Univerzita Karlova v Praze
Matematicko–fyzikální fakulta

Bakalářská práce

Silvie Mašková

Hydrogenace intermetalických sloučenin uranu

Katedra fyziky elektronových struktur

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Ladislav Havela, CSc.

Studijní program: Obecná fyzika

2006

Ještě před samotným úvodem této práce bych ráda poděkovala všem, kteří se zasloužili o to, že předkládaná práce vznikla. Ráda bych tímto poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce Doc. RNDr. Ladislavu Havelovi, CSc., pod jehož odborným vedením práce vznikla. Dále jsem velice vděčná Mgr. Khrystyně Miliyanchuk a Dr. Evě Šantavé.

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

V Praze dne 30. května 2006 Silvie Mašková

1. Vlastnosti aktinoidů a jejich sloučenin *4*

1.1 Vlastnosti lanthanoidů **5**

1.2 Vlastnosti d – prvků **5**

1.3 Vlastnosti aktinoidů **6**

1.4 Vlastnosti sloučenin aktinoidů **6**

a. Sloučeniny s velmi vysokým obsahem uranu 7

b. Sloučeniny s nižším obsahem uranu a d_{U-U} mnohem menšími než je Hillova mez 7

c. Itinerantní feromagnety s hodnotou d_{U-U} kolem Hillovy meze nebo nižší 7

d. Sloučeniny s malou koncentrací uranu a velkou d_{U-U} 7

e. Sloučeniny s velmi malou koncentrací uranu 7

f. Těžkofermionové materiály 8

g. Ostatní sloučeniny 8

2. Popis magnetických vlastností *9*

2.1 Rozdělení látek podle odezvy na vnější magnetické pole **9**

2.2 Látky se spontánním uspořádáním magnetických momentů **9**

2.3 Magnetizace u feromagnetů **10**

3. UTX sloučeniny *11*

3.1 Struktura ZrNiAl **11**

3.2 $UCo_{1-x}Fe_xSn$ **11**

4. Magnetické vlastnosti hydridů ternárních uranových intermetalik *14*

5. Experiment *15*

5.1 Syntéza hydridů **15**

5.2 Studium parametrů rentgenovou difrakcí **16**

5.3 Měření magnetických vlastností **16**

6. Naměřené hodnoty a jejich diskuse *18*

6.1 Výsledky rentgenové difrakce **18**

6.2 Výsledky magnetických měření **22**

7. Závěr *25*

8. Literatura *27*

Název práce: Hydrogenace intermetalických sloučenin uranu
Autor: Silvie Mašková
Katedra: Katedra fyziky elektronových struktur
Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Ladislav Havela, CSc.
e – mail vedoucího: havela@mag.mff.cuni.cz

Abstrakt: Práce se zabývá vlivem hydrogenace na vlastnosti vybraných intermetalických sloučenin uranu s tranzitivními kovy a *p*-kovy. Absorpce vodíku má dva významné vlivy na strukturu a vazebné vlastnosti: dochází k expanzi krystalové mříže a k vazbám atomů vodíku s ostatními atomy v mříži. Byly studovány sloučeniny typu $UCo_{1-x}Fe_xSn$, pro obsah železa od 3 do 20% a po hydrogenaci byla určena jejich struktura. U sloučenin uranu je výsledné chování závislé na okolí uranových iontů. Hydrogenace má výrazný vliv na magnetické vlastnosti. V této práci byly změny magnetického chování studovány měřením teplotní závislosti magnetizace. Curieova teplota v důsledku absorpce vodíku systematicky vzrůstá.
Klíčová slova: uranové sloučeniny, magnetické vlastnosti, absorpce vodíku

Title: Hydrogenation of uranium intermetallic compounds
Author: Silvie Mašková
Department: Department of Electronic Structures
Supervisor: Doc. RNDr. Ladislav Havela, CSc.
Supervisor´s e-mail address: havela@mag.mff.cuni.cz

Abstract: Presented work deals with influence of hydrogenation on the properties in uranium intermetallic compounds with transition and p-metals. The hydrogen absorption has two prominent impacts on the structure and bonding: the crystal lattice expands and hydrogen is bound to atoms in the crystal lattice. We have studied the compounds $UCo_{1-x}Fe_xSn$, for Fe concentrations 3-20%, and their structure has been determined upon the hydrogenation. For U compounds, properties are dependent on surroundings of U ions. The hydrogenation has a very pronounced influence on magnetic properties. Variations of magnetic properties were studied by means of measurement of the temperature dependence of magnetization. The Curie temperature increases systematically due to the hydrogen absorption.
Keywords: uranium compounds, magnetic properties, hydrogen absorption

1. Vlastnosti aktinoidů a jejich sloučenin

Na tvorbě magnetického momentu se podílejí pouze částečně zaplněné orbitaly atomů. Vnější neuzavřené orbitaly se ve sloučeninách zapojují do vazeb, takže je tvorba magnetického momentu závislá na neuzavřených vnitřních orbitalech. Prvky s takovými orbitaly se nazývají přechodné (tranzitivní). V periodické tabulce prvků jsou to prvky ve skupině železa (neuzavřené 3*d*), paladia (4*d*), platiny (5*d*), lanthanoidů (4*f*) a aktinoidů (5*f*). Specifické vlastnosti aktinoidů nejlépe vyniknou v porovnání se skupinami ostatními.

1.1 Vlastnosti lanthanoidů

Nositeli magnetického momentu jsou elektrony 4*f*. Vlnové funkce 4*f* jsou poměrně hluboko uvnitř atomu, proto jsou elektrony v těchto stavech lokalizované – nedochází k překryvu vlnových funkcí 4*f* mezi sousedními atomy. Tyto elektrony se nepodílejí na kovové vazbě s proto základními rysy 4*f* magnetismu jsou závislé na magnetických momentech, které mají charakter momentů ve volných iontech. Základní stav (charakterizovaný kvantovými čísly *S*, *L*, *J*) je určen Hundovými pravidly.

Pro magnetický moment potom platí vztah:

$$\mu = g\frac{e}{2m}J, \tag{1}$$

kde g se nazývá Landého g – faktor.

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

Magnetické uspořádání nastává v důsledku nepřímé výměnné interakce, zprostředkované polarizací vodivostních elektronů, zvané RKKY interakce.

1.2 Vlastnosti d–prvků

U *d*–kovů (tranzitivních kovů) se zaplňují *d*–stavy, jejichž vlnové funkce jsou prostorově více rozlehlé než stavy 4*f* u lanthanoidů, proto dochází k překryvu těchto funkcí mezi sousedními atomy. Elektrony v *d*–stavech se podílejí na kovové vazbě.

d–pásy se vlivem elektron–elektronových interakcí mohou štěpit na dva sub-pásy, pro dvě různé hodnoty spinu (nahoru a dolů). V důsledku toho dochází ke vzniku makroskopického magnetického momentu, který však není přímo svázán s momenty volných iontů. Orbitální momenty jsou potlačeny. Silné výměnné interakce mohou vést k vysokým kritickým teplotám magnetického uspořádání, které nastává zejména při vysokých hustotách elektronových stavů na Fermiho mezi.

1.3 Vlastnosti aktinoidů

Aktinoidy jsou svými vlastnostmi zhruba mezi lanthanoidy a *d*–prvky. Lehké aktinoidy jsou spíše podobné 3*d*–kovům kvůli větší rozlehlosti 5*f*–funkcí. Proto je jejich magnetismus spíše podobný itinerantnímu magnetismu tranzitivních kovů než lokalizovanému 4*f*-magnetismu lanthanoidů. Specifikem jsou velké orbitální momenty v itinerantních systémech, indukované v případě spinové polarizace silnou spin-orbitální interakcí. Ty dávají vznik silné magnetické anizotropii. 5*f* stavy těžkých aktinoidů za americiem, $Z = 95$, se více podobají stavům 4*f* u lanthanoidů.

