



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH

DYSCYPLINA WIODĄCA: NAUKI FIZYCZNE

DYSCYPLINA DODATKOWA: NAUKI CHEMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

Właściwości strukturalne i magnetyczne wybranych związków $RTIn_{1-x}Sn_x$ (R = ziemia rzadka, T = metal d-elektronowy) i ich wodorków

Autor: Anna Zarzecka

Promotor rozprawy: dr hab. Łukasz Gondek

Drugi promotor: prof. dr hab. Grzegorz Sulka

Promotor pomocniczy: dr Joanna Czub

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,
Katedra Fizyki Ciała Stałego

Kraków, 2022

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy(-a) odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem(-am) osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem(-am) ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

Kraków,

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

Kraków,

Chciałabym złożyć ogromne podziękowania mojemu promotorowi dr hab. Łukaszowi Gondkowi za poświęcony mi czas, ogromną pomoc i zaangażowanie, za wszelakie wskazówki i cierpliwość.

Składam serdeczne podziękowania moim promotorom pomocniczym: prof. dr hab. Grzegorzowi Sulce oraz dr Joannie Czub.

Ogromne podziękowania dla wszystkich pracowników Katedry Fizyki Ciała Stałego WFiIS AGH, a w szczególności dla dr hab. Janusza Przewoźnika, dr inż. Waldemara Tokarza oraz dr inż. Macieja Chrobaka za pomoc w realizacji badań.

Pragnę wyrazić moją wdzięczność dr Andreasowi Hoserowi oraz całemu Helmholtz-Zentrum Berlin za możliwość przeprowadzenia badań neutronowych.

Dziękuję moim kolegom Danielowi i Wojtkowi za wspólne przejście przez studia, za rozmowy i wsparcie w chwilach zwątpienia.

Podziękowania składam również Basi i Marioli - Wasza przyjaźń jest dla mnie bezcenna.

Na sam koniec dziękuję moim najbliższym - Mamie i Siostrze, za wiarę, wsparcie i wyrozumiałość, kiedy nauka zbyttnio mnie pochłaniała. Bez Was nie byłabym tu, gdzie jestem.

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej. Praca ta została częściowo wsparta grantem AGH nr 15.11.220.717/2.

Summary

In the field of magnetic materials research, intermetallic compounds containing rare earths (R) and transition metals (T) are of particular interest due to their non-trivial magnetic properties. Among the intermetallic compounds, the RTX family (where X is a p-electron element) consists of many compounds with complex and exotic magnetism as well as application potential. The variety of structural, magnetic and transport properties is of particular interest in these compounds exhibit.

The main aim of this work was to show the influence of p-electron doping and hydrogen absorption on the magnetic properties of RPdIn intermetallic alloys (R = Ce, Nd, Gd, Tb, Ho, Er). The intention was to obtain the hydrides of the above-mentioned compounds and to determine the changes that occur in structural and magnetic properties during the hydrogenation process. The motivation for the selection of such compounds was the desire to quench the Kondo coupling occurring in the CePdIn compound through structural substitution and hydrogen sorption. An equally important point was to study the structural properties of these compounds and their hydrides at low temperatures in order to determine the lattice dynamics.

Achieving assumed goals was possible by conducting complementary X-ray and neutron diffraction measurements, as well as magnetic (vibrating magnetometer) and calorimetric (diluent cooler) tests.

The analysis of the results showed a variety of physical properties of the tested compounds, such as: magnetic moments frustration, atomic disorder, heavyfermion behavior or the behavior of a nonfermi liquid. The most important result was obtained for CePdIn_{1-x}Sn_x compounds, showing that a quantum critical phase is achieved while maintaining a weak magnetism. It has been proposed that such a unique state is responsible for the atomic disorder that leads to local quantum criticality. It has also been proven that both introducing tin instead of indium into the structure and hydrogen saturation reduces the integral of the exchange between the 4f electrons and the conduction electrons, which results in the weakening of the RKKY and Kondo interactions. Noteworthy are the observed anomalies in the temperature dependencies of the lattice parameters (*a* or *c*) for the compounds RPdIn_{1-x}Sn_x, (R = Ce, Gd, Tb, Er) - this behavior, occurring at low temperatures (30 - 220 K), seems to be an intrinsic feature of the studied alloys and their deuterides/hydrides, most likely resulting from lattice dynamics anisotropy and/or crystal field effects.

Spis treści

1	Cele i motywacja pracy	6
2	Wstęp	7
2.1	Przegląd właściwości związków międzymetalicznych RPdIn oraz RPdSn	7
2.2	Porównanie struktur typu ZrNiAl oraz TiNiSi	10
2.3	Magnetyzm związków międzymetalicznych ziem rzadkich	15
2.3.1	Wymiana RKKY	15
2.3.2	Efekt Kondo	17
2.4	Absorpcja wodoru w związkach metalicznych	22
3	Techniki eksperymentalne	27
3.1	Synteza stapianiem łukowym	27
3.2	Synteza wodorków metodą wolumetryczną	28
3.3	Dyfrakcja rentgenowska	31
3.4	Dyfrakcja neutronów	36
3.5	Magnetometria	41
3.6	Pomiary ciepła właściwego	47
3.7	Pomiary oporności elektrycznej	51
4	Wyniki doświadczalne	53
4.1	CePdIn _{1-x} Sn _x	53
4.1.1	Właściwości strukturalne	53
4.1.2	Właściwości magnetyczne	65
4.1.3	Transport elektryczny	74
4.1.4	Struktura elektronowa	76
4.2	NdPdIn _{1-x} Sn _x	78
4.3	GdPdIn _{1-x} Sn _x	88
4.4	TbPdIn _{1-x} Sn _x	94
4.5	HoPdIn _{1-x} Sn _x	105
4.6	ErPdIn _{1-x} Sn _x	114
5	Dyskusja wyników	125
6	Podsumowanie	132
	Literatura	133
	Lista wystąpień konferencyjnych i seminaryjnych	136
	Publikacje autora	136

1 Cele i motywacja pracy

W dziedzinie badań materiałów magnetycznych związki międzymetaliczne zawierające ziemie rzadkie (R) oraz metale przejściowe (T) budzą szczególne zainteresowanie ze względu na nietrywialne właściwości magnetyczne. Spośród związków międzymetalicznych wyróżnić można rodzinę RTX (gdzie X to pierwiastek p-elektronowy) składającą się z wielu związków o złożonym i egzotycznym magnetyzmie, a także potencjale aplikacyjnym. Szczególnie interesująca jest różnorodność właściwości strukturalnych, magnetycznych i transportowych wykazywanych przez te związki [1, 2].

Głównym celem niniejszej pracy było pokazanie wpływu domieszkowania elektronami z bloku p oraz absorpcji wodoru na właściwości magnetyczne międzymetalicznych stopów RPdIn. Intencją było uzyskanie wodorków ww. związków oraz przeprowadzenie pomiarów w celu określenia zmian, jakie zachodzą we właściwościach strukturalnych i magnetycznych w trakcie procesu wodorowania. Motywacją wyboru takich związków była chęć wygaszenia sprzężenia Kondo występującego dla związku CePdIn, poprzez podstawienie strukturalne oraz domieszkowanie wodorem.

Jako że związki RPdIn charakteryzują się strukturą heksagonalną, natomiast związki RPdSn strukturą rombowa, chciano sprawdzić, dla jakich koncentracji cyny oraz indu nastąpi przejście pomiędzy tymi strukturami. Niemniej ważnymi punktami niniejszej pracy było zbadanie właściwości strukturalnych tych związków i ich wodorków w niskich temperaturach, w celu określenia dynamiki sieci. Ponadto, w przypadku związków ceru spodziewano się wystąpienia kwantowych przejść krytycznych oraz zachowania ciężkofermionowego.

Osiągnięcie zakładanych celów było możliwe poprzez przeprowadzenie komplementarnych badań dyfrakcji rentgenowskiej i neutronów, jak również badań magnetycznych oraz kalorymetrycznych.

2 Wstęp

2.1 Przegląd właściwości związków międzymetalicznych RPdIn oraz RPdSn

Związki z serii RTX (R - ziemia rzadka; T - metal d-elektronowy; X - pierwiastek p-elektronowy) krystalizują w różnych strukturach krystalicznych. Uporządkowanie strukturalne najczęściej realizowane jest w ramach sieci heksagonalnej typu ZrNiAl lub rombowej typu TiNiSi. To właśnie w tych sieciach krystalizują wszystkie analizowane w niniejszej pracy stopy. Właściwości tych struktur zostaną opisane w podrozdziale 2.2.

Związki RPdIn (R = Ce, Nd, Gd, Tb, Ho, Er) krystalizują w strukturze typu ZrNiAl [3, 4]. Z kolei związki RPdSn (R = Ce, Nd, Gd, Tb) wykazują strukturę rombową typu TiNiSi, natomiast związek ErPdSn krystalizuje w strukturze heksagonalnej typu Fe₂P [5, 6]. Co ciekawe, HoPdSn może krystalizować w obu ww. strukturach [5].

Tabela 1: Parametry sieci wybranych związków z rodziny RPdIn oraz RPdSn.

Związek	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	Ref.
CePdIn	7.70	7.70	4.07	209.29	[7]
NdPdIn	7.68	7.68	4.00	204.46	[7]
GdPdIn	7.64	7.64	3.88	196.48	[8]
TbPdIn	7.64	7.64	3.84	194.36	[9]
HoPdIn	7.64	7.64	3.79	191.38	[7]
ErPdIn	7.64	7.64	3.76	189.83	[7]
CePdSn	7.53	4.74	7.93	283.04	[6]
NdPdSn	7.47	4.65	7.94	276.18	[6]
GdPdSn	7.26	4.62	7.92	265.53	[6]
TbPdSn	7.20	4.60	7.89	260.99	[6]
HoPdSn	7.11	4.58	7.88	256.50	[6]
ErPdSn	7.09	4.57	7.87	255.21	[6]

Ze względu na różne struktury krystaliczne o stosunkowo niskiej symetrii, związki te wykazują bogactwo efektów związanych z silnymi korelacjami elektronowymi: efekt Kondo, fluktuacje wartościowości, niekonwencjonalne nadprzewodnictwo czy zachowania ciężkofermionowe. Część z ww. zjawisk zostanie dokładnie opisana w dalszej części pracy.

W rodzinie RPdIn pomiary ciepła właściwego dla CePdIn wskazują na znaczący wzrost wkładu elektronowego poniżej 5 K, co wskazuje na ciężkofermionową naturę tego związku. Z kolei ostry pik przy 1.7 K sygnalizuje uporządkowanie antyferromagnetyczne (AFM) [10]. Bardzo duża ujemna wartość paramagnetycznej temperatury Curie θ_P , która jest wielokrotnie większa niż temperatura porządkowania $T_N = 1.7$ K, wskazuje na silne sprzężenie Kondo [11]. Fujii [12] potwierdza, że CePdIn jest materiałem antyferromagnetycznym o $T_N = 1.8$ K, który po zastąpieniu palladu przez platynę nie wykazuje żadnego uporządkowania magnetycznego.

Nishigori [13] podaje, że TbPdIn i DyPdIn to szkła spinowe, co wynika z frustracji momentów magnetycznych jonów ziem rzadkich tworzących zdeformowaną sieć kagomé. Pomiary magnetyczne przeprowadzone dla RPdIn (R = Gd - Er) ujawniają, że oprócz GdPdIn, który jest ferromagnetykiem, wszystkie inne związki wykazują uporządkowanie ferrimagnetyczne (FIM)

z dodatkowym przejściem poniżej ich T_C [3]. Dane z dyfrakcji neutronów dla NdPdIn, HoPdIn i ErPdIn pokazują, że wszystkie te związki są ferromagnetyczne [14]. Momenty magnetyczne w HoPdIn i ErPdIn są równoległe do osi c , natomiast w NdPdIn momenty zmieniają kierunek. NdPdIn wykazuje dwa przejścia magnetyczne: jedno przy $T_C = 30$ K, które ma charakter FM, a kolejne przejście w niższych temperaturach wynika z reorientacji osi łatwej [14]. W literaturze istnieją jednak pewne rozbieżności - inne badania podają, że NdPdIn wykazuje uporządkowanie FM w $T_C = 34.3$ K oraz dodatkowe przejście w $T = 18.3$ K związane ze sprzężeniem AFM. Zaobserwowano również [15] dwa przejścia magnetyczne w HoPdIn zgodne z ref. [16] - pierwsze przejście jest ferromagnetyczne, a drugie przejście powstaje z powodu zmiany orientacji spinu.

Tabela 2: Charakter uporządkowania magnetycznego, temperatura uporządkowania, paramagnetyczna temperatura Curie i efektywny moment magnetyczny wybranych związków z rodziny RPdIn oraz RPdSn.

Związek	Typ	Temperatura porządkowania	θ_P [K]	μ_{eff} [μ_B]	Ref.
CePdIn	AFM	<1.7	-52.5	2.58	[11]
		1.8	-15	2.56	[12]
NdPdIn	FM	30	2	3.59	[14]
	FM	34.3	-15		[17]
GdPdIn	FM	102	96.5	12	[3]
	FM	101.5	88.3	7.99	[17]
TbPdIn	FIM	70	6	10.4	[3]
	FM	74	60	9.73	[14]
HoPdIn	FIM	25	7	10.8	[3]
	FM	22			[14]
ErPdIn	FIM	12.3	1.6	9.7	[3]
	FM	11			[14]
CePdSn	AFM	7.5	-68	2.67	[6]
	AFM	6	-63	2.7	[18]
NdPdSn	AFM		-8	4.93	[6]
		2.4	-11	3.68	[18]
GdPdSn	AFM	14.5	-27	8.16	[6]
TbPdSn	AFM	23.5	-16	10.17	[6]
	AFM	19	-11	10.1	[18]
HoPdSn	AFM		-7	11.07	[6]
		3.7	-7.5	10.7	[18]
ErPdSn	AFM	5.6	-0.3	9.51	[6]
	AFM	5.2	3	9.62	[18]

*wzdłuż osi a

Badania dyfrakcji neutronów stopu TbPdIn ujawniają niekolinearną strukturę magnetyczną poniżej 66 K z kilkoma dodatkowymi małymi refleksami w stanie uporządkowanym, które można indeksować za pomocą wielu wektorów propagacji [19]. Donoszono również, że TbPdIn i DyPdIn są ferromagnetykami, odpowiednio poniżej $T_C = 74$ i 38 K, o metastabilnych właściwościach magnetycznych [20]. Javorský [21] podał, że struktura magnetyczna TbPdIn wykazuje uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu z wektorem falowym $(0, 0, 0)$.

Jeśli chodzi o właściwości magnetyczne rodziny RPdSn ($R = \text{La-Nd, Sm, Gd-Ho}$) to związki te wykazują antyferromagnetyzm [22]. Adroja i Malik [6] wykazali uporządkowanie AFM w związkach RPdSn ($R = \text{Ce, Sm, Eu, Gd-Dy, Er}$), natomiast nie zaobserwowali uporządkowania magnetycznego w związkach z $R = \text{Pr, Nd, Ho i Tm}$ do 4.2 K. Duża ujemna wartość θ_P w przypadku CePdSn została uznana za oznakę silnej hybrydyzacji między elektronami 4f ceru a elektronami przewodnictwa [6]. Wyniki dyfrakcji neutronów wskazują na spiralną strukturę magnetyczną w CePdSn [23].

Uporządkowanie magnetyczne związków PrPdSn, NdPdSn i HoPdSn występuje odpowiednio w temperaturach: 4.3, 2.4 i 3.7 K [18]. Dane uzyskane z pomiarów dyfrakcji neutronów ujawniły kolinearną strukturę magnetyczną dla PrPdSn i sinusoidalnie modulowaną dla NdPdSn i TbPdSn, która zmienia się poniżej 10 K dla drugiego z nich, gdzie momenty magnetyczne tworzą spiralę stożkową AFM [24]. W ostatnim ze wspomnianych związków można zaobserwować trzy kolejne przejścia magnetyczne przy $T_N = 23.8$, $T_1 = 12.2$ i $T_2 = 2.5$ K [25]. Pomiar magnetyczny i dyfrakcyjny monokryształów HoPdSn pokazują dwa przejścia magnetyczne przy $T_t = 2.5$ i $T_N = 3.6$ K z dwoma typami struktur magnetycznych, które można opisać za pomocą wektorów falowych: $k_1 = (1, 0, k_z)$ i $k_2 = (0.33, 0, 0.93)$, gdzie składnik k_z zmienia się nieciągłe od 0.38 do 0.35 przy 2.5 K, podczas gdy dyfrakcja neutronów w próbce polikrystalicznej wykazuje strukturę magnetyczną charakteryzowaną przez wektor falowy $k = (1/3, 1/2, 1/3)$ [26]. Zaobserwowano też przejście AFM w ErPdSn przy 5.2 K [27]. Stwierdzono, że poniżej $T_t = 2.5$ K istnieje struktura modulowana falą kwadratową, która zmienia się w strukturę modulowaną sinusoidalnie powyżej T_t .

Wodorki stopów międzymetalicznych ziem rzadkich są bardzo ciekawe ze względu na możliwość zmiany różnych właściwości fizycznych wynikających z tworzenia wiązania R - H. Co więcej, badania te doprowadziły do odkrycia wielu potencjalnych materiałów do magazynowania wodoru. Modyfikacja związku za pomocą wodoru powoduje zmiany rozmiarów (najczęściej powiększenie) komórki elementarnej, a w konsekwencji modyfikację struktury elektronowej. Zmiany wynikają z przenoszenia ładunku między wodorem a związkiem macierzystym (efekt chemiczny), a także z efektu spowodowanego rozszerzeniem się sieci krystalicznej [1].

Wiele związków z rodziny RTX poddano wodorowaniu. Przykładowo, jeśli chodzi o wpływ wodoru na związek CePdIn, to wstawienie wodoru zarówno do CePdIn, jak i do CePdSn nie zmienia struktury krystalicznej związków macierzystych, ale ich komórki elementarne wykazują ekspansję. Pomiar magnetyczny pokazuje przejścia antyferromagnetyczne poniżej $T_N = 3$ i 5 K odpowiednio dla CePdInH i CPdSnH [28].

Inne związki z rodziny RPdIn ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Ho, Er}$) również zostały nadeutrowane i przebadane. Deuterki tych związków zachowują tę samą strukturę krystaliczną, jednak komórka elementarna (jak się spodziewano) ulega powiększeniu. Parametry sieci wykazują anizotropowe zachowanie - parametr c wzrasta w zależności od związku, np. wydłuża się o 2.97% dla LaPdInD_{1.2} oraz o 4.4% dla ErPdInD_{1.2}. Z kolei parametr sieci a ulega niewielkiemu wydłużeniu dla lekkich ziem rzadkich (La, Ce), a dla pozostałych ziem rzadkich ulega skróceniu. Znalaziono uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu dla NdPdInD_{1.2} i ErPdInD_{1.2} odpowiednio poniżej 5.7 i 6.9 K. Analiza symetrii przyniosła dokładne przewidywania dotyczące możliwości wchłaniania wodoru w strukturze typu ZrNiAl - pokazano, że deuter/wodór zajmuje głównie pozycje 4h, 3g oraz 2d [7], co będzie dokładniej opisane w rozdziale 2.2.

2.2 Porównanie struktur typu ZrNiAl oraz TiNiSi

Jak wspomniano, badane związki krystalizują przeważnie w dwóch strukturach: heksagonalnej ZrNiAl i rombowej TiNiSi. Struktura krystaliczna ZrNiAl (grupa przestrzenna: $P\bar{6}2m$), przedstawiona na rys. 1, składa się z dwóch rodzajów warstw: dla $z = 0$ (warstwa magnetyczna R - T) oraz $z = 1/2$ (warstwa niemagnetyczna T - X), które posiadają następujące pozycje atomowe:

Zr - pozycja 3(g); współrzędne: $(x_{Zr}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, x_{Zr}, \frac{1}{2})$; $(-x_{Zr}, -x_{Zr}, \frac{1}{2})$

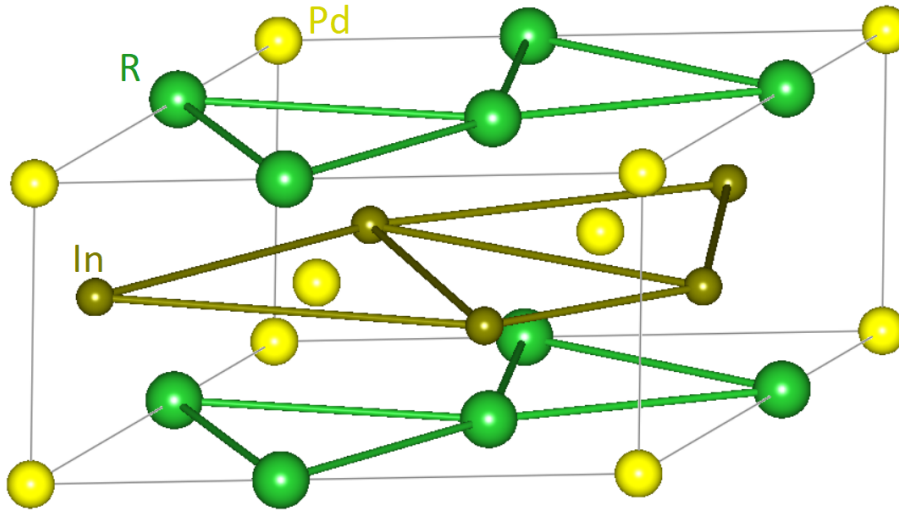
Ni - pozycja 1(b); współrzędne: $(0, 0, \frac{1}{2})$

2(c); współrzędne: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$

Al - pozycja 3(f); współrzędne: $(x_{Al}, 0, 0)$; $(0, x_{Al}, 0)$; $(-x_{Al}, -x_{Al}, 0)$

gdzie: x_{Zr} , x_{Al} - parametry pozycyjne.

Grupa przestrzenna $P\bar{6}2m$ posiada elementy symetrii takie jak: sześciokrotna oś inwersyjna wzdłuż kierunku [001], dwukrotna oś symetrii wzdłuż kierunku [110] oraz lustrzana płaszczyzna symetrii prostopadła do kierunku [001]. Atomy ziemi rzadkiej są umieszczone w zniekształconej sieci kagomé, gdzie tworzą trójkąty równoboczne, które układają się w zdeformowane sześciokąty (rys. 3). Powoduje to różnorodne, ciekawe zjawiska magnetyczne z uwagi na geometryczną frustrację momentów magnetycznych w przypadku oddziaływań antyferromagnetycznych.



Rysunek 1: Komórka elementarna związków z rodziny RPDIn (struktura typu ZrNiAl).

Odległość między atomami ziem rzadkich w płaszczyźnie bazowej można obliczyć korzystając ze wzoru [29]:

$$d_{R-R} = a\sqrt{1 - 3x_R - 3x_R^2}, \quad (1)$$

gdzie: x_R - współrzędne atomu ziemi rzadkiej,
 a - parametr sieci.

Warto wspomnieć, że heksagonalna struktura typu ZrNiAl jest interesująca pod względem właściwości wodorków - kilka stopów z rodziny RNiIn, szczególnie tych z lekkimi metalami ziem rzadkich (La - Nd), łamie kryterium Switendicka (patrz: rozdział 2.4) [7].

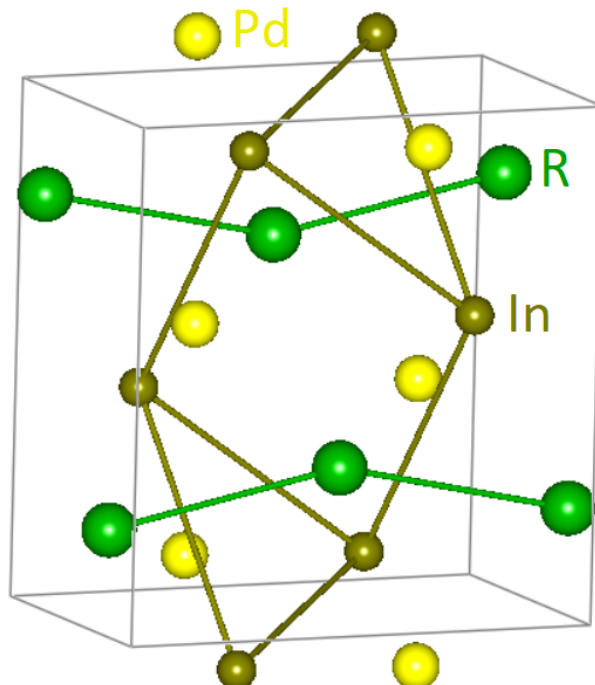
Jak wspomniano, stopy z badanej rodziny krystalizują również w strukturze rombowej TiNiSi (grupa przestrzenna: $Pnma$). Jest to struktura, w której pozycje atomów są następujące:

Ti - pozycja 4(c); współrzędne: $(x_{Ti}, 1/4, z_{Ti})$

Ni - pozycja 4(c); współrzędne: $(x_{Ni}, 1/4, z_{Ni})$

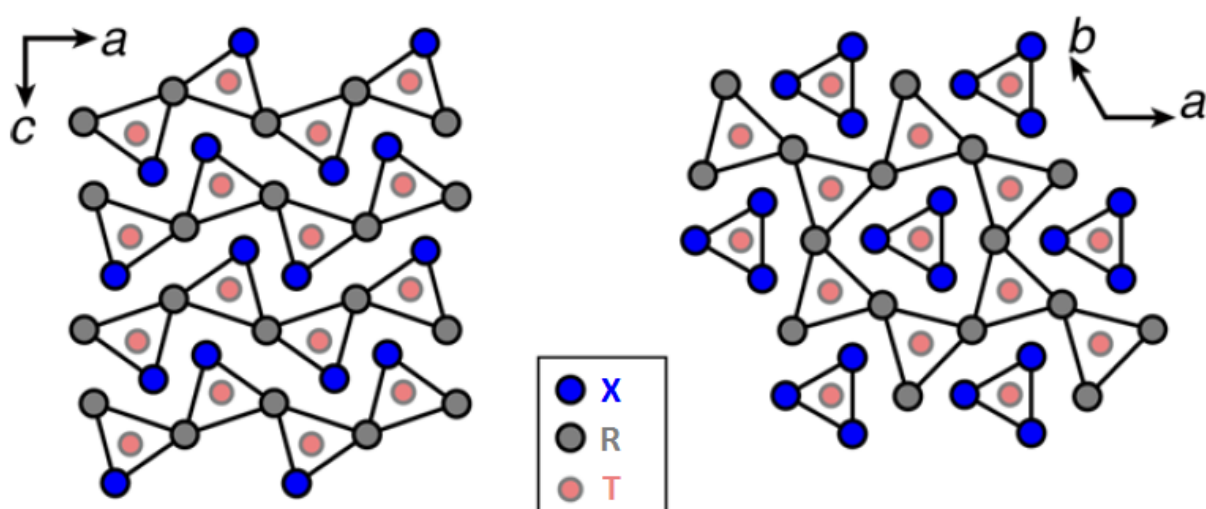
Si - pozycja 4(c); współrzędne: $(x_{Si}, 1/4, z_{Si})$

gdzie: x, z - parametry pozycyjne atomów.



Rysunek 2: Komórka elementarna związków z rodziny RPdSn (struktura typu TiNiSi).

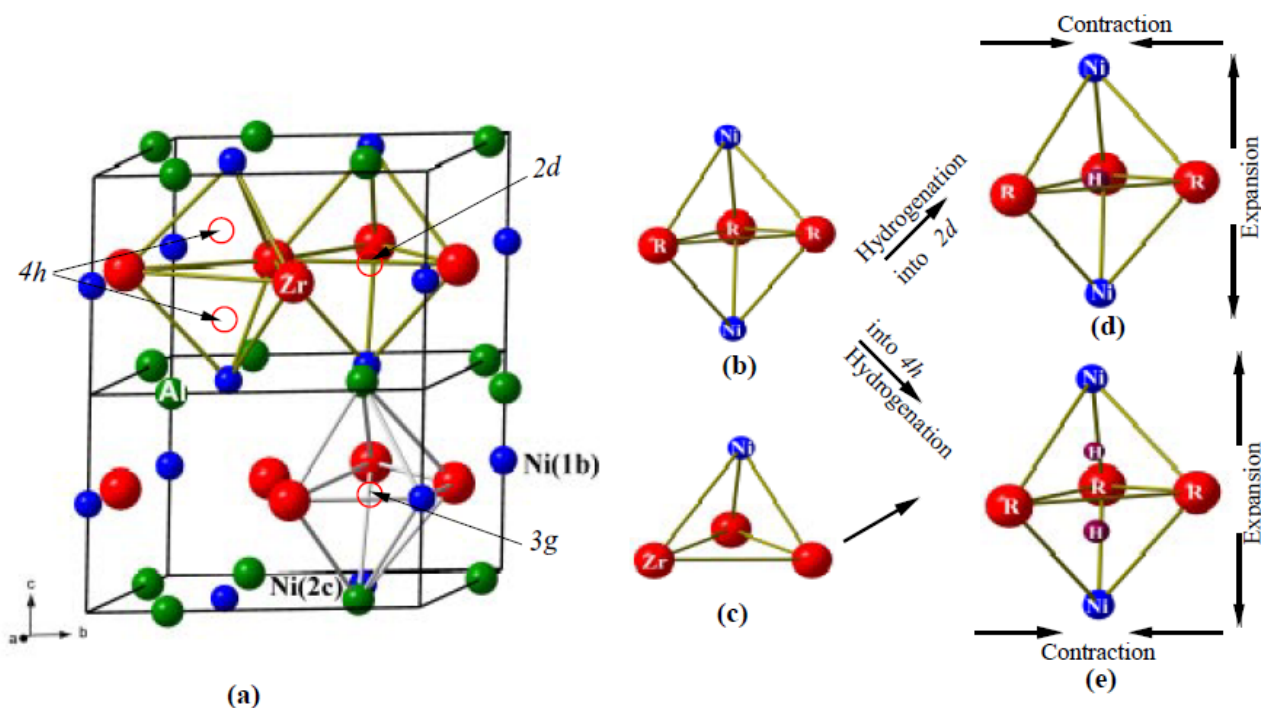
W tego typu strukturze atomy ziem rzadkich są ułożone w charakterystyczne zygzakowate łańcuchy wzdłuż osi a . W miejscu 4(c) symetria punktowa ma płaszczyznę lustrzaną prostopadłą do b .



Rysunek 3: Rzuty struktur krystalicznych TiNiSi oraz ZrNiAl odpowiednio na płaszczyznę ac i ab [30].

Jeśli chodzi o ulokowanie wodoru w powyższych strukturach, to struktura typu ZrNiAl (patrz rys. 4) ma dostępnych osiem różnych pozycji: 2d, 2e, 3f, 3g, 4h, 6i, 6k i 12l, a co za tym idzie - tyle możliwości na przechowywanie wodoru. Spośród powyższych pozycji 4h, 2d oraz 3g są najbardziej interesujące z uwagi na rozmiary swojego otoczenia [31, 32]. Otoczenie pozycji 4h zbudowane jest z 3 atomów ziemi rzadkiej oraz 2 atomów metalu przejściowego, tworząc dwa połączone ze sobą tetraedry, zwane trygonalną bipiramidką. Gdy w tej pozycji znajduje się jeden wodór uzyskuje się stechiometrię $RTXH_{0.67}$. Możliwe jest również obsadzenie dwoma atomami wodoru, wówczas stechiometria wynosi $RTXH_{1.33}$.

Na rys. 4 możliwe do obsadzenia przez wodór pozycje 2d, 4h i 3g w strukturze ZrNiAl są oznaczone okręgami. Na rysunku (b) i (c) pokazane są puste pozycje, a na ilustracjach (d) i (e) miejsca wypełnione wodorem. W zależności ile wodoru wprowadza się do tego typu pozycji, możliwe jest izotropowe bądź też anizotropowe zachowanie sieci krystalicznej, tzn. ekspansja komórki wzdłuż osi c , a kontrakcja wzdłuż osi a .



Rysunek 4: Struktura ZrNiAl z zaznaczonymi miejscami możliwymi do obsadzenia przez wodór: przed (a,b,c) i po (d,e) wodorowaniu [32].

W pracy [32] sprawdzono preferencje lokalizacji wodoru we wszystkich ww. miejscach dla około stu związków krystalizujących w strukturze typu ZrNiAl. Oprócz relacji geometrycznych bardzo ważne jest również chemiczne otoczenie danej pozycji. Okazało się, że na podstawie funkcji lokalizacji elektronów (ELF) możliwe jest określenie, czy i jakie miejsca mogą być obsadzone przez wodór. ELF jest to narzędzie do charakteryzowania wiązań w ciałach stałych - innymi słowy, jest to miara rozkładu prawdopodobieństwa sparowanych elektronów.

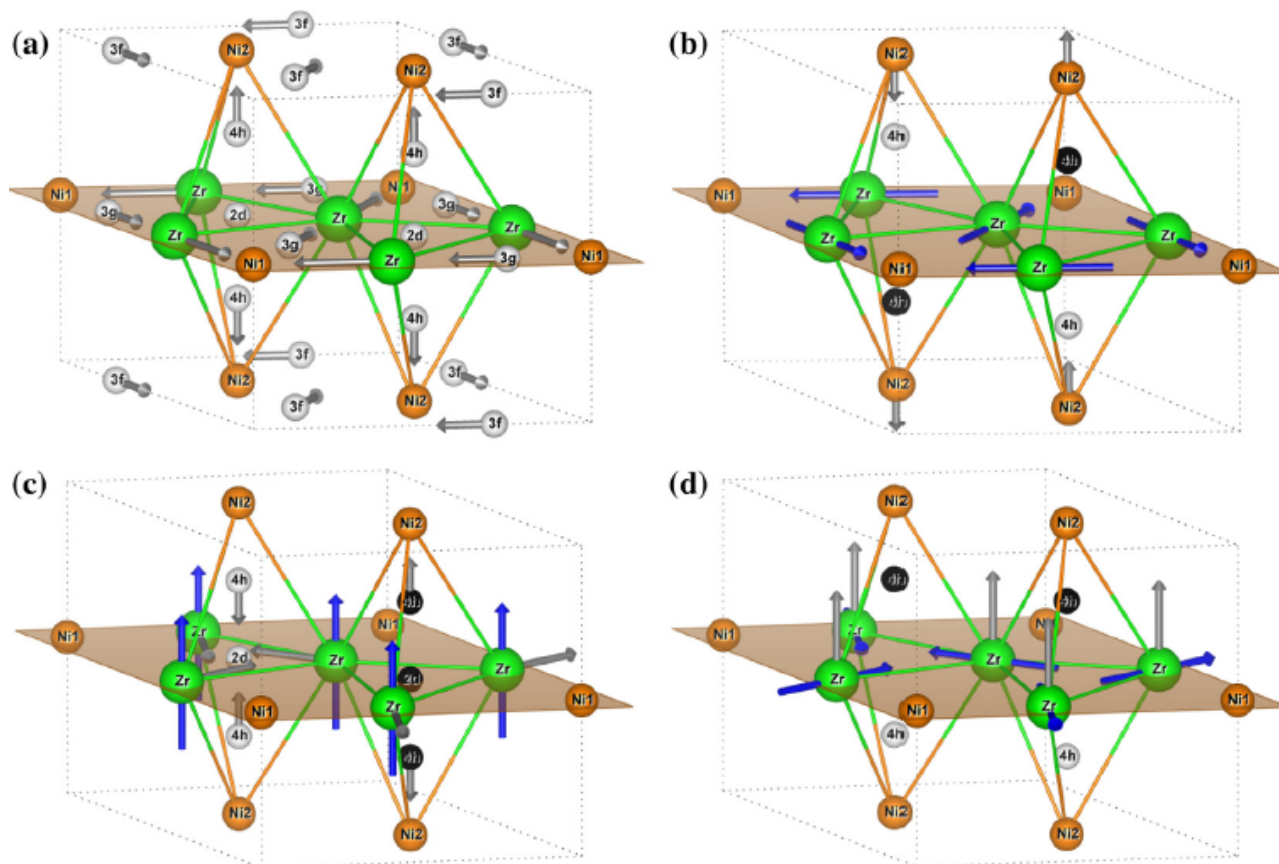
Jak wspomniano, najbardziej prawdopodobne obsadzenie to 4h, 2d i 3g. Wyniki prezentują się następująco: dla 43% przypadków nastąpiło pojedyncze obsadzenie bipiramidki 2d, 12% - podwójne wypełnienie miejsca 4h, 5% - brak możliwości odróżnienia miejsc 2d od 4h. 40% przebadanych związków nie tworzyło związków z wodorem. Ponadto, w eksperymentach używano wyższe stężenie wodoru niż $RTXH_{1.33}$, choć pozycje 4h i 2d nie mogą być jednocześnie wypełnione. Wykonano więc dodatkowe symulacje mające na celu sprawdzenie, gdzie lokuje się nadmiarowy wodór. Okazało się, że dla powyższej stechiometrii wodoru, po obsadzeniu miejsc 4h pojawiają się nowe, możliwe do obsadzenia przez wodór miejsca (np. 3g).

Inne prace teoretyczne [33, 34, 35] pokazują, że kluczową wielkością w kwestii obsadzenia pozycji przez wodór jest gęstość ładunku - im większa dostępna gęstość ładunku w danej luce, tym większe prawdopodobieństwo obsadzenia takiej luki. Możliwe są dwie przyczyny takiego zachowania, które zostaną przedyskutowane poniżej.

Po pierwsze, kiedy atom wodoru dyfunduje w metal, posiada on jeden niesparowany elektron. Wówczas próbuje on znaleźć takie miejsca, gdzie łatwo zwiąże dodatkowy elektron, tworząc bardziej stabilną konfigurację $1s^2$ (wodór uzupełnia swoją powłokę walencyjną). Maksymalna wartość ELF (ponad 0.5) w obszarach międzywęzłowych wskazuje, że niezwiązane, zlokalizowane elektrony w tych regionach mogą łatwiej przejść do miejsc, w których lokuje się wodór, niż elektrony z innych węzłów. Jest to fizyczne pochodzenie preferencji obsadzenia miejsc międzywęzłowych przez wodór, w których ELF ma maksymalną wartość.

Innym mechanizmem jest to, że atom wodoru po wejściu do wnętrza metalu oddaje własny elektron (tworząc w ten sposób jon H^+), ulega dyfuzji w sieci i sam odnajduje odpowiednie miejsce (o wysokim ELF), gdzie przyciąga niezwiązane, zlokalizowane elektrony i tworzy stan $1s^2$. Wynik obu procesów jest taki sam - wodór otrzymuje jeden elektron pochodzący z sieci gospodarza i tworzy stabilny jon H^- . Jeśli więcej niż jedno miejsce międzywęzłowe posiada dużo niezwiązanych zlokalizowanych elektronów, wydaje się prawdopodobne, że pierwsze atomy wodoru trafią do miejsca o największej ilości niezwiązanych elektronów.

Innym sposobem na sprawdzenie w jakich miejscach lokuje się wodór, jest analiza symetrii (SA). Można ją wykorzystać jako narzędzie poszerzające wiedzę o strukturach krystalicznych i możliwych zmianach, które mogą w nich zachodzić. W teście analizie kluczową wielkością w badaniu struktur ZrNiAl jest zmiana prawdopodobieństwa obsadzenia miejsca, ponieważ ta cecha determinuje zmiany wymiarów komórki elementarnej.



Rysunek 5: Możliwe pozycje atomów wodoru w strukturze typu ZrNiAl uzyskane z analizy symetrii dla czterech różnych reprezentacji [7].

W pracy [7] zostały rozpatrzone następujące pozycje Wyckoffa: 4h, 2d, 3g oraz 3f. Na rysunku 5 przedstawiono wyniki analizy symetrii z tejże pracy. Pod uwagę wzięto kilka różnych scenariuszy. Możliwe przesunięcia atomów (zachodzące po wprowadzeniu wodoru w daną pozycję) zaznaczono szarymi strzałkami, a momenty magnetyczne strzałkami niebieskimi. Pozycje wodoru są zaznaczone szarymi kulami. Jeśli atomy wodoru są oznaczone dwoma odcieniami szarości, oznacza to, że te obsadzenia wykluczają się nawzajem - wodor może znajdować się w jednym lub w drugim miejscu.

Analiza symetrii przyniosła dość dokładne prognozy dotyczące możliwości wchłaniania wodoru w strukturze typu $ZrNiAl$. Ustanowiono ogólną zasadę, która polega na rotacji bipiramidy R_3T_2 po pobraniu wodoru w pozycję 2d lub 4h bez utraty symetrii - dla wszystkich deuterków wykazano obrót bipiramidy względem jej osi symetrii, co można wywnioskować ze wzrostu parametru x_R po nadeuterowaniu. W związku z tym model pierwszy (rys. 5(a)) uznano za podstawowy wybór. Pozostałe modele są możliwe wtedy, gdy stężenie wodoru przekroczy limit podany dla każdej luki w modelu pierwszym.

Dla związków $RPdIn$ wodor obsadza luki 4h zgodnie z modelem drugim (rys. 5(b)), co daje $2/3 D/f.u.$; pozostałe atomy deuteru zajmują częściowo lukę 3g i do pewnego stopnia miejsce 3f. Parametry pozycyjne miejsc 3g i 3f różnią się nieznacznie między kolejnymi deuterkami, jednak szczególną tendencję można zauważyć dla parametru pozycyjnego 4h, który maleje wraz ze wzrostem liczby atomowej ziemi rzadkiej. Obrót bipiramidy R_3Pd_2 jest znacznie mniej wyraźny niż w przypadku związków $RNiIn$.

Mówiąc o wodorze w strukturze metali nie sposób nie wspomnieć, że wiele badań [33, 34, 35] dowiodło, że atomy wodoru obsadzają sąsiednie luki, łamiąc tym samym regułę Switendicka (rys. 11), co prowadzi do pojawienia się odległości między atomami wodoru dużo mniejszych niż 2.1 Å.

2.3 Magnetyzm związków międzymetalicznych ziem rzadkich

W lantanowcach, zwanych powszechnie ziemiami rzadkimi, magnetyzm pochodzi od częściowo wypełnionej elektronami powłoki 4f. Na całkowity moment magnetyczny atomu składa się część orbitalna i spinowa, zgodnie z regułami Hunda.

Z kolei magnetyzm wykazywany przez metale przejściowe ma charakter pasmowy, co powoduje powstanie mniejszych momentów magnetycznych, ale wyższych temperatur uporządkowania w porównaniu do ziem rzadkich.

Z powyższych powodów, połączenie metali ziem rzadkich i metali przejściowych często jest przyczyną bardzo interesujących właściwości elektronowych, w tym magnetycznych. Dzieje się tak nawet wtedy, gdy metal przejściowy jest słabo magnetyczny lub niemagnetyczny w związku zawierającym ziemie rzadkie.

2.3.1 Wymiana RKKY

Pomiędzy momentami magnetycznymi powłok 4f ziem rzadkich, bezpośrednie oddziaływanie wymienne jest zanedbywalnie małe ze względu na niewielki promień radialnej funkcji falowej powłoki 4f - odległości pomiędzy jonami zazwyczaj są duże, więc orbitale 4f nie nakładają się na siebie [36]. Dodatkowo częściowo zapełnione powłoki 4f są ekranowane przez elektrony powłok zewnętrznych 5s i 5p. W związku z powyższym, oddziaływania magnetyczne pomiędzy takimi jonami mają charakter oddziaływań pośrednich. W materiałach metalicznych istnieje mechanizm takiej wymiany zwany od nazwisk twórców RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) [37, 38, 39].

W mechanizmie tym istotne są dwa typy oddziaływania: oddziaływanie w węźle ziemi rzadkiej między spinem \vec{S}_i a spinem elektronu przewodnictwa \vec{s} oraz oddziaływanie pośrednie pomiędzy spinami \vec{S}_i i \vec{S}_j sąsiednich jonów ziem rzadkich poprzez funkcję polaryzacyjną [36]. Wówczas hamiltonian modelu zapisać można jako:

$$\hat{H}_{RKKY} = - \sum_{i,j} J_{RKKY}(R_{i,j}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2)$$

gdzie: $R_{i,j}$ - odległość między sprzęganymi momentami magnetycznymi,

J_{RKKY} - całka wymiany.

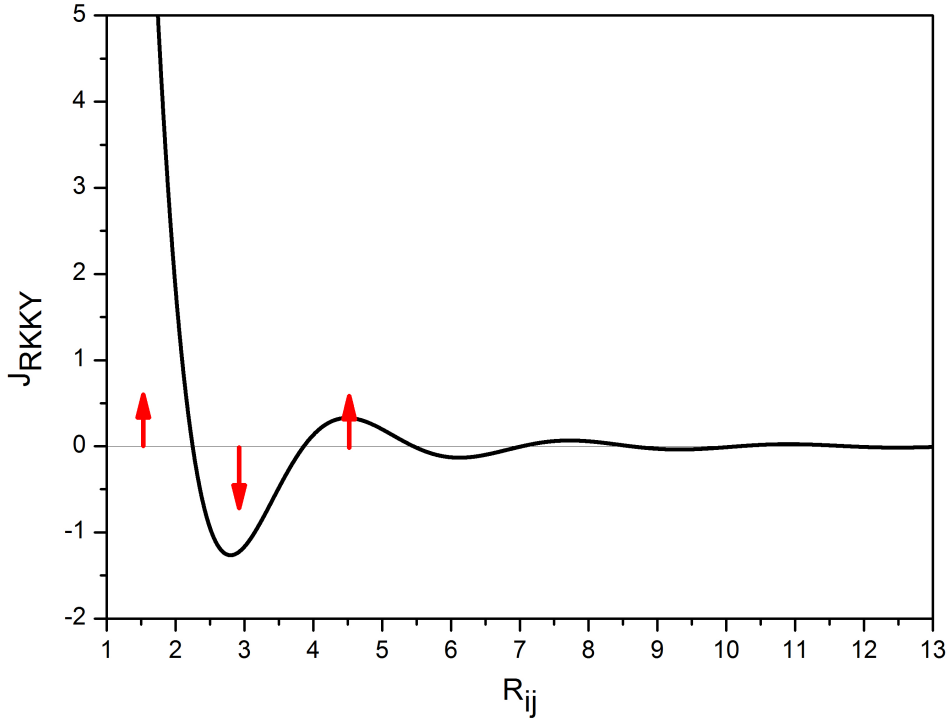
Całka wymiany J_{RKKY} jest parametrem określającym siłę oddziaływania wymiennego. W szczególności, wartość całki zależy od siły sprzężenia wymiennego pomiędzy stanami 4f a pasmem przewodnictwa. Określa ona również temperaturę przejścia do stanu uporządkowanego magnetycznie (wzór 7).

W intermetalikach, gdzie zlokalizowane momenty magnetyczne metali ziem rzadkich lub przejściowych są rozmieszczone w niemagnetycznej matrycy, oddziaływanie wymienne jest przenoszone przez zdelokalizowane elektrony przewodnictwa - moment magnetyczny jonu polaryzuje (orientuje) spiny elektronów przewodnictwa, które następnie wymuszają orientację momentu magnetycznego sąsiedniego lub kolejnych jonów.

Całka wymiany J_{RKKY} ma charakter oscylacyjny, z periodem zależnym od wektora Fermiego k_F . Część oscylacyjna całki wymiany jest opisana funkcją:

$$J_{RKKY}(R_{ij}) \sim \frac{\sin(2k_F R_{ij}) - 2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij})}{(2k_F R_{ij})^4}. \quad (3)$$

Takie pośrednie, dalekozasięgowe, oscylacyjne oddziaływanie powoduje uporządkowanie momentów ferro- lub antyferromagnetyczne, w zależności od odległości od momentu, z którym się sprzęgają.



Rysunek 6: Zależność całki wymiany J_{RKKY} od odległości między jonami magnetycznymi R_{ij} .

Ze względu na zlokalizowane momenty w powłoce 4f w atomach metali ziem rzadkich, oddziaływanie RKKY jest dominujące w związkach typu RTX, szczególnie gdy T jest pierwiastkiem niemagnetycznym (poza manganem, wszystkie inne pierwiastki przejściowe mają prawie zerowy moment w tych związkach).

Z modelu RKKY można wywnioskować, że temperatura porządkowania stopów ziem rzadkich powinna skalować się zgodnie z czynnikiem de Gennesa. Czynnikiem ten oblicza się z następującego wzoru:

$$dG = (g_J - 1)^2 J(J + 1), \quad (4)$$

gdzie: g_J - czynnik Landego,

J - wartość całkowitego moment pędu.

Dla badanych w tej pracy ziem rzadkich wartości liczby kwantowej J , czynnika Landego oraz efektywnego momentu magnetycznego zostały zebrane w tabeli 3. Na tej podstawie wyznaczono czynniki de Gennesa, również zawarte w tej tabeli.

Jeśli skalowanie jest spełnione, to można określić temperaturę przejścia dla dowolnej ziemi rzadkiej - niezależnie, że część stopów porządkuje się ferro-, a część antyferromagnetycznie. Zgodnie z tabelą nr 3, temperatury porządkowania stopów badanych w tej pracy powinny rosnać w kolejności: Ce \rightarrow Nd \rightarrow Er \rightarrow Ho \rightarrow Tb \rightarrow Gd.

Jeśli skalowanie nie jest zachowane, tłumaczy się to dużymi różnicami w sprzężeniu elektronów 4f i elektronów przewodnictwa lub wpływem pola krystalicznego. W tym ostatnim przypadku często obserwuje się, że największą temperaturę porządkowania wykazują związki z terbem. Warto też podkreślić, że dla jonu Gd^{3+} w połowie obsadzona powłoka 4f ma jedynie moment spinowy, który jest nieczuły na pole krystaliczne.

Tabela 3: Własności magnetyczne wybranych ziem rzadkich: liczba kwantowa J , czynnik Landego g_J , efektywny moment magnetyczny μ_{eff} oraz czynnik de Gennesa dG .

Atom	J	g_J	μ_{eff}	dG
Ce	2.5	0.857	2.54	0.19
Nd	4.5	0.727	3.62	1.84
Gd	3.5	2.000	7.94	15.75
Tb	6.0	1.500	9.72	10.50
Ho	8.0	1.250	10.61	4.50
Er	7.5	1.200	9.58	2.55

2.3.2 Efekt Kondo

W bardzo rozcieńczonych stopach momenty magnetyczne jonów można uznać za niezależne, zaniehbując sprzężenie RKKY. Jedynym pozostałym oddziaływaniem jest oddziaływanie momentów magnetycznych jonów ze spinami elektronów przewodnictwa. W wysokich temperaturach momenty magnetyczne zachowują się jak wolne momenty paramagnetyczne, ale poniżej temperatury charakterystycznej, zwanej temperaturą Kondo (T_K), elektrony przewodnictwa tworzą wokół spinu domieszki chmurę o przeciwnej polaryzacji spinowej, co prowadzi do stanu quasi-związanego. Takie ekranowanie domieszek magnetycznych elektronami przewodnictwa znane jest jako efekt Kondo. Historycznie efekt Kondo zaobserwowano jako wzrost oporności właściwej metali w niskich temperaturach, który wynikał właśnie ze wspomnianego udziału elektronów przewodnictwa w ekranowaniu zlokalizowanych momentów magnetycznych.

Dla niskich temperatur oporność właściwą przedstawić można jako sumę oporności resztkowej ρ_0 (zależnej od rodzaju i koncentracji defektów stałych) i właściwego wkładu od rozpraszania na drganiach termicznych sieci ($\sim T^5$). Dla czystych metali, opór maleje ze spadkiem temperatury, ponieważ zmniejsza się rozpraszanie elektronów na drganiach sieci krystalicznej:

$$\rho = \rho_0 + bT^5. \quad (5)$$

Powyższy wzór zostanie rozwinięty i dokładniej omówiony w podrozdziale dot. pomiarów oporności elektrycznej (3.7).

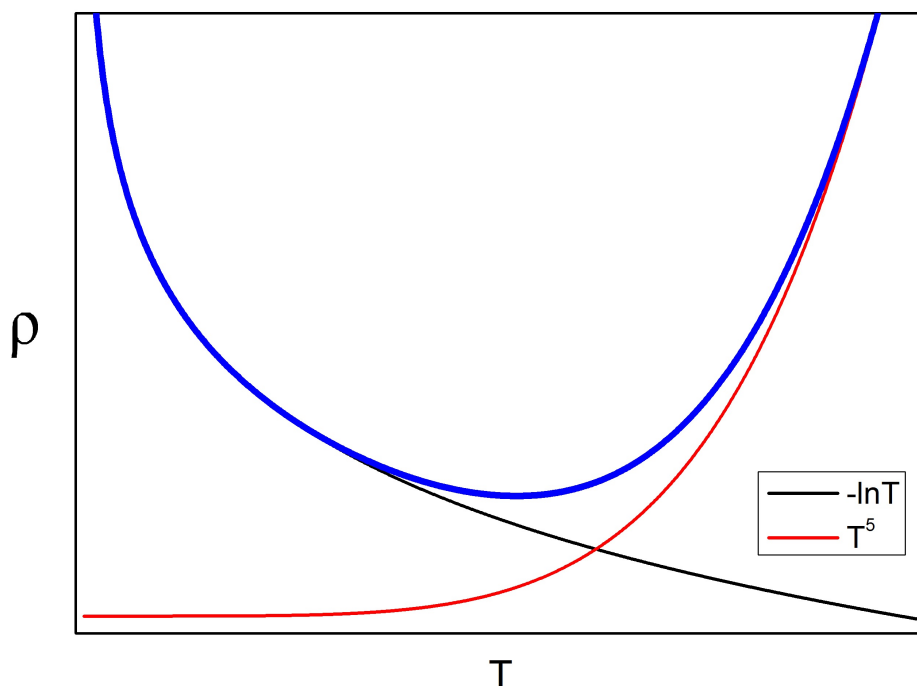
W przypadku materiałów wykazujących efekt Kondo, poniżej T_K następuje logarytmiczny wzrost oporu ze spadkiem temperatury. Dzieje się tak dlatego, że moment domieszki zaczyna oddziaływać (sprzęgać się) z elektronami przewodnictwa, więc przekrój czynny na rozpraszania elektronów jest silnie wzmocniony. Nowy, dodatkowy wkład do oporności można wyrazić jako:

$$\rho_K \sim J \ln T, \quad (6)$$

gdzie: $J < 0$ - całka wymiany pomiędzy momentem zlokalizowanym a elektronami przewodnictwa.

Nowy czynnik prowadzi do pojawienia się minimum rezystywności w niskich temperaturach (rys. 7), poniżej którego opór rośnie wraz ze spadkiem temperatury.

Klasę związków o silnie skorelowanych elektronach nazywa się związkami ciężkofermionowymi. Zawierają one zlokalizowane momenty magnetyczne, które poprzez splątanie z otaczającymi elektronami przewodnictwa głęboko modyfikują właściwości metaliczne danych związków w niskich temperaturach. Efektywna masa takich fermionów może być niemal 1000 razy większa niż masa swobodnego elektronu. Związki te często wykazują m.in. niekonwencjonalne nadprzewodnictwo czy kwantowe przejścia krytyczne.

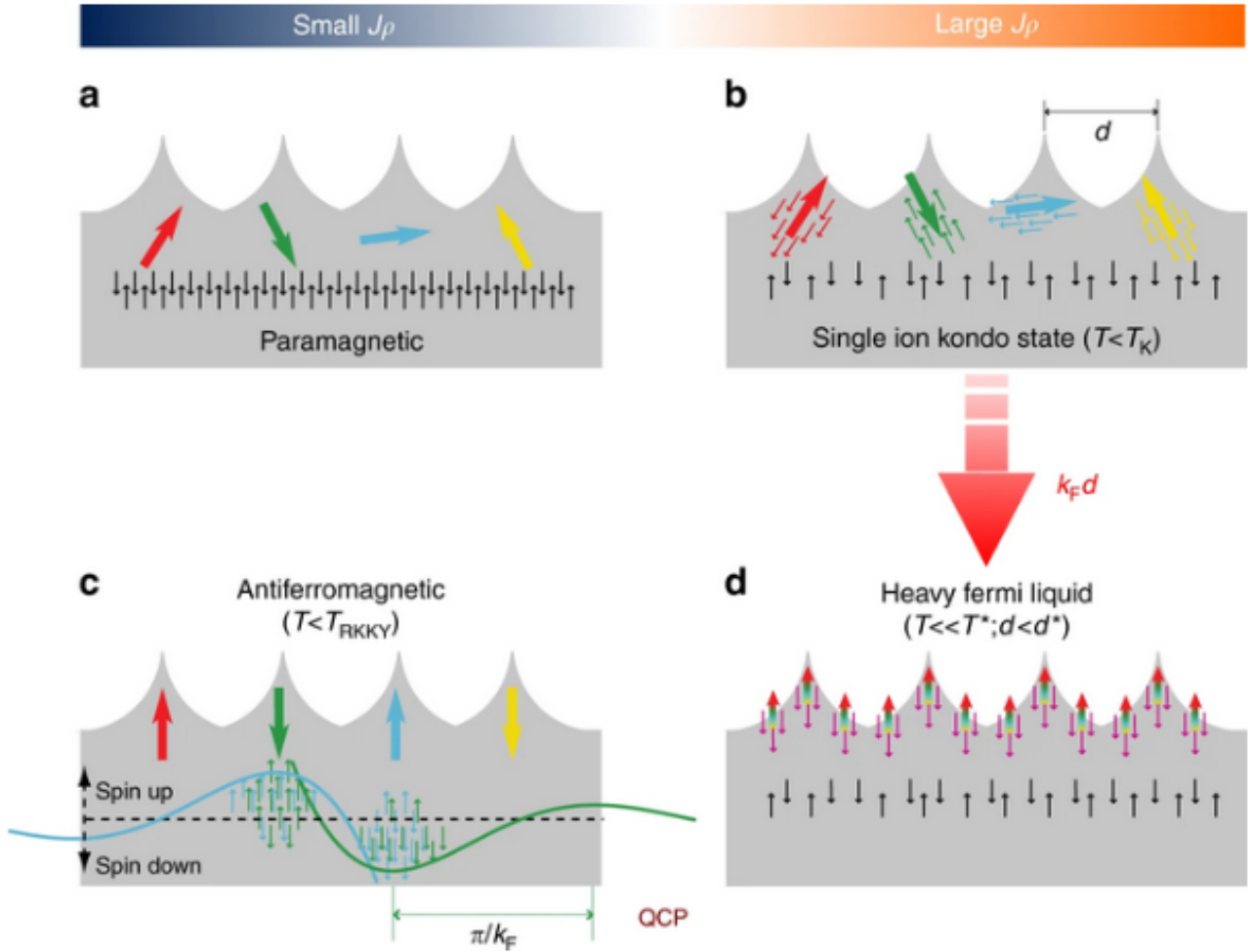


Rysunek 7: Zależność oporności od temperatury w przypadku rozpraszania Kondo.

W związkach ciężkofermionowych momenty magnetyczne zazwyczaj są gęsto rozmieszczone w pobliskich węzłach sieci krystalicznej - wówczas zaczynają one oddziaływać między sobą, wobec tego nie można ich dłużej traktować jak pojedyncze domieszki. Wtedy mamy do czynienia z tzw. periodyczną (gęstą) siecią Kondo. Zachowanie takich związków nieco różni się od własności układów niezależnych domieszek Kondo, ponieważ ze względu na periodyczne rozmieszczenie jonów magnetycznych w niskich temperaturach pojawia się spójne (koherentne) rozpraszanie elektronów przewodnictwa oraz jak wspomniano, uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu. Ponadto w przeciwieństwie do pojedynczej domieszki, opór elektryczny w sieci Kondo wykazuje maksimum, a ze spadkiem temperatury następuje spadek oporności [40].

Na rys. 8 pokazano różnicę między stanem Kondo a siecią Kondo. Jak wspomniano wcześniej, J jest całką wymiany między lokalnymi stanami magnetycznymi (duże strzałki na rysunku) a gazem Fermiego (szare obszary), natomiast ρ jest gęstością stanów wokół poziomu Fermiego. Małe czarne strzałki przedstawiają spiny gazu Fermiego oddzielonego od spinów domieszek, podczas gdy małe kolorowe strzałki przedstawiają spiny elektronów przewodnictwa sprzężonych z domieszkami magnetycznymi. Na granicy między stanem antyferromagnetycznym (AFM) a cieczą Fermiego (HFL) w funkcji $J\rho$ pojawia się kwantowy punkt krytyczny (QCP - quantum critical point). Jest to punkt na schemacie fazowym (rys. 9), w którym ciągłe przejście fazowe odbywa się w temperaturze zera absolutnego. QCP zazwyczaj osiąga się poprzez zastosowanie ciśnienia, pola magnetycznego lub przez domieszkowanie.

W przypadku małego sprzężenia pomiędzy jonami magnetycznymi a elektronami przewodnictwa (małe $J\rho$), paramagnetyczny stan z rys. 8a) można przekształcić do stanu AFM poprzez zmniejszenie odległości d między momentami lub obniżenie temperatury. W przypadku dużego sprzężenia (silnych oddziaływań) z rys. 8b, można doprowadzić do fazy HFL, również zmniejszając odległości między momentami. Należy zauważyć, że w stanie HFL wszystkie spiny domieszek są ekranowane przez wszystkie elektrony przewodnictwa, w przeciwieństwie do pojedynczego jonu, w którym każdy spin domieszki jest ekranowany indywidualnie. W stanie antyferromagnetycznym polaryzacja spinowa morza elektronów wywołana przez zielone i niebieskie spiny domieszek jest reprezentowana przez zanikającą funkcję oscylacyjną (odpowiedzialną za sprzężenie wymiany RKKY).



Rysunek 8: Schemat fazowy sieci Kondo: a) reżim paramagnetyczny, b) jednojonowy stan Kondo, c) stan uporządkowany magnetycznie poprzez interakcję RKKY, d) faza cieczy Fermiego (HFL) [41].

Odkrycie związków ciężkofermionowych doprowadziło Motta i Doniacha do zaproponowania, aby układy te były modelowane jako sieć Kondo, w której gęsty układ lokalnych momentów oddziałuje z morzem elektronów przewodnictwa za pomocą antyferromagnetycznego oddziaływania opisanego całką wymiany J . Jak wspomniano, w takiej sieci momenty lokalne polaryzują elektrony przewodnictwa, a powstałe oscylacje Friedela powodują pojawienie się oddziaływania RKKY, które ma tendencję do porządkowania lokalnych momentów. Mott i Doniach zdali sobie sprawę, że mechanizm ten musi konkurować z efektem Kondo.

Wcześniej wspomniane właściwości fizyczne, takie jak fluktuacja wartościowości i zachowanie ciężkofermionowe czy kwantowe przejścia fazowe, wynikają z konkurencji między oddziaływaniem pośrednim RKKY a efektem Kondo.

Oba powyższe oddziaływania zależą od stałej sprzężenia J między elektronami $4f$ i elektronami przewodnictwa i są parametryzowane poprzez temperatury charakterystyczne, zależące w poniższy sposób od całki wymiany:

a) temperatura RKKY:

$$T_{RKKY} \sim J^2 \rho; \quad (7)$$

b) temperatura Kondo:

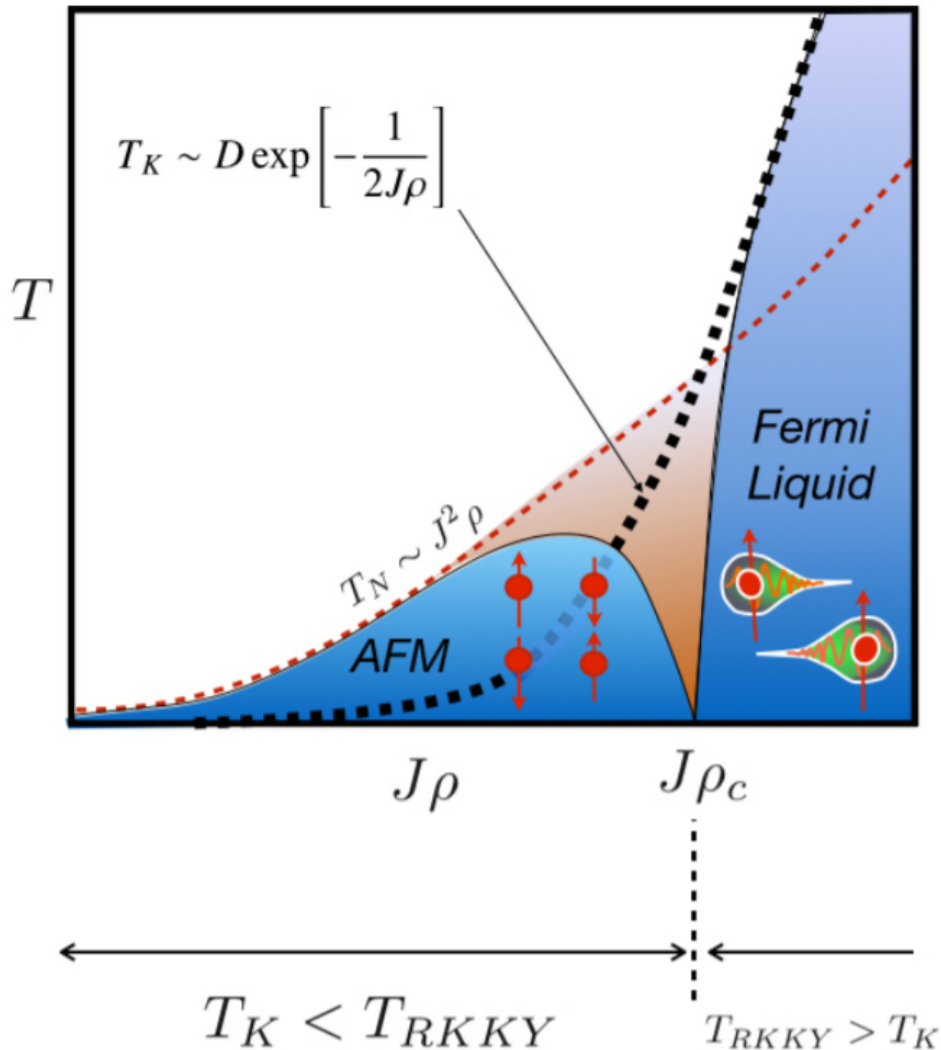
$$T_K \sim D \exp \left[-\frac{1}{2J\rho} \right], \quad (8)$$

gdzie: D - szerokość pasma.

Temperaturę Kondo można oszacować m.in. z pomiarów entropii magnetycznej w temperaturze uporządkowania korzystając z poniższej zależności [42]:

$$\frac{\Delta S_0}{R} = \ln(1 + \kappa) + \frac{T_K}{T_{ord}} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa} \right), \quad \kappa = \exp \left(\frac{-T_K}{T_{ord}} \right). \quad (9)$$

Zależność między temperaturami T_{RKKY} i T_K od całki wymiany może być jakościowo opisana na diagramie fazowym Doniacha, przedstawionym na rys. 9.



Rysunek 9: Diagram fazowy Doniacha dla sieci Kondo [43].

Na diagramie można wyróżnić trzy główne obszary [28]:

1. jeżeli poziomy $4f$ leżą głęboko poniżej energii Fermiego E_F to iloczyn $J\rho$ jest niewielki (słabe oddziaływanie), wówczas elektrony $4f$ pozostają w normalnym, zlokalizowanym stanie z momentem magnetycznym (dominuje wymiana RKKY). Warto podkreślić, że najgłębiej pod poziomem Fermiego leżą stany $4f$ dla Gd (połowiczne wypełnienie powłoki $4f$);

2. gdy energia E_{4f} zbliża się do E_F , iloczyn $J\rho$ wzrasta. Wtedy efekt Kondo zaczyna dominować - następuje obniżenie temperatury porządkowania i momentu magnetycznego (magnetyczny układ Kondo);

3. przy dalszym zwiększaniu iloczynu $J\rho$ (bardzo silne oddziaływanie elektronów 4f z gazem elektronowym), system przechodzi w reżim fluktuacji wartościowości (niemagnetyczny układ Kondo). W dwóch ostatnich przypadkach zdecydowana większość związków zawiera jony Ce^{3+} lub znacznie rzadziej Yb^{3+} , dla których powłoka 4f znajduje się najbliżej energii Fermiego.

