

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
MATEMATICKO - FYZIKÁLNÍ FAKULTA

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Klára Uhlířová

Magnetické a magnetotransportní vlastnosti intermetalických sloučenin RENi

Katedra fyziky elektronových struktur

Vedoucí diplomové práce: Doc.RNDr. Pavel Svoboda, CSc.

Studijní program: Fyzika kondenzovaných a makromolekulárních látek

Ráda bych poděkovala všem, kteří mi pomáhali během studia a psaní této práce. V první řadě děkuji svým rodičům za jejich všestrannou podporu. Dále děkuji Doc. RNDr. P. Svobodovi, CSc. za vypsání zajímavého tématu diplomové práce, Prof. RNDr. V. Sechovskému, DrSc. za četné konzultace a umožnění využití experimentálního vybavení KFES, Doc. RNDr. M. Divišovi, CSc. a Mgr. J. Ruzzovi za pomoc s teoretickou částí práce a za provedené výpočty elektronové struktury. Děkuji Ing. M. Maryškovi, CSc. za spolupráci při měření na SQUIDovém magnetometru, Ing. E. Šantavé CSc. a Ing. J. Šebkovi PhD. za pomoc s měřením na aparatuře PPMS. Prof. Dr. A. Andreevovi děkuji za pomoc při určování orientace monokrystalů. Dále děkuji Mgr. J. Vejpravové, Mgr. J. Prokleškovi a Mgr. O. Musilovi za důkladné seznámení s experimentálním vybavením laboratoří KFES, pomoc s přípravou vzorků a cenné rady. Děkuji Prof. K. Maezawovi za přípravu a zaslání monokrystalu GdNi.

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

V Praze dne

Klára Uhlířová

1.	Úvod.....	5
2.	Teorie.....	6
2.1.	Magnetismus.....	6
2.1.1.	Diamagnetismus.....	6
2.1.2.	Paramagnetismus.....	7
2.1.3.	Výměnné interakce.....	9
2.1.4.	Magnetismus intermetalických sloučenin 4 <i>f</i> a 3 <i>d</i> prvků.....	12
2.2.	Tepelná kapacita.....	14
2.2.1.	Fononový příspěvek.....	15
2.2.2.	Elektronový příspěvek.....	17
2.2.3.	Magnetický příspěvek.....	17
2.3.	Elektrický odpor.....	20
2.3.1.	Zbytkový měrný odpor.....	20
2.3.2.	Rozptyl elektronů na fononech.....	20
2.3.3.	Magnetický příspěvek.....	21
2.4.	Intermetalické sloučeniny RENi.....	23
2.4.1.	Krystalová struktura.....	23
2.4.2.	Magnetické vlastnosti.....	24
3.	Experimentální metody.....	27
3.1.	Příprava vzorků.....	27
3.2.	Charakterizace vzorků.....	29
3.2.1.	Prášková RTG difrakce.....	29
3.2.2.	Laueho metoda.....	29
3.2.3.	Mikroanalýza.....	30
3.3.	Magnetická měření.....	31
3.3.1.	Použité přístroje.....	31
3.3.2.	Princip extrakčního a vibračního magnetometru.....	32
3.3.3.	Zpracování magnetických měření.....	32
3.4.	Měření měrného tepla (tepelné kapacity).....	36
3.5.	Měření elektrického odporu.....	38
3.6.	Výpočet elektronové struktury.....	39
4.	Výsledky a diskuse.....	41
4.1.	Příprava a identifikace připravených vzorků.....	41
4.1.1.	Polykrystalické vzorky RENi.....	41
4.1.2.	Monokrystal GdNi.....	50
4.2.	Magnetická měření.....	51
4.2.1.	Teplotní závislost susceptibility.....	51
4.2.2.	Magnetizační křivky, Arrotovy křivky.....	57
4.2.3.	Střídavá (AC) susceptibilita.....	62
4.3.	Měrné teplo sloučenin RENi.....	65
4.4.	Elektrický odpor.....	70
4.5.	Výpočet elektronové struktury sloučeniny LuNi.....	71
5.	Závěr.....	75

Název práce: Magnetické a magnetotransportní vlastnosti intermetalických sloučenin RENi

Autorka: Klára Uhlířová

Katedra: Katedra fyziky elektronových struktur, Ke Karlovu 5, 12116 Praha 2

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Pavel Svoboda, CSc.

e-mail vedoucího: svoboda@mag.mff.cuni.cz

Abstrakt: GdNi patří ke skupině intermetalických sloučenin typu RENi, (RE – kov vzácných zemin), které krystalizují v ortorombické struktuře typu CrB nebo FeB. Předmětem této práce bylo studium struktury, magnetických vlastností, měrného tepla a elektrického odporu sloučeniny GdNi a od ní odvozených sloučenin $RE_xGd_{1-x}Ni$ ($x = 0,1$ a $0,5$) vzniklých substitucí Gd nemagnetickými kovy RE = Y, La, Lu. Rentgenovou práškovou difrakcí bylo potvrzeno, že sloučenina GdNi krystalizuje v ortorombické struktuře typu CrB s mřížovými parametry $a = 3,774 \text{ \AA}$, $b = 10,33 \text{ \AA}$, $c = 4,238 \text{ \AA}$. Je známo, že u substitučních sloučenin $Y_xGd_{1-x}Ni$ dochází s rostoucí koncentrací Y (blízko $x = 0,4$) k transformaci ze struktury typu CrB do FeB. Zjistili jsme, že k podobné transformaci dochází i v případě substituce Lu: $Lu_{0,1}Gd_{0,9}Ni$ má strukturu typu CrB, zatímco struktura $Lu_{0,5}Gd_{0,5}Ni$ je typu FeB. Dále jsme ukázali, že GdNi vykazuje feromagnetické uspořádání pod Curieovou teplotou $T_c = (71 \pm 2) \text{ K}$. Hodnota nasycené magnetizace při 2K je $\mu_{sat} = 7,2 \mu_B/f.u.$ podél všech krystalografických os – nepozorovali jsme žádnou magnetokrystalovou anizotropii. Curieovy teploty T_c byly určeny na základě magnetických měření, měření měrného tepla a elektrického odporu. Curieova teplota T_c s rostoucí koncentrací nemagnetického kovu dle očekávání klesá, podobný trend jsme pozorovali i u nasycené magnetizace.

Title: Magnetic and magnetotransport properties of intermetallic RENi compounds

Author: Klára Uhlířová

Department: Department of Electronic Structures, Ke Karlovu 3, 12116 Praha 2

Supervisor: Doc. RNDr. Pavel Svoboda, CSc.

Supervisor's e-mail address: svoboda@mag.mff.cuni.cz

Abstract: GdNi belongs to the group of RENi-type intermetallic compounds (RE – rare earth metals) crystallizing in orthorombic CrB- or FeB-type structures. In this thesis we have studied structure, magnetic properties, specific heat and electrical resistivity of GdNi compound and pseudoternaries $RE_xGd_{1-x}Ni$ (with $x = 0,1$ and $0,5$) derived from GdNi by substituting Gd with nonmagnetic RE = Y, La, Lu. By means of X-ray powder diffraction analysis, we confirmed that GdNi crystallizes in the orthorombic CrB-type structure with the lattice parameters $a = 3,774 \text{ \AA}$, $b = 10,33 \text{ \AA}$, $c = 4,238 \text{ \AA}$. It is known that in case of $Y_xGd_{1-x}Ni$ compounds a transformation from the CrB- to FeB-type structure occurs with increasing Y concentration (near $x = 0,4$). We found a similar transformation in the Lu substitution, too: $Lu_{0,1}Gd_{0,9}Ni$ has CrB-type structure while the $Lu_{0,5}Gd_{0,5}Ni$ structure is of FeB-type. Next, we have shown that GdNi exhibits ferromagnetic ordering below $T_c = (71 \pm 2) \text{ K}$. The saturated magnetization at 2K was found to be $\mu_{sat} = 7,2 \mu_B/f.u.$ along all principal crystallographic axes – we have observed no magneto-crystalline anisotropy. Curie temperatures were determined on the basis of magnetic, specific heat and electrical resistivity measurements. Both the Curie temperature and the saturated magnetization were found to decrease with decreasing Gd concentration.

1. Úvod

Zájem o studium intermetalických sloučenin obsahujících kovy vzácných zemin (RE) stále roste a to hlavně kvůli jejich vysokému aplikačnímu potenciálu. Rozmanité fyzikální vlastnosti těchto sloučenin jsou určeny lokalizovaným charakterem $4f$ elektronů umístěných na vnitřní slupce iontů RE o poloměru asi $0,3 \text{ \AA}$. Dokonce i v kovovém stavu si slupka $4f$ zachovává svou integritu.

Velké množství prací je věnováno magnetickým vlastnostem sloučenin $4f$ a $3d$ kovů. Cílem této diplomové práce je detailní studium magnetických a transportních vlastností intermetalických sloučenin RENi v širokém rozmezí teplot. Soustředili jsme se hlavně na sloučeninu GdNi, objasnění existence magnetokrytalové anizotropie a vliv niklu na vznik magnetismu v této sloučenině. Názory různých autorů na roli niklu se liší. Někteří připisují niklu určitý indukovaný efektivní moment $3d$ pásu [1,2], jiní [3,4] tvrdí, že Ni nenesou žádný magnetický moment. Další nejasností, kterou jsme chtěli vysvětlit měření magnetizace monokrystalu GdNi ve všech 3 hlavních krystalografických směrech, je existence magnetokrytalové anizotropie.

Práce je rozdělena na pět kapitol. Ve druhé kapitole je probrán stručný teoretický úvod včetně problematiky magnetismu $4f$ a $3d$ prvků a shrnutí dosavadních výsledků charakteristických pro sloučeniny RENi. Další kapitola je věnována experimentálním metodám, tedy přípravě a identifikaci vzorků, použitým měřicím technikám a způsobu zpracování naměřených dat. Kapitola 4 obsahuje zpracování výsledků s komentářem. Na konci práce je zařazen seznam použitých veličin a konstant a seznam použité literatury.

2. Teorie

2.1. Magnetismus

Magnetismus je úzce spjatý s chováním elektronů v pevných látkách. Magnetický moment volného atomu je dán třemi hlavními příspěvky. První dva, které mají původ ve spinovém a orbitálním momentu elektronů, představují *paramagnetický* příspěvek, třetí příspěvek, který je dán změnou orbitálního momentu vyvolanou vnějším magnetickým polem, je *diamagnetický*.

Kromě elektronů jsou za magnetismus zodpovědné i jaderné magnetické momenty. Jejich příspěvek k celkovému magnetickému momentu je řádově 10^3 krát menší, a proto se zde budeme zabývat pouze momenty elektronů.

Magnetický moment jednotkového objemu je nazýván magnetizací \mathbf{M} . Vztah mezi magnetizací \mathbf{M} , intenzitou magnetického pole \mathbf{H} a magnetickou indukcí \mathbf{B} vyjadřuje následující rovnice:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (2.1.1)$$

μ_0 je permeabilita vakua. Magnetická susceptibilita χ je definována vztahem:

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}. \quad (2.1.2)$$

Látky se zápornou magnetickou susceptibilitou označujeme jako diamagnetické, látky s kladnou susceptibilitou jako paramagnetické, nebo magneticky uspořádané. Nejznámější typ magnetického uspořádání je feromagnetismus. Dalšími typy jsou antiferomagnetismus, ferimagnetismus, helimagnetické struktury ap., v závislosti na způsobu uspořádání magnetických momentů v mřížce.

2.1.1. Diamagnetismus

Diamagnetismus je vyvolán snahou elektronů odstínit vnitřek tělesa od přiloženého magnetického pole. Pokud je diamagnet vložen do vnějšího magnetického pole, vytvoří se podle Lenzova zákona indukovaný proud, který je orientovaný tak, že se snaží zabránit změně magnetického toku. Magnetické pole indukovaného proudu míří proti přiloženému poli, susceptibilita je záporná [5,6]:

$$\chi_{dia} = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle, \quad (2.1.3)$$

N je počet atomů (iontů) v jednotkovém objemu, Z je počet elektronů na atom, e je náboj elektronu, m_e je hmotnost elektronu a $\langle r^2 \rangle$ je střední hodnota čtverce vzdálenosti elektronů od jádra. Diamagnetická susceptibilita je velmi malá, řádově -10^{-13} až $-10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Diamagnetismus můžeme přímo pozorovat pouze u materiálů s ionty s úplně zaplněnými slupkami, které jsou charakterizovány hodnotami kvantových čísel $L = 0$, $S = 0$ a tudíž nevykazují paramagnetismus. Typickými diamagnety je měď, stříbro, zlato nebo vzácné plyny. V paramagnetických látkách je diamagnetický příspěvek ve srovnání s celkovou susceptibilitou zanedbatelný.

2.1.2. Paramagnetismus

Paramagnetismus je charakteristický pozitivní odezvou na vnější magnetické pole. Jeho původ je ve spinovém a orbitálním momentu elektronů, projevuje se u atomů s částečně zaplněnou d - nebo f - slupkou. Magnetické momenty atomů (iontů) v paramagnetu v nulovém magnetickém poli jsou orientované zcela náhodně. Základní stav atomu je v nulovém poli $(2J + 1)$ krát degenerovaný, je určen Hundovými pravidly [5,7].

Efektivní magnetický moment volného atomu nebo iontu je úměrný celkovému momentu hybnosti $\hat{h}\hat{J}$:

$$\boldsymbol{\mu} = g(LSJ)\mu_B\hat{J}, \quad (2.1.4)$$

kde μ_B je Bohrov magneton a $g(LSJ)$ je Landého g -faktor:

$$g(LSJ) = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.1.5)$$

V magnetickém poli má atom s kvantovým číslem celkového momentu hybnosti J celkem $2J + 1$ ekvidistantních hladin. Magnetizace je dána vztahem:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x), \quad (2.1.6)$$

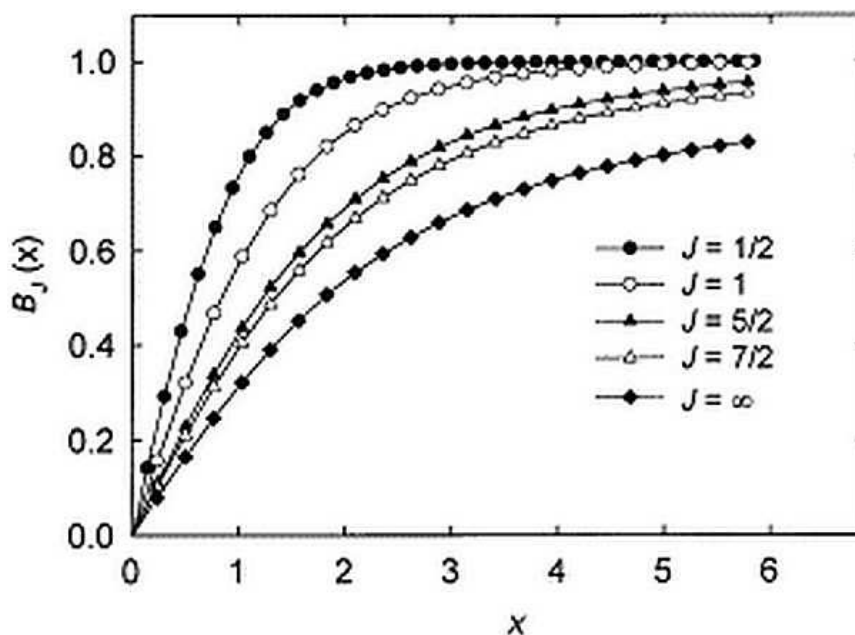
kde $B_J(x)$ je Brillouinova funkce, $x \equiv \frac{gJ\mu_B H}{k_B T}$ [7], její grafické znázornění pro typické

hodnoty J je na obrázku 2.1.1.

Pro $x \ll 1$, tedy dostatečně vysoké teploty, nebo nízká magnetická pole, můžeme magnetickou susceptibilitu napsat jako:

$$\chi_{para} = \frac{M}{B} \equiv \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (2.1.7)$$

což je Curieův zákon, C je Curieova konstanta [7], μ_{eff} je efektivní magnetický moment.



Obrázek 2.1.1. Grafické znázornění Brillouinovy funkce pro různé hodnoty J [6].

V případě, že je d - (f -) slupka zaplněna o jeden elektron méně než z jedné poloviny, $\hat{J} = \hat{L} - \hat{S} = 0$, hovoříme o tzv. *Van Vleckově paramagnetismu*. Susceptibilita Van Vleckova paramagnetu je teplotně nezávislá [7].

Paramagnetismus vodivostních elektronů

V kovech se vyskytují vodivostní elektrony, které také přispívají k magnetizaci. Paramagnetická susceptibilita volných elektronů je teplotně nezávislá, neřídí se Curieovým zákonem. Její původ se podařilo vysvětlit až s rozvojem pásového modelu elektronů v pevných látkách [8]. S prvním pokusem o vysvětlení chování vodivostních elektronů přišel Pauli [9]. Ukázal, že vodivostní elektrony je možné považovat z části za volné a odvodil vztah pro susceptibilitu neinteragujícího plynu volných elektronů [10]:

$$\chi_P = 2\mu_B N(E_F), \quad (2.1.8)$$

kde $N(E_F)$ je hustota elektronových stavů na Fermiho mezi. Tento vztah reprezentuje paramagnetismus volných elektronů na Fermiho mezi E_F .

Další model navrhl Stoner, který počítal s plynem interagujících elektronů [10,11] a odvodil pro susceptibilitu vztah:

$$\chi_S = \frac{2\mu_B N(E_F)}{1 - IN(E_F)}, \quad (2.1.9)$$

kde I je Stonerův faktor vyjadřující velikost intraatomárních Coulombovských interakcí. S ohledem na hodnotu jmenovatele z (2.1.9) je možné formulovat Stonerovo kritérium vzniku magnetismu (feromagnetismu) systému itinerantních elektronů [10,12]:

$$IN(E_F) \geq 1 \quad (2.1.10)$$

2.1.3. Výměnné interakce

K dalekodosahovému uspořádání magnetických momentů dochází v případě, že existuje výměnná interakce, která koreluje magnetické momenty jednotlivých atomů (iontů), a její energie je silnější než energie tepelných fluktuací. Teplota, pod kterou existuje spontánní uspořádání magnetických momentů, se nazývá Curieova teplota T_C v případě feromagnetu, nebo Néelova teplota T_N v případě antiferomagnetu.

Výměnnou interakci atomů i, j se spiny S_i, S_j můžeme popsat Heisenbergovým hamiltoniánem [13,14]:

$$H_{i,j} = -J_{i,j} S_i S_j, \quad (2.1.11)$$

$J_{i,j}$ je výměnný integrál; je-li kladný (záporný) vede k paralelnímu – feromagnetickému (antiparalelnímu – antiferomagnetickému) uspořádání spinů S_i a S_j . Znaménko výměnného integrálu může oscilovat v závislosti na meziatomové vzdálenosti, jak je tomu v případě RKKY interakce (viz níže).

Podle způsobu zprostředkování výměnné interakce dělíme interakce na tři základní typy:

Přímá výměna: K přímé výměnné interakci dochází v případě, že magnetické atomy (ionty) jsou nejbližšími sousedy a dochází k významnému překryvu příslušných d - příp. f - orbitalů. U $3d$ kovů (Fe, Co, Ni) je silná přímá výměnná interakce, $J \sim 10^2 - 10^3$ K, zodpovědná za vysoké teploty magnetického fázového přechodu.

Nepřímá výměna (supervýměna): Ve sloučeninách, kde jsou atomy nesoucí magnetický moment odděleny jinými atomy, se d -, příp. f -vlnové funkce elektronů magnetických iontů nemohou překrývat. Ke korelaci momentů dochází přes "prostředníka", atom, jehož valenční elektrony se polarizují v důsledku interakce s d - (f -) elektrony magnetického iontu.

RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida) interakce [15,16] je speciální typ nepřímé výměnné interakce, která je zvláště významná v kovech s magnetickými lanthanoidy, jejichž $4f$ vlnové funkce jsou soustředěny hluboko uvnitř iontu a nemohou se proto účastnit přímé výměnné interakce ani supervýměny (viz další diskuse v kapitole 2.1.4.). Zprostředkovateli interakce jsou vodivostní elektrony, jejichž spiny se polarizují v blízkosti magnetického iontu. RKKY interakce je zodpovědná za různé typy uspořádání od feromagnetického po různé nekolineární příp. modulované souměřitelné i nesouměřitelné magnetické struktury.

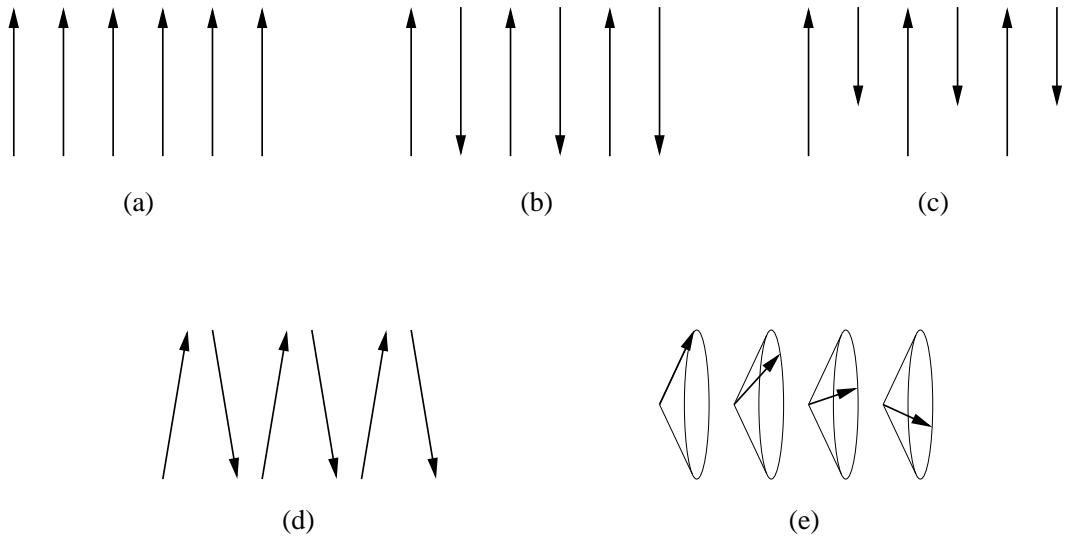
Feromagnetismus

Feromagnet je materiál, v němž pod určitou charakteristickou teplotou existuje dalekodohodné uspořádání magnetických momentů, jehož výsledkem je spontánní magnetizace. Magnetické momenty jsou ve feromagnetiku uspořádány paralelně, viz obrázek 2.1.2. Paralelní uspořádání momentů je zajištěno feromagnetickou výměnnou interakcí mezi páry magnetických atomů (iontů). Teplota, nad kterou vymizí feromagnetické uspořádání, se nazývá Curieova teplota T_C . Při této teplotě dochází k magnetickému fázovému přechodu mezi feromagnetickým a paramagnetickým stavem. Susceptibilitu v paramagnetické oblasti (nad Curieovým bodem) popisuje Curieův-Weissův zákon:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2.1.12)$$

kde θ_p je paramagnetická Curieova teplota; pro jednoduché feromagnety platí $\theta_p \approx T_C$, θ_p závisí na síle výměnných interakcí mezi magnetickými ionty.

Složitější magnetické struktury si často lze představit jako soustavu dvou nebo více feromagnetických podmřížek vzájemně různě vázaných. Typy těchto struktur jsou znázorněny na obrázku 2.1.2.



Obrázek 2.1.2. Druhy uspořádání magnetických momentů: (a) feromagnetické, (b) antiferomagnetické, (c) ferimagnetické, (d) antiferomagnetické se skloněnými momenty, (e) helimagnetické uspořádání.

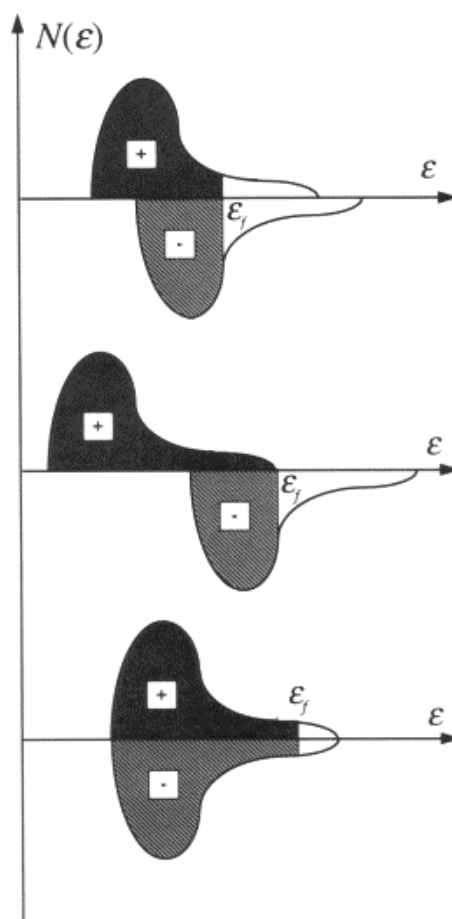
2.1.4. Magnetismus intermetalických sloučenin 4f a 3d prvků

RE-3d intermetalické sloučeniny jsou slitiny kovů vzácných zemin (RE) a tranzitivních kovů (T) s dobře definovanou krystalovou strukturou a polohami jednotlivých atomů (iontů) v mřížce. Z kovů vzácných zemin více přiblížíme 4f prvky – lanthanoidy.

Původ magnetismu v intermetalických sloučeninách je u obou skupin 4f a 3d prvků rozdílný. Zatímco ionty lanthanoidů jsou typické lokalizovaným charakterem 4f orbitalů a nemůže docházet k významnému překryvu mezi 4f funkcemi sousedních iontů RE, 3d elektrony tranzitivních kovů jsou delokalizované, vytváří energetické pásy. Interakce mezi podmřížkami RE a T je zprostředkována hybridizací 5d stavů RE (4d v případě Y) a 3d stavů tranzitivních kovů. V kovových systémech významně přispívá výměnná interakce zprostředkována vodivostními elektrony (RKKY interakce). Ta je zpravidla mnohem slabší než přímá výměnná interakce uvnitř podmřížky T (3d-3d) a nepřímá výměna mezi podmřížkami RE a T zprostředkována 5d-3d hybridizací [17].

Původ *d* magnetismu v RE-3d intermetalických sloučeninách je v hybridizaci mezi relativně úzkým 3d pásem (~3eV) tranzitivního kovu s vysokou hustotou stavů $N_{3d}(E)$ a širším 5d pásem (~10eV) lanthanoidu s nižší hustotou stavů $N_{5d}(E)$. Magnetické vlastnosti *d*-elektronů jsou dány energetickou závislostí $N_d(E)$ v okolí Fermiho meze E_F a polohou E_F samotné [17,18].

Struktura hybridizovaného 3d-5d pásu je schematicky znázorněna na obrázku (2.1.3). V případě (a) se jedná o slabý feromagnet: oba podpásy (spin-up a spin-down) jsou částečně



Obr. 2.1.3. Schematické znázornění hustoty *d* stavů [17]

zaplněné, Fermiho energie leží v oblasti s vyšší hustotou stavů. Příklad (b) znázorňuje silný (nasyčený) feromagnet se zaplněným podpásem spin-up. Příklad (c) znázorňuje paramagnetický stav, hustota stavů na Fermiho mezi je nízká [17]. Magnetické chování d systému zpravidla téměř nezávisí na konkrétní vzácné zemině v rámci jedné isostechiometrické série R_mT_n ; je však silně závislé na stechiometrii sloučenin R_mT_n , což je patrné z vývoje magnetismu s měnícím se poměrem $m:n$.

Lokalizované $4f$ ionty můžeme popsat hamiltoniánem, který zahrnuje spin-orbitální H_{SO} , výměnnou H_{EX} interakci a interakci s krystalovým polem H_{CF} [17]:

$$H_R = H_{SO} + H_{EX} + H_{CF}. \quad (2.1.13)$$

Pro většinu iontů RE převládá spin-orbitální interakce, stav iontu můžeme popsat celkovým momentem hybnosti $\hbar\hat{J}$, základní stav \hat{J} určují Hundova pravidla. Efektivní magnetický moment iontu je dán rovnicí (2.1.4).

