

Anizotropní magnetické vlastnosti a magnetický fázový diagram sloučeniny NdPd₅Al₂

Jan Zubáč*

školitel: Pavel Javorský

Katedra fyziky kondenzovaných látek
Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze



*e-mail: jzubac@centrum.cz

Obsah

1 Úvod

- Motivace
- Příprava vzorků a charakterizace

2 Objemová měření a fázový diagram

- Měrná tepla a $M(H)$
- Magnetický fázový diagram
- Fázový diagram a fázový přechod I. druhu

3 Neutronová difrakce

- Magnetická struktura

4 Krystalové pole

- Hamiltonián krystalového pole a metody studia
- Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů
- Nepružný rozptyl neutronů
- Porovnání metod

5 Shrnutí

Obsah

1 Úvod

- Motivace
- Příprava vzorků a charakterizace

2 Objemová měření a fázový diagram

- Měrná tepla a $M(H)$
- Magnetický fázový diagram
- Fázový diagram a fázový přechod I. druhu

3 Neutronová difrakce

- Magnetická struktura

4 Krystalové pole

- Hamiltonián krystalového pole a metody studia
- Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů
- Nepružný rozptyl neutronů
- Porovnání metod

5 Shrnutí

Motivace

- RPd₅Al₂: CePd₅Al₂, NpPd₅Al₂ - nekonvenční supravodivost ↔ mag. excitace
 - komplikované chování (těžkofermionové systémy, Kondův jev, magnetické uspořádání, krystalové pole ...)

Motivace

- RPd₅Al₂: CePd₅Al₂, NpPd₅Al₂ - nekonvenční supravodivost ↔ mag. excitace
 - komplikované chování (těžkofermionové systémy, Kondův jev, magnetické uspořádání, krystalové pole ...)



Motivace

- RPd₅Al₂: CePd₅Al₂, NpPd₅Al₂ - nekonvenční supravodivost ↔ mag. excitace
 - komplikované chování (těžkofermionové systémy, Kondův jev, magnetické uspořádání, krystalové pole ...)
- studium izostrukturálních magnetických analogů (substituovaná vzácná zemina):
 - především výměnné interakce typu RKKY a krystalové pole



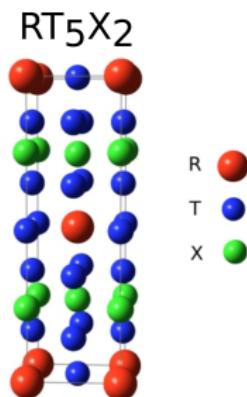
Motivace

- RPd₅Al₂: CePd₅Al₂, NpPd₅Al₂ - nekonvenční supravodivost ↔ mag. excitace
 - komplikované chování (těžkofermionové systémy, Kondův jev, magnetické uspořádání, krystalové pole ...)
- studium izostrukturálních magnetických analogů (substituovaná vzácná zemina):
 - Nd sloučeniny - nejbližší analogy Ce sloučenin → NdPd₅Al₂



Motivace

- RPd₅Al₂: CePd₅Al₂, NpPd₅Al₂ - nekonvenční supravodivost ↔ mag. excitace
 - komplikované chování (těžkofermionové systémy, Kondův jev, magnetické uspořádání, krystalové pole ...)
- studium izostrukturálních magnetických analogů (substituovaná vzácná zemina):
 - Nd sloučeniny - nejbližší analogy Ce sloučenin → NdPd₅Al₂

