

Magnetické chování silně stlačených látek

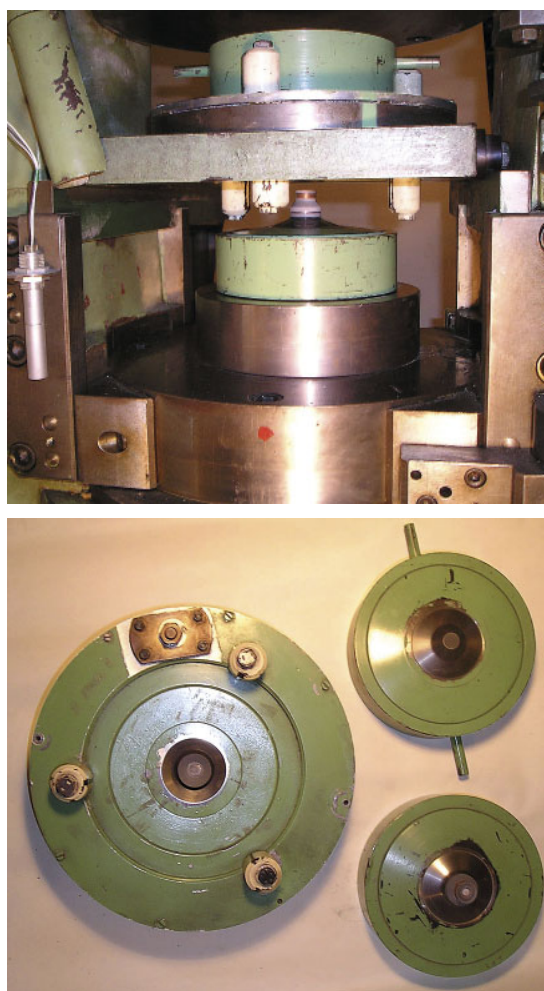
Jiří Kamarád

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8; kamarad@fzu.cz

Studium magnetického chování látek za vysokých tlaků je součástí vědeckého programu Fyzikálního ústavu AV ČR již více než 40 let. Výsledky zkoumání invarových Fe-Ni slitin, intermetalických R-Fe a Heuslerových Ni-Mn-Ga sloučenin jsou zde uvedeny s důrazem na pochopení role 3d elektronů v tlakem vyvolávaných změnách magnetických vlastností. Popsány jsou i základní typy použitých vysokotlakých komor.

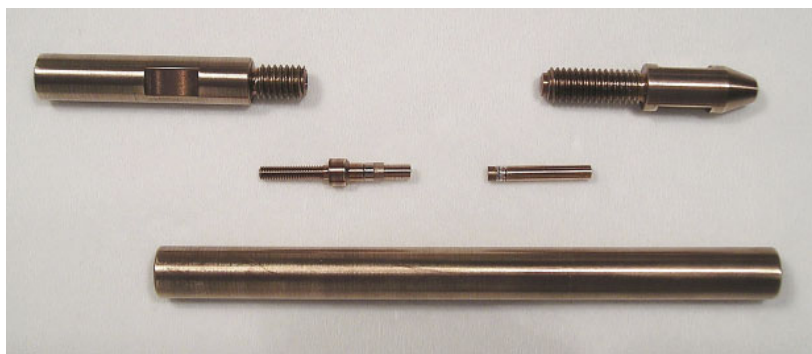
Studium látek podrobených působení velmi vysokých tlaků inicioval v tehdejší Ústavu fyziky pevných látek ČSAV (nyní sekce Fyzikálního ústavu AV ČR, v. v. i.) akademik Jindřich Bačkovský na počátku šedesátých let minulého století zadáním tématu kandidátské práce pro RNDr. Josefa Klimoviče [1]. Předmětem výzkumu se tehdy staly invarové NiFe slitiny s obrovskou pozitivní spontánní magnetostrikcí v oblasti nízkých teplot za normálního tlaku. S rostoucí teplotou magnetizace a tedy i spontánní magnetostrikce klesají a slitiny v důsledku toho vykazují negativní nebo nulovou teplotní roztažnost při teplotách nižších, než je jejich Curieova teplota T_C . Disertační práce odhalila extrémně silný negativní vliv vnějšího tlaku na magnetický stav těchto slitin, pokud jsou tlakem vyvolány negativní objemové změny souměřitelné s pozitivní změnou objemu vyvolanou magnetostrikcí. V případě slitiny $\text{Ni}_{30,6}\text{Fe}_{69,4}$ byl v rámci této práce pozorován extrémní pokles T_C s rostoucím tlakem, $dT_C/dp = -59,5 \text{ K/GPa}$ [1]. Experimentální práce prováděl Dr. Klimovič v aparatuře typu „belt“, jejíž konstrukce a výroba byla součástí jeho disertace (na obrázku 1), v tlakové oblasti do 8 GPa (ve starších jednotkách $\sim 80\,000 \text{ atm}$) při teplotách 250–900 K. Vysokotlaké aparatury stejného typu byly v té době úspěšně používány při průmyslové výrobě diamantů. Použití pevného tlakového prostředí v těchto aparaturách (maspek, pyrofylyt) umožňovalo dosáhnout velmi vysoké hodnoty tlaku, avšak nezajišťovalo zcela hydrostatické stlačení studovaných materiálů, nezbytné pro studium fyzikálních vlastností látek. V následujícím stručném přehledu výzkumných aktivit oddělení magnetik a supravodičů FZÚ AV ČR při studiu chování magnetických látek za velmi vysokých tlaků je uveden výběr několika charakteristických výsledků, které dokumentují jednotici zaměření výzkumných prací. Jsou uvedeny i dva příklady miniaturních tlakových komůrek, které zajišťují hydrostatické působení kapalného tlakového prostředí na zkoumaný materiál.