2.2. Tepelná kapacita

Dodáváme-li systému během procesu (X) teplo, mění se obecně jeho teplota. Množství tepla, které je systému nutné dodat při daném procesu, aby se jeho teplota zvýšila o jeden stupeň, nazýváme tepelnou kapacitou C_X [19]:

$$C_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_X . \quad (2.2.1)$$

Protože množství tepla dQ není úplným diferenciálem, derivace $\partial Q/\partial T$ závisí na charakteru procesu. Tepelné kapacity téhož systému jsou při různých procesech různé. Symbol X značí, která veličina se při daném procesu zachovává (po jaké „cestě“ se počítá derivace (2.2.1)).

Máme-li izochorický děj, pak izochorická tepelná kapacita C_V je rovna:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V . \quad (2.2.2)$$

Při měření tepelné kapacity pevných látek je snazší udržovat konstantní tlak, než konstantní objem. Tepelné vlastnosti systému při izobarických procesech ($P = konst$, $dP = 0$) lze charakterizovat izobarickou tepelnou kapacitou C_p :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p . \quad (2.2.3)$$

Rozdíl obou tepelných kapacit je dán vztahem [19]:

$$C_p - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \beta P V , \quad (2.2.4)$$

kde $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ je koeficient izobarické roztažnosti. V kondenzovaném stavu je rozdíl

$C_p - C_V$ malý a většinou není třeba rozlišovat mezi tepelnými kapacitami C_p a C_V , zvláště při teplotách nižších než pokojových [19]. Tepelnou kapacitu látky vztaženou na jednotku množství budeme označovat jako *měrné teplo*.

Při ohřevu látky se teplo rozdělí mezi jednotlivé excitace souboru částic tvořících zkoumaný systém [20]. Tyto excitace jsou různých druhů, může se jednat o pohyb volných elektronů, kmity atomů v krystalové mřížce, změny orientace magnetických momentů ap. Celkovou tepelnou kapacitu pak můžeme napsat jako součet několika různých příspěvků:

$$C_{tot} = C_{el} + C_{ph} + C_{mg} + C_{nuc} + \dots , \quad (2.2.5)$$

kde C_{el} je elektronový příspěvek C_{ph} je fononový příspěvek, C_{mg} je magnetický příspěvek a C_{nuc} je jaderný příspěvek k tepelné kapacitě. Jaderný příspěvek C_{nuc} je obvykle zanedbatelný, jeho maximum se nachází při velmi nízkých teplotách, řádově pod 1 K.

2.2.1. Fononový příspěvek

Atomy krystalové mřížky neustále vykonávají kmitavé pohyby kolem své rovnovážné polohy. Energie mřížkových kmitů je kvantována, kvantum mřížkových kmitů se nazývá fonon. Energie fononu je $E = \hbar\omega$, kde ω označuje frekvenci kmitů. Závislost $\omega = \omega(\mathbf{k})$, kde \mathbf{k} je vlnový vektor, se nazývá disperzní relace fononu.

Je-li v primitivní buňce p atomů, existuje v disperzním zákonu $3p$ větví. Jsou to 3 akustické větve a $3p - 3$ optických větví. Počet větví je dán počtem stupňů volnosti atomů mřížky. Každý atom má 3 stupně volnosti, celkem je tedy $3pN$ stupňů volnosti pro celý krystal. Počet dovolených hodnot vlnového vektoru \mathbf{k} v jedné větvi je N pro jednu Brillouinovu zónu. Akustické větve mají dohromady $3N$ módů odpovídajících $3N$ stupňům volnosti, zbylých $(3p - 3)N$ stupňů volnosti připadá na optické větve [7].

Víme, že energie fononu je $E = \hbar\omega$. Abychom mohli vypočítat tepelnou kapacitu, musíme vědět, kolik fononů přísluší které energii, tedy určit celkovou energii fononů. V tepelné rovnováze je obsazení fononového módu při teplotě T dáno Planckovou rozdělovací funkcí [7]:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (2.2.6)$$

Protože výchylky atomů z rovnovážných poloh jsou malé, stačí ve většině případů použít harmonické aproximace a nahradit fonony harmonickými oscilátory.

Einsteinův model

Za předpokladu, že vlastní frekvence všech fononů jsou stejné, můžeme celkovou energii psát jako součet energií $3N$ (každý atom mřížky má tři stupně volnosti) jednorozměrných harmonických oscilátorů o téže frekvenci:

$$U = N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad (2.2.7)$$

tepelná kapacita takového systému má tvar:

$$C_{Ein} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \quad (2.2.8)$$

V limitě vysokých teplot přechází Einsteinův model v Dulongův-Petitův zákon, který je teplotně nezávislý ($C_v = 3Nk_B$). Při nízkých teplotách dává exponenciální závislost tepelné kapacity na teplotě, což se neshoduje s experimentálními údaji. Einsteinův model se používá k popisu optických fononů.

Debyeův model

V oblasti nízkých teplot se závislost mřížkové tepelné kapacity zpravidla popisuje Debyeovým modelem. Předpokládejme, že v krystalu existuje $N(\omega)d\omega$ kmitových módů s frekvencemi v intervalu $\omega + d\omega$, energii pak vyjádříme jako

$$U = \int d\omega N(\omega) n(\omega, T) \hbar\omega. \quad (2.2.9)$$

Pro teploty $T \ll \Theta$ pak dostaneme

$$C_{Deb} \cong \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (2.2.10)$$

zde $\Theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$ je Debyeova teplota.

Pro dostatečně nízké teploty by Debyeova aproximace měla být zcela správná, neboť jsou excitovány jen dlouhovlnné akustické fonony, jež lze považovat za kmitové módy elastického kontinua s makroskopickými elastickými konstantami. Módy s krátkou vlnovou délkou mají příliš vysoké energie a při nízkých teplotách nejsou prakticky obsazeny [7].

Anharmonická korekce

Zatím jsme brali v úvahu pouze členy do 2. řádu Taylorova rozvoje potenciální energie v atomových výchylkách (harmonická aproximace). Pro vysvětlení některých jevů, jako je tepelná roztažnost či interakce fononů mezi sebou, je nutné započítat členy vyšších řádů, tzv. anharmonické členy. Abychom získali vhodnou aproximaci, zavedeme nový parametr, anharmonicitu a . Tepelnou kapacitu pak dostaneme ve tvaru [21]:

$$C_{corr} = \frac{1}{1 - aT} C. \quad (2.2.11)$$

2.2.2. Elektronový příspěvek

V kovech, zvláště při nižších teplotách, hraje významnou roli příspěvek tepelné kapacity vodivostních elektronů. Závislost elektronové tepelné kapacity na teplotě je lineární, což se nedá vysvětlit pomocí klasické statistické fyziky. Podle té by měl každý vodivostní elektron přispívat k tepelné kapacitě hodnotou $\frac{3}{2} k_B$, nezávisle na teplotě.

V důsledku Pauliho vylučovacího principu jsou tepelně excitovány pouze elektrony ze stavů v oblasti $k_B T$ kolem Fermiho meze E_F . Každý z těchto vybuzených elektronů má energii řádově $k_B T$. Celková tepelná energie N elektronů U je řádově

$$U \sim \frac{k_B T}{E_F} N k_B T \quad (2.2.12)$$

a tepelná kapacita

$$C_{el} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \sim \frac{2Nk_B^2}{E_F} T, \quad (2.2.13)$$

nebo

$$C_{el} = \gamma T, \quad (2.2.14)$$

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 N(E_F) k_B T, \quad (2.2.15)$$

kde γ je Sommerfeldův koeficient, $N(E_F)$ je hustota stavů na Fermiho mezi.

Tento výsledek již dává experimentálně pozorovanou závislost $C_{el}(T)$, hodnoty γ odvozené z měření bývají většinou o něco vyšší než hodnoty získané výpočtem z pásové teorie. Jedním z důvodů je existence elektron-fononové interakce či elektron-elektronové korelace, které nejsou v pásovém výpočtu explicitně zahrnuty.

2.2.3. Magnetický příspěvek

Feromagnetické látky se vyznačují spontánní magnetizací, která s růstem teploty postupně klesá až při Curieově teplotě T_c vymizí. Oblast nad T_c představuje paramagnetickou fázi.

Přechod z feromagnetické fáze do paramagnetické fáze je obvykle fázovým přechodem druhého druhu, probíhá bez vylučování (popř. pohlcování) latentního tepla. Fázové přechody druhého druhu jsou ty, při nichž se mění spojitě první derivace Gibbsova potenciálu G (popř. volné energie F), ale v bodě přechodu existuje konečný skok jeho druhých derivací, např. tepelné kapacity C_P [19]:

$$\Delta C_p = -T \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = T \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (2.2.16)$$

Podle Ginsburgovy-Landauovy teorie se dá Gibbsův potenciál v okolí přechodu napsat jako rozvoj podle sudých mocnin jisté charakteristické veličiny, parametru pořádku, η [19]:

$$G(T, P, \eta) = G_0(T, P) + \frac{1}{2} \beta(T, P) \eta^2 + \frac{1}{4} \gamma(T, P) \eta^4 + \dots$$

koeficienty β a γ jsou při daném tlaku funkcemi teploty; $\beta = \alpha(T - T_c)$, $\gamma \equiv \gamma(T_c) > 0$ v okolí T_c . V rovnováze existují dvě řešení [19]:

$$\eta(T) = 0 \quad T > T_c$$

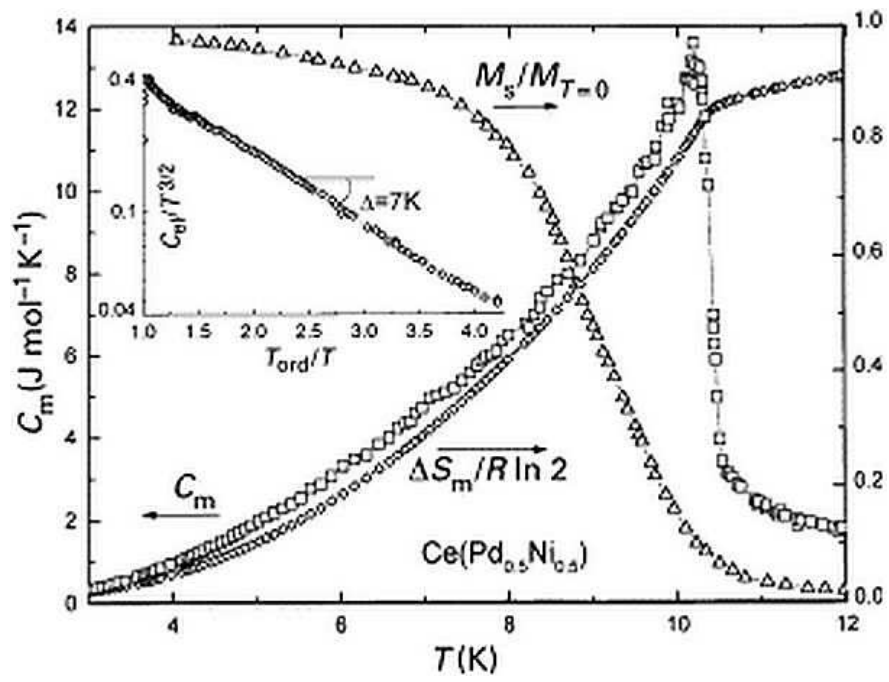
$$\eta(T) = \sqrt{T_c - T} \quad T < T_c$$

V případě feromagnetu je $\eta(T) = M_s$, kde M_s je spontánní magnetizace.

Skok tepelné kapacity závisí na celkovém momentu hybnosti J daném Hundovými pravidly [21]:

$$\Delta C_m(T_c) = 2,5R \frac{(2J+1)^2 - 1}{(2J+1)^2 + 1}, \quad (2.2.17)$$

čemuž odpovídá vzrůst entropie o $\Delta S_m = R \ln(2J+1)$. Pro $J = 1/2$ jsou odpovídající hodnoty $\Delta C_m(T_{\text{ord}}) = 12,5 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ a $\Delta S = 5,7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, jak můžeme vidět v případě Ce(Pd_{0,5}Ni_{0,5}) na obr. 2.2.1. V případě fázového přechodu prvního druhu je vzrůst entropie vyšší, $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_m + p\Delta V/T_{\text{ord}}$, T_{ord} je teplota uspořádání.



Obrázek 2.2.1. Příklad $\Delta C_m(T_c)$, $C_m(T)$, $\Delta S_m(T)$ a $M_s \approx \eta(T)$ pro $J = 1/2$ [21].

2.3. Elektrický odpor

Měrný elektrický odpor závisí na různých rozptylových procesech v krystalu. Střední volná dráha vodivostního elektronu l je definovaná jako $l = v_F \tau$, kde v_F je rychlost elektronu na Fermiho ploše a τ je relaxační doba rozptylového procesu. V případě, že můžeme považovat jednotlivé rozptylové procesy za nezávislé, platí Matthiessenovo pravidlo [7]:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_{mag}, \quad (2.3.1)$$

kde ρ_0 je měrný odpor způsobený rozptylem na elektronových vln na statických poruchách, ρ_{ph} je měrný odpor způsobený tepelnými fonony a ρ_{mag} je magnetický příspěvek

k odporu. Nyní podrobněji probereme jednotlivé příspěvky [22].

2.3.1. Zbytkový měrný odpor

Zbytkový odpor $\rho_0(0)$ je měrný odpor extrapolovaný k 0 K. Jeho hodnota vzrůstá s rostoucí koncentrací příměsí a poruch mříže, proto pro různé vzorky téhož materiálu můžeme pozorovat výrazně odlišné hodnoty ρ_0 . Poměr měrného odporu vzorku při pokojové teplotě ke zbytkovému odporu je tedy vhodným ukazatelem čistoty vzorku.

2.3.2. Rozptyl elektronů na fononech

Při interakci elektronu s fononem dochází k neelastickému rozptylu, elektron a fonon si předají část energie. Použitím Debyeova modelu za předpokladu, že vodivostní elektron je z s -pásu a je rozptýlen do volného stavu téhož pásu, můžeme závislost $\rho_{ph}(T)$ aproximovat Blochovým-Grüneisenovým zákonem [22,23]:

$$\rho_{ph} = 4R_{\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/2} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \quad (2.3.2)$$

kde konstanta R_{Θ} zahrnuje fyzikální konstanty a elektron-fononovou interakci, Θ je Debyeova teplota. V limitě nízkých teplot $T \ll \Theta$ dostaneme vztah [22,23]:

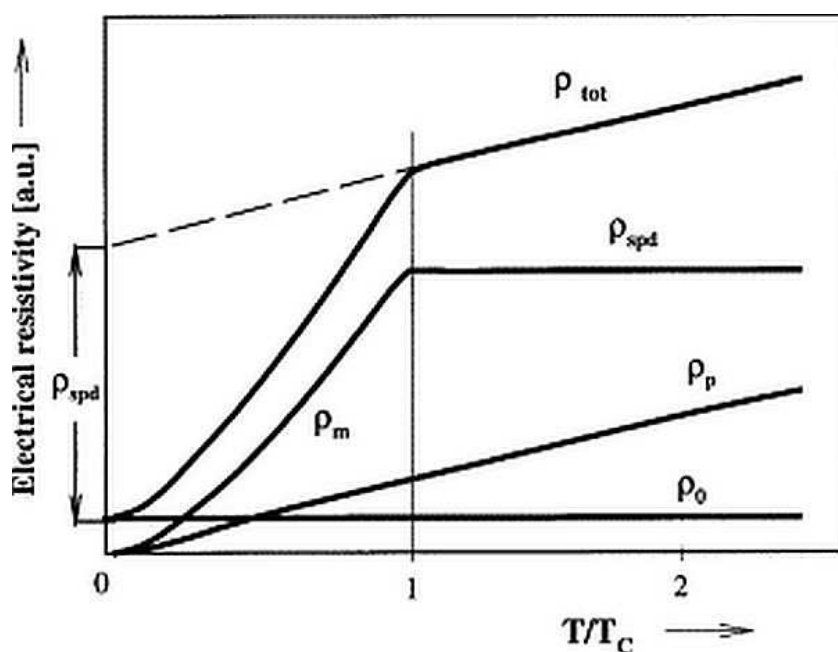
$$\rho_{ph} = R_{\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5, \quad (2.3.3)$$

pro $T \gg \Theta$ dostaneme:

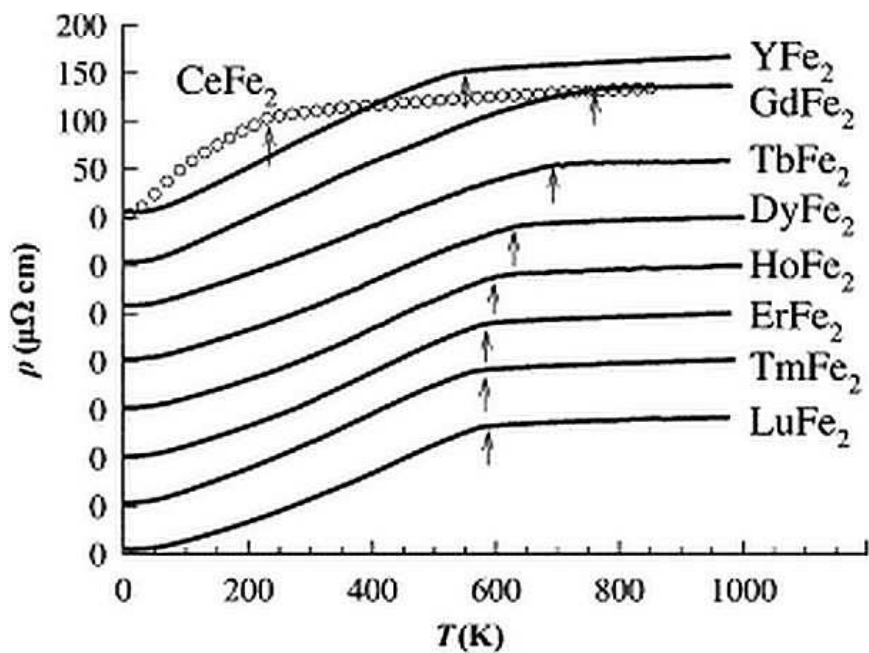
$$\rho_{ph} = R_{\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right). \quad (2.3.4)$$

2.3.3. Magnetický příspěvek

V případě, že mřížka obsahuje ionty s magnetickými momenty, dochází k rozptylu vodivostních elektronů v důsledku silového působení těchto momentů. Magnetický příspěvek k měrnému odporu ρ_{mag} je dán právě rozptylem vodivostních elektronů na magnetických momentech v mřížce. Přechod z paramagnetického do feromagnetického stavu je doprovázen poklesem měrného elektrického odporu, jak je patrné z obrázků 2.3.1 a 2.3.2.



Obrázek 2.3.1. Teoreticky vypočítaná teplotní závislost měrného elektrického odporu pro materiál s magnetickým uspořádáním. Celkový odpor je dán součtem jednotlivých příspěvků ρ_0 , ρ_{ph} a ρ_{mag} [23].



Obrázek 2.3.2. Teplotní závislost elektrického odporu sloučenin RFe₂ (kubické) Lavesovy fáze do teploty 1000K. Teplota magnetického fázového přechodu je vyznačena šipkou [22].

2.4. Intermetalické sloučeniny RENi

2.4.1. Krystalová struktura

Intermetalické sloučeniny RENi se vyskytují ve dvou krystalových strukturách. Zatímco sloučeniny RENi, kde RE představuje kovy lehkých vzácných zemin (La-Gd) a terbium, mají ortorombickou strukturu typu CrB (prostorová grupa *Cmcm*), sloučeniny kovů těžkých vzácných zemin (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb) a yttria mají ortorombickou strukturu typu FeB (prostorová grupa *Pnma*). Atomy Ni i RE obsazují v obou strukturách krystalografické polohy 4c [1-3,24]. Objem elementární buňky se pohybuje od 176,42 Å³ (LaNi) do 151,07 Å³ (LuNi) [3]. Mřížové parametry vybraných sloučenin RENi jsou uvedeny v tab. 2.4.1. V případě pseudobinárních sloučenin (RE¹,RE²)Ni [1,2,4,25] závisí krystalová struktura na konkrétních vzácných zeminách a poměru jejich koncentrací. Např. u sloučenin Gd_{1-x}Y_xNi dochází v okolí $x = 0,4$ se zvyšující se koncentrací Y k transformaci struktury typu CrB do FeB. V kritické oblasti $x = 0,35 - 0,4$ se v materiálu vyskytují fáze obě [1].

RENi	Prostorová grupa	Mřížové parametry[Å]	RENi	Prostorová grupa	Mřížové parametry[Å]
LaNi	<i>Cmcm</i>	3,90	TbNi	<i>Cmcm</i>	3,749
		10,79			10,26
		4,38 [26]			4,219 [3]
CeNi	<i>Cmcm</i>	3,783	DyNi	<i>Pnma</i>	7,03
		10,372			4,17
		4,286 [26]			5,44 [26]
PrNi	<i>Cmcm</i>	3,817	HoNi	<i>Pnma</i>	7,022
		10,501			4,140
		4,347 [3]			5,435 [27]
NdNi	<i>Cmcm</i>	3,784	ErNi	<i>Pnma</i>	6,99
		10,35			4,12
		4,31 [26]			5,41 [26]
SmNi	<i>Cmcm</i>	3,772	LuNi	<i>Pnma</i>	6,912
		10,341			4,073
		4,270 [3]			5,366 [26]
GdNi	<i>Cmcm</i>	3,764	YNi	<i>Pnma</i>	7,156
		10,329			4,124
		1,242 [26]			5,515 [26]

Tabulka 2.4.1. Prostorové grupy a mřížové parametry sloučenin RENi při pokojové teplotě

2.4.2. Magnetické vlastnosti

Předpokládá se, obzvlášť u sloučenin kovů lehkých vzácných zemin, že za magnetismus RENi jsou zodpovědné pouze ionty RE, 3d magnetismus niklu se neprojevuje [3,4].

Ionty prvků ze skupiny kovů vzácných zemin mají velmi podobné chemické vlastnosti, protože vnější elektronové slupky mají stejnou konfiguraci $5s^2 5p^6$. Slupka 4f ležící hlouběji pod Fermiho hladinou se od lantanu k luteciu postupně zaplňuje, viz tab. 2.4.2. Magnetické vlastnosti iontů této skupiny závisí na počtu 4f elektronů.

Z hlediska magnetismu má většina sloučenin RENi feromagnetické uspořádání, obvykle nekolineární. Sloučeniny krajních prvků řady RE vykazují Pauliho paramagnetismus, Ce je Pauliho paramagnet s výměně zvýšenou susceptibilitou [28]. Přehled Curieových teplot vybraných sloučenin je uveden v tab. 2.4.3. V některých případech se od sebe hodnoty uváděné různými autory výrazně liší.

Podle de Genese jsou teoreticky očekávané hodnoty Curieovy teploty $T_c \sim (g - 1)^2 J(J + 1)$, kde g je Landého g -faktor a J je celkový moment hybnosti. Na obr. 2.4.1. jsou vyneseny dosud známé experimentální hodnoty Curieovy teploty sloučenin RENi a teoretická závislost $(g - 1)^2 J(J + 1)$ normovaná na hodnotu Curieovy teploty GdNi. Pouze ErNi a TbNi vyhovuje této závislosti, ostatní sloučeniny mají hodnoty Curieovy teploty vyšší.

V materiálech s nekolineárními feromagnetickými strukturami dochází k magnetickým polem indukovanému metamagnetickému fázovému přechodu do struktury s kolineárním uspořádáním. Příkladem je DyNi, které má nekolineární uspořádání magnetických momentů v rovině ac , feromagnetická složka magnetického momentu míří podél osy a , antiferomagnetická podél osy c [3,18,29].

GdNi

GdNi krystalizuje, jak již bylo zmíněno, v ortorombické struktuře typu CrB. Mřížové parametry jsou uvedeny v tab. 2.4.1. Atomy Gd a Ni obsazují krystalografické polohy 4c: Gd (0,000; 0,140; 0,250), Ni (0,000; 0,426; 0,250) [26]. Z hlediska mechanických vlastností má GdNi velmi dobrou štěpnost podél roviny ac [30].

GdNi přechází v nízkých teplotách do feromagnetického uspořádání. Hodnoty Curieovy teploty uváděné v literatuře se od sebe příliš neliší. Byly určeny z teplotní závislosti magnetizace ($T_c = 73$ K [31]), měrného tepla ($T_c = 70$ K [1]) nebo

elektrického odporu ($T_c = 72 \pm 1$ K [30]). Efektivní magnetický moment GdNi je typicky $8 \mu_B$. Ionu Gd^{3+} odpovídá teoretická hodnota $\mu_{eff} (Gd^{3+}) = 7,94 \mu_B$, viz tab. 2.4.2., někteří autoři tento rozdíl připisují indukovanému efektivnímu momentu $3d$ pásu Ni [1,2].

Směrem snadné magnetizace je osa b [30,32,33]. Magnetokrystalová anizotropie je malá ve srovnání s ostatními feromagnetickými sloučeninami RENi. V literatuře uváděná energie anizotropie je $0,6 \text{ J.cm}^{-3}$ ($6 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$) [32].

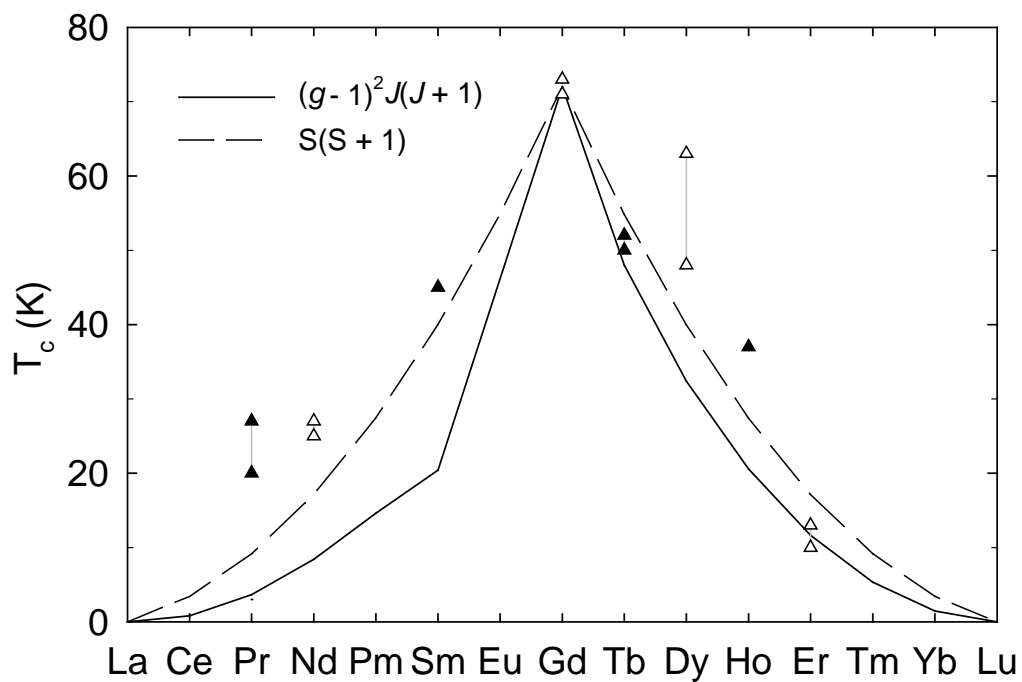
Z měření teplotní roztažnosti bylo zjištěno, že pod teplotou uspořádání dochází v rovině ab k anomálnímu rozpínání a ve směru osy c ke značné kontrakci. Tyto lineární příspěvky se navzájem takřka kompenzují, takže objem elementární buňky vykazuje pod T_c pouze malou anomálii. Tyto magneto-elastické efekty jsou v literatuře spojovány s anizotropní interakcí mezi momenty Gd^{3+} [34].

