

Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Jaroslav Valenta

Tlakem indukované změny v magnetickém chování sloučenin typu RCO_2

Katedra fyziky kondenzovaných látek

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Praha 2013

Na tomto místě bych rád vyslovil svá poděkování za pomoc při práci na této diplomové práci. Největší poděkování patří především vedoucímu práce panu RNDr. Jiřímu Prchalovi, Ph.D. za jeho ochotu, trpělivost, rady při provádění experimentů, vyhodnocování a diskuzí změřených dat, a také pomoc při psaní této práce. Dále bych rád poděkoval panu RNDr. Martinu Míškovi, Ph.D. za zasvěcení do technologie výroby vlastnoručně dělaných miniaturních detekčních setů cívek používaných pro měření střídavé magnetické susceptibility při vysokém hydrostatickém tlaku. Poděkování patří také RNDr. Marii Kratochvílové za pomoc při měření na mikrosondě a práci se sklem, panu RNDr. Janu Prokleškovi, Ph.D. za konzultace ohledně tlakových měření v aparatuře Closed Cycle, panu prof. RNDr. Vladimíru Sechovskému, DrSc. za náměty a postřehy při diskuzích nad změřenými daty, panu doc. RNDr. Martinu Divišovi, CSc. za diskuzi o teoretickém pozadí problémů a Bc. Michalu Vališkovi za pomoc s rozběhnutím programu MUSRFIT s jehož pomocí byly vyhodnoceny data z experimentu μ SR. V neposlední řadě bych také rád poděkoval rodině za trpělivost a podporu při studiu.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou 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 12.4.2013

Bc. Jaroslav Valenta

Název práce: Tlakem indukované změny v magnetickém chování sloučenin typu RCO_2

Autor: Jaroslav Valenta

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek

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

Abstrakt: Diplomová práce se zaměřuje na studium tlakových změn v chování sloučenin typu RECO_2 . Zástupcem tohoto typu sloučenin byla vybrána sloučenina HoCo_2 s následnou substitucí Si na pozici Co ve stechiometrii $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$. Provedená měření elektrického odporu, tepelné kapacity, magnetizace a střídavé magnetické susceptibility za atmosférického tlaku ukázaly výskyt tří magnetických přechodů u obou vzorků: změnu snadného směru magnetizace při teplotě $T_R \sim 16$ K, Curieovu teplotu $T_C \sim 80$ K a přetočení magnetizace magnetických klastrů Co do směru shodného se směrem magnetických momentů Ho při teplotě $T_f \sim 125$ K, v případě HoCo_2 . Působením hydrostatického tlaku do 3 GPa se všechny teploty přechodů posouvají, a to T_R do vyšších teplot, zatímco T_C a T_f klesají. Za příčinu změny teplot přechodů je považováno slábnutí Co magnetizmu a síla výměnné interakce mezi Ho-Co podmřížemi. Experiment mionové spinové rotace prokázal vliv tlaku i na rozpad magnetických klastrů Co při teplotě T^* , přesouvající se do nižších teplot při zvyšování tlaku. Odtud je patrné, že tlak přímo ovlivňuje výměnnou interakci mezi Co-Co.

Klíčová slova: vzácná zemina, HoCo_2 , magnetické uspořádání, hydrostatický tlak, parimagnetismus

Title: Pressure-induced changes of magnetic behavior of RCO_2 -type compounds

Author: Jaroslav Valenta

Department: Department of Condensed Matter Physics

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

Abstract: The diploma thesis is focused on the study of pressure-induced changes in a behavior of RECO_2 -type compounds. HoCo_2 and its substitution of Si instead of Co in $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$ were chosen as a representative compounds from this family of materials. Measurements of electric resistivity, heat capacity, magnetization and AC magnetic susceptibility under ambient pressure showed presence of three magnetic transitions for both samples: the change of the easy magnetization direction at $T_R \sim 16$ K, the Curie temperature $T_C \sim 80$ K and the flipping of magnetization of Co magnetic moments into the parallel direction with Ho magnetic moments at $T_f \sim 125$ K for HoCo_2 . Under hydrostatic pressures up to 3 GPa, the T_R shifts to higher temperatures whereas T_C and T_f , both decrease. This probably occurs due to the weakening of the Co magnetism and the strength of exchange interaction between Ho-Co sublattices. The experiment of muon spin rotation demonstrates a pressure influence to the decay of Co magnetic clusters, which occurs at lower temperatures with increasing pressure. It is evident that the hydrostatic pressure directly influences the exchange interaction between Co-Co.

Keywords: Rare earth, HoCo_2 , magnetic ordering, hydrostatic pressure, parimagnetism

Obsah

1. Úvod	7
2. Teorie	8
2.1. Ionty vzácných zemin.....	8
2.2. Magnetizmus	8
2.2.1. Lokalizovaný model magnetizmu.....	10
2.2.2. Delokalizovaný (itinerantní) model magnetizmu	15
2.2.3 Typy magnetických uspořádání	17
2.2.4 Magnetické domény	19
2.3. Elektrický odpor	21
2.4. Vliv vnějšího tlaku	22
2.4.1. Popis tlaku.....	22
2.4.2. Vliv hydrostatického tlaku na vlastnosti materiálu.....	23
3. Experimentální metody	25
3.1. Příprava vzorků	25
3.2. Charakterizace vzorků.....	25
3.2.1. Rentgenová prášková difrakce.....	26
3.2.2. Skenovací elektronová mikroskopie a mikrosonda	26
3.3. Měřicí techniky	27
3.3.1. PPMS	27
3.3.2. MPMS	28
3.3.3. Měření tepelné kapacity.....	29
3.3.4. Měření elektrického odporu.....	30
3.4. Tlakové cely	31
3.4.1. Tlaková cela pro měření magnetizace v aparatuře MPMS	31
3.4.2. Tlaková cela typu „Naka“	32
3.5. Mionová spinová rotace	34
4. Předchozí výsledky.....	38
4.1. Lavesova fáze.....	38
4.2. REAl ₂	38
4.3. Obecné vlastnosti RECo ₂	38
4.3.1. Parimagnetismus	42
5. Výsledky a diskuze.....	46
5.1. Charakterizace.....	46
5.2. Měření při atmosférickém tlaku	47
5.2.1. Magnetizační měření.....	47
5.2.2 Měření elektrického odporu.....	52
5.2.3. Měrná tepelná kapacita	53
5.3. Měření za vysokého hydrostatického tlaku.....	54
5.3.1. HoCo ₂	54
5.3.2. Ho(Co _{1-x} Si _x) ₂ , x = 0,025	59
5.3.3. Srovnání tlakových výsledků měření obou sloučenin	62
5.4. Mionová spinová rotace	63
5.4.1. Magneticky uspořádaný stav.....	64

5.4.2. Paramagnetická oblast	66
6. Obecná diskuze.....	68
7. Závěr	72
Seznam použité literatury	73
Seznam tabulek	77
Seznam použitých zkratk	78
Příloha A	79
Příloha B	81

1. Úvod

Do dnešních dob přerývá atraktivita základního výzkumu magnetických vlastností intermetalických látek, zvláště díky jejich širokému potenciálu užití v technické praxi. Veliký zájem se znovu zvedl po objevu obří magnetorezistence (GMR) vedoucí k bouřlivému rozvoji spintroniky, potenciálně umožňující zaznamenávat informaci v diskrétních hodnotách spinu. Dále jsou v popředí velkého zájmu aplikace magnetokalorického jevu, koexistence supravodivosti a magnetizmu atd.

Značná část zajímavých fyzikálních vlastností se vyskytuje v intermetalických sloučeninách obsahujících prvek vzácné zeminy (RE) a tranzitivního kovu (T). Do této skupiny sloučenin patří i sloučeniny RECo_2 . Tyto sloučeniny jsou zajímavé především dvěma druhy přítomného magnetizmu. Ve vzácné zemině vzniká lokalizovaný magnetický moment zásluhou nezaplňené elektronové f-slupky, zatímco kobalt patří do skupiny prvků, u nichž je magnetický moment indukovaný rozštěpením spinových podpásů. Ve sloučeninách typu RECo_2 má kobalt potenciál ke vzniku magnetizmu. Vlivem změn vnějších podmínek nastávají výrazné změny v magnetických vlastnostech těchto materiálů. Mezi vnější vlivy můžeme počítat například vnější magnetické pole, teplotu a také hydrostatický tlak. Výhodou tlaku je přímé působení na meziatomové vzdálenosti. Změn meziatomových vzdáleností je možné dosáhnout také např. změnou teploty či substitucí jiného atomu na místo původního. Narozdíl od hydrostatického tlaku je ovšem změnou teploty ovlivněn i způsob obsazení energetických hladin a substitucí dochází vedle žádoucího posunu mřížových parametrů i ke změnám v elektronové hustotě.

V roce 2007 byl pozorován výskyt kobaltového magnetického momentu i nad teplotou magnetického uspořádání ve sloučenině ErCo_2 [1]. Tato sloučenina patří do skupiny sloučenin RECo_2 a v uvedené práci se předpokládá výskyt kobaltového magnetizmu nad teplotou magnetického uspořádání i v dalších sloučeninách této skupiny. V magneticky uspořádaném stavu je mezi feromagnetickými podmřížkami kobaltu a vzácné zeminy antiferomagnetická vazba tvořící ferimagnetický pořádek. Kobaltový magnetický moment nad teplotou magnetického uspořádání vlivem krátkodosahových korelací tvoří oblasti vázaných kobaltových magnetických momentů (klastry) zhruba o velikosti 8 \AA v okolí teploty 60 K [1]. Antiparalelní vazba magnetických momentů kobaltových klastrů a magnetických momentů vzácné zeminy přetrvává i nad Curieovou teplotou, kde se momenty RE chovají vůči sobě paramagneticky. Takovému uspořádání se začalo říkat parimagnetické.

Tato práce se zaměřuje zkoumáním vlivu hydrostatického tlaku na sloučeniny typu RECo_2 . Subjektem zkoumání je sloučenina HoCo_2 podrobená působením vnějšího hydrostatického tlaku a substitucí křemíku na místo kobaltového atomu. Práce je rozdělena do sedmi kapitol. Úvodní kapitola tvoří krátký úvod do problematiky diplomové práce, ve druhé kapitole je shrnuta nezbytná teorie k problematice studovaných jevů. Experimentální metody a jejich teoretické pozadí je čtenáři předkládáno ve třetí kapitole práce. Následující, v řadě již čtvrtá kapitola je věnována předchozím výsledkům na sloučeninách RECo_2 . Vlastní výsledky provedených experimentů jsou shrnuty v páté části práce a jednotlivě diskutovány, šestá část se věnuje jejich obecné diskuzi a srovnání s předchozími výsledky. Závěrečná část práce shrnuje nové poznatky přinesené touto diplomovou prací.

2. Teorie

2.1. Ionty vzácných zemin

Sada prvků vyskytujících se v periodické tabulce prvků mezi lanthanem ($Z = 57$) a lutetiem ($Z = 71$) se nazývají lanthanoidy a spolu s prvky scandium ($Z = 21$) a yttrium ($Z = 39$) tvoří skupinu prvků nazývaných vzácné zemin. Prvky vzácných zemin můžeme dále rozdělit do dvou podskupin: prvky mezi lanthanem a europiem ($Z = 63$) jsou nazvány „lehkými vzácnými zeminami“ a prvky od gadolinia ($Z = 64$) až po lutetium jako „těžké vzácné zemin“.

U iontů vzácných zemin je znám neobvyklý jev snižujícího se atomového poloměru od 1,11 Å u ceru až po 0,94 Å u ytterbia [2] s rostoucím atomovým číslem. Tento jev je nazván lanthanoidová kontrakce. Chemické vlastnosti iontů vzácných zemin jsou podobné, jelikož jejich vnější elektronové slupky mají stejnou konfiguraci $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^N$. Rozdíl v jejich elektronové konfiguraci je dán systematickým zaplňováním 4f slupky (proto jsou také někdy nazývány jako „4f-prvky“) s rostoucím atomovým číslem (od $4f^0$ u lanthanu až po $4f^{14}$ u lutetia).

Právě tato 4f elektronová slupka je odpovědná za magnetický moment vzácných zemin. Elektrony obsažené ve 4f slupce (o poloměru $\sim 0,3$ Å) jsou lokalizované blíže jádru než elektrony obsažené v 6s a 5d slupkách. Slupka 4f si dokonce i v kovové vazbě zachovává stojí integritu a na vazbě se podílí elektrony ze slupek 6s a 5d. To vede k faktu, že vzácnozeminné atomy v pevné látce mohou být uvažovány jako ionty ve stavu RE^{3+} v prostoru valenčních elektronů. Hamiltonián systému 4f lze zapsat jako:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \Delta_i + \sum_{i=1}^N -\frac{\tilde{Z}e^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \hat{H}_{so}, \quad (2.1)$$

kde e , m_e , \hbar jsou náboj elektronu, hmotnost elektronu, redukovaná Planckova konstanta, \tilde{Z} je náboj jádra stíněný vnitřními zaplněnými elektronovými slupkami (tzv. efektivní náboj), a r_i , resp. r_{ij} je vzdálenost elektronu od jádra, resp. vzdálenost mezi navzájem interagujícími elektrony a \hat{H}_{so} je hamiltonián spin orbitální vazby.

2.2. Magnetismus

Tato část práce byla vypracována za pomoci literatury: Ch. Kittl [2], N.W. Ashcroft a D.N. Mermin [3] a S. Blundell [4].

Magnetické vlastnosti látek mají svůj původ v magnetickém momentu, vzájemných interakcí mezi magnetickými momenty a jejich interakci s krystalovým polem. V této části práce budou shrnuty teoretické znalosti vzniku magnetizmu, popisu makroskopických a mikroskopických vlastností volných iontů a krystalicky uspořádaných pevných látek.

Na úvod definujeme základní konstanty objevující se v této části práce:

Náboj elektronu e	$1,602\ 177\ 33(49) \cdot 10^{-19}$ C,
Hmotnost elektronu m_e	$9,109\ 389\ 7(5\ 4) \cdot 10^{-31}$ kg,
Bohrův magneton μ_B	$9,274\ 015\ 4(3\ 1) \cdot 10^{-24}$ A.m ² ,
Permeabilita vakua μ_0	$1,256\ 637 \cdot 10^{-6}$ H.m ⁻¹ ,
Boltzmanova konstanta k_B	$1,380\ 658(12) \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹ ,
Redukovaná Planckova konstanta \hbar	$1,054\ 572\ 66(63) \cdot 10^{-34}$ J.s

jejich číselné hodnoty jsou převzaty z [5].

Magnetický moment

Základní veličinou charakterizující látku, vykazující magnetické vlastnosti, je magnetický moment μ . Z hlediska klasického elektromagnetizmu je magnetický moment tvořený elektrickým nábojem obíhajícím po uzavřené smyčce:

$$\mu = IS, \quad (2.2)$$

kde I je elektrický proud tvořený obíhajícím elektrickým nábojem po uzavřené smyčce vymezející plochu S .

Kvantová mechanika přiřazuje částici kromě jeho klasického momentu (orbitální moment elektronu, L) i vlastní magnetický moment (tzv. spin, S). Díky tomuto vlastnímu momentu (spinu) můžeme libovolné částici s nenulovým spinem přiřadit magnetický moment (např. neutronu), aniž by částice měla magnetický moment dle klasické mechaniky (částice nenese elektrický náboj).

Magnetický moment volného iontu je tedy dán proudovou smyčkou částice (elektronu) s uvážením dvou složek momentů:

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g \mu_B \mathbf{J}, \quad (2.3)$$

kde \mathbf{J} je celkový moment hybnosti (složen z momentů L a S), γ je tzv. gyromagnetický poměr (poměr magnetického momentu a momentu hybnosti), μ_B je Bohrův magneton a g je tzv. g-faktor (Landéův faktor), který je určen Landéovou rovnicí:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.4)$$

Bohrův magneton μ_B je definován jako magnetický moment vyvolaný elektronem obíhajícím okolo jádra ve vodíku podobném atomu. Předpokládáme-li kruhový orbital, po kterém se elektron pohybuje, pak jeho pohyb tvoří proud $I = -e/t$, kde $t = 2\pi r/v$ je perioda oběhu elektronu, r je poloměr orbitalu a v je rychlost elektronu. Velikost momentu hybnosti elektronu $m_e v r$ se musí rovnat \hbar v základním stavu. Magnetický moment se rovná:

$$\mu = \pi r^2 I = -\frac{e\hbar}{2m_e} = -\mu_B. \quad (2.5)$$

2.2.1. Lokalizovaný model magnetizmu

Magnetizmus volného iontu

Z rovnice (2.3) vyplýva, že pro vznik magnetického momentu v atomu je nutná existence nenulového celkového momentu hybnosti \mathbf{J} . Celkový moment hybnosti je tvořen vazbou mezi spinovým a orbitálním momentem hybnosti (spin-orbitální vazba).

Obsazování orbitalů elektrony se řídí minimalizací vnitřní energie atomu a je popsáno Hundovými pravidly:

- 1 - Obsazování hladin elektrony se stejným spinem s platností Pauliho vylučovacího principu. (Colombická repulze \Rightarrow maximalizace spinového momentu S)
- 2 - S platností 1. Hundova pravidla nastává obsazení s maximálním výsledným orbitálním momentem L . (maximalizace orbitálního momentu hybnosti, při daném spinu)
- 3 - Hodnota celkového momentu hybnosti J je rovna:

$$\begin{aligned} J &= |L - S| && \text{pro slupku zaplněnou méně než z poloviny,} \\ J &= L + S && \text{pro slupku zaplněnou více než z poloviny.} \end{aligned} \quad (2.6)$$

V případě slupky zaplněné právě z poloviny vyplývá, že $L = 0$ a tudíž $J = S$.

Pauliho vylučovací princip zakazuje obsazení elektronu ve stejném kvantovém stavu, kde již pobývá jiný elektron se stejným spinem (dva elektrony nesmí mít všechny čtyři kvantová čísla stejná).

Přiložíme-li na atom vnější magnetické pole \mathbf{H} , pak se interakce atomu s vnějším magnetickým polem projeví jako porucha v hamiltoniánu a výsledný hamiltonián vypadá takto:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B (\hat{L} + g\hat{S})\mathbf{H} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_i)^2, \quad (2.7)$$

kde r_i je pozice i -tého elektronu v atomu.

Podíváme-li se na energie poruch ve srovnání s excitačními energiemi, zjistíme že energie poruch jsou malé a tudíž můžeme použít poruchový počet druhého řádu k výpočtu změny energie:

$$\Delta E = \mu_B \langle n | \hat{L} + g\hat{S} | n \rangle \mathbf{H} + \sum_{n \neq m} \frac{|\mu_B \langle n | \hat{L} + g\hat{S} | m \rangle \mathbf{H}|^2}{E_n - E_m} + \frac{e^2}{8m_e} \langle n | \sum_i (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_i)^2 | n \rangle, \quad (2.8)$$

kde první dva členy dávají paramagnetický příspěvek a poslední člen udává diamagnetický příspěvek.

Diamagnetický příspěvek je způsobený snahou elektronů odstínit vnitřní část atomu od vnějšího magnetického pole. Vnější magnetické pole působící na atom způsobuje změnu orbitálního momentu a tím indukuje magnetický moment v opačného směru než působící vnější magnetické pole (dle Lenzova zákona).

Budeme-li nyní uvažovat materiál skládající se z N neinteragujících iontů s nulovým orbitálním L a spinovým S momentem hybnosti o celkovém objemu V . Můžeme zavést magnetickou susceptibilitu pro tento případ jako:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial H^2}. \quad (2.9)$$

Diamagnetický člen pak bude přispívat i k celkové magnetické susceptibilitě jako tzv. Larmorova diamagnetická susceptibilita:

$$\chi_{dia} = -\frac{N}{V} \frac{e^2 \mu_0}{6m_e} \sum_i \langle r_i^2 \rangle. \quad (2.10)$$

Jak je patrné už z rovnice (2.8), diamagnetický příspěvek je závislý pouze na vnějším magnetickém poli a pozici elektronu v atomu, z čehož vyplývá přítomnost diamagnetizmu ve všech atomech a látkách. V případě materiálu s neinteragujícími ionty a s uvažováním pouze diamagnetického příspěvku vidíme, že diamagnetická susceptibilita je nezávislá na teplotě a vnějším magnetickém poli. Diamagnetická susceptibilita je velmi malá a jako samotný jev může být pozorována u vzácných plynů, jenž nemají vlastní magnetický moment.

Paramagnetické příspěvky rozdělíme podle hodnoty celkového momentu hybnosti J . Budeme-li mít $J = 0$, pak první člen v rovnici (2.8) vymizí a zbude z paramagnetických příspěvků pouze druhý člen z rovnice (2.8). Tento případ nastává pro atomy s téměř z poloviny zaplněnými elektronovými slupkami (např. konfigurace d^4 a f^6). Budeme-li opět uvažovat látku skládající se z takovýchto neinteragujících iontů dostaneme pro magnetickou susceptibilitu výraz:

$$\chi_{Vleck} = \frac{2N\mu_B^2}{V} \sum_n \frac{|\langle 0 | (\mathbf{L}_z + g\mathbf{S}_z) | n \rangle|^2}{E_0 - E_n}. \quad (2.11)$$

Takovéto chování se nazývá Van Vleckův paramagnetismus. Vidíme že Van Vleckova paramagnetická susceptibilita je také teplotně nezávislá a slabá.

V opačném případě, kdy $J \neq 0$, má atom již svůj (neindukovaný) magnetický moment dle rovnice (2.3) a vliv vnějšího magnetického pole je popsán prvním členem na pravé straně rovnice (2.8). Tento člen se stává nejsilnějším. V případě látky s neinteragujícími ionty při nenulové teplotě T lze odvodit magnetizaci jako vztah:

$$M = \frac{N}{V} g\mu_B J B_J(x), \quad (2.12)$$

kde $B_J(x)$ je tzv. Brillouinova funkce (vyjádření v literatuře [2 - 4]), argument Brillouinovy funkce:

$$x = \frac{g\mu_B JH}{k_B T}. \quad (2.13)$$

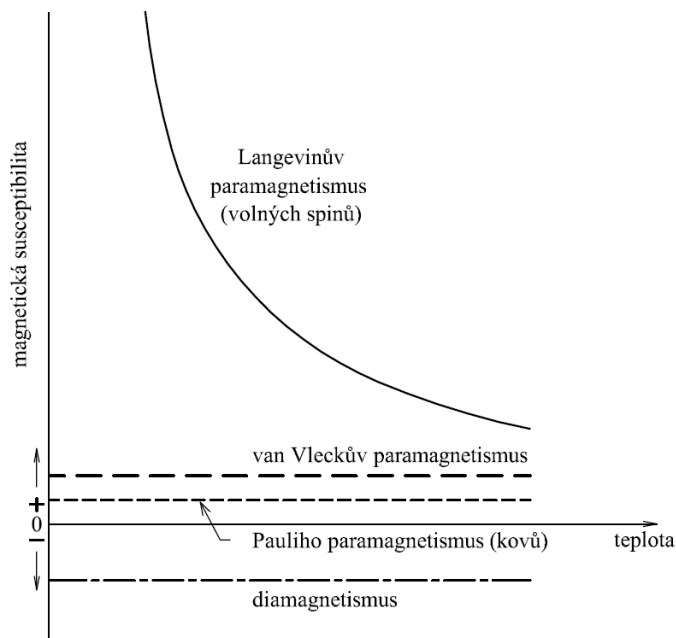
Podíváme-li se na chování Brillouinovy funkce pro vysoké hodnoty argumentu x (limita vysokých magnetických polí a nízkých teplot) zjistíme, že se funkce limitně blíží k jedné a tedy magnetizace je na teplotě nezávislá. Naopak pro velmi malé argumenty $x \ll 1$ (které odpovídají laboratorním podmínkám) lze funkci aproximovat, což dává magnetizaci:

$$M \rightarrow \frac{N}{V} (g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} H. \quad (2.14)$$

Derivací M podle H získáme vztah pro magnetickou susceptibilitu:

$$\chi = \frac{N}{V} (g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (2.15)$$

kde C je Curieova konstanta a tento výraz je známý jako Curieův zákon. Závislost teploty na magnetické susceptibilitě je názorně zobrazena na obrázku 2.1.



Obr. 2.1: Znázornění různých příspěvků k magnetické susceptibilitě (převzato z [2]).

Interakce

Magnetické momenty v pevné látce spolu mohou vzájemně interagovat a tvořit magnetické uspořádání na dlouhou vzdálenost.

Obecně můžeme shrnout dva typy interakcí, které zprostředkovávají korelace mezi magnetickými momenty – magnetická dipólová interakce a výměnná interakce.

Magnetická dipólová interakce

Magnetická dipólová interakce je velice slabá a pro většinu materiálů nevede k magnetickému uspořádání na dlouhou vzdálenost. Bude-li přítomna pouze magnetická dipólová interakce, pak může vést k magnetickému uspořádání při teplotách v řádech desetin až setin Kelvin.

Výměnné interakce

Původ výměnných interakcí pochází čistě z elektrostatických interakcí. Uvažme dva ionty s jedním elektronem pro každý z nich. Po přiblížení iontů nastává překryv vlnových funkcí jednotlivých elektronů, což vytvoří dva stavy, kdy jsou elektrony sdíleny oběma ionty. Singletní a tripletní stav (překryvová vlnová funkce musí být antisymetrická). Tyto stavy dávají energie E_S (singletní) a E_T (tripletní). Můžeme pak vyjádřit hamiltonián jako:

$$\hat{H}_{vb} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2, \quad (2.16)$$

kde \hat{S}_i a \hat{S}_j jsou spiny jednotlivých elektronů. První člen je konstantní a druhý člen je závislý na spinech. Právě tento druhý člen je nejzajímavější z hlediska výměnné interakce. Definujeme-li výměnnou konstantu (výměnný integrál):

$$J = \frac{E_S - E_T}{2}, \quad (2.17)$$

pak se zavádí spinově závislý efektivní hamiltonián:

$$\hat{H}_{spin} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2. \quad (2.18)$$

Po zobecnění tohoto hamiltoniánu dle Heisenbergova modelu pro více iontů:

$$\hat{H}_{ex} = -\sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (2.19)$$

kde J_{ij} je výměnná konstanta mezi i -tým a j -tým spinem.

Výměnné interakce můžeme rozdělit do tří základních druhů, které se liší zprostředkovatelem interakce:

1) Přímá výměnná interakce

Přímá výměnná interakce pochází přímo z Coulombické interakce mezi elektrony sousedících iontů a nepotřebuje žádného prostředníka. Tento typ interakce se objevuje u sloučenin jejichž magnetický moment je tvořen

d-elektronovými orbitaly. Rozlehlost d-orbitalů způsobuje, že se orbitály sousedních iontů překrývají (Obr. 2.2 a), což je příčinou přímé Coulombické interakce mezi dvěma ionty. Interakce je silná a nutnost překryvu d-orbitalů udává její krátkodosahovost. Magnetická uspořádání způsobená touto interakcí se vyskytují při vysokých teplotách, ale jejich magnetický moment je malý (např. $2,2 \mu_B$ u BCC Fe).

2) Nepřímá výměnná interakce – supervýměnná

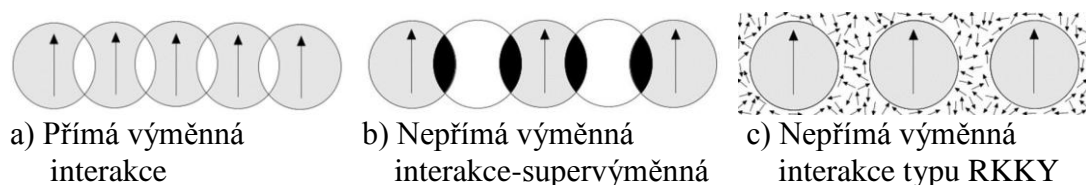
Mechanismus způsobující nepřímou výměnnou interakci je znám jako supervýměna. Zprostředkovatelem interakce je nemagnetický iont vyskytující se mezi dvěma magnetickými ionty (Obr. 2.2 b). Supervýměna nastává polarizací ligandového stavu nemagnetického iontu, který ovlivňuje magnetické momenty sousedící s nemagnetickým iontem. Sloučeniny, u kterých převládá supervýměna, jsou většinou oxidy tranzitivních kovů (např. MnO).

3) Nepřímá výměnná interakce – RKKY

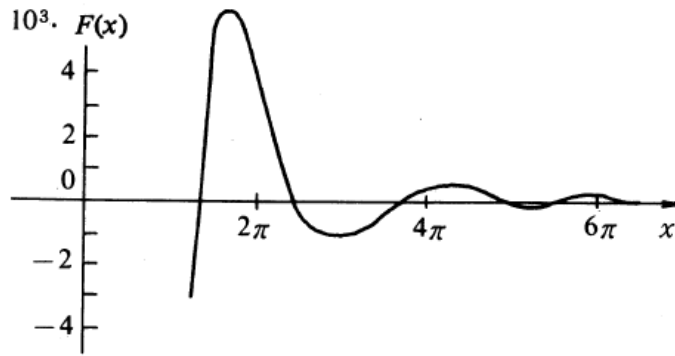
Tato nepřímá výměnná interakce se vyskytuje v kovech a je nazvaná podle objevitelů: Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida. V tomto případě je nepřímá výměna zprostředkovaná vodivostními elektrony (Obr. 2.2 c). Lokalizovaný magnetický moment spinově polarizuje vodivostní elektrony ve své blízkosti. Díky polarizaci a velkému prostorovému dosahu přenášejí elektrony vazbu na jiný magnetický moment ve vzdálenosti r . Výměnný integrál interakce RKKY je popsán vztahem:

$$J_{RKKY} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}, \quad (2.20)$$

kde k_F je Fermiho vlnový vektor a r je vzdálenost mezi sousedními magnetickými ionty. Z tohoto vztahu (2.20) je patrná periodická závislost znaménka výměnného integrálu na vzdálenosti magnetických iontů projevující se na charakteru výsledného uspořádání magnetických iontů – paralelní či antiparalelní. Tato periodická závislost je znázorněna na obrázku 2.3.



Obr. 2.2: Základní typy výměnných interakcí (převzato z [6]).



Obr. 2.3: Periodická závislost nepřímé výměnné interakce RKKY na vzdálenosti (převzato z [7]).

2.2.2. Delokalizovaný (itinerantní) model magnetizmu

Magnetizmus může být tvořen i vodivostními elektrony, které jsou delokalizované (itinerantní). Vodivostní elektrony v kovech obsazují energetické pásy vzniklé z periodického uspořádání atomů v krystalu. Nastane-li za jistých podmínek spinové rozštěpení pásů, pak vzniká nenulový magnetický moment. Charakteristickým rysem tohoto magnetického momentu je jeho neceločíselná hodnota na atom. Typickými zástupci itinerantního magnetizmu jsou $3d$ kovy (např. Fe, Co a Ni) a lehké $5f$ prvky ve sloučeninách (např. UCu_2).

