

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Petr Čermák

Analýza magnetického příspěvku k měrnému teple sloučenin $Ce_{1-x}Y_xPdAl$

Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: *Doc. Mgr. Pavel Javorský, Dr.*

Studijní program: *Fyzika, Obecná fyzika*

2008

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Doc. Mgr. Pavlu Javorskému, Dr., za seznámení s metodami a postupy vědecké práce. Dále RNDr. Evě Šantavé, CSc., za ochotnou pomoc s měřicí aparaturou PPMS a Doc. RNDr. Martinu Divišovi, CSc., za pomoc při výpočtu energetických hladin.

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

V Praze dne 29. 5. 2008

Petr Čermák

Obsah

Poděkování.....	2
Obsah.....	3
Úvod.....	5
1. Teorie.....	5
1.1 Fononový příspěvek – C_{ph}	6
1.2 Elektronový příspěvek – C_{el}	7
1.3 Magnetický příspěvek – C_{mag}	8
2. Předchozí výsledky	10
2.1 Shrnutí.....	11
3. Popis experimentu	12
4. Výsledky měření.....	13
4.1 Naměřená data.....	14
4.2 Analýza příspěvků u vzorku $Ce_{20}Y_{80}PdAl$	17
4.3 Hledání závislosti $\gamma(T)$	18
4.4 Analýza ostatních vzorků.....	21
5. Diskuse.....	24
6. Závěr	25
Seznam literatury	26

Název práce: *Analýza magnetického příspěvku k měrnému teplu sloučenin $Ce_{1-x}Y_xPdAl$*

Autor: *Petr Čermák*

Katedra (ústav): *Katedra fyziky kondenzovaných látek*

Vedoucí bakalářské práce: *Doc. Mgr. Pavel Javorský, Dr.*

E-mail vedoucího: *javor@mag.mff.cuni.cz*

Abstrakt:

V předložené práci studujeme teplotní závislost měrného tepla systému $Ce_{1-x}Y_xPdAl$. Bylo proměřeno měrné teplo šesti vzorků s různým poměrem ceru a yttria. Bylo zpracováno shrnutí doposud dosažených výsledků a tyto výsledky byly porovnány s naměřenými daty. Vyhodnocení jednotlivých příspěvků k měrnému teplu prokázalo teplotní závislost Sommerfeldova koeficientu elektronového měrného tepla na teplotě. Bylo ukázáno, že Sommerfeldův koeficient lze pro dané sloučeniny považovat za konstantní nad 50K. Práce poukazuje na časté chyby při analýze příspěvků k měrnému teplu a ukazuje jak se jim vyvarovat.

Klíčová slova: *Sommerfeldův koeficient, Schottkyho anomálie, $CePdAl$, měrné teplo*

Title: *Analysis of the magnetic contribution to the specific heat of $Ce_{1-x}Y_xPdAl$ compounds*

Author: *Petr Čermák*

Department: *Department of Condensed Matter Physics*

Supervisor: *Doc. Mgr. Pavel Javorský, Dr.*

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

Abstract:

The thesis is devoted to study the temperature dependence of the specific heat in the $Ce_{1-x}Y_xPdAl$ system. The specific heat in six samples with different ratio of cerium and yttrium was measured. The results of other authors were analyzed and discussed. Analysis of individual contributions to specific heat shows that Sommerfeld coefficient of the electronic specific heat is temperature dependent. It was demonstrated, that high-temperature constant γ can be used to describe electronic specific heat above temperature 50 K. Thesis shows common mistakes in the specific heat analysis.

Keywords: *Sommerfeld coefficient, Schottky anomaly, $CePdAl$, specific heat*

Úvod

Měření měrného tepla v závislosti na teplotě patří k základním experimentálním metodám současné fyziky pevných látek. Nese v sobě informaci o dynamice atomové mříže a také mnohé vypovídá o magnetických vlastnostech látky.

Cílem práce je studium měrného tepla systému (Ce, Y)PdAl. Tyto sloučeniny vykazují magnetické uspořádání při nízkých teplotách pod 10K, jejich vlastnosti za vyšších teplot však dosud nebyly prozkoumány.

Shrneme dosud naměřené údaje jiných autorů a budeme diskutovat jejich korektnost. Na základě těchto dat se pokusíme rozlišit v celkovém naměřeném měrném teple jednotlivé příspěvky a ty poté analyzovat.

Abychom měrnému teplu lépe porozuměli, věnujeme počáteční kapitolu potřebné teorii.

1. Teorie

Nejprve nahlédneme krátce do termodynamiky. Měrné teplo (součinitel tepelné kapacity) je jedním z termodynamických koeficientů. Zavádíme měrné teplo izochorické (při konstantním objemu) a izobarické (při konstantním tlaku). Fundamentálnější je měrné teplo při konstantním objemu, které je definováno:

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

kde S je entropie a T je termodynamická teplota. Názornější fyzikální význam dostáváme ze vztahu:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

kde U je vnitřní energie zkoumané látky. Experimentálně snazší je určovat měrné teplo za stálého tlaku, C_p , a k určení C_V použít vztahu [1]:

$$C_V = C_p - \alpha_V^2 \frac{TV}{K} \quad (3)$$

kde α_V a K jsou koeficienty objemové roztažnosti a stlačitelnosti.

Z (1) vidíme, že každé změně entropie odpovídá nárůst měrného tepla. Protože entropie je aditivní veličina, tak kvůli (1) je i měrné teplo aditivní. V našem případě můžeme považovat celkové měrné teplo za součet tří příspěvků (každý efekt zvyšuje multiplicitu stavů, tím pádem i entropii):

$$C = C_{ph} + C_{el} + C_{mag} \quad (4)$$

kde jednotlivé členy značí postupně fononový, elektronový a magnetický příspěvek. Podívejme se na jednotlivé příspěvky podrobněji.

1.1 Fononový příspěvek – C_{ph}

Tento příspěvek k měrnému teplu je způsoben tepelnými kmity mříže. Podle klasické teorie by měl platit Dulongův-Petitův vztah:

$$C_{ph} = 3N_A k_B \quad (5)$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta a N_A je počet částic. Pro T jdoucí k 0K však měrné teplo vždy klesá k nule. Proto musíme pro energetický popis kmitů mříže použít kvantovou mechaniku.

Uvažujme N nezávislých atomů kmitajících v parabolickém potenciálu. Bude se proto tedy jednat o N lineárních harmonických oscilátorů a celkovou energii kmitů mříže pak spočteme jako:

$$E_{ph} = \sum_{j=1}^{3N} \left(n_j + \frac{1}{2} \right) h\nu_j \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (6)$$

kde $h\nu_j$ je kvantum energie mřížových kmitů, nazývané fonon. Pro další výpočet je třeba určit frekvenční spektrum krystalu. Pro skutečný materiál, jakým je třeba CePdAl, je prakticky nemožné toto spektrum přesně spočítat. Na řadu přicházejí buď aproximativní metody anebo experimentální určení pomocí např. neutronového rozptylu. Věnujme se dále aproximativním metodám.

V nejjednodušším jednorozměrném případě uvažujeme nekonečný řetězec složený z p různých atomů o různých hmotách, které se v řetězci opakují. Pokud se omezíme pouze na působení mezi sousedy a předpokládáme, že síly jsou elastické, dostaneme soustavu lineárních homogenních rovnic. Jejím řešením je p různých funkcí frekvence $\omega_i(k)$, kde k je vlnový vektor.

Ukazuje se, že jedna z těchto frekvencí $\omega(k)$ je přibližně lineární a z historických důvodů se nazývá akustická větev, kvůli podobnosti se zvukovými vlnami. Zbylých $(p - 1)$ frekvencí je skoro konstantní a označují se jako větve optické. Pokud tento případ rozšíříme do třech dimenzí, dostaneme přibližnou představu 3 akustických a $3(p - 1)$ optických větví.

Pro popis optických větví je vhodný Einsteinův model kmitů mříže, který předpokládá, že všechny atomy mříže kmitají na stejné frekvenci ω_E . Měrné teplo od jedné větve je pak popsáno jako [1]:

$$C_V = 3k_B N_A \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{(e^{\theta_E/T})}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (7)$$

kde $\theta_E = \frac{h\omega_E}{k_B}$ je Einsteinova teplota.

Akustické větve lze popsat pomocí Debeyovy teorie kmitů mříže. Debeyova teorie předpokládá, že se šíření kmitů mříže chová stejně jako kmit elasticity

kontinua – odtud podobnost se zvukovými vlnami. Měrné teplo od jedné akustické větve pak spočteme [1]:

$$C_V = 3k_B N_A \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (8)$$

kde θ_D je Debeyova teplota charakteristická pro jednu větev.

Celkový fononový příspěvek k měrnému teplu pak dostaneme sečtením všech $3p$ větví, které jsou parametrizovány $3p$ nezávislými parametry. Ty lze pro danou látku určit experimentálně například analýzou průběhu měrného tepla v závislosti na teplotě. Dá se předpokládat, že látky se stejnou mříží a podobně těžkými atomy budou mít fononový příspěvek podobný.

Za nízkých teplot ($T \ll \theta_D$) přechází vztah (8) do tvaru

$$C_{ph} \cong 234 N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (9)$$

a vyjadřuje celý fononový příspěvek [2].

Ve vztahu (6) jsem předpokládal atomy kmitající v kvadratickém potenciálu, čímž jsem uvažoval jen harmonické přiblížení. Ve skutečnosti je tvar potenciálu složitější, což vede ke vzniku anharmonicit a k modifikaci vztahů (7) a (8). Jelikož vše nasvědčuje tomu, že se v našem případě anharmonicit neprojeví, korigované vztahy zde neuvádíme.