RE	konfigurace	Základní stav	$\mu_{eff} (\mu_B/RE)$
La^{3+}	$4f^0 5s^2 5p^6$	1S_0	-
Ce^{3+}	$4f^1 5s^2 5p^6$	$^2F_{5/2}$	2,54
Pr^{3+}	$4f^2 5s^2 5p^6$	3H_4	3,58
Nd^{3+}	$4f^3 5s^2 5p^6$	$^4I_{9/2}$	3,62
Pm^{3+}	$4f^4 5s^2 5p^6$	5I_4	2,68
Sm^{3+}	$4f^5 5s^2 5p^6$	$^6H_{5/2}$	0,54
Eu^{3+}	$4f^6 5s^2 5p^6$	7F_0	-
Gd^{3+}	$4f^7 5s^2 5p^6$	$^8S_{7/2}$	7,94
Tb^{3+}	$4f^8 5s^2 5p^6$	7F_6	9,72
Dy^{3+}	$4f^9 5s^2 5p^6$	$^6H_{15/2}$	10,63
Ho^{3+}	$4f^{10} 5s^2 5p^6$	5I_8	10,60
Er^{3+}	$4f^{11} 5s^2 5p^6$	$^4I_{15/2}$	9,59
Tm^{3+}	$4f^{12} 5s^2 5p^6$	3H_6	7,57
Yb^{3+}	$4f^{13} 5s^2 5p^6$	$^2F_{7/2}$	4,54
Lu^{3+}	$4f^{14} 5s^2 5p^6$	1S_0	-

Tabulka 2.4.2. Efektivní magnetické momenty trojmocných iontů RE

RENi	Curieova teplota [K]	RENi	Curieova teplota [K]
PrNi	20-22 [24,35]	TbNi	50-52 [3]
NdNi	27-35 [3,24,35]	DyNi	48-63 [3,29,36]
SmNi	45 [3]	HoNi	37 [37]
GdNi	71-73 [30,38]	ErNi	10-13 [3,29]

Tabulka 2.4.3. Curieovy teploty sloučenin RENi



Obrázek 2.4.1. Srovnání experimentálních hodnot hodnoty Curieovy teploty T_c s de Genesovým modelem $T_c \sim (g-1)^2 J(J+1)$, normovaný na T_c GdNi. Pro případ $L = 0$ dostáváme $T_c \sim S(S+1)$

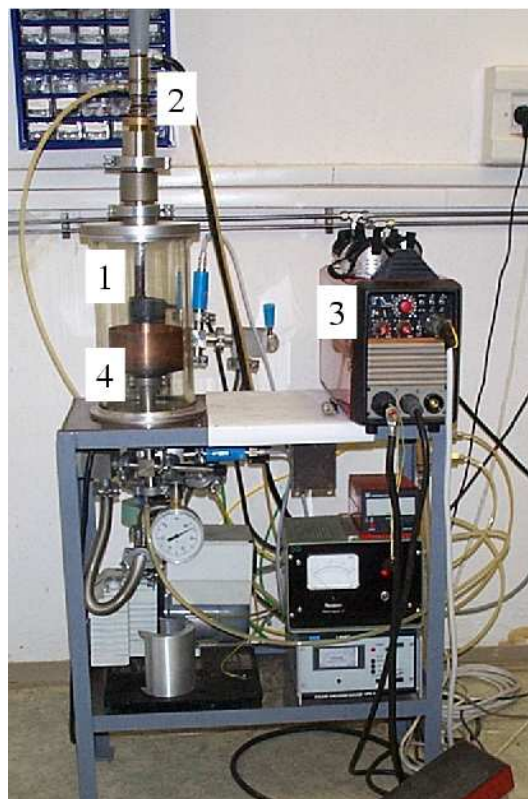
3. Experimentální metody

3.1. Příprava vzorků

Polykrystalické vzorky RENi (RE = La, Gd, Lu a Y) byly připraveny tavením stechiometrického množství příslušných čistých prvků v obloukové peci (viz obr. 3.1.1). Abychom zamezili znečištění vzorku (zejména jeho oxidaci) probíhala příprava pod argonovou atmosférou (50 kPa). Komora s navážkou byla nejprve evakuována a poté napuštěna argonem o čistotě 6N.

Vzhledem ke srovnatelnému odparu materiálů a nízkému úbytku hmotnosti (menší než 0,5%) lze předpokládat, že vzorky mají požadované stechiometrické složení. Hmotnost připravených materiálů byla cca 4 g, v případě LuNi pouze cca 2 g. Chyba vážení byla menší než 0,1 %.

Čistoty výchozích prvků jsou uvedeny v tab. 3.1.1.



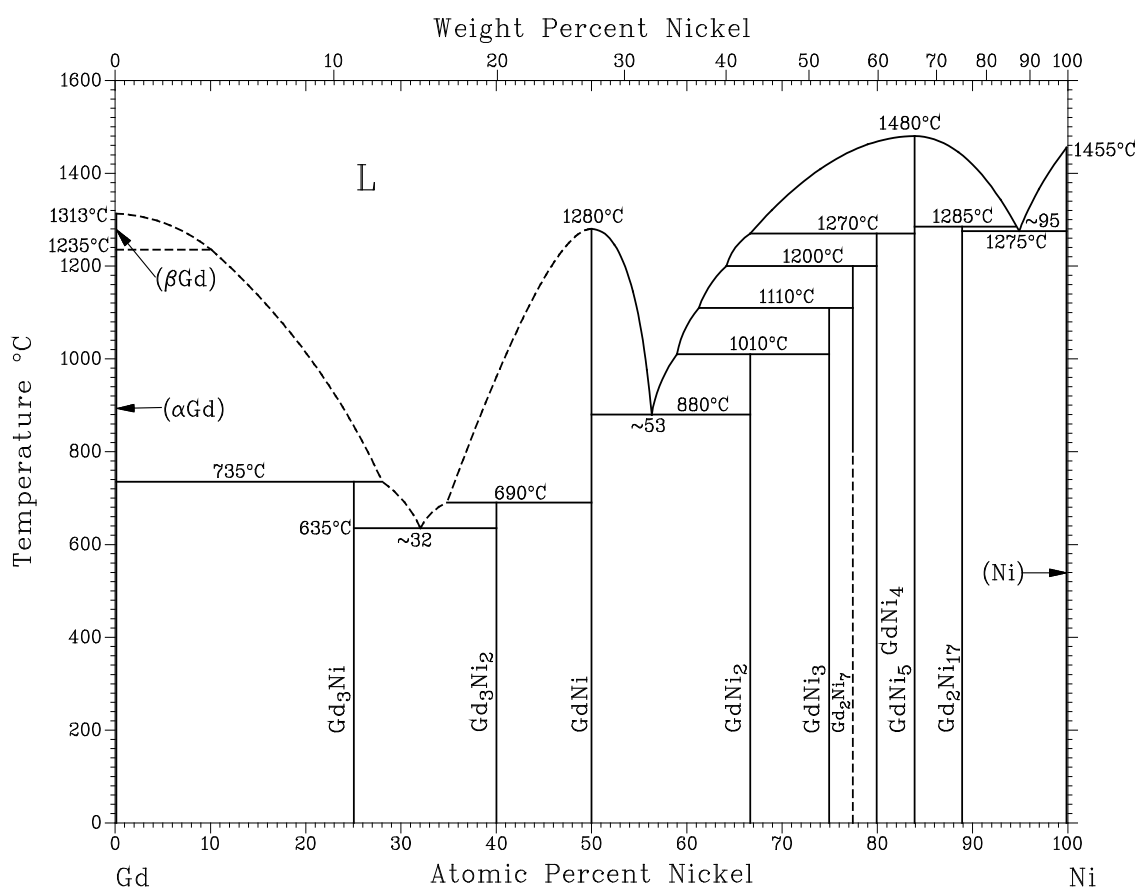
Obrázek 3.1.1. Oblouková pec: 1 - komora, 2 - vodou chlazená elektroda, 3 - zdroj, 4 - vodou chlazená měděná miska

Prvek	Čistota
Ni	4N
La	4N
Gd	3N
Y	3N
Lu	3N

Tabulka 3.1.1. Čistota výchozích materiálů; (3N ~ 99,9%, 4N ~ 99,99%)

Podle fázových diagramů [39] jsou fáze LaNi, YNi a GdNi (obr. 3.1.2.) kongruentní (tj. fáze existuje v celém teplotním rozsahu od teploty tuhnutí po pokojovou teplotu). Pro Lu-Ni a pseudobinární sloučeniny RE-Gd-Ni nejsou fázové diagramy k dispozici, nicméně předpokládáme, že fáze LuNi a $RE_{1-x}Gd_xNi$ jsou také kongruentní. Každý vzorek byl rozdělen na 2 přibližně stejně velké části. Jeden soubor (zahrnující po 1 části z každého vzorku) byl podroben relaxačnímu žhání pod argonovou atmosférou při teplotě 400 °C po dobu 1 hodiny, které by mělo z materiálu odstranit mechanická pnutí vzniklá prudkým ochlazením po tavení. Pro dosažení lepší fázové homogenity byly druhé části vzorků žhány při teplotě 650°C po dobu jednoho týdne. Tyto vzorky byly zabaleny do tantalové fólie a zataveny do evakuované ($\approx 0,1Pa$) křemenné trubice, aby se zamezilo oxidaci povrchu vzorků při žhání.

Monokrystal GdNi byl připraven Czochralského metodou [40] v laboratoři Prof. Kunihika Maezawy (Toyama Prefectural University).



Obrázek 3.1.2. Fázový diagram Gd-Ni [39]

3.2. Charakterizace vzorků

K fázové identifikaci, ověření homogenity a upřesnění struktury připravených vzorků bylo použito rentgenové difrakce a mikroanalýzy. U monokrystalu GdNi byla pomocí Laueho metody ověřena kvalita krystalu a určena orientace krystalografických os.

3.2.1. Prášková RTG difrakce

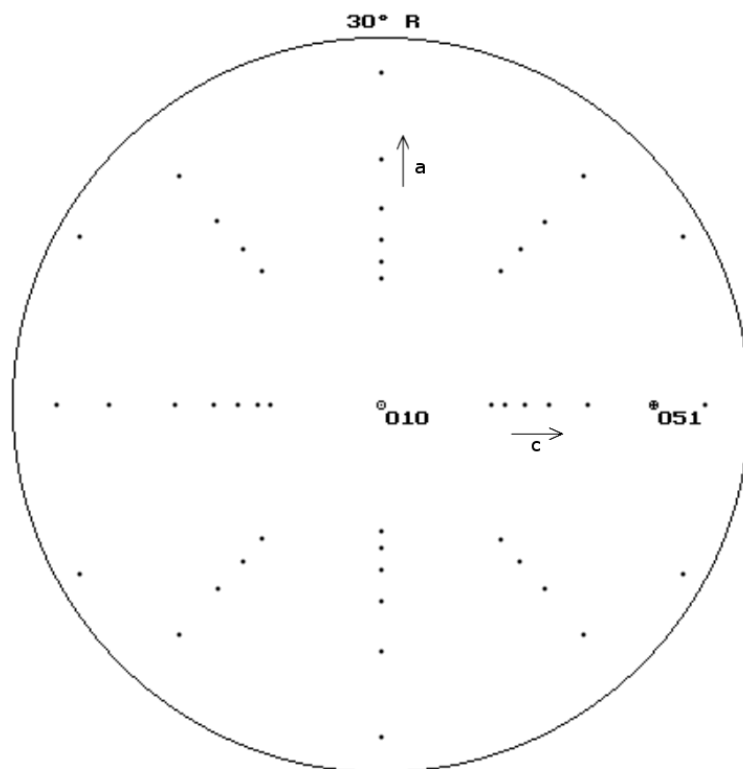
Difraktogramy práškových vzorků byly měřeny na difraktometrech *Philips PW 1140/90 X-ray generator* a *High-temperature diffractometer Siemens* (Oddělení strukturní analýzy KFES). Oba difraktometry jsou v Braggově-Brentanově uspořádání [41]. Vlnové délky použitého záření uvádí tabulka 3.2.1. Data byla zpracována Rietveldovou analýzou [41] programem FullProf.2k [42] v grafickém rozhraní WinPLOTR.

Difraktometr	Vlnová délka $\lambda(\text{\AA})$
Philips PW 1140/90 X-ray generator	Cu-K α_1 1,540598
	Cu-K α_2 1,544426
High-temperature diffractometer Siemens	Co-K α_1 1,789007
	Co-K α_2 1,792892

Tabulka 3.2.1. Charakteristika difraktometrů

3.2.2. Laueho metoda

Pro určení orientace a ověření kvality monokrystalu byla použita Laueho metoda v uspořádání na zpětný odraz [41]. Při Laueho metodě se využívá celé spektrum vlnových délek záření emitovaného anodou rentgenové lampy. Monokrystal byl umístěn na goniometrickou hlavičku, abychom jím mohli definovaně otáčet při hledání jeho orientace. Laueho difraktogram byl pořízen na zařízení Micrometa 600 (Oddělení strukturní analýzy KFES). Obr. 3.2.1. znázorňuje příklad modelovaného difraktogramu GdNi ve směru [010].



Obrázek 3.2.1. Simulovaný Laueho obrazec krystalu GdNi s orientací [010] pořízený programem STEREO

3.2.3. Mikroanalýza

Homogenita a stechiometrické složení vzorků bylo posouzeno na základě mikroanalýzy provedené ve VUK Panenské Břežany. Záznam byl pořízen na základě zpětně odražených elektronů (BSE), citlivost mikroanalýzy je asi 1%.

3.3. Magnetická měření

3.3.1. Použité přístroje

Měření střídavé (AC) susceptibility i magnetizace většiny vzorků bylo provedeno na aparaturách PPMS ve Společné laboratoři pro magnetická studia (SLMS). Magnetizace některých (hlavně paramagnetických) vzorků byla změřena na SQUIDovém magnetometru Fyzikálního ústavu Akademie věd. Oba magnetometry byly vyrobeny firmou Quantum Design [43,44].

PPMS (Physical Property Measurement System) je zařízení, které umožňuje měřit magnetizaci a střídavou (AC) susceptibilitu v rozmezí teplot 2-350 K a magnetickém poli až 14 T (9T v případě aparatury PPMS 9T). Tato měření jsou realizována pomocí jednotky ACMS, která obsahuje systém budících a snímacích cívek. Při měření AC susceptibility vytvářejí budící cívky střídavé magnetické pole a ve snímacích cívkách se indikuje magnetická odezva vzorku. Citlivost tohoto měření je 10^{-11} Am^2 . Při měření magnetizace se budící cívky nepoužívají. Magnetizace se určuje metodou extrakčního magnetometru na základě měření napětí indukovaného při vytažení vzorku ze snímacích cívek. Citlivost měření magnetizace v tomto režimu je $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$.

Magnetizaci lze v PPMS měřit také ve vibračním magnetometru (VSM), ve kterém motor pohybuje vzorkem frekvencí 40 Hz v prostoru snímacích cívek. Citlivost tohoto magnetometru je 10^{-9} Am^2 .

MPMS (Magnetic Property Measurement System) je magnetometr se střídavým supravodivým kvantovým interferenčním detektorem, SQUIDem. Princip SQUIDu (Superconducting QUantum Interference Device) je založen na Josephsonově jevu [20]. Jeho základem je supravodivý prstenec s jedním (střídavý) nebo dvěma (stejnoseměrný) Josephsonovými přechody.

Absolutní citlivost použitého MPMS je 10^{-10} Am^2 v magnetických polích do 1 T a $5 \cdot 10^{-10} \text{ Am}^2$ v polích vyšších. Tyto hodnoty jsou limitní, můžeme se k nim přiblížit, máme-li ideální upevnění vzorku. Při běžných měřeních, kdy nepoužíváme speciální držáky, se citlivost pohybuje kolem 10^{-9} Am^2 .

3.3.2. Princip extrakčního a vibračního magnetometru

Tyto magnetometry pracují na principu převodu magnetického toku na napětí. Pohybuje-li se vzorek s magnetizací M cívkou s N závitů a plochou závitu A , indukuje se v ní napětí U :

$$U(t) = \mu_0 N A \frac{dM}{dt} \quad (3.3.1)$$

Z naměřeného indukovaného napětí určíme magnetizaci vzorku:

$$M = \frac{1}{\eta_0 N A} \int_{t_1}^{t_2} U(t) dt, \quad (3.3.2)$$

t_1 a t_2 jsou časy před a po průchodu vzorku cívkou, η_0 je permeabilita vakua.

3.3.3. Zpracování magnetických měření

Magnetizace vzorku byla měřena v jednotkách emu ($1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$), obvykle se převádí na magnetický moment na jednu primitivní buňku:

$$\mu[\mu_B / \text{f.u.}] = M[\text{Am}^2] \frac{M_m[\text{kg/mol}]}{m[\text{kg}] N_A \mu_B} \quad (3.3.3)$$

M je magnetický moment vzorku, m je hmotnost vzorku, M_m je molekulová hmotnost, N_A je Avogadrova konstanta a μ_B je Bohrov magneton.

Susceptibilita byla určena ze vztahu:

$$\chi[\text{m}^3/\text{mol}] = \mu_0 \frac{M[\text{Am}^2]}{B[\text{T}]} \cdot \frac{M_m[\text{kg/mol}]}{m[\text{kg}]}, \quad (3.3.4)$$

kde B je magnetická indukce.

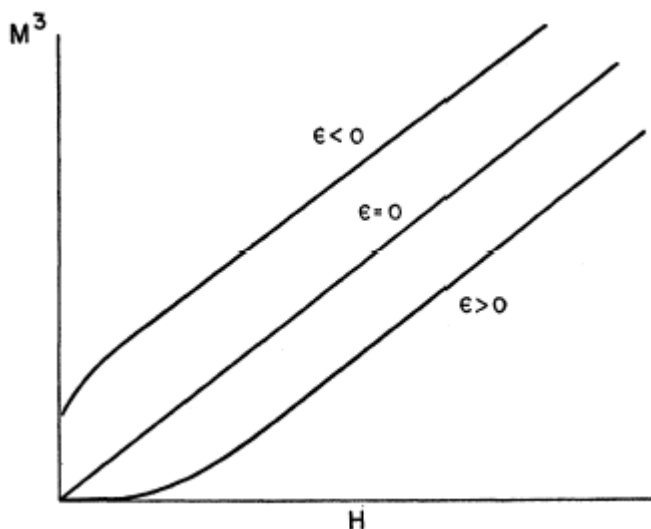
Určení Curieovy teploty z Arrottových křivek

Pro malé hodnoty magnetizace M a vnějšího pole H můžeme v okolí Curieovy teploty vyjádřit rozvoj intezity magnetického pole uvnitř vzorku jako[45]:

$$H_i = \varepsilon M + \beta M^3 + \gamma M^5 + \dots,$$

kde ε , β a γ jsou reálné koeficienty, $\varepsilon = \frac{1}{\chi_0} \sim 1 - \frac{T_c}{T}$.

Zanedbáme-li vyšší mocniny rozvoje, dostaneme pro $T = T_c$ úměrnost $H_i \sim M^3$. Na obr. 3.3.1. je znázorněn tvar křivek M^3 vs. H pro teploty $T < T_c$, $T = T_c$ a $T > T_c$, tj. pro $\varepsilon < 0$, $\varepsilon = 0$ a $\varepsilon > 0$. Místo závislosti M^3 vs. H , se často vynáší křivka M^2 vs. B/M .



Obrázek 3.3.1. Závislost M^2 vs. H pro teploty nad Curieovou teplotou ($\epsilon > 0$), při Curieově teplotě ($\epsilon = 0$) a pod Curieovou teplotou ($\epsilon < 0$) [45]

Kalibrace aparatury

Kalibrace aparatury PPMS byla provedena pomocí niklového standardu. Bylo zjištěno, že absolutní hodnoty magnetického momentu jsou o 5,2 % větší než by odpovídalo tabelované hodnotě nasyceného magnetického momentu Ni. Naměřené hodnoty magnetického momentu byly proto v souladu s kalibrací korigovány.

Korekce na feromagnetickou příměs

Měření susceptibility paramagnetu může výrazně ovlivnit přítomnost i malého množství feromagnetické fáze, jejíž susceptibilita je o několik řádů větší. Abychom byli schopni oddělit susceptibilitu zkoumané sloučeniny od parazitního příspěvku příměsí, měříme její teplotní závislost ve dvou vnějších polích H_1 a H_2 .

Magnetizace vzorku s příměsí ve vnějším magnetickém poli je

$$M = M_p + \chi H, \quad (3.3.5)$$

kde M_p je magnetizace feromagnetické příměsí a χ je susceptibilita paramagnetu. Jsou-li pole H_1 a H_2 dostatečně velká, aby magnetický moment příměsí byl nasycený, $M_p = M_s$, pak z (3.3.5) dostaneme:

$$\chi_{cor} = \frac{M_1 - M_2}{H_1 - H_2} = \frac{\chi(B_1, T)B_1 - \chi(B_2, T)B_2}{B_1 - B_2} \quad (3.3.6)$$

Pozadí

Pro měření magnetizace polykryсталů jsme použili práškové vzorky fixované v náhodné orientaci, abychom zabránili zkreslení výsledků vlivem možné přednostní orientace zrn. Hmotnost vzorků byla 30 - 120 mg v závislosti na velikosti signálu (typicky $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ Am}^2$).

Prášek byl fixován do želatinové tobolky pomocí kyanoakrylátového lepidla a polystyrenu (PS), tobolka byla umístěna do polyetylenové (PE) trubičky. Monokrystal byl v požadované orientaci přilepen do PE trubičky. PE trubičky byly připevněny na držák vzorků, který je součástí aparatury. V případně vibračního magnetometru byl monokrystal přilepen přímo na držák vzorku dodaný výrobcem.

Pomůcky použité k fixaci a upevnění vzorku do aparatury mohou do jisté míry přispívat k měřenému signálu, ale vzhledem k velikosti signálu vzorku tento příspěvek zanedbáváme. Pro srovnání uvádíme v tab. 3.3.1. řádové hodnoty magnetického momentu vzorku μ_{vz} a držáku s lepidlem μ_d .

B (T)	μ_{vz} (Am^2)	μ_d (Am^2)
0,2	10^{-3}	10^{-7}
2,0	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
5,0	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-5}

Tabulka 3.3.1. Magnetické momenty vzorku a držáku v různých vnějších polích B .

Demagnetizační pole

Dalším faktorem projevujícím se především v malých polích je demagnetizační pole [7,20] $H_D = -DM$, kde D je demagnetizační faktor. Demagnetizační faktor závisí na tvaru vzorku, viz tab. 3.3.2.

V případě kulového vzorku GdNi je demagnetizační pole $H_D = 5,5 \text{ Am}^{-1}$, což odpovídá magnetické indukci 0,7 T. Uvnitř vzorku, je pole o magnetické indukci B_i :

$$B_i = B_0 - \mu_0 NM, \quad (3.3.7)$$

kde \mathbf{B}_0 je vnější pole. Demagnetizační pole výrazně ovlivňuje strmost magnetizačních křivek $M(B)$, nemá vliv na velikost nasyceného momentu.

Tvar vzorku	Osa // \mathbf{B}_0	D
Koule	libovolná	1/3
Tenká deska	kolmá	1
Tenká deska	v rovině desky	0
Dlouhý válec	podélná	0
Dlouhý válec	příčná	1/2

Tabulka 3.2.2. Demagnetizační faktory pro jednoduché tvary vzorku.

3.4. Měření měrného tepla (tepelné kapacity)

Tepelná kapacita byla měřena na aparatuře PPMS 9T. Toto zařízení může měřit tepelnou kapacitu vzorků v oboru teplot 2 - 400 K a v magnetickém poli až 9 T. Měření probíhá za vysokého vakua ($\approx 0,01$ Pa), aby se zamezilo tepelné výměně s okolím.

Vzorek byl pomocí Apiezonu N přilepen k podložce z Al_2O_3 uprostřed držáku pro měření tepelné kapacity (viz. obr. 3.4.1.). Apiezon N zajišťuje fixaci vzorku a lepší tepelný kontakt s podložkou. Hmotnost vzorku byla 4 - 20mg.

Podložce se vzorkem je při dané stabilizované teplotě dodán tepelný impuls. Na spodní části podložky je upevněn teploměr, který zaznamenává průběh teplotních změn. Při zpracování dat se využívá tzv. *Two-tau model*TM [46], který je založený na měření dvou relaxačních dob, τ_1 a τ_2 . Časová konstanta τ_1 představuje tepelnou relaxaci mezi podložkou se vzorkem a držákem, konstanta τ_2 představuje tepelnou relaxaci mezi destičkou a samotným vzorkem.

Tepelná kapacita vzorku je měřena spolu s kapacitou podložky a apiezonu, Výslednou tepelnou kapacitu vzorku získáme odečtením kalibrační křivky.

Analýza naměřených dat

Z kapitoly 2.2. víme, že k měrnému teple přispívají hlavně elektrony a fonony, v případě magneticky se uspořádávajících materiálů navíc magnetický příspěvek.

Pro snadnější analýzu měrného tepla feromagnetických sloučenin GdNi a $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}$ bylo výhodné nejprve analyzovat data paramagnetického materiálu s touž krystalografickou strukturou, tzv. nemagnetického analogu, čímž jsme získali přibližný model elektronového a fononového příspěvku k celkovému měrnému teple.

Měrné teplo nemagnetických sloučenin je dáno součtem elektronového příspěvku a příspěvku od akustických a optických fononů. Sloučeniny RENi mají 2 atomy v primitivní buňce, v disperzním zákoně tedy existují 3 akustické a 3 optické větve. Pro zjednodušení našeho modelu jsme akustické fonony charakterizovali pouze jednou Debyeovou teplotou Θ_D a anharmonicitou a_D , optické fonony jsme charakterizovali dvěma Einsteinovými teplotami Θ_{E1} a Θ_{E2} a k nim příslušejícími anharmonicitami a_{E1} a a_{E2} .



Obrázek 3.4.1. Držák na vzorek pro měření měrného tepla. Vzorek umísťujeme na šedou podložku uprostřed, která má rozměry 3×3 mm

3.5. Měření elektrického odporu

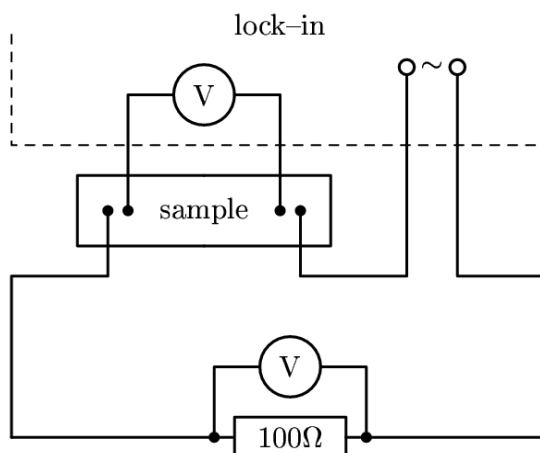
Teplotní závislost elektrického odporu byla měřena čtyřbodovou metodou při střídavém napětí o frekvenci 80 Hz v aparatuře PPMS (SLMS). Orientační měření byla dále prováděna na uzavřeném chladicím cyklu firmy Janis Reseach.

Vzorek měl tvar hranolku o průřezu cca 2 mm^2 a délce 7 - 10 mm. Vzdálenost mezi napěťovými kontakty byla

6 - 8 mm. Měděné kontakty byly na vzorek připevněny pomocí koloidního stříbra.

Měření bylo provedeno v teplotním intervalu 2 - 300 K. Při použití *lock-inu* byl střídavý proud o velikosti 10 mA byl stabilizován pomocí odporového standardu, viz obr. 3.5.1.

Určení elektrického odporu je zatíženo chybou 20 - 50%. Takto velká chyba je způsobena především mikrotrhlinami ve vzorku a dále pak nepřesným určením průřezu vzorku a vzdálenosti kontaktů .



Obrázek 3.5.1. Schéma zapojení pro měření odporu v uzavřeném chladicím cyklu (Janis Research)

3.6. Výpočet elektronové struktury

Dobrým způsobem jak řešit mnohaelektronový problém pevných látek je použití aproximace lokálních hustot (LDA) a teorie funkcionálu hustoty (DFT), v případě spinově polarizovaných systémů aproximace LSDA a SDFT [12,47]. Pro výpočet magnetických vlastností materiálu stačí obvykle použití adiabatické aproximace: elektrony se pohybují mnohem rychleji než těžká jádra, působí na ně Coulombický potenciál

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}, \quad (3.6.1)$$

vytvářející jádru s nábojem Z_{α} a polohou \mathbf{R}_{α} . Za polohu jader obvykle považujeme rovnovážnou polohu atomů v mříži. Pro každou strukturu existuje základní stav $|\psi_0\rangle$, stav s nejnižší energií. Energii základního stavu můžeme napsat jako funkcionál potenciálu $E[V]$. Přesný funkční předpis pro $E[V]$ není znám, je nutné používat vhodných aproximací.

Podle Hohenberga a Kohna [48] můžeme energii $E[V]$ nalézt pomocí variačního principu:

$$E_0[V] = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (3.6.2)$$

Hamiltonián \hat{H} je součet kinetické energie, elektron-elektronové interakční energie a potenciální energie: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ [48].