Pauliho paramagnetismus

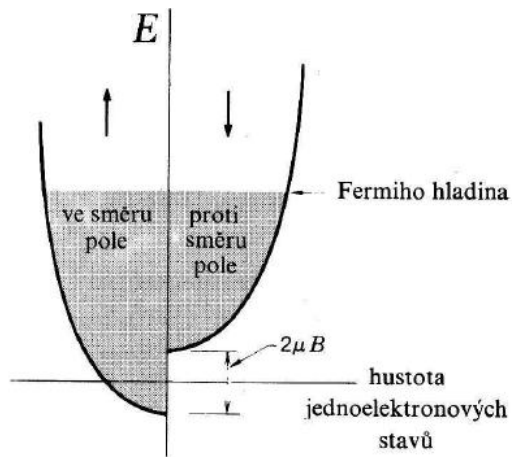
Každý elektronový stav v kovu může být obsazen dvěma elektrony (lišícími se spinem nahoru a dolů). Přiložíme-li vnější magnetické pole nastává spontánní propagace elektronů se spinem shodným s vnějším magnetickým polem (Obr. 2.4). Množství propagujících se elektronů je dáno šířkou pásu o velikosti $k_B T$ na horním okraji Fermiho rozdělení, pak tedy pouze zlomek T/T_F může přispět k magnetizaci:

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{k_B T} \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu^2 B}{k_B T_F}, \quad (2.21)$$

kde T_F je Fermiho teplota. Vidíme, že magnetizace a tedy i susceptibilita jsou teplotně nezávislé (Obr. 2.1). Pro přesné odvození magnetizace se počítá s koncentrací elektronů s magnetickým momentem ve směru vnějšího magnetického pole N_+ a proti směru magnetického pole N_- :

$$M = \mu_B (N_+ - N_-) = \mu_B^2 D(E_F) B = \frac{3N\mu_B^2 B}{2k_B T_F}, \quad (2.22)$$

kde $D(E_F)$ je hustota stavů na Fermiho mezi.



Obr. 2.4: Rozštěpení elektronových stavů vlivem vnějšího magnetického pole (převzato z [2]).

Spontánní spinové rozštěpení pásů

Pro popis štěpení z hlediska potřebné energie si označme energii δE , jako energii o kterou se zvýšilo (snížilo) energetické obsazení stavů vůči Fermiho energii E_F (názorně na Obr. 2.5). Pak můžeme zapsat změnu energie jak kinetické ΔE_K tak potenciální ΔE_P jako:

$$\Delta E_K = \frac{1}{2} D(E_F) (\delta E)^2, \quad \Delta E_P = -\frac{1}{2} U (D(E_F) \delta E)^2, \quad (2.23)$$

kde U je Coulombická repulze. Celková změna energie je součtem obou energií a můžeme ji vyjádřit vztahem:

$$\Delta E = \frac{1}{2} D(E_F) (\delta E)^2 (1 - UD(E_F)). \quad (2.24)$$

Vidíme, že může dojít ke spontánnímu rozštěpení pásů s následkem vzniku ferromagnetismu za podmínky:

$$UD(E_F) \geq 1. \quad (2.25)$$

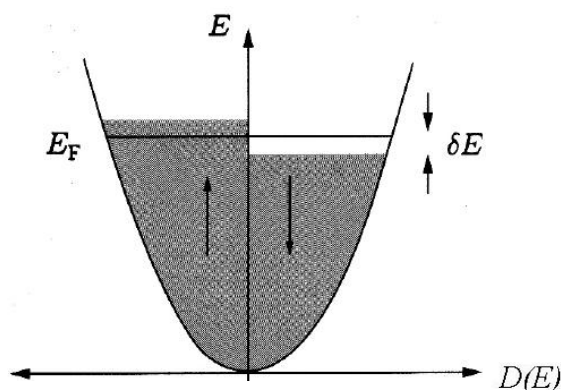
Tato podmínka se nazývá Stonerovo kritérium. Podle Stonerova kritéria můžeme rozlišit několik případů:

- $UD(E_F) < 1$ - vede na Pauliho paramagnetismus
- $UD(E_F) \cong 1$ - v tomto případě nastává kolektivní metamagnetismus
- $UD(E_F) > 1$ - Stonerovo kritérium je splněno a nastává silný nebo slabý ferromagnetismus dle zaplněnosti podpásů.

Budeme-li ještě navíc uvažovat přiložené magnetické pole, pak k rovnici (2.24) přibude na pravé straně faktor $-MB$. Odvodíme-li magnetickou susceptibilitu vyjde vztah:

$$\chi = \frac{\chi_P}{1 - UD(E_F)}, \quad (2.26)$$

kde χ_P je Pauliho paramagnetická susceptibilita a výrazu $(1 - UD(E_F))^{-1}$ se říká Stonerův přírůstek k magnetické susceptibilitě pokud je $UD(E_F)$ stále malé.



Obr. 2.5: Spontánní rozštěpení elektronových stavů (převzato z [4]).

2.2.3 Typy magnetických uspořádání

Mezi magnetickými momenty na atomech v pevné látce působí výše zmíněné interakce a záleží na řadě faktorů jaký mají celkový příspěvek k magnetickému uspořádání a zda ho jsou schopné vyvolat. Magnetická uspořádání vznikají v důsledku převládnutí magnetických interakcí nad termálními fluktuacemi magnetických momentů. Magnetické uspořádání je pro materiál energeticky výhodnější. Existuje mnoho typů magnetických uspořádání od těch nejjednodušších jako feromagnetické, antiferomagnetické, ferimagnetické až po ty složitější např. : helicoidální, spirální nebo spinová skla.

Feromagnetické uspořádání

Látky s feromagnetickým uspořádáním vykazují nemulový magnetický moment i bez přiloženého vnějšího magnetického pole v uspořádaném stavu při teplotách nižších než tzv. Curieova teplota T_C . Říkáme že mají spontánní magnetický moment. Existence spontánního magnetického momentu ukazuje na paralelní uspořádání magnetických momentů jednotlivých atomů. Jednoduché uspořádání feromagnetu je znázorněno na obrázku 2.6, avšak feromagnetické uspořádání nemusí být vždy tak jednoduché.



Obr. 2.6: Schématické znázornění uspořádání magnetických momentů ve feromagnetu.

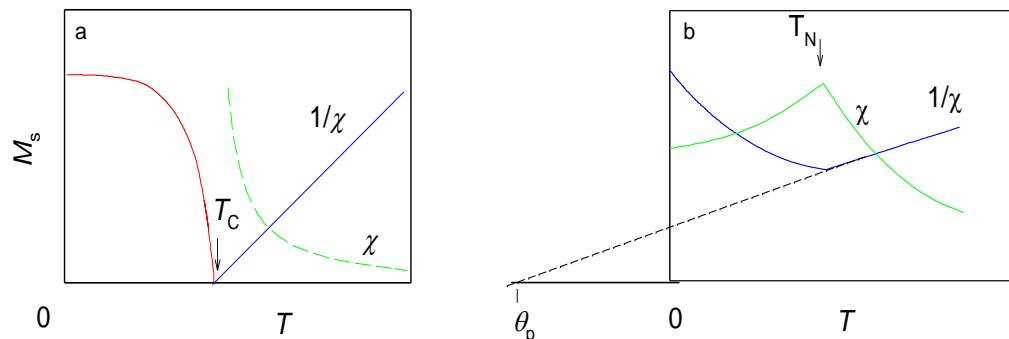
Výměnný integrál z rovnice (2.19) je pro feromagnet kladný ($J_{ij} > 0$). Totální magnetické pole \mathbf{H}_{tot} , vyskytující se v látce, je tedy dáno nejen vnějším magnetickým polem \mathbf{H} , ale i molekulárním polem \mathbf{H}_m , které je úměrné spontánní magnetizaci \mathbf{M} :

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_m = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}, \quad (2.27)$$

kde λ představuje Weissův koeficient molekulárního pole a pro feromagnetika je kladný. V paramagnetické fázi můžeme zapsat vztah pro magnetizaci jako $\mathbf{M} = \chi_P \mathbf{H}_{tot}$ a dosadit do něj vztah (2.27). Paramagnetická susceptibilita podléhá Curieovu zákonu $\chi_P = C/T$, jak je zmíněno výše. Úpravou obdržíme vztah:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P}, \quad C = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B}, \quad (2.28)$$

kde $\theta_P = C\lambda$ je Curieova paramagnetická teplota a pro feromagnety je kladná. Uvedený výraz pro magnetickou susceptibilitu se nazývá Curieův-Weissův zákon a jeho teplotní závislost je znázorněna na obrázku 2.7a.



Obr. 2.7: Teplotní závislosti paramagnetické susceptibility pro (a) feromagnetické látky vlevo a (b) antiferomagnetické látky (převzato z [7])

Antiferomagnetické uspořádání

Antiferomagnetické uspořádání je tvořeno dvěma feromagnetickými podmřížkami A a B, vzájemně antiparalelně uspořádané (Obr. 2.8). Výsledná spontánní magnetizace je nulová kvůli stejným magnetickým momentům atomů tvořících obě podmřížky. Z tohoto důvodu si jsou Curieovy konstanty pro jednotlivé podmřížky rovny a po stejném postupu odvození magnetické susceptibility jako pro feromagnetické uspořádání dostáváme stejnou rovnici (2.28) s rozdílnou paramagnetickou Curieovou teplotou, která je nyní $-\mu C$. Teplotní závislost je znázorněna na obrázku 2.7b. Výměnný integrál je pro antiferomagnetické uspořádání záporný ($J_{ij} < 0$).



Obr. 2.8: Schématické znázornění antiferomagnetického uspořádání magnetických momentů.

Ferimagnetické uspořádání

Ferimagnetické uspořádání je tvořeno dvěma magnetickými podmřížkami A a B. Obě podmřížky jsou feromagnetické, ale navzájem jsou v antiparalelním uspořádání (Obr. 2.9). Výsledný spontánní magnetický moment u ferimagnetů není nulový. Obě podmřížky mají rozdílnou velikost magnetického momentu a proto se výsledný moment nevynuluje (tzv. nevykompenzovaný antiferomagnetizmus). Ferimagnetika se řídí stejnými zákonitostmi jako feromagnetika, ale při odvozování Curieovy teploty musíme uvažovat dvě rovnice (2.27) pro každou podmřížku. Výsledek odvození paramagnetické Curieovy teploty:

$$\theta_{P,feri} = \mu\sqrt{C_A C_B}, \quad (2.29)$$

kde C_A a C_B jsou Curieovy konstanty pro podmřížky A a B, μ je kladná konstanta. Teplota pod níž je látka uspořádaná ferimagneticky se také nazývá Curieova teplota.



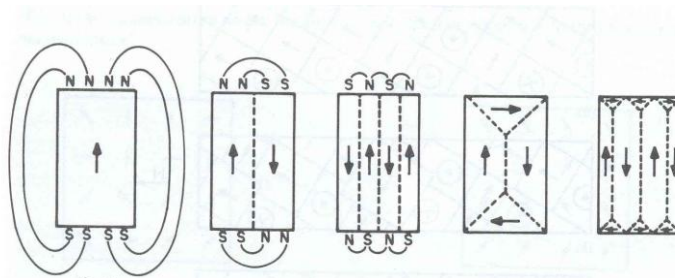
Obr. 2.9: Schématické znázornění ferimagnetického uspořádání tvořeného dvěma podmřížkami s různou velikostí magnetických momentů.

2.2.4 Magnetické domény

V teplotních oblastech dostatečně hluboko pod Curieovou teplotou jsou všechny magnetické momenty v mikroskopickém měřítku ve feromagnetiku uspořádány paralelně. Přesto je magnetický moment u většiny feromagnetik mnohem menší než nasycený moment, který lze získat aplikací vnějšího magnetického pole. Takové chování je způsobeno rozdělením vzorku do malých oblastí nazvaných magnetické domény. Uvnitř každé domény jsou magnetické momenty uspořádány paralelně a vykazují nasycený magnetický moment. Magnetické momenty v různých doménách nemusí být paralelně orientovány a výsledný magnetický moment celého vzorku je menší než nasycený. Magnetické domény jsou od sebe odděleny tzv. doménovými stěnami (Blochova oblast). Změna magnetizace mezi sousedícími doménami se děje postupným převracením spinů v atomových rovinách.

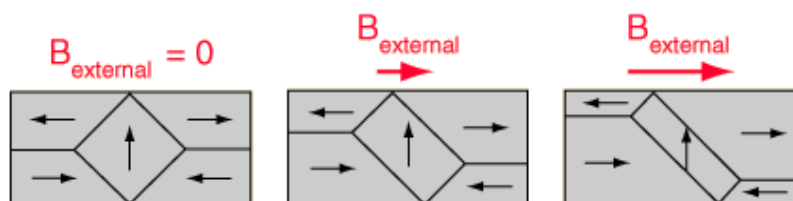
Původ magnetických domén je přirozeným důsledkem kombinace příspěvků dipolární energie a energie doménových stěn k celkové energii feromagnetického tělesa. Příspěvek dipolární energie může být redukován rozdělením domény na dvě magnetické domény oddělené od sebe doménovou stěnou, která také přispívá k celkové energii, ale součet obou energií je menší než původní energie. Systém se

tedy snaží minimalizovat celkovou energii. Názorné znázornění domén a jejich dělení je v obrázku 2.10.



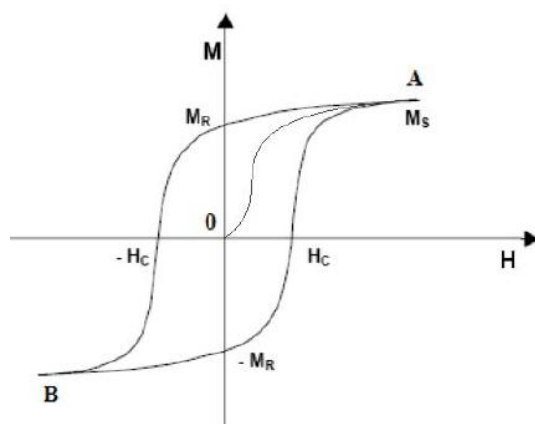
Obr. 2.10: Rozdělení materiálu na doménové stěny (převzato z [3]).

Přiložíme-li na vzorek, ve kterém jsou magnetické domény, magnetické pole. Budou se propagovat magnetické domény s výhodným směrem magnetizace vůči vnějšímu magnetickému poli, jak je znázorněno na obrázku 2.11. Ve slabých magnetických polích se budou zvětšovat objemy domén s výhodným směrem magnetizace na úkor domén s jinou orientací magnetizace. Přiložíme-li silné magnetické pole, pak se začne magnetizace domén překlápět do směru vnějšího magnetického pole.



Obr. 2.11: Propagace magnetických domén (převzato z [6]).

Tato vlastnost má za následek vznik tzv. hysterezní smyčky (Obr. 2.12). Hysterezní smyčka představuje závislost magnetizace M na přiloženém magnetickém poli H . Vložíme-li feromagnetickou látku, která nebyla předtím zmagnetována a nebo je odmagnetována, bude její magnetizace růst přibližně jako křivka OA (panenská křivka). Po dosažení tzv. saturované magnetizace M_S se již nebude magnetizace zvyšovat se zvyšováním vnějšího pole. Při snižování vnějšího magnetického pole po dosažení saturované magnetizace bude magnetizační křivka opisovat křivku AB a protínat osu magnetizace v bodě M_R (remanentní magnetizace), která udává velikost magnetizace při nulovém vnějším magnetickém poli (velikost magnetizace permanentního magnetu). Dále křivka protíná osu vnějšího magnetického pole v hodě $-H_C$ (tzv. koercitivní pole) udávající odolnost materiálu proti přemagnetování. V bodě B již magnetizace dále neklesá a vzorek je plně přemagnetován vůči předchozímu poli. Při zpětné postupné změně vnějšího magnetického pole bude magnetizace opisovat křivku BA a remanentní magnetizace a koercitivní pole budou mít opačná znaménka.



Obr. 2.12: Hysterezní smyčka feromagnetické látky.

2.3. Elektrický odpor

Elektrický odpor materiálů vzniká vlivem rozptylu vodivostních elektronů na rozptylových centrech. Podle Matthiessenova pravidla můžeme celkový elektrický odpor zapsat jako součet několika příspěvků, jež mají svůj původ v různých mechanismech rozptylu vodivostních elektronů (Obr. 2.13).

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{phonon}(T) + \rho_{mag}(T). \quad (2.30)$$

Metalurgický příspěvek

První člen rovnice (2.30) ρ_0 se nazývá metalurgický odpor. Rozptyl vodivostních elektronů v tomto případě nastává na hranicích zrn, poruchách mříže (bodové, čárové, plošné, objemové), nečistot materiálu (obsažené cizí fáze). Metalurgický odpor není závislý na teplotě a jeho velikost je dána již z přípravy materiálu.

Fononový příspěvek

Druhý člen rovnice (2.30) $\rho_{phonon}(T)$ je způsobený rozptylem vodivostních elektronů na fononech (kmitech mříže). Teplotní závislost fononového příspěvku k odporu je popsána Bloch-Gruneisenovou formulí:

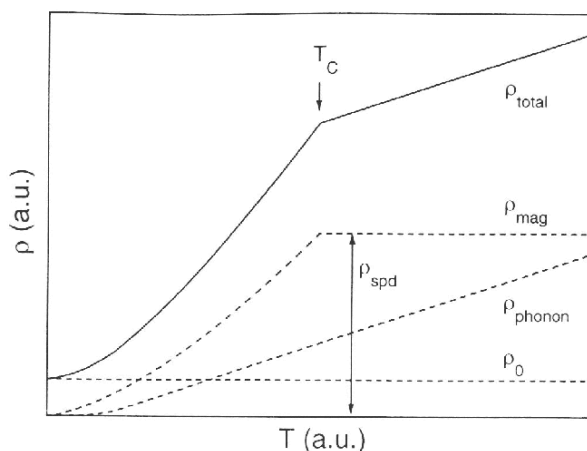
$$\rho_{phonon}(T) = 4R_{\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (2.31)$$

kde R_{Θ} je přidáný parametr a Θ je Debyeova teplota [7]. Po aproximaci na vysoké teploty odvodíme závislost $\rho_{phonon}(T) \propto T$ a pro nízké teploty $\rho_{phonon}(T) \propto T^5$.

Magnetický příspěvek

Poslední člen rovnice (2.30) $\rho_{mag}(T)$ vyjadřuje závislost elektrického odporu na magnetickém stavu materiálu. Vodivostní elektrony, jakožto nosiče elektrického náboje interagují s magnetickým polem tvořeným magnetickými momenty. V paramagnetickém stavu jsou magnetické momenty neuspořádané a příspěvek k elektrickému odporu je teplotně nezávislý. Naopak ve stavu magnetického pořádku

je příspěvek k elektrickému odporu teplotně závislý. Obecně v důsledku uspořádání magnetických momentů dochází ke snížení elektrického odporu ve feromagnetikách.



Obr. 2.13: Znárodněná teplotní závislost příspěvků k elektrickému odporu a celkový elektrický odpor (převzato z [6]).

2.4. Vliv vnějšího tlaku

Magnetické interakce působící mezi magnetickými ionty jsou zodpovědné za vznik magnetického uspořádání a mj. závisejí také na vzdálenostech mezi magnetickými ionty. Existuje několik způsobů, jak lze měnit meziatomovou vzdálenost: změnou teploty (v důsledku teplotní roztažnosti), chemického složení (substitucí) a nebo působením vnějšího hydrostatického tlaku. Změna teploty je relativně jednoduchý způsob změny meziatomových vzdáleností. Změnou teploty se však mění i obsazení jednotlivých energetických stavů, což může mít zásadní vliv na vlastnosti materiálu. Dalším způsobem je substituce jednoho druhu atomu za jiný (tzv. chemický tlak). Změna meziatomových vzdáleností je pak určena velikostním efektem substituovaného atomu. Nežádoucím důsledkem tohoto způsobu je změna chemického složení vzorku a tím i zásah do koncentrace elektronů. Hydrostatický tlak způsobuje změnu meziatomových vzdáleností a zároveň zachovává chemické složení, čistotu i tvar vzorku. Narozdíl od změny teploty nemění obsazení energetických hladin kvantových stavů, ale jejich relativní energie. Tlak, jakožto jedna z termodynamických veličin, je kvůli obtížnosti vysokotlakých technik nejméně používán.

2.4.1. Popis tlaku

Tlak je obecně definován jako síla působící na plochu $p = \frac{F}{S}$. V laboratorních podmínkách (viz. obr. 2.14) však zavádíme pro přesný popis neideálních aspektů stlačeného systému tenzor napětí σ_{ij} , který je popisovaný v kartézských souřadnicích [8]:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Kontaktní síly působící na stěny malé krychle tvoří povrchová napětí, která se rozkládají do tří ortogonálních složek. Jedna složka je kolmá k povrchu (normálová) a představuje normálové napětí (σ_{ii}), dvě zbývající jsou tečná k povrchu a udávají smykové napětí ($\sigma_{ij}, i \neq j$). Normálová napětí deformují materiál a mění jeho objem. Smyková napětí deformují materiál v jimi dané rovině a mění tvar vzorku beze změny jeho objemu. Tenzor napětí je obecně definován v každém prostoru a času a proto je tlak také definován v prostoru a času vztahem:

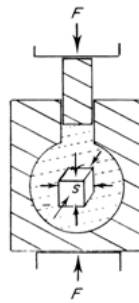
$$p(r,t) = -\frac{1}{3}(\sigma_{11}(r,t) + \sigma_{22}(r,t) + \sigma_{33}(r,t)), \quad (2.33)$$

dále definujeme smyková napětí pomocí deviačního tenzoru napětí:

$$\Delta_{ij}(r,t) = \sigma_{ij}(r,t) - \delta_{ij}p(r,t). \quad (2.34)$$

Poté lze hydrostatický tlak jednoznačně definovat jako:

$$\begin{aligned} -p(r,t) &= \sigma_{11}(r,t) = \sigma_{22}(r,t) = \sigma_{33}(r,t), \\ \Delta_{ij}(r,t) &= 0. \end{aligned} \quad (2.35)$$



Obr. 2.14: Vyvíjení hydrostatického tlaku na vzorek (převzato z [8]).

2.4.2. Vliv hydrostatického tlaku na vlastnosti materiálu

Vlastnosti materiálu vystaveného působení hydrostatického tlaku jsou ovlivněny zejména v důsledku změn meziatomových vzdáleností a mřížových parametrů. Jednotlivé mřížové parametry mohou obecně růst nebo klesat, avšak celkový objem V musí vždy klesnout. S mírou změny objemu při aplikaci hydrostatického tlaku je spojena stlačitelnost materiálu (kompresibilita). Nejvíce změn ve fyzikálních vlastnostech materiálu lze očekávat u materiálů s největší stlačitelností κ , definovanou výrazem:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{dp}{dV} \right)_T. \quad (2.36)$$

Změna objemu má také vliv na energie elektronových stavů a hustotu stavů na fermiho mezi $D(E_F)$. Delokalizované elektrony jsou díky těmto vlivům na tlak nejcitlivější. Díky zmenšování meziatomových dochází ke zvyšování překryvu vlnových funkcí elektronů jednotlivých atomů, což vede ke zvýšení hodnot překryvových integrálů, rozšíření elektronových pásů, delokalizaci elektronů, změnu vazebného charakteru a zmenšení energetického gapu [9].

Se snižováním objemu se zvyšují energie elektronů, ale tato změna není lineární. Elektrony v orbitalech s nižší energií (s-, p-orbitaly) nabývají většího přírůstku se snížením objemu a naopak elektrony v orbitalech o vyšších energiích (d-, f-orbitaly) mají menší přírůstek energie při stejné změně objemu. Zásadní roli zde také hraje i poloha Fermiho energie. Tímto se indukují fázové transformace, které např. vedou k přechodu látky do supravodivého stavu [8].

Tlakem indukovaná změna mřížových parametrů může měnit sílu výměnných interakcí způsobujících magnetické uspořádání, resp. výměnného integrálu J_{ij} . Tento vliv má za následek posun teploty uspořádání. V případě převládající výměnné interakce RKKY může dojít i ke změně typu magnetického uspořádání se změnou znaménka výměnného integrálu.

3. Experimentální metody

3.1. Příprava vzorků

Intermetalické materiály zkoumané v této práci byly připraveny z navážky čistých kovů v jednoobloukové peci (Obr 3.1). Jednooblouková pec je standardní aparatura pro přípravu intermetalických polykrystalických materiálů.



Obr. 3.1: Jednooblouková pec [10]

Hmotnostní procento navážených čistých prvků je vloženo do aparatury, která je odčerpána na 10^{-6} mbar. Následně je aparatura napuštěna ochrannou atmosférou (argon čistoty 6N). Čisté kovy jsou po roztavení elektrickým obloukem slity dohromady a po vychladnutí taveniny vzniká polykrystalický vzorek požadovaného složení.

Námi připravované polykrystalické vzorky byly připraveny z čistých kovů Ho s čistotou 3N, Co s čistotou 4N5 a Si s čistotou 6N. Všechny vzorky byly pro lepší homogenitu přetaveny třikrát. Následně byly vzorky žíhány na 1200°C po dobu 7 dní. Dále byly vzorky popouštěny z teploty 350°C s rychlostí chlazení $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2. Charakterizace vzorků

Vzorky byly charakterizovány řadou metod určující vlastnosti vzorků z hlediska jejich fázové a chemické čistoty. Rentgenová prášková difrakce, skenovací elektronová mikroskopie s analyzátozem EDX (Energy Dispersive X-ray analysis).

Tyto metody jsou velice dobře známy a široce používány ve výzkumných centrech, proto budou z těchto metod popsány pouze základy a hlavní principy. Pro detailnější popis těchto metod může čtenář nahlédnout do literatury [11, 12].

3.2.1. Rentgenová prášková difrakce

Obecně nejpoužívanější a nejrozšířenější metodou charakterizace vzorku (zjištění fázové čistoty, určení krystalové struktury a mřížových parametrů) je rentgenová prášková difrakce. Metoda je založena na měření intenzity difraktovaného rentgenového záření v závislosti na difrakčním úhlu 2θ . Pozici píků v difrakčním záznamu udává Braggova rovnice: $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ (viz. [11]), jenž říká, jaké krystalové roviny d_{hkl} mohou při konstantní vlnové délce záření λ pro daný difrakční úhel difraktovat. Difrakční záznam je tedy charakteristický pro každý materiál, proto můžeme z poloh, počtu a tvaru difrakčních maxim určit počet fází, symetrii jejich krystalové mříže, mřížové parametry, texturu materiálu (preferenční orientace krystalů) a případně i napětí v krystalové mříži.

Měření na všech vzorcích bylo provedeno pomocí difraktometru Bruker D8 Advanced v.2 v parafokusační Bragg-Brentanově geometrii. Zdrojem záření byla měděná rentgenka s použitými vlnovými délkami $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54050 \cdot 10^{-10}$ m a $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54434 \cdot 10^{-10}$ m, ostatní vlnové délky byly ze spektra rentgenky eliminovány monochromatizačními filtry. Měření probíhalo při pokojové teplotě v úhlovém rozmezí $2\theta = 10^\circ$ až 130° s úhlovým rozlišením $0,03^\circ$.

Získané difrakční záznamy byly vyhodnoceny programem FullProf [13, 14] využívající Rietveldovy metody [15]. Metoda je založena na vypřesňování parametrů známé struktury metodou nejmenších čtverců. Musíme proto zadat výchozí strukturní model, ve kterém jsou zadány základní informace o struktuře a experimentálních podmínkách (prostorová grupa, polohy atomů, vlnová délka použitého záření, atd.). Ve strukturním modelu se tedy vyskytují dva druhy parametrů: pevné a volné. Pevné parametry jsou zadány ve strukturním modelu a jsou neměnné, zatímco volné parametry lze touto metodou vypřesnit (škála, mřížové parametry, úroveň pozadí, instrumentální chyby, atd.). Program ze strukturního modelu vypočte modelový difrakční záznam, který porovnává se změřeným difraktogramem. Variací volných parametrů strukturního modelu se program snaží záznam vypřesnit k co nejlepší shodě modelového záznamu spočteného ze strukturního modelu vůči změřenému difrakčnímu záznamu [11].

Touto metodou jsme vypočetli mřížové parametry a případnou nečistotu v podobě cizí fáze.

3.2.2. Skenovací elektronová mikroskopie a mikrosonda

Skenovací (řádovací) elektronový mikroskop (SEM, Scanning Electron Microscope) je přístroj vytvářející obraz vzorku pomocí fokusovaného svazku elektronů. Elektrony z fokusovaného svazku vyrazejí z povrchu zkoumaného materiálu tzv. sekundární elektrony, které jsou pomocí rozdílu potenciálů přitahovány k detektoru. Tyto elektrony dávají informaci o povrchu jak topografickou (vzhled) tak morfologickou (fáze). Topografie je založena na principu různé intenzity signálu detekovaného z různě skloněných ploch zkoumaného materiálu a morfologie na různých intenzitách signálu pocházejícího z atomů s jiným

atomovým číslem (menší intenzita bude v místě koncentrace atomů s nižším atomovým číslem). Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu tedy dává informaci o povrchu a fázové čistotě sledované části vzorku.

Mikrosonda (EDX) umožňuje zjistit prvkové složení zkoumaného materiálu. Metoda je založená na zkoumání charakteristického záření atomů, jež je vyzařováno působením fokusovaného svazku elektronů na atomy v povrchu vzorku. Tento svazek elektronů vyráží elektrony z vnitřních slupek atomů studovaného povrchu. Charakteristické rentgenové záření je vyzařováno v důsledku přeskočení elektronu ze slupky s vyšší energií do díry po vyraženém elektronu ve slupce s nižší energií. Jelikož základním znakem charakteristického záření je jeho jedinečnost pro každý prvek, dává tato metoda informaci o chemickém složení vzorku v místě dopadu fokusovaného svazku elektronů.

K charakterizaci všech vzorků byl použit skenovací elektronový mikroskop Tescan Mira I LMH se zabudovaným analyzátozem rentgenového záření EDX Bruker AXS.