1.2 Elektronový příspěvek – C_{el}

Ve vodičích musíme brát v úvahu měrné teplo elektronového plynu. Obdobně jako u fononového příspěvku i zde selhává klasická teorie a musíme uvažovat kvantový model. Při zahřívání vzorku od $T = 0K$ nezískávají všechny elektrony energii $k_B T$. Tepelně se excitují pouze elektrony ze stavů v oblasti Fermiho meze [2]. Při teplotě T je pak teplotně vybuzeno přibližně $\frac{T}{T_F} N$ elektronů z celkového počtu N . Každý vybuzený elektron má energii $k_B T$ a proto pro měrné teplo dostáváme kvantitativní výsledek:

$$C_{el} = \gamma T \approx N_A k_B \frac{T}{T_F} \quad (10)$$

kde γ nazýváme Sommerfeldův koeficient. Tento vztah koresponduje s experimentálními výsledky.

Pro oblast běžných teplot ($T \ll T_F$) lze odvodit kvantitativní vztah pro měrné teplo elektronů [2]:

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T \quad (11)$$

kde $\mathcal{D}(E_F)$ je hustota stavů na Fermiho mezi.

1.3 Magnetický příspěvek – C_{mag}

Magnetický příspěvek k měrnému teple je obecně velmi složitý, nelze jej vyjádřit jediným vždy platným vztahem. Pod kritickou teplotou, kde látka přejde do stavu uspořádaných magnetických momentů, se objevuje významný příspěvek k měrnému teple způsobený magnetickým uspořádáním. Analýzu CePdAl budu provádět nad Néelovou teplotou a proto se tímto efektem nebudu dále zabývat.

O poznání jednodušší situace nastává v paramagnetické oblasti. Zde hraje důležitou roli štěpení energetických hladin v důsledku vlivu krystalového pole. Tento efekt se nazývá Schottkyho anomálie.

Ionty vzácných zemin (v našem případě Ce^{3+}) jsou v krystalu vystaveny elektrostatickému poli od okolních elektronů a iontů. Toto pole má symetrii podle krystalové mřížky a nazývá se krystalové pole (KP). Vlivem tohoto pole dochází ke štěpení energetických hladin základního stavu iontů. K určení těchto hladin lze v prvním přiblížení použít model bodových nábojů. Pokud q_i je náboj v místě \mathbf{r}_i a q_j je náboj v místě \mathbf{r}_j , dostáváme hamiltonián krystalového pole:

$$\hat{H}_{KP} = \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (12)$$

kde sčítáme přes všechny elektrony v nezaplňených slupkách.

K získání energetických hladin je vhodné tento hamiltonián přepsat do maticové podoby [3]:

$$\hat{H}_{KP} = \sum_{n,m} A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n \hat{O}_n^m, \quad (13)$$

kde \hat{O}_n^m jsou kulové funkce, θ_n jsou Stevensovy faktory, které jsou tabulovány pro všechny vzácné zeminy, čísla A_n^m nazýváme parametry krystalového pole a souvisí s daným prostorovým uspořádáním atomů v mřížce.

Diagonalizací \hat{H}_{KP} pak získáme hledané energetické hladiny. Detaily konkrétního výpočtu se zde nebudeme zabývat, existuje však důležitý princip, který je aplikovatelný na zkoumanou slitinu CePdAl - Kramersův teorém [4]. Ten říká, že energetické hladiny iontů s lichým počtem volných elektronů jsou vždy minimálně dvojnásobně degenerovány. Toto platí nezávisle na symetrii krystalového pole.

Parametry krystalového pole je možno určit experimentálně. Nejlepší výsledky získáme z nepružného magnetického rozptylu neutronů. Nejvhodnější je použít tepelné elektrony, jelikož jejich energie je srovnatelná s energií rozštěpených hladin. Nepružně rozptýlený neutron tak může vyvolat přechod mezi dvěma energetickými hladinami krystalového pole.

Metoda neutronového rozptylu je však značně experimentálně náročná, proto se ke studiu rozštěpení energetických hladin iontů vzácných zemin vlivem krystalového pole používají i jiné metody. Jednou z nich je zkoumání měrného tepla.

Energii odpovídající rozštěpení energetických hladin (multipletů) vlivem krystalového pole spočteme teoreticky pomocí statistické fyziky. Platí [5]:

$$E = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (14)$$

kde $Z = \sum_i n_i e^{-E_i \beta}$ je partiční funkce a $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Dosazením do (2) pak dostáváme:

$$C_{sch} = k_B N_A \left(\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{E_i}{k_B T}\right)^2 n_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^n n_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} - \left(\frac{\sum_{i=1}^n \frac{E_i}{k_B T} n_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{k_B T}} n_i} \right)^2 \right) \quad (15)$$

Nerozštěpený základní stav je $(2J + 1)$ degenerovaný a rozštěpí se proto na $(2J + 1)$ energetických hladin. Tím se zvýší počet makrostavů a naroste multiplicita a entropie. Změnu entropie vyvolanou štěpením multipletu určíme:

$$\Delta S_{mag} = k_B N_A \cdot \ln(2J + 1) \quad (16)$$

Pokud budu znát závislost $C_{mag}(T)$, mohu pomocí (1) určit změnu magnetické entropie:

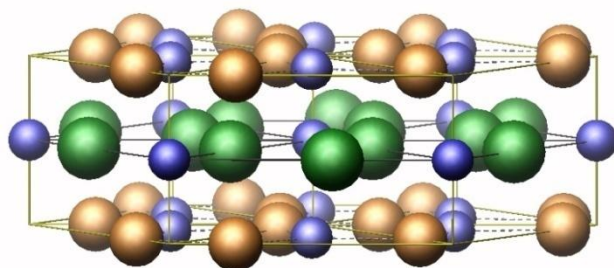
$$\Delta S_{mag} = \int_0^T \frac{C}{T} dt \quad (17)$$

a tu porovnat s teoretickou hodnotou z (16).

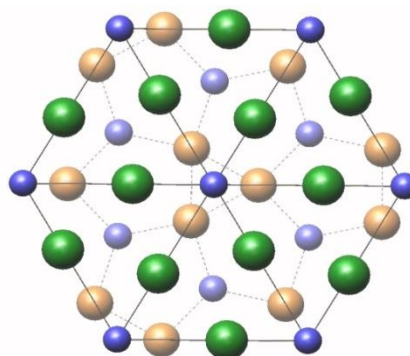
Ce^{3+} má celkový moment hybnosti $J = \frac{5}{2}$ a proto se bude štěpit na 6 energetických hladin. V důsledku Kramersova teorému budou hladiny po dvou degenerované, hovoříme o třech dubletech.

2. Předchozí výsledky

O sloučenině CePdAl je známo, že krystalizuje v hexagonální mřížce typu ZrNiAl (prostorová grupa $P\bar{6}2m$) s mřížovými parametry $a = 7.2210(1)$ Å a $c = 4.2334(1)$ Å [6]. Uspořádání atomů je vidět na obr. 1 a obr. 2.



Obr. 1 - Struktura CePdAl
(zelené atomy - cer, modré atomy - palladium,
žluté atomy - hliník)



Obr. 2 - Struktura CePdAl - pohled podél osy z

Jedna základní buňka obsahuje 3 atomy magnetického ceru uspořádané v rovině v polohách $(x, 0, 0)$, $(0, x, 0)$ a $(1 - x, 1 - x, 0)$, přičemž $x \cong 0.58$. Každý atom ceru má 4 nejbližší atomy Ce v rámci téže bazální roviny vzdáleny 3.73 Å (při teplotě 7.5 K). Pod teplotou 2.7 K dochází v CePdAl k antiferomagnetickému uspořádání cerových momentů. Magnetická struktura CePdAl je popsána propagačním vektorem $(1/2 \ 0 \ 0.35)$, magnetické momenty ceru jsou orientovány podél osy z [7].

Měřením měrného tepla sloučeniny CePdAl se zabývá práce [6]. Používali polykrystalické vzorky CePdAl a YPdAl. Tepelnou kapacitu vzorků změřili v rozsahu teplot 1.5 – 80K adiabatickou metodou. U CePdAl byl naměřen peak při Néelově teplotě 2.7 K indikující antiferomagnetické uspořádání. Kitazawa se z naměřených dat snaží určit elektronový příspěvek k měrnému teplu. U YPdAl fitoval lineární regresí závislost C/T na T^2 v rozsahu teplot 1.8 – 4.1 K, což vedlo ke správnému výsledku Sommerfeldovy konstanty $\gamma = 6.1 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. Kvůli magnetickým vlastnostem CePdAl nebylo možno provést stejný fit z nízkých teplot i u této látky a tak provedl fitování až pro teploty 11K – 22K. V této oblasti již však průběh neodpovídá Debeyovu přiblížení pro nízké teploty (9) a tudíž i spočtená hodnota $\gamma = 75 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ je zřejmě nesprávná.

Kitazawa z naměřených dat počítá průběh rozdílu celkové kapacity CePdAl a YPdAl za účelem zjistit magnetický příspěvek k měrnému teplu C_{mag} . Magnetická entropie spočtená na základě těchto dat však již u teploty 80 K přesahuje hodnotu $R \ln 6$, z čehož plyne, že takto jednoduše nelze magnetický příspěvek k měrnému teplu určit.

Měřením měrné tepelné kapacity CePdAl v rozsahu teplot 0.4 - 9 K se zabývá článek [8]. Z naměřené závislosti C/T na T je pak extrapolována hodnota Sommerfeldova koeficientu $\gamma = 250 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. Tato hodnota bude zřejmě

více odpovídat realitě nežli hodnota z [6]. Z naměřených dat je zde rovněž spočtená magnetická entropie při Néelově teplotě jako $S_{mag} = 0.55R \ln 2$.