Bylo ukázáno [12,48,49], že energii základního stavu interagujícího nehomogenního elektronového plynu ve statickém potenciálu $V(\mathbf{r})$ můžeme napsat jako:

$$E_0 = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n], \quad (3.6.3)$$

$$G[n] = T[n] + E_{xc}[n]$$

První člen (3.6.3) představuje potenciální energii, druhý člen spinově nezávislou Hartreeho energii, $T[n]$ je kinetická energie systému neinteragujících elektronů s elektronovou hustotou $n(\mathbf{r})$ a $E_{xc}[n]$ je výměně korelační energie interagujícího systému s elektronovou hustotou $n(\mathbf{r})$, její přesný tvar není znám, aproximace $E[V]$ spočívá ve vyjádření funkcionálu $E_{xc}[n]$.

Pro vyjádření $E_{xc}[n]$ se nejčastěji používá aproximace lokální spinové hustoty LSDA (Local Spin Density Approximation):

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LSDA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} \left(n^{\uparrow}(\mathbf{r}), n^{\downarrow}(\mathbf{r}) \right), \quad (3.6.4)$$

kde ε_{xc}^{hom} je výměně-korelační energie elektronu ve spinově polarizovaném homogenním elektronovém plynu. Veličiny n^{\uparrow} , resp. n^{\downarrow} představují hustotu stavů se spiny nahoru, resp. dolů [12].

Další používaná aproximace je aproximace zobecněných gradientů GGA (Generalized Gradient Approximation). Oproti LSDA bere v úvahu nejen lokální hustotu stavů n , ale i její gradient.

4. Výsledky a diskuse

4.1. Příprava a identifikace připravených vzorků

Studovali jsme polykrystaly sloučenin RENi a $RE_xGd_{1-x}Ni$ ($RE = Y, La, Gd, Lu$), kde $x = 0,9$ a $0,5$, a monokrystal GdNi. K fázové identifikaci a ověření homogenity vzorků jsme použili mikroanalýzy a práškové difrakční rentgenové analýzy, na jejímž základě jsme určili mřížové parametry. Orientace monokrystalu GdNi byla provedena pomocí Laueho metody

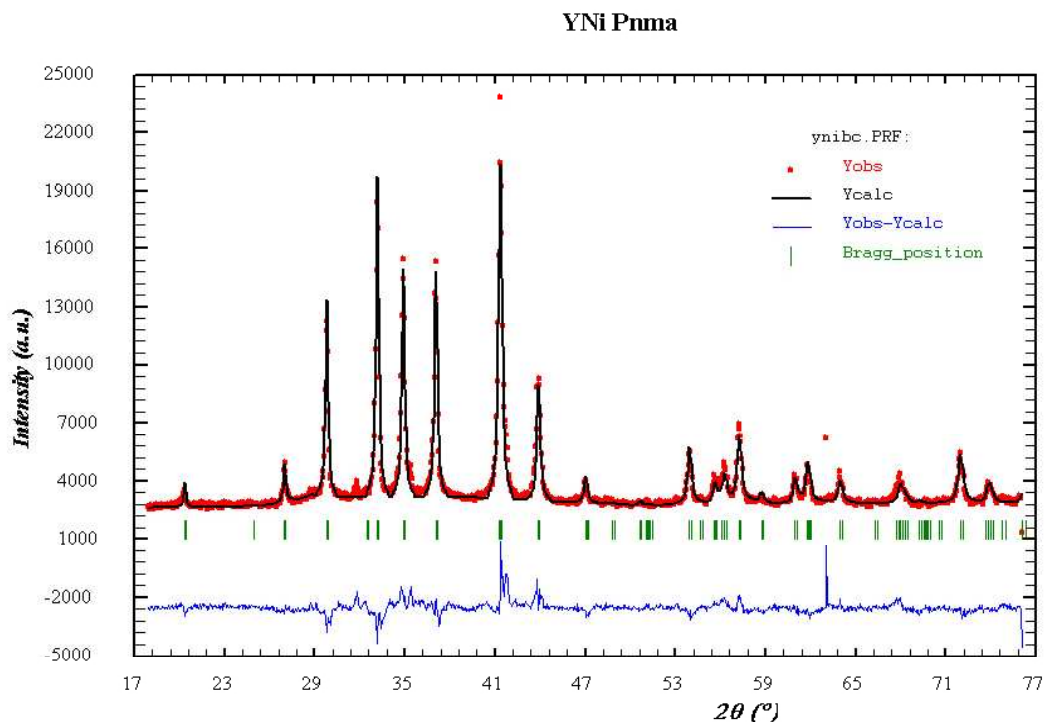
4.1.1. Polykrystalické vzorky RENi

Mřížové parametry a prostorové grupy připravených sloučenin jsou uvedeny v tab. 4.1.1. Připravené sloučeniny mají ortorombickou strukturu typu CrB (prostorová grupa $Cmcm$) nebo FeB (prostorová grupa $Pnma$). Na obrázku 4.1.1. je uveden typický difrakční záznam práškového vzorku YNi (strukturní typ FeB, viz tab. 4.1.1.) zpracovaný Rietveldovou analýzou. Na pozici $2\theta = 31,7^\circ$ je patrná difrakční linie, která neodpovídá difraktogramu YNi, což značí přítomnost cizí fáze. Podobné "parazitní píky" se ve větší či menší míře vyskytly i na difraktogramech dalších sloučenin.

Obr. 4.1.4. znázorňuje vývoj mřížových parametrů sloučenin $La_xGd_{1-x}Ni$ v závislosti na koncentraci La (x). Závislost je v souladu s Vegardovým zákonem [50] lineární, mřížové parametry $La_{0,5}Gd_{0,5}Ni$ jsme z důvodu špatné kvality vzorků do výsledků nezařadili. Obr. 4.1.5. - 4.1.7. představují závislost objemu elementární buňky sloučenin $RE_xGd_{1-x}Ni$ ($RE = La, Y, Lu$) na koncentraci kovu vzácné zeminy (x). Přestože se změnou koncentrace dochází v posledních dvou případech k transformaci z jednoho typu struktury do druhého ($Cmcm \rightarrow Pnma$), objem elementární buňky se mění v závislosti na koncentraci lineárně.

Na deseti vybraných vzorcích byla provedena mikroanalýza, u většiny z nich jsme odhalili přítomnost cizích fází, soustředili jsme se hlavně na vzorky žíhané a na ty, u kterých byla přítomnost cizí fáze patrná z práškové difrakce. Přibližné složení zkoumaných vzorků je uvedeno v tab. 4.1.2. Na obr. 4.1.8. je záznam z mikroanalýzy pro žíhané a nežíhané GdNi. Oba vzorky jsou poměrně homogenní, na hranicích zrn se

vyskytuje fáze Gd_2Ni_3 . Na obr. 4.1.9. je záznam pro žíhané vzorky $La_{0,1}Gd_{0,9}Ni$ a $La_{0,5}Gd_{0,5}Ni$.



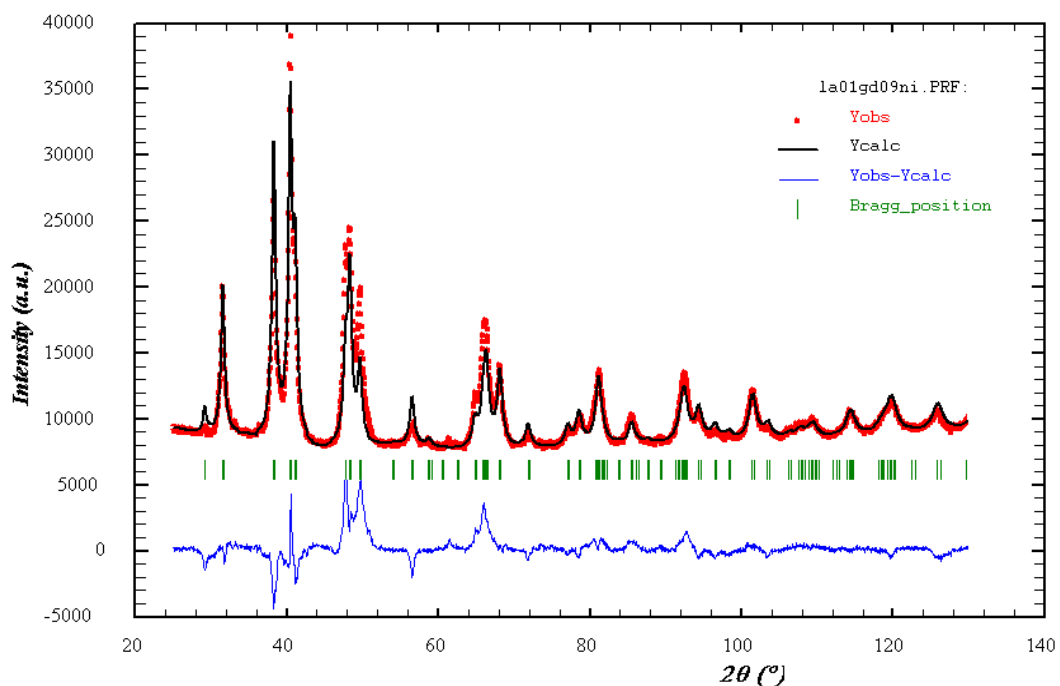
Obrázek 4.1.1. Difrakční záznam YNi zpracovaného Rietveldovou metodou. Záznam byl pořízen na difraktogramu *Philips PW 1140/90 X-ray generator* za pokojové teploty.

Vliv žíhání na homogenitu vzorků

Žíhání, které mělo přispět k větší homogenitě vzorků, způsobilo ve většině případů nárůst podílu cizích fází. Největší podíl se vyskytoval u sloučenin $La_xGd_{1-x}Ni$. Na obr. 4.1.2. a 4.1.3. jsou difrakční záznamy nežíhaného a žíhaného vzorku $La_{0,1}Gd_{0,9}Ni$, oba difraktogramy mají širší difrakční linie, na druhém z nich se objevily intenzivní linie, které neodpovídají fázi $La_{0,1}Gd_{0,9}Ni$. S ohledem na fázový diagram [51] a výsledky mikroanalýzy (obr. 4.1.9.) soudíme, že zde došlo k částečné precipitaci fáze $La_{0,2}Gd_{1,8}Ni_3$. Množství této fáze ve vzorku je 15-20%. Fáze má pravděpodobně strukturu La_2Ni_3 (prostorová grupa *Cmca* [52]). Složení nežíhaného vzorku $La_{0,1}Gd_{0,9}Ni$ se pohybuje od $La_{0,08}Gd_{0,98}Ni_{0,94}$ do $La_{0,12}Gd_{0,80}Ni_{1,08}$.

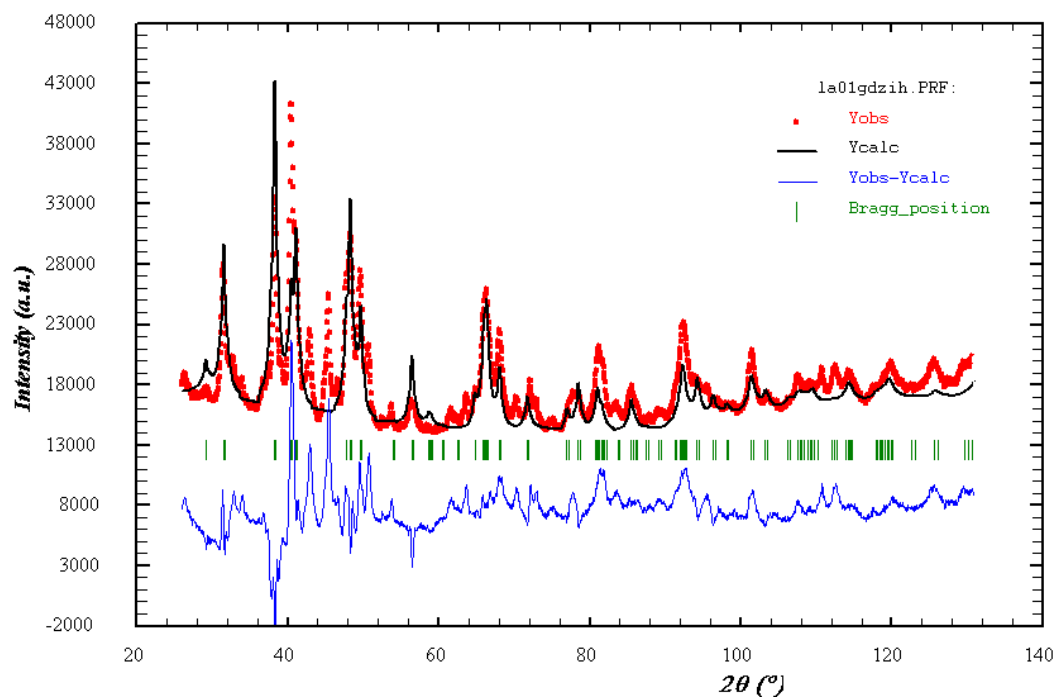
Žíhaný vzorek $La_{0,5}Gd_{0,5}Ni$ je výrazně dvoufázový, obsahuje asi 30% fáze se stechiometrií odpovídající $La_{0,14}Gd_{0,56}Ni_{1,3}$. Na difraktogramu se přítomnost další fáze projevila výrazným rozšířením difrakčních linií. Podobné rozšíření linií jsme pozorovali i nežíhaného $La_{0,5}Gd_{0,5}Ni$. Vzhledem k této skutečnosti jsme se vzorky $La_{0,5}Gd_{0,5}Ni$ pro účely této práce nezabývali.

La01Gd09Ni

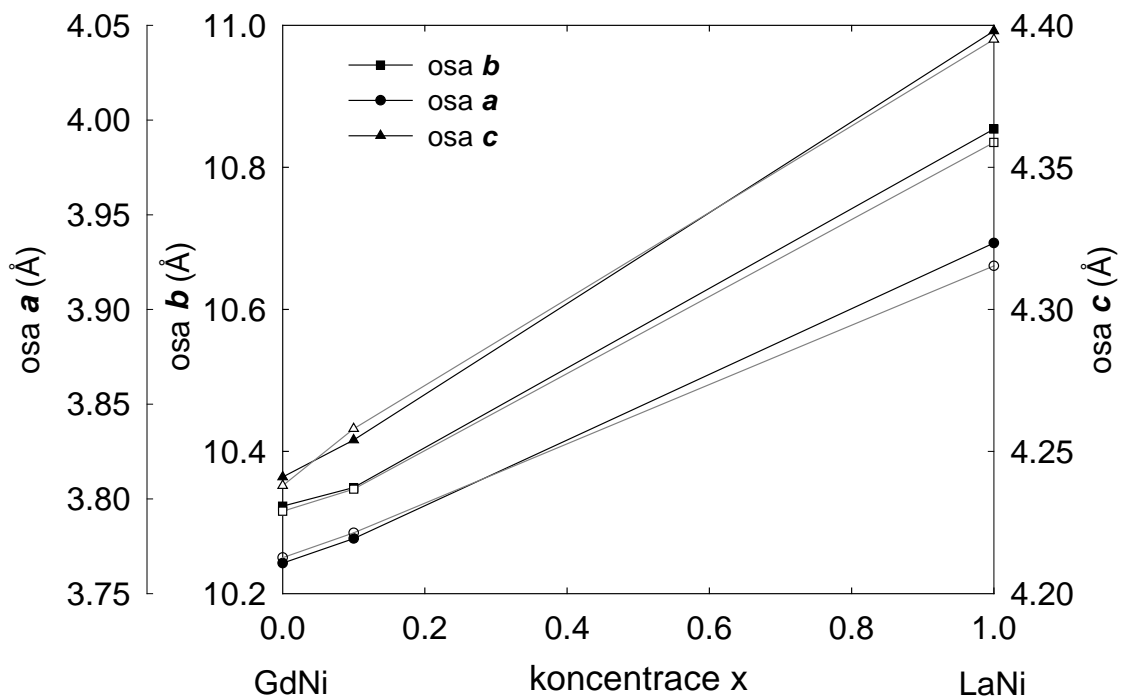


Obrázek 4.1.2. Difrakční záznam nežíhaného La_{0,1}Gd_{0,9}Ni. Záznam byl pořízen na difraktometru *High-temperature diffractometer Siemens*.

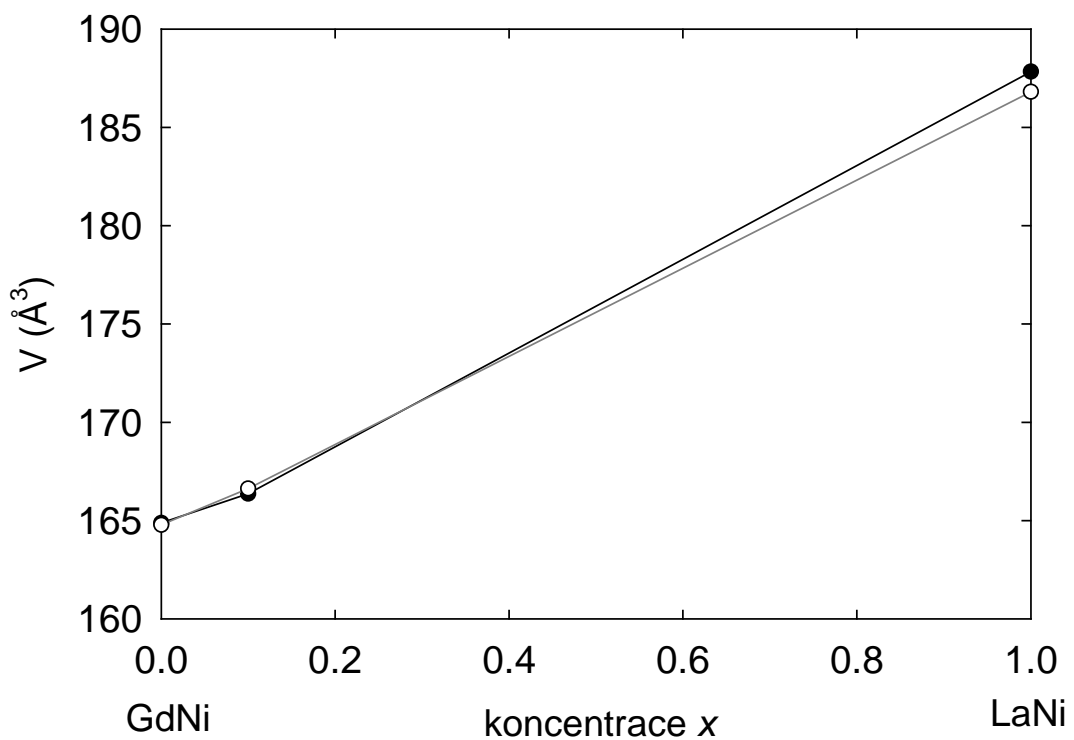
La01Gd09Ni žihany



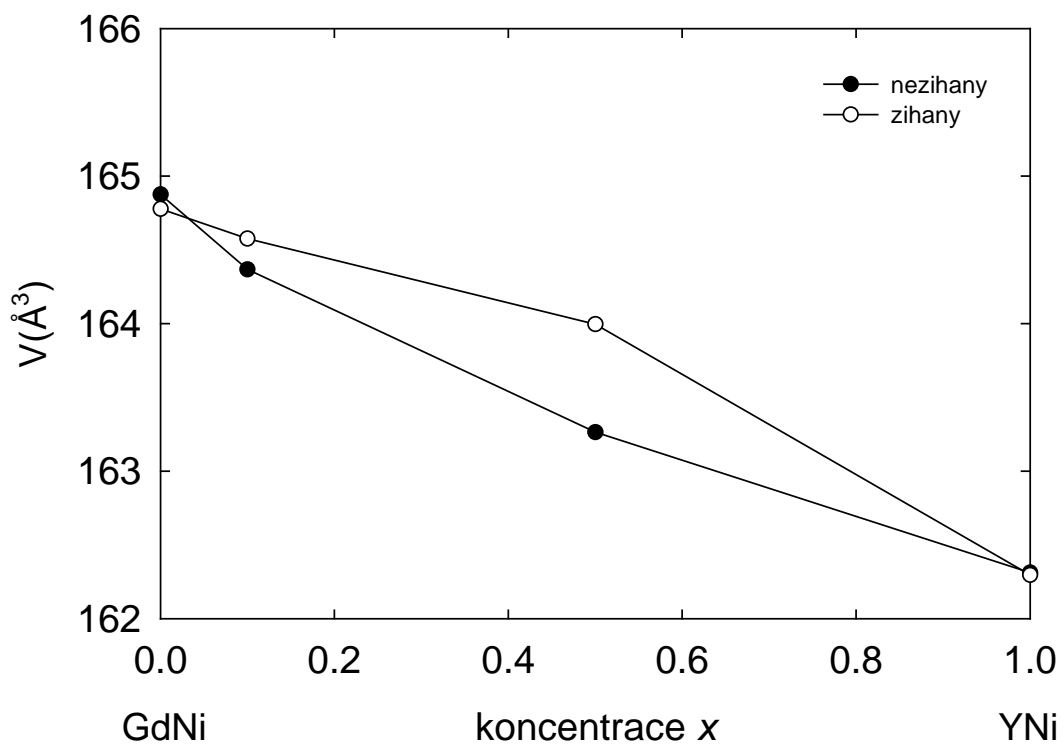
Obrázek. 4.1.3. Difrakční záznam žíhaného La_{0,1}Gd_{0,9}Ni. Žíháním se objevilo větší množství cizí fáze. Záznam byl pořízen na difraktogramu *High-temperature diffractometer Siemens*.



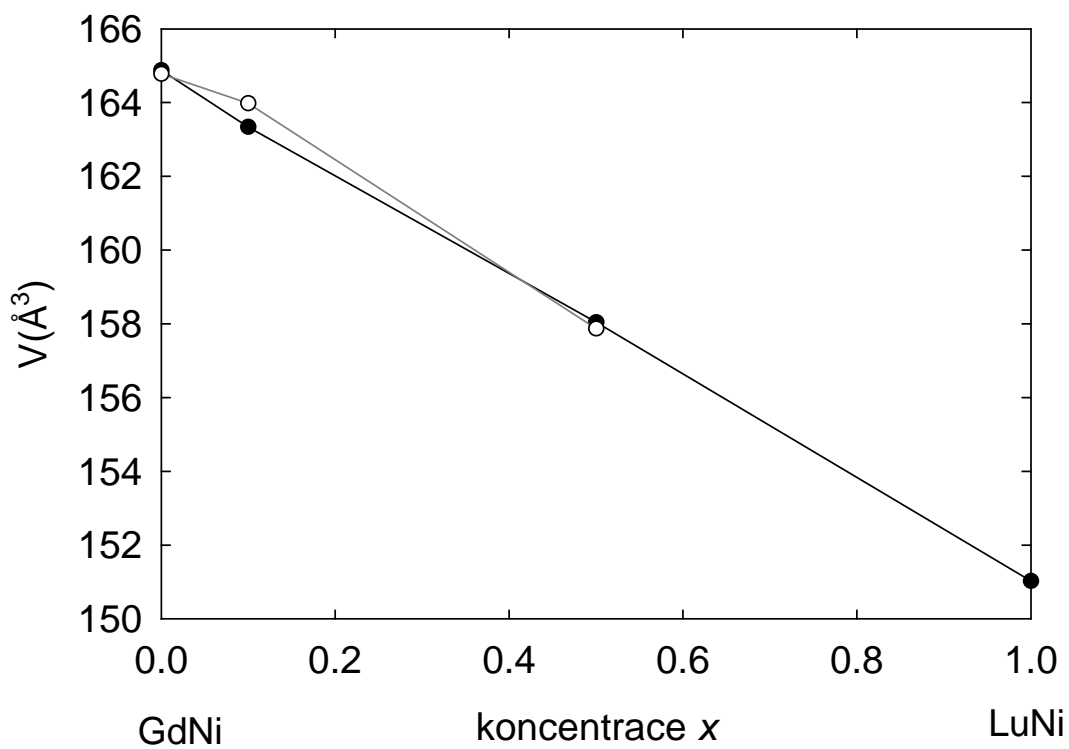
Obrázek. 4.1.4. Závislost mřížových parametrů $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}$ na koncentraci x . Bílé body představují žíhané vzorky, černé nežíhané.



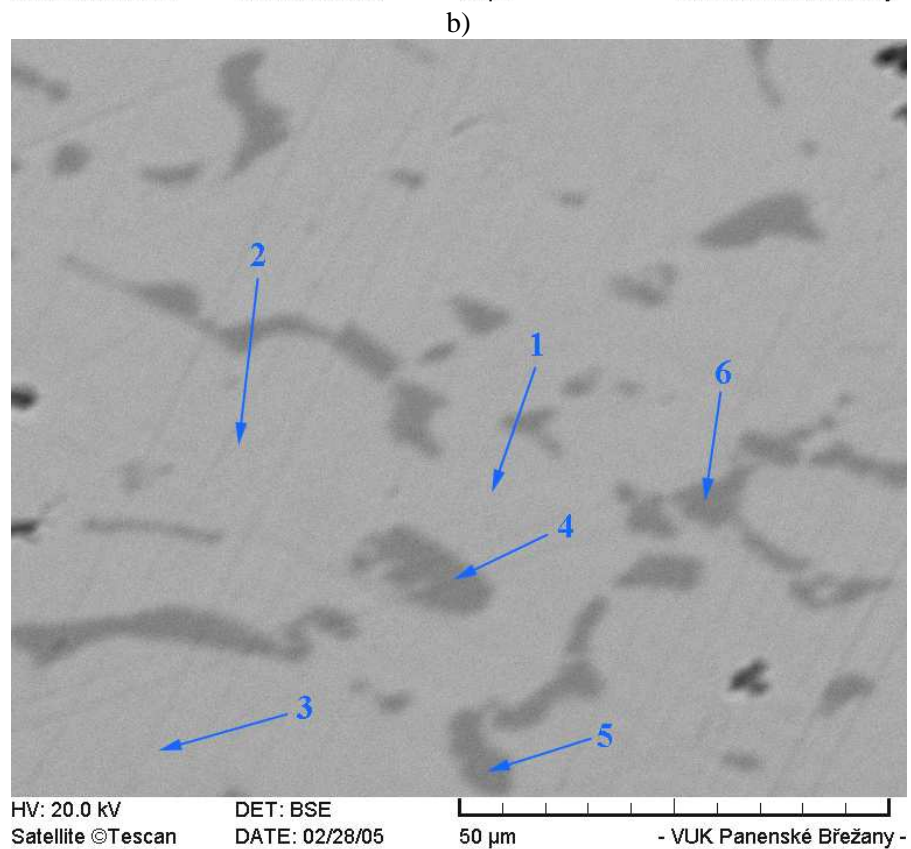
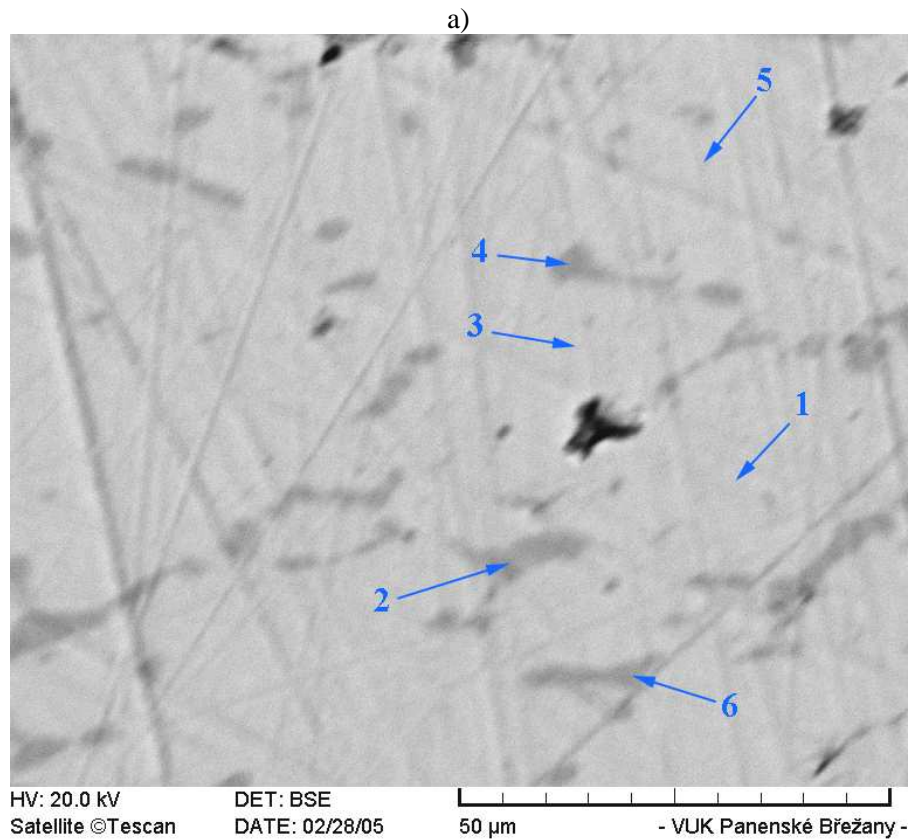
Obrázek. 4.1.5. Závislost objemu elementární buňky $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}$ na koncentraci x . Bílé body představují žíhané vzorky, černé nežíhané.