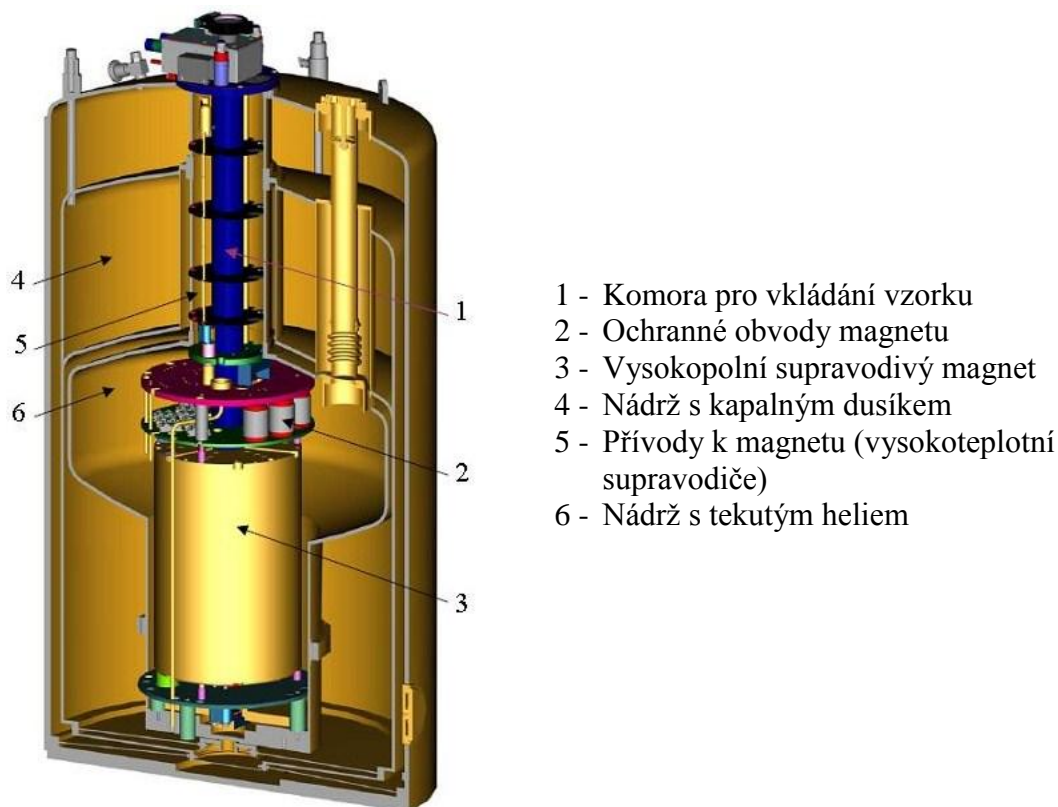
3.3. Měřící techniky

Veškerá měření byla provedena v laboratořích spravovaných Katedrou fyziky kondenzovaných látek MFF UK a ve společné laboratoři pro magnetická studia (SLMS) Matematicko-fyzikální fakulty a Fyzikálního Ústavu AVČR. K měření byly použity aparatury: MPMS 7XL (Magnetic Property Measurement System) používající velmi citlivý detektor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), PPMS (Physical Property Measurement System), obojí od firmy Quantum Design [16, 17] a zařízení Closed Cycle Refrigerator (CCR) od firmy Janis Research.

3.3.1. PPMS

PPMS je multifunkční zařízení pro měření řady objemových fyzikálních veličin: magnetizace, magnetické susceptibility, tepelné kapacity, elektrického odporu a dilatometrie. Aparatura je znázorněna na obrázku 3.2.

Pro měření magnetických vlastností vzorku se využívá Faradayova indukčního zákona. Magnetizace vzorku se měří v detekční cívce, ve které je rozpořehován vzorek při nenulové hodnotě magnetického pole. V detekční cívce se indukuje napětí úměrné magnetizaci vzorku. Magnetizaci vzorku je aparatura schopna měřit při statických vnějších magnetických polích do 14 T. Střídavá (AC) magnetická susceptibilita se měří pomocí detekční a budící (excitační) cívky, které jsou souosé. Budící cívka je připojena ke zdroji střídavého napětí o známé frekvenci, jež způsobí vznik střídavého magnetického pole. Vzorek v reakci na střídavé magnetické pole vybudí odezvu, která je změřena detekční cívkou.



Obr. 3.2: Schéma aparatury PPMS (převzato z [18])

3.3.2. MPMS

MPMS je zařízení pro měření změny magnetického pole užívající technologii SQUID. Tato technologie umožňuje měřit magnetizaci (magnetický moment) s velmi vysokou přesností na úrovni jednotlivých kvant magnetického toku. Používané zařízení MPMS 7XL je zobrazeno na obrázku 3.3.

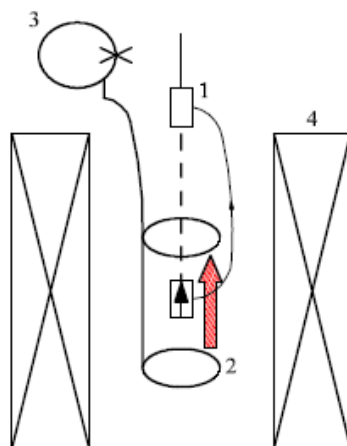
Zařízení MPMS se skládá ze čtyř hlavních částí: vzorkové komory, supravodivých detekčních cívek, SQUIDového detektoru, k němuž jsou připojeny detekční cívky, a supravodivého magnetu. Pro názornost je na obrázku 3.4 zobrazeno schéma hlavních částí. SQUID je vyroben ze dvou supravodičů (nejčastěji Nb) oddělenými od sebe dvěma tenkými vrstvami nevodičového materiálu (nejčastěji Al_2O_3). Takovému přechodu SNS (supravodič - nevodič - supravodič) se říká Josephsonův přechod. SQUID je tedy prstenec supravodiče dvakrát (jednou) přerušovaný Josephsonovými přechody. Takovýto prstenec má velmi vysokou citlivost sahající až k samotné fyzikální podstatě, tedy k elementu kvanta magnetického toku ($h/2e$, podrobněji v [19]). Díky Josephsonovým přechodům je SQUID ideálním převodníkem magnetického toku na napětí. SQUID v zařízení pracuje jako detektor nuly: měří rozdíl mezi magnetickými toky vytvořenými v prstenci od navázaných detekčních cívek a zpětnovazebné cívky. Zpětnovazebná cívka vyrovnává změnu magnetického toku ve SQUIDovém prstenci, tudíž je zpětnovazebné napětí úměrné magnetickému toku detekční cívky. Pro zajištění nějakého lokálního minima přenosové funkce (periodická závislost napětí na magnetickém toku v prstenci) se používá malého střídavého toku, který v prstenci indukuje střídavý proud, tekoucí

zpětnovazebnou cívku. Díky této modulaci a fázově citlivému detektoru (lock-in) se měří derivace přenosové funkce, jež je v minimum nulová a na výstupu se napětí nemění. Změnou proudu v detekční cívce se vychýlí derivace z nulové hodnoty, která se na výstupu kompenzuje a udržuje magnetický tok v prstenci nulový [19]. SQUID je proto situován v místě s co nejslabším a nejhomogennějším magnetickým polem.

Vnější magnetické pole tvoří supravodivé magnety vyrobeny z cívek supravodivého materiálu. Magnety jsou trvale ponořeny v tekutém heliu, jež udržuje materiál cívky v supravodivém stavu. Detekční cívky se vyrábějí také ze supravodivého materiálu. Jsou uspořádány ve tvaru podélného gradiometru se vzorkem v jejich středu. Měření se pak provádí pohybováním vzorku skrz gradiometr. Opět se využívá Faradayova zákona elektromagnetické indukce, který při pohybování vzorku indukuje v cívkách elektrický proud úměrný změně magnetického toku.



Obr. 3.3: Používané zařízení MPMS 7XL (převzato z [18])

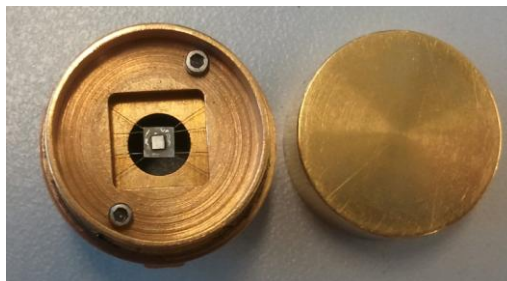


Obr. 3.4: Schéma hlavních částí zařízení MPMS: 1 – vzorek, 2 – supravodivé detekční cívky, 3 – SQUID, 4 – supravodivý magnet (převzato z [20])

3.3.3. Měření tepelné kapacity

Měření tepelné kapacity bylo provedeno použitím aparatury PPMS. Měřené vzorky byly z polykrystalického materiálu v rozmezí hmotností 12 - 22 mg. Dotyková plocha vzorků k držáku (speciální přípravek pro měření tepelné kapacity od

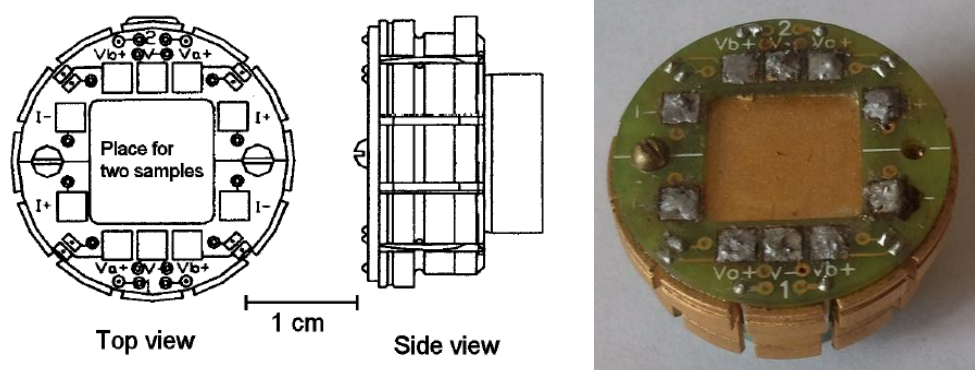
Quantum Design, Obr. 3.5) byla zbrušena a následně leštěna kvůli dobré tepelné výměně. Měřicí komora PPMS je chráněna několika radiačními štíty a po vložení vzorku vyčerpána, aby se zabezpečila dobrá tepelná izolace od okolí. Aparatura PPMS používá pro měření tepelné kapacity vzorků relaxační metodu. Metoda je založená na měření časového vývoje teploty vzorku, jakožto reakce na přesně definovaný tepelný puls (detailní popis najdete v literatuře [17]).



Obr. 3.5: Přípravek (tzv. puck) používaný pro měření tepelné kapacity.

3.3.4. Měření elektrického odporu

Teplotní závislost elektrického odporu byla měřena pomocí aparatur PPMS a Closed Cycle. V obou aparaturách se používá standardní čtyřbodová metoda měření elektrického odporu díky její velké přesnosti při měření malých hodnot el. odporů (do celkového odporu, díky čtyřbodovému zapojení, nepřispívají dílčí odpory kontaktů) [21]. Měřící střídavý proud se typicky používá o velikosti 5 - 10 mA s frekvencí ~ 80 Hz. Pro snadnou montáž vzorku se používají speciální držáky (Obr. 3.6) pro měření elektrického odporu v obou aparaturách. Obecně se používá vzorek ve tvaru kvádříku s průřezem 1 až 2 mm² a délkou 4 až 8 mm. Kontakt mezi držákem a vzorkem zajišťují měděné vodiče o průměru 25 μ m. Elektrický kontakt se vzorkem je podpořen potažením míst dotyku drátků se vzorkem pastou z koloidního stříbra.



Obr. 3.6: Speciální držák pro měření elektrického odporu při atmosférickém tlaku od firmy Quantum Design (převzato z [17]).

3.4. Tlakové cely

Měření ve vysokých tlacích vyžaduje vyvinutí nemalého úsilí při přípravě a provedení experimentálního uspořádání měření. Vysoký tlak vyvíjíme zpravidla působením síly na píst, jak je popsáno v teoretické části 2.4. K dosažení vysokého tlaku existují různá zařízení od sofistikovaných tlakových aparatur (3D více-anvilové cely) až po jednodušší (tlakové cely). Pro naše účely jsou potřebné cely vyvíjející statické tlaky. Aparatury pro dosahování dynamických tlaků jsou mnohem sofistikovanější a dosahují se jimi ultra vysoké tlaky [22].

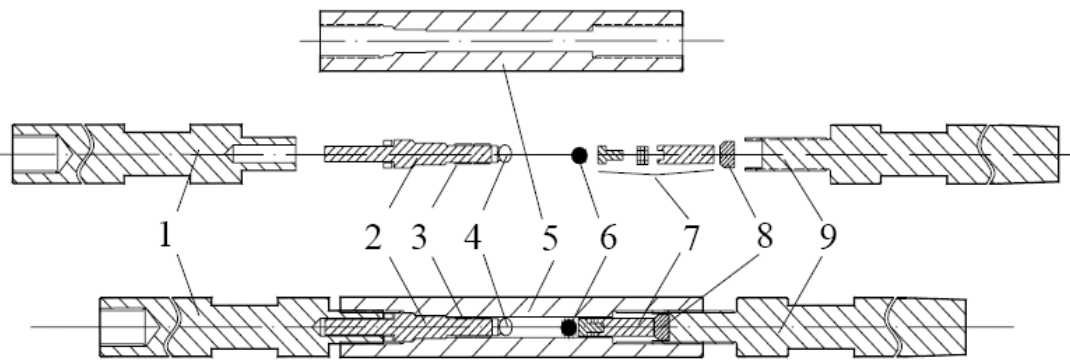
Laboratoře katedry fyziky kondenzovaných látek jsou vybaveny svěřacími tlakovými celami (dále jen tlaková cela). Tyto tlakové cely jsou vyvinuty pro měření v hydrostatickém tlaku. Jako výměnné tlakové médium se používá speciální kapalina s malou stlačitelností. Tlak se zvyšuje působením síly na píst uvnitř výbrusu (komora se vzorkem). Vzorkový prostor je naplněn tlakovým médiem a stlačen buď závitem nebo lisem. Udržení tlaku se zajišťuje závitem. Tlakových cel je mnoho druhů podle potřeb daného experimentu a někteří experimentátoři vyvíjejí nové tlakové cely nebo modifikují stávající cely dle svých potřeb měření.

3.4.1. Tlaková cela pro měření magnetizace v aparatuře MPMS

Tlaková cela, pomocí níž lze měřit magnetizaci a střídavou magnetickou susceptibilitu v aparatuře MPMS (popsaná výše), byla speciálně navržena pro tato měření pracovníky Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR, oddělení magnetik a supravodičů [23]. Cela je zobrazena na obrázku 3.7 a popis jednotlivých součástí je ukázán na obrázku 3.8. Tlaková cela je vyrobena z měď-berylíové bronzy (CuBe). Výhodou této slitiny je velká pevnost a nemagnetické vlastnosti. Maximální povolený tlak vzhledem k bezpečnosti u této tlakové cely je $\sim 1,2$ GPa. Používané tlakové výměnné médium u tohoto typu tlakové cely je nejčastěji vřetenový olej OL3. Tlak se určuje v nízkých teplotách pomocí supravodivého přechodu olova umístěného do vzorkové komory. Tlaková závislost supravodivého přechodu olova je detailně kalibrována a popsána v literatuře [24]. Vliv materiálu tlakové cely (CuBe) na měření magnetických vlastností vzorku byl testován a zjištěná chyba mezi měřeními, kde se vzorek nachází vně a uvnitř tlakové cely, je menší než 0,2 %. Testovací měření dále ukázalo problém při měření magnetizace menší než 10^{-3} EMU s tímto typem cely [8]. Materiál tlakové cely a výměnné tlakové médium podléhají teplotní roztažnosti, což ovlivňuje výsledný tlak uvnitř cely. Změna tlaku s klesající teplotou je diskutována v příloze A.



Obr. 3.7: Tlaková cela pro měření magnetizace a magnetické susceptibilitu v aparatuře MPMS.



Obr. 3.8: Sestava svěrací tlakové cely pro měření magnetizace a magnetické susceptibility v aparatuře MPMS. Vnitřní průměr cely je 2,5 mm a vnější 8,6 mm. 1 a 9 – horní a dolní svěrací šroub, 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 [25]).

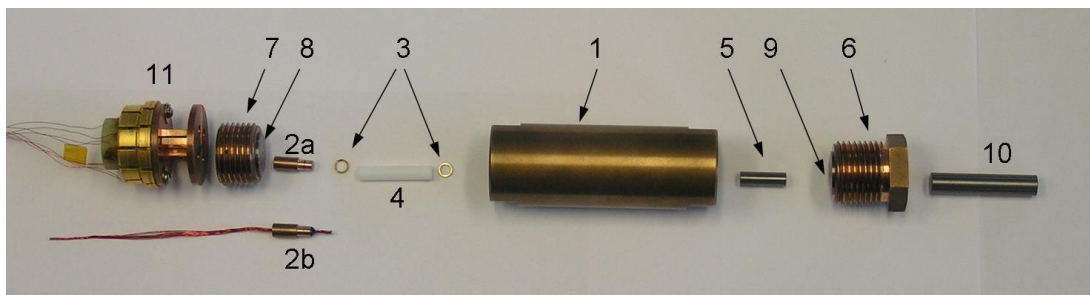
3.4.2. Tlaková cela typu „Naka“

Stávající podoba této svěrací tlakové cely je dílem pana Dr. Takashiho Naky (NIMS Tsukuba). Tento typ tlakové cely je složený ze dvou vrstev. Vnitřní vrstva je vyrobena ze slitiny Ni-Cr-Al (přesná stechiometrie a tepelné zpracování je chráněno výrobcem), která je velice pevná, ale křehčí než vrchní vrstva z CuBe bronzy. Cela je dimenzována pro vyvíjení hydrostatického tlaku do 3 GPa. Její vnější rozměr je zvolen tak, aby bylo možné celou vsadit do komerčních aparatur PPMS (Quantum Design), což umožňuje měření při vysokém hydrostatickém tlaku v rozsahu standardních termodynamických veličin poskytujících aparatura PPMS ($T \geq 2$ K; $\mu_0 H \sim 14$ T). Jako výměnné tlakové médium se používá olej Daphne 7373 [26 - 28]. Vnitřním prostorem tlakové cely vedou měděné drátky (skrz průchodku, podporu průchodky a svěrací šroub (Obr. 3.9)), které se používají pro přenos signálu do a z tlakové cely. Před vložením do vzorkového prostoru se na ně kontaktuje vzorek a manometr. Určení tlaku uvnitř tlakové cely se provádí při pokojové teplotě manganinovým manometrem. Manganin je slitina mědi (typicky 86%), manganu (12%) a niklu (2%), vyvinutá Edwardem Westonom koncem 19. století v průběhu vylepšování fyzikálních parametrů jiného odporového vodiče, konstantanu. Pro stanovení tlaku se využívá tlakové závislosti odporu manganinového drátu:

$$R(T, p) = R(T, 0)[1 + p\alpha(T)], \quad (3.1)$$

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

kde R je elektrický odpor manganinu, p tlak a α je tlakový součinitel elektrického odporu manganinu, který je závislý na použitém průměru a složení manganinového drátu (v našem případě $\alpha(293\text{K}) = 0,00245 \text{ GPa}^{-1}$). Tlak se u tohoto typu tlakové cely zvyšuje působením síly na podporu pístu v lisu a o udržení tlaku se stará upevňovací šroub.

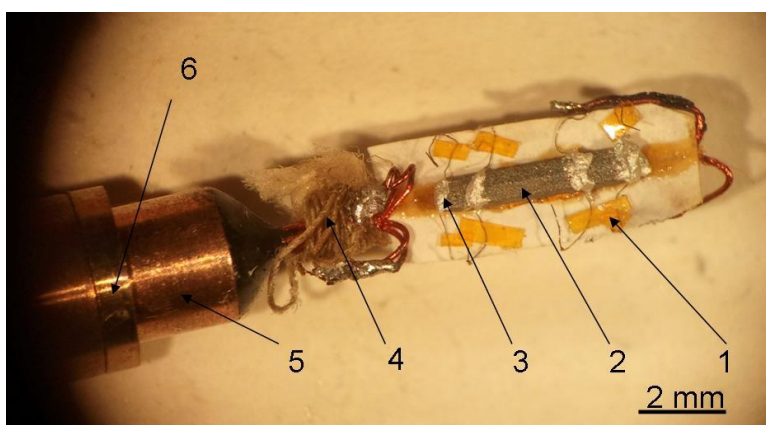


Obr. 3.9: Dvouvrstvá tlaková svěrací cela pro měření v aparaturách PPMS a CCR. 1 – tělo tlakové cely, 2a – průchodka, 2b – průchodka s měděnými dráty, 3 – CuBe těsnění, 4 – teflonové pouzdro, 5 – píst, 6 a 7 – horní a dolní svěrací šroub, 8 a 9 – podpora průchodky a pístu, 10 – tyč pro přenos síly z lisu na píst, 11 – přípravek pro zapojení do aparatury PPMS od firmy Quantum Design.

Díky měděným drátům vedoucím z tlakového prostoru skrz průchodku vně, lze měřit fyzikální vlastnosti vzorku zprostředkované elektrickými vodiči.

Měření elektrického odporu za hydrostatického tlaku

Vhodnost měření elektrického odporu je dána výměnným tlakovým médiem, které je nevodivé, a teflonovým pouzdem (taktéž nevodivé). Z těchto důvodů, lze pro montáž použít neizolované vodičí dráty a pastu z koloidního stříbra. Celá montáž vzorku na průchodku je zobrazena na obrázku 3.10. Velikost měřeného vzorku je nutné přizpůsobit rozměru vzorkového prostoru (průměr 2,7 mm; délka 17 mm). Obecně se používá vzorek o rozměrech $\sim 0,5 \times 0,5 \times 4 \text{ mm}^3$. Odpor se měří čtyřbodovou metodou (vzorek, manganin).



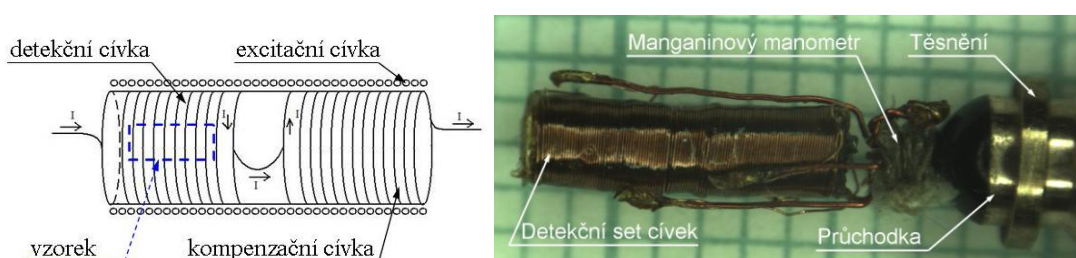
- 1 - Kaptonová páska
- 2 - Vzorek
- 3 - Pasta z koloidního stříbra
- 4 - Manganin
- 5 - Průchodka
- 6 - CuBe těsnění

Obr. 3.10: Obrázek montáže pro měření elektrického odporu.

Měření střídavé magnetické susceptibility za hydrostatického tlaku do 3 GPa

AC magnetickou susceptibilitu lze měřit při hydrostatickém tlaku v aparatuře MPMS v tlacích do 1,2 GPa. Pro měření při vyšších hodnotách tlaku bylo nutné vyvinout set cívek umožňující měření s co největší přesností a s rozměry tak, aby se vešel do

vzorkové komory dvouvrstvé tlakové cely. Způsob výroby byl pro KFKL vyvinut panem RNDr. Martinem Míškem, Ph.D. (konzultant této práce). Způsob výroby převzal autor této práce a upravil dle svých možností. Detail a části, ze kterých je detekční set cívek vyroben, jsou popsány na obrázku 3.11. Detekční set se skládá ze dvou cívek. Vnitřní cívka je v tzv. gradientním uspořádání skládající se ze dvou částí. V první části je vinuta cívka, do které je vložen vzorek (detekční cívka) a v druhé části je vinuta cívka se stejným drátem ale v opačném smyslu (kompenzační cívka). Takovéto uspořádání je výhodné zejména kvůli odečtení příspěvku susceptibility od okolního prostředí (např.: tlakového výměnného média). Výsledné indukované napětí (dle Faradayova zákona) je dáno rozdílem indukovaných napětí v obou cívkách díky opačnému smyslu vinutí. Podmínkou platnosti takového tvrzení je existence stejných počtů vinutí u obou cívek, jak detekční tak i kompenzační (v našem případě 50 závitů). Vnější cívka je vinuta přes celý set vnitřních cívek a zastává funkci indukce excitačního střídavého magnetického pole (excitační cívka).



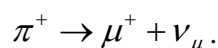
Obr. 3.11: Popis částí detekčního setu (vlevo), experimentální uspořádání montáže před vložením do tlakové cely (vpravo).

Detekční set se zafixovaným vzorkem je připájen na měděné drátky průchodky a vložen do tlakové cely. Pro měření AC magnetické susceptibility byla upravena elektronika aparatury Closed Cycle. Použit byl lock-in zesilovač, model SR830 generující výstupní střídavé napětí, v našem případě o frekvenci 234 Hz s amplitudou napětí 0,5 V do obvodu excitační cívky. Lock-in následně detekuje odpověď vzorku jako napěťový signál z detekční cívky. Výsledná AC magnetická susceptibilita je prezentována v relativních jednotkách.

4.5. Mionová spinová rotace

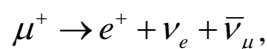
Mion je elementární částice o klidové hmotnosti $105,7 \text{ MeV}/c^2$ nesoucí náboj o velikosti jednoho elektronu a spin $\frac{1}{2}$. Doba života mionu je $\tau_\mu = 2,2 \mu\text{s}$. Mion se v přírodě běžně objevuje po srážkách kosmického záření s částicemi v atmosféře. Pro využití mionů ke zkoumání však potřebujeme jejich velké množství.

Miony se získávají po srážkách vysokoenergetických protonových svazků s vhodným terčem (např. C či Be). Při srážkách vznikají piony, které se rozpadají během velmi krátké doby (26 ns) na mion a mionové neutrino:

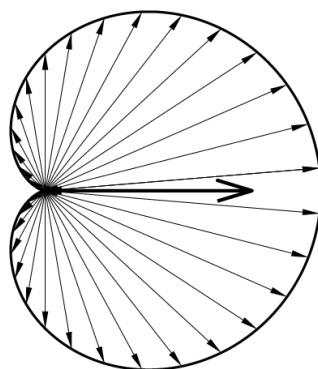


Tímto procesem se mion stává plně spinově-polarizovaný. Mion je dále naveden do materiálu vzorku, kde rychle ztrácí svojí energii ionizací atomů a rozptylem

s elektrony až se plně ztermalizuje. V místě, kde se mion zastaví, se jeho spin zorientuje paralelně s lokálním magnetickým polem. Mion se rozpadá po čase t s pravděpodobností úměrnou e^{-t/τ_μ} na tři částice:

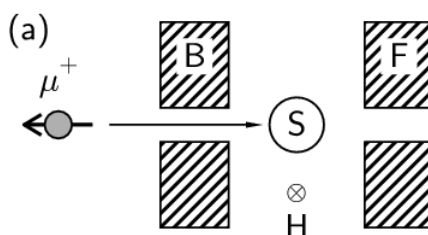


kde ν_e je elektronové neutrino, e^+ je pozitron a $\bar{\nu}_\mu$ je mionové antineutrino. Jediná pozorovatelná částice po rozpadu je pozitron (neutrina interagují jen slabou interakcí a jsou obecně velmi těžko měřitelná). Směr vyzářeného pozitronu je převážně určen orientací mionového spinu (viz. obrázek 3.12) před rozpadem částice.



Obr. 3.12: Úhlová distribuce emitovaných pozitronů s ohledem na výchozí spinovou orientaci - tučná šipka (převzato z [4]).

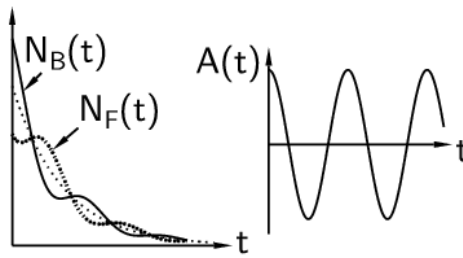
Pozitrony jsou po rozpadu mionu ve vzorku detekovány v určitých časech detektory vpředu (F - forward) a vzadu (B - backward), jak můžeme vidět na obrázku 3.13.



Obr. 3.13: Znázornění experimentálního uspořádání μ SR (převzato z [4]).

Označíme histogram zaznamenaných mionů v detektoru vpředu jako $N_F(t)$ a vzadu jako $N_B(t)$. Jelikož rozpad mionu je radioaktivní proces, součet obou histogramů dává exponenciální závislost (Obr. 3.14). Pro lepší znázornění mionové polarizace se zavádí asymetrická funkce $A(t)$ (Obr. 3.14) vztahem:

$$A(t) = \frac{N_F(t) - N_B(t)}{N_F(t) + N_B(t)}. \quad (3.2)$$



Obr. 3.14: Časová závislost rozpadů mionů v předním a zadním detektoru (vlevo). Znázornění časového vývoje asymetrické funkce (vpravo) (převzato z [4]).

Mion, jako všechny částice s magnetickým momentem, podléhá Larmorově precesi ω v magnetickém poli (vnějším i vnitřním) dle vztahu:

$$\omega = \gamma_\mu B,$$

$$\gamma_\mu = \frac{eg}{2m_\mu} = 2\pi \cdot 135 \text{ MHz T}^{-1}, \quad (3.3)$$

kde B udává velikost magnetického pole, γ_μ je mionový gyromagnetický poměr, m_μ je hmotnost mionu a $g \approx 2$ je Landého g -faktor. Díky Larmorově precesi miony v magneticky uspořádaném materiálu vzorku precedují v závislosti na lokálním magnetickém poli. Detekované periodické signály v asymetrické funkci $A(t)$ jsou tedy přímým projevem vnitřního magnetického pole.

Magneticky uspořádaná oblast

Detekovaný signál v magneticky uspořádaném stavu (uspořádání na dlouhou vzdálenost), v nulovém vnějším magnetickém poli a pro polykrystalický vzorek lze popsat vztahem:

$$A(t) = A_0 \left[\frac{2}{3} \exp(-\lambda_{tr} t) \cos(\gamma_\mu \langle B_\mu \rangle t + \varphi) + \frac{1}{3} \exp(-\lambda_{lg} t) \right], \quad (3.4)$$

kde A_0 je počáteční asymetrie (při $t = 0$) udávající velikost signálu, $\langle B_\mu \rangle$ je střední lokální vnitřní magnetické pole, φ je fázový posuv, λ_{tr} je transverzální relaxační rychlost a λ_{lg} je longitudinální relaxační rychlost [29].

