

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jaroslav Valenta

Vliv vnějšího tlaku na magnetické chování materiálu

Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jiří Prchal, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FOF

Praha 2011

Na tomto místě bych rád vyslovil svá poděkování za pomoc při mé bakalářské práci. Největší dík patří mému vedoucímu panu RNDr. Jiřímu Prchalovi, Ph.D. za jeho ochotu, trpělivost a rady při měření a psaní mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat panu Mgr. Martinu Míškovi za pomoc při sestavení svěrací tlakové cely a průchodky. Díky patří také paní RNDr. Evě Šantavé, CSc. za pomoc při měření měrného tepla, panu Ing. Martinu Žáčkovi za technickou podporu ve Společné laboratoři pro magnetická studia (SLMS) a Mgr. Marii Kratochvílové za pomoc při měření na mikrosondě.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla dle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 2.8.2011

Jaroslav Valenta

Název práce: Vliv vnějšího tlaku na magnetické chování materiálu

Autor: Jaroslav Valenta

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jiří Prchal, Ph.D., Katedra fyziky kondenzovaných látek

Abstrakt: Tato práce se zabývá magnetickými vlastnostmi sloučeniny HoCo₂, ve složení vzácná zemina a tranzitivní kov. Studium se týkalo vlastnostmi za atmosférického tlaku a změnami magnetického chování při aplikovaném hydrostatickém tlaku. Při atmosférickém tlaku byla provedena analýza vzorku se zjištěním tří magnetických přechodů: teplota přetočení magnetizace Co klastrů $T_f = (125 \pm 1)$ K, Curieova teplota $T_C = (79,5 \pm 0,1)$ K a teplota spinové reorientace $T_R = (16,4 \pm 0,5)$ K. Působením hydrostatického tlaku do 3 GPa byly pozorovány posuny teplot magnetických přechodů a v případě T_f a T_R jejich postupné mizení. Z posunu T_C a T_f do nižších teplot a mizení T_f bylo usouzeno, že Co magnetismus je vlivem hydrostatického tlaku potlačován.

Klíčová slova: vzácná zemina, HoCo₂, magnetický moment, magnetické uspořádání, hydrostatický tlak

Title: Influence of the external pressure on the magnetic behavior of the material

Author: Jaroslav Valenta

Department: Department of Condensed Matter Physics

Supervisor: RNDr. Jiří Prchal, Ph.D., Department of Condensed Matter Physics

Abstract: This thesis deals with magnetic properties of the HoCo₂ compound, which is composed of rare earth and transition metal elements. The study is focused on properties at ambient pressure and changes of the magnetic behavior of the material under hydrostatic pressure. At the ambient pressure, there was performed analysis of the sample quality with a finding of presence of three magnetic transitions: flipping temperature magnetization of Co clusters $T_f = (125 \pm 1)$ K, Curie temperature $T_C = (79,5 \pm 0,1)$ K and spin-reorientation temperature $T_R = (16,4 \pm 0,5)$ K. When applying the hydrostatic pressure up to 3 GPa, there was observed a shift of the temperatures of the magnetic transitions and in the case T_f and T_R their consequent vanishing. From the shifts of the T_C and T_f towards lower temperatures and from the vanishing of the T_f , it was concluded that Co magnetism is being suppressed by the influence of the hydrostatic pressure.

Keywords: Rare earth, HoCo₂, magnetic moment, magnetic ordering, hydrostatic pressure

Obsah

1. Úvod	7
2. Teorie	8
2.1. Ionty vzácných zemin.....	8
2.2. Magnetizmus	8
2.2.1 Magnetizmus volného iontu.....	9
2.2.2 Výměnné interakce	10
2.2.3 Paramagnetická oblast	11
2.2.4 Typy magnetických uspořádání	12
2.2.5 Magnetické domény.....	14
2.3. Magnetotranstportní jev	16
2.3.1 Elektrický odpor.....	16
2.4. Vliv vnějšího tlaku	17
2.4.1 Popis tlaku.....	17
2.4.2 Tlaková závislost	18
3. Experimentální metody	20
3.1. Příprava vzorku	20
3.1.1 Jednooblouková pec.....	20
3.2. Charakterizace vzorku.....	21
3.2.1 Rentgenová prášková difrakce.....	21
3.2.2 Mikrosonda	22
3.2.3 DTA	23
3.3. Měřicí techniky	23
3.3.1 Měření magnetizace	23
3.3.2 Měření tepelné kapacity.....	25
3.3.3 Měření elektrického odporu.....	26
3.4 Tlakové cely	27
3.4.1 Svěrací tlaková cela - SQUID.....	27
3.4.2 Svěrací tlaková cela typu „Naka“	28
4. Předchozí výsledky.....	30
5. Výsledky.....	32
5.1 Charakterizace vzorku.....	32
5.1.1 Rentgenová prášková difrakce na sloučenině HoCo_2	32
5.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	32
5.2 Měření při atmosférickém tlaku	33
5.2.1 Magnetizační měření při atmosférickém tlaku	33
5.2.2 Měření elektrického odporu za atmosférického tlaku.....	37
5.2.3 Měrná tepelná kapacita	38
5.3 Měření v tlakových celách	39
5.3.1 Magnetická susceptibilita.....	39
5.3.2 Elektrický odpor.....	40
6. Diskuze	42
6.1 Měření za atmosférického tlaku	42

6.2 Měření při hydrostatickém tlaku	45
7. Závěr	47
Seznam použité literatury	48
Seznam tabulek	50
Seznam použitých zkratk	51

1. Úvod

Magnetické vlastnosti intermetalických látek jsou v popředí studia několika posledních desítek let, kdy se ukázaly jejich výhodné vlastnosti a potenciál pro použití v technické praxi (spintronika, magnetická záznamová média, senzory, čtečky GMR). Vedle studia přímých aplikací je také důležité studium přírodních fyzikálních vlastností a fyzikálních jevů, jež jsou důležité pro pochopení sledovaných vlastností.

Jejich rozmanité magnetické vlastnosti jsou studovány především v intermetalických sloučeninách obsahujících prvky vzácných zemin (RE) či tranzitivní kov (T), u nichž v důsledku částečně zaplněné slupky 4f, resp. 3d dochází ke vzniku magnetického momentu. Jednou z velmi zajímavých intermetalických sloučenin jsou sloučeniny RECo₂, obsahující oba typy zmíněných prvků (RE,T). Vlastnosti sloučenin RECo₂ nebyly ještě zcela prozkoumány. Tyto sloučeniny mají dobré předpoklady pro různé druhy magnetických vlastností zejména vlivem změn teploty a působení vnějšího hydrostatického tlaku, jenž mění parametry krystalové mřížky. Mřížové parametry můžeme měnit i substitucí (chemický tlak), který vedle změny objemu (vlastní efekt „tlaku“) v důsledku jiné velikosti substituovaného atomu mění současně i elektronovou konfiguraci v místě původního atomu, respektive změny v hustotě elektronových stavů. Vlivem hydrostatického tlaku zůstává sloučenina beze změny složení a tvaru a rovněž celkový počet elektronů v systému je zachován.

V mém zájmu studia je sloučenina HoCo₂ spadající do již zmíněné skupiny intermetalik RECo₂. Ve sloučenině se Ho vyskytuje jako trojmocný iont, jehož magnetický moment je tvořen elektrony ve 4f slupce, kde je přítomno 10 ze 14 možných elektronů [1]. Kobalt ve své podstatě může tvořit magnetický moment v důsledku nezaplňené slupky 3d, avšak vzhledem k charakteru elektronů ve 3d slupce záleží na prostředí, do něhož je atom kobaltu vložen, zda-li se podpoří vznik magnetického momentu či nikoli. Ve sloučeninách RECo₂ tvoří kobalt svojí vlastní magnetickou podmřížku interagující s podmřížkou od Holmia [2-4]. Látka v takovémto netriviálním uspořádání zakládá na velkou citlivost magnetického chování vůči změně vnějších podmínek. Tato vlastnost se potvrzuje pozorováním výrazné změny teploty magnetického uspořádání na aplikovaném hydrostatickém tlaku.

Práce je rozčleněna do sedmi kapitol. Po úvodní kapitole tvořící tento úvod, následuje druhá kapitola obsahující teorii k problematice této práce – vznik magnetizmu a magnetické uspořádání v látce, vliv tlaku na magnetické vlastnosti látky. Ve třetí kapitole najdeme popis experimentálních metod použitých při přípravě, charakterizaci a vlastním měření vzorku. Dále je zde popsána metodika k dosažení daného vnějšího hydrostatického tlaku. Čtvrtá kapitola popisuje předchozí výsledky měření na sloučeninách RECo₂ pod vnějším hydrostatickým tlakem. Pátá kapitola shrnuje výsledky pozorování vzorku bez působení a za působení hydrostatickým tlakem. Následující kapitola (šestá) diskutuje výsledky. V poslední kapitole jsou shrnuty výsledky této práce.

2. Teorie

2.1. Ionty vzácných zemin

Prvky zapsané v periodické tabulce prvků mezi prvky lanthan ($Z = 57$) a lutecium ($Z = 71$), jež se nazývají lanthanoidy, jsou spolu s prvky skandium ($Z = 21$) a yttrium ($Z = 39$) nazývány vzácnými zeminami [5].

Elektronová konfigurace lanthanoidů (nazývaných též „4f-prvky“) je $Xe [6s^2 5d^1 4f^N]$, kde N je počet elektronů ve stavu 4f. Konfigurace xenonu $5s^2 5p^6$ dává základ pro podobné chemické chování celé skupiny. Tyto prvky jsou zajímavé zvláště jejich magnetickými vlastnostmi, které se mění systematicky se zaplňováním slupky 4f. U těchto prvků také dochází ke snižování poloměrů trojmocných iontů s rostoucím atomovým číslem od 1,11 Å u ceru až po 0,94 Å u yterbia [1]. Tento jev se nazývá lanthanoidová kontrakce.

V posloupnosti těchto prvků se postupně obsazují stavy $4f^N$, jež jsou příčinou různého magnetického chování iontů vzácných zemin. Elektrony v této 4f slupce o poloměru asi 0,3 Å jsou prostorově blíže k atomovému jádru než slupky 6s a 5p, které elektrony ve stavech 4f stíní [1]. Slupka 4f si zachovává svoji integritu i při tvorbě kovové vazby, kde jsou elektrony ze stavů 6s a 5p odtrženy a následně se podílejí na kovové vazbě.

Slupka 4f má v pevné fázi mnohem menší poloměr než je vzdálenost nejbližších sousedících atomů vzácných zemin a tím, že nevstupují do vazby, jsou elektrony z 4f skupiny lokalizované. Tento poznatek nás vede k tomu, že mohou být uvažovány vzácnozeminné atomy v pevné fázi jako volné ionty ve stavu RE^{3+} v prostoru vodivostních elektronů. Po zanedbání spin-orbitální interakce vypadá hamiltonián takového systému:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \Delta_i + \sum_{i=1}^N -\frac{\tilde{Z}e^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.1)$$

kde e je náboj elektronu, m_e hmotnost elektronu, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, \tilde{Z} je náboj jádra stíněný vnitřními zaplněnými elektronovými slupkami, nebo-li tzv. efektivní náboj a r_i , resp. r_{ij} je vzdálenost elektronu od jádra, resp. vzdálenost mezi navzájem interagujícími elementárními částicemi.

2.2. Magnetismus

K vypracování této části práce byla použita jako pomocná literatura od Ch. Kittela [1] a D. Turčinkové [2].

Magnetické vlastnosti materiálu mají svůj původ v magnetickém momentu, jejich vzájemných interakcích a interakcích s krystalovým polem. V této práci se zabýváme intermetalickým materiálem složeným z atomů vzácné zeminy (RE) a tranzitivního kovu (T). Popis jejich magnetických vlastností nám umožňují dva teoretické popisy, lokalizovaný a itinerantní magnetismus. První případ nejčastěji odpovídá chování

prvků vzácných zemin, jejichž 4f elektrony jsou odstíněné slupkami 6s a 5d. Druhá teorie odpovídá prvkům s nezaplňenými slupkami d a 5f, jejichž elektrony se mohou podílet na chemických vazbách. Ve sloučeninách typu RECo₂ se mohou vyskytovat oba jevy, vzhledem k přítomnosti prvků vzácných zemin i tranzitivních kovů.

Magnetický moment

Magnetický moment volného atomu vzniká vlivem proudové smyčky od obíhajícího elektrického náboje:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g \mu_B \mathbf{J}, \quad (2.2)$$

kde γ je poměr magnetického momentu k momentu hybnosti a nazývá se gyromagnetický poměr, \mathbf{J} je celkový moment hybnosti, μ_B je Bohrov magneton a g je tzv. g-faktor (Landéův faktor), který je určen Landéovou rovnicí:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (2.3)$$

kde S je celkový spinový moment a L celkový orbitální moment hybnosti.

2.2.1 Magnetismus volného iontu

Ke vzniku magnetického momentu musí být celkový moment hybnosti \mathbf{J} dle (2.2) nenulový. Celkový moment hybnosti je dán součtem orbitálního a spinového momentu elektronů (spin-orbitální vazba). U lanthanoidových atomů má největší příspěvek k magnetickému momentu spin-orbitální interakce.

Zaplňování orbitalů elektrony se řídí podmínkou nejmenší možné konečné energie elektronového obalu atomu. Zákonitosti pro zaplňování elektronových hladin jsou popsány Hundovými pravidly:

- 1 - Pro danou konfiguraci se elektronové stavy obsazují tak, aby celkový výsledný spin byl maximální. Při obsazování hladin elektrony se dodržuje Pauliho vylučovací princip. (maximalizace spinového momentu)
- 2 - Při zachování platnosti 1. pravidla dochází k zaplňování tak, aby výsledný celkový orbitální moment byl maximální. (maximalizace orbitálního momentu hybnosti, při daném spinu)
- 3 - Hodnota celkového momentu hybnosti J je rovna:

$$\begin{aligned} J &= |L - S| && \text{pro slupku zaplněnou méně než z poloviny,} \\ J &= L + S && \text{pro slupku zaplněnou více než z poloviny.} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Pro slupku zaplněnou právě z poloviny vyplývá, že $L = 0$ a tudíž $J = S$.

Pauliho vylučovací princip říká, že v rámci jednoho atomu nemohou být dva elektrony ve stejném kvantovém stavu, tj. alespoň jedno z kvantových čísel – n , l , m , m_s – musí být různé.

2.2.2 Výměnné interakce

Magnetické momenty mohou být v pevných látkách uspořádány. Hlavní roli pro uspořádání magnetických momentů v pevných látkách hrají výměnné interakce.

Výměnná interakce je způsobena párovými korelacemi spinových momentů. Popis výměnné interakce tvoří Heisenbergův model. Zde je výměnná interakce mezi dvěma ionty zapsána spinovým hamiltoniánem:

$$\hat{H}_{ij}^{ex} = -2J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j, \quad (2.5)$$

kde J_{ij} je výměnný integrál mezi spiny \hat{S}_i a \hat{S}_j . Výměnný integrál souvisí s překryvem elektronových funkcí atomů i a j . Je-li $J_{ij} > 0$ uspořádávají se magnetické momenty paralelně, a naopak je-li $J_{ij} < 0$ uspořádají se magnetické momenty antiparalelně. Celkový spinový hamiltonián sečtený přes všechny dvojice iontů:

$$\hat{H}^{ex} = -\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j. \quad (2.6)$$

Výměnná interakce má dva základní typy. Přímou interakci a nepřímou interakci, která se ještě dělí podle zprostředkovatele na nepřímou interakci (supervýměnná) a nepřímou interakci typu RKKY (nazvanou podle pánů Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida).

1) Přímá výměnná interakce

Přímá výměnná interakce pochází od přímé coulombovské interakce elektronů mezi dvěma ionty. U takovýchto iontů dochází k přímému překryvu orbitalů (obr. 2.1 a) nejčastěji nastávající u d-orbitalů nejbližších sousedů. Interakce je velice silná, ale krátkodosahová. Její složka převládá u vysokoteplotního uspořádání atomů. U sloučenin obsahující prvky vzácných zemin je přímý překryv od 4-f elektronů zanedbatelný.

2) Nepřímá výměnná interakce – supervýměnná

Supervýměnná interakce je zprostředkovaná nemagnetickým atomem mezi dvěma magnetickými ionty (obr. 2.1 b). Vyskytuje se nejčastěji u sloučenin RECo_2 , REAl_2 , RENi_2 a dalších.

