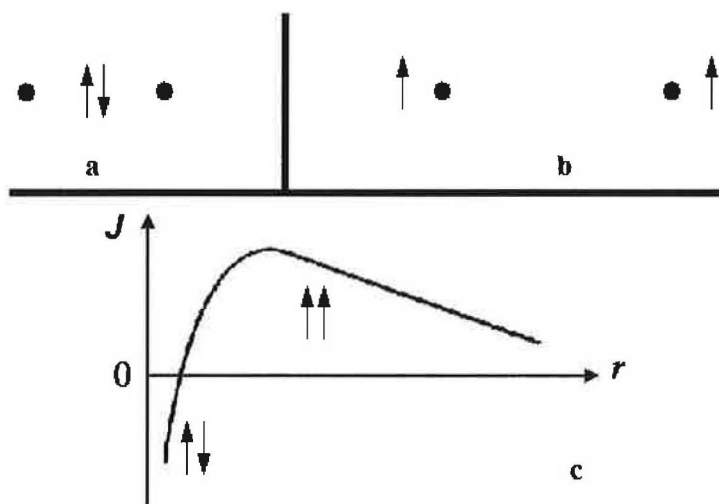
uvažujeme systém o N atomech s interagujícími elektrony, pak je hamiltonián \mathcal{H} popsán rovnicí 2.5.

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j=1}^N J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.5)$$

V tomto případě \mathbf{S}_i značí celkový spin elektronů vázaných na atom i a $J_{i,j}$ je výměnný integrál mezi atomy (ionty) i a j . Ten je pak vyjádřen vztahem:

$$J_{i,j} = 2 \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_i(\mathbf{r}_2) \varphi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.6)$$

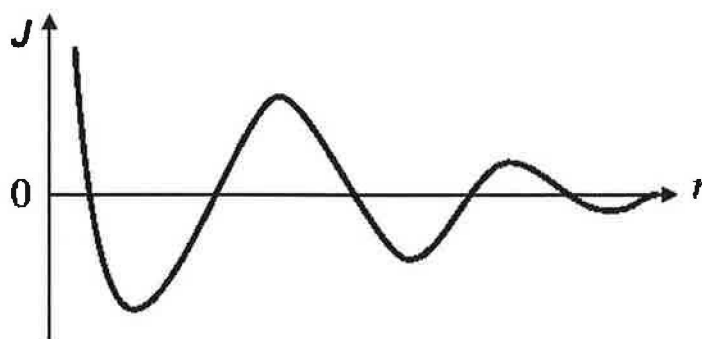
a může nabývat jak kladných, tak záporných hodnot [6]. Výměnné interakce můžeme rozdělit podle způsobu působení mezi jednotlivými částicemi na 3 základní typy.



Obrázek 2.5: Přímá výměnná interakce pro a) blízké momenty; b) vzdálené momenty; c) Bethe-Slaterova křivka pro přímou interakci.

Přímá výměna působí mezi atomy, které jsou dostatečně blízko, že se překrývají vlnové funkce jejich nepárových elektronů. Z toho plyne omezení této interakce, kterým je malá vzdálenost sousedních momentů – s rostoucí vzdáleností velikost přímé interakce velmi rychle ubývá. Při malé vzdálenosti je energeticky nejvýhodnější uspořádání s elektrony mezi atomy (Obrázek

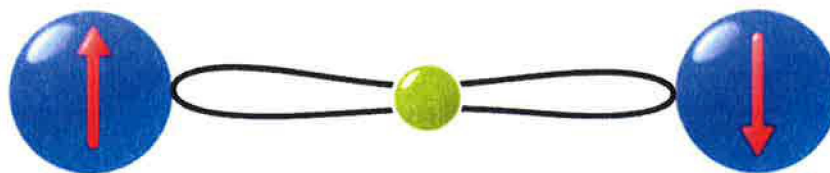
2.5a). V důsledku Pauliho vylučovacího principu (částice se nachází ve stejném místě současně) musí mít oba elektrony opačný spin a tím dávají vznik AFM uspořádání. V případě větší vzdálenosti atomů se elektrony nacházejí na opačné straně částic, aby minimalizovaly elektron-elektronovou repulzi (Obrázek 2.5b). Pak jsou spiny orientovány souhlasně a látka se chová jako ferromagnet. Křivka popisující velikost výměnné interakce v závislosti na vzdálenosti magnetických iontů, resp. na poměru r_a/r_{3d} , kde r_a značí poloměr atomu a r_{3d} je poloměr elektronové slupky jeho $3d$ elektronů, se nazývá *Bethe-Slaterova křivka* a je zobrazena na Obrázku 2.5c. Průměr atomu je $2r_a$ a vzhledem k předpokladu, že se jsou v pevné látce částice uspořádané tak, že se dotýkají, jedná se zároveň o vzdálenost mezi dvěma atomovými jádry.



Obrázek 2.6: Výměnný integrál (J) interakce typu RKKY v závislosti na vzdálenosti (r) jednotlivých částic.

Výměnná interakce typu *RKKY* je speciálním typem nepřímé interakce. Narozdíl od přímé výměnné interakce působí i na velké vzdálenosti a je tudíž dominantní např. v kovových materiálech. V nich se mohou ovlivňovat momenty vzdálených částic přes vodivostní elektrony. Schématicky výměna probíhá tak, že první částice indukuje na blízkém vodivostním elektronu spin v určitém směru, který může následně ovlivnit moment vzdáleného atomu či molekuly. Výměnný integrál J , který určuje sílu interakce a vzájemnou orientaci ovlivněných momentů, v tomto případě osciluje mezi kladnými (FM) a zápornými (AFM) hodnotami (Obrázek 2.6), proto může interakce typu RKKY zapříčinit jak FM, tak AFM uspořádání.

Dalším druhem nepřímé interakce je *supervýměna*. Ta popisuje výměnu mezi momenty, které jsou příliš vzdálené pro přímou interakci, ale u nichž dochází



Obrázek 2.7: Schématické znázornění supervýměny pomocí ligandu (žlutě) mezi dvěma magnetickými ionty (modře).

k překryvu iontů s valenčními elektrony nemagnetické komponenty (ligand) (Obrázek 2.7). Magnetické uspořádání způsobené supervýměnou je většinou antiferromagnetické, ale při speciálním uspořádání (tzv. 90-stupňové [7]) se může objevit i FM uspořádání.

2.2 Systémy s redukovánými dimenzemi

Podle počtu význačných dimenzí můžeme nanomateriály rozdělit na nuladimenzionální (nanočástice, kvantové tečky), jedno-dimenzionální (nanotrubičky, nanodráty), nebo dvoudimenzionální (tenké vrstvy, případě několik tenkých vrstev na sobě). Oproti strukturám v mikrometrovém měřítku, které vykazují fyzikální vlastnosti velmi podobné strukturám i o několik řádů větším (*objemové materiály*), nanometrové struktury mohou vykazovat fyzikální vlastnosti výrazně odlišnější od objemových vzorků stejného složení. Jako elementární příklad poslouží teplota tání, která v případě nanokrystalů může být nižší až o 1000 °C. Jelikož je v případě nanostruktur počet atomů, případně iontů na povrchu částice významným podílem celkového počtu částic a povrchová energie hraje důležitou roli v tepelné stabilitě systému, může dojít k významným změnám v chování takové látky. V následujících podkapitolách jsou podrobněji rozebrány rozdíly mezi různě velkými systémy v některých důležitých oblastech fyzikálního chování.

2.2.1 Elektronová struktura

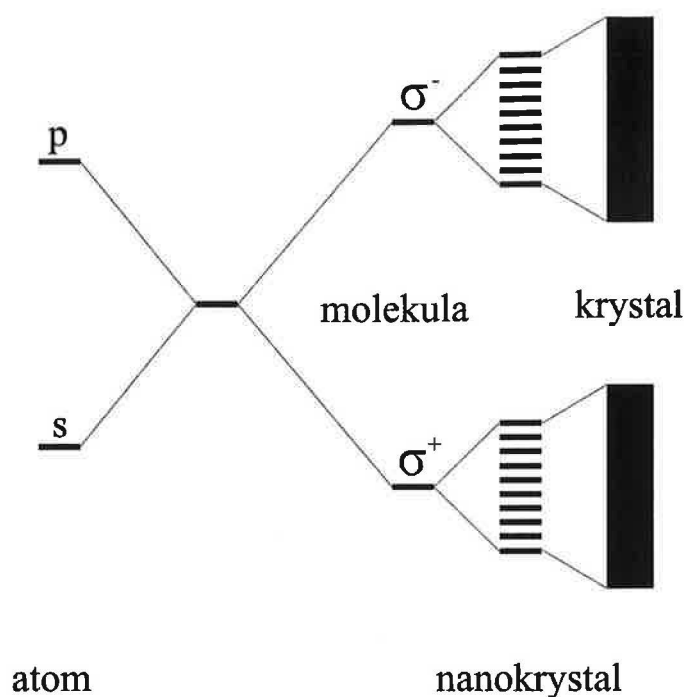
Elektronovou strukturu atomů lze v nejjednoduším případě popsat u atomu vodíku – jeden elektron obíhá jádro složené pouze z jednoho protonu. Elektronové stavy vodíku mohou být spočítány analyticky [8]. Pokud je v systé-

mu elektronů více, je situace komplikovanější, neboť k působení mezi jádrem a elektronem přibude ještě elektron-elektronová interakce. Nyní už sice nelze elektronovou strukturu vypočítat analyticky, ale existují přibližné metody, které ji umožňují určit (např. Hartree-Fock [9]). Každý elektron pak může být přisouzen jednotlivému orbitalu – tzv. *atomový orbital*, který je na konkrétní energetické hladině. V souladu s pravidly kvantové mechaniky jsou tyto hladiny *diskrétní*.

Větší strukturou, získanou kombinací několika atomů, je molekula. V tomto případě obíhají elektrony více než jedno jádro, proto elektrony odpovědné za vazby mezi atomy nemohou být přisuzovány pouze jednomu atomu. Přiblížením a překryvem atomových orbitalů vzniknou *molekulové orbitály*, ke kterým jsou „sdílené“ elektrony přiřknuté. Každý molekulový orbital má opět přiřazenou specifickou energii. Při kombinaci atomů s diskrétními energetickými hladinami jsme získali molekuly, jejichž energetické hladiny jsou opět diskrétní.

V případě mnohoatomového systému o několik řádů většího je už výpočet elektronové struktury na základě kombinace atomových orbitalů neuskutečnitelný. Nicméně i v tomto případě můžeme přístup k problému zjednodušit, pokud je systém periodický a nekonečný (nebo dostatečně velký). Potom lze elektronovou strukturu krystalické látky popsat pomocí periodických kombinací orbitalů ve tvaru Blochových funkcí [10] – elektrony jsou pak popsány superpozicí rovinných vln. Ve srovnání s elektronovou strukturou atomů a molekul nejde v případě pevné krystalické látky o diskrétní energetické hladiny, ale o spojité energetické pásy. Každý pás je pak zaplněn omezeným počtem nosičů náboje.

Předpoklad nekonečného (případně dostatečně velkého) a translačně symetrického krystalu není splněn, pokud jsou atomy ve shlucích o velikosti řádu nanometrů. V takovém případě pak není možné popsat systém stejným způsobem jako u výše zmíněného „objemového“ materiálu. Není složité si představit, že elektronová struktura nanokrystalů bude reprezentovat přechod mezi elektronovou strukturou atomu a pevné látky, tj. stát mezi diskrétním rozdělením energetických hladin a pásovou strukturou. Energetické hladiny nanokrystalů jsou diskrétní, ale jejich hustota je větší a vzájemná vzdálenost menší než v případě odpovídajících hladin atomů nebo malého shluku atomů. Na druhou stranu lze i v tomto případě diskrétních hladin použít koncept energetických pásů. Nejvyšší zaplněné atomové hladiny spolu interagují a vytvářejí valenční pás nanokrystalu. Podobně nejnižší neobsazené stavy se vážou do tzv. vodivostního pásu. Energetická mezera

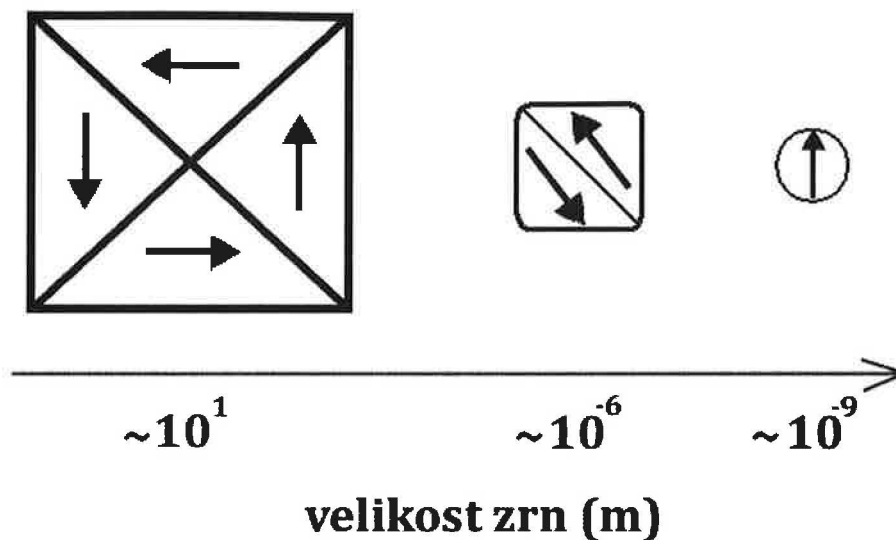


Obrázek 2.8: Schématické znázornění změny elektronové struktury pro různě veliké systémy: s , p – atomové orbitály, σ^+ , σ^- – vazebný, antivazebný molekulový orbital.

mezi těmito pásy, tvořenými výhradně diskretními hladinami, pak vyústí v zakázaný pás. Schématické znázornění elektronových struktur všech zmíněných případů je na Obrázku 2.8.

2.2.2 Magnetické vlastnosti

Jak bylo zmíněno, ferromagnetický materiál je z energetických důvodů v nulovém vnějším magnetickém poli rozdělen do domén, které jsou menší než jednotlivá zrna. Změňování velikosti částic vede ke škále, v níž se částice skládají pouze z jedné magnetické domény (Obrázek 2.9). Tento nový typ magnetického uspořádání, typický pouze pro nanočástice se nazývá *superparamagnetismus*. Teplotní fluktuace magnetických momentů superparamagnetických (SPM) částic byla poprvé vysvětlena Néelem [11]. Podle této teorie (zvaná Néel-Brownova díky jeho rozšířením [12]) částice vykazují



Obrázek 2.9: Vliv zmenšování velikosti zrn na doménovou strukturu magnetické látky.

jednodoménové ferromagnetické chování pod teplotou blokace T_B a SPM chování nad T_B . V superparamagnetické oblasti částice volně rotují, takže připomínají chování paramagnetu. Předpokládáme-li neinteragující částice, potom je teplota blokace určena vztahem:

$$T_B = \frac{E}{\ln(\tau_m/\tau_0)k_B} \quad (2.7)$$

kde E značí energii magnetické anizotropie (nebo-li energetickou bariéru při změně směru magnetizace mezi dvěma různými osami), τ_m je doba měření, τ_0 relaxační perioda typická pro materiál a k_B Boltzmannova konstanta. Energetická bariéra je závislá na velikosti magnetického pole, z čehož dostaneme polní závislost teploty blokace:

$$T_B(H) = T_B(0)(1 - H/H_0)^2 \quad (2.8)$$

V rovnici 2.8 značí H intenzitu magnetického pole a H_0 anizotropní pole. Pro určení teploty blokace T_B se využívá rozdílného chování magnetizace v ZFC (*zero field cooled* – ochlazení v nulovém magnetickém poli) a FC módu (*field cooled* – chlazení materiálu v přítomnosti magnetického pole) měřené ve

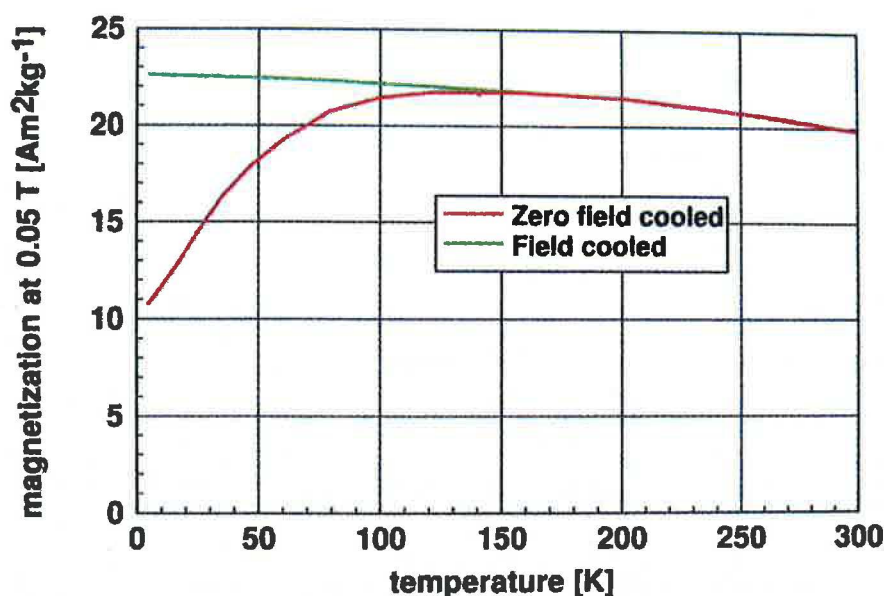
velmi malém magnetickém poli (standardně několik mT). Typický vývoj je zobrazen na Obrázku 2.10. Změna směru magnetizace není v tomto systému okamžitá, ale řídí se tzv. *Néel-Arrhenioovým zákonem* – rovnice 2.9.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

Konstanta τ_0 je materiálově závislý faktor pohybující se v intervalu 10^{-9} s – 10^{-13} s, který může být vyjádřen vztahem:

$$\tau_0 \propto \frac{m}{K} \propto \frac{v}{K} \quad (2.10)$$

m značí magnetický moment, K konstantu magnetické anizotropie a v je objem klastru. Obecně lze superparamagnetickým nanočásticím přisoudit klesající hodnotu střídavé susceptibility s rostoucí frekvencí. Pokud je inverzní hodnota frekvence vnějšího magnetického pole větší než relaxační doba, tedy $\tau < 1/f$, pak může magnetizace částic sledovat změny externího pole. V opačném případě, $\tau > 1/f$ (pro vysoké frekvence), dochází ke snížení susceptibility v důsledku dlouhých relaxačních časů systému.