1.4 Vlastnosti sloučenin aktinoidů

I když je *d*–kov sám o sobě magneticky uspořádaný (kobalt, nikl, železo), ve sloučenině s uranem se stává většinou nemagnetickým, výjimkou jsou sloučeniny s velkým obsahem tranzitivního kovu, u kterých může převládnout *d*–magnetismus. Důvodem je hybridizace 5*f* a 3*d* stavů a rozdíl elektronegativit, které vedou k zaplňování 3*d* stavů, jež se tak stávají magneticky inaktivní. Důležitým kritériem pro vznik magnetického uspořádání je meziuranová vzdálenost v krystalové mříži. Pro hodnoty $d_{U\text{-}U} > 3{,}4 - 3{,}6$ Å (tzv. Hillova mez) je 5*f* pás dostatečně úzký na to, aby vysoká hustota stavů na Fermiho mezi vedla k magnetickému uspořádání, pokud není magnetismus likvidován silnou hybridizací s ostatními stavy ligandů. Pro sloučeniny s menší hodnotou $d_{U\text{-}U}$ je základní stav typicky nemagnetický, často supravodivý. Pro sloučeniny UTX, studované v této práci, je $d_{U\text{-}U}$ zhruba v kritické oblasti 3,4 – 3,6 Å.

Změny hodnot $d_{U\text{-}U}$ jsou v pozadí značně rozdílného chování různých sloučenin uranu, které je možno rozdělit do několika typických skupin.

a. Sloučeniny s velmi vysokým obsahem uranu

Stechiometrie těchto sloučenin vede k velmi malým meziuranovým vzdálenostem, proto dochází k překryvům 5*f*–funkcí sousedních atomů uranu. Tyto sloučeniny jsou slabě paramagnetické a supravodivé.

Př. U_6Fe, U_6Co, U_6Ni, U_3Ir, U_3Si…

b. Sloučeniny s nižším obsahem uranu a $d_{U\text{-}U}$ mnohem menšími než je Hillova mez

Tato stechiometrie vede k slabě paramagnetickému chování. Tyto sloučeniny mají supravodivý základní stav.

c. Itinerantní feromagnety s hodnotou $d_{U\text{-}U}$ kolem Hillovy meze nebo nižší

Magnetické uspořádání je pozorováno u stechiometrie 1:1. Typický zástupce této skupiny má malý moment a relativně velkou teplotu uspořádání.

Př. UIr (T_C = 46 K, spontánní magnetický moment μ_S = 0,45 μ_B).

d. Sloučeniny s malou koncentrací uranu a velkou $d_{U\text{-}U}$

Uranové sloučeniny s malými U–U vzdálenostmi jsou feromagnetické, pro větší vzdálenosti přechází feromagnetismus v antiferomagnetismus díky nepřímým výměnným interakcím.

Př. UGa_2, UGe_2…

e. Sloučeniny s velmi malou koncentrací uranu

U těchto sloučenin jsou meziuranové vzdálenosti výrazně vyšší než je Hillova mez, proto je charakter základního stavu určen silou hybridizace 5*f* stavů se stavy ligandů , neboť je překryv 5*f*–funkcí sousedních atomů uranu již velmi malý. To znamená, že tyto sloučeniny mohou mít magnetický i nemagnetický základní stav.

f. Těžkofermionové materiály

Tyto materiály vykazují koexistenci magnetického uspořádání a supravodivosti. Pokud se uspořádávají, je to při velmi nízkých teplotách.

Př. UCu_5: T_N = 15 K, U_2Zn_{17}: T_N = 9,7 K.

g. Ostatní sloučeniny

Kromě binárních sloučenin existuje i velká skupina sloučenin ternárních, často obsahujících tranzitivní kov T a netranzitivní kov X (UTX, U_2T_2X, UT_2X_2), ve kterých dochází k hybridizaci 5*f* stavů se stavy ligandů, která je dominantním činitelem při rozhodování o typu základního stavu.

2. Popis magnetických vlastností

2.1 Rozdělení látek podle odezvy na vnější magnetické pole

Magnetické vlastnosti látky, tedy charakter jejich odezvy na vnější magnetické pole H, jsou charakterizované hodnotou magnetické susceptibility χ s rozměrem [m^3/mol]:

$$M = \chi H \tag{3}$$

M – magnetizace

Podle hodnoty susceptibility dělíme látky na diamagnetické a paramagnetické. U látek diamagnetických se výsledný magnetický moment orientuje tak, že má směr opačný než vnější pole. Susceptibilita je záporná, nezávislá na poli i teplotě. U látek paramagnetických se výsledný magnetický moment orientuje souhlasně se směrem vnějšího magnetického pole. Mají tedy kladnou hodnotu susceptibility, která je nezávislá na poli. Existují–li v látce magnetické momenty, jejichž velikost nezávisí na teplotě, hodnota susceptibility závisí na teplotě podle Curieova zákona:

$$\chi = \frac{C}{T}, \tag{4}$$

kde C je Curieova konstanta charakteristická pro každou látku. Pro nemagnetické tranzitivní kovy je však typičtější tzv. Pauliho paramagnetismus, kdy hodnota susceptibility, která odráží hustotu stavů na Fermiho mezi, je teplotně nezávislá.

2.2 Látky se spontánním uspořádáním magnetických momentů

Kromě paramagnetických látek, u nichž je bez přítomnosti vnějšího magnetického pole výsledný magnetický moment nulový, jelikož jsou momenty jednotlivých atomů orientovány náhodně, existují také látky se spontánní magnetizací. To znamená, že se magnetické momenty jednotlivých atomů orientují i bez přítomnosti vnějšího pole. Takto se látky orientují v důsledku interakcí mezi ionty. Tyto látky dělíme podle toho, jestli jsou magnetické momenty sousedních iontů orientovány paralelně (feromagnetické) nebo antiparalelně (antiferomagnetické).

U běžných feromagnetů podléhá teplotní závislost susceptibility Curie–Weissovu zákonu s kritickou teplotou Θ_P, která je blízká Curieově teplotě T_C. Pro teplotu vyšší než je Curieova teplota přecházejí feromagnety do paramagnetického uspořádání. Curie–Weissův zákon má tvar:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \Theta_P} \tag{5}$$

Atomy v antiferomagnetické látce tvoří dvě krystalografické podmříže, které se liší orientací magnetických momentů. Pro určení celkové magnetizace je třeba určit magnetizace obou podmříží a poté je složit ve výslednou magnetizaci. Teplotní závislost susceptibility má v paramagnetické oblasti (nad teplotou Néelovou, T_N) stejný tvar jako u feromagnetů

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_P}, pro T > T_N \ , \tag{6}$$

kde Θ_P je tzv. antiferomagnetická Curieova teplota (asymptotická Curieova teplota), jež je typicky záporná. Pod T_N susceptibilita obvykle klesá.