Paramagnetická oblast

V paramagnetickém stavu jsou magnetické momenty náhodně orientovány, a tedy střední vnitřní magnetické pole je nulové $\langle B_\mu \rangle = 0$. Oscilace vyplývající z cosinového členu v rovnici (3.4) vymizí. Výsledný záznam bude exponenciálně klesající s $\lambda_{par} = \gamma_\mu^2 \langle B_\mu^2 \rangle \tau_c$ paramagnetickou relaxační rychlostí:

$$A(t) = A_0 \exp(-\lambda_{par}t). \quad (3.5)$$

Budou-li v paramagnetickém stavu přetrvávat nějaká krátkodosahová magnetická uspořádání, nebude popis záznamu odpovídat rovnici (3.5). Krátkodosahová korelace nutí miony rychleji se zorientovat a projevuje se rychlejším poklesem asymetrické funkce. Záznam μ SR vzorku s krátkodosahovými korelacemi jiného charakteru nežli je původní paramagnetický stav, bude záznam odpovídat součtu dvou členů odpovídající jednotlivým příspěvkům:

$$A(t) = A_{fast} \exp(-\lambda_{fast}t) + A_{slow} \exp(-\lambda_{slow}t), \quad (3.6)$$

kde počáteční asymetrie obou příspěvků musí dávat $A_{fast} + A_{slow} = A_0$, první příspěvek na pravé straně označený *fast* udává rychlý pokles asymetrie a odpovídá krátkodosahovému uspořádání magnetických momentů, tj. silnějšímu lokálnímu magnetickému poli. Druhý člen na pravé straně odpovídá paramagnetickému stavu magnetických momentů druhého druhu atomů a je označen *slow*. Se snižováním vzdálenosti krátkodosahové korelace, její příspěvek (*fast*) rapidně klesá, až dojde k vyrovnání obou příspěvků a výsledný záznam odpovídá rovnici (3.5). V takové situaci zaniká krátkodosahová korelace a dále je již materiál v čistě paramagnetickém stavu [29].

4. Předchozí výsledky

4.1. Lavesova fáze

Veliké množství binárních sloučenin se stechiometrií AB_2 (A a B jsou různé druhy prvků) krystalizují v jedné z následujících typů krystalových mříží: $MgCu_2$, $MgZn_2$ nebo $MgNi_2$. Mnoho strukturních prací na těchto sloučeninách bylo provedeno pány Laves a Friauf [30]. Dnes se nejčastěji nazývají Lavesovy fáze. Kov A je obecně zastoupen elektroaktivním kovem jako například alkalickými kovy, lanthanoidy a aktinoidy, zatímco kov B obsahuje méně elektroaktivní tranzitivní kovy nebo ušlechtilé kovy.

Strukturní typ $MgCu_2$ (C15) představuje plošně centrovanou kubickou mřížku s prostorovou grupou $Fd-3m$ (Schoenfliesův symbol O_h^7). Tento strukturní typ obsahuje dvě podmřížky. První je tvořena atomy hořčíku ležící v diamantové kubické mřížce na pozicích (8a) (0, 0, 0), a druhou podmříž tvoří atomy, které leží na pozicích (16a) (5/8, 5/8, 5/8) [31]. Tato podmřížka tvoří čtyři čtyřstěny uvnitř elementární buňky, jak můžeme vidět na obrázku 4.1 pro sloučeniny typu $RECo_2$ krystalizující ve stejném typu struktury.

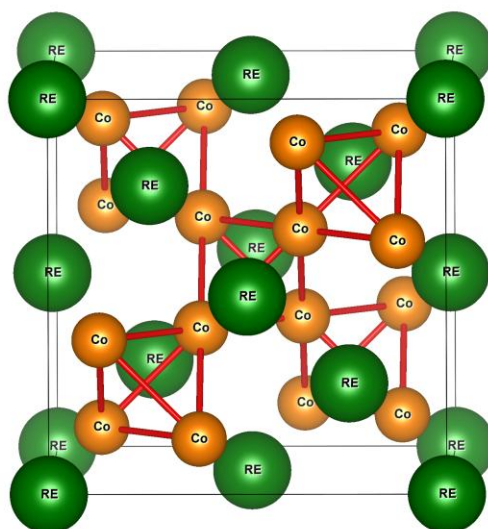
Další strukturní typ patřící k Lavesovým fázím je $MgZn_2$ (C14) krystalizující v hexagonální struktuře s prostorovou grupou $P6_3/mmc$ (Schoenfliesův symnol D_{6h}^4) obsahující 4 strukturní jednotky na elementární buňku. Třetí typ struktury Lavesových fází je $MgNi_2$ (C36) krystalizující také v hexagonální struktuře se stejnou prostorovou grupou jako $MgZn_2$, ale obsahující 8 strukturních jednotek na elementární buňku [31].

4.2. $REAl_2$

Sloučeniny $REAl_2$ jsou charakteristické magnetickým uspořádáním tvořeným pouze magnetickými momenty vzácných zemin (hliník je nemagnetický kov). Jak již bylo vysvětleno v kap. 2, vzácná zemina má lokalizovaný magnetický moment o velikosti dané vztahem 2.3. Převažující výměnnou interakcí mezi magnetickými ionty je v těchto sloučeninách nepřímá výměnná interakce typu RKKY zprostředkovaná polarizovanými vodivostními elektrony. Z charakteru vazby zodpovědné za magnetické uspořádání vyplývá, že teploty magnetických uspořádání jsou v rozmezí jednotek až desítek kelvin.

4.3. Obecné vlastnosti $RECo_2$

Sloučeniny $RECo_2$ patří do široké skupiny sloučenin RET_2 , kde T představuje tranzitivní kov. Jak již bylo řečeno výše, sloučeniny $RECo_2$ krystalizují v kubické Lavesově fázi typu $MgCu_2$. Vzácná zemina leží na pozicích odpovídajících diamantové mříži a kobaltové atomy obsazují volné prostory tvořící celkem čtyři čtyřstěny v rámci elementární buňky (Obr. 4.1).



Obr. 4.1: Znázornění krystalové struktury sloučeniny RECo_2 krystalizující v Lavesově fázi typu MgCu_2 (s použitím programu VESTA [32]).

Jak již bylo několikrát řečeno výše, vzácnozeminný magnetický moment je tvořen nezaplňenou 4f-slupkou a je lokalizovaný. Avšak existence magnetického momentu kobaltu je závislá na vlivu lokálního magnetického pole, které je do značné míry dáno výskytem magnetických momentů okolních iontů vzácné zeminy. Kobalt je totiž na hraně vzniku metamagnetizmu podle Stonerova kritéria. Zatímco pro REFe_2 je Stonerovo kritérium pro vznik magnetického momentu na železu splněno a není ovlivněno změnami lokálního magnetického pole, na druhou stranu pro nikl (RENi_2) je tato podmínka za hranou možnosti vzniku magnetického momentu [33, 34]. Existence kobaltového magnetického momentu silně souvisí s magnetickým momentem vzácné zeminy. Pro sloučeniny RECo_2 , kde je na místě vzácné zeminy yttrium či lutetium (nemagnetické vzácné zeminy), se objevuje Pauliho paramagnetismus a metamagnetický přechod v nízkých teplotách a vysokých magnetických polích ~ 70 T [35, 36]. Pokud vzácná zemina obsahuje magnetický moment, může být vzniku kobaltového magnetického momentu dosaženo díky silnému lokálnímu magnetickému poli, jehož zesílení je způsobené uspořádáním magnetických momentů vzácné zeminy při teplotě magnetického uspořádání.

Magnetické uspořádání ve sloučeninách RECo_2 (RE bez Y a Lu) je tvořeno dvěma magnetickými podmřížkami RE a Co. Obě magnetické podmřížky jsou ferromagnetické a pro RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er a Tm jsou vůči sobě orientované antiparalelně a tvoří ferimagnetické uspořádání. Zatímco pro RE = Pr, Nd, Sm je mezimřížková výměna paralelní a tvoří tak feromagnetické uspořádání.

V případě RE = Dy, Ho, Er nastává při teplotě magnetického uspořádání T_C (Curieova teplota) fázový přechod 1. druhu [37 - 43]. Důvod výskytu magnetického fázového přechodu prvního druhu u těchto sloučenin spočívá v silném molekulárním poli zprostředkovaném 5d(RE)-3d(Co) hybridizací od feromagneticky uspořádaných 4f(RE) magnetických momentů [43]. Zvýšení intenzity molekulárního pole vede k itinerantnímu metamagnetickému přechodu Co podmřížky při T_C . Tyto jevy nastávají jen v určitém rozmezí mřížových parametrů a pod jistou velikostí teploty přechodu [37]. Změny charakteru magnetického fázového přechodu z 1. druhu na 2. druh lze u těchto sloučenin dosáhnout ředěním RE nebo Co podmřížky atomy jiných prvků a nebo aplikací vnějšího tlaku [38 - 41]. Pro ostatní

sloučeniny RECo₂ s jinou vzácnou zeminou nastává fázový přechod 2. druhu [37 - 43].

Vliv substituce

Nahrazením křemíku (Si) na pozici kobaltu ve sloučeninách (Ho,Er)(Co_{1-x}Si_x)₂ nastává nemalý posun teploty uspořádání T_C do vyšších teplot pro substituce Si do $x = 0,075$ u Ho sloučeniny a do $x = 0,1$ u Er sloučeniny [41, 44]. Za účelem objasnění vývoje T_C se substitucí Si byly provedeny následující úvahy:

Podle Inoue a Shimizu modelu [45, 46] T_C odpovídá vztahu:

$$T_C = \chi_{Co}(T_C) \frac{J_{RE-Co}^2 (g_j - 1)^2 J(J+1)}{3Nk_B} (N_A \mu_B)^2, \quad (4.1)$$

kde χ_{Co} je 3d(Co) pásová susceptibilita při T_C , J_{RE-Co} je výměnný integrál 4f-3d výměnné interakce v RECo₂. Za zvýšení T_C by mělo být tedy odpovědné buď zvýšení výměnného parametru J_{RE-Co} (výměnné interakce mezi 4f(RE)-3d(Co)) anebo zvýšení Co pásové susceptibility χ_{Co} . Pro potvrzení jednoho z nastíněných mechanismů odpovědné za posun T_C byly provedeny výpočty koeficientů molekulárního pole. Výpočty ukázaly jen nepatrné změny výměnného parametru J_{RE-Co} a zvýšení Co magnetické susceptibility. Nicméně, χ_{Co} se zvyšuje i při substitucích vyšších než $x = 0,075$, kde T_C již nepatrně klesá. Z toho důvodu byl navrhnut jiný mechanismus, který může vést k růstu T_C a to sice hybridizace mezi 5d(RE)-3p(Si) a 3d(Co)-3p(Si) [42]. Při Si substituci se nemění mřížový parametr sloučenin RE(Co_{1-x}Si_x)₂, kde RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er [41, 42, 47].

Dalším projevem Si substituce je zvýšení Co indukovaného magnetického momentu pod T_C ve sloučeninách (Dy,Ho,Er)(Co_{1-x}Si_x)₂ [41, 42, 44, 47]. Zvyšování Co indukovaného magnetického momentu nastává do mezní Si substituce $x = 0,05$ [41, 42, 44, 47]. Si substituce může způsobit efektivní redukci překryvových integrálů 3d vlnových funkcí mezi Co-Co nejbližšími sousedy, což vede k zúžení 3d(Co) pásu a tedy ke zvýšení 3d-3d interakce díky zvýšení hustoty stavů 3d pásů. Kromě předešlého mechanismu může také zesílení Co magnetického momentu způsobit hybridizace pásů 3d(Co)-3p(Si) a 5d(RE)-3p(Si). Hybridizace s 3p(Si) stavy způsobuje široké maximum v hustotě stavů nad Fermiho mezí. Při rozštěpení podpásů se Fermiho mez posune směrem k širokému maximu 3p(Si) stavů, a tím by se zvýšila Co magnetická susceptibilita i Co indukovaný magnetický moment [42].

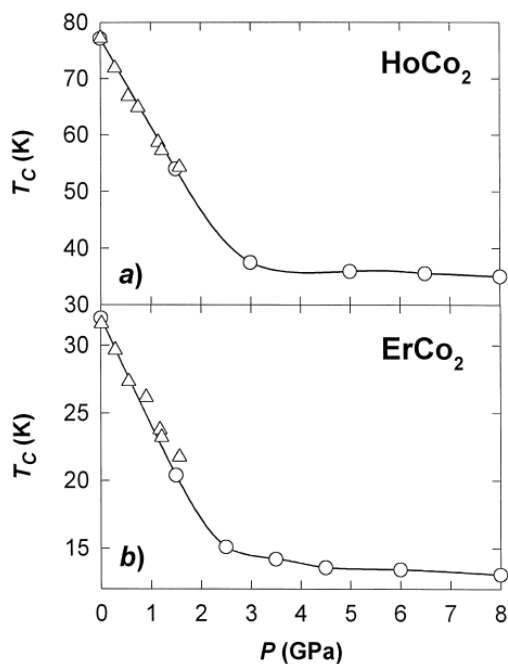
U sloučenin RECo₂ (RE = Dy, Ho, Er), jejichž přechod do magnetického uspořádání je prvního druhu, způsobuje Si substituce $x \geq 0,075$ změnu na fázový přechod druhého druhu, což se projevuje na měření magnetizace rozšiřováním přechodu při T_C a celkovým zvýšením elektrického odporu s následným minimem při teplotě T_C [42, 44].

Vliv tlaku

Aplikováním vnějšího hydrostatického tlaku na sloučeniny RECo₂ jsou silně ovlivněny vlastnosti spinových fluktuací v paramagnetické oblasti a teplota magnetického uspořádání. Klesající závislost teploty magnetického uspořádání

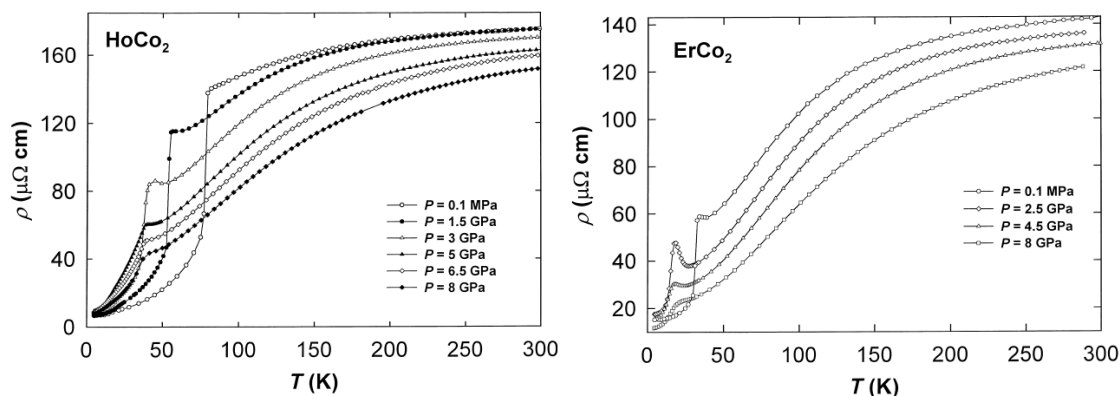
ukazuje na destabilizování itinerantního kobaltového podsystemu, který má také vliv na odchylky od lineárního tlakového vývoje T_C při vysokých tlacích [48].

U sloučenin RECo_2 (RE = Ho, Er) nastává změna lineárního vývoje T_C kolem 1,5 GPa, jak vyplývá z měření elektrického odporu. Další zvyšování tlaku ukazuje, že pro tlaky nad 4 GPa je tlaková změna T_C téměř zanedbatelná a teploty T_C se ustálí kolem 34 K pro HoCo_2 , respektive 13 K pro ErCo_2 , jak může vidět na obrázku 4.2 [43].



Obr. 4.2: Tlakový fázový diagram T_C pro HoCo_2 a ErCo_2 (převzato z [43]).

Takto velká změna v tlakové závislosti ($p < 4$ GPa) je spojená s mizením skoku v teplotní závislosti el. odporu (obrázek 4.3) aproximativně odhadnutého na kritické tlaky $p_c \approx 4,7$ GPa pro HoCo_2 a $p_c \approx 4,2$ GPa pro ErCo_2 . Vymizení skoku v odporu ukazuje na ztrátu samotného Co magnetizmu, která se také projeví na téměř tlakově nezávislé Curieově teplotě. Takovéto chování může být vysvětleno snižováním hustoty stavů v okolí Fermiho meze pro tlaky $p > p_c$ způsobující neefektivnost výměnné interakce mezi RE-Co-RE. Následně začíná převládat nepřímá výměnná interakce RKKY mezi lokalizovanými RE momenty [43].

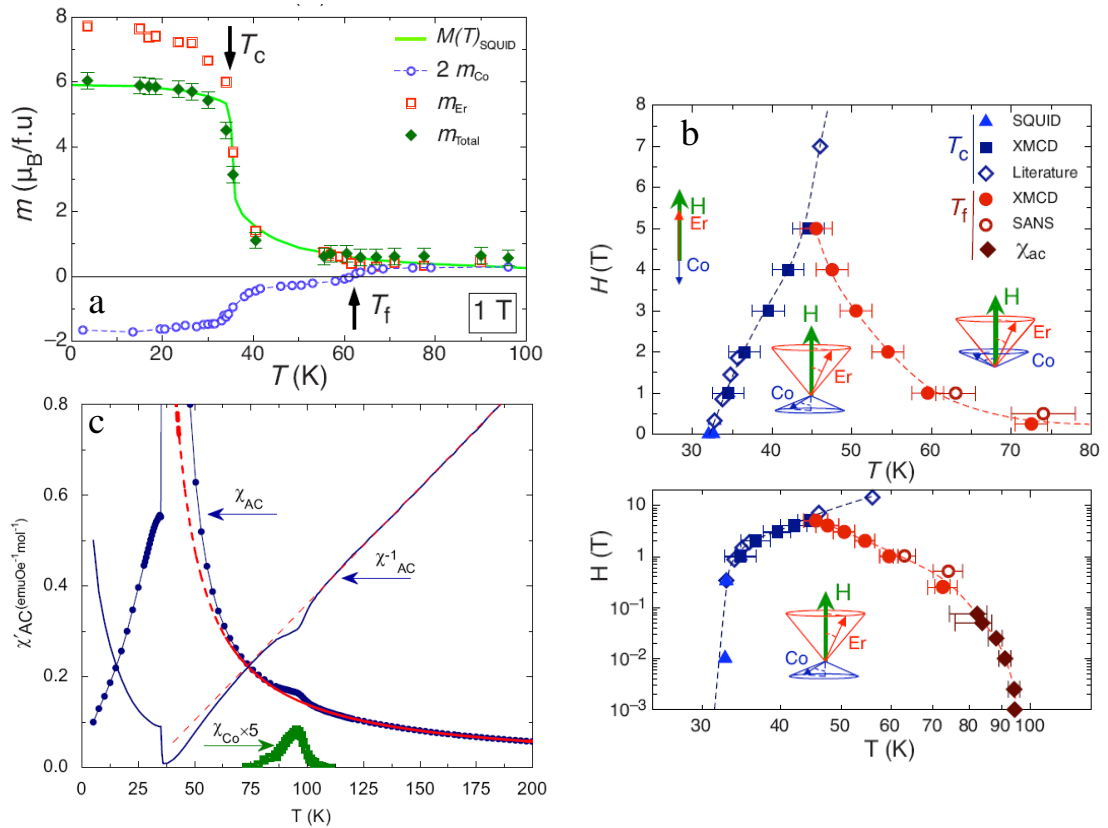


Obr. 4.3: Tlakový vývoj teplotní závislosti elektrického odporu pro sloučeniny HoCo_2 a ErCo_2 (převzato z [43]).

4.3.1. Parimagnetismus

Některé výsledky prezentované v této části byly publikovány souběžně v průběhu získávání výsledků této diplomové práce.

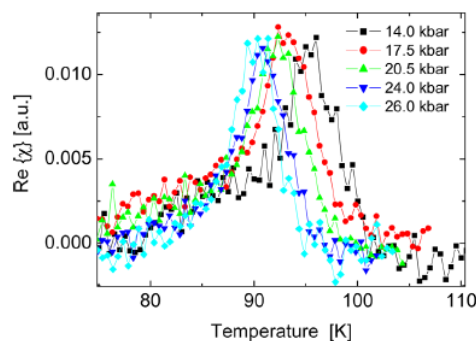
V nedávné době byla provedena detailní studie sloučeniny ErCo_2 [1, 49]. Výsledkem bylo překvapivé zjištění existence kobaltového magnetického momentu i nad teplotou magnetického uspořádání T_C . Pomocí experimentu magnetického dichroismu (XMCD) bylo zjištěno, že kobaltový magnetický moment přetrvávající v paramagnetickém stavu si ponechává svojí antiparalelní orientaci vůči erbiovému magnetickému momentu do teploty $T_f > T_C$ (Obr. 4.4 a). Tato konfigurace byla později nazvána parimagnetickou [1]. Teplota, při níž se obrací Co magnetické momenty do směru shodného s Er magnetickými momenty a aplikovaným magnetickým polem se nazývá flipping temperature T_f (teplota překlopení) [1]. Anomálie spojená s T_f je pozorovaná i v měření střídavé magnetické susceptibility ve velmi malých magnetických polích (Obr. 4.4 c). Vývoj teploty překlopení Co magnetických momentů v závislosti na vnějším magnetickém poli můžeme vidět na obrázku 4.4 b.



Obr. 4.4: Na obrázku (a) je ukázka teplotní závislosti magnetizace Co a Er atomu měřena pomocí XMCD, (b) znázornění vlivu vnějšího magnetického pole na orientace magnetických momentů Er a Co, (c) projev překlopení magnetických momentů kobaltu v měření střídavé magnetické susceptibilitě. Zde červená křivka představuje vývoj magnetické susceptibilitě podle Curie-Weisova zákona.

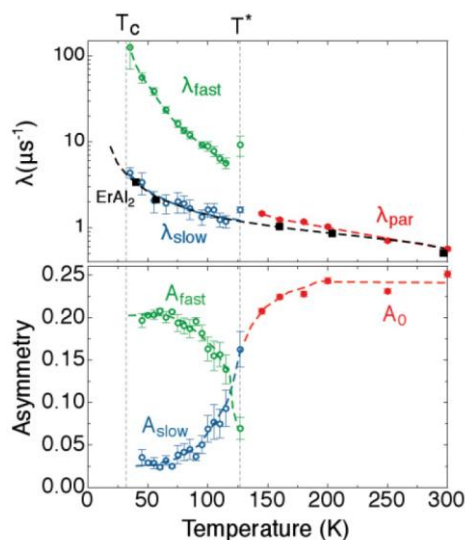
Měření malouhlového neutronového rozptylu (SANS) prokázalo přítomnost krátkodosahové korelace mezi magnetickými momenty kobaltu ve sloučenině ErCo_2 . Velikost korelační délky, a tedy i velikost magnetických kobaltových klastrů, je v okolí T_f přibližně 8 Å [1]. Obdobnou velikost má délka hrany elementární buňky (viz obr. 4.1). Velikost magnetických klastrů s rostoucí teplotou klesá a změřená teplota zániku magnetických klastrů je $T^* = 160$ K [1].

Další experiment byl proveden při aplikaci hydrostatického tlaku do 3 GPa. Ukazuje se, že překlopení magnetizace kobaltových magnetických klastrů nemá žádný vliv na charakter elektrického odporu jak při atmosférickém tlaku tak ani při vysokém tlaku. Avšak po vyvinutí a úspěšné implementaci cívkové sady umístěné uvnitř tlakové cely (viz kap. 3.4.2 Experimentální metody) byla změřena tlaková závislost teploty T_f [50, 51]. Tlakový vývoj je znázorněn na obrázku 4.5 vykazující pokles T_f se zvyšujícím se tlakem $\partial T_f / \partial p \sim -4,5$ K/GPa [50].



Obr. 4.5: Znárodnění tlakového vývoje T_f do 2,6 GPa (převzato z [50]).

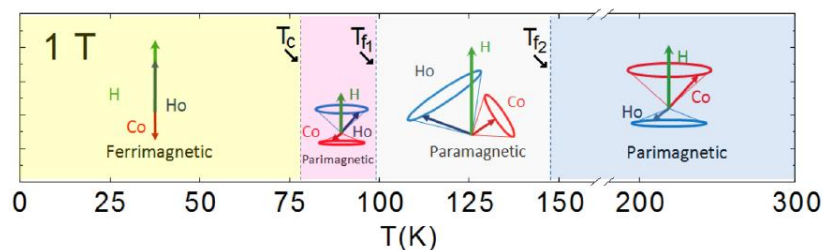
Mikroskopický experiment mionové spinové rotace (μ SR), provedený na sloučenině ErCo_2 , ukazuje přítomnost silných krátkodosahových korelací pod teplotou $T^* \sim 127$ K. Záznam měření mionové spinové rotace obsahuje nad Curieovou teplotou T_C dvě složky středního lokálního magnetického pole. Jedna složka ($A_{\text{slow}} \exp(-\lambda_{\text{slow}} t)$) viz. rovnice (3.6) z kap. 4 Experimentální metody) odpovídá mionové depolarizaci od náhodně se orientujících (paramagnetických) Er magnetických momentů a druhá složka ukazuje přítomnost spin-spinových (klastrových) korelací ($A_{\text{fast}} \exp(-\lambda_{\text{fast}} t)$) viz rovnice (3.6)). Se zmenšujícími se spinovými korelacemi rapidně klesá příspěvek druhé složky, jak můžeme vidět na obrázku 4.6, a nad teplotou T^* zůstává pouze příspěvek od náhodně orientovaných Er magnetických momentů [29].



Obr. 4.6: Teplotní závislost parametrů jednotlivých příspěvků do výsledného fitu záznamu μ SR. Černá čárkovaná linka ukazuje výsledek měření μ SR na sloučenině ErAl_2 obsahující v paramagnetické oblasti (nad $T_C = 14$ K) pouze příspěvek od náhodně se orientujících Er magnetických momentů v paramagnetickém stavu (převzato z [29]).

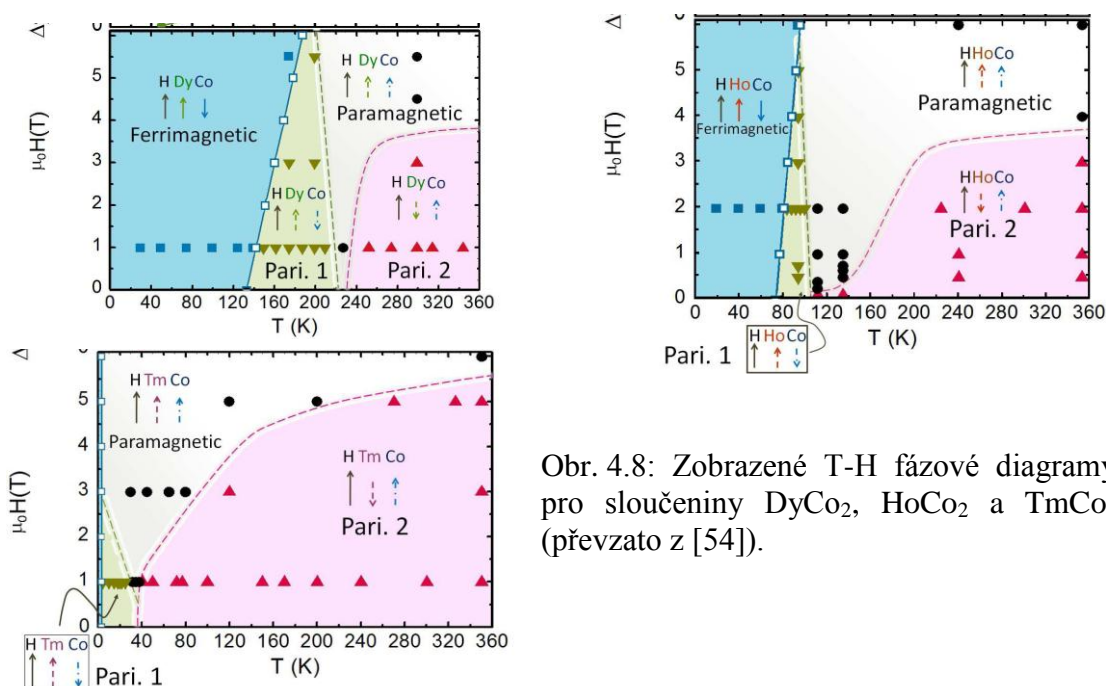
Po objevu paramagnetismu ve sloučenině ErCo_2 byl předpovězen jeho výskyt i v dalších sloučeninách typu RECo_2 ($\text{RE} = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ a Tb) [1]. Tato předpověď byla potvrzena u sloučeniny HoCo_2 . Proběhlý výzkum metodami XMCD, SANS a transversální susceptibility (TS susceptibilita) ukázaly výskyt Co magnetických

klastrů a jejich parimagnetickou konfiguraci. Avšak tyto konfigurace byly zjištěny v poli 1 T dvojího druhu vůči orientaci vnějšího magnetického pole, jak je ukázáno na obrázku 4.7. Teoretické výpočty z prvních principů založené na metodě LSDA + U (Local Spin Density Approximation) ukazují tvoření zárodků Co magnetických klastrů blízko defektů, vakancí, hranic zrn nebo elektronových nestabilit [52].



Obr. 4.7: Teplotní závislost magnetických konfigurací pozorovaných při $\mu_0 H = 1$ T v HoCo_2 (převzato z [52]).

Další potvrzení na sebe nenechalo dlouho čekat. U sloučenin DyCo_2 a TmCo_2 se prokázal také výskyt dvou parimagnetických konfigurací (Obr. 4.8) [54]. Výskyt parimagnetismu u všech ferimagnetických sloučenin RECo_2 ukazuje parimagnetismus jako obecné chování těchto sloučenin. Klíčem k pochopení magnetismu nad T_C může být fakt, že Co-Co interakce ($J_{\text{Co-Co}} \sim 10$ meV) je o dva řády silnější než interakce mezi RE-Co ($J_{\text{RE-Co}} \sim 0,1$ meV) [53]. To by vedlo k převládnutí kobaltového magnetizmu, nicméně Co magnetický moment je o dva řády menší než magnetický moment RE. Tato skutečnost dává obě interakční energie do stejných úrovní. Soutěž mezi interakčními energiemi mohou ovlivňovat jakékoli změny v krystalové nebo elektronové struktuře (defekty, hranice zrn atd.). Hodnota interkace mezi Co-Co je větší než tepelná fluktuace Co magnetických momentů a tudíž z principu může lokálně snižovat výměnnou energii tvořením krátkodosahové Co-Co korelace zodpovědné za vznik kobaltových magnetických klastrů [54].