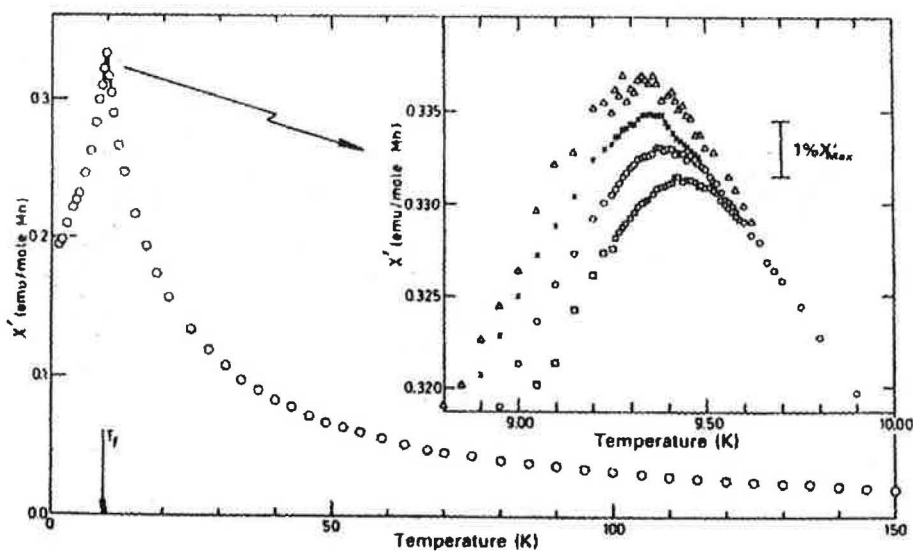
Obrázek 2.10: ZFC a FC magnetizace pro superparamagnetický materiál. Křivky se oddělují právě při teplotě T_B . Převzato z [13].

Termín superparamagnetismus vychází z podobnosti chování magnetizace s paramagnetickými materiály. Hlavní rozdíl je ten, že v případě paramagnetu se za magnetické momenty považují momenty jednotlivých atomů nebo iontů, kdežto v případě superparamagnetismu se jedná o magnetické momenty celých nanočástic. Díky podobnosti pak můžeme pro popis neinteragujících nanočástic vycházet z Langevinovy rovnice

$$M = nm \left[\coth \left(\frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{mH} \right] \quad (2.11)$$

kde m je velikost magnetického momentu jedné částice, n počet částic a H značí magnetické pole [13]. Z ní pak plyne, že při vykreslení závislosti magnetizace M na veličině H/T pro různé teploty můžeme snadno potvrdit platnost Langevinovy formule a tím i superparamagnetické chování částic [13].

2.3 Spinová skla



Obrázek 2.11: Teplotní závislost reálné části střídavé susceptiblity. Na detailu je jasně vidět frekvenční závislost jak samotného přechodu, tak susceptiblity pod teplotou T_f (převzato z [14]).

Z teoretického hlediska jsou spinová skla jednoduše množina náhodně interagujících magnetickým momentů v krystalické mřížce. energii takového systému pak popisuje rovnice 2.5.

Z experimentálního hlediska můžeme získat systém náhodně interagujících momentů rozptýlením magnetických iontů. Typickým případem může být systém Cu:Mn_{3%}, kde jsou 3% magnetických Mn atomů náhodně rozptýleny v nemagnetické Cu matici. Náhodné rozestavení Mn atomů (a tím pádem jejich náhodné vzdálenosti) a oscilující charakter RKKY interakce mezi nimi jsou příčinou náhodného rozdělení znaménka výměnného integrálu, tedy náhodné rozdělení ferromagnetického a antiferromagnetického párování. Takový systém je pak *frustrovaný* a vykazuje řadu zajímavých fyzikálních vlastností. Pro spinová skla je typické tzv. *stárnutí* (ageing), které je způsobeno neustálým přeuspořádáním spinové konfigurace systému. Příkladem může být chování magnetizace po rychlém ochlazení v ZFC módu. Pokud je poté aplikováno pole po určitou dobu t_w a následně odstraněno, pak časová závislost magnetizace (tedy její relaxace) je silně závislá na čase t_w . Ještě větší vliv má stárnutí na hodnoty střídavé susceptibility. Vzhledem k pomalejší odezvě systému na změny vnějších podmínek je χ velmi závislé na frekvenci vnějšího magnetického pole [14] – na Obrázku 2.11 je ukázána teplotní závislost střídavé susceptibility včetně detailu přechodu do spinového stavu pro různé frekvence budícího pole. Je zde jasně pozorovatelná výše zmíněná frekvenční závislost susceptibility. Takové chování popisuje tzv. *Vogel-Fulcherův zákon*. Bylo ukázáno [15], že v případě spinového skla nepopisuje vztah mezi dobou měření a teplotou zamrznání T_f (*freezing temperature*) Arrheniův zákon $\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$, kde E_a značí aktivační energii, neboť hodnota τ_0 vychází $\sim 10^{-37}$ s (pro CuMn). Fyzikálně korektnější hodnoty získáme, pokud místo teploty T použijeme $T - T_0$, tedy

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (2.12)$$

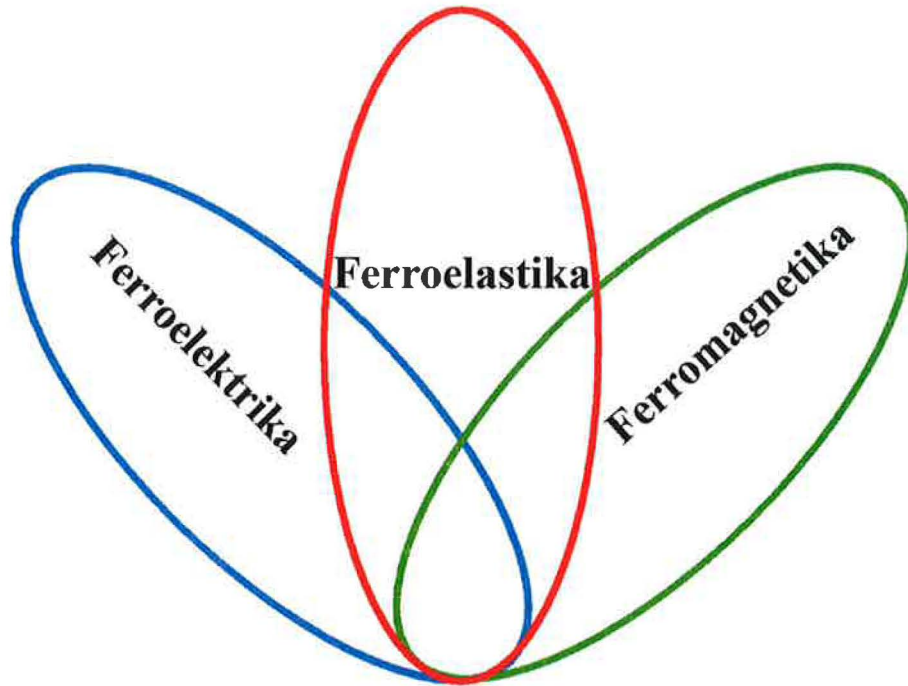
Teplota T_0 je zpravidla nižší než T_f a rovnice 2.12 popisuje Vogel-Fulcherův zákon. Teplotu zamrznání pak dostaneme jednoduchou úpravou ve tvaru

$$T_f - T_0 = \frac{E_a}{\ln(\nu_0/\nu_m)} \quad (2.13)$$

Zde jsou frekvence ν_0 , resp. ν_m převáčenými hodnotami τ_0 , resp. τ_m (doba měření). Vogel-Fulcherův zákon tedy popisuje frekvencní závislost T_f při zachování fyzikálně korektní hodnoty τ_0 (pro CuMn systém dostaneme $\tau_0 \sim$

10^{-13} s). Nad teplotou přechodu T_f materiál vykazuje paramagnetické chování a řídí se Curie-Weissovým zákonem (rovnice 2.2).

2.4 Multiferroika



Obrázek 2.12: Schématické znázornění multiferroických materiálů.

Za ferroické materiály se považují ferromagnetika, ferroelektrika a ferroelastika. U této skupiny látek dochází v malém rozsahu teplot k velkým změnám v jejich fyzikálních vlastnostech. Tyto změny se projeví, pokud látka projde fázovým přechodem při teplotě většinou značené jako kritická T_C . Nad touto teplotou je materiál neferroický a při ochlazení pod T_C dojde ke spontánnímu fázovému přechodu. Při něm se většinou krystalová struktura materiálu změní, tj. dojde k celkovému snížení symetrie.

Multiferroiky jsou látky, které patří při konkrétních vnějších podmínkách do více než jedné skupiny ferroik. Schématicky je situace znázorněna na

Obrázku 2.12. V průnicích jednotlivých rodin materiálů se nachází multiferroika vykazující vlastnosti dvou nebo více ferroik.

Často se definice multiferroik rozšiřuje i na případy antiferromagnetických materiálů. V této práci se setkáme s multiferroiky, která současně vykazují uspořádání magnetických iontů a elektrických dipólů. Do této skupiny patří velmi málo materiálů. Je to způsobeno někdy téměř opačnými podmínkami pro vznik ferroelektrického, resp. ferromagnetického uspořádání.

Pro ferroelektrické materiály je nezbytná strukturní změna z vysokosymetrické fáze do fáze bez středu symetrie, která umožňuje vznik elektrické polarizace. Tuto vlastnost má 31 grup a umožňují tedy spontání elektrickou polarizaci. Stejný počet grup, 31, umožňuje spontání magnetickou polarizaci. Tím se počet grup, které umožňují jak elektrickou, tak magnetickou spontání polarizaci, zužuje na 13 bodových grup (což je téměř 10% z celkového počtu 122 Shubnikových bodových grup [16]).

Z definice musí být ferroelektrický materiál izolant (pokud by nebyl a aplikovali bychom elektrické pole, došlo by k indukování elektrického proudu a ne k elektrické polarizaci vzorku), avšak většina ferromagnetických látek vykazuje dobrou vodivost (např. pro základní ferromagnety a jejich slitiny je důležitá vysoká hustota stavů na Fermiho hladině, která zároveň pozitivně ovlivňuje vodivost). Pokud ovšem uplatníme rozšíření definice zmíněné výše, zahrneme i antiferromagnetika a ferrimagnetika, která jsou většinou izolanty, mohou v této skupině multiferroika existovat.

Dalším příkladem rozdílných požadavků elektricky a magneticky uspořádaných látek může být obsazení d orbitalů (to se týká například perovskitů popsaných níže, konkrétně obsazenosti d -orbitalů B -kationtu).

Z magnetického hlediska je nezbytné, aby byly tyto orbitály obsazené elektrony, které pak mohou vytvářet magnetický moment. Na druhou stranu se ovšem ukazuje, že pokud je ve většině případů příslušná slupka zmíněného kationtu jenom částečně zaplněná, pravděpodobnost jeho vychýlení a tím vzniku ferroelektrického uspořádání se značně snižuje. To může být způsobené několika faktory. Například rozdílem velikosti d^0 a d^n -iontu, elektrickými nebo magnetickými vlastnostmi materiálu, případně kombinací nějakých výše uvedených možností.

Multiferroické materiály mají veliký potenciál v praktickém využití. Díky párování magnetického uspořádání a elektrické polarizace dodávají další stupeň volnosti např. v paměťových zařízeních. Tento *magnetoelektrický jev* (ME) je spojen s indukcí magnetické, resp. elektrické polarizace vnějším elektrickým, resp. magnetickým polem. Z volné energie $F(\mathbf{E}, \mathbf{H})$ derivací

získáme

$$\begin{aligned}
P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) &= -\frac{\partial F}{\partial E_i} \\
&= P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_{ij} + \\
&+ \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots
\end{aligned} \tag{2.14}$$

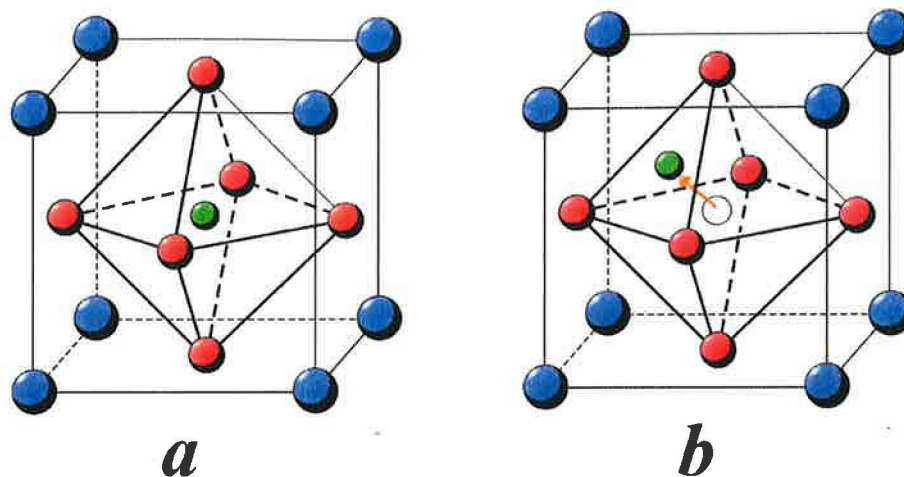
resp.

$$\begin{aligned}
M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) &= -\frac{\partial F}{\partial H_i} \\
&= M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_{ij} + \\
&+ \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots
\end{aligned} \tag{2.15}$$

P_i^S a M_i^S označují spontání polarizaci a magnetizaci, ϵ a μ jsou elektrické a magnetické susceptibility [17]. Polarizace P_i (magnetizace M_i) může nabývat nenulové hodnoty i v případě, že je hodnota elektrického pole E_j (magnetického pole H_j) nulová. Její hodnotu určuje tenzor α_{ij} , resp. β_{ij} označovaný *lineární*, resp. *nelineární magnetoelektrická susceptibilita*. Magnetoelektrický jev je pozorovaný jak v jednofázových materiálech, tak v kompozitech. Zatím co v případě jednofázových materiálech je ME jev způsoben párováním magnetického a elektrického uspořádání, v kompozitech jsou příčinou jevy svázané s rozhraním, např. napětí, případně vychýlení atomů na rozhraní v důsledku ferroelektrického uspořádání způsobující překryv atomových orbitalů a tím ovlivňující magnetizaci [18].