2.3 Magnetizace u feromagnetů

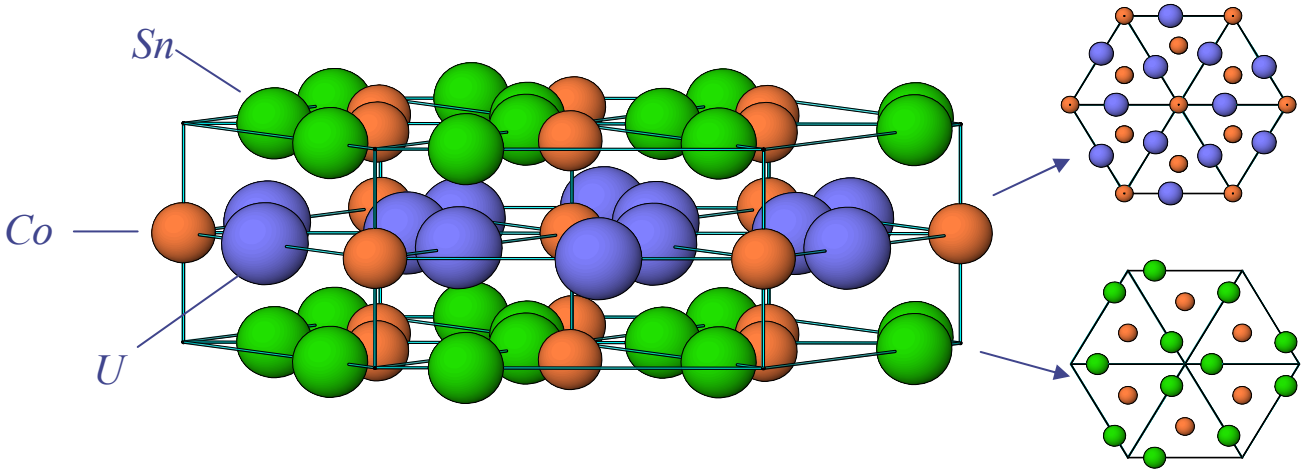
Magnetizace feromagnetické látky lze dosáhnout dvěma procesy: posuvem doménových stěn nebo rotací vektoru magnetizace v doménách. Ve slabých polích dochází přednostně k posuvu doménových stěn, jelikož tyto posuvy nejsou tak energeticky náročné jako rotace vektoru magnetizace. Teprve při vyšších polích dochází po dokončení posuvu doménových stěn k rotaci vektoru magnetizace v doméně. Posuv doménových stěn má za následek růst domén výhodně orientovaných vzhledem k vnějšímu poli. U látek s velmi silnou magnetokrystalovou anizotropií, jako jsou námi studované feromagnety na bázi uranu, k rotaci vektoru magnetizace v prakticky dosažitelných polích nedochází. Detaily zmiňovaných jevů se projevují ve tvaru hysterezní smyčky na polní závislosti magnetizace.

3. UTX sloučeniny

3.1 Struktura ZrNiAl

UTX sloučeniny krystalizují v jedné ze čtyř krystalových struktur (hexagonální typu ZrNiAl, GaGeLi, ortorombické typu TiNiSi a kubické typu MgAgAs). Z obrázku 3.1 je patrné, že struktura ZrNiAl (odvozená od struktury Fe_2P) je hexagonální strukturou skládající se ze dvou typů basálních rovin. Jedna obsahuje U a T atomy a druhá T a X atomy. Nejbližší atomy uranu v této struktuře jsou v hexagonální basální rovině. U těchto sloučenin dochází k silné hybridizaci podél směru nejbližších atomů uranu, magnetické momenty jsou potom téměř univerzálně kolmé k tomuto směru, tedy ve směru osy *c*. Tendence momentů orientovat se kolmo k U–U vazbě vede k jednoosé anizotropii.

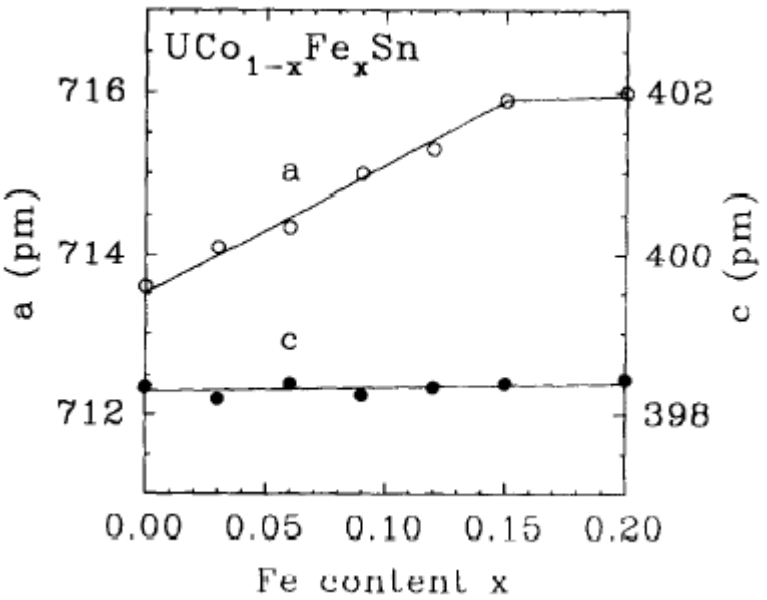
V této práci jsme se zabývali sloučeninou UCoSn, ve které byl kobalt postupně substituován železem, a příslušnými hydridy těchto sloučenin. Byl také pro srovnání studován jeden vzorek sloučeniny $UCo_{0,9}Ni_{0,1}Sn$ a jeho hydrid.



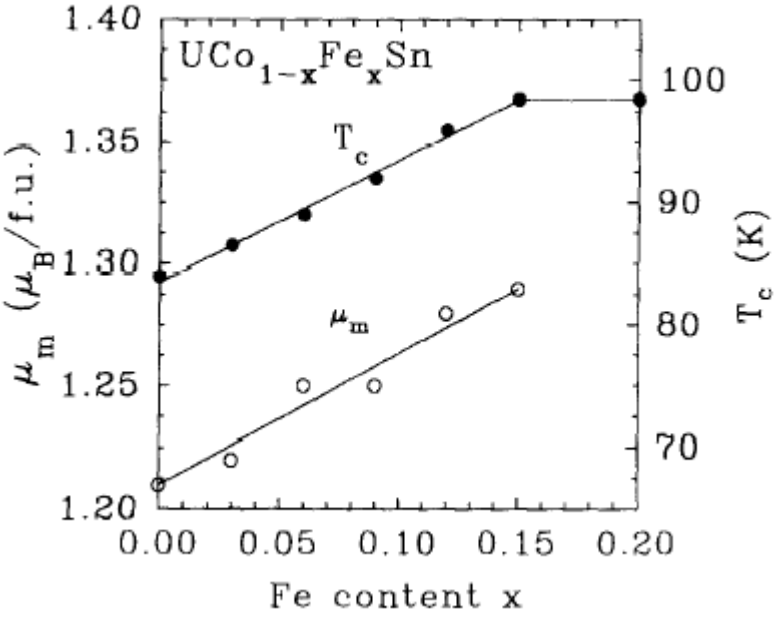
Obr. 3.1: hexagonální struktura typu ZrNiAl a obsazení jednotlivých krystalových poloh atomy pro sloučeninu UCoSn

3.2 $UCo_{1-x}Fe_xSn$

Sloučenina UCoSn krystalizuje v hexagonální struktuře typu ZrNiAl. Analogická sloučenina UFeSn neexistuje, byla však prokázána možnost omezené (limit je asi 20 %) substituce Fe za Co a byl proveden výzkum změn strukturních a magnetických vlastností při této substituci [1,2]. Při ní zůstává mřížový parametr *c* v podstatě konstantní, kdežto parametr *a* roste se vzrůstajícím množstvím železa (viz Obr. 3.2). Malá substituce Fe, jež patrně přednostně zasahuje polohy tranzitivního kovu v T–X vrstvách [1], zjevně vede k silnějšímu magnetickému párování U atomů podél osy *c* než je tomu u čistého kobaltu. S rostoucím obsahem železa tak roste Curieova teplota od 83 K pro UCoSn k 98,2 K pro $UCo_{0,85}Fe_{0,15}Sn$, což je nejvyšší hodnota mezi všemi UTX sloučeninami. Tuto tendenci ukazuje Obr.3.3. Současně také vzrůstá magnetický moment a obě tendence pokračují až k 15 % Fe, kde se již zřejmě začíná projevovat mez rozpustnosti, neboť všechny pozorované závislosti se náhle lámou.



Obr. 3.2: Koncentrační závislost mřížových parametrů v kvaziternárním systému $UCo_{1-x}Fe_xSn$ (převzato z Ref.[1])



Obr. 3.3: Koncentrační závislost Curieovy teploty T_C a spontánního magnetického momentu μ_m v kvaziternárním systému $UCo_{1-x}Fe_xSn$ (převzato z Ref. [1])

4. Magnetické vlastnosti hydridů ternárních uranových intermetalik

Uranové sloučeniny demonstrují velký vliv absorpce vodíku jak na velikost a stabilitu magnetických momentů, tak i na jejich interakce. Absorpce vodíku může být použita k modifikaci magnetických vlastností ternárních uranových intermetalik. Dopování vodíkem, který zaujímá intersticiální polohy, zvětšuje krystalovou mříž o několik procent a může měnit vazebné podmínky. Vodík se do sloučeniny absorbuje jako atom, ne jako molekula. Výsledky předchozích experimentů [3, 4] jsou shrnuty v tabulce 4.1.