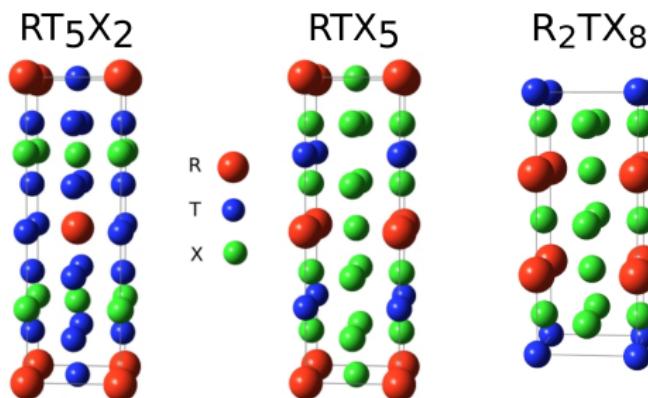


prostorová grupa:
I4/mmm

R - vzácná zemina, T - tranzitivní kov, X - p-kov

Motivace

- RPd_5Al_2 : CePd_5Al_2 , NpPd_5Al_2 - nekonvenční supravodivost \leftrightarrow mag. excitace
 - komplikované chování (těžkofermionové systémy, Kondův jev, magnetické uspořádání, krystalové pole ...)
- studium izostrukturálních magnetických analogů (substituovaná vzácná zemina):
 - Nd sloučeniny - nejbližší analogy Ce sloučenin $\rightarrow \text{NdPd}_5\text{Al}_2$
- porovnání se strukturně příbuznými tetragonálními sloučeninami RTX_5 a R_2TX_8



Příprava vzorků a charakterizace

Příprava:

- monokrystaly
 - Czochralského metoda
 - objemová anizotropní měření

Příprava vzorků a charakterizace

Příprava:

- monokrystaly
 - Czochralského metoda
 - objemová anizotropní měření
- polykrystaly
 - tavba v obloukové peci
 - měření pomocí rozptylu neutronů

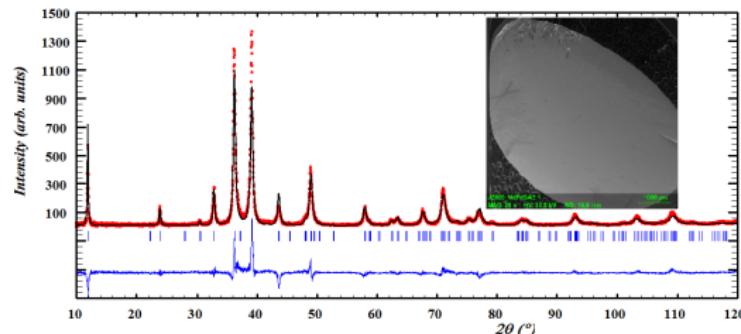
Příprava vzorků a charakterizace

Příprava:

- monokrystaly
 - Czochralského metoda
 - objemová anizotropní měření
- polykrystaly
 - tavba v obloukové peci
 - měření pomocí rozptylu neutronů

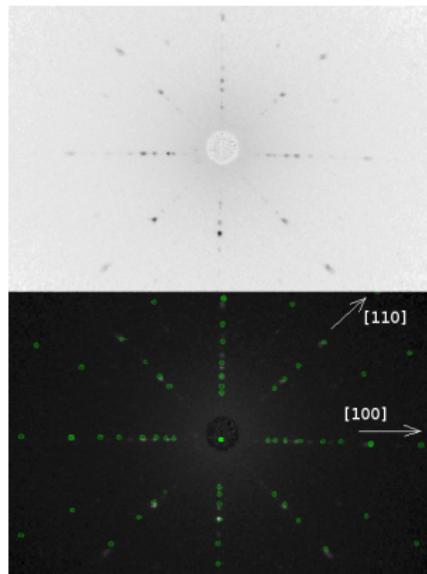
Charakterizace:

- Laueho metoda (monokr.), EDX, XRD



Aniz. mag. vl. a mag. fáz. diag. sl. NdPd₅Al₂

J. Zubáč



ČSSVK ve fyzice 2016

Obsah

1 Úvod

- Motivace
- Příprava vzorků a charakterizace

2 Objemová měření a fázový diagram

- Měrná tepla a $M(H)$
- Magnetický fázový diagram
- Fázový diagram a fázový přechod I. druhu

3 Neutronová difrakce

- Magnetická struktura

4 Krystalové pole

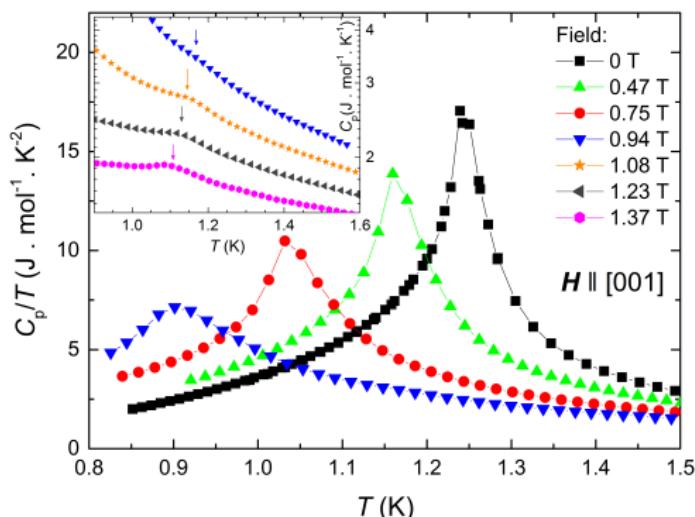
- Hamiltonián krystalového pole a metody studia
- Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů
- Nepružný rozptyl neutronů
- Porovnání metod