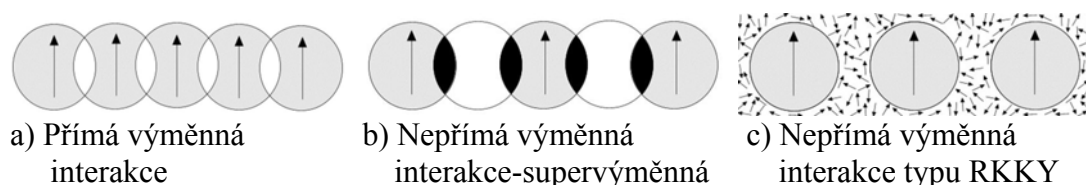
3) Nepřímá výměnná interakce – RKKY

Interakce RKKY vzniká díky interakci spinů vodivostních elektronů s magnetickými momenty jednotlivých iontů (obr. 2.1 c). Tyto momenty jsou lokalizované, což v našem případě odpovídá elektronům ze 4f-slupky. Vodivostní elektrony jsou díky přítomnému magnetickému momentu polarizovány. Polarizované vodivostní elektrony interagují s dalšími magnetickými ionty čímž ovlivňují magnetické uspořádání materiálu. Právě díky vodivostním elektronům je interakce RKKY dalekodosahová a periodická a v případě vzácnozeminných intermetalik často dává největší příspěvek k magnetickému uspořádání materiálu, jehož magnetický moment

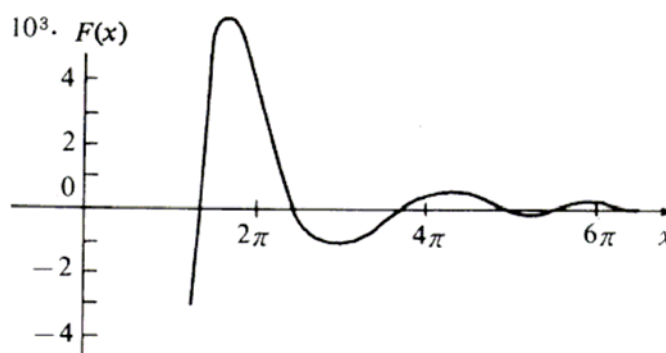
je tvořen lokalizovanými elektrony. Výměnný integrál interakce RKKY je popsán:

$$J_{RKKY} \approx \frac{\cos(k_F r)}{r^3}, \quad (2.7)$$

kde k_F je Fermiho vlnový vektor a r je vzdálenost mezi interagujícími momenty [6]. Zde je vidět zmíněná periodičita v závislosti na vzdálenosti mezi momenty iontů. Periodičita (střídání znamének u J_{RKKY}) je způsobená charakterem vlnové funkce polarizovaných elektronů. Znaménko interakce RKKY se také mění se vzdáleností interagujících momentů. Tato závislost je nastíněna na obrázku 2.2. Tato závislost je jednou z hlavních motivací studia ve vysokých tlacích. Vlivem vnějšího tlaku můžeme zmenšovat meziatomovou vzdálenost.



Obr. 2.1: Základní typy výměnné interakce s dvěma druhy nepřímé výměnné interakce (převzato z [7]).



Obr. 2.2: Závislost nepřímé výměnné interakce RKKY na vzdálenosti (převzato z [6]).

2.2.3 Paramagnetická oblast

Při dostatečně vysoké teplotě nad teplotou magnetického uspořádání se látka vyskytuje v paramagnetickém stavu, kdy má látka dostatek energie, aby magnetické momenty byly náhodně orientovány (výsledný magnetický moment je nulový). Magnetický stav látky v této oblasti je charakterizován Curie-Weissovým zákonem:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2.8)$$

kde χ je magnetická susceptibilita, C je Curieova konstanta a θ_p je paramagnetická Curieova teplota. Zpravidla platí pro paramagnetickou Curieovu teplotu: $\theta_p < 0$ je převládající antiferomagnetická interakce a pro $\theta_p > 0$ je převládající feromagnetická interakce.

2.2.4 Typy magnetických uspořádání

Magnetické atomy v pevné fázi mohou vytvářet magnetické struktury. Magnetická uspořádání vznikají v důsledku nedostatku energie pro náhodné směřování magnetických momentů, např. úbytkem tepla, a následnou snahou systému o energeticky výhodnější konfiguraci – uspořádáním magnetických momentů klesne entropie systému. Magnetické struktury jsou tedy závislé na síle výměnné interakce vůči tepelným kmitům a na charakteru této interakce. Existuje několik druhů magnetických uspořádání, typicky může být feromagnetické, antiferomagnetické, ferimagnetické (zvláštním případem je antiferomagnetismus) a další typy magnetického pořádku, obvykle vznikající kombinací výše zmíněných typů uspořádání magnetických momentů v prostoru.

Feromagnetické uspořádání

Látky mající magnetické momenty paralelně uspořádané se nazývají feromagnetické a mají spontánní magnetický moment, tedy nenulový magnetický moment i bez přiloženého vnějšího magnetického pole. Existující spontánní magnetický moment říká, že feromagnetické látky mají magnetické momenty jednotlivých atomů pravidelně uspořádané (obr. 2.4). Výměnný integrál z rovnic (2.5 a 2.6) je u feromagnetů kladný ($J_{ij} > 0$). Celkové pole v materiálu \mathbf{H}_{tot} je dáno součtem vnějšího pole \mathbf{H} s molekulárním polem \mathbf{H}_m , které je tvořeno od spontánní magnetizace \mathbf{M} .

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_m = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}, \quad (2.9)$$

kde λ je Weissův koeficient molekulárního pole a pro feromagnetika je $\lambda > 0$.

Feromagnetické uspořádání je způsobeno výměnnou interakcí snažící se vzájemně uspořádat magnetické momenty, zejména v nízkých teplotách, kdy je v látce nedostatek energie k náhodné orientaci magnetických momentů a ty se snaží o energeticky výhodnější konfiguraci. Teplotě přechodu do tohoto stavu říkáme Curieova teplota T_C . V paramagnetickém stavu lze pak odvodit vztah:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad C = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B},$$

$$T_C = C\lambda, \quad (2.10)$$

kde χ je susceptibilita, C je Curieova konstanta a k_B je Boltzmanova konstanta.



Obr. 2.3: Schématické znázornění uspořádání magnetických momentů ve feromagnetiku.

Ferimagnetické uspořádání

Ferimagnetické uspořádání je tvořené dvěma feromagnetickými podmřížkami A a B, které mají různé magnetické momenty, orientované antiparalelně (Obr. 2.5). Ferimagnetické uspořádání může být tvořeno i z více podmřížek. Výsledný magnetický moment zde zůstává nenulový (spontánní magnetizace; nevykompenzovaný antiferomagnetizmus). Ferimagnetika mají také svojí Curieovu teplotu $T_{C,feri}$, jež je daná výrazem:

$$T_{C,feri} = \mu \sqrt{C_A C_B}, \quad (2.11)$$

kde C_A a C_B jsou Curieovy konstanty pro podmřížky A a B, μ je kladná konstanta [6].



Obr. 2.4: Schématické znázornění dvou feromagnetických podmřížek vzájemně vpletených do sebe a antiferomagneticky interagujících, tvořící ferimagnetikum.

Antiferomagnetické uspořádání

Antiferomagnetikum je zvláštní případ ferimagnetika, jehož obě podmřížky A a B mají stejnou spontánní magnetizaci (Obr. 2.6). Tudiž se magnetické momenty navzájem vykompenzují a výsledný magnetický moment je nulový. Obdobou Curieovy teploty je zde Néelova teplota T_N . Pod touto teplotou jsou momenty antiferomagneticky uspořádány a výsledný magnetický moment je tedy nulový. Platí rovnice:

$$\chi = \frac{C}{T - T_N}, \quad T_N = C\mu. \quad (2.12)$$

Výměnný integrál (2.5 a 2.6) je pro antiferomagnetikum záporný ($J_{ij} < 0$).

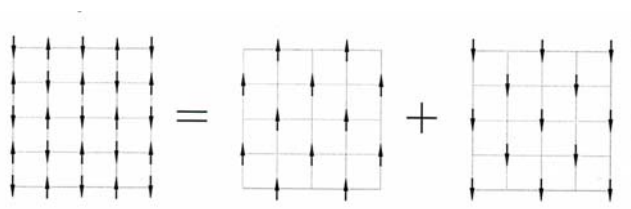


Obr. 2.5: Schématické znázornění antiferomagnetického uspořádání magnetických momentů.

Teorie podmřížek

Teorie podmřížek dává jednoduchý popis kombinovaných magnetických struktur. Tuto teorii lze použít, pokud můžeme – pro účely charakterizace – magnetický systém rozdělit alespoň do dvou podmřížek. Každá podmřížka se skládá

z uspořádaných magnetických momentů jednoho druhu iontu, které tvoří samostatný uspořádaný systém. Tyto mřížky jsou do sebe vpleteny (viz obrázek 2.3).



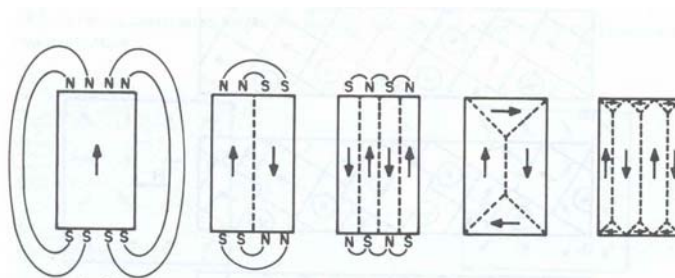
Obr. 2.6: Vpletení dvou druhů magnetických mřížek (převzato z [8]).

Uvažujeme dále jen dvě spletené mřížky typu A a B. Celý systém je ovlivňován dvěma druhy interakcí. Jedna je vnitromřížková výměna, působící mezi ionty jedné mřížky. Lze jí popisovat Weissovým molekulárním polem, λ_{AA} a λ_{BB} pro vnitromřížkovou výměnu podmřížek A, resp. B. Je-li $\lambda > 0$ pak je daná podmřížka feromagnetická. Druhá výměna je mezimřížková, opět popsána Weissovým molekulárním polem, kde $\lambda_{AB} = \lambda_{BA}$. Je-li $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} > 0$ pak je vazba mezi podmřížkami feromagnetická, popřípadě antiferomagnetická, pokud $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} < 0$ [6].

2.2.5 Magnetické domény

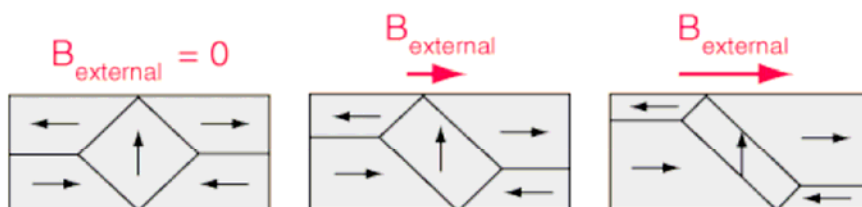
V oboru teplot dostatečně nízko pod Curieovou teplotu jsou v mikroskopickém měřítku všechny magnetické momenty ve feromagnetiku uspořádány paralelně. Přesto je celkový makroskopický magnetický moment o mnoho menší než nasycený moment. To je způsobeno tím, že jsou magnetizace ve vzorku rozděleny do malých oblastí, zvaných domény. V každé magnetické doméně jsou magnetické momenty uspořádány paralelně a celková magnetizace jedné domény odpovídá nasycené magnetizaci. Tyto domény, ale nejsou vůči sobě v paralelním uspořádání, což je pro celý systém energeticky výhodnější, a proto je výsledný magnetický moment vzorku menší než nasycený. Domény jsou od sebe odděleny doménovými stěnami, ve kterých se magnetické momenty postupně převrací až na směr sousedící domény.

Celková energie materiálu je tvořena energií doménových stěn a energií dipolární. Dipolární energie pochází od demagnetizačního pole a může být redukována vznikem doménových stěn. Materiál, který se snaží minimalizovat svoji energii, hledá vhodné rozdělení svého objemu do magnetických domén (Obr. 2.7). Například, monodoménová struktura materiálu má jednu doménu, tedy příspěvek do celkové energie od doménové stěny je nulový a příspěvek dipolární energie je maximální.



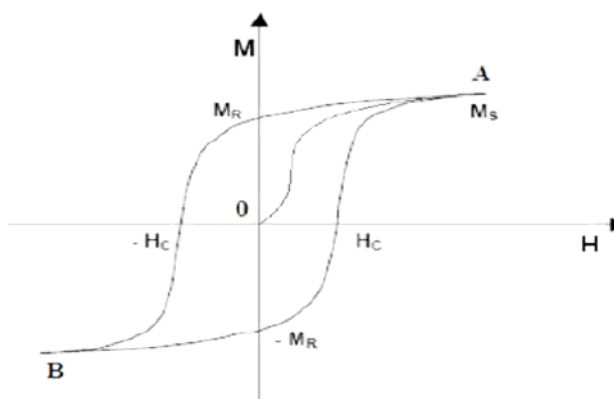
Obr. 2.7: Rozdělení materiálu na doménové stěny (převzato z [9]).

Budeme-li na vzorek (složený z domén) působit vnějším magnetickým polem, budou magnetické domény s výhodným směrem magnetizace vzhledem k vnějšímu magnetickému poli zvětšovat svůj objem na úkor domén s jinou orientací magnetizace (Obr. 2.8). Ve velkých polích se magnetizace domén natáčí podél přiloženého magnetického pole.



Obr. 2.8: Magnetické domény ve vnějším poli (převzato z [7]).

Tento jev má za následek vznik tzv. hysterezní smyčky (Obr. 2.9), což je závislost magnetizace vzorku na přiloženém vnějším poli při konstantní teplotě. Magnetizace historicky čistého vzorku (nulová spontánní magnetizace) probíhá následovně. Vložíme materiál do vnějšího magnetického pole H , magnetizace M bude se vzrůstajícím polem vzrůstat podél křivky $0A$, která se nazývá panenská magnetizační křivka. Po dalším zvýšení pole magnetizace dosáhne tzv. saturované magnetizace M_s , jež je maximální hodnota magnetizace.



Obr. 2.9: Hysterezní smyčka magnetické látky.

Budeme-li dále zvyšovat pole, pak již magnetizace dále stoupat nebude. Snižujeme-li pole po dosažení saturované magnetizace bude magnetizační křivka AB protínat osu magnetizace v bodě M_R , tzv. remanentní magnetizace ukazuje hodnotu magnetizace vzorku při nulovém vnějším magnetickém poli. Další průsečík $-H_C$ magnetizační křivky je na ose udávající vnější pole. Nazývá se koercitivní pole H_C a udává odolnost materiálu proti odsmagnetování. Definuje se jako opačně orientované pole potřebné k snížení magnetizace na nulu ze saturovaného stavu. Po dosažení bodu B již magnetizace se vzrůstajícím polem nestoupá a vzorek je přemagnetizován vůči předchozímu poli. Nasycená magnetizace je zde stejné velikosti, ale opačného znaménka. Podobný průběh by měla křivka magnetizace z bodu B do bodu A , jen by remanentní magnetizace a koercitivní pole měly opačné znaménko než u křivky AB .

2.3. Magnetotranstportní jev

2.3.1 Elektrický odpor

Elektrický odpor materiálů je způsoben rozptylem vodivostních elektronů na rozptylových centrech. Máme tři druhy příspěvků k elektrickému odporu. První je metalurgický příspěvek ρ_0 , druhým je fononový příspěvek ρ_{phonon} a posledním je magnetický příspěvek ρ_{mag} . Velikosti jejich příspěvků jsou znázorněny na obrázku 2.10. O vzájemném vztahu těchto příspěvků nám hovoří Mattheissenovo pravidlo, které říká, že příspěvky k elektrickému odporu jsou aditivní. Můžeme tedy napsat:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{phonon}(T) + \rho_{mag}(T). \quad (2.13)$$

Metalurgický odpor

Metalurgický odpor je dán kvalitou materiálu – poruchami mříže (bodové, čárové, plošné, objemové atd.), nečistotami v materiálu (nesprávné složení látky, cizí fáze přítomné uvnitř hlavní fáze) a hranicemi zrn. Z povahy původu odporu je zřejmé, že tento příspěvek k celkovému odporu je teplotně nezávislý.

Fononový odpor

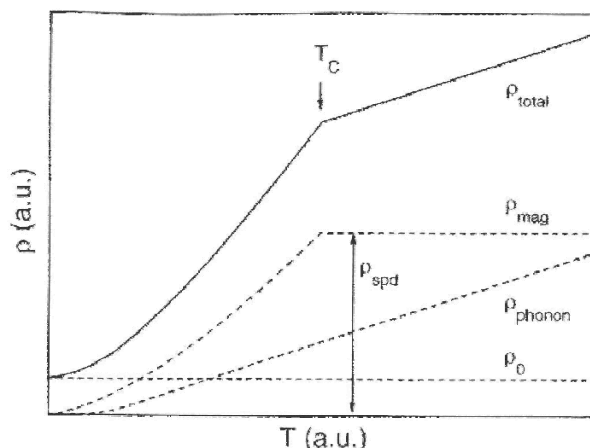
Fononový odpor je způsobený rozptylem vodivostních elektronů na fononech. Teplotní závislost fononového odporu popisuje Bloch-Gruneisenova formule:

$$\rho_{phonon}(T) = 4R_{\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (2.14)$$

kde R_{Θ} je přidávaný parametr a Θ je Debyeova teplota [6]. Po aproximaci na vysoké teploty vyjde $\rho_{phonon}(T) \propto T$ a pro nízké teploty $\rho_{phonon}(T) \propto T^5$.

Magnetický odpor

Elektrický odpor je také závislý na magnetickém stavu materiálu. Nosiče náboje elektromagneticky interagují s magnetickým polem přítomným v okolí iontů nesoucích magnetický moment a v jeho důsledku se rozptylují. V paramagnetickém stavu, kdy jsou magnetické momenty neuspořádané je odpor tohoto příspěvků na teplotě nezávislý. Naopak v uspořádaném stavu teplotně závislý je. V důsledku uspořádání magnetických momentů v nižších teplotách, než je teplota magnetického uspořádání, dochází ke koherenci vlnové funkce elektronu v důsledku periodicity magnetického uspořádání a následným poklesem elektrického odporu s klesající teplotou.



Obr. 2.10: Znázorněné příspěvky k elektrickému odporu a celkový elektrický odpor (převzato z [7]).