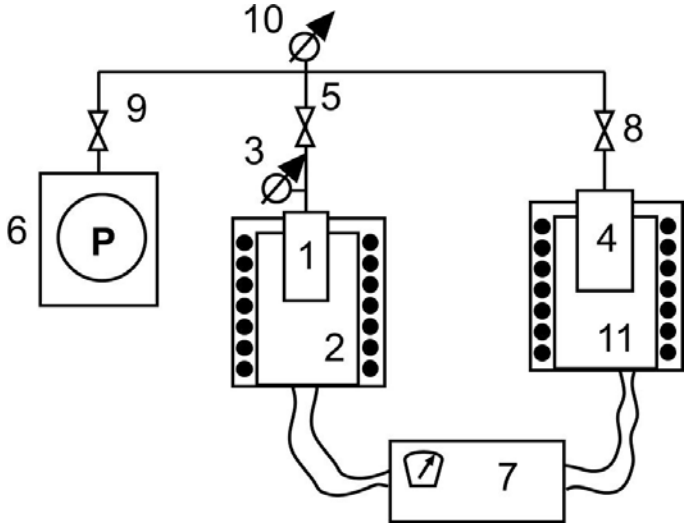
	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	$d_{U\text{-}U}$ (Å)	$\Delta V/V$ (%)	T_C (K)	T_N (K)
UCoSn	7,1459	3,9943	176,6	3,74	-	82	-
$UCoSnH_{1,4}$	7,2386	4,0189	182,4	3,78	3,3	102	-
URuSn	7,3509	3,9496	184,8	3,84	-	54	-
$URuSnH_{1,4}$	7,3932	3,9492	186,9	3,87	1,1	51	-
UNiAl	-	-	-	-	-	-	19
$UNiAlH_{2,3}$	-	-	-	-	-	-	99
UPdSi	-	-	-	-	-	-	31
$UPdSiH_{2,0}$	-	-	-	-	-	-	46
UNiSi	-	-	-	-	-	-	85
$UNiSiH_{2,0}$	-	-	-	-	-	98	-
U_2Ni_2In	7,390	3,576	195,3	3,58	-	-	14
$U_2Ni_2InH_{1,9}$	7,547	3,662	208,6	3,66	6,8	-	60
U_2Ni_2Sn	7,236	3,695	194,9	3,56	-	-	26
$U_2Ni_2SnH_{1,8}$	7,445	3,764	208,6	3,73	6,8	-	84

Tabulka 4.1. Změny parametrů vybraných intermetalik uranu vlivem hydrogenace: mřížové parametry a a c, objem elementární buňky V, meziuranová vzdálenost $d_{U\text{-}U}$, relativní zvětšení objemu elementární buňky $\Delta V/V$, Curieova teplota T_C, Néelova teplota T_N.

5. Experiment

5.1 Syntéza hydridů

Pro přípravu hydridů byly použity sloučeniny U(Co,Fe)Sn, použité ve studii [1]. Tento existující materiál byl rozdrcen na submilimetrový prášek v achátové misce. Pro zabránění oxidace byl materiál pokryt acetonem. Takto získaný materiál byl v keramickém kelímku umístěn do hydrogenační aparatury. Tato aparatura je zobrazena na Obr. 5.1. V aparatuře byl povrch vzorků aktivován žíháním za teploty T = 473 K po dvě hodiny v dynamickém vakuu (10^{-6} mbar), aby se desorbovaly nečistoty z povrchu, které by mohly bránit absorpci vodíku. Reaktor byl následně naplněn vodíkem za vysokého tlaku (120 bar) a potom byl vzorek podroben tepelnému cyklování k T = 923 K. Absorpce vodíku byla indikována poklesem tlaku. Při vysokotlaké syntéze není možné množství vodíku přesněji určit. Z tohoto procesu není možné určit množství absorbovaného vodíku, používáme proto pro hydridy v této práci nadále označení U(Co,Fe)SnH_x . Z analogie s $UCoSnH_x$, u kterého již bylo množství vodíku určeno pomocí desorbčního experimentu (x = 1.4) [4], můžeme podobné hodnoty x očekávat i u hydridů se substitucí Fe. Jedním z důvodů je i málo se měnící hodnota objemové expanze (viz níže).



Obrázek 2. Schéma hydrogenační aparatury.1 – reaktor; 2, 11 – pece; 3, 10 – tlakové měrky; 4 – $LaNi_5$ zásobník s H_2 nebo D_2; 5, 8, 9 – ventily; 6 – čerpací soustava; 7 – regulátor teploty.

Změny mřížových parametrů byly následně zkoumány rentgenovou difrakcí.

5.2 Studium parametrů rentgenovou difrakcí

Prášková rentgenová difrakce byla provedena jak na původních sloučeninách, tak i na připravených hydridech. Nejen původní sloučeniny, ale i hydridy byly pro difrakční experimenty dále nadrceny do jemnějšího prášku.

Data byla získána pomocí difraktometru Philips HZG3 v rozsahu 20-120° s krokem 0,02.

Rentgenová difrakce je založena na reflexi rentgenového paprsku od jednotlivých krystalových rovin, která může být popsána Braggovou rovnicí:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \tag{7}$$

kde n – řád reflexe,

d – mezirovinná vzdálenost,

λ – vlnová délka rentgenového záření,

θ – úhel reflexe.

Rentgenová difrakce je vhodná k určení změn v krystalové mříži vlivem hydrogenace, ale její nevýhodou je, že lehké atomy jako právě vodík nemohou být detekovány, protože mají příliš malý rozptylový faktor. Nemůže tedy být určena jejich poloha.

V našich experimentech (při pokojové teplotě) jsme používali rentgenovo záření Cu-K_α. Analýza byla prováděna nejdříve manuálně, poté co jsme identifikovali jednotlivé reflexe, tak pomocí programu s Rietveldovou analýzou typu *full-profile*, jež je daleko přesnější.

5.3 Měření magnetických vlastností

Byla měřena střídavá (AC) a stejnosměrná (DC) magnetizace v různých magnetických polích pomocí extrakčního magnetometru instalovaného na zařízení Physical Properties Measurement System (PPMS) firmy Quantum Design. Pro tato měření byly vzorky rozdrceny na jemný prášek, který byl zafixován vteřinovým lepidlem tak, aby měla zrníčka náhodnou orientaci, a aby bylo zabráněno orientaci jednotlivých zrn ve vnějším magnetickém poli.

Teplotní závislosti magnetizace byly měřeny v rozmezí teplot 2–300K v externích polích 3 T a 6 T. V paramagnetickém stavu byly zjištěny jen velmi malé rozdíly mezi oběma křivkami, proto nebyla prováděna korekce na feromagnetickou příměs a pro analýzu byly použity data z 6 T.