5 Shrnutí

Měrná tepla a $M(H)$ v nízkých teplotách

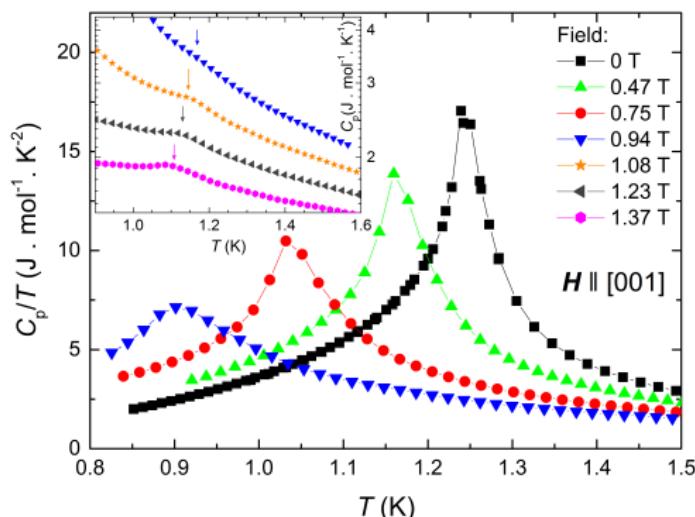
Měrná tepla a $M(H)$ v nízkých teplotách

- teplotní závislost měrného tepla:



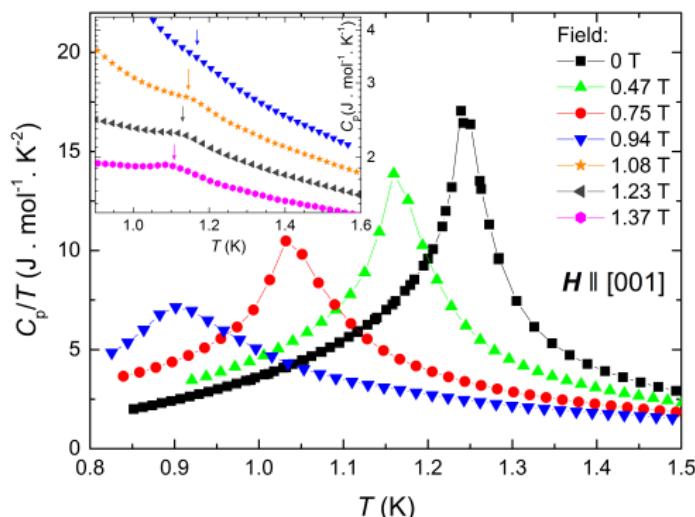
Měrná tepla a $M(H)$ v nízkých teplotách