Perovskity

Perovskity jsou jednou z největších a nejvýznamnějších skupin ferroelektrik. Jejich název je odvozen od minerálu *perovskit* (CaTiO_3). Perovskity krystalují v kubické soustavě (Obrázek 2.13a) s pěti atomy v elementární buňce. Obecný vzorec je ABX_3 , kde A, B jsou kationty a X je aniont. Zpravidla je velikost iontu A větší než iontu B. V ideální uspořádání je kationt B v 6-četné pozici obklopen oktaedrem tvořeným anionty X. Kationty A tvoří 12-četný kubooktaedr. Ve většině případů je aniontem X kyslík, nicméně jsou známy sloučeniny perovskitové struktury, které ho neobsahují, např. NaMgF_3 , CeRu_3C a další. Ve FE stavu (pod Curieho teplotou T_C) se



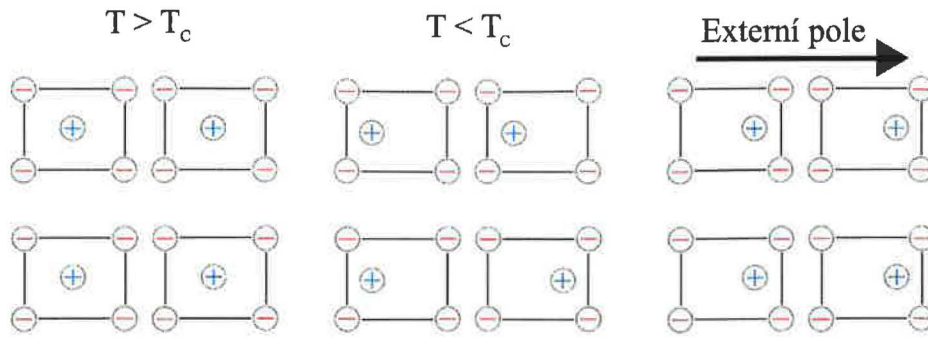
Obrázek 2.13: Struktura perovskitu a) nad teplotou přechodu do FE stavu; b) ve FE stavu. Kationt A je označen červeně, kationt B zeleně a aniont X modře.

centrální atom vychýlí ze své pozice (Obrázek 2.13b) a tím umožní spontánní elektrickou polarizaci sloučeniny.

Ferroelektrika

Speciální skupinou multiferroic, vykazující pouze jeden (elektrický) ferroický přechod, jsou ferroelektrika. Předpona *ferro* (z latinského *ferrum* – železo) zde neurčuje spojitost nebo přítomnost železa v materiálech vykazujících ferroelektrické chování, ale pouze analogické chování mezi ferromagnetickými a ferroelektrickými látkami. Existují jistá omezení na strukturu látky, která musí materiál splňovat, aby mohl vykazovat ferroelektrické chování. Z celkem 32 krystalografických tříd jich 11 obsahuje střed symetrie. Materiály spadající do této skupiny nemohou vykazovat žádnou spontánní elektrickou polaritu. U ostatních 21 tříd, u kterých se střed symetrie nevyskytuje, můžeme najít jeden nebo více speciálních krystalografických směrů. Deset bodových grup (1 , 2 , m , $mm2$, 4 , $4mm$, 3 , $3m$, 6 a $6mm$) má speciální rotační osu, ale neobsahují rovinu zrcadlení kolmou na tuto osu. Takovéto materiály jsou nazývány polárními krystaly, neboť vykazují spontánní polarizaci (všechny polární krystaly jsou pyroelektrické).

Ferroelektrický krystal patří tedy do pyroelektrické rodiny a navíc lze směr polarizace pomocí vnějšího elektrického pole obrátit do jiného krystalografického směru (schématicky znázorněno na Obrázku 2.14). Toto chování



Obrázek 2.14: Chování elektricky uspořádaných látek. Horní řada schématicky znázorňuje ferroelektrikum při teplotě vyšší než Curieova ($T > T_C$), pod Curieovou teplotou ($T < T_C$) a v případě aplikace externího elektrického pole při teplotě nižší než T_C .

je typické jenom pro teploty nižší než T_C – Curieho teplota. Nad touto teplotou látka nevykazuje žádnou spontánní elektrickou polarizaci a její susceptibilita χ se řídí *Curie-Weissovým zákonem*:

$$\chi = \frac{A}{T - T_C} \quad (2.16)$$

Konstanta A zde značí paraelektrickou Curieovu konstantu a T teplotu. Pod teplotou T_C se stejně jako v případě ferromagnetika při ochlazení v nulovém elektrickém poli v materiálu vytvoří saturované oblasti náhodně natočené vůči sobě zvané domény. Oproti „magnetickému případu“, kde se stěny domén mohou pohybovat, aby sledovaly střídavé magnetické pole a tím přispívaly k magnetické susceptibilitě, v případě ferroelektrika se zpravidla stěny domén ve střídavém elektrickém poli nepohybují a tudíž prakticky nepřispívají do dielektrické konstanty.

Speciální skupinou jsou pak relaxační ferroelektrika, která se od ostatních liší především širokým dielektrickým přechodem, který je navíc frekvenčně závislý. Narozdíl od ostatních ferroelektrik je zde velmi malá hysterese. Typickými zástupci relaxačních FE látek jsou perovskity založené na bázi olova [19].

Analogicky magnetickému uspořádání mohou vzniknout jak ferroelektrika, tak antiferroelektrika. Jejich chování v přítomnosti elektrického pole je prakticky totožné s chováním FM a AFM ve vnějším magnetickém poli (viz Obrázek 2.3b a Obrázek 2.3c).

2.5 Zkoumané materiály - stávající výsledky

2.5.1 Er₅Si₄

Magnetokalorický jev [20] umožnil vyvinout nový typ ekologického a účinného chlazení. V dnešní době se využívá zejména pro zkapalňování vodíku a hélia, čímž nahrazuje konvenční chlazení postavené na kompresi a expanzi plynu [21]–[23]. Současný výzkum se snaží posunout nový typ magnetického chlazení ještě dále, a to nahradit i současné systémy fungující při pokojových teplotách. Takový úspěch a jeho masové rozšíření by měl obrovský pozitivní dopad na energetickou spotřebu. Dlouhou dobu se za materiál, který by toto mohl umožnit, považovalo Gd [24], jehož Curieova teplota je $T_C = 295$ K. V roce 1997 byla však znovuobjevena sloučenina Gd₅(Si₂Ge₂), která vykazovala obzvláště velký magnetikalorický jev při teplotách srovnatelných s Gd [25]. Tento materiál byl pouze jeden ve větší rodině sloučenin R₅(Si_xGe_{1-x}), kde R jsou kovy vzácných zemin a $0 \leq x \leq 4$. V těchto sloučeninách byl také kromě jiných zajímavých fyzikálních vlastností objeven výše zmíněný *gigantický magnetokalorický jev* (GME) [26], který měl různou velikost a byl posunut do různých teplot pro jednotlivé materiály [27]. Důvodem velké změny entropie je spojený magneto-strukturní přechod, který je pro tyto materiály typický. Krystalografický fázový přechod (FP) prvního druhu s sebou nese dodatečnou změnu entropie způsobenou přeuspořádáním mřížky, která zvyšuje hodnotu magnetikalorického jevu. Při zkoumání vlivu vnějších podmínek a různých forem vzorků bylo zjištěno, že u sloučeniny Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88} dochází k vymizení FP prvního druhu, pokud zkoumáme prášek malých částic [28]. Pro podrobnější zkoumání tohoto jevu byla vybrána sloučenina Er₅Si₄, u níž se vyskytují oddělené fázové přechody prvního a druhého druhu (u objemového vzorku nastává strukturní přechod při teplotě $T_S \sim 210$ K a magnetický přechod při Curieově teplotě $T_C \sim 30$ K [29]).

2.5.2 PrCo₂Ge₂

Intermetalické ternární sloučeniny typu RM₂X₂, kde R jsou kovy vzácných zemin, M – 3d transitivity kovy a X je buď Ge nebo Si, se staly velmi zkoumanými materiály díky svým zajímavým magnetickým vlastnostem (např. reentrantní ferromagnetismus u SmMn₂Ge₂ [30] nebo vychýlený ferrimagnetismus u sloučeniny TbMn₂Si₂ [31]).

Materiály z této skupiny krystalizují ve strukturním typu ThCr₂Si₂, což je tetragonální, prostorově centrovaná mřížka s prostorovou grupou $I4/mmm$.

Ve struktuře se pravidelně opakují vrstvy R–X–M–X–R podél osy c , což výrazně ovlivňuje magnetické vlastnosti.

U sloučeniny PrCo_2Si_2 byly identifikované tři fázové přechody ($T_N = 30$ K, $T_2 = 17$ K a $T_1 = 9$ K) spojené se změnou magnetické struktury [32]. Vrstevná struktura látky způsobuje silnou magneto-krystalovou anizotropii, dále bylo pozorováno několik metamagnetických přechodů v poli aplikovaném ve směru osy c [32],[33]. Stejněmu zkoumání byla podrobena i sloučenina PrCo_2Ge_2 [34]. V případě monokrystalu se objevil přechod z PM do AFM uspořádání při $T_N = 28$ K a další anomálie $T_R = 8$ K odpovídající přechodu mezi magnetickými uspořádáními. Při aplikaci magnetického pole byla patrná velká anizotropie a dva metamagnetické přechody v polích 2 T a 10 T (pro magnetické pole aplikované podle snadného směru magnetizace, tetragonální osy c při teplotě 2 K). Pro zkoumání vlivu velikosti zrn na tyto vlastnosti byla připravena sloučenina PrCo_2Ge_2 s nanočásticovou granulometrií.

2.5.3 $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

Multiferroická sloučenina $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN), která byla poprvé připravena roku 1958, se za pokojové teploty chová jako ferroelektrikum [35]. Přechod do FE fáze nastává při teplotě ~ 380 K, navíc se v intervalu teplot 380 – 400 K chová PFN jako relaxační FE [36]. Při teplotě $T_N = 150$ K se v látce vytvoří AFM uspořádání. Díky existenci magnetoelektrického párování je při této teplotě pozorována anomálie i v teplotní závislosti dielektrické konstanty. V nízkých teplotách se objevily ještě dvě anomálie – u dielektrických vlastností při teplotě okolo 20 K a u magnetických okolo teploty 10 K. Detailní zkoumání magnetického chování monokrystalu PFN v nízkých teplotách naznačuje přechod do spinového skla se začátkem přechodu při 120 K a teplotě zamrznání $T_f \sim 28$ K [37]. Sloučenina PFN prochází několika strukturními změnami. Nad dielektrickou Curieovou teplotou ($> \sim 380$ K) vykazuje kubickou strukturu $Pm\bar{3}m$. Obecně je pro komplexní perovskity založené na olovu typická strukturní odchylka Pb. I v tomto případě se Pb nenachází v ideální Wyckoffově pozici, ale je mírně vychýlené. V okolí teploty ~ 380 K se krystalická struktura mění na tetragonální – prostorová grupa $P4mm$, a zůstane beze změny až do ~ 350 K. Pro nižší teploty několik nezávislých studií potvrdilo jak monoklinickou Cm [38], tak rhombohedrální strukturu $R3m$ [39]. V roce 2007 bylo navíc publikováno ferromagnetické chování polykrystalického PFN připraveného pomocí mechanickochemické

syntézy nad pokojovou teplotou [40].

2.5.4 TbCoO₃

Sloučenina TbCoO₃ patří do významné skupiny multiferroic RTO₃, kde R označuje 4*f* kovy vzácných zemin a T 3*d* transitivity kovy. Tyto materiály krystalizují v kubické perovskitové struktuře, nicméně kvůli velikosti iontu Tb dochází k vychýlení struktury na ortorombickou – prostorová grupa *Pbnm*. Dosud nejznámější sloučeninou typu RTO₃ je TbMnO₃, která vykazuje ferroelektrický jev stimulovaný magnetickým uspořádáním Tb a Mn podmřížek [41]. Význam TbCoO₃ prozatím spočívá ve dvou využitích. Prvním z nich je potenciální využití jako chladicí magnetický materiál pro regenerativní kryochladiče [42], konkrétně Gifford-McMahonův chladič [43]. Významná změna tepelné kapacity v nízkých teplotách dělá z těchto materiálů slibné kandidáty pro využití v chladičích zkapalňující helium. Při zkoumání různých sloučenin typu RMO₃, kde R jsou vzácné zeminy a M tranzitivní kovy, se v případě TbCoO₃ objevila anomálie v tepelné kapacitě těsně nad teplotou 5 K [44].

Další možné využití TbCoO₃ spočívá při katalytickém rozkladu. Obecně jsou perovskity typu RCoO₃ používány jako prekurzory pro částečnou oxidaci metanu [45]. Jejich výhodou je vysoká aktivita a selektivita v katalytickém procesu. V současné době není souvislá studie magnetických vlastností sloučeniny TbCoO₃ s výjimkou teplotní závislosti magnetizace měřené od teploty 5 K [44] a v analogii s TbMnO₃ lze předpokládat významný ferroelektrický jev.

Kapitola 3

Experimentální metody

3.1 Příprava vzorků

Vzorky byly připraveny různými metodami. Jejich složení, čistota a případně průměrná velikost zrn byly určeny pomocí rentgenové (RTG) difrakce, skenovací a transmisní elektronové mikroskopie (SEM a TEM), případně použitím RTG spektroskopie energetického rozptylu (EDAX - Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Následující oddíl popisuje přípravu jednotlivých vzorků.

3.1.1 Er_5Si_4

Pro přípravu sloučeniny Er_5Si_4 bylo použito 99,9% čisté Er a 99,9999% čistý Si. Stochiometrický poměr těchto prvků byl smíchán a staven v obloukové peci v ochrané argonové atmosféře do výsledné sloučeniny. Následně byl vzorek rozdrcen za použití vysokoenergetického mletí kuličkami nitridu boritého (BN) a ZrO_2 na nanoprášek.

3.1.2 PrCo_2Ge_2

PrCo_2Ge_2 byla připravována analogicky jako Er_5Si_4 . V obloukové peci v Ar ochranné atmosféře byl staven stochiometrický poměr prvků s následující čistotou: Pr 99,9%, Co 99,99% a Ge 99,999%. Technika vysokoenergetického drcení byla taktéž stejná - pomocí BN koulí a ZrO_2 kuliček byl vzorek rozdrcen na nanoprášek.

3.1.3 $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

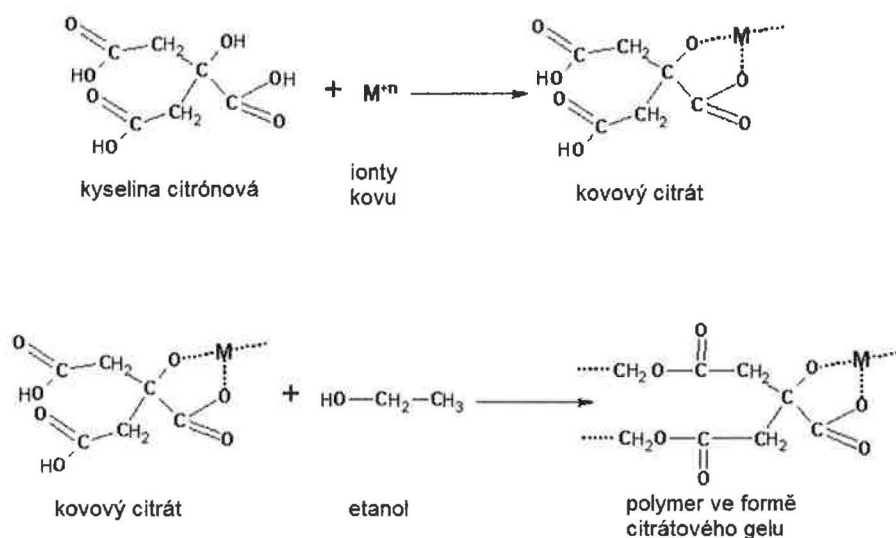
Vzorek	Mletí	Sinterování		
		T (°C)	čas (h)	p (MPa)
PFN ₁	×	1050	2	0,1
PFN ₂	×	1000	1	20
PFN ₃	✓	1050	2	0,1

Tabulka 3.1: Příprava vzorků (T - teplota sinterování; p - aplikovaný tlak během sinterování).

Keramiky $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ byly připraveny z oxidů pomocí dvoufázové metody. V první fázi reagovaly při teplotě 1000 °C po dobu čtyř hodin dva oxidy: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{FeNbO}_4$. Druhým krokem bylo smíchání produktu z první fáze s oxidem olovnatým: $\text{FeNbO}_4 + 2\text{PbO} \rightarrow 2\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$. Tato reakce probíhala 3 hodiny při teplotě 850 °C. Jeden ze vzorků byl nejdříve rozdrčen v achátovém mlýně, následně byly všechny vzorky sinterovány užitím konvenční keramické metody. V případě vzorku označeného PFN₂ byla použita metoda jednoosého tlaku (HUP - *hot uniaxial pressing*). Podmínky přípravy jednotlivých vzorků shrnuje Tabulka 3.1.