Poměrně přesný průběh měrné tepelné kapacity YPdAl a LuPdAl byl proměřen v rámci [9]. Z naměřených dat byla pro YPdAl určena hodnota $\gamma = 5.9 \pm 0.5 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, což odpovídá výsledkům z [6]. Déle zde byly určeny koeficienty pro výpočet fononového příspěvku k měrnému teplu. Jelikož mám tato data kompletně k dispozici, budu je využívat k dalším výpočtům a vzorek YPdAl nebudu proměřovat.

Měřením magnetických vlastností $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdAl}$ za nízkých teplot se zabývá [10]. Práce zkoumá hlavně mizení peaku u Néelovy teploty při zvyšování koncentrace yttria na úkor ceru, přičemž jsou zde proměřeny koncentrace $x = (0; 0.02; 0.04 \text{ a } 0.06)$ v rozsahu teplot 2 – 15 K. Z článku vyplývá, že nahrazování ceru yttriem silně potlačuje Néelovu teplotu T_N .

Pro mou práci asi nejdůležitější výsledky přináší práce [11], zkoumající měrnou tepelnou kapacitu $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdAl}$ za nízkých teplot u většího počtu koncentrací Y než v práci [10]. Měření bylo provedeno na stejné aparatuře jako práce [10] a byly proměřeny koncentrace $x = (0; 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1 \text{ a } 0.2)$ v rozsahu teplot 0.35 – 10 K. Data z tohoto měření mám k dispozici, navíc měření probíhalo částečně na stejných vzorcích, se kterými budu měřit. Proto tato naměřená data použiji k dalším výpočtům spolu s daty mnou naměřenými.

Štěpením energetických hladin vlivem krystalového pole se mimo jiné zabývá práce [12]. Je zde proměřena teplotní závislost elektrického odporu a magnetické susceptibility na teplotě od 1.6 K do 300 K pro monokrystal CePdAl. Z těchto dat jsou vypočítány dvě excitované energetické hladiny při energiích 170 K a 410 K. U naměřených dat není uvedena přesnost měření.

2.1 Shrnutí

Jak je vidět, různé zdroje uvádějí rozdílné hodnoty Sommerfeldova koeficientu γ . Mým prvním cílem je tedy určit správnou hodnotu a zjistit její závislost na koncentraci ceru. Velikost γ pro YPdAl je určena dostatečně přesně a nezávisle ve více zdrojích, proto z ní mohu vycházet.

Fononový příspěvek k měrnému teplu byl zkoumán u podobných sloučenin YPdAl a LuPdAl. To nám bude sloužit jako první podklad k určení fononového příspěvku.

Ze vztahu (16) známe plochu pod křivkou magnetického příspěvku a určíme přibližně fononový a elektronový příspěvek, fitováním vztahu (14) by se nám mělo podařit určit polohy rozštěpených energetických hladin. Výsledky poté srovnáme s výsledky v [12], kterých bylo dosaženo studiem magnetické susceptibility.

3. Popis experimentu

Měření budeme provádět na vzorcích $Ce_{1-x}Y_xPdAl$ o koncentracích $x = (0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.5; 0.8)$. Vzorky $x = 0$ a $x = 0.8$ byly připraveny v rámci [11], ostatní byly připraveny v National Research Institute for Metals v Japonsku. Jedná se o polykrystalické vzorky připravené tavením v obloukové peci.

Všechny vzorky jsme před měřením zvážili na váhách Sartorius CP 225D-0CE, které poskytují standardní odchylku měření $\leq \pm 0.02$ mg. Naměřené hodnoty jsou spolu s molárními hmotnostmi uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 - hmotnosti a molární hmotnosti použitých vzorků.

<u>x [%]</u>	<u>m [mg]</u>	<u>M [g/mol]</u>
0	18.24	273.518
10	15.68	268.397
20	18.76	263.276
30	20.01	258.154
50	19.09	247.912
80	20.00	232.549

U vzorků jsme měřili závislost měrné tepelné kapacity na teplotě mezi 2 K a 300 K. K tomu využijeme aparaturu od firmy Quantum Design - Physical Property Measurement System (PPMS), která je instalovaná ve společné laboratoři pro magnetická studia UK MFF a FzÚ AVČR. Ta obsahuje heliem chlazený kryostat, ve kterém je vložen 9T magnet, do jehož středu umísťujeme vzorek. Při měření je vzorek upevněn v držáku na speciální podložce, které se říká puck. O tepelný kontakt mezi puckem a vzorkem se stará tuk - apiezon N (pro teploty do 300 K).

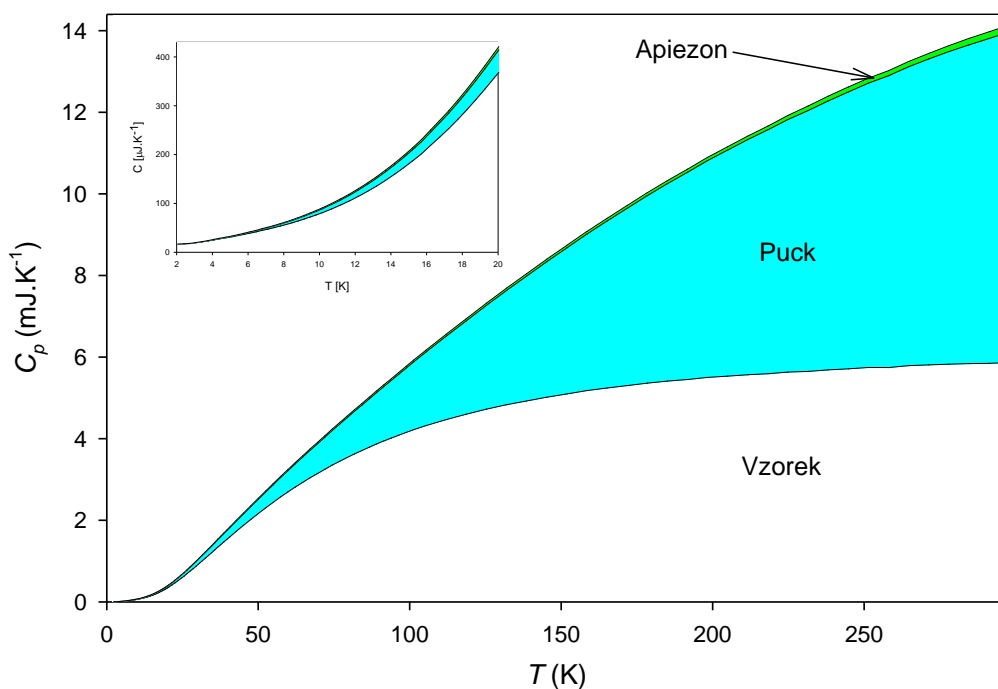
Při dané stabilizované teplotě se pucku se vzorkem dodá tepelný impuls, který je zaznamenán teploměrem připevněným k pucku. Z průběhu teploty v závislosti na čase poté určíme relaxační metodou tepelnou kapacitu celého systému. O tento výpočet se stará měřící software připojený k aparatuře.

Jelikož je měrné teplo aditivní, potřebujeme k určení tepelné kapacity vzorku změřit průběh tepelné kapacity samotné podložky a apiezonu. Přesnost měření celkové tepelné kapacity je přibližně 0,5 - 2 %; přesnost určení tepelné kapacity vzorku pak závisí na relativním podílu kapacity vzorku a kapacity celkové. Z tohoto důvodu je vhodné volit vzorky větší, čímž zmenšujeme chybu v určení tepelné kapacity vzorku.

4. Výsledky měření

Aparatura PPMS měří celkovou tepelnou kapacitu vzorku, pucku a apiezonu. Nás však zajímá pouze tepelná kapacita vzorku. Program, který zpracovává měření z PPMS řeší odečtení kapacity pucku automaticky, nepočítá však s tepelnou kapacitou apiezonu (která závisí na množství apiezonu a je pro každé měření jiná). Proto jsem u každého měření provedl odečet kapacity pucku a apiezonu ručně.

Jako podklad mi k tomu sloužila dříve naměřená data tepelné kapacity použitého pucku a tepelné kapacity určitého množství apiezonu. Množství apiezonu je však při každém měření jiné a proto jsem vždy na počátku každého měření provedl krátké měření samotného pucku s apiezonem. Od těchto dat jsem odečetl tepelnou kapacitu pucku a získal tak tepelnou kapacitu samotného apiezonu. Jelikož je tepelná kapacita přímo úměrná hmotnosti, stačilo nyní vynásobit proměřenou závislost apiezonu na teplotě vhodnou konstantou tak, aby závislost odpovídala použitému množství apiezonu. Od naměřené celkové kapacity jsem odečetl spočtenou kapacitu apiezonu a pucku a získal tak hledanou závislost tepelné kapacity vzorku na teplotě.