Orientace vysokotlakého výzkumu na magnetické materiály tvořené přechodovými 3d prvky měla v té době svůj logický základ v teoretickém popisu „itinerantního“ magnetismu těchto látek pásovým modelem [2].

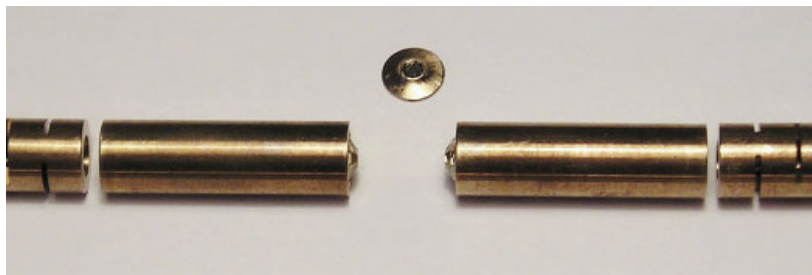


Obr. 1 Aparatura typu „belt“ vyrobená v ÚFPL.

Bylo zřejmé, že 3d elektrony přechodových prvků se podílejí jak na kovové vazbě prvků, tak na jejich necelocíselném magnetickém momentu v pevné látce a že tedy tlakem vyvolávané změny meziatomových vzdáleností se musí projevit i výraznými změnami magnetických vlastností látek s přechodovými prvky. Experimentální poznatky získané v rámci vysokotlakého studia těchto látek byly nesmírně cenné i proto, že magnetické cho-



Obr. 2 Vysokotlaká CuBe komůrka pro měření magnetizace ve SQUIDovém magnetometru.



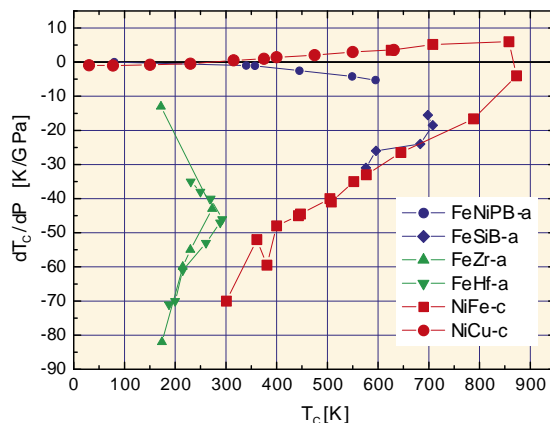
Obr. 3 Detailní pohled na diamanty vysokotlaké komůrky DAC s kovovým těsněním, které má ve svém středu otvor pro umístění vzorku v tlakové kapalině.