3.1.4 TbCoO_3

Sloučenina TbCoO_3 se připravovala pomocí tzv. *citrátové metody*. Její princip spočívá ve smíchání stechiometrického poměru solí dusičnanů a jejich rozpuštění v destilované vodě (probíhá za stáلهo míchání při teplotě ~ 60°C po dobu asi jedné hodiny). Do tohoto roztoku je pak přidána kyselina citronová v poměru 1:1 a následně rozmíchána pro získání dobré homogenity. Po zahřání se z roztoku vytvoří citrátový komplex (Obrázek 3.1). Tento polymer se pak odpařuje až do samovznícení, kdy organická část shoří a zbyde požadovaný prekurzor. Ten se následně žíhá při teplotách přibližně 500 °C – 1000 °C. Oproti keramické metodě má citrátová metoda výhodu možnosti použití nižší teploty a mnohem kratší doby žíhání vzorku. Například doba přípravy prekurzoru citrátovou metodou je v rozmezí ~ 1 h, kdežto u keramické metody je to řádově o hodiny déle.



Obrázek 3.1: Reakce pro získání citrátového komplexu citrátovou metodou.

3.2 Rentgenová strukturní analýza

Rentgenová difrakce probíhala na přístrojích Seifert FPM XRD-7 (sloučenina TbCoO₃) a Bruker D8 Advance. Ve všech případech byla použita geometrie *Bragg-Brentano*. Pro strukturní analýzu z dat získaných při rentgenové difrakci byl použit program Fullprof [46]. Jedná se o program umožňující Rietveldovu analýzu [47] dat získaných z RTG difraktogramu, která využívá metodu nejmenších čtverců pro získání strukturních parametrů (mřížové parametry a , b , c , úhly mezi rovinami α , β , γ , pozice atomů v mřížce a další) pro výpočet difraktogramu co nejvíce odpovídající naměřené předloze. Při Rietveldově rafinaci se řeší soustava rovnic

$$\begin{aligned}
 Y_1^{calc} &= kY_1^{obs} \\
 Y_2^{calc} &= kY_2^{obs} \\
 &\dots \\
 Y_n^{calc} &= kY_n^{obs}
 \end{aligned}$$

kde Y_i^{obs} je naměřená a Y_i^{calc} vypočítaná intenzita v bodě i práškového difrakčního vzorce, k je škálovací faktor a n je celkový počet měřených bodů [48].

V našem případě bylo mimo určení strukturních parametrů též žádoucí vyhodnotit průměrnou velikost zrn. Malá velikost krystalitů se projevuje rozšířením píků a to je (šířka linií v reciprokých jednotkách $1/\text{\AA}$) pro všechny reflexe stejné (předpokládáme-li kulová zrna). Tvar jednotlivých píků se fituje Voightovou funkcí, resp. její aproximací – Thomson-Cox-Hastingsovo pseudo-Voightovo funkcí [49]. Ta je konvolucí Gaussiánu ($G(x)$) a Lorentziánu ($L(x)$):

$$G(x) = a_G \exp(-b_G x^2) \quad (3.1)$$

$$a_G = \frac{2}{H_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{H_G^2}$$

$$L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2} \quad (3.2)$$

$$a_L = \frac{2}{\pi H_L} \quad b_L = \frac{4}{H_L^2}$$

Proměnná $x = T - T_h$ značí vzdálenost od Braggovy pozice T_h a H_G , resp. H_L určuje pološířku píku (tzv. *FWHM* – *full width at half maximum*). Integrální šířky obou funkcí jsou převrácenou hodnotou parametru a_G , resp. a_L . Potom je Voightova funkce dána konvolucí rovnic 3.1 a 3.2, tedy

$$\begin{aligned} V(x) &= L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{\infty} L(x-u)G(u)du = \\ &= a_G \operatorname{Re} \left[\operatorname{erf} \left(a_G \sqrt{\pi} |x| + i \frac{a_G}{a_L \sqrt{\pi}} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

Je mnohem jednodušší a časově méně náročné místo numerického výpočtu výrazu 3.3 použít pseudo-Voightovu aproximaci

$$pV(x) = \nu L'(x) + (1 - \nu)G'(x) \quad (3.4)$$

kde $0 \leq \nu \leq 1$. Oproti 3.3 se zde neberou v úvahu dvě různé pološířky H_G a H_L , ale pouze jedna pološířka H (L' a G' značí, že se jedná o Gaussián

a Lorentzián o stejné FWHM). Podle [50] lze z pološířek pro Gaussián a Lorentzián Voightovy funkce H_G a H_L přejít pomocí dvou vztahů k H a ν :

$$H^5 = H_G^5 + a_1 H_G^4 H_L + a_2 H_G^3 H_L^2 + a_3 H_G^2 H_L^3 + a_4 H_G H_L^4 + H_L^5 \quad (3.5)$$

$$\nu = b_1 \frac{H_L}{H} - b_2 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + b_3 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3 \quad (3.6)$$

kde a_i a b_i jsou kladné konstanty. Pro získání hodnot H_G a H_L byla použita sloučenina LaB₆, která má dobře definované tvary píků. Při konkrétní konfiguraci aparatury bylo možné z jednotlivých píků LaB₆ získat instrumentální funkci ve tvaru $2\theta - H_G - H_L$. S příslušnou rozlišovací funkcí a povolením (fitováním) Lorentzovského izotropního parametru a izotropního parametru Gaussovského typu pak bylo možné získat průměrnou velikost částic ve vzorku.

3.3 Měření magnetických vlastností



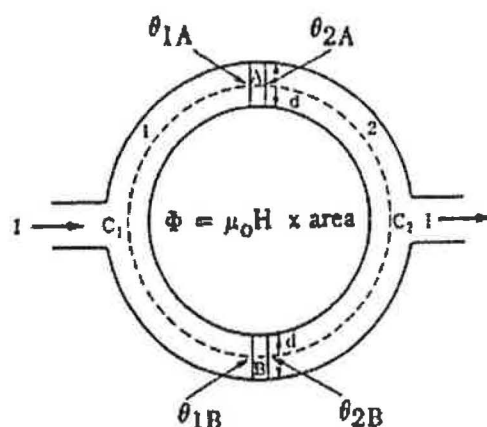
Obrázek 3.2: Zařízení MPMS: 1) táhlo se vzorkem; 2) komora na vyrovnání tlaků 3) supravodivý solenoid.

Měření magnetických vlastností probíhalo na komerčním zařízení MPMS-XL (Magnetic Properties Measurement System) od Quantum Design (Obrázek

3.2). Zařízení využívá kapalně hélium k dosažení nízkých teplot (od 1,7 K do 400 K). Vzorek je připevněn na táhle a vsunut do supravodivého solenoidu. Zde je pomocí detekčních cívek měřena jeho odezva buď na střídavé magnetické pole (střídavá susceptibilita) nebo na stacionární pole, v němž se vzorek pohybuje (magnetizace). Díky supravodivému magnetu je možné měřit závislosti v poli o velikosti až $B = 7$ T. Všechny experimenty probíhají v héliové atmosféře.

3.3.1 SQUID magnetometr

K měření magnetické odezvy se používá SQUID (Superconducting QUantum Interference Device). Jeho funkčnost je založená na dvou fyzikálních jevech – Josephsonův jev a kvantování toku. První z nich se projevuje v tzv. *Josephsonových přechodech*, druhý v uzavřené supravodivé smyčce.



Obrázek 3.3: Převzato z [51].

Schématicky je uspořádání SQUIDového magnetometru znázorněno na Obrázku 3.3. Josephsonovy přechody jsou zde reprezentovány jako dvě protilehlé tenké vrstvy izolátorů přerušující supravodivý kroužek. Skrz teče proud

$$I = I_c \sin(\theta_{2A} - \theta_{1A}) \quad (3.7)$$

kde I_c značí kritický proud (maximální supravodivý proud) a $\theta_{2A} - \theta_{1A}$ určuje rozdíl supravodivých fází na obou stranách přechodu

označeného písmenem A. Uvažujeme-li cestu proudu v supravodivém kroužku, dostaneme jako rozdíl fází mezi jednotlivými Josephsonovými přechody

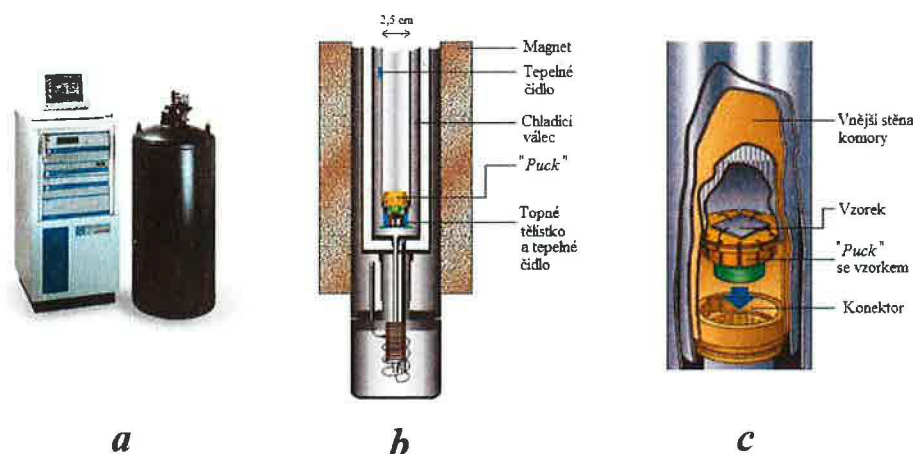
$$(\theta_{2A} - \theta_{1A}) - (\theta_{2B} - \theta_{1B}) = \frac{2e}{\hbar} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (3.8)$$

kde Φ je tok uvnitř kroužku a $\Phi_0 = h/2e$ [51]. Za předpokladu, že je důležitý pouze rozdíl fází, pak vyjde pro proud tekoucí zařízením

$$I = 2I_c \left| \cos \left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right| \quad (3.9)$$

Jinak řečeno, maximální supravodivý proud je periodickou funkcí toku uvnitř supravodivé smyčky. Vysoká citlivost magnetometru se dá pak přisoudit jeho citlivosti na změnu externího pole δH_{ext} způsobující tok $\delta \Phi_{\text{ext}}$.

3.4 Měření měrného tepla



Obrázek 3.4: a) celkový pohled na zařízení PPMS; b) spodní část sondy se vzorkem; c) průřez detailu *pucku* se vzorkem.

Měření tepelné kapacity probíhá v aparatuře PPMS (Physical Properties Measurement System) od Quantum Design (Obrázek 3.4a). Část sondy je znázorněna na Obrázku 3.4b. Vzorek je uchycen v držáku, tzv. *puck*. Pro měření různých veličin (měrného tepla, elektrického obvodu) se používají různé typy *pucků*. Na měření tepelné kapacity se využívá tzv. *relaxační*

metoda. Její princip spočívá ve vyslání tepelného pulzu do vzorku a měření doby přechodu systému zpět do rovnováhy s okolím. Obrázek 3.4c znázorňuje detail komory se vzorkem. Je zde vidět uchycení vzorku v příslušném pucku, který se vkládá do dvanáctipinového konektoru spojeného s elektronikou systému PPMS. Pro měření v externím magnetickém poli je PPMS vybaven supravodivým magnetem schopným poskytnout pole do $B = 14$ T. Před vložením do pucku je potřeba práškový vzorek vylisovat do tabletky. V našem případě byl použit tlak $\sim 0,5$ GPa na tabletku o průměru 3 mm a tloušťce přibližně 1 mm. Vzorek byl umístěn na korundovou destičku *pucku*, na kterou byla nanesena teplovodivá pasta (Apezion N). Důvodem je zlepšení tepelné výměny a zdokonalení doléhání povrchů držáku a porézního vzorku.

Kapitola 4

Výsledky měření a diskuze

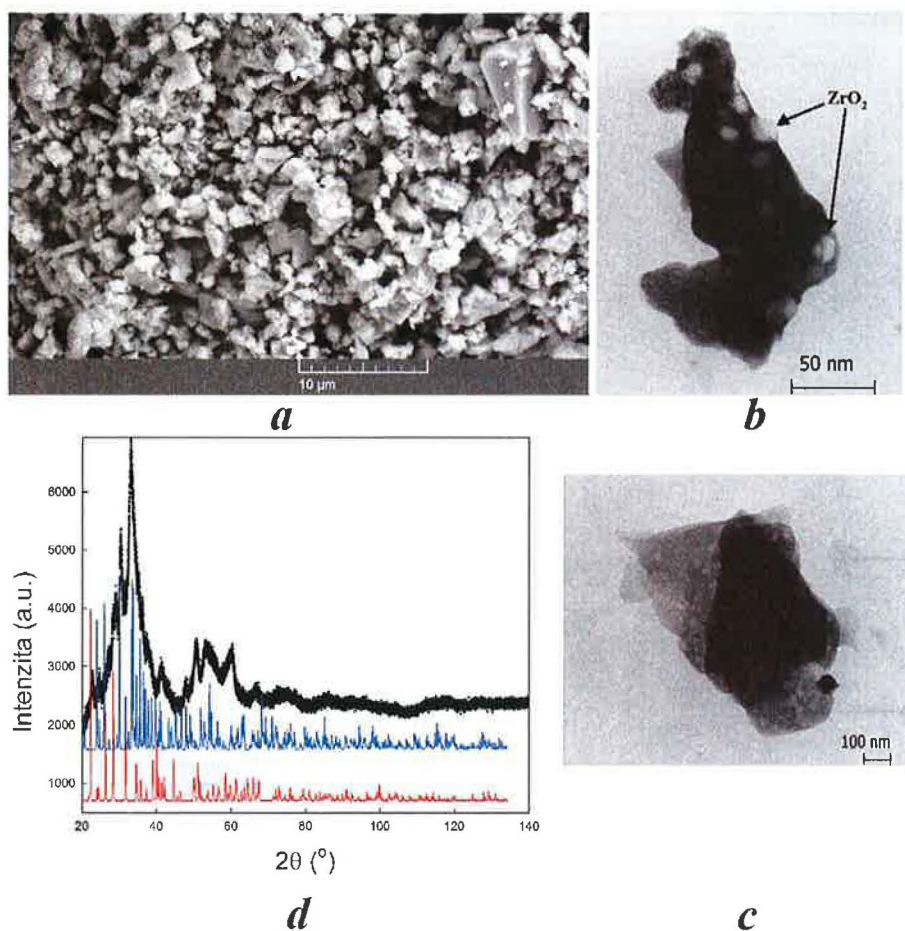
4.1 Er₅Si₄

4.1.1 Charakterizace

Obrázek 4.1a ukazuje záznam pořízený pomocí SEM. Obrázky 4.1b a 4.1c byly pořízeny při TEM. Lze z nich odhadnout velikost částic ve vzorku, navíc na Obrázku 4.1b jsou zřetelené kuličky ZrO₂, které se na vzorek nalepily během vysokoenergetického mletí. Z RTG difrakce (Obrázek 4.1d) bylo potvrzeno složení vzorku. Simulované difraktogramy Er₅Si₄ (prosotorá grupa *Pnma*), resp. ZrO₂ (prostorová grupa *P12/m1*) jsou znázorněny modrou, resp. červenou čarou. Je zřetelné rozšíření jednotlivých reflexí v důsledku malé velikosti zrn. Na druhou stranu toto rozšíření ztěžuje analýzu a nebylo možné přesně určit krystalovou strukturu materiálu.