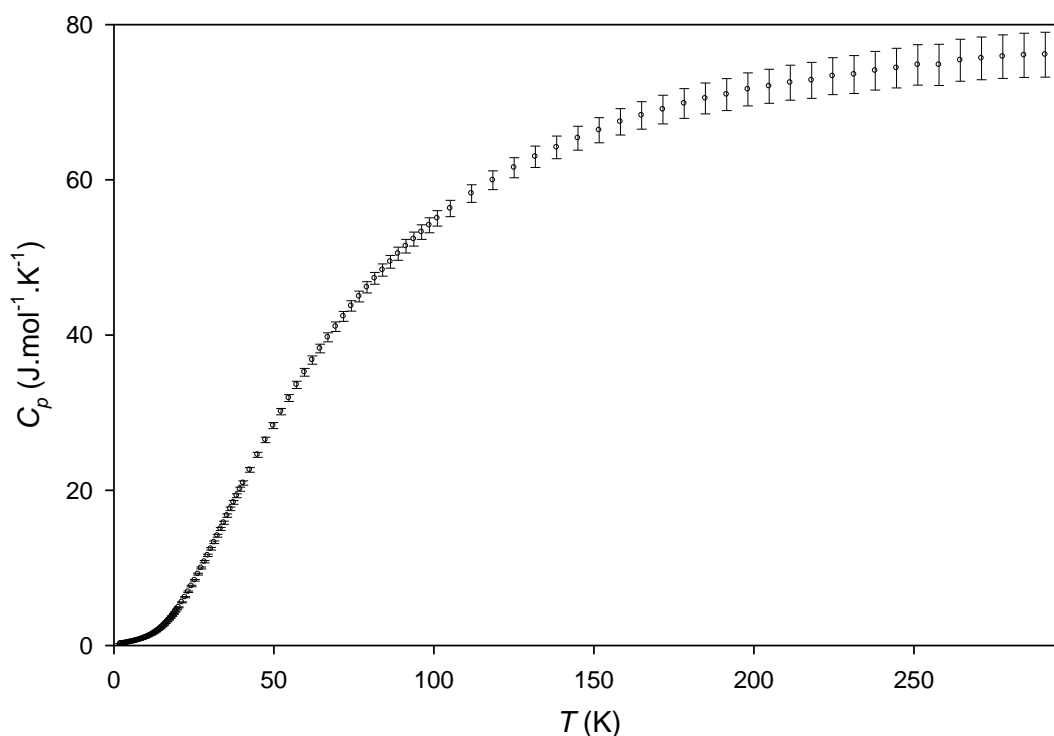


Graf č. 1 - závislost celkové tepelné kapacity pucku, apiezonu a vzorku $\text{Ce}_{50}\text{Y}_{50}\text{PdAl}$. V grafu je vidět poměrné rozložení jednotlivých složek. Pro úplnost dodejme, že daný vzorek měl hmotnost 19.09 mg a poměrně vysokou hodnotu γ .

Na grafu č. 1 je znázorněno složení celkové tepelné kapacity na teplotě pro vzorek $\text{Ce}_{50}\text{Y}_{50}\text{PdAl}$. Je zde dobře vidět, jaká část celkové tepelné kapacity patří vzorku, což se projevuje na velikosti nepřesnosti měření. Při teplotě 5 K tvoří

tepelná kapacita vzorku 95% celkové kapacity, puck 4% a apiezon necelé 1%. Při teplotě 80K tvoří již vzorek pouze 78% celkové tepelné kapacity, a za pokojové teploty už pouze 42%.

Pokud budu uvažovat chybu v tepelné kapacitě pucky 1%, v apiezonu 2% a v celkovém měření 1%, získám nepřesnost v měření tepelné kapacity vzorku od 1% až do 3.8% při pokojové teplotě. Naměřené hodnoty měrného tepla pro vzorek $Ce_{50}Y_{50}PdAl$ i s vyznačenou chybou jsou uvedeny v grafu č. 2. V dalších grafech již chybové úsečky z důvodu přehlednosti nebudu zobrazovat.

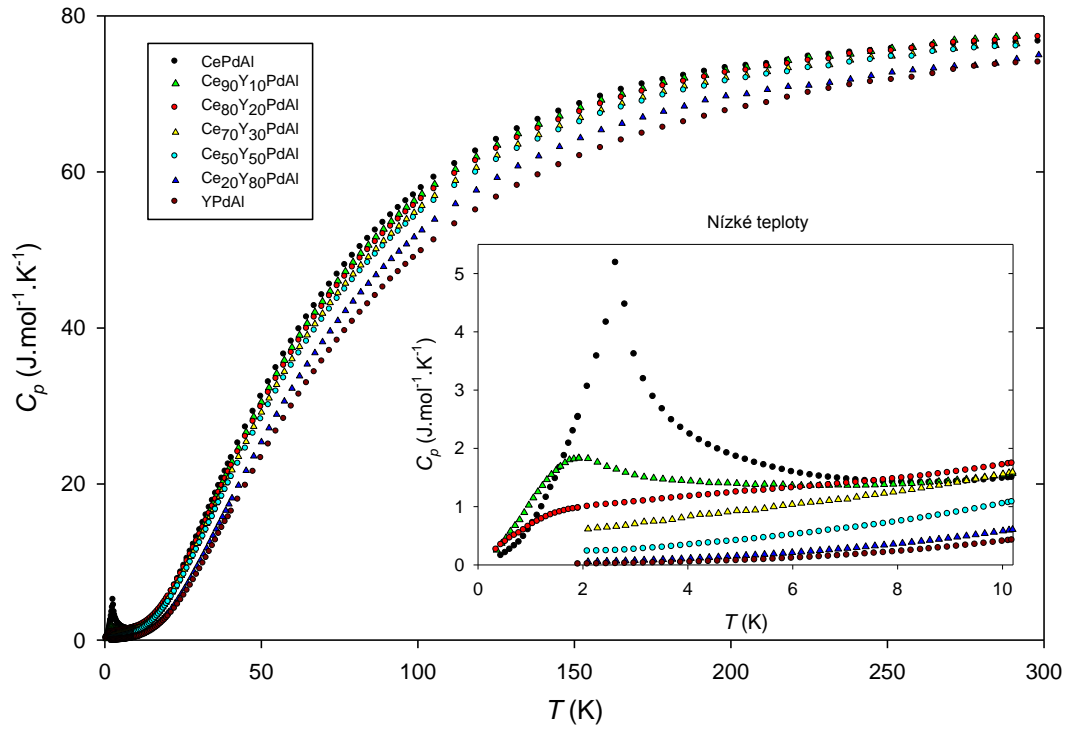


Graf č. 2 – měrné teplo $Ce_{50}Y_{50}PdAl$ v závislosti na teplotě s vyznačenými chybami.

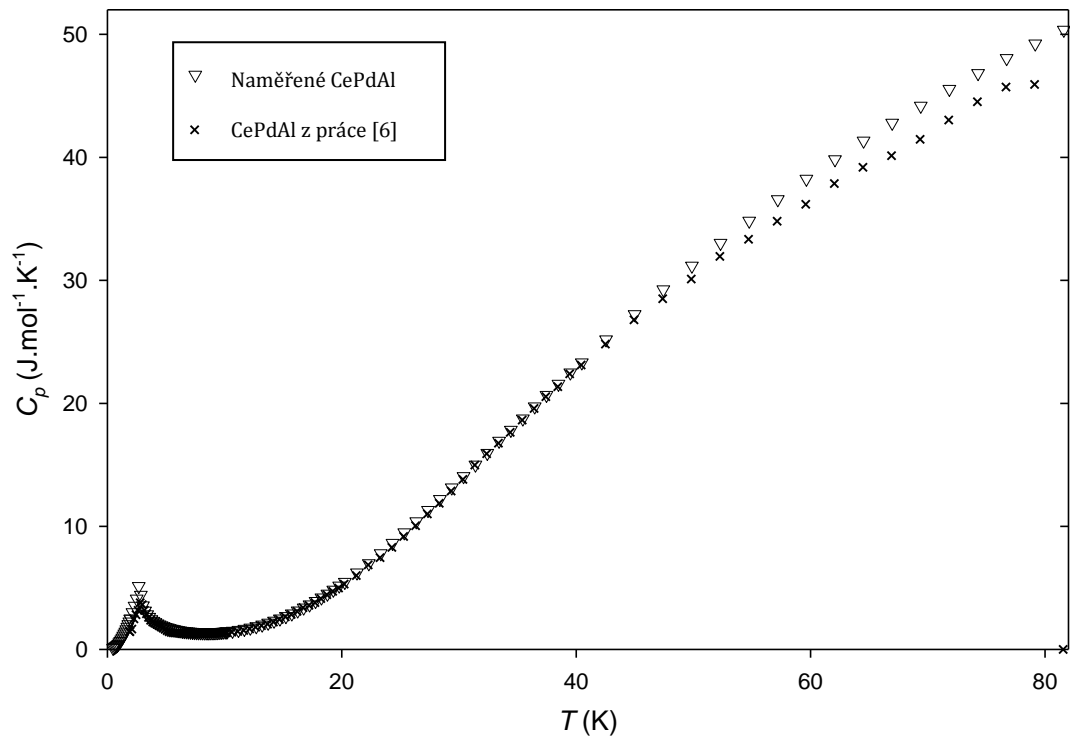
4.1 Naměřená data

Hodnoty měrného tepla jsem naměřil pro všech 6 vzorků pro teploty od 2 K do pokojové teploty. K těmto hodnotám jsem pro vzorky $CePdAl$, $Ce_{90}Y_{10}PdAl$ a $Ce_{80}Y_{20}PdAl$ přidal data z [11] v rozsahu 0,3 K – 10K. V překryvné oblasti se hodnoty v rámci chyby shodovaly. Pro doplnění k datům ještě přidám měrné teplo $YPdAl$ v rozsahu teplot 2 K – 300 K z práce [9].

Všechny tyto hodnoty jsem zanesl do grafu č. 3.



Graf č. 3 – závislost měrného tepla na teplotě pro všechny měřené vzorky.



Graf č. 4 – srovnání měření CePdAl s výsledky práce [6].

Naměřené hodnoty pro vzorek CePdAl jsem srovnal s asi jedinými dostupnými daty z práce [6]. Tato data jsem vynesl do grafu č. 4. Je vidět, že k rozdílům dochází až za vyšších teplot (od 50 K), které byly v [6] u horního limitu použitých přístrojů. Jinak jsou data v rámci chyby měření shodná.