2.4. Vliv vnějšího tlaku

Interakce zodpovědné za vznik magnetizmu v pevných látkách závisí mj. na vzdálenostech mezi magnetickými ionty. Meziatomovou vzdálenost lze měnit několika způsoby. Mezi ně patří změna mřížových parametrů v důsledku tepelné roztažnosti při proměnné teplotě, dalším způsobem může být důsledek velikostního efektu různých typů atomů při substituci jednoho prvku jiným (tzv. chemický tlak) anebo hydrostatickým tlakem. Každá z uvedených možností sebou nese specifické aspekty. Při substituci dochází vedle změny velikosti atomu (tím i meziatomové vzdálenosti) také ke změnám v elektronové konfiguraci – jiný typ atomu má nejen jinou velikost, ale také rozdílnou strukturu elektronového obalu. Změna teploty sice zachovává chemické složení i tvar vzorku, ale mění stupeň obsazení kvantových stavů. Vedle toho hydrostatický tlak mění relativní energie kvantových stavů. Všechny přístupy jsou tak komplementární ve studiu fyzikálních vlastností pevných látek. V této kapitole popíšeme některé základní aspekty hydrostatického tlaku, který je nejméně využívanou proměnnou ze tří termodynamických veličin – teplota, magnetické pole a tlak – kvůli obtížnosti vysokotlakých technik.

2.4.1 Popis tlaku

Tlak je definován jako síla působící na plochu $p = \frac{F}{A}$. Avšak pro přesný popis neideálních aspektů nestejně stlačeného systému v reálné laboratoři (viz. obr. 2.11) se zavádí mechanický tlak, nejčastěji popisovaný v kartézských souřadnicích x_i ($i = 1,2,3$), tenzorem napětí σ_{ij} :

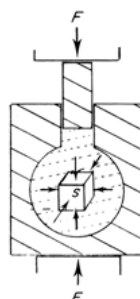
$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Povrchová napětí se rozkládají do tří ortogonálních složek. První z nich je kolmá k povrchu (normálová) a popisuje přímé napětí (σ_{ii}), druhá a třetí jsou tečná k povrchu a popisují smyková napětí ($\sigma_{ij}, i \neq j$). Přímá napětí deformují materiál a mění jeho objem, zatímco smyková napětí deformují materiál podle jimi dané roviny – mění tvar vzorku bez změny jeho objemu. Hydrostatický tlak pak můžeme dodefinovat předpisem:

$$p(r,t) = -\frac{1}{3}(\sigma_{11}(r,t) + \sigma_{22}(r,t) + \sigma_{33}(r,t)), \quad (2.16)$$

jelikož je tenzor napětí definován v každém místě prostoru a čase je i tlak P definován v prostoru a čase. Pro naše účely jsme používali hydrostatický tlak, jenž je dán [9]:

$$-p(r,t) = \sigma_{11}(r,t) = \sigma_{22}(r,t) = \sigma_{33}(r,t). \quad (2.17)$$



Obr. 2.11: Působení hydrostatického tlaku na vzorek (převzato z [9]).

2.4.2 Tlaková závislost

Aplikováním vnějšího hydrostatického tlaku se mění meziatomové vzdálenosti v krystalové mřížce při zachování čistoty vzorku, chemického složení a tvaru. Tlak smršťuje krystalovou mřížku, což může mít za následek změny v síle a charakteru výměnné interakce (zejména pak i ve znaménku v případě interakce typu RKKY), delokalizaci elektronů, překryv a rozštěpení orbitalů a dalších vlastnostech.

Magnetické momenty

Jak jsme již popsali výše, vzácnozeminné ionty mají lokalizované elektrony ve slupkách 4f, jež tvoří magnetický moment. Ve velmi vysokých tlacích je možná změna obsazení nezaplňených vnitřních atomových slupek nebo změna charakteru 4f elektronů z lokalizovaných na itinerantní [2]. To může vést ke změně teploty přechodu mezi magnetickými fázemi (T_C). Na změně meziatomové vzdálenosti je také závislý charakter výměnné interakce typu RKKY, jejíž závislost na vzdálenosti jsme již uvedli v odstavci 2.2.2 Výměnné interakce. Charakter vývoje výměnné interakce typu RKKY na změně meziatomové vzdálenosti je obsažen ve výměnném integrálu J_{ij} , který je periodický. V důsledku této vlastnosti výměnné interakce typu RKKY by se mohly měnit typy magnetických uspořádání i velikosti výsledných momentů.

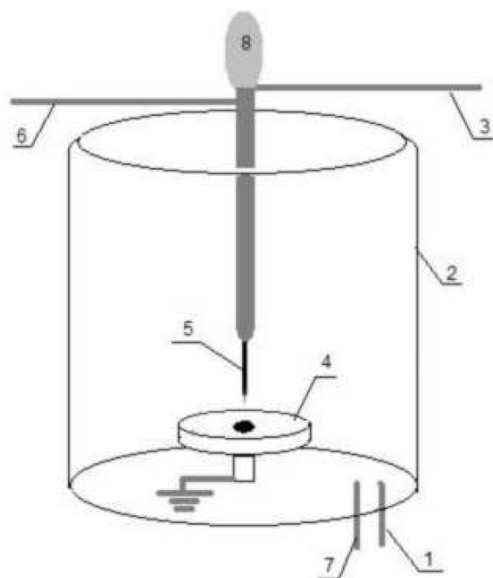
Pomocí elektronů itinerantního charakteru může rovněž vzniknout magnetický moment. Tento magnetický moment vzniká díky pásovému magnetizmu, jenž je způsobený různou četností polarizovaných elektronů ve spinových stavech \uparrow anebo \downarrow . Tlak prostřednictvím změny mřížového parametru působí na hustotu stavů vůči Fermiho mezi E_F . Fermiho mez nebo-li Fermiho energie E_F je definována jako energie nejvyšší zaplněné hladiny v základním stavu [1]. Tato hustota stavů $D(E_F)$ má vliv na vznik magnetického momentu. Tlaková závislost hustoty stavů na Fermiho mezi může snižovat magnetický moment itinerantních elektronů až do jeho úplného potlačení.

3. Experimentální metody

3.1. Příprava vzorku

3.1.1 Jednooblouková pec

Intermetatické materiály se připravují z navážky čistých kovů v obloukové peci. Hmotnost navážky čistých kovů se připraví dle požadovaného složení materiálu s kontrolou tlaku par (míru odparu) jednotlivých materiálů. Takto vytvořená navážka kovů se staví v obloukové peci. Obrázek 3.1 zobrazuje schéma obloukové pece a na obrázku 3.2 je oblouková pec, kterou jsme použili pro přípravu vzorku.



Obr. 3.1: Schéma obloukové pece (převzato z [10])

- 1 - Přívod argonu
- 2 - Klec
- 3 - Chlazení
- 4 - Měděná miska s chlazením
- 5 - Elektroda
- 6 - Přívod proudu
- 7 - Evakuační trubice
- 8 - Držadlo elektrody



Obr. 3.2: Používaná oblouková pec.

Hmotnostní navážky čistých kovů byly vloženy do jednoho z různě velikých důlků v měděné misce, která je chlazená vodou. Pro redukci nepříznivých vlivů (zejména nebezpečí oxidace) se používá ochranná atmosféra tvořená inertním plynem (argon čistoty 6N). V peci s ochrannou atmosférou se staví dohromady navážky čistých kovů a následně pro dostatečnou homogenitu distribuce jednotlivých prvků se slitina několikrát přetaví. Zahřívání slitiny se provádí zvolna, jelikož ve

slitině odchází k vnitřnímu pnutí, což může mít za následek rozprsknutí vzorku. Vzorek se dále žihá pro zlepšení homogenity vzorku, snížení defektů krystalové mříže, zvýšení fázové čistoty a zmenšení vnitřního pnutí.

Tímto způsobem jsme připravil polykrystalický vzorek HoCo_2 . Do navážky jsme použily kovy s čistotou 3N pro Ho a 4N5 pro Co. Mezi každým přetavením byla ze vzorku obroušena povrchová struska k lepší čistotě vzorku. Vzorek se podařilo přetavit třikrát, přičemž při poslední tavbě se vlivem velkého vnitřního pnutí rozprskl po misce. Nicméně prášková rentgenová difrakce i mikrosonda (viz kapitola 5.1 Charakterizace vzorku) prokázaly, že vzorek byl již dostatečně dobře homogenizován. Dále byl vzorek žihán při teplotě 950°C po dobu 240 hodin zabalený v tantalové folii, uzavřen v odčerpané ampuli (vakuum řádu 10^{-3} Pa) z křemenného skla.

3.2. Charakterizace vzorku

3.2.1 Rentgenová prášková difrakce

Rentgenová prášková difrakce se používá pro určení struktury vzorku, stanovení mřížových konstant a fázové čistoty studovaného materiálu.

Vkládaný vzorek, rozdrcený na jemný prášek, se nanese na laboratorní sklíčko. Po vložení laboratorního sklíčka do aparatury se na vzorek pustí svazek rentgenového záření. Zdroj rentgenového záření a detektor mají svojí přesně danou geometrii vůči vzorku, při které je splněn Braggův zákon:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

kde d_{hkl} je vzdálenost rovin s indexy hkl určující mřížový bod reciproké mříže, θ je úhel dopadu, n je celé číslo (řád difrakce) a λ je vlnová délka dopadajícího záření [1]. V případě rentgenové práškové difrakce používáme první řád difrakce ($n=1$).

Z difrakčního záznamu, tedy z poloh maxim intenzity, se z rovnice (3.1) určí mřížové konstanty. Pro tento výpočet jsem použil program FullProf [11]. Kromě mřížových konstant z naměřených píků lze z difrakčního záznamu zjistit přítomnost cizí fáze.

Měření bylo provedeno na difrakčním přístroji Bruker, pracující v Bragg-Brentanově uspořádání, jenž je zobrazen na obrázku 3.3, s měděnou rentgenovou lampou a použitých vlnových délkách $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54050 \cdot 10^{-10}$ m a $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54434 \cdot 10^{-10}$ m. Měření probíhalo v úhlovém rozmezí $2\theta = 10^\circ$ až 130° s úhlovým rozlišením $0,03^\circ$.



Obr.3.3: Aparatura rentgenové práškové difrakce Bruker, instalovaná na KFKL.

3.2.2 Mikrosonda

Mikrosonda je zkrácený název pro skenovací elektronový mikroskop (scanning electron microscope, SEM), který se používá pro charakterizaci vzorků a se zabudovaným zařízením EDAX (energy dispersive X-ray analysis) i z hlediska jejich složení. V našem případě jsme jej použili ke zjištění homogenity a následně k určení reálného zastoupení prvků.

Vložený vzorek musí být dostatečně hladce vyleštěn, abychom detekovali nehomogenity na povrchu vzorku s následným zjištěním jejich stechiometrie. Na vzorek je zaměřen úzký svazek elektronů, jejichž interakcí s materiálem vzorku vzniká detekovaný signál charakterizující povrch materiálu. Ze signálu se následně sestaví obraz povrchu materiálu.

Svazek elektronů fokusovaný do malého bodu na povrchu materiálu vybudí charakteristické rentgenové paprsky pro daný prvek, jenž je na povrchu materiálu. Z daného spektra a intenzity charakteristického rentgenového záření se spočítá stechiometrie fáze na níž byl zaměřen svazek. Na obrázku 3.4 je zobrazena použitá aparatura.



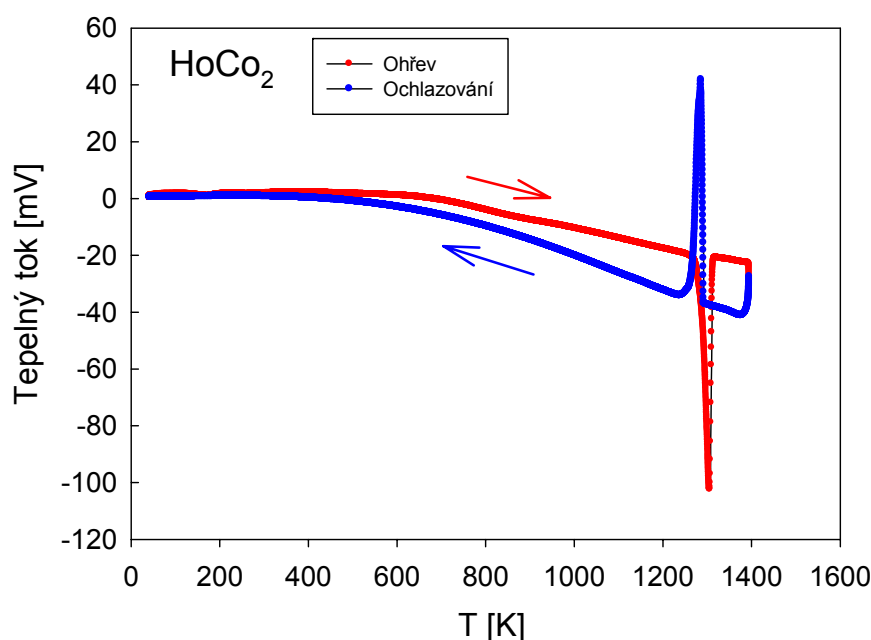
Obr. 3.4: Mikrosonda se zabudovaným analyzátozem EDAX.

3.2.3 DTA

DTA (diferenciální termická analýza) je metoda zkoumání fázových přechodů materiálu. DTA je založena na měření rozdílu teploty mezi vzorkem a standardem. Teplota vzorku a standardu je měřena termočlánky.

Měření je citlivé na rozdíl enthalpie vůči relativní teplotě mezi vzorkem a standardem. Záznam DTA má pro tání a tuhnutí dva extrémy. Tání vyžaduje dodání tepla a v záznamu DTA se projevuje endotermickým píkem. Při tuhnutí se teplo uvolňuje, což je spojeno s exotermickým DTA píkem. Teplota tání a tuhnutí je teplota, kdy tyto procesy ve vzorku začínají [12]. Vyhodnocení teplot bylo provedeno v programu Calisto.

Ze záznamu DTA jsme zjistili teplotu tání vzorku HoCo_2 : $T_t = (1288 \pm 4)^\circ\text{C}$. Z této hodnoty jsme odvodili teplotu pro žhání vzorku $\sim 75\text{-}80\%$ hodnoty teploty tání. Záznam měření je zobrazen v obrázku 3.5.



Obr. 3.5: Experimentální zjištění teploty tání vzorku HoCo_2 .

3.3. Měřicí techniky

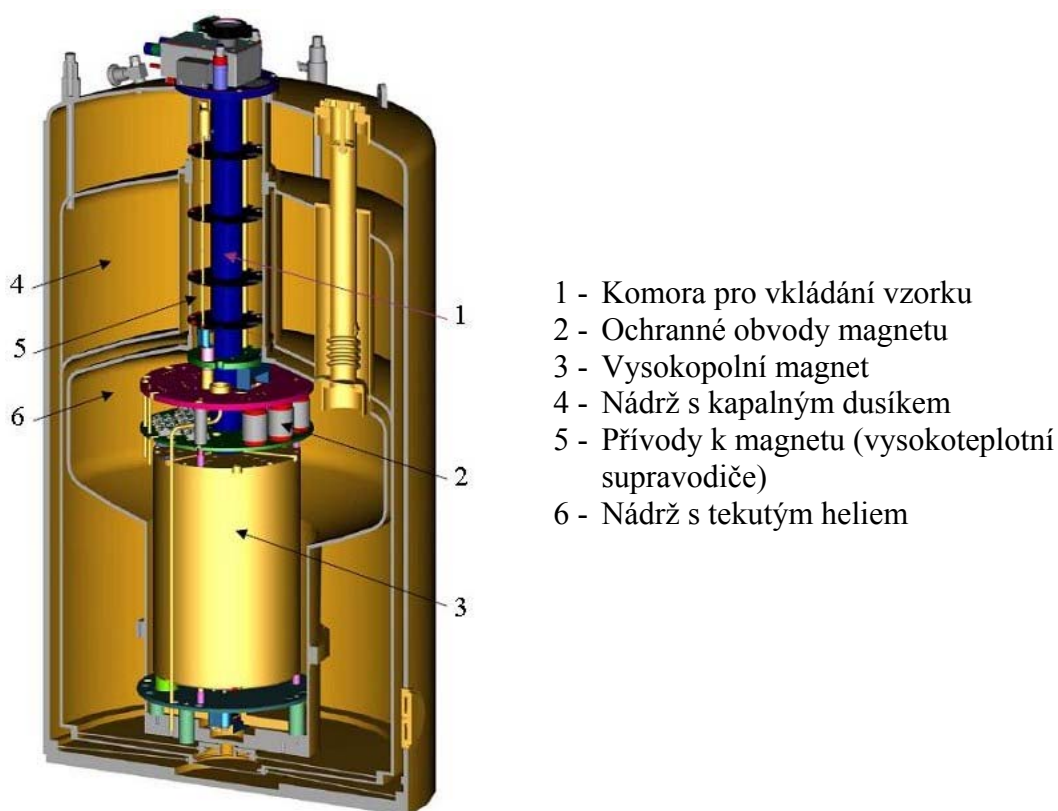
3.3.1 Měření magnetizace

Měření střídavé susceptibility a magnetizace bylo provedeno na aparaturách MPMS – SQUID (Magnetic Property Measurement System - Superconducting Quantum Interference Device) a PPMS (Physical Properties Measurement System) od firmy Quantum Design [13]. Aparatury jsou instalovány ve Společné laboratoři pro magnetická studia MFF UK a FzÚ AVČR (SLMS) v katedrálním objektu v Troji. Obrázek 3.6 znázorňuje aparaturu PPMS a obrázek 3.7 aparaturu MPMS – SQUID.