2.4 Absorpcja wodoru w związkach metalicznych

Pomimo że paliwa kopalne i energia jądrowa pozostaną głównymi źródłami energii przez wiele kolejnych lat, rośnie świadomość, że zrównoważony rozwój jest jednym z najważniejszych wyzwań dla ludzkości w najbliższej przyszłości. Wymaga to odnawialnych źródeł energii, a w konsekwencji nowych metod produkcji, magazynowania i dystrybucji energii. Energetyka wodorowa jest w tym kontekście jednym z najbardziej atrakcyjnych kandydatów [44].

Główną barierą technologiczną, która obecnie uniemożliwia proponowane przejście do „gospodarki wodorowej”, jest magazynowanie wodoru do wykorzystania jako nośnik energii. Wodór można magazynować fizycznie jako gaz lub ciecz. Magazynowanie wodoru w postaci gazowej wymaga zwykle zbiorników wysokociśnieniowych (ciśnienie w zbiorniku: 350 – 700 bar), a przechowywanie wodoru w postaci ciekłej wymaga temperatur kriogenicznych, ponieważ temperatura wrzenia wodoru przy ciśnieniu 1 atm wynosi $-252.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ [45]. Wodór może być również magazynowany na powierzchniach ciał stałych (przez adsorpcję) lub w ciałach stałych (przez absorpcję). Jak widać dostępne są różne metody, ale póki co żadna z nich nie może osiągnąć wymaganej gęstości przechowywania - zarówno jeśli chodzi o zastosowania mobilne, jak również stacjonarne.

Jedną z głównych zalet przechowywania wodoru w wodorkach metali jest zdolność do magazynowania wodoru w bardzo energooszczędny sposób, umożliwiającą absorpcję przy dość niskim ciśnieniu bez potrzeby sprężania. Układy metal - wodór mają tę zaletę, że posiadają bardzo dużą gęstość objętościową wodoru pod umiarkowanym ciśnieniem, która jest do 60% wyższa niż w przypadku ciekłego wodoru [46]. Wodorki metali cieszą się coraz większym zainteresowaniem jako potencjalne materiały do magazynowania wodoru, również ze względu na odwracalność procesów adsorpcji i desorpcji. Ponadto warto wspomnieć o możliwości stosunkowo łatwego recyklingu złóż magazynujących wodór.

Jak wspomniano, oddziaływanie wodoru z niektórymi metalami i stopami prowadzi do magazynowania wodoru w stanie stałym w umiarkowanej temperaturze i pod umiarkowanym ciśnieniem, co daje wodorkom metali istotną przewagę w kwestii bezpieczeństwa w stosunku do metod magazynowania gazu i cieczy. Wodorki metali mają również wyższą gęstość magazynowania wodoru niż gazowy ($5.6 \cdot 10^{19}\text{ at/cm}^3$, $p = 1\text{ bar}$, $T = 300\text{ K}$) czy ciekły wodór ($4.2 \cdot 10^{22}\text{ at/cm}^3$, $p = 1\text{ bar}$, $T = 20\text{ K}$). W związku z tym przechowywanie wodoru w metalach jest bezpieczną oraz wydajną pod względem objętości metodą.

Wodorki metali z definicji są produktami reakcji chemicznej między wodorem a różnymi układami metali. Atom wodoru składa się z jednego protonu i jednego elektronu. Podczas reakcji z metalem w celu utworzenia wiązania wodór ma wybór otrzymania jednego dodatkowego elektronu, oddania własnego elektronu lub współdzielenia go z metalem [47].

Wiele metali i stopów reaguje z wodorem, tworząc wodorki metali zgodnie z odwracalną reakcją:



gdzie: Me - metal, roztwór stały lub związek międzymetaliczny,

MeH_x - odpowiedni wodorek,

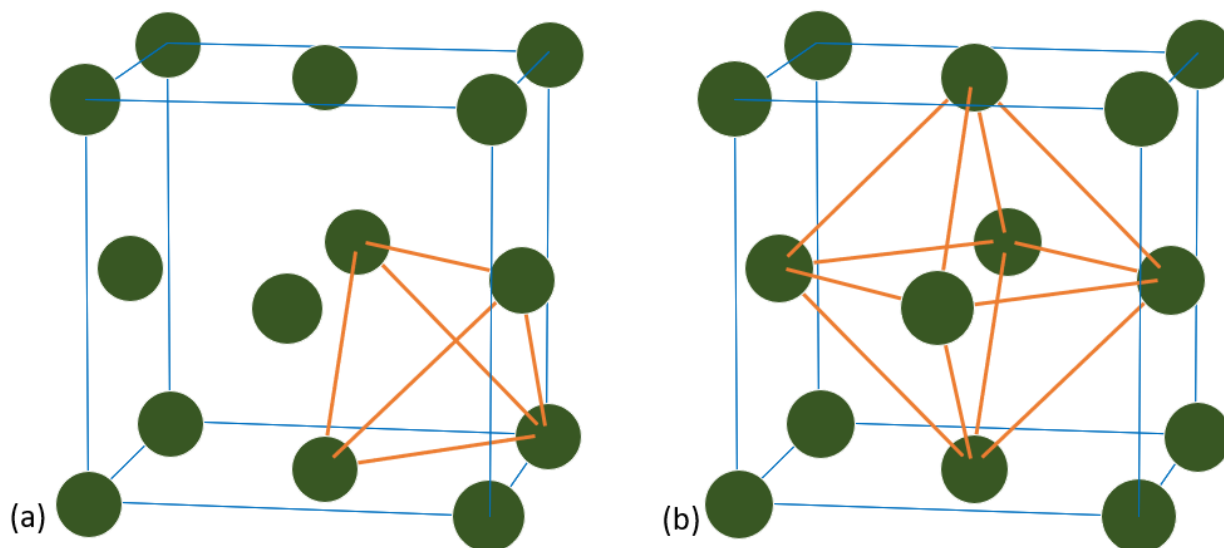
x - stosunek wodoru do metalu,

Q - ciepło reakcji (reakcja jest egzotermiczna).

Ponieważ entropia wodorku jest obniżona w porównaniu z metalem i gazową fazą wodorową, tworzenie wodorków jest procesem egzotermicznym, a odwrotna reakcja uwalniania wodoru jest endotermiczna. Dlatego do desorpcji wodoru wymagane jest dostarczenie ciepła.

W wodorkach metali wodór atomowy wprowadza się do sieci atomów metalu (gospodarza), stąd ten rodzaj absorpcji bywa nazywany międzywęzłowym. Dzieje się tak dlatego, że wodór

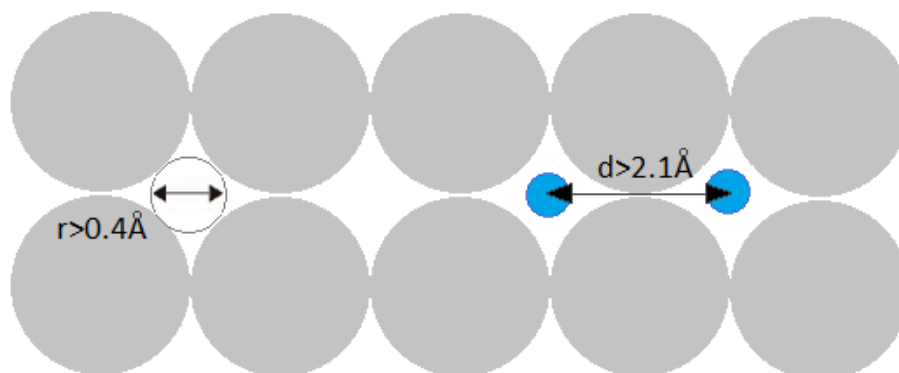
wnikając do periodycznej struktury atomów, z racji swoich niewielkich rozmiarów, może się ulokować między zajętej pozycjami innych atomów. W przypadku metali krystalicznych typowymi obsadzonymi miejscami może być czworościan (rys. 10(a)) lub ośmiościan (rys. 10(b)).



Rysunek 10: Luka tetraedryczna (a) i oktaedryczna (b) w strukturze FCC.

Pomimo że w pierwotnej komórce elementarnej struktury krystalicznej FCC jest osiem luk tetraedrycznych i cztery oktaedryczne, to nie wszystkie miejsca mogą być jednocześnie zajęte przez wodór. Aby wodór zajął dane miejsce, odpowiednie wymagania dotyczące promienia kuli wpisanej w daną lukę i odległości między dwoma miejscami zajmowanymi przez atomy wodoru muszą być spełnione.

W związku z powyższym, przyjmuje się dwa fenomenologiczne warunki: dla dopuszczalnych najmniejszych odległości wodorów - wodorów oraz dla odległości między atomami metalu a wodorem, które są ogólnie opisywane jako suma ich promieni atomowych. Dwa kryteria strukturalne dotyczące obsadzenia miejsc przez wodór w wodorkach metali zostały zapostulowane przez Westlake'a i Switendicka. Po pierwsze rozmiar luki dla atomu wodoru musi być większy niż 0.4 \AA w promieniu [48], a po drugie, minimalna odległość pomiędzy atomami wodoru wynosi 2.1 \AA [49]. Pierwsze z kryteriów wynika z oszacowania promienia kowalencyjnego wodoru na ok. 0.37 \AA (Westlake), z kolei drugie (Switendick) ma pochodzenie czysto geometryczne i dotyczy siły oddziaływania elektrostatycznego między dwoma jonami wodoru (protonami).

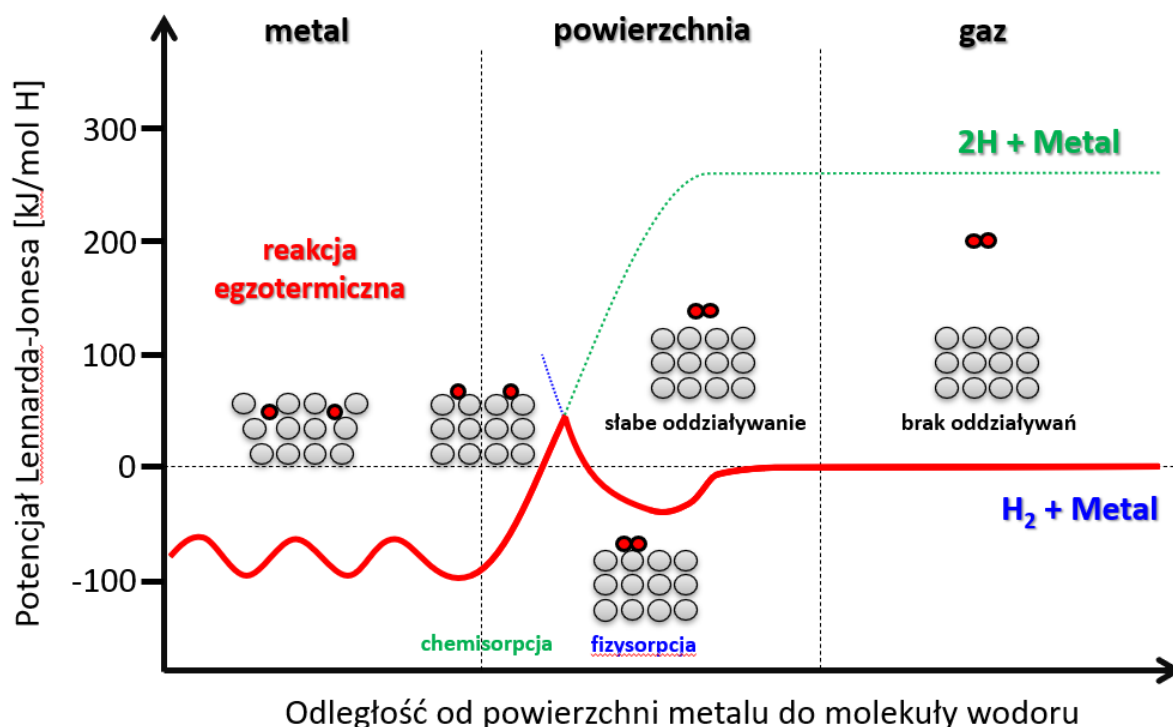


Rysunek 11: Graficzne przedstawienie kryterium Westlake'a i Switendicka.

Reakcja gazowego wodoru z metalem nazywana jest procesem absorpcji, którą można przedstawić jako konsekwencje zmian energii potencjalnej układu metal - wodór. Daleko od powierzchni metalu potencjał cząsteczki wodoru i dwóch osobnych atomów wodoru jest różny, co jest związane z energią dysocjacji ($H_2 \rightarrow 2H$, $E_D = 435.99 \text{ kJ/mol}$). Z tego powodu na rys. 12, stany cząsteczki wodoru H_2 i dwóch zdysocjowanych atomów wodoru $2H$ pokazane są za pomocą oddzielnych krzywych.

Pierwsze oddziaływanie cząsteczki wodoru zbliżającej się do powierzchni metalu jest spowodowane pojawieniem się sił van der Waalsa. Jest to oddziaływanie przyciągające, prowadzące do fizysorpcji ($E_{phys} \approx 10 \text{ kJ/mol}$), które pojawia się w przybliżeniu w odległości 0.2 nm od powierzchni metalu. Na wykresie energii potencjalnej, proces ten można zaobserwować w postaci minimum czerwonej krzywej [46].

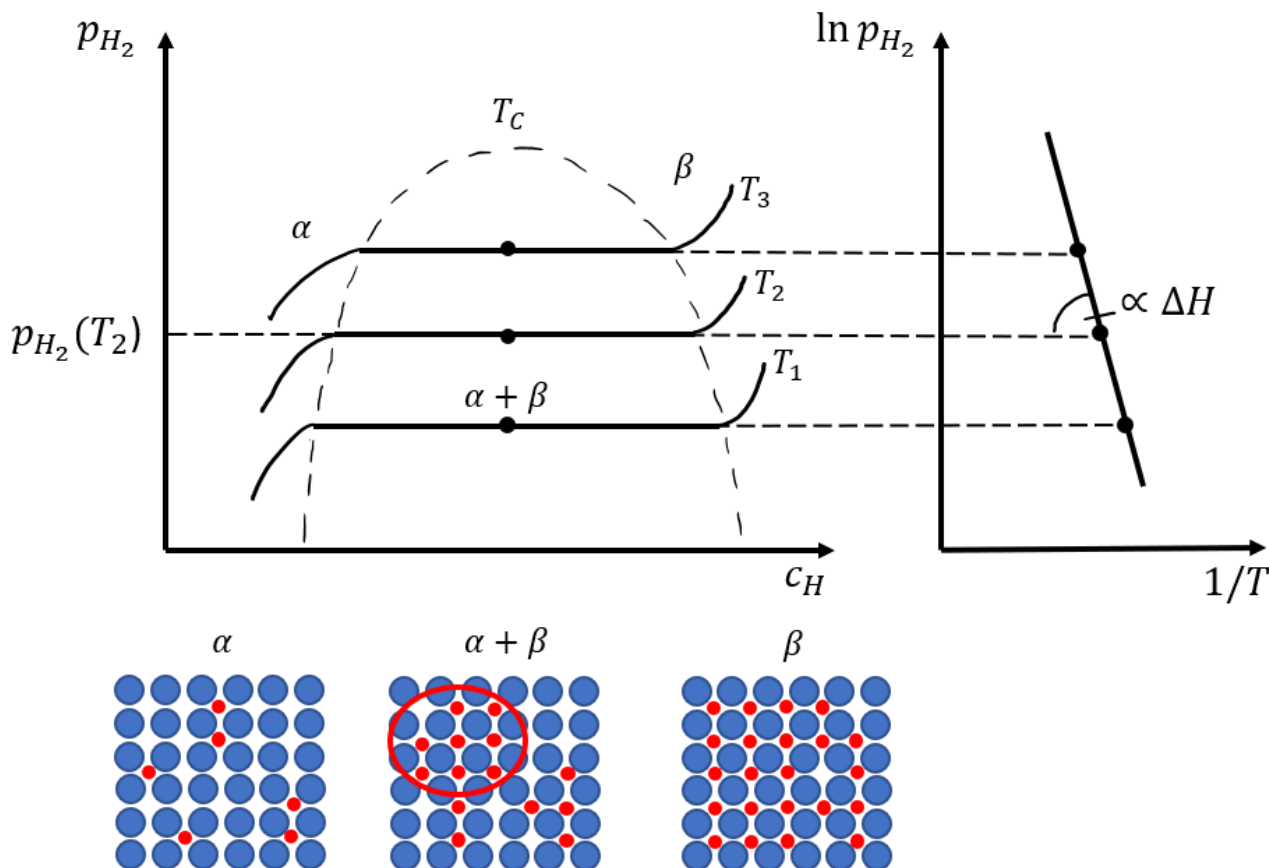
Bliżej powierzchni wodór może pokonać barierę potencjału - wtedy dochodzi do dysocjacji cząsteczki wodoru i utworzenia wiązania wodorowo - metalowego ($E_{chem} \approx 50 \text{ kJ/mol } H_2$) - krzywe $H_2 + M$ i $2H + M$ przecinają się, a następnie druga z nich wykazuje głębokie minimum związane z procesem chemisorpcji. Chemicznie zaadsorbowane atomy wodoru mogą mieć wysoką ruchliwość powierzchniową, oddziaływać ze sobą i tworzyć fazy powierzchniowe przy wystarczająco wysokim pokryciu - możliwa jest migracja powierzchniowa. W następnym etapie chemicznie adsorbowany atom wodoru może przeskakiwać w warstwie podpowierzchniowej i ostatecznie dyfundować między węzłami sieci w głąb metalu [50].



Rysunek 12: Proces absorpcji wodoru opisany za pomocą energii potencjalnej.

Termodynamikę tworzenia wodorków można opisać poprzez izotermy PCT (ciśnienie - skład - temperatura), jak pokazano na rys. 13. Izotermy te są otrzymywane przez pomiar równowagowego stężenia wodoru w metalach w funkcji ciśnienia w stałej temperaturze.

Metal i wodór zwykle tworzą dwa różne rodzaje wodorków: fazę α , w której tylko część wodoru jest absorbowana oraz fazę β , w której wodorek jest w pełni utworzony. Magazynowanie wodoru w wodorkach metali zależy od różnych parametrów i składa się z kilku etapów.



Rysunek 13: Diagram PCT i wykres van't Hoffa.

Wnikanie wodoru do sieci krystalicznej metalu rozpoczyna się od wzrostu ciśnienia gazowego wodoru w zakresie niskiego stężenia ($H/M < 0.1$). W tym obszarze wódór jest absorbowany tak długo, dopóki oddziaływanie między atomami wodoru nie będzie znaczące - innymi słowy, wódór jest egzotermicznie rozpuszczany w metalu. Sieć krystaliczna rozszerza się proporcjonalnie do stężenia wodoru o ok. $2-3 \text{ \AA}^3$ na atom wodoru.

Przy wyższych stężeniach wodoru w metalu gospodarza ($H/M > 0.1$) silne oddziaływanie pomiędzy atomami wodoru nie może zostać zaniedbane - następuje lokalne tworzenie się wodorków poprzez zajmowanie miejsc międzywęzłowych. W przypadku powstawania wodorku struktura krystaliczna metalu gospodarza jest zasadniczo zmieniana poprzez tworzenie wiązań między atomami wodoru i metalu. W idealnych warunkach równowagi ciśnienie wodoru musi być stałe, nawet jeśli wódór jest ciągle absorbowany wraz ze wzrostem fazy wodorkowej β .

Charakterystyczne plateau w zależności ciśnienia od stężenia wodoru pokazane na rys. 13 oznacza współistnienie faz α i β (wzrost koncentracji wodoru w materiale przy niewielkiej zmianie ciśnienia). Jest to typowe zachowanie dla materiałów pochłaniających wódór. Możliwe jest występowanie kilku plateau, co często obserwuje się w materiałach kompozytowych składających się z dwóch metali lub stopów tworzących wodorek.

Na podstawie plateau, czyli dla równowagowego ciśnienia p_{eq} uzyskanego dla różnych temperatur, parametry termodynamiczne (zmianę entalpii i entropii reakcji) można uzyskać eksperymentalnie na podstawie wykresu van't Hoffa, czyli zależności $\ln p$ od odwrotności temperatury, jak pokazano na rys. 13. Funkcja ta opisana jest za pomocą równania [51]:

$$\ln \frac{p_{eq}}{p_0} = \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R}, \quad (11)$$

gdzie: ΔH_0 - zmiana entalpii przemiany,
 ΔS_0 - zmiana entropii podczas przemiany,
 $p_0(T)$ - ciśnienie równowagowe w temperaturze referencyjnej.

Warto podkreślić raz jeszcze, że wodorki metali stanowią bezpieczną alternatywę dla magazynowania wodoru. Magazynowanie wodoru w takich związkach wyróżnia się kilkoma zaletami na tle innych metod. Są to m.in. zdolność do odwracalnego magazynowania wodoru, duża pojemność magazynowanego wodoru, niskie ciśnienie i temperatura dysocjacji wodorku, wysoka szybkość absorpcji i desorpcji czy też niewielka ilość energii wymaganej do uwolnienia wodoru [52].

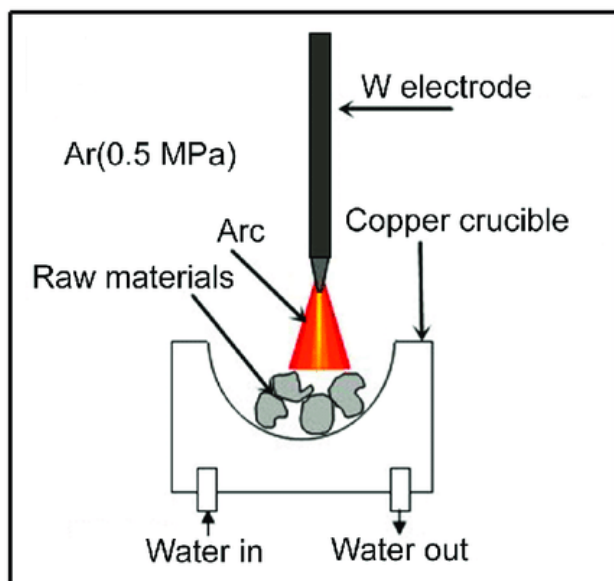
3 Techniki eksperymentalne

3.1 Synteza stapianiem łukowym

Metoda stapiania łukowego jest używana głównie do topienia metali - zwykle do tworzenia ich stopów. Proces ten polega na stopieniu czystych pierwiastków w pożądanej stechiometrii poprzez wyładowanie łuku elektrycznego w wyniku przyłożenia dużego napięcia między dwiema elektrodami. Rolę anody pełni miedziany tygiel (serce) przeznaczony do gromadzenia czystych pierwiastków, z których ma powstać stop. Jest on chłodzony przez przepływ wody, aby uniknąć ogrzewania i topienia/reagowania miedzi z materiałem. Nad sercem znajduje się katoda wykonana z zastrzonego pręta wolframowego (również chłodzonego wodą). Całość jest zamknięta w hermetycznej komorze, która umożliwia kontrolowanie atmosfery, w jakiej zachodzi proces. Najczęściej stosowany jest argon, który pod ciśnieniem 0.5 - 0.7 bar działa jako gaz jonizujący, a zarazem utrudnia utlenianie się materiału podczas syntezy [53].

Procedura syntezy próbki jest następująca: lite kawałki czystych pierwiastków (czystość 3N dla ziem rzadkich i 4N dla innych) umieszcza się w sercu. Następnie, po przyłożeniu napięcia, pomiędzy elektrodą wolframową (katodą) a metalami umieszczonymi na anodzie zapala się łuk elektryczny topiący pierwiastki. Łuk to wyładowanie elektryczne występujące w gazach pod odpowiednim ciśnieniem. Może osiągnąć temperaturę rzędu kilku tysięcy stopni Celsjusza, co umożliwia roztopienie wsadu. Po kilku sekundach topienia elementy są zespolone. Proces syntezy próbki obejmuje kilka topień, przy czym próbkę odwraca się za każdym razem, aby zapewnić homogeniczność rozkładu pierwiastków w stopie.

Następnie próbki były wygrzewane przez tydzień w temperaturze 800 °C w celu wyeliminowania defektów strukturalnych i osiągnięcia równowagi stopu.



Rysunek 14: Uproszczony schemat pieca łukowego [54].

Dzięki metodzie stapiania łukowego łatwo jest uzyskać stopy, ale należy pamiętać, że co najmniej jeden z elementów musi być metalem, ponieważ w przeciwnym razie nie będzie materiału przewodzącego prąd elektryczny, więc łuk nie zostanie odpalony.

Syntezę wszystkich próbek wykonano w piecu łukowym znajdującym się na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH. W piecu tym można uzyskać temperaturę do ok. 2500 °C. Oprócz komory reakcyjnej, system składa się z trzech głównych części: źródła zasilania, aparatu chłodzącego i zestawu pompującego.

3.2 Synteza wodorków metodą wolumetryczną

Jak wspomniano, wodór może być adsorbowany lub absorbowany przez metale. Adsorpcja (H) jest procesem chemicznym zachodzącym w całej objętości, podczas gdy adsorpcja (H lub H₂) jest procesem powierzchniowym, a sorpcja jest ogólnym terminem obejmującym oba mechanizmy. Pomiar sorpcji wodoru jest interesujący zarówno z przyczyn fundamentalnych, jak i możliwych zastosowań.

Techniki laboratoryjne stosowane do pomiaru sorpcji gazowego wodoru przez materiały można ogólnie podzielić na: grawimetryczną, objętościową i programowaną desorpcję temperaturową (TPD), znaną również jako spektroskopia desorpcji termicznej (TDS). Techniki grawimetryczne i wolumetryczne są stosowane do pomiaru izoterm sorpcji, które są wykresami zawartości wodoru lub jego poboru w funkcji ciśnienia wodoru lub odwrotnie w ustalonej temperaturze, natomiast techniki TPD lub TDS są stosowane do określenia ilości wodoru desorbowanego z próbki w funkcji temperatury. Wszystkie trzy techniki można również wykorzystać do określenia kinetyki procesów sorpcji i desorpcji, w zależności od konfiguracji eksperymentu i badanego materiału [55].

Metoda wolumetryczna jest najczęściej używaną techniką pomiarową. Można ją stosunkowo łatwo zaimplementować za pomocą układu kilku kalibrowanych (wzorcowanych) objętości, w którym można dokładnie zmierzyć temperaturę i ciśnienie. Ilość wodoru pochłoniętego przez próbkę oblicza się na podstawie prawa gazu rzeczywistego lub doskonałego (w zależności od ciśnienia i temperatury, jakie nas interesują), korzystając z pomiarów zmian ciśnienia w zamkniętym układzie o znanej objętości:

$$pV = nZRT, \quad (12)$$

gdzie: p - ciśnienie,

V - objętość,

n - liczba moli,

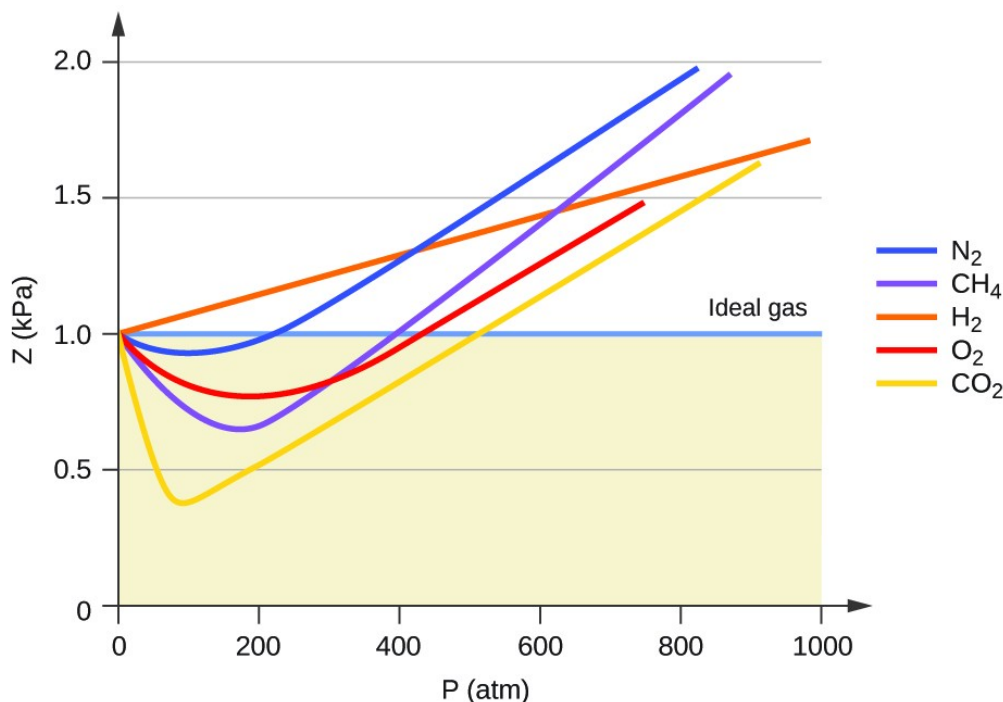
R - stała gazowa,

T - temperatura,

Z - współ. ściśliwości gazu, określający odchylenie gazu rzeczywistego od idealnego.

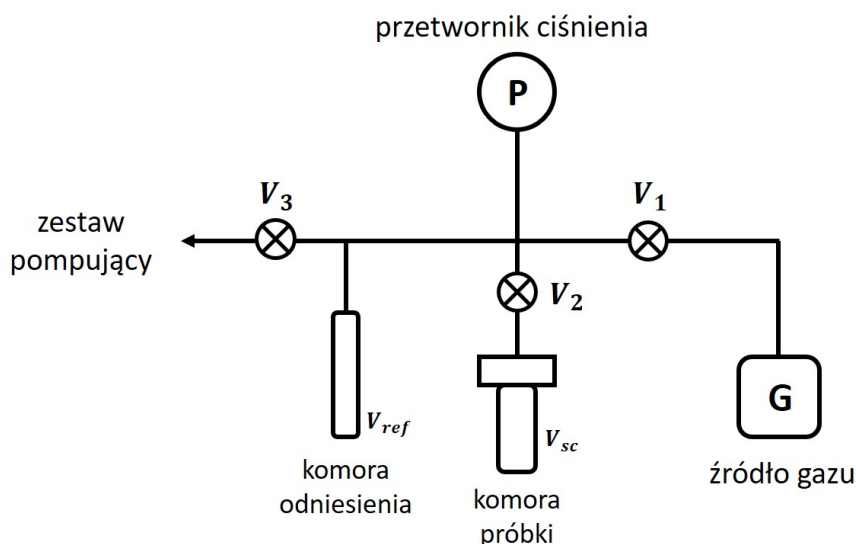
W tzw. zwykłych warunkach (czyli np. przy standardowej temperaturze i ciśnieniu) większość gazów rzeczywistych zachowuje się jakościowo jak gaz idealny. Wiele gazów takich jak azot, tlen, wodór, gazy szlachetne i niektóre cięższe gazy (np. dwutlenek węgla) można traktować jak gazy idealne w rozsądnych granicach tolerancji. Zasadniczo gaz zachowuje się bardziej jak idealny w wyższej temperaturze i przy niższym ciśnieniu, ponieważ energia potencjalna staje się mniej znacząca w porównaniu z energią kinetyczną cząstek z powodu istnienia sił międzycząsteczkowych, a rozmiar cząsteczek staje się mniej znaczący w porównaniu z pustą przestrzenią między nimi.

Właściwości gazowego wodoru można dość dokładnie przewidzieć przy użyciu równania stanu gazu doskonałego (powyższe równanie dla $Z = 1$), ponieważ cząsteczki są bardzo małe, a siły między nimi również niewielkie. Należy pamiętać jednak, że to tylko przybliżenie, ponieważ gaz doskonały to model, w którym zakłada się zerowe siły międzycząsteczkowe i zerową objętość cząsteczkową. Wodór jednak zachowuje się jak gaz idealny na tyle dobrze, że można użyć równania stanu gazu doskonałego w temperaturach rzędu 150 K. Można założyć, że każda próbka H₂(g) napotkana w normalnych warunkach zachowuje się jak gaz doskonały. Równanie stanu gazu doskonałego przestaje być dobrym przybliżeniem dla wodoru pod ciśnieniami powyżej kilkudziesięciu bar.



Rysunek 15: Wykres zależności ściśliwości gazu w dużym zakresie ciśnień dla kilku popularnych gazów rzeczywistych [56].

Pomiary wolumetryczne można wykonywać na wiele sposobów, ale metoda manometryczna, znana jako metoda Sievertsa, jest najczęściej stosowana. W technice tej pomiar opiera się na manometrycznej zmianie ciśnienia w stałej, skalibrowanej objętości układu. Technika ta jest najpopularniejszą z uwagi na niski koszt procesu, łatwość w konfiguracji, prostotę oraz precyzję.



Rysunek 16: Schemat budowy aparatury Sievertsa.

Rys. 16 pokazuje poglądowy schemat aparatu Sievertsa. Próbkę o znanej masie i objętości jest połączona ze zbiornikiem o znanej objętości i ciśnieniu przez zawór odcinający. Wodór wprowadza się do dokładnie skalibrowanej objętości odniesienia. Otwarcie zaworu odcinającego (V_2) między objętością odniesienia a komorą próbki pozwala ustalić nową równowagę. Zmiana ciśnienia spowodowana zmianą objętości oraz absorpcją/desorpcją wodoru w próbce jest mierzona po otwarciu tegoż zaworu. Absorpcję gazu określa się na podstawie różnicy rzeczywistego

zmierzonego ciśnienia w stosunku do obliczonego ciśnienia, jakie powinno się ustabilizować w momencie otwarcia zaworu.

Pomiary sorpcji wodoru zostały wykonane w Katedrze Fizyki Ciała Stałego WFiIS AGH z wykorzystaniem urządzenia Setaram PCTPro-2000. Jest to w pełni zautomatyzowany przyrząd do pomiaru właściwości sorpcyjnych gazów (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , N_2 , H_2), którego działanie jest oparte na wyżej opisanej metodzie Sievertsa. System pracuje w zakresie temperatur od $-260\text{ }^\circ\text{C}$ do $500\text{ }^\circ\text{C}$ oraz ciśnień do 200 bar. Posiada pięć skalibrowanych objętości od 4 do 1200 ml, co umożliwia badanie różnych mas próbek.

Procedura wodorowania przebiegała następująco: znaną masę próbki zamknięto w komorze reakcyjnej, którą oczyszczono przez wielokrotne przepłukiwanie helem (6N). Następnie oszacowano objętość komory reakcyjnej wypełnionej próbką, po czym komorę odpompowywano przez 6h w warunkach wysokiej próżni w temperaturze $300\text{ }^\circ\text{C}$ w celu desorpcji gazów resztkowych. Po schłodzeniu reaktora do temperatury rezerwuarów, zaaplikowano wodór lub deuter pod ciśnieniem 50 bar. Komorę następnie ogrzewano w zakresie temperatur $150\text{ }^\circ\text{C}$ - $240\text{ }^\circ\text{C}$ w celu wywołania sorpcji. Po zatrzymaniu reakcji reaktor schładzano do temperatury zbiorników aby zmierzyć zawartość wodoru/deuteru w próbce.

3.3 Dyfrakcja rentgenowska

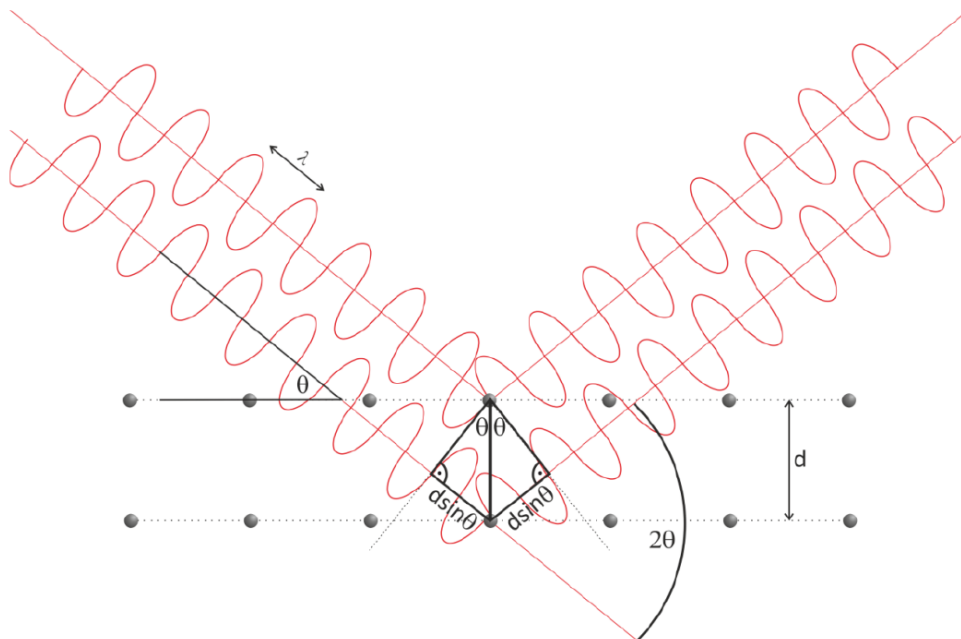
Promienie rentgenowskie zostały odkryte w 1895 r. przez Wilhelma Röntgena. Był to nowy, nieznany rodzaj promieniowania elektromagnetycznego (stąd inna nazwa promieniowanie X), za którego odkrycie Röntgen został laureatem Nagrody Nobla w 1901 r. Długość fali promieni X mieści się w zakresie od 0.01 - 10 nm.

Kilkanaście lat później, w 1912 r., Max von Laue odkrył, że substancje krystaliczne zachowują się jak trójwymiarowe siatki dyfrakcyjne dla promieni rentgenowskich, ponieważ długość tych fal jest porównywalna z odległościami między węzłami sieci krystalicznej. Wynika to z regularnego ułożenia atomów w ciałach stałych, które stanowią naturalny układ szczelin. Za odkrycie dyfrakcji promieni X na kryształach Laue otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki w 1914 r. Jego odkrycie otworzyło drogę do późniejszych prac, m.in. Lawrence'a Bragga.

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego jest obecnie powszechną techniką badań struktur krystalicznych i uporządkowania atomów w tych strukturach. Dostarcza informacji nie tylko na temat struktury, ale również fazy, preferowanej orientacji kryształów (tekstura) i innych parametrów strukturalnych, takich jak średnia wielkość kryształitów, stopień krystaliczności czy odkształceń. Dyfrakcja rentgenowska jest oparta na konstruktywnej interferencji monochromatycznych promieni rentgenowskich odbitych przez płaszczyzny sieciowe krystalicznej próbki. Zjawisko zachodzi wtedy, gdy spełniony jest warunek Bragga, który wiąże długość fali promieniowania elektromagnetycznego z kątem dyfrakcji i odległością międzypłaszczyznową w próbce krystalicznej. Oznacza to, że maksima ugiętego promieniowania otrzymywane są tylko dla pewnych kątów padania:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (13)$$

gdzie: d - odległość między sąsiednimi płaszczyznami,
 θ - kąt, pod jakim pada promieniowanie,
 m - rząd ugięcia (liczba całkowita),
 λ - długość fali promieniowania X.

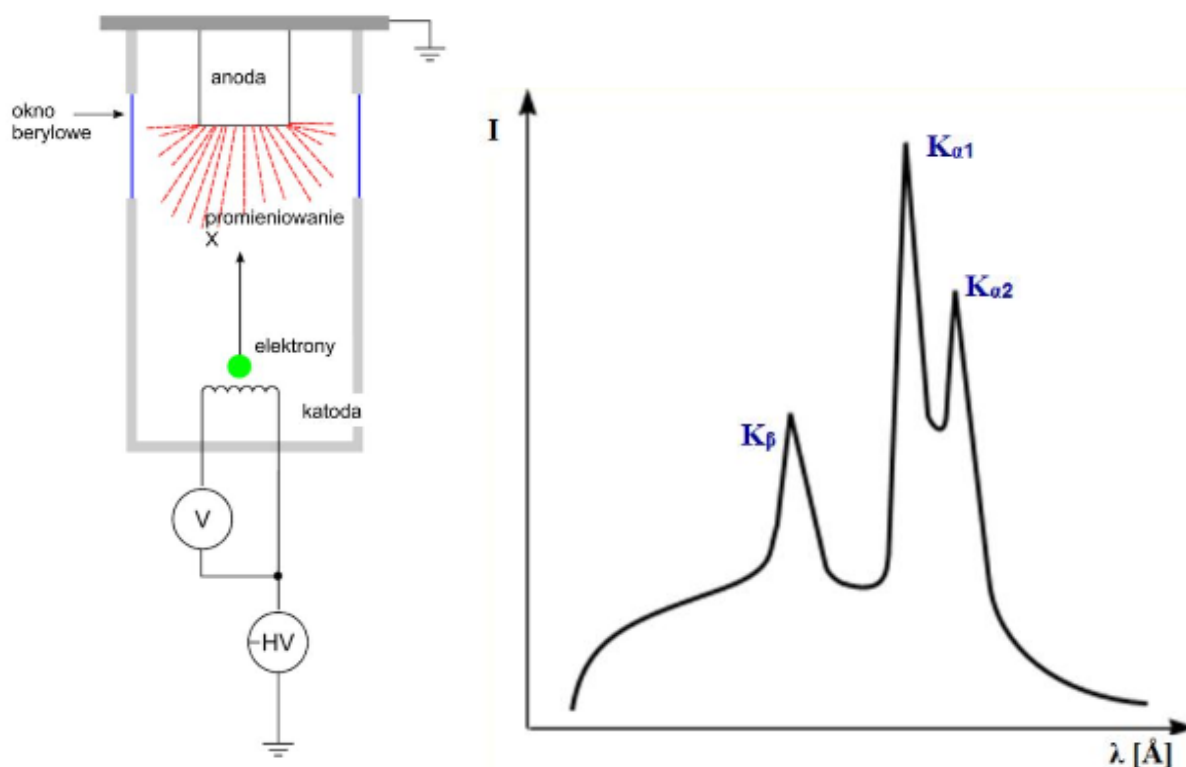


Rysunek 17: Dyfrakcja promieniowania X na sieci krystalicznej [57].

Tak ugięte promienie rentgenowskie są wykrywane, przetwarzane i zliczane. Skanując próbkę w zakresie kątów 2θ , uzyskiwane są wszystkie możliwe kierunki, ze względu na losową orientację sproszkowanego materiału. W taki sposób otrzymuje się widmo, czyli zależność intensywności (zliczeń) promieni rentgenowskich rozproszonych przez próbkę od pozycji (kąta 2θ). Intensywności refleksów są określane przez rozkład atomów w sieci. Ich konwersja na odległości między płaszczyznami umożliwia identyfikację badanego związku, ponieważ każde ciało krystaliczne ma swój charakterystyczny, unikalny wzór (zestaw odległości międzypłaszczyznowych). Można powiedzieć, że widmo dyfrakcyjne jest "odciskiem palca" periodycznych układów atomowych w danym materiale [58]. Wynika z tego, że dyfrakcja rentgenowska jest bardzo czuła na budowę sieci krystalicznej (zawartość komórki elementarnej, współrzędne atomów). Uzyskiwany dyfraktogram jest mieszaniną sumy wszystkich poszczególnych faz występujących w badanym materiale.

Dyfraktometry rentgenowskie składają się z trzech podstawowych elementów: monochromatycznego źródła promieniowania X, stolika próbki i detektora promieni odbitych.

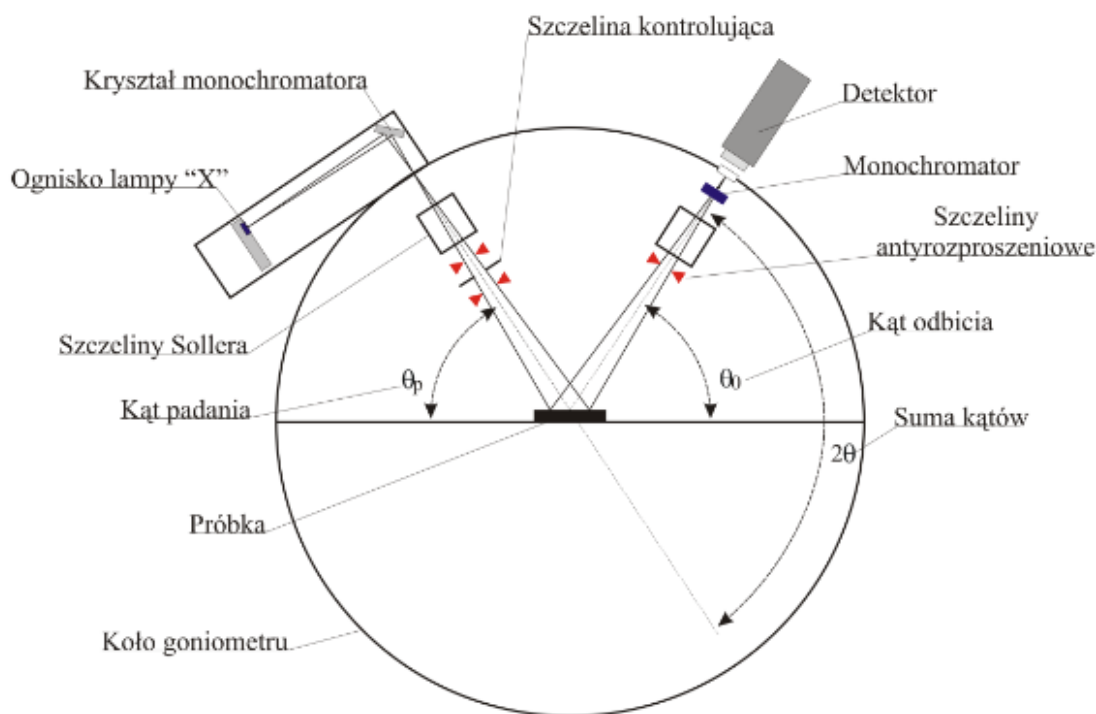
Promienie X są generowane w lampie rentgenowskiej. Elektrony otrzymane w procesie termoemisji są przyspieszane w polu elektrycznym wytworzonym pomiędzy elektrodami i bombardują materiał anody. W wyniku hamowania elektronów podczas zderzenia z anodą emitowane jest polichromatyczne promieniowanie hamowania (z niem. *Bremsstrahlung*). Gdy przyspieszone elektrony mają wystarczającą energię kinetyczną, z powłok wewnętrznych materiału anody mogą zostać wybite elektrony. W efekcie wytwarzane jest tzw. promieniowanie charakterystyczne [59]. Widmo lampy rentgenowskiej to efekt nałożenia się widma ciągłego (promieniowanie hamowania) oraz widma dyskretnego (emisja promieniowania charakterystycznego). Widma charakterystyczne składają się z kilku linii, z których najczęściej wykorzystywane w dyfrakcji to K_α i rzadziej K_β . Typowe anody wykonane są z miedzi ($\text{Cu } K_\alpha \lambda = 1.542 \text{ \AA}$).



Rysunek 18: Schemat lampy rentgenowskiej [60] oraz przykład widma emitowanych przez lampę fotonów [61].

Wszystkie pomiary dyfrakcji rentgenowskiej zostały wykonane w Katedrze Fizyki Ciała Stałego WFiIS AGH na dyfraktometrze PANalytical (model Empyrean). Jest to dyfraktometr proszkowy działający w jednej z najpopularniejszych geometrii typu Bragga-Brentano z wykorzystaniem szczelin kolimacyjnych. Jest to aparat o goniometrze typu θ - θ , tzn. ze stałą płaszczyzną próbki, gdzie lampa i detektor znajdują się na ramionach goniometru. Promienie X wytworzone w lampie są kolimowane i kierowane na próbkę. Zasada działania dyfraktometru polega na równoczesnym zmienianiu położenia lampy i detektora (zwiększaniu kąta padania wiązki pierwotnej) oraz rejestrowaniu przez detektor natężeń ugiętych promieni rentgenowskich i ich cyfrowym przetwarzaniu. Kiedy geometria padającego promieniowania rentgenowskiego uderzającego w próbkę jest zgodna z prawem Bragga, dochodzi do konstruktywnej interferencji i pojawia się refleks w widmie intensywności.

Badania niskotemperaturowe przeprowadzono przy użyciu chłodziarki PheniX (Oxford Instruments) działającej w obiegu zamkniętym helu w zakresie temperatur 15 - 300 K.



Rysunek 19: Schemat dyfraktometru [60].

Jednym z najpopularniejszych sposobów wyznaczania parametrów sieciowych z otrzymanego widma rentgenowskiego jest metoda Rietvelda. Jest to metoda uściślenia struktury krystalicznej wraz z parametrami opisującymi profil dyfrakcyjny, która wykorzystuje bezpośrednio intensywność uzyskanego profilu. Dla refleksu (hkl) obserwowana intensywność I_{hkl} wynosi:

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^j (Y_i^{obs} - b_i), \quad (14)$$

gdzie: j - całkowita liczba punktów.

Intensywność zależy od wielu czynników i może być wyrażona jako następujący iloczyn:

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |\mathbf{F}_{hkl}|^2, \quad (15)$$

gdzie: K - współczynnik skali,

p_{hkl} - krotność (uwzględnia symetrycznie równoważne punkty we wzajemnej sieci),

L_θ - mnożnik Lorentza, zdefiniowany przez geometrię dyfrakcyjną,

P_θ - czynnik polaryzacyjny,

A_θ - czynnik absorpcyjny,

T_{hkl} - preferowana orientacja,

E_{hkl} - współczynnik ekstynkcji (w proszkach zwykle nieistotny),

F_{hkl} - współczynnik struktury określony przez strukturę krystaliczną materiału.

Intensywność wiązki ugiętej jest bezpośrednio związana z amplitudą współczynnika struktury. Współczynnik struktury F_{hkl} jest funkcją matematyczną opisującą amplitudę i fazę fali ugiętej od płaszczyzn sieci krystalicznej charakteryzowanych przez wskaźniki Millera (hkl). Jest to podstawowa wielkość, od której zależy funkcja gęstości elektronowej:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz-\phi_{hkl})}, \quad (16)$$

gdzie: ϕ_{hkl} - fazy czynników struktury,

V - objętość komórki elementarnej.

Współczynniki struktury są bardzo istotne, ponieważ maksima funkcji gęstości elektronowej $\rho(xyz)$ wskazują na położenie atomów, czyli wewnętrzną strukturę kryształów. Czynnik struktury jest wypadkową wszystkich fal rozproszonych w kierunku odbicia hkl przez n atomów zawartych w komórce elementarnej. Można go wyrazić jako:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)}, \quad (17)$$

gdzie: f_j - atomowy czynnik rozpraszania j -tego atomu,

x_j, y_j, z_j - współrzędne j -tego atomu w komórce elementarnej.

Atomowy współczynnik rozpraszania jest niezależny od pozycji atomu w komórce elementarnej - zależy on tylko od rodzaju atomu i kierunku rozpraszania, więc osiąga maksimum w tym samym kierunku, co padające promieniowanie rentgenowskie i maleje w zależności od kąta padania.

Z eksperymentalnego punktu widzenia stosunkowo łatwo jest zmierzyć amplitudy F_{hkl} wszystkich fal dyfrakcyjnych wytwarzanych przez kryształ. Aby jednak obliczyć gęstość elektronów $\rho(xyz)$, a zatem aby poznać pozycje atomowe wewnątrz komórki elementarnej, niezbędne jest poznanie fazy różnych wiązek dyfrakcyjnych (hkl). Niestety ta informacja zostaje utracona podczas eksperymentu dyfrakcyjnego - nie ma dostępnej techniki eksperymentalnej do pomiaru faz. Zagadnienie to nosi nazwę problemu fazowego. Fazy należy znaleźć z danych lub pomiarów pośrednich. Istnieje kilka metod poszukiwania faz, np. poprzez zgadywanie lub modyfikację badanej struktury (podstawienie ciężkich atomów), metoda Pattersona, MIR czy MAD. Wszystkie te metody prowadzą do przybliżonych informacji o fazach. Obliczone fazy początkowe $\phi_c(hkl)$ wraz z obserwowanymi eksperymentalnie amplitudami $|F_0(hkl)|$, pozwalają obliczyć przybliżoną mapę gęstości elektronowej, na której można zbudować model strukturalny. Na podstawie takiego modelu początkowego oblicza się współczynniki struktury i porównuje je z obserwowanymi eksperymentalnie. Procedury iteracyjnego udoskonalania próbują zminimalizować różnicę między obliczeniami a eksperymentem, aż do uzyskania zadowalającego dopasowania [62].

Metoda Rietvelda, która jak już wspomniano, wykorzystuje cały uzyskany obraz dyfrakcyjny, oparta jest na minimalizacji wielkości:

$$\sum_i w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2, \quad (18)$$

gdzie: w_i - odpowiednia waga związana z obserwowaną intensywnością Y_{oi} (zwykle równa $1/Y_{oi}$),
 Y_{ci} - obliczona intensywność.

Zgodnie z powyższą formułą, postęp minimalizacji Rietvelda można monitorować za pomocą liczb opisujących zgodność między obserwowanymi i obliczonymi intensywnościami, wśród których wyróżnia się:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i (Y_{oi})^2}} \quad (19)$$

oraz

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{exp} - I_{hkl}^{calc}|}{\sum_{hkl} I_{hkl}^{exp}}, \quad (20)$$

gdzie: I_{hkl}^{exp} - pole pod zmierzonym refleksem hkl ,
 I_{hkl}^{calc} - pole pod obliczonym refleksem hkl .

Powyższe parametry opisują jakość dopasowania widm: R_{wp} określa rozbieżności profili widm obliczonego i uzyskanego eksperymentalnie, z kolei R_{Bragg} określa różnicę między refleksami obliczonymi a zmierzonymi. Im mniejsze wartości obu parametrów, tym widmo eksperymentalne jest lepiej dopasowane.

Udoskonalenie metodą Rietvelda jest ostatnim niezbędnym krokiem na ścieżce rozwiązywania struktury na podstawie danych dyfrakcji proszkowej. Opracowano kilka programów komputerowych do udokładniania struktur metodą Rietvelda, takich jak: Jana2006, GSAS2 czy FullProf (z którego korzystano w tej pracy).

Rentgenowska dyfrakcja proszkowa jest to potężne i szybkie (< 20 min) narzędzie do identyfikacji nieznanego materiału, które wymaga minimalnego przygotowania próbki. Dyfraktometry są szeroko dostępne, a interpretacja uzyskanych danych stosunkowo prosta. Jeśli chodzi o wady tej metody to niemożliwe jest badanie związków zawierających pierwiastki lekkie, ponieważ promienie X oddziałują z nimi bardzo słabo. Nie jest również możliwa analiza struktur magnetycznych. W takich przypadkach z pomocą przychodzi dyfrakcja neutronów.

3.4 Dyfrakcja neutronów

W 1932 r. odkrycia neutronu dokonał James Chadwick, za co trzy lata później otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Neutrony to elektrycznie obojętne nukleony o spinie $s = 1/2$. Ich masa jest podobna do masy protonu i wynosi $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27}$ kg. Posiadają moment magnetyczny, dlatego mogą być wykorzystywane do badań struktur magnetycznych.

Neutrony oddziałują z jądrami atomowymi poprzez krótkozasięgowe siły jądrowe. Ponadto neutron może być rozproszony przez moment magnetyczny atomów poprzez oddziaływanie dipol-dipol. Jako że promieniowanie rentgenowskie oddziałuje z powłokami elektronowymi a neutrony z jądrami, atomowe czynniki rozpraszania są dla nich diametralnie różne. W szczególności, neutrony doskonale rozpraszają się na deuterze, który praktycznie nie ma znaczenia w dyfrakcji rentgenowskiej.

C. Shull i B. Brockhouse opracowali metody badania różnych materiałów za pomocą wiązek neutronów wytworzonych w reaktorze jądrowym, za co w 1994 r. otrzymali Nagrodę Nobla. Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej, neutrony i inne cząstki można opisać jako falę de Broglie'a o długości:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}, \quad (21)$$

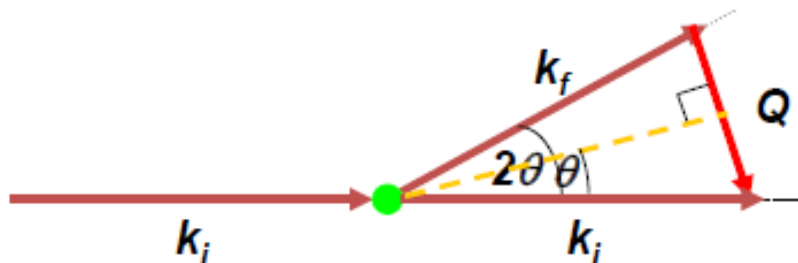
gdzie: k - wektor falowy.

Kiedy fale (woda, światło, neutrony) przechodzą przez dwie szczeliny, których odległość jest rzędu długości fali, fale rozproszone interferują. Cząstki takie jak neutrony mogą być utożsamiane z długością fali rzędu 1.8 \AA (neutrony termiczne), co sprawia, że świetnie nadają się do badania struktur krystalicznych. W eksperymentach z rozpraszaniem neutronów wykazują one dualizm korpuskularno - falowy: zachowują się jak fale podczas rozpraszania, a jak cząstki podczas detekcji.

Fizyczna podstawa dyfrakcji neutronów jest taka sama jak dla dyfrakcji promieni X. Jediną różnicą jest mechanizm rozpraszania. W dyfrakcji neutronowej wykorzystuje się elastyczne rozpraszanie, w którym energia neutronu pozostaje niezmienna, a zasada zachowania pędu ma postać:

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f), \quad (22)$$

gdzie: \mathbf{Q} - wektor rozpraszania,
 $\hbar\mathbf{Q}$ - moment pędu próbki.



Rysunek 20: Schemat przedstawiający zderzenie sprężyste.

W rozpraszaniu elastycznym moduły wektorów falowych są sobie równe, więc wektor rozpraszania w tym przypadku wynosi:

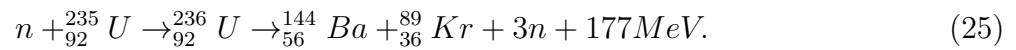
$$Q = 2k \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}. \quad (23)$$

Eksperymenty rozpraszania neutronów mierzą liczbę neutronów rozproszonych przez próbkę w funkcji zmiany wektora falowego Q i/lub zmiany energii neutronu. W przypadku dyfrakcji, różniczkowy przekrój czynny σ to liczba neutronów na sekundę na kąt bryłowy, podzielona przez strumień padający. Przy rozpraszaniu sprężystym wynosi on:

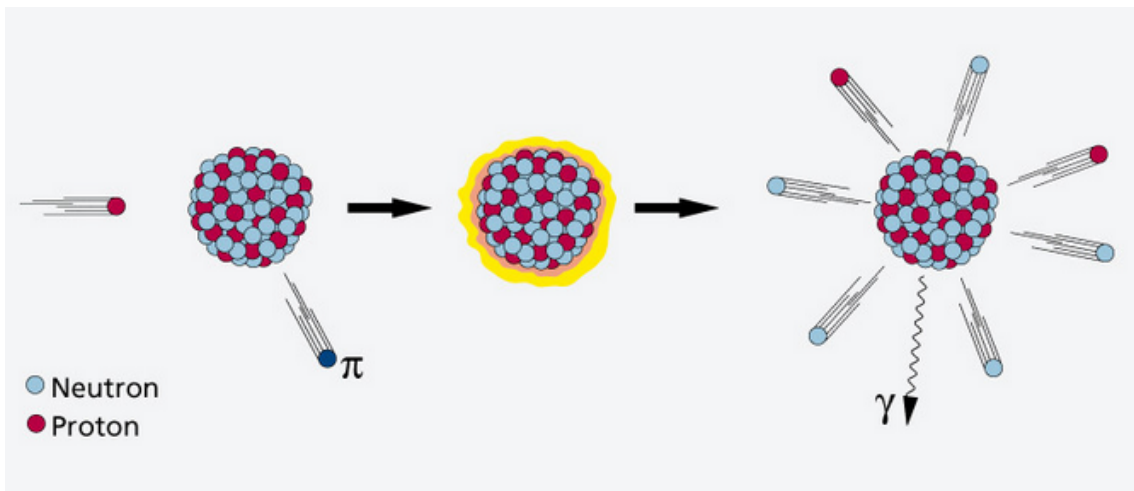
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\hbar_f b_j^2 d\Omega}{Y m_n} \frac{1}{d\Omega \Phi_i} = b_j^2, \quad (24)$$

gdzie: Y - stała normalizacyjna,
 b_j - długość rozpraszania,
 Ω - kąt bryłowy,
 Φ - strumień neutronów padających.

Rozpraszanie neutronów wymaga intensywnych źródeł. Neutrony są zwykle wytwarzane w reaktorze jądrowym bądź w źródle spalacyjnym. Jeśli chodzi o pierwsze z nich, to ciągły strumień neutronów powstaje w rdzeniu konwencjonalnego reaktora w procesie rozszczepienia. Kiedy duże jądro atomowe, takie jak uran-235 lub pluton-239 absorbuje neutron, może ono ulec rozszczepieniu jądrowemu. Ciężkie jądro dzieli się na dwa lub więcej lżejszych jąder (produkty rozszczepienia), uwalniając promieniowanie gamma i neutrony. Część tych neutronów może być absorbowana przez inne atomy rozszczepialne i wyzwać dalsze zdarzenia rozszczepienia, które uwalniają więcej neutronów - jest to tzw. reakcja łańcuchowa jądra, przykładowo:



Spalacja jądrowa jest jednym z procesów, w których akcelerator cząstek można wykorzystać do wytworzenia wiązki neutronów. Wiązka o mocy ok. 1 GeV składająca się z protonów jest wystrzeliwana w cel składający się z rtęci, tantalu, ołowiu lub innego metalu ciężkiego. Jądra celu są wzbudzone, a następnie wyrzucane jest ok. 20 - 30 neutronów. Chociaż jest to znacznie droższy sposób wytwarzania wiązek neutronowych niż reakcja łańcuchowa rozszczepienia w reaktorze jądrowym, ma on tę zaletę, że wiązka nie jest ciągła, a pulsacyjna. Co więcej, koszt energetyczny jednego neutronu uzyskanego w źródle spalacyjnym jest sześciokrotnie niższy niż koszt neutronu uzyskanego w wyniku rozszczepienia jądrowego. W przeciwieństwie do rozszczepienia jądrowego, neutrony powstałe w wyniku spalacji nie mogą wywoływać dalszych procesów spalania lub rozszczepienia w celu wytworzenia kolejnych neutronów.

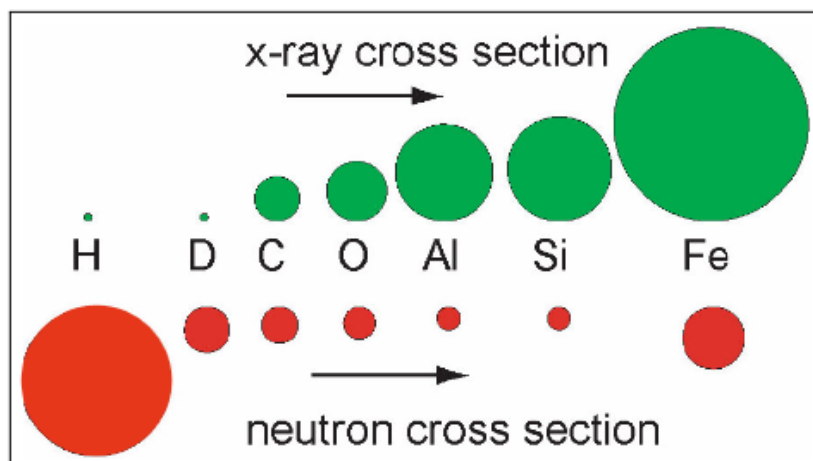


Rysunek 21: Proces spalacji [63].

Neutrony otrzymane w reaktorze czy źródle spalacyjnym mają zbyt dużą energię, aby je wykorzystać w praktyce, dlatego muszą być spowolnione poprzez tzw. moderator - najczęściej jest to chłodzenie wodą.

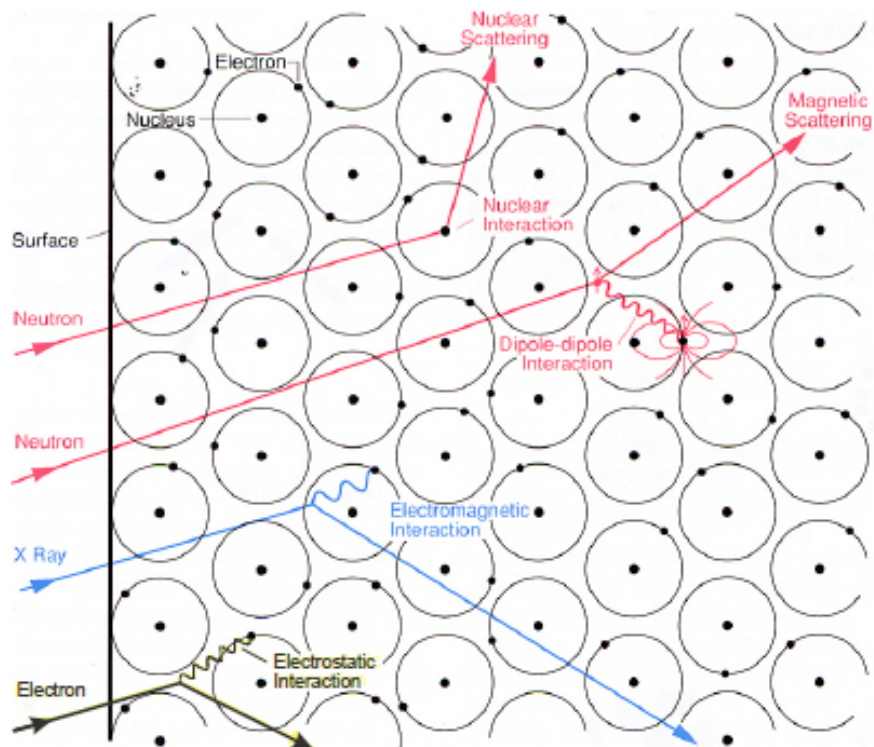
Neutrony posiadają wiele zalet. Poniżej wymieniono kilka najistotniejszych.

- Przekrój rozpraszania jądrowego neutronów zmienia się znacząco nawet między podobnymi pierwiastkami, a nawet między różnymi izotopami tego samego pierwiastka. Można zatem wykorzystać neutrony do badania izotopów lekkich, których nie można zmierzyć za pomocą promieni rentgenowskich. Jest to szczególnie ważne jeśli chodzi o wodór, który jest niemal niewidoczny dla promieni rentgenowskich. Dla porównania, przekrój dla promieni X ma się jak Z^2 (Z - liczba atomowa).



Rysunek 22: Porównanie przekrojów rozpraszania dla promieniowania X i neutronów [64].

- Jak wspomniano, neutron posiada moment magnetyczny, co pozwala cząstkom na rozpraszanie na strukturach magnetycznych. Niespolaryzowane neutrony służą do poznania okresowości i wielkości porządku magnetycznego, natomiast rozpraszanie neutronów spolaryzowanych może ujawnić kierunek momentów magnetycznych. Podczas gdy promienie rentgenowskie również rozpraszają się na momentach magnetycznych, rozpraszanie to jest zanedbywalne w porównaniu z innymi procesami rozpraszania, podczas gdy rozpraszanie magnetyczne neutronów jest zwykle porównywalne z rozpraszaniem jądrowym.
- Z pomocą neutronów można badać dynamikę i mierzyć wzbudzenia w materiałach. Neutrony są szczególnie odpowiednie do pomiaru wzbudzeń, ponieważ zarówno ich energia, jak i długość fali może być jednocześnie dopasowana do energii próbki i odległości międzypłaszczyznowej. Przykładowo neutrony termiczne o długości fali ok. 2 \AA (odpowiadającej odległości międzypłaszczyznowej) mają również energię podobną do energii wzbudzeń w ciałach stałych (ok. 20 meV). Pozwala to na uzyskanie jednoczesnej informacji o budowie i dynamice materiałów oraz pomiar relacji dyspersji.
- Oddziaływania między neutronami i ciałami stałymi są słabe, więc neutrony w większości przypadków sondują całą objętość próbki, a nie tylko jej powierzchnię (jak to często bywa w przypadku promieni rentgenowskich i elektronów). Porównanie mechanizmów oddziaływań z materią pokazano na rys. 23. Rozpraszanie neutronów może być rutynowo wykonywane na próbkach w różnych warunkach termodynamicznych uzyskiwanych w kriostatach, magnesach, piecach, komorach ciśnieniowych, aparatury do absorpcji gazu itp. Jest to niezwykle przydatna konsekwencja głębokiej penetracji neutronów, które stosunkowo bezstratnie mogą przechodzić nawet przez grube ściany pojemników czy komór na próbkę.