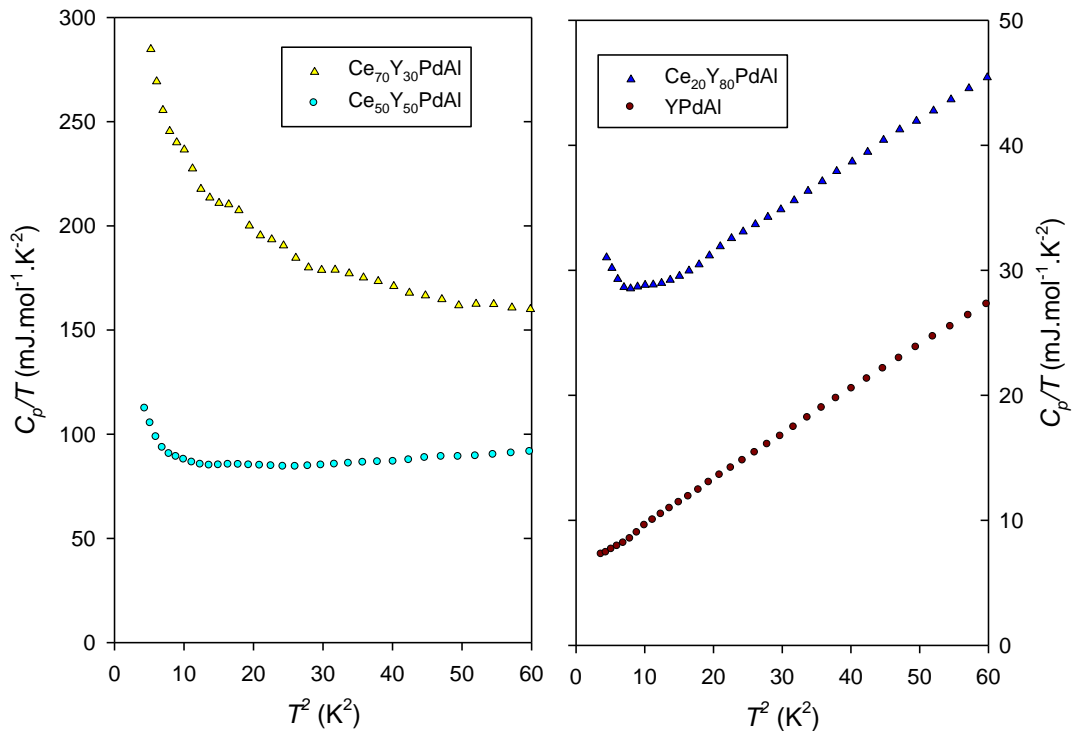
Z grafu č. 3 je patrné snižování měrného tepla spolu se snižováním koncentrace ceru a tedy s mizením magnetických vlastností. Tento úbytek bude zřejmě spojen s úbytkem Schottkyho měrného tepla. Abychom mohli analyzovat Schottkyho magnetický příspěvek k měrnému teplu, musíme z naměřených dat odečíst příspěvek elektronový a fononový. K stanovení elektronového příspěvku je třeba určit hodnotu γ z rovnice (10). Obvykle se využívá nízkoteplotního vztahu pro fononový příspěvek (9). Spolu s C_{el} dostáváme závislost:

$$C_{ph+el} = \gamma T + \beta T^3 \quad (18)$$

kde β je konstanta dle (9). Z praktických důvodů upravíme (18) do tvaru:

$$\frac{C_{ph+el}}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (19)$$

který vyjadřuje přímou úměru mezi C/T a T^2 . K určení Sommerfeldova koeficientu (a i Debeyovy teploty) je proto vhodné vynést do grafu danou závislost pro nízké teploty. Výsledek je zobrazen v grafu č. 5 pro koncentrace yttria 30% a větší.



Graf č. 5 – závislost C/T na T^2 při nízkých teplotách pro vzorky s obsahem yttria 30% a více.

YPdAl je látka bez magnetických momentů a proto u ní lze plně aplikovat vztah (19) a určit tak $\gamma = 5.9(0.5) \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ a $\theta_D = 177(4) \text{ K}$ [9]. Fitování (19) na data $\text{Ce}_{20}\text{Y}_{80}\text{PdAl}$ pro $T^2 < 10 \text{ K}^2$ však není možné, data zde evidentně nelze popsat vztahem (19). Při provedení fitování z rozsahu teplot 3.8 K – 7.8 K získávám hodnoty $\gamma = 24.2(0.4) \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ a $\theta_D = 172(3) \text{ K}$.

U $\text{Ce}_{50}\text{Y}_{50}\text{PdAl}$ je fitování ještě obtížnější, neboť se při nízkých teplotách s klesajícím T^2 zvyšuje C/T . Dalo by se pouze odhadnout, že hodnota Sommerfeldova koeficientu leží v rozmezí 60 – 80 $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. U vzorků s vyšší koncentrací ceru je tento odhad ještě méně přesný.

4.2 Analýza příspěvků u vzorku $\text{Ce}_{20}\text{Y}_{80}\text{PdAl}$

Nyní se budu zabývat pouze tímto vzorkem, neboť u něj se mi podařilo určit hodnotu γ a tím pádem C_{el} . K analýze magnetického příspěvku k měrnému teplu je třeba ještě zjistit příspěvek fononový.

Pro odhad fononového příspěvku se bohužel nedá použít slitina LaPdAl, která by měla s CePdAl velmi podobné atomové hmotnosti. Krystalizuje totiž v ortorombické mříži typu LaNiAl [13].

Předpokládejme tedy, že CePdAl má podobné fononové spektrum jako LuPdAl, které má stejnou strukturu a podobné meziatomové vzdálenosti a hmotnosti. Fononový příspěvek u LuPdAl a YPdAl byl zkoumán v rámci [9]. Obě tyto látky jsou složeny z 3 různých atomů, a proto mají 3 akustické a 6 optických větví. Experiment ukazuje, že fononové spektrum těchto látek lze popsat pomocí třech parametrů – Debeyovy teploty θ_D a dvou einsteinových teplot θ_{E1} a θ_{E2} , popisujících 2 a 4 optické větve. Experimentálně byly určeny hodnoty zapsané v tabulce č. 2.

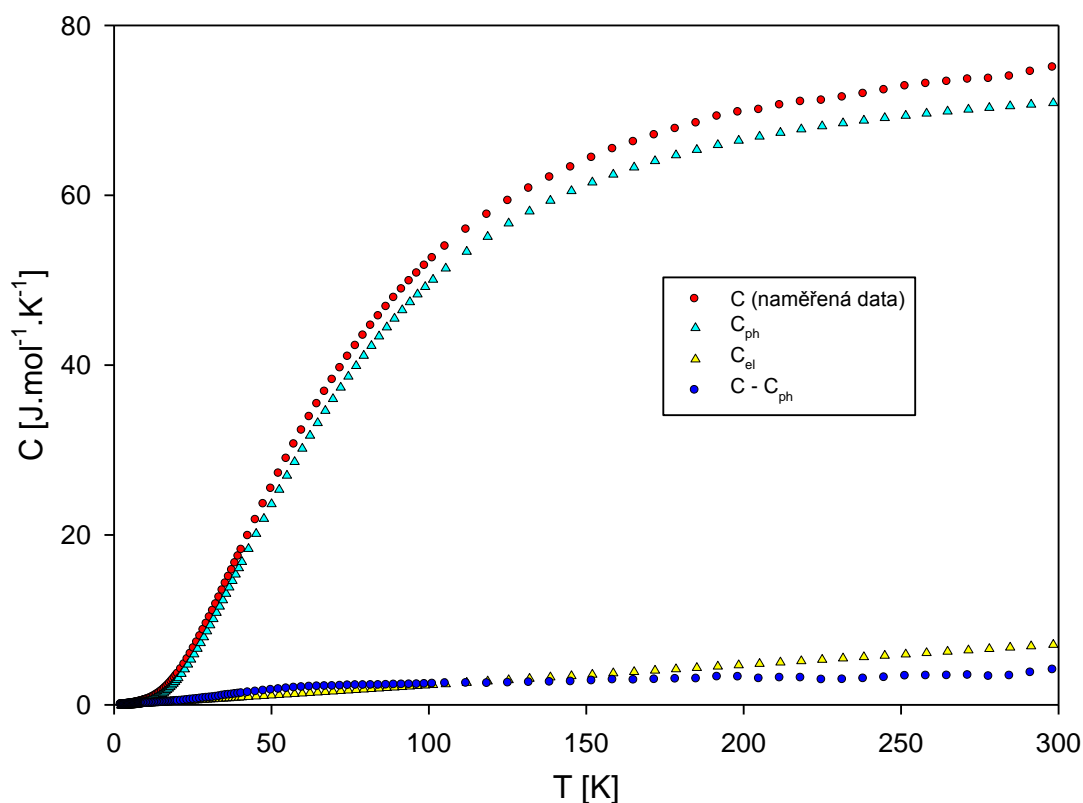
Tabulka č. 2 – Experimentálně zjištěné Debeyovy a Einsteinovy teploty pro YPdAl a LuPdAl.

	θ_D (K)	θ_{E1} (K)	θ_{E2} (K)
YPdAl	177(4)	174(10)	323(30)
LuPdAl	150(3)	159(10)	311(30)
$\text{Ce}_{20}\text{Y}_{80}\text{PdAl}$	171	171	321

Pokud poměrně zohledníme (lineárně s koncentrací) 20% obsah ceru ($\approx \text{LuPdAl}$) a 80% obsah yttria ($\approx \text{YPdAl}$), dostáváme předpokládané hodnoty pro $\text{Ce}_{20}\text{Y}_{80}\text{PdAl}$. Data jsou uvedena v tabulce č. 2. Spočtená Debeyova teplota koresponduje s naitovanou Debeyovou teplotou 172(3) K.