PPMS

Vzorek pro měření magnetizace na aparatuře PPMS byl připraven z polykrystalického materiálu rozdrčeného na jemný prášek. Prášek polykrystalického materiálu byl umístěn do amluky a zafixován zředěným vteřinovým lepidlem. Zbylý prostor v ampulce byl vyplněn pěnovým polystyrenem. Ampulka byla následně vložena do plastového brčka a umístěna do správné polohy dle daného vzoru a v této poloze zafixována vůči eventuálnímu pohybu v brčku. Takto připravený vzorek byl vložen do aparatury PPMS.

Po vložení vzorku se aparatura uzavře a vyčerpá s následným vytěsnění zbytkového množství kyslíku. Vzorek se při měření magnetizace za konstantního vnějšího pole pohybuje uvnitř detekčních cívek. V cívkách se díky Faradayově zákonu indukuje signál úměrný magnetizaci vzorku. Měření probíhá při konstantním magnetickém poli pro změření teplotní závislosti magnetizace anebo při konstantní teplotě pro změření polní závislosti magnetizace (magnetizační křivky). Střídavá magnetická susceptibilita se měří následovně: vzorek je umístěn ve středu detekčních cívek a excitačních cívek (které jsou souosé s detekčními). Do excitačních cívek se přivede střídavý proud o námi zvolené frekvenci (vybudí se střídavé magnetické pole) a v měřící cívce se měří odezva materiálu na takto vzniklé střídavé magnetické pole.



Obr. 3.6: Schéma aparatury PPMS (převzato z [14]).

MPMS – SQUID

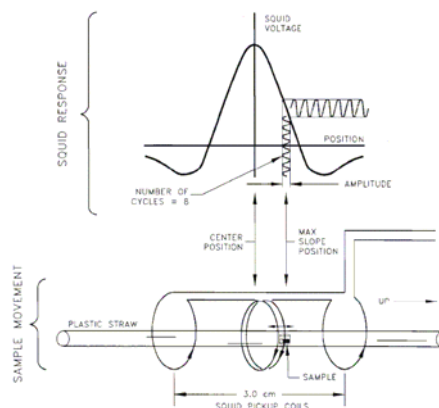
Aparaturu SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) jsme použili pro měření vzorku ve svěrací tlakové cele (viz. níže). Vzorek byl z jednoho kusu polykrystalického materiálu. Materiál cely nepřispívá ztelně k signálu vzorku.

Nainstalovaná tlaková cela se vzorkem se vsadí do přečerpací komory a následně vsune do pracovní části aparatury, kde se vypřesní pozice vzorku vůči snímacím cívkám (polohování vzorku). Před vlastním měřením jsme pro vymizení zbytkových proudů v supravodivém magnetu nastavili nulové pole pomocí oscilačního justovacího režimu a následně aparaturu ponechali bez zásahu do ovládání magnetického pole po dobu cca 1 hodiny. Důsledné vynulování magnetického pole má zásadní význam pro sledování efektů, které uvádíme v části 5. Výsledky.

Zkratka SQUID je v českém překladu supravodivé kvantové interferenční zařízení, které využívá dva známé kvantové jevy: Josephsonův jev a kvantování magnetického toku v supravodivé smyčce. Měřicí cívky se skládají ze dvou supravodičů oddělených mezi sebou tenkou izolační vrstvou, jež tvoří dvě paralelní Josephsonovy křižovatky. Při pohybu vzorku skrz měřicí supravodivé cívky se v nich indukuje napětí (znázorněno na obrázku 3.8). Tato metoda měření zaručuje velikou citlivost na měření magnetického signálu.



Obrázek 3.7: Používaná aparatura MPMS – SQUID (převzato z [14]).



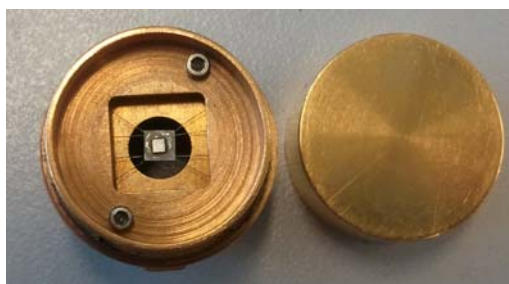
Obr. 3.8: Průběh změřeného napětí (horní část obrázku) a prostor se vzorkem (dolní část obrázku, převzato z [14]).

3.3.2 Měření tepelné kapacity

Tepelnou kapacitu jsme měřili na aparatuře PPMS.

Vzorek měřeného materiálu se připraví na držák (puck; obrázek 3.9) leštěnou stranou proti podložné destičce. Pro dobrou výměnu tepla se leštěná strana vzorku spojí s destičkou pomocí tepelně vodivého tuku. V teplotním rozsahu (2 – 300 K) se používá Apiezon typu N. Puck se vzorkem se vloží do aparatury. Kvůli dobré tepelné izolaci od ostatních částí aparatury se vytvoří v měřicím prostoru vakuum řádově $10^{-2} - 10^{-3}$ Pa. Tepelná kapacita se měří relaxační metodou, kde se kapacita vzorku

odvodí z časového průběhu teploty vzorku po aplikaci definovaného tepelného pulzu. Aparatura umožňuje měřit tepelnou kapacitu při různých vnějších polích až do 14T.



Obr. 3.9: Puck na měření tepelné kapacity.

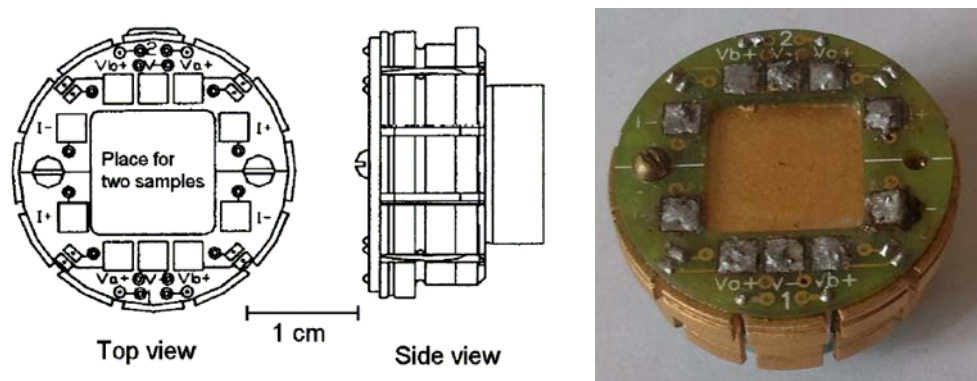
3.3.3 Měření elektrického odporu

Závislost elektrického odporu na teplotě jsme měřily v aparaturách PPMS a Closed Cycle (Janis Research, instalovaný na KFKL). Pro měření na těchto aparaturách při atmosférickém tlaku se používá speciální držák (znázorněn na obrázku 3.10), na kterém je možno měřit dva vzorky současně. Vzorek je vytvarován do malého kvádříku o maximální délce 1 cm. Odpor se měří čtyřbodovou metodou. Je to přímá metoda měření elektrického odporu používaná hlavně pro měření malých odporů. Je založena na připojení vzorku pomocí čtyř kontaktů (dva napěťové a dva proudové). V tomto uspořádání se měří odpor mezi napěťovými kontakty. Výhoda této metody spočívá v tom, že se zde neprojeví elektrický odpor od elektrických kontaktů ani vodících drátů. Ze změřeného odporu lze díky znalosti rozměrů vzorku spočítat měrný elektrický odpor ρ díky známému vzorci:

$$\rho = R \frac{S}{l}, \quad (3.2)$$

kde R je elektrický odpor, S obsah průřezu vzorku a l délka mezi napěťovými kontakty [15].

Vzorek se na puck přilepí speciálním lepidlem GE, zajišťujícím dobrou přilnavost a současně tepelnou vodivost i za nízkých teplot. Signál je mezi vzorkem a příslušnými kontakty veden měděnými vodiči o průměru 25 μm . K zajištění pozic vodičů se používá kaptonová páska a kontakty jsou tvořeny pastou z koloidního stříbra.



Obr. 3.10: Puck pro měření elektrického odporu za atmosférického tlaku od firmy Quantum Design (převzato z [13]).

Měření elektrického odporu vzorku při vnějším tlaku se uskutečňuje v aparaturách PPMS a Closed Cycle. Požadavky na tvar vzorku jsou podobné jako za normálního tlaku, ovšem s velikostním omezením kvůli malému prostoru pro vzorek – kvádr je připevněn ve čtyřbodovém zapojení a je umístěn ve svěrací tlakové cele. Popis a montáž svěrací tlakové cely je uvedena níže.

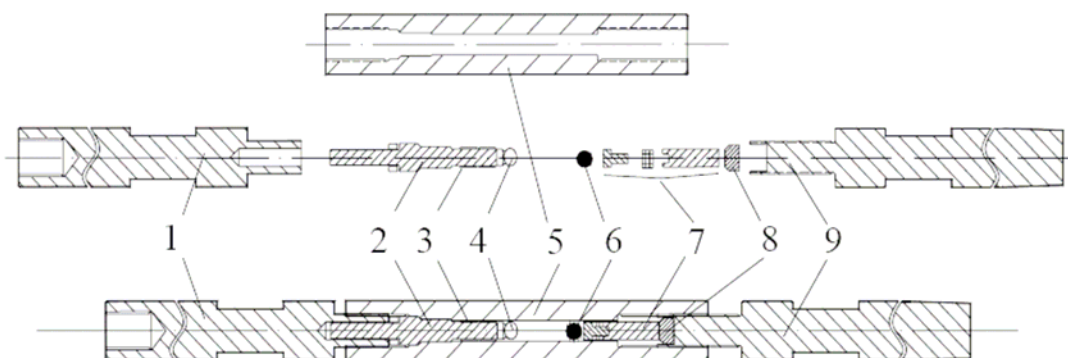
3.4 Tlakové cely

3.4.1 Svěrací tlaková cely - SQUID

Svěrací tlaková cely (dále již jen cely) je vyrobena z žíhané měď-berylíové bronzi (CuBe). Používá se na měření magnetických vlastností materiálu za vnějšího hydrostatického tlaku. Tato cely byla vyrobena ve Fyzikálním ústavu AV ČR, navržena ing. Kamarádem, pro měření magnetizace a magnetické susceptibility ACMS v aparatuře SQUID. Celou lze aplikovat hydrostatické tlaky do 1,2 GPa. Jako tlakové médium byl použit vřetenový olej (OL-3). Pro stanovení aktuálního tlaku v cele jsme použili olovo, resp. závislost teploty přechodu do supravodivého stavu na aplikovaném tlaku. Teploty přechodu se pohybovaly mezi 7,1 K a 6,9 K, což odpovídá tlakům 0,22 a 0,79 GPa s chybou $\pm 0,05$ GPa [16]. Cely použitá pro měření je zobrazena na obrázku 3.11 a složení cely s popsány částmi je na obrázku 3.12.



Obr. 3.11: Svěrací tlaková cely pro měření ACMS v aparatuře SQUID použitá pro měření za vysokých tlaků.



Obr. 3.12: Svěrací tlaková cela pro měření ACMS v aparatuře SQUID. Vnitřní průměr cely je 2,5 mm a vnější 8,6 mm. 1 a 9 –horní a dolní utahovací svorník, 2 - průchodka, 3 – těsnění, 4 – držák se vzorkem, 5 – tlaková cela, 6 – manometr (Pb), 7 – píst s těsněním a čepem, 8 – podpora pístu (převzato z [17]).

3.4.2 Svěrací tlaková cela typu „Naka“

Svěrací tlaková cela typu „Naka“ (dále jen cela typu Naka) je dvouvrstvá. Vrchní vrstva je vyrobena z měď-beryliové bronzí a vnitřní vrstva ze slitiny NiCrAl od firmy C&T Factory, návrh cely pochází od Dr. Naky (NIMS Tsukuba). Cely typu Naka jsme použily k měření odporu za vnějšího hydrostatického tlaku v aparaturách PPMS a Closed Cycle. Cela typu Naka je dimenzována pro aplikaci hydrostatických tlaků až do 3 GPa. Popis tlakové cely typu Naka i s jednotlivými díly je na obrázku 3.13.

Vzorek byl nainstalován k průchodce s osmi měděnými izolovanými drátky (průměru 140 μm). Tato součástka cely je jedním z nejkritičtějších míst pro udržení tlaku a výměnného média uvnitř tlakové cely. K jedné čtveřici drátků je připájen manganinový drát, který slouží ke stanovení tlaku v cele. Na zbylé čtyři drátky se připojí vzorek pomocí čtyřbodového zapojení. Pracovní prostor za průchodkou, ve kterém je umístěn manganin a vzorek s vodičnými drátky, má průměr 2,7 mm. Průchodku s instalovaným vzorkem a manganinem je zobrazena na obrázku 3.14. Takto připravený komplet se vloží do teflonové čepičky naplněné tlakovým výměnným médiem (olej Daphne 7373). Složená součástka (průchodka, vzorek, manganin, teflonová čepička, výměnné médium) se vkládá do cely s vnitřním průměrem 4 mm. Elektrické vodiče vně tlakové cely jsou připájeny na univerzální nástavec firmy Quantum Design podle schématu pro měření elektrických odporů pomocí měřicí procedury ACT.

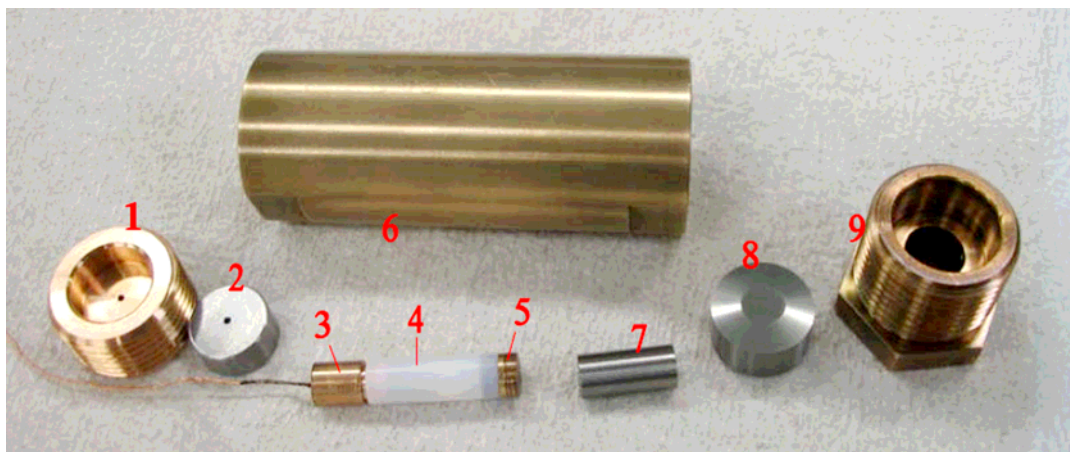
Pro určení hydrostatického tlaku v cele se používá manganin. Lineární závislost elektrického odporu manganinu na tlaku je dána vztahem:

$$R(T, p) = R(T, 0)[1 + p\alpha(T)], \quad (3.3)$$

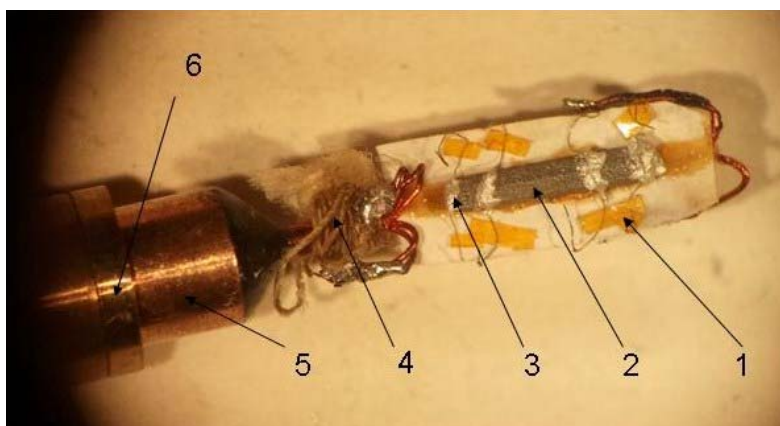
$$p = \frac{R(T, p) - R(T, 0)}{R(T, 0)} \frac{1}{\alpha(T)},$$

kde R je elektrický odpor manganinu, p tlak a α je tlakový součinitel elektrického odporu manganinu, který je závislý na použitém průměru a složení manganinových

drátů (v našem případě byl použit tepelně upravený manganin, pro který je $\alpha(293\text{K}) = 0,00245$). Chyba určení tlaku manganinem je $\pm 0,05$ GPa.



Obr. 3.13: Tlaková cela typu Naka pro měření odporu na aparaturách PPMS a Closed Cycle. 1 a 9 – utahovací svorníky, 2 a 8 – podpora průchodky a pístu, 3 – průchodka, 4 – teflonová čepička v níž jsou vzorek, manganin a tlakové médium, 5 – měděné těsnění, 6 – cela, 7 – píst (převzato z [2]).

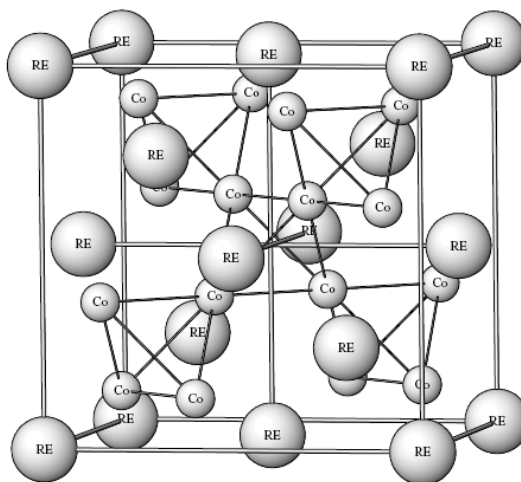


- 1 - Kaptonová páska
- 2 - Vzorek
- 3 - Pasta z koloidního stříbra
- 4 - Manganin
- 5 - Průchodka
- 6 - CuBe těsnění

Obr. 3.14: Průchodka s instalovaným vzorkem.