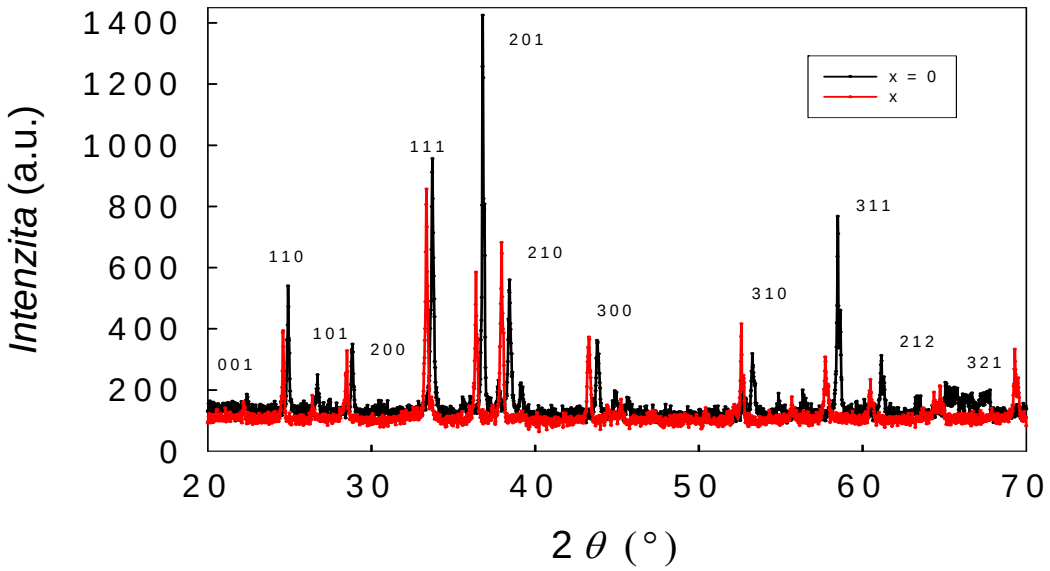
6. Naměřené hodnoty a jejich diskuse

6.1 Výsledky rentgenové difrakce

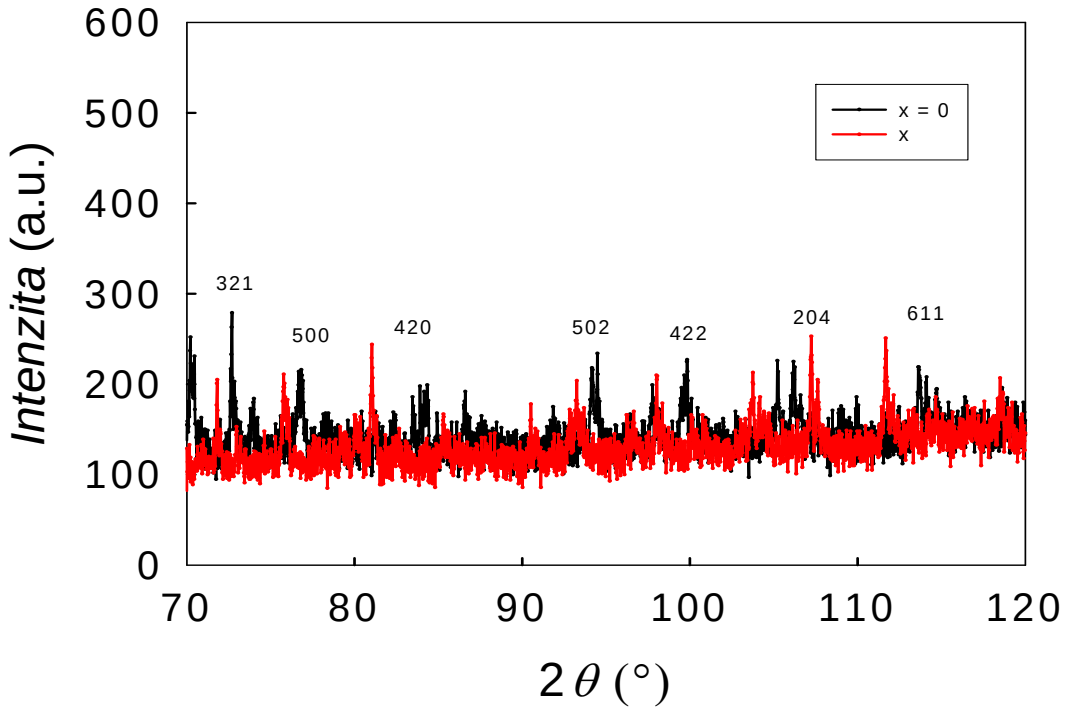
Pro všechny vzorky byla provedena prášková rentgenová difrakce. Obrázky 6.1 a 6.2 představují rentgenový difrakční záznam sloučeniny $UCo_{0,8}Fe_{0,2}Sn$ a jejího hydridu. Z nich a ještě lépe z detailu na obr. 6.3 pro tytéž vzorky vyplývá, že vlivem hydrogenace došlo k posunu difrakce od jednotlivých rovin k nižším úhlům. Stejnou tendenci vykazují i ostatní sloučeniny. Z Braggova zákona (7) a vzorce pro mezirovinnou vzdálenost hexagonální struktury:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \tag{8}$$

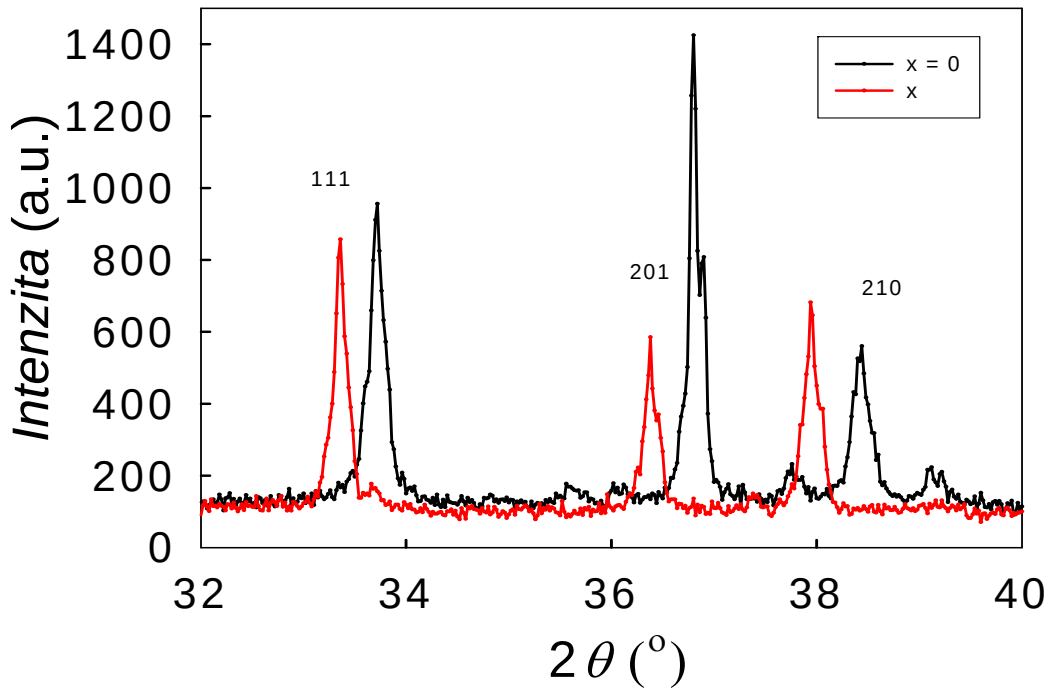
kde h, k, l - Millerovy indexy, a, c–mřížové parametry, d–mezirovinná vzdálenost, lze určit, že došlo ke zvětšení mřížových parametrů, tedy ke zvětšení objemu elementární buňky. Ve všech případech došlo ke zvětšení objemu elementární buňky o přibližně 3 %. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.1 a grafech na obr. 6.4, 6.5, 6.6.



Obr. 6.1. Detail části rentgenového difrakčního záznamu sloučeniny $UCo_{0,8}Fe_{0,2}Sn$ a jejího hydridu $UCo_{0,8}Fe_{0,2}SnH_x$.