Z těchto hodnot jsem dle (4) a (5) spočetl očekávaný fononový příspěvek k měrnému teplu a společně s elektronovým příspěvkem a naměřenými daty jsem je vynesl do grafu č. 6. Pokud od Celkového měrného tepla odečtu fono-

nový a elektronový příspěvek, mělo by mi zůstat slabé (cer je zde zastoupen pouze z 20%) Schottkyho měrné teplo. Do grafu jsem ještě vynesl rozdíl naměřené kapacity a spočteného fononového příspěvku. Od teploty 110 K je však tento rozdíl menší, než elektronový příspěvek. Přestože je u hodnoty $(C - C_{ph} - C_{el})$ poměrně velká chyba, není dostatečně velká na to, aby pokryla tento záporný rozdíl. Fononový či elektronový příspěvek jsou tedy špatně.



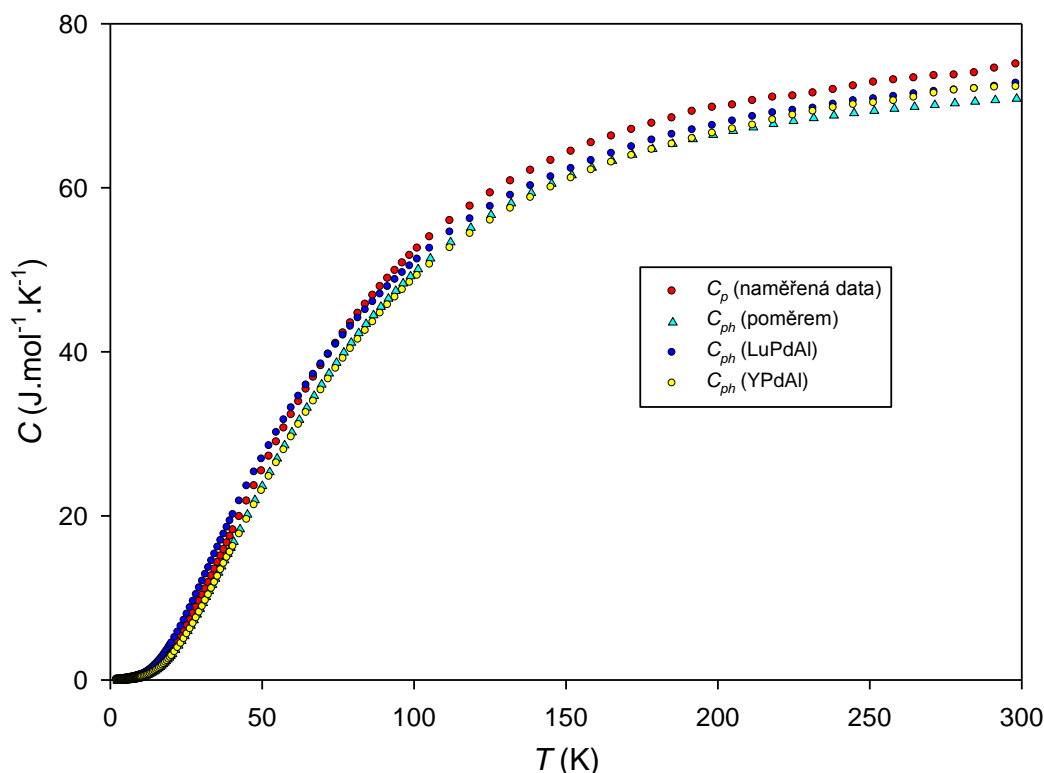
Graf č. 6 - analýza příspěvků k měrnému teple $Ce_{20}Y_{80}PdAl$.

Do grafu č. 7 jsem zanesl fononové příspěvky čistého $LuPdAl$ a $YPdAl$ naměřené v rámci [9]. Použitím ani jednoho z nich nelze vysvětlit scházející elektronové měrné teplo.

Chyba je s největší pravděpodobností v určení příspěvku od elektronů. Je parné, že za vysokých teplot je hodnota Sommerfeldova koeficientu zřejmě podstatně nižší než uvažovaná hodnota 24.2 mJ/mol.K a je tedy u $Ce_{20}Y_{80}PdAl$ závislá na teplotě. Tuto závislost nyní budeme zkoumat podrobněji.

4.3 Hledání závislosti $\gamma(T)$

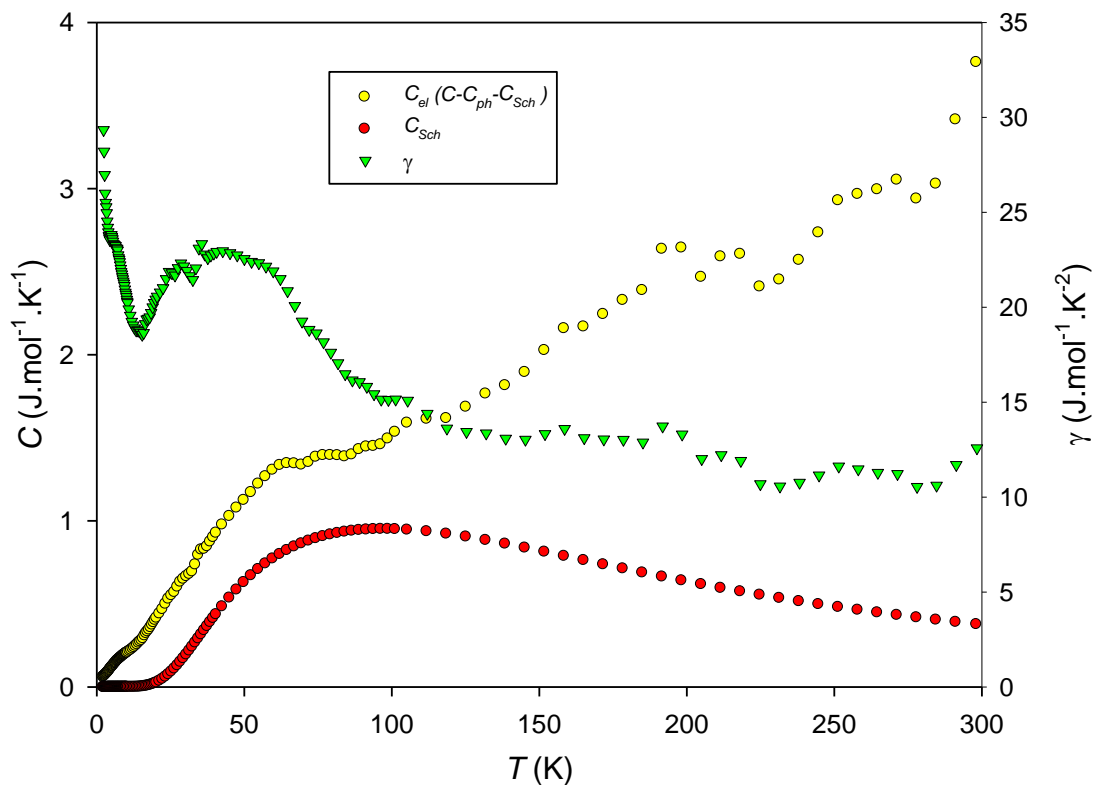
Dá se předpokládat, že za pokojové teploty bude γ konstantní a až za nízkých teplot se zvýší. Podobný průběh závislosti $\gamma(T)$ bychom měli nalézt i pro ostatní vzorky, navíc očekáváme, že se vzrůstajícím obsahem ceru bude závislost patrnější. Abychom byli schopni analyzovat měrné teplo všech vzorků, zaměříme se na hledání vysokoteplotního Sommerfeldova koeficientu.



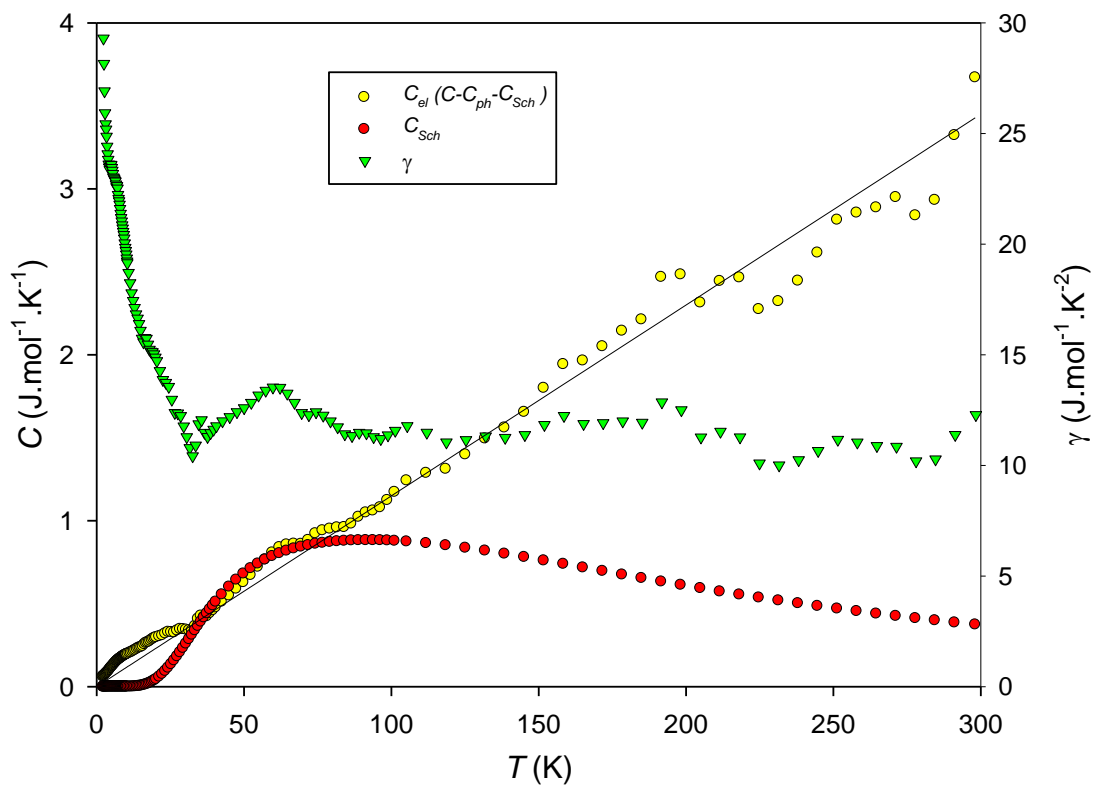
Graf č. 7 – srovnání fononových příspěvků k měrnému teplu od LuPdAl a YPdAl.