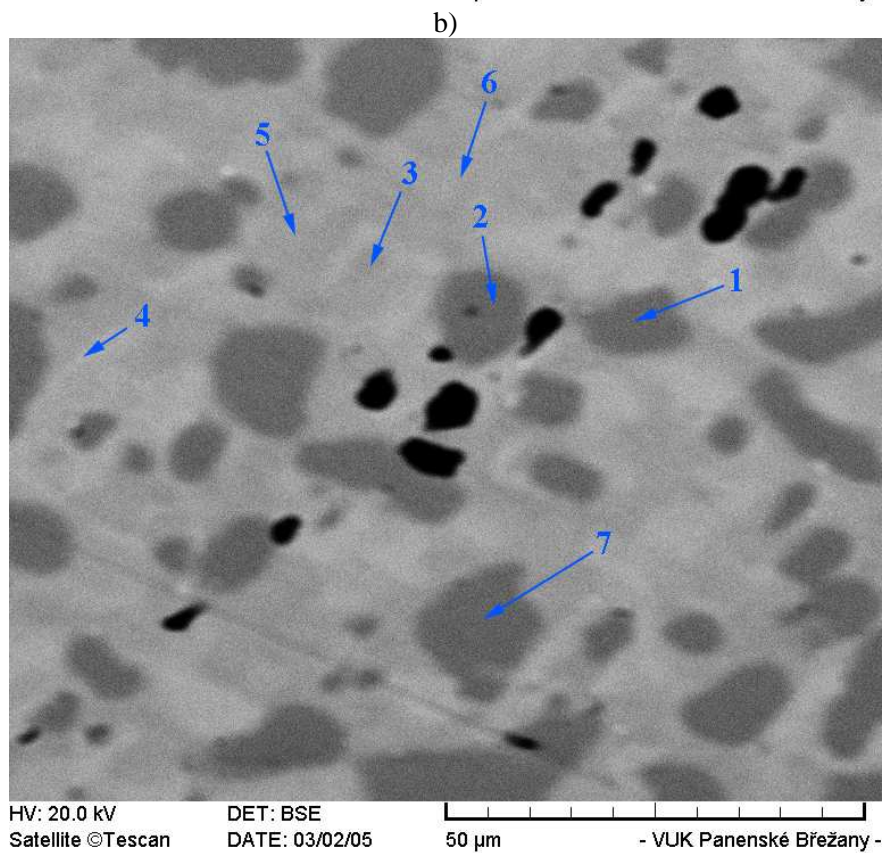
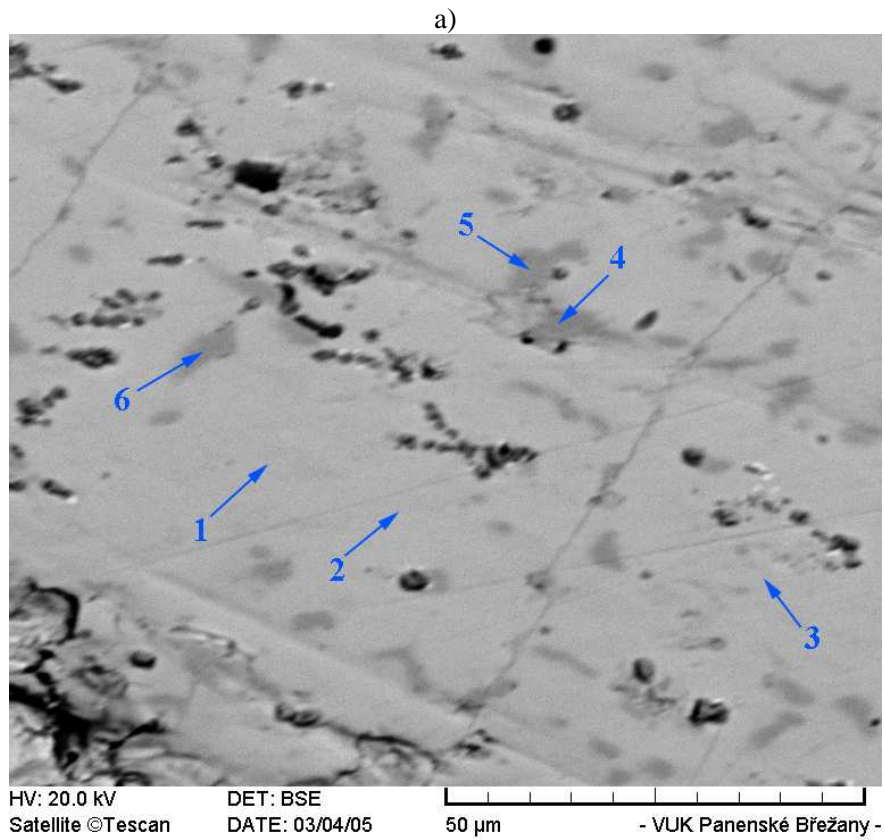
Obrázek. 4.1.6. Závislost objemu elementární buňky $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}$ na koncentraci x . Bílé body představují žíhané vzorky, černé nežíhané.



Obrázek. 4.1.7. Závislost objemu elementární buňky $\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}$ na koncentraci x . Bílé body představují žíhané vzorky, černé nežíhané.



Obrázek 4.1.8. Detaily povrchu vzorku GdNi získané ze zpětně odražených elektronů: a) žíhané GdNi, b) nežíhané GdNi. Oba vzorky jsou poměrně homogenní, převážně na hranicích zrn (body 2(a), 4(a), 6 (a) a 5(b), 6 (b)) se vyskytla fáze Gd_2Ni_3 .



Obrázek 4.1.9. Details povrchů vzorků $\text{La}_{0,1}\text{Gd}_{0,9}\text{Ni}$ a $\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ni}$ získané ze zpětně odražených elektronů: (a) žíhaný $\text{La}_{0,1}\text{Gd}_{0,9}\text{Ni}$; oblast 4 obsahuje fázi $(\text{LaGd})_{0,9}\text{Ni}_{1,1}$, oblasti 5 a 6 obsahují fáze $(\text{LaGd})_2\text{Ni}_3$, (b) žíhaný $\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ni}$; oblasti 1, 2 a 7 obsahují fázi LaNi_2 . Černé skvrny jsou stopy nečistot na povrchu.

RENi	Mřížové parametry			Prostorová grupa
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	
GdNi	3,76(6)	10,32(3)	4,24(1)	<i>Cmcm</i>
	3,76(9)	10,31(6)	4,23(8)	
LaNi	3,93(6)	10,85(4)	4,39(8)	<i>Cmcm</i>
	3,92(4)	10,83(5)	4,39(5)	
La _{0,5} Gd _{0,5} Ni	3,85(9)	10,52(5)	4,36(0)	<i>Cmcm</i>
	3,84(9)	10,65(4)	4,38(9)	
La _{0,1} Gd _{0,9} Ni	3,77(9)	10,34(9)	4,25(4)	<i>Cmcm</i>
	3,78(2)	10,34(7)	4,25(8)	
Lu _{0,1} Gd _{0,9} Ni	3,75(8)	10,29(1)	4,22(1)	<i>Cmcm</i>
	3,76(2)	10,32(1)	4,22(8)	
Y _{0,1} Gd _{0,9} Ni	3,76(6)	10,31(9)	4,23(0)	<i>Cmcm</i>
	3,76 (6)	10,32(1)	4,23(3)	
YNi	7,14(3)	4,12(4)	5,51(0)	<i>Pnma</i>
	7,141(4)	4,12(4)	5,51(1)	
Y _{0,5} Gd _{0,5} Ni	7,13(0)	4,15(8)	5,50(7)	<i>Pnma</i>
	7,14(3)	4,16(3)	5,51(5)	
LuNi	6,90(9)	4,07(0)	5,37(2)	<i>Pnma</i>
Lu _{0,5} Gd _{0,5} Ni	7,03(1)	4,13(1)	5,44(0)	<i>Pnma</i>
	7,02(8)	4,13(2)	5,43(7)	

Tabulka 4.1.1. Mřížové parametry a prostorové grupy polykrystalických vzorků sloučenin RE_{1-x}Gd_xNi. Nežíhané vzorky jsou od žíhaných rozlišeny šedým pozadím.

RENi	cizí fáze 1	cizí fáze 2	pozn.
LaNi	La ₂ Ni ₃ ~3%		
La _{0,5} Gd _{0,5} Ni	La _{0,14} Gd _{0,56} Ni _{1,3} ~30%		zbylá fáze La _{0,56} Gd _{0,50} Ni _{0,94}
La _{0,1} Gd _{0,9} Ni			fluktuační složení kolem stechiometrie 1:1 max. o 8%
La _{0,1} Gd _{0,9} Ni	La _{0,2} Gd _{1,8} Ni ₃ 15-20%		
YNi	Y ₂ Ni ₃ ~3%	Y _{1,5} Ni _{2,5} ~3%	
Y _{0,5} Gd _{0,5} Ni	Y _{0,20} Gd _{0,21} Ni _{0,51} ~3%	Y _{0,6} Gd _{0,9} Ni _{2,5} ~3%	
LuNi	Lu _{0,43} Ni _{0,57} ~3%		převážně na hranicích zrn
Lu _{0,5} Gd _{0,5} Ni	Lu _{1,5} Gd _{1,5} Ni ₂ ~5%		fluktuační složení kolem stechiometrie 1:1 max. o 6%
GdNi	Gd ₂ Ni ₃ ~3%		na hranicích zrn
GdNi	Gd ₂ Ni ₃ ~3%		na hranicích zrn

Tabulka 4.1.2. Identifikace cizích fází ve vzorcích na základě mikroanalýzy. Nežítané vzorky jsou označeny šedým pozadím.

4.1.2. Monokrystal GdNi

Pro potvrzení fázového složení byl z části monokrystalu GdNi zhotoven práškový vzorek a určeny mřížové parametry a zlomkové souřadnice, viz tab. 4.1.3.

Orientace monokrystalu GdNi byla určena pomocí Laueho metody v uspořádání na odraz [41]. Monokrystal zorientovaný podle hlavních krystalografických os byl nařezán na elektrojiskrové pile na hranolky o hmotnosti cca 30 mg a použit pro magnetická měření.

Mřížové parametry (Å)		Zlomkové souřadnice	
a	3,774(3)	y	
b	10,327(3)	Gd	0,133(7)
c	4,238(3)	Ni	0,443(8)

Tabulka 4.1.3. Mřížové parametry a zlomkové souřadnice monokrystalu GdNi

4.2. Magnetická měření

Byly měřeny teplotní závislosti magnetické susceptibility a magnetizační křivky sloučenin RENi. V případě paramagnetických sloučenin jsme se soustředili především na teplotní závislosti magnetické susceptibility, u feromagnetických sloučenin jsme se podrobně zabývali oběma typy měření.

4.2.1. Teplotní závislost susceptibility

Naměřili jsme teplotní závislost magnetizace připravených vzorků v teplotním oboru 2-320 K a polích o magnetické indukci 4 T, 2 T a 0,1 T. Pro výpočet magnetické susceptibility jsme použili vztah (3.3.4).

Feromagnetické sloučeniny $RE_xGd_{1-x}Ni$

Na obr. 4.2.1. je znázorněna teplotní závislost magnetizace $M(T)$ a převrácené hodnoty susceptibility $1/\chi(T)$ v polích o magnetické indukci $B = 4$ T, 2 T a 0,1 T polykrystalického vzorku GdNi. Curieova teplota T_c všech studovaných vzorků byla určena z polohy maxima absolutní hodnoty derivace magnetizace $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$ v poli o magnetické indukci $B = 0,1$ T, viz obr. 4.2.5. Paramagnetická Curieova teplota θ_p a Curieova konstanta byly určeny nelineární analýzou teplotní závislosti susceptibility použitím vztahu (2.1.12.) v teplotním intervalu 150 - 320 K, kde je platný Curieův-Weissův zákon, tj. teplotní závislost převrácené hodnoty susceptibility $1/\chi(T)$ je lineární. Pro eliminaci vlivu feromagnetické příměsi byly analyzovány křivky teplotní závislosti magnetické susceptibility v polích o magnetické indukci $B = 2$ T a 4 T, které by měly být v paramagnetické oblasti totožné. Z výsledné hodnoty Curieovy konstanty jsme pomocí vztahu (4.2.1) vypočítali hodnotu efektivního magnetického momentu μ_{eff} , viz tab. 4.2.2. Určené efektivní momenty jsou vyšší, než odpovídá efektivnímu momentu volného iontu Gd^{3+} .

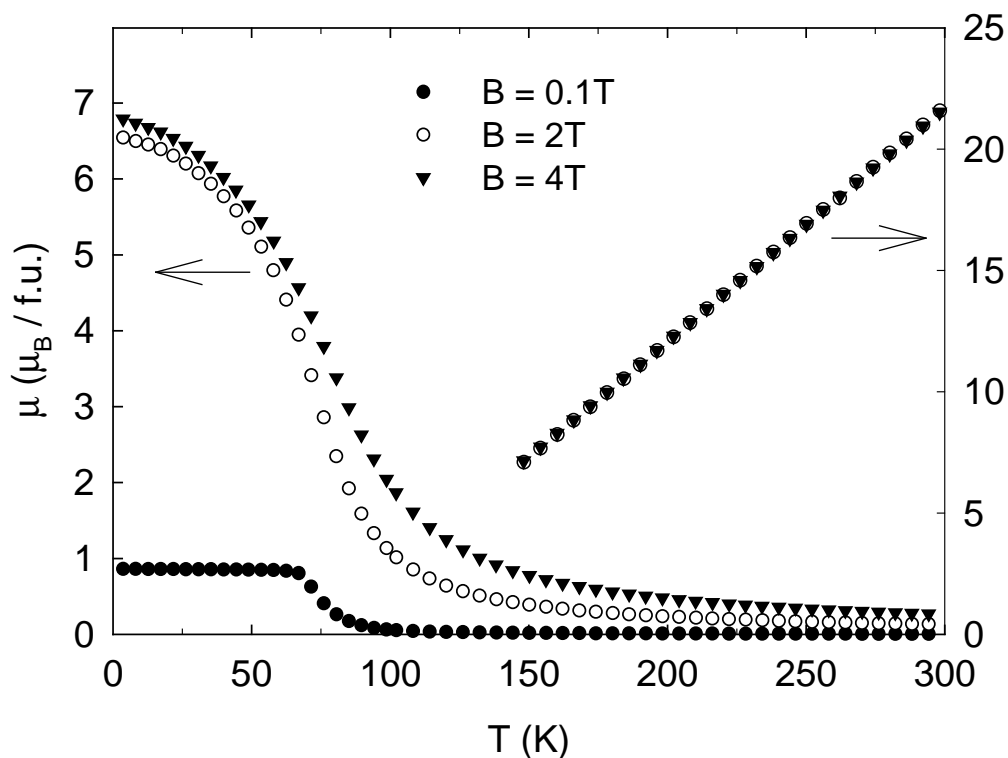
V případě monokrystalu GdNi byla studována anizotropie teplotní závislosti magnetizace $M(T)$ pro $B = 2$ T a 4 T při orientaci monokrystalu podle hlavních krystalografických os a , b a c ve směru magnetického pole. Pro všechny krystalografické směry byla určena paramagnetická Curieova teplota $\theta_p = (72 \pm 1)$ K.

RENi	θ_p (K)	T_c^A (K)	T_c^{DC} (K)	T_c^{AC} (K)	T_c^R (K)	T_c^{HC} (K)
GdNi	73±1	72±1	72±1	74±1	-	68
	74±1	72±1	71±1	74±1	68±1	-
La _{0,1} Gd _{0,9} Ni	65±1	65±2	64±1	64±2	-	60±2
	60±3	64±2	65±2	65±2	-	-
Y _{0,1} Gd _{0,9} Ni	65±2	68±2	68±1	70±1	64±2	-
	69±1	67±2	66±1	66±2	-	61±1
Y _{0,5} Gd _{0,5} Ni	63±1	58±2	60±2	60±2	58±2	59±1
	48-68	57±2	61±1	52±2	-	59±1
Lu _{0,1} Gd _{0,9} Ni	68±1	67±2	65±1	67±2	65±2	-
	74±1	68±2	66±1	67±1	-	63±1
Lu _{0,5} Gd _{0,5} Ni	54±1	52±2	52±2	53±2	-	52±2
	56±1	52±2	50±2	53±2	-	53±2

Tabulka 4.2.1. Paramagnetická Curieova teplota θ_p , a hodnoty Curieovy teploty určené z Arrotových křivek (T_c^A), derivace DC magnetizace (T_c^{DC}), derivace AC susceptibility (T_c^{AC}), elektrického odporu (T_c^R) a měrného tepla (T_c^{HC}), viz následující kapitoly. Nežíhané vzorky jsou od žíhaných rozlišený šedým pozadím.

RENi	μ_{eff} (μ_B)	μ_{eff} (μ_B/Gd^{3+})	μ_{sat} (μ_B)	μ_{sat} (μ_B/Gd^{3+})
GdNi	8,2	8,2	6,8	6,8
	8,3	8,3	6,9	6,9
La _{0,1} Gd _{0,9} Ni	7,8	8,2	5,3	5,9
	7,4	7,8	6,3	7,0
La _{0,5} Gd _{0,5} Ni	5,5	7,8	3,2	6,5
	-	-	-	-
Y _{0,1} Gd _{0,9} Ni	8,2	8,6	6,5	7,2
	7,6	8,0	6,0	6,7
Y _{0,5} Gd _{0,5} Ni	5,6	7,9	3,5	7,0
	5,2	7,4	3,7	7,4
Lu _{0,1} Gd _{0,9} Ni	7,8	8,2	6,3	6,6
	7,8	8,2	6,6	6,9
Lu _{0,5} Gd _{0,5} Ni	5,7	8,0	3,5	7,0
	5,7	8,0	3,5	7,0
GdNi monokrystal (B // a , b , c)	8,3	8,3	7,2	7,2
	8,4	8,4	7,2	7,2
	8,3	8,3	7,2	7,2

Tabulka 4.2.2. Hodnoty efektivních μ_{eff} a nasycených momentů μ_{sat} připravených sloučenin RENi.



Obrázek 4.2.1. Teplotní závislosti magnetizace a převrácené hodnoty susceptibilitivity feromagnetického GdNi.

Paramagnetické sloučeniny YNi, LaNi a LuNi

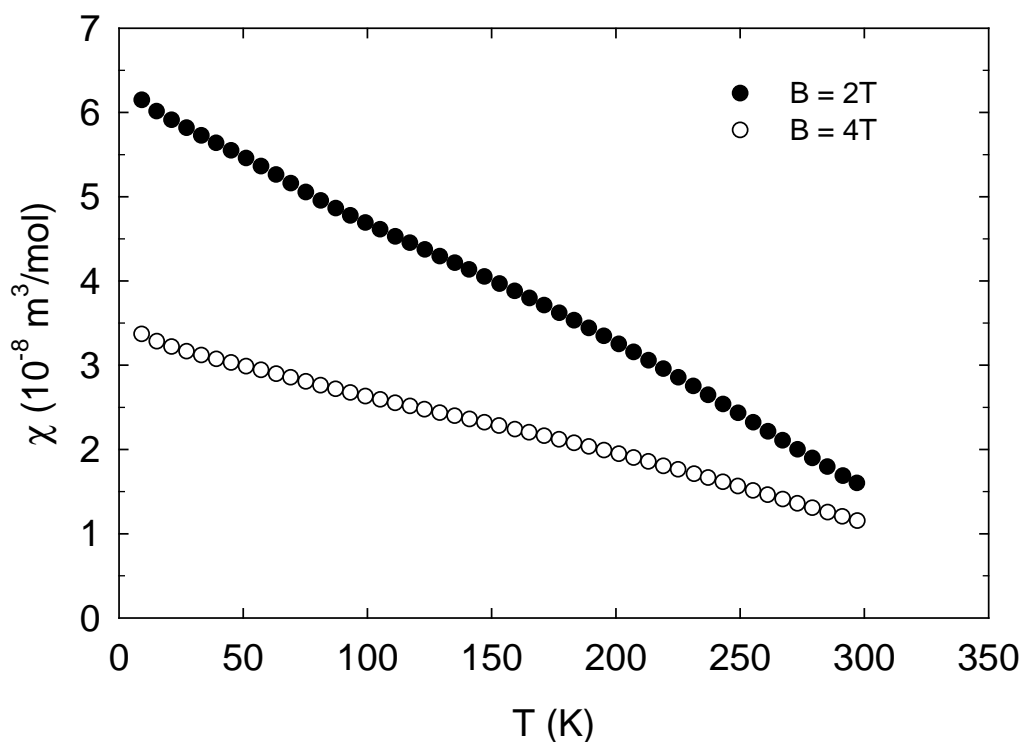
Teplotní závislosti magnetických susceptibilit vzorků LaNi, LuNi, a YNi v polích o magnetické indukci 2T a 4T jsou znázorněny na Obr. 4.2.3. – 4.2.5. Z teplotní závislosti susceptibilitivity sloučenin LaNi, YNi a LuNi je patrné, že vzorky obsahovaly nepatrné množství feromagnetické příměsi, příměs není detekovatelná běžnými analytickými metodami. Curieova teplota této příměsi se v případě LuNi nachází v intervalu 130-150 K, v případě YNi mezi 150-200 K a v případě LaNi se nachází nad teplotou 300 K, viz obr. 4.2.2. - 4.2.4. S ohledem na odhad Curieových teplot by se mohlo jednat o fáze $\text{Lu}_2\text{Ni}_{17}$ resp. Y_2Ni_{17} , které mají $T_c = 141$ K resp. $T_c = 160$ K [53]. Tuto hypotézu se samozřejmě pomocí rentgenové difrakce ani mikroanalýzy nepodařilo potvrdit, protože se jedná pouze o malé množství, asi 0,2 ‰ Y_2Ni_{17} a 3‰ $\text{Lu}_2\text{Ni}_{17}$ (určeno z velikosti naměřeného magnetického momentu).

Ke korekci teplotní závislosti magnetické susceptibilitivity sloučenin YNi a LuNi byl použit vztah (3.3.6). Použití tohoto vztahu pro určení susceptibilitivity LaNi není vhodné, protože při vyšších teplotách není splněn předpoklad nasycenosti magnetizace příměsi v daných vnějších polích. Susceptibilita LaNi byla určena z nízkoteplotní části

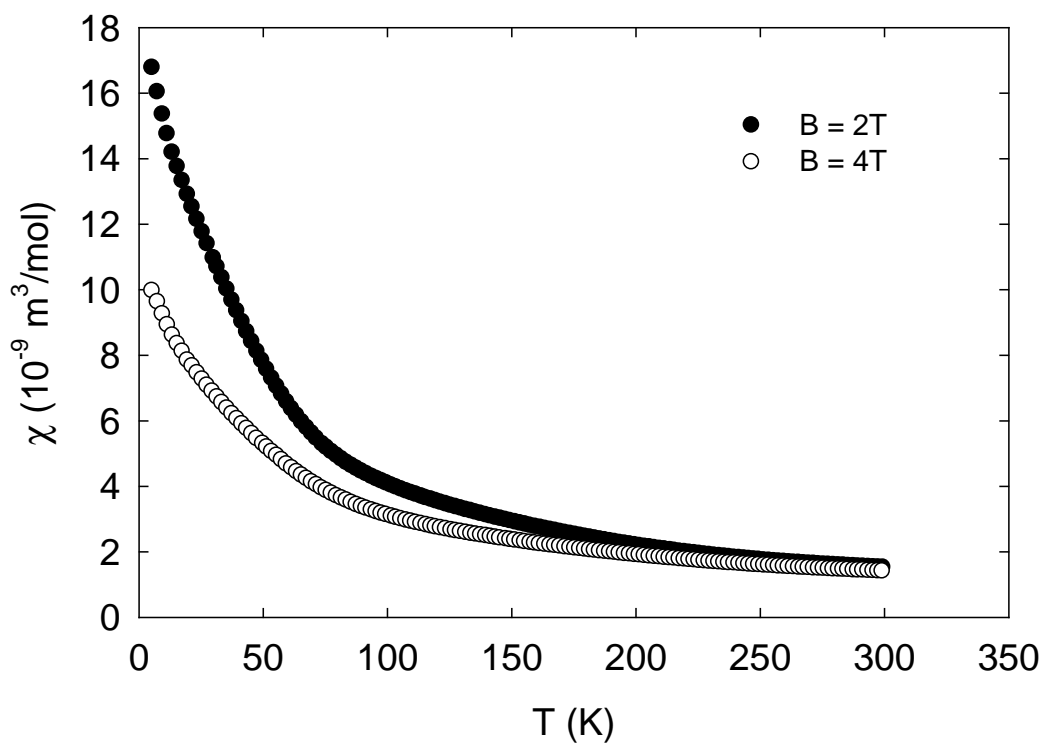
$\chi_{bor}(T)$ – v oblasti kolem 50K se dá považovat za teplotně nezávislou, feromagnetická příměs se zde v daných polích nasycuje. Susceptibility vzorků LuNi a YNi jsou téměř teplotně nezávislé, jejich hodnoty při 300K jsou vedeny v tab. 4.2.3.

RENi	$\chi_{bor} (\text{m}^3/\text{mol})$
YNi	$2,8 \cdot 10^{-10}$
LaNi	$3,6 \cdot 10^{-9}$
LuNi	$1,6 \cdot 10^{-9}$

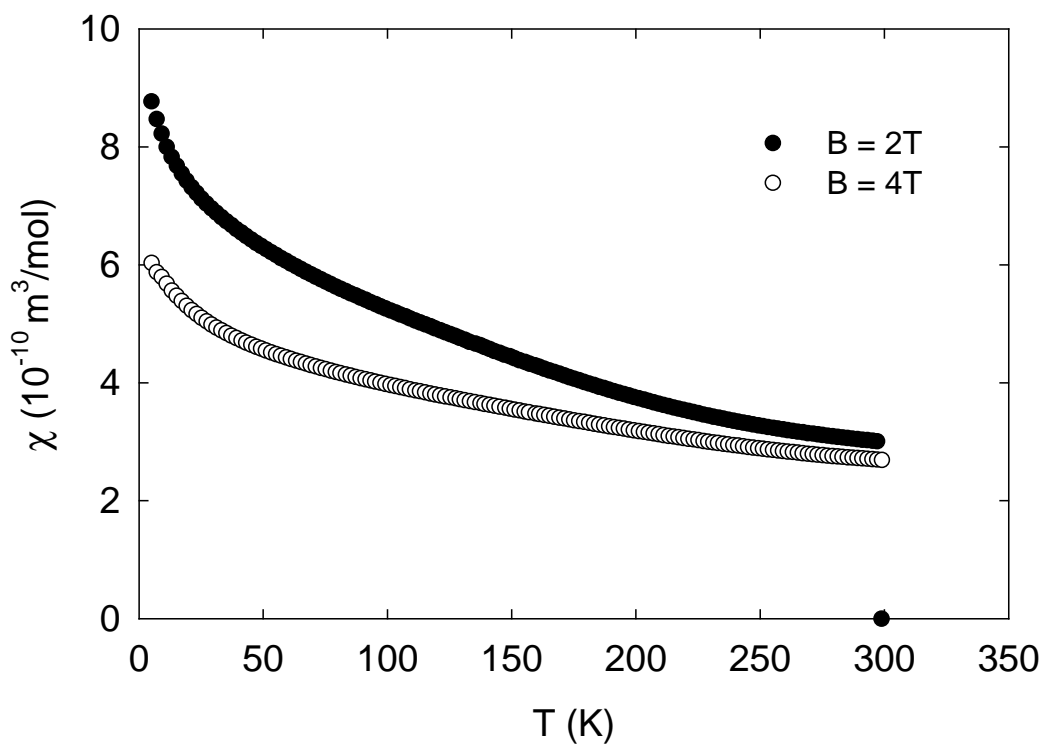
Tabulka 4.2.3. Susceptibility LaNi, YNi a LuNi



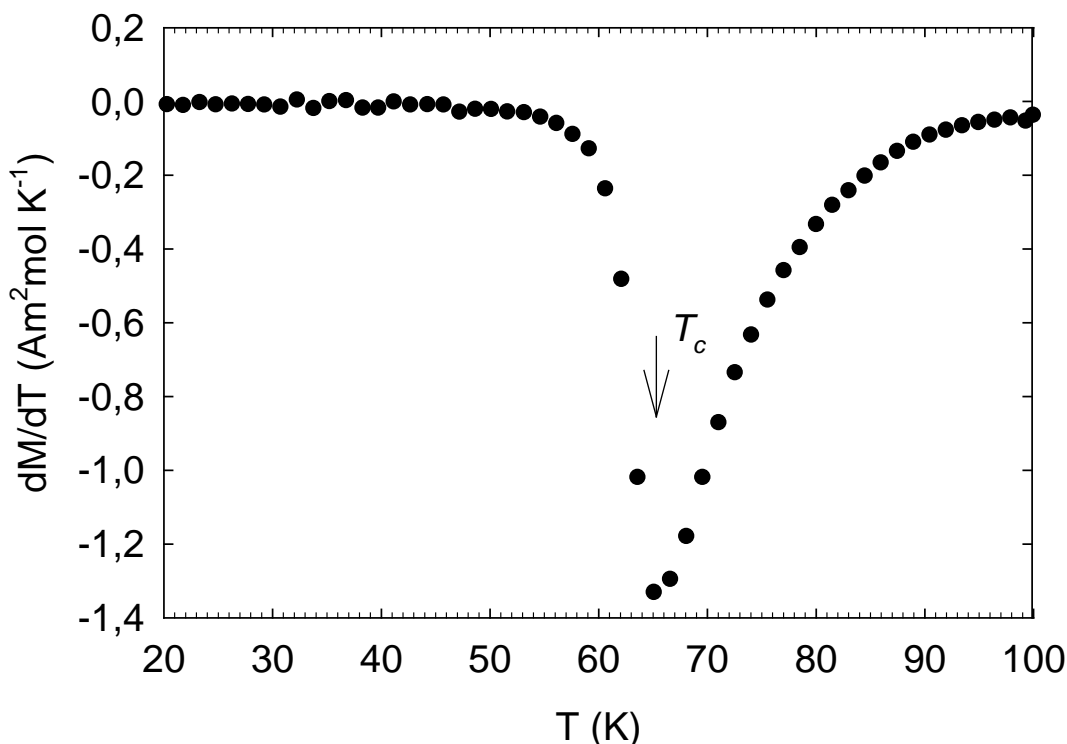
Obrázek 4.2.2. Teplotní závislost susceptibility žíhaného vzorku LaNi měřené ve dvou různých magnetických polích



Obrázek 4.2.3. Teplotní závislost susceptivity nežíhaného vzorku LuNi měřené ve dvou různých magnetických polích.