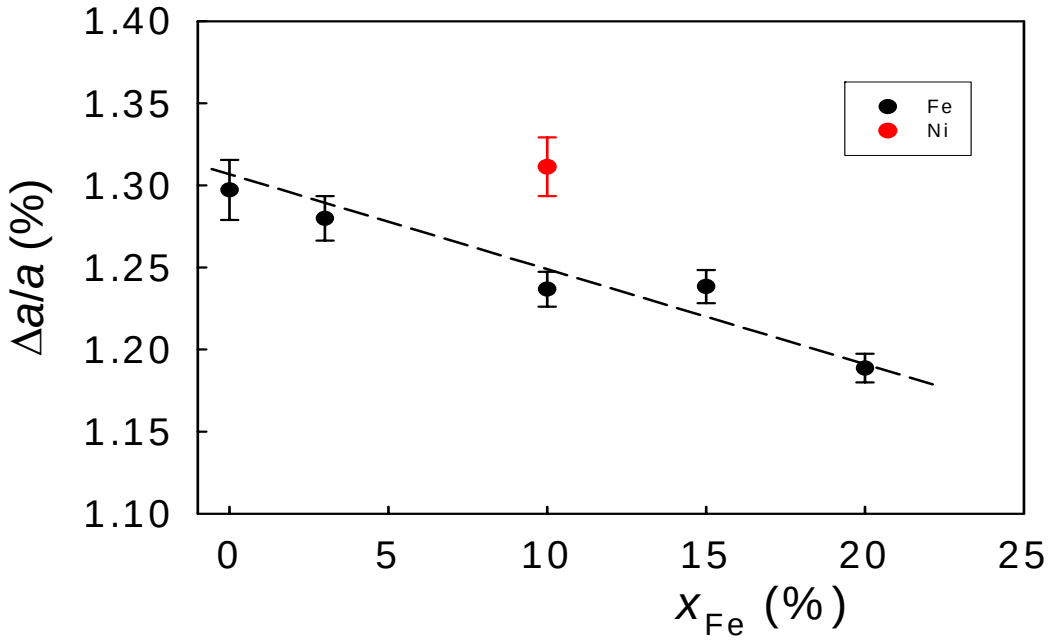
Obr. 6.2. Detail vysokoúhlové části rentgenového difrakčního záznamu sloučeniny $UCo_{0,8}Fe_{0,2}Sn$ a jejího hydridu $UCo_{0,8}Fe_{0,2}SnH_x$.



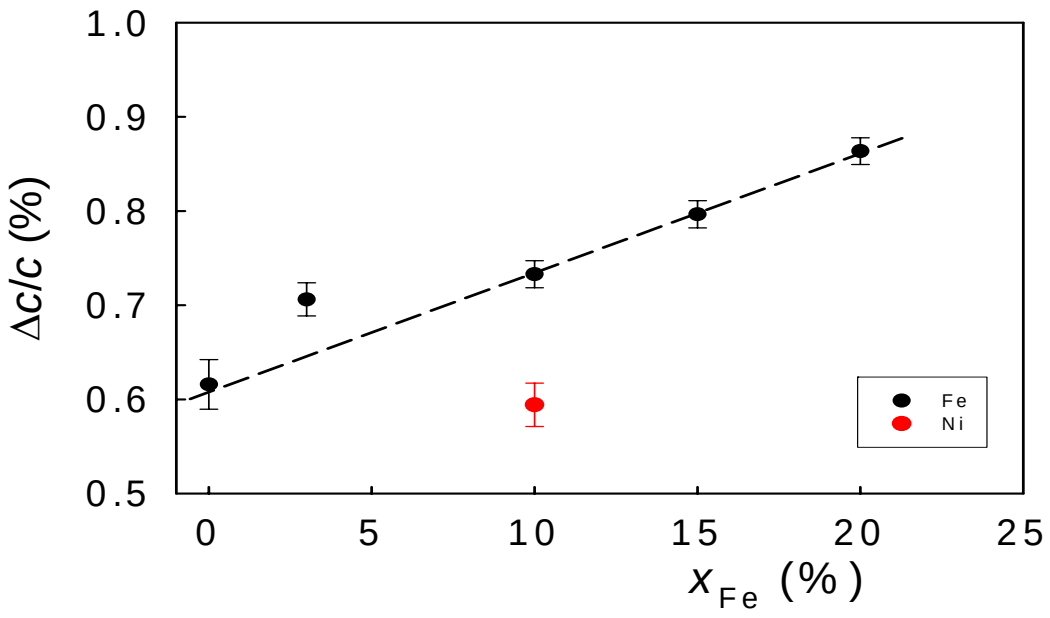
Obr. 6.3. Reflexe od rovin (111), (201) a (210) pro sloučeninu $UCo_{0,8}Fe_{0,2}Sn$ a její hydrid $UCo_{0,8}Fe_{0,2}SnH_x$.

	a (Å)	c (Å)	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
UCoSn	7,1459	3,9943	-	-	-
$UCoSnH_x$	7,2386	4,0189	1,2972	0,6159	3,2843
$UCo_{0,97}Fe_{0,03}Sn$	7,1506	3,9905	-	-	-
$UCo_{0,97}Fe_{0,03}SnH_x$	7,2421	4,0187	1,2799	0,7062	3,3005
$UCo_{0,9}Fe_{0,1}Sn$	7,1550	3,9854	-	-	-
$UCo_{0,9}Fe_{0,1}SnH_x$	7,2435	4,0146	1,2368	0,7329	3,2401
$UCo_{0,85}Fe_{0,15}Sn$	7,1578	3,9797	-	-	-
$UCo_{0,85}Fe_{0,15}SnH_x$	7,2464	4,0114	1,2384	0,7965	3,3090
$UCo_{0,8}Fe_{0,2}Sn$	7,1634	3,9751	-	-	-
$UCo_{0,8}Fe_{0,2}SnH_x$	7,2486	4,0095	1,1887	0,8636	3,2759
$UCo_{0,9}Ni_{0,1}Sn$	7,1485	4,0018	-	-	-
$UCo_{0,9}Ni_{0,1}SnH_x$	7,2422	4,0256	1,3113	0,5942	3,2496

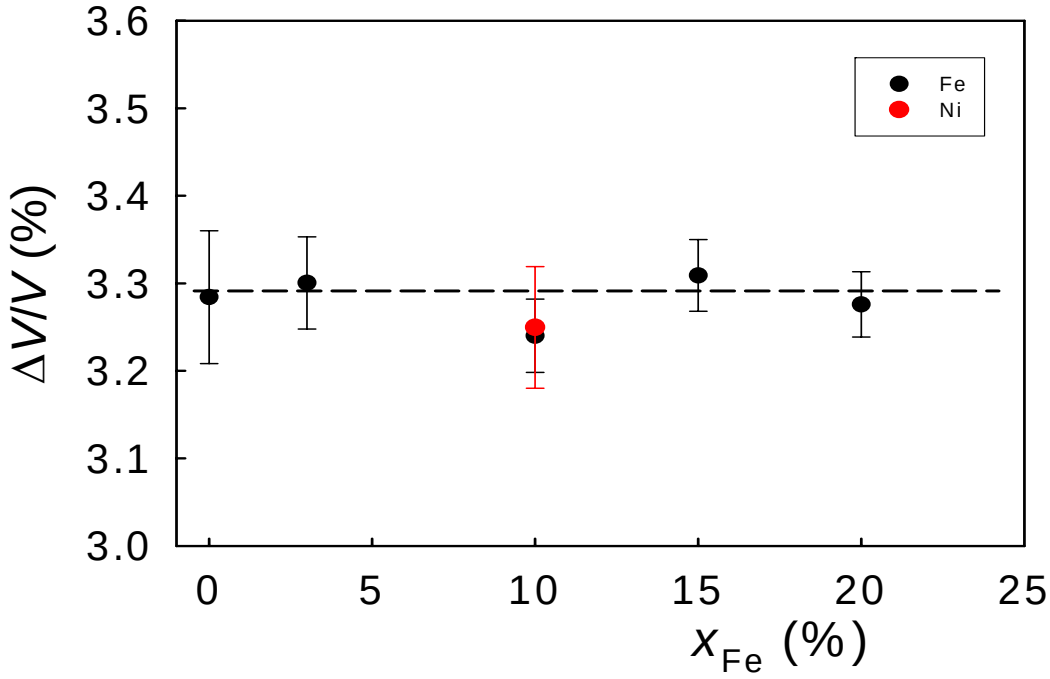
Tabulka 6.1. Změny hodnot mřížových parametrů vlivem hydrogenace.