vání a strukturální nestabilita slitin a sloučenin 3d prvků odolávaly snahám o jejich teoretický popis z „prvních principů“ po více než jedno století. Práce s názvem „*Understanding iron and its alloys from first principles*“ byla publikována až v roce 2000 [3]. Pozorované výrazné magneto-objemové jevy jsou podle závěrů této teoretické práce důsledkem „křehké“ rovnováhy mezi obsazením antivazebních a vazebních stavů a specifického průběhu hustoty stavů (DOS) v kubické plošně centované krystalové struktuře v okolí Fermiho meze. Vyprazdňování antivazebních stavů (s větším objemem připadajícím na atom) přechodem 3d elektronů do vazebních nebo nevazebních stavů (s menším objemem na atom), ať již s růstem teploty nebo působením tlaku, vede k výraznému poklesu objemu i magnetického momentu. Tento teoreticky popsáný proces objasňuje unikátní pokles objemu a magnetizace jak s rostoucí teplotou, tak působením tlaku. Stlačitelnost invarových slitin je proto podstatně vyšší v teplotní oblasti pod T_C než nad touto teplotou. Otevřenou otázkou dodnes zůstává charakter přechodů elektronů mezi energetickými 3d podpásky, zda mají přechody mezi stavy s nízkým (LS – low spin state) a vysokým (HS – high spin state) magnetickým momentem spojitý, nebo nespojitý charakter. Ve spolupráci s pařížskou univerzitou Pierra a Marie Curieových jsme se snažili před několika lety přispět k řešení tohoto problému – jak přímým měřením magnetického momentu, tak pomocí studia rtg. magnetického cirkulárního dichroismu za tlaků do 15 GPa [4]. Pro přesná měření změn magnetizace za vysokých tlaků pomocí SQUIDových magnetometrů byla vyvinuta dvě tlaková zařízení. Miniaturní nemagnetická vysokotlaká komůrka z CuBe bronzu, na obrázku 2 a popsaná v práci [5], která umožňuje provádět tato měření při teplotách od 2 K do 400 K za hydrostatických podmínek v tlakové oblasti do 1,2 GPa, a sofistikované uspořádání diamantů, ve kterém lze stlačovat mikrogramové vzorky v kapalině uzavřené v kovovém těsnění mezi čelními plochami diamantů až do tlaku 15 GPa. Detailní pohled na diamanty (\varnothing 4,2 mm) a ko-

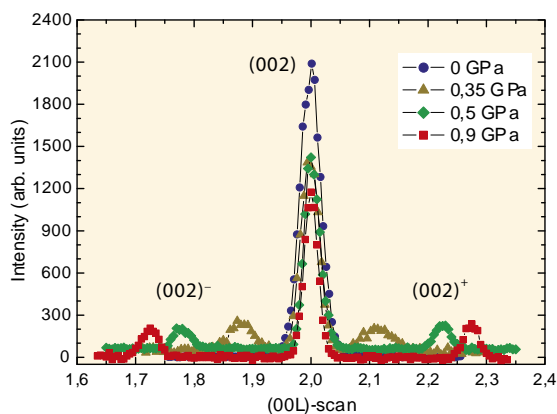
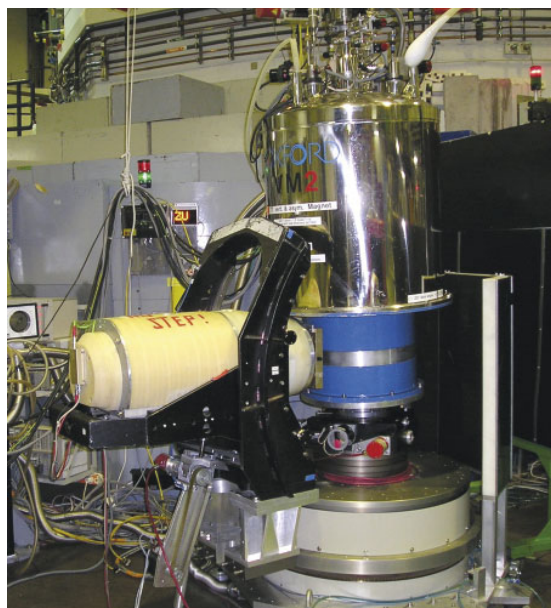
vové těsnění, které tvoří spolu s čelními plochami diamantů vlastní tlakovou celou, je uveden na obrázku 3. Jde o jednu z mnoha modifikací diamantové tlakové komory (Diamond Anvil Cell – DAC), která dnes patří v oblasti výzkumu za vysokých tlaků k nejvíce používaným aparaturám.