Obrázek 4.2.4. Teplotní závislost susceptivity žíhaného vzorku YNi.



Obrázek 4.2.5. Určení Curieovy teploty pomocí derivace magnetizace. V tomto případě (žíhané $\text{Y}_{0,1}\text{G}_{0,9}\text{Ni}$) byla určena $T_c = 65\text{K}$.

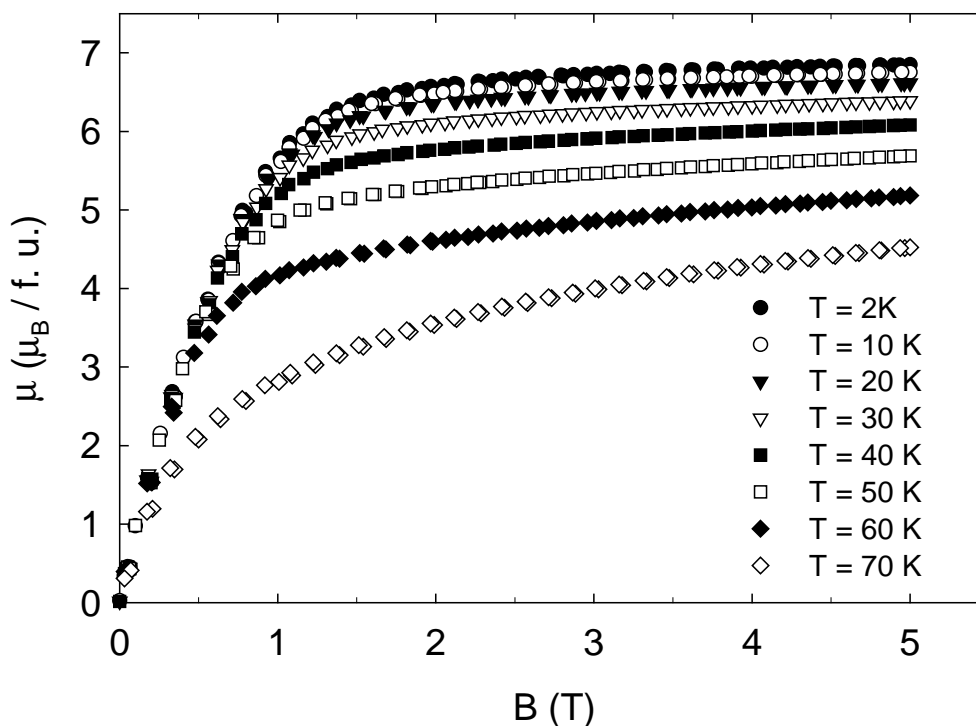
4.2.2. Magnetizační křivky, Arrotovy křivky

Závislosti magnetizace na magnetickém poli byly změřeny v intervalu 0 - 5 T při několika teplotách (obvykle 2 K, 10 K, ... ,80 K). Na obr. 4.2.6.-4.2.9. jsou znázorněny magnetizační křivky v závislost na koncentraci Lu (x) v $\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}$. Další graf představuje magnetizační křivky paramagnetického LuNi s malým obsahem feromagnetické příměsi. U vzorků GdNi substituovaných La a Y mají magnetizační křivky podobný charakter. Žádná z magnetizačních křivek nevykazuje hysterezi.

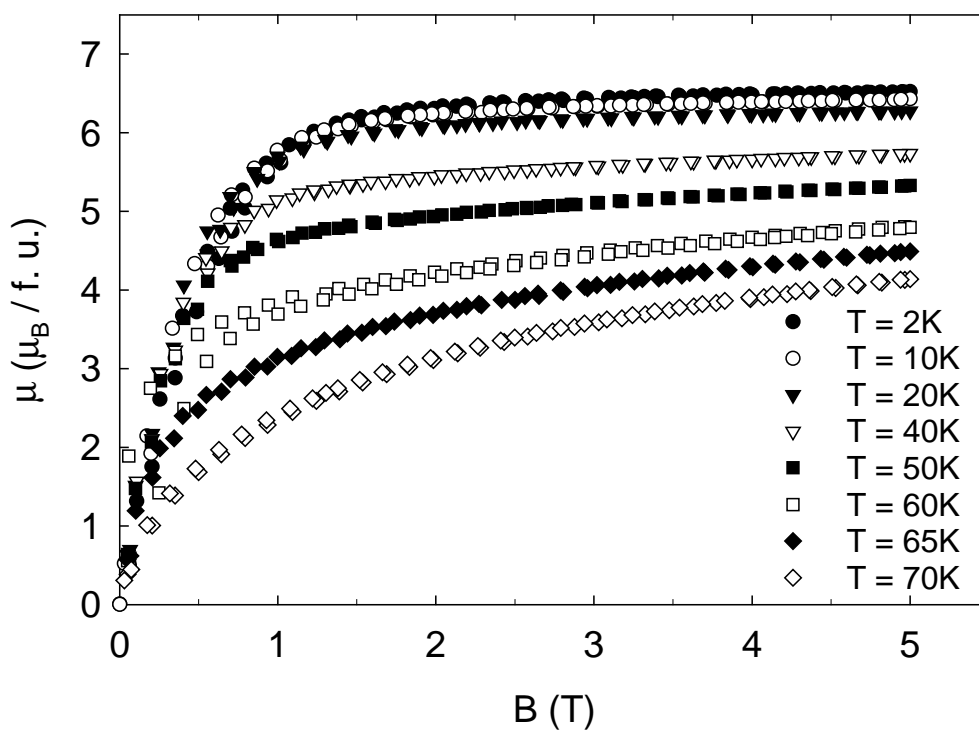
Magnetizační křivky monokrystalu GdNi byly postupně měřeny při orientaci krystalografických os ve směru rovnoběžném se směrem vnějšího magnetického pole. Na obr. 4.2.10. jsou magnetizační křivky při teplotě 2 K ve všech měřených orientacích. Magnetizace se pro jednotlivé směry nasycuje v různých vnějších magnetických polích. V důsledku rozdílných hodnot demagnetizačního pole podél jednotlivých os se magnetizace nasycuje při různých hodnotách vnějšího magnetického pole. Tento rozdíl je dán rozdílnými demagnetizačního pole H_D ve směru jednotlivých os. H_D ve směru osy c je až čtyřnásobné oproti H_D ve směru osy a , což u magnetické indukce dělá řádově 1 T. Z tohoto pohledu můžeme v podstatě považovat GdNi za izotropní. Hodnoty nasycené magnetizace jsou ve všech krystalografických směrech

stejně, $\mu_{dat} = 7,2 \mu_B/f.u.$ Podle teoretických výpočtů [54] je magnetický moment iontů Gd^{3+} $7,0 \mu_B/f.u.$, na atomech Ni je magnetický moment menší než $0,01 \mu_B/f.u.$, vodivostní elektrony přispívají magnetickým momentem $0,18 \mu_B/f.u.$ paralelním s magnetickými momenty iontů Gd^{3+} . Celkově tedy dostáváme magnetický moment $7,18 \mu_B/f.u.$ GdNi, což velmi dobře souhlasí s experimentálně určenými hodnotami.

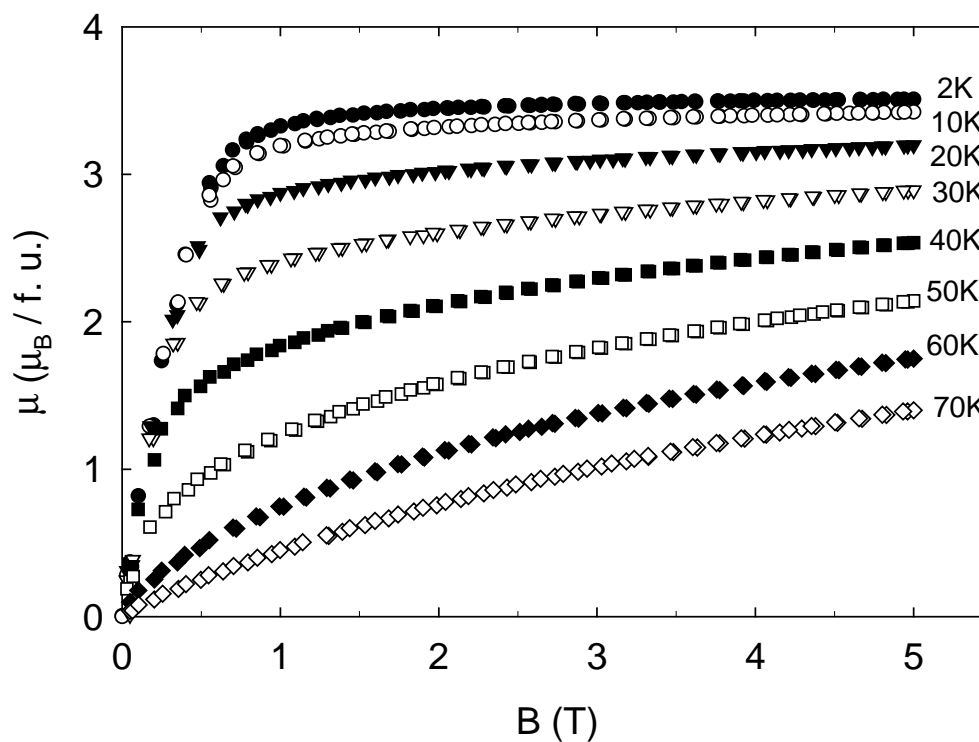
Nasyčená magnetizace monokrystalu je asi o $0,3 \mu_B/f.u.$ vyšší než u polykrystalu. Tento rozdíl můžeme vysvětlit přítomností příměsí v polykrystalu či nasycením jeho magnetizace ve vyších magnetických polích, viz obr. 4.2.6.



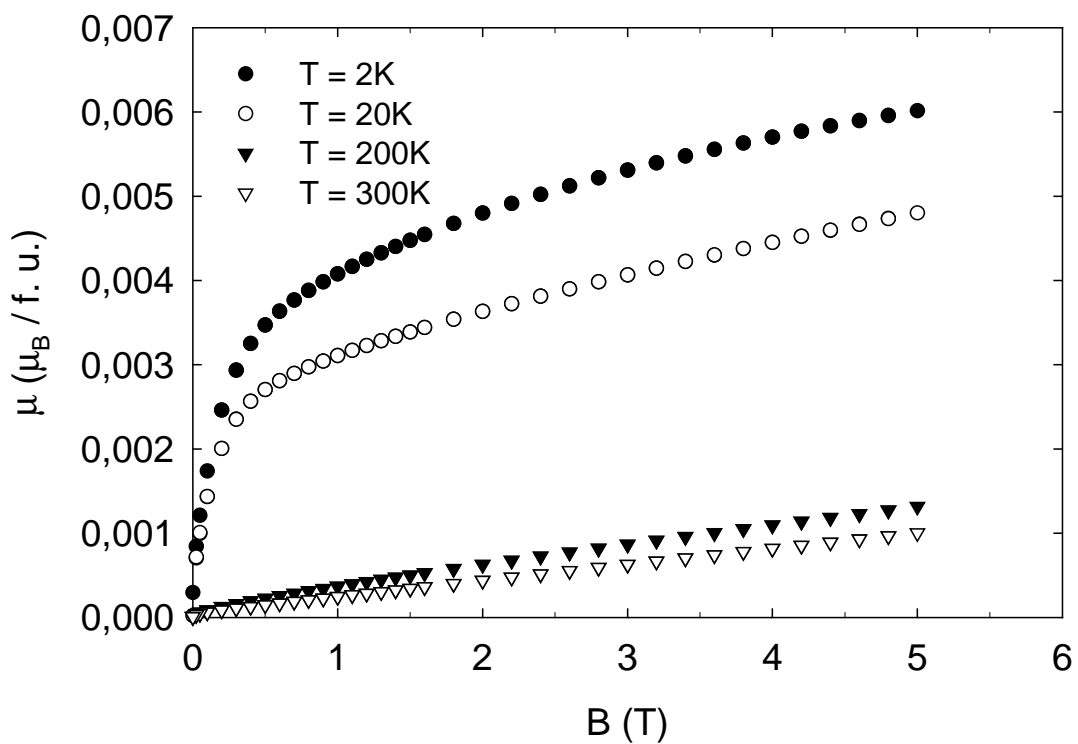
Obrázek 4.2.6. Magnetizační křivky žíhaného GdNi.



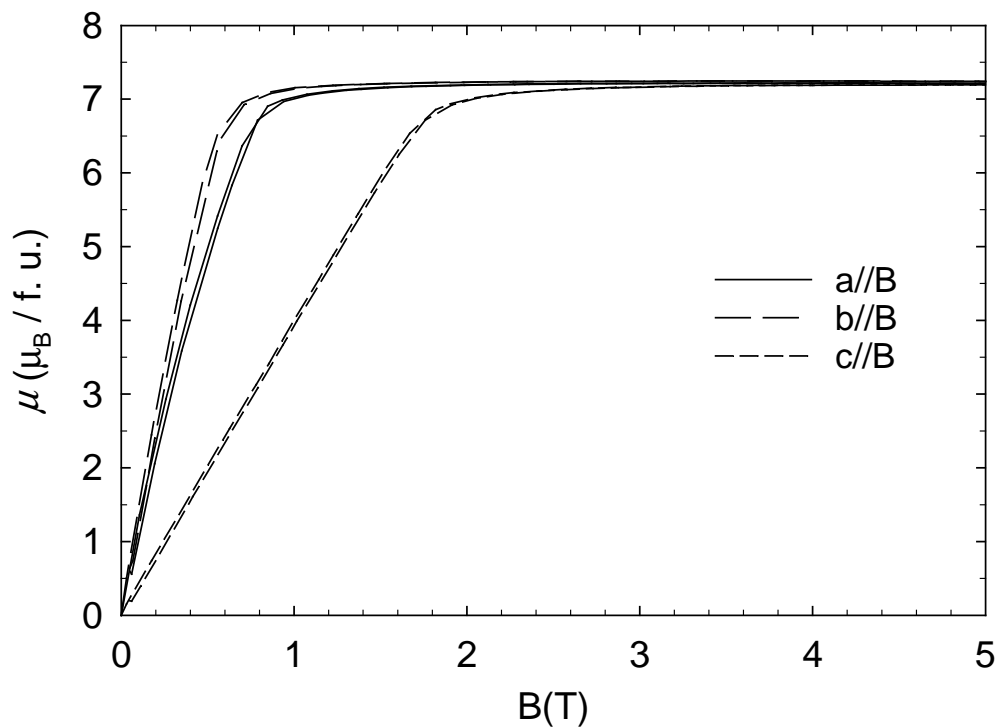
Obrázek 4.2.7. Magnetizační křivky žíhaného $\text{Lu}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{Ni}$.



Obrázek 4.2.8. Magnetizační křivky žíhaného $\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ni}$.



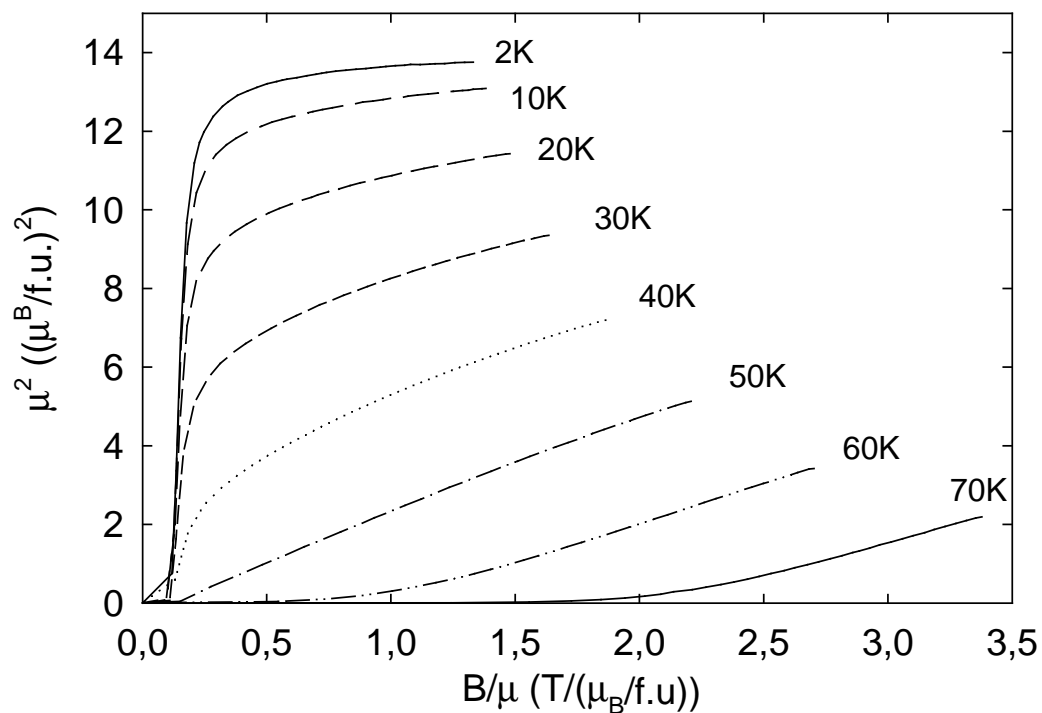
Obrázek 4.2.9. Magnetizační křivky LuNi. Vzorek obsahuje feromagnetickou příměs, která má T_c pod 200 K.



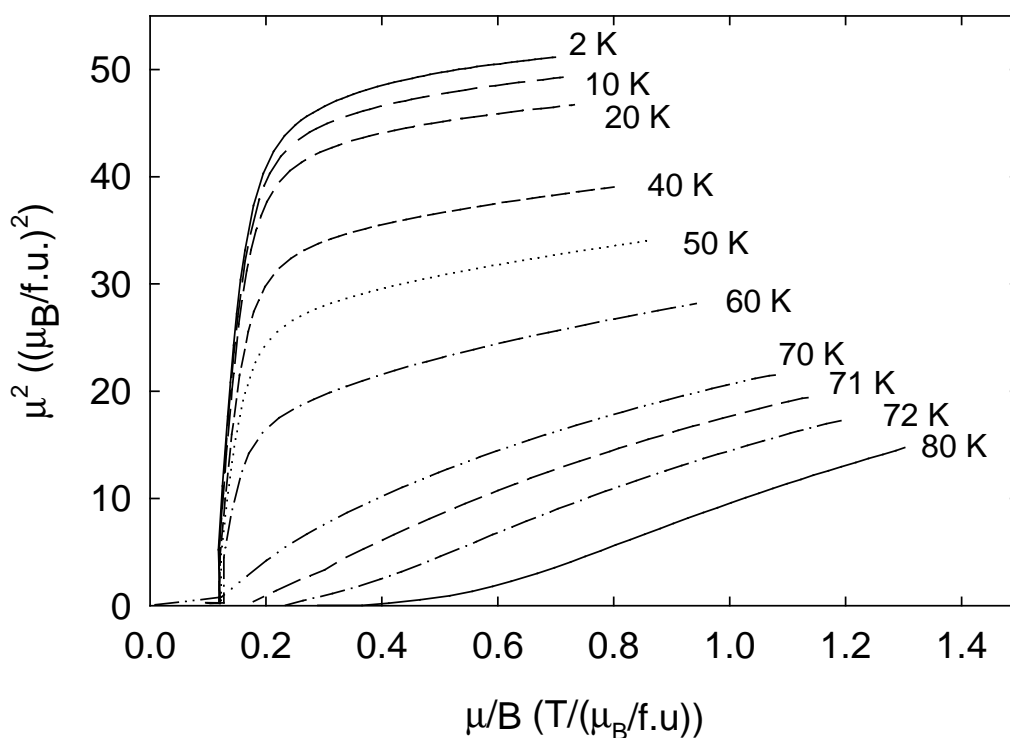
Obrázek 4.2.10. Magnetizační křivky monokrystalu GdNi při orientacích magnetického pole ve směru krystalografických os. Teplota $T = 2K$.

Arrotovy křivky

Jedním ze způsobů, jak určit teplotu uspořádání je vynesení závislosti B/M vs. M^2 , tzv. Arrotových křivek [45,55]. Příklady takových křivek jsou na obr. 4.2.11.a 4.2.12. Hodnoty T_c určené z Arrotových křivek jsou uvedeny v tab. 4.2.1.



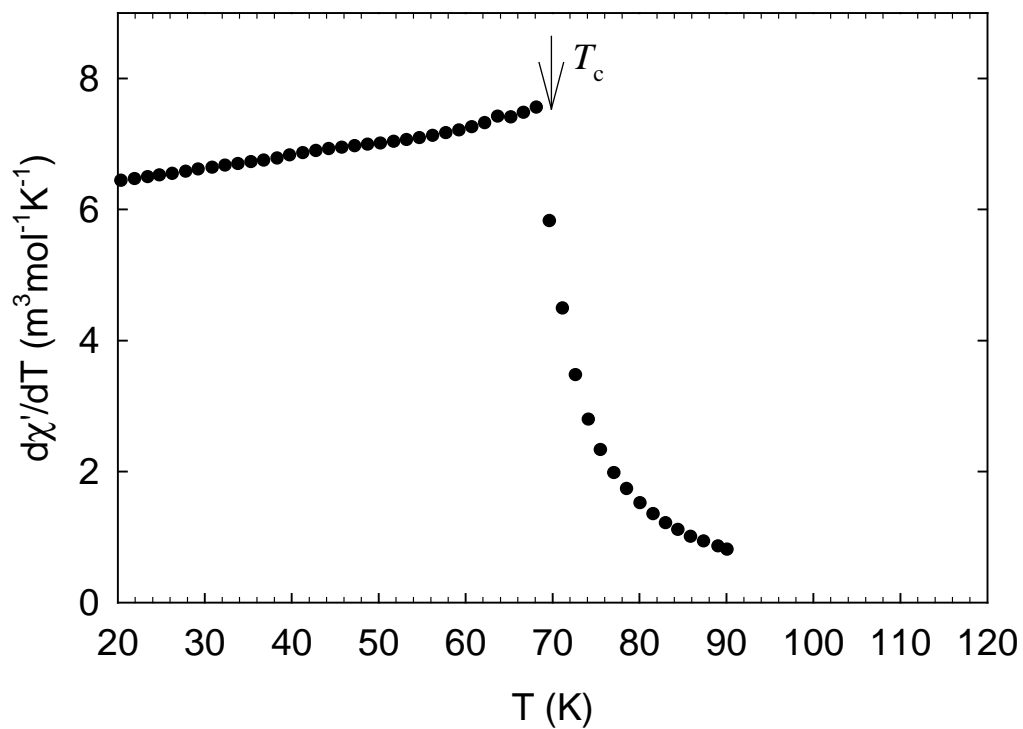
Obrázek 4.2.11. Arrotovy křivky, pro Lu_{0,5}Gd_{0,5}Ni byla určena Curieova teplota $T_c = 50$ K.



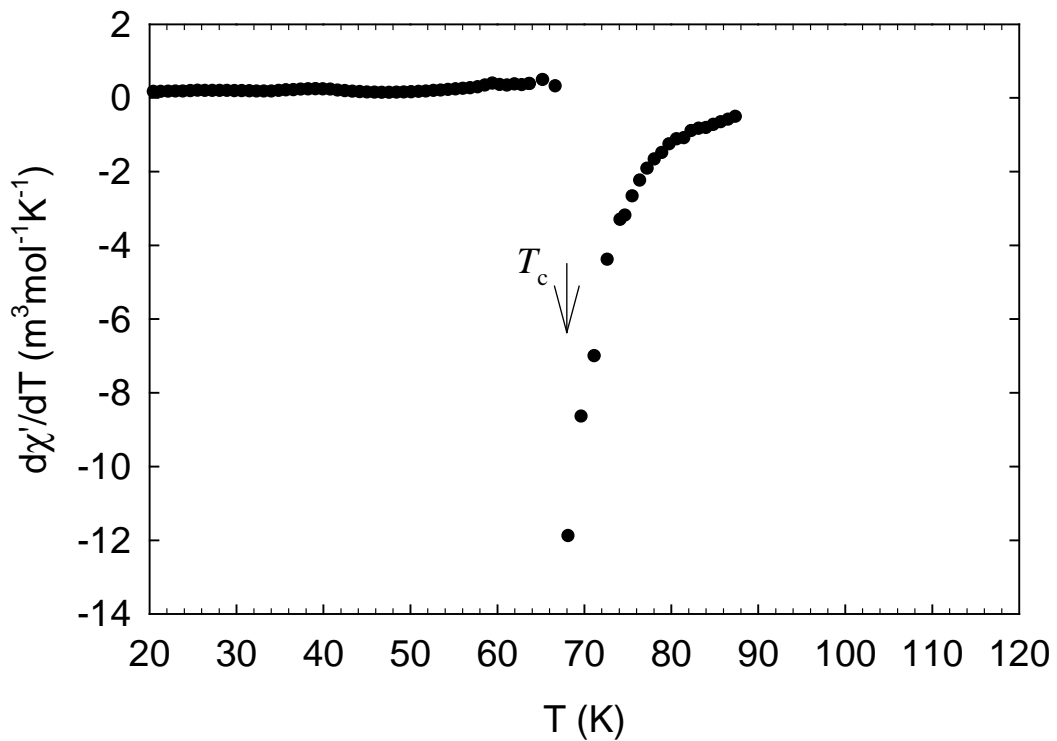
Obrázek 4.2.12. Arrottovy křivky, pro $\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ni}$ byla určena Curieova teplota $T_c = 38 \text{ K}$.