- teplotní závislost měrného tepla:
 - mag. uspořádání pod $T_N = 1.3\text{K}$



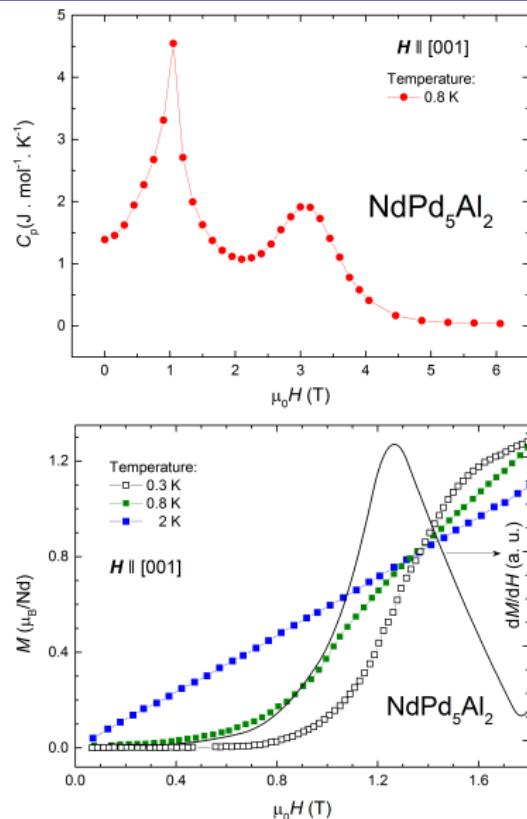
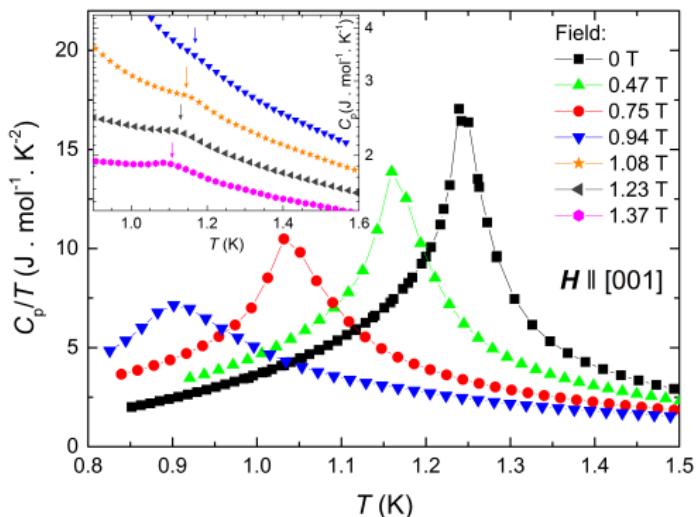
Měrná tepla a $M(H)$ v nízkých teplotách

- teplotní závislost měrného tepla:
 - mag. uspořádání pod $T_N = 1.3\text{K}$
 - 2 přechody

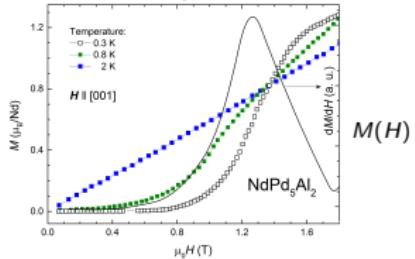
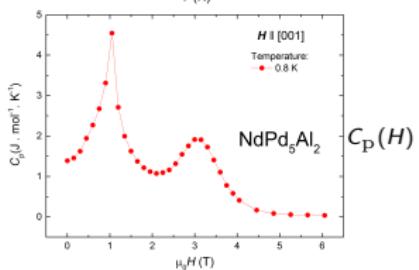
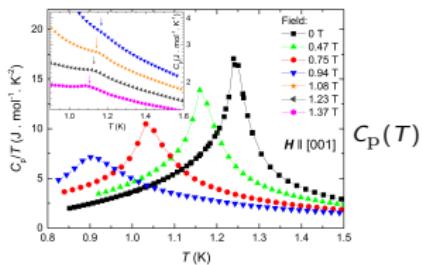


Měrná tepla a $M(H)$ v nízkých teplotách

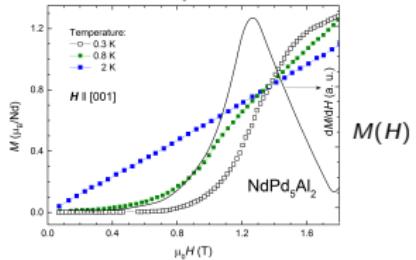
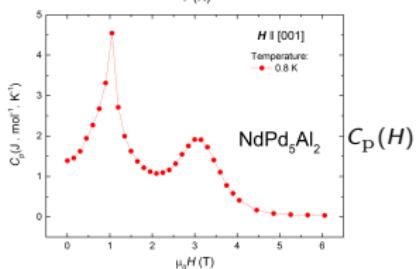
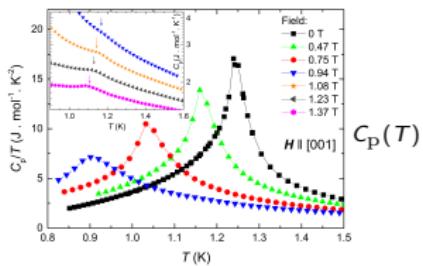
- teplotní závislost měrného tepla:
 - mag. uspořádání pod $T_N = 1.3\text{K}$
 - 2 přechody
- doloženo daty $C_p(H)$ a $M(H)$