4. Předchozí výsledky

Studovaná sloučenina HoCo_2 a další binární sloučeniny vzácných zemin a kobaltu (RECo_2) krystalizují v kubické Lavesově fázi, v mřížce typu MgCu_2 [18,19], kde vzácnozeminné ionty leží v pozicích diamantové mřížky. Mříž se skládá ze dvou podmřížek, jedna je tvořena atomy Ho na pozicích $(8a)(0,0,0)$ a druhá je tvořená atomy Co s pravidelným tetragonálním uspořádáním na pozicích $(16b)(0.625, 0.625, 0.625)$. Mřížová konstanta změřená práškovou rentgenovou difrakcí E. Gratzem [18] je $a = 7,1758(7) \cdot 10^{-10}$ m. Názorná ukázka struktury je na obrázku 4.1.



Obázek 4.1: Ukázka struktury RECo_2 (převzato z [19]).

Sloučenina HoCo_2 tvoří v nízkých teplotách feromagnetické uspořádání magnetických momentů atomů Ho. Fázový přechod při Curiově teplotě $T_C = 78$ K je 1. druhu [3,4,18]. Druhá podmřížka magnetických momentů Co (rovněž feromagnetická) se ve sloučeninách RECo_2 s těžkým (lehkým) vzácnozeminným iontem vůči vzácnozeminné podmřížce uspořádává antiparalelně (paralelně) [2,3,20]. V případě HoCo_2 je tedy vzájemné uspořádání obou podmříží antiparalelní. Je pravděpodobné, že Co bude ve sloučeninách RECo_2 tvořit tzv. parimagnetismus, jak tomu bylo u sloučeniny $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ [2]. Interakce Co podmřížky se v takovém případě projeví překlopením výsledného momentu při přechodu T_f (flipping temperature) při mnohem vyšších teplotách než je T_C . Momenty původem od kobaltu v paramagnetické oblasti tvoří takzvané klastry o velikosti $(7-8) \cdot 10^{-10}$ m, které při T_f překlopí hodnotu magnetizace ze záporných hodnot do kladných [2]. U sloučenin HoCo_2 tento jev doposud studován nebyl. V nízkých teplotách dochází v HoCo_2 k dalšímu přechodu v okolí $T_R = (15-17)$ K [3,4,18]. Tento přechod je způsoben reorientací snadného směru spinů ze směru $[110]$ při $T < T_R$ do směru $[100]$ v teplotách $T > T_R$, kvůli tomu také dochází k distorzi krystalové mřížky z tetragonální na orthorombickou [18].

Tlaková závislost T_f byla pozorována ve sloučenině ErCo_2 , kde se vyvíjela klesající závislost s rostoucím tlakem [2].

Při působení tlaku Curieova teplota T_C lineárně klesá až do kritického tlaku $p_c \sim 4$ GPa, kdy se dále jeví jako tlakově nezávislá [3]. Podobná závislost byla

pozorována i u ErCo_2 [3]. Klesající vývoj je způsoben tlakem indukovaným potlačením Co metamagnetizmu. Potlačení je způsobeno ostrou změnou hustoty stavů Co-3d na E_F . Podle Blocha a kol. [21] by se magnetický fázový přechod prvního druhu při T_C měl měnit na přechod druhého druhu pod vlivem tlaku. K přeměně T_C z magnetického fázového přechodu 1. druhu na druhý je třeba více jak 3 GPa [3]. Později bylo studium doplněno o vliv substitucí (např.: $\text{Ho}(\text{Co},\text{Al})_2$ a $\text{Er}(\text{Co},\text{X})_2$ X = Al, Si, Ga, Ge, In místo atomu Co se substituovaly prvky atomů Al, Si, Ga, In [24,19]) coby chemického tlaku.

Teplota spinové reorientace T_R se posouvá do vyšších teplot se zvyšujícím tlakem a při tlacích nad 3 GPa není tento přechod již rozpoznatelný [3].

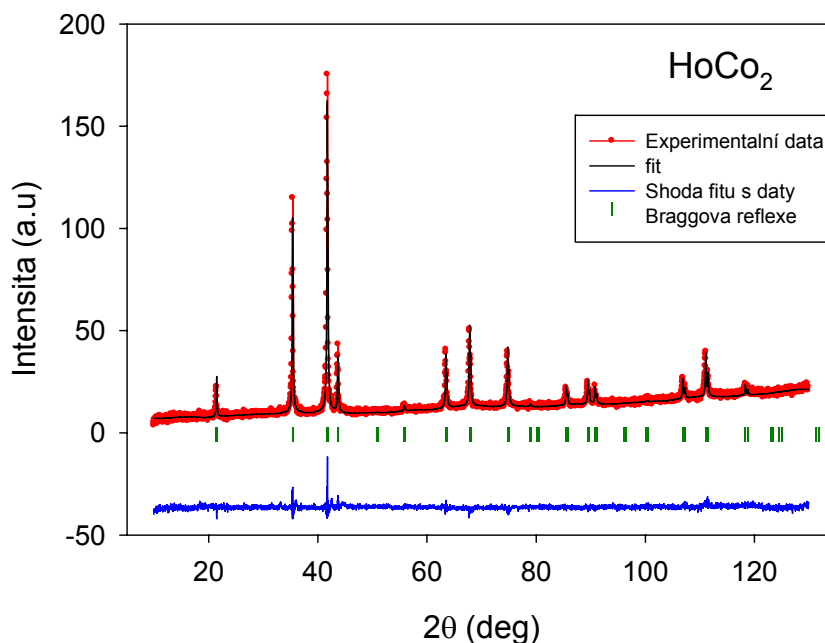
Ztráta Co magnetizmu je rozpoznatelná v teplotní závislosti elektrického odporu díky snižování výšky skoku elektrického odporu při T_C až do jeho úplné ztráty při p_c . Takovéto chování může být vysvětleno snižující se hustotou stavů v okolí E_F . Itinerantní Co magnetický moment vymizí, protože se výměnna RE-Co-RE stává neefektivní pro indukci rozštěpení Co 3d pásů. Pak není podmínka magnetického přechodu prvního druhu splněna a přechod se mění na přechod druhého druhu. Magnetické uspořádání při T_C za působení tlaků větších než p_c přetrvává kvůli výměnné interakci typu RKKY mezi vzácnozeminnými ionty s již nízkým poklesem T_C s tlakem (téměř konstantní) [3].

5. Výsledky

5.1 Charakterizace vzorku

5.1.1 Rentgenová prášková difrakce na sloučenině HoCo_2

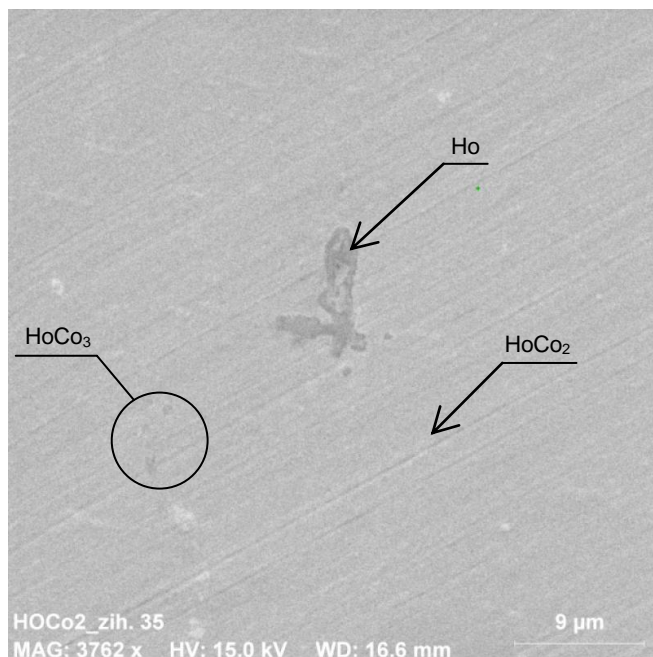
Rentgenová prášková difrakce byla provedena pro zjištění fázové čistoty vzorku a ke stanovení mřížové konstanty. Difrakční záznam byla fitován v programu FullProf pomocí Rieveldovy metody [11]. Naměřená data s fitem a polohami vypočtených Braggových reflexí jsou zobrazena na obrázku 5.1. Analýzou naměřených dat se prokázalo, že sloučenina krystalizuje v předpokládaném typu kubické krystalové struktury MgCu_2 (viz kapitola 4.) s mřížovým parametrem $a = (7,175 \pm 0,001) 10^{-10}$ m, který se v rámci chyby shoduje s výsledkem měření pana E. Gratze [18]. Difrakční záznam ukázal náznak velmi slabé reflexe v okolí $2\theta \approx 42,3^\circ$, kterou nelze indexovat stanoveným typem struktury. Můžeme předpokládat, že přísluší cizí fázi ve složení typu RECo_3 , jež vzácnozeminné ionty s kobaltem tvoří také.



Obr. 5.1: Graf vytvořený z dat rentgenové práškové difrakce včetně vypočteného fitu a poloh Braggových reflexí.

5.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Ke zjištění typů fází a jejich reálného složení ve vzorku byla použita mikrosonda (EDAX), která je součástí skenovacího elektronového mikroskopu. Povrch vzorku je zobrazen na obrázku 5.2. Pomocí mikrosondy byl zjištěn výskyt tří fází. Největší zastoupení měla očekávaná hlavní fáze HoCo_2 . V malých množstvích je přítomna fáze HoCo_3 a čisté Ho. Výsledky jsou zahrnuty v tabulce 5.1. Analýza ukázala, že další tavba v obloukové peci již nebyla nutná. Následné žihání snížilo objemové zastoupení nečistot ve vzorku.



Obr. 5.2: Fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu s označením všech vyskytujících se fází.

Fáze	Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomové zastoupení [%]	Chyba [%]
HoCo ₂	Holmium	54,5	30,0	2,9
	Kobalt	45,5	70,0	4,6
HoCo ₃	Holmium	46	23,8	2,7
	Kobalt	54	76,2	5,8
Ho	Holmium	91,3	78,9	5,0
	Kobalt	8,3	21,1	1,0

Tabulka 5.1: Výsledky procentuálního atomového a hmotnostního zastoupení prvků ve zjištěných fázích.

5.2 Měření při atmosférickém tlaku

5.2.1 Magnetizační měření při atmosférickém tlaku

Magnetická susceptibilita

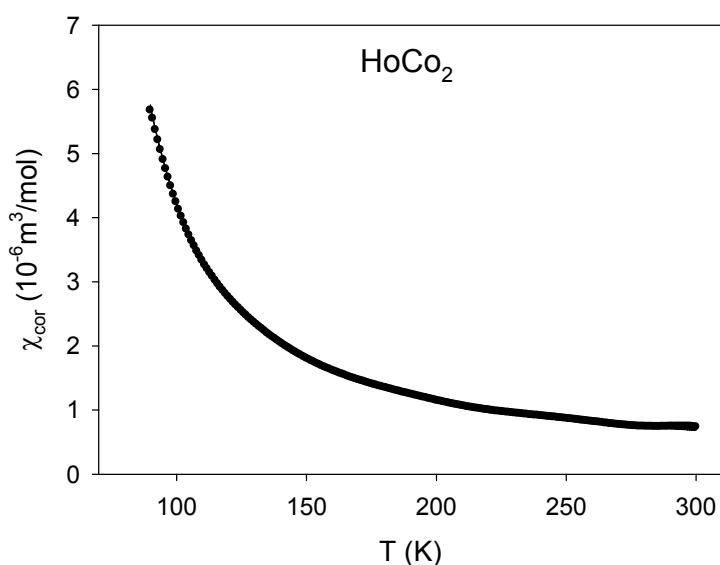
Susceptibilita byla za atmosférického tlaku měřena na práškovém vzorku (stejný vzorek byl použit pro měření magnetizačních křivek). Měřila se teplotní závislost susceptibility při několika vnějších polích v režimech ZFC a FC. Při režimu ZFC (Zero-Field Cooled) se nejprve vzorek v nulovém poli ochladí na minimální teplotu a

teprve poté se aplikuje magnetické pole. Magnetizace je měřena teprve v průběhu následujícího ohřevu. Režim FC (Field Cooled) znamená, že na vzorek je aplikováno vnější pole a poté je vzorek chlazen při současném měření magnetizace.

Ve vysokých teplotách se vyskytuje klasická paramagnetická závislost magnetické susceptibility na teplotě (viz. obrázek 5.3). Susceptibilitu v paramagnetické oblasti lze modifikovat Curie-Weissovou závislostí na výraz:

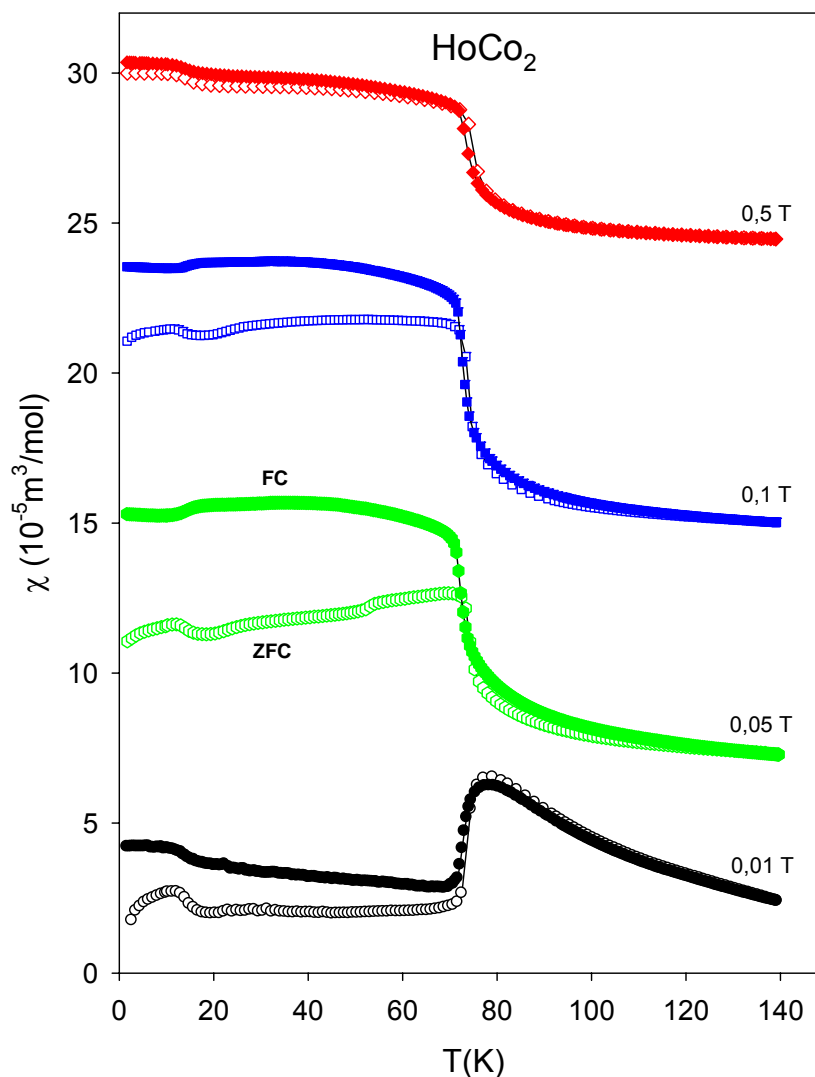
$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2 \mu_{eff}^2}{3k_B(T - \theta_P)} + \chi_0, \quad (5.1)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta, μ_0 je permeabilita vakua, μ_B je Bohrov magneton, μ_{eff} je efektivní moment atomu, k_B je Boltzmanova konstanta, θ_P je paramagnetická Curieova teplota, jejíž znaménko udává typ převládajících meziiontových interakcí a χ_0 je konstanta posunutí. Tímto vztahem může být nafitována teplotní závislost susceptibility s následným získáním efektivního momentu a paramagnetické Curieovy teploty. Fit byl proveden metodou nejmenších čtverců s výsledkem $\mu_{eff} = (9,96 \pm 0,02) \mu_B$ a $\theta_P = (62,7 \pm 0,1) \text{ K}$. Aby bylo možné tento fit provést bez ovlivnění cizí feromagnetickou příměsí, bylo nutno provést korekci na její přítomnost ve vzorku. Touto příměsí byla fáze HoCo_3 (viz. tab. 5.1), která má teplotu feromagnetického uspořádání $T_C = 435 \text{ K}$ [22].



Obr. 5.3: Graficky znázorněná závislost korigované susceptibility po odečtení feromagnetické příměsi.

Naměřené hodnoty v oboru nízkých teplot jsou zobrazeny v obrázku 5.4. Naměřená data ukazují změnu charakteru susceptibility v magnetické oblasti při vnějším poli 0,05 T. Především vymizení maxima pozorovaného při aplikaci menších vnějších polí. Postupně se při zvyšování vnějšího pole zmenšuje rozdíl susceptibility měřené v režimech ZFC a FC. Dalším pozorovaným jevem křivky $\chi(T)$ je anomálie v okolí teploty 15 K. O tomto přechodu bude hovořeno níže.