4.2.3. Střídavá (AC) susceptibilita

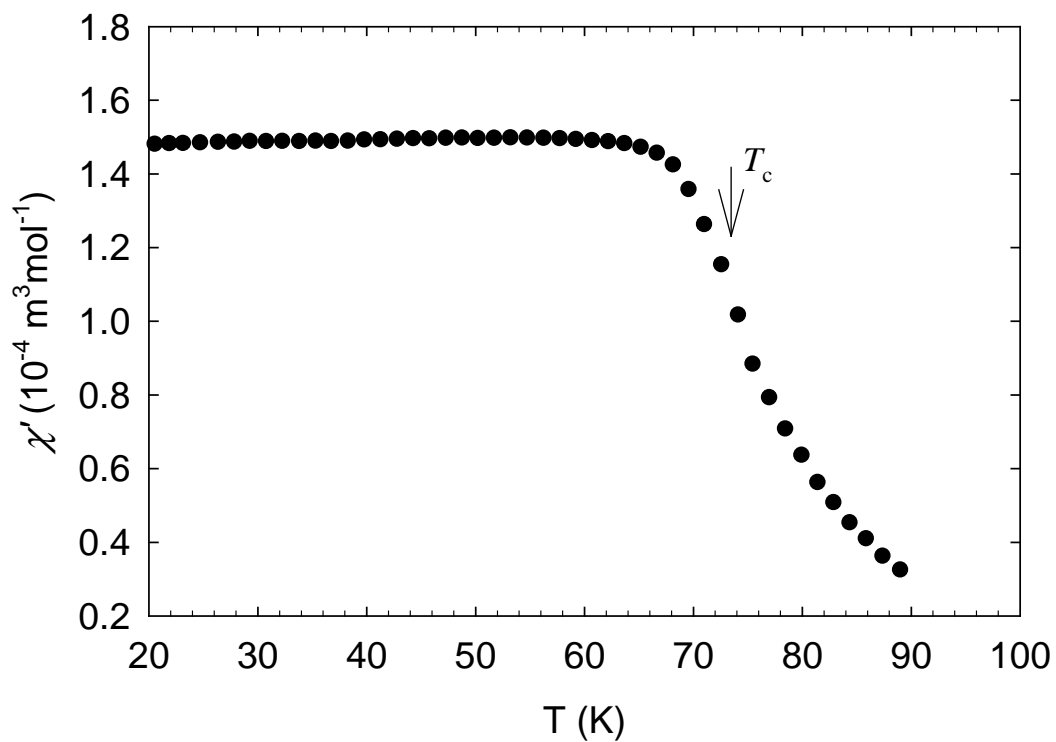
Teplotní závislost reálné části střídavé susceptibility byla určena v okolí Curieovy teploty T_c v nulovém magnetickém poli. Na obr. 4.2.13. - 4.2.16. uvádíme závislosti reálné složky AC susceptibility a její derivace pro monokrystal a polykrystal GdNi. Z polohy minima derivace reálné složky AC susceptibility byly určeny Curieovy teploty, viz tab. 4.2.1. Protože je měření AC susceptibility velice citlivé na homogenitu materiálu, můžeme na základě charakteru závislosti posoudit kvalitu připravených vzorků. V některých případech se v derivaci AC susceptibility objevila kromě absolutního minima ještě další lokální minima. Tato minima odpovídají přítomnosti další fáze ve vzorku, jejíž složení je blízké majoritní fázi, ale odpovídající teplota magnetického uspořádání je odlišná.



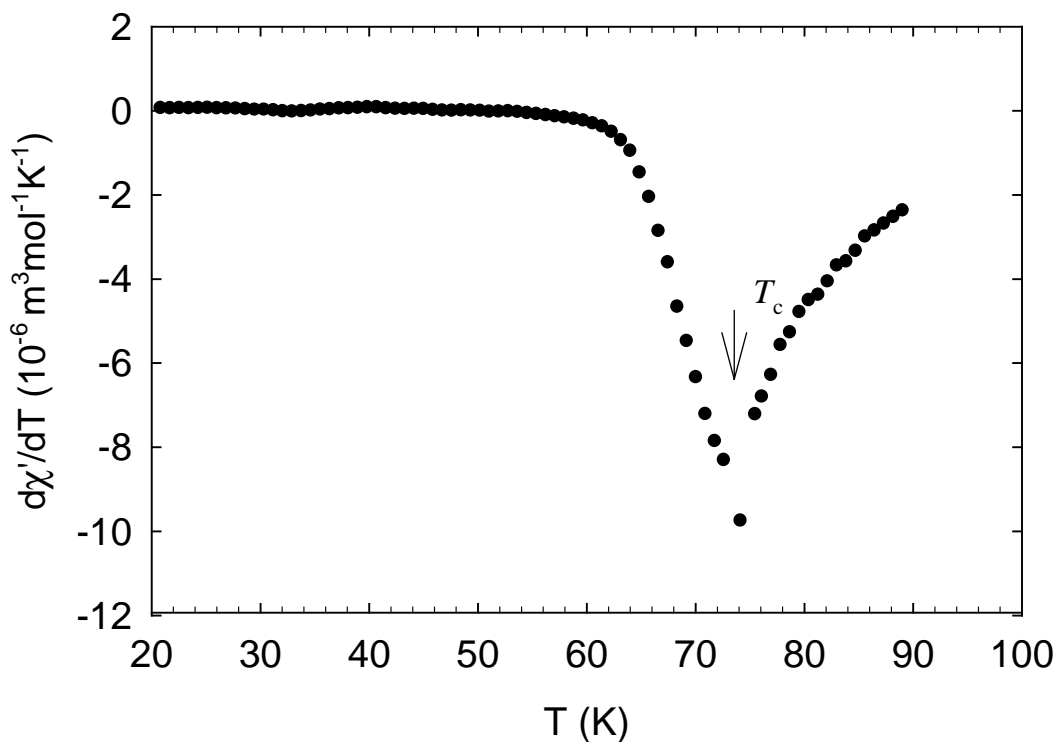
Obrázek 4.2.13. Teplotní závislost reálné složky AC susceptivity monokrystalu GdNi v okolí T_c .



Obrázek 4.2.14. Určení Curieovy teploty pomocí derivace reálné složky AC susceptivity. V případě monokrystalu GdNi byla určena $T_c = 69 \pm 1$ K.



Obrázek 4.2.15. Teplotní závislost reálné složky AC susceptivity žíhaného polykrystalu GdNi v okolí T_c .



Obrázek 4.2.16. Určení Curieovy teploty pomocí derivace reálné složky AC susceptivity. V případě polykrystalického GdNi byla určena $T_c = 74 \pm 2 \text{ K}$.

4.3. Měrné teplo sloučenin RENi

Měrné teplo vybraných vzorků bylo měřeno v nulovém magnetickém poli. Experimentální teplotní závislosti měrného tepla sloučenin YNi, LaNi, LuNi v porovnání s modelovými jsou znázorněny na obr. 4.3.1. - 4.3.3. Použitý model velice dobře vystihuje naměřená data, pouze ve vysokých teplotách (nad 250 K) se projevuje vliv použitého Apiezonu N. Získané hodnoty charakteristických parametrů jsou v tab. 4.3.1.

Po podrobné analýze nemagnetických vzorků jsme se zabývali feromagnetickými sloučeninami GdNi a $RE_xGd_{1-x}Ni$ ($RE = Y, La, Lu$). V důsledku magnetického fázového přechodu 2. druhu [19] dochází v okolí T_c ke skoku v teplotní závislosti měrného tepla, viz (2.2.17). Curieovy teploty určené z maxima teplotní závislosti magnetického příspěvku měrného tepla jsou uvedeny v tabulce 3.2.1. Hodnoty Curieovy teploty určené z měrného tepla jsou o něco nižší než hodnoty určené z magnetických měření. Z charakteru anomálie (obr. 4.3.4. a 4.3.5.) je patrné, že k počátku magnetického uspořádávání dochází již při teplotách o 2 - 4 K vyšších. Měření magnetizace navíc nesplňuje podmínky pro fázový přechod 2. druhu (přechod z paramagnetického do feromagnetického stavu je fázovým přechodem 2. druhu pouze v nulovém magnetickém poli), vnější magnetické pole může posunout teplotu magnetického fázového přechodu směrem k vyšším hodnotám.

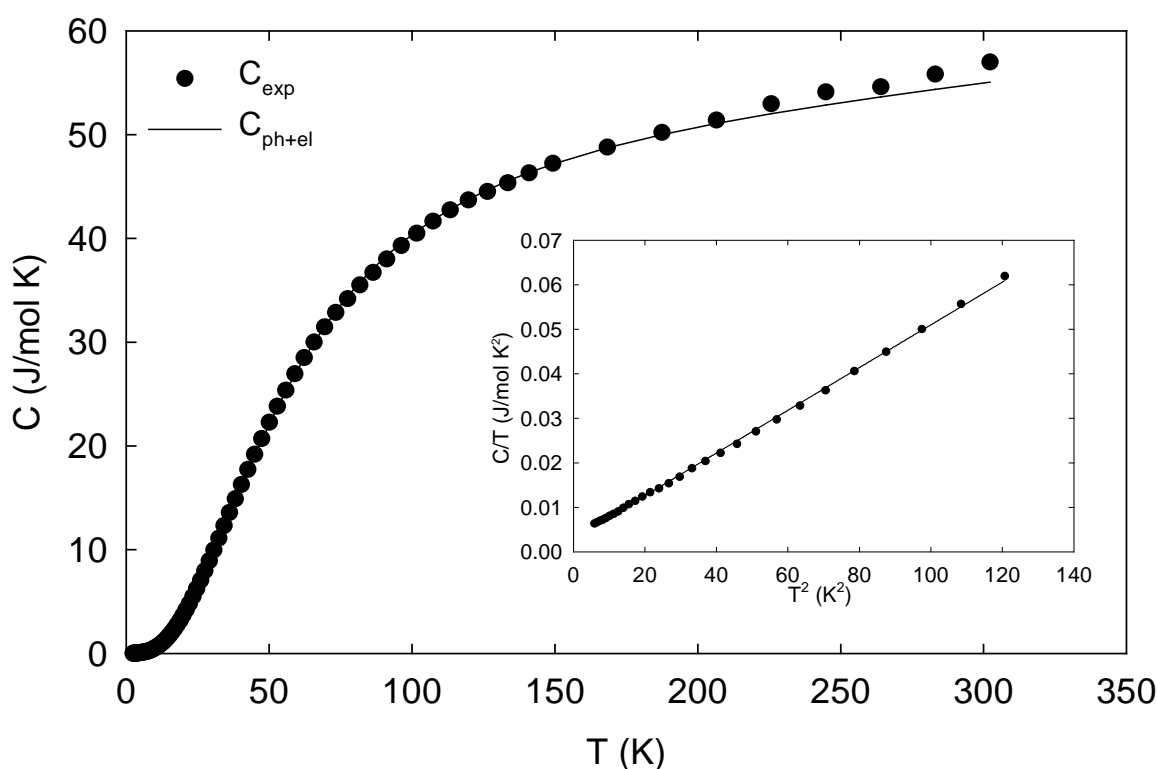
Z uvedených feromagnetický materiálů se podrobně podařilo analyzovat pouze měrná tepla sloučenin GdNi a $RE_{0,1}Gd_{0,9}Ni$, jako nemagnetický analog byl použit vzorek LaNi. Charakteristické teplotní závislosti měrného tepla těchto látek jsou znázorněny na obr. 4.3.4. a 4.3.5. Magnetický příspěvek k měrnému teplu $C_m(T)$ jsme získali odečtením příspěvku elektronů $C_{el}(T)$ a fononů $C_{ph}(T)$ z experimentální závislosti $C_{exp}(T)$. Magnetická entropie byla určena ze vztahu: $S_m(T) = \int_{2K}^T C_m(\tau) d\tau$. Změna magnetické entropie ΔS_m se v limitě vysokých teplot v souladu s očekáváním blíží teoretické hodnotě $\Delta S_m = R \ln(2J + 1) = R \ln 8$, $J = 7/2$ pro Gd^{3+} .

Teplotní závislosti specifického tepla sloučenin $RE_{0,5}Gd_{0,5}Ni$ se analyzovat nepodařilo, uvádíme pouze srovnání teplotní závislosti měrného tepla těchto látek s jejich nemagnetickými analogy. Na obr. 4.3.6. je obdobná závislost pro sloučeniny

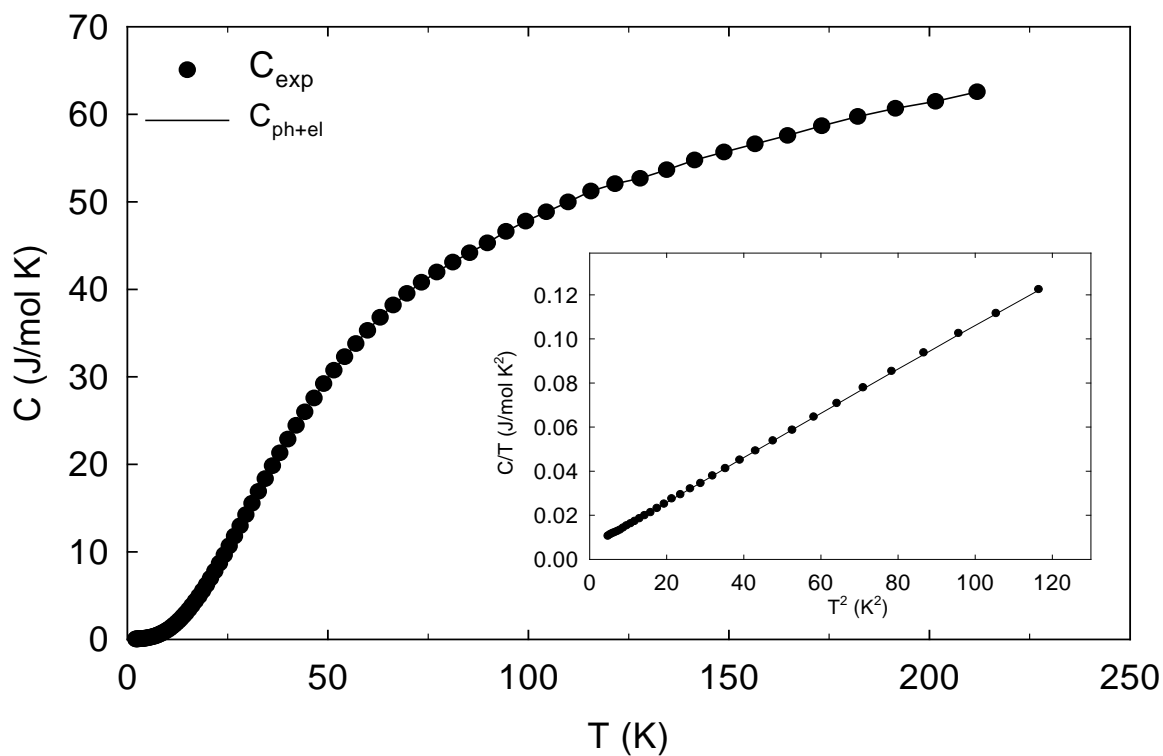
$Y_{0,5}Gd_{0,5}Ni$ a $LuNi$, obdobně se jeví $C_{exp}(T)$ pro sloučeniny $La_{0,5}Gd_{0,5}Ni$ a $Lu_{0,5}Gd_{0,5}Ni$. Na všech křivkách je patrný jistý magnetický příspěvek k celkovému měrnému teplu, ale kvůli nehomogenitě materiálu je pozorovaný magnetický fázový přechod poměrně široký a separace jednotlivých příspěvků ($C_{el}(T)$, $C_{ph}(T)$, $C_m(T)$) je velmi nejednoznačná.

RENi	γ (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)	Θ_D (K)	a_D (K ⁻¹)	Θ_{E1} (K)	a_{E1} (K ⁻¹)	Θ_{E2} (K)	a_{E2} (K ⁻¹)
YNi	6,5	176	7	243	8,5	225	8
LaNi	6,5	176	7	189	5,6	170	5
LuNi	3,31	159	5	230	2	220	1

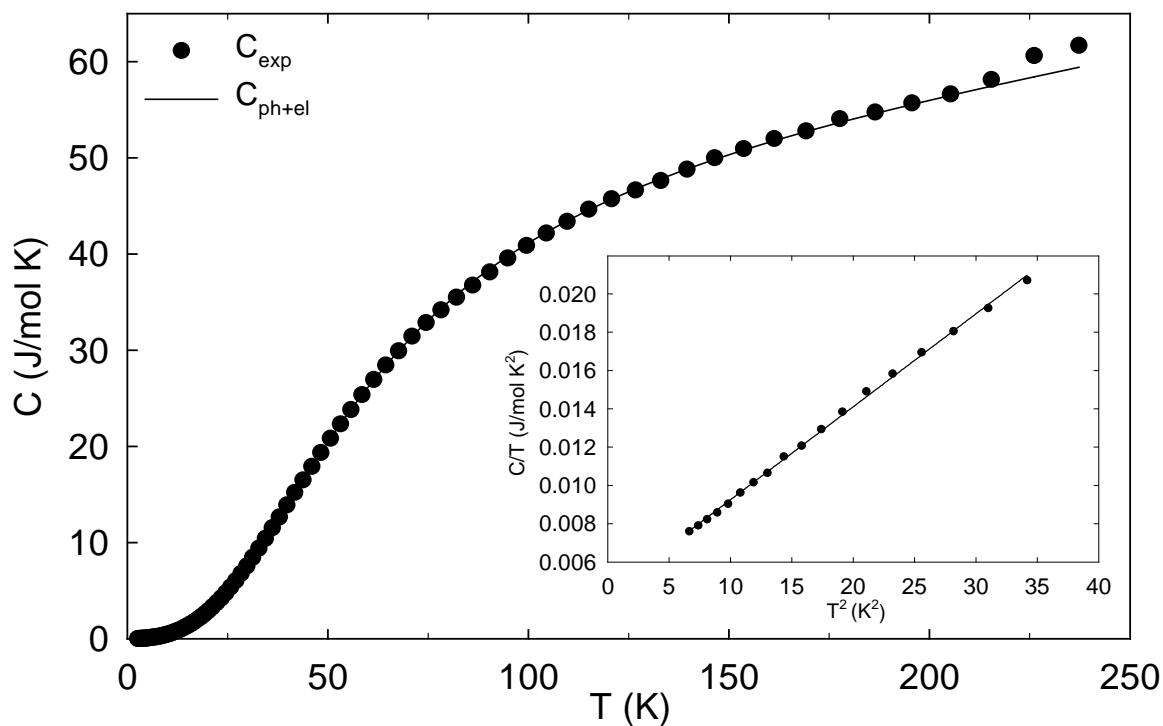
Tabulka 4.3.1. Sommerfeldovy koeficienty γ a parametry fononového spektra.



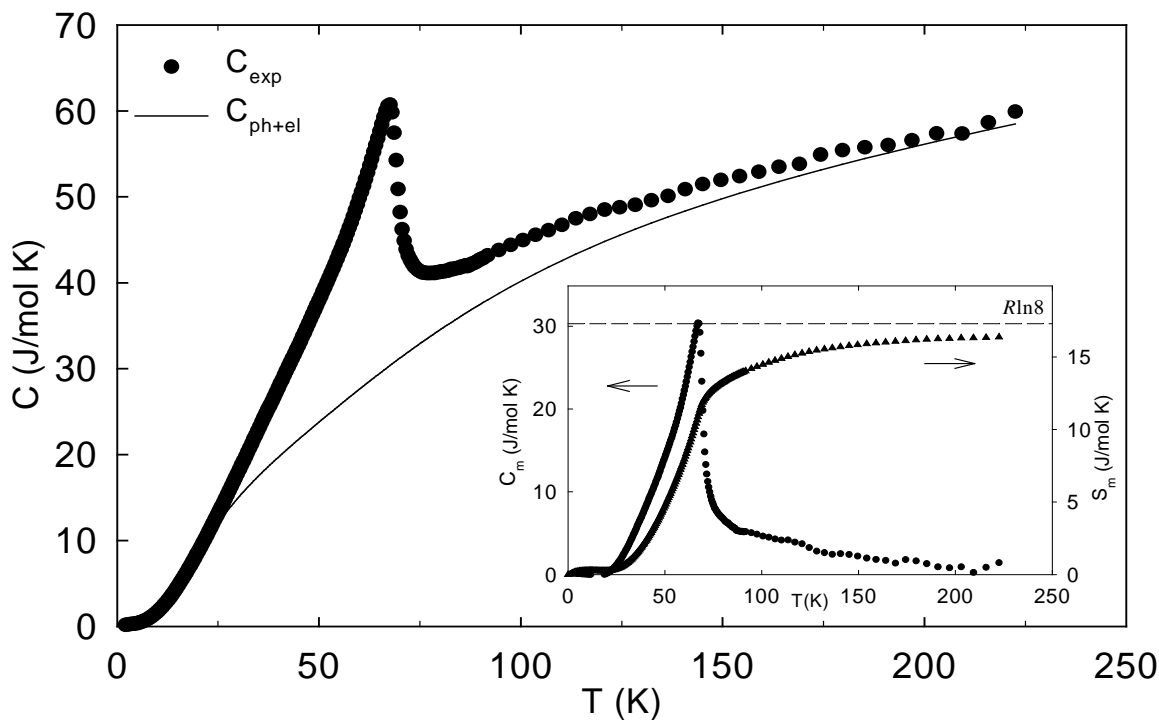
Obrázek 4.3.1. Teplotní závislost měrného tepla $LuNi$. Body C_{exp} představuje naměřená data, C_{ph+el} model příspěvku fononů a elektronů.



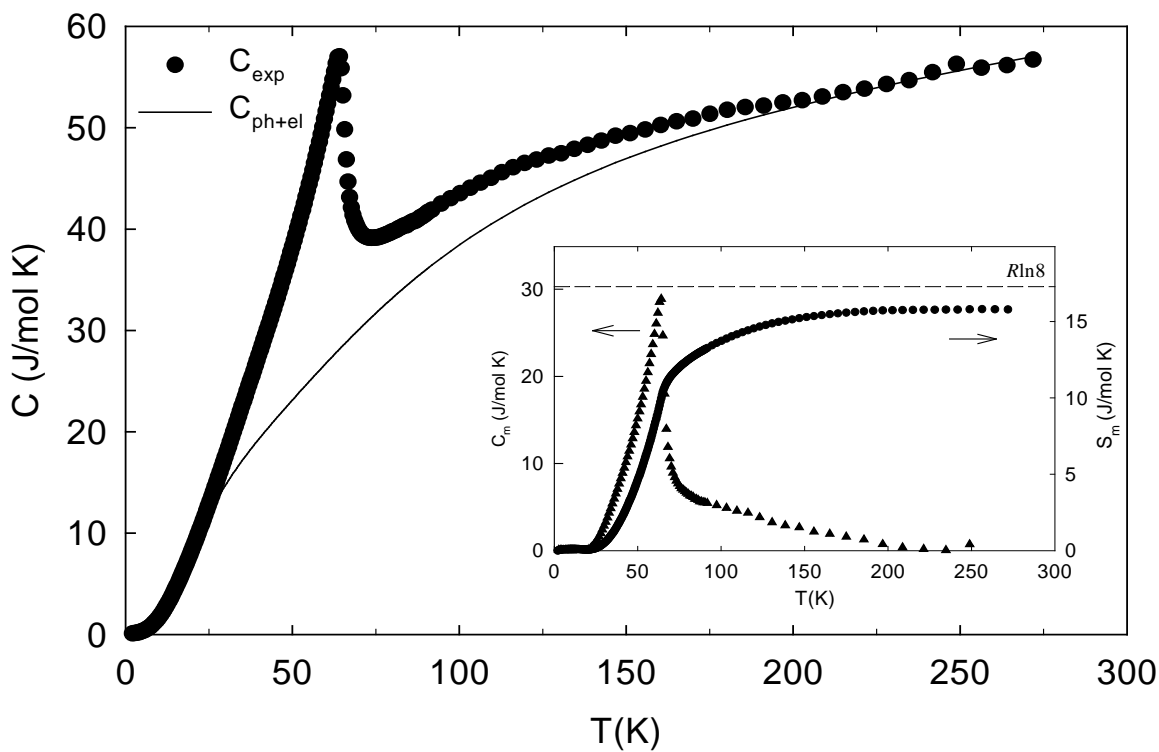
Obrázek 4.3.2. Teplotní závislost měrného tepla LaNi (žíhaný). Body C_{exp} představuje naměřená data, C_{ph+el} model příspěvku fononů a elektronů.



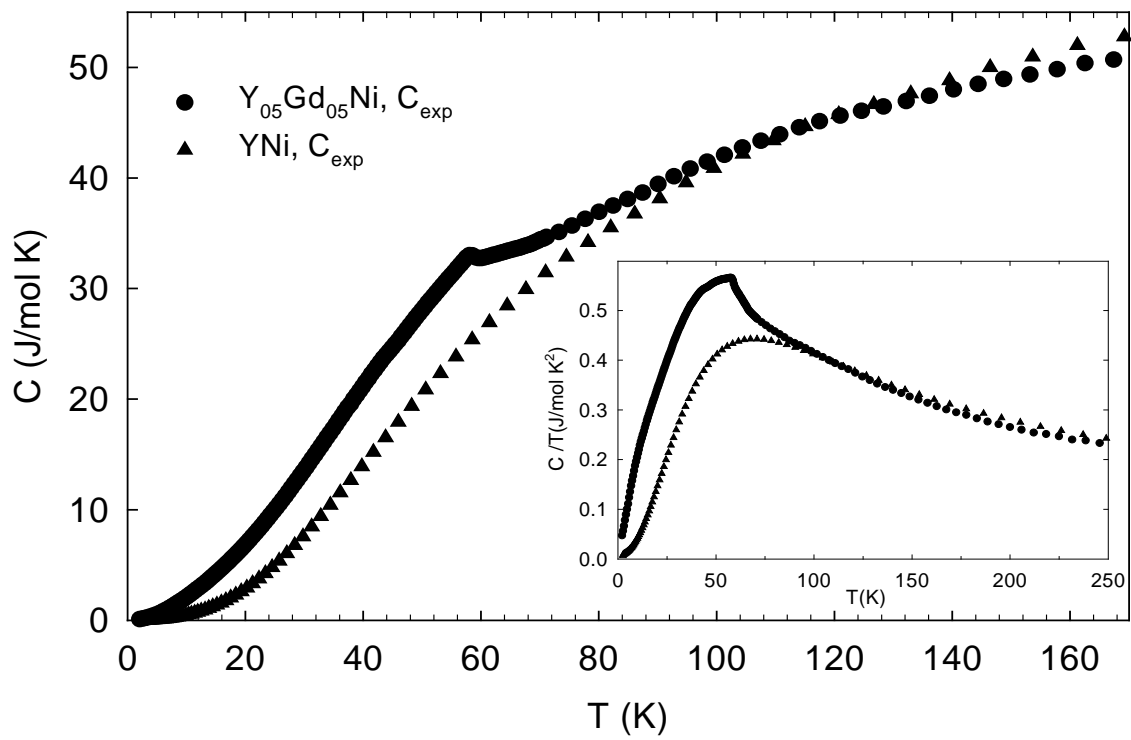
Obrázek 4.3.3. Teplotní závislost měrného tepla YNi (žíhaný). Body C_{exp} představuje naměřená data, C_{ph+el} model příspěvku fononů a elektronů.



Obrázek 4.3.4. Teplotní závislost měrného tepla GdNi. Body C_{exp} představuje naměřená data C_{ph+el} model příspěvku fononů a elektronů. Po odečtení příspěvku elektronů a fononů jsme získali magnetické měrné teplo C_m a entropii S_m (graf vpravo).



Obrázek 4.3.5. Teplotní závislost měrného tepla $\text{Lu}_{0,1}\text{Gd}_{0,9}\text{Ni}$. Body C_{exp} představuje naměřená data, C_{ph+el} model příspěvku fononů a elektronů. Po odečtení příspěvku elektronů a fononů jsme získali magnetické měrné teplo C_m a entropii S_m (graf vpravo).