Chování Curieovy teploty T_C za tlaku určuje nejen pokles magnetizace, ale i složitý průběh závislosti výměnných interakcí na meziatomových vzdálenostech. Vzájemná soutěž těchto vlivů vede k tomu, že T_C s rostoucím tlakem buď klesá, jako v invarových slitinách, nebo roste, jako v niklu a jeho slitinách. V rámci pásového modelu magnetismu „itinerantních“ elektronů [6] se podařilo odvodit dva základní fenomenologické vztahy mezi tlakovým parametrem dT_C/dp a Curieovou teplotou T_C , danou složením magnetických slitin přechodových kovů. Pro slitiny Ni, ve kterých převažuje vliv závislosti výměnných interakcí na meziatomových vzdálenostech, byl odvozen lineární vztah, $dT_C/dp = +5/3 \cdot \kappa \cdot T_C$, kde κ je stlačitelnost. Složitější magnetické chování slitin na bázi Fe bylo popsáno vztahem $dT_C/dp = -\alpha/T_C$, kde parametr α lze odvodit z průběhu hustoty stavů v okolí Fermiho energie těchto slitin. Se značným ohlasem se setkaly naše výsledky studia vlivu tlaku na T_C amorfních slitin přechodových kovů [7], které odhalily kvalitativní shodu závislosti dT_C/dp na T_C v amorfních i krystalických slitinách na bázi Fe a Ni, jak patrné z obrázku 4. Tato shoda dokumentovala, že v amorfních slitinách přechodových kovů nedochází při ztrátě periodicity krystalové mřížky k výrazným změnám v uspořádání atomů „na krátkou vzdálenost“ ani k zásadním změnám jejich pásové struktury.

Výrazné invarové chování (negativní teplotní roztažnost pod T_C) vykazují i některé intermetalické R-Fe sloučeniny (R = prvky vzácných zemin) s vysokým obsahem železa, které byly intenzivně studovány zejména díky existenci řady nekolineárních magnetických struktur a metamagnetických přechodů, které lze vyvolat vnějším magnetickým polem. Nejsilnější výměnné Fe-Fe interakce v R-Fe sloučeninách byly vždy považovány za základ feromagnetického uspořádání v podmřížce atomů Fe, která je odpovědná i za invarové chování R-Fe sloučenin. Nekolineární magnetické uspořádání R a Fe podmřížky pak vyvolává krystalové elektrické pole (CEF) vzácných zemin. Abychom prostudovali chování Fe podmřížky v R-Fe intermetalických sloučeninách za vysokých tlaků, byly hlavním předmětem našeho studia intermetalické slitiny $YFe_{11}Ti$, Y_2Fe_{17} a Lu_2Fe_{17} , které mají stejnou krystalovou



Obr. 4 Závislost parametru dT_C/dp na T_C v amorfních (-a) i krystalických (-c) slitinách na bázi Fe a Ni.

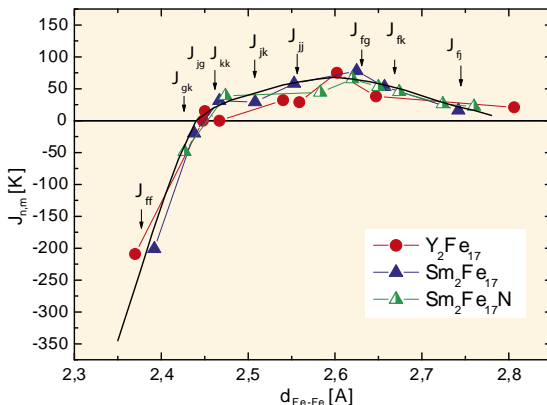


Obr. 5 Dvouosý difraktometr a satelitní linie $(002)^\pm$ v $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ v závislosti na tlaku při teplotě 110 K.

strukturu jako jejich analogy se vzácnými zeminami, ale kde prvky Y a Lu nevykazují magnetický moment. Pozorovali jsme téměř řádový rozdíl mezi tlakem vyvolaným velmi slabým poklesem magnetizace YFe_{11}Ti sloučeniny a silným poklesem magnetizace sloučeniny Y_2Fe_{17} [8]. Ve stejné době bylo toto rozdílné chování uvedených sloučenin za tlaku objasněno teoretickými výpočty značně se lišících elektronových struktur těchto sloučenin [9]. Získané celkové hustoty stavů odpovídaly svým charakterem hustotám stavů ve Fe slitinách s kubickou prostorově centrovanou krystalovou strukturou (bcc) a velmi stabilní magnetizací, resp. ve Fe slitinách s kubickou plošně centrovanou strukturou (fcc) a silnou závislostí magnetizace na vnějším tlaku. Působením tlaku do 0,8 GPa se podařilo zcela potlačit feromagnetický základní stav v intermetalických sloučeninách Y_2Fe_{17} a $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ [10] a vyvolat v nich vznik nesouměřitelné helimagnetické struktury, která byla potvrzena a charakterizována pomocí difrakce neutronů na monokrystalech uvedených sloučenin za vysokých tlaků [11]. Dvouosý difraktometr a získané satelitní difrakce neutronů, odpovídající tlakem indukované helimagnetické struktury v $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$, s rostoucím propagačním vektorem (00τ) ve směru krystalové osy c , jsou pro různé tlaky uvedeny na obrázku 5. Vznik nekolineární magnetické struktury v intermetalických sloučeninách Y_2Fe_{17} a $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$, bez přítomnosti prvků vzácných zemin a tedy bez účinku CEF interakcí, se podařilo objasnit fenomenologickým modelem [12] za-