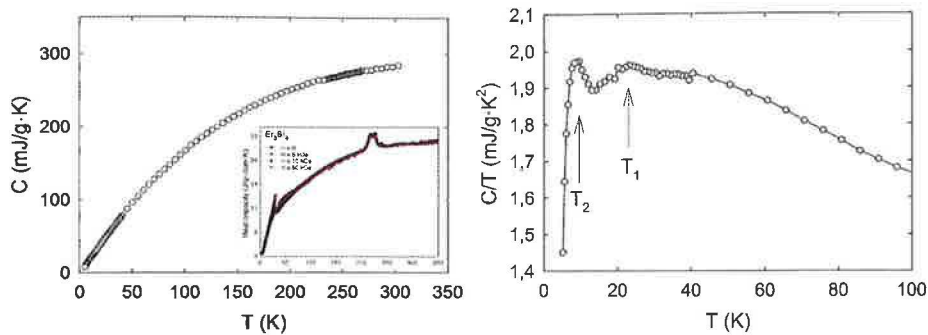
4.1.2 Tepelná kapacita

Měrná tepelná kapacita byla měřená v teplotním rozsahu 5 K – 300 K, v místech očekávaných fázových přechodů byl zvolen drobnější krok (jeden bod na kelvin). V nízkých teplotách (Obrázek 4.2) se objevily dva přechody. Přechod při teplotě $T_1 = 25$ K můžeme ztotožnit s magnetickým přechodem z paramagnetického stavu do feromagnetického stavu objevující se u objemového vzorku. Druhý fázový přechod identifikovaný při $T_2 \sim 10$ K je pravděpodobně způsoben nečistotou. Nejspíše se bude jednat o ErSi, která při teplotě $T = 11,5$ K přechází do antiferomagnetického stavu [52]. Pro vysoké teploty nevykazuje měrná tepelná kapacita žádnou anomálii, z čehož

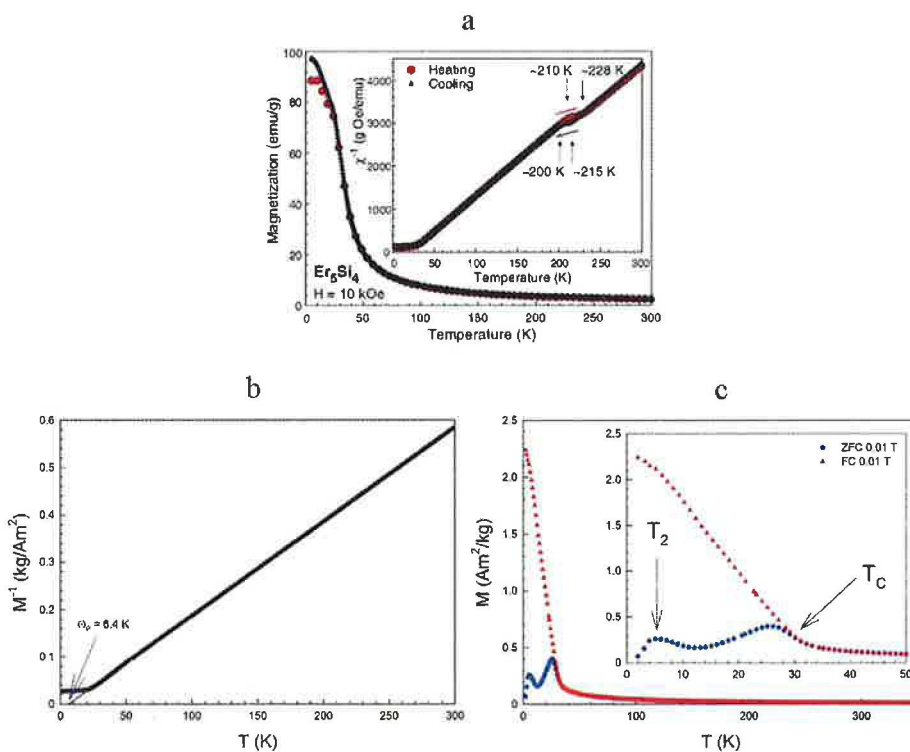


Obrázek 4.1: Strukturální analýza Er_5Si_4 : a) SEM b) a c) záznam TEM při různých zvětšeních d) RTG difraktogram – modrá čára značí simulaci difraktogramu pro Er_5Si_4 a červená ZrO_2 .

lze usoudit, že nedochází k žádnému fázovému přechodu prvního druhu - (Obrázek 4.2 vlevo). Pro srovnání jsou uvedena i data změřená pro objemový vzorek Er_5Si_4 - převzato z [29]. Absolutní hodnoty tepelné kapacity jsou rozdílné, neboť v našem případě se jedná o směs nanočásticového Er_5Si_4 a ZrO_2 . Nicméně je zřejmé, že rozdílné chování tepelné kapacity při vyšších teplotách naznačuje vymizení strukturálního fázového přechodu.



Obrázek 4.2: Měrná tepelná kapacita nanočásticového Er_5Si_4 v celém měřeném teplotním rozsahu (vpravo) ve srovnání s objemovým vzorkem převzatý z [29] a detail nízkých teplot (vlevo).

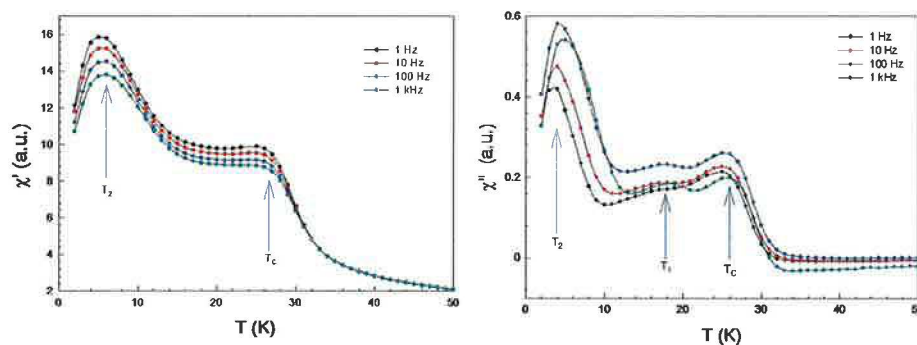


Obrázek 4.3: Teplotní závislost magnetizace: a) data převzatá z [29]; b) inverzní magnetizace; c) teplotní závislost magnetizace s detailem pro nízké teploty.

4.1.3 Magnetizace

Magnetizaci vzorku se měřila v rozsahu 2 K – 350 K v ZFC (*zero field cooled*) a FC (*field cooled*) módu. Výsledky měření jsou zobrazeny v Obrázku 4.3. Pro porovnání jsou opět převzaty výsledky z [29] - Obrázek 4.3a. Tepelná závislost magnetizace objemového vzorku vykazuje anomálii v teplotním intervalu 200 K – 230 K. Tato anomálie byla klasifikována jako fázový přechod prvního druhu – strukturní FP. Při srovnání s daty pro nanoprášek (Obrázek 4.3b) je zřejmé, že tento přechod je skutečně potlačen a vzorek neprodělává strukturní transformaci. Změřené výsledky jsou plně ve shodě s Curie-Weissovým zákonem s paramagnetickou Curieovou teplotou $\theta_P \sim 6$ K. Z detailu na Obrázku 4.3c je jasné, že magnetický fázový přechod (MFP) zůstal nezměněn a nastává při teplotě $T_C = 30$ K. Při teplotě $T_2 \sim 6$ K byla naměřena další anomálie. Není zcela jasné, zda je způsobena přítomností nečistoty ve vzorku nebo například superparamagnetickým (SPM) chováním velmi malých částic.

4.1.4 Střídavá susceptibilita



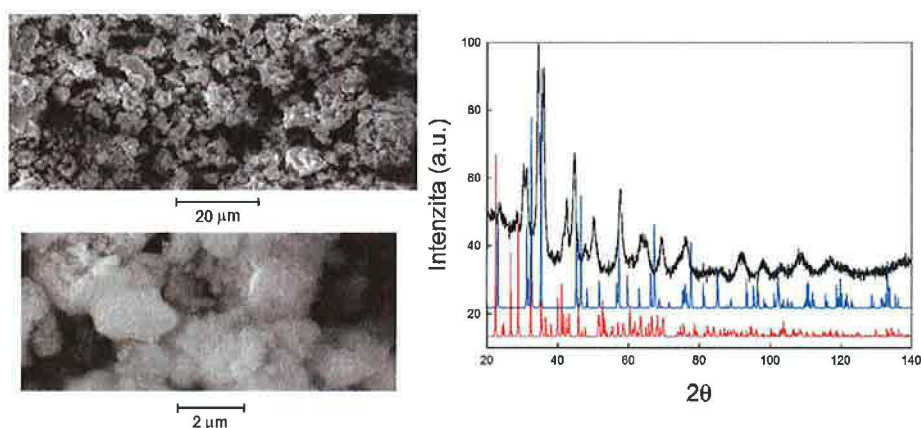
Obrázek 4.4: Reálná χ' a imaginární χ'' část střídavé susceptibilita.

Střídavá susceptibilita se měřila pouze v nízkých teplotách, tedy v teplotním intervalu 2 K – 50 K, frekvencích 1 Hz – 1 kHz a amplitudě budícího pole $A = 0,3$ mT. Byl zkoumán vliv frekvence na magnetické fázové přechody v materiálu. Z výsledků zpracovaných v Obrázku 4.4 jsou patrné tři anomálie. První z nich se objevila v reálné i imaginární části susceptibilita při $T_C \sim 30$ K. Tato teplota koresponduje s anomálií nalezenou u magnetizace, jedná se tudíž o fázový přechod z PM do FM stavu. Druhá anomálie byla zjištěna

pouze u imaginární části χ'' při teplotě $T_1 \sim 17$ K. Její intenzita je však velmi slabá a tudíž je složitější určit její původ. Pravděpodobně se však jedná o příměs Er_5Si_3 , která přechází do paramagnetického do antiferomagnetického stavu při $T_N = 20$ K [53]. Poslední anomálie se objevila opět v obou složkách χ při $T_2 \sim 6$ K a je shodná s anomálií identifikovanou při měření teplotní závislosti magnetizace. Při zkoumání vlivu frekvence f na tyto přechody bylo zjištěno snížení intenzity signálu a nepatrný posun do vyšších teplot pro χ' při zvyšování f , zatímco pro χ'' bylo pozorováno pro rostoucí f zvyšování intenzity a výraznější růst teplot fázových přechodů.

4.2 PrCo_2Ge_2

4.2.1 Charakterizace

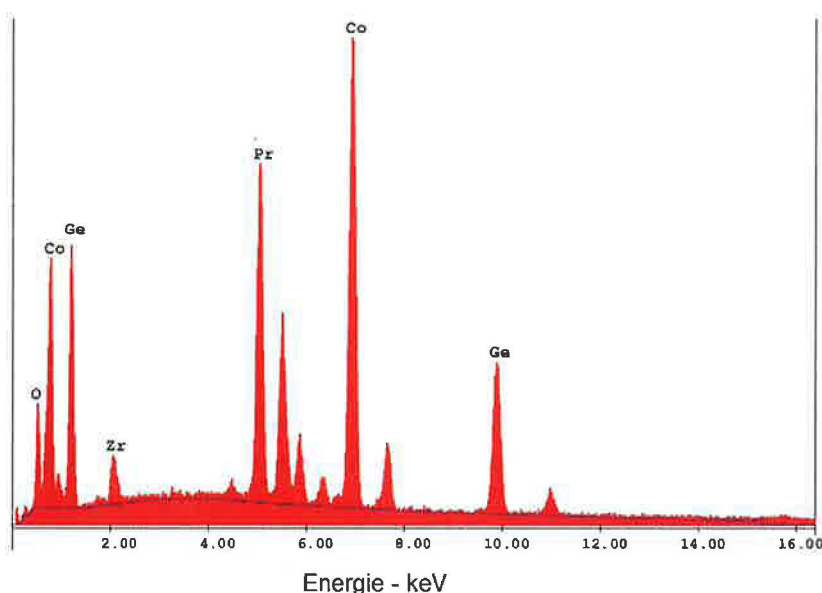


Obrázek 4.5: Záznam pořízený při skenovací elektronové mikroskopii (SEM) a rentgenová difrakce pro vzorek PrCo_2Ge_2 . Simulovaný difraktogram objemového PrCo_2Ge_2 značí modrá čára, červená patří k ZrO_2 .

Záznam z rentgenové difrakce je na Obrázku 4.5 vpravo. Vzhledem ke stejnému způsobu přípravy vzorků Er_5Si_4 a PrCo_2Ge_2 jsou velmi podobné záznamy pořízené pomocí SEM (Obrázek 4.1 – Er_5Si_4 a Obrázek 4.5 – PrCo_2Ge_2). Podobná velikost zrn obou vzorků je patrná.

Pro zjištění chemického složení vzorku se provedla analýza EDAX (Obrázek 4.6). Z ní se pak určil objemový poměr mezi PrCo_2Ge_2 a ZrO_2 , který vyšel 8,8 : 1. Pro samotnou sloučeninu PrCo_2Ge_2 byl určen atomový poměr mezi

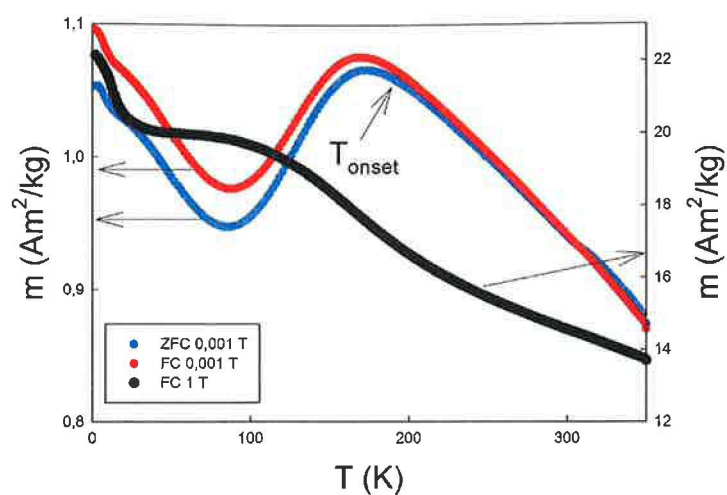
Pr : Co : Ge jako 1 : 2,2 : 1,9. Tento poměr je velmi blízký stochiometrii 1 : 2 : 2 a v rámci chyby ho lze považovat za odpovídající požadovaným hodnotám.



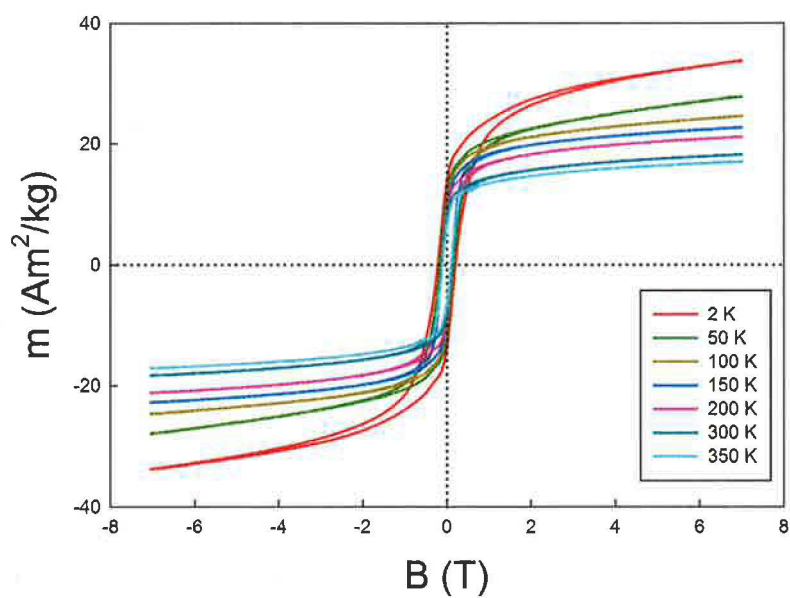
Obrázek 4.6: Záznam pořízený při analýze EDAX pro vzorek PrCo_2Ge_2 . Modrá čára naznačuje nafitované pozadí.

4.2.2 Magnetizace

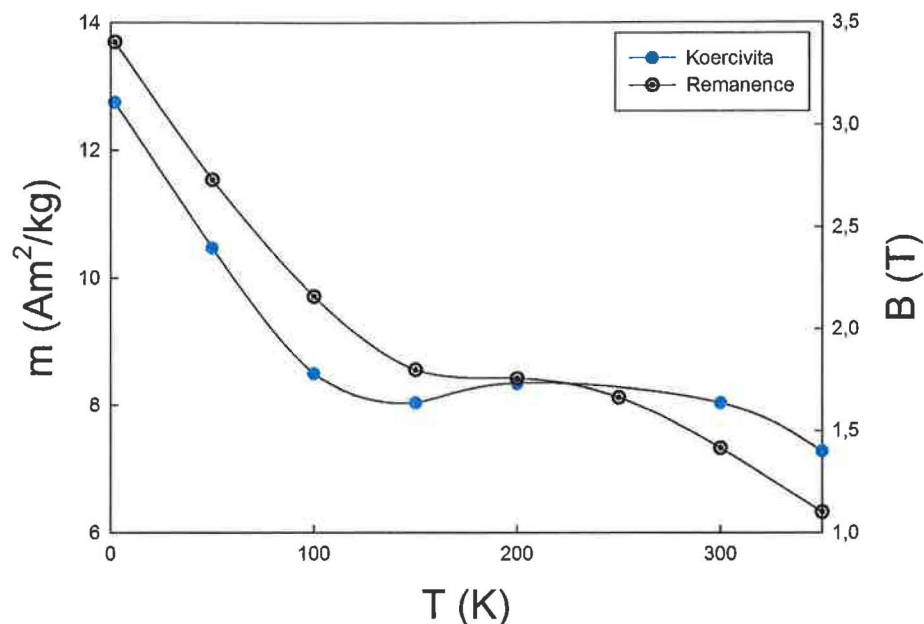
Magnetizace měřená v teplotním rozsahu 2 K – 350 K v poli $B = 1$ mT v ZFC a FC módu a v poli $B = 1$ T v FC módu je zobrazena na Obrázku 4.7. Její vývoj je velmi podobný chování reentrantního ferromagnetu [30]. Z magnetizačních křivek měřených při teplotách 2 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 300 K a 350 K (Obrázek 4.8), případně z teplotní závislosti remanence (Obrázek 4.9) je jasné, že za nenulovou hodnotu magnetického momentu při pokojové teplotě je zodpovědná ferromagnetická příměs, jejíž Curieova teplota je nad měřeným intervalem. Pod touto teplotou je tedy většina vzorku ve ferromagnetickém stavu. Při snižování teploty dojde při teplotě T_{onset} k oddělení křivek ZFC a FC, což naznačuje počátek fázového přechodu. Následný pokles magnetizace má charakter přechodu do superparamagnetického stavu se silnou dipolární interakcí. V nižších teplotách dojde k obrácení klesání magnetizace, zřejmě způsobené reentrantním fázovým přechodem části vzorku



Obrázek 4.7: Teplotní závislost magnetizace nanočásticového PrCo_2Ge_2 . Levá osa patří k měření v poli 0,001 T, pravá k poli 1 T.