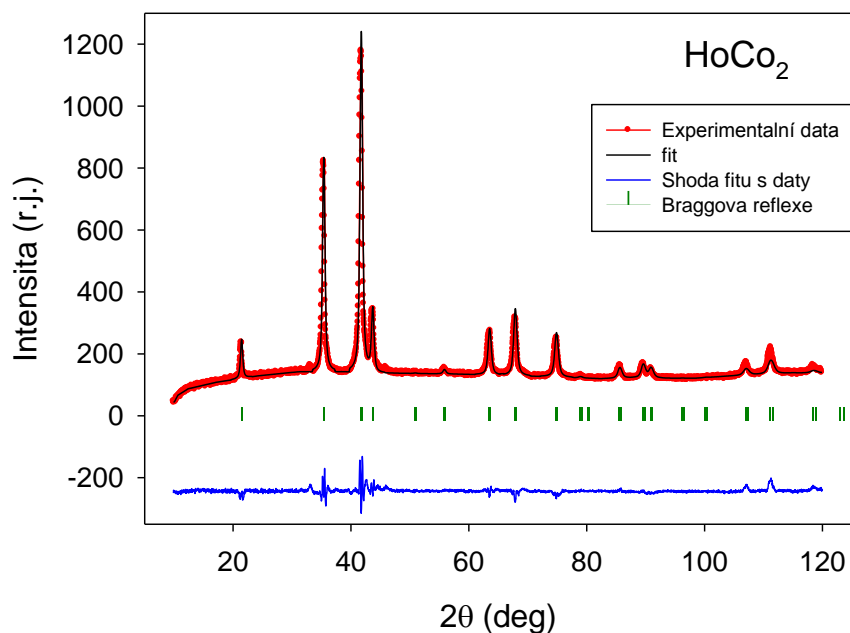
Obr. 4.8: Zobrazené T-H fázové diagramy pro sloučeniny DyCo_2 , HoCo_2 a TmCo_2 (převzato z [54]).

5. Výsledky a diskuze

5.1. Charakterizace

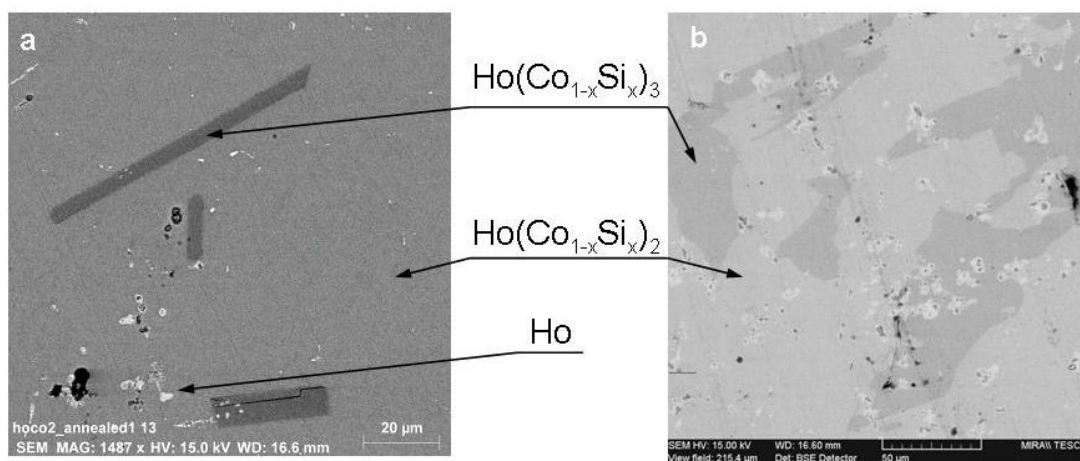
Ověření krystalové struktury a fázové čistoty vzorků bylo provedeno pomocí rentgenové práškové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie včetně mikrosondy (viz část 3.2. v kap. 3. Experimentální metody).

Záznamy rentgenové práškové difrakce (Obr. 5.1) potvrzují kubickou Lavesovu fázi C15 pro obě sloučeniny HoCo_2 a $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$, jak bylo očekáváno. Kromě difrakčních píků odpovídajících fázi HoCo_2 jsou v záznamu rozeznatelné slabé reflexe neodpovídající kubické Lavesovi fázi C15 pro obě sloučeniny. Cizí reflexe mohou odpovídat malému množství cizí fáze HoCo_3 a $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_3$, $x = 0,025$, která je přítomna v obou vzorcích. Získané mřížové parametry jednotlivých sloučenin jsou $a^{(x=0,00)} = (7,175 \pm 0,001) \text{ \AA}$ pro $a^{(x=0,025)} = (7,177 \pm 0,006) \text{ \AA}$, které jsou v soulasu s předchozími výsledky [44, 55, 56].



Obr. 5.1: Změřený difrakční záznam sloučeniny HoCo_2 při teplotě 300 K včetně výsledného fitu z programu FullProf.

Elektronová mikroskopie odhalila nečistoty a určitou nehomogenitu v obou vzorcích (Obr. 5.2), jak již napověděla prášková rentgenová difrakce. Z provedené analýzy vnitřní plochy rozříznutého vzorku a s uvážením výskytu cizích reflexí v rentgenové difrakci bylo odhadnuto množství nečistot do 3%. Mikrosonda potvrdila složení cizí fáze jako HoCo_3 a $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_3$, $x = 0,025$. Dále byl také zjištěn výskyt čistého Ho u vzorku HoCo_2 . Jelikož v záznamu rentgenové difrakce nebyl rozpoznán ani náznak čistého Ho a objev učinila pouze mikrosonda ve velmi malém množství, odhaduje se jeho výskyt do 1%.



Obr. 5.2: Obrázky z elektronového mikroskopu pro (a) $x = 0$ a pro (b) $x = 0,025$ byl obrázek záměrně pořízen v části vzorku s větším výskytem cizích fází pro jejich popis.

Tabulka 5.1: Procentuální atomové zastoupení prvků ve zkoumaném vzorku získané mikrosondou.

Fáze	Prvek	Atomové zastoupení [%] $x = 0$	Atomové zastoupení [%] $x = 0,025$
$\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$	Holmium	$30,0 \pm 2,9$	$31,2 \pm 3,1$
	Kobalt	$70,0 \pm 4,6$	$66,3 \pm 4,6$
	Křemík	-	$2,5 \pm 0,5$
$\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_3$	Holmium	$23,8 \pm 2,7$	$22,9 \pm 2,3$
	Kobalt	$76,2 \pm 5,8$	$73,3 \pm 4,7$
	Křemík	-	$3,8 \pm 0,5$
Ho	Holmium	$78,8 \pm 5,1$	-
	Kobalt	$21,1 \pm 1,2$	-

5.2. Měření při atmosférickém tlaku

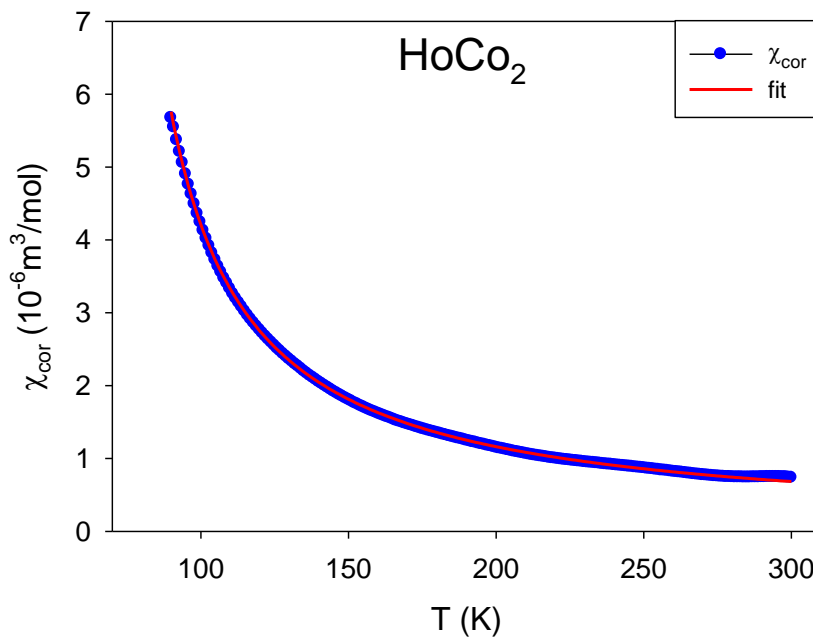
5.2.1. Magnetizační měření

Magnetická susceptibilita

Měření magnetické susceptibility bylo provedeno na vzorku HoCo_2 ve formě náhodně orientovaného zafixovaného prášku v aparatuře PPMS. V teplotách nad Curieovou teplotou se magnetická susceptibilita ferimagnetické látky chová dle Curie-Weissova zákona (rovnice 2.28 v kap. 2. Teorie). Pro fitování Curie-Weissovy závislosti dat magnetické susceptibility používáme modifikovaný vztah:

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

kde N_A je Avogadrova konstanta, μ_0 je permeabilita vakua, μ_B je Bohrov magneton, μ_{eff} je efektivní magnetický moment atomu, k_B je Boltzmannova konstanta, θ_p je paramagnetická Curieova teplota, která napovídá mj. charakter převládajících výměnných interakcí a χ_0 je konstanta posunutí. Tímto vztahem může být proložen teplotní záznam magnetické susceptibility a získán efektivní magnetický moment s paramagnetickou Curieovou teplotou. Před fitováním změřených dat byla provedena jejich korekce na přítomnost feromagnetické příměsi, jelikož charakterizace ukazuje výskyt cizí fáze HoCo_3 (viz Obr. 5.2 a), která je feromagnetická při teplotách nižších než $T_C = 435$ K [57]. Magnetizační data byla změřena při dvou různých hodnotách vnějšího magnetického pole 2 T a 1 T a výsledná korigovaná data byla získána jako $\chi_{corr} = 2 \cdot \chi(2 \text{ T}) - \chi(1 \text{ T})$. Fitovaná data jsou zobrazena na obrázku 5.3 a výsledek fitu dává $\mu_{eff} = (9,96 \pm 0,02) \mu_B$ a $\theta_p = (62,7 \pm 0,1) \text{ K}$. Výsledná hodnota efektivního magnetického momentu je o něco menší nežli efektivní hodnota momentu volného iontu holmia $\mu_{eff, Ho} = 10,61 \mu_B$ a výrazně kladná hodnota paramagnetické Curieovy teploty poukazuje na převažující feromagnetický charakter výměnných interakcí v systému.



Obr. 5.3: Graficky znázorněná teplotní závislost korigované susceptibility HoCo_2 a proložení Curie-Weissovou závislostí.

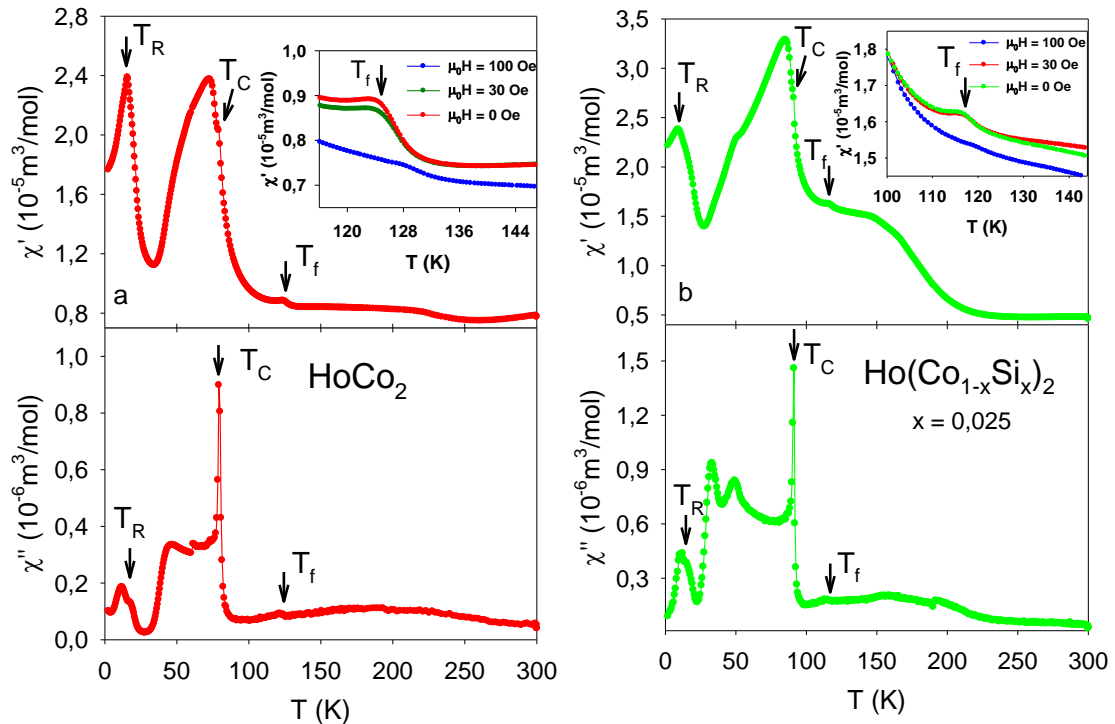
Střídavá magnetická susceptibilita

Záznam střídavé magnetické susceptibility byl proveden v aparatuře MPMS v rozsahu teplot 2 – 300 K. Měření bylo provedeno v režimu ZFC (Zero-Field Cooled), kdy jsou data měřena po předchozím zchlazení vzorku v nulovém magnetickém poli. Bylo provedeno měření v několika různých frekvencích

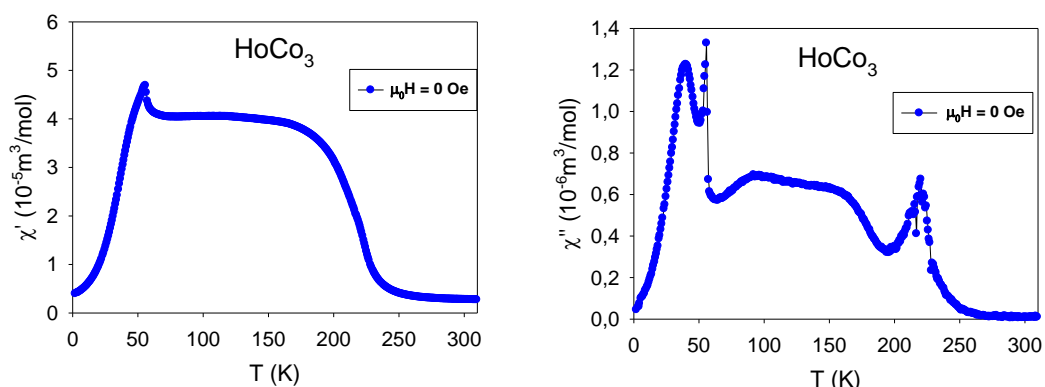
v rozmezí hodnot 0,1 – 1500 Hz. Měření se od sebe lišila mírou zastoupení šumu v záznamu, a proto byla vybrána frekvence 9 Hz pro všechna ostatní měření.

HoCo₂

V záznamu reálné části střídavé magnetické susceptibility $\chi'(T)$ se projevují změny v magnetickém chování zkoumaného vzorku, jak můžeme vidět na obrázku 5.4 a. Anomálie při teplotě $T_R \sim 16$ K (teplota spinové reorientace), je způsobena změnou snadné osy magnetizace ze směru [110] do [100] při ohřevu [56, 58]. Teplota T_R je v dobrém souhlasu s předchozími výsledky [43, 56, 58]. Druhá anomálie vyskytující se v reálné části střídavé magnetické susceptibility je způsobena uspořádáním magnetických momentů na dlouhou vzdálenost při Curieově teplotě T_C . Nad touto teplotou se v paramagnetické oblasti objevila malá anomálie při teplotě T_f (překlápěcí teplota) v nulovém magnetickém poli. Tato anomálie je způsobena překlápěním magnetizace Co klastrů vůči směru magnetického momentu vzácné zeminy [52, 54]. Měření v různých magnetických polích ukázalo velkou citlivost této anomálie na vnější magnetické pole. Aplikované vnější magnetické pole o velikosti 100 Oe už anomálii téměř potlačí (viz Obr. 5.4 a). Dalším artefaktem objevujícím se v měření střídavé magnetické susceptibility je hrbol kolem 220 K. Vysvětlením jeho příčiny může být magnetický přechod již zmíněné cizí fáze HoCo₃. Za účelem potvrzení domněnky byl připraven vzorek HoCo₃ a změřen záznam střídavé magnetické susceptibility. Výsledky znázorněné v obrázku 5.5 potvrzují výskyt magnetického přechodu ve sloučenině HoCo₃ v blízkosti teploty 220 K a tudíž i objasnily příčinu hrbolu v datech střídavé magnetické susceptibility ve vzorku HoCo₂ v okolí 220 K. Imaginární část střídavé magnetické susceptibility $\chi''(T)$ vykazuje anomálie v okolí všech zmíněných teplot přechodů v reálné složce (Obr. 5.4 a).



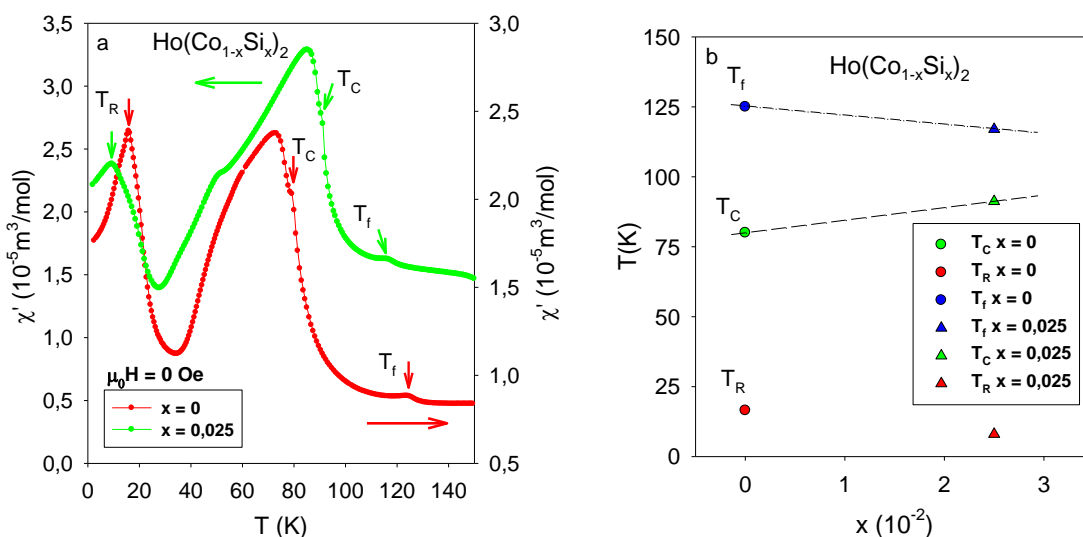
Obr. 5.4: Změřené teplotní závislosti střídavé magnetické susceptibility při nulovém vnějším magnetickém poli: (a) teplotní závislosti $\chi'(T)$, $\chi''(T)$ vzorku HoCo₂, vnitřní obrázek ukazuje polní závislost anomálie kolem T_f , (b) $\chi'(T)$, $\chi''(T)$ a vliv pole na anomálii kolem T_f sloučeniny Ho(Co_{1-x}Si_x)₂, $x = 0,025$.



Obr. 5.5: Zobrazené záznamy reálné (vlevo) a imaginární (vpravo) části teplotní závislosti střídavé magnetické susceptibilitě sloučeniny HoCo_3 .

$\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$

V záznamech střídavé magnetické susceptibilitě se i u substituovaného vzorku objevují výše popsané anomálie, jak můžeme vidět na obrázku 5.4 b. Zatímco, charakter anomálií zůstává bez větších změn, jejich teploty se posunuly (Obr. 5.6 a b). Teplota T_R se posunula do nižších teplot a příslušná anomálie se rozšiřuje. Curieova teplota T_C nastává při vyšší teplotě než u čistého vzorku HoCo_2 , avšak charakter anomálie kolem T_C je stejný pro obě sloučeniny. Překlopení magnetizace Co klastrů nastává při nižší teplotě T_f než u HoCo_2 . Charakter této anomálie zůstává zachován a jeho citlivost na vnější magnetické pole také (obr. 5.4 b).



Obr. 5.6: (a) Srovnání záznamu reálných částí AC-magnetické susceptibilitě pro $x = 0$ a $0,025$. (b) Magnetický fázový diagram $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ v závislosti na Si substituci.

Srovnání obou měření ukazuje vzájemné přibližování teplot T_C a T_f (Obr. 5.6 b). Teplota magnetického uspořádání se zvyšuje se substitucí Si. Jak již bylo popsáno v kapitole 4. Předchozí výsledky, za posun T_C do vyšších teplot není odpovědná zvyšující se Co magnetická susceptibilita při T_C a výměnná interakce mezi RE-Co se

nemění [42]. Zvýšení T_C je pravděpodobně způsobeno hybridizací 3p(Si) stavů se stavy 3d(Co) a 5d(Ho). Hybridizace mezi 3p(Si) a 3d(Co) může také způsobit zvýšení spiových fluktuací Co magnetických klastřů a posunout teplotu překlopení magnetizace Co klastřů do nižších teplot, jak pozorujeme na obr. 5.6. Druhým možným vysvětlení posuvu T_f k nižším teplotám je narušení Co klastřů Si substitucí, což by vedlo i k posuvu teploty uspořádání Co magnetických klastřů.

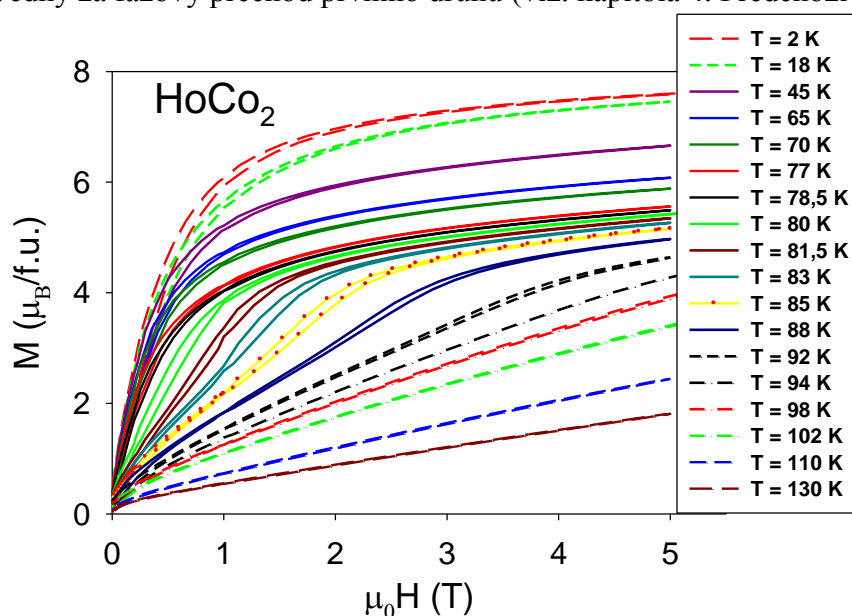
Teplota spinové reorientace T_R se posouvá k nižším teplotám. Posun T_R na nižší teplotu by mohl vysvětlit vyšší magnetický moment na kobaltu, který je zřejmě způsoben hybridizací 3p(Si)-3d(Co) pásů. Z důvodu antiparalelního uspořádání Co a Ho magnetických momentů by výsledný magnetický moment klesl a tudíž by se musela snížit i teplota, při které reorientace nastává (při menších teplotních fluktuacích).

Magnetizační křivky

Měření polní závislosti magnetizace $M(H)$ bylo změřeno v aparatuře PPMS pro HoCo_2 a v aparatuře MPMS7 pro $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$. Měření probíhalo při zvyšování a následně při snižování vnějšího magnetického pole, aby se ukázala případná hystereze.

HoCo_2

Z magnetizačních křivek (Obr. 5.7) je při $T < T_C$ patrný feromagnetický charakter, který se nad T_C mění na paramagnetický. Saturovaná magnetizace M_S při teplotě 2 K odpovídá $M_S \approx 7,2 \mu_B/\text{f.u.}$, kde f.u. (formula unit) znamená strukturní jednotku. V blízkosti Curieovy teploty T_C je rozpoznatelný metamagnetický přechod, který je zodpovědný za fázový přechod prvního druhu (viz. kapitola 4. Předchozí výsledky).

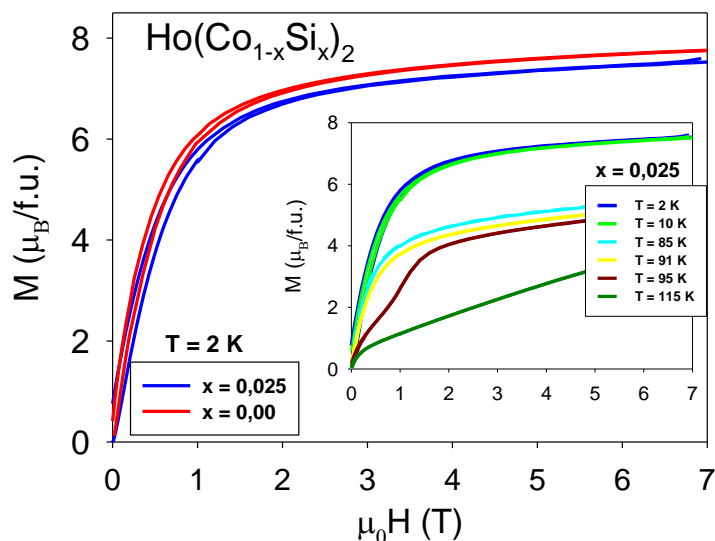


Obr. 5.7: Znázorněné magnetizační křivky sloučeniny HoCo_2 .

$\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$

Charakter magnetizačních křivek zůstává stejný, jako pro čisté HoCo_2 . Metamagnetický přechod zde nastává při vyšších teplotách (Obr. 5.8), což úzce

souvisí s Curieovou teplotou objevující se také při vyšších teplotách než pro HoCo_2 . Saturovaná magnetizace při teplotě 2 K odpovídá $M_S \approx 6,8 \mu_B/\text{f.u.}$



Obr. 5.8: Srovnání magnetizačních křivek pro sloučeniny $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$ a $x = 0,00$ měřených při teplotě 2 K. Vnitřní obrázek představuje magnetizační křivky pro několik teplot měřených na vzorku $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$.

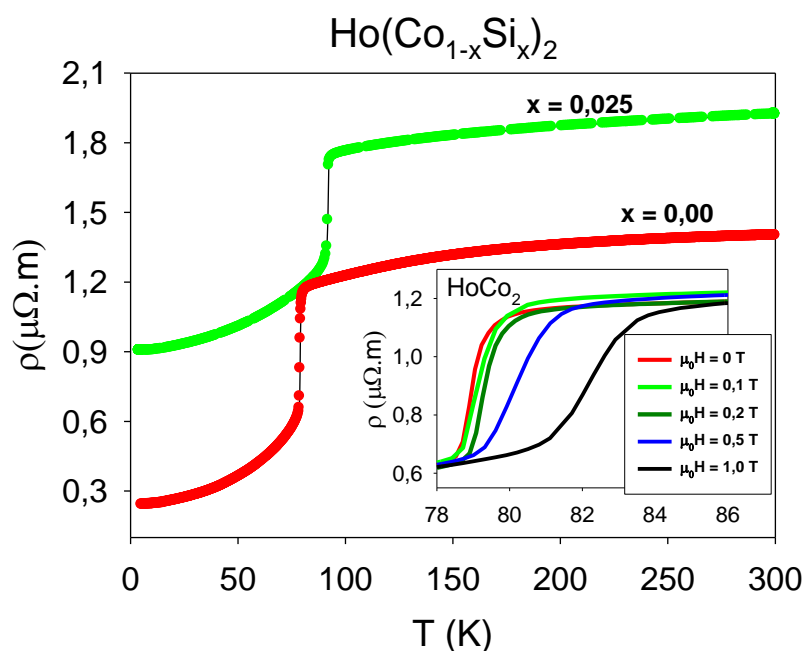
Měření polních závislostí magnetizace při teplotě 2 K ukázalo pokles saturované magnetizace při substituci Si. Pokles může být způsoben zvýšením magnetického momentu Co [42]. Zvýšení magnetického momentu Co způsobí, díky antiparalelní vazbě s Ho magnetickým momentem, pokles výsledného momentu a tedy i saturované magnetizace. Druhou možností vysvětlení poklesu saturované magnetizace může být nekoherence vlnových funkcí způsobujících nekolinearititu magnetických momentů v uspořádaném stavu.

5.2.2 Měření elektrického odporu

Teplotní závislost elektrického odporu byla měřena v rozsahu teplot 2 - 300 K v aparaturách Closed Cycle a PPMS, která umožňovala měření při aplikaci vnějšího magnetického pole. Naměřená data jsou zobrazena na obrázku 5.9. Obě sloučeniny vykazují rapidní pokles elektrického odporu při Curieově teplotě T_C . Rapidní pokles elektrického odporu je způsoben magnetickým fázovým přechodem prvního druhu díky náhlé změně hustoty $3d(\text{Co})$ stavů na Fermiho mezi E_F (metamagnetický přechod) [42, 43, 48]. Pod Curieovou teplotou T_C elektrický odpor dále klesá, což je způsobeno dvěma příspěvky: první příspěvek pochází z rozptylu vodivostních elektronů na $4f(\text{Ho})$ magnetických momentech, druhý příspěvek je způsoben rozptylem vodivostních elektronů na spinových fluktuacích $3d(\text{Co})$ spinech [59]. Nad T_C je elektrický odpor způsoben také předešlými dvěma příspěvky s tím rozdílem, že první příspěvek je tentokrát na neuspořádaných Ho magnetických momentech v paramagnetickém stavu a druhý pochází od dynamických spinových fluktuací v $3d(\text{Co})$ pásu. Při vyšších teplotách nad T_C vede elektrický odpor k saturaci. Tento jev se vysvětluje potlačením spinových fluktuací $3d(\text{Co})$ pásu [59].

Vnější magnetické pole ovlivňuje skok v elektrickém odporu při T_C posunem do vyšších teplot doprovázený jeho rozšiřováním (Obr. 5.9). Důvodem je ovlivnění metamagnetického přechodu Co způsobujícího magnetický fázový přechod prvního druhu při T_C .

Si substituce na pozici Co způsobuje zvýšení elektrického odporu (Obr. 5.9) v metalurgickém příspěvku ρ_0 z rovnice (2.30). Tento vliv je obvyklý při substituci cizích prvků, jelikož způsobují narušení podmřížky z původních atomů. S křemíkovou substitucí se posouvá Curieova teplota T_C do vyšších teplot projevující se teplotním posunem rapidního poklesu elektrického odporu. Změna v charakteru elektrického odporu při substituci Si $x = 0,025$ není pozorována.



Obr. 5.9: Měrný elektrický odpor bez aplikace vnějšího magnetického pole pro obě sloučeniny $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,00$ a $x = 0,025$. Vložený obrázek ukazuje chování skoku elektrického odporu při aplikaci různých magnetických polí.