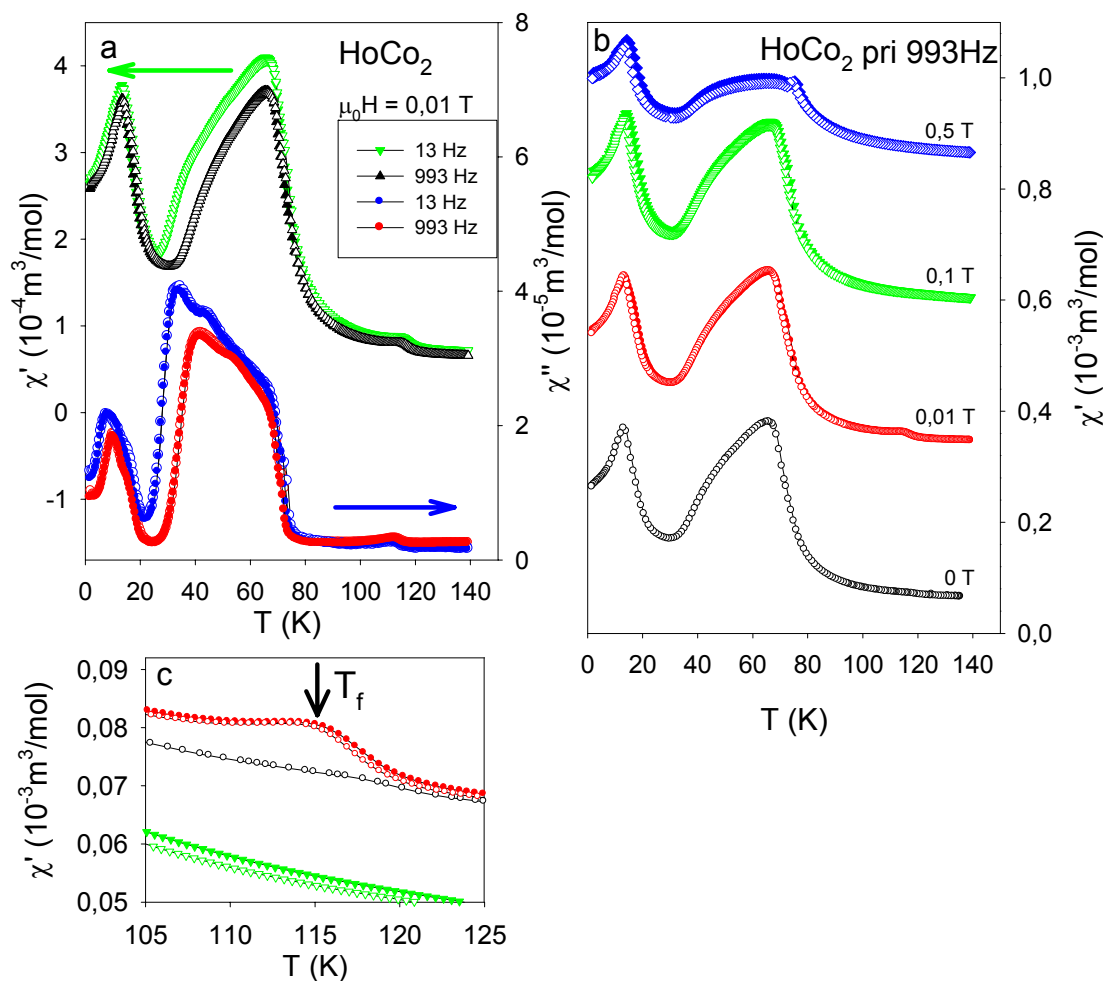
Obr. 5.4: Naměřené závislosti susceptibility na teplotě. Hodnoty pro jednotlivá vnější pole jsou od sebe posunuty o konstantu pro lepší viditelnost. Hodnoty pro FC jsou plné a ZFC prázdné body.

Střídavá susceptibilita

Měření teplotní závislosti střídavé magnetické susceptibility bylo provedeno v rozsahu teplot 2 - 140 K v různých vnějších polích. Měření je opět rozřazeno do režimů ZFC a FC (kromě křivky v nulovém poli). Pro měření byly použity dvě různé frekvence 13 Hz a 993 Hz. Rozdíl v měření mezi těmito dvěma frekvencemi je patrný z obrázku 5.5a, teploty přechodu se zde nemění, jen se posunula absolutní hodnota susceptibility. Pro lepší přehlednost je dále zobrazována jen při frekvenci 993 Hz.

Střídavá susceptibilita se skládá z reálné $\chi'(T)$ a imaginární části $\chi''(T)$. V reálné části $\chi'(T)$ je pozorován magnetický přechod T_C v okolí 78 K, dále je při nízkých teplotách $T < 20$ K pozorován přechod T_R pravděpodobně původem od spinové reorientace – jak dříve pozorovali E. Gratz, T.D. Cuong, O. Syshchenko a další [3,4,18]. Při měření ve velmi malém poli se objevil malý přechod T_f způsobený překlopením Co klastrů nazvaný parimagnetismus [2]. Tento přechod je velice

rychle potlačen aplikací polí vyšších než řádově 0,01 T (Obr. 5.5b,c). Imaginární složka susceptibility souvisí s energetickými ztrátami v materiálu a je o řád menší než reálná složka.

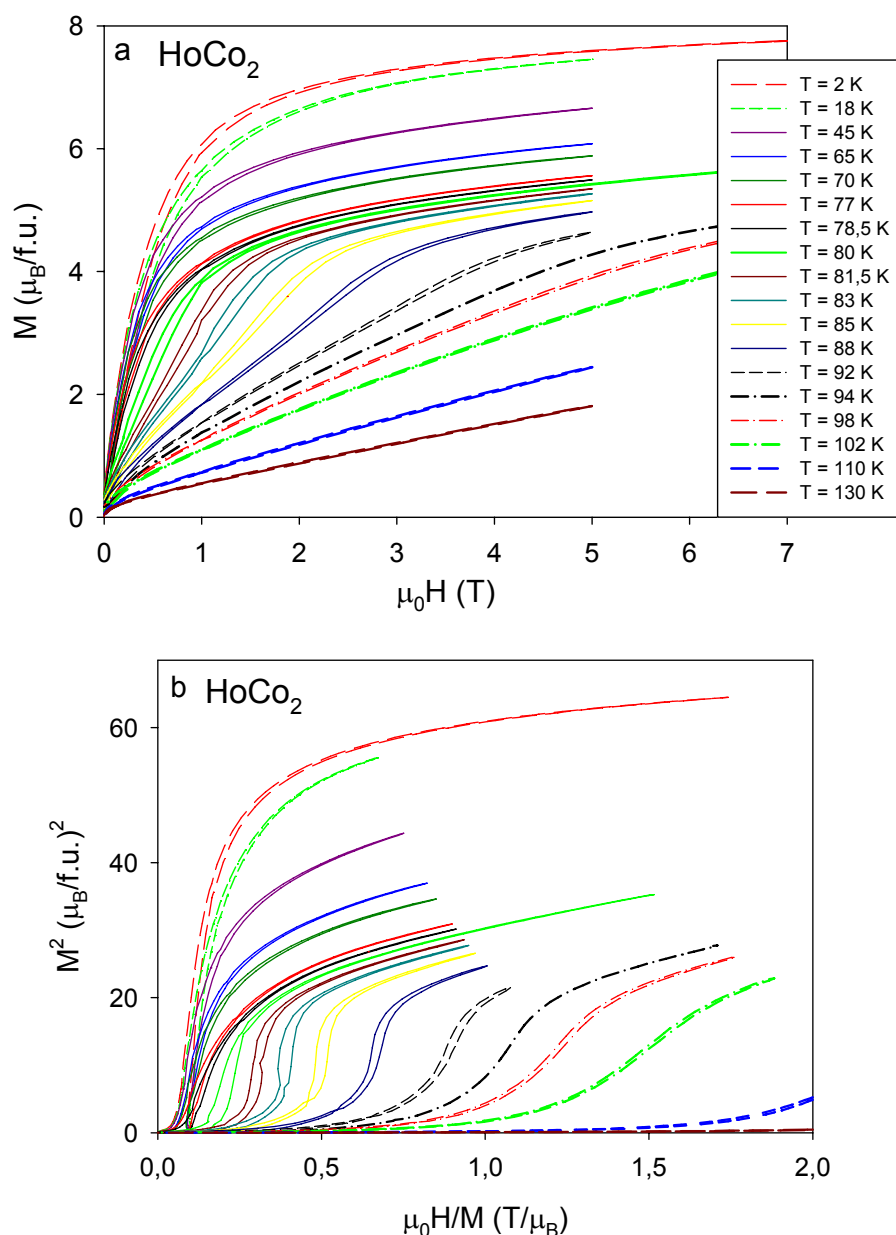


Obr. 5.5: Srovnání dat střídavé magnetické susceptibility $\chi'(T)$ a $\chi''(T)$ (a) při frekvencích 13 Hz a 993 Hz. $\chi'(T)$ již pouze při frekvenci 993 Hz měřená v různých vnějších polích a posunuta o konstantu pro lepší čitelnosti (b). Detail přechodu T_f (c).

Magnetizační křivky

Magnetizační křivky $M(H)$ byly změřeny v aparatuře PPMS. Magnetizační skeny se prováděly při konstantních teplotách mezi 2 K a 130 K, vnější pole probíhalo u většiny skenů do 5 T, v některých případech do 9 T, resp. 14 T. Magnetizační křivky se měřily po nastavení dané teploty od nulového pole do maximálního a opět do nulového pole. Křivky jsou zobrazeny v obrázku 5.6a a odpovídající Arrottův graf na obrázku 5.6b. Z obrázku je patrné, že charakter křivek se znatelně mění v okolí T_C . Při nízkých teplotách je patrný feromagnetický charakter magnetizačních křivek. Z křivky měřené při nejnižší teplotě 2 K lze odhadnout saturovanou magnetizaci $M_s \approx 7,2 \mu_B/\text{f.u.}$, kde f.u. (formula unit) znamená strukturní jednotku. V blízkosti T_C se tvar křivek mění do zdánlivého esovitého tvaru, jenž je následkem

metamagnetizmu zodpovedného za vznik magnetického poriadku. Metamagnetizmus také príčinou je objavujúci se hystereze.

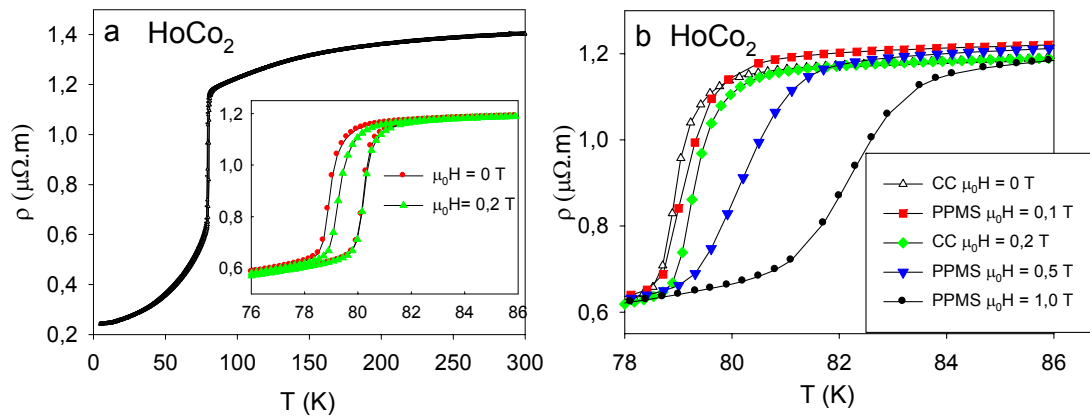


Obr. 5.6: Magnetizační křivky (a), odpovídající Arrottův graf (b).

5.2.2 Měření elektrického odporu za atmosférického tlaku

Teplotní závislost elektrického odporu za atmosférického tlaku byla změřena v rozsahu 2-300 K, naměřená data jsou znázorněna na obrázku 5.7. Naměřená data jsou v dobrém souhlasu s předchozími měřeními [3,4,23]. Křivky ukazují fázový přechod prvního druhu při Curieově teplotě T_C . Projevuje se zde hystereze zobrazená na obrázku 5.7a. Přechod přeorientování Co klastrů T_f se v odporových měřeních neprojevil.

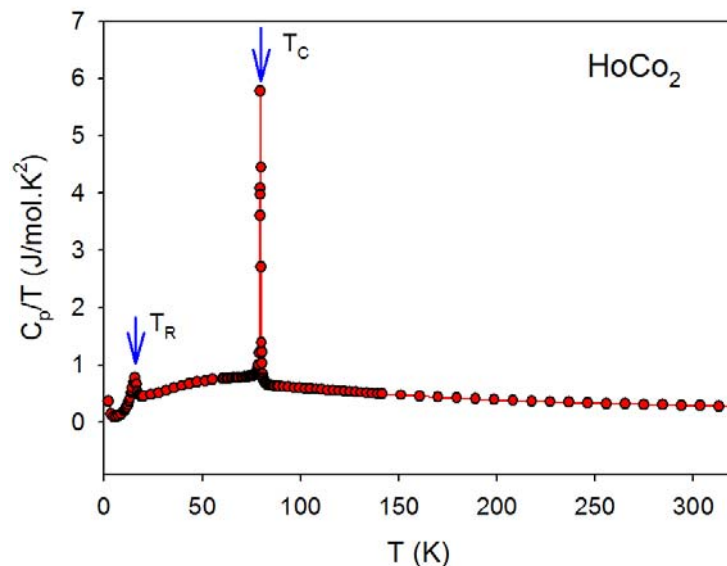
Odporová měření byla také prováděna při aplikaci vnějšího magnetického pole. Vnější pole zmenšovalo hysterezi křivky a rozšiřovalo přechod. Absolutní hodnoty odporových křivek se při aplikovaném poli nemění.



Obr. 5.7: Teplotní závislost odporu při atmosférickém tlaku po aplikaci vnějšího pole zmenšuje hysterezi. Měřeno v aparatuře Closed Cycle (a). Rozšiřování přechodu při vnějším poli (b). Značka CC značí měření provedené v aparatuře Closed Cycle a PPMS v aparatuře PPMS 14.

5.2.3 Měrná tepelná kapacita

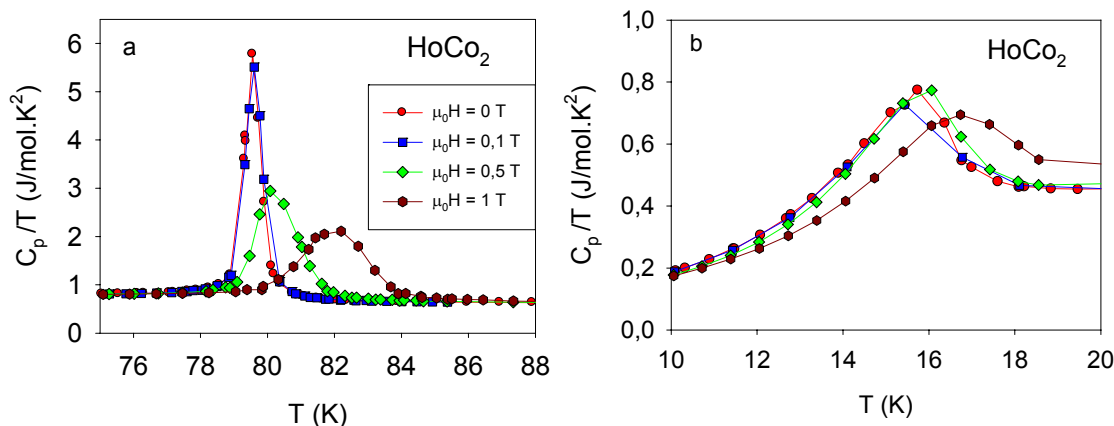
Teplotní závislost měrné tepelné kapacity c_p (dále jen „měrné teplo“) byla změřena v rozsahu teplot 2 až 320 K. Závislost c_p na teplotě v celém měřeném intervalu je znázorněna na obrázku 5.8. Jsou zde viditelné dva přechody. První přechod je magnetický fázový přechod prvního druhu reprezentován ostrým píkem při Curieově teplotě $T_C = (79,5 \pm 0,1)$ K. Druhý přechod se nachází v nižších teplotách a sice $T_R = (16,4 \pm 0,5)$ K. Oba přechody se v rámci chyby shodují s údaji v literatuře [3,4,18,23]. Měrné teplo bylo proměřeno také při aplikaci vnějších polí 0,01 T; 0,5 T a 1 T. Detaily změn anomálií odpovídajících jednotlivým fázovým přechodům jsou znázorněna na obrázku 5.9 a, b. Hlavní fázový přechod T_C se zde rozšiřuje a posouvá do vyšších teplot, ztrácí svojí singularitu a při aplikaci pole 0,5 T se začíná chovat jako přechod vyššího řádu. Přechod v nižší teplotě v okolí T_R se při aplikaci magnetického pole také posouvá do vyšších teplot. Hodnoty přechodů byly stanoveny metodou idealizace fázového přechodu při zachování entropie (tabulka 5.2).



Obr. 5.8: Měrné teplo v nulovém vnějším poli. Šipky znázorňují přechody T_C a T_R .

$\mu_0 H$ (T)	T_C (K)	T_R (K)
0,0	$79,5 \pm 0,1$	$16,4 \pm 0,5$
0,1	$79,6 \pm 0,1$	$16,5 \pm 0,5$
0,5	$80,8 \pm 0,3$	$16,6 \pm 0,5$
1,0	$82,8 \pm 0,3$	$17,9 \pm 0,5$

Tabulka 5.2: Teploty odečtených fázových přechodů při aplikaci vnějšího pole.