loženým pouze na heisenbergovské výměnné interakci mezi atomy Fe, která je silně závislá na vzdálenosti mezi atomy železa. Jak patrně z obrázku 6, experimentálně stanovený průběh této závislosti velmi dobře odpovídá známé Betheově-Slaterově křivce. Atomy železa zaujímají ve vrstevnaté hexagonální krystalové struktuře sloučenin čtyři neekvivalentní polohy, značené jako f , j , g a k , se silnou feromagnetickou interakcí Fe atomů ve vrstvách (kladné hodnoty J_{jj} a J_{kk}). Velmi silná antiferomagnetická interakce mezi atomy Fe v f -polohách a současně feromagnetická interakce těchto atomů s atomy železa v okolních vrstvách (kladné hodnoty J_{fg} , J_{fk} a J_{ji}) vede k tomu, že se kolineární feromagnetické uspořádání všech momentů Fe stává od určité hodnoty J_{ff} neudržitelné a „frustrované“ feromagnetické vrstvy se začínou vůči sobě navzájem natáčet a vytvářet nekolineární helimagnetickou strukturu znázorněnou na obrázku 7. Působením vysokých tlaků klesá vzdálenost mezi atomy Fe, rychle roste síla antiferomagnetické interakce J_{ff} , avšak kladné hodnoty interakcí J_{fg} , J_{fk} a J_{ji} se mění jen velmi málo. Základní feromagnetický stav sloučenin Y_2Fe_{17} a $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ je proto působením tlaku potlačen.

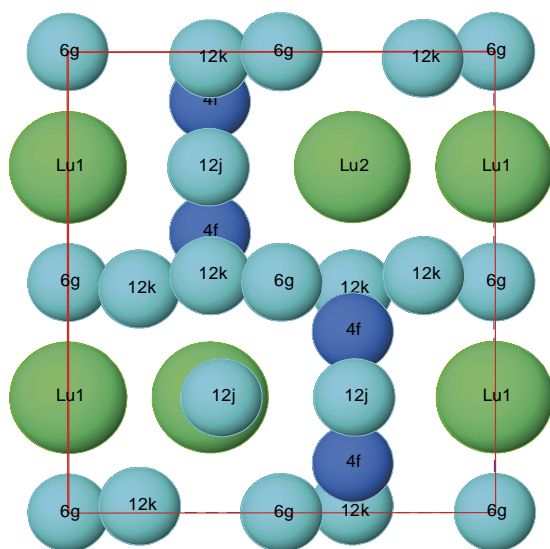
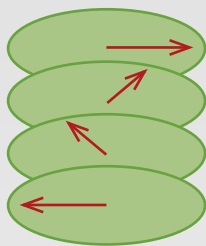
Výzkum vedený snahou přispět k pochopení role, kterou hrají nezávislé a antizávislé 3d elektrony přechodových prvků při tlakem vyvolávaných změnách jejich magnetického chování, se stal v posledních letech i předmětem projektů mezinárodní spolupráce mezi AVČR a akademii Itálie (CNR) a Francie (CNRS). V prvním případě je studován silný vliv tlaku na magnetostrukturní přechod prvního druhu mezi kubickou (austenit) a tetragonální (martenzit) krystalovou fází v nestechiometrických Heuslerových Ni_2MnGa slitinách [13]. Za „hnací motor“ tohoto přechodu je považován Jahnův-Tellerův jev, vyvolaný přeskupením nezávislých elektronů mezi 3d podpásky s různou symetrií elektronových stavů, který vede k tetragonální deformaci kubické struktury při poklesu teploty. Velký pokles magnetizace martenzitu vyvolaný působením tlaku a pozorovaný ve slitinách Ni_2MnGa dopovaných kobaltem, silně podporuje závěry teoretických modelů popisu těchto slitin, které zahrnují i přítomnost náhodné antiferomagnetické orientace momentů atomů Mn [14]. V rámci spolupráce s Francií se podařilo úplným potlačením základního feromagnetického stavu v deuteridu $\text{YFe}_2\text{D}_{4.2}$ prokázat netriviální vliv atomárního objemu na stabilitu magnetického uspořádání [15] a potvrdit itinerantní charakter magnetických momentů kobaltu v boridových sloučeninách, jako je $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ [16].