Rysunek 23: Porównanie mechanizmów oddziaływań z próbką dla promieni X, elektronów i neutronów [64].

Jeśli chodzi o wady neutronografii, to z powodu słabego rozpraszania neutronów, chcąc uzyskać wystarczający sygnał, wymagane są duże próbki. Ponadto eksperymenty z rozpraszaniem neutronów są czasochłonne i często zajmują kilka dni lub nawet tygodni. Są one również bardzo drogie - wymagają dostępu do dużej infrastruktury badawczej, której koszty bieżące wynoszą tysiące euro za instrument dziennie. Jednakże w wielu przypadkach neutronografia dostarcza komplementarnych informacji w stosunku do dyfrakcji rentgenowskiej.

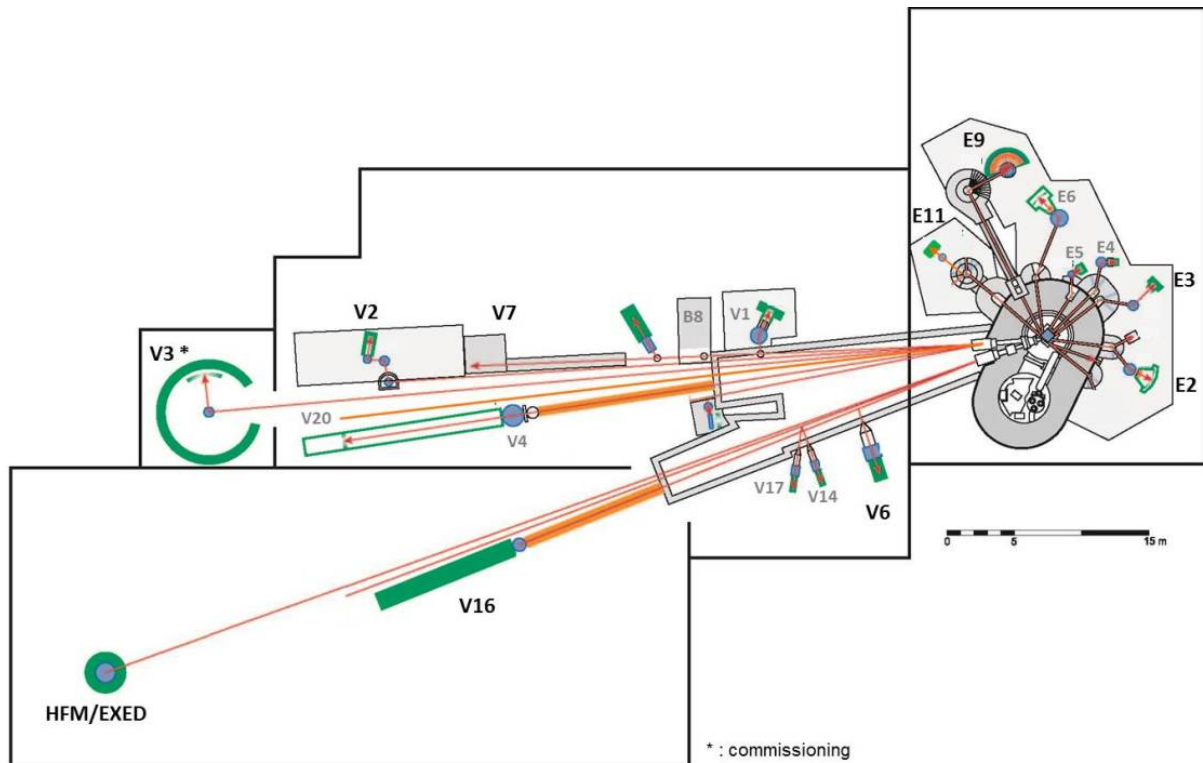
Wszystkie badania dyfrakcji neutronów na potrzeby tej pracy zostały wykonane w Helmholtz-Zentrum Berlin na reaktorze BER II o mocy 10 MW. Podobnie jak większość reaktorów badawczych jest to reaktor basenowy - rdzeń reaktora (głównie elementy paliwowe i pręty kontrolne) jest umieszczony w otwartym basenie. Woda pełni funkcje moderatora, płynu chłodzącego i osłony przed promieniowaniem. Eksperymenty były wykonywane na 3 różnych instrumentach: E2 (Flat-Cone Diffractometer), wysokostrumieniowym E6 (Focusing Powder Diffractometer) i dyfraktometrze o wysokiej rozdzielczości E9 (Fine Resolution Powder Diffractometer). We wszystkich powyższych dyfraktometrach stosowane są neutrony termiczne.

Jako otoczenie próbki wykorzystywano: kriostaty helowe (1.5 - 400 K), rozcieńczalnikowe (0.1 - 50 K), piece wysokotemperaturowe z insertami do pomiarów sorpcji wodoru in-situ (jest to technika bardzo rzadko stosowana z uwagi na bardzo żmudny proces pomiaru i czasochłonną kalibrację oraz obróbkę danych) oraz magnesy nadprzewodzące (do 6 T).

W instrumencie E2 strumień neutronów wynosi $2 \cdot 10^6$ n/cm²·s. Długość fali zależy od zastosowanego monochromatora i waha się od $\lambda = 0.91$ Å dla Cu(200) do $\lambda = 2.41$ Å dla PG(002). Rozproszone neutrony są rejestrowane przez cztery dwuwymiarowe detektory o powierzchni 30 x 30 cm².

Instrument E6 wykorzystuje strumień neutronów $5 \cdot 10^6$ n/cm²·s z długością fali 2.4 Å. Próbka powinna mieć ok. 3 cm wysokości i mniej niż 8 mm średnicy. Instrument posiada 2 detektory o powierzchni 30 x 30 cm². Przy użyciu tego aparatu można przeprowadzać pomiary w zakresie temperatur od 0.5 - 1000 K oraz w polach do 12 T.

Z kolei FIREPOD, czyli dyfraktometr proszkowy E9 o wysokiej rozdzielczości ($d \approx 2 \cdot 10^{-3}$) wykorzystywano głównie do pomiarów próbek nadeuterowanych. Strumień neutronów wynosi ok. 10^5 n/cm²·s. Długość fali w tym przypadku również zależy od używanego monochromatora (kryształ germanu) i waha się od 1.31 Å do 1.81 Å.



Rysunek 24: Rozmieszczenie instrumentów przy reaktorze BER II w Berlinie [65].

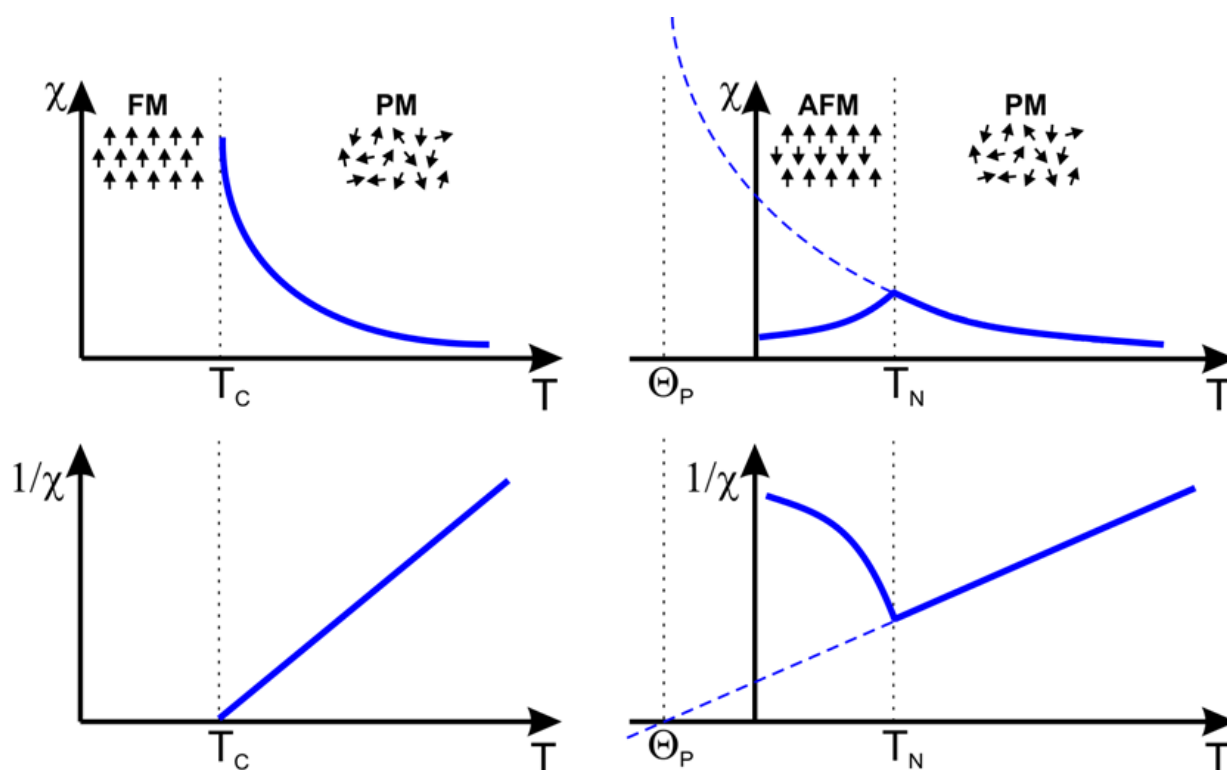
3.5 Magnetometria

Źródłem magnetyzmu są ruchy orbitalne i spiny elektronów oraz ich wzajemne oddziaływanie. Efektywny moment magnetyczny atomu wyraża się wzorem:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}, \quad (26)$$

gdzie: g - czynnik żyromagnetyczny,
 J - liczba kwantowa całkowitego momentu pędu.

Najlepszym sposobem określenia różnych rodzajów magnetyzmu jest opisanie reakcji materiałów na przyłożone pola magnetyczne. Dwa najczęstsze rodzaje magnetyzmu to diamagnetyzm i paramagnetyzm, które odpowiadają za właściwości magnetyczne większości pierwiastków układu okresowego w temperaturze pokojowej. Jedynym innym rodzajem magnetyzmu obserwowanym w czystych pierwiastkach w temperaturze pokojowej jest antyferromagnetyzm. Materiały magnetyczne można również sklasyfikować jako ferrimagnetyczne, chociaż nie obserwuje się tego zjawiska w żadnym czystym pierwiastku, ale można je znaleźć w związkach takich jak mieszane tlenki, znane jako ferryty, od których pochodzi nazwa ferrimagnetyzmu.



Rysunek 25: Zależność temperaturowa podatności magnetycznej ciał stałych: para-, ferro- i antyferromagnetyków.

Wszystkie materiały pod względem zachowania magnetycznego mogą być sklasyfikowane w jednej z pięciu głównych kategorii w zależności od ich podatności magnetycznej:

- **diamagnetyzm** - jest podstawową właściwością całej materii, chociaż zwykle jest bardzo słaby, dlatego że, gdy ciało znajduje się w zewnętrznym polu magnetycznym indukuje pole przeciwne, osłabiające jego działanie. Substancje diamagnetyczne składają się z atomów, które nie mają wypadkowego momentu magnetycznego (tj. wszystkie powłoki orbitalne są wypełnione i nie ma niesparowanych elektronów). Jednak po wystawieniu na działanie

pola wytwarzane jest ujemne namagnesowanie, a zatem podatność jest ujemna. Gdy pole wynosi zero, magnetyzacja również wynosi zero. Innym charakterystycznym zachowaniem materiałów diamagnetycznych jest to, że ich podatność jest niezależna od temperatury;

- **paramagnetyzm** - to zjawisko charakteryzujące klasę materiałów, gdzie niektóre atomy lub jony w materiale mają moment magnetyczny pochodzący od niesparowanych elektronów na częściowo wypełnionych orbitach. Jednym z najważniejszych atomów z niesparowanymi elektronami jest żelazo. Jednak poszczególne momenty magnetyczne nie oddziałują magnetycznie i podobnie jak dla diamagnetyzmu, po usunięciu pola magnetyzacja wynosi zero. W obecności pola następuje częściowe uporządkowanie atomowych momentów magnetycznych w kierunku pola, co skutkuje dodatnim wypadkowym namagnesowaniem i dodatnią podatnością (rys. 25). Ponadto wyrównaniu momentów w polu przeciwstawiają się losowe efekty temperaturowe. W związku z powyższym, temperaturową zależność podatności opisać można korzystając z prawa Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (27)$$

gdzie: C - stała Curie, $C \sim \mu_{eff}^2$,

T - temperatura;

- **ferromagnetyzm** - momenty atomowe w tych materiałach wykazują bardzo silne oddziaływania. Spowodowane są one siłami wymiany, które w tym przypadku powodują równoległe wyrównanie momentów atomowych. Dwie główne cechy materiałów ferromagnetycznych to spontaniczne namagnesowanie i istnienie magnetycznej temperatury uporządkowania. Spontaniczne namagnesowanie to całkowite namagnesowanie, które występuje wewnątrz jednorodnie namagnesowanej objętości przy braku pola. Wielkość tego namagnesowania w temperaturze 0 K zależy od spinowych momentów magnetycznych elektronów.

Istnieje duża różnica między podatnością paramagnetyczną a ferromagnetyczną. W porównaniu z materiałami paramagnetycznymi, namagnesowanie w materiałach ferromagnetycznych jest nasycone w umiarkowanych polach magnetycznych i w wysokich temperaturach (temperatura pokojowa). Chociaż siły wymiany w ferromagnetykach są bardzo duże, energia cieplna przewyższa to zjawisko. Dzieje się tak w określonej temperaturze zwanej temperaturą Curie (T_C):

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}. \quad (28)$$

Poniżej T_C ferromagnetyk jest uporządkowany, a powyżej - nieuporządkowany. Magnetyzacja nasycenia spada do zera w temperaturze Curie. Oprócz tego ferromagnetyki mogą zachować pamięć zastosowanego pola po jego usunięciu. To zjawisko nazywa się histerezą, a wykres zmian magnetyzacji z polem magnetycznym - pętlą histerezy.

Gdy odwrotność podatności powyżej temperatury porządkowania nie jest liniowa, stosuje się zmodyfikowane prawo Curie-Weissa:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} + \chi_0, \quad (29)$$

gdzie: χ_0 - podatność niezależna od temperatury.

Niezależny od temperatury dodatni wkład w podatność magnetyczną materiału nazywa się paramagnetyzmem Van Vlecka i wywodzi się z poprawek drugiego rzędu w oddziaływaniu Zeemana. Oprócz innych efektów magnetycznych, takich jak formuły Paula Langevina dla paramagnetyzmu (prawo Curie) i diamagnetyzmu, Van Vleck odkrył dodatkowy wkład paramagnetyczny tego samego rzędu, co diamagnetyzm Langevina. Wkład Van Vlecka jest zwykle ważny dla systemów, w których brakuje jednego elektronu do połowy wypełnienia, a wkład ten znika dla elementów z zamkniętymi powłokami. Nieliniowość zależności podatności od temperatury może mieć związek również z wpływem pola krystalicznego;

- **ferrimagnetyzm** - jest to bardziej złożona forma uporządkowania magnetycznego, występująca np. w związkach jonowych takich jak tlenki. Struktura magnetyczna składa się z dwóch podsieci magnetycznych (np. A i B). W ferrimagnetykach momenty magnetyczne podsieci A i B nie są równe i dają wypadkowy moment magnetyczny. Ferrimagnetyzm jest zatem podobny do ferromagnetyzmu - wykazuje wszystkie jego cechy, takie jak spontaniczne namagnesowanie, temperatura Curie czy histereza, jednak przejawia całkiem inne uporządkowanie magnetyczne;
- **antyferromagnetyzm** - występuje, gdy momenty podsieci A i B są dokładnie równe, ale przeciwne - wówczas wypadkowy moment magnetyczny wynosi zero. Podstawową cechą antyferromagnetyzmu jest zachowanie podatności powyżej temperatury krytycznej, zwanej temperaturą Néela (T_N) - powyżej T_N podatność jest zgodna z prawem Curie-Weissa dla paramagnetyków, ale z ujemnym przecięciem osi x wskazującym na oddziaływania wymienne (rys. 25):

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_P}. \quad (30)$$

gdzie: θ_P - paramagnetyczna temperatura Curie.

Podsumowując, materiały z pierwszych dwóch grup to te, które nie wykazują wspólnych oddziaływań magnetycznych i nie są uporządkowane magnetycznie. Materiały z pozostałych trzech grup wykazują uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu poniżej określonej temperatury krytycznej. Materiały ferromagnetyczne i ferrimagnetyczne są zwykle tym, co uważamy za magnetyczne (tj. zachowujące się jak żelazo). Pozostałe trzy są tak słabo magnetyczne, że zwykle uważa się je za „niemagnetyczne”.

Główna trudność w radzeniu sobie ze strukturami magnetycznymi wynika z faktu, że nawet jeśli są one okresowe, struktury te niekoniecznie mają taką samą okresowość, jak leżące u ich podstaw struktury krystaliczne. Struktury opisuje się na dwa różne sposoby. Pierwszy z nich jest dobrze przystosowany do prostych przypadków, w których okresowość struktury magnetycznej jest równa lub stanowi integralną wielokrotność struktury jądrowej - wówczas struktury opisuje się jako wyżej wymienione: ferromagnetyczne, antyferromagnetyczne lub ferrimagnetyczne. Drugi sposób jest lepiej przystosowany zarówno do złożonych struktur, jak i do dyfrakcji neutronów - struktury opisywane są w kategoriach wektorów propagacji. Opisywane w ten sposób struktury magnetyczne nazywa się strukturami modulowanymi [66].

Modulowana struktura magnetyczna jest superstrukturą krystaliczną, dla której okresowość magnetyczna spowodowana modulacją spinu jest duża w porównaniu z okresowością sieci krystalicznej. Właściwości translacyjne takiej struktury są ustalone przez wektor propagacji (lub wektor falowy). Struktury ferromagnetyczne są opisane przez wektor falowy $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, dlatego też mają taką samą okresowość jak struktura jądrowa. Prosta struktura antyferromagnetyczna jest szczególnym przypadkiem, w którym składowe wektora falowego wynoszą $\frac{1}{2}$.

Modulowana struktura magnetyczna często może być uważana za modulację początkowej struktury ferro- lub antyferromagnetycznej i być opisana przez wektor falowy [67]:

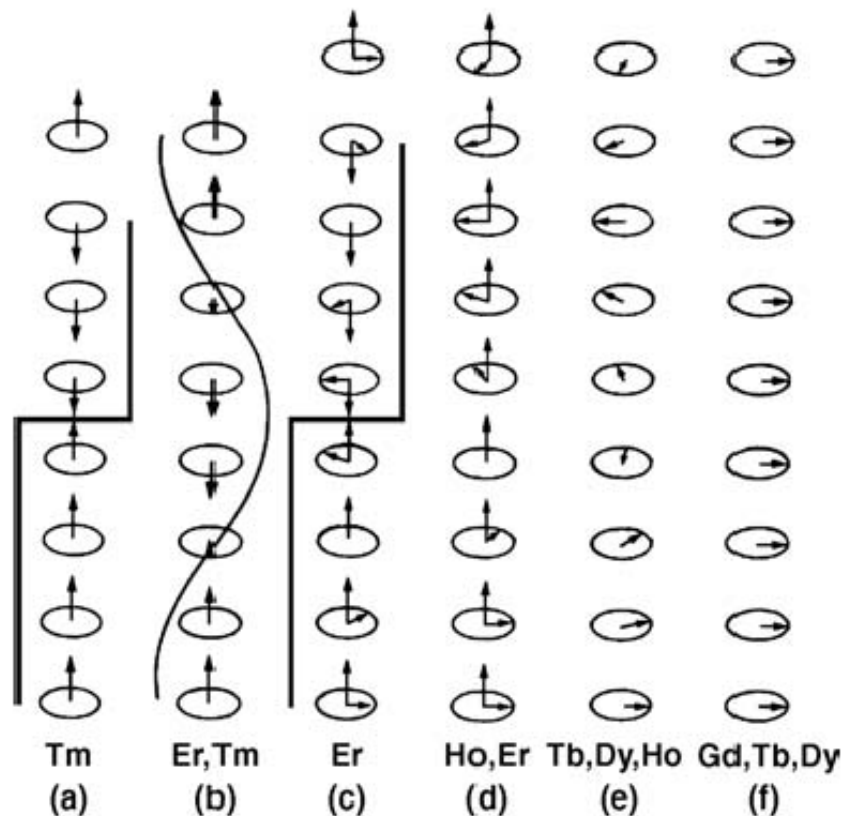
$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \delta, \quad (31)$$

gdzie: \mathbf{k}_0 - początkowy wektor propagacji: ferro- lub antyferromagnetyczny, np. $\mathbf{k}_0 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$,
 δ - wektor modulacji (niewielki).

Struktury te charakteryzują się pojawieniem się satelitów - dodatkowych refleksów magnetycznych w pobliżu początkowych refleksów ferromagnetycznych (nałożonych na odbicie jądrowe) lub refleksów antyferromagnetycznych.

Klasyfikacja struktur magnetycznych odbywa się zwykle zgodnie z liczbą i modułem wektorów \mathbf{k} , które mogą być albo wymierne (np. 0, 1/2, 1/5...), określające strukturę współmierną, albo niewymierne dla struktur niewspółmiernych. Struktury mogą być opisywane przez więcej niż jeden wektor propagacji.

Jak wspomniano, pierwiastki ziem rzadkich posiadają momenty magnetyczne i w niskiej temperaturze podlegają przejściom fazowym z fazy paramagnetycznej do fazy uporządkowanej. Wszystkie ciężkie pierwiastki ziem rzadkich (z wyjątkiem gadolinu) najpierw układają się w bardziej skomplikowaną strukturę, a w niższej temperaturze ostatecznie ulegają dalszemu przejściu fazowemu do fazy ferromagnetycznej lub stożkowej. Faza helimagnetyczna powstaje w temperaturze Néela dla Tb, Dy i Ho, natomiast Er i Tm porządkują się w podłużną strukturę fali sinusoidalnej, co zostało schematycznie zilustrowane na rys. 26.



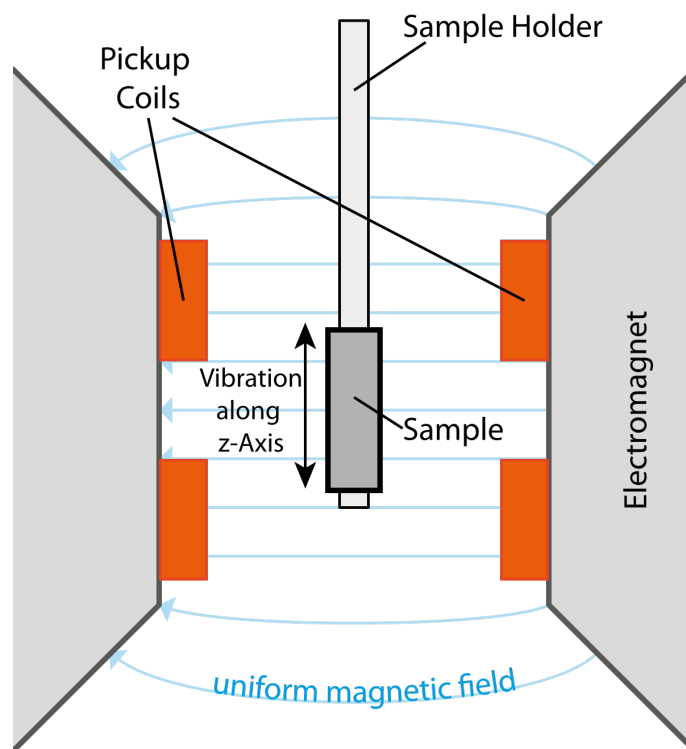
Rysunek 26: Schematyczne przedstawienie struktur magnetycznych ciężkich metali ziem rzadkich. Poniżej temperatury uporządkowania struktura magnetyczna jest albo podłużną modulacją fali sinusoidalnej (b), albo strukturą spiralną (e). W niższych temperaturach następuje przejście do współmiernej struktury - ferromagnetycznej (f), modulacji fali kwadratowej ((a) i (c)) lub struktury stożkowej ((c) i (d)) [68].

W fazie helimagnetycznej kierunek momentu w płaszczyźnie zmienia się o pewien kąt przechodząc od warstwy do warstwy. Wartość kąta skrętu zależy od okresowości struktury magnetycznej zależnej od temperatury. Struktura nazywa się helimagnetyczną, ponieważ obwódka wektorów momentu magnetycznego opisuje helisę przechodzącą od płaszczyzny do płaszczyzny wzdłuż osi c . Wielkość momentu magnetycznego jest stała w fazie helimagnetycznej. W przeciwieństwie do fazy sinusoidalnej wielkość momentów magnetycznych jest modulowana sinusoidalnie. W fazach magnetycznych fali sinusoidalnej pierwiastków ziem rzadkich wektory momentu skierowane są wzdłuż osi c , tj. prostopadłe do zamkniętych upakowanych warstw atomowych i są modulowane w tym samym kierunku [67].

Obecnie dobrze wiadomo [68, 69, 70, 71], że modulowanie faz magnetycznych w metalach ziem rzadkich powoduje dalekozasięgowe i pośrednie oddziaływanie wymienne RKKY.

Badania magnetometryczne zostały wykonane w Katedrze Fizyki Ciała Stałego WFIS AGH na aparaturze QD PPMS-9 (Quantum Design Physical Property Measurement System 9). PPMS-9 jest systemem zaprojektowanym do wykonywania różnych pomiarów właściwości fizycznych ciał stałych w danym zakresie temperatur i pól magnetycznych. Instrument zbudowany jest na bazie przepływowego kriostatu helowego z płaszczem azotowym, który pracuje w zakresie temperatur 1.8 - 400 K. Platforma wyposażona jest w elektromagnes nadprzewodzący generujący pole magnetyczne o maksymalnej indukcji 9 T. System posiada również konfigurację umożliwiającą stałoprądowe pomiary oporu elektrycznego ciał stałych, zmiennoprądowe (w zakresie 1 - 1000 Hz) pomiary charakterystyk transportowych ciał stałych (przewodnictwo elektryczne, efekt Halla, charakterystykę prądowo-napięciową półprzewodników czy prąd krytyczny nadprzewodników) oraz pomiary ciepła właściwego metodą czasu relaksacji [72].

Magnetometr z próbką wibracyjną (VSM) to potężny system pomiarowy, który można wykorzystać do charakteryzacji próbki magnetycznej - umożliwia pomiar momentu magnetycznego próbki w funkcji temperatury lub pola magnetycznego. Opcja VSM przekształca PPMS w czuły magnetometr prądu stałego do szybkiej akwizycji danych.



Rysunek 27: Zasada działania magnetometru wibracyjnego [73].

Idea działania oparta jest na prawie Faradaya, zgodnie z którym siła elektromotoryczna jest indukowana w przewodniku przez zmienny w czasie strumień magnetyczny. Próbka namagnesowana przez jednorodne pole magnetyczne wibruje sinusoidalnie (przy małej, stałej amplitudzie) w stosunku do stacjonarnych cewek odbiorczych. Wynikająca z tych drgań zmiana pola wewnątrz ww. cewek wykrywających indukuje napięcie i na podstawie pomiaru tego napięcia wnioskuje się o właściwościach magnetycznych próbki. Drugie napięcie jest indukowane w podobnym zestawie cewki odniesienia przez próbkę odniesienia, która może być małym magnese trwałym. Faza i amplituda obu powstałych napięć są bezpośrednio powiązane. Znana część napięcia z cewki odniesienia jest proporcjonalna do momentu magnetycznego próbki [74]:

$$V_{coil} = \frac{d\Phi}{dt} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (32)$$

gdzie: Φ - strumień magnetyczny,
 C - stała sprzężenia,
 m - moment magnetyczny próbki,
 A - amplituda oscylacji,
 f - częstotliwość oscylacji.

Pomiar momentu magnetycznego polega na pomiarze współczynnika sinusoidalnej odpowiedzi napięcia z cewki wykrywającej.

3.6 Pomiary ciepła właściwego

Ciepło właściwe jest jedną z najważniejszych właściwości materiału - jest ono miarą ilości energii potrzebnej do podniesienia temperatury materiału o jeden stopień. Innymi słowy, jest to miara stanów wzbudzonych tego materiału w odpowiednim zakresie temperatur lub energii. Aby obliczyć ciepło właściwe materiału należy wziąć pod uwagę różne wzbudzenia, które mogą się pojawić przy transferze energii cieplnej. Z tego powodu ciepło właściwe niesie wiele informacji na temat badanego materiału.

Jak wspomniano, ciepło właściwe jest zwykle sumą wkładów wynikających z różnych rodzajów wzbudzenia. W przypadku metalu niemagnetycznego są to sieć krystaliczna i elektrony, które są powiązane odpowiednio ze stanami drgań jonów tworzących sieć i stanami energetycznymi elektronów przewodnictwa. Stany wibracyjne sieci i stany energetyczne elektronów nie są jednak niezależne, niemniej jednak ciepło właściwe można w przybliżeniu przyjąć jako sumę wkładów pochodzących od drgań sieci i elektronów przewodnictwa. Możliwy jest również wkład magnetyczny, związany z momentami elektromagnetycznymi i wkład nadsztywny, związany z momentami jądrowymi [75].

W przypadku niemagnetycznych materiałów głównymi wzbudzeniami są ciepłe drgania atomów, czyli fonony. W wysokich temperaturach wszystkie możliwe stany wibracyjne atomów są wzbudzone. W 1819 r. Pierre Dulong i Alexis Petit odkryli, że w wysokich temperaturach ciepło molowe ciał stałych jest niezależne od temperatury. Zakładając, że każdy atom zachowuje się jak niezależny, klasyczny oscylator harmoniczny, otrzymuje się prawo Dulonga-Petita dla ciepła właściwego:

$$C_v = \frac{6}{2} N_0 k_B = 3R, \quad (33)$$

gdzie: 6 - liczba stopni swobody (po 3 od energii kinetycznej i potencjalnej),

N_0 - liczba atomów na mol,

$k_B/2$ - wkład jednego stopnia swobody do ciepła właściwego.

Zależność ta jest słuszna w wielu przypadkach, jednak w niskich temperaturach, poniżej pewnej temperatury, wartość ciepła molowego zaczyna maleć wraz z obniżaniem temperatury i dąży do zera w temperaturze 0 K. W 1907 r. Albert Einstein wykazał, że opis ciepła właściwego drgań sieci poniżej tej temperatury można uzyskać, jeżeli drgania uzna się za skwantowane. W modelu tym ciało stałe stanowi zbiór niezależnych oscylatorów drgających z jedną i tą samą częstotliwością ω_E . Ciepło właściwe w modelu Einsteina:

$$\frac{C_E}{3R} = \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \quad (34)$$

gdzie: θ_E - temperatura Einsteina.

Jest to ważny model, ponieważ jako pierwszy opisał spadek ciepła właściwego z obniżaniem temperatury. Nie zgadzał się jednak z danymi doświadczalnymi w niskich temperaturach, ponieważ częstotliwości drgań atomów w kryształach nie są od siebie niezależne, co było jednym z głównych założeń modelu.

Znacznie lepszy model zaproponował Peter Debye - historycznie drugi, opisuje i tłumaczy spadek ciepła ze spadkiem temperatury. W tym przypadku ciało stałe traktowane jest jako zbiór punktowych ciał połączonych sprężynami (w przeciwieństwie do modelu Einsteina, który traktuje ciało jako wiele pojedynczych, nieoddziałujących kwantowych oscylatorów harmonicznym). Aby uzyskać ciepło właściwe w niskich temperaturach, należy obliczyć energię wewnętrzną drgań sieci dla tego modelu i wziąć jej pochodną temperatury, otrzymując:

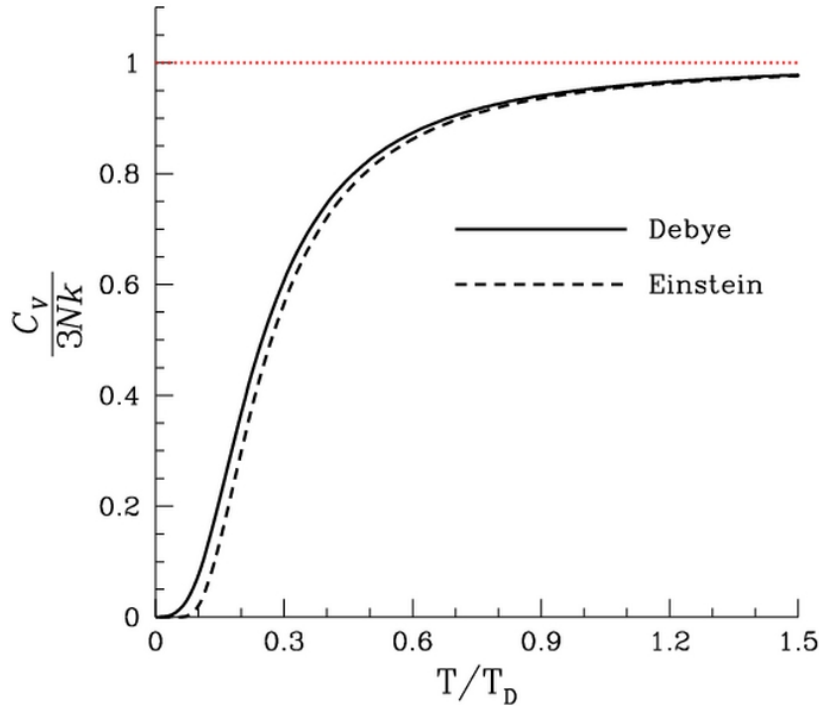
$$C_{ph}(T) = \frac{12}{5}\pi^4 N_0 k_B \left[\frac{T}{\theta_D} \right]^3 = \beta T^3, \quad (35)$$

gdzie: θ_D - temperatura Debye'a.

Temperatura Debye'a to graniczna temperatura odpowiadająca częstotliwości Debye'a ω_D . Jest to temperatura poniżej której fonony zaczynają „zamarzać”, a powyżej niej spełnione jest prawo Dulonga-Petita.

Model ten dobrze opisuje zachowanie w wysokich oraz niskich temperaturach, jednak ze względu na uproszczenie założeń jego dokładność spada w temperaturach pośrednich. Mimo to model Debye'a to jeden z największych sukcesów fizyki ciała stałego.

Aby uzyskać poprawną zależność ciepła właściwego od temperatury, stosuje się kombinację liniową podejścia Einsteina i Debye'a.



Rysunek 28: Porównanie modelu Einsteina i Debye'a dla identycznej temperatury charakterystycznej [76].

W związkach metalicznych, oprócz wkładu od fononów, istotny jest wkład pochodzący od elektronów przewodnictwa. Ich wkład w ciepło właściwe jest podobny do hipotetycznego „swobodnego gazu elektronowego”, w którym nie występują interakcje między elektronami lub siecią [77]. Ciepło właściwe w tym przypadku wynosi:

$$C_{el}(T) = \frac{\pi^2}{2} N_0 k_B \frac{T}{T_F} = \gamma T, \quad (36)$$

gdzie: T_F - temperatura Fermiego,

γ - współczynnik Sommerfelda.

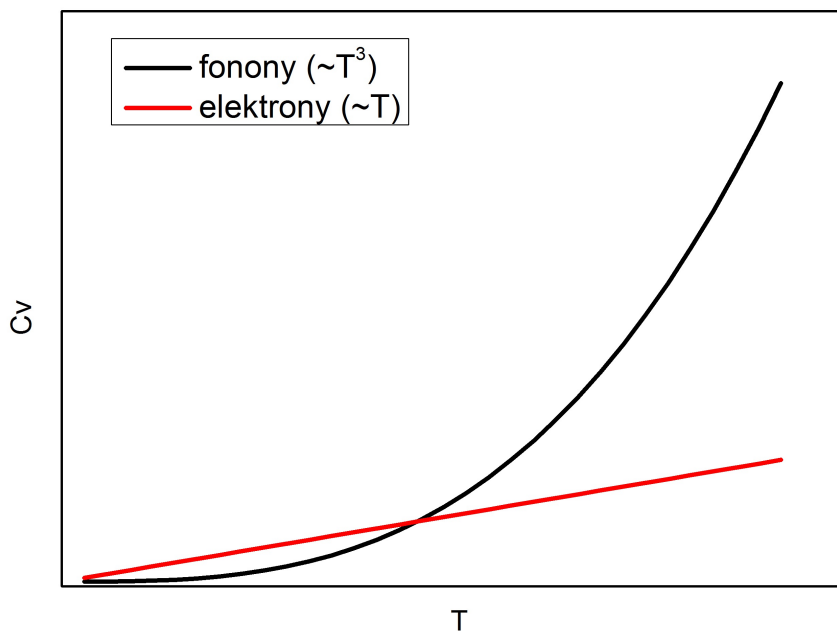
Właściwości elektronów przewodnictwa w metalu są modyfikowane przez oddziaływanie elektronów z okresowym potencjałem sieci, interakcje elektron-elektron oraz interakcje elektron-fonon. W przypadku korelacji elektronowych można dalej traktować je jako swobodne, jednakże należy dokonać renormalizacji masy. Zgodnie z teorią Fermiego-Landaua zmienia się jedynie

wartość współczynnika γ , gdzie zamiast masy podstawiamy masę efektywną m^* . Zależność ciepła właściwego od temperatury pozostaje niezmienną.

Na podstawie powyższych wyników, ciepło właściwe metalu w niskich temperaturach można opisać jako sumę przyczynku pochodzącego od drgań sieci i wkładu od elektronów przewodnictwa:

$$C_{ph+el} = \gamma T + \beta T^3. \quad (37)$$

Jak wspomniano, powyższy wzór jest słuszny w niskich temperaturach, tzn. niewielkich w porównaniu z temperaturą Debye'a (biorąc pod uwagę fonony) i znacznie mniejszych od temperatury Fermiego (biorąc pod uwagę elektrony). Gdy wprowadzi się odpowiednie stałe materiałowe można stwierdzić, że w temperaturze pokojowej ciepło właściwe metalu jest zdominowane przez ciepło właściwe fononów i zwykle tylko w temperaturach poniżej 10 K, znaczenie ma ciepło właściwe elektronów, co zaprezentowano na rys. 29.



Rysunek 29: Ciepło właściwe w metalach - porównanie wkładu od fononów i elektronów przewodnictwa w niskich temperaturach.

Po przyłożeniu pola magnetycznego do materiału, którego atomy mają momenty magnetyczne, istnieje $(2I + 1)$ rzutów w stosunku do pola magnetycznego (I jest spinem związanym z momentem magnetycznym), co skutkuje dodatkowym wkładem w ciepło właściwe.

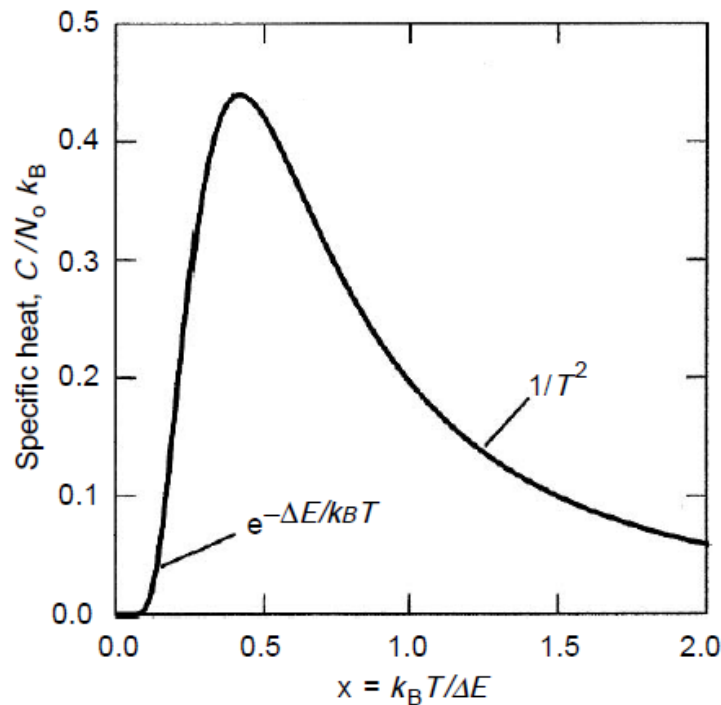
W bardzo niskich temperaturach większość momentów magnetycznych znajduje się w stanie o niższej energii. Gdy temperatura wzrasta, następuje przejście z dolnego do górnego poziomu, co powoduje następujący wkład w ciepło właściwe [77]:

$$C_m = N_0 k_B \left[\frac{\Delta E}{k_B T} \right]^2 \frac{e^{\Delta E/k_B T}}{(1 + e^{\Delta E/k_B T})^2}, \quad (38)$$

gdzie: ΔE - różnica energii pomiędzy dwoma stanami.

Wkład ten nazywany jest anomalią Schottky'ego. Funkcję tą można parametryzować poprzez:

$$C = \gamma T + \delta T^{-2}. \quad (39)$$



Rysunek 30: Magnetyczny wkład do ciepła właściwego [75].

Ogólnie mówiąc, aby zmierzyć pojemność cieplną C należy schłodzić materiał o masie m do temperatury początkowej T_i , odizolować go termicznie od otoczenia i dostarczyć pewną ilość ciepła P , aby osiągnąć końcową temperaturę T_f . Działanie to można opisać wzorem:

$$\frac{C}{m} = \frac{P}{T_f - T_i}. \quad (40)$$

Pomiary ciepła właściwego wykonano w Laboratorium Badań w Ultra-Niskich Temperaturach w Akademickim Centrum Mineralów i Nanotechnologii AGH na chłodziarce rozcieńczalnikowej TRITON z systemem chłodzenia w obiegu zamkniętym i ze zintegrowanym magnesem nadprzewodzącym. Chłodziarkę rozcieńczalnikową po raz pierwszy zaproponował Heinz na początku lat 50. XX wieku, a zrealizowana eksperymentalnie została w 1964 r. przez K. Onnesa.

Zasada działania chłodziarki opiera się na zjawisku obniżania się temperatury przy rozpuszczaniu izotopu helu ^3He w izotopie ^4He . Zmieszanie dwóch izotopów helu pozwala uzyskać temperatury rzędu 10 mK. Technika ta jest jedyną metodą ciągłego chłodzenia w temperaturach poniżej 0.3 K, a moc chłodzenia zapewniona jest przez ciepło mieszania izotopów He-3 i He-4.

Ciepło właściwe mierzone jest poprzez zaimplementowany system Nanonis Tramea od 50 mK do 30 K oraz w polu magnetycznym do 14 T. Pomiar odbywa się przy stałym ciśnieniu. Jak wspomniano, do układu jest dostarczana i odbierana określona ilość ciepła, przy jednoczesnym kontrolowaniu temperatury badanej próbki. Metodę tą nazywa się metodą relaksacyjną.

3.7 Pomiary oporności elektrycznej

Większość metali to wyjątkowo dobre przewodniki elektryczne z powodu dużej liczby wolnych elektronów. Rezystywność (opór właściwy), czyli odwrotność przewodności, generalnie rośnie wraz ze wzrostem temperatury w przewodnikach - w wysokich temperaturach opór metalu wzrasta liniowo wraz z temperaturą, a gdy temperatura metalu spada, rezystywność jest potęgową funkcją temperatury.

O oporze właściwym większości metali decydują zderzenia elektron - fonon (w temperaturach pokojowych) oraz zderzenia z atomami domieszek i z defektami sieci (w niskich temperaturach). Można przyjąć, że zderzenia te są niezależne, więc całkowita rezystywność będzie sumą przyczynków pochodzących od każdego z dwóch procesów (patrz: wzór 5).

Temperaturową zależność oporności można matematycznie przedstawić za pomocą reguły Blocha-Grüneisena:

$$\rho(T) = \rho(0) + A \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^n \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^n dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \quad (41)$$

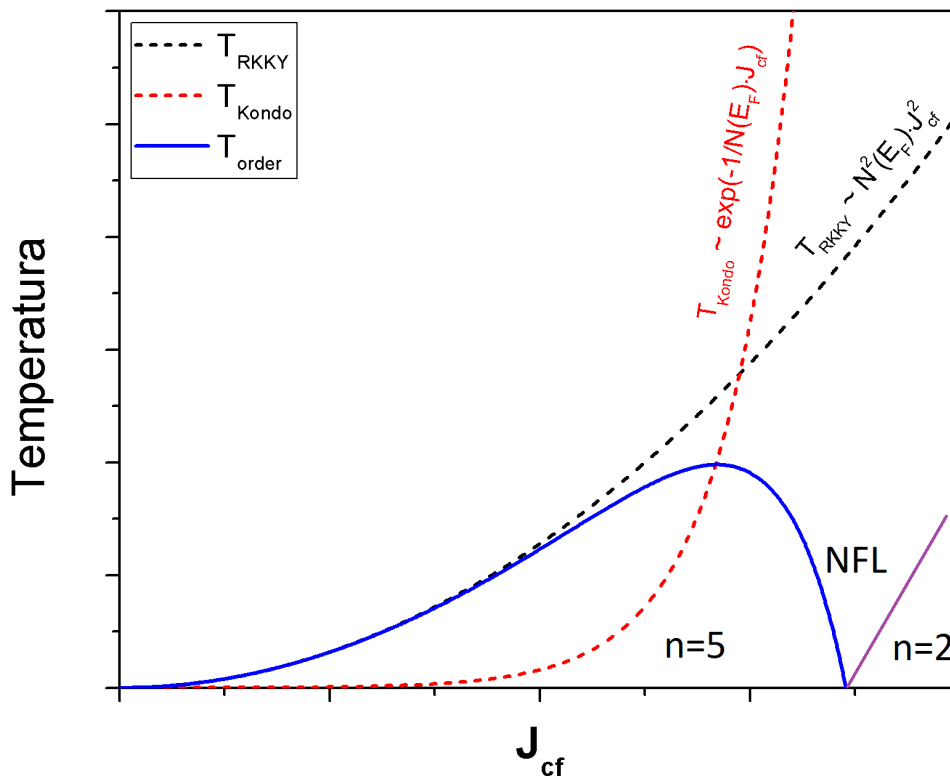
gdzie: $\rho(0)$ - oporność resztkowa,

A - stała zależna od metalu (od prędkości elektronów na powierzchni Fermiego, promienia Debye'a i gęstości elektronowej),

Θ_D - temperatura Debye'a,

n - wykładnik krytyczny, który zależy od natury interakcji:

- $n = 5$ oznacza, że opór pochodzi od rozpraszania elektronów przez fonony (jak w przypadku prostych metali);
- $n = 3$ - opór pochodzi z rozpraszania elektronów s - d (jak w metalach przejściowych);
- $n = 2$ - opór bierze się z oddziaływania elektron - elektron.



Rysunek 31: Wykładniki krytyczne dla reżimu RKKY ($n=5$) i cieczy Fermiego ($n=2$).

Na diagramie Doniacha (rys. 31) pokazano, jak zachowują się wykładniki krytyczne dla antyferromagnetyków i w rejonie cieczy Fermiego (FL). Charakterystyczną cechą cieczy Landaua–Fermiego, jest kwadratowa zależność rezystywności od temperatury:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2. \quad (42)$$

Jak wcześniej wspomniano, w metalach konwencjonalnych oporność jest zdominowana przez rozpraszanie elektron-fonon, a współczynnik A jest pomijalnie mały, aby można było zaobserwować udział oddziaływań elektron - elektron w oporności. W metalach o silnych korelacjach elektronowych współczynnik ten staje się znaczący.

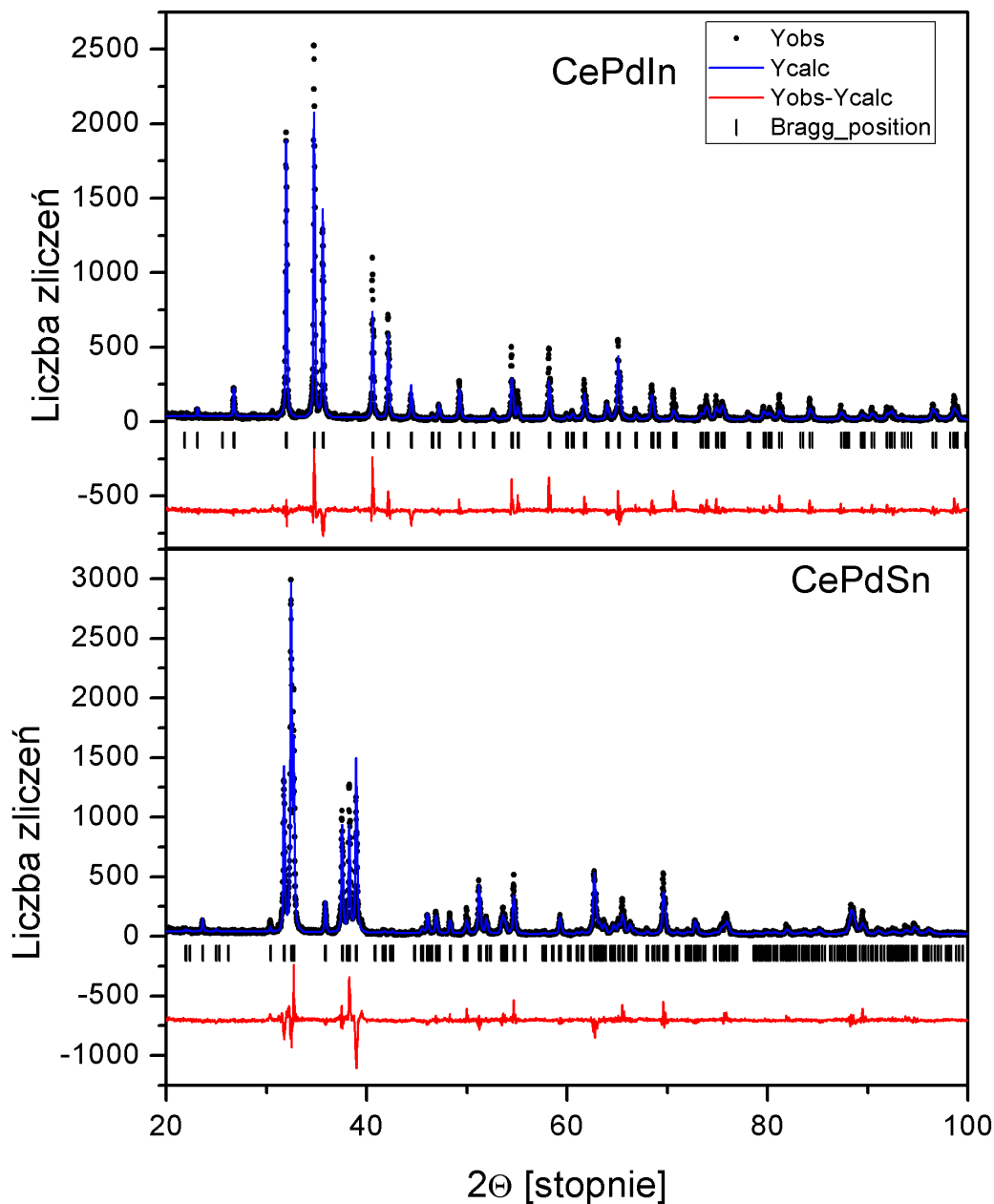
Pomiary oporności również zostały wykonane w Laboratorium Badań w Ultra-Niskich Temperaturach ACPM AGH. W połączeniu z chłodziarką rozcieńczalnikową Triton system Nanonis Tramea umożliwia pomiary transportu elektrycznego metodą czteropunktową, tzn. cztery kontakty zostają przyłączone do próbki: dwa to kontakty przez które przepuszcza się prąd, a na pozostałych dwóch mierzony jest spadek napięcia.

4 Wyniki doświadczalne

4.1 $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$

4.1.1 Właściwości strukturalne

Mając na uwadze, że stopy CePdIn i CePdSn krystalizują odpowiednio w strukturach ZrNiAl oraz TiNiSi (rys. 32), można było spodziewać się przejścia strukturalnego pomiędzy ww. strukturami w badanej serii.

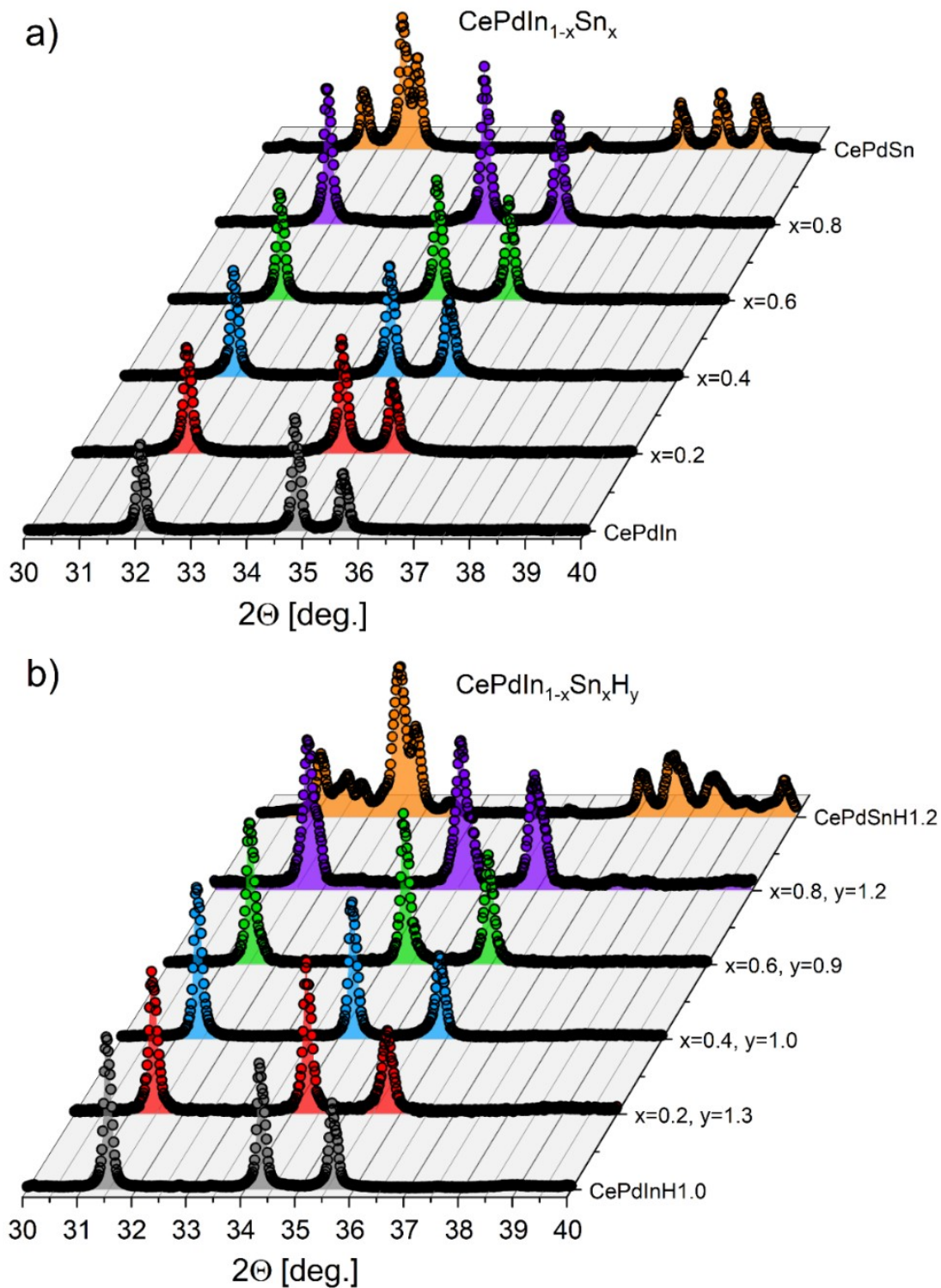


Rysunek 32: Dyfraktogramy dwóch krańcowych struktur - ZrNiAl (góra) i TiNiSi (dół).

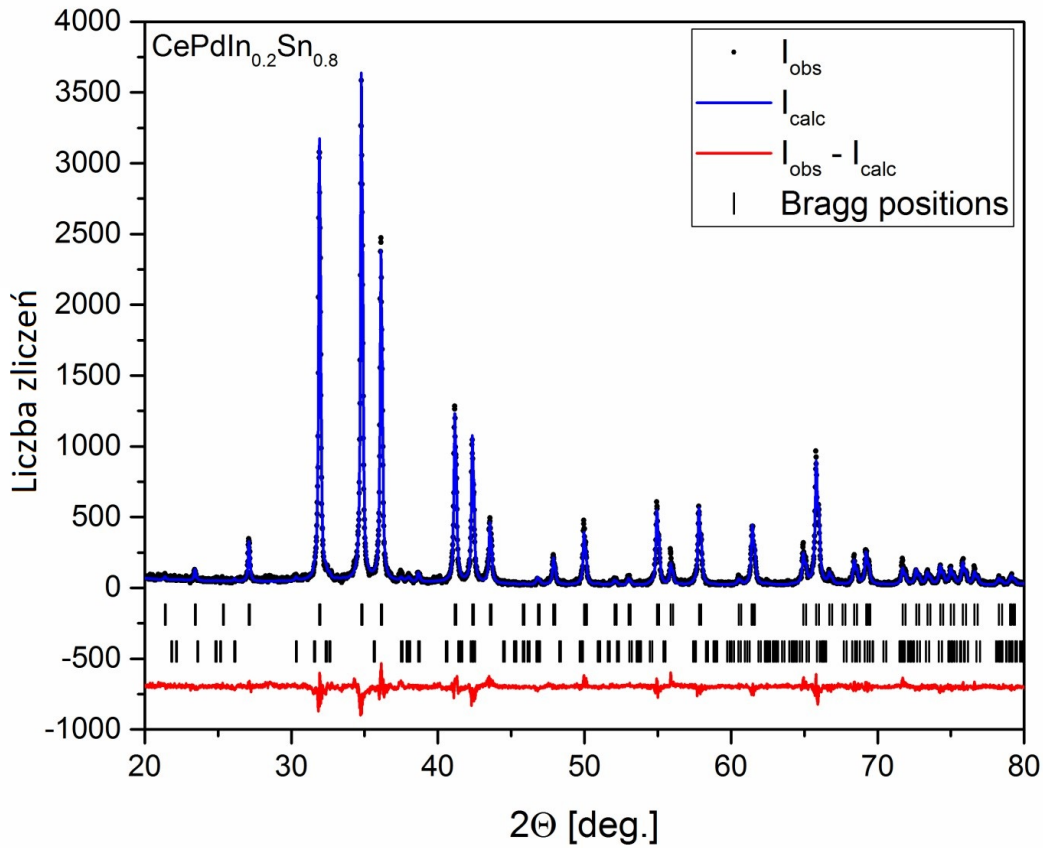
Na rys. 33 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie wszystkich badanych związków z tej rodziny. Analiza dyfraktogramów dla $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 1$) wykazała, że heksagonalna struktura ZrNiAl jest stabilna dla $0 \leq x \leq 0.8$. Dla $x = 0.8$ stwierdzono niezwykle małe ślady struktury TiNiSi (2%) (rys. 34), co świadczy o progu stabilności heksago-

nalnej struktury ZrNiAl. Ten sam wniosek można wyciągnąć jeśli chodzi o wodorki. Obie fazy zaobserwowano jeszcze dla $\text{CePdIn}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}$. Dla CePdSn potwierdzona została struktura TiNiSi.

Wszystkie dane strukturalne zostały zebrane w tabeli 4. Warto podkreślić, że odległości między atomami ceru $d_{\text{Ce}-\text{Ce}}$ systematycznie maleją ze wzrostem zawartości cyny w stopie, zarówno dla czystych związków, jak i ich wodorków. Dla wodorków odległości te są nieco większe.



Rysunek 33: Dyfraktogramy związków $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ (a) i ich wodorków (b).



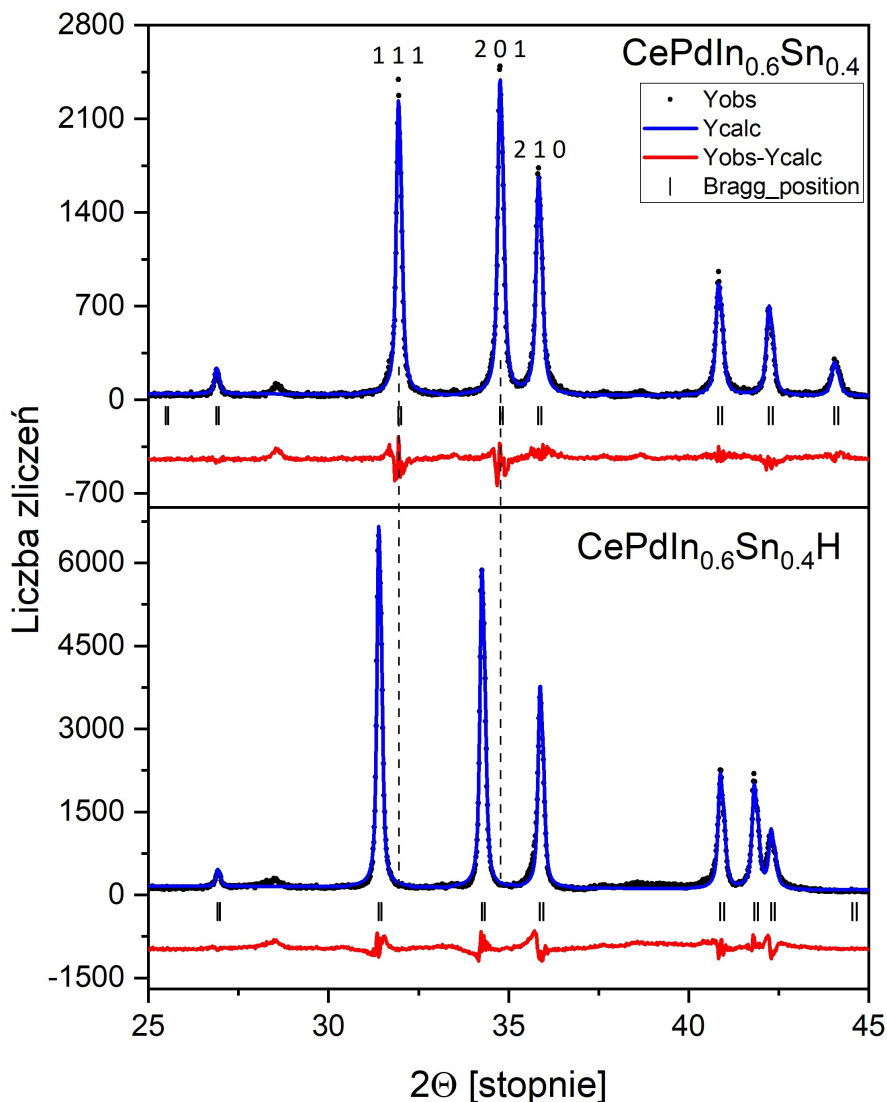
Rysunek 34: Widmo XRD dla $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$. Górny rząd indeksów dotyczy głównej fazy $\text{P}\bar{6}2\text{m}$, a dolny - fazy Pnma .

Tabela 4: Parametry strukturalne stopów $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich wodorków.

x	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	x_{Ce}	x_{In}	$d_{\text{Ce-Ce}}$ [Å]	R_{Bragg} (%)
$x=0$	7.69716(36)	4.07644(28)	209.157(20)	0.5917(11)	0.24873(44)	4.0381	8.12
$\text{H}_{1.0}$	7.70244(27)	4.21604(54)	216.617(20)	0.5959(23)	0.24898(10)	4.0582	8.65
$x=0.2$	7.68579(29)	4.08356(25)	208.904(16)	0.5879(07)	0.24779(33)	4.0171	7.95
$\text{H}_{1.3}$	7.67805(54)	4.24678(46)	216.816(32)	0.5936(15)	0.24476(48)	4.0358	8.21
$x=0.4$	7.65147(31)	4.11862(24)	208.362(17)	0.5865(08)	0.24840(34)	3.9938	8.01
$\text{H}_{1.0}$	7.64183(57)	4.27135(43)	216.018(28)	0.5947(04)	0.24549(33)	4.0213	8.37
$x=0.6$	7.60534(42)	4.14786(39)	207.774(25)	0.5854(11)	0.24731(33)	3.9656	7.88
$\text{H}_{0.9}$	7.64272(38)	4.25190(33)	215.085(21)	0.5938(10)	0.24681(29)	4.018	7.96
$x=0.8$	7.59322(31)	4.15359(28)	207.399(18)	0.5852(09)	0.24792(32)	3.9585	9.52
$\text{H}_{1.22}$	7.63381(75)	4.19092(70)	211.506(46)	0.5917(22)	0.24898(49)	4.0049	10.73

Warto zwrócić uwagę na zmianę widma dyfrakcyjnego po wodorowaniu (rys. 35). Porównując oba widma (przed i po wprowadzeniu do struktury wodoru) można zauważyć niewielkie przesunięcie refleksów związanych z parametrem sieci a w prawo (w stronę większych kątów), ponieważ parametr a po wodorowaniu uległ niewielkiemu skróceniu (co wynika z prawa Bragga, wzór 13). Z kolei dla parametru c zmiana jest stosunkowo duża, więc przesunięcia refleksów w lewo, w stronę niższych kątów (ekspansja komórki) są lepiej widoczne. Zaobserwowano więc anizotropowe zachowanie struktury krystalicznej – w kierunku a niewielkie skrócenie, a w kierunku c poszerzenie komórki elementarnej, co ostatecznie skutkuje wzrostem objętości komórki

o 3.67%. Jest to bardzo typowe zachowanie dla wodoroków z rodziny RTX - w zależności od tego, ile wodoru próbka zaabsorbuje i w których miejscach wodór się ulokuje, możliwe jest kurczenie się albo poszerzenie komórki elementarnej w odpowiednich kierunkach, co zgadza się z teorią.