Obr. 5.9: Měření měrného tepla při aplikovaném vnějším magnetickém poli. Znázorněny jsou detaily v okolí přechodu T_C (a) a přechodu T_R (b).

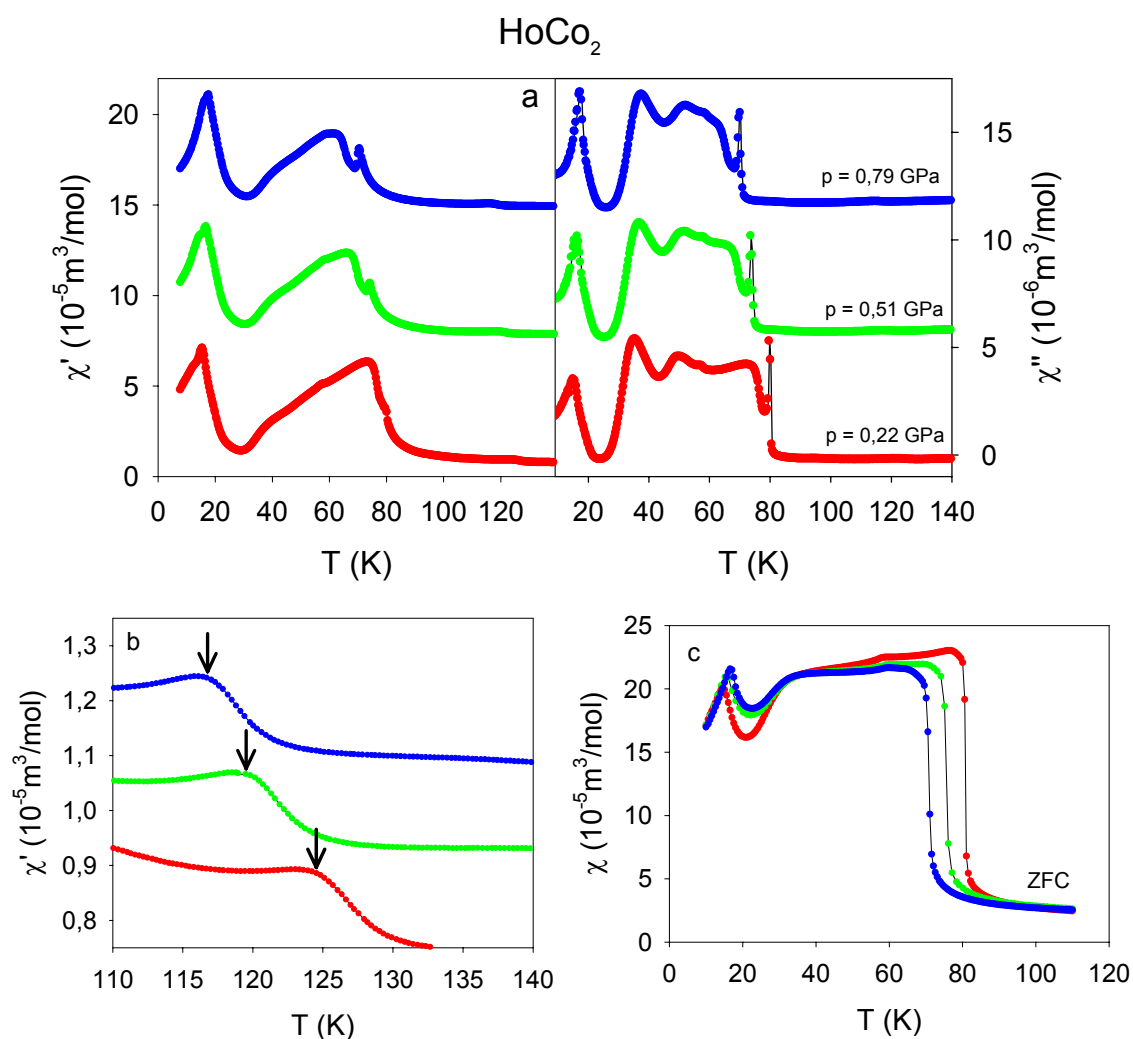
5.3 Měření v tlakových celách

5.3.1 Magnetická susceptibilita

Měření magnetické susceptibilita střídavé i stejnosměrné bylo provedeno v aparatuře SQUID s použitím svěrací tlakové cely s nominálním tlakovým rozsahem do tlaku 1 GPa. Výsledky měření jsou znázorněny v obrázku 5.11. V experimentálních datech jsme pozorovali přechod T_f , jenž se posouval s rostoucím tlakem do nižších teplot s koeficientem tlakové změny $\partial T_f / \partial p = (-12 \pm 1) \text{ K/GPa}$. Největší chybu vnáší nepřesnost ve způsobu určení přechodu.

Samotná teplota T_C se oproti datům měřených za atmosférického tlaku zvýraznila píkem v imaginární části susceptibilita, který při zvětšování tlaku pozvolna zmenšuje svoji intenzitu. V reálné části susceptibilita stojí za povšimnutí odstěpení ostrého píku, který se propaguje s rostoucím tlakem. Přechod se opět s rostoucím tlakem posouvá do nižších teplot.

Nejníže se vyskytující přechod T_R je viditelný u všech měření susceptibilita. S rostoucím tlakem se posouvá do vyšších teplot.



Obr. 5.10: Výsledky měření magnetické susceptibilita při různých hodnotách hydrostatického tlaku. Střídavá susceptibilita je pro různé tlaky v obrázku posunuta o konstantu pro lepší čitelnost (a); detail změřeného přechodu T_f včetně šipek označujících stanovení přechodu (b); stejnosměrná susceptibilita s viditelným posuvem T_C v teplotách u 80 K a posun T_R s pomalým ústupem přechodu (c).

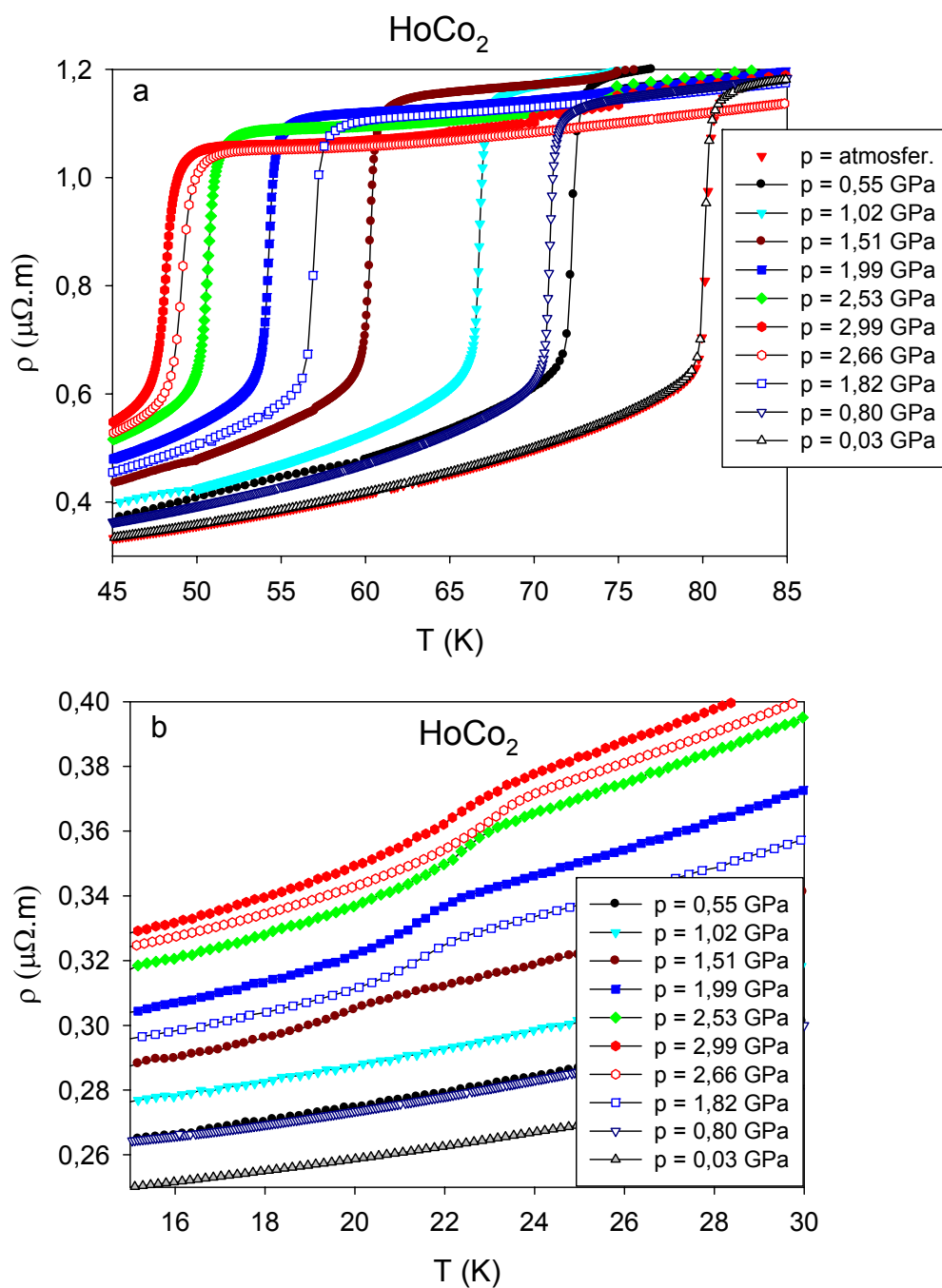
5.3.2 Elektrický odpor

Měření elektrického odporu bylo uskutečněno v aparatuře PPMS 14 při zvyšování tlaku v hydrostatické svěrací tlakové cele typu Naka dimenzované do tlaku 3 GPa (viz. kap. 3.4.2). Pro více změřených bodů bylo ještě provedeno měření v aparatuře Closed Cycle při následném snižování hydrostatického tlaku. Výsledky měření jsou uvedeny v obrázku 5.12.

V měřeních elektrického odporu je nejzřetelnější přechod magnetického uspořádání T_C , jenž se projevuje skokem v absolutní hodnotě odporu. Vliv tlaku způsobuje jeho posun do nižších teplot vývojem $\partial T_C / \partial p = (-11,9 \pm 0,4)$ K/GPa. S narůstajícím tlakem se také zmenšuje velikost skoku odporu v T_C .

Další pozorovaný přechod byl T_R . Přechod se posouvá k vyšším teplotám $\partial T_R / \partial p = (3,1 \pm 0,8)$ K/GPa, což souhlasí s výsledkem měření magnetické suscepti-

bility. Přechod se po aplikaci tlaku nejprve zvýraznil, ale při dalším zvýšení tlaku se potlačuje. Takovýto výsledek je v soulasu s již dříve publikovanými výsledky [3].



Obr. 5.11: Měření elektrického odporu při aplikaci vnějšího tlaku. Posun T_C je viditelný na obrázku (a) a detail přechodu T_R je na obrázku (b).

6. Diskuze

6.1 Měření za atmosférického tlaku

Sloučenina HoCo_2 je při vysokých teplotách paramagnetická až do Curieovy teploty $T_C = (79,5 \pm 0,1)$ K. Paramagnetismus je pozorován v měření magnetické susceptibility (viz. obrázek 5.3) a také je vidět v magnetizačních křivkách měřených nad teplotou 80 K (viz. obrázek 5.6), kde je reprezentován lineárním přírůstkem magnetizace s rostoucím vnějším polem. Výsledky fitu korigované susceptibility, která vznikla odečtením feromagnetické příměsi, dávají výsledek $\mu_{eff,exp} = (9,96 \pm 0,02) \mu_B$. Při uvážení krystalového pole, které může snižovat hodnotu efektivního magnetického momentu, je experimentální hodnota v souladu s teoretickou hodnotou volného iontu $\mu_{eff}^{\text{Ho}} = 10,6 \mu_B$. Kladná hodnota Curieovy paramagnetické teploty $\theta_p = (62,7 \pm 0,1)$ K svědčí o převládajících feromagnetických interakcích mezi magnetickými ionty Ho.

V rámci paramagnetické oblasti se v datech magnetické susceptibility v nulovém vnějším poli objevuje anomálie při teplotě $T_f = (125 \pm 1)$ K. Anomálie podobného typu byla pozorována již na systému ErCo_2 [2]. Tato anomálie byla vysvětlena existencí klastrů kobaltových momentů, přítomných při teplotách nad teplotou magnetického uspořádání T_C a byla nazvána parimagnetizmem. Uvažujeme-li ohřev vzorku z ferimagnetické oblasti (při $T < T_C$) do paramagnetické oblasti, pak si klastry zpočátku zachovávají orientaci z Co podmřížky, ale při teplotě T_f se přeorientují do energeticky výhodnější polohy [2]. Vzhledem k velmi velké příbuznosti obou sloučenin můžeme očekávat, že analogicky k ErCo_2 lze anomálii při T_f vysvětlit existencí paramagnetizmu i ve sloučenině HoCo_2 . Přejchod T_f je pozorován pouze při měření střídavé magnetické susceptibility v nulovém poli nebo velmi malém poli do 0,01 T obrázek 5.5 b,c. Po aplikaci větších magnetických polí $> 0,01$ T se přechod zcela potlačí a není dále rozeznatelný. V měření elektrického odporu přechod T_f není pozorovatelný, v důsledku jeho slabého projevu. Příspěvek k elektrickému odporu od přechodu T_f je skryt v příspěvku od rozptylu vodivostních elektronů na spinových fluktuacích [2].

Nejvýraznější pozorovaný přechod ve všech typech měření je při teplotě $T_C = (79,5 \pm 0,1)$ K. Při této teplotě dochází k uspořádání magnetických momentů vzácnozeminných iontů za současného vzniku ferimagnetické mřížky. Magnetický fázový přechod T_C ve sloučenině HoCo_2 je prvního druhu, což je nejvíce patrné ze singularity měrného tepla na obrázku 5.8. Stanovení Curieovy teploty je nejvhodnější z dat měrné tepelné kapacity kvůli ostrosti přechodu a nejbližší umístěnému teploměru u vzorku. Při Curieově teplotě T_C nastává magnetické uspořádání dvou podmřížek utvářejících se z magnetických momentů holmia a kobaltu. Podmřížky jsou feromagneticky uspořádané, ale navzájem jsou v antiparalelním uspořádání, takže tvoří celkově ferimagnetickou mřížku [2,3,4]. Uspořádání vytváří převládající Ho-Co výměnná interakce mezi momenty 4f od Ho a 3d momenty od Co. Počátek magnetického uspořádání se v měření elektrického odporu projevuje ostrým skokem odporu, viz obrázek 5.7. Skok je způsoben prudkým poklesem elektrického odporu kvůli snadnějšímu průchodu elektronu, jenž již není rozptylován neuspořádanými magnetickými momenty a díky možné

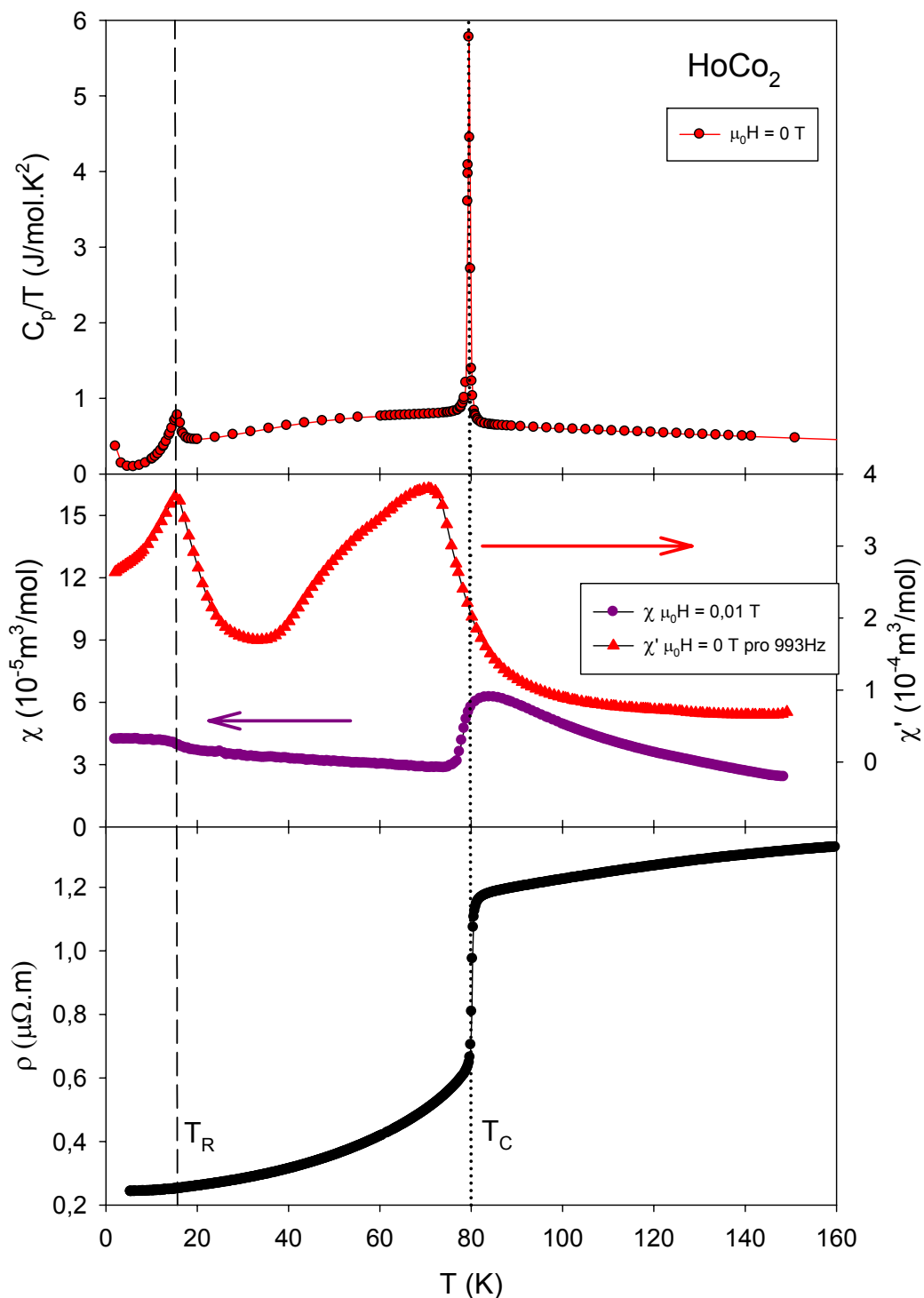
koherenci vlnového vektoru nosičů náboje s periodicitou magnetických iontů dochází k poklesu třetího členu v rovnici 2.13 s klesající teplotou.