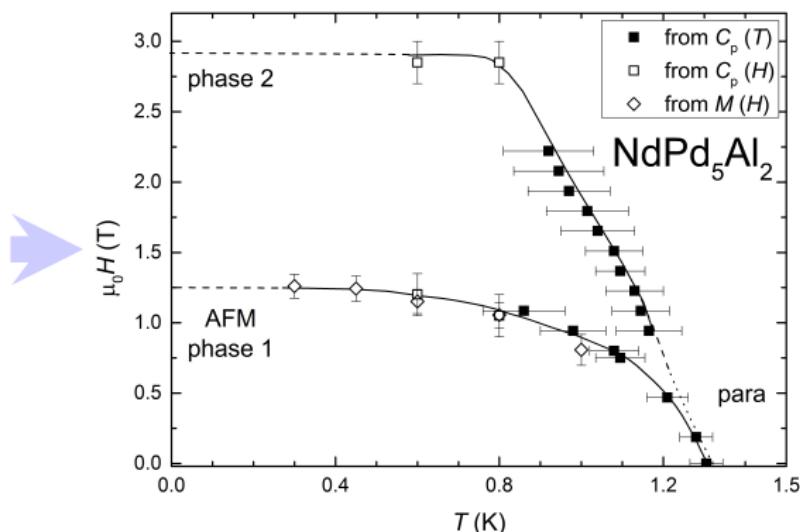
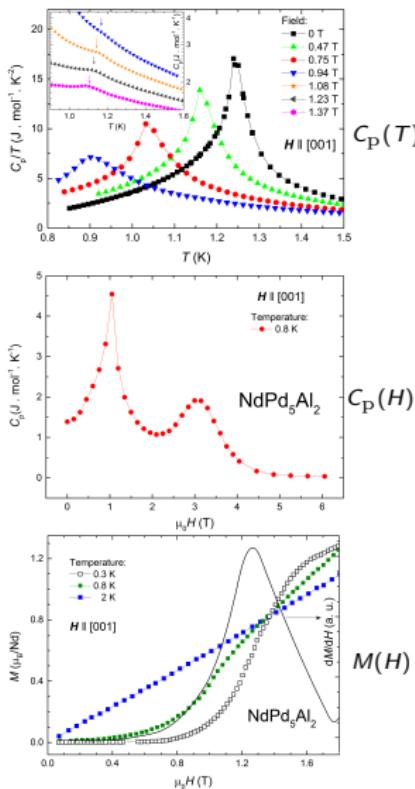
Magnetický fázový diagram