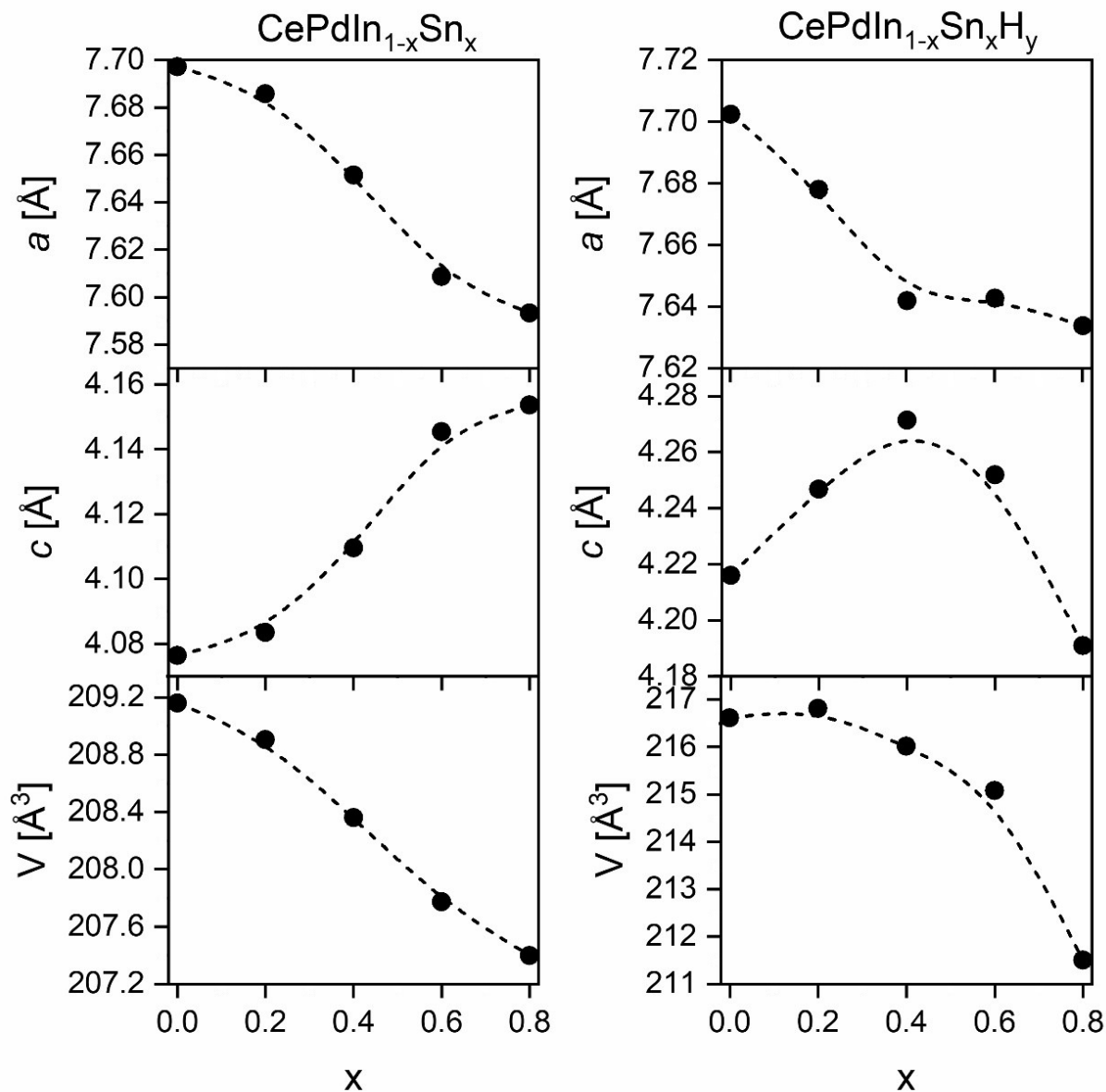
Rysunek 35: Porównanie dyfraktogramów dla $\text{CePdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ i jego wodoroku.

W tabeli 5 zebrano względne zmiany parametrów sieci i objętości komórki elementarnej po wodorowaniu. Widać, że parametr sieci c dla wodoroków rośnie, natomiast parametr a wykazuje zmienne zachowanie - dla niewielkich koncentracji cyny $x = \{0.2, 0.4\}$ nieznacznie maleje, natomiast dla pozostałych związków z serii - wzrasta.

Tabela 5: Zmiany parametrów sieci pod wpływem wodorowania dla $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Związek	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
CePdInH	0.069	3.425	3.567
$\text{CePdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{H}_{1.3}$	-0.101	3.997	3.787
$\text{CePdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{H}_{1.0}$	-0.126	1.434	3.674
$\text{CePdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{H}_{1.0}$	0.491	2.508	3.519
$\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{H}_{1.22}$	0.535	0.899	1.98

Zależność parametrów sieci od zawartości cyny pokazano na rys. 36. W przypadku związków macierzystych, parametr sieci a maleje wraz ze wzrostem zawartości cyny, z kolei parametr c - wzrasta. Objętość maleje, ponieważ w przypadku struktury heksagonalnej, parametr sieci a ma większy wpływ na objętość. Z kolei dla wodorków zachowanie parametrów sieci jest bardziej nieregularne. Szczególnie warto zwrócić uwagę na zmiany parametru c w zależności od koncentracji cyny, ponieważ do pewnej wartości ($x = 0.4$) parametr ten rośnie, następnie osiąga maksimum i później maleje. Co ciekawe, anomalii tej nie widać na wykresie objętości, która w zakresie koncentracji cyny $0.2 < x < 0.8$ spada.



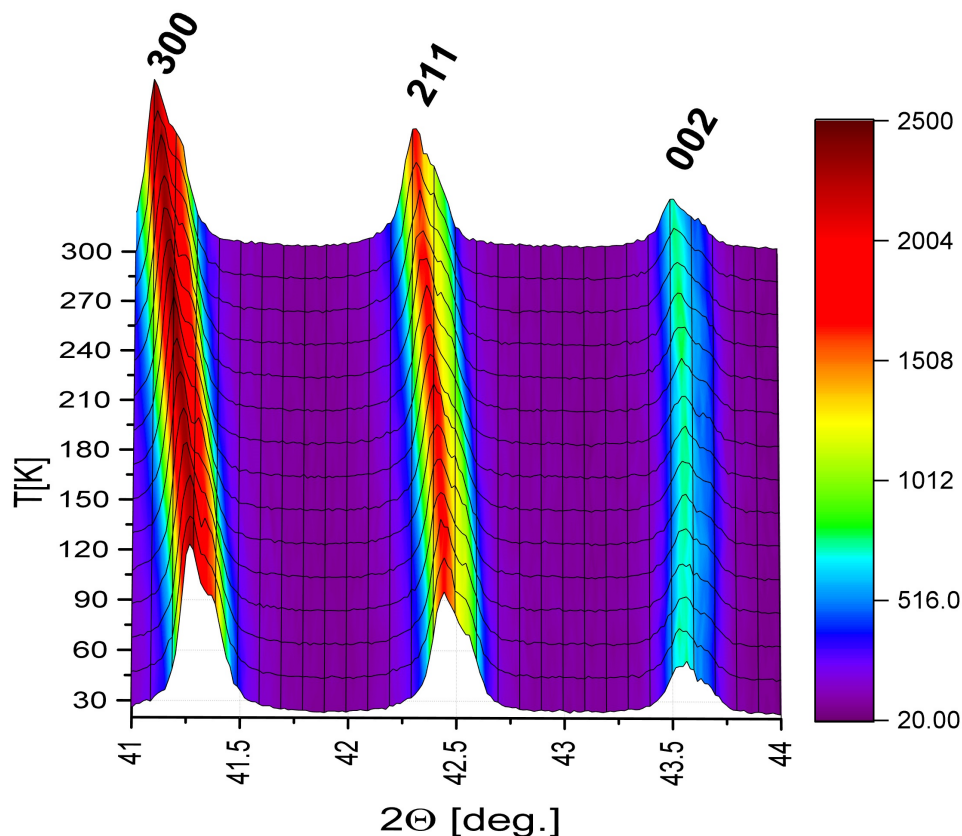
Rysunek 36: Parametry sieci stopów $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich wodorków w zależności od koncentracji cyny.

Wprowadzenie wodoru lub deuteru do struktury ZrNiAl może zmienić symetrię kryształu, szczególnie w przypadku stopów w pobliżu granicy faz ZrNiAl - TiNiSi . W temperaturze pokojowej wszystkie wodorki i deuterki (dla $x \leq 0.8$) wykazują strukturę ZrNiAl z parametrami sieciowymi wymienionymi w tabeli 4. Na podstawie zestawienia z tabeli 5 widać, że parametr sieci c po wodorowaniu wzrasta średnio o ok. 3%, natomiast parametr sieci a dla niektórych związków wzrasta, a dla innych maleje. Objętość we wszystkich przypadkach rośnie (średnio

o ok. 3.3%), co świadczy o poszerzeniu struktury krystalicznej. Po wodorowaniu wraz ze wzrostem zawartości indu w próbce, zwiększają się również odległości pomiędzy atomami ceru, co również zgadza się z teorią.

Zgodnie z analizą symetryczną przedstawioną w pracy [7] wprowadzenie wodoru w pozycje 4h, 3g i 3f powinno być odzwierciedlone w obrocie bipiramidy Ce_2Pd_3 . Obrót związany jest ze wzrostem parametru x_{Ce} dla wodorków. Rzeczywiście, zachowanie to obserwuje się dla wszystkich próbek.

Stabilność struktury heksagonalnej była dość zaskakująca, więc wykonano badania niskotemperaturowe dla granicznej fazy $CePdIn_{0.2}Sn_{0.8}$, ponieważ istniało podejrzenie, że w niskich temperaturach struktura może ulec zmianie na rombowa. Badania wykazały, że w przedziale 20 - 300 K struktura heksagonalna $ZrNiAl$ dla tego związku jest zachowana.



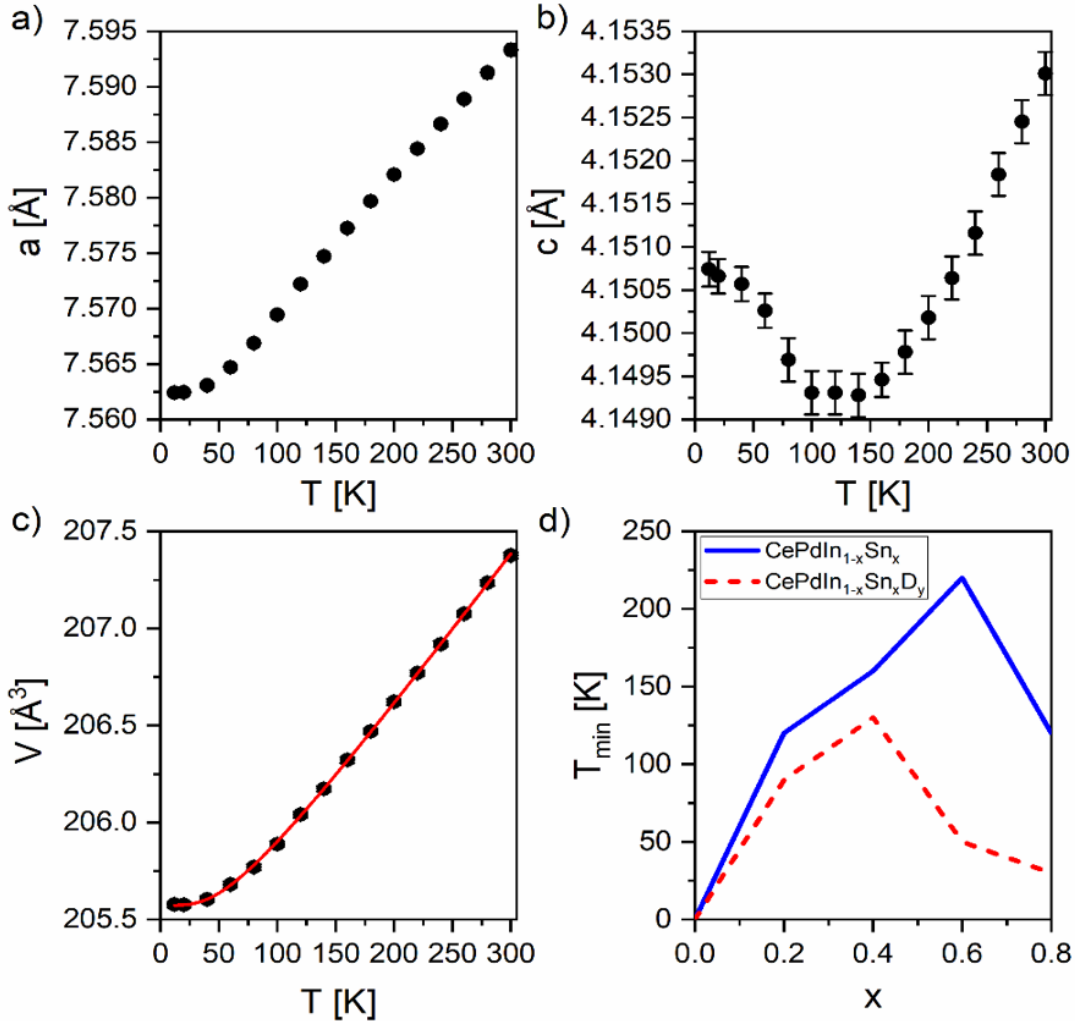
Rysunek 37: Fragment zależności temperaturowej dyfraktogramu dla związku $CePdIn_{0.2}Sn_{0.8}$.

Wykres trójwymiarowy (rys. 37) obrazuje zmiany w położeniu kilku głównych refleksów w zależności od temperatury - dwa z nich są związane z parametrem sieci a - (300) oraz (211), oraz jeden związany jest tylko z parametrem sieci c - (002). Wyraźnie widać, że oba refleksy posiadające składową sieci a przesuwają się w lewo (ku niższym kątom), co z prawa Bragga oznacza powiększenie parametru sieciowego a komórki. Refleks związany z parametrem c wprawdzie przesuwają się w prawo (kontrakcja w kierunku c), a następnie wzrasta (parametr sieci c ulega wydłużeniu).

W związku z powyższym, temperaturowa zależność parametru sieci a jest typowa (rys. 38a), natomiast dla parametru c zaobserwowano anomalię (rys. 38b). Mianowicie w zakresie temperatur od 20 do ok. 120 K parametr sieci c zmniejsza się, po czym w granicach ok. 120 K wykazuje on szerokie minimum. Zgodnie z badaniami XRD i dyfrakcji neutronów przeprowadzonymi w ramach tej pracy doktorskiej, powyżej opisane zachowanie występujące w niskich temperaturach jest typowe dla stopów z rodziny $CePdIn_{1-x}Sn_x$ (poza $x = \{0,1\}$) oraz ich deuterków/wodorków

(rys. 38d). Wyraźnie wskazuje to na silnie anizotropowe właściwości strukturalne związków heksagonalnych dla koncentracji cyny z przedziału $x \in (0, 1)$.

Względna zmiana parametru a sieci krystalicznej jest znacznie większa niż odpowiadająca jej zmiana parametru c , dlatego zależność objętości komórki elementarnej od temperatury jest gładka i typowa dla materiałów metalicznych (rys. 38c).



Rysunek 38: Temperaturowa zależność struktury kryształu $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$: a) parametr sieci a ; b) parametr sieci c , c) objętość komórki elementarnej z dopasowaniem Debye'a, d) temperatura, dla której obserwuje się minimum parametrów c sieci badanych stopów.

Do interpretacji termicznej zmienności parametrów sieci wykorzystuje się kombinację podejścia Debye'a dla ciepła właściwego i teorii termicznej rozszerzalności ciał stałych Grüneisena. W podejściu tym, objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury wyraża się następująco:

$$V \simeq V_0 + I_C \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (43)$$

gdzie: V_0 - objętość komórki elementarnej w $T = 0$ K,

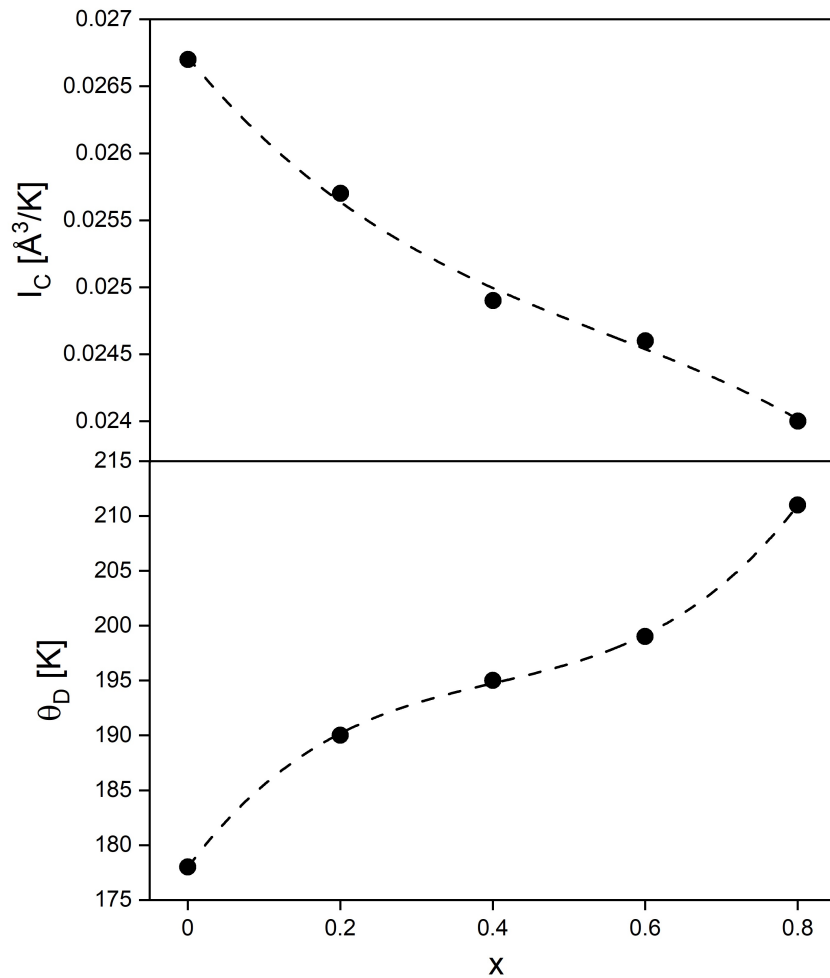
I_C - współczynnik uwzględniający parametr Grüneisena i parametry ściśliwości.

Otrzymane z powyższego dopasowania parametry zebrano w tabeli 6.

Podobnie jak w temperaturze pokojowej, zaobserwowano wzrost objętości komórki elementarnej po wodorowaniu w 20 K dla wszystkich badanych próbek. Zauważono również, że temperatura Debye'a jest wyższa dla wodorków w stosunku do czystych związków dla $x < 0.8$.

Tabela 6: Dopasowane parametry równania (43) dla $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich wodorków.

Związek	stopy czyste			wodorki		
	V_0 [\AA^3]	I_c [$\text{\AA}^3/\text{K}$]	θ_D [K]	V_0 [\AA^3]	I_c [$\text{\AA}^3/\text{K}$]	θ_D [K]
CePdIn	207.10(4)	0.0267(2)	178(4)	215.72(4)	0.0291(6)	257(7)
CePdIn _{0.8} Sn _{0.2}	206.71(2)	0.0257(2)	190(4)	215.95(5)	0.0286(7)	249(9)
CePdIn _{0.6} Sn _{0.4}	206.31(8)	0.0249(4)	195(8)	215.71(3)	0.0255(4)	236(8)
CePdIn _{0.4} Sn _{0.6}	205.78(4)	0.0246(2)	199(5)	214.97(5)	0.0292(8)	228(7)
CePdIn _{0.2} Sn _{0.8}	205.57(4)	0.0240(2)	211(4)	209.71(3)	0.0230(4)	198(8)
CePdSn	279.42(3)	0.0341(2)	206(3)	-	-	-

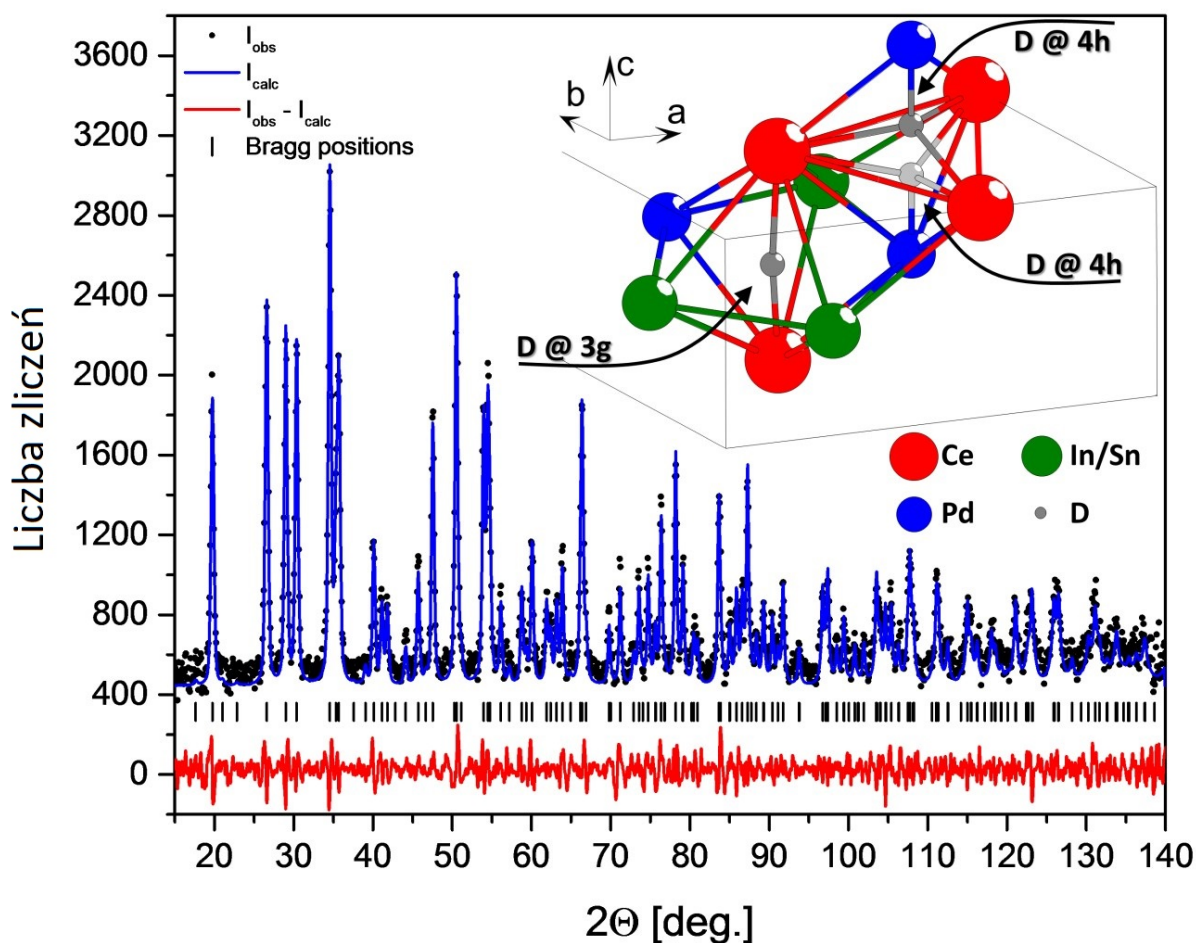


Rysunek 39: Zależność parametru I_C oraz temperatury Debye'a od cyny dla rodziny $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Zauważono (rys. 39), że parametr I_C oraz θ_D zmieniają się systematycznie wraz z koncentracją cyny, dla wszystkich związków zachowujących strukturę heksagonalną. Dopasowane krzywe są podobne do kształtów zależności parametrów a oraz c od zawartości cyny (rys. 36). Jest to dowód na to, że współczynniki otrzymane z dopasowania termicznego są skorelowane z parametrami sieci.

Jak wspomniano we wstępie, zgodnie z wcześniejszymi badaniami wysokorozdzielczej dyfrakcji neutronów dla $\text{CePdInD}_{1.1}$, deuter zajmuje pozycje 4h, 3g i 3f [7]. Ustalono, że pozycja 4h jest wypełniona do połowy, co wyklucza ultrakrótkie odległości pomiędzy atomami deuteru obserwowane np. dla CeNiIn [33].

Wyniki wysokorozdzielczej dyfrakcji neutronów wykonane dla $\text{CePdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{D}_{0.9}$ przedstawiono na rys. 40. Wstawka przedstawia dwie najczęściej obsadzone przez deuter pozycje (3g i 4h). Należy pamiętać, że w pozycji 4h jednocześnie zajmowane jest albo górne (ciemniejsze) albo dolne (jaśniejsze) miejsce. Udokładnienie struktury potwierdziło, że deuter zajmuje pozycje 4h (z połową wypełnienia bipiramidy Ce_3Pd_2), 3g i 3f, jak przedstawiono we wstawce. Pozycja 3f to pozycja z najmniejszą zawartością deuteru.

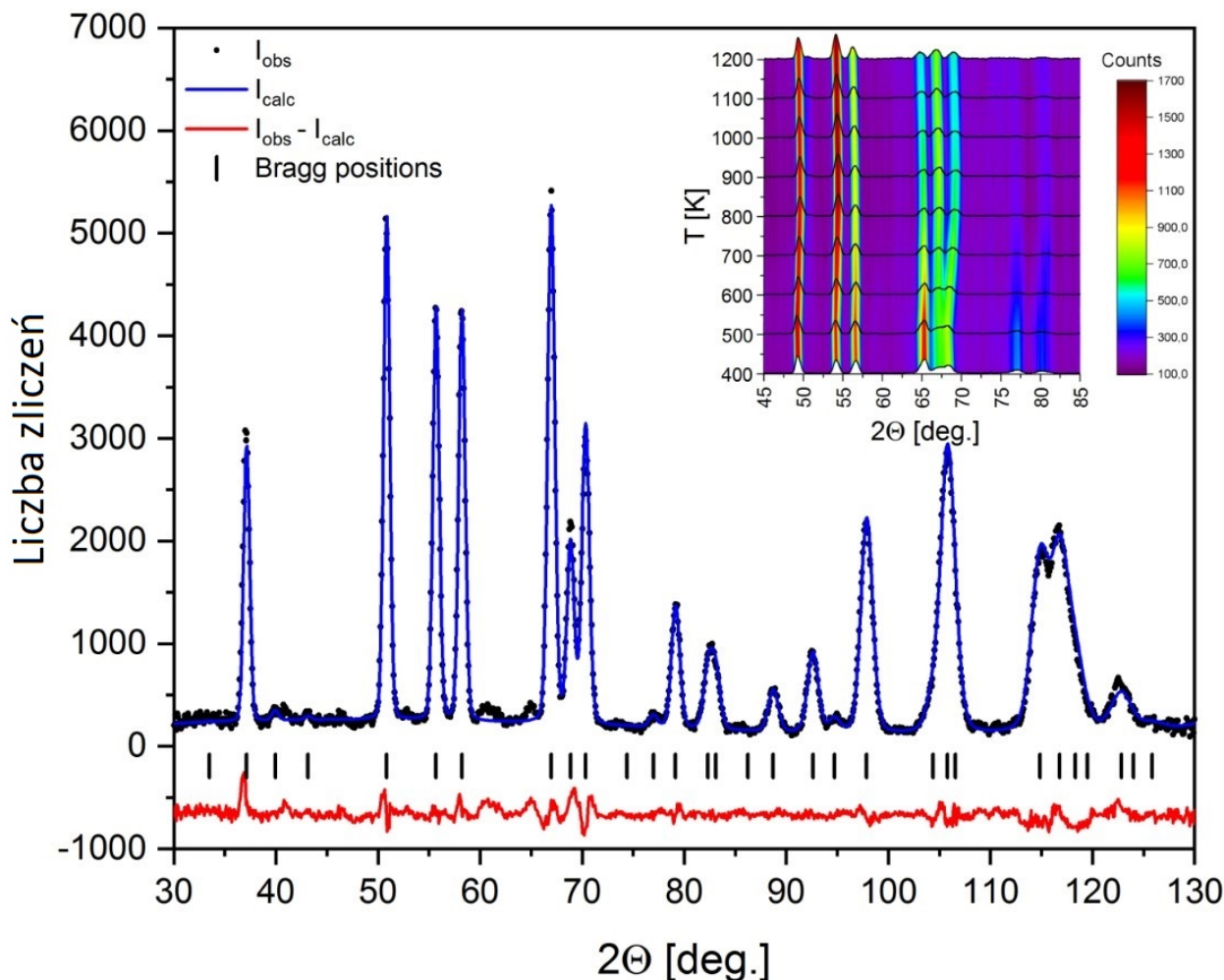


Rysunek 40: Widmo dyfrakcji neutronów dla $\text{CePdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{D}_{0.9}$ w temperaturze pokojowej.

Bogaty w cynę związek $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{D}_{1.1}$ został wybrany do pełnozakresowego (1.5 - 1200 K) badania temperaturowych właściwości strukturalnych. Celem tego badania było sprawdzenie, czy w niskich temperaturach nie zachodzi zmiana struktury, ew. pojawienie się uporządkowania magnetycznego. Natomiast badania w wysokich temperaturach pozwoliły na prześledzenie procesu desorpcji wodoru ze struktury (rys. 41).

Analizując ewolucję dyfraktogramów widać, że w wyższych temperaturach (powyżej 400 K) następuje uwalnianie deuteru, co znajduje odzwierciedlenie w znacznych zmianach intensywności i położenia refleksów. Dopasowanie struktury sugeruje, że uwalnianie deuteru z miejsc 3g i 3f ma miejsce na początku, podczas gdy deuter z miejsca 4h zaczyna uciekać powyżej 500 K. Po-

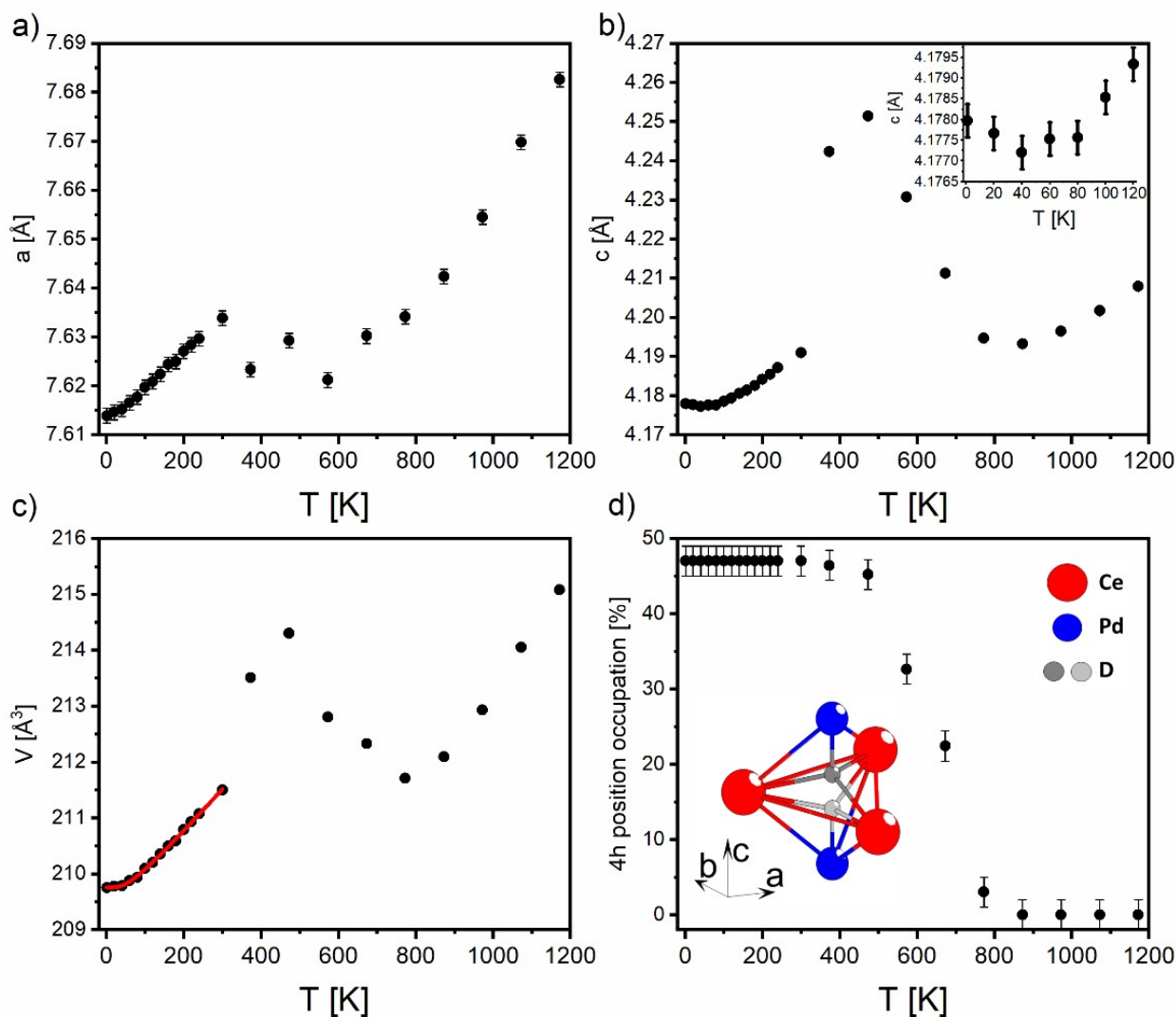
wyżej 800 K (wstawka na rys. 41) proces ma charakter czysto termiczny - dostrzegalne są tylko zmiany spowodowane rozszerzaniem się sieci. Można więc wnioskować, że przy tej temperaturze uwalnianie deuteru kończy się.



Rysunek 41: Widmo dyfrakcji neutronów dla $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{D}_{1.1}$ w $T = 5$ K (wstawka: desorpcja deuteru).

W badanym zakresie temperatur $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{D}_{1.1}$ wykazuje strukturę heksagonalną. Zachowanie parametrów sieci jest podobne do macierzystego stopu (rys. 38). Również tutaj widoczne jest anomalne zachowanie parametru sieci c (wstawka z rys. 42b), jednak nie jest ono tak wyraźne jak w przypadku stopu macierzystego. Poniżej 300 K zależność objętości komórki elementarnej od temperatury (rys. 42c) jest zgodna z równaniem nr 43 z parametrami przedstawionymi w tabeli 6.

W przypadku deuterków z niższym stężeniem cyny, uwalnianie deuteru następuje w podobnych temperaturach, w analogicznej sekwencji uwalniania deuteru z różnych miejsc.



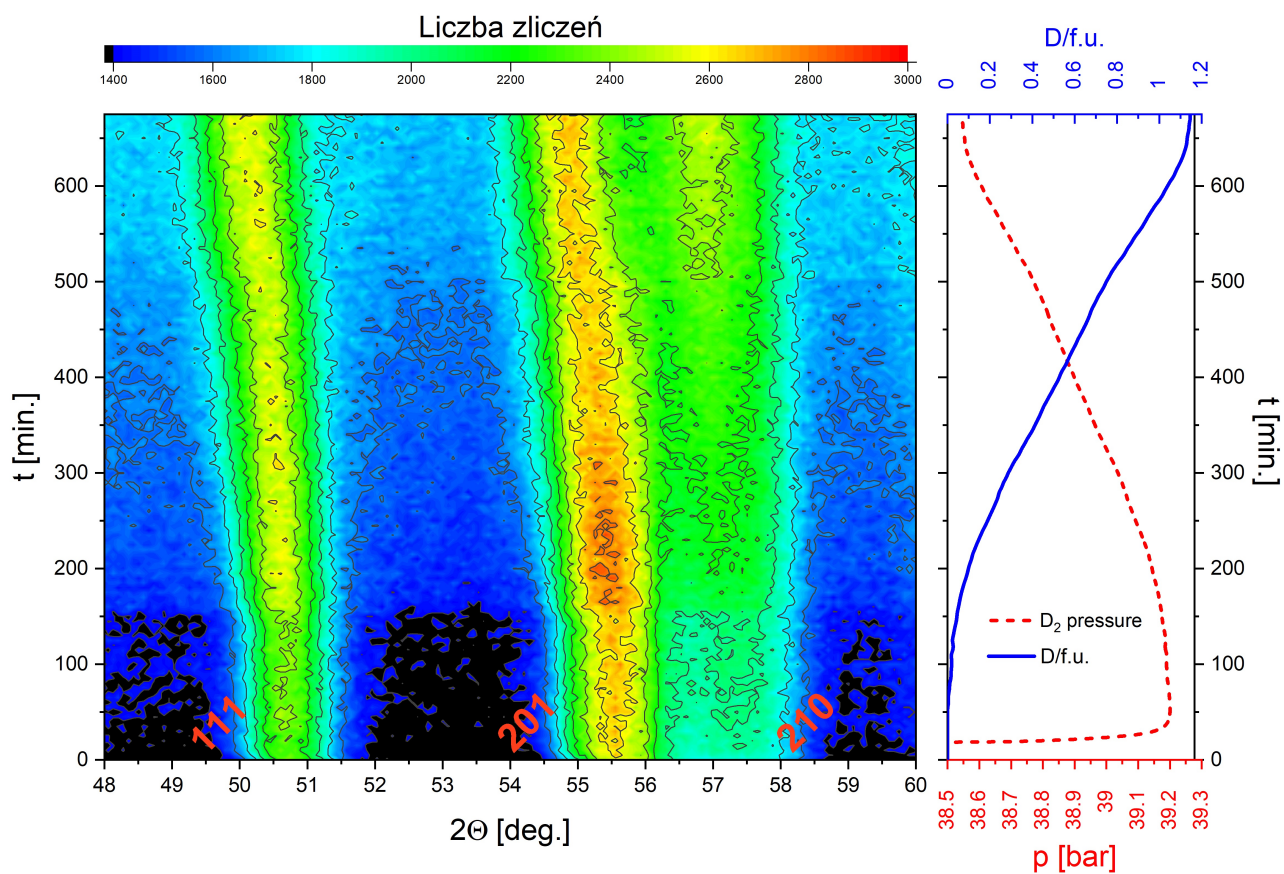
Rysunek 42: Zależność temperaturowa parametrów sieci (a , b), objętość komórki elementarnej (c) oraz wypełnienie pozycji 4h (d) dla $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{D}_{1.1}$.

Bardzo intrygujący jest fakt, że desorpcja deuteru nie przebiega zgodnie z typową izotermą PCT, w której zachodzi współlistnienie fazy bogatej w deuter (faza β) oraz ubogiej (faza α). Wodoroki $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ zachowują się jak roztwory stałe, co zostało również potwierdzone w dalszej części pracy.

Jeśli chodzi o tworzenie deuterku in-situ w trakcie pomiarów neutronograficznych, ewolucja dyfraktogramów jest pokazana na rys. 43. Z lewej strony widać fragment zawierający trzy główne refleksy. Na prawym wykresie widoczne są zmiany ciśnienia (czerwony) i stężenia deuteru w próbce (niebieski) wyliczone dzięki połączeniu komory próbki z układem Sievertsa.

Refleksy 111 i 201 przesuwają się znacząco w kierunku niższych kątów podczas reakcji, co jest zgodne ze znaczną ekspansją komórki elementarnej wzdłuż osi c . Pozycja refleksu 210 zmienia się tylko nieznacznie, co oznacza, że parametr sieci a niewiele się zmienia. Wyniki pomiarów neutronowych są zgodne z z eksperymentami wysokotemperaturowej desorpcji XRD - parametry sieci zmieniają się płynnie, bez rozpadu na fazę α i fazę β .

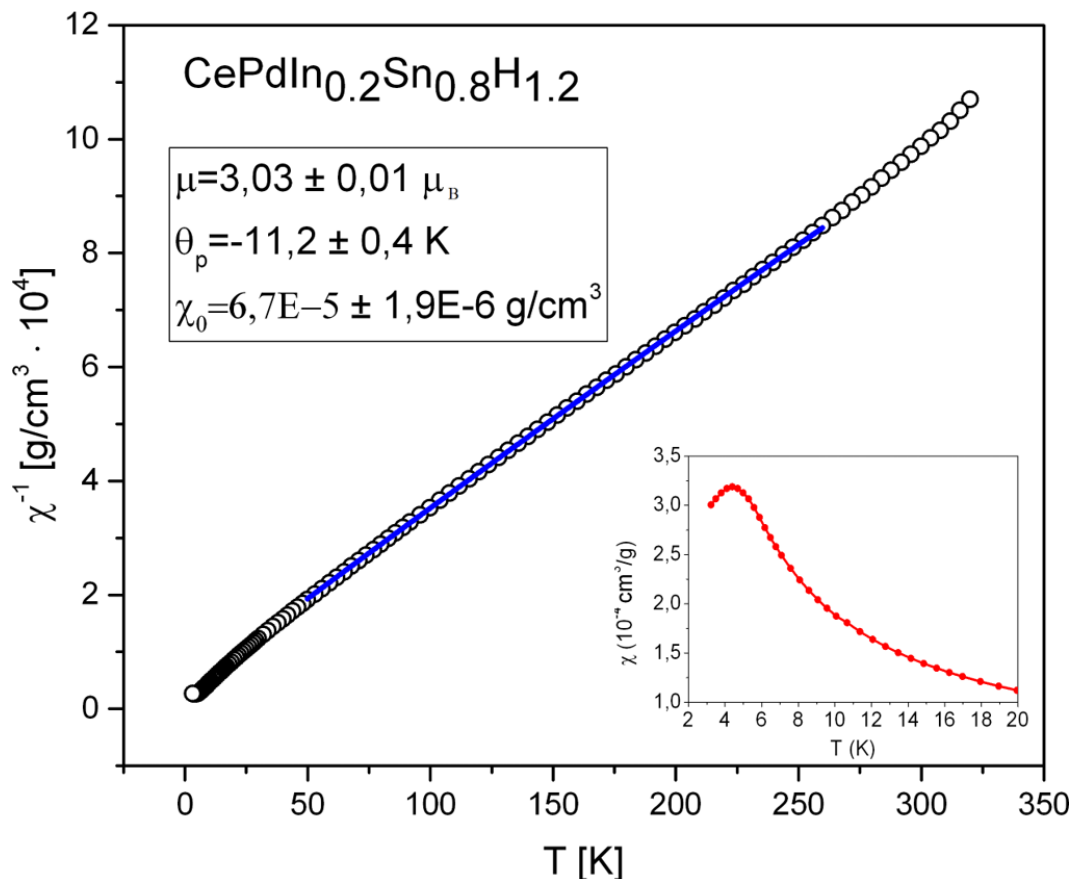
Warto zauważyć, że tło rośnie wraz z czasem reakcji. Efekt ten pochodzi od wodoru, który był zanieczyszczeniem (0.1%) zużytego deuteru, ponieważ wodór ma ogromny przekrój poprzeczny rozpraszania w kierunku neutronów i nawet niewielkie ilości pochłonięte przez próbkę muszą powodować zwiększenie tła.



Rysunek 43: Formowanie się deuterku $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{D}_{1.1}$ in-situ w trakcie pomiarów dyfrakcji neutronowej. Na prawym panelu pokazano spadek ciśnienia deuteru na skutek pochłonięcia przez próbkę oraz odpowiadający mu wzrost zawartości deuteru w materiale.

4.1.2 Właściwości magnetyczne

Związki $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{H}_y$ wykazują uporządkowanie magnetyczne powyżej 2 K (limit eksperymentalny) tylko dla $x = 0.8$, co przedstawiono na rys. 44. Woderek $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ porządkuje się antyferromagnetycznie w $T = 4.5$ K (wstawka na rys. 44), a stop macierzysty w temperaturze 4.9 K. Odwrotność podatności jest z dobrym przybliżeniem linią prostą, spełnia zmodyfikowane prawo Curie-Weissa z parametrami podanymi w tabeli na ww. rysunku.



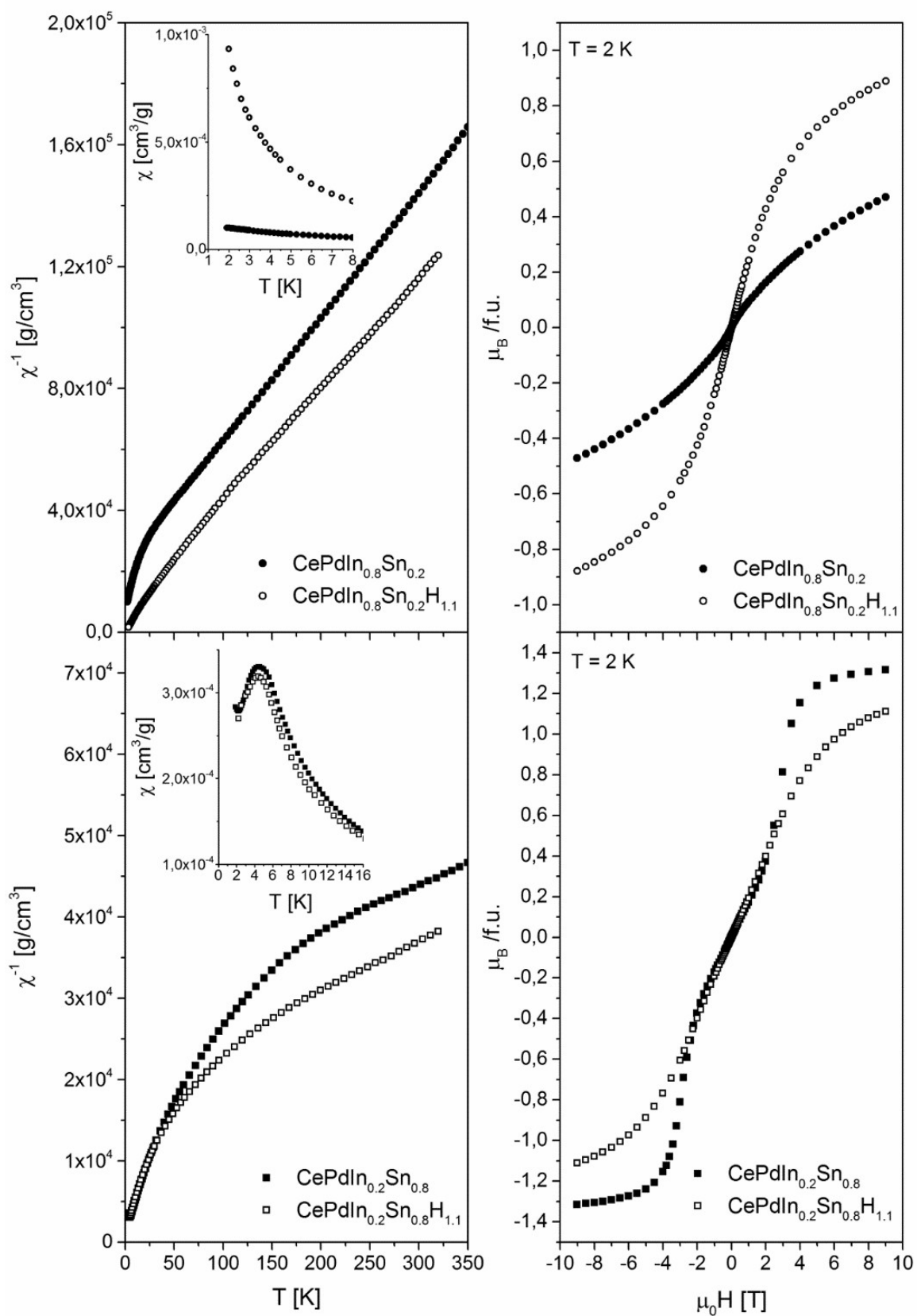
Rysunek 44: Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej dla $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{H}_{1.2}$.

Wprowadzenie wodoru do próbki $\text{CePdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ powoduje 6-krotny wzrost podatności magnetycznej w niskich temperaturach, co przedstawiono na rys. 45. W konsekwencji wartość momentu magnetycznego na formułę w temperaturze 2 K w polu magnetycznym 9 T jest znacznie wyższa dla $\text{CePdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{H}_{1.1}$ niż dla związku macierzystego, choć nie zaobserwowano uporządkowania magnetycznego.

Dla odpowiedników bogatych w cynę ($\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ i $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{H}_{1.1}$) zmiana właściwości magnetycznych nie jest tak znacząca, jak opisywana powyżej. Dla $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ wykazano wzrost podatności przy około 3 K, co wskazuje na inne przejście magnetyczne (przypuszczalnie reorientację momentów magnetycznych). Temperatury Néela są prawie takie same. Jednak krzywe namagnesowania izotermicznego znacznie się różnią (rys. 45). Mianowicie dla stopu $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ krzywa $M(H)$ wykazuje typowe zachowanie metamagnetyczne z polem krytycznym 2.9 T. Co ciekawe, dla $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{H}_{1.1}$ nie obserwuje się przejścia metamagnetycznego, jednak wartość momentu magnetycznego przy największym polu jest zbliżona.

Wszystkie wyniki zebrane dla stopów macierzystych i ich wodorków - paramagnetyczna temperatura Curie θ_P , efektywny moment magnetyczny μ_{eff} oraz temperatury Curie/Néela zestawiono w tabeli 7. Dla większości związków zmodyfikowaną formułę Curie-Weissa dopa-

sowano w zakresie 100 - 350 K. Efektywny moment magnetyczny ceru wynosi $2.54 \mu_B$, więc uzyskane momenty zgadzają się z teorią.



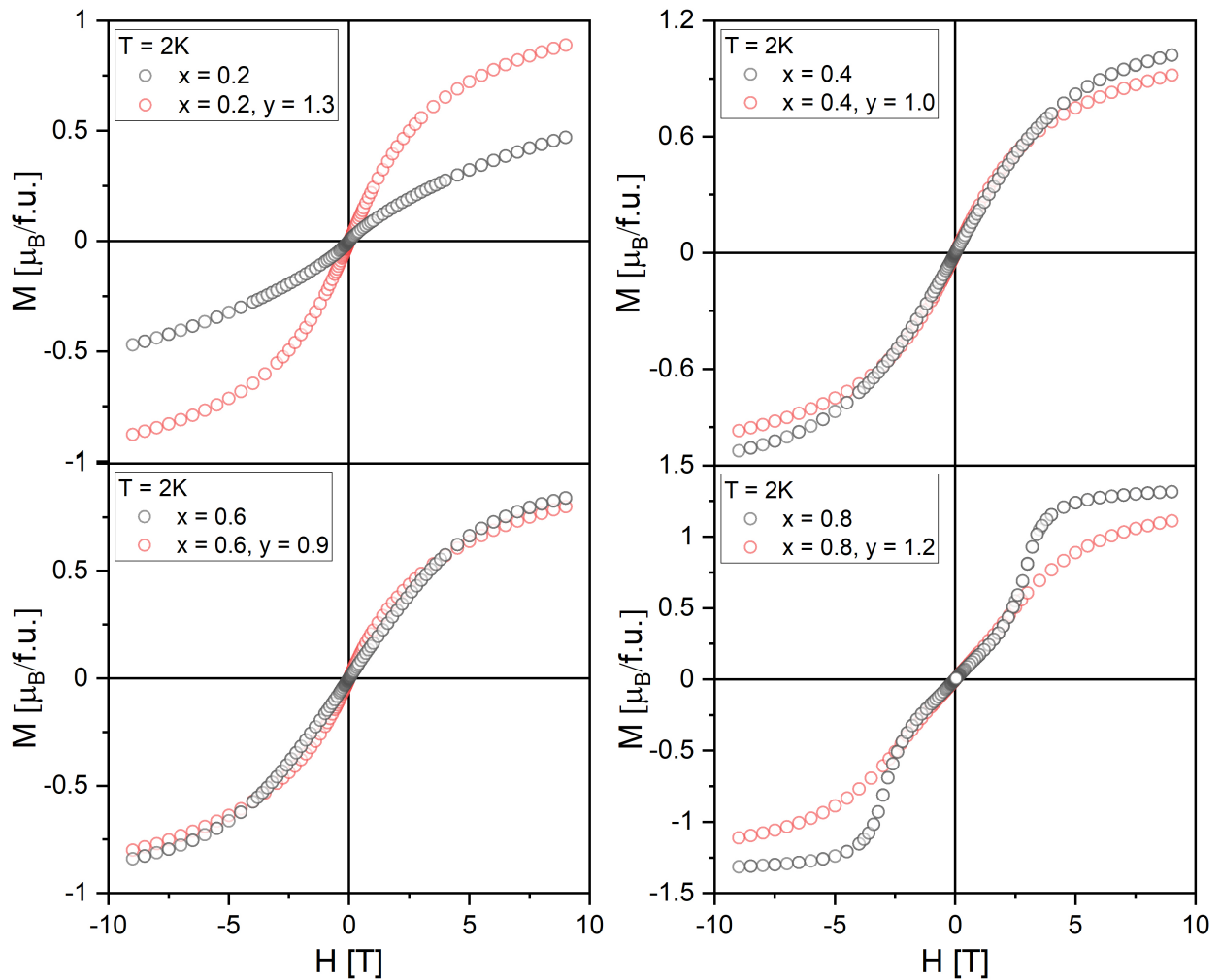
Rysunek 45: Badania magnetometryczne wybranych związków CePdIn_{1-x}Sn_x i odpowiadających im wodorków: podatność magnetyczna (lewy wykres) i namagnesowanie izotermiczne (prawy wykres).

Tabela 7: Właściwości magnetyczne stopów $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich wodorków na podstawie pomiarów magnetometrycznych.

Związek	stopy czyste			wodorki		
	θ_P [K]	μ_{eff} [μ_B]	$T_{C,N}$ [K]	θ_P [K]	μ_{eff} [μ_B]	$T_{C,N}$ [K]
CePdIn^*	-48	2.49	<2	-28(1)	2.5(2)	3.0 (?)
$\text{CePdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	-54(1)	2.6(2)	<2	-8(1)	2.3(1)	<2
$\text{CePdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	-6(1)	2.4(2)	<2	-9(1)	2.5(2)	<2
$\text{CePdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	-18(1)	2.4(1)	<2	-14(1)	2.6(1)	<2
$\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	-6(1)	2.6(3)	4.9	-15(1)	2.6(2)	4.5
CePdSn^*	-72(1)	2.6(1)	7.2	-29(1)	2.7(2)	5.0

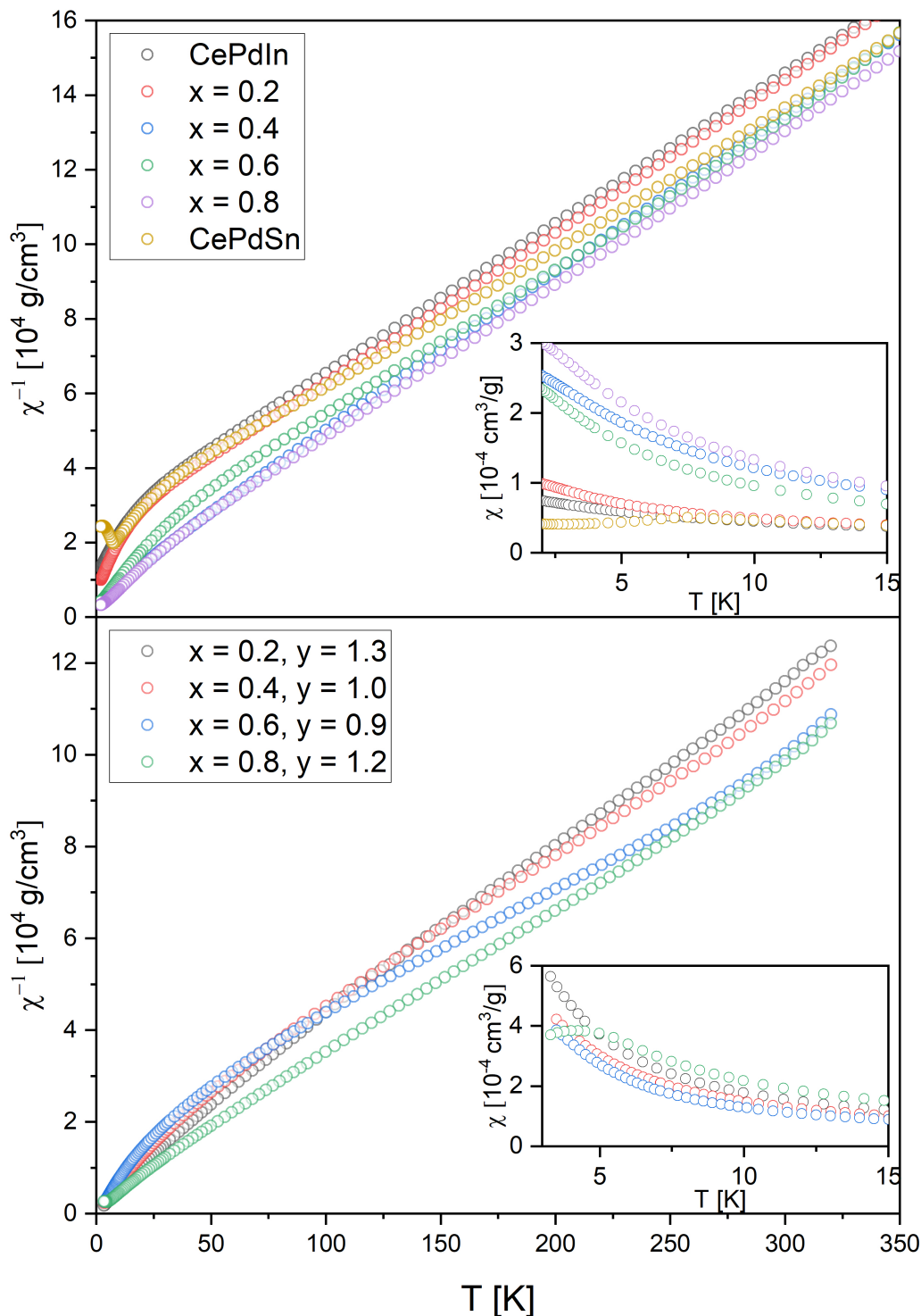
* [7], [28]

Na podstawie analizy zmian paramagnetycznej temperatury Curie z tabeli 7 po wodorowaniu widać, że dla większości związków po wprowadzeniu wodoru temperatura ta rośnie, co powoduje osłabienie oddziaływań magnetycznych pomiędzy elektronami przewodnictwa a elektronami 4f ceru.



Rysunek 46: Izotermiczne krzywe namagnesowania dla związków $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{H}_y$ (macierzyste - szare koła; wodorki - czerwone).

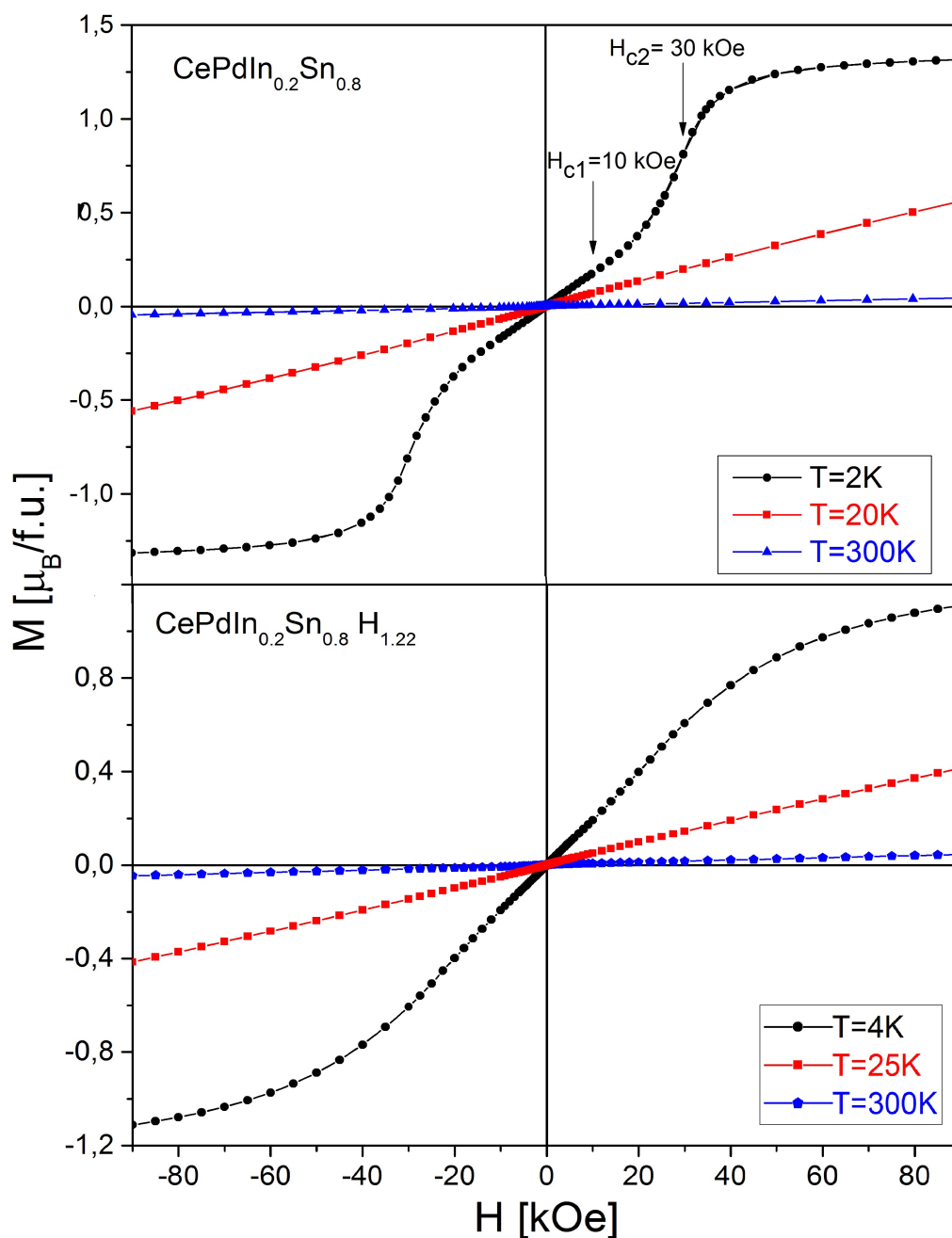
Wyniki zbiorcze uzyskane z pomiarów VSM umieszczone są na rysunkach: 46 (moment magnetyczny w funkcji przyłożonego pola) i 47 (odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury).



Rysunek 47: Temperaturowa zależność podatności magnetycznej dla rodziny $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ w polu 5 T oraz dla wodorków $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{H}_y$ w polu 1 T.

Na szczególną uwagę zasługuje izotermiczna krzywa namagnesowania $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$, dodatkowo przeanalizowana na rys. 48. Związek ten jako jedyny w całej rodzinie wykazuje przejście metamagnetyczne w punkcie przegięcia wykresu - w najniższej temperaturze można dostrzec nietypowy kształt krzywej namagnesowania.

Metamagnetyzm to pojęcie bardzo ogólne, niemniej można powiedzieć, że jest to nagły (często dramatyczny) wzrost namagnesowania materiału z niewielką zmianą przyłożonego zewnętrznie pola magnetycznego. W zależności od materiału i warunków eksperymentalnych metamagnetyzm może być związany np. z przejściem fazowym pierwszego rzędu, czyli nieciągłą zmianą funkcji stanu (np. entropii, ciepła właściwego) w temperaturze równowagi termodynamicznej, czy ciągłym przejściem fazowym w punkcie krytycznym (klasycznym lub kwantowym).



Rysunek 48: Izotermiczna krzywa namagnesowania stopu CePdIn_{0.2}Sn_{0.8} i jego wodorku.

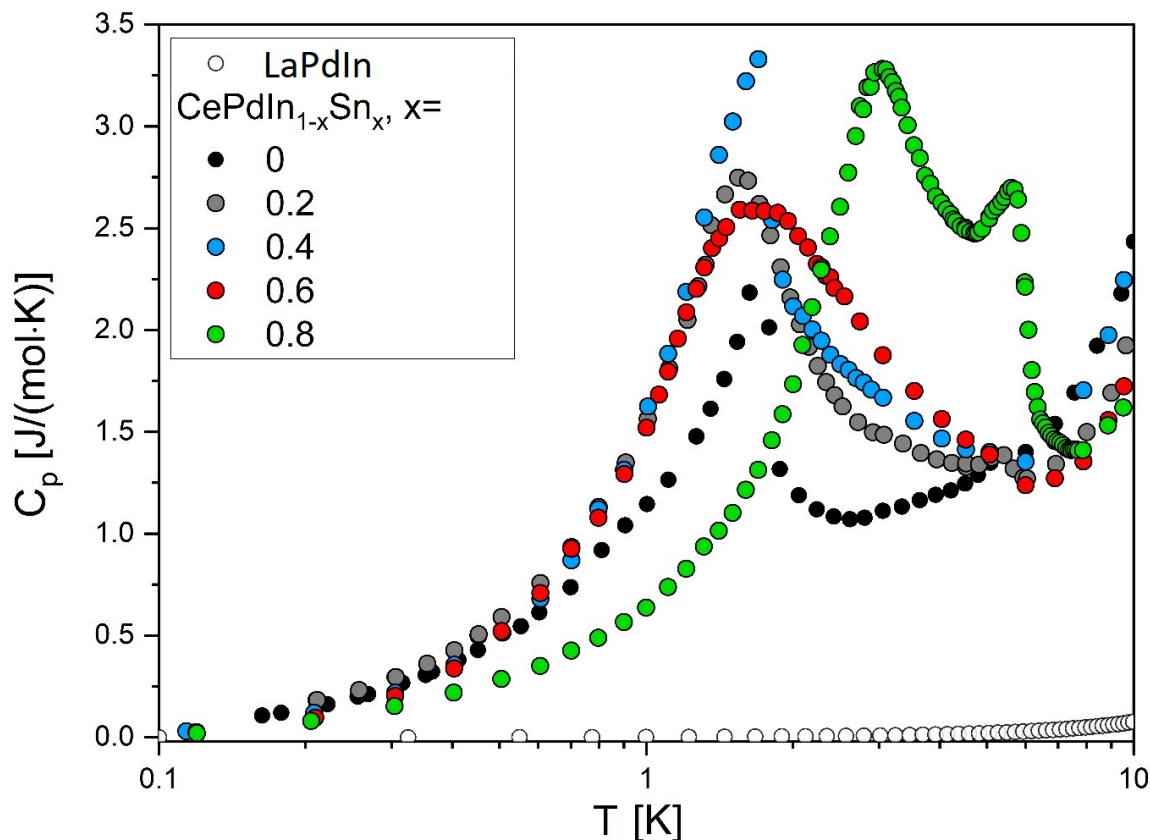
Ponieważ badania magnetometryczne ujawniły możliwość dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego, przeprowadzono badania ciepła właściwego w niskich temperaturach w celu potwierdzenia istnienia temperatur porządkowania.

Aby uzyskać jedynie wkład magnetyczny od zmierzonego ciepła odjęto referencję, czyli ciepło właściwe związku niezawierającego jonów magnetycznych - w tym przypadku jest to

związek LaPdIn. LaPdIn jest nadprzewodnikiem o $T_C = 1.6$ K, dlatego bezpośrednio odjęcie danych referencyjnych wprowadziłoby niepożądane cechy poniżej tej temperatury. Aby uniknąć tego problemu, dane zostały przeanalizowane przy użyciu standardowego wyrażenia dla sumy wkładu pochodzącego od drgań sieci i elektronów przewodnictwa - na podstawie wzoru nr 37:

$$C_{ph+el} = \gamma T + 9nR \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (44)$$

Funkcję tę dopasowano do danych LaPdIn powyżej 1.8 K. Następnie część fononową ekstrapolowano w dół do 0.1 K (biorąc pod uwagę różnice w masach molowych La i Ce), jak pokazano na rys. 49.

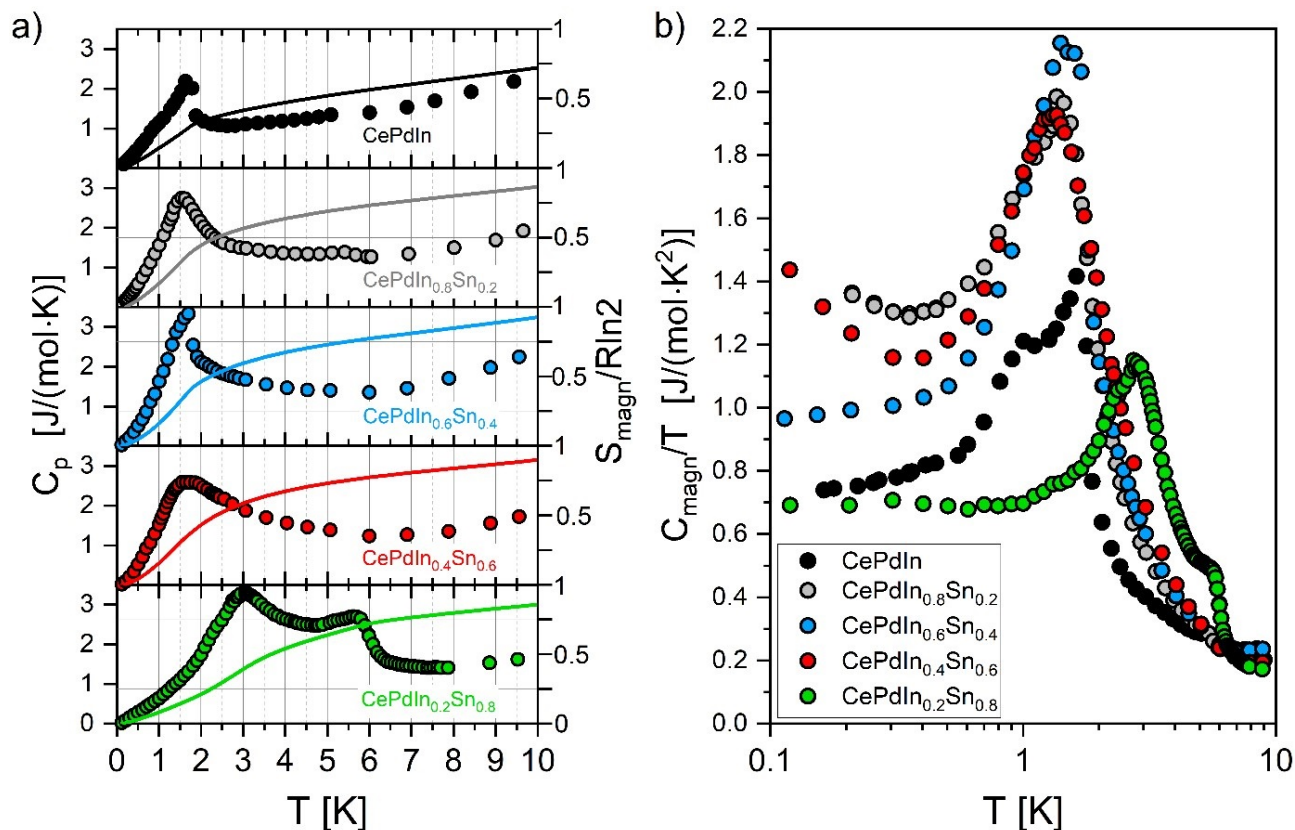


Rysunek 49: Dane dotyczące ciepła właściwego dla związków $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i niemagnetycznego odniesienia LaPdIn.