Obr. 6 Výměnné interakce J_{nm} v závislosti na vzdálenosti mezi atomy Fe, které zaujímají neekvivalentní f, j, g a k polohy v krystalové mřížce sloučenin R_2Fe_{17} .

» Tento magnetostrukturní přechod je ovládán Jahnovým-Tellerovým jevem. «





Obr. 7 Schéma helimagnetické a krystalové struktury $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$.

Základní poznatky získané při studiu magnetických vlastností pevných látek za vysokých hydrostatických tlaků s odpovídajícími změnami meziatomových vzdáleností jednoznačně prokazují účelnost použití této ne snadné, ale na druhé straně nezastupitelné metodiky základního i cíleného výzkumu kondenzovaných systémů. O úrovni tohoto výzkumu v ČR svědčí i pověření uspořádat v Praze 44. konferenci odborné společnosti European High Pressure Research Group, na které posléze, v roce 2006, aktivně vystoupilo přes 200 účastníků z celého světa.

Literatura

- [1] J. Klimovič: *Vliv tlaku do 50–60 kbar na Curieovu teplotu neuspořádané kubické plošně centrované slitiny Ni-Fe o různých koncentracích*. Disertační práce, ÚFPL ČSAV, Praha 1970.
- [2] L. Pauling: *Phys. Rev.* **54**, 899 (1938).
- [3] P. Entel a kol.: *Phil. Mag. B* **80**, 141 (2000).
- [4] L. Nataf, F. Decremps, J. C. Chervin, O. Mathon, S. Pascarelli, J. Kamarád, F. Baudalet, A. Congeduti, J. P. Itié: *Phys. Rev. B* **80**, 134404 (2009).
- [5] J. Kamarád, Z. Machátová, Z. Arnold: *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 5022 (2004).
- [6] M. Shimizu: *Rep. Progr. Phys.* **44**, 329 (1981).
- [7] J. Kamarád, Z. Arnold, J. Schneider, S. Krupička: *J. Magn. Magn. Mats.* **15–18**, 1409 (1980).
- [8] O. Mikulina, J. Kamarád, Z. Arnold, B. Garcia-Landa, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra: *J. Magn. Magn. Mat.* **196–197**, 649 (1999).
- [9] R. F. Sabiryanov, S. S. Jaswal: *Phys. Rev. B* **57**, 7767 (1998).
- [10] J. Kamarád, O. Mikulina, Z. Arnold, B. Garcia-Landa, M. R. Ibarra: *J. Appl. Phys.* **85**, 4874 (1999).
- [11] O. Prokhnenko, J. Kamarád, K. Prokeš, Z. Arnold, A. V. Andreev: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107201 (2005).
- [12] J. Kamarád, M. Mišek, K. Prokeš, S. Mafaš, Z. Arnold: *J. Phys.: Conf. Series* **340**, 012067 (2012).
- [13] J. Kamarád, F. Albertini, Z. Arnold, F. Casoli, L. Pareti, A. Paoluzi: *J. Magn. Magn. Mat.* **290–291**, 669 (2005).
- [14] J. Kamarád, S. Fabbri, J. Kaštil, F. Albertini, Z. Arnold, L. Righi: *EPJ Web of Conf.* **40**, 11002 (2013).
- [15] O. Isnard, V. Paul-Boncour, Z. Arnold, C. V. Colin, T. Leblond, J. Kamarád, H. Sugiura: *Phys. Rev. B* **84**, 094429 (2011).
- [16] Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, Y. Skorokhod, J. Kamarád, M. Mišek: *Solid State Commun.* **152**, 1164 (2012).



**ČESKÉ
VYSOKÉ
UČENÍ
TECHNICKÉ
V PRAZE**

Spolek absolventů a přátel ČVUT



- pozvánky na akce pořádané ČVUT
- kontakt s bývalými pedagogy a spolužáky
- možnost spolupráce

www.absolventicvut.cz