Magnetický fázový diagram

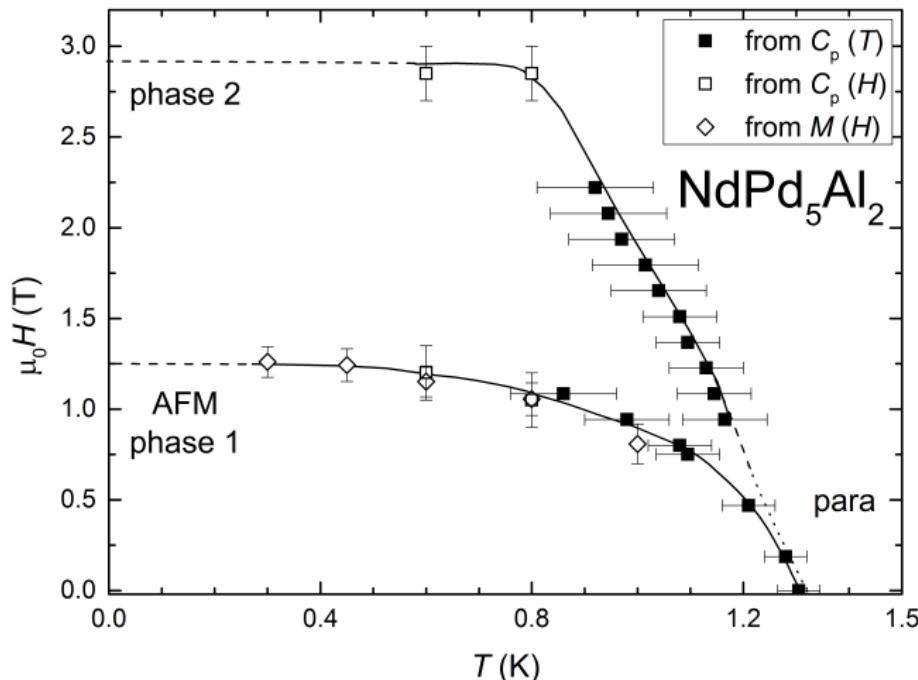


Magnetický fázový diagram



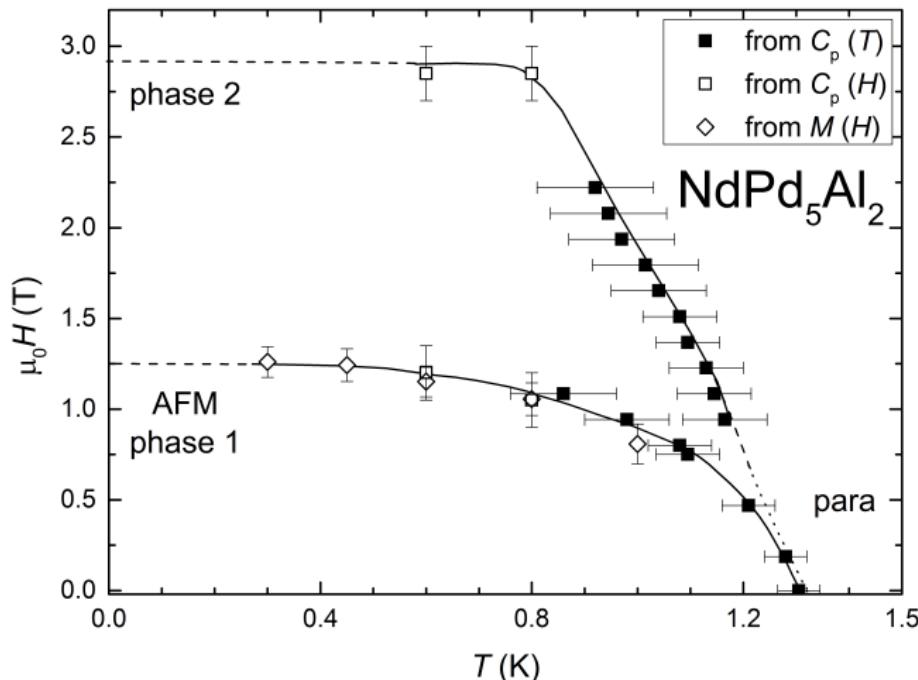
Magnetický fázový diagram

- 2 nízkoteplotní magneticky uspořádané fáze



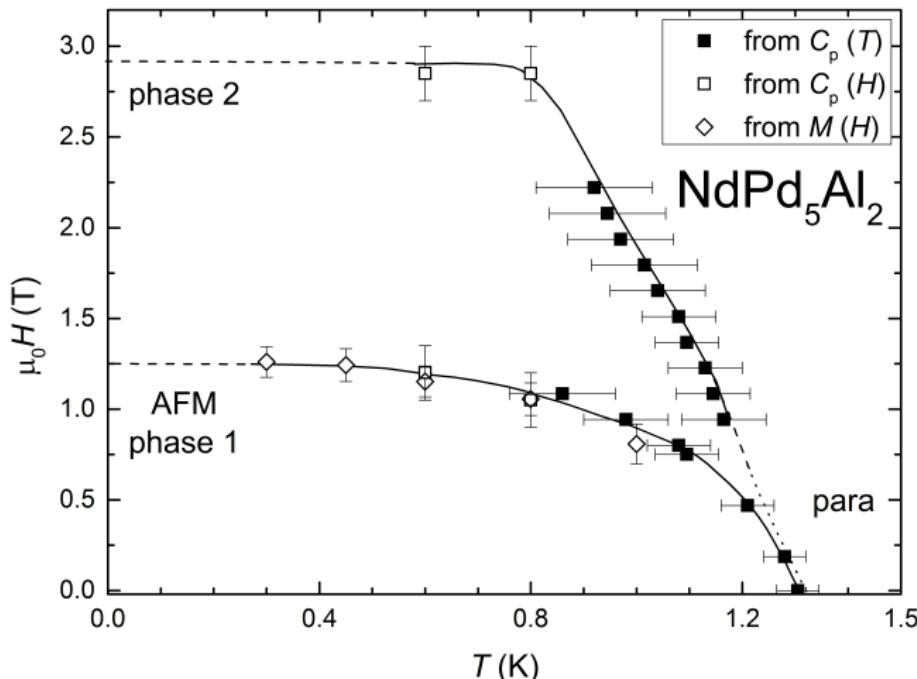
Magnetický fázový diagram

- 2 nízkoteplotní magneticky uspořádané fáze



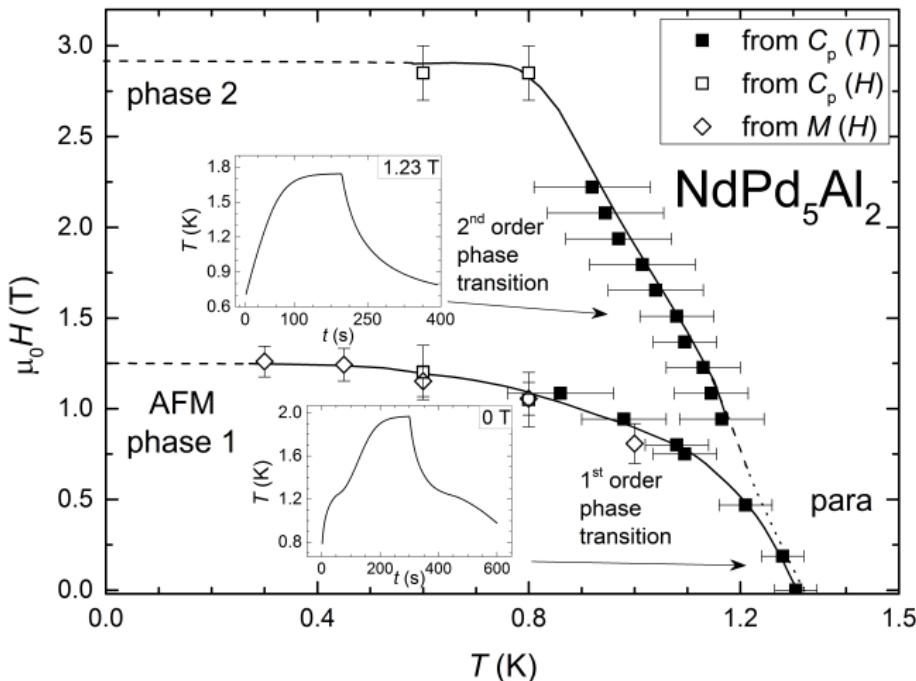
Magnetický fázový diagram

- 2 nízkoteplotní magneticky uspořádané fáze
- podobnost s fáz. diag. sloučenin RTX_5 a R_2TX_8



Magnetický fázový diagram a fázový přechod I. druhu