Zgodnie z literaturą związek CePdIn wykazuje anomalię przy temperaturze 1.65 K, a współczynnik elektronowy γ w niskich temperaturach wynosi ok. 700 mJ/mol·K² [10]. Zbadano ten materiał pod kątem niższych temperatur i wartość γ jest nieco wyższa - ok. 730 mJ/mol·K². Najwyższe wartości współczynnika Sommerfelda stwierdzono dla próbek z koncentracją cyny $x=0.2$ i $x=0.6$ - wynoszą one ok. 1400 mJ/mol·K² (rys. 50b).

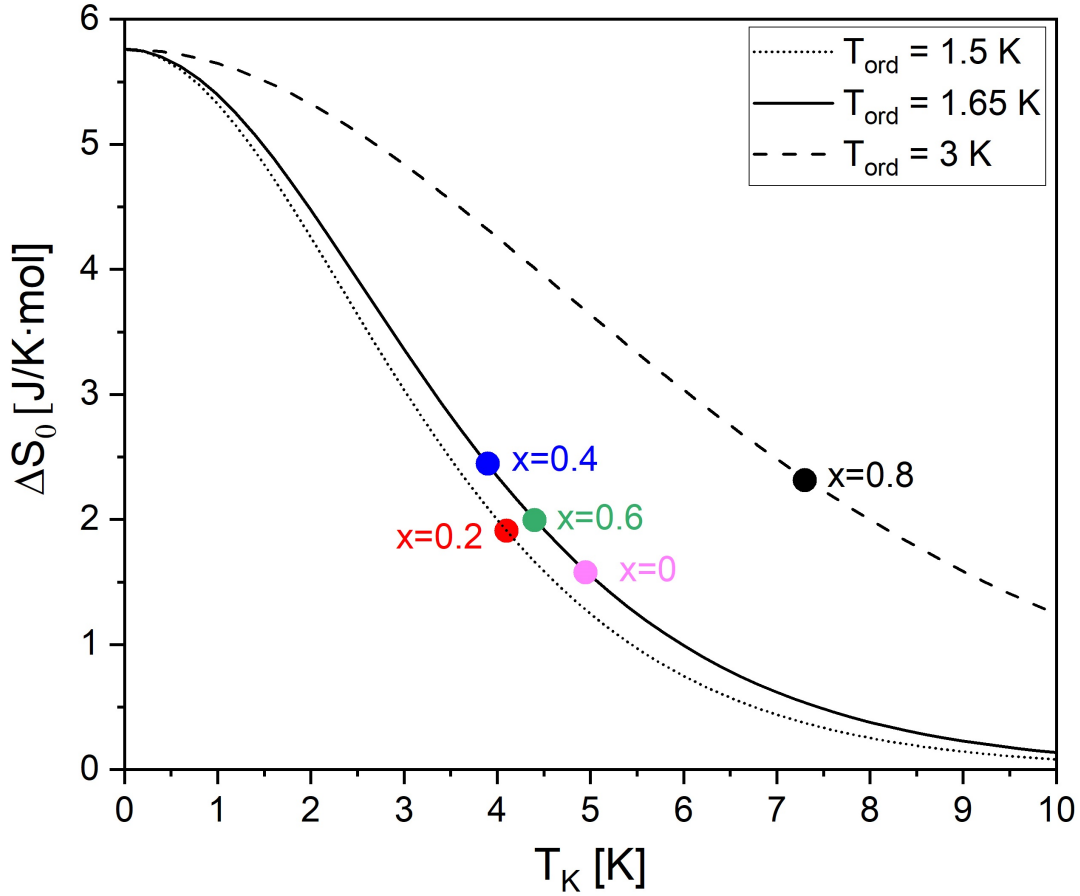
Co więcej, dla powyższych próbek stosunek C/T jest wyraźnie rozbieżny logarytmicznie w najniższych temperaturach. Anomalia, która wydaje się być związana z uporządkowaniem magnetycznym, zmienia się niejednolicie ze stężeniem cyny - jej pozycja przesuwa się w kierunku niższych temperatur dla koncentracji $x = 0.2$ (1.5 K), a następnie powraca do ok. 1.65 - 1.7 K dla $x = \{0.4, 0.6\}$. Dla próbki $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ widoczne są dwie anomalie magnetyczne odpowiednio w temperaturze 3 i 5.8 K. Ta druga jest związana z przejściem magnetycznym CePdSn, ponieważ próbka ta zawiera śladowe ilości fazy TiNiSi.

Wykluczenie wkładu sieciowego pozwoliło na oszacowanie entropii magnetycznej badanych stopów (rys. 50a - ciągłe linie). Entropia magnetyczna w temperaturze przejścia powinna wynosić $R\ln 2$, czyli około $5.76 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, przyjmując dublet jako stan podstawowy. Jak widać wartości te są silnie obniżone w porównaniu do wartości teoretycznej - dla żadnego ze związków entropia nie osiąga połowy tej wartości w temperaturze porządkowania. Świadczy to o tym, że niektóre atomy ceru nie biorą udziału w uporządkowaniu.



Rysunek 50: Niskotemperaturowe ciepło właściwe stopów $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$: ciepło właściwe i entropia magnetyczna (a), C_{magn}/T w skali półlogarytmicznej (b).

Na podstawie temperaturowej zależności entropii, korzystając ze wzoru nr 9 wyznaczono temperatury Kondo badanych stopów. Wartość entropii magnetycznej odczytano w temperaturze przejścia, uzyskanej w pomiarach ciepła właściwego (rys. 50a). Doświadczalnie uzyskane temperatury porządkowania oraz obliczone temperatury Kondo zebrano w tabeli 8. Wykreślając ww. wzór dla zaobserwowanych temperatur porządkowania można pokazać, że zmiany te mają charakter niejednorodny, przy czym próbka $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ zdecydowanie odstaje od pozostałych, jak widać na rys. 51.



Rysunek 51: Entropia magnetyczna vs. temperatura Kondo dla różnych temperatur porządkowania związków $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

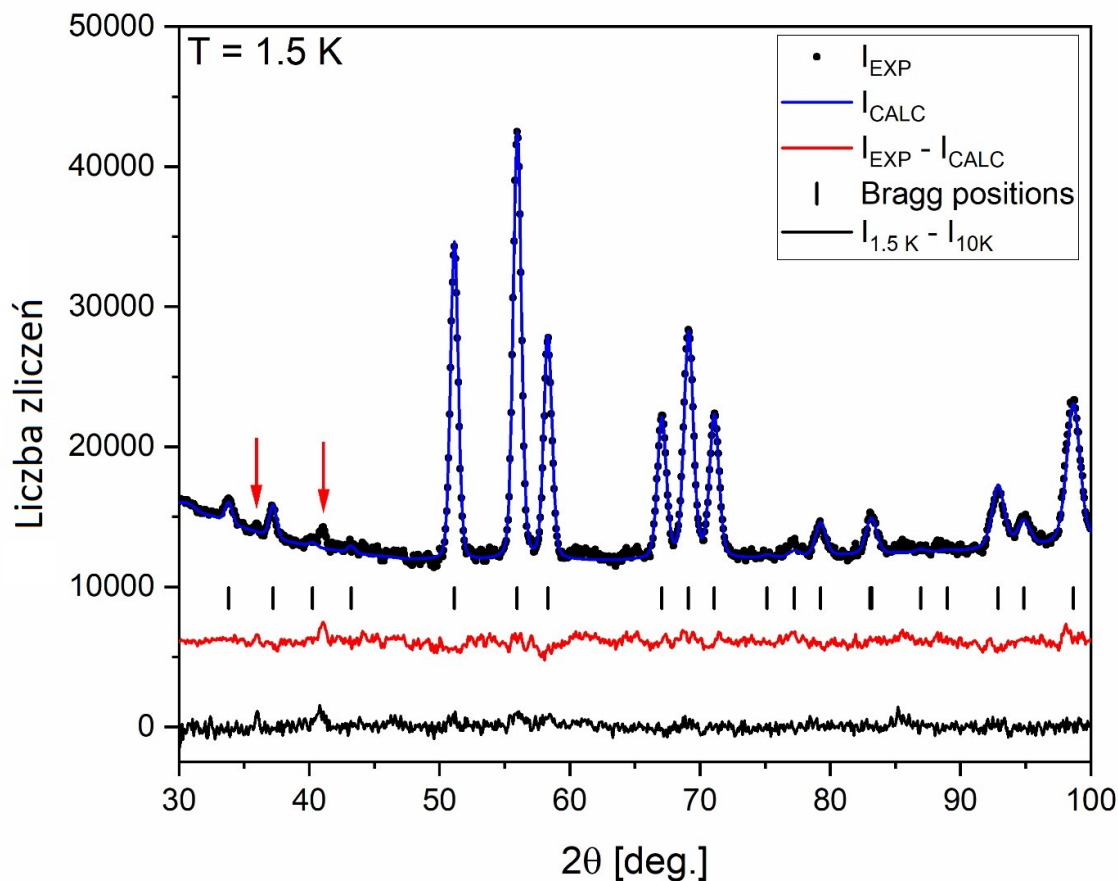
Tabela 8: Temperatury Kondo uzyskane z pomiarów entropii dla stopów $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

x	Temp. porządkowania [K]	Temp. Kondo [K]
0	1.65	4.95
0.2	1.5	4.1
0.4	1.65	3.9
0.6	1.65	4.4
0.8	3	7.3

Aby potwierdzić powyższe wyniki przeprowadzono badania dyfrakcji neutronów. Zgodnie z literaturą dla CePdIn i $\text{CePdInD}_{1.1}$ nie potwierdzono uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu, nawet w temperaturach subkelwinowych [7], [78]. Przyczyną takiego zachowania może być bardzo mały moment magnetyczny, poniżej granicy wykrywalności dla tych badań.

Dla wybranego składu $\text{CePdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ dyfrakcję neutronów przeprowadzono w zakresie temperatur 0.25 - 5 K i polach magnetycznych do 12 T. Żaden ze zmierzonych i opracowanych dyfraktogramów nie wykazuje istnienia magnetycznego uporządkowania dalekiego zasięgu. Szacunkowa granica wykrywalności dla momentu magnetycznego wynosiła $0.05 \mu_B$. Zastosowanie pola magnetycznego również nie wykazało zmian, które mogłyby być związane z indukowaniem uporządkowania magnetycznego.

Z kolei pomiary niskotemperaturowe dla $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ ujawniły, że poniżej 5 K widoczny jest słaby wkład magnetyczny (rys. 52). Jednak jak wspomniano we wstępie, skład ten zawiera 2% fazy CePdSn , dlatego też obserwowany wkład magnetyczny można powiązać ze strukturą magnetyczną CePdSn opisaną w ref. [23]. Jest to dobry punkt odniesienia dla granic wykrywalności eksperymentu. Niemniej jednak główna heksagonalna faza $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ nadal nie wykazywała wykrywalnego udziału momentów ceru w uporządkowaniu dalekiego zasięgu. Podobnie nie wykazano uporządkowania dla próbek $x = \{0.4, 0.6\}$.



Rysunek 52: Widmo dyfrakcji neutronów $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ w $T = 1.5$ K. Czarna linia to różnica między danymi zebranymi w temperaturach 1.5 i 10 K. Czerwone strzałki wskazują udział magnetyczny.

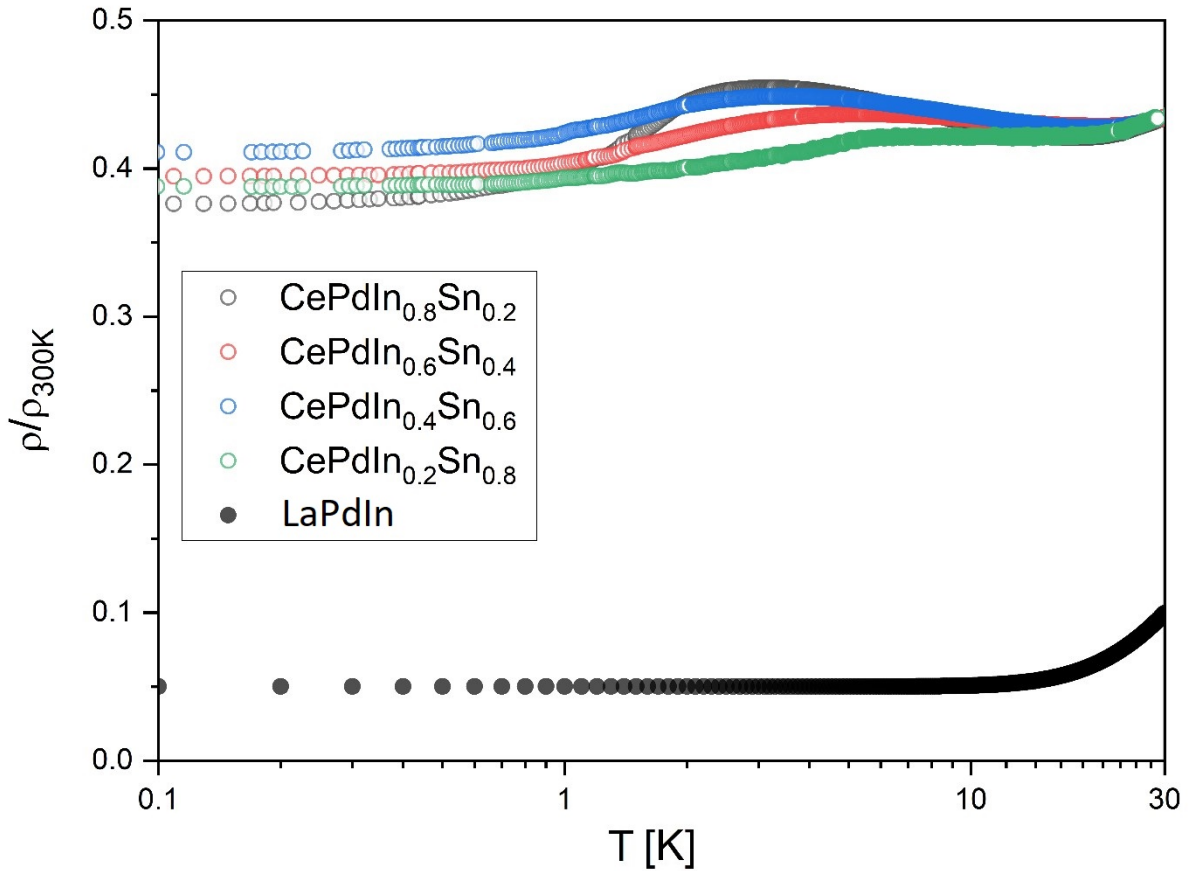
4.1.3 Transport elektryczny

W związku z właściwościami nadprzewodzącymi związku LaPdIn, powyżej 1.65 K dane rezystywności zostały dopasowane za pomocą wzoru Blocha-Grüneisena-Motta:

$$\rho(T) = (\rho_0 + \rho_0^\infty) + 4RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} - KT^3, \quad (45)$$

który opisuje rozpraszanie elektronów przewodnictwa na defektach statycznych (ρ_0) i nieuporządkowanych momentach magnetycznych (ρ_0^∞), procesy rozpraszania elektron - fonon (czynniki Debye'a) i procesy rozpraszania międzypasmowego s-d (ostatni człon).

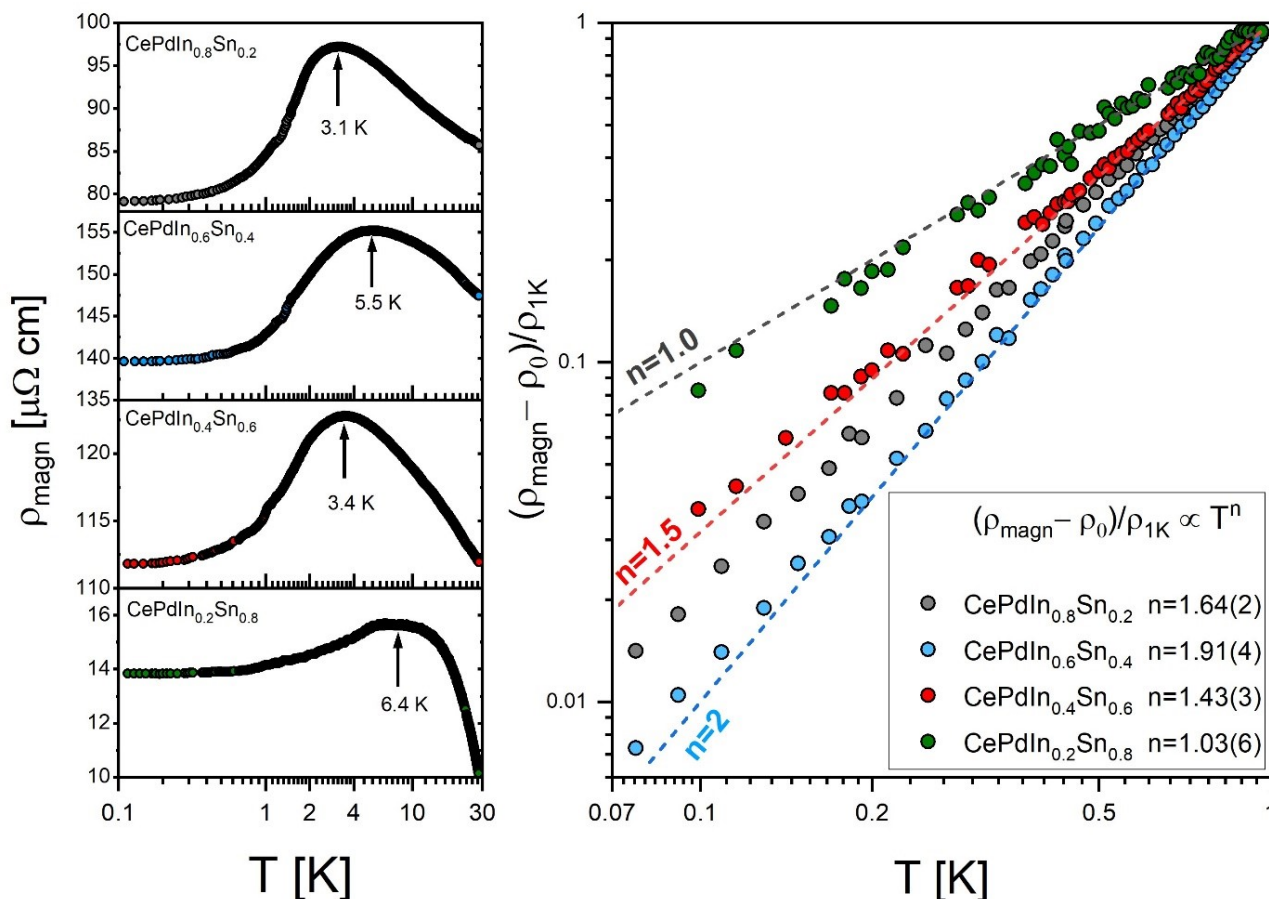
Ekstrapolowane wartości powyższego równania są wykreślone jako dane referencyjne na rys. 53. Poniżej temperatury 1 K dane te wykazują znikomą zmienność temperaturową w porównaniu z danymi zmierzonymi dla związków $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.



Rysunek 53: Znormalizowane krzywe rezystywności związków $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ wraz z odniesieniem niemagnetycznym (LaPdIn).

Badania oporności elektrycznej wykazały, że dla wszystkich badanych stopów $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ właściwościami niskotemperaturowymi rządzi efekt Kondo. Mianowicie w temperaturowej zależności magnetycznej części oporności $\rho_{\text{magn}}(T)$ występują maksima w temperaturach między 3 - 6.5 K, w zależności od zawartości cyny w stopie (rys. 54). Maksima te, które uważa się za proporcjonalne do temperatury Kondo, nie zmieniają się w sposób monotoniczny, ale wykazują oscylacje (strzałki na rys. 54). W przypadku stopu CePdIn odnotowano maksimum związane z efektem Kondo na poziomie 3 K [79], natomiast w przypadku CePdSn należy wziąć pod uwagę wartość około 7 K.

Po prawej stronie rys. 54 przedstawiono znormalizowaną oporność magnetyczną w funkcji temperatury, gdzie linie przerywane odpowiadają różnym wykładnikom krytycznym. Opór właściwy jest zgodny z właściwościami cieczy Fermiego tylko dla koncentracji cyny $x = 0.4$, gdzie wykładnik krytyczny powinien wynosić $n = 2$ (kwadratowa zależność oporności od temperatury - wzór 42). Wartości $n = \{1; 1.5\}$ sugerują odejście od konwencjonalnego zachowania cieczy Fermiego na rzecz zachowania typu non-Fermi liquid (cieczy niefermiowskiej), jak widać z tabeli 9.



Rysunek 54: Oporność elektryczna stopów $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$: udział magnetyczny w oporności w skali półlogarytmicznej (lewy wykres) oraz znormalizowana oporność magnetyczna w podwójnej skali logarytmicznej (prawy wykres).

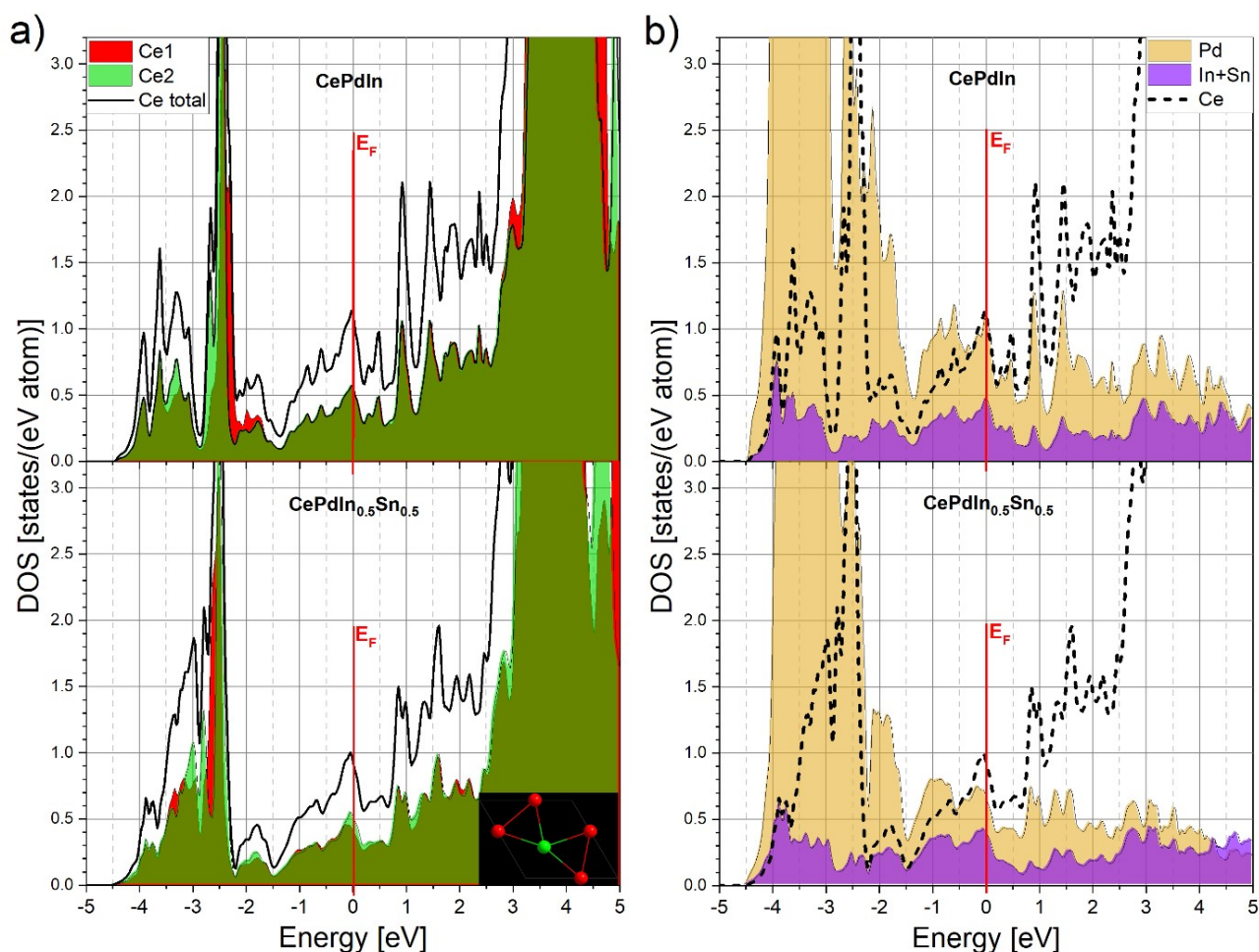
Tabela 9: Skalowania termodynamiczne oporności (ρ) oraz ciepła właściwego (C) dla cieczy Fermiego (FL) i cieczy niefermiowskiej (NLF).

	NLF				FL
	2D		3D		
	AFM	FM	AFM	FM	
$\rho(T)$	$\sim T$	$\sim T^{4/3}$	$\sim T^{3/2}$	$\sim T^{5/3}$	$\sim T^2$
$\frac{C}{T}(T)$	$\sim -\ln(T)$	$\sim T^{-1/3}$	$\gamma_0 - \beta\sqrt{T}$	$\sim -\ln(T)$	γ

4.1.4 Struktura elektronowa

Niniejsza rozprawa ma charakter doświadczalny, natomiast aby dokonać głębszej analizy konieczne jest zrozumienie struktury elektronowej badanych związków. Do tego celu posłużyły obliczenia struktury elektronowej wykonane przez dr inż. Waldemara Tokarza przy wykorzystaniu pakietu WIEN2K, które są częścią wspólnej publikacji, będącej obecnie w recenzjach. Na potrzeby rozprawy wykonana została analiza tych obliczeń z uwzględnieniem parametrów i wielkości pozwalających na analizę wyników eksperymentalnych.

Najważniejsze wyniki przedstawiono na rys. 55. Dla macierzystego stopu CePdIn gęstość stanów związana z Ce (DOS) na poziomie Fermiego (E_F) jest równoważna dla atomów Ce1 i Ce2. Wkład ten jest spowodowany głównie stanami d. Chociaż atomy ceru są umieszczone w tej samej pozycji Wyckoffa (3f), z analizy symetrii grupowej stwierdzono, że dwa atomy znajdujące się na krawędziach komórki elementarnej są równoważne, podczas gdy atom znajdujący się w środku komórki elementarnej może wykazywać odmienne zachowanie (rys. 55a). Pewne różnice w DOS można zauważyć 2 eV poniżej E_F .



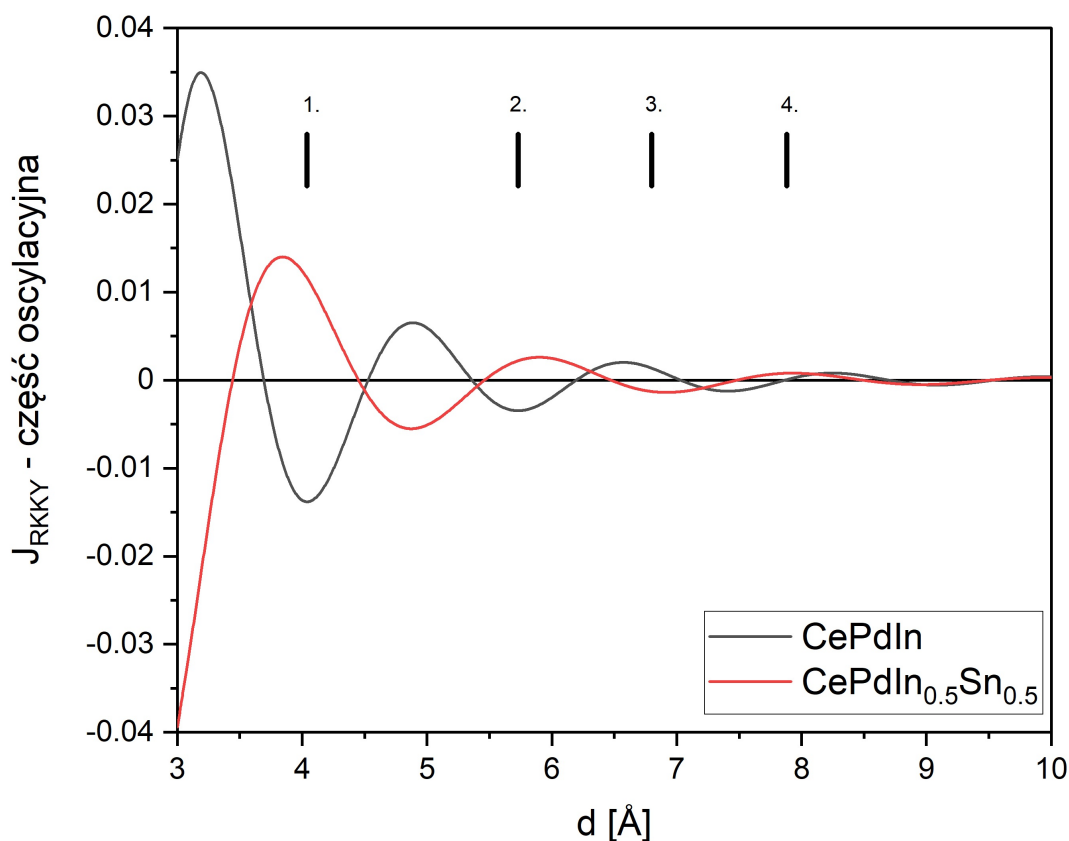
Rysunek 55: Obliczona gęstość stanów dla CePdIn i hipotetycznego związku CePdIn_{0.5}Sn_{0.5}. Wstawka przedstawia układ atomów Ce1 (czerwony) i Ce2 (zielony) w komórce elementarnej.

Sytuacja zmienia się, gdy wprowadza się cynę. Zgodnie z rys. 55a, udział stanów Ce2 jest o około 15% większy niż Ce1 na poziomie Fermiego, co wskazuje na różną siłę hybrydyzacji miejsc. Dla CePdIn_{0.5}Sn_{0.5} ogólny Ce DOS na poziomie Fermiego jest obniżony w porównaniu do CePdIn o ponad 17%.

Hybrydyzacja stanów Ce 4f z pasmem przewodnictwa jest źródłem unikalnego i szerokiego spektrum obserwowanych właściwości. Uważa się, że stany przewodnictwa składają się głównie

z elementu z bloku d. Stany 4d palladu w CePdIn znajdują się głębiej poniżej energii Fermiego - obliczenia wyraźnie pokazują, że maksimum stanów Pd jest około 2 - 4 eV poniżej E_F , podczas gdy na poziomie Fermiego udział palladu jest znacznie niższy (rys. 55b). Wynika z tego, że wkład elementów p-elektronowych (ind lub cyna) jest również bardzo ważny w budowaniu gęstości stanów na E_F . Różnice w sumarycznym udziale In/Sn wynoszą około 12%.

Wartości wektorów Fermiego (k_F) oszacowano na 1.881 \AA^{-1} i 1.554 \AA^{-1} odpowiednio dla CePdIn i CePdIn_{0.5}Sn_{0.5}. Obliczenia wykazały, że wektory Fermiego dla badanych związków mogą się znacznie różnić pomimo stosunkowo niewielkich zmian strukturalnych (objętości komórek elementarnych). Podkreśla to znaczenie wymiany RKKY w dyskusji na temat magnetyzmu w opisaniej rodzinie związków. Część oscylacyjna całki J_{RKKY} zgodnie z równaniem nr 3 została wykreślona na rysunku 56, przy powyższych wartościach wektorów Fermiego i ekstrapolowanych czynników geometrycznych (na podstawie badań dyfrakcyjnych).



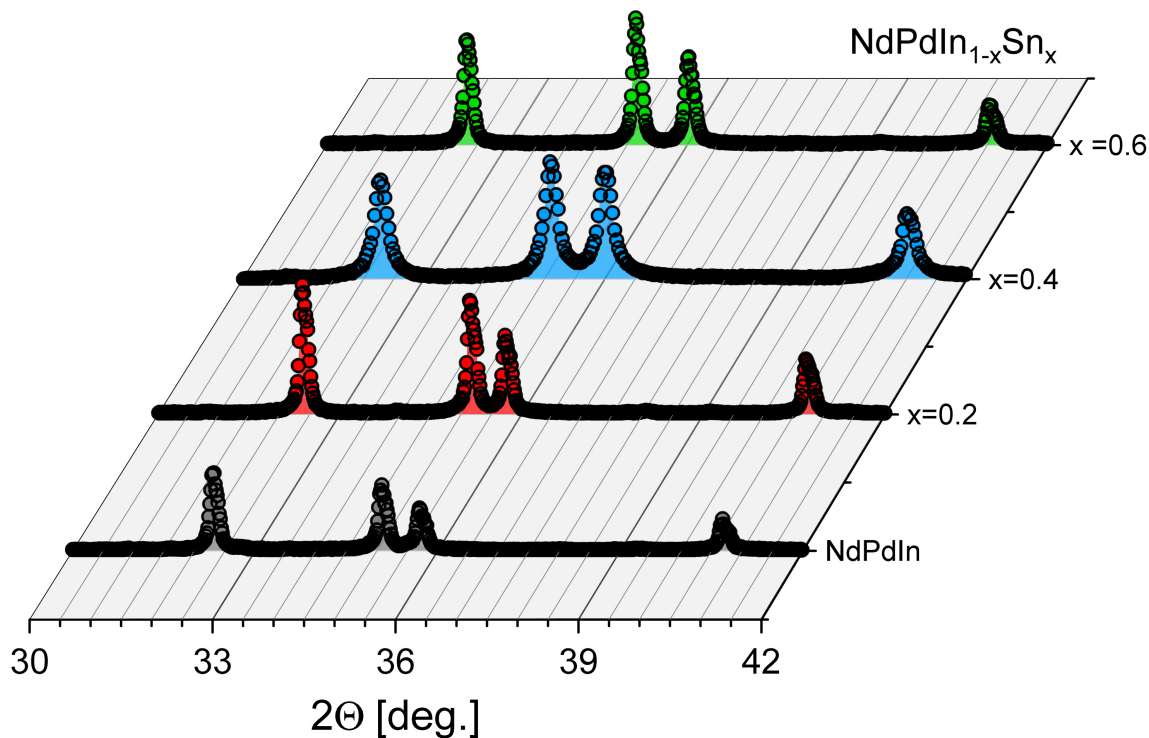
Rysunek 56: Część oscylacyjna całki RKKY dla obliczonych wartości k_F . Pionowe linie oznaczają kolejne sfery koordynacyjne dla atomów Ce.

Wyraźnie widać, że okres oscylacji może się znacznie różnić w zależności od wartości wektora Fermiego. Kolejne sfery koordynacyjne ceru (oznaczone pionowymi liniami) różnią się nieznacznie w zależności od związku (mniej niż 10%). Oprócz czynników geometrycznych, część oscylacyjna całki wymiany zależy także od zmian gęstości stanów elektronów przewodnictwa, co odgrywa główną rolę w ustalaniu oscylacji RKKY. Wyniki te pokazują, że niejednorodne zachowanie właściwości magnetycznych w stopach i wodorkach rodziny CePdIn_{1-x}Sn_x wynika z oscylacyjnego charakteru oddziaływania RKKY.

4.2 NdPdIn_{1-x}Sn_x

4.2.1 Właściwości strukturalne

Na rys. 57 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie wszystkich badanych związków z rodziny NdPdIn_{1-x}Sn_x. Nie zamieszczono wyników dla koncentracji cyny $x = 0.8$, ponieważ jest to próbka dwufazowa (ZrNiAl + TiNiSi). Analiza ww. dyfraktogramów wykazała, że heksagonalna struktura ZrNiAl jest stabilna dla koncentracji cyny z przedziału $0 \leq x \leq 0.6$.



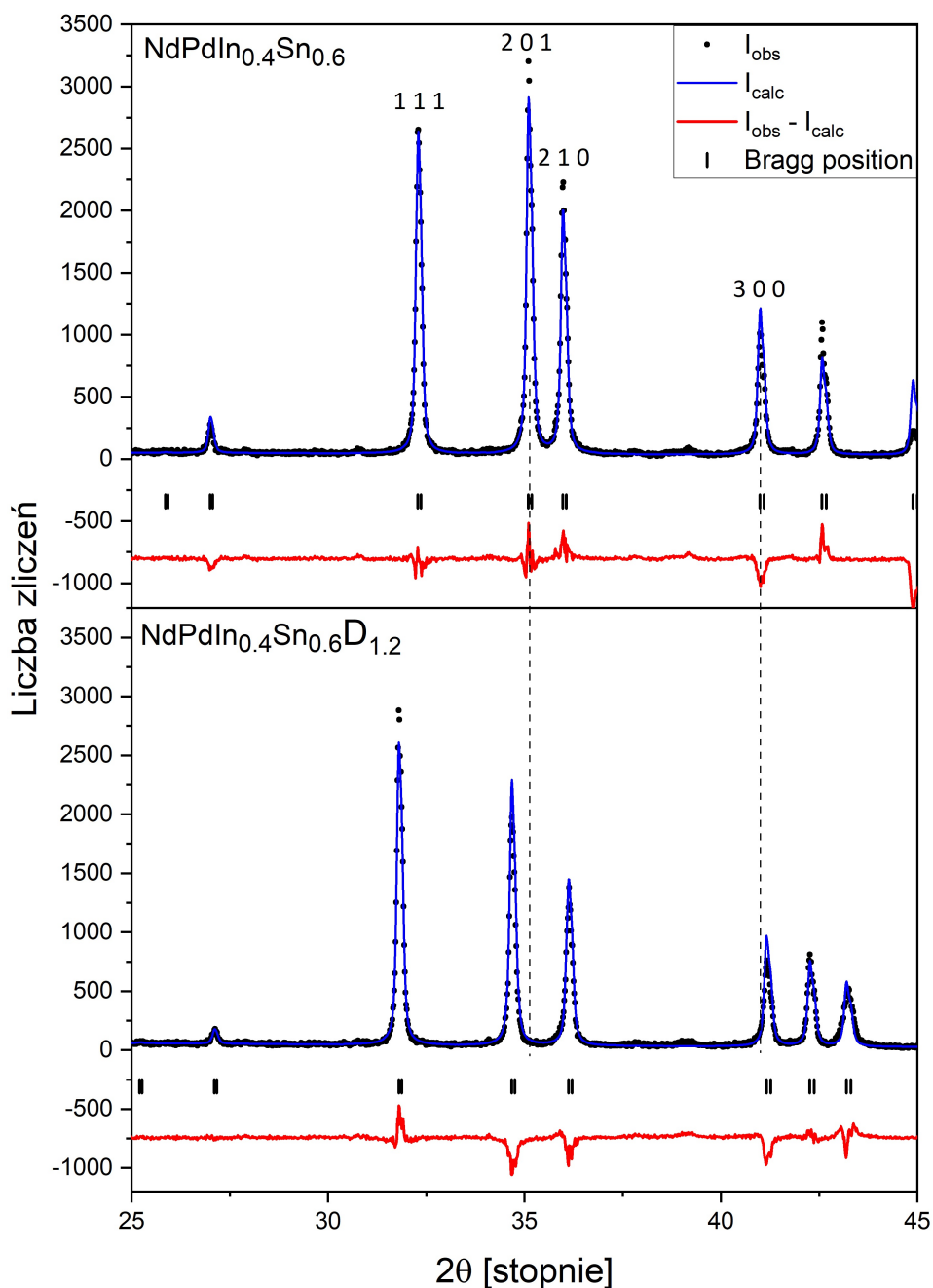
Rysunek 57: Widma dyfrakcyjne związków NdPdIn_{1-x}Sn_x.

Wszystkie dane strukturalne zostały zebrane w tabeli 10. Porównanie parametrów pozycyjnych pokazuje (podobnie jak w przypadku związków z cerem), że po deuterowaniu następuje zwiększenie parametru x_{Nd} . Świadczy to o obrocie bipiramidy Nd₃Pd₂ po zapelnieniu jednej z dostępnych pozycji 4h. Odległości Nd-Nd maleją wraz ze wzrostem zawartości cyny w danym stopie.

Tabela 10: Parametry strukturalne stopów NdPdIn_{1-x}Sn_x i ich deuterków.

x	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	x_{Nd}	x_{In}	d_{Nd-Nd} [Å]	R_{Bragg} (%)
x=0	7.67882(13)	4.00023(8)	204.270(6)	0.59248(43)	0.25110(44)	4.0316	20.4
D _{1.1}	7.65518(13)	4.16141(11)	211.194(7)	0.60012(67)	0.25090(61)	4.0513	27.7
x=0.2	7.68356(11)	3.99065(8)	204.032(2)	0.58944(27)	0.25077(24)	4.0219	12.3
D _{1.0}	7.63976(24)	4.16732(21)	210.643(5)	0.59326(31)	0.24969(30)	4.0143	15.3
x=0.4	7.61679(87)	4.03915(99)	202.938(41)	0.58862(77)	0.24900(99)	3.9838	10.1
x=0.6	7.62124(29)	4.03565(22)	203.000(4)	0.58452(33)	0.24755(34)	3.9706	11.7
D _{1.2}	7.59157(24)	4.18575(24)	208.913(4)	0.59517(33)	0.24797(33)	3.9967	15.2

Porównane zostały również dyfraktogramy przed i po wodorowaniu (rys. 58), a względne zmiany parametrów sieci w trakcie tego procesu zostały zebrane w tabeli 11.

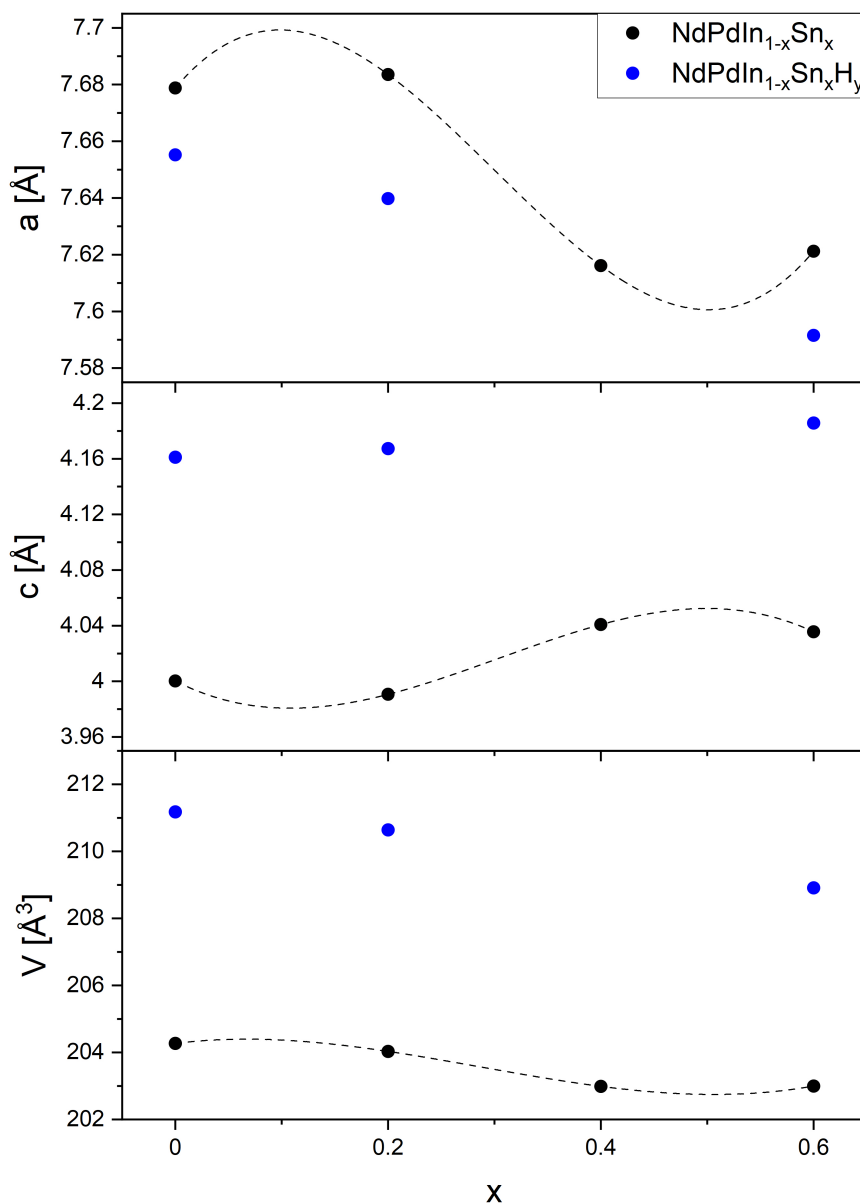


Rysunek 58: Porównanie widm dyfrakcyjnych dla $\text{NdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ i jego deuterku.

Tabela 11: Względne zmiany parametrów sieci pod wpływem deuterowania dla $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Związek	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
$\text{NdPdInD}_{1.1}$	-0.308	4.029	3.390
$\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{D}_{1.0}$	-0.570	4.427	3.240
$\text{NdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{D}_{1.2}$	-0.389	3.719	2.913

W tej rodzinie również występuje anizotropowe zachowanie struktury krystalicznej po wodorowaniu - niewielka kontrakcja w kierunku a oraz wyraźne poszerzenie komórki elementarnej w kierunku c , co widać zarówno w danych z tabeli 11, jak i na wykresie 58 (przesunięcia odpowiednich refleksów - te związane z parametrem sieci a (np. 300) przesuwają się w prawo; z kolei dla parametru c zmiana jest wyraźna - przesunięcie refleksów w lewo, tak jak dla refleksu 201). Dla wszystkich związków struktura poszerza się w kierunku c średnio o ok. 3.8%. Ostatecznie skutkuje to wzrostem objętości komórki elementarnej o ok. 3% - im mniejsza zawartość cyny, tym większy wzrost tej objętości.

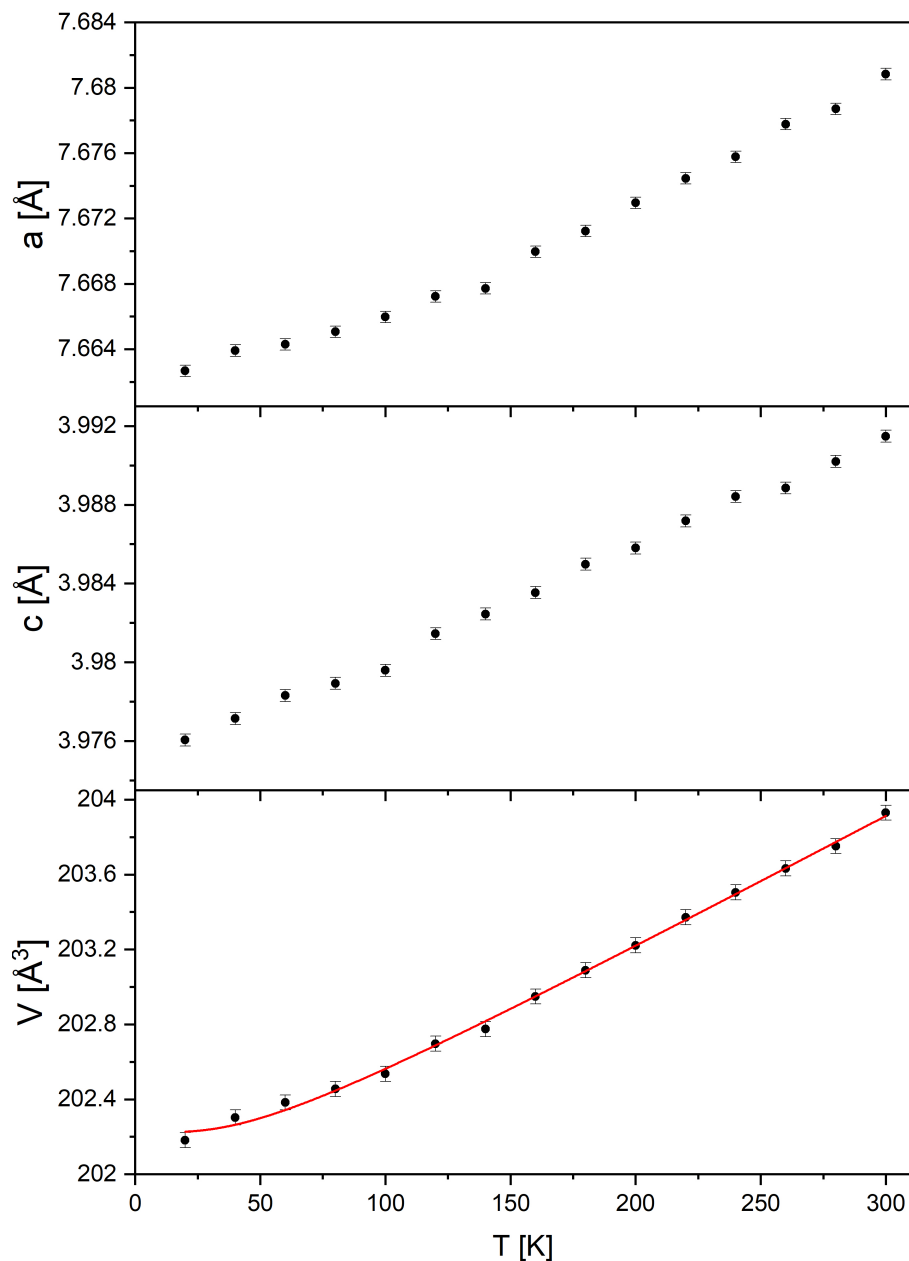


Rysunek 59: Parametry sieci oraz objętość komórki elementarnej związków $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich wodorków w zależności od koncentracji cyny.

W tej serii widać bardzo nieregularne zmiany parametrów sieci pod wpływem domieszkiowania cyną - oba rosną i maleją na zmianę, z tym że dla parametru a efekt ten jest dużo wyraźniejszy. Dla wodorków brakuje jednej próbki, ale można przewidywać podobny kształt do krzywej, która charakteryzuje zachowanie w stopach czystych (czarna przerywana linia na rys. 59), a co za tym idzie - podobnie zmienne zachowanie. Istotne jest to, że zmienność para-

metrów jest zdecydowanie mniejsza dla wodorków, jakby wprowadzenie wodoru "usztyniało" strukturę krystaliczną w materiale.

Dla tej serii także przeprowadzono badania niskotemperaturowe dyfrakcji rentgenowskiej, które są niezbędne do określenia stabilności strukturalnej. Badania wykazały, że w zakresie temperatur 20 - 300 K struktura heksagonalna jest zachowana, co ma duże znaczenie w analizie pomiarów magnetycznych.



Rysunek 60: Temperaturowa zależność struktury związku $\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$: a) parametr sieci a ; b) parametr sieci c , c) objętość komórki elementarnej z dopasowaniem krzywej Debye'a.

Na rys. 60 przedstawiono przykładową temperaturową zależność parametrów sieci i objętości komórki dla związku $\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$. Oba parametry wykazują rozszerzalność termiczną nie tylko dla wybranego składu, ale dla całej rodziny $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ - jedynie dla zawartości cyny $x = 0.4$ w zależności parametru c widoczne jest bardzo płytkie minimum, niewiele głębsze niż niepewność pomiarowa.

Otrzymane z dopasowania parametry dla wszystkich badanych stopów zebrano w tabeli 12. Widać, że temperatura Debye'a rośnie wraz ze wzrostem zawartości cyny w stopie, czyli wykazuje zmienność podobną jak dla związków ceru, z kolei parametr I_C odwrotnie niż w przypadku ceru - rośnie.

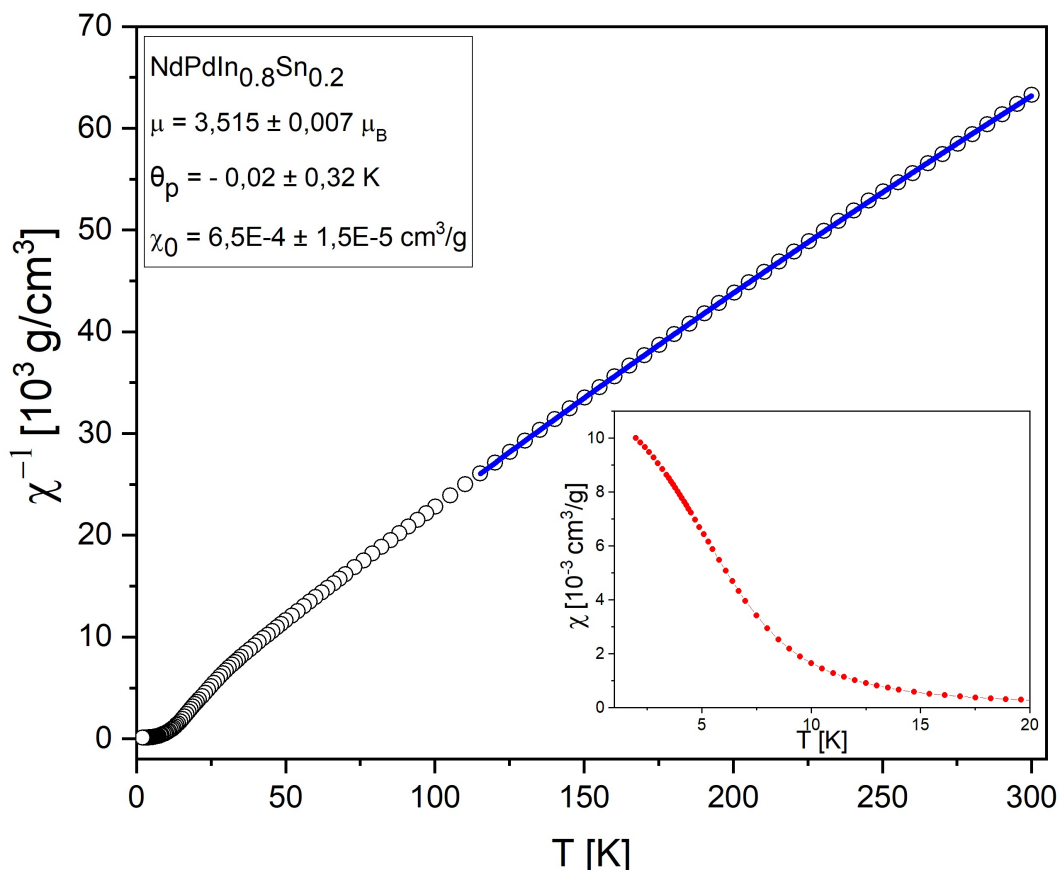
Tabela 12: Dopasowane parametry równania (43) dla $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Związek	V_0 [\AA^3]	I_c [$\text{\AA}^3/\text{K}$]	θ_D [K]
$\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	202.223(9)	0.0214(5)	182(12)
$\text{NdPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	201.278(8)	0.0222(2)	204(9)
$\text{NdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	201.281(7)	0.0238(4)	239(11)

4.2.2 Właściwości magnetyczne

Związki $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ wykazują uporządkowanie magnetyczne powyżej 2 K (limit eksperymentalny) tylko dla niewielkiej koncentracji cyny, tj. $x = \{0, 0.2\}$ (tab. 13). Temperatura porządkowania związku $\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ jest ponad czterokrotnie niższa w porównaniu ze związkiem macierzystym, co pozwala wysnuć wniosek, że wprowadzenie cyny prowadzi do drastycznej zmiany oscylacyjnej części całki wymiany z uwagi na geometrię i gęstość stanów elektronów przewodnictwa.

Przykładową zależność podatności magnetycznej od temperatury wraz z dopasowaniem zmodyfikowanej funkcji Curie-Weissa powyżej 100 K pokazano na rys. 61 dla próbki $x = 0.2$. Parametry otrzymane z dopasowania zawarte są w tabeli na rysunku.



Rysunek 61: Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej dla składu $\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ w polu 1 kOe.

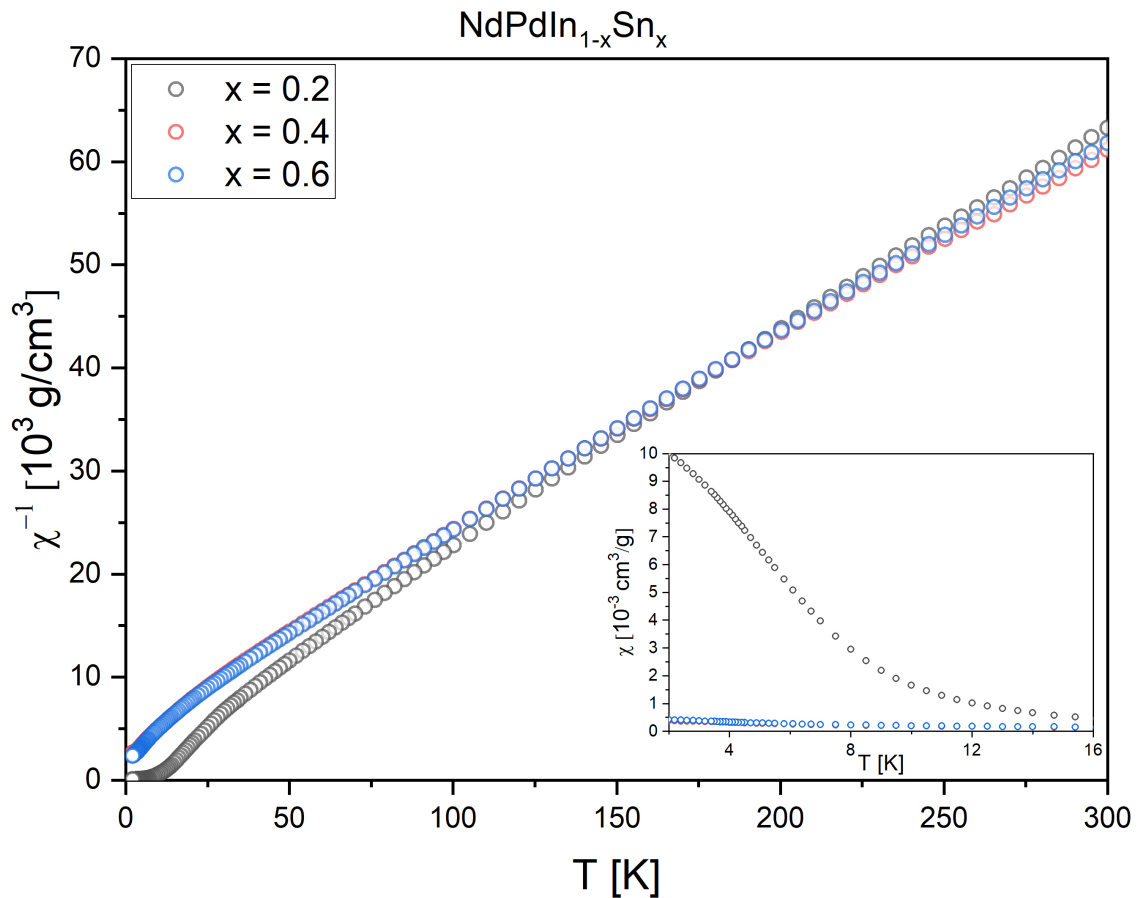
Wszystkie wyniki zebrane dla badanych stopów zestawiono w tabeli 13. Na podstawie znaku paramagnetycznej temperatury Curie można wnioskować, że wszystkie związki domieszkowane cyną wykazują przewagę oddziaływań antyferromagnetycznych. Teoretyczny efektywny moment magnetyczny dla Nd^{+3} wynosi $3.62 \mu_B$, więc uzyskane wyniki w dobrym stopniu zgadzają się z teorią. Na uwagę zasługuje rozbieżność wartości paramagnetycznej temperatury Curie z temperaturami porządkowania. Może to świadczyć o dużej dysproporcji pomiędzy sprzężeniem momentów magnetycznych w płaszczyznach bazowych (heksagonalnych), a sprzężeniem pomiędzy płaszczyznami.

Tabela 13: Właściwości magnetyczne stopów $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$: paramagnetyczna temperatura Curie θ_P , efektywny moment magnetyczny μ_{eff} oraz temperatury Curie/Néela .

Związek	θ_P [K]	μ_{eff} [μ_B]	$T_{C,N}$ [K]
NdPdIn^*	2	3.59	30
$\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	0(1)	3.5(1)	6.8
$\text{NdPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	-19(1)	3.7(1)	<2
$\text{NdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	-18(1)	3.7(1)	<2

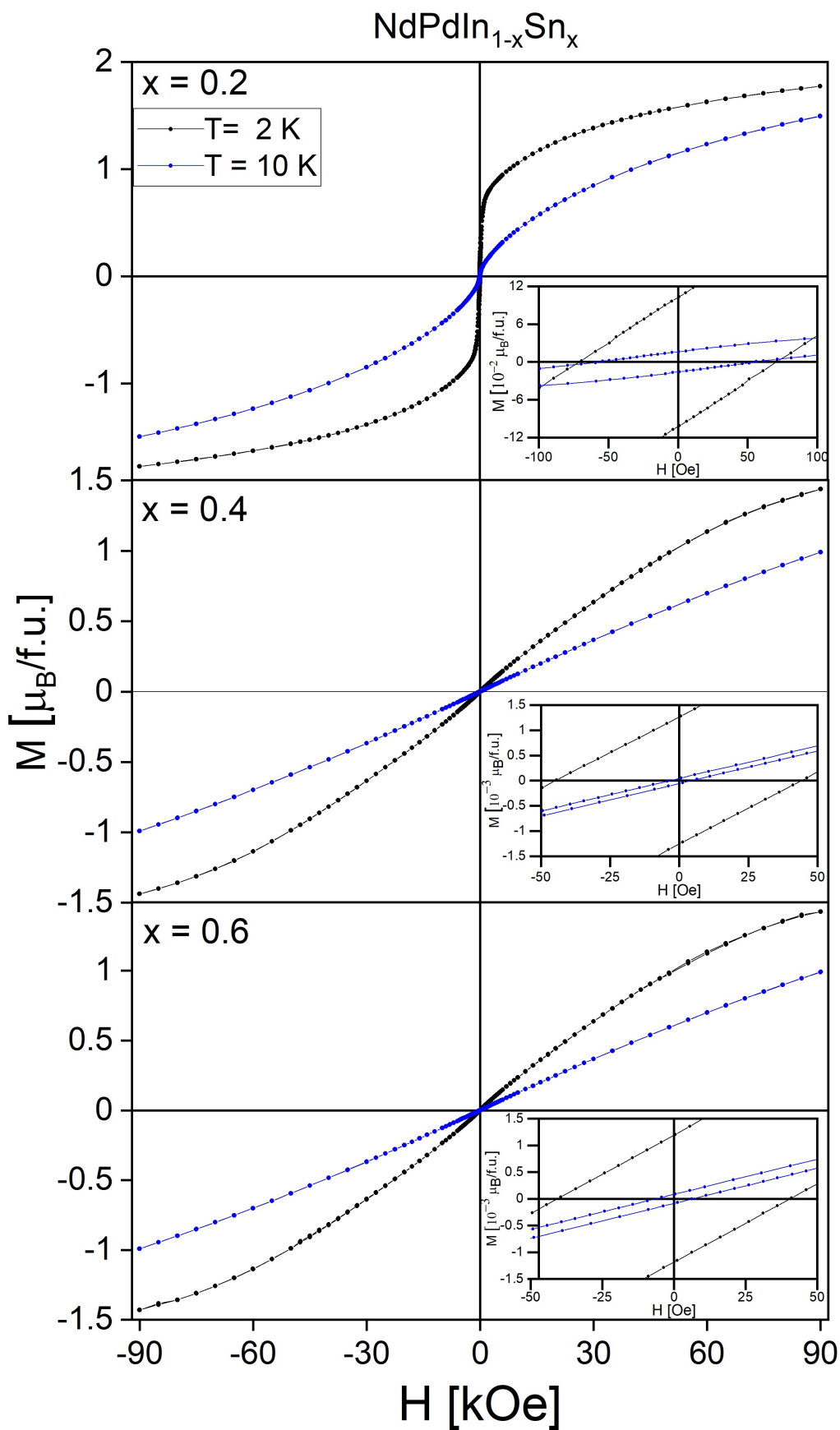
* [13]

Wyniki zbiorcze rodziny $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ zebrane z pomiarów VSM umieszczone są na rysunkach: 62 (podatność magnetyczna) i rys. 63 (namagnesowanie).



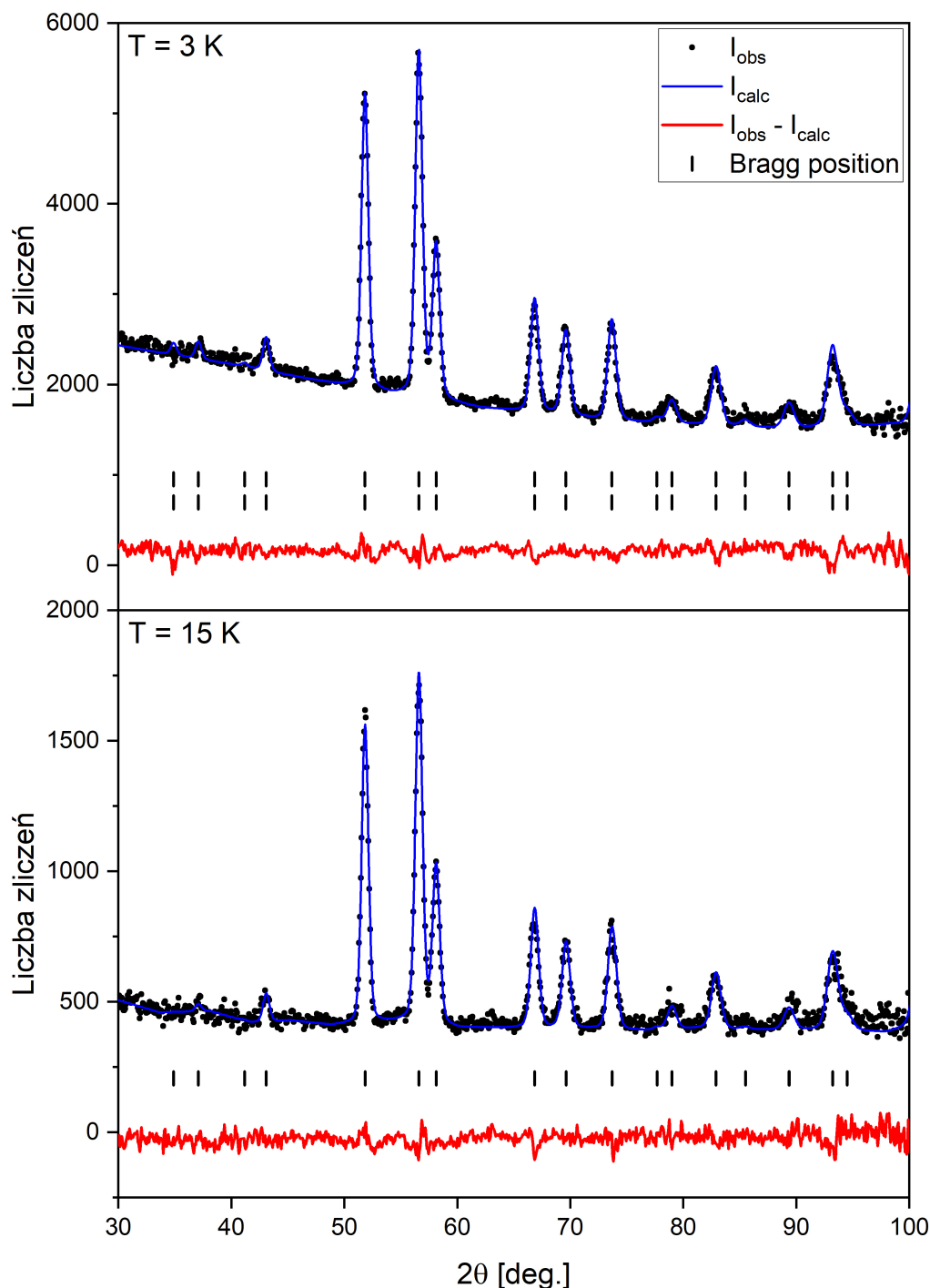
Rysunek 62: Temperaturowa zależność podatności magnetycznej dla rodziny $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ w polu 1 kOe.