Obrázek 4.8: Hysterezní křivky měřené v různých teplotách až do pole $B = 7$ T.

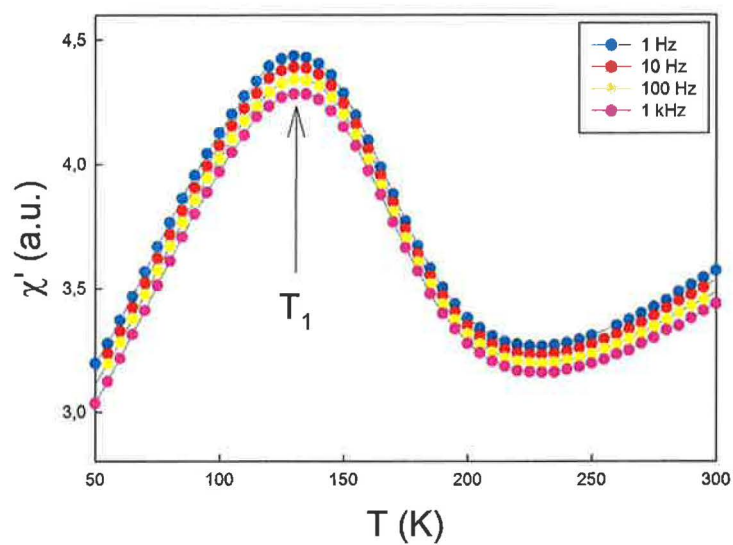


Obrázek 4.9: Vývoj remanence (levá osa) a koercivity (pravá osa) s teplotou.

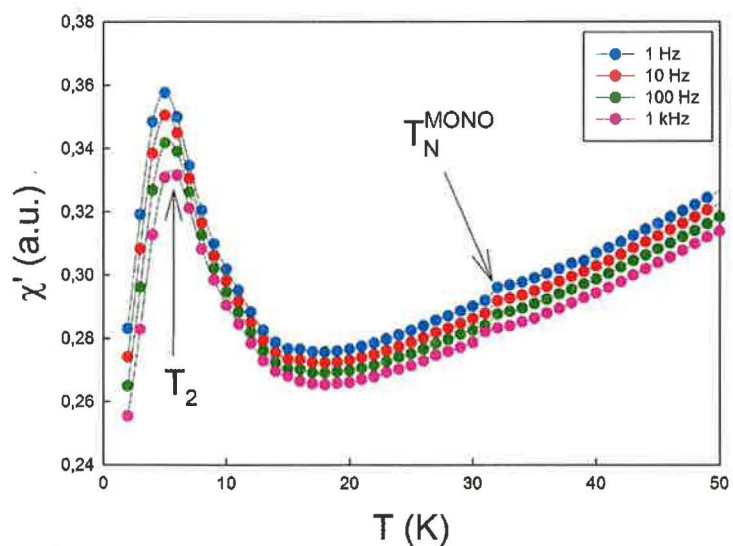
do FM stavu. V teplotách nižších než 10 K se objeví další anomálie spojená s magnetickým fázovým přechodem. Na Obrázku 4.9 je vynesena teplotní závislost koercivity a remanence. S rostoucí teplotou obě veličiny klesají, nad teplotou 150 K dochází pouze k pozvolnému poklesu. Toto chování lze interpretovat jako superpozici magnetizace PrCo_2Ge_2 a magnetizace ferromagnetické příměsy s Curieovou teplotou vysoko nad pokojovou teplotou.

4.2.3 Střídavá susceptibilita

Střídavá susceptibilita byla měřena v teplotních intervalech 2 K – 50 K a 50 K – 300 K. V obou případech byla použita amplituda $A = 0,3$ mT a frekvence pole 1 Hz – 1 kHz. Při měření střídavé susceptibilita ve vyšších teplotách (Obrázek 4.10) se objevila anomálie při teplotě $T_1 = 130$ K, která není (nebo zanedbatelně málo) frekvenčně závislá (teplota T_1 má stejnou hodnotu pro všechny měřené frekvence). Charakter anomálie odpovídá přechodu do skelného stavu s velkou distribucí velikosti klastrů, případně superparamagnetického stavu s výraznou dipolární interakcí mezi nanočás-



Obrázek 4.10: Reálná část střídavé susceptibility pro různé frekvence budícího pole.



Obrázek 4.11: Střídavá susceptibilita nanočásticového vzorku PrCo_2Ge_2 pro nízké teploty.

ticemi.

V nízkých teplotách pod 50 K se objevily anomálie dvě. Vyšší při teplotě

$T_N^{\text{MONO}} = 32$ K odpovídá teplotě fázového přechodu z PM do AFM stavu monokrystalu PrCo_2Ge_2 [34]. Intenzita je velmi malá, neboť fázový přechod prodělává pouze velmi malá část vzorku. Druhá anomálie ($T_2 \sim 5$ K) je mírně frekvenčně závislá (s rostoucí frekvencí klesá intenzita susceptibility a zároveň se vrchol posouvá do vyšších teplot), což naznačuje přechod do ferromagnetického stavu. Její původ je však spíše nejasný. Může se jednat o FM přechod shodný s tím, který se objevil v monokrystalu [34], nebo jde o SPM či superferromagnetický (SFM) fázový přechod části vzorku s velmi malými zrny. Dalším možné vysvětlení plyne z podobnosti charakterů přechodů při teplotách T_1 a T_2 . Vzhledem k rozdílným vlastnostem povrchové vrstvy a zbytku nanočástice se může v případě T_1 jednat o přechod „jádra“ částice (ať už do skelného stavu, případně SPM/SFM fáze), zatímco fázový přechod podobného typu je pro povrchovou slupku posunut na teplotu T_2 . Na základě dosavadních měření nelze usoudit, který stav je dominující.

4.3 $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

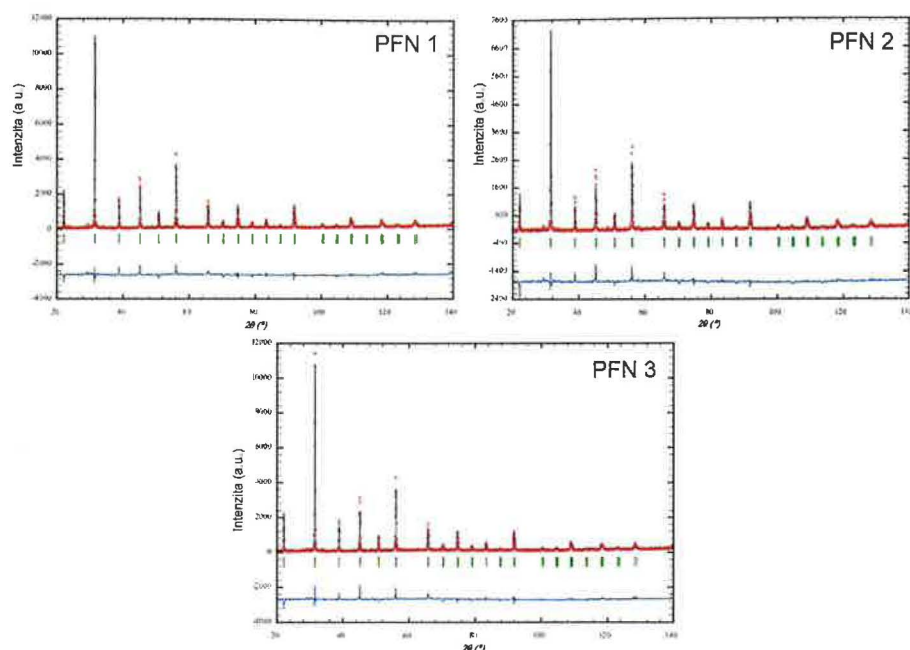
4.3.1 Charakterizace

Složení, čistota a velikost zrn byly zjištěny RTG difrakcí (Obrázek 4.12) a skenovací elektronou mikroskopií (Obrázek 4.13). Data z difrakce byla zpracována pomocí Rietveldovy metody [47]. Ve všech případech byla jako výchozí strukturní model použita prostorová grupa $P4mm$. Mřížové parametry a pozice jednotlivých atomů jsou uvedeny v Tabulce 4.1.

	a (Å)	c (Å)	α (°)
	4,007	4,013	90
Prvek	x	y	z
Pb	0	0	0,004
Fe	0,5	0,5	0,5
Nb	0,5	0,5	0,5
O ₁	0,5	0,5	0,03
O ₂	0,5	0	0,492

Tabulka 4.1: Výchozí strukturní model pro Rietveldovu analýzu PFN vzorků

V Tabulce 4.2 jsou zaznamenány výsledky analýzy. Jak je vidět, ve vzorcích nebyla nalezená žádná příměs a všechny píky byly řádně přiřazené přísluš-

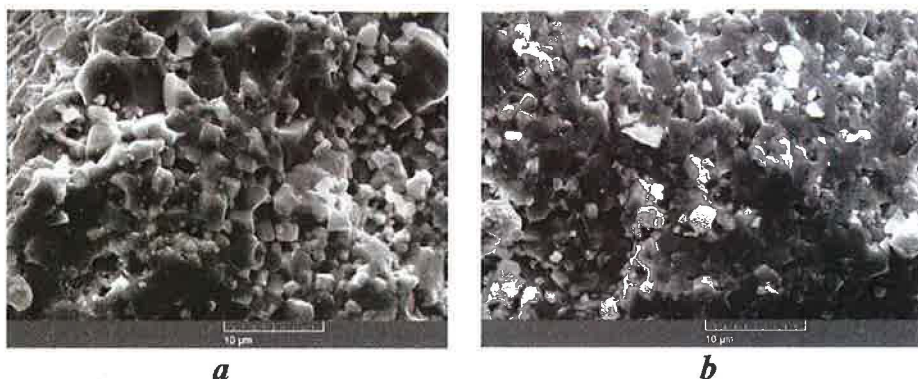


Obrázek 4.12: Rentgenové difraktogramy všech tří vzorků. Červené kroužky značí naměřené body, černá čára je fitovaná struktura a rozdíl těchto hodnot je vyznačen modrou čarou.

ným reflexím. Jedná se tedy o vzorky jednofázové s dobře definovanou strukturou. Průměrná velikost zrn se pohybovala v rozmezí 50 nm – 70 nm.

4.3.2 Magnetizace

Podmínky při měření magnetizace byly následující: teplotní interval 2 K – 350 K jak v případě ZFC, tak i FC módu. Magnetizační křivky byly zaznamenány při různých teplotách v poli do velikosti $B = 7$ T. Všechny vzorky vykazovaly téměř identickou teplotní závislost magnetizace – objevily se dvě různé anomálie (Obrázek 4.14). Anomálie při teplotě $T_N \sim 160$ K je přiřazena přechodu z PM do AFM stavu. Hodnoty ZFC křivky jsou lehce nižší než v FC módu, nicméně tento rozdíl je zanedbatelný. Viditelná změna nastane až při teplotě $T_1 \sim 11$ K. Jak tvrdí Btah [54], mělo by se jednat o teplotu dodatečné magnetické fázové transformace. Tvar tohoto přechodu (Obrázek 4.16) a rozdíl mezi módy ZFC a FC spíše naznačují jiné chování než AFM-AFM přechod. Velmi podobné chování bylo pozorováno Kumarem [37]



Obrázek 4.13: Záznamy z skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a) PFN_3 ; b) PFN_1 .

Vzorek	a (pm)	c (pm)	d (nm)	R_B	B_{ov} Å ²
PFN_1	401,6	400,9	60	16,8	1,37
PFN_2	401,7	401,0	51	20,9	1,05
PFN_3	401,6	401,0	69	16,6	1,54

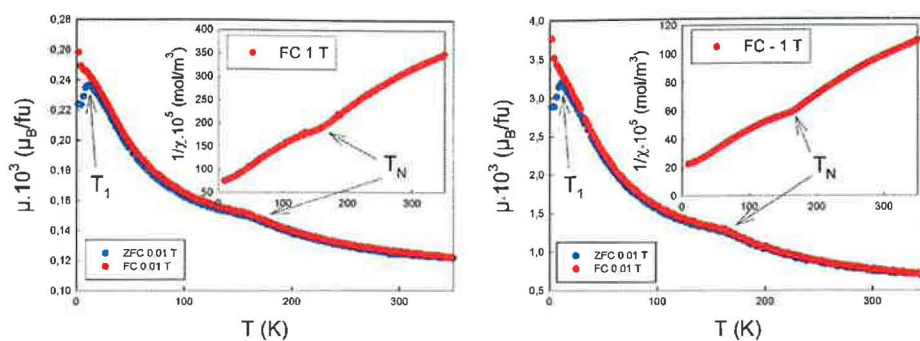
Tabulka 4.2: Mřížové parametry (a, c) a průměrná velikost zrn (d) vzorků. Braggův R-faktor R_B určuje kvalitu fitu a B_{ov} značí celkový izotropní faktor vychýlení.

a teplota T_1 by pak mohla odpovídat teplotě zamrznání do stavu spinového skla T_f . Počátek tohoto přechodu je kvůli malému rozdílu mezi ZFC a FC módy těžko určitelný. Při měření magnetizačních křivek pod teplotou T_1 (Obrázek 4.15) nedošlo k nasycení magnetického momentu ani v poli $B = 7$ T, což neodporuje teorii spinového skla. V porovnání s objemovým vzorkem [37] zůstal tvar závislostí nezměněn.

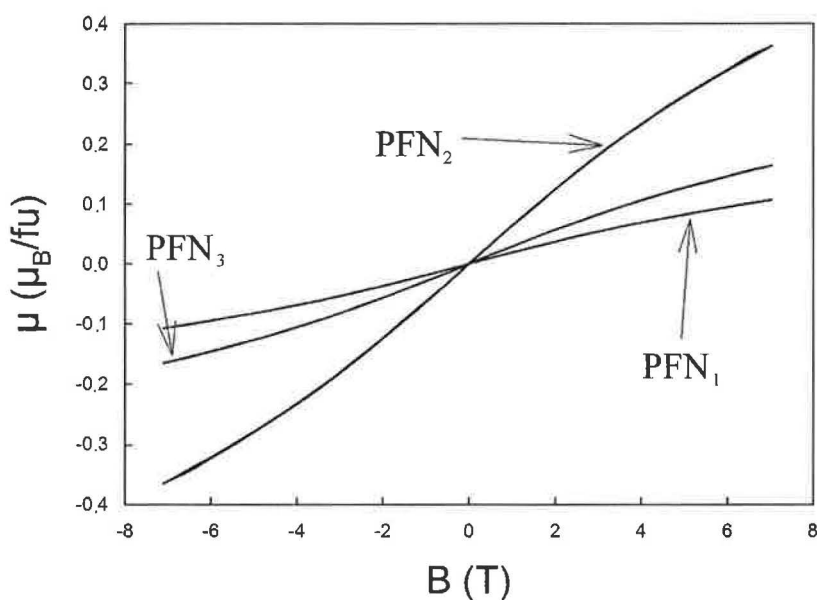
4.3.3 Střídavá susceptibilita

Měření teplotní závislosti susceptibility v blízkosti předpokládaného T_f (Obrázek 4.16) neodhalilo žádnou frekvenční závislost teploty maxima, tj. reálná i imaginární část susceptibility má maximum při stejné teplotě pro všechny měřené frekvence. To je ovšem v rozporu s tím, co bychom čekali od chování spinového skla (Obrázek 2.11, případně [14]), jehož teplota zamrznání by měla být viditelně frekvenčně závislá.

Konečně v Tabulce 4.3 jsou shnuty teploty přechodů jednotlivých vzorků.