Obr. 6.4. Relativní zvětšení mřížového parametru *a* vlivem hydrogenace v závislosti na koncentraci tranzitivního kovu. Čárkovaná čára nám charakterizuje přibližně lineární pokles $\Delta a/a$ s rostoucí koncentrací Fe.



Obr. 6.5. Relativní zvětšení mřížového parametru *c* vlivem hydrogenace v závislosti na koncentraci tranzitivního kovu. Čárkovaná čára nám charakterizuje přibližně lineární vzrůst Δ*c*/*c* s rostoucí koncentrací Fe.



Obr. 6.6. Relativní zvětšení objemu elementární buňky vlivem hydrogenace v závislosti na koncentraci tranzitivního kovu. Čárkovaná čára nám ukazuje, že vzrůst objemu na koncentraci tranzitivního kovu nezávisí.

6.2 Výsledky magnetických měření

Magnetická charakterizace nebyla primárním cílem této práce, pro její zajímavost jsme se rozhodli tuto charakterizaci udělat již v rané fázi, neboť nelze vyloučit stárnutí vzorků spojené s uvolňováním vodíku na časové škále měsíců. V této fázi nás především zajímá vývoj teploty magnetického uspořádání (Curieova teplota) v závislosti na koncentraci železa a jak se tato hodnota mění v závislosti na koncentraci vodíku. Curieova teplota sloučenin UTX zatím dosahuje maximálně teplot okolo 100 K. UCoSn je této hranici poměrně blízko, substituce Fe dokáže T_C zvýšit těsně k této hranici (98 K), stejně tak jako hydrogenace čisté sloučeniny $UCoSnH_{1.4}$ (102 K). Je tedy naděje, že spojeným úsilím hydrogenace a substituce Fe může být dosaženo rekordních hodnot T_C.

Pro každý vzorek hydridu byla proměřena každá ze závislostí: teplotní závislost magnetické susceptibility měřená v poli 3 T, teplotní závislost magnetické susceptibility měřená v poli 6 T, a střídavá susceptibilita v nulovém stejnosměrném poli, která jeví výrazné maximum v okolí T_C a je tedy poměrně přesný indikátor T_C. Byla použita frekvence 830 Hz a amplituda střídavého pole 1 mT.

Sloučeniny $UCo_{1-x}Fe_xSn$ (x = 0,03; 0,1; 0,15; 0,2) jsou feromagnety s hodnotami T_C patrnými z grafu 1. Typ magnetického uspořádání se vlivem hydrogenace nemění.

Byla proměřena magnetická susceptibilita v závislosti na teplotě při konstantním magnetickém poli (3 T a 6 T). Na Obr.6.7 je graf závislosti $1/\chi$ na teplotě při konstantním magnetickém poli 6 T. Naměřené hodnoty susceptibility v poli 6 T byly proloženy funkční závislostí odpovídající modifikovanému Curie–Weissovu zákonu:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T + \Theta_P}. \tag{9}$$

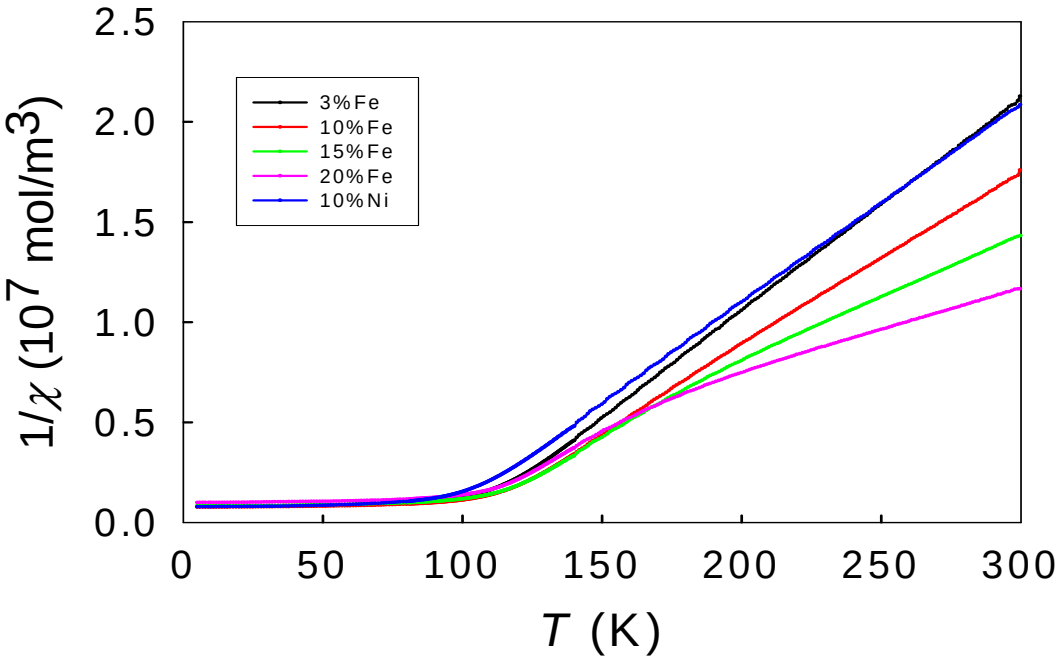
Fitováním naměřených dat pomocí programu Table Curve 2D byly určeny tři parametry: Curieova konstanta C, kritická teplota Θ_P a susceptibilita χ_0. Ze získané hodnoty C byl určen efektivní magnetický moment μ_{eff}:

$$\mu_{eff} = 798{,}2 \cdot \sqrt{C}. \tag{10}$$

Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.2.

Koncentrační závislost T_C získaných z měření střídavé susceptibility a parametrů fitů modifikovaného Curie-Weissova zákona jsou hlavní výstupy prvního stádia

magnetických studií. Předpokládáme, že k detailnějším studiím přistoupíme v další fázi výzkumu.



Obr. 6.7. Teplotní závislost převrácené hodnoty magnetické susceptibility $1/\chi$ (T) pro sloučeniny $UCo_{1-x}Fe_xSnH_y$ a $UCo_{0,9}Ni_{0,1}SnH_y$ měřená ve vnějším poli B = 6 T.

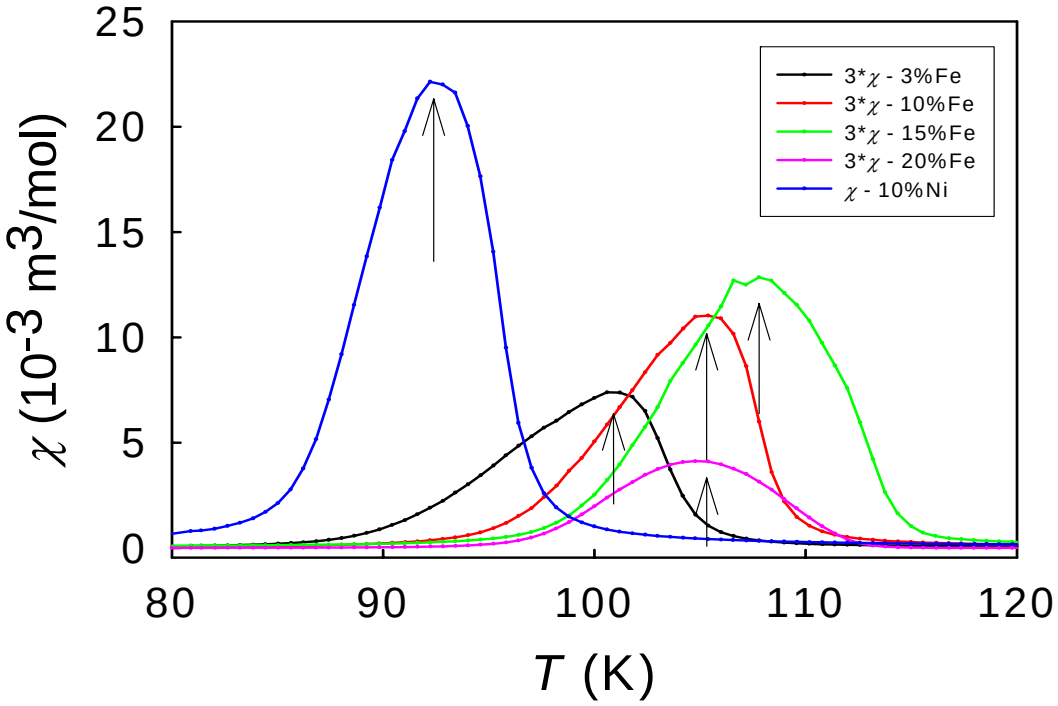
	C (10^{-6} m^3 K/mol)	Θ_P (K)	χ_0 (10^{-9} m^3/mol)	μ_{eff} (μ_B)	T_C (K)
$UCo_{0,97}Fe_{0,03}SnH_x$	9,02	102,5	1	2,40	100
$UCo_{0,9}Fe_{0,1}SnH_x$	10,13	104,3	6	2,54	105
$UCo_{0,85}Fe_{0,15}SnH_x$	9,80	103,9	21	2,50	108
$UCo_{0,8}Fe_{0,2}SnH_x$	8,72	100,7	44	2,36	104
$UCo_{0,9}Ni_{0,1}SnH_x$	9,75	92,2	0,6	2,49	92