Z analizy krzywych izotermicznych (rys. 63) wynika, że nawet maksymalne pole 90 kOe nie spowodowało całkowitego uporządkowania momentów magnetycznych (widać połowę momentu magnetycznego). Sugeruje to antyferromagnetyzm lub stan typu szklisty związany z frustracją i nieporządkiem atomowym w tych związkach. Jednakże widać pewną histerezę i remanencję, co świadczy o występowaniu składowej ferromagnetycznej.



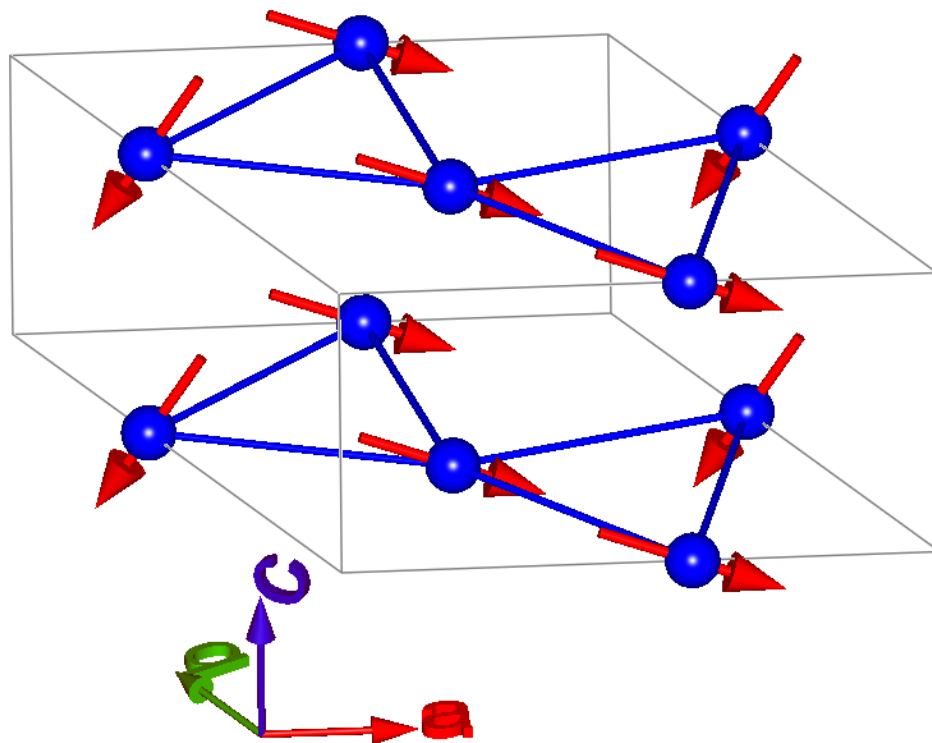
Rysunek 63: Izotermiczne krzywe namagnesowania związków $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ (na wstawkach powiększony obszar obrazujący pole koercji i pozostałość magnetyczną).

W celu potwierdzenia możliwości dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego w niskich temperaturach, przeprowadzono badania neutronowe. Przykładowy dyfraktogram z dopasowaną strukturą magnetyczną w najniższej temperaturze przedstawiono na rys. 64. Na tym samym rysunku dla porównania pokazano widmo w wyższej temperaturze, już bez wkładu magnetycznego. Z analizy obu przebiegów wynika, że wkład magnetyczny widać jedynie w intensywności refleksów.



Rysunek 64: Widma dyfrakcji neutronów dla $\text{NdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$: T = 3 K - faza magnetyczna (górny rząd indeksów - struktura krystaliczna, a dolny - magnetyczna); T = 15 K - brak wkładu magnetycznego.

Dopasowanie widma w niskich temperaturach dało odpowiedź, jak porządkują się momenty magnetyczne neodymu w ww. związku (rys. 65) - momenty są uporządkowane ferromagnetycznie pomiędzy płaszczyznami (kierunek c), a w płaszczyźnie ab widać składową antyferromagnetyczną.



Rysunek 65: Struktura magnetyczna $\text{NdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ - uporządkowanie momentów magnetycznych neodymu w temperaturze 3 K.

Wszystkie parametry uzyskane z dopasowania struktury magnetycznej: moment magnetyczny μ , kąty: biegunowy φ i azymutalny θ oraz wektory propagacji \vec{k} zebrano dla całej rodziny w tabeli 14. Wszystkie zebrane i opracowane widma wykazują istnienie magnetycznego uporządkowania dalekiego zasięgu. Analizując tabelę widać, że struktury dla obu badanych związków i ich deuterków są bardzo podobne - żadna ze struktur nie jest modulowana wektorem propagacji, momenty ułożone są wzdłuż kierunku a (kąt φ to kąt jaki tworzy moment magnetyczny z osią a), a z osią c tworzą kąt wahający się od 89° do 120° . Ponadto obserwowane momenty magnetyczne są znacznie niższe od teoretycznych oraz tych obserwowanych w przebiegach namagnesowania.

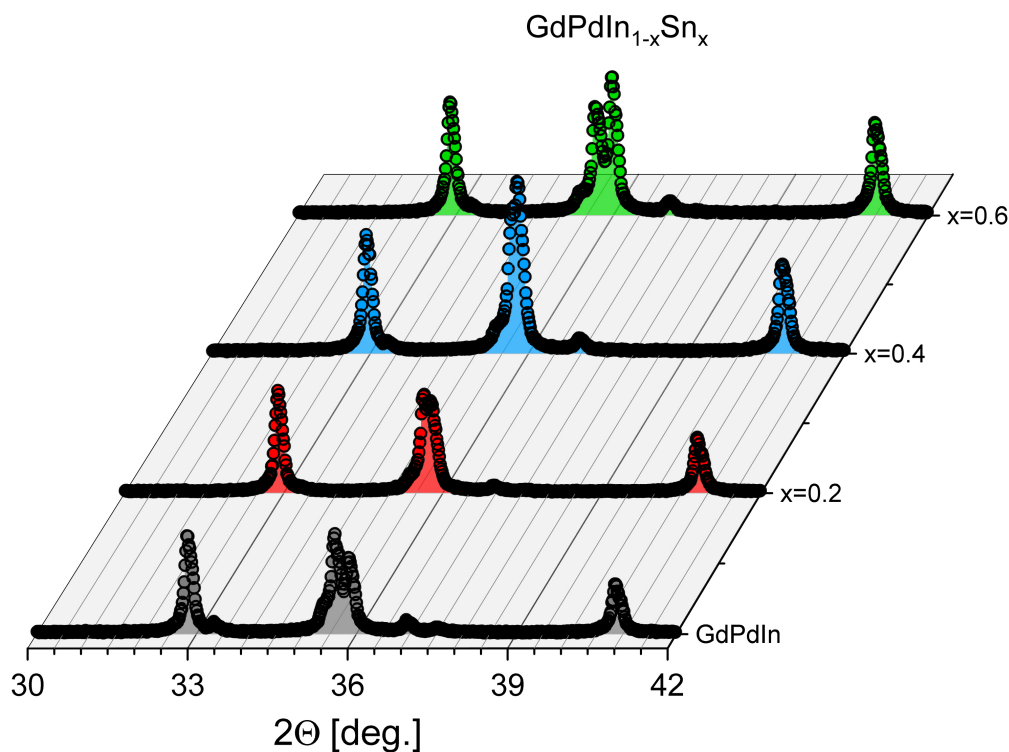
Tabela 14: Właściwości magnetyczne stopów $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ uzyskane z dyfrakcji neutronów.

Związek	T [K]	μ [μ_B]	φ [$^\circ$]	θ [$^\circ$]	\vec{k}
$\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	2	1.5(2)	0	120(2)	-
$\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{D}_{1.0}$	3	1.4(4)	0	89(7)	-
$\text{NdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	3	1.3(3)	0	111(5)	-
$\text{NdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{D}_{1.2}$	2	1.6(3)	0	92(7)	-

4.3 GdPdIn_{1-x}Sn_x

4.3.1 Właściwości strukturalne

Na rys. 66 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie wszystkich badanych związków z rodziny GdPdIn_{1-x}Sn_x. Próbka z koncentracją cyny $x = 0.8$ jest dwufazowa, w związku z tym nie została przebadana. Z badań strukturalnych wynika, że heksagonalna struktura ZrNiAl jest stabilna dla koncentracji cyny z przedziału $0 \leq x \leq 0.6$. Wszystkie dane strukturalne uzyskane z pomiarów XRD dla tej rodziny zostały zebrane w tabeli 15.

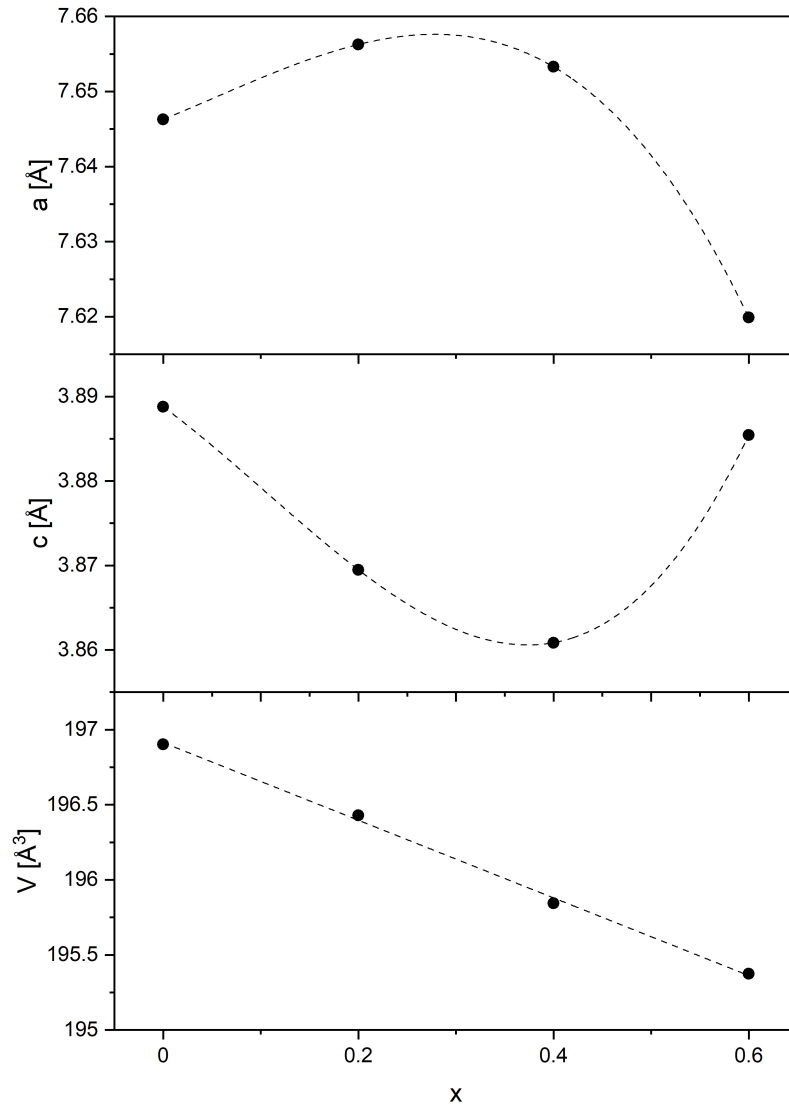


Rysunek 66: Dyfraktogramy rentgenowskie związków GdPdIn_{1-x}Sn_x.

Tabela 15: Parametry strukturalne stopów GdPdIn_{1-x}Sn_x.

x	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	x_{Gd}	x_{In}	d_{Gd-Gd} [Å]	R_{Bragg} (%)
0	7.64629(57)	3.88879(45)	196.903(6)	0.58864(33)	0.25679(37)	3.9993	9.21
0.2	7.65626(33)	3.86949(26)	196.430(4)	0.59122(28)	0.25712(31)	4.0147	6.66
0.4	7.65329(43)	3.86085(43)	195.844(7)	0.59043(32)	0.25829(37)	4.0100	12.8
0.6	7.61989(41)	3.88545(41)	195.375(7)	0.59127(32)	0.25935(36)	3.9958	14.6

Zależność parametrów sieci od zawartości cyny pokazano na rys. 67. Oba parametry sieci wykazują bardzo nieregularne zachowanie: parametr a wzrasta do $x = 0.5$, po czym zaczyna maleć. Z kolei parametr c , początkowo maleje wraz ze wzrostem zawartości koncentracji cyny, dla $x = 0.6$ osiąga minimum, a następnie rośnie. Co ciekawe, anomalii tej nie widać na wykresie objętości, która w zakresie $0 < x < 0.6$ maleje liniowo.



Rysunek 67: Parametry sieci i objętość komórki elementarnej związków $\text{GdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ w zależności od koncentracji cyny.

Badania niskotemperaturowe XRD potwierdziły stabilność struktury heksagonalnej w zakresie temperatur 20 - 300 K. Do interpretacji termicznej zmienności parametrów sieci wykorzystano wzór nr 43. Otrzymane z powyższego dopasowania parametry zebrano w tabeli 16.

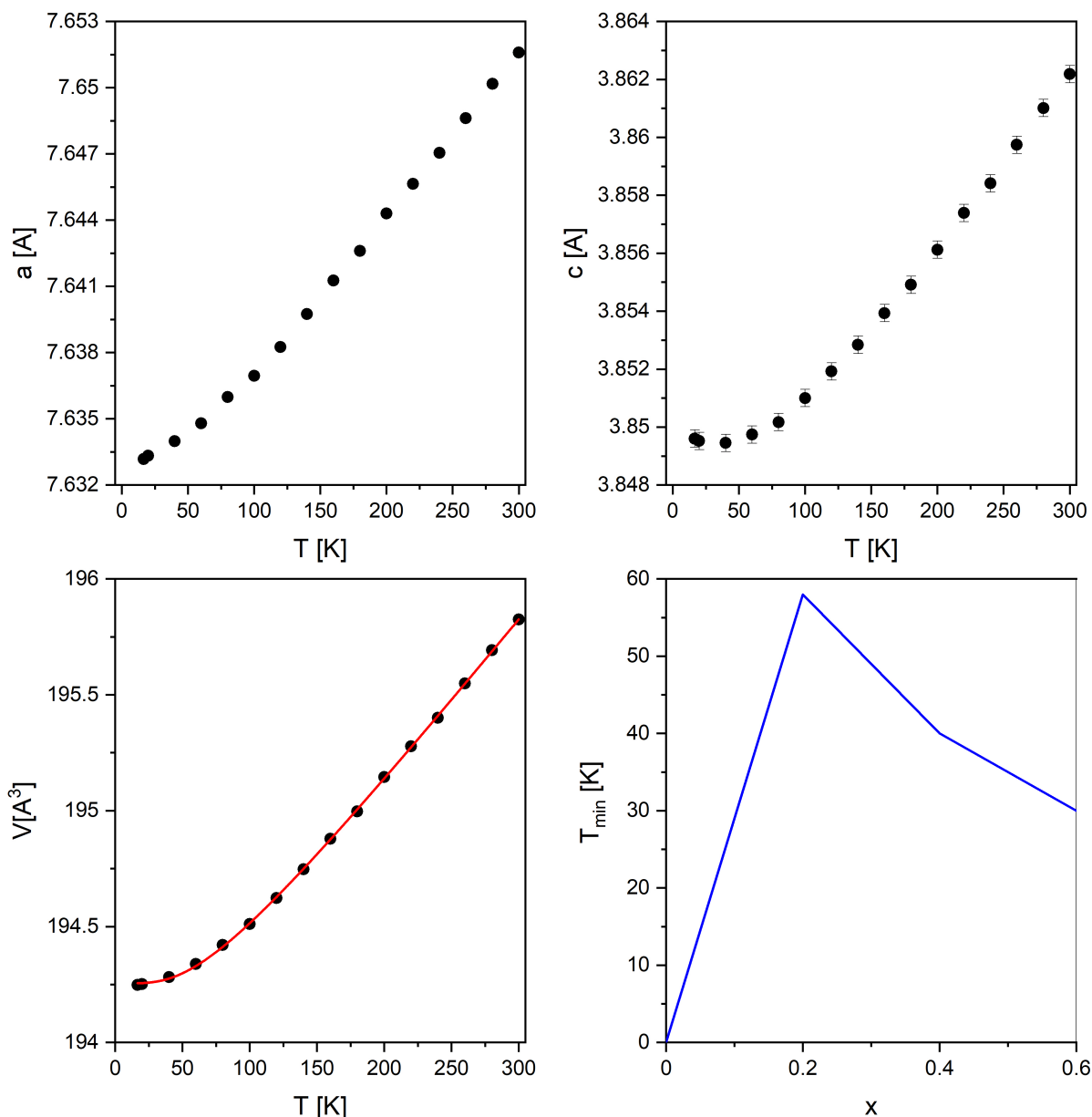
Tabela 16: Dopasowane parametry równania (43) dla $\text{GdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Związek	V_0 [Å ³]	I_c [Å ³ /K]	θ_D [K]
GdPdIn	195.391(6)	0.0216(3)	241(8)
GdPdIn _{0.8} Sn _{0.2}	194.848(7)	0.0226(3)	283(10)
GdPdIn _{0.6} Sn _{0.4}	194.255(4)	0.0216(2)	247(5)
GdPdIn _{0.4} Sn _{0.6}	193.879(9)	0.0199(9)	252(17)

Analizując tabelę 16 można zauważyć, że wraz ze wzrostem koncentracji cyny, maleje ekstrapolowana objętość komórki elementarnej w $T = 0$ K. Porównując ten wynik z danymi uzyskanymi w temperaturze pokojowej (rys. 67) można wysnuć wniosek, że wprowadzenie cyny

zawsze powoduje kurczenie się komórki elementarnej. Ciekawie wygląda zachowanie temperatury Debye'a - zmienia się ona oscylacyjnie wraz ze wzrostem zawartości cyny w danym stopie. Nieregularną zmienność wykazuje również parametr I_C - zaczyna on maleć, gdy do wyjściowego stopu GdPdIn wprowadza się cynę.

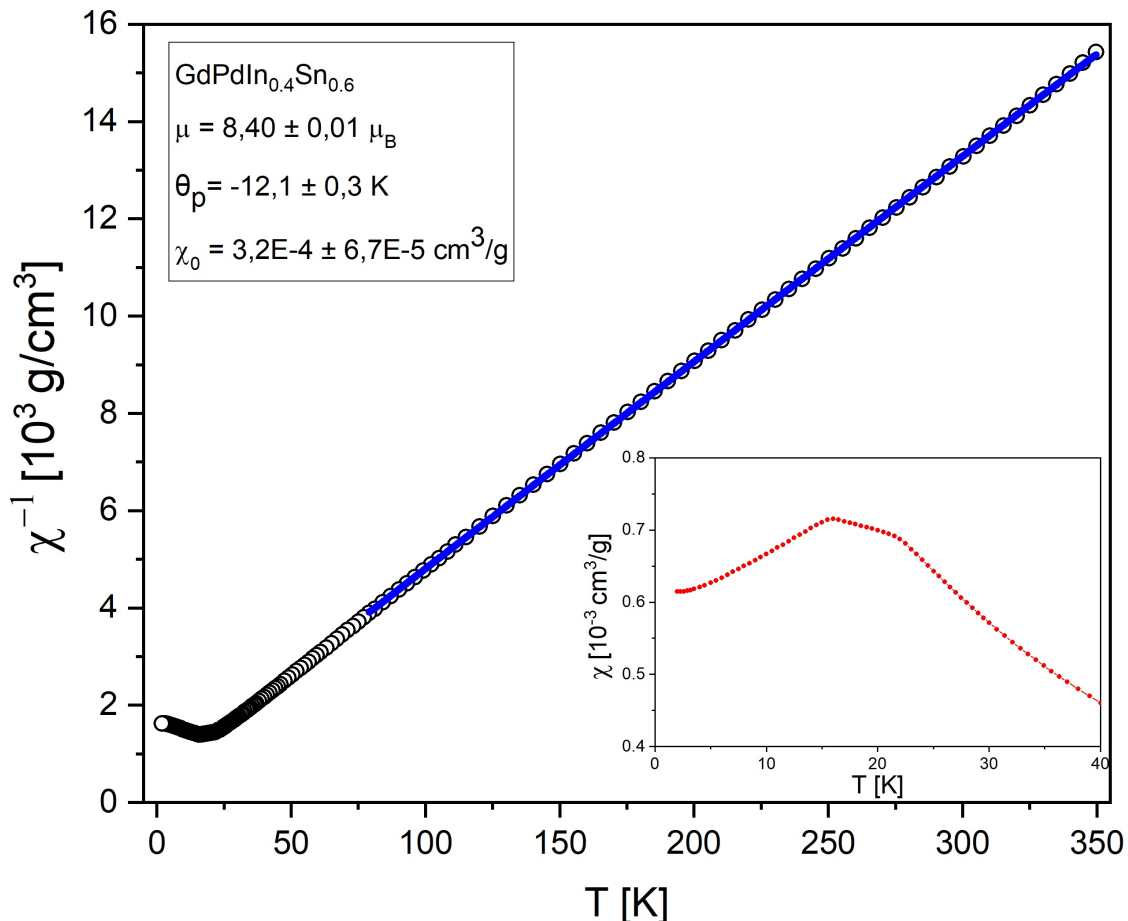
Na rys. 68 przedstawiono temperaturową zależność parametrów sieci i objętości komórki dla przykładowego stopu GdPdIn_{0.6}Sn_{0.4}. Temperaturowa zależność parametru sieci a jest typowa (sieć rozszerza się w tym kierunku), natomiast dla parametru c ponownie obserwowana jest niewielka anomalia - w temperaturze ok. 40 K parametr sieci c wykazuje minimum i dopiero powyżej tej temperatury zaczyna wzrastać. Jest to kolejne potwierdzenie anizotropowych właściwości strukturalnych związków heksagonalnych z tej rodziny. Wykres objętości od temperatury jest standardowy - komórka elementarna podczas ogrzewania rozszerza się.



Rysunek 68: Temperaturowa zależność struktury GdPdIn_{0.6}Sn_{0.4}: a) parametr sieci a ; b) parametr sieci c , c) objętość komórki elementarnej z dopasowaniem Debye'a, d) temperatura, dla której obserwuje się minimum parametrów c sieci badanych stopów.

4.3.2 Właściwości magnetyczne

Przykładowe dopasowanie zmodyfikowanego prawa Curie-Weissa dla zależności podatności magnetycznej składu $\text{GdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ od temperatury pokazano na rys. 69. Paramagnetyczną temperaturę Curie θ_P i efektywny moment magnetyczny μ_{eff} dla badanego stopu umieszczono w tabeli na wykresie, a dla wszystkich badanych stopów z tej rodziny parametry te (łącznie z temperaturami Curie/Néela) zestawiono w tabeli 17.



Rysunek 69: Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej dla rodziny $\text{GdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ w polu 1 kOe.

Tabela 17: Właściwości magnetyczne stopów $\text{GdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

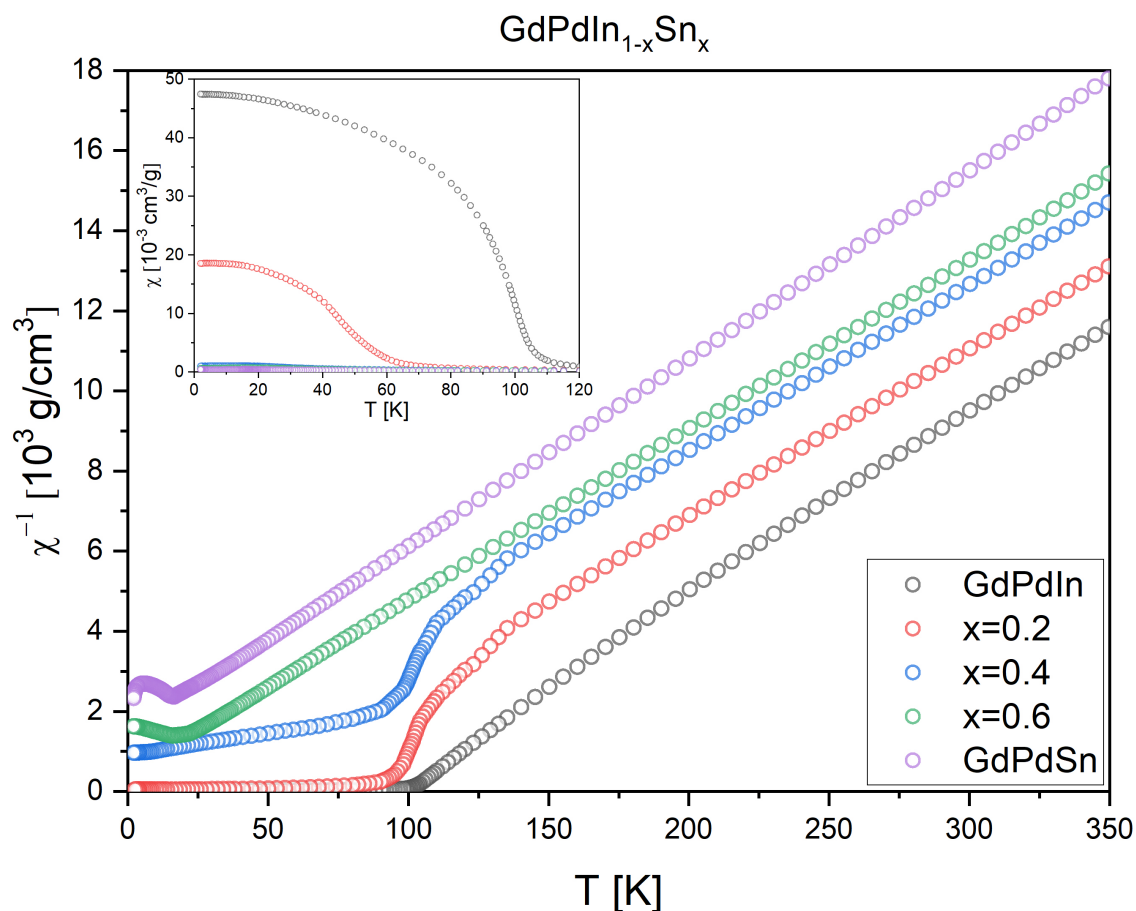
Związek	θ_P [K]	μ_{eff} [μ_B]	$T_{C,N}$ [K]
GdPdIn	100(1)	7.6(1)	100
GdPdIn _{0.8} Sn _{0.2}	44(1)	8.2(1)	44
GdPdIn _{0.6} Sn _{0.4}	-2.5(2)	8.5(1)	9.5, 19
GdPdIn _{0.4} Sn _{0.6}	-12(1)	8.4(1)	16, 21.5
GdPdSn	-31(1)	8.1(1)	5.5, 16.5

W przypadku tej rodziny wszystkie związki z zawartością cyny $0 \leq x \leq 1$ wykazują uporządkowanie magnetyczne w temperaturach od ok. 16.5 K dla GdPdSn do 100 K dla GdPdIn. Temperatura ta rośnie wraz ze zmniejszającą się zawartością cyny w danym stopie.

Począwszy od wyjściowego GdPdIn, aż do całkowicie domieszkowanego składu GdPdSn można zauważyć systematyczny spadek paramagnetycznej temperatury Curie - od wartości dodatnich aż po ujemne. Z tego wynika, że w przypadku tej serii występują różnego rodzaju uporządkowania magnetyczne: dla niewielkich koncentracji cyny $x=\{0, 0.2\}$ uporządkowanie momentów jest ferromagnetyczne ($\theta_P > 0$), natomiast wszystkie pozostałe składy to antyferromagnetyki ($\theta_P < 0$).

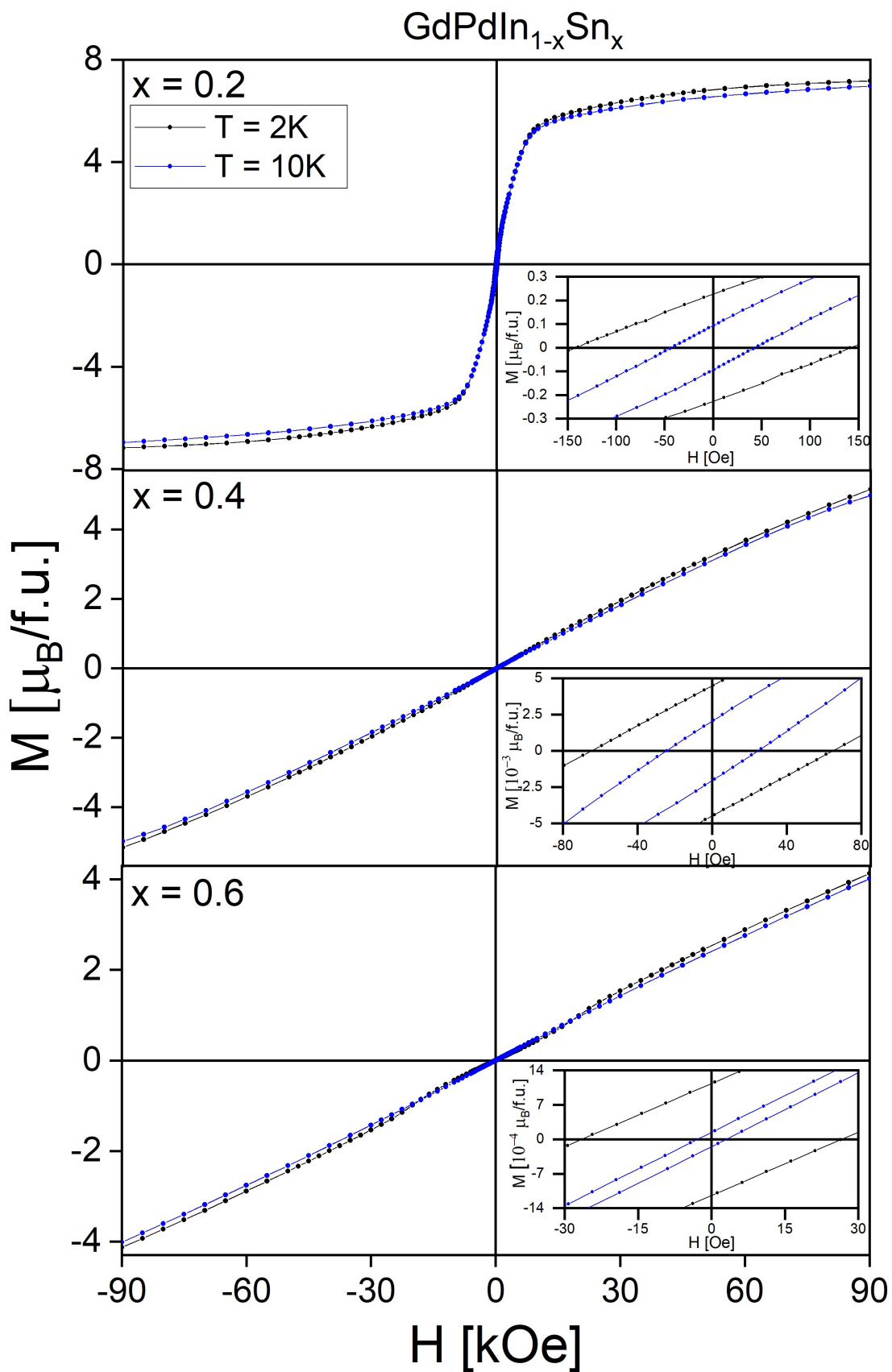
Teoretyczny efektywny moment magnetyczny gadolinu wynosi $7.94 \mu_B$. Uzyskane z dopasowań wyniki dla większości związków są nieznacznie wyższe od wartości teoretycznej.

Wyniki zebrane z pomiarów VSM dla rodziny GdPdIn $_{1-x}$ Sn $_x$ przedstawione są na rysunkach nr 70 (odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury; na wstawce pokazano podatność w niskich temperaturach) i nr 71 (moment magnetyczny w funkcji przyłożonego pola).



Rysunek 70: Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej dla rodziny GdPdIn $_{1-x}$ Sn $_x$ w polu 1 kOe.

Analiza krzywych izotermicznych potwierdza to, o czym wspomniano powyżej - dla próbki GdPdIn $_{0.8}$ Sn $_{0.2}$ widać cały moment magnetyczny, co jest typowe dla uporządkowania ferromagnetycznego. Z kolei dla wyższych koncentracji cyny widać około połowę wartości momentu gadolinu, czyli dla tych związków obserwuje się antyferromagnetyzm - zewnętrzne pole jest za słabe, aby ustawić wszystkie momenty zgodnie z przyłożonym kierunkiem. Co ciekawe, nie widać współistnienia składowej ferro i antyferromagnetycznej, co świadczy o skokowej zmianie znaku całek wymiany. Jest to kolejny dowód na dużą wrażliwość oddziaływań RKKY na zmianę stechiometrii oraz/lub zmiany geometryczne podczas domieszkowania cyną.

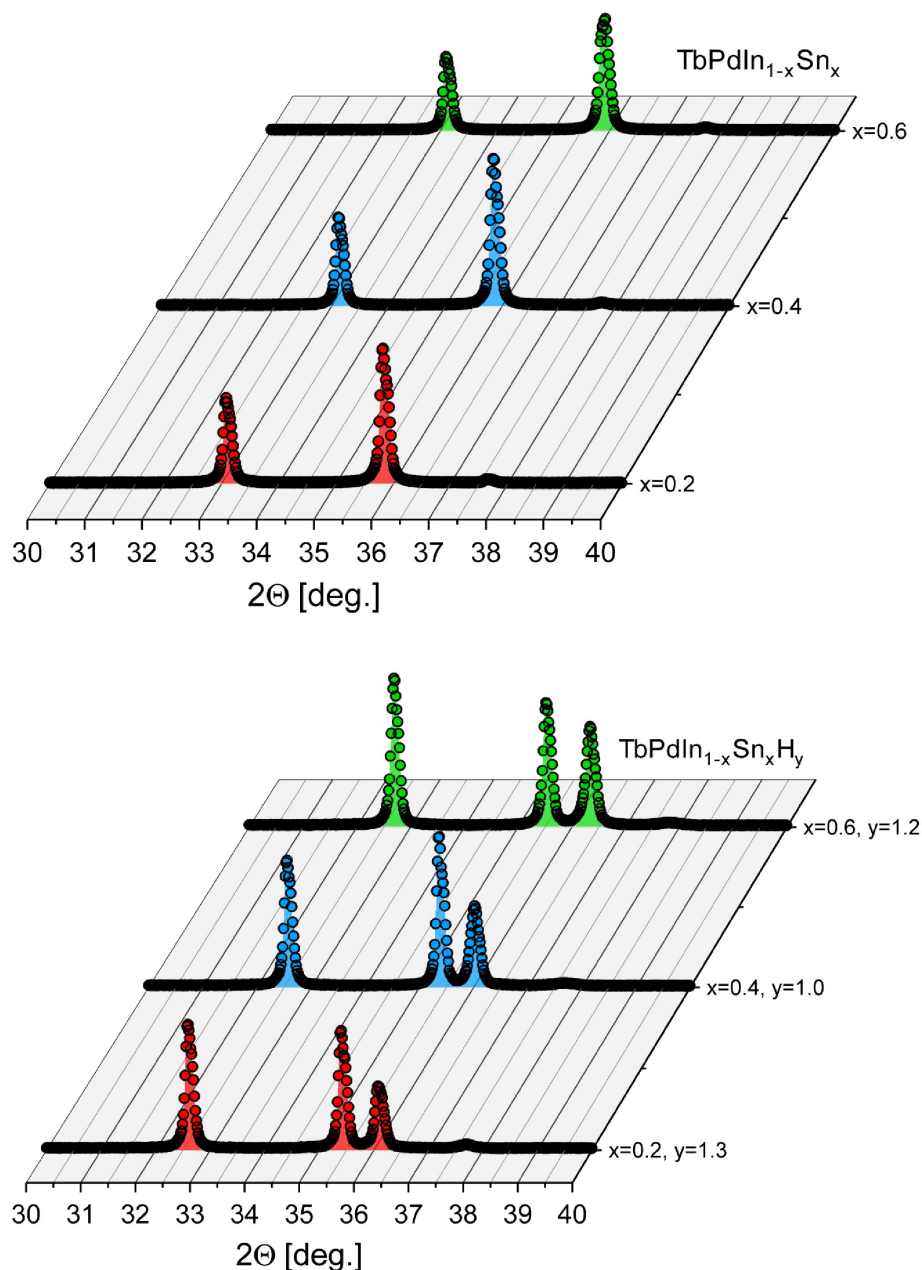


Rysunek 71: Izotermiczne krzywe namagnesowania związków GdPdIn_{1-x}Sn_x (wstawki: pozostałość magnetyczna i pole koercji).

4.4 TbPdIn_{1-x}Sn_x

4.4.1 Właściwości strukturalne

Dyfraktogramy rentgenowskie związków z rodziny TbPdIn_{1-x}Sn_x przedstawiono na rys. 72. Brakuje wyniku dla koncentracji cyny $x = 0.8$, ponieważ jest to próbka dwufazowa i nie została zbadana. Podobnie jak w przypadku rodziny GdPdIn_{1-x}Sn_x stwierdzono, że heksagonalna struktura ZrNiAl jest stabilna dla koncentracji cyny z przedziału $0 \leq x \leq 0.6$, zarówno dla stopów czystych, jak i wodorków.



Rysunek 72: Dyfraktogramy rentgenowskie związków TbPdIn_{1-x}Sn_x i ich wodorków.

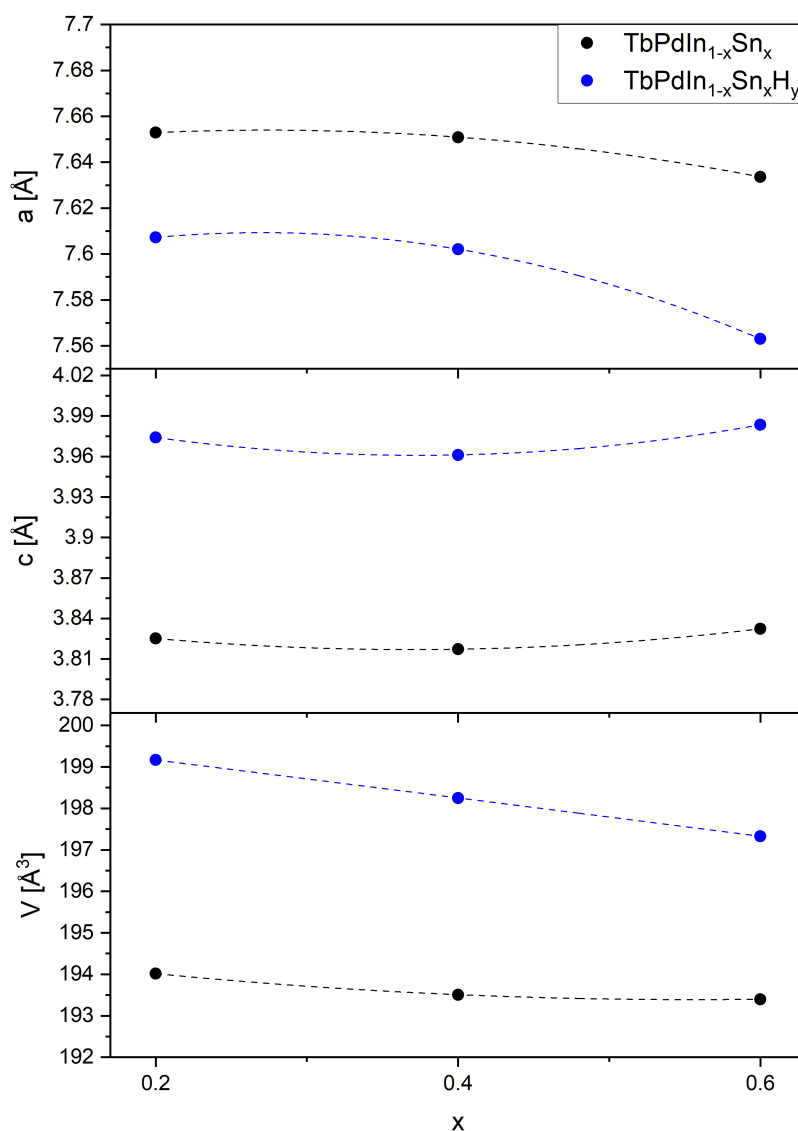
Wszystkie dane strukturalne badanej rodziny (parametry sieci, objętość komórki elementarnej, parametry pozycyjne oraz odległości między atomami terbu) zostały zebrane w tabeli 18. Analizując tabelę można dostrzec, że odległości między atomami terbu maleją po wodorowaniu, natomiast parametry pozycyjne wykazują oscylacyjne zachowanie.

Tabela 18: Parametry strukturalne stopów $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich wodorków.

x	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	x_{Tb}	x_{In}	$d_{\text{Tb-Tb}}$ [Å]	R_{Bragg} (%)
$x=0^*$	7.65(1)	3.81(1)	193.1	-	-	-	-
$x=0.2$	7.65368(3)	3.82650(3)	194.121(2)	0.59132(21)	0.25376(23)	4.0138	9.98
$\text{H}_{1.2}$	7.60519(24)	3.97342(16)	199.029(3)	0.59463(24)	0.25439(22)	4.0017	11.0
$x=0.4$	7.65194(20)	3.81781(15)	193.592(2)	0.59173(27)	0.25421(31)	4.0145	14.5
$\text{H}_{1.0}$	7.60174(26)	3.96065(22)	198.209(4)	0.59154(27)	0.25504(27)	3.9874	14.1
$x=0.6$	7.63103(24)	3.83086(19)	193.194(3)	0.59148(33)	0.25889(35)	4.0025	15.6
$\text{H}_{1.3}$	7.56235(33)	3.98323(25)	197.279(4)	0.59281(24)	0.25315(24)	3.9718	11.6

* [80]

Zmienność parametrów sieci oraz objętości komórki elementarnej w funkcji koncentracji cyny pokazano na rys. 73. Widać, że parametry sieci czystych stopów wraz ze wzrostem koncentracji cyny zmieniają się nieznacznie - parametr sieci a maleje, natomiast parametr c rośnie. Wyraźniejsze zmiany widać dla wodorków, szczególnie jeśli chodzi o parametr a .

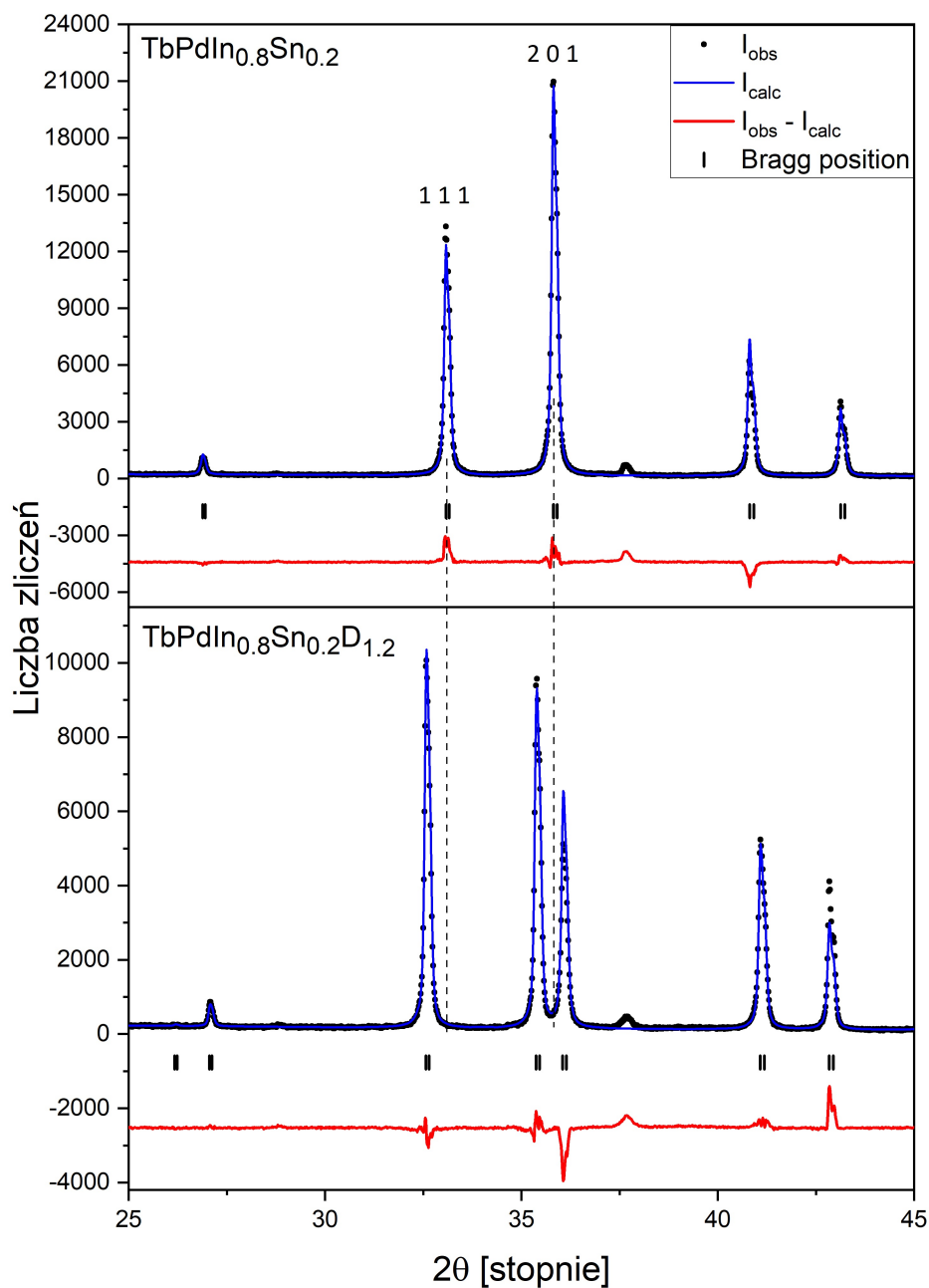


Rysunek 73: Parametry sieci oraz objętość komórki elementarnej stopów $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich wodorków w zależności od koncentracji cyny.

W związku z wyraźnymi zmianami parametrów sieci po wodorowaniu (szczególnie parametr c), względne zmiany ww. parametrów zostały zebrane w tabeli 19, a na rys. 74 zestawiono ze sobą 2 fragmenty dyfraktogramów: przed i po wodorowaniu.

Tabela 19: Zmiany parametrów sieci pod wpływem deuterowania dla $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

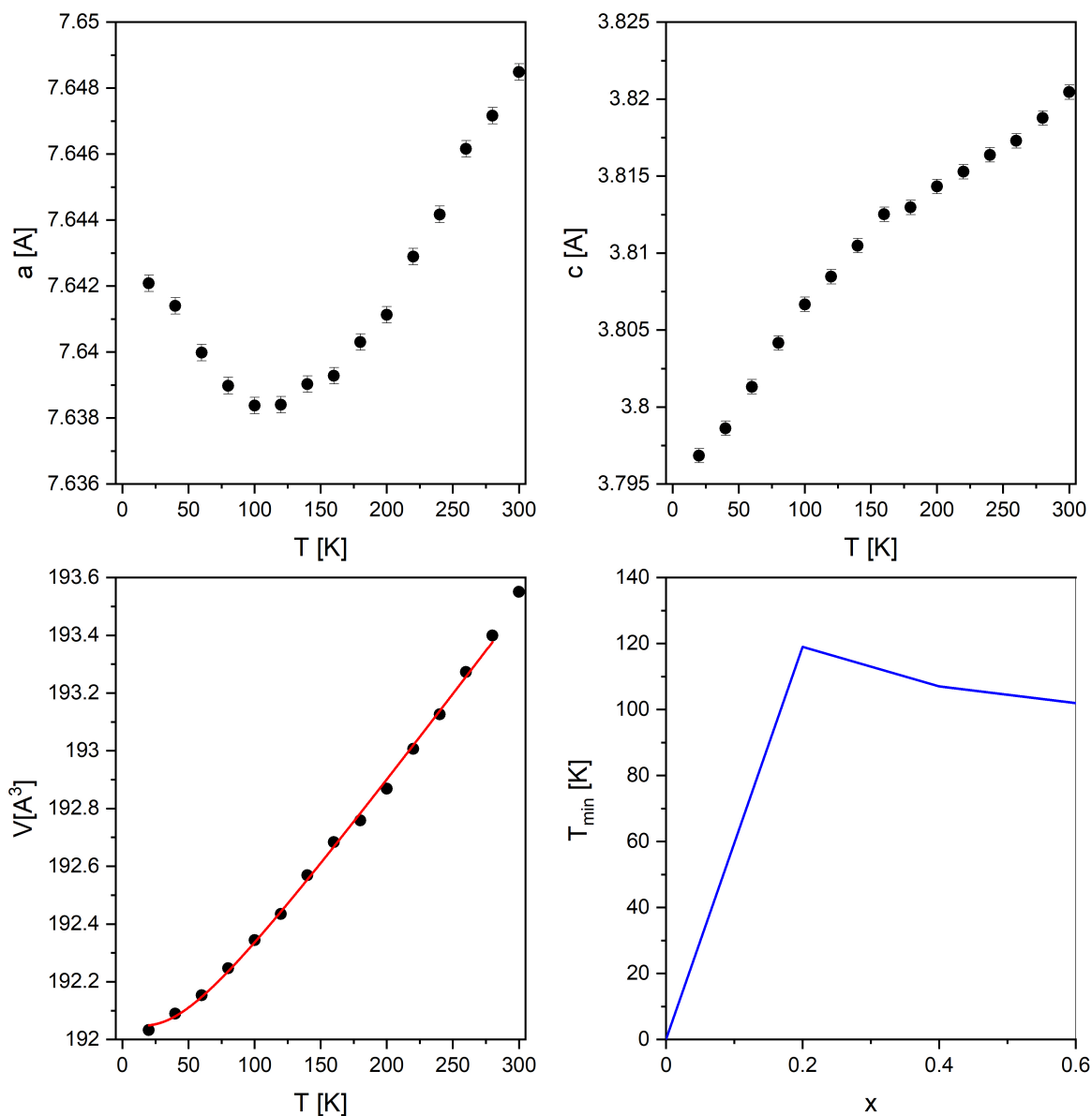
Związek	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
$\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{D}_{1.2}$	-0.634	3.840	2.528
$\text{TbPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{D}_{1.0}$	-0.656	3.741	2.385
$\text{TbPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{D}_{1.3}$	-0.900	3.977	2.114



Rysunek 74: Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich dla $\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ i jego deuterku.

Przesunięcie refleksów związanych z parametrem sieci a w prawo jest niewielkie (podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych rodzin), ponieważ struktura minimalnie się kurczy w tym kierunku (ciężko to zauważyć analizując widma z rys. 74). Dla parametru sieci c zmiana jest wyraźna - struktura poszerza się w tym kierunku średnio o ok. 3.8%, stąd przesunięcie refleksów związanych z parametrem c w lewo (np. dla refleksu 111 czy 201). Jest to kolejna już rodzina związków, dla której potwierdza się anizotropowe zachowanie struktury krystalicznej. Ostatecznie zmiany parametrów a oraz c prowadzą do wzrostu objętości komórki elementarnej o ok. 2.3% - im mniejsza zawartość cyny, tym większy wzrost tej objętości.

Przeprowadzone badania dyfrakcji rentgenowskiej w niskich temperaturach (do 20 K) ponownie pokazały, że nie następuje przejście strukturalne w badanej serii dla $x \leq 0.6$.



Rysunek 75: Temperaturowa zależność struktury $\text{TbPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$: a) parametr sieci a ; b) parametr sieci c , c) objętość komórki elementarnej z dopasowaniem Debye'a, d) temperatura, dla której obserwuje się minimum parametrów a sieci badanych stopów.

Oba parametry wykazują dość nieregularne zachowanie wraz ze wzrostem temperatury. Mianowicie parametr a wykazuje głębokie minimum w temperaturze ok. 110 K. Jest to o tyle ciekawe, że w dotychczas przeanalizowanych rodzinach było odwrotnie - to parametr sieci c wykazywał minimum. W tym przypadku parametr sieci c rośnie wraz ze wzrostem temperatury, ale nie jest to typowy wzrost - po przekroczeniu temperatury 150 K poszerzanie komórki elementarnej w tym kierunku zachodzi wolniej. Jednakże, objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury nie wykazuje anomalii i może być analizowana modelem Debye'a-Grüneisena.

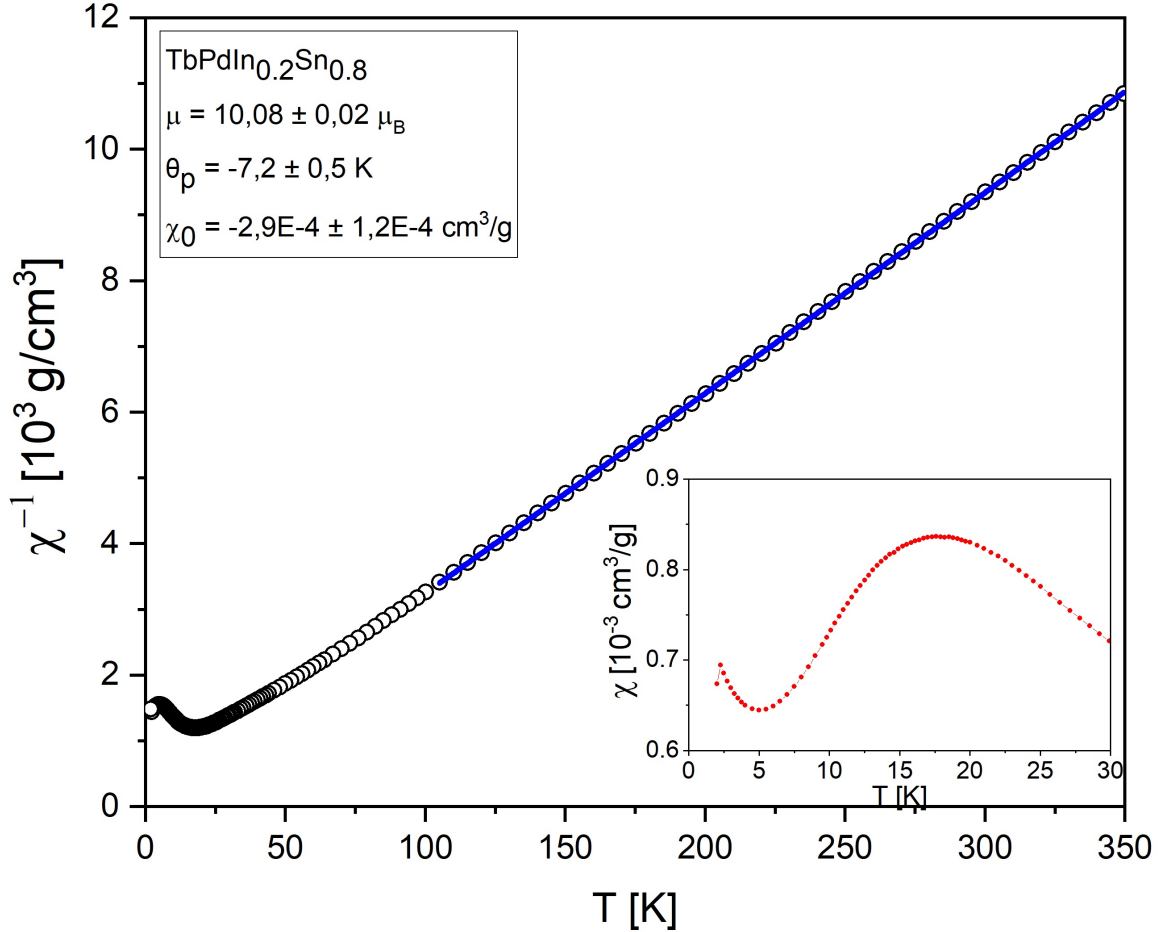
Parametry otrzymane z dopasowania modelu dla wszystkich badanych stopów zebrano w tabeli 20. Wszystkie trzy, tj. ekstrapolowana wartość objętości w temperaturze 0 K, współczynnik I_c oraz temperatura Debye'a θ_D maleją wraz ze wzrostem koncentracji cyny.

Tabela 20: Dopasowane parametry równania (43) dla $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Związek	V_0 [\AA^3]	I_c [$\text{\AA}^3/\text{K}$]	θ_D [K]
$\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	192.60(2)	0.0202(8)	287(19)
$\text{TbPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	192.05(2)	0.0189(5)	201(11)
$\text{TbPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	191.56(2)	0.0143(2)	195(17)

4.4.2 Właściwości magnetyczne

Temperaturową zależność odwrotności podatności magnetycznej wraz z dopasowaniem zmodyfikowanego prawa Curie-Weissa przedstawiono dla składu $\text{TbPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ na rys. 76; we wstawce pokazano podatność magnetyczną w niskich temperaturach (widoczne przejścia magnetyczne). Zbiorcze zestawienie przebiegów podatności magnetycznej pokazano na rys. 77, a dane uzyskane z ww. pomiarów dla całej rodziny zestawiono w tabeli 21.



Rysunek 76: Temperaturowa zależność podatności magnetycznej dla $\text{TbPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ w polu 1 kOe.

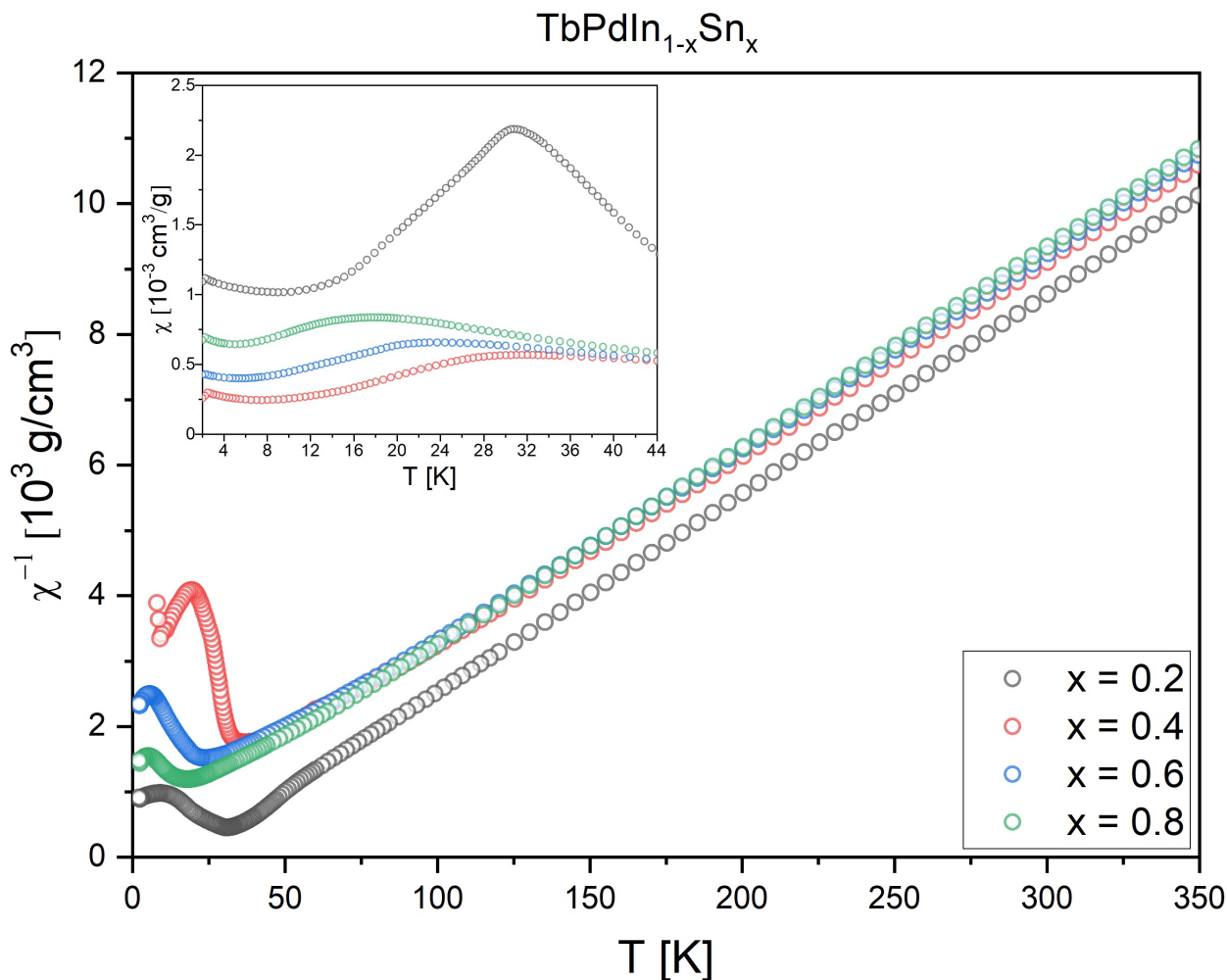
Tabela 21: Właściwości magnetyczne stopów $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Związek	θ_P [K]	μ_{eff} [μ_B]	$T_{C,N}$ [K]
TbPdIn^*	6	10.4	70
$\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	17(1)	10.0(1)	2.2, 31
$\text{TbPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	-13(1)	10.4(1)	2.5, 31
$\text{TbPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	-14(1)	10.3(1)	2.2, 24
$\text{TbPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	-7(1)	10.1(1)	2.2, 18

* [3]

W przypadku rodziny $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ wszystkie związki wykazują uporządkowanie magnetyczne. Podobnie jak dla rodziny $\text{GdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, tutaj również dla niewielkich koncentracji cyny związki są ferromagnetyczne, a pozostałe składy $x = \{0.4, 0.6, 0.8\}$ to antyferromagnetyki. Maksymalna temperatura uporządkowania wynosi 70 K dla TbPdIn i w miarę domieszkowania cyną spada ona do wartości ok. 18 K dla koncentracji cyny $x = 0.8$. Dla wszystkich składów zaobserwowano dodatkowe przejście poniżej $T_{C,N}$.

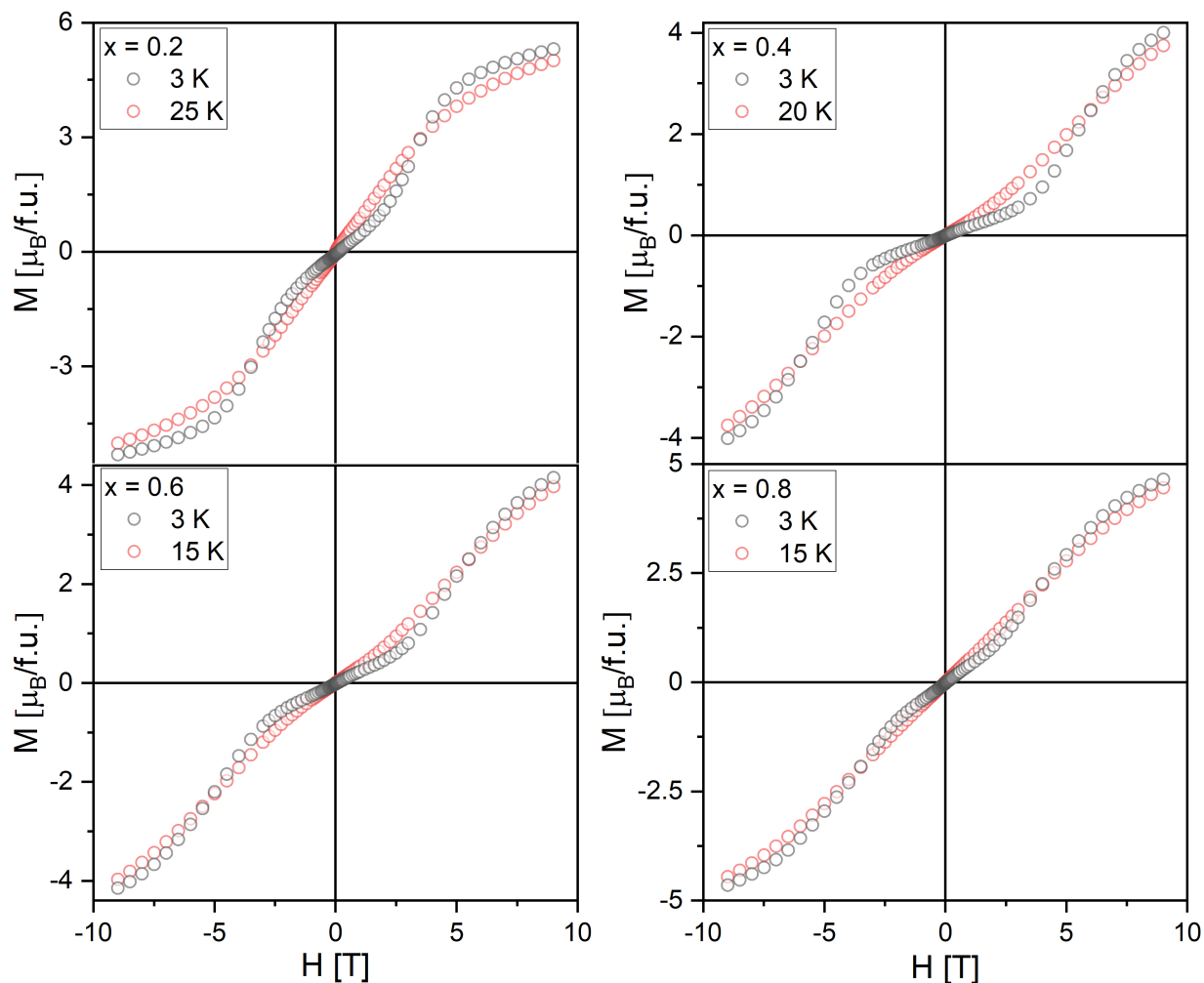
Efektywny moment magnetyczny terbu wynosi $9.72 \mu_B$. Uzyskane z dopasowań momenty dla większości związków są nieznacznie wyższe od wartości teoretycznej.



Rysunek 77: Temperaturowa zależność podatności magnetycznej dla rodziny $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ w polu 1 kOe.

Z analizy krzywych izotermicznych (rys. 78) wynika, że dla żadnego ze związków nie widać pełnego momentu magnetycznego terbu, co potwierdza uporządkowanie antyferromagnetyczne tych stopów. Mimo że z pomiarów VSM dla $\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ otrzymano $\theta_P > 0$, co wskazuje na uporządkowanie ferromagnetyczne, to (jak wspomniano) na izotermach nie widać całkowitego momentu - moment ten jest największy w porównaniu z innymi składami i wynosi niecałe $6 \mu_B/\text{f.u.}$, co sugeruje, że zewnętrzne pole ustawiło większość momentów zgodnie z przyłożonym kierunkiem. Można domniemywać, że struktura magnetyczna jest dość skomplikowana.