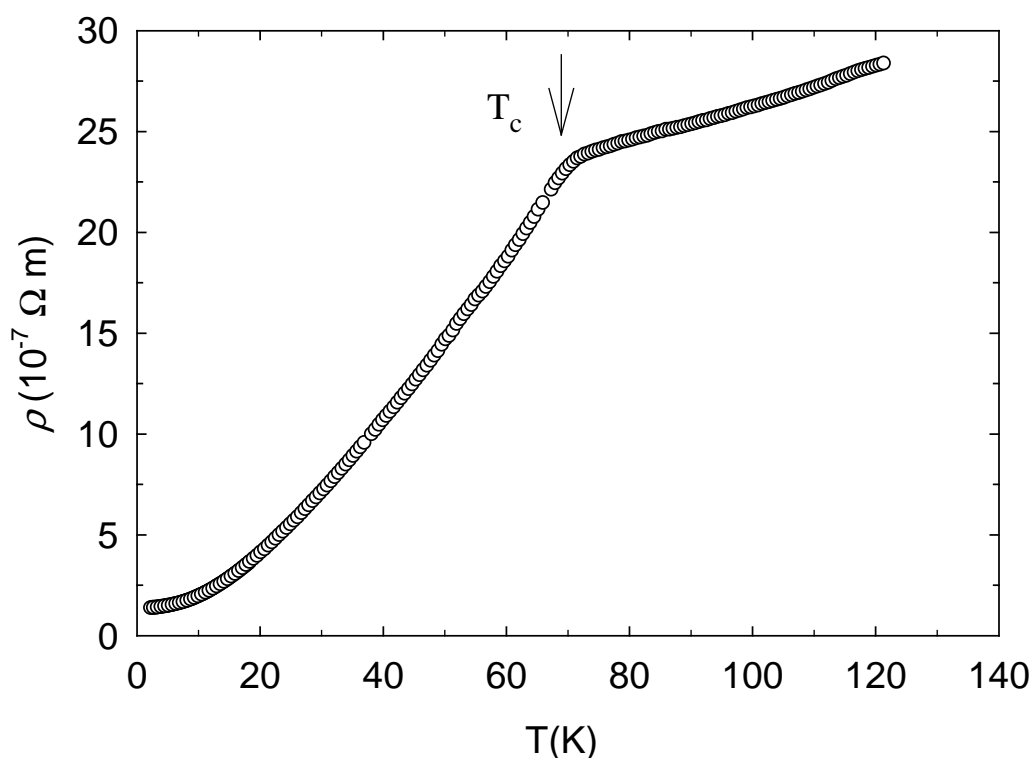


Obrázek 4.3.6. Srovnání teplotní závislosti měrného tepla feromagnetického $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ni}$ s nemagnetickým analogem YNi , $\Delta S_m \cong 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

4.4. Elektrický odpor

Teplotní závislost elektrického odporu byla změřena pouze u čtyř polykrystalických vzorků GdNi, $Y_{0,5}Gd_{0,5}Ni$, $Y_{0,1}Gd_{0,9}Ni$ a $Lu_{0,1}Gd_{0,9}Ni$, viz obr. 4.4.1.-4.4.4. Připravené vzorky nejsou příliš vhodné na měření odporů, většinou jsou velmi křehké a porézní, naměřené hodnoty jsou zatíženy značnou chybou (20-50%).

Z polohy maxima derivace teplotní závislosti elektrického odporu jsme určili hodnotu Curieovy teploty T_c , viz tab. 4.2.1. Hodnoty Curieovy teploty určené z teplotní závislosti elektrického odporu jsou, podobně jako u měrného tepla, o něco nižší než hodnoty získané z měření magnetizace. K počátečním projevům fázového přechodu dochází již při teplotě o 2 K vyšší, než odpovídá poloze maxima derivace.



Obrázek 4.4.1. Teplotní závislost elektrického odporu GdNi. Curieova teplota T_c byla určena z polohy maxima derivace naměřené závislosti, $T_c = (68 \pm 1) K$.

4.5. Výpočet elektronové struktury sloučeniny LuNi

Hustotu stavů LuNi jsme získali řešením Kohnovy-Shamovy rovnice:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (4.5.1)$$

φ_i jsou jednoelektronové vlnové funkce. Rovnice (4.5.1) se řeší selfkonzistentními metodami.

LuNi patří do prostorové grupy $Pnma$, mřížové parametry a frakční souřadnice poloh atomů jsou uvedeny v tab. 4.5.1. a 4.5.2. Tab. 4.5.3. Elektronová konfigurace iontu Lu^{3+} a atomu Ni je uvedena v tabulce 4.5.4.

a (Å)	b (Å)	c (Å)
6,9096	4,0703	5,3702

Tabulka 4.5.1. Mřížové parametry LuNi.

atom	x	y	z
Lu	0,176	0,250	0,133
Ni	0,0618	0,250	0,630

Tabulka 4.5..2. Zlomkové souřadnice poloh atomů LuNi.

atom	x	y	z
Lu	0,180	0,250	0,135
Ni	0,036	0,250	0,621

Tabulka 4.5.3. Optimalizované zlomkové souřadnice poloh atomů LuNi.

atom/ion	stavy vnitřních elektronů	valenční stavy elektronů
Lu^{3+}	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ $3d, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
Ni	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$	$3p^6 3d^8 4s^2$

Tabulka 4.5.4. Elektronová konfigurace iontu Lu^{3+} a atomu Ni.

Pro výpočet elektronové struktury a s ní spojených vlastností byl použit soubor programů WIEN2k. [56]. Iterativním řešením rovnice (4.5.1) byla určena hustota stavů pro jednotlivé atomy (tzv. Projected Density of States) a poté pro celou elementární buňku. Výsledné hustoty stavů atomů lutecia, niklu i LuNi jsou znázorněny na obrázku 4.5.1. Dno valenčního pásu leží 7,1 eV pod Fermiho mezí E_F , lokalizované $4f$ stavy

lutecia se nacházejí 4,7 eV pod E_F . Vysoká hustota stavů v oblasti -3,5 eV až -0,8eV souvisí s hustotou stavů 3d elektronů niklu, které hybridizují s 5d elektrony lutecia. 5d stavy lutecia leží většinou nad Fermiho mezí. Hustota stavů v oblasti Fermiho meze je nízká, z čehož můžeme soudit, že základní stav LuNi je Pauliho paramagnet (viz. obr. 4.5.3. (c)).

Dále byla studována závislost celkové energie systému na změně mřížových parametrů (objemu elementární buňky), mřížové parametry byly měněny izotropně. Při použití LDA aproximace byl nalezen rovnovážný objem buňky (minimum energie) rovný 97,3% experimentálně určenému objemu V_0 získaného z práškové difrakce námi připraveného vzorku LuNi při teplotě 300 K, GGA aproximace dává rovnovážný objem 100,3% V_0 , viz obr. 4.5.2. a 4.5.3. Získané výsledky nejsou v rozporu s očekáváním, LDA dává obvykle nižší hodnoty mřížových parametrů, aproximace GGA dává v našem případě velmi dobrou shodu s experimentem.

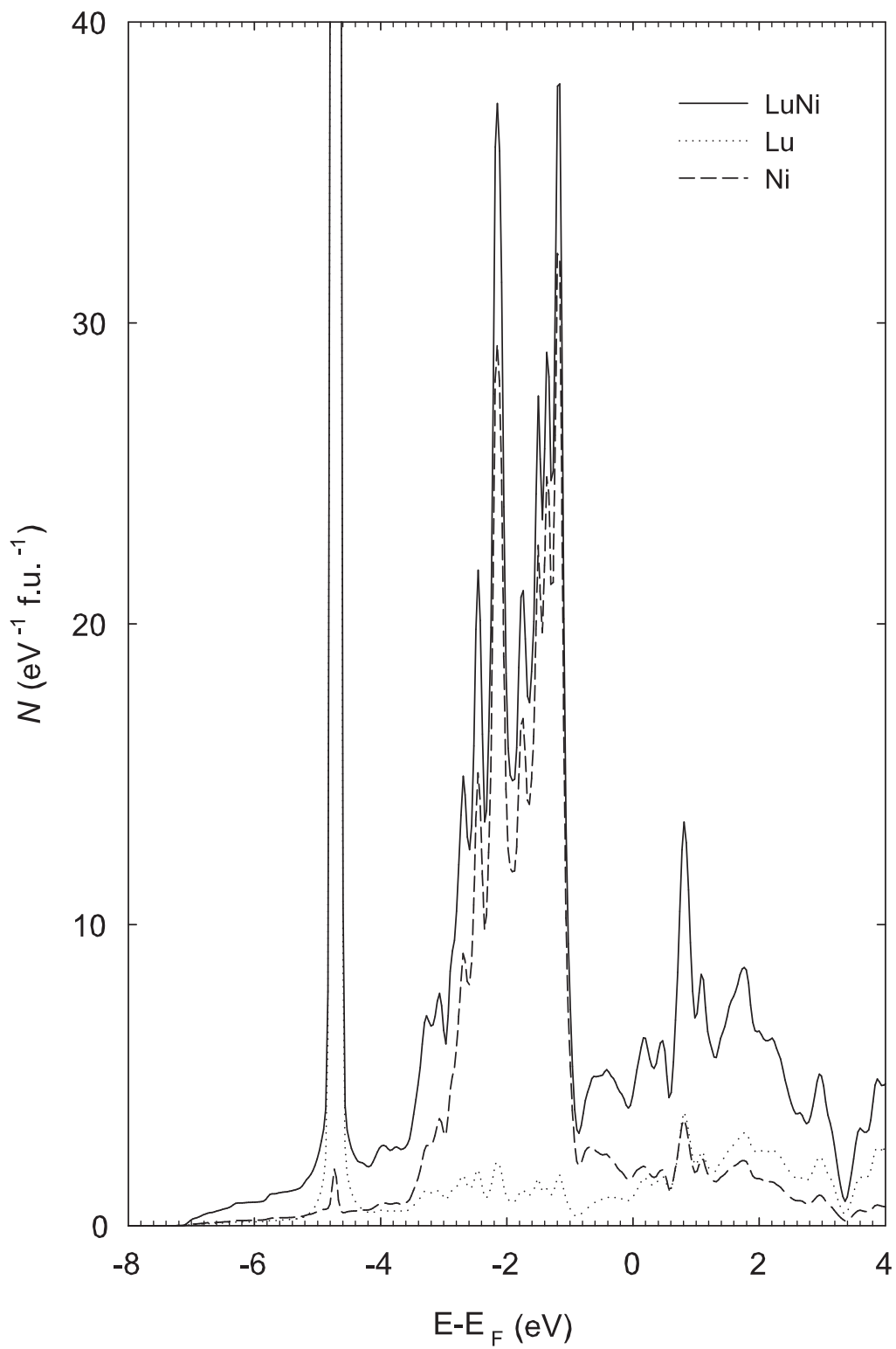
Z hustoty stavů na Fermiho mezi můžeme určit koeficient γ diskutovaný v kapitole 2.2.2.:

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 N(E_F) k_B^2.$$

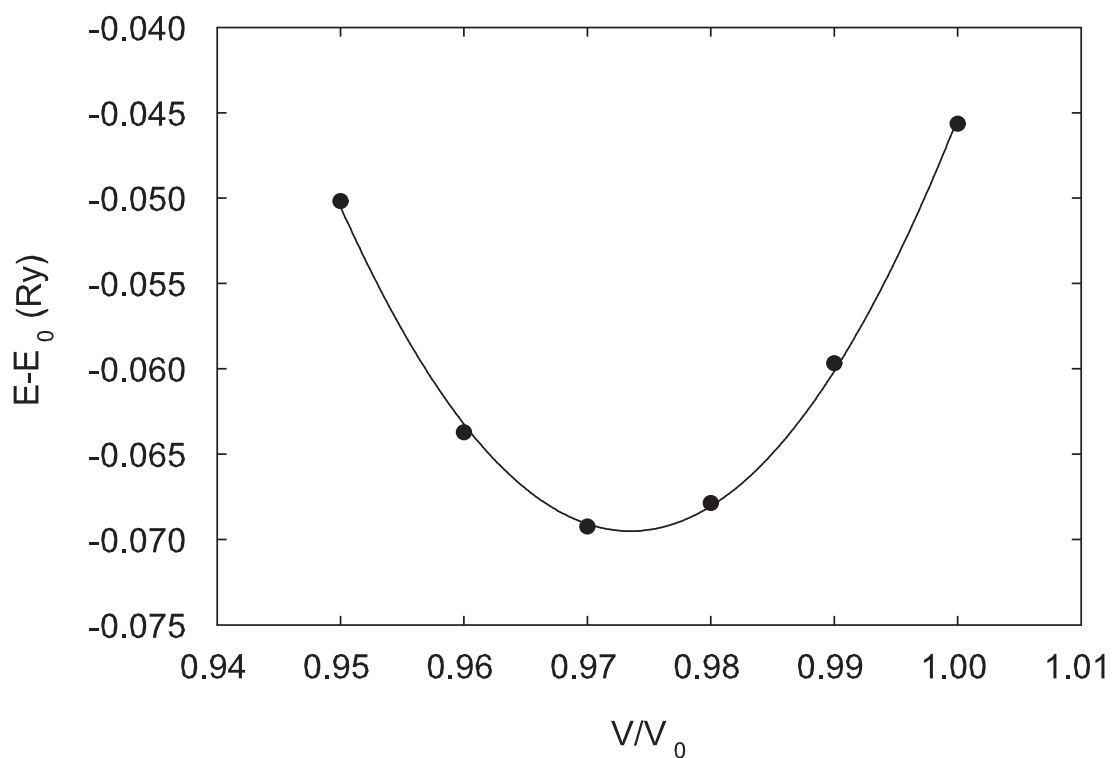
Jak již bylo zmíněno výše, experimentálně zjištěná hodnota Sommerfeldova koeficientu může být vyšší, než odpovídá teoretickému modelu.

$N(E_F)$	4,2021 eV ⁻¹ f.u. ⁻¹
γ	2,3 mJ mol ⁻¹ K ⁻²
$\gamma_{experiment}$	(3,0±0,5) mJ mol ⁻¹ K ⁻²

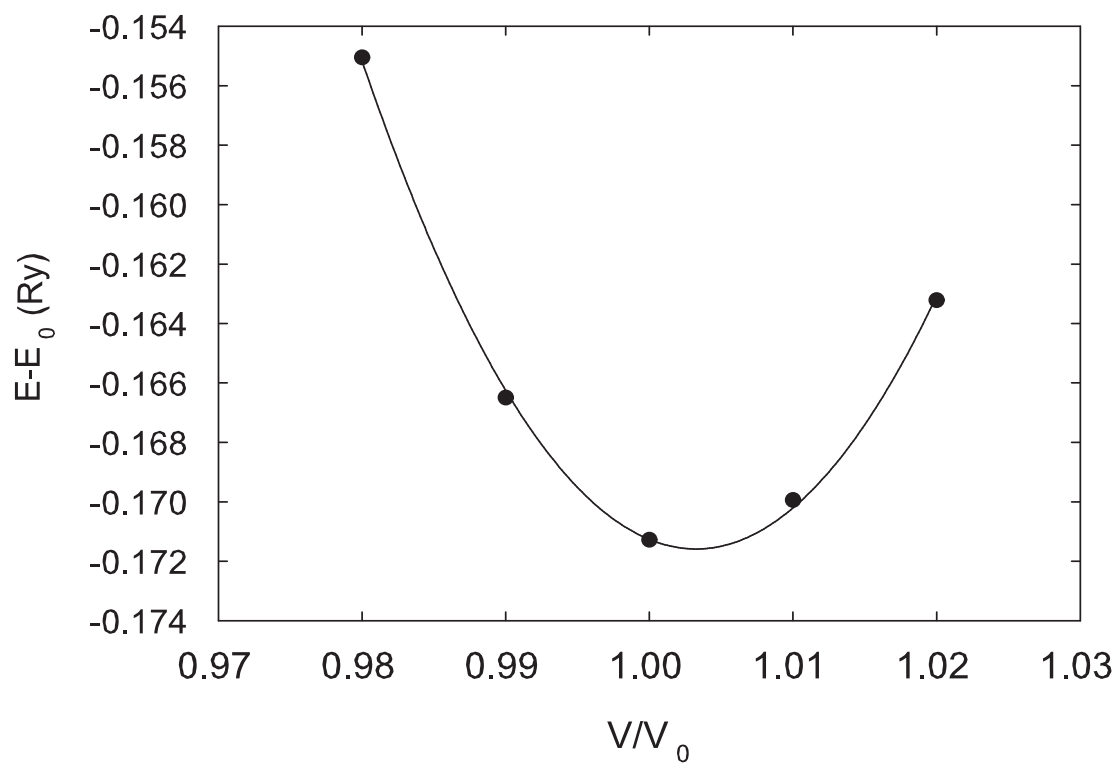
Tabulka 4.5.5. Srovnání vypočítaného a experimentálně určeného Sommerfeldova koeficientu.



Obrázek 4.1.1. Hustota stavů.



Obrázek 4.1.2. Závislost energie v LDA aproximaci na objemu elementární buňky ($E_0 = -12872,0\text{Ry}$).



Obrázek 4.1.3. Závislost energie v GGA aproximaci na objemu elementární buňky ($E_0 = -12881,00\text{ Ry}$).

5. Závěr

V této práci jsme se zabývali přípravou a studiem intermetalických sloučenin $RENi$, konkrétně sloučeniny $GdNi$, od ní odvozených substitucí $RE_xGd_{1-x}Ni$ ($RE = Y, La, Gd, Lu$), $x = 0,1$ a $0,5$, a nemagnetických analogů $YNi, LaNi$ a $LuNi$. Soustředili jsme se především na určení krystalové struktury sloučenin odvozených od $GdNi$, různé způsoby studia magnetických fázových přechodů a trendy v chování magnetizace v závislosti na substituci

Nejdůležitější výsledky této práce shrnujeme do několika následujících bodů:

- ⇒ Při určování struktury a fázové homogenity jsme zjistili, že některé vzorky obsahovaly větší, či menší množství cizí fáze, žíháním se tento stav ve většině případů zhoršil. $GdNi$ má velmi dobrou štěpnost podél roviny ac , což způsobovalo značné problémy při přípravě vzorků.
- ⇒ Z teplotní závislosti magnetizace a střídavé susceptibility jsme určili hodnoty paramagnetické Curieovy teploty θ_p a Curieovy teploty T_c . Curieovy teploty T_c byly určeny několika způsoby, jejich hodnoty se v rámci přesnosti použitých metod shodují. Dále jsme určili efektivní a nasycené magnetické momenty jednotlivých sloučenin.
- ⇒ Přes výsledky některých autorů [30,32,33] jsme u sloučeniny $GdNi$ nepozorovali žádnou významnou magnetokrystalovou anizotropii, např. velikost nasycené magnetizace je ve všech krystalografických směrech stejná, $\mu_{sat} = 7,2 \mu_B/f.u.$ Kromě iontů Gd^{3+} přispívají k magnetickým momentem $0,18 \mu_B/f.u.$ i vodivostní elektrony, což vysvětluje rozdíl očekávané hodnoty $\mu_{sat} = 7,0 \mu_B/f.u.$ oproti pozorované. Atomy Ni téměř žádný magnetický moment nenesou.
- ⇒ S pomocí nemagnetického analogu se nám podařilo podrobně analyzovat teplotní závislosti měrného tepla sloučenin $GdNi$ a $RE_{0,1}Gd_{0,9}Ni$. U substitucí $RE_{0,5}Gd_{0,5}Ni$ se nám analýza nepodařila, důvodem byl široký fázový přechod způsobený nehomogenitami vzorků.
- ⇒ Podařilo se nám určit elektronovou strukturu $LuNi$, hodnoty Sommerfeldova koeficientu γ jsou srovnatelné experimentálním pozorováním.

⇒ Podle [30] má monokrystal GdNi z hlediska elektrického odporu výrazně anizotropní chování, elektrický odpor ve směru osy \mathbf{b} má být až o řád větší než elektrický odpor ve směru os \mathbf{a} a \mathbf{c} . Vzhledem k velmi dobré štěpnosti krystalu podél ac roviny soudíme, že vzrůst elektrického odporu podél osy \mathbf{b} může být z velké části způsoben přítomností mikrotrhlin ve vzorku.

Z této práce plyne, že v rozporu s dříve publikovanými výsledky sloučenina GdNi nevykazuje významnou magnetokrystalovou anizotropii. Vzhledem k tomu, že orbitální moment iontu Gd^{3+} je roven nule a Ni řádný magnetický moment nenes, je náš výsledek v souladu s teoretickým očekáváním. Nad rámec předložené práce se v současné době soustředíme na studium anizotropie teplotní roztažnosti a elektrického odporu, která může odrážet anizotropii výměnných interakcí mezi Gd ionty, resp. anizotropii Fermiho plochy.

Symbol	Veličina	Jednotka
λ	vlnová délka	Å, nm
f.u.	elementární buňka	
\mathbf{B}	magnetická indukce	T
\mathbf{B}_0	vnější magnetická indukce	T
\mathbf{B}_i	vnitřní magnetická indukce	T
\mathbf{H}	intenzita magnetického pole	A m ⁻¹
\mathbf{H}_D	demagnetizační pole	A m ⁻¹
D	demagnetizační faktor	
$\mathbf{M}, \boldsymbol{\mu}$	magnetizace	A m ⁻¹ , μ_B /f.u.
M_s	spontánní magnetizace	A m ⁻¹ , μ_B /f.u.
μ_{sat}	nasyčená magnetizace	A m ⁻¹ , μ_B /f.u.
μ_{eff}	efektivní magnetický moment (magnetizace)	A m ⁻¹ , μ_B /f.u.
$\boldsymbol{\mu}$	magnetický moment atomu	μ_B
χ	susceptibilita (molární)	m ³ mol ⁻¹
χ_{dia}	diamagnetická susceptibilita	m ³ kg ⁻¹ , m ³ mol ⁻¹
χ_{para}	paramagnetická susceptibilita	m ³ kg ⁻¹ , m ³ mol ⁻¹
g	Landého g-faktor	
L	celkový orbitální moment hybnosti	
S	celkový spinový moment hybnosti	
J	celkový moment hybnosti	
T	teplota	K, °C
T_C	Curieova teplota	K
θ_P	paramagnetická Curieova teplota	K
C	Curieova konstanta	
E	energie	J, eV
E_F	Fermiho energie	eV
$N(E_F)$	hustota stavů na Fermiho mezi	eV ⁻¹ f.u. ⁻¹
J_{ij}	výměnný integrál	
C	měrné teplo	J mol ⁻¹

Symbol	Veličina	Jednotka
C_{exp}	experimentální měrné teplo	J mol^{-1}
C_{ph}	fononový příspěvek k měrnému teplu	J mol^{-1}
C_{el}	elektronový příspěvek k měrnému teplu	J mol^{-1}
C_m	magnetický příspěvek k měrnému teplu	J mol^{-1}
S	entropie	J mol^{-1}
S_m	magnetický příspěvek k entropii	J mol^{-1}
α_D, α_E	anharmonicitu (Debyeův, Einsteinův model)	K^{-1}
ω	úhlová frekvence	rad s^{-1}
k	vlnový vektor	
γ	Sommerfeldův koeficient	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$
ρ	měrný elektrický odpor	$\Omega \text{ m}$
$\rho_0(0)$	zbytkový měrný odpor	$\Omega \text{ m}$
ρ_{ph}	fononový příspěvek k měrnému odporu	$\Omega \text{ m}$
ρ_{mag}	magnetický příspěvek k měrnému odporu	$\Omega \text{ m}$
α	lineární koeficient teplotní roztažnosti	K^{-1}
α_V	koeficient objemové teplotní roztažnosti	K^{-1}

Symbol	Konstanta	Hodnota
Å	Ångström, krystalografická jednotka délky	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
μ_0	permeabilita vakua	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$
μ_B	Bohrův magneton	$9,27410 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
m_e	hmotnost elektronu	$9,109 56 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
e	velikost náboje elektronu	$1,602 19 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
eV	jednotka energie	$1,602 19 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
k_B	Boltzmannova konstanta	$1,380 62 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
\hbar	Planckova konstanta	$1,054 59 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
R	univerzální plynová konstanta	8,314
Ry	Rydbergova konstanta	$1 \text{ Ry} = 13,605 8 \text{ eV}$
N	Avogadrova konstanta	$6,022 17 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Literatura

1. R. Mallik *et al.*, Physical Review B **55**, 8369 (1997).
2. R. Mallik, E. V. Sampathkumaran, P. L. Paulose, and V. Nagarajan, Physical Review B **55**, R8650-R8653 (1997).
3. S. C. Abrahams *et al.*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **25**, 1069 (1964).
4. E. Gratz, G. Hilscher, H. Sassik, and V. Sechovský, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **54-57**, 459 (1986).
5. J. Klíma and B. Velický, Kvantová teorie II, (skripta MFF UK, SPN, 1998).
6. V. Sechovský, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, (Elsevier Science Ltd, Oxford, 2003).
7. C. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, 1 ed., (Academia Praha, 1984).
8. F. Bloch, Z Phys **57**, 545 (1929).
9. W. Pauli, Z Phys **41**, 81 (1927).
10. P. Mohn, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, (Elsevier Science Ltd, Oxford, 2003).
11. E. C. Stoner, Proc Roy Soc A **165**, 372 (1938).
12. M. S. S. Brooks, M. Richter, and L. M. Sandratskii, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, (Elsevier Science Ltd, Oxford, 2003).
13. H. Ibach and H. Luth, Solid-State Physics, (Springer-Verlag, 1991).
14. V. Nekvasil and M. Diviš, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, (Elsevier Science Ltd, Oxford, 2003).
15. M. A. Ruderman and C. Kittel, Physical Review **96**, 99 (1954).
16. K. Yoshida, Physical Review **106**, 893 (1957).
17. A. S. Markosyan, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, (Elsevier Science Ltd, Oxford, 2003).
18. D. Gignoux and D. Schmitt, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **100**, 99 (1991).
19. J. Kvasnica, Termodynamika, (SNTL; Praha, 1965).
20. R. S. Šafrata, Fyzika nízkých teplot, (MATFYZPRES; Praha, 1998).
21. C. A. Martin, Journal of Physics: Condensed Matter **5967** (1991).

22. E. Gratz, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, (Elsevier Science Ltd, Oxford, 2003).
23. H. Nowotny and E. Gratz, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, (Elsevier Science Ltd, Oxford, 2003).
24. I. S. Oliveira, K. Nishimura, Y. Isikawa, and N. J. Stone, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **104-107**, 1265 (1992).
25. V. S. Amaral *et al.*, *Journal of Applied Physics* **75**, 6513 (1994).
26. P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd ed., 1991).
27. K. Sato, S. Iwasaki, Y. Isikawa, and K. Mori, *Journal of Applied Physics* **53**, 1938 (1982).
28. L. Nordstrom, M. S. S. Brooks, and B. Johansson, *Physical Review B* **46**, 3458 (1992).
29. K. Sato, Y. Yosida, Y. Isikawa, and K. Mori, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **54-7**, 467 (1986).
30. K. Mori and K. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan* **49**, 246 (1980).
31. K. Sato, K. Koyachi, and K. Mori, *Journal of Applied Physics* **52**, 2084 (1981).
32. Y. Isikawa, K. Higashi, T. Miyazaki, and K. Sato, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **31-4**, 1057 (1983).
33. K. Sato, *Transactions of the Japan Institute of Metals* **21**, 336 (1980).
34. E. Gratz and A. Lindbaum, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177-181**, 1077 (1998).
35. G. Fillion, D. Gignoux, F. Givord, and R. Lemaire, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **44**, 173 (1984).
36. D. Gignoux and J. S. Shah, *Solid State Communications* **11**, 1709 (1972).
37. K. Sato, S. Iwasaki, K. Mori, and Y. Isikawa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **31-4**, 207 (1983).
38. M. Nakhl, B. Chevalier, J. L. Bobet, and B. Darriet, *Journal of Alloys and Compounds* **299**, 94 (2000).
39. *Binary Alloy Phase Diagrams. 2*, ASM International, The Materials Information Society.
40. W. Bardsley, D. T. J. Hurle, and J. B. Mullin, *Crystal Growth: A Tutorial Approach*, (North-Holland, 1979).

41. V. Valvoda, M. Polcarová, and P. Lukáč, *Základy strukturní analýzy*, (Karolinum, Praha, 1992).
42. Fullprof 2k. <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>
43. Physical Property Measurement System.
<http://www.qdusa.com/products/ppms.htm>
44. Magnetic Property Measurement System.
<http://www.qdusa.com/products/mpms.html>
45. A. Arrott, *Physical Review* **108**, 1394 (1957).
46. J. S. Hwang, K. J. Lin, and Ch. Tien, *Review of Scientific Instruments* **68**, 94 (1997).
47. D. Liberman, J. T. Waber, and D. T. Cromer, *Physical Review* **137**, A27-A34 (1965).
48. P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864-B871 (1964).
49. W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133-A1138 (1965).
50. A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Physical Review A* **43**, 3161 (1991).
51. Z. Deyuan, J. Tang, and J. Gschneidner, *Journal of the Less Common Metals* **169**, 45 (1991).
52. J. H. N. Van Vucht and K. H. J. Buschow, *Journal of the Less Common Metals* **46**, 133 (1976).
53. X. P. Zhong, F. R. de Boer, T. H. Jacobs, and K. H. J. Buschow, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **92**, 46 (1990).
54. J. Ruz. Ústní sdělení, bude publikováno.
55. A. Arrott and J. E. Noakes, *Physical Review Letters* **19**, 786 (1967).
56. P. Blaha *et al.*. WIEN2k. <http://www.wien2k.at/index.html>