Magnetizační měření ukazuje v okolí T_C výrazný metamagnetický přechod s hysterezí magnetizační křivky. Z obrázku 5.6a a odpovídajícího Arrottovu grafu 5.6b je dobře patrné jak se s klesající teplotou kritické pole nutné pro metamagnetický přechod snižuje a spontánní magnetizace také. Magnetizační křivka (obr. 5.6) v nejnižší teplotě 2 K vykazuje jasně feromagnetický charakter, tento poznatek vypovídá o převládající feromagnetické interakci – shoda s výsledkem Curie-Weissovi závislosti. Saturovaná magnetizace byla určena $M_s \approx 7,2 \mu_B/f.u$ při $T = 2$ K, přičemž magnetický moment volného atomu Ho, jenž je tvořen nezaplňenou 4f slupkou, je $10 \mu_B$ a maximální možný moment volného Co je roven $1,6 \mu_B$. V našem systému je Co moment vytvořen v důsledku itinerantního elektronového magnetizmu [3,4,19,20]. Obecně se ve sloučeninách Co magnetismus může a nemusí vyskytnout. Pro $HoCo_2$ byl pozorován Co magnetický moment o velikosti $1,03 \mu_B$ [4]. Oba prvky v materiálu tvoří své magnetické podmřížky, které jsou vůči sobě v antiparalelním uspořádání, jak již bylo řečeno výše. Toto uspořádání a krystalové pole zřejmě snižuje saturovanou magnetizaci na naměřenou hodnotu.

Průběh magnetické susceptibility - viz obrázek 5.4 - při aplikovaném vnějším poli 0,01 T tvoří maximum v okolí T_C . Takový průběh by odpovídal feromagnetickému uspořádání, jež tvoří celková mřížka $HoCo_2$. Při vyšších aplikovaných polích se již maximum netvoří. Průběh je srovnatelný s feromagnetickými materiály. Aplikované vnější magnetické pole se v měření elektrického odporu a v měření měrné tepelné kapacity projevovalo rozšiřováním přechodu. Vnější magnetické pole působilo potlačení tepelných fluktuací, což mělo za následek posun T_C k vyšším teplotám a zmenšení hystereze křivek.

Nejnižše se objevující přechod je označen $T_R = (16,5 \pm 0,5)$ K. Jak je patrné z obrázku 5.6 zůstává feromagnetický charakter magnetizačních křivek až do teplot blízkých T_C , čili při T_R je evidentně charakter uspořádání nezměněn. Přechod T_R má tedy původ pouze ve spinové reorientaci snadného směru magnetizace [18]. Při teplotách $T < T_R$ je snadná osa magnetizace ve směru [110] a v $T > T_R$ je ve směru [100]. Reorientace má také za následek pokrivení mřížky z tetragonální do orthorombické [18]. Tento přechod je asi nejvíce patrný při měřeních reálné složky střídavé magnetické susceptibility. V tomto měření není rozpoznatelný posun T_R při aplikaci pole zatímco v měření měrné tepelné kapacity tento posun k vyšším teplotám již rozpoznatelný byl a je zapsán v tabulce 5.2 a znázorněn na obrázku 5.9b.

Obrázek 5.10 shrnuje data teplotní závislosti měrné tepelné kapacity, magnetické susceptibility a elektrického odporu s vyznačenými hodnotami přechodů, jež byly pozorovány. Je evidentní, že teploty přechodů pozorovatelné v teplotních závislostech jednotlivých veličin při T_C a T_R si navzájem odpovídají.



Obr. 6.1: Vybraná charakteristická data měrné tepelné kapacity, magnetické susceptibilitě, reálné složky magnetické susceptibilitě a elektrického odporu za atmosférického tlaku. Teploty přechodů T_C a T_R stanovené z měrné tepelné kapacity evidentně korespondují s indikacemi přechodů v teplotních závislostech ostatních měřených veličin.

6.2 Měření při hydrostatickém tlaku

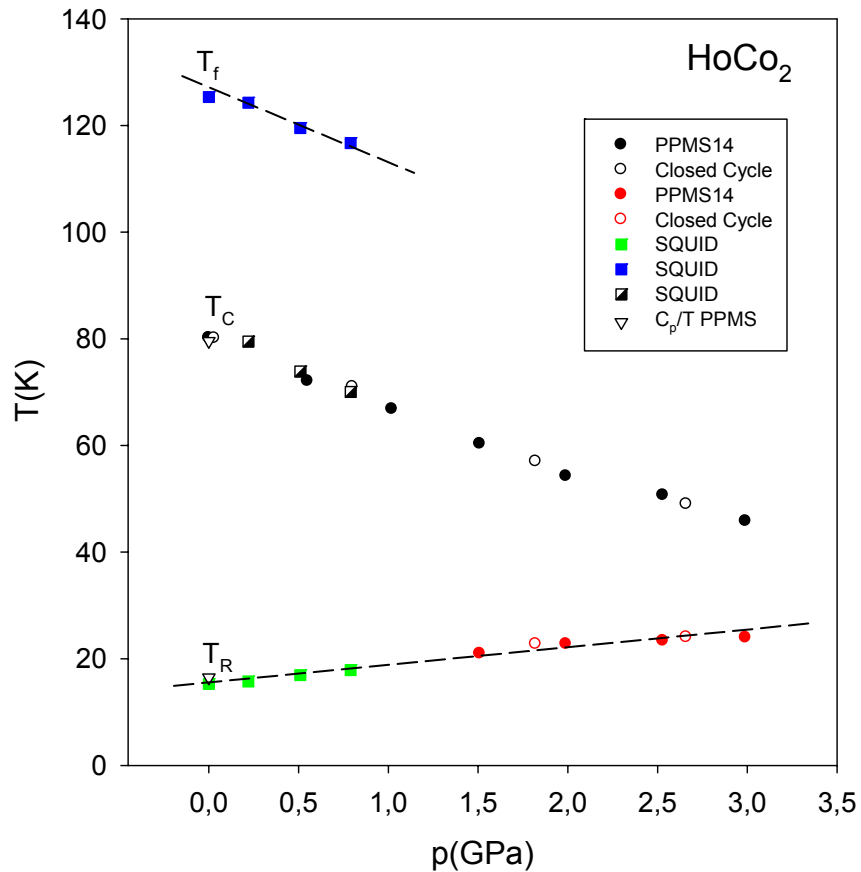
Působením vnějšího hydrostatického tlaku dochází k posuvu všech vyskytujících se přechodů. Závislosti přechodů na vnějším tlaku jsou názorně vyneseny do fázového diagramu v obrázku 6.2. Teplota T_f se posouvá směrem k nižším hodnotám. Takový efekt může být způsobem zmenšováním meziatomových Co-Co vzdáleností, což má za následek rozštěpení 3d elektronových slupek indukující magnetický moment kobaltu. V závislosti protnutí 3d pásu a Fermiho energie E_F se indukuje magnetický moment a vzniká pásový magnetizmus. S dalším zvýšením tlaku se jev potlačuje. Takovýto výsledek poukazuje na okolnost mizení Co magnetizmu v důsledku rozštěpení 3d hladin až na úplné potlačení při kritickém tlaku p_c [3].

Aplikací vnějšího tlaku se T_C posouvá k nižším teplotám. Průběh je odvozován od potlačování 3d(Co) magnetizmu [3]. Při T_C se uspořádávají antiparalelně dvě podmřížky způsobené výměnou interakcí mezi 4f(RE)-3d(Co), jež je zde dominantní. Po aplikování tlaku se 3d(Co) magnetizmus potlačuje a tím se i zmenšuje dominantní převaha přímé výměnné interakce a teplota magnetického uspořádání se zmenšuje. Na úkor přímé výměnné interakce se začíná pomalu prosazovat výměnná interakce RKKY mezi lokalizovanými 4f(R) momenty [3]. Pozorované zmenšení skoku v odporovém měření ukazuje pomalu se měnící typ fázového přechodu z prvního na druhý při kritickém tlaku p_c [21]. Při překročení kritického tlaku $p_c \sim 4$ GPa dochází k úplnému potlačení kobaltového magnetizmu, ale přechod do magnetického uspořádání zůstává viditelný kvůli uspořádání momentů vzácné zeminy 4f(R), které je způsobeno výměnou interakcí RKKY [3]. Tento jev jsme již v našem měření pro malý hydrostatický tlak nepozorovali.

Teplota reorientace spinů T_R se s rostoucím tlakem zvyšuje a postupně potlačuje. Efekt je nejspíše spjat se zmenšením meziatomové vzdálenosti, kde již spiny nemají dost energie pro změnu snadné osy magnetizace, proto se reorientace děje při vyšších teplotách. Výsledné koeficienty tlakových změn teplot přechodů jsou uvedeny v tabulce 6.1.

	$\partial T/\partial p$ (K/GPa)
T_R	$3,1 \pm 0,8$
T_C	$-11,9 \pm 0,4$
T_f	-12 ± 1

Tabulka 6.1: Změřené hodnoty posunu pozorovaných přechodů T_R , T_C a T_f .



Obr. 6.2: Fázový diagram pro pozorované přechody v sloučenině HoCo_2 . Jsou zde shrnuty teploty fázových přechodů ze všech provedených měření. Čtverečkem jsou zastoupeny měření magnetické susceptibility a kroužkem měření elektrického odporu. Plné kroužky ukazují měření při zvyšování tlaku a prázdné kroužky měření při snižování tlaku.

7. Závěr

V této bakalářské práci jsme se zabývali vlivem hydrostatického tlaku na magnetické vlastnosti materiálu sloučeniny HoCo_2 . Cílem práce bylo zmapování změn magnetických fázových přechodů a uspořádání magnetických momentů v látce při aplikovaném tlaku.

Sloučenina HoCo_2 byla připravena v obloukové peci v inertní ochranné atmosféře. Následně proběhla její charakterizace, která ukázala výskyt dalších dvou fází (Ho , HoCo_3) vedle hlavní fáze HoCo_2 (tabulka 5.1). Fáze HoCo_3 je feromagnetická při $T < T_C^{\text{HoCo}_3} = 435 \text{ K}$ [22]. Tudíž musela být pro výpočet Curie-Weissovy závislosti použita korekce pro odečtení příspěvku od feromagnetické příměsi. Vypočtená hodnota efektivního momentu $\mu_{\text{eff}} = (9,96 \pm 0,02) \mu_B$ je velmi blízká hodnotě efektivního momentu holmiového iontu. Křivky magnetické susceptibility v závislosti na teplotě (Obr. 5.4) ukazují při malém vnějším magnetickém poli ferimagnetické uspořádání dvou magnetických podmřížek, což se shoduje s předchozími výsledky [2,3,4]. Po přiložení většího vnějšího magnetického pole než 0,05 T, vykazuje susceptibilita feromagnetické uspořádání magnetických momentů.

Ve sloučenině byly pozorovány tři přechody. Ve vyšších teplotách byl pozorován parimagnetický přechod $T_f = (125 \pm 1) \text{ K}$, při atmosférickém tlaku. Přechod je způsoben přetočením kobaltových klastrů, které jsou indukovány výměnnou interakcí mezi Co-Co magnetickými momenty [2]. Při Curieovské teplotě $T_C = (79,5 \pm 0,1) \text{ K}$ dochází k feromagnetickému uspořádání. Tento magnetický přechod je fázovým přechodem prvního druhu a odděluje paramagnetické uspořádání od feromagnetického (ferimagnetického) uspořádání. Pod Curieovou teplotu převládá výměnná interakce mezi (4f)Ho-(3d)Co magnetickými momenty. V nízkých teplotách byl pozorován přechod $T_R = (16,5 \pm 0,5) \text{ K}$. Tento přechod vzniká díky spinové reorientaci snadného směru magnetizace [3,4,18].

Vlivem vnějšího hydrostatického tlaku dochází k posunu teplot všech pozorovaných přechodů. Zvyšováním tlaku dochází k štěpení kobaltových 3d pásů, což má za následek pokles hustoty stavů na Fermiho mezi E_F . Tím se potlačuje kobaltový magnetický moment a může dojít k jeho úplnému vymizení. Tento efekt způsobuje pokles teplot přechodů T_C a T_f . Z pozorovaného zmenšování odporového skoku v T_C se zvyšujícím tlakem, předpokládáme postupný přechod fázového přechodu prvního druhu na druhý druh. Teplota reorientace spinů T_R se posouvá do vyšších teplot. Posun je způsoben zmenšením meziatomových vzdáleností, jež podporuje reorientaci spinů při vyšších teplotách.

Seznam použité literatury

- [1] Ch. Kittel: Úvod do fyziky pevných látek, ACADEMIA, Praha, 1985
- [2] D. Turčinková: Vliv tlaku na magnetické parametry inermelatické sloučeniny, diplomová práce, MFF UK, Praha, 2009
- [3] O. Syshchenko, T. Fujita, V. Sechovský, M. Diviš, H. Fujii, Journal of Alloys and Compounds, 317-318 (2001) 438.
- [4] T.D. Cuong: Magnetism and related properties of RECo₂ compounds: Co - dilution, diplomová práce, MFF UK, Praha, 1998
- [5] J. Prchal: Experimentální studium elektronových vlastností systému $RT_{1-x}T_x^I Al$, diplomová práce, MFF UK, Praha, 2002
- [6] V. Sechovský, J. Prchal: Magnetické vlastnosti pevných látek, prezentace k přednášce
- [7] V. Sechovský, L. Havela: Fyzika magnetických materiálů, prezentace k přednášce
- [8] N.W.Ashcroft a N.D.Mermin: Solid State Physics, Thomson Learning, Inc. London, 1976
- [9] Z. Arnold: High pressure in basic and material science, prezentace k přednášce
- [10] J. Kaštil: Studium magnetokalorického jevu u materiálů s více fázovými přechody, bakalářská práce, MFF UK, Praha, 2007
- [11] J. Rodriguez-Carvajal, Physical Review B, 192 (1993) 55.
- [12] J.-C. Zhao: Methods for Phase Diagram Determination, GE Global Research, USA, 2007
- [13] Quantum Design, MPMS a PPMS manuál
- [14] Quantum Design, www.qdusa.com
- [15] J. Brož a kol.: Základy fyzikálních měření I, SPN, Praha, 1967
- [16] B. Bireckoven, J. Wittig: Journal of Physics E: Scientific instruments, 21 (1988) 841.
- [17] J. Kamarád: Manuál Svěrací tlaková cela pro měření ACMS ve QUIDu, 2007
- [18] E. Gratz, Solid State Communications, 48 (1983) 825.

- [19] J. Prokleška: Magnetoelastické jevy ve sloučeninách $\text{Er}(\text{Co},\text{X})_2$, X = p-element, diplomová práce, MFF UK, Praha, 2003
- [20] T.D. Cuong, N.H. Duc, P.E. Brommer, Z. Arnold, J. Kamarád, V. Sechovský, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 182 (1998) 143.
- [21] D. Bloch, R. Lemaire, *Physical Review B*, 2 (1970) 2648.
- [22] A. Szajek, A. Kowalczyk, V. Ivanov, *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol. 54 (2004), Suppl. D.
- [23] R. Houser, E. Bauer, E. Gratz, *Physical Review B*, 57 (1998) 2904.
- [24] J. Inoue, M. Shimizu, *Journal of Physics F*, 18 (1988) 2487.

Seznam tabulek

5.1	Výsledky procentuálního atomového zastoupení prvků v objemových fázích.	32
5.2	Teploty odečtených fázových přechodů při aplikaci vnějšího pole.	37
6.1	Změřené hodnoty posunu pozorovaných přechodů T_R , T_C a T_f .	44

Seznam použitých zkratk

ACMS	Střídavá magnetická susceptibilita
DTA	Diferenciální termická analýza
EDAX	Energy dispersive X-ray analysis
FC	Field Cooled (režim měření teplotní závislosti magnetizace)
FzÚ AV ČR	Fyzikální ústav Akademie věd ČR
GMR	Obří magnetorezistence (Giant magnetoresistance)
KFLK	Katedra fyziky kondenzovaných látek
MFF UK	Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy v Praze
MPMS	Magnetic Properties Measurement System
PPMS	Physical Properties Measurement System
RE	Vzácná zemina (Rare-earth)
RKKY	Typ nepřímé výměnné interakce – nazváno podle podle pánů Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SLMS	Společná laboratoř pro magnetická studia
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T	Tranzitivní kov
ZFC	Zero field cooled (režim měření teplotní závislosti magnetizace)