Jak wspomniano, moment terbu jest dość duży i wynosi $9.72 \mu_B$, w związku z czym, na dyfraktogramach uzyskanych z badań neutronowych w niskich temperaturach widać duży wkład

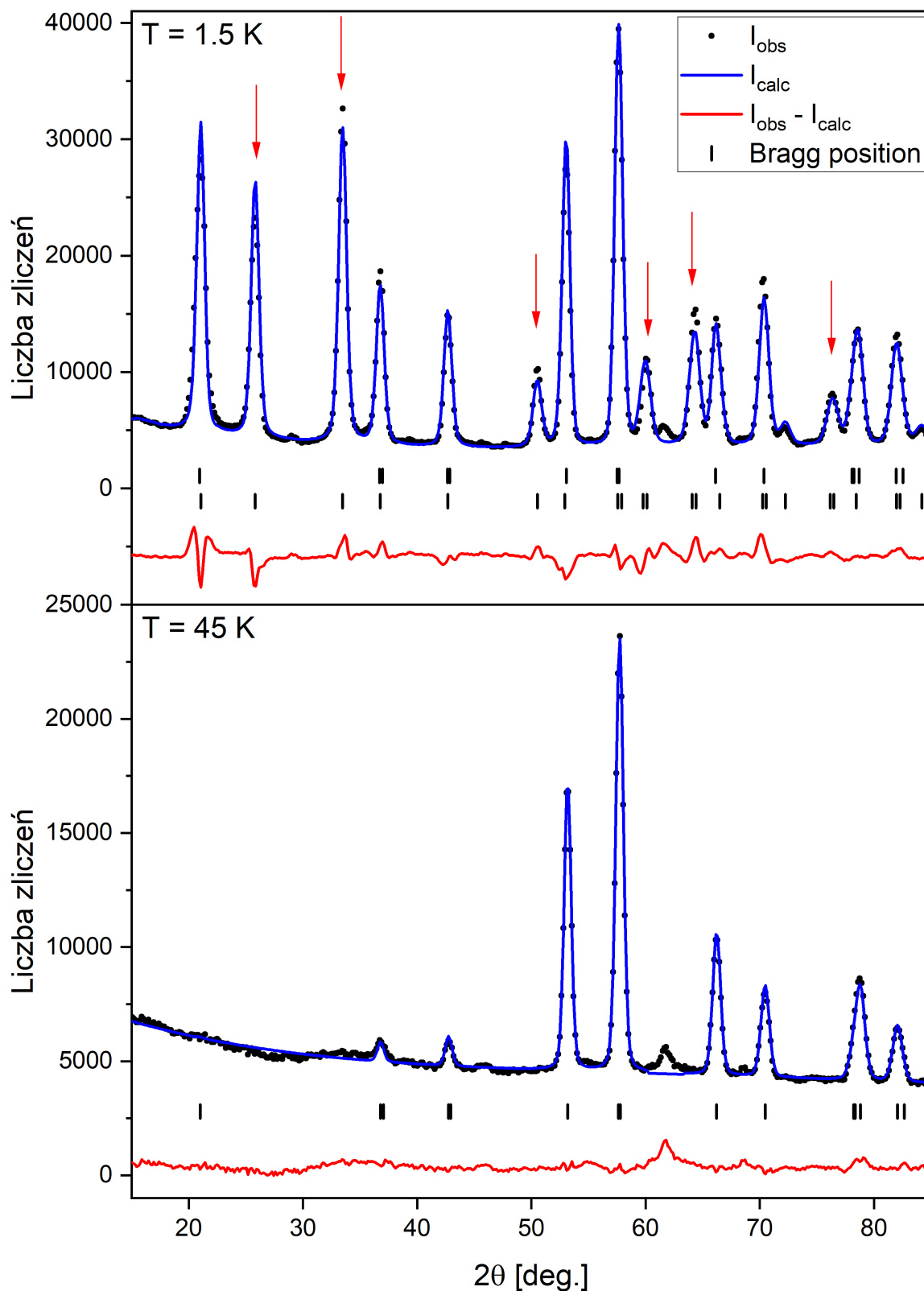


Rysunek 78: Izotermiczne krzywe namagnesowania związków $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

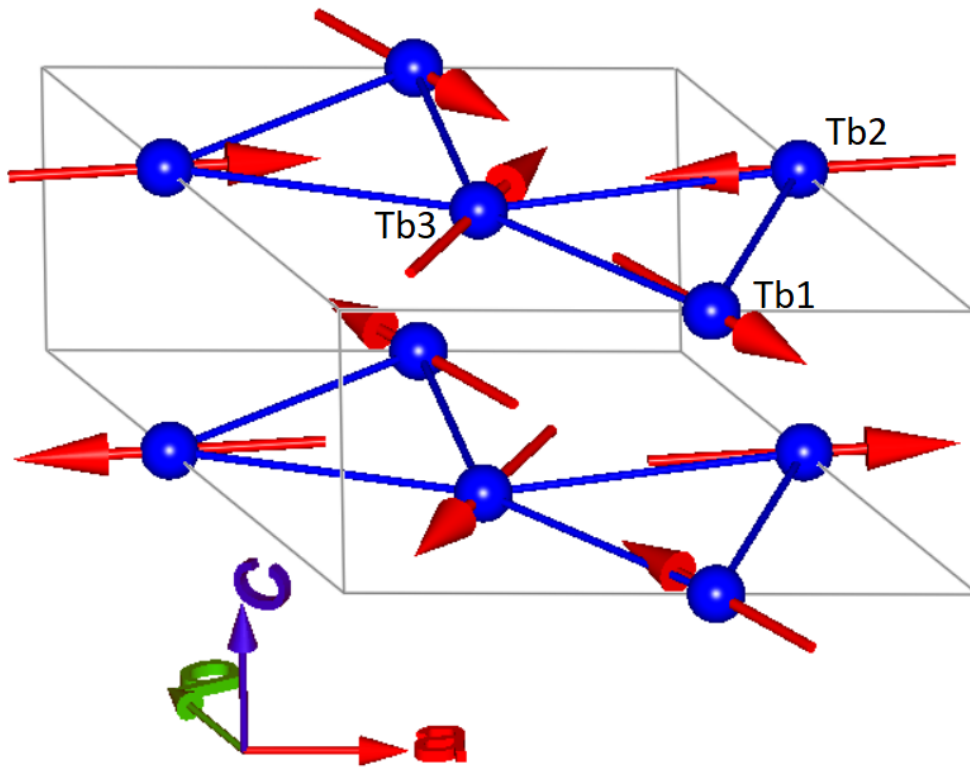
pochodzący od uporządkowania magnetycznego (rys. 79). Przykładowe widma dla wybranego składu $\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ zaprezentowano w dwóch różnych temperaturach: 1.5 K i 45 K, ponieważ związek ten, zgodnie z pomiarami VSM, porządkuje się w temperaturze 38 K.

Dla najniższej temperatury refleksy fazy magnetycznej (oznaczone czerwoną strzałką) mają wysokie natężenia pochodzące tylko od wkładu magnetycznego. Jest to struktura modulowana wektorem propagacji $(1/2; 0; 1/2)$.

Dopasowanie widma w $T = 1.5$ K pozwoliło określić, jak orientują się momenty magnetyczne tego związku (rys. 80) - widać uporządkowanie AF pomiędzy płaszczyznami ab .



Rysunek 79: Dyfraktogramy neutronowe dla $\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$: $T = 1.5 \text{ K}$ - faza magnetyczna (górny rząd indeksów dotyczy struktury krystalicznej, a dolny - magnetycznej); $T = 45 \text{ K}$ - brak wkładu magnetycznego. Mały refleks powyżej 60° pochodzi od aluminium (holder). Strzałki pokazują refleksy wskazujące na występowanie wektora propagacji.



Rysunek 80: Struktura magnetyczna $\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ - uporządkowanie momentów magnetycznych terbu w temperaturze 1.5 K.

W tabeli 22 przedstawiono jak zmieniają się parametry struktury krystalicznej i wielkość momentu magnetycznego dla analizowanego składu w zależności od temperatury. Ponownie widać, że moment magnetyczny maleje ze wzrostem temperatury, co skutkuje brakiem wkładu magnetycznego w temperaturze 45 K, co zgadza się z pomiarami VSM (związek ten w tej temperaturze jest już paramagnetykiem).

Tabela 22: Parametry sieci a , c oraz moment magnetyczny wyznaczone w pomiarach neutronowych dla $\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$.

T [K]	a [Å]	c [Å]	x_{Tb}	μ [μ_B]
1.5	7.68051(34)	3.81676(88)	0.58740(24)	6.9(1)
20	7.68413(88)	3.81388(69)	0.58683(92)	6.6(1)
30	7.68522(85)	3.81456(76)	0.58975(41)	3.2(5)
35	7.65294(55)	3.80014(41)	0.59143(50)	0.9(3)
45	7.65270(47)	3.80148(35)	0.59165(42)	-

Momenty magnetyczne w stopach z rodziny $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ orientują się podobnie - są ustawione prostopadle do osi c (kąt $\theta = 90^\circ$), a względem osi a są wychylone o kąt równy ok. 130° (poza jednym wyjątkiem dla $x = 0.6$). W przypadku zaprezentowanego powyżej składu $\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$, każdy z trzech momentów magnetycznych ustawia się pod innym kątem do osi a .

Tabela 23: Właściwości magnetyczne stopów $\text{TbPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich deuterków uzyskane z dyfrakcji neutronów.

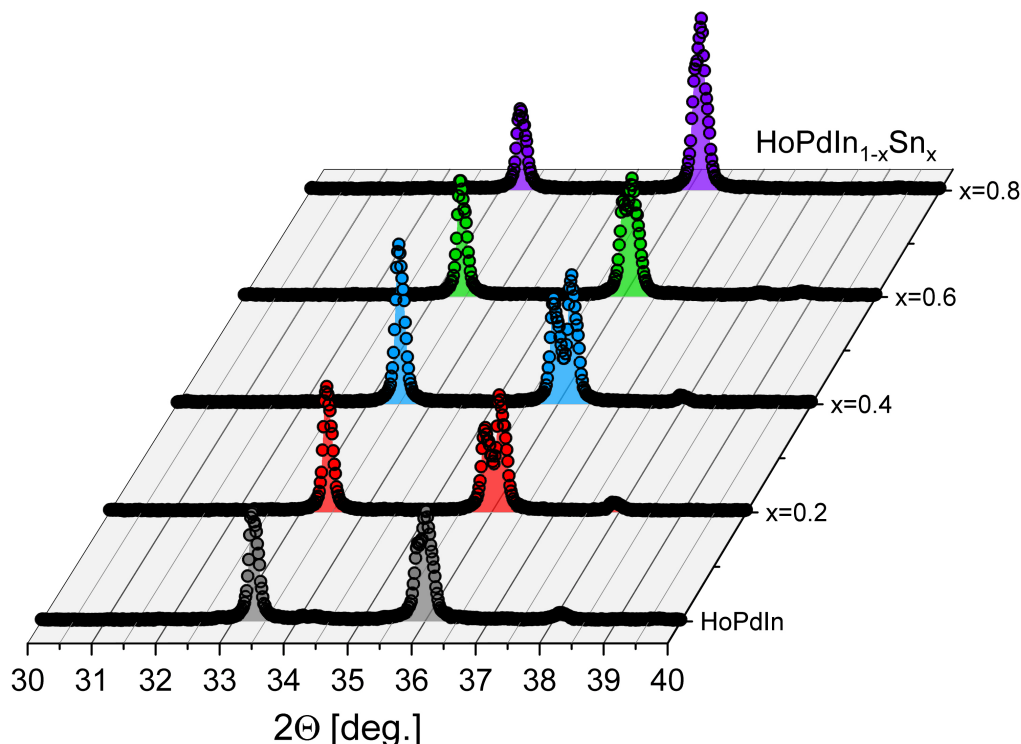
Związek	T [K]	μ [μ_{B}]	φ [°]	θ [°]	$\vec{\mathbf{k}}$
$\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}^*$	1.5	7.6(8)	130(1) 188(2) 246(2)	90	(1/2; 0; 1/2)
$\text{TbPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	2	5.7(8)	133(2)	90	(1/2; 0; 1/2)
$\text{TbPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{D}_{1.0}$	4	1.6(4)	137(1)	90	-
$\text{TbPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	2	6.9(4)	90(5)	90	(1/2; 0; 1/2)
$\text{TbPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{D}_{0.9}$	4	0.7(7)	137(2)	90	-

*trzy pozycje odnoszą się do atomów zaznaczonych na rys. 80

4.5 HoPdIn_{1-x}Sn_x

4.5.1 Właściwości strukturalne

Na rys. 81 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie wszystkich badanych związków z rodziny HoPdIn_{1-x}Sn_x. Analizując dyfraktogramy stwierdzono stałość struktury heksagonalnej dla koncentracji cyny z przedziału $0 \leq x \leq 0.8$. Wszystkie dane strukturalne (parametry sieci, objętość komórki elementarnej, parametry pozycyjne oraz odległości między atomami holmu) zostały zebrane w tabeli 24.

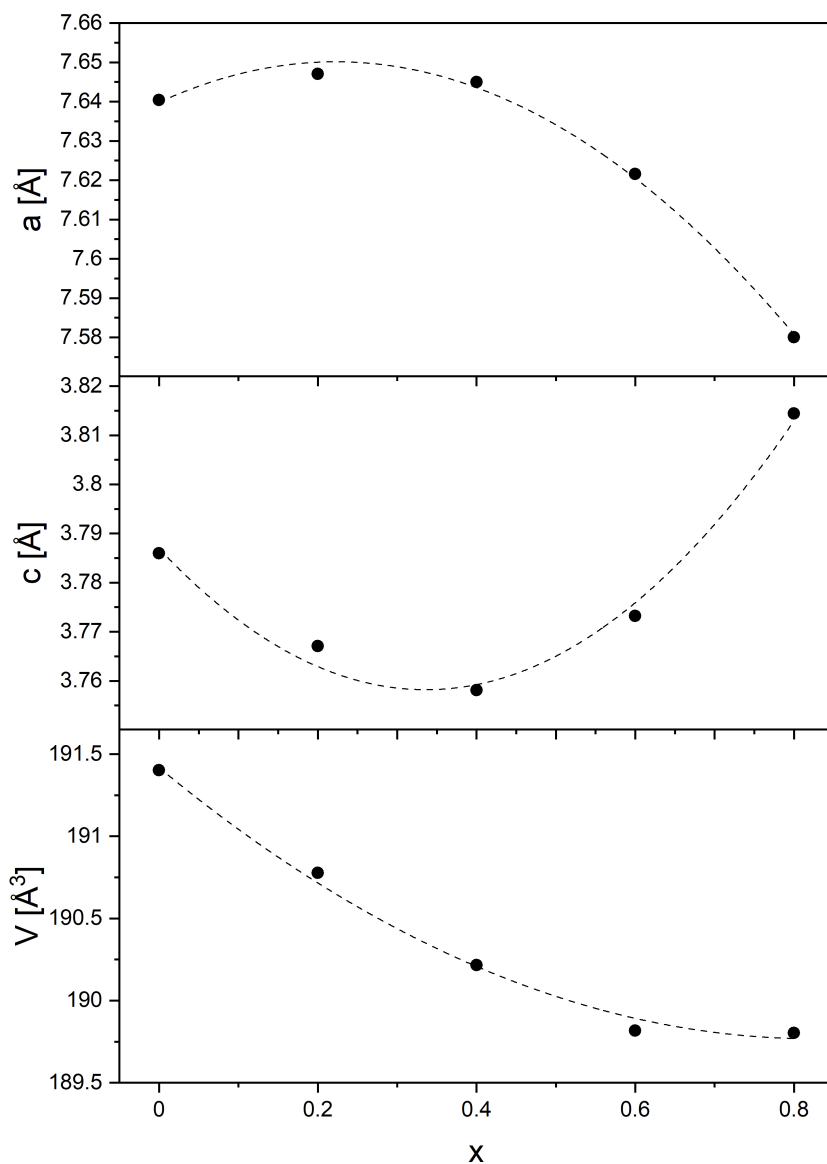


Rysunek 81: Widma dyfrakcyjne związków z rodziny HoPdIn_{1-x}Sn_x.

Tabela 24: Parametry strukturalne stopów HoPdIn_{1-x}Sn_x.

x	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	x _{Ho}	x _{Sn}	d _{Ho-Ho} [Å]	R _{Bragg} (%)
0	7.64045(13)	3.78598(8)	191.402(6)	0.59751(44)	0.25889(45)	4.0323	18.6
0.2	7.64709(15)	3.76708(12)	190.778(2)	0.59265(31)	0.26012(27)	4.0156	13.7
0.4	7.64497(11)	3.75809(8)	190.217(2)	0.59480(27)	0.26002(24)	4.0233	11.7
0.6	7.62159(13)	3.77325(11)	189.818(3)	0.59622(30)	0.26110(28)	4.0169	12.0
0.8	7.58005(4)	3.81443(5)	189.804(3)	0.59394(29)	0.26579(29)	3.9857	16.6

Oba parametry sieci (tab. 24 i rys. 82) wykazują dość nieregularne zachowanie ze zmieniającą się stechiometrią układu: parametr *a* nieznacznie wzrasta do ok. $x = 0.2$, po czym zaczyna maleć - wraz ze wzrostem zawartości cyny jest to coraz gwałtowniejszy spadek. Z kolei parametr *c* początkowo maleje wraz ze wzrostem zawartości koncentracji cyny, dla $x = 0.4$ osiąga minimum, a następnie szybko rośnie. Na wykresie objętości widać, że maleje ona w przedziale $0 < x < 0.8$.



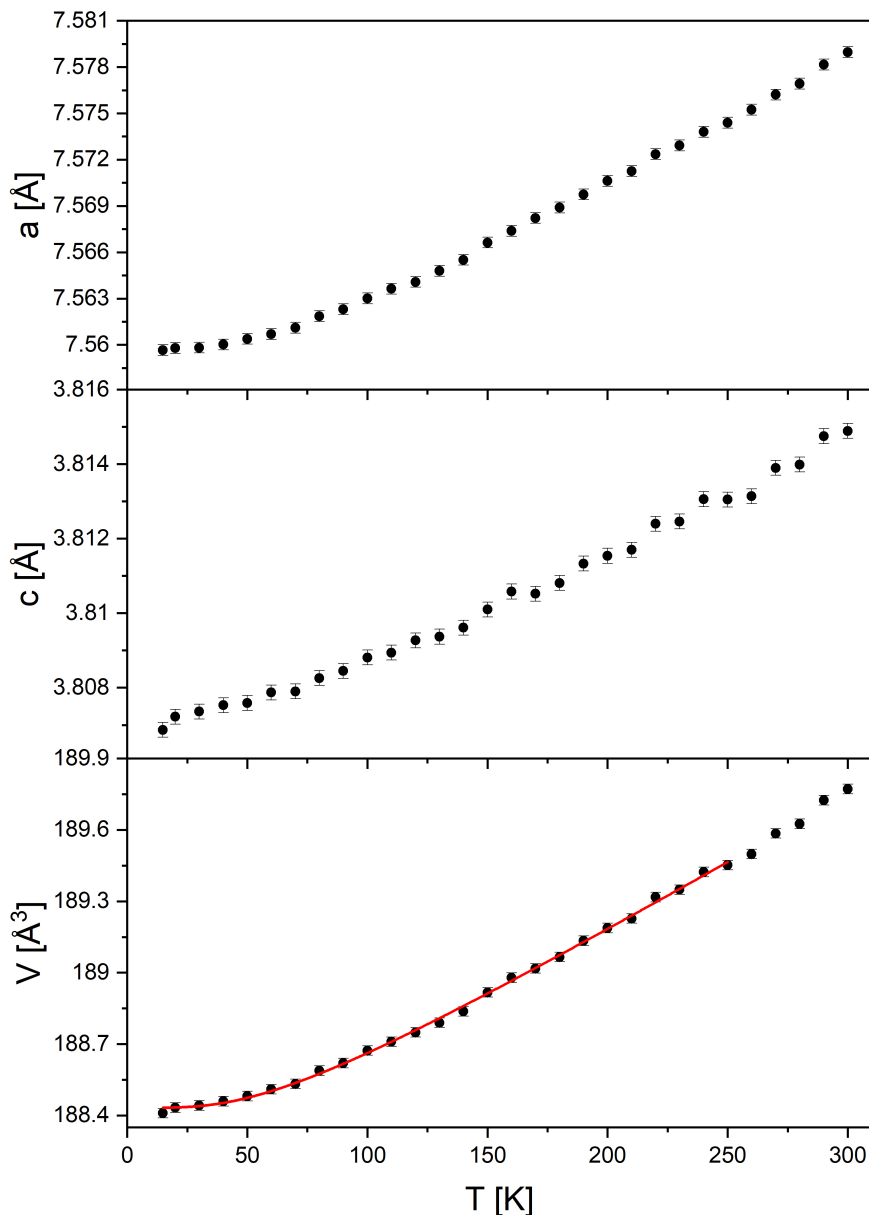
Rysunek 82: Parametry sieci $\text{HoPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ w zależności od koncentracji cyny.

Dla tej serii również wykonano badania niskotemperaturowe XRD, które nie wykazały zmian strukturalnych w zakresie temperatur 20 - 300 K. Otrzymane z dopasowania termicznej zależności objętości parametry zebrano w tabeli 25. Temperatura Debye'a θ_D wykazuje oscylacyjne zachowanie - rośnie i maleje w zależności od składu, co można było zaobserwować także w rodzinie $\text{GdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Tabela 25: Dopasowane parametry równania (43) dla $\text{HoPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Związek	V_0 [Å ³]	I_c [Å ³ /K]	θ_D [K]
$\text{HoPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	189.50(1)	0.0192(1)	321(15)
$\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	188.724(4)	0.0191(3)	209(8)
$\text{HoPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	188.636(1)	0.0182(9)	252(16)
$\text{HoPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	188.432(5)	0.0177(4)	228(11)

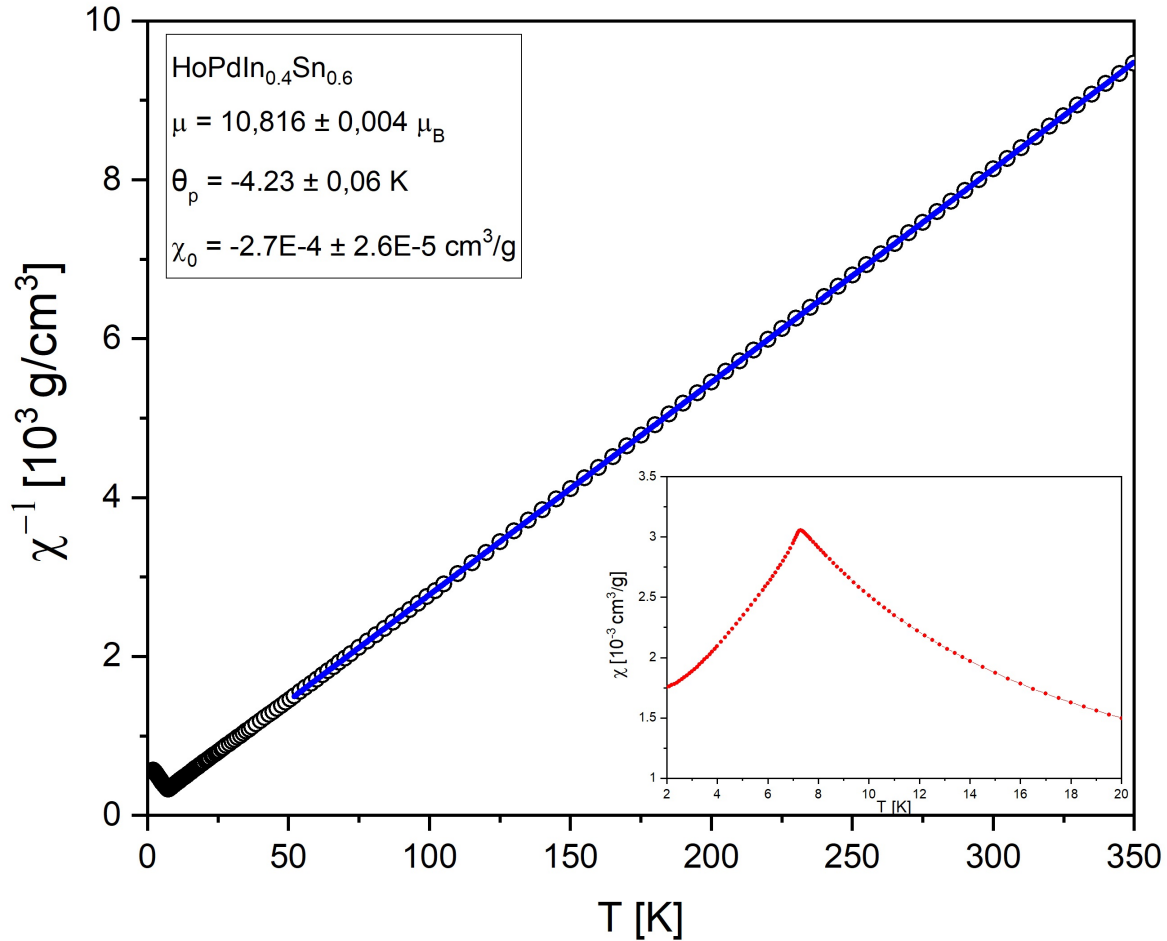
Przykładową zależność parametrów sieci i objętości komórki w zależności od temperatury pokazano na rys. 83 dla wybranego składu $\text{HoPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$. Oba parametry rosną wraz ze wzrostem temperatury (rozszerzalność temperaturowa), nie tylko dla wybranego związku, ale dla całej rodziny $\text{HoPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$. Oznacza to, że rodzina ta razem z $\text{NdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ to jedyne dwa przypadki ze wszystkich przebadanych w tej pracy związków typu $\text{RPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, ($R = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$), które nie wykazują minimum w zależności temperaturowej żadnego z parametrów sieci - zarówno oba parametry, jak i objętość komórki elementarnej rosną w miarę wzrostu temperatury zgodnie z przewidywaniami.



Rysunek 83: Temperaturowa zależność struktury stopu $\text{HoPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$: a) parametr sieci a ; b) parametr sieci c , c) objętość komórki elementarnej z dopasowaniem Debye'a.

4.5.2 Właściwości magnetyczne

Analizę danych uzyskanych z pomiarów VSM, rozpoczęto od dopasowania zmodyfikowanego prawa Curie-Weissa do temperaturowej zależności podatności. Przykładowe dopasowanie (powyżej 50 K) przedstawiono dla składu $\text{HoPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ na rys. 84. Wszystkie dane uzyskane z ww. dopasowania oraz odczytane z wykresów temperatury Curie/Néela zestawiono w tabeli 26.



Rysunek 84: Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej dla składu $\text{HoPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ w polu 1 kOe.

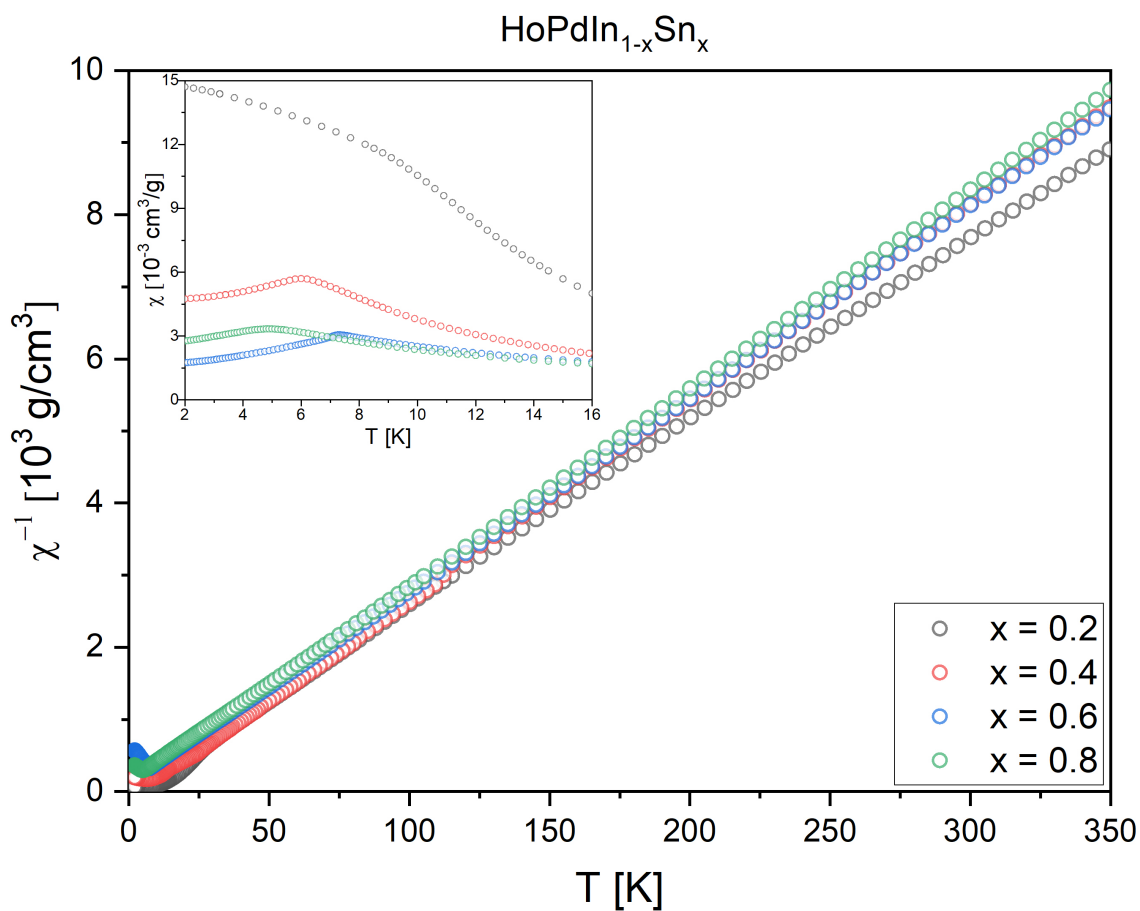
Tabela 26: Właściwości magnetyczne stopów $\text{HoPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Związek	θ_P [K]	μ_{eff} [μ_B]	$T_{C,N}$ [K]
HoPdIn^*	7	10.8	25
$\text{HoPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	2.0(2)	10.7(1)	12.2
$\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	-1.6(1)	10.8(1)	8.6
$\text{HoPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	-4.2(1)	10.8(1)	7.2
$\text{HoPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	-4.7(1)	10.7(1)	4.9

* [3]

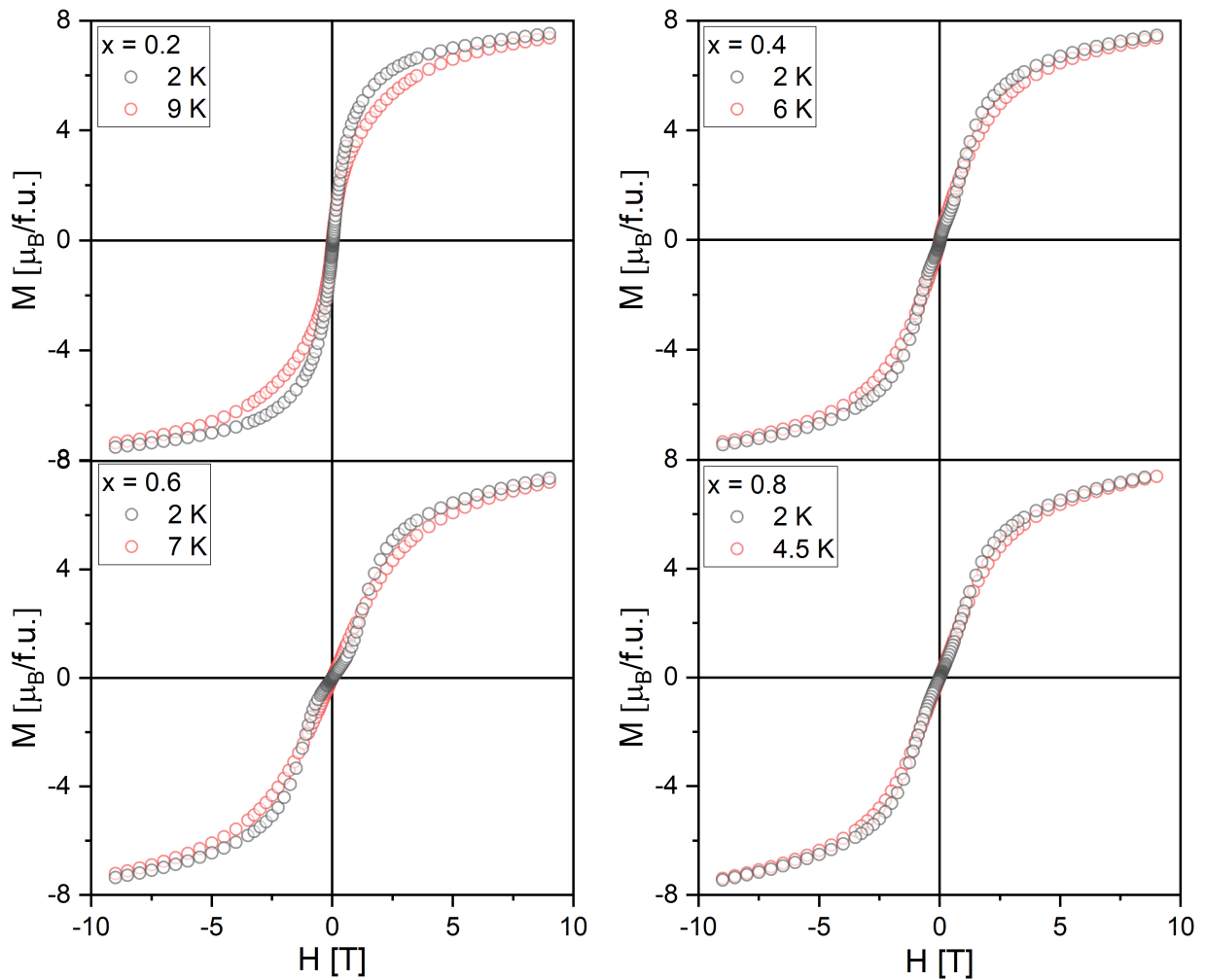
W rodzinie $\text{HoPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ wszystkie związki wykazują uporządkowanie magnetyczne. Temperatury porządkowania maleją wraz ze wzrostem koncentracji cyny, tak jak w poprzednio przeanalizowanych rodzinach. Podobnie jak w rodzinach z gadolinem i terbem, dwa pierwsze składy dla koncentracji cyny $x=\{0, 0.2\}$ są ferromagnetykami, a dla wyższych stężeń cyny związki porządkują się antyferromagnetycznie. Wnioskuje się o tym na podstawie znaku θ_P , której to wartość dla tej rodziny maleje wraz z domieszkowaniem cyną. Ponadto przebiegi podatności dla związków $x=\{0.6, 0.8\}$ wykazują typowe, ostre maksima w temperaturze porządkowania. Efektywny moment magnetyczny holmu wynosi $10.61 \mu_B$. Uzyskane z dopasowań wyniki dobrze zgadzają się z wartością teoretyczną.

Wyniki zbiorcze zebrane z pomiarów VSM dla rodziny $\text{HoPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ przedstawione są na rysunkach nr: 85 (odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury) i rys. 86 (moment magnetyczny w funkcji przyłożonego pola).



Rysunek 85: Temperaturowa zależność podatności magnetycznej dla rodziny $\text{HoPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ w polu 1 kOe.

Na krzywych izotermicznych (rys. 86) nie widać całkowitego momentu magnetycznego holmu dla żadnej ze zmierzonych próbek (widać ok. 75% jego wartości), co sugeruje uporządkowanie AF lub składową AF. Dodatkowo na wykresie dla $x = 0.6$ widoczne jest przejście metamagnetyczne w polu 9 kOe.

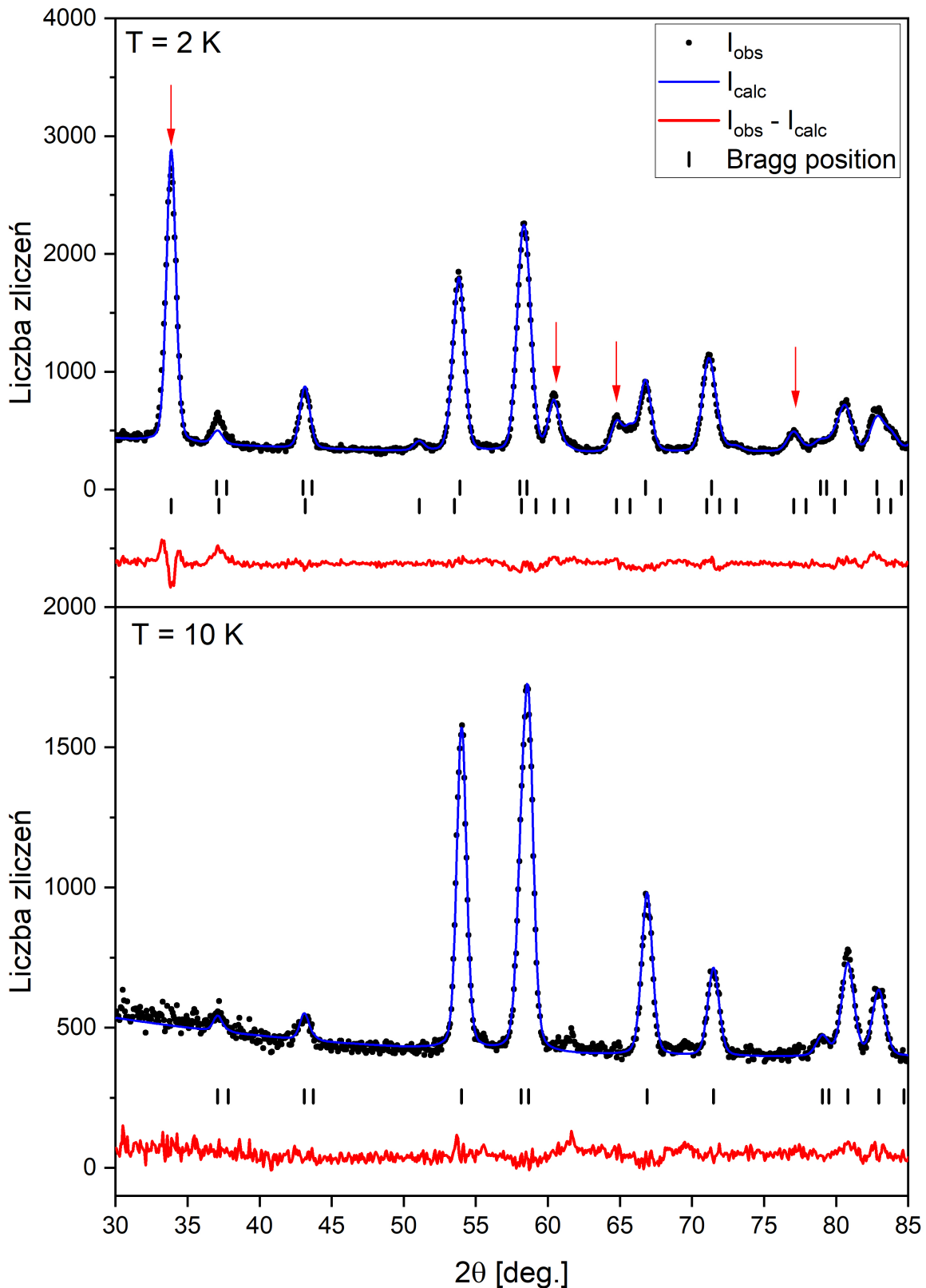


Rysunek 86: Izotermiczne krzywe namagnesowania związków $\text{HoPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

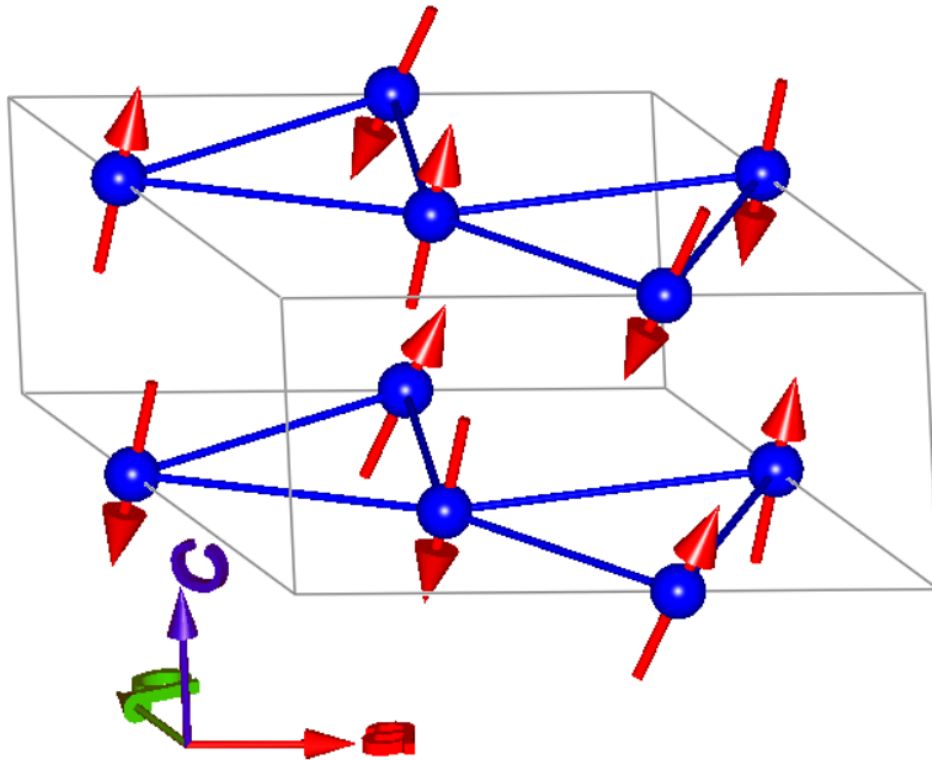
W celu potwierdzenia wyników uzyskanych w pomiarach VSM, przeprowadzono dodatkowo badania dyfrakcji neutronów w niskich temperaturach. Przykładowe widma dla wybranego związku $\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ wraz z dopasowaną strukturą magnetyczną w najniższej temperaturze przedstawiono na rys. 87.

Dla najniższej temperatury refleksy oznaczone czerwoną strzałką mają wysokie natężenia pochodzące tylko od fazy magnetycznej. Porównując widma w $T = 2 \text{ K}$ i 10 K , w wyższej z temperatur widać niewielkie pozostałości po fazie magnetycznej. Zgadza się to z wcześniejszymi pomiarami, ponieważ temperatura uporządkowania tego związku wynosi 8.6 K , więc powyżej tej temperatury związek nie wykazuje właściwości ferromagnetycznych, stając się tym samym paramagnetykiem.

Momenty magnetyczne holmu w tym związku (rys. 88) są uporządkowane antyferromagnetycznie w kierunku c (pomiędzy płaszczyznami ab). Można zaobserwować również frustrację momentów magnetycznych w ww. płaszczyznach.



Rysunek 87: Widma dyfrakcji neutronów dla $\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$: $T = 2 \text{ K}$ - faza magnetyczna (górny rząd indeksów dotyczy struktury krystalicznej, a dolny - magnetycznej); $T = 10 \text{ K}$ - brak wkładu magnetycznego.



Rysunek 88: Struktura magnetyczna $\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ - uporządkowanie momentów magnetycznych holmu w temperaturze 2 K.

W tabeli 27 przedstawiono, jak zmieniają się parametry sieci (uzyskane z pomiarów neutronowych) wraz ze wzrostem temperatury dla wybranego składu $\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ oraz co bardziej istotne, jak zmieniają się parametry struktury magnetycznej. Widać spadek wartości momentu magnetycznego z temperaturą (maleją natężenia głównych refleksów magnetycznych) i w rezultacie w temperaturze 10 K nie jest już widoczny żaden wkład magnetyczny, co potwierdza wcześniejszą analizę wyników VSM.

Tabela 27: Parametry struktury krystalicznej i magnetycznej wyznaczone w pomiarach neutronowych dla $\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$.

T [K]	a [Å]	c [Å]	x_{Ho}	μ [μ_B]
2	7.63070(58)	3.74757(49)	0.59578(53)	6.0(1)
4	7.62875(97)	3.74851(67)	0.59642(81)	3.7(1)
5	7.62710(84)	3.74660(71)	0.59374(85)	2.5(2)
10	7.60123(44)	3.73120(34)	0.59396(53)	-

Zbiornicze wyniki parametrów uzyskanych przy dopasowaniu struktur magnetycznych dla całej serii - moment magnetyczny μ , kąt biegunowy φ , kąt azymutalny θ oraz wektory propagacji \vec{k} zostały zebrane w tabeli 28. Uzyskane z dopasowania w $T = 2$ K momenty magnetyczne są znacznie niższe niż wartość teoretyczna dla holmu, która wynosi $10.61 \mu_B$.

Wszystkie składy oprócz związku z najmniejszą zawartością cyny ($\text{HoPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$) to struktury modulowane wektorem propagacji $(1/2; 0; 1/2)$. Struktury te są do siebie bardzo podobne: kąt φ jest stały i wynosi 0° , natomiast kąt θ waha się od 15° do 26° . Wartości momentów magnetycznych uzyskanych z dopasowań struktury magnetycznej wykazują zmienne zachowanie w zależności od koncentracji cyny - moment raz rośnie, raz maleje.

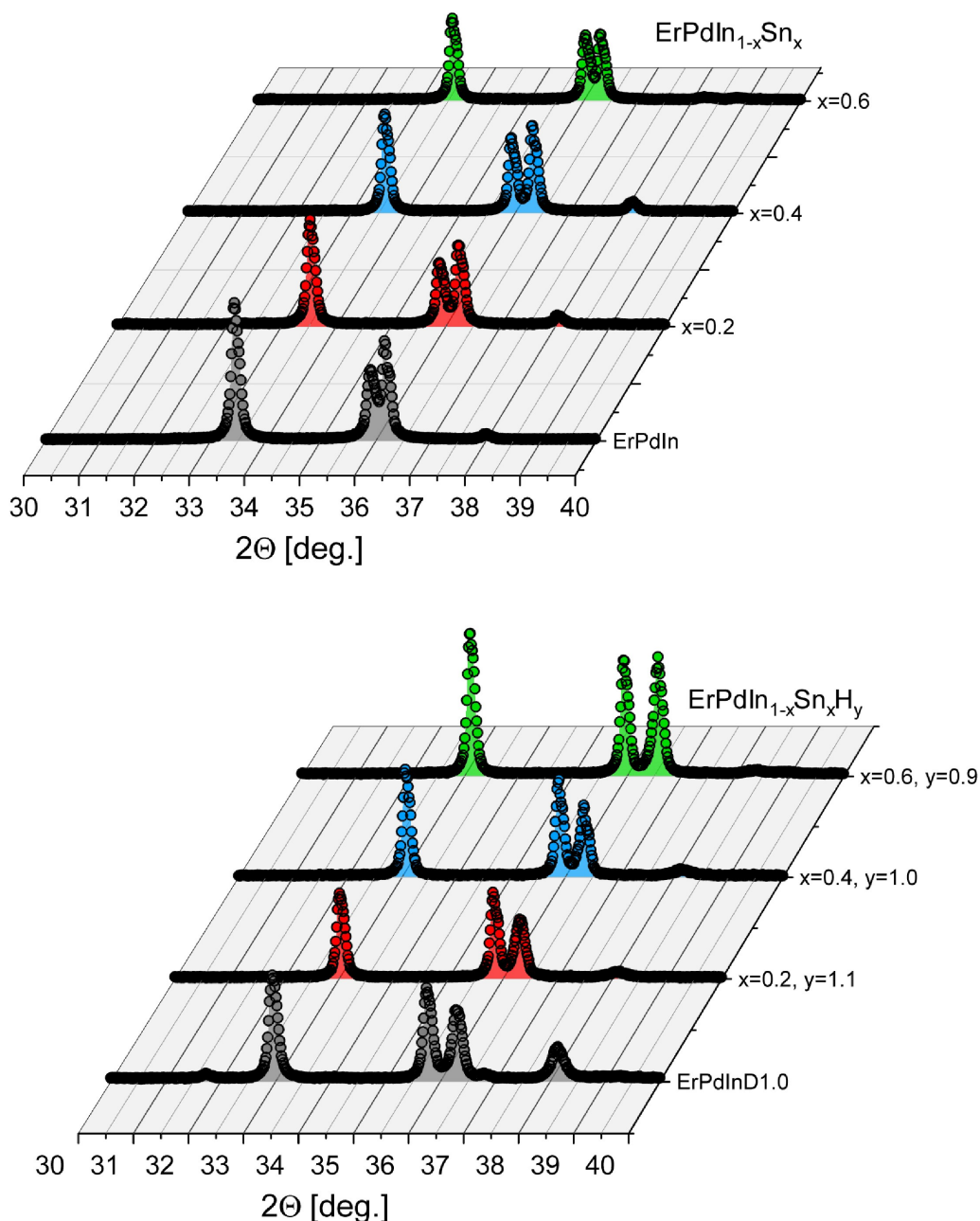
Tabela 28: Właściwości magnetyczne stopów $\text{HoPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ uzyskane z dyfrakcji neutronowej dla $T = 2 \text{ K}$.

Związek	$\mu [\mu_{\text{B}}]$	$\varphi [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	$\vec{\mathbf{k}}$
$\text{HoPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	6.7(6)	0	15(1)	-
$\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	6.0(4)	0	26(2)	(1/2; 0; 1/2)
$\text{HoPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	6.8(3)	0	24(2)	(1/2; 0; 1/2)
$\text{HoPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.8}$	5.4(5)	0	21(3)	(1/2; 0; 1/2)

4.6 ErPdIn_{1-x}Sn_x

4.6.1 Właściwości strukturalne

Na rys. 89 zaprezentowano dyfraktogramy rentgenowskie wszystkich badanych związków z rodziny ErPdIn_{1-x}Sn_x i ich deuterków. Nie pokazano wyniku dla koncentracji cyny $x = 0.8$, ponieważ tak jak dla rodzin z gadolinem, neodymem czy terbem jest to próbka dwufazowa. Analiza wykazała, że również dla tej serii struktura ZrNiAl jest stabilna dla $0 \leq x \leq 0.6$. Wszystkie dane strukturalne zostały zebrane w tabeli 29. W tej rodzinie obserwuje się zmniejszenie odległości Er - Er po deuterowaniu. Wówczas maleje również parametr pozycyjny indu.

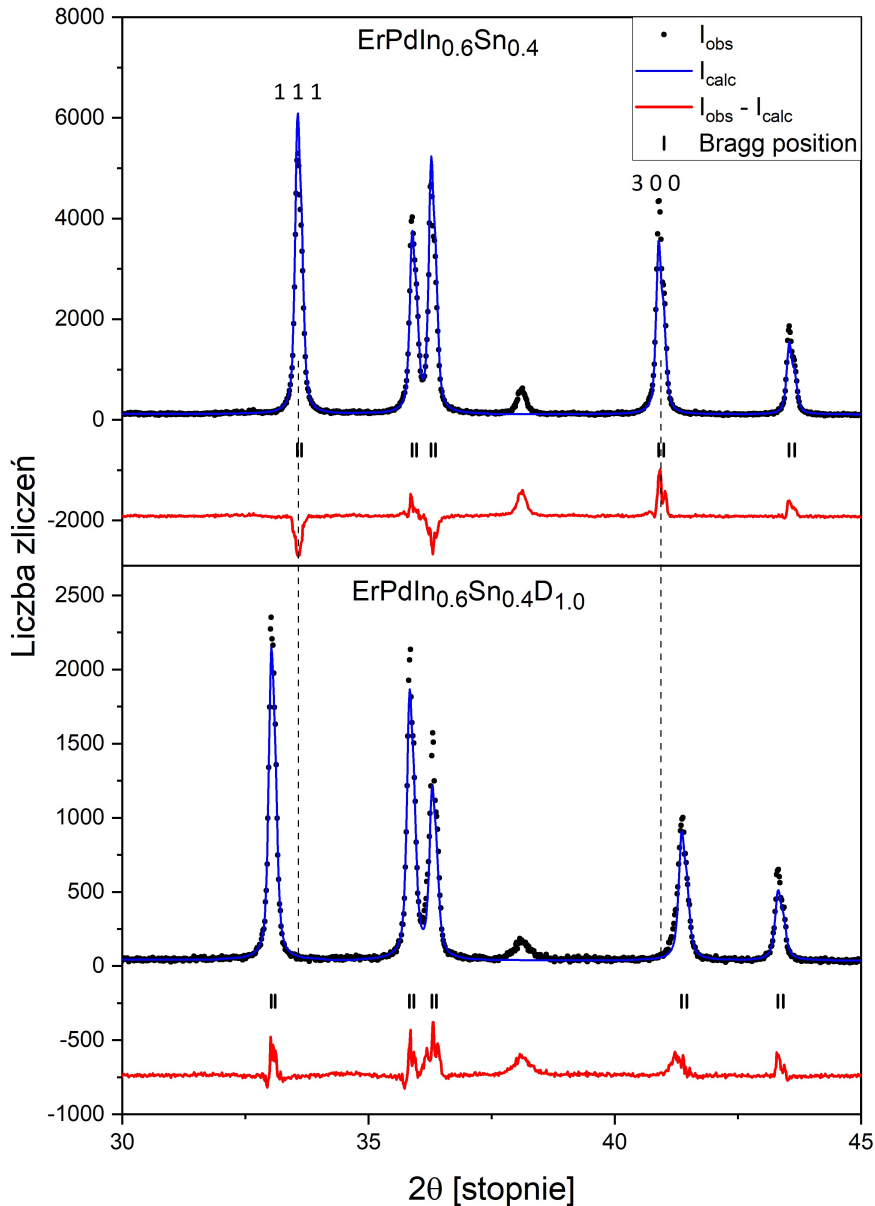


Rysunek 89: Widma dyfrakcyjne związków ErPdIn_{1-x}Sn_x i ich deuterków.

Tabela 29: Parametry strukturalne stopów $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich deuterków.

x	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	x_{Er}	x_{In}	$d_{\text{Er-Er}}$ [Å]	R_{Bragg} (%)
x=0	7.63714(13)	3.75778(8)	189.812(6)	0.59341(47)	0.26268(52)	4.0135	28.7
D _{1.0}	7.56383(16)	3.91314(10)	193.883(8)	0.59484(41)	0.25398(45)	3.9808	27
x=0.2	7.64194(21)	3.73866(14)	189.082(3)	0.59673(30)	0.26003(33)	4.0298	17.2
D _{1.1}	7.56525(13)	3.89843(8)	193.227(6)	0.59078(34)	0.25251(38)	3.9653	22.9
x=0.4	7.63962(13)	3.72986(10)	188.524(2)	0.59560(24)	0.26147(26)	4.0238	15.2
D _{1.0}	7.55721(59)	3.89035(33)	192.417(7)	0.59364(46)	0.25655(51)	3.9724	25.4
x=0.6	7.61871(15)	3.74313(11)	188.160(2)	0.59630(25)	0.25995(28)	4.0157	13.3
D _{0.9}	7.51930(55)	3.90930(35)	191.418(5)	0.59568(41)	0.25729(44)	3.9608	26

Porównane zostały również widma przed i po deuterowaniu dla wybranego składu z zawartością cyny $x = 0.4$ (rys. 90), a wszystkie względne zmiany parametrów sieci zostały zebrane w tabeli 30.

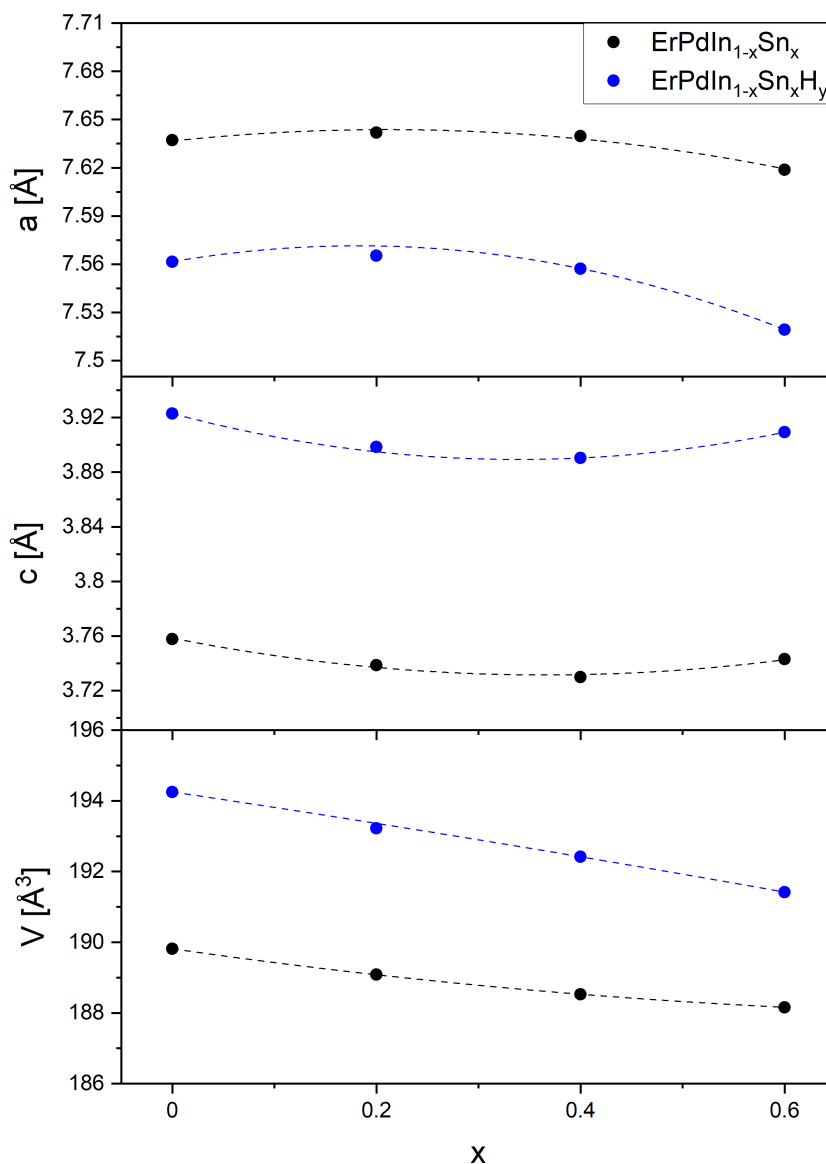


Rysunek 90: Porównanie widm dyfrakcyjnych dla $\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ i jego deuterku.

Na rys. 90 po deuterowaniu widać przesunięcia refleksów, analogiczne do wcześniej omówionych rodzin - struktura kurczy się w kierunku a (względna zmiana parametru sieci a wynosi ok. 1% i jest stosunkowo duża, w porównaniu z rodzinami omówionymi w poprzednich podrozdziałach) oraz rozszerza się w kierunku c średnio o ok. 4.3%. Jak wspomniano, wyniki pokrywają się z rezultatami uzyskanymi z przeanalizowanych wcześniej serii z rodziny $\text{RPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Tabela 30: Względne zmiany parametrów sieci pod wpływem deuterowania w rodzinie $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

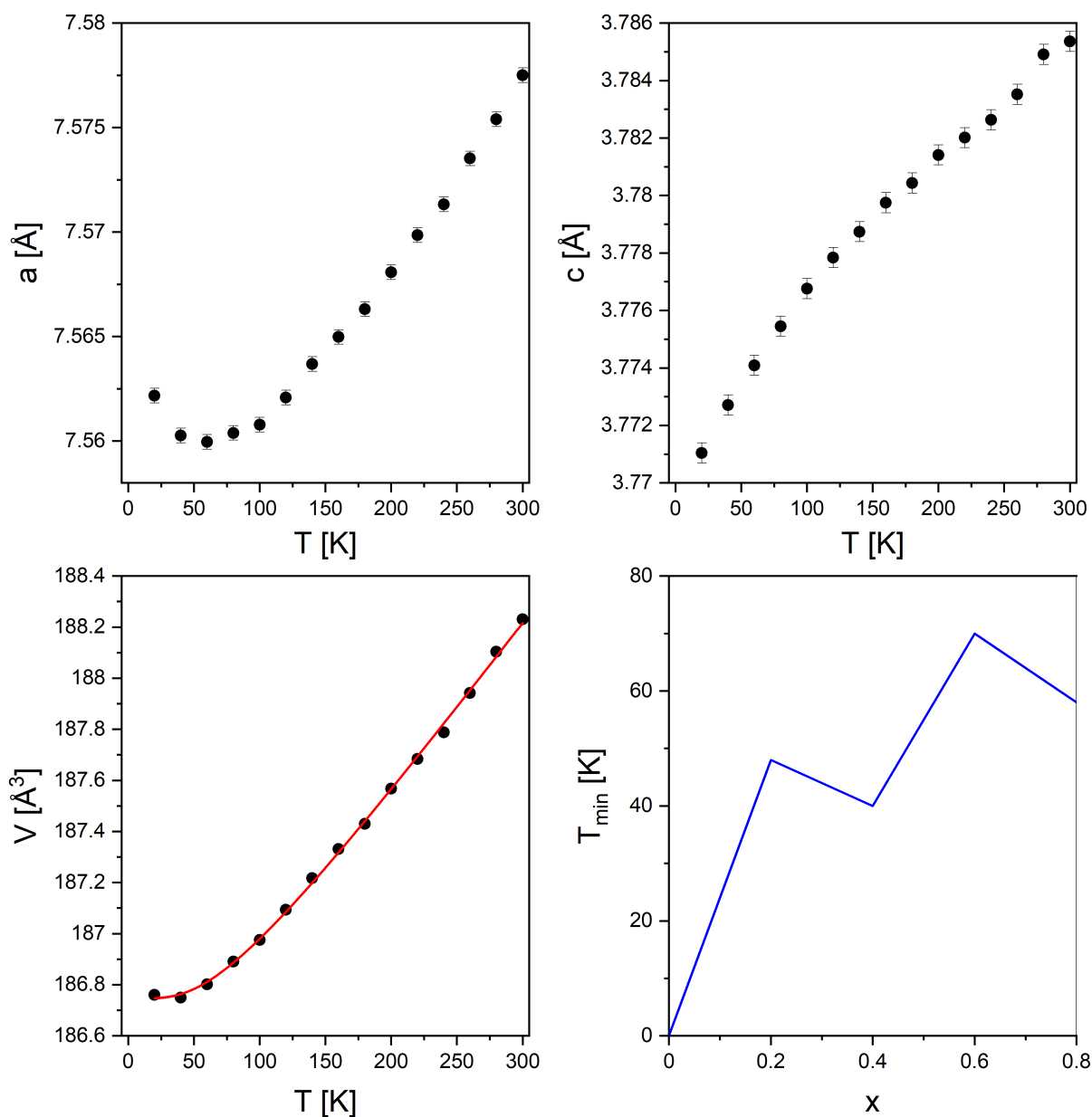
Związek	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
ErPdInD	-0.960	4.134	2.145
$\text{ErPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{D}_{1.1}$	-0.998	4.276	2.205
$\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{D}_{1.0}$	-1.079	4.303	2.065
$\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{D}_{0.9}$	-1.305	4.339	1.702



Rysunek 91: Parametry sieci i objętość komórki elementarnej związku $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ w zależności od koncentracji cyny.

Na rys. 91 widać, że zależność parametrów sieci, jak i objętości komórki elementarnej od koncentracji cyny, są bardzo podobne dla związków macierzystych i ich wodorków - wykresy mają niemalże ten sam kształt, są tylko przesunięte względem siebie. Parametr sieci a wodorków jest mniejszy niż dla stopów czystych, a parametr c jest znacznie większy dla wodorków niż dla związków macierzystych, o czym wspomniano wcześniej. Wprowadzenie wodoru do struktury skutkuje wzrostem objętości komórki elementarnej, co zgadza się z przewidywaniami.

W badaniach niskotemperaturowych (do 20 K) nie zaobserwowano przejścia strukturalnego. Na rys. 92 przedstawiono temperaturową zależność parametrów sieci i objętości komórki elementarnej dla wybranego składu $\text{ErPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$.



Rysunek 92: Temperaturowa zależność struktury kryształu $\text{ErPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$: a) parametr sieci a ; b) parametr sieci c , c) objętość komórki elementarnej z dopasowaniem Debye'a, d) temperatura, dla której obserwuje się minimum parametrów a sieci badanych stopów.

Parametr sieci a wykazuje głębokie minimum w temperaturze ok. 58 K, z kolei parametr c rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Wynik ten przypomina temperaturową zależność parametrów sieci dla związków z terbem, omawianych w podrozdziale 4.4.

Otrzymane z dopasowania zależności objętości komórki elementarnej od temperatury parametry zebrano w tabeli 31. Warto zauważyć, że w tej rodzinie temperatura Debye'a θ_D rośnie wraz ze wzrostem koncentracji cyny, więc wykazuje zmienność podobną jak dla omawianych związków ceru i neodymu.

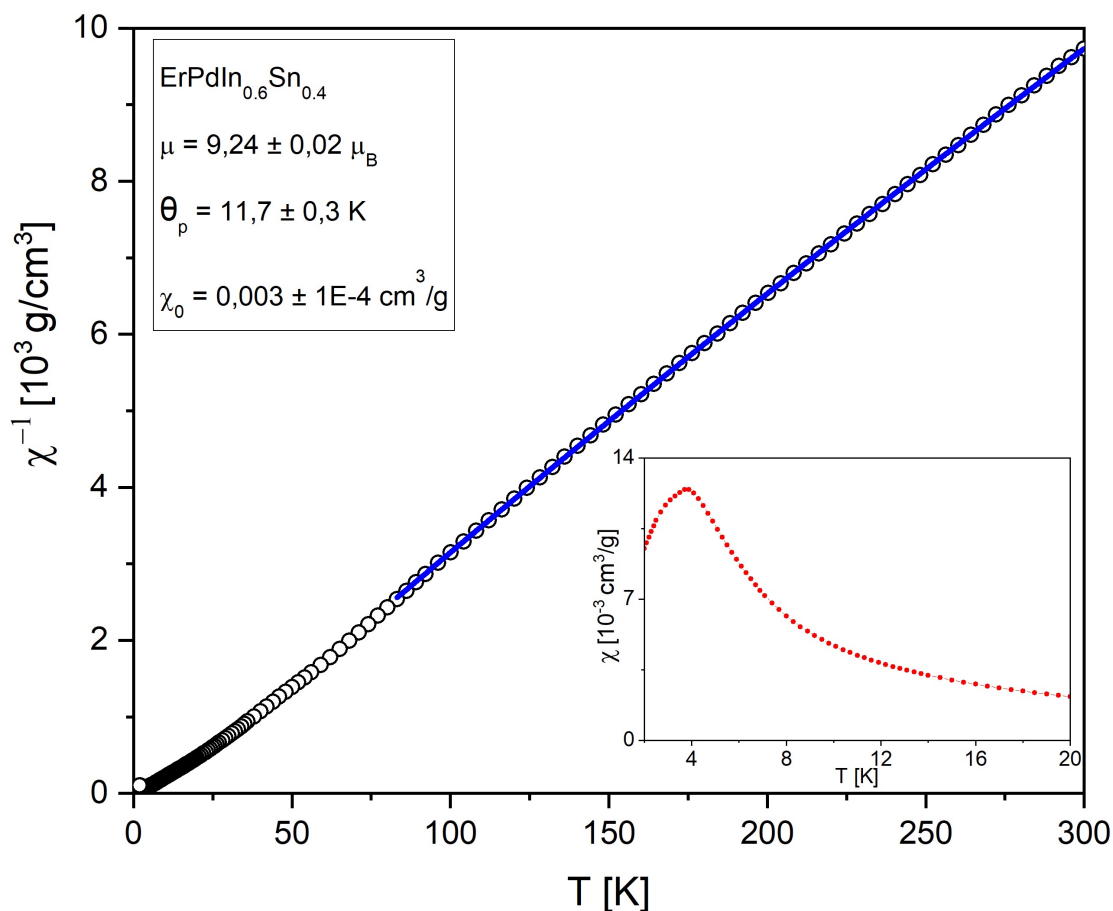
Tabela 31: Dopasowane parametry równania (43) dla $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Związek	V_0 [\AA^3]	I_c [$\text{\AA}^3/\text{K}$]	θ_D [K]
$\text{ErPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	187.37(2)	0.0193(4)	161(17)
$\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	186.75(2)	0.0185(6)	184(19)
$\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	186.88(1)	0.0214(5)	239(19)
$\text{ErPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	186.75(1)	0.0206(4)	259(15)

4.6.2 Właściwości magnetyczne

W rodzinie $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ wszystkie związki wykazują uporządkowanie magnetyczne (tab. 32). Temperatura Curie wynosi 12.3 K dla ErPdIn i w miarę domieszkowania cyną spada ona do wartości ok. 4 K dla koncentracji cyny $x = 0.8$. Nie udało się wyznaczyć temperatur porządkowania deuterków, ponieważ znajdują się one poniżej limitu eksperymentalnego.