- 2 nízkoteplotní magneticky uspořádané fáze
- metoda "dual slope": latentní teplo - fázový přechod I. druhu



Obsah

1 Úvod

- Motivace
- Příprava vzorků a charakterizace

2 Objemová měření a fázový diagram

- Měrná tepla a $M(H)$
- Magnetický fázový diagram
- Fázový diagram a fázový přechod I. druhu

3 Neutronová difrakce

- Magnetická struktura

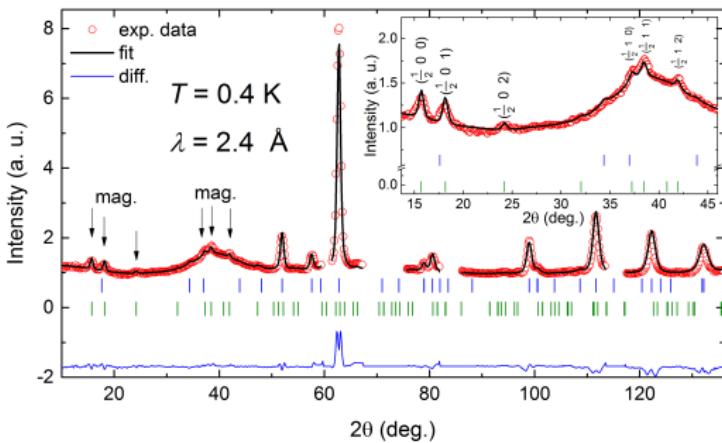
4 Krystalové pole

- Hamiltonián krystalového pole a metody studia
- Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů
- Nepružný rozptyl neutronů
- Porovnání metod