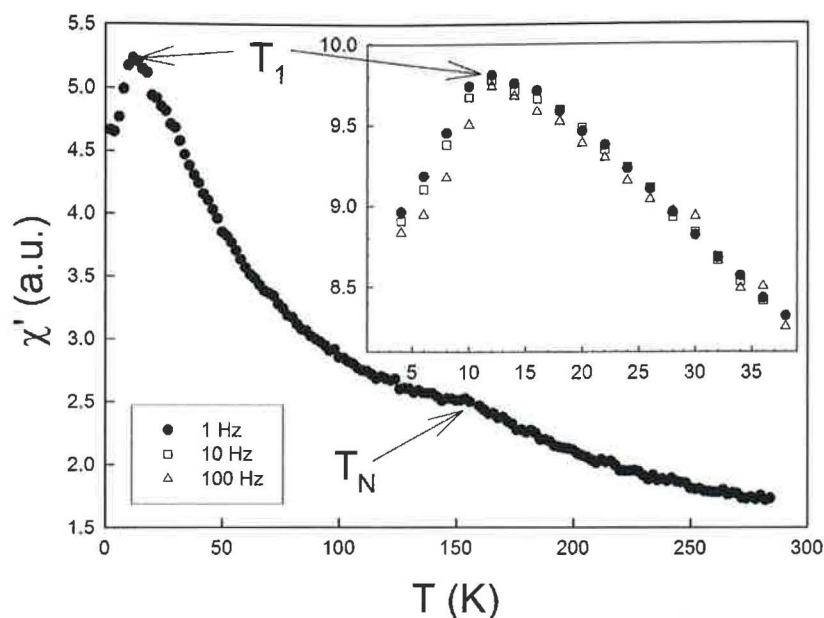


Obrázek 4.14: Teplotní závislost magnetizace vzorků PFN₁ (vlevo) a PFN₂ (vpravo). Výřezy znázorňují inverzní susceptibilitu ve vnějším poli $B = 1$ T (FC mód).



Obrázek 4.15: Magnetizační křivky všech vzorků zaznamenaný při teplotě $T = 10$ K.

Teplota přechodu do antiferromagnetického stavu se pohybuje v rozmezí 10 K, zatímco fázový přechod identifikovaný při teplotě T_1 zůstává pro všechny vzorky neměnný. Pro objasnění nízkoteplotní anomálie je třeba provést další dodatečná měření. Mössbauerova spektroskopie je další logický krok v odhalení původu tohoto přechodu.



Obrázek 4.16: Teplotní závislost střídavé susceptibility vzorku PFN_3 zaznamenaná pro frekvenci 1 Hz. V detailu pro nízké teploty je frekvenční závislost FP vzorku PFN_1 .

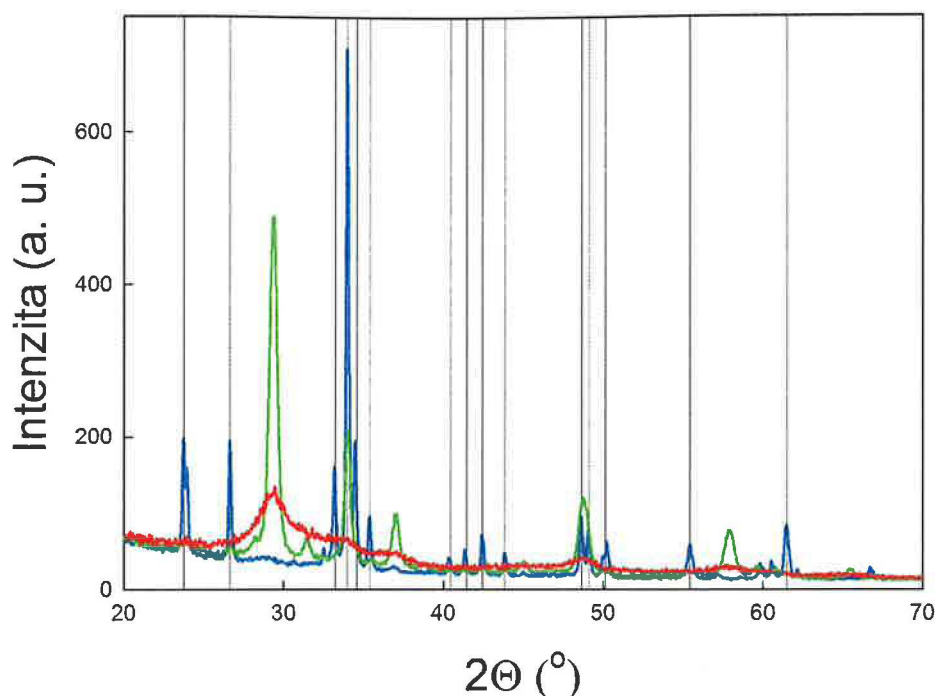
Vzorek	T_N (K)	T_1 (K)
PFN_1	153	11
PFN_2	162	11
PFN_3	154	11

Tabulka 4.3: Teploty přechodu PFN.

4.4 TbCoO_3

4.4.1 Charakterizace

Záznam rentgenové difrakce pro všechny vzorky je na Obrázku 4.17. Čáry označují prvních 15 reflexí TbCoO_3 . Jak je vidět, se zvyšující se teplotou žíhání se velmi rychle mění struktura. Zatímco křivka pro TCO_{600} (žíháno při 600 °C - červená křivka) odpovídá amorfnímu složení, pro další vzorek, TCO_{800} (žíháno při 800 °C - zelená křivka) se začínají objevovat reflexe způsobené strukturou TbCoO_3 , což naznačuje směs oxidů. V případě posledního vzorku žíhaného při 1000 °C (modrý difraktogram) jsou všechny



Obrázek 4.17: Záznam z rentgenové difrakce všech tří vzorků. Svislé čáry označují reflexe příslušící TbCoO_3 ; TCO_{600} – červená, TCO_{800} – zelená, TCO_{1000} – modrá.

silnější píky přiřazeny sloučenině TbCoO_3 .

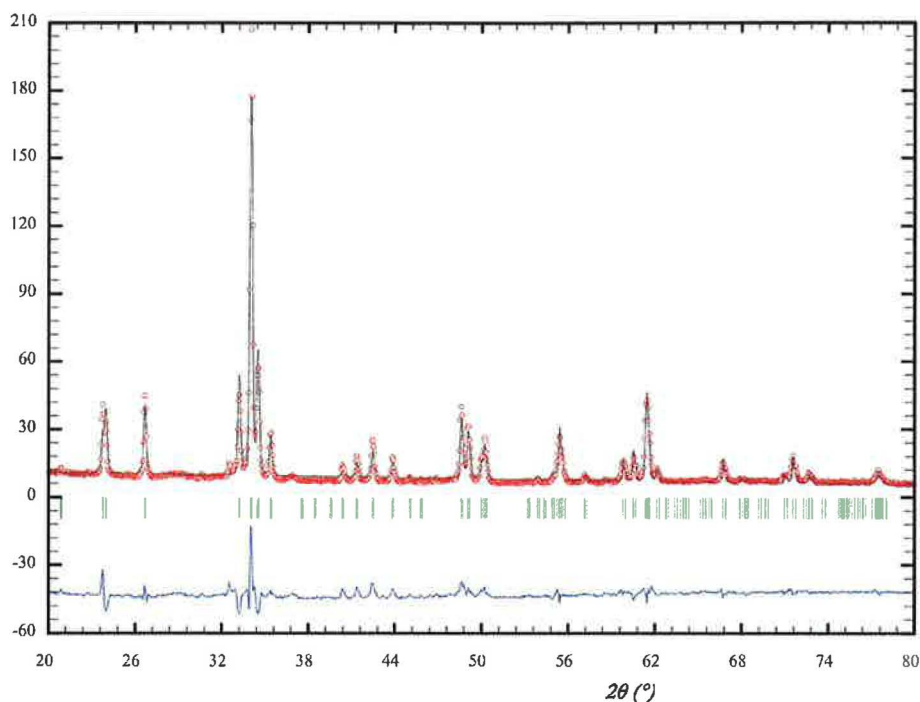
Obrázek 4.18 znázorňuje výsledek Rietveldovy analýzy provedené pro vzorek TCO_{1000} . Jako výchozí strukturní model byla použita struktura GdFeO_3 , tedy prostorová grupa $Pbnm$. Celkem bylo fitováno 16 parametrů. Výsledné mřížové parametry jsou $a = 519,7$ pm, $b = 539,4$ pm a $c = 741,8$ pm, což je v souladu s daty v databázi ICDD. Průměrná velikost krystalitů ve vzorku TCO_{1000} vyšla 120 nm. Kvalita fitu byla vyhodnocena Braggovým R-faktorem $R_B = 13,3$ a RF-faktorem $R_{RF} = 10,8$. Výsledné polohy jednotlivých atomů získané z Rietveldovy analýzy jsou shrnuty v Tabulce 4.4.

4.4.2 Magnetizace

Magnetizace byla měřena v oboru teplot 2 K – 350 K v poli o velikosti $B = 0,01$ T v ZFC i FC módu. Tvar teplotních závislostí magnetizace u všech tří vzorků (TCO_{600} , TCO_{800} , TCO_{1000}) byl až do nízkých teplot

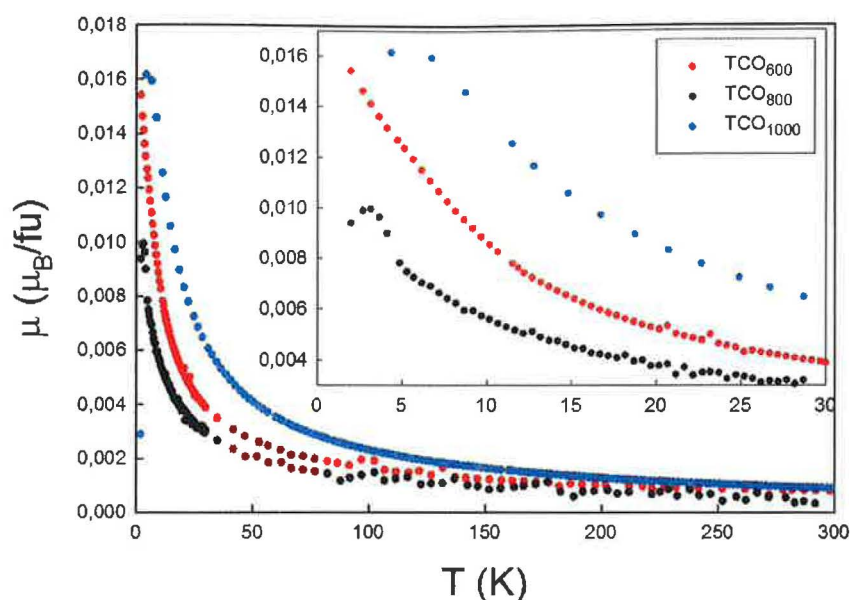
Prvek	x	y	z
Tb	-0,008	0,059	0,25
Co	0,5	0	0
O ₁	0,086	0,472	0,25
O ₂	-0,149	0,348	0,046

Tabulka 4.4: Výsledné pozice atomů ve sloučenině TbCoO₃.



Obrázek 4.18: Rietveldova analýza vzorku TCO₁₀₀₀. Červené kroužky značí naměřené body, černá čára výslední fit, zelené svislé čáry určují pozice Braggových reflexí a modrá čára značí rozdíl mezi měřeným a nafitovaným profilem.

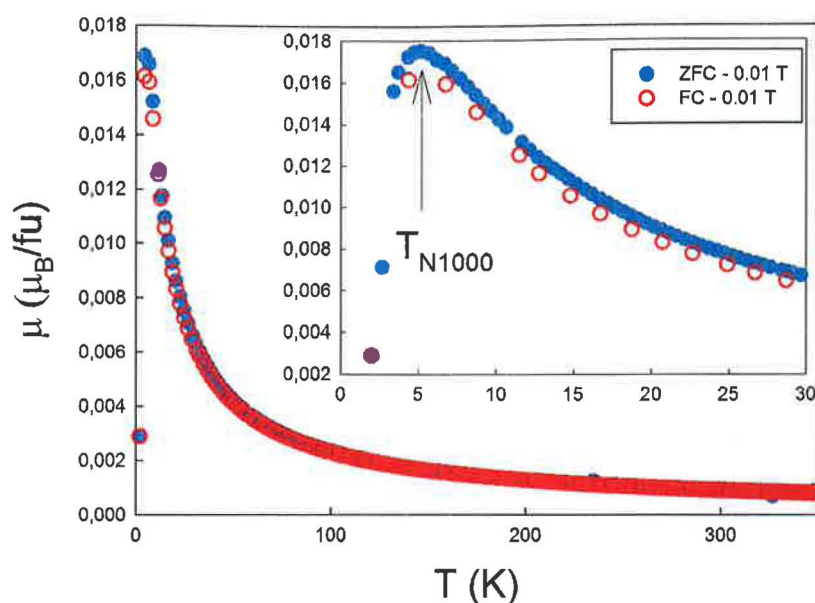
téměř totožný (Obrázek 4.19). Chování materiálů se začalo výrazně lišit až v regionu ≤ 10 K (Obrázek 4.19-detail). Zatímco vzorek žíhaný při 600°C nevykazuje žádný FP, u vzorků TCO₈₀₀ a TCO₁₀₀₀ se objevila anomálie v magnetizaci naznačující přechod do uspořádaného stavu (v prvním případě při teplotě $T_{N800} = 3$ K, ve druhém $T_{N1000} \sim 5$ K). Vzhledem ke struktuře jednotlivých vzorků a datům získaných z magnetizace byl k podrobnějšímu



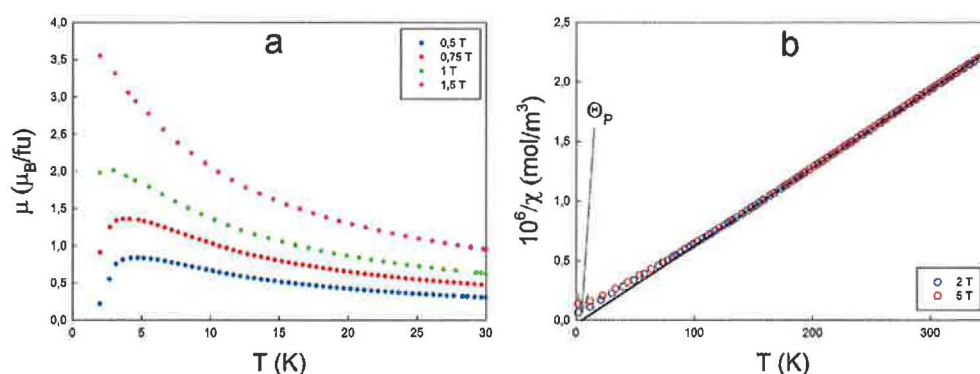
Obrázek 4.19: Teplotní závislost magnetizace vzorků TCO₆₀₀, TCO₈₀₀ a TCO₁₀₀₀ - FC mód v poli $B = 0,01$ T. Detail přibližuje chování v nízkých teplotách.

studiu přechodu vybrán vzorek žíhaný na 1000°C – TCO₁₀₀₀. U něj jsou hodnoty FC magnetizace zanedbatelně nižší oproti ZFC magnetizaci a výrazně se nerozcházejí ani v nejnižších teplotách (Obrázek 4.20) – typické pro antiferromagnetické uspořádání materiálu. Z detailu Obrázku 4.20 lze zpřesnit teplotu přechodu TCO₁₀₀₀ na $T_{N1000} = 5$ K. Ta se s rostoucím externím polem posouvá do nižších teplot a při hodnotě $B = 1,5$ T je už teplota přechodu mimo měřený interval (< 2 K) – Obrázek 4.21a. Je zajímavé si všimnout absolutních hodnot magnetizace, které velmi rychle rostou z původních $\mu = 0,02\mu_B$ v externím poli $B = 0,01$ T k hodnotě $\mu = 3,5\mu_B$ v poli $B = 1,5$ T. Takový zrychlený nárůst magnetizace naznačuje metamagnetický přechod v nízkých teplotách, tzv. *spin-flop* (vzhledem k tomu, že v malých polích je magnetizace nenulová, nejedná se o zřejmě spin-flip).

Pro vyloučení přítomnosti ferromagnetické příměsy v TCO₁₀₀₀ byla změřena teplotní závislost inverzní susceptibilitity i ve vyšších polích (2 T a 5 T) – Obrázek 4.21b. V případě přítomnosti ferromagnetické příměsy by byly tyto závislosti od sebe ve vysokých teplotách odsazené a například paramagnetická Curieho teplota by vycházela pro obě pole různá. V našem případě však



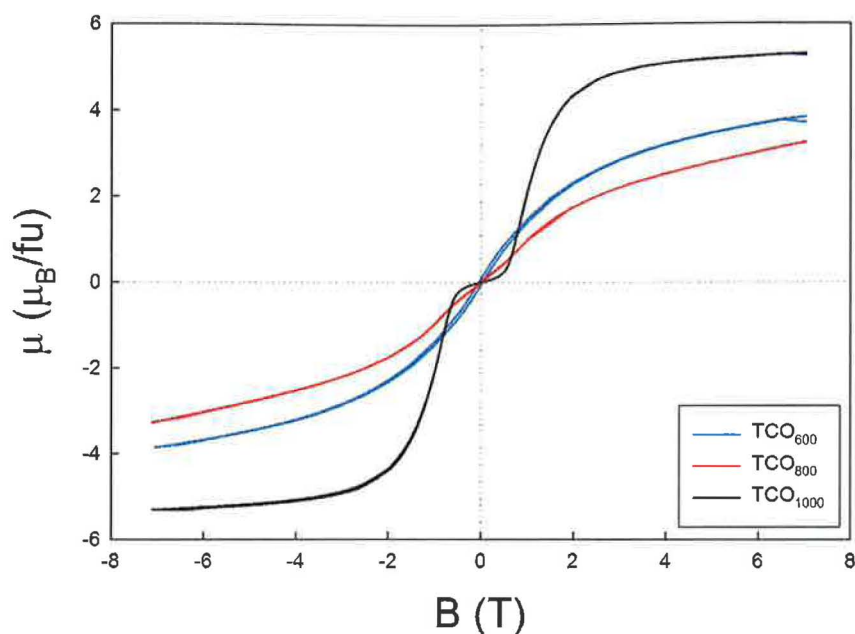
Obrázek 4.20: Teplotní závislost magnetizace vzorku TCO_{1000} . Detail přibližuje chování v nízkých teplotách.