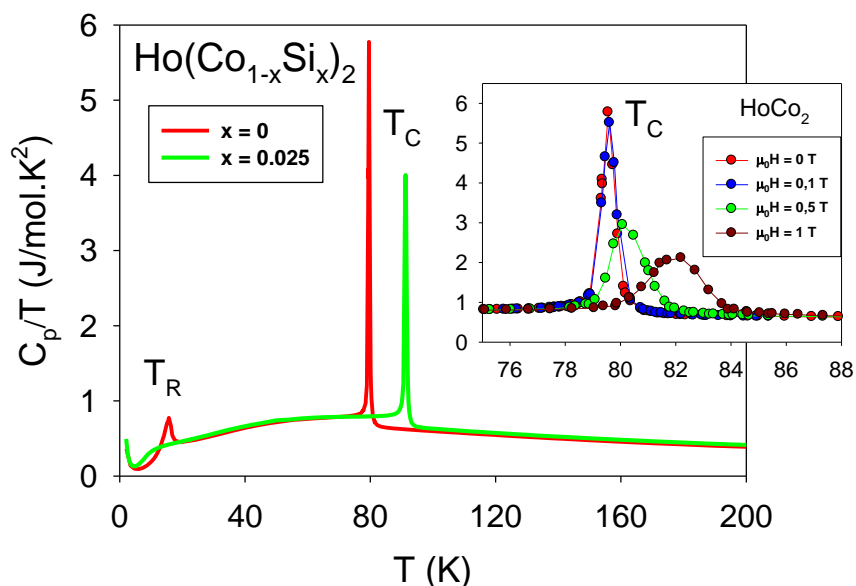
5.2.3. Měrná tepelná kapacita

Teplotní závislost měrné tepelné kapacity c_p (dále jen „měrné teplo“) byla změřena v aparatuře PPMS v rozsahu teplot 2 - 320 K a při aplikaci různých vnějších magnetických polí do 1 T.

V záznamu měrného tepla se objevily dvě anomálie odpovídající magnetickým fázovým přechodům (Obr. 5.10). Vysoká a ostrá anomálie odpovídá magnetickému fázovému přechodu prvního druhu způsobeného metamagnetickým přechodem Co doprovázejícího uspořádání Ho magnetických momentů na dlouhou vzdálenost [42, 43, 48]. Teplota, při které anomálie nastává, se nazývá Curieova teplota T_C (momenty se uspořádávají ferimagneticky), pro HoCo_2 je stanovena na $T_C = (79,5 \pm 0,1)$ K a pro $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ s křemíkovou substitucí $x = 0,025$ je $T_C = (91,2 \pm 0,2)$ K. Druhá pozorovaná anomálie se objevuje pouze u sloučeniny HoCo_2 a je způsobena reorientací snadné osy magnetizace [43, 48, 56]. Teplota

odpovídající tomuto fázovému přechodu druhého druhu je stanovena na $T_R = (16,4 \pm 0,5)$ K.

Měření v různých vnějších magnetických polích ukázalo posun teplot magnetických fázových přechodů do vyšších teplot a rozšiřování pozorovaných anomálií (Obr. 5.10). Stanovené teploty přechodů v různých magnetických polích jsou zapsány v tabulce 5.2.



Obr. 5.10: Měrné teplo v nulovém vnějším magnetickém poli. Vsunutý obrázek ukazuje posun přechodu při T_C k vyšším teplotám a jeho rozšiřování. Stejný charakter je pozorován i u substituovaného vzorku.

Tabulka 5.2: Stanovené teploty magnetických fázových přechodů při aplikaci různých vnějších magnetických polí.

$\mu_0 H$ (T)	HoCo ₂		Ho(Co _{1-x} Si _x) ₂ x = 0,025
	T_C (K)	T_R (K)	T_C (K)
0,0	79,5 ± 0,1	16,4 ± 0,5	91,2 ± 0,2
0,1	79,6 ± 0,1	16,5 ± 0,5	91,6 ± 0,3
0,5	80,8 ± 0,3	16,6 ± 0,5	92,8 ± 0,3
1,0	82,8 ± 0,3	17,9 ± 0,5	95,0 ± 0,4

5.3. Měření za vysokého hydrostatického tlaku

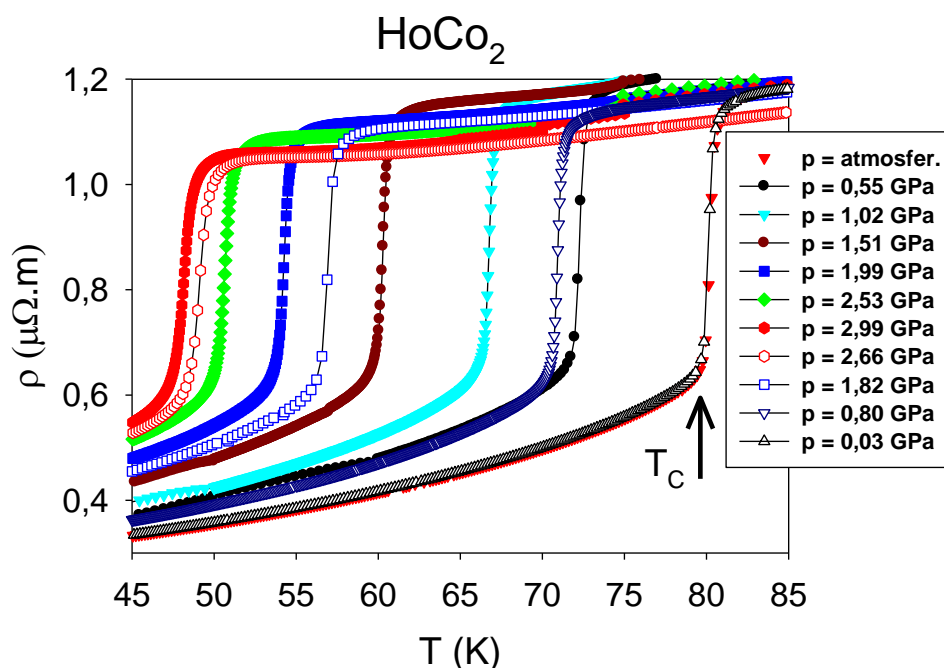
5.3.1. HoCo₂

Elektrický odpor

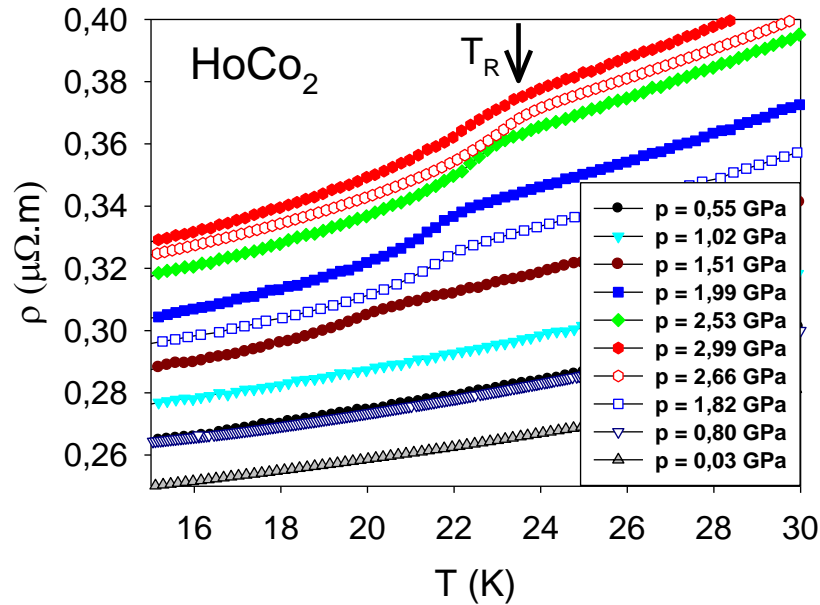
Měření elektrického odporu při vysokém hydrostatickém tlaku bylo provedeno za použití tlakové cely typu „Naka“ (viz. odstavec 3.4.2. v kap. 3. Experimentální

výsledky) v aparaturách PPMS a Closed Cycle. Dosažený tlak byl měřen při pokojové teplotě pomocí manganinového manometru (viz. také odstavec 3.4.2.).

Teplotní závislost elektrického odporu při hydrostatickém tlaku do 3 GPa ukazuje monotónní vývoj rapidní změny elektrického odporu v okolí Curieovy teploty T_C (Obr. 5.11). Klesající Curieova teplota T_C v datech elektrického odporu je v souladu s publikovanou literaturou [42, 43, 48]. Aplikací hydrostatického tlaku se také zmenšuje výška skoku v hodnotách elektrického odporu při Curieově teplotě T_C . Při vyšších hydrostatických tlacích se v záznamu elektrického odporu objevila anomálie (Obr. 5.12), jejíž teplota je velice blízká určeným teplotám spinové reorientace T_R z měření AC-magnetické susceptibility (viz níže). S dalším zvyšováním tlaku teplota T_R roste a začíná být hůře identifikovatelná. Podobný vývoj teploty spinové reorientace byl pozorován také v literaturách [42, 43, 48].



Obr. 5.11: Detail posunu Curieovy teploty T_C v měření elektrického odporu při vysokém hydrostatickém tlaku.



Obr. 5.12: Zobrazení tlakového vlivu na anomálii spinové reorientace v měření elektrického odporu při hydrostatickém tlaku.

Chování elektrického odporu okolo Curieovy teploty T_C je ovlivněno Co metamagnetickým přechodem způsobujícím „zamrznutí“ spinových fluktuací na Co pozicích, vedoucí k dramatickému poklesu rozptylu elektronů a tedy i rapidnímu poklesu elektrického odporu. Zmenšování rapidního poklesu při Curieově teplotě T_C odporu vlivem tlaku ukazuje na ztrátu Co magnetizmu. Itinerantní Co magnetický moment může mizet díky ztrácející se účinnosti výměnné interakce mezi Ho-Co-Ho, odpovědné za rozštěpení 3d(Co) spinových podpásů. Zmenšování síly výměnné interakce mezi Ho-Co-Ho, odpovědné za magnetické uspořádání při Curieově teplotě T_C , vede k poklesu T_C a postupnému převládání výměnné interakce RKKY mezi Ho-Ho [43].

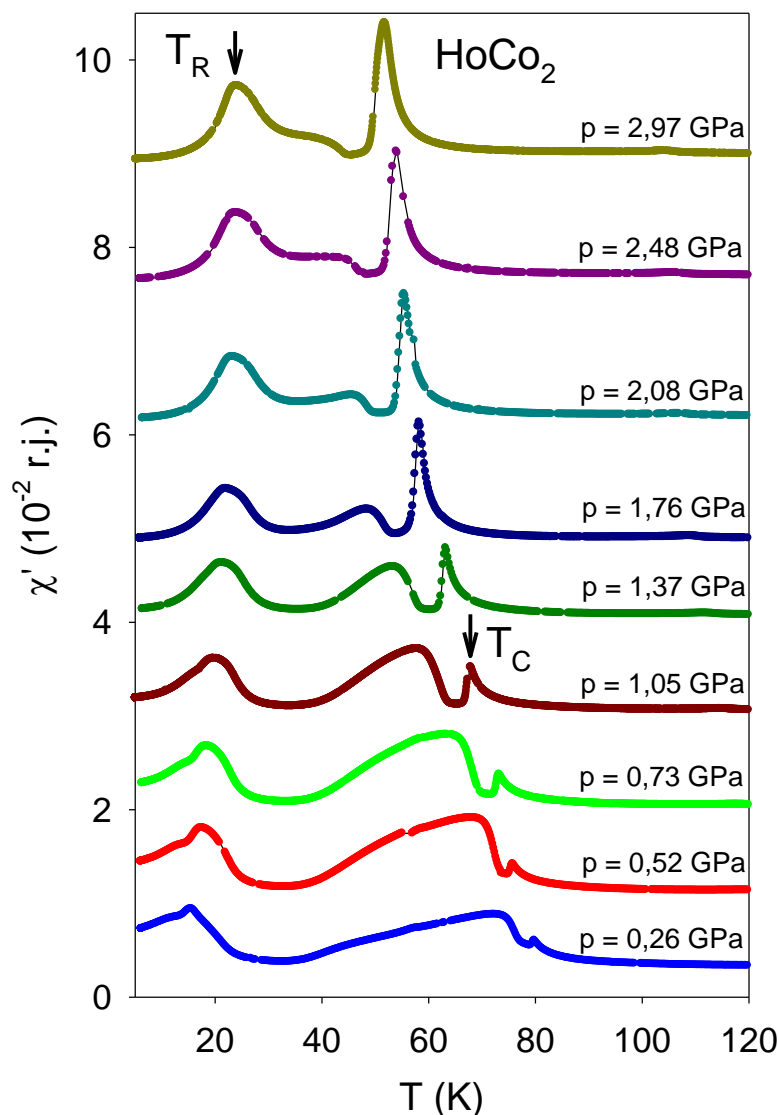
Posun teploty spinové reorientace T_R může být také vysvětlen ztrátou Co magnetizmu. Poklesem Co magnetického momentu, antiparalelně orientovanému vůči Ho magnetickému momentu, se zvětšuje výsledný magnetický moment, který umožňuje silnější interakci mezi ním a krystalovým polem. Orientace do snadné osy magnetizace pak může nastat při vyšších teplotách (vyšších teplotních fluktuacích).

Střídavá magnetická susceptibilita

Měření střídavé magnetické susceptibility se provádělo ve dvou tlakových celách. V tlakové cele upravené pro měření v aparatuře MPMS (do 1,2 GPa) a v tlakové cele typu „Naka“ (do 3 GPa) s použitím vlastnoručně vyrobeného detekčního setu cívek (viz. kapitola 3. Experimentální výsledky) v aparatuře Closed Cycle. Nastavení aparatury MPMS vycházelo z předešlé zkušenosti měření v atmosférickém tlaku a proto byla pro měření zvolena frekvence 9 Hz. Podmínky pro měření v aparatuře Closed Cycle byly upraveny po několika testovacích měření pro minimalizaci šumu v měřených datech, a to na frekvenci 234 Hz s amplitudovým napětím 0,5 V.

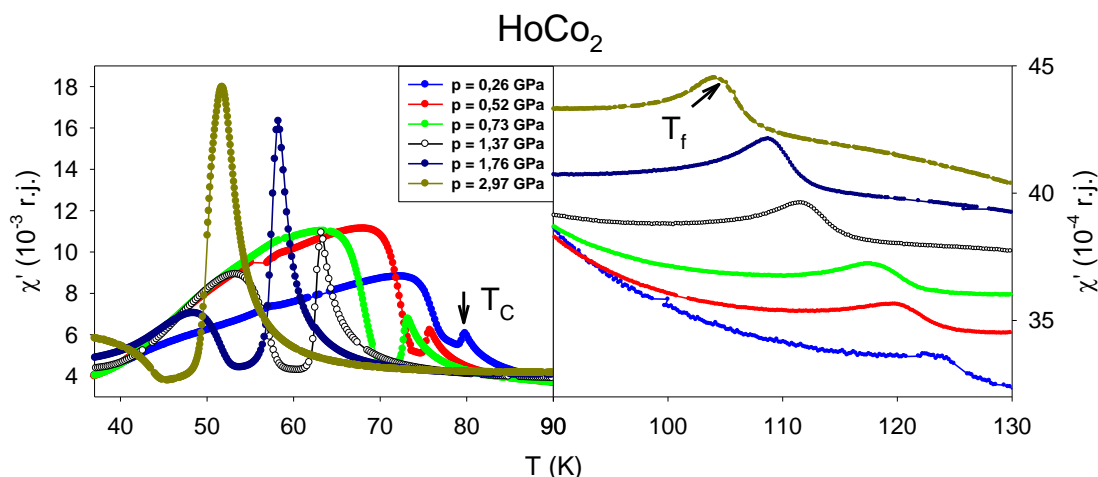
Tlaková měření střídavé magnetické susceptibility při hydrostatickém tlaku do 3 GPa ukazují tlakem indukované změny teplot přechodů (Obr. 5.13, 5.14). Teplota spinové reorientace T_R se vlivem tlaku posouvá do vyšších teplot a jí

odpovídající anomálie se rozšiřuje. Curieova teplota T_C v záznamu střídavé magnetické susceptibility odpovídá inflexnímu bodu v nárůstu absolutní hodnoty $\chi'(T)$, sejně jako v měření při atmosférickém tlaku. Působením tlaku nastává zajímavá změna charakteru anomálie při teplotách blízkých T_C (Obr. 5.14). Inflexní bod, při kterém nastává magnetické uspořádání na dlouhou vzdálenost, se začíná vlivem tlaku propagovat a hrbol za ním se postupně potlačuje a posouvá rychleji do nižších teplot než Curieova teplota T_C . Anomálie, při které nastává překlopení magnetizace Co magnetických klastrů T_f , se působením vnějšího hydrostatického tlaku posouvá do nižších teplot (Obr. 5.14).



Obr. 5.13: Změřené teplotní závislosti střídavé magnetické susceptibility pro různé tlaky. Křivky jsou pro lepší přehlednost posunuty o konstantu.

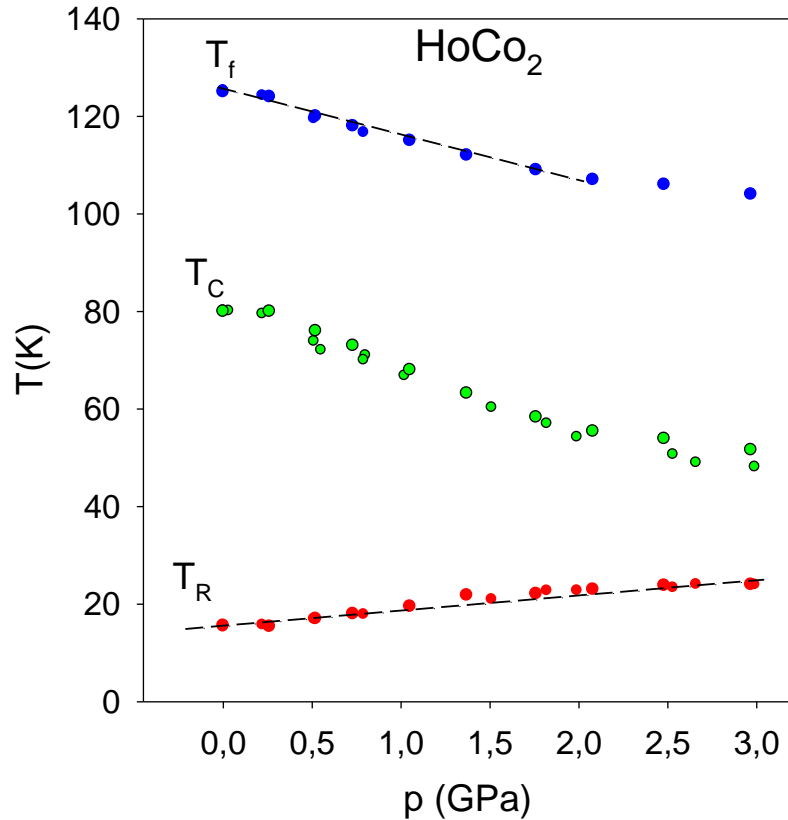
Rostoucí tendence teploty spinové reorientace T_R může být vysvětlena zmenšováním indukovaného magnetického momentu Co, jak již bylo řečeno v diskuzi tlakového měření elektrického odporu.



Obr. 5.14: Detail působení tlaku na anomálii v okolí T_C (vlevo) bez posunutí a anomálii T_f (vpravo) posunuté pro lepší přehlednost. Změřená křivka při nejmenším tlaku (modrá, $p \sim 0,26$ GPa) je nižší kvůli nižšímu budícímu napětí 0,1 V místo 0,5 V. V grafu jsou zobrazené jen některé měřené tlaky pro lepší přehlednost. Obrázek se všemi tlaky je umístěn v příloze B.

Pokles Curieovy teploty T_C se zvyšujícím se hydrostatickým tlakem byl již diskutován výše s daty elektrického odporu a je přisouzen zmenšování síly výměnné interakce mezi Ho-Co-Ho. Se snižujícím se významem Co magnetizmu (klesající hodnota Co magnetického momentu a redukce síly výměnné interakce mezi Ho-Co-Ho) by se měl projev Co magnetických momentů v měření střídavé magnetické susceptibility $\chi'(T)$ zmenšovat. Změřené záznamy ukazují redukcí anomálie pod Curieovou teplotou T_C , která může odpovídat projevu Co magnetických momentů v $\chi'(T)$.

Teplota překlopení magnetizace Co magnetických klastrů T_f se vlivem tlaku posouvá do nižších teplot, stejně jako Curieova teplota T_C . Podobnost tlakového vlivu na obě teploty T_C a T_f můžeme vidět na obrázku 5.15. Pokles teploty T_f může být způsoben poklesem Co magnetické susceptibility nad teplotou uspořádání a také zmenšením síly interakce mezi Co-Ho magnetickými momenty, jenž by již při nižších spinových fluktuacích neudržela antiparalelní orientaci obou momentů. Nastíněné řešení ukazuje jistou svázanost mezi magnetickým uspořádáním na dlouhou vzdálenost při Curieově teplotě T_C a překlopením magnetizace Co magnetických klastrů do směru shodného s Ho magnetickým momentem při teplotě T_f .



Obr. 5.15: Tlakový fázový diagram s určenými hodnotami teplot T_R , T_C a T_f z měření elektrického odporu a střídavé magnetické susceptibility (aparatury PPMS, MPMS a Closed Cycle s použitím vyrobeného miniaturního detekčního setu cívek).

Posuvy teplot přechodů T_R , T_C a T_f se zvyšujícím se tlakem jsou zapsány v tabulce 5.3, jako tlakové koeficienty $\partial T/\partial p$ a jejich normované hodnoty na teplotu přechodu v atmosférickém tlaku $1/T(\partial T/\partial p)$.

Tabulka 5.3: Naměřené hodnoty posuvu pozorovaných přechodů T_R , T_C a T_f .

	$\partial T/\partial p$ (K/GPa)	$1/T(\partial T/\partial p)$ (GPa ⁻¹)
T_R	$3,2 \pm 0,2$	0,253
T_C	$-12,9 \pm 0,5$	-0,162
T_f	$-9,7 \pm 0,4$	-0,077

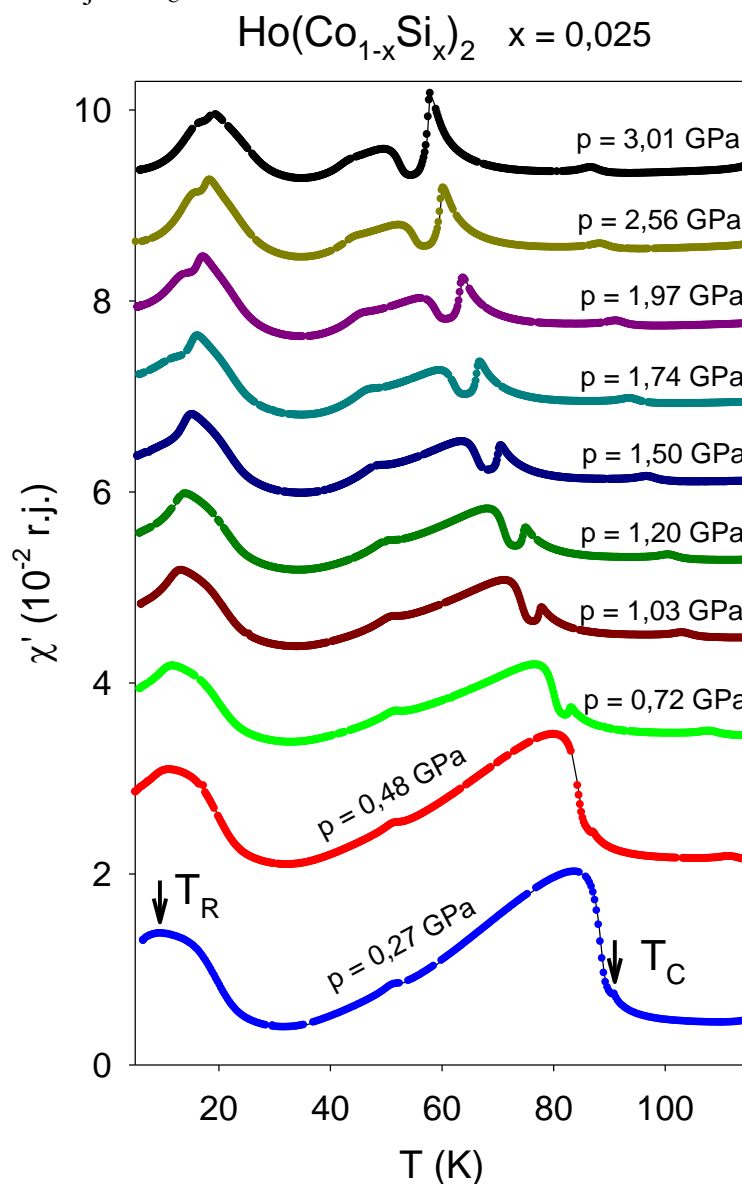
5.3.2. Ho(Co_{1-x}Si_x)₂, x = 0,025

Střídavá magnetická susceptibilita

Měření střídavé magnetické susceptibility bylo provedeno s použitím tlakové cely pro měření v aparatuře MPMS a tlakové cely typu „Naka“ s pomocí domácky

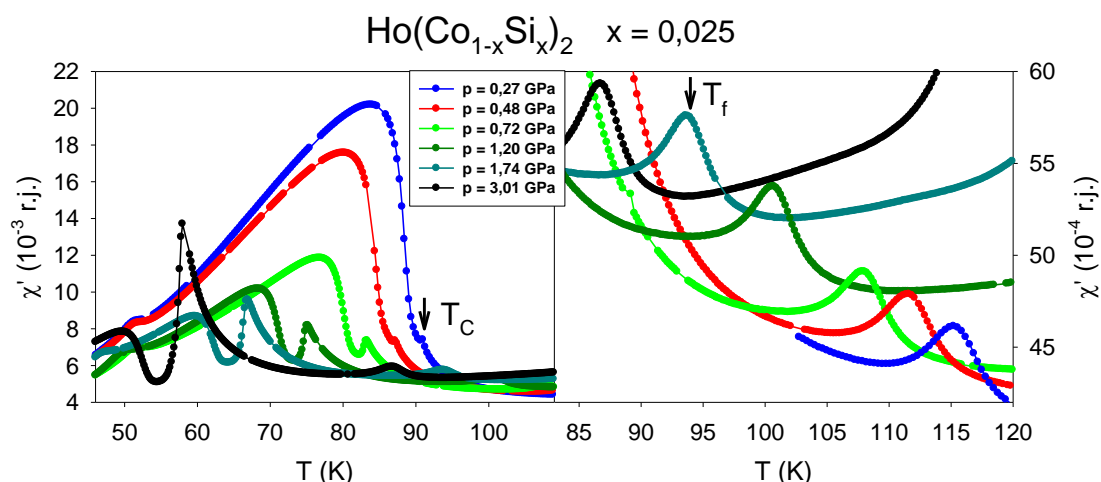
vyrobeného setu cívek. Parametry měření byly nastaveny stejné, jako pro předchozí měření sloučeniny HoCo_2 .

Tlaková měření ukazují posun všech teplot přechodů obdobně, jako pro nesubstituovaný vzorek HoCo_2 (Obr. 5.16, 5.17). Teplota spinové reorientace T_R se posouvá k vyšším teplotám. Curieova teplota T_C klesá se zvyšujícím se tlakem a je doprovázena rapidní změnou charakteru anomálie kolem T_C . Teplota překlopení magnetizace Co magnetických klastrů T_f se vlivem rostoucího tlaku posouvá k nižším teplotám jako T_C .



Obr. 5.16: Naměřené teplotní závislosti střídavé magnetické susceptibilitě sloučeniny $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$ pro různé tlaky.

Teplota spinové reorientace T_R je vlivem Si substituce posunuta k nižším teplotám, ale její vývoj s rostoucím tlakem zůstává stejný jako pro čisté HoCo_2 . Vysvětlení posuvu T_R se proto může zakládat na stejném principu, který byl navržen pro HoCo_2 , a to tlakem indukovaným snížení Co magnetického momentu.



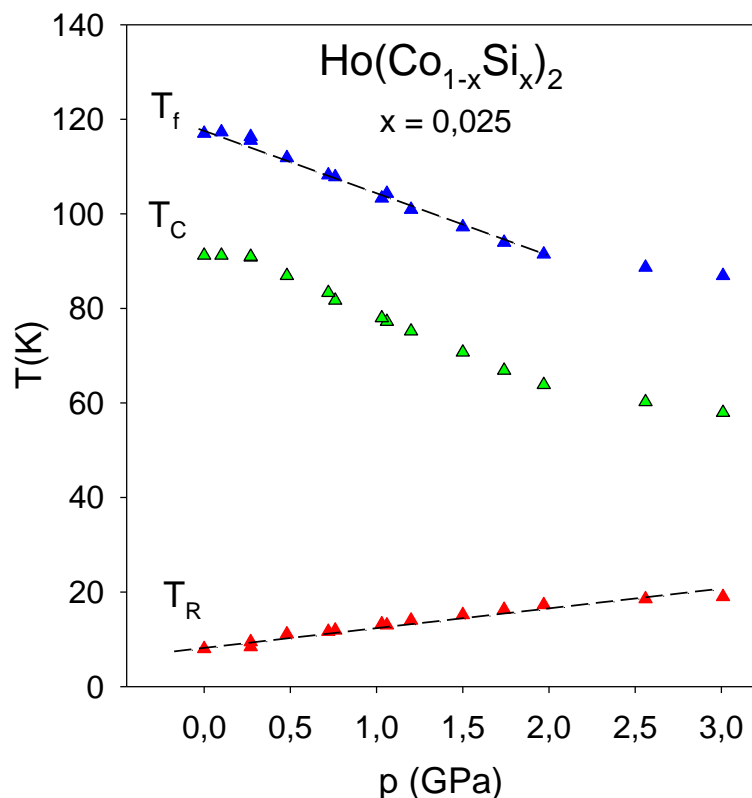
Obr. 5.17: Detailní zobrazení změny charakteru anomálie u Curieovy teploty T_C (vlevo) a tlakový vývoj anomálie kolem T_f (vpravo) pro vybrané tlaky. Detailní zobrazení pro všechny tlaky je umístěno v příloze B.

Rapidní změna anomálie při T_C pozorovaná v měření nesubstituovaného vzorku HoCo_2 je přítomna i v substituovaném vzorku $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$. Její změna se v tomto případě projevuje výrazným potlačením anomálie za T_C a tentokrát pozvolnou propagací píku T_C . Takového chování může být vysvětleno následující úvahou: Si substituce zvýšila magnetický moment Co v uspořádaném stavu, a proto se zvýšil projev Co magnetizmu, jemuž odpovídá anomálie pod T_C . Se zvyšováním tlaku se potlačuje tato anomálie a tedy i Co magnetický moment.

Působením tlaku se teplota T_f posouvá k nižším teplotám obdobně jako T_C (Obr. 5.18). Stejné chování je pozorováno i pro vzorek HoCo_2 . Tlakové koeficienty jednotlivých teplot přechodů jsou zanesené v tabulce 5.4.