Abychom ho byli schopni určit, vyjdeme z dílčích závěrů práce [12], která pomocí studia magnetické susceptibility CePdAl určila jeho parametry krystalového pole a rozštěpení energetických hladin. Výpočet přepočítal Doc. RNDr. Martin Diviš CSc. a dospěl ke stejným závěrům. Nevíme, jaká je nepřesnost určení parametrů krystalového pole a tudíž ani nepřesnost v určení energetických hladin. Z těchto dat jsme schopni dle (14) spočítat Schottkyho magnetický příspěvek k měrnému teplu.

Dále předpokládáme, že u všech vzorků $Ce_{1-x}Y_xPdAl$ bude štěpení energetických hladin stejné, jen se Schottkyho příspěvek projeví různou měrou v závislosti na koncentraci ceru – ve výpočtu ho tedy pronásobíme faktorem $1 - x$. Nutno podotknout, že tento předpoklad nemusí být správný, avšak případné chyby v určení velikosti Schottkyho nebudou mít příspěvek u zkoumaných sloučenin zásadní vliv na naši analýzu. Nyní již nic nebrání tomu, abychom od naměřeného měrného tepla $Ce_{20}Y_{80}PdAl$ odečetli fononový příspěvek spočtený dle parametrů z tabulky č. 2 a 20% Schottkyho příspěvek dle parametrů z tabulky č. 3. Toto zbylé měrné teplo by mělo odpovídat elektronovému. Tento průběh s Schottkyho příspěvkem vyneseme do grafu č. 8 spolu se závislostí $\gamma(T)$ spočtenou ze získaného elektronového měrného tepla.



Graf č. 8 - Magnetický a elektronový příspěvek k měrnému teplu u $\text{Ce}_{20}\text{Y}_{80}\text{PdAl}$. Elektronový příspěvek je spočten jako zbytek odečtení fononového a Shottkyho příspěvku od naměřeného celkového měrného tepla.



Graf č. 9 - Magnetický a elektronový příspěvek k měrnému teplu u $\text{Ce}_{20}\text{Y}_{80}\text{PdAl}$. Příspěvky jsou nyní počítány z upravených parametrů v tabulce č. 3. Vidíme očekávaný průběh Sommerfeldova koeficientu na teplotě.

Závislost Sommerfeldova koeficientu na teplotě není ideální – očekáváme pokles a poté konstantní hodnotu. Ukazuje se, že tyto závislosti se hodně mění při malých změnách počátečních parametrů fononového příspěvku. Vzhledem k tomu, že vstupní parametry v tabulce č. 2 a č. 3 jsou určeny s poměrně velkou chybou, upravíme je tak, aby odpovídali našemu očekávání. Nejlepších výsledků jsme dosáhli pro parametry uvedené v tabulce č. 3 - jak je vidět v grafu č. 9.

Nyní můžeme poměrně jednoduše určit vysokoteplotní Sommerfeldův koeficient $\gamma = 12(2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. Tato hodnota dobře popisuje průběh elektronového měrného tepla nad 50 K. V grafu č. 9 je elektronový příspěvek spočtený dle (10) znázorněn přímkou.

Tabulka č. 3 - koeficienty určující fononový, magnetický a elektronový příspěvek k měrnému teplu pro všechny použité vzorky, získané analýzou popsanou v textu. Uvedená hodnota γ se vztahuje k teplotám nad 50 K.

	θ_D (K)	θ_{E1} (K)	θ_{E2} (K)	E_1 (K)	E_2 (K)	E_3 (K)	γ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
<i>YPdAl</i>	177.0	174	323	-	-	-	5.9
<i>Ce₂₀Y₈₀PdAl</i>	169.5	168	317	0	155	420	12
<i>Ce₅₀Y₅₀PdAl</i>	155.0	160	317	0	155	420	15
<i>Ce₇₀Y₃₀PdAl</i>	153.0	160	317	0	150	420	15
<i>Ce₈₀Y₂₀PdAl</i>	150.0	160	317	0	150	410	16
<i>Ce₉₀Y₁₀PdAl</i>	150.0	159	316	0	145	390	17
<i>CePdAl</i>	150.0	159	316	0	142	350	18

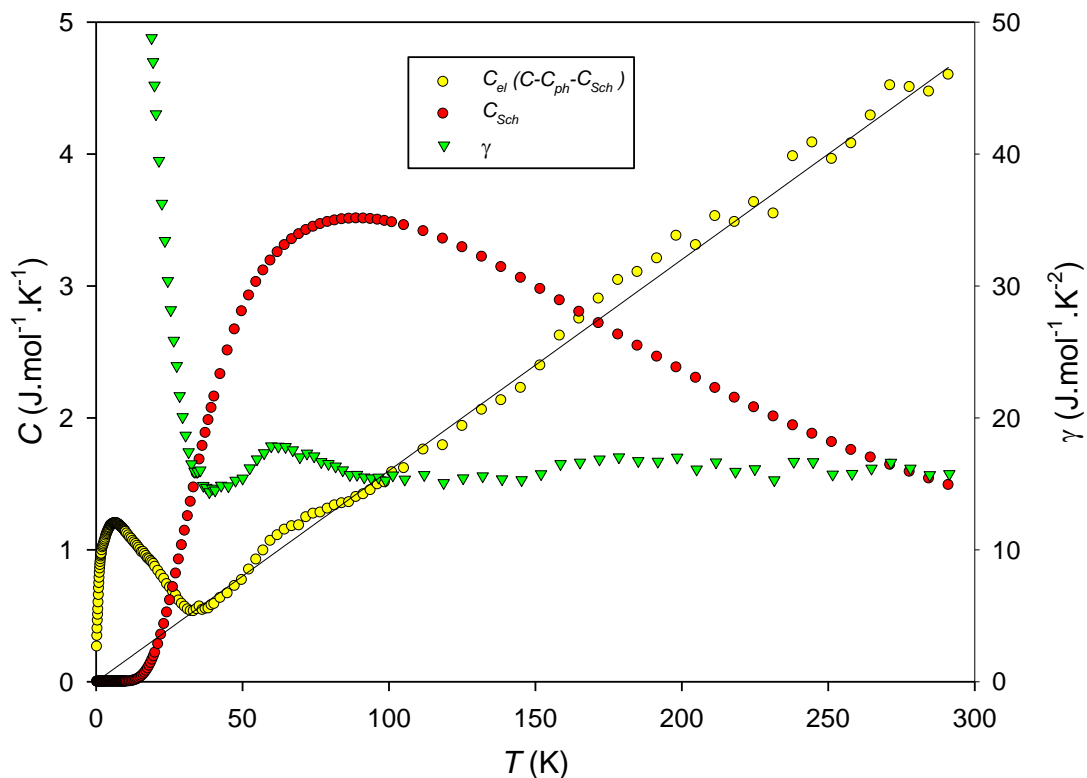
4.4 Analýza ostatních vzorků

Obdobně zpracujeme naměřená data pro všechny ostatní vzorky. Upravené hodnoty parametrů jsou uvedeny v tabulce č. 3 spolu s nafitovanými hodnotami vysokoteplotního Sommerfeldova koeficientu. Průběh elektronového a Schottkyho příspěvku pro koncentrace ceru 80% a 100% uvádím v grafech č. 10 a č. 11.

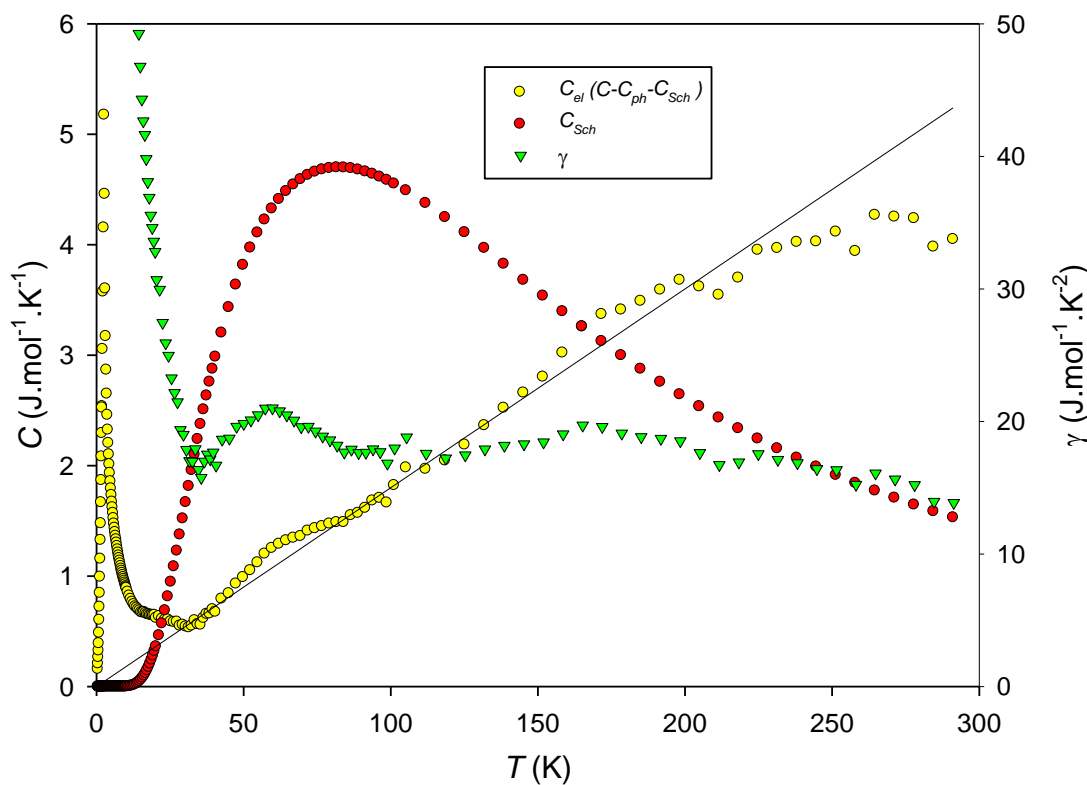
Se zvyšující se koncentrací ceru se stále více projevuje prudký nárůst γ v oblasti nízkých teplot, kvůli kterému nelze vysokoteplotní Sommerfeldův koeficient určovat dle rovnice (19).