Obrázek 4.21: a) Magnetický moment TCO_{1000} v různých magnetických polích; b) Teplotní závislost inverzní susceptibilitě v polích 2 T a 5 T vzorku TCO_{1000} .

inverzní susceptibilitě splývají až do nízkých teplot a výše zmíněná teplota vyšla $\theta_P = 4,4 \text{ K}$ pro 2 T a $\theta_P = 5,1 \text{ K}$ pro 5 T.

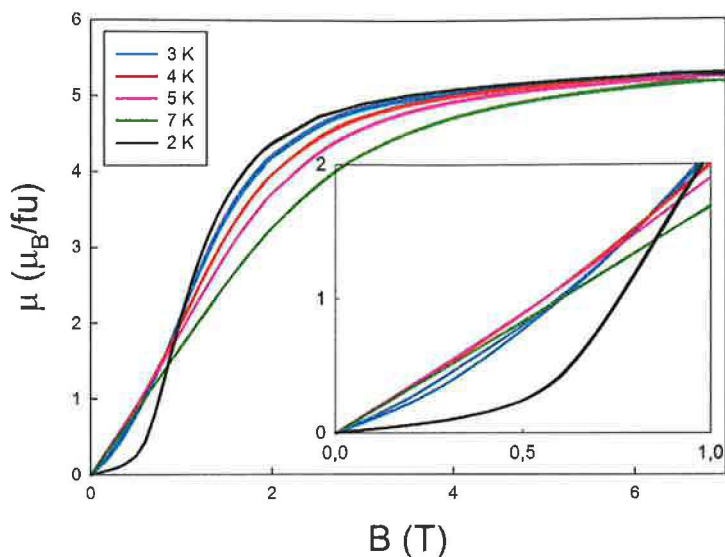
Magnetizační křivky byly pro všechny vzorky měřeny při třech teplotách: 2 K, 10 K a 300 K. Pro srovnání vlivu teploty žíhání byly použity křivky



Obrázek 4.22: Magnetizační křivky zaznamenané při teplotě $T = 2$ K.

zaznamenané při teplotě 2 K – Obrázek 4.22. V případě TCO_{600} si můžeme všimnout viditelné hystereze způsobené pravděpodobně ferromagnetickou příměsí, která navíc způsobuje větší absolutní hodnotu magnetického momentu než u vzorku TCO_{800} . Vezmeme-li v úvahu výsledky RTG difrakce (velmi malé částice ve vzorku TCO_{600}), pravděpodobně se jedná o příspěvek SPM částic ternárního nebo binárních oxidů Tb-Co-O. Vzorek TCO_{800} sice obsahuje převážně oxid Tb, ale i podíl TbCoO_3 , proto je patrný náznak metamagnetického přechodu (viz vzorek TCO_{1000}) a nižší hodnota magnetického momentu (vztažená na TbCoO_3). Vývoj magnetického momentu s rostoucím polem TCO_{1000} je od předešlých dvou odlišný. Při hodnotě pole $B \sim 1$ T dochází k prudkému nárůstu hodnoty μ , který naznačuje metamagnetický přechod. Přeuspořádání orientace jednotlivých spinů, spin-flop, se pak udrží až do nejvyšších měřených polí, $B = 7$ T. Vzhledem k absenci magnetické struktury TbCoO_3 v literatuře je z dosavadních měření nemožné určit původ hodnoty magnetického momentu $\mu = 5,2\mu_B$. K detailnějšímu zkoumání metamagnetického přechodu byly dodatečně změřeny magnetizační křivky vzorku TCO_{1000} v teplotách 3 K, 4 K, 5 K a 7 K (Obrázek 4.23). Je patrné velmi rychlé potlačení metamagnetického přechodu se zvyšující se

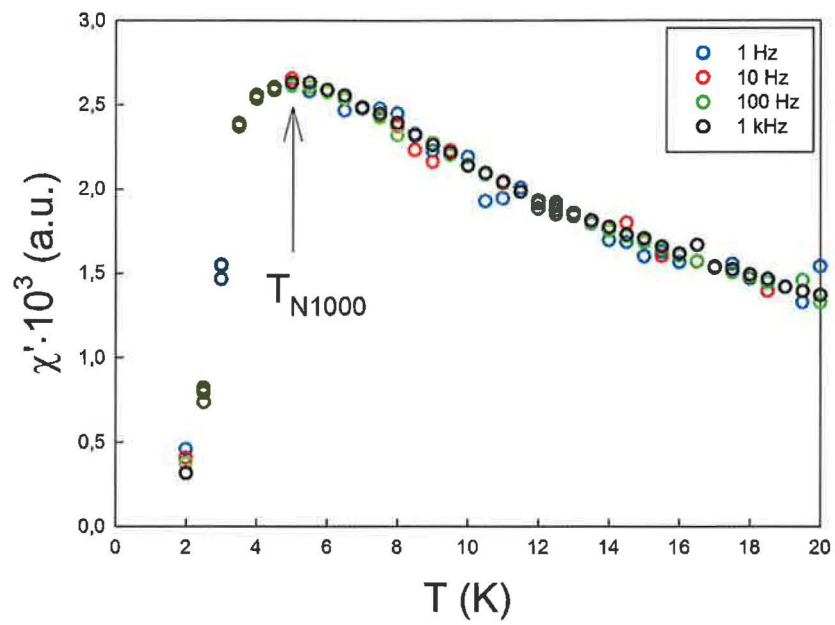
teplotou. Při teplotě 3 K už je přechod už velmi široký, pro vyšší teploty je potlačen úplně.



Obrázek 4.23: Magnetizační křivky TCO_{1000} pro různé teploty.

4.4.3 Střídavá susceptibilita

Měření susceptibilita bylo provedeno pro vzorek TCO_{1000} a to v pouze okolí přechodu, tedy v intervalu teplot 2 K – 20 K pro frekvence 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz a 1 kHz (amplituda pole $A = 0,3$ mT). Imaginární část střídavé susceptibilita nevykázala žádnou anomálii ani změnu chování pro různé frekvence, proto zde není zobrazena. V případě reálné části χ' (Obrázek 4.24) je přechod jasně zřetelný při teplotě $T_{N1000} = 5$ K. Pro všechny měřené frekvence zůstává jak amplituda susceptibilita, tak teplota anomálie neměnná. To lze vysvětlit buď potvrzením předpokladu magnetického fázového přechodu z paramagnetického do antiferromagnetického stavu, nebo přechodem do skelného stavu, kde mezi jednotlivými částicemi působí silná dipolární interakce. Nicméně metamagnetický přechod spíše podporuje první variantu.



Obrázek 4.24: Střídavá susceptibilita vzorku TCO_{1000} pro různé frekvence.

Kapitola 5

Závěr

5.1 Er_5Si_4

Sloučenina Er_5Si_4 byla připravena obloukovou metodou a pomocí vysokoenergetického mletí přeměněna na nanoprášek. Magnetický přechod do ferromagnetického stavu objevující se u objemového vzorku při $T_C = 30$ K zůstal zachován, navíc nedošlo k žádnému zásadnímu posunu. Na druhou stranu byl strukturvní přechod, objevující se u objemového vzorku nad 200 K, potlačen (Obrázek 4.2 a Obrázek 4.3). Jako následek je vymizení gigantického magnetokalorického jevu objevující se v této sloučenině a pro nějž je existující fázového přechodu prvního druhu klíčová. Poslední významný přechod, který se u nanočásticového Er_5Si_4 objevil, je pravděpodobně způsoben superparamagnetickým chováním částic, nicméně přítomnost nečistoty není vyloučena.

5.2 PrCo_2Ge_2

Tato sloučenina byla připravená stejným způsobem jako Er_5Si_4 . Teplotní závislost magnetizace odhalila pravděpodobně reentrantní ferromagnetické chování části vzorku (v objemovém vzorku se takový vývoj neobjevil [34]). Navíc byla potvrzena přítomnost ferromagnetické příměsy vykazující T_C nad pokojovou teplotou (Obrázek 4.8 a Obrázek 4.9). Při měření střídavé susceptibility se objevila anomálie při $T_2 = 130$ K, jejíž příčinou může být buď přechod do skelného stavu s velkou distribucí velikosti částic, nebo přechod „jádra“ částic do SPM/SFM stavu s výraznou dipolární interakcí mezi jednotlivými klastry. V tom případě by anomálie $T_2 = 8$ K byla přisouzena

fázovému přechodu podobného typu pro povrchovou vrstvu. Navíc bylo potvrzeno zachování AFM přechodu (pouze velmi malá část vzorku) z objemového vzorku při teplotě $T_N^{MONO} = 30$ K.

Typ přechodu	Teplota (K)
T_C	> 350
T_1	130
T_2	8

Tabulka 5.1: Teploty přechodu PrCo_2Ge_2 .

5.3 $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

U této sloučeniny byla příprava provedena třemi různými způsoby. K charakterizaci byla použita skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a RTG difrakce – bylo zjištěno jednofázové složení všech vzorků a určena průměrná velikost zrn.

Vzorek	a (pm)	c (pm)	d (nm)
PFN ₁	401,6	400,9	60
PFN ₂	401,7	401,0	51
PFN ₃	401,6	401,0	69

Tabulka 5.2: Mřížové parametry (a, c) a průměrná velikost zrn (d) vzorků.

Magnetická měření potvrdila přechod z paramagnetického do antiferromagnetického stavu při teplotě ~ 155 K. Anomálie objevená při teplotě $T_1 = 11$ K vykazuje z magnetizace charakter přechodu do spinového skla, nicméně střídatá susceptibilita nevykazuje žádný frekvenční posun, proto je potřeba provést další měření k objasnění původu anomálie.

Vzorek	T_N (K)	T_1 (K)
PFN ₁	153	11
PFN ₂	162	11
PFN ₃	154	11

Tabulka 5.3: Teploty přechodu $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$.

5.4 TbCoO₃

Sloučenina TbCoO₃ byla připravená citrátovou metodou a žíhaná při třech různých teplotách. Rentgenová difrakce odhalila výrazné změny ve struktuře mezi jednotlivými vzorky (Obrázek 4.17), v případě TCO₁₀₀₀ se provedla Rietveldova analýza dat – vzorek byl identifikován jako jednofázový. Ve sloučenině TbCoO₃ byl identifikován přechod do antiferromagnetického stavu při teplotě $T_{N1000} = 5$ K. Pod touto teplotou (2 K) došlo k metamagnetickému přechodu v poli $B = 1$ T, který byl s rostoucí teplotou velmi rychle potlačen (Obrázek 4.23).

Literatura

- [1] Ayers J: **Ceramics of the World: From 4000 BC to the Present** (1992) str. 284
- [2] Turkevich J: *Gold Bull.* **18** (1985) 86
- [3] Schmidt O G, Jin-Phillipp N Y, Lange C, Denker U, Eberl K: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 4139
- [4] Cullity B D, Graham C D: **Introduction to magnetic materials** (2008) str. 96
- [5] Néel L: *Ann. Phys. Fr.* **5** (1936) 232
- [6] Aharoni A: **Introduction to the theory of ferromagnetism** (2001) str. 42
- [7] Kanamori J: *J. Phys. Chem. Solids* **10** (1959) 87
- [8] Skála L: **Úvod do kvantové mechaniky** (2005)
- [9] Szabó A, Ostlund N S: **Modern quantum chemistry** (1989) str. 108
- [10] Kittel Ch: **Úvod do fyziky pevných látek** (1985)
- [11] Néel L: *Ann. Geophys.* **5** (1949) 99
- [12] Brown W F: *Phys. Rev.* **130** (1963) 1667
- [13] Vollath D: **Nanomaterials** (2008) str. 109
- [14] Mydosh J A: *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158** (1996) 606
- [15] Tholence J L: *Solid State Commun.* **35** (1980) 113

- [16] Hill N A: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6694
- [17] Fiebig M: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) R123
- [18] Duan C G, Jaswal S S, Tsymbal E Y: *Phys. Rev. Lett* **97** (2006) 047201
- [19] Smolensky G A: *J. Phys. Soc. Jpn.* **28** (1970) 26
- [20] Warburg E: *Ann. Phys.* **13** (1981) 141
- [21] Giauque W F, MacDougall D P: *Phys. Rev.* **43** (1933) 768
- [22] Kurti N, Simon F: *Nature* **133** (1934) 908
- [23] Brown G V: *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 3673
- [24] Ponomarev B K: *J. Magn. Magn. Mater.* **61** (1986) 129
- [25] Pecharsky V K, Gschneidner K A Jr.: *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4494
- [26] Pecharsky V K, Gschneidner K A Jr.: *Appl. Phys Lett* **70** (1997) 3299
- [27] Holtzberg F, Gambino R J, McGuire T R: *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1967) 2283
- [28] Trevizoli P V, Alves C S, Mendes M A B, Magnus A, Carvalhob G, Gama S: *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 1582
- [29] Pecharsky V K, Pecharsky A O, Mozharivskyj Y, Gschneinder K A Jr., Miller G J: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 207205
- [30] Fujii H, Okamoto T, Shigeoka T, Ieata N: *Solid State Commun.* **53** (1985) 715
- [31] Shigeoka T, Iwata N, Fujii H, Okamoto T: *J. Magn. Magn. Mat.* **54-57** (1986) 1343
- [32] Shigeoka T, Iwata N, Fujii H, Okamoto T, Hashimoto Y: *J. Magn. Magn. Mat.* **70** (1987) 239
- [33] Sugiyama K, Yonenobu K, Date M, Shigeoka T, Fujii H: *Physica B* **177** (1992) 275

- [34] Vejpravová-Poltierová J, Prokleška J, Sechovský V: *J. Phys. Conf. Ser.* **51** (2006) 143
- [35] Smolensky G A, Agranovskaia A I, Popov S N, Isupov V A: *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **3** (1958) 1981
- [36] Ivanov S A, Tellgren R, Rundlof H, Thomas N W, Ananta S: *J. Phys. Condens. Matter* **12** (2000) 2393
- [37] Kumar A, Katiyar R S, Rinaldi C, Lushnikov S G, SHaplygina T A: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 232902
- [38] Lampis N, Sciau P, Lehmann A G: *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 3489
- [39] Yang Y, Zhang S T, Huang H B, Chen Y F, Liu Z G, Liu J-M: *Mat. Lett.* **59** (2005) 1767
- [40] Blinc R et. al: *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 033901
- [41] Prokhnenko O, Feyerherm R, mostovoy M, Alioune N, Dudzik E, Wolter A U B, Maljuk A, Argyriou D N: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 177206
- [42] Makuuchi K G et al: *Adv. Cryogen. Eng.* **40** (1994) 639
- [43] Gifford E: *Adv. Cryog. Eng.* **11** (1966) 152
- [44] Ikeda H, Matsubara T: *Cryogenics* **49** (2009) 291
- [45] Lago R, Bini G, Pena M A, Fierro J L G: *J. Catal.* **167** (1997) 198
- [46] <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [47] Rietveld H M: *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65
- [48] Pecharsky V K, Zavalij P Y: **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials** (2003) str. 601
- [49] Finger L W, Cox D E, Jephcoat A P: *J. Appl. Cryst.* **27** (1994) 892
- [50] Rodríguez-Carvajal J: **Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FullProf** (2006)

- [51] Tunstall D P, Barford: **High temperature superconductivity** (1991) str. 52
- [52] Nguyen V N, Tch  ou F, Rossat-Mignod J: *J. Physique* **45** (1984) 163
- [53] Semitelou I P, Yakinthos J K, Roudaut E: *J Phys. Chem. Solids* **56** (1995) 891
- [54] Btah V V, Ramanujachary K V, Lofland S E, Umarji A M: *J. Magn. Mater.* **280** (2004) 221