Tabulka 5.4: Změřené hodnoty posuvu pozorovaných přechodů T_R , T_C a T_f pro sloučeninu $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$.

	$\partial T/\partial p$ (K/GPa)	$1/T(\partial T/\partial p)$ (GPa $^{-1}$)
T_R	$4,8 \pm 0,2$	0,598
T_C	$-15,1 \pm 0,5$	-0,165
T_f	$-14,1 \pm 0,4$	-0,120



Obr. 5.18: Tlakový fázový diagram s určenými hodnotami teplot přechodů T_R , T_C a T_f zkonstruovaný z dat střídavé magnetické susceptibilitity.

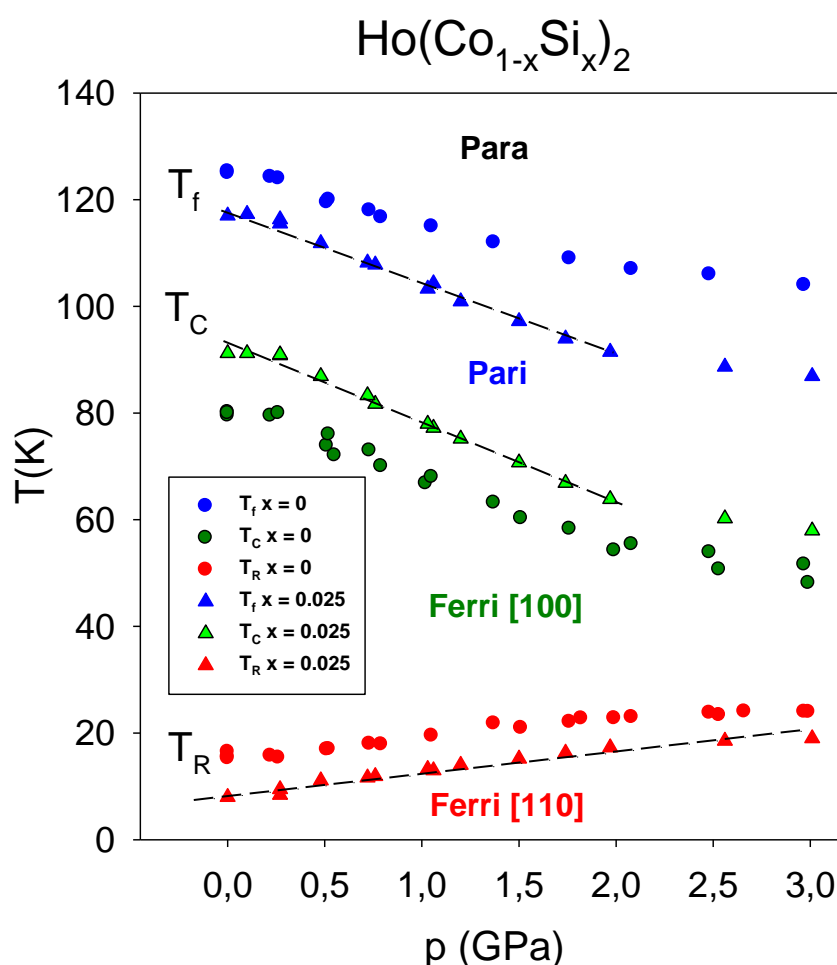
5.3.3. Srovnání tlakových výsledků měření obou sloučenin

Výsledky tlakových měření vzorků HoCo_2 a $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$ ukazují na velmi podobné vlastnosti obou sloučenin (Obr. 5.19). Vlivem tlaku se teploty přechodů pohybují obdobně, až na zvýšení absolutní hodnoty tlakových koeficientů teplot přechodů u substituovaného vzorku, jak můžeme vidět v tabulce 5.5. Se substitucí Si na pozici Co ve sloučenině HoCo_2 došlo k posuvu teplot přechodů T_R a T_C ve směru opačném než za působení tlaku. Tato změna je zřejmě způsobena hybridizací 3p(Si)-3d(Co) pásů a zvýšením Co magnetického momentu [42]. Další příčinou může být i narušení Co podmřížky Si substitucí. Pod vlivem hydrostatického tlaku může díky hybridizaci dojít k výraznému slábnutí Co magnetického momentu a spolu s tím i síly výměnné interakce mezi Ho-Co, což by se projevilo vyšší absolutní hodnotou tlakových koeficientů. Druhým možným příspěvkem, vysvětlujícím vyšší absolutní hodnotu tlakových koeficientů, je narušení Co magnetické podmřížky Si substitucí.

Posun teploty překlopení magnetizace Co magnetických klastrů T_f k nižším teplotám, při substituci Si na pozici Co atomu, je zřejmě způsoben zvýšením spinových fluktuací Co magnetických klastrů vlivem hybridizace 3p(Si)-3d(Co) pásů a také narušením integrity Co magnetických momentů vlivem Si substituce na pozici Co atomu uvnitř kobaltového magnetického klastru. Tlakem se spinové fluktuace mohou zvyšovat, díky klesající síle výměnné interakce mezi Ho-Co výrazněji než u nesubstituovaného vzorku HoCo_2 .

Tabulka 5.5: Změřené hodnoty posuvu pozorovaných přechodů T_R , T_C a T_f pro sloučeniny $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,00$ a $x = 0,025$.

	HoCo_2		$\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$	
	$\partial T/\partial p$ (K/GPa)	$1/T(\partial T/\partial p)$ (GPa^{-1})	$\partial T/\partial p$ (K/GPa)	$1/T(\partial T/\partial p)$ (GPa^{-1})
T_R	$3,2 \pm 0,2$	0,253	$4,8 \pm 0,2$	0,598
T_C	$-12,9 \pm 0,5$	-0,162	$-15,1 \pm 0,5$	-0,165
T_f	$-9,7 \pm 0,4$	-0,077	$-14,1 \pm 0,4$	-0,120



Obr. 5.19: Tlakový fázový diagram sestavený z teplot přechodů pro obě substituované sloučeniny. Kolečka znázorňují teploty přechodů pro HoCo_2 a trojúhelníčky pro $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$. Text v diagramu ukazuje magnetické uspořádání a v hranatých závorkách je uveden směr magnetizace.

5.4. Mionová spinová rotace

Měření mionové spinové rotace bylo provedeno v laboratoři $\text{S}\mu\text{S}$ institutu PSI (Swiss Muon Source, Paul Scherrer Institut) na zařízení GPD (General Purpose

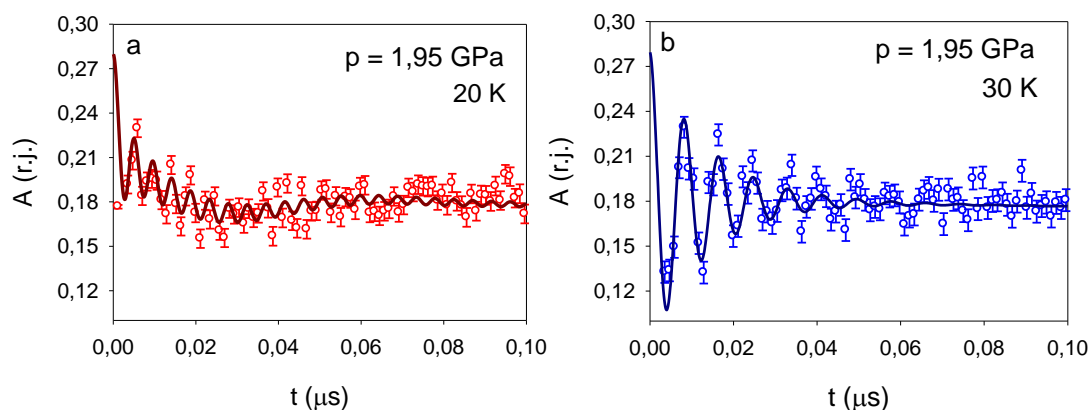
Decay-Channel Spectrometer) s použitím tlakové cely s nominálním tlakem do 2,0 GPa a průměrem vzorkové komory 7 mm. Vzorek HoCo_2 byl rozdrcen a za přítomnosti tlakového výměnného média Daphne 7373 slisován do válcového tvaru s rozměry vyhovujícími vnitřnímu prostoru vzorkové komory tlakové cely. Tlak uvnitř tlakové cely byl stanoven pomocí tlakové závislosti supravodivého přechodu india z měření střídavé magnetické susceptibility. Z důvodu omezení přiděleného měřicího času byly změřeny dva tlakové body a to $p_1 = 0,2$ GPa a $p_2 = 1,95$ GPa při nulovém vnějším magnetickém poli. Tlaková cela ovlivňuje měření mionové spinové rotace paramagnetickým příspěvkem pocházejícím z materiálu tlakové cely. Vliv tlakové cely byl zahrnut do vzorců (3.4, 3.5 a 3.6) jako další člen:

$$A_0 \frac{2}{3} \left(1 - (\sigma t)^2\right) \exp\left(-\frac{1}{2}(\sigma t)^2\right), \quad (5.2)$$

vycházející ze zkušeností s měřením tímto typem tlakové cely.

5.4.1. Magneticky uspořádaný stav

Při $T < T_C$ je měřený materiál HoCo_2 uspořádan ferimagneticky a vzniká nenulové střední lokální magnetické pole (z rovnice (3.4)). V nejnižší teplotní oblasti $T < T_R$ bylo možno pozorovat přítomnost dvou lokálních magnetických polí. Ukázka záznamu je na obrázku 5.20 a, velikost lokálních magnetických polí je zanesena v obrázku 5.21. Příčinou výskytu dvou polí je zřejmě změna snadného směru magnetizace doprovázející distorzi elementární buňky [56]. Tento jev byl pozorován v obou měřených tlacích a je v souladu z předchozími tlakovými měřeními [43, 48].

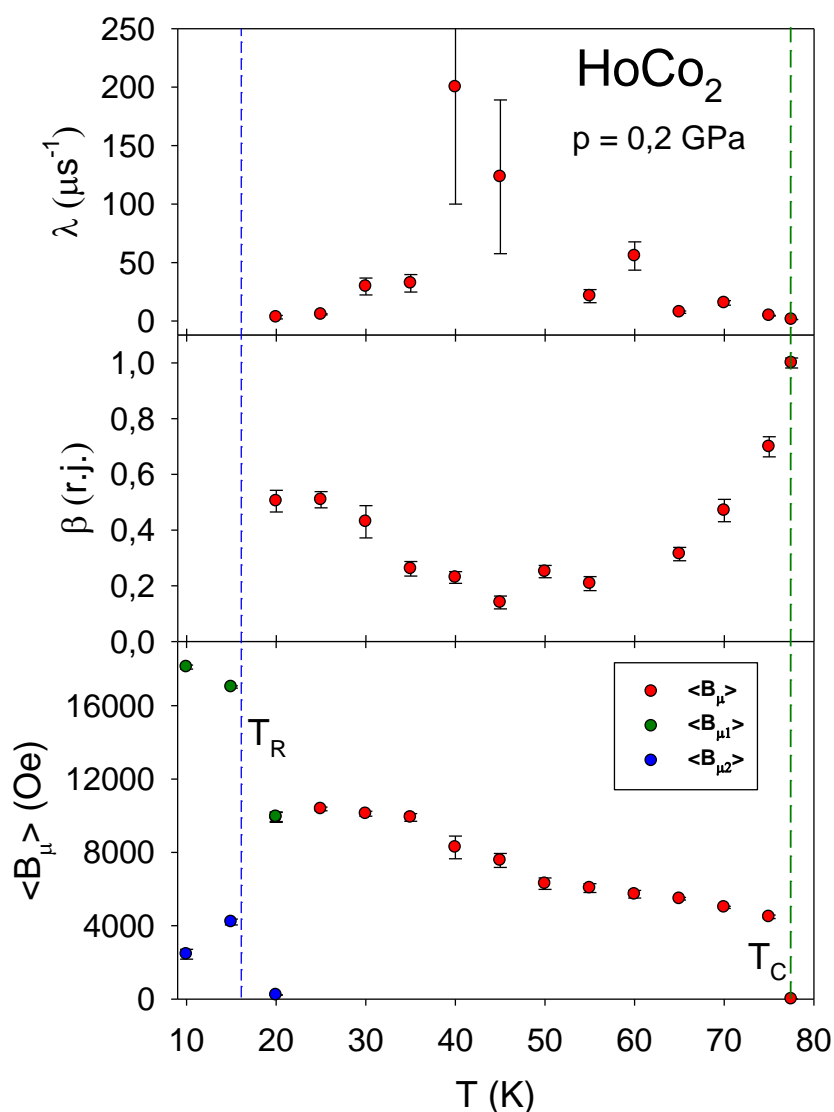


Obr. 5.20: Ukázky záznamů měření μSR v uspořádaném stavu pod teplotou spinové reorientace T_R (a) a nad T_R (b).

V uspořádaném stavu nad teplotou spinové reorientace $T_R < T < T_C$ byl pozorován nečekaný a zajímavý efekt objevující se kolem teploty 40 K v tlaku 0,2 GPa. Naměřená data v tomto regionu mohou být fitována obecnou exponenciální funkcí:

$$G_z(t) = \frac{1}{3} \exp\left[-(\lambda t)^\beta\right], \quad (5.3)$$

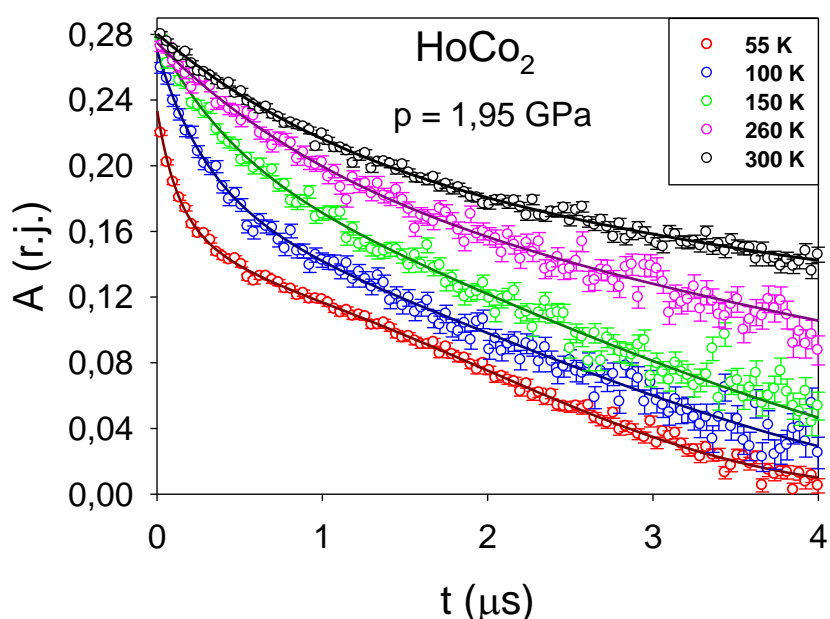
nahrazující exponenciály v rovnici (3.4). Výchozí hodnota parametru β byla nastavena na 1 při vyhodnocení spektra těsně pod Curieovou teplotou T_C . Postupným fitováním dat změřených při $T: T_C \rightarrow T_R$ dochází ke snižování hodnoty parametru β až na hodnoty 0,2-0,3 při teplotách v okolí ~ 40 K. Kolem této teploty nastává divergence relaxační rychlosti λ a současně lokální magnetické pole anomálně naroste (Obr. 5.21). Podobné chování bylo pozorováno zatím u jednoho dalšího systému $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, kde byl pokles parametru β , až na hodnotu $\beta = 1/3$, teoreticky spočten pro stav spinového skla [60]. Ačkoli, je to zatím jediná indikace stavu spinového skla uvnitř teplotní oblasti magnetického uspořádání v HoCo_2 , které teprve musí být potvrzeno dalším experimentem (měřicí čas na pokračovací experiment již byl přidělen a bude proveden po obhajobě této práce), s jistotou se dá tvrdit, že v okolí teploty 40 K je spinová dynamika zřetelně zvýšená. Po aplikaci tlaku 1,95 GPa se tento jev již neobjevuje. Důvodem může být markantní zúžení teplotního intervalu této oblasti mezi $T_R < T < T_C$ při aplikaci vyššího tlaku.



Obr. 5.21: Trojgraf znázorňující teplotní závislost parametrů vyhodnocených z dat mionové rotace při tlaku 0,2 GPa: hodnoty λ , β z rovnice (5.3) a hodnoty středního lokálního molekulárního pole $\langle B_\mu \rangle$ v uspořádaném stavu $T_R < T < T_C$ včetně dalších dvou hodnot pro $T < T_R$.

5.4.2. Paramagnetická oblast

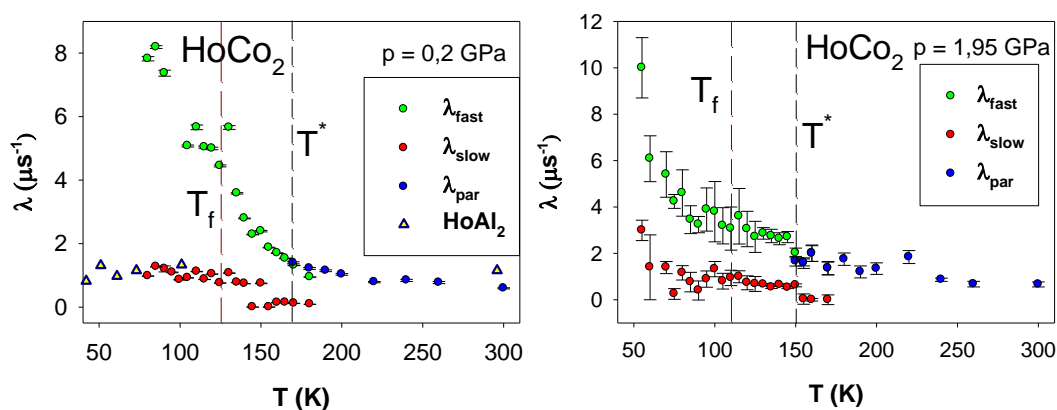
Nad Curieovou teplotou T_C byly objeveny dva příspěvky ovlivňující záznam μ SR (kromě příspěvku od tlakové cely, který byl považován za konstantní a byl ve všech záznamech fitován stejnou funkcí). Tyto příspěvky pocházejí od dvou dynamických magnetických procesů: silných Co spinových korelací (první člen na pravé straně rovnice (3.6) s indexem *fast*) způsobující rychlý pokles asymetrie A v záznamu μ SR a fluktuací Ho magnetických momentů (druhý člen na pravé straně rovnice (3.6) s indexem *slow*) projevujících se pomalým poklesem asymetrie A . Příspěvky odpovídají dvěma exponenciálám. Ukázka záznamu μ SR je zobrazena pro několik teplot v obrázku 5.22.



Obr. 5.22: Porovnání několika spekter μ SR v různých teplotách nad Curieovou teplotou T_C .

Získané hodnoty relaxačních rychlostí pro dva měřené tlaky jsou zobrazeny v obrázku 5.23. Zobrazená data ukazují přítomnost dvou rozdílných oblastí nad Curieovou teplotou T_C . V oblasti teplot mezi T_C a T^* jsou pozorovatelné dvě relaxační rychlosti (viz rovnice (3.6)) odpovídající: a) silným spinovým korelacím λ_{fast} , které mají pravděpodobně svůj původ v kobaltových kolektivních útvarech (klastrech), b) paramagnetickým fluktuacím Ho lokalizovaných magnetických momentů λ_{slow} . Relaxační rychlost λ_{fast} je ~ 3 krát větší než λ_{slow} a rychle klesá s rostoucí teplotou až do teploty T^* , kde jsou srovnatelné obě relaxační rychlosti a přecházejí na relaxační rychlost λ_{par} s následným potlačením jedné z relaxačních rychlostí vyskytujících se pod T^* . Teplota T^* představuje hodnotu, při které již nelze rozpoznat komponentu λ_{fast} , respektive přítomnost silnějšího lokálního magnetického pole pocházejícího od magnetických klastrů. Nad teplotou T^* je již potřeba změřené spektrum fitovat pouze jednou exponenciálou, náležící čistě paramagnetickému stavu, s relaxační rychlostí λ_{par} . Porovnáním výsledků μ SR získaných ze sloučeniny

HoAl₂, která se magneticky uspořádává při 32 K a obsahuje pouze magnetické momenty holmia, s výsledky dat z HoCo₂ je možno potvrdit, že relaxační rychlost λ_{slow} pochází od fluktuací Ho magnetických momentů [61]. Relaxační rychlost získaná z měření HoAl₂ je také podobná relaxační rychlosti v čistém paramagnetickém stavu v HoCo₂. To poukazuje na potlačení příspěvku od silné korelace mezi Co magnetickými momenty tvořící Co magnetické klastry. Ztráta korelací mezi Co magnetickými momenty vede ke zmenšování Co magnetických klastrů a k jejich rozpadu při teplotě T^* . Teploty rozpadu Co magnetických klastrů pro dva měřené tlaky jsou zapsány v tabulce 5.6 a teplotní rozdíly T^* vůči T_f v příslušném tlaku si pro oba měřené body p_1 a p_2 v rámci chyb odpovídají. V okolí T_f se ve vývoji fitovaných parametrů žádné anomálie nepozorovaly (Obr. 5.23).



Obr. 5.23: Teplotní vývoj relaxačních rychlostí získaných z fitů naměřených dat pro HoCo₂ při $p_1 = 0,2$ GPa a $p_2 = 1,95$ GPa. V levém obrázku jsou dále zahrnuta data z měření HoAl₂ [61].

Tabulka 5.6: Stanovené teploty rozpadu Co magnetických klastrů T^* pro dva měřené tlaky.

p (GPa)	T^* (K)
0,2	170 ± 10
1,95	150 ± 10

6. Obecná diskuze

Práce byla zaměřena na studium tlakových změn v chování sloučenin typu RECo₂. Za zástupce tohoto typu sloučenin byla vybrána sloučenina HoCo₂ s následnou substitucí Si na pozici Co ve stechiometrii Ho(Co_{1-x}Si_x)₂, x = 0,025.

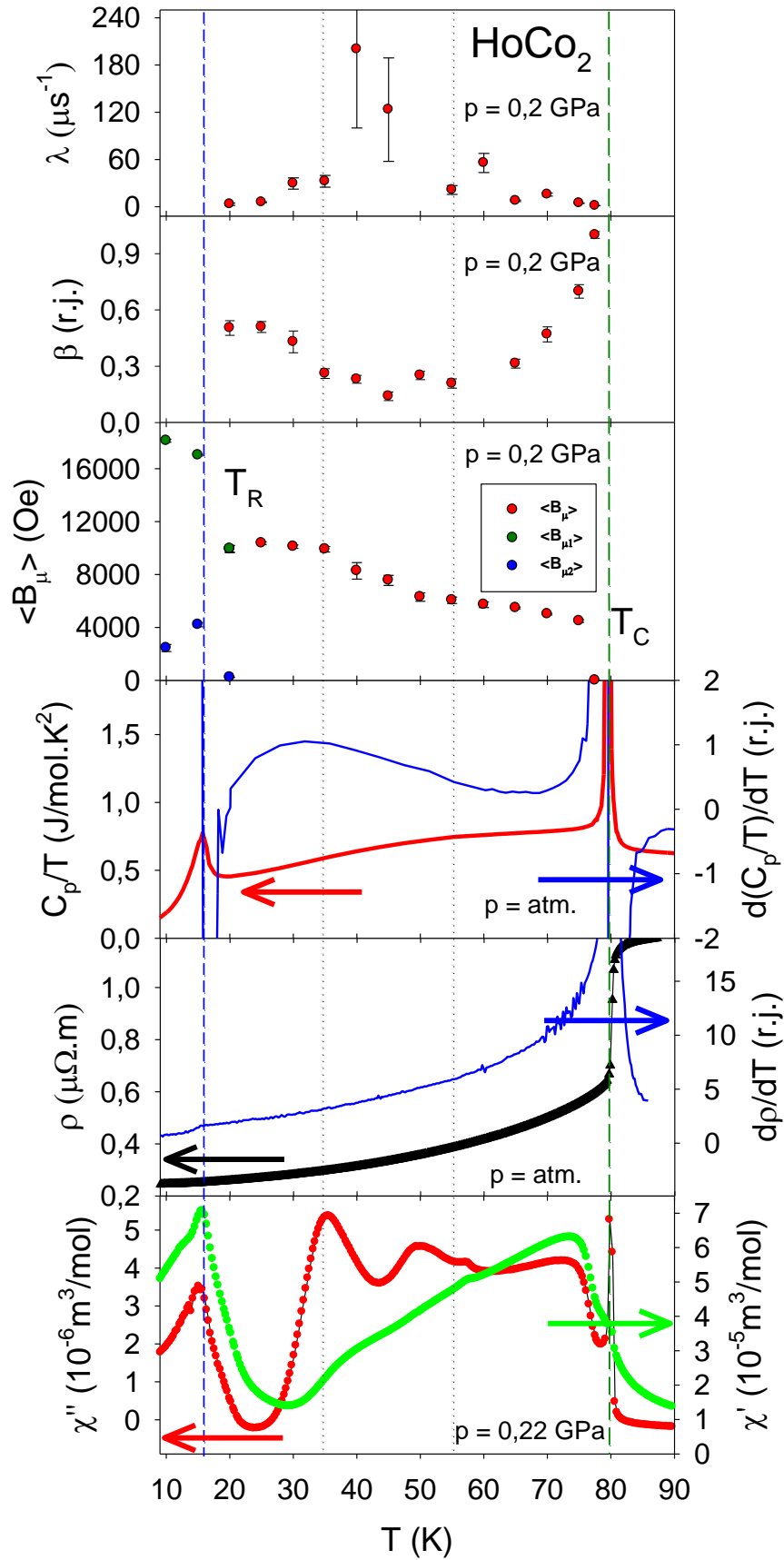
V obou sloučeninách byly pozorovány tři druhy magnetických přechodů. V nízkých teplotách, v magneticky uspořádaném stavu, se vyskytuje magnetický přechod pocházející od změny snadné osy magnetizace (spinová reorientace) ze směru [110] do [100] ve smyslu rostoucí teploty [56, 58]. Spinová reorientace je pozorována ještě ve sloučeninách NdCo₂ a TmCo₂ [42, 48, 56]. Vlivem aplikovaného hydrostatického tlaku se teplota spinové reorientace T_R posouvá do vyšších teplot (Obr. 5.12 a 5.15). Navrhované vysvětlení posuvu T_R k vyšším teplotám pro sloučeninu HoCo₂ vychází z tlakem indukovaného snížení Co magnetického momentu v uspořádaném stavu antiparalelně orientovaného vůči Ho magnetickému momentu [43]. Se snižujícím se Co magnetickým momentem roste výsledná magnetizace, která by se orientovala do snadné osy magnetizace [110] při vyšších teplotách. Souhlas s tímto návrhem dává Si substituce Ho(Co_{1-x}Si_x)₂, x = 0,025, při které vzrostl Co magnetický moment [42] a teplota spinové reorientace se posunula k nižším teplotám (Obr. 5.6). Aplikací tlaku i u substituovaného vzorku teplota spinové reorientace T_R roste (Tabulka 5.5). Výsledky mionové spinové rotace ukazují pod T_R výskyt dvou středních molekulárních polí (Obr. 5.21), jež jsou zřejmě způsobeny jiným směrem magnetizace a distorzí krystalové mřížky na ortorombickou.

V rámci experimentu μ SR na sloučenině HoCo₂ byla objevena neznámá anomálie vyskytující se kolem teploty 40 K v tlaku 0,2 GPa. Anomálie se projevuje změnou charakteru chování středního molekulárního pole a divergencí relaxační rychlosti (Obr. 5.21). Změřená data byla fitována obecnou exponenciální funkcí (5.3) a byla získána teplotní závislost parametru β , jenž se podobá dosaženým výsledkům na spinovém skle [60]. V okolí teplot, při kterých se vyskytuje tato anomálie měřená v μ SR, je pozorována neznámá a dosud nevysvětlená anomálie v imaginární části střídavé magnetické susceptibility (Obr. 6.1), která poukazuje na ztráty a zvýšenou dynamiku v materiálu. V teplotní křivce měrného tepla je vidět jistá změna směrnice ukazující na změnu entropie. Teplotní záznam elektrického odporu v tomto oboru hodnot žádné anomálie nevykazuje, jen v jeho derivaci je rozpoznatelná anomálie odpovídající spinové reorientaci.

Teplota magnetického uspořádání T_C je magnetický fázový přechod prvního druhu, jak ukazuje teplotní závislost měrného tepla (Obr. 5.10). Pro sloučeniny RECo₂, kde RE = Dy, Ho a Er, nastává magnetický fázový přechod 1. druhu a jeho přítomnost se popisuje obecně uznávaným scénářem: velmi silné molekulární pole způsobené silnými 4f(RE) magnetickými momenty zprostředkované 5d(RE)-3d(Co) hybridizací způsobí rozštěpení Co spinových podpásů a indukci Co magnetického momentu (metamagnetický přechod) [43]. Metamagnetický přechod je doprovázen „zamrznutím“ spinových fluktuací na Co pozicích způsobujících dramatický pokles elektrického odporu (Obr. 5.9 a 5.11). Působením tlaku se rapidní pokles elektrického odporu zmenšuje, což se vysvětluje ztrátou Co magnetického momentu kvůli tlakem indukované neefektivnosti výměny mezi Ho-Co-Ho vedoucí k menšímu rozštěpení Co spinových podpásů [43]. Ztráta Co magnetického momentu by mohla stát i za dramatickou změnou charakteru anomálie kolem Curieovy teploty pozorovanou v obou vzorcích při měření střídavé magnetické susceptibility

(Obr. 5.14 a 5.17). Si substituce posunula Curieovu teplotu do vyšší teploty. Za posun Curieovy teploty není zodpovědná změna meziatomových vzdáleností, rentgenová prášková difrakce ukazuje stejné hodnoty v rámci chyby, stejně tak i výměnná interakce mezi Ho-Co se nemění [42]. Substitucí 3p kovu (Si,Al) namísto Co atomu v paramagnetických sloučeninách RECo₂, kde RE = Y, Lu a Sc, vzniká pro určité koncentrace slabý feromagnetismus [62, 63]. To ukazuje, že zvýšení T_C může být způsobeno hybridizací 3p(Si) stavů se stavy 3d(Co) a 5d(Ho) podporující magnetismus Co podmříže do jistých hodnot koncentrace Si. Hybridizace 3p(Si)-3d(Co) pásů může také zvýšit magnetický moment Co.