Nafitované parametry v tabulce č. 3 jsou určeny tak, aby závislost $\gamma(T)$ nevykazovala přílišné kolísání, proto u nich není uvedena nepřesnost. Očekáváme, že je maximálně 10%.

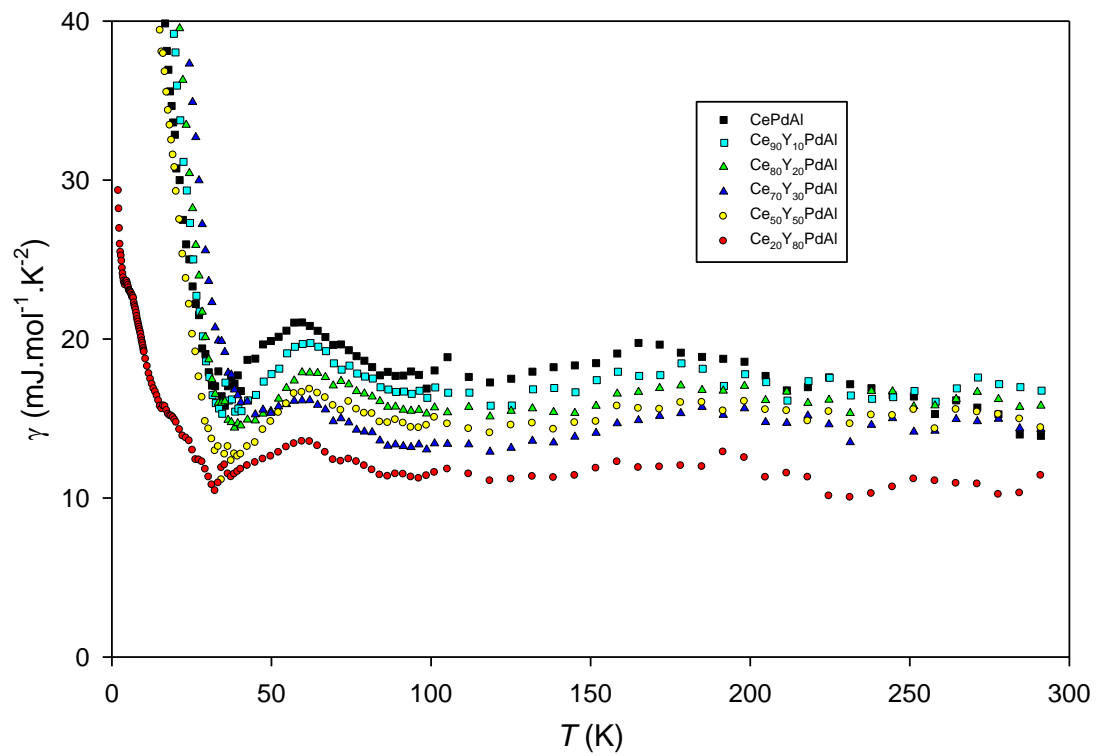
Do grafu č. 12 jsme zanesli spočtené průběhy závislostí $\gamma(T)$ pro všechny měřené vzorky.



Graf č. 10 - Magnetický a elektronový příspěvek k měrnému teplu u $\text{Ce}_{80}\text{Y}_{20}\text{PdAl}$. Příspěvky jsou počítány z upravených parametrů v tabulce č. 3. Trojúhelníky značí průběh Sommerfeldova koeficientu.



Graf č. 11 - Magnetický a elektronový příspěvek k měrnému teplu u CePdAl . Příspěvky jsou počítány z upravených parametrů v tabulce č. 3. Trojúhelníky značí průběh Sommerfeldova koeficientu.



Graf č. 12 – Závislost Sommerfeldova koeficientu na teplotě pro různé vzorky.

5. Diskuse

Jednoduchou počáteční analýzou jsme ukázali, že ve všech námi zkoumaných vzorcích není hodnota Sommerfeldova koeficientu konstantní, ale závisí na teplotě. Tím se vysvětlují rozdílné hodnoty γ z různých zdrojů. V souvislosti s tímto zjištěním se však ukázalo nemožné určit elektronový příspěvek, neboť pro průběh závislosti $\gamma(T)$ nejsou známé žádné teoretické podklady.

Zavrhlí jsme proto původní ideu fitovat vztah (15) na naměřená data, neboť by to již nešlo provést. Naším novým cílem se tak stalo zjištění závislosti $\gamma(T)$. K tomu jsme museli využít výsledků z [9] a [12]. Prokázali jsme velkou citlivost hledané závislosti na Debeyově teplotě, což je způsobeno s tím, že fononový příspěvek tvoří převážnou část celkového měrného tepla.

Předpoklad, že hledaná závislost bude v okolí nízkých teplot prudce klesající a dále se ustálí na jedné hodnotě, se ukázal být správný. Podařilo se nám poupravit vstupní parametry tak, že u všech měřených vzorků vyšla podobná očekávaná závislost jak je vidět v grafu č. 12.

Ukázali jsme, že vysokoteplotní (nad 50K) Sommerfeldův koeficient je konstantní a navzdory očekávání není příliš vysoký (do $20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$). Do YPdAl stačí malá příměs ceru (20%) a vysokoteplotní Sommerfeldův koeficient se zvětší o více než 100%. S přibývajícím podílem ceru se Sommerfeldův koeficient dále nepatrně zvyšuje. Jiná situace je u nízkoteplotního γ . Ten se se zvyšujícím se obsahem ceru zvyšuje mnohem rychleji, pro CePdAl očekáváme hodnoty kolem $200 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$, v souladu s odhadem v práci [8]. Přesné hodnoty se špatně určují kvůli nemožnosti použít jednoduchý vztah (18).

Kromě Sommerfeldova koeficientu jsme určili polohy rozštěpených energetických hladin a velikosti Debeyovy a dvou Einsteinových teplot. K těmto hodnotám jsme dospěli pouze na základě předpokladu, že závislost $\gamma(T)$ bude mít námi očekávaný tvar. Hodnoty z tabulky č. 3 je proto třeba uvažovat pouze jako orientační. Hodnoty energetického rozštěpení vlivem krystalového pole jsou mírně odlišné od hodnot uvedených v práci [12]. Vzhledem k metodám, které byly použity k jejich zjištění, je tento rozdíl nepodstatný. Všechny Debeyovy a Einsteinovy teploty se nacházejí mezi hodnotami YPdAl a LuPdAl a kvalitativně sledují trend mezi oběma krajními případy. Náš úvodní předpoklad o podobnosti fononových příspěvků byl tedy správný.

6. Závěr

Podařilo se nám určit závislost Sommerfeldova koeficientu na teplotě pro všechny zkoumané vzorky. Ukázali jsme, že často používané fitování vztahu (18) v oblasti nízkých teplot se u látek, které se magneticky uspořádávají, nesmí přeceňovat. Vlivem magnetických interakcí dochází pod teplotou cca 50 K ke zvyšování elektronového měrného tepla. Nad touto teplotou je již Sommerfeldův koeficient konstantní a plně platí vztah (10).

Seznam literatury

- [1] Petr Kratochvíl, Václav Valvoda, *Úvod do fyziky pevných látek*, SPN, Praha, 1973.
- [2] C. Kittel, *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha, 1985.
- [3] M. T. Hutchings, *Solid State Phys.* **16** (1964) 227.
- [4] H. A. Kramers, *Konink. Ned. Akad. Wetenschap.* **B33** (1930) 959.
- [5] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, 2004.
- [6] H. Kitazawa, A. Matsuhita, T. Matsumoto, *Physica B* **199&200** (1994) 28-30.
- [7] A. Dönni, G. Ehlers, H. Maletta, P. Fischer, H. Kitazawa, M. Zolliker, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8** (1996) 11213-11229.
- [8] C. Schank, F. Jährling, L. Luo, A. Grauel, C. Wassilew, R. Borth, G. Olesch, C. D. Bredl, C. Geibel, F. Steglich, *Journal of Alloys and Compounds* **207/208** (1994) 329-332.
- [9] P. Daniel, P. Javorský, J. Prchal, E. Šantavá, S. Daniš, *CSMAG'07 Conference*. UPJŠ, Košice (2007) 4P27.
- [10] H. Kitazawa, J. Prchal, N. Tsujii, M. Imai, G. Kido, *Physica B* **378-380** (2006) 803-804.
- [11] J. Prchal H. Kitazawa, *bude publikováno* (2008) .
- [12] Y. Isikawa, T. Mizushima, N. Fukushima, T. Kuwai, J. Sakurai, H. Kitazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) Suppl. B 117-122.
- [13] F. Hulliger, *Journal of Alloys and Compounds* **218** (1995) 44-46.