Tabulka 6.2. Hodnoty parametrů modifikovaného Curie–Weissova zákona získané pomocí programu Table Curve 2D a hodnoty T_C odečtené z grafu na obrázku 6.8.

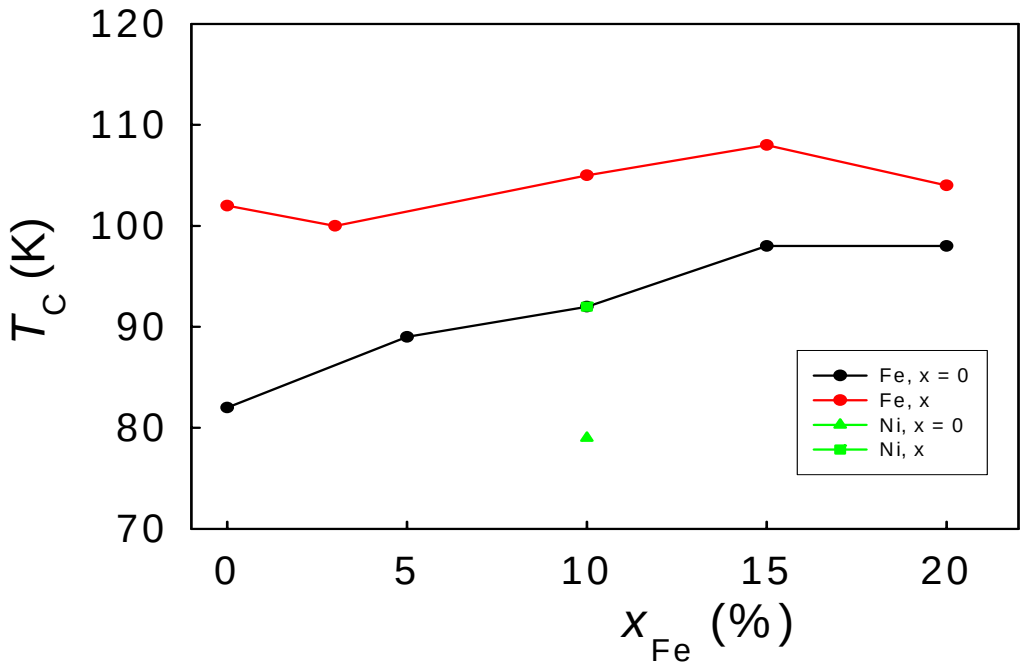
Teplota uspořádání (Curieova teplota) byla určena z grafu střídavé susceptibility na Obr. 6.8. Hodnoty T_C pro původní sloučeniny a syntetizované hydridy jsou porovnány na Obr. 6.9.

Ze získaných dat je pro hydridy na bázi U(Co,Fe)Sn vidět, že ve všech případech je T_C pro hydrid vyšší než pro výchozí sloučeninu. Tento rozdíl se však s rostoucí koncentrací Fe postupně snižuje na hodnotu pouhých 6 K (T_C = 98 K pro $UCo_{0.80}Fe_{0.20}Sn$ a 104 K pro $UCo_{0.80}Fe_{0.20}SnH_y$. Nejvyšší hodnoty T_C bylo dosaženo pro $UCo_{0.85}Fe_{0.15}SnH_y$ (108 K), což je rekordní hodnota T_C pro feromagnetické sloučeniny UTX. Příčinu postupně se snižujícího inkrementu T_C není možné vidět jednoduše v nižším obsahu vodíku, neboť inkrement objemu zůstává na obsahu Fe nezávislý. Avšak klesající inkrement mřížového parametru a, jehož hodnota je pro UTX sloučeniny se strukturou ZrNiAl často kritická, naznačuje, že za slábnoucím vzrůstem (a nakonec poklesem pro 20% Fe) T_C může být přece jen odpovědná krystalová struktura.

Fitování paramagnetické susceptibility na modifikovaný Curie-Weissův zákon nám dává parametry, jež lze ke skutečným mikroskopickým parametrům vztáhnout jen vzdáleně. Důvodem je silná jednoosá magnetokrystalová anizotropie, jež vede k prohnutí závislosti $1/\chi$ (T) získané na náhodně orientovaném práškovém vzorku i v případě, že měření na monokrystalech toto prohnutí nevykazují. χ_0 získané z prováděných fitů proto neodrážejí nějakou reálnou teplotně nezávislou složku susceptibility a nenesou skutečnou mikroskopickou informaci, pouze nám popisují vzrůstající (s rostoucím obsahem Fe) prohnutí, jež může být způsobeno změnami anizotropie.



Obr. 6.8. Střídavá susceptibilita pro sloučeniny $UCo_{1-x}Fe_xSnH_y$ a $UCo_{0,9}Ni_{0,1}SnH_y$.



Obr. 6.9. Závislost Curieovy teploty sloučenin $UCo_{1-x}Fe_xSn$ a jejich hydridů na koncentraci tranzitivního kovu. Curieova teplota pro sloučeninu $UCo_{0,9}Ni_{0,1}Sn$ a její hydrid.

7. Závěry

Podařilo se prokázat, že podobně jako UCoSn, tak i materiály se substitucí Fe absorbují vodík, jehož absorpce vede k podobným hodnotám expanze objemu krystalové mříže o 3.3 %. Ačkoli vzrůst Curieovy teploty T_C se s rostoucí koncentrací Fe snižuje, přesto hydrid $UCo_{0.85}Fe_{0.15}SnH_x$ dosahuje T_C = 108 K, což je rekordní hodnota T_C pro sloučeniny UTX. Podobně je možno hydrogenovat i $UCo_{0.90}Ni_{0.10}Sn$ a i zde jsme zaregistrovali výrazné zvýšení hodnoty T_C ze 79 K na 92 K.

8. Literatura

[1] A.V. Andreev, M.I. Bartashevich, H. Nakotte, K. Prokeš, F.R. de Boer, V. Sechovský, L. Havela, T. Goto: Magnetic properties of $UCo_{1-x}Fe_xSn$. *Journal of alloys and Compounds 224 (1995), 89-92.*

[2] A.V. Andreev, H. Aruga Katori, T. Goto: Magnetic properties of doped UCoSn. *Journal of alloys and Compounds 224 (1995), 86-88.*

[3] L. Havela, K. Miliyanchuk, A.V. Kolomiets, A.V. Andreev, L.C.J. Pereira and A.P. Gonçalves: Magnetic properties of hydrides of uranium ternary intermetallics, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Hydrogen in Matter, Uppsala 2005, American Institute of Physics*, v tisku.

[4] K. Miliyanchuk, L. Havela, A.V. Kolomiets, A.V. Andreev: Structure and magnetism of a new series of UTSn hydrides. *Journal of alloys and Compounds 404-406 (2005), 165-168.*