V paramagnetickém stavu je pozorovaná anomálie překlopení magnetizace Co magnetických klastrů do směru shodným s Ho magnetickými momenty při teplotě T_f . Tato anomálie je pozorovaná v datech střídavé magnetické susceptibility a je velice citlivá na přiložené vnější magnetické pole, které ji potlačí již při 100 Oe (Obr. 5.4). Zmíněná anomálie byla objevena v roce 2007 na vzorku ErCo₂ a její výskyt byl předpovězen u všech ferimagneticky uspořádávajících se sloučenin RECo₂ (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er a Tm) [1, 49]. Antiparalelní uspořádání magnetických momentů Ho-Co v paramagnetické oblasti bylo nazváno parimagnetismem a v průběhu studia této práce bylo postupně dokazováno pro TbCo₂, DyCo₂, HoCo₂, ErCo₂ a TmCo₂ [1, 29, 49, 51, 52, 54]. Nejprůkaznějším měřením parimagnetické konfigurace je měření XMCD, které se naladí na danou spektrální hranu určitého prvku a ukazuje projekci magnetického momentu. Nevýhodou XMCD je nezbytnost měření za přítomnosti vnějších magnetických polí. Výsledky této práce odporují fázovému diagramu na obrázku 4.8 pro HoCo₂ zřejmě kvůli spoléhání autorů na přesnost výsledků XMCD v malých polích [54]. Vykonaný experiment malouhlového rozptylu neutronů (SANS) ukázal výskyt Co magnetických klastrů s korelační délkou $\sim 7 \text{ \AA}$ pro HoCo₂ a ErCo₂ v teplotě $\sim T_f$ [1, 52, 54]. Korelační délka je velice blízká hodnotě mřížové konstanty elementární buňky a tak vzbuzuje podezření, že kobalt vytváří magnetické klastry za pomoci čtyř tetraedrů tvořených Co atomy uvnitř elementární buňky (Obr. 4.1). Měření mionové spinové rotace bez aplikace magnetického pole ukazuje rozpad Co magnetických klastrů při teplotě $T_{muSR}^* \sim 127 \text{ K}$ pro ErCo₂ zatímco experiment SANS udává teplotu rozpadu Co magnetických klastrů $T_{SANS}^* = 160 \text{ K}$ [1, 29]. Tento rozdíl se vysvětluje provedením experimentu SANS v základním magnetickém poli a zvláště pak rozdílnou frekvencí a tím časovou škálou jevů, na něž je citlivé měření obou experimentů [29]. Pro HoCo₂ byla objevena teplota rozpadu Co magnetických klastrů $T^* = (170 \pm 10) \text{ K}$ a při teplotě T_f není v záznamu žádná anomálie pozorována. Samotný rozpad Co magnetických klastrů ve sloučenině HoCo₂ vylučuje jejich podíl na parimagnetické konfiguraci 2, jak je naznačena v obrázcích 4.8 a 4.7 [52, 54]. Vlivem tlaku se teplota překlopení magnetizace Co magnetických klastrů T_f posouvá do nižších teplot u obou měřených vzorků. Pokles může být způsoben zmenšením síly interakce mezi Ho-Co, čímž je vysvětlován i posun Curieovy teploty T_C s rostoucím tlakem, a také snížením Co magnetické susceptibility v teplotách nad T_C . Podobné tlakové koeficienty by mohly naznačovat spojení mezi teplotami T_C a T_f vlivem zmenšující se interakce mezi Ho-Co. Podobný vliv tlaku, jako na T_f , je pozorován i u teploty T^* ukazující na podobný proces způsobující pokles T_f a T^* . Nicméně, na rozpadu Co magnetických klastrů by neměla mít vliv zmenšující se síla interakce mezi Ho-Co, ale mezi Co-Co. Nemůžeme však vyloučit podobný vliv tlaku na obě interakce.



Obr. 6.1: Srovnání výsledků dosažených měření μSR , měrného tepla, el. odporu a AC magnetické susceptibility v HoCo_2 ve velmi podobných tlakových bodech.

Pozorované anomálie v paramagnetické oblasti sloučenin RECo_2 ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ a Tm) se podobají svým chováním Griffithsovým fázím [54, 64]. Griffiths popsal neanalytické chování nad kritickým bodem v neuspořádaném Isingově feromagnetu [65]. Jeho zobecněný model [66] se vztahuje na systémy, ve kterých magnetické korelace plně nevymizí při fázovém přechodu a zůstávají i při vyšších teplotách [64], např.: $\text{Tb}_5\text{Si}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ [67 - 69]. Griffithsovy fáze jsou tvořeny feromagnetickými klastry v paramagnetické fázi, v případě RECo_2 by jim odpovídaly Co magnetické klastry zpozorované při experimentu SANS [1, 52, 54]. Chování Griffithsových fází se projevuje ztrátou Currie-Weissovského chování a extrémní citlivostí na vnější magnetické pole. Velice podobné chování se pozoruje v námi studovaných sloučeninách $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,00$ a $x = 0,025$ (obrázky 5.4, 5.14 a 5.17) a u sloučenin TbCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 , ErCo_2 a TmCo_2 [1, 29, 49, 51, 52, 54, 64]. Jsou-li Griffithsovsky podobné fáze běžným jevem v Lavesových fázích ve sloučeninách typu RECo_2 je otevřená otázka požadující provedení dalších experimentů.

7. Závěr

Diplomová práce zobrazuje experimentální výsledky získané na sloučeninách $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,00$ a $x = 0,025$.

Byla provedena analýza vzorků v atmosférickém tlaku pomocí měření elektrického odporu, měrného tepla a magnetizačních měření. Měření ukázala výskyt přechodu spinové reorientace při teplotě T_R , magnetický fázový přechod prvního druhu při Curieově teplotě T_C , pod níž jsou magnetické momenty Ho a Co orientovány ferimagneticky, a anomálii v paramagnetickém stavu při teplotě překlopení magnetizace Co magnetických klastrů T_f . Za rozdíly teplot přechodů mezi nesubstituovaným vzorkem HoCo_2 a substituovaným vzorkem Si na pozici Co atomu je zřejmě zodpovědná hybridizace $3p(\text{Si})$ stavů s $3d(\text{Co})$ a $5d(\text{Ho})$ stavu. Si substituce také narušuje Co podmříž, což může způsobovat pokles teploty T_f .

Při vysokém hydrostatickém tlaku byla uskutečněna měření elektrického odporu a střídavé magnetické susceptibility s použitím vlastnoručně vyrobeného detekčního setu cívek. Experimenty ukázaly rostoucí tendenci teploty reorientace snadné osy magnetizace a pokles Curieovy teploty T_C . Možným vysvětlením je potlačení výměnné interakce mezi Ho-Co a ztráta Co magnetického momentu, jež by mohla způsobovat změnu charakteru AC-susceptibility kolem T_C . Ztráta síly výměnné interakce mezi Ho-Co by vedla k podobnému poklesu T_C a T_f .

Sloučenina HoCo_2 byla podrobena mikroskopickému experimentu mionové spinové rotace za hydrostatického tlaku v institutu PSI. Nad Curieovou teplotu T_C byly objeveny krátkodosahové magnetické korelace způsobující formaci Co magnetických klastrů. Vlivem tlaku se teplota zániku Co magnetických klastrů T^* posunula do nižších teplot, což ukazuje na ovlivnění síly výměnné interakce mezi Co-Co vlivem tlaku. Výsledky experimentu v nízkých teplotách ukázaly neznámý jev v uspořádaném stavu kolem teploty ~ 40 K, poukazující na zvýšenou dynamiku v této teplotní oblasti. V tlaku 1,95 GPa se již tento jev nevyskytuje. K bližšímu prozkoumání tohoto neočekávaného jevu bude proveden další experiment v několika nových tlacích.

Pro potvrzení navrhovaných vysvětlení by bylo vhodné provést neutronový experiment k prokázání a určení velikosti Co magnetických klastrů a rozšíření studia o další vzácnozeminné sloučeniny typu RECo_2 měřených v hydrostatických tlacích, pro širší pochopení jevu paramagnetismu a Co magnetických klastrů.

Seznam použité literatury

- [1] J. Herrero-Albillos et al., Phys. Rev. B **76**, 094409 (2007)
- [2] Ch. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, ACADEMIA, Praha, 1985
- [3] N.W. Ashcroft a D.N. Mermin, Solid State Physics, Thomas Learning, Toronto 1976
- [4] S. Blundell: Magnetism in Condensed Matter, Oxford Masters Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, Oxford 2001
- [5] J. Mikulčák a kolektiv, Matematické, fyzikální a chemické tabulky, Prometheus, Praha, 1988
- [6] V. Sechovský, L. Havela, Fyzika magnetických materiálů, prezentace k přednášce
- [7] V. Sechovský, J. Prchal, Magnetické vlastnosti pevných látek, prezentace k přednášce
- [8] Z. Arnold, High pressure in basic and material science, skripta k přednášce
- [9] Z. Arnold a J. Prchal, Fyzika ve vysokých tlacích, prezentace k přednášce
- [10] <http://kfes-80.karlov.mff.cuni.cz/techlab/tech/>
- [11] V. Valvoda, M. Polcarová, P. Lukáč, Základy strukturní analýzy, Karolinum, Praha 1992
- [12] Z. Borovec, Elektronová mikroskopie a elektronová difrakce, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1985
- [13] J. Rodriguez-Carvajal, FullProf User's Guide manual, CEA-CRNS, France 2000
- [14] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1992)
- [15] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969)
- [16] MPMS - Magnetic Property Measurement System User's Manual, Quantum Design, San Diego 2004
- [17] PPMS - Physical Property Measurement System User's Manual, Quantum Design, San Diego 2004
- [18] Quantum Design, www.qdusa.com

- [19] Ladislav Skrbek a kol., Fyzika nízkých teplot II. část, Matfyzpress, Praha, 2011
- [20] [http://www.nanomagnetics.org/instrumentation and characterization/squid magnetometers.php](http://www.nanomagnetics.org/instrumentation%20and%20characterization/squid%20magnetometers.php)
- [21] J. Brož a kol., Základy fyzikálních měření I, SPN, Praha, 1967
- [22] M. Eremets, High pressure experimental methods, Oxford University Press, 1996
- [23] J. Kamarád, et al., Rev. Sci. Instrum. **75**, 5022 (2004)
- [24] B. Bireckoven, J. Wittig, J. Phys. E: Sci. Instrum. **21**, 841 (1988)
- [25] J. Kamarád, Manuál, Svěrací tlaková cela pro měření ACMS ve SQUIDu, 2007
- [26] Speciálně vyvinuto firmou Idemitsu Co., Ltd. Tokyo, Japonsko; je registrováno pod názvem Daphne 7373
- [27] K. Murata, et al., Rev. Sci. Instrum. **68**, 2490 (1997)
- [28] K. Yokogawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 3636 (2007)
- [29] C. M. Bonilla et al., Phys. Rev. B **84**, 184425 (2011)
- [30] Roy L. Johnston et al.: Z. anorg. allg. Chem. **616**, 105 (1992), soubor citací [2,3]
- [31] Roy L. Johnston et al.: Z. anorg. allg. Chem. **616**, 105 (1992)
- [32] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011)
- [33] M. S. S. Brooks et al., J. Appl. Phys. **69**, 5683 (1991)
- [34] F. Garcia et al., J. Appl. Phys. **83**, 6969 (1998)
- [35] T. Goto et al., Solid State Commun. **72**, 945 (1989)
- [36] T. Goto et al., J. Appl. Phys. **76**, 6682 (1994)
- [37] S. Khmelevskiy et al., J. Phys.: Condens. Matter **12**, 9453 (2000)
- [38] R. Hauser et al., Phys. Rev. B **61**, 1198- (2000)
- [39] D. Bloch et al., J. Phys. F **8**, 1525 (1978)
- [40] J. Inoue et al., J. Phys. F **18**, 2487 (1988)

- [41] T. D. Cuong, J. Magn. Magn. Matter. **182**, 143 (1998)
- [42] T.D. Cuong: Magnetism and related properties of RECo₂ compounds: Co - dilution, disertační práce, MFF UK, Praha, 1998
- [43] O. Syshchenko et al., J. Alloys Comp. **317**, 438 (2001)
- [44] N. H. Duc et al., J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1585 (1997)
- [45] J. Inoue, M. Shimizu, J. Phys. F: Metal Phys **12**, 1811 (1982)
- [46] P.E. Brommer, Physica B **154**, 197 (1989)
- [47] N. H. Duc, J. Magn. Magn. Matter. **152**, 219 (1996)
- [48] R. Hauser et al., Phys. Rev. B **57**, 2904 (1998)
- [49] J. Herrero-Albillos et al., J. Magn. Magn. Mater. **316**, 442 (2007)
- [50] M. Míšek et al., J. Appl. Phys. **111**, 07E132 (2012)
- [51] D. Turčinková: Vliv tlaku na magnetické parametry inermelatické sloučeniny, diplomová práce, MFF UK, Praha, 2009
- [52] C. M. Bonilla et al., J. Appl. Phys. **111**, 07E315 (2012)
- [53] A. Castets et al., J. Magn. Magn. Mater. **15**, 375 (1980)
- [54] C. M. Bonilla et al., <http://arxiv.org/abs/1302.0775>
- [55] D. Gignoux et al., J. Phys. F: Metal Phys. **7**, 1823 (1977)
- [56] E. Gratz, Solid State Commun. **48**, 825 (1983)
- [57] A. Szajek, A. Kowalczyk, V. Ivanov, Czech. J. Phys. **54**, D323 (2004)
- [58] G. Aubert et al., Solid State Commun. **25**, 85 (1978)
- [59] J. Prokleška: Magnetoelastické jevy ve sloučeninách Er(Co,X)₂, X = p-element, diplomová práce, MFF UK, Praha, 2003
- [60] G. M. Rotaru et. al., Phys. Rev. B **79**, 184430 (2009)
- [61] O. Hartmann et al., J. Phys. F **16**, 1593 (1986)
- [62] D. Michels et al., J. Appl. Phys. **67**, 5289 (1990)
- [63] M. Aoki et al., Physica B **177**, 259 (1990)
- [64] J. Herrero-Albillos et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 216004 (2009)

- [65] R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969)
- [66] A. J. Bray, Phys. Rev. Lett. **59**, 586 (1987)
- [67] C. Magen, Phys. Rev. Lett. **96**, 167201 (2006)
- [68] W. Jiang, Phys. Rev. B **77**, 064424 (2008)
- [69] S. Guo, Phys. Rev. Lett. **100**, 017209 (2008)

Seznam tabulek

5.1	Procentuální atomové zastoupení prvků ve zkoumaném vzorku získané mikrosondou	47
5.2	Stanovené teploty magnetických fázových přechodů při aplikaci různých vnějších magnetických polí.	54
5.3	Naměřené hodnoty posuvu pozorovaných přechodů T_R , T_C a T_f	59
5.4	Změřené hodnoty posuvu pozorovaných přechodů T_R , T_C a T_f pro sloučeninu $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$	61
5.5	Změřené hodnoty posuvu pozorovaných přechodů T_R , T_C a T_f pro sloučeniny $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,00$ a $x = 0,025$	63
5.6	Stanovené teploty rozpadu Co magnetických klastrů T^* pro dva měřené tlaky	67

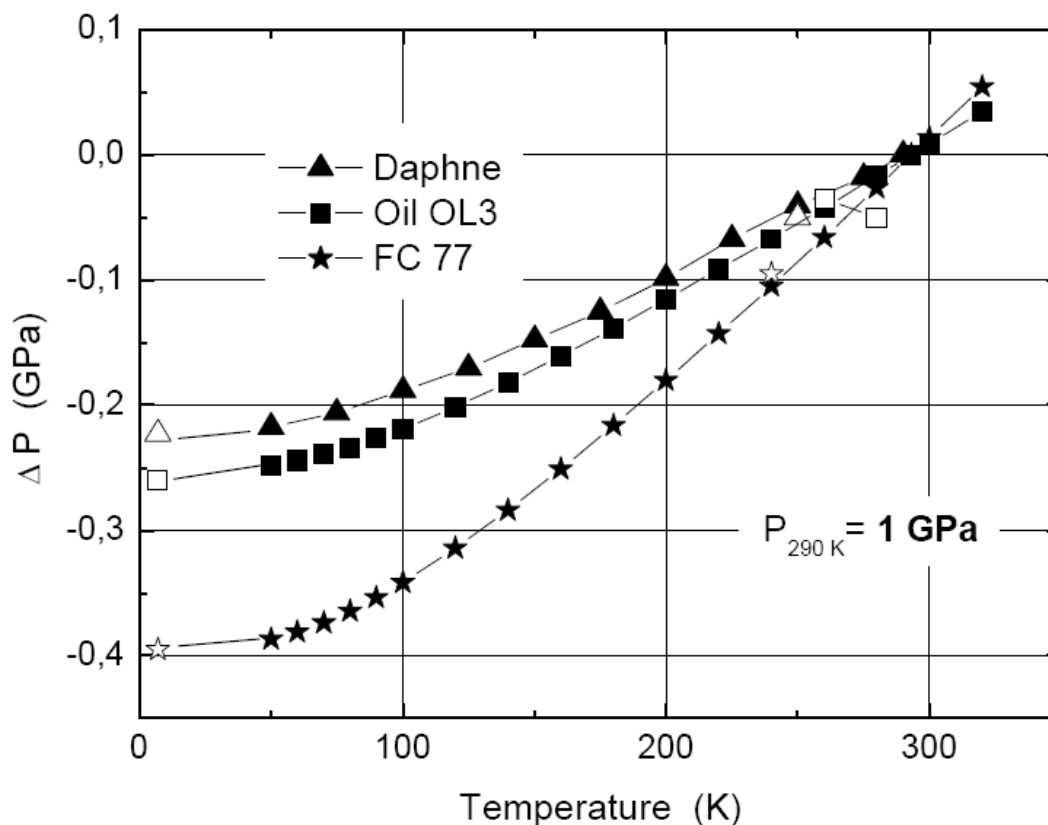
Seznam použitých zkratek

AC	Altering current
CCR	Closed Cycle Refrigerator
DC	Direct current
EDX	Mikrosonda – analyzátor rentgenového záření (Energy Dispersive X-ray analysis)
f.u.	Strukturní jednotka (formula unit)
FzÚ AV ČR	Fyzikální ústav Akademie věd ČR
GMR	Obří magnetorezistence (Giant magnetoresistance)
GPD	General Purpose Decay-Channel Spectrometer
KFKL	Katedra fyziky kondenzovaných látek
LSDA + U	Local Spin Density Approximation
MFF UK	Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy v Praze
MPMS	Magnetic Property Measurement System
NIMS	National Institute for Material Science
PPMS	Physical Property Measurement System
RE	Vzácná zemina (Rare-earth)
RKKY	Typ výměnné interakce – nazváno podle pánů: Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida
SANS	Small-angle neutron scattering
SEM	Scanning Electron Microscope
SLMS	Společná laboratoř pro magnetická studia
SNS	supravodič-nevodič-supravodič
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
S μ S	Swiss Muon Source
T	Tranzitivní kov
XMCD	X-ray magnetic circular dichroism
ZFC	Zero-Field Cooled (režim měření teplotní závislosti magnetizace)
μ SR	Mionová spinová rotace

Příloha A

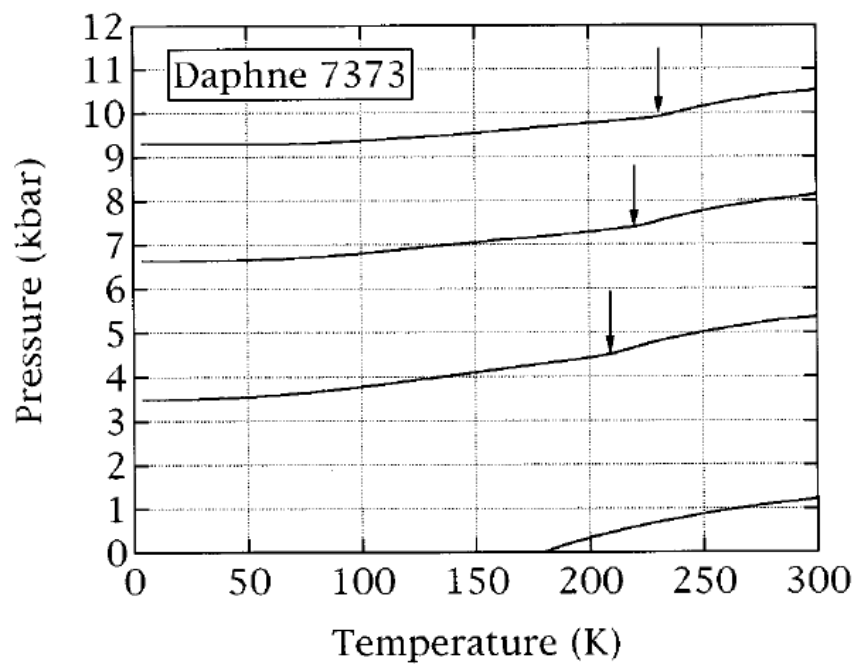
Teplotní vliv na tlak uvnitř tlakové cely

Změny tlaku uvnitř hydrostatických tlakových cel jsou během jejich chlazení způsobeny rozdíly mezi teplotními roztažnostmi tlakové cely a výměnného tlakového média. Na obrázku A 1 je zobrazeno testovací měření tlaku uvnitř tlakové cely z CuBe bronzy pro tři výměnná tlaková média při tlaku 1 GPa v pokojové teplotě. Teplotní vliv na změnu tlaku uvnitř tlakové cely lze popsat vztahem $\Delta p = \Delta T \cdot \beta_m / \kappa_m$, kde β_m je teplotní roztažnost a κ_m je kompresibilita tlakového výměnného média. V případě testovacího měření na obrázku A 1 je hodnota β_m / κ_m kolem 10^{-3} GPa/K [23].



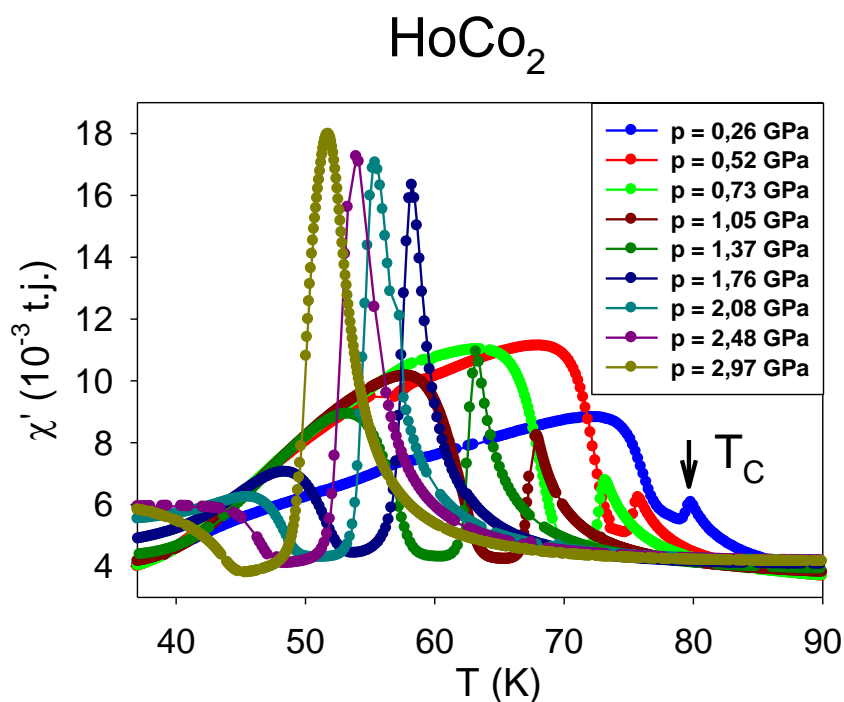
Obr. A 1: Teplotně indukovaný rozdíl tlaku uvnitř tlakové cely pro tři různá tlaková výměnná média [23].

Měření v několika různých tlacích do 1 GPa pro výměnné tlakové médium Daphne 7373, ukazuje nerostoucí tendenci změny tlaku do 1 GPa (Obr. A 2). Proto nepředpokládáme zvýšení změny tlaku uvnitř tlakové cely i pro tlaky do 3 GPa.

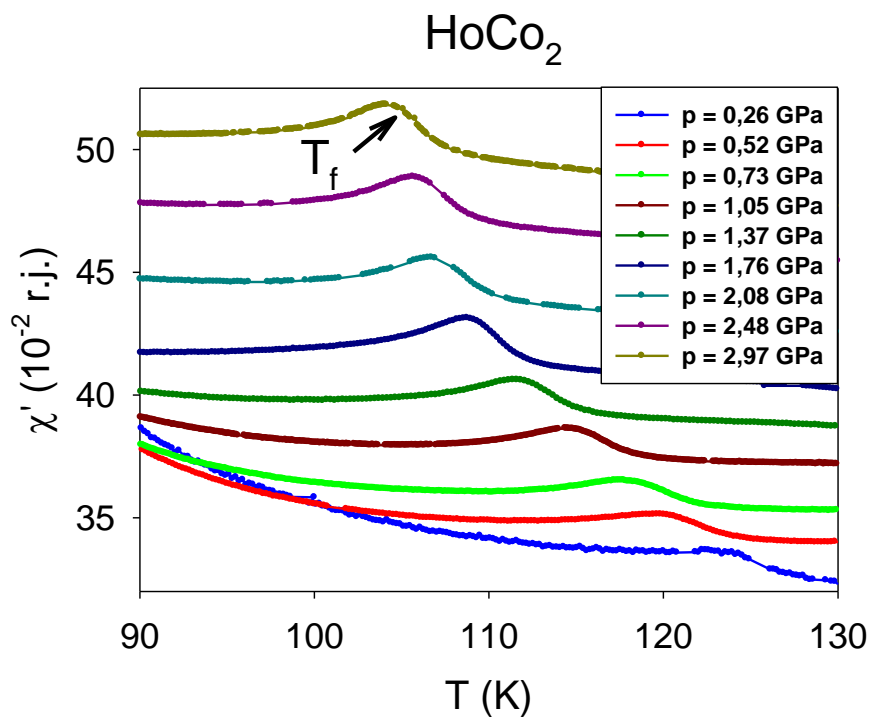


Obr. A 2: Změna tlaku uvnitř tlakové cely s výměnným tlakovým médiem Daphne 7373. Šipky ukazují bod tuhnutí výměnného tlakového média [27].

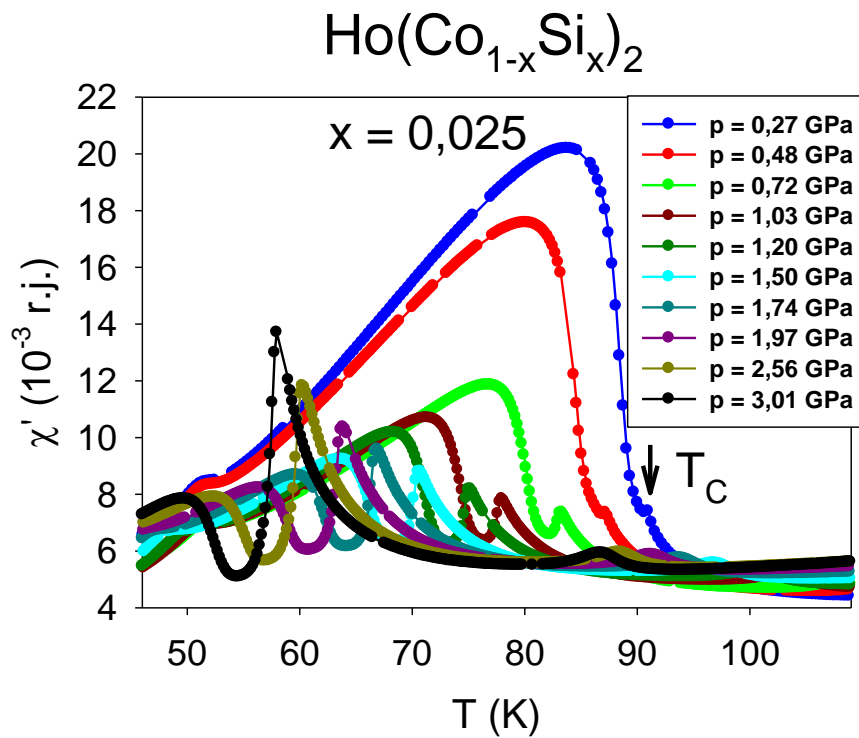
Příloha B



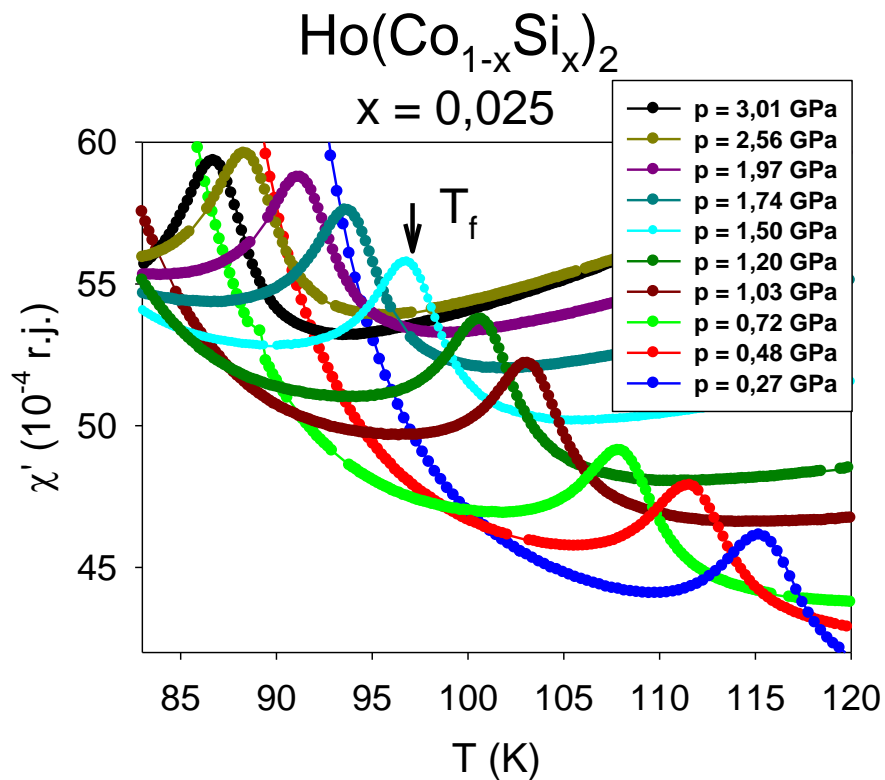
Obr. B1: Detail tlakové změny anomálie kolem Curieovy teploty T_C pro všechny měřené tlaky



Obr. B2: Tlaková závislost anomálie kolem T_f . Křivky jsou pro přehlednost posunuty ve střídavé susceptibilitě.



Obr. B3: Detail tlakové změny anomálie kolem Curieovy teploty T_C pro všechny měřené tlaky substituovaného vzorku $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$.



Obr. B4: Tlaková závislost anomálie kolem T_f pro všechny měřené tlaky substituovaného vzorku $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, $x = 0,025$.