Przykładowe dopasowanie zmodyfikowanego prawa Curie-Weissa powyżej 80 K przedstawiono dla składu $\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ na rys. 93.



Rysunek 93: Temperaturowa zależność podatności magnetycznej dla związku $\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ w polu 1 kOe.

Wszystkie związki $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ dla $x < 0.8$ porządkują się ferromagnetycznie, natomiast dla koncentracji cyny $x = 0.8$ na podstawie znaku paramagnetycznej temperatury Curie widać uporządkowanie antyferromagnetyczne. Potwierdzenie tego faktu można zauważyć również na krzywej izotermicznej, gdzie moment magnetyczny uzyskany w polu 10 T wynosi niecałe $6 \mu_B$, czyli o ok. 40 % mniej niż moment magnetyczny erbu, co wskazuje właśnie na uporządkowanie AF. Wszystkie wodorki również porządkują się antyferromagnetycznie.

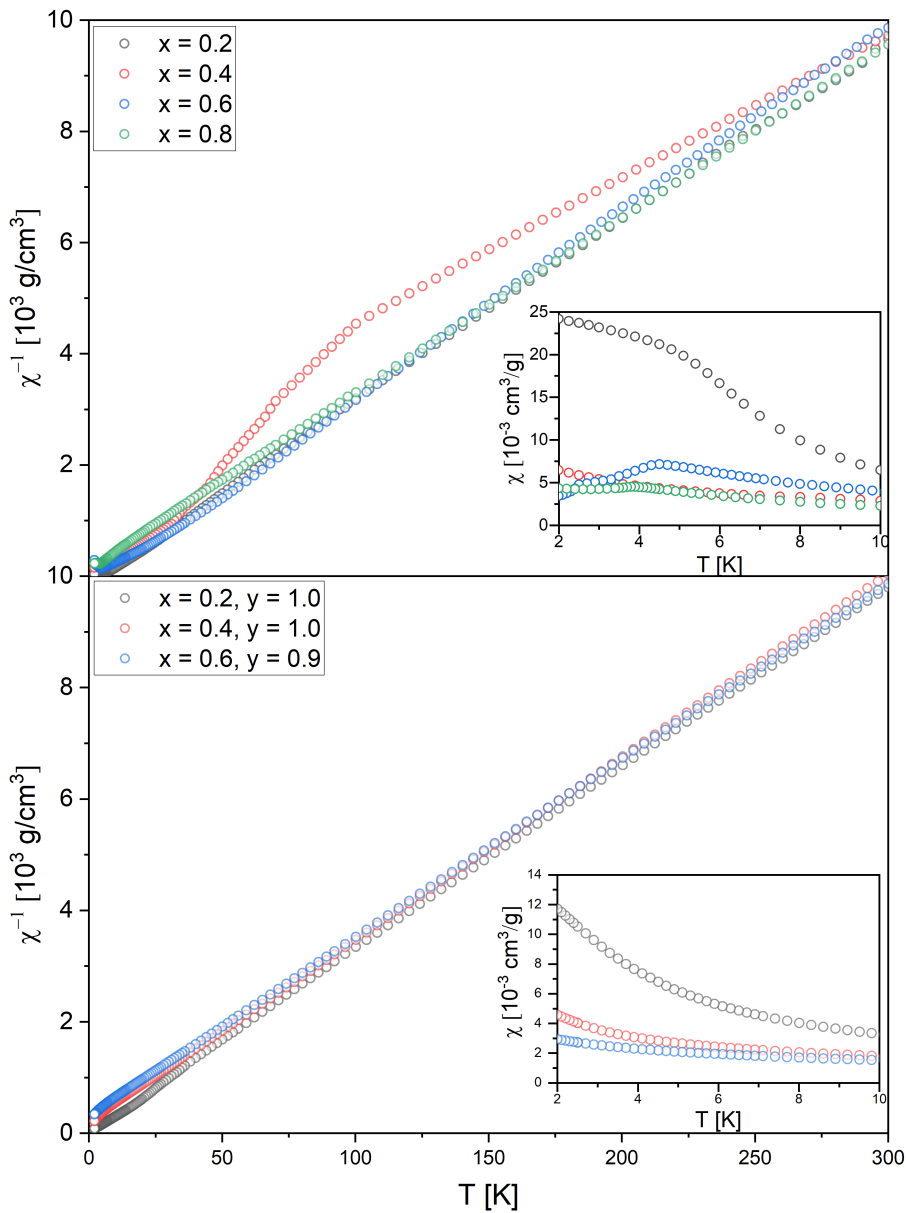
Efektywny moment magnetyczny erbu wynosi $9.58 \mu_B$. Uzyskane z dopasowań wyniki oscylują wokół wartości teoretycznej.

Wyniki zbiorcze zebrane z pomiarów VSM dla rodziny $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ przedstawione są na rysunkach: 94 (odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury) i rys. 95 (moment magnetyczny w funkcji przyłożonego pola). Na krzywych izotermicznych dla $x = \{0.4, 0.6\}$ widać przejścia metamagnetyczne odpowiednio w polach 3.5 oraz 5 kOe.

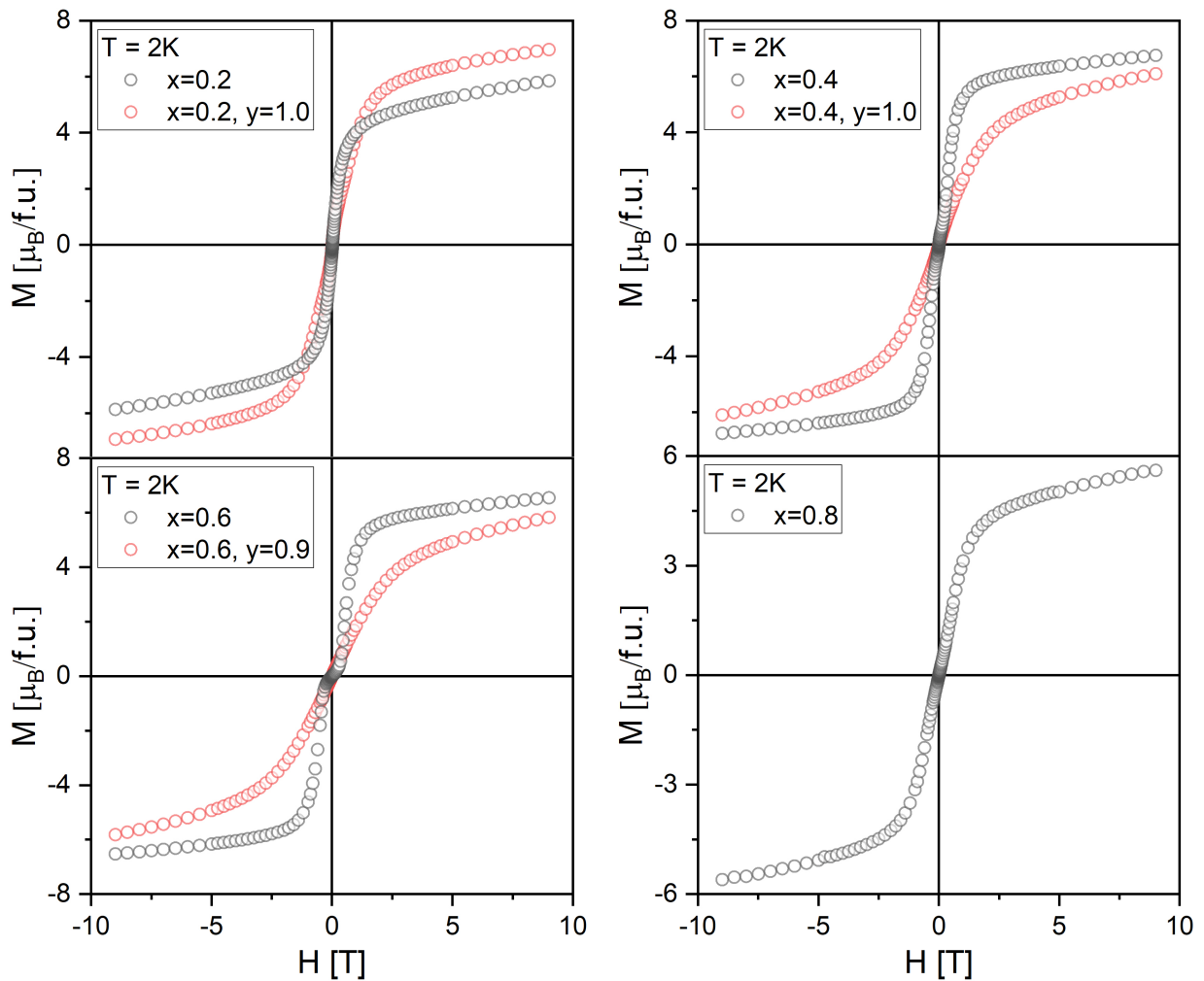
Tabela 32: Właściwości magnetyczne stopów $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich deuterków.

Związek	θ_P [K]	μ_{eff} [μ_B]	$T_{C,N}$ [K]
ErPdIn^*	1.6	9.7	12.3
$\text{ErPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	3.6(4)	9.7(1)	6.2
$\text{ErPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{D}_{1.0}$	-1.0(2)	9.7(1)	<2
$\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	12(1)	9.2(1)	3.9
$\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{D}_{1.0}$	-5.7(1)	9.8(1)	<2
$\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	14(1)	9.1(1)	4.5
$\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{D}_{0.9}$	-9.8(1)	9.9(1)	<2
$\text{ErPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	-4.8(1)	10.0(1)	2.8, 3.9

* [3]



Rysunek 94: Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej rodziny $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ oraz deuterków w polu 1 kOe.

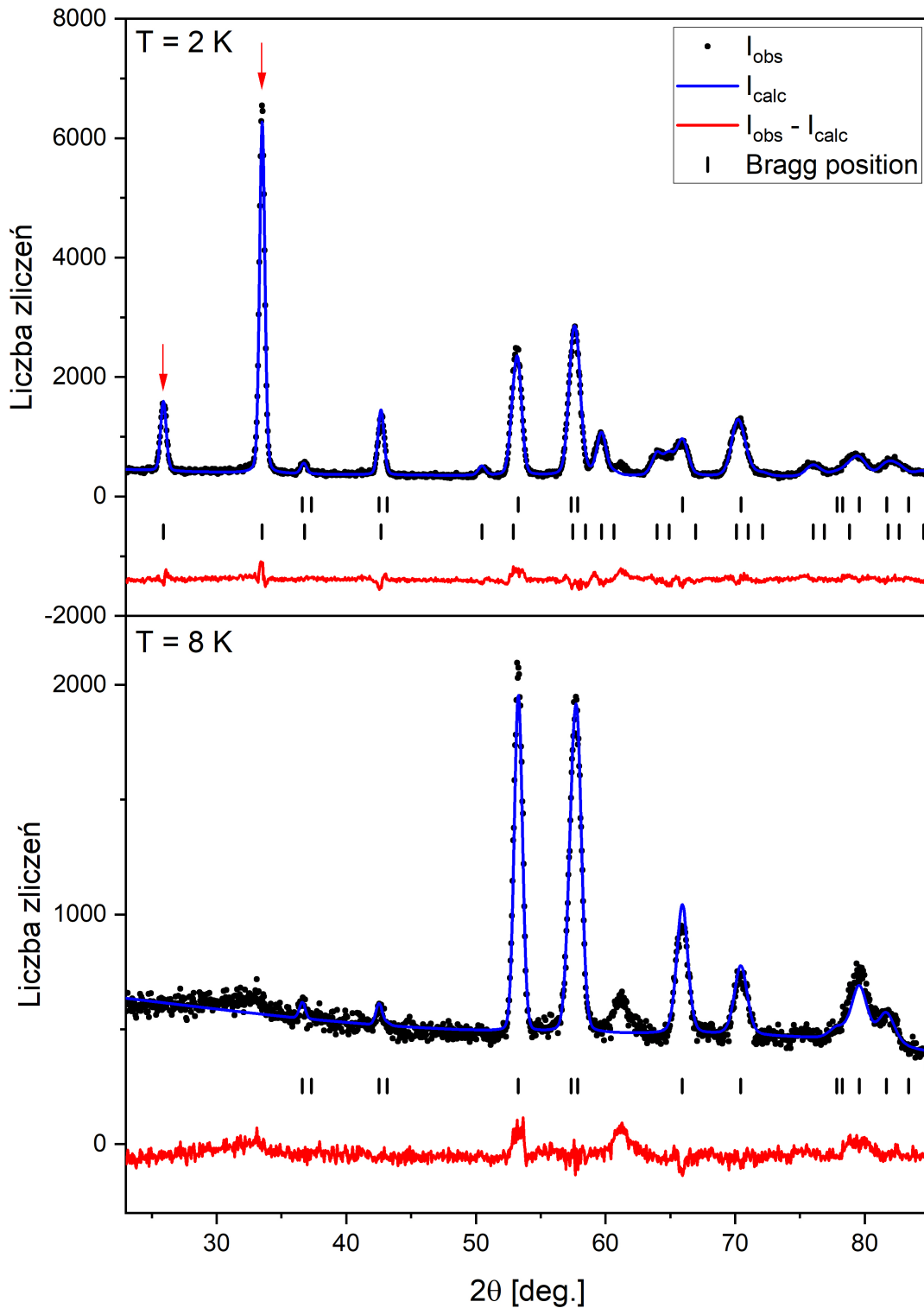


Rysunek 95: Izotermiczne krzywe namagnesowania związków $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich deuterków $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{D}_y$.

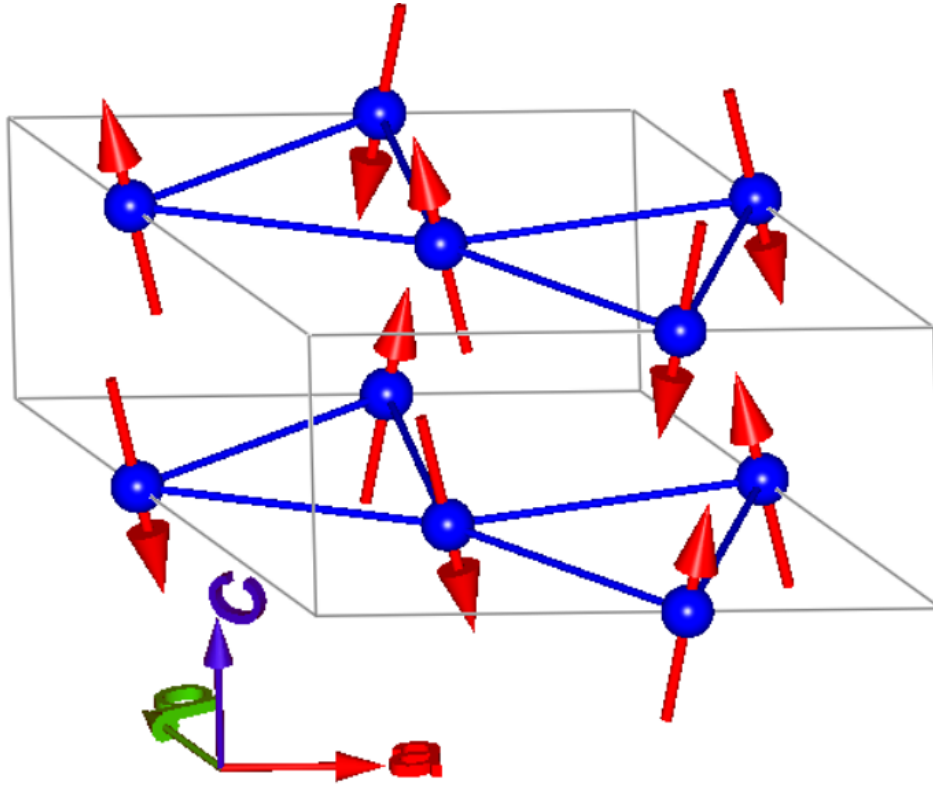
Badania neutronowe potwierdziły uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu. Przykładowe widmo z dopasowaną strukturą magnetyczną w najniższej temperaturze 2 K oraz w temperaturze 8 K (już bez wkładu magnetycznego), przedstawiono na rys. 96.

Dla najniższej temperatury refleksy fazy magnetycznej (oznaczone czerwoną strzałką) mają wysokie natężenia pochodzące tylko od wkładu magnetycznego. Pomiary VSM pokazały, że związek ten porządkuje się w temperaturze ok. 4.5 K. Dla porównania pokazano widmo w temperaturze 8 K, gdzie struktura została dopasowana już bez fazy magnetycznej. Widać jedynie niewielką pozostałość po najwyższym refleksie magnetycznym w pobliżu kąta 33° .

Orientację momentów magnetycznych ww. struktury przedstawiono na rys. 97. Jest to struktura bardzo podobna do struktury otrzymanej dla związku $\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$. Momenty uporządkowane są antyferromagnetycznie w kierunku c , natomiast w płaszczyźnie ab widać frustrację momentów.



Rysunek 96: Widmo dyfrakcji neutronów dla $\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$: w $T = 2 \text{ K}$ - faza magnetyczna (górnny rząd indeksów dotyczy struktury krystalicznej, a dolny - magnetycznej); $T = 8 \text{ K}$ - struktura krystaliczna. Refleks powyżej 60° pochodzi od aluminium (holder).



Rysunek 97: Struktura magnetyczna $\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ - uporządkowanie momentów magnetycznych erbu w temperaturze 2 K.

W tabeli 33 przedstawiono jak zmieniają się parametry struktury krystalicznej (parametry sieci i parametr pozycyjny erbu) oraz magnetycznej (moment magnetyczny) w zależności od temperatury. W temperaturze 8 K nie widać wkładu magnetycznego (zerowy moment magnetyczny), co zgadza się z pomiarami VSM.

Tabela 33: Parametry struktury krystalicznej i magnetycznej wyznaczone w pomiarach neutronowych dla $\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$.

T [K]	a [Å]	c [Å]	x_{Er}	μ [μ_B]
2	7.60483(52)	3.73376(57)	0.59472(40)	7.1(1)
3	7.60446(57)	3.73426(59)	0.59474(45)	6.4(1)
4	7.60471(74)	3.73439(65)	0.59491(61)	5.0(1)
5	7.60450(71)	3.73266(15)	0.59850(91)	1.2(2)
6	7.60399(74)	3.73241(17)	0.59856(85)	0.8(2)
8	7.61546(65)	3.74179(77)	0.60778(59)	-

Parametry uzyskane z dopasowania struktury magnetyczne zebrano dla całej rodziny w tabeli 34. Wszystkie opracowane widma potwierdzają istnienie magnetycznego uporządkowania dalekiego zasięgu. Jak widać w tabeli 34, dwa ze składów dla $x = \{0.4, 0.6\}$ są modulowane wektorem propagacji $(1/2; 0; 1/2)$. Dla deuterków wkład magnetyczny jest dużo mniejszy niż dla związków macierzystych. We wszystkich związkach momenty układają się bardzo podobnie: $\varphi = 0^\circ$, a kąt θ przyjmuje wartości z przedziału $(12^\circ; 50^\circ)$.

Tabela 34: Właściwości magnetyczne stopów $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich deuterków uzyskane z dyfrakcji neutronowej w $T = 2$ K.

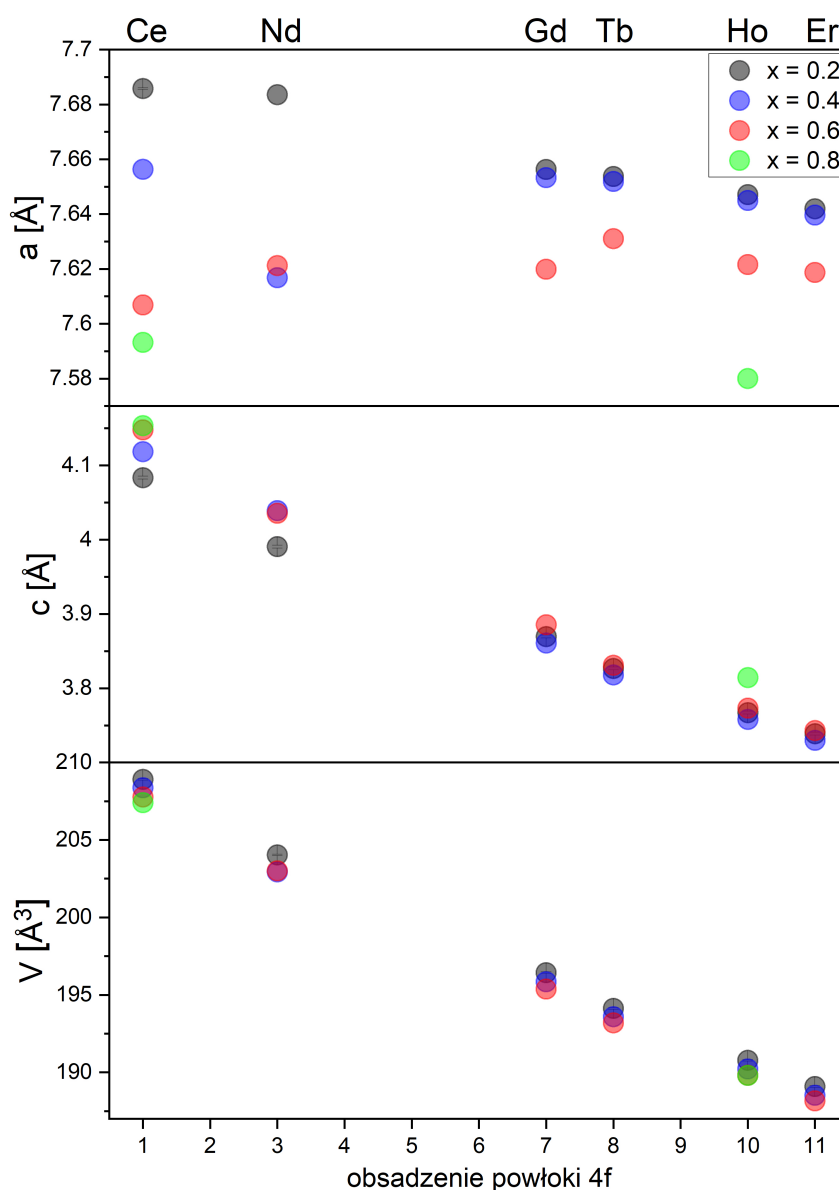
Związek	μ [μ_{B}]	φ [$^\circ$]	θ [$^\circ$]	$\vec{\mathbf{k}}$
$\text{ErPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	6.8(1)	0	12(1)	-
$\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	6.5(2)	0	26(2)	(1/2; 0; 1/2)
$\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{D}_{1.0}$	0.8(1)	0	30(4)	-
$\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	7.3(2)	0	14(1)	(1/2; 0; 1/2)
$\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{D}_{0.9}$	1.1(4)	0	50(5)	-
$\text{ErPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{D}_{1.1}$	2.9(4)	0	20(1)	-

5 Dyskusja wyników

5.1 Aspekty strukturalne

Badania dyfrakcji neutronów deuterków $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ pokazały, że odległości między atomami wodoru nie naruszają kryterium Switendicka. Badania sorpcji in-situ ujawniły, że pobór wodoru/deuteru jest realizowany w postaci roztworu stałego i nie prowadzi do rozbitcia na fazy bogate i ubogie w wodór. Ma to kluczowe znaczenie, ponieważ wodór staje się dobrym parametrem wpływającym na magnetyzm badanych stopów.

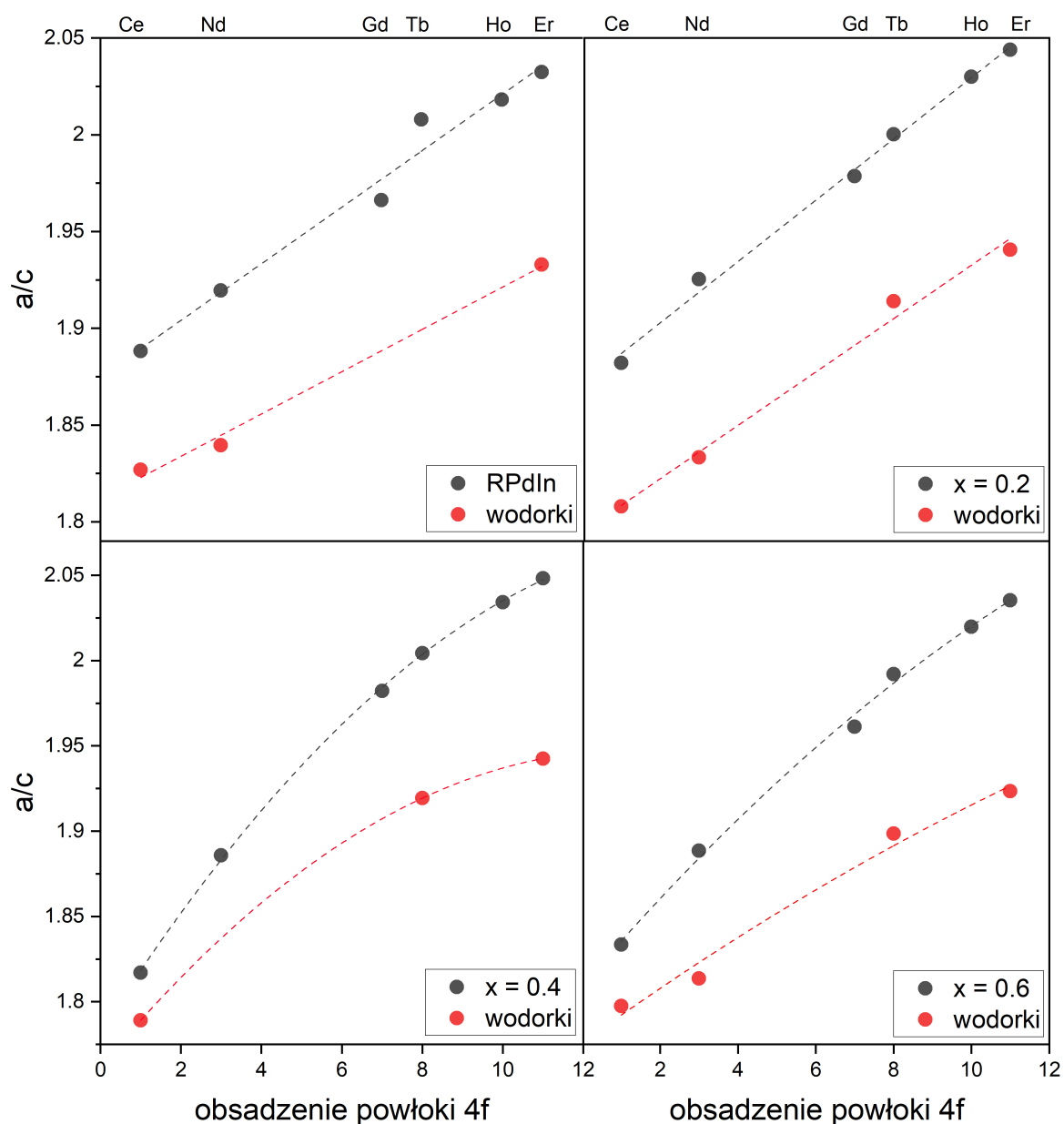
Jeśli chodzi o zachowanie strukturalne stopów $\text{RPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, heksagonalna struktura typu ZrNiAl jest stabilna w szerokim zakresie x od 0 do 0.6, a dla niektórych rodzin nawet do $x = 0.8$ ($R = \text{Ce}, \text{Ho}$). Struktura heksagonalna jest również zachowana dla wszystkich wodorków. Badania niskotemperaturowe dyfrakcji rentgenowskiej i dyfrakcji neutronów nie wykazały żadnych zmian strukturalnych.



Rysunek 98: Porównanie struktur krystalicznych $\text{RPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ w zależności od wypełnienia powłoki 4f: parametry sieci i objętość komórki elementarnej.

W tym kontekście, anomalne zachowanie parametru c lub parametru a sieci krystalicznej zaobserwowane dla związków z rodzin $RPdIn_{1-x}Sn_x$ ($R = Ce, Gd, Tb, Er$) i ich deuterków było nieoczekiwane. Obserwowane minima w przebiegach tych parametrów mogą mieć związek z anizotropią właściwości fononowych lub wpływem pola krystalicznego. Nie stwierdzono aby niezwykle spadki parametrów sieci a lub c wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 20 - 200 K (w zależności od składu) korelowały z zachowaniem magnetycznym w niskich temperaturach lub temperaturą Kondo (w przypadku związków z cerem).

Malejąca zależność parametrów c oraz V komórki elementarnej wraz z zapełnieniem powłoki 4f (rys. 98) związana jest z kontrakcją lantanowców - im cięższa ziemia rzadka, tym mniejsze parametry sieci. Dzieje się tak, ponieważ ze wzrostem liczby atomowej ziem rzadkich maleje ich promień atomowy. Jednakże zachowanie związków z większą koncentracją cyny wykazuje odstępstwa od oczekiwań w przebiegu parametru a . Dla $x = 0.6$ ta zależność jest praktycznie odwrotna.



Rysunek 99: Stosunek parametrów sieci dla rodzin $RPdIn_{1-x}Sn_x$, ($R = Ce, Nd, Gd, Tb, Ho, Er$) i ich wodorków w zależności od wypełnienia powłoki 4f.

Wprowadzenie wodoru do struktury krystalicznej $\text{RPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ powoduje obniżenie stosunku parametrów sieci a/c (rys. 99). Dla lżejszych ziem rzadkich (Ce, Nd) różnice są mniejsze, niż dla ciężkich ziem rzadkich (Tb, Er) - nachylenie dla czystych stopów jest większe niż dla wodoroków. Wskazuje to na nieco odmienne zachowanie pod wpływem wodorowania stopów z lekkimi i ciężkimi ziemiami rzadkimi. Ponadto ze wzrostem koncentracji cyny w stopach stosunek a/c coraz wolniej narasta - zaczyna odbiegać od linii prostej.

5.2 Dynamika sieci

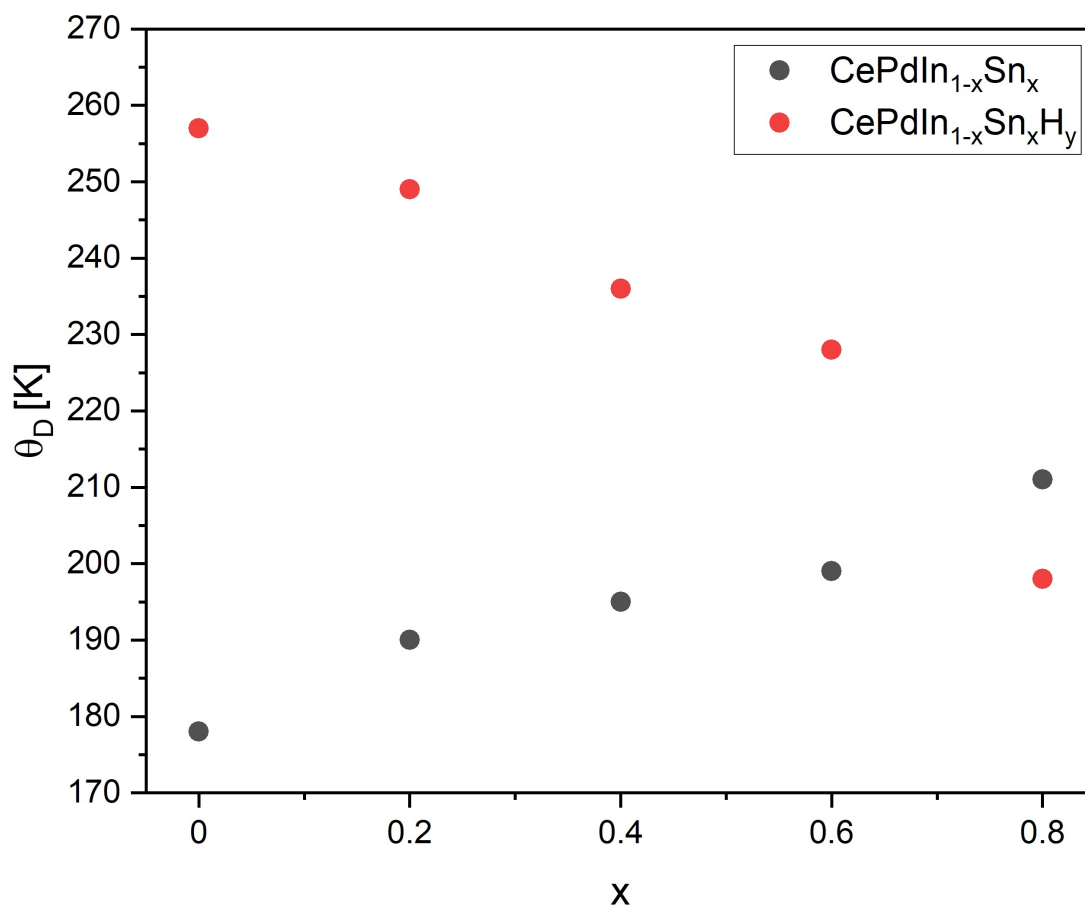
Analizę dynamiki sieci, czyli ruchu atomów wokół ich pozycji równowagi, zbadano poprzez ustalenie temperatur Debye'a korzystając z kombinacji podejścia Debye'a dla ciepła właściwego i teorii termicznej rozszerzalności ciał stałych Grüneisena. Wszystkie ww. temperatury uzyskane z dopasowań zebrano w tabeli 35.

Tabela 35: Temperatury Debye'a wyznaczone z przebiegów objętości komórki elementarnej w funkcji temperatury.

R	x = 0	x = 0.2	x = 0.4	x = 0.6	x = 0.8
Ce	178(4)	190(4)	195(8)	199(5)	211(4)
Nd	-	182(12)	204(9)	239(11)	-
Gd	241(8)	283(10)	247(5)	252(17)	-
Tb	-	287(19)	201(11)	195(17)	-
Ho	-	321(15)	209(8)	252(16)	228(11)
Er	-	161(17)	184(19)	239(19)	259(15)

Z tabeli 35 widać, że dla niektórych ziem rzadkich (Ce, Nd, Er) temperatura Debye'a rośnie wraz ze wzrostem zawartości cyny w stopie. Z modelu Debye'a odpowiada to wyższym częstotliwościom granicznym drgań atomów, co można rozważać jako utwardzenie sieci (bardziej sprężyste wiązania). W przypadku związków terbu zachowanie jest odwrotne - obserwuje się spadek θ_D wraz z domieszkowaniem cyną, co odpowiada niższym częstotliwościom. Z kolei dla związków gadolinu i holmu obserwuje się nieregularne zachowanie temperatur Debye'a z rosnącą koncentracją cyny.

Dla związków ceru dodatkowo sprawdzone zostało jak nasycenie wodorem wpływa na dynamikę sieci. Wyniki przedstawiono na rys. 100. Widać, że dla koncentracji cyny $x \leq 0.6$ wprowadzenie wodoru do struktury powoduje wzrost temperatur Debye'a (utwardzenie sieci), jednakże wraz ze zwiększaniem zawartości cyny w danym związku wzrosty te są coraz mniejsze (dla $x = 0$ względna zmiana θ_D wynosi 44%, natomiast dla $x = 0.6$ jest to już tylko niecałe 15%). Dla składu $\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{H}_{1.22}$ temperatura Debye'a jest niższa niż dla stopu macierzystego. Porównując wodoroki ze związkami wyjściowymi widać odmienną tendencję w zależności θ_D od koncentracji cyny - dla stopów $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ jest to funkcja rosnąca, natomiast dla wodoroków - malejąca.



Rysunek 100: Temperatura Debye'a w funkcji koncentracji cyny dla stopów $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ i ich wodorków.

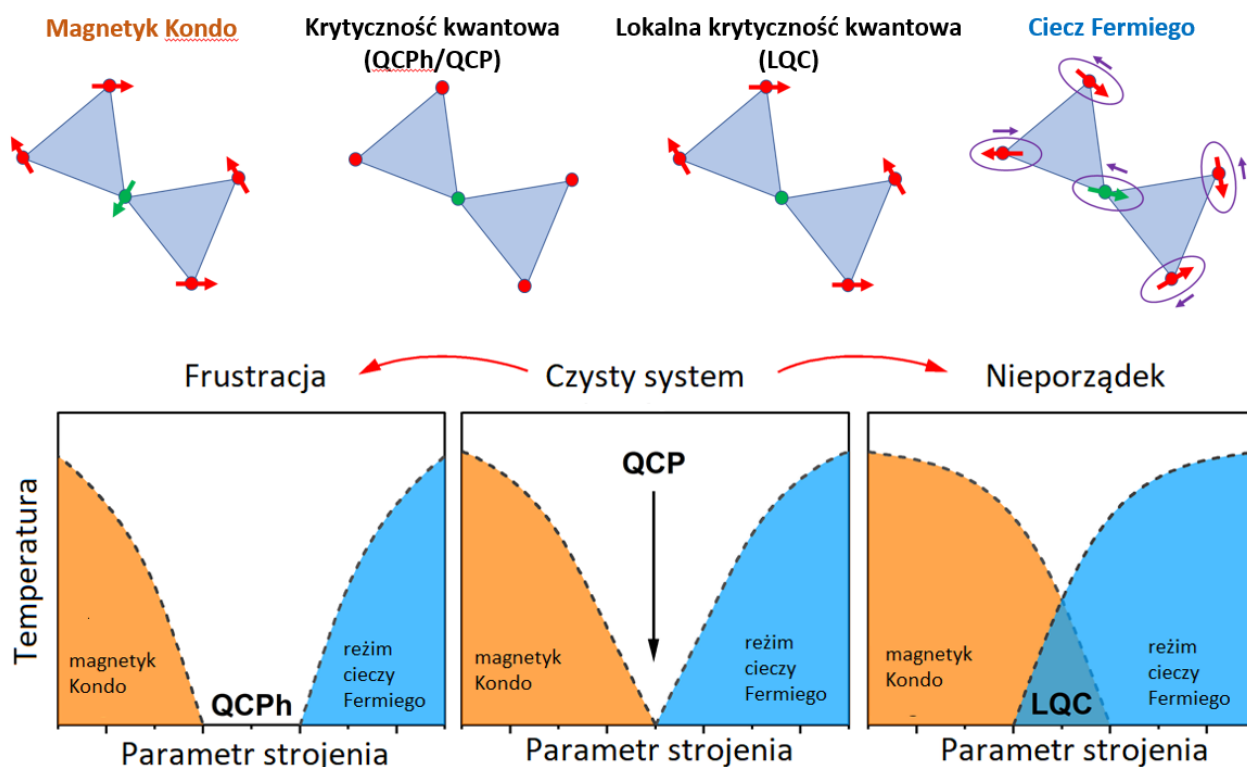
5.3 Właściwości elektronowe

Na korelacje magnetyczne w związkach $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ wpływać może wiele efektów fizycznych. Podstawowe dwa to oddziaływanie RKKY i ekranowanie Kondo, które są odpowiedzialne za ustalenie odpowiednio uporządkowania magnetycznego dalekiego rzędu i stanu cieczy Fermiego (FL). Jednak w tym przypadku należy wziąć pod uwagę co najmniej trzy dodatkowe czynniki, takie jak: efekty pola krystalicznego (CEF), frustrację geometryczną oddziaływań magnetycznych oraz zaburzenie strukturalne i elektronowe związane z domieszkami (nieporządek atomowy realizowany poprzez wprowadzanie Sn lub H/D). Wprowadzanie wodoru/deuteru wpływa na zachowanie RKKY, FL i efekty CEF poprzez zmiany geometrii i lokalnej gęstości stanów. W związku z tym domieszkowanie może oddziaływać na system na kilka powiązanych sposobów.

Według obliczeń struktury elektronowej przeprowadzonej dla związków ceru, domieszkowanie cyną prowadzi do obniżenia DOS na poziomie Fermiego. Z tego powodu należy spodziewać się mniejszej hybrydyzacji między elektronami Ce 4f a pasmem przewodnictwa. Powinno to znaleźć odzwierciedlenie w ruchu w kierunku lewej strony diagramu Doniacha - od cieczy Fermiego (FL) przez kwantowy punkt krytyczny (QCP) do fazy uporządkowanej magnetycznie dalekiego zasięgu.

Badania pokazały, że związki macierzyste oparte na cerze wykazują właściwości ciężkofermionowe, a jednocześnie magnetyzm. Jednakże trzeba podkreślić, że uporządkowanie magnetyczne jest najprawdopodobniej słabe, w sensie bardzo niskiego momentu magnetycznego, który

się porządkuje. Na skutek powyższego, eksperymenty dyfrakcji neutronów nie wykazały wkładu magnetycznego od uporządkowanej struktury magnetycznej. Wnioski co do występowania magnetyzmu oparto w zasadzie jedynie na pomiarach ciepła właściwego. Wprowadzenie wodoru wzmacnia magnetyzm w badanych związkach ceru, jednakże ponownie, wnioski o magnetyzmie mogą być wyciągnięte jedynie w oparciu o metody pośrednie. Generalnie nasycanie wodorem związków z cerem, badanych w niniejszej pracy, prowadzi do osłabienia sprzężenia stanów 4f z pasmem przewodnictwa. Wnioskować o tym można pośrednio, np. poprzez analizę zmniejszania się wartości paramagnetycznej temperatury Curie lub większych wartości podatności w niskich temperaturach (choć nie zaobserwowano jednoznacznych znaków powstania uporządkowania magnetycznego). Najciekawszym odkryciem było znalezienie współistnienia cieczy niefermiowskiej (nFL) i słabego uporządkowania magnetycznego (w sensie niskiego momentu magnetycznego ceru) w systemie $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.



Rysunek 101: Diagramy fazowe przedstawiające powstawanie kwantowych zjawisk krytycznych dla silnie skorelowanych układów 4f i 5f.

Obliczona różnica wkładów Ce_1 i Ce_2 w energii Fermiego w przypadku domieszkowania cyną wydaje się wskazywać na różną siłę hybrydyzacji w tych miejscach. W związku z tym można wyciągnąć wniosek, że nieuporządkowanie miejscowe może być przyczyną obserwowanej dwójakiej natury stanów Ce 4f wykazujących jednocześnie zachowanie nFL i uporządkowanie magnetyczne, jak przedstawiono na rys. 101. Dlatego zaproponowano, aby uzupełnić 2 diagramy przedstawione w pracy [81] o diagram uwzględniający nieporządek atomowy. Oprócz klasycznego diagramu obrazującego umiejscowienie kwantowego punktu krytycznego (czysty system) oraz systemu zaburzonego poprzez frustrację oddziaływań magnetycznych, wydaje się sensowne wprowadzić diagram pozwalający na nałożenie się dwóch reżimów - magnetyka Kondo oraz cieczy Fermiego. Na diagramie tym możliwe jest potraktowanie zarówno magnetyzmu, jak i stanu cieczy Fermiego lokalnie, w zależności od miejscowej stechiometrii związku. Wprowadzenie tego diagramu wydaje się istotne także dla układów domieszkowanych wodorem, gdzie obsadzone

są różne pozycje z niecałkowitym wypełnieniem (jak ma to miejsce w przypadku badanych związków). W oczywisty sposób prowadzi to lokalnych różnic w stechiometrii, a w konsekwencji w strukturze elektronowej.

5.4 Uporządkowanie magnetyczne

Badania magnetometryczne oraz dyfrakcji neutronowej pokazały różnorodność struktur magnetycznych w badanej rodzinie od najprostszych ferro- i antyferromagnetyków, aż po złożone struktury modulowane wektorami propagacji dla Tb, Ho i Er.

Tabela 36: Właściwości magnetyczne wszystkich badanych stopów z rodziny $\text{RPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$.

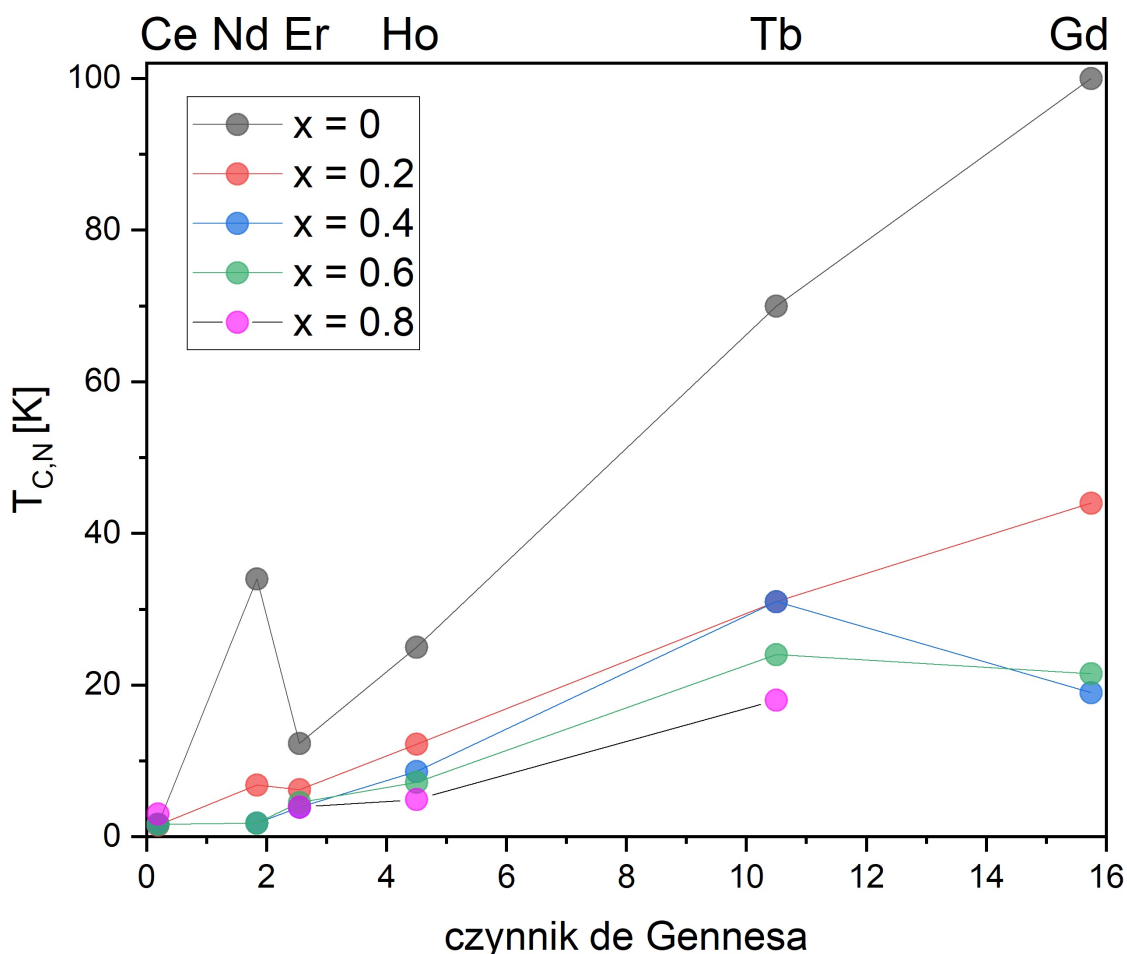
Związek	θ_P	$T_{C,N}$	Typ	Uwagi
$\text{CePdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	-54(1)	<2	AFM	-
$\text{CePdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	-6(1)	<2	AFM	-
$\text{CePdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	-18(1)	<2	AFM	-
$\text{CePdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	-6(1)	4.9	AFM	metamagnetyzm
$\text{NdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	0(1)	6.8	FM	metamagnetyzm
$\text{NdPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	-19(1)	<2	AFM	-
$\text{NdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	-18(1)	<2	AFM	-
$\text{GdPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	44(1)	44	FM	-
$\text{GdPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	-2.5(4)	23.8	AFM	-
$\text{GdPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	-12(1)	17	AFM	-
$\text{TbPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	17(1)	2.2, 31	AFM	(1/2; 0; 1/2)
$\text{TbPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	-13(1)	2.5, 31	AFM	(1/2; 0; 1/2)
$\text{TbPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	-14(1)	2.2, 24	AFM	(1/2; 0; 1/2)
$\text{TbPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	-7(1)	2.2, 18	AFM	-
$\text{HoPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	2.0(2)	12.2	FM	-
$\text{HoPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	-1.6(1)	8.6	AFM	(1/2; 0; 1/2)
$\text{HoPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	-4.2(1)	7.2	AFM	metamagnetyzm, (1/2; 0; 1/2)
$\text{HoPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	-4.7(1)	4.9	AFM	(1/2; 0; 1/2)
$\text{ErPdIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	3.6(4)	6.2	FM	-
$\text{ErPdIn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	12(1)	3.9	FM	metamagnetyzm, (1/2; 0; 1/2)
$\text{ErPdIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	14(1)	4.5	FM	metamagnetyzm, (1/2; 0; 1/2)
$\text{ErPdIn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$	-4.8(1)	3.9	AFM	-

W tabeli 36 zebrano dane dotyczące właściwości magnetycznych badanych rodzin: paramagnetyczne temperatury Curie, temperatury porządkowania momentów magnetycznych oraz typ

uporządkowania. Z tabeli 2 wynika, że wszystkie wyjściowe składy RPdIn to ferromagnetyki (wyjątkiem jest CePdIn, który porządkuje się AFM), natomiast związki RPdSn są antyferromagnetykami. Widać więc, że rezultaty zgromadzone w tabeli 36 zgadzają się z wcześniejszymi badaniami - większość jonów magnetycznych w badanych związkach jest uporządkowana antyferromagnetycznie, wyjątek stanowią składy z niewielką zawartością cyny ($x = 0.2$) dla neodymu, gadolinu czy holmu. Rodzina $\text{ErPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ to ferromagnetyki w szerokim przedziale koncentracji cyny $0 \leq x \leq 0.6$.

Wpływ domieszkowania wodorem na właściwości magnetyczne nie jest jednorodny w przypadku związków ceru, a dla związków erbu po deuterowaniu dla wszystkich składów obserwuje się spadek zarówno θ_P , jak i temperatur porządkowania.

Na rys. 102 pokazano zależność otrzymanych z badań magnetometrycznych temperatur uporządkowania w zależności od czynnika de Gennesa. Widać, że skalowanie dla wszystkich rodzin, za wyjątkiem $\text{GdPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ jest zachowane. Jeśli dla związku gadolinu nie obserwuje się maksymalnej temperatury przejścia, to prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest silne pole krystaliczne, które podnosi temperaturę przejścia dla związku terbu. W przypadku gadolinu, który powłokę 4f ma zapełnioną dokładnie w połowie (w związku z czym posiada tylko moment spinowy), pole krystaliczne w zasadzie nie działa. Dla $x = 0$ i 0.2 skalowanie de Gennesa jest zachowane. Dla wyższych koncentracji cyny związki z terbem wykazują wyższą temperaturę uporządkowania. Ma to źródło zapewne w anizotropowym zachowaniu się komórki elementarnej układu podczas domieszkowania cyną (niejednorodne zmiany parametrów sieci), co powoduje zmianę parametrów pola krystalicznego.



Rysunek 102: Temperatura porządkowania w funkcji czynnika de Gennesa dla serii $\text{RPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, ($R = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$).

6 Podsumowanie

Analiza wyników wykazała różnorodność właściwości fizycznych badanych związków, takich jak: frustracja momentów magnetycznych, nieporządek atomowy, właściwości ciężkofermionowe czy zachowanie cieczy niefermionowej. Najważniejsze wyniki uzyskane w niniejszej pracy:

- zsyntetyzowano związki i wodorki/deuterki z rodziny $\text{RPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ oraz potwierdzono stabilność struktury heksagonalnej w szerokim zakresie temperatur, koncentracji cyny oraz nasycenia wodorem;
- wykazano anizotropową rozszerzalność sieci krystalicznej pod wpływem wodoru (kontrakcja parametru a i jednocześnie wydłużenie parametru c) oraz wykluczono występowanie krótkich odległości H-H łamiących kryterium Switendicka (jak miało to miejsce w izostrukturnych związkach RNiIn);
- zaobserwowano anomalie w temperaturowych zależnościach parametrów sieci (a lub c) dla związków $\text{RPdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}$) - zachowanie to, występujące w niskich temperaturach (30 - 220 K), wydaje się być uniwersalną cechą badanych stopów oraz ich deuterków/wodorków, wynikającą najprawdopodobniej z anizotropii dynamiki sieci oraz/lub efektów pola krystalicznego;
- dokonano charakterystyki magnetycznej badanych związków, w szczególności wyznaczono struktury magnetyczne, w tym modulowane;
- zaobserwowano zarówno obniżenie, jak i podniesienie temperatur porządkowania po wodorowaniu, co ma źródło w oscylacyjnym charakterze wymiany RKKY i jest konsyistentne z modelem Doniacha;
- udowodniono, że zarówno wprowadzenie do struktury cyny zamiast indu, jak i nasycenie wodorem powoduje obniżenie całki wymiany pomiędzy elektronami 4f a elektronami przewodnictwa, czego efektem jest osłabianie oddziaływań RKKY i Kondo;
- na podstawie pomiarów ciepła właściwego oszacowano temperatury Kondo dla stopów z rodziny $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, które oscylują w przedziale od 3.9 do 7.3 K;
- pokazano, że w przypadku związków $\text{CePdIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ osiągnięta jest kwantowa faza krytyczna, przy jednoczesnym zachowaniu słabego magnetyzmu. Zaproponowano, że za tak unikalny stan odpowiada nieporządek atomowy, który prowadzi do lokalnej krytyczności kwantowej.

Literatura

- [1] S. Gupta, K.G.Suresh. *J. Alloys Compd.* 618 (2015) 562
- [2] K. Koźlak, 2013, Praca doktorska: Wpływ wodoru na właściwości strukturalne i magnetyczne związków RTX (R-ziemia rzadka, T = Ni, Ci, Pd, X = In, Sn), Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
- [3] M. Bałanda, A. Szytuła, and M. Guillot, *J. Magn. Magn. Mater.* 247 (2002) 345
- [4] R. Ferro, R. Marazza, G. Rombardi, *Z. Metallkd.* 65 (1974) 37
- [5] A. E. Dwight, *J. Less Commn. Met.* 93 (1983) 411
- [6] D. T. Adroja and S. K. Malik, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 779
- [7] Ł. Gondek, K. Koźlak, J. Czub, J. Przewoźnik, A. Kupczak, W. Sikora, A. Hoser, O. Prokhnenko, N. Tsapatsaris. *Acta Materialia* 81 (2014) 161
- [8] D.X. Li, T. Yamamura, S. Nimori, K. Koyama, Y. Shiokawa. *Journal of Alloys and Compounds* 418 (2006) 151–154
- [9] S. Danis, P. Javorsky, D. Rafaja. *J. Alloys Compd.* 345 (2002) 10
- [10] K. Satoh, T. Fujita, Y. Maeno, Y. Uwatoko, and H. Fujii, *J. Phys. Soc. Japn.* 59 (1990) 692
- [11] Ł. Gondek, A. Szytuła, D. Kaczorowski, and K. Nenkov, *Solid State Commn.* 142 (2007) 556
- [12] H. Fujii, Y. Uwatoko, M. Akayama, K. Satoh, Y. Maeno, T. Fujita, J. Sakurai, H. Kamimura, and T. Okamoto: *Proc. 18th Int. Conf. on Low Temp. Phys., Kyoto, 1987*
- [13] S. Nishigori, Y. Horooka, and T. Ito, *J. Magn. Magn. Mater.* 177 (1998) 137
- [14] Ł. Gondek, S. Baran, A. Szytuła, D. Kaczorowski, and J. H. Velasco, *J. Magn. Magn. Mater.* 285 (2005) 272
- [15] L. Li, T. Namiki, D. Huo, Z. Qian, and K. Nishimura, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 222405
- [16] A. Szytuła, M. Kolenda, J. Leciejewicz, and N. Stuesser, *J. Magn. Magn. Mater.* 149 (1995) 265
- [17] D. X. Li, S. Nimori, and T. Shikama, *J. Phys.: Conf. Series* 400 (2012) 032045
- [18] A. Zygmunt, and A. Szytuła, *J. Alloys Compd.* 219 (1995) 185
- [19] P. Javorský, S. Nishigori, P. Svoboda, and M. Hofmann, *Materials Sci. Forum* 321 (2000) 705
- [20] D. X. Li, Y. Shiokawa, T. Nozue, T. Kamimura, and K. Sumiyama, *J. Magn. Magn. Mater.* 241 (2002) 17
- [21] P. Javorský, J. Fikáček, J. Prokleška, S. Nishigori and G.J. McIntyre, *Acta Physica Polonica A* 118 (2010) 879.
- [22] J. Sakurai, Y. Yamaguchi, K. Mibu and T. Shinjo, *J. Magn. Magn. Mater.* 84 (1990) 157
- [23] M. Kasaya, T. Tani, K. Ohoyama, M. Kohgi, and Y. Isikawa, *J. Magn. Magn. Mater.* 104 (1992) 665
- [24] M. Kolenda, S. Baran, A. Oleś, N. Stüsser, and A. Szytuła, *J. Alloys Compd.* 269 (1998) 25; G. André, F. Bourée, A. Oleś, W. Sikora, M. Kolenda, and A. Szytuła, *J. Magn. Magn. Mater.* 125 (1993) 303
- [25] Y. Andoh, M. Kurisu, G. Nakamoto, T. Himi, and Shinji Kawano, *J. Magn. Magn. Mater.* 272 (2004) e361
- [26] Y. Andoh, M. Kurisu, G. Nakamoto, T. Tsutaoka, Y. Makihara, T. Kosugi, and S. Kawano, *Physica B* 327 (2003) 389; A. Szytuła, A. Oleś, B. Penc, and N. Stüsser, *J. Alloys Compd.* 370 (2004) L14
- [27] G. André, F. Bourée, M. Guillot, M. Kolenda, A. Oleś, W. Sikora, A. Szytuła, and A. Zygmunt, *J. Alloys Compd.* 140 (1995) 879
- [28] B. Chevalier, A. Wattiaux and J. -L. Bobet, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 1743
- [29] M. Klicpera, P. Javorsky, I. Puente Orench. *Phys Rev B* 84, 224414 (2011)
- [30] A.O. Oliynyk et al. *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 17870
- [31] I.I.Bulyk et al. *J. Alloys Compds* 284 (1999) 256
- [32] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag. *Europhys. Lett.* 72 (4) 569 (2005)

- [33] V.A. Yartys et al. *J. Alloys Compd* 330 (2002) 132
- [34] P. Vajeeston et al. *Phys Rev B* 70, 014107 (2004)
- [35] P. Vajeeston et al. *Phys Rev B* 67, 014101 (2003)
- [36] P. Skornia, Magnetyczne własności szeregu związków międzymetalicznych Ce_5MGe_2 i Ce_2M_3Ge , gdzie M jest metalem d-elektronowym. Praca doktorska. Katowice: Instytut Fizyki UŚ
- [37] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99
- [38] T. Kasuya, *Progr. Theor. Phys. (Kyoto)* 16 (1956) 45
- [39] K. Yosida, *Phys. Rev.* 106 (1957) 893
- [40] Fijałkowski Marcin. (2014). Wpływ efektu domieszkowania na stan izolatorów Kondo $Ce-NiSn$ i $CeRhSb$. Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski
- [41] M. Moro-Lagares, R. Korytár, M. Piantek. *Nat Commun* 10, 2211 (2019)
- [42] Blanco J. A., de Podesta M., Espeso J. I., Gómez Sal J. C., Lester C., McEwen K. A., Patrikios N., Rodríguez Fernández J. *Physical Review B* 49, 15126 (1994).
- [43] E. Pavarini, E. Koch, P. Coleman, Many body physics: From Kondo to Hubbard, *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Modeling and Simulation, Band / Vol. 5* ISBN 978-3-95806-074-6
- [44] J. Sheffield, K. Martin, R. Folkson. *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance.* 117 (2014)
- [45] H. Hwang, A. Varma (2014). Hydrogen storage for fuel cell vehicles. *Current Opinion in Chemical Engineering.* 5. 42–48
- [46] M. Dornheim, 33. *Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials*, p.891
- [47] K. Jung (2018). Metal hydrides. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.*
- [48] D. G. Westlake, *J. Less-Common Metals* 91(1983) 275
- [49] A. C. Switendick, *Z. Phys. Chem. N.F.* 117 (1979) 89
- [50] K. Christmann, *Surface Science Reports* 9 (1988) 1
- [51] Y. Kojima, H. Miyaoaka, T. Ichikawa, Chapter 5 - Hydrogen Storage Materials, *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, (2013) 99-136, ISBN 9780444538802
- [52] S. Gołębiowska, K. Biernat. *Studia Ecologiae et Bioethicae* 8 (2010) 2
- [53] https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/1789/3.CHAPTER_3.pdf?sequence=8&isAllowed=y
- [54] Li Nuo, Cui Chunxiang, Liu Shuangjin, Liu Shuiqing, Cui Sen, Wang Qian. (2017). Microstructure and Mechanical Properties of Ti_6Al_4V Alloy Modified and Reinforced by In Situ Ti_5Si_3/Ti Composite Ribbon Inoculants. *Metals.* 7. 267. 10.3390/met7070267.
- [55] Broom, Darren. (2011). Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties. 10.1007/978-0-85729-221-6.
- [56] T.Y.Wei, K.L.Lim, Y.S.Tseng, S.L.I.Chan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 1122–1133
- [57] Ł. Gondek, M. Sikora, J. Czub, *Laboratorium Fizyki Fazy Skondensowanej*, Kraków 2014
- [58] A.A. Bunaciu, E.G. Udriștioiu, H. Y. Aboul-Enein (2015) X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45:4, 289-299
- [59] W. Łasocha, K. Luberd-Durnaś, *Nowe metody w badaniach struktur polikryształów*, *Wiadomości chemiczne*, 2014, 68, 5-6
- [60] <http://www.kew.agh.edu.pl/dokumenty/7.pdf>
- [61] <http://uranos.cto.us.edu.pl/crystal/bud/instrukcja4b.pdf>
- [62] A. Altomare, F. Capitelli, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, The Rietveld Refinement in the EXPO Software: A Powerful Tool at the End of the Elaborate Crystal Structure Solution Pathway, Reprinted from: *Crystals* 2018, 8, 203
- [63] <https://www.psi.ch/en/media/the-sinq-neutron-source>
- [64] <https://129.6.24.37/summerschool/ss07/SS07IntroTalk.pdf>
- [65] <https://www.helmholtz-berlin.de/>
- [66] E. Ressouche. *Collection SFN* 13, 02001 (2014)

- [67] T. Chatterji, Neutron Scattering from Magnetic Materials 1st Edition, Elsevier Science, ISBN: 9780444510501
- [68] W.C. Koehler, J.W. Cable, E.O. Wollan and M.K. Wilkinson, J. Phys. Soc. Jpn. BIII 17, 32 (1962)
- [69] W.C. Koehler, in: Magnetic Properties of Rare Earth Metals, ed. R.J. Elliot, Chap. 3, p. 81, Plenum, New York (1972).
- [70] J. Jensen and A.R. Mackintosh, Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations, Oxford Science Publications (1991).
- [71] S.K. Sinha, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 1, eds. K.A. Gschneidner and L. Eyring, p. 489, North-Holland, Amsterdam (1979).
- [72] <https://www.qdusa.com/products/ppms.html>
- [73] E. Gupta, R. Yadav, M. Sharma, Hardware Implementation of a Vibrating Sample Magnetometry Circuitry, Ijournals, Vol. 2, 124-127, (2014)
- [74] A.W. Pacyna, K. Ruebenbauer, General theory of vibrating magnetometry with extended coils, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol.17, 141, (1984)
- [75] F.Pobell, Matter and methods at low temperatures, Springer; 3rd, 2007
- [76] https://en.wikipedia.org/wiki/Debye_model
- [77] <http://www.zinm.if.uj.edu.pl/documents/5807277/106635112/specific+heat+-+from+ECMP.pdf/a71f0eaa-8dca-456e-881b-cb76b4090695>
- [78] M. Klicpera, P. Javorský, I. Puente-Orench, A. Hoser, Acta Phy. Pol. A 131 (2017) 970
- [79] E. Bruck, H. Nakotte, K. Bakker, F.R. de Boer, P.F. de Chatel, J-Y. Li, J.P. Kuang, F-M. Yang, J. Alloys Compd. 200 (1993) 79
- [80] P. Javorský, S. Nishigori, M. Svoboda, M. Hofmann, Materials Science Forum (2000), 321-324, 705–709
- [81] A. Ramires, Nature Physics 15 (2019) 1211

Lista wystąpień konferencyjnych i seminaryjnych

1. **A. Zarzecka**, J. Czub, Ł. Gondek, J. Przewoźnik, M. Reehuis, A. Hoser, *Quantum critical phase transitions in CePdIn_{1-x}Sn_x alloys and their deuterides*, HERCULES – SOLARIS Regional School Kraków, 8.11.18 (plakat)

2. **A. Zarzecka**, J. Czub, Ł. Gondek, J. Przewoźnik, M. Reehuis, A. Hoser, *Tracking of disappearance of long-range magnetism in CePdIn_{1-x}Sn_x Kondo alloys*, International School of Crystallography, Erice, 2.06.19 (plakat)

3. **A. Zarzecka**, Ł. Gondek, *Właściwości strukturalne i magnetyczne wybranych związków RTIn_{1-x}Sn_x (R = ziemia rzadka, T = metal d-elektronowy) i ich wodorków*, Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii UJ, 18.12.20 (seminarium)

4. **A. Zarzecka**, Ł. Gondek, J. Czub, J. Przewoźnik, W. Tokarz, M. Chrobak, K. Maćkosz, M. Jurczyszyn, A. Hoser, *Local quantum criticality in CePdIn_{1-x}Sn_x compounds*, VII Italian Conference on Magnetism Magnet2021, Florence, 11.02.21 (plakat)

5. **A. Zarzecka**, Ł. Gondek, J. Czub, J. Przewoźnik, W. Tokarz, M. Chrobak, K. Maćkosz, M. Jurczyszyn, A. Hoser, *Tuning the CePdIn magnetism by p-electrons and hydrogen*, The International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Wrocław, 12-15.04.21 (plakat)

6. **A. Zarzecka**, Ł. Gondek, J. Czub, J. Przewoźnik, W. Tokarz, M. Chrobak, K. Maćkosz, M. Jurczyszyn, A. Hoser, *Interplay of Kondo effect and RKKY interaction in CePdIn_{1-x}Sn_x*, The European Conference Physics of Magnetism PM'21, Poznań, 28.06.21 (referat)

Publikacje autora

1. **A. Zarzecka**, J. Czub, J. Przewoźnik, W. Tokarz, M. Chrobak, K. Maćkosz, M. Jurczyszyn, A. Hoser, Ł. Gondek, *Quantum criticality in the CePdIn_{1-x}Sn_x compounds*, under review

3. J. Czub, V. Shtender, J. Przewoźnik, **A. Zarzecka**, A. Hoser, Ł. Gondek, *On the properties of the novel CeMgNi₂T₂ (T=Co,Cu) alloys and their hydrides*, Journal of Alloys and Compounds 814, 1 (2020)

4. J. Czub, W. Jamka, J. Przewoźnik, **A. Zarzecka**, A. Hoser, D. Wallacher, N. Grimm, Ł. Gondek, *Structural peculiarities in the β phase of the La_{0.75}Ce_{0.25}Ni_{4.8}Al_{0.2} deuterides*, Journal of Alloys and Compounds 788, 533 (2019)