5 Shrnutí

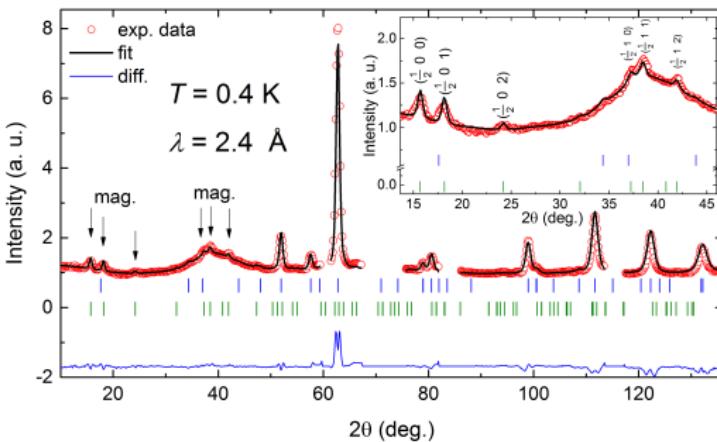
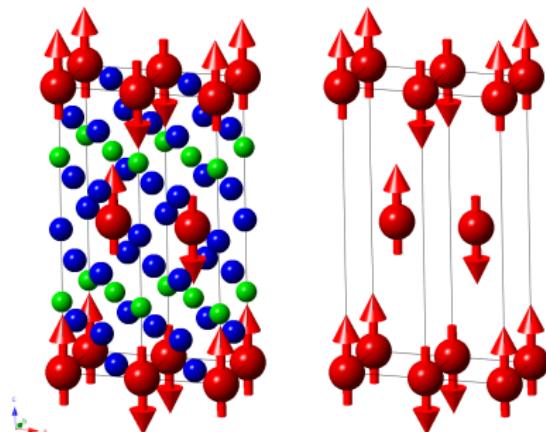
Magnetická struktura

- neutr. prášková difrakce
- mag. struktura AFM fáze 1 v nulovém poli



Magnetická struktura

- neutr. prášková difrakce
- mag. struktura AFM fáze 1 v nulovém poli



- kolineární AFM: $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}00)$, Nd mag. momenty ($\approx 2.22\mu_B$) $\parallel c$
- analogie s Ho_2RhIn_8 (Čermák, PRB 91, 2015):
 - přechod AFM 1 → fáze 2: překlopení 1/4 Nd momentů

Obsah

1 Úvod

- Motivace
- Příprava vzorků a charakterizace

2 Objemová měření a fázový diagram

- Měrná tepla a $M(H)$
- Magnetický fázový diagram
- Fázový diagram a fázový přechod I. druhu

3 Neutronová difrakce

- Magnetická struktura

4 Krystalové pole

- Hamiltonián krystalového pole a metody studia
- Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů
- Nepružný rozptyl neutronů
- Porovnání metod

5 Shrnutí

Hamiltonián krystalového pole

- KP = působení okolních atomů a iontů na magnetický iont
 - sejmutí degenerace stavů $\{|J, J_z\rangle\}$ (Nd: 5 dubletů),
magnetokrystalová anizotropie, mag. momenty redukované

Hamiltonián KP (tetragonální symetrie)

$$\hat{H}_{\text{KP}} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^4 \hat{O}_6^4$$

B_I^m ... parametry KP

\hat{O}_I^m ... Stevensovy operátory - polynomy v $\hat{J}, \hat{J}_z, \hat{J}_\pm$

$B_2^0 < 0$... tetragonální osa c snadným směrem magnetizace

Hamiltonián krystalového pole

- KP = působení okolních atomů a iontů na magnetický iont
 - sejmutí degenerace stavů $\{|J, J_z\rangle\}$ (Nd: 5 dubletů),
magnetokrystalová anizotropie, mag. momenty redukované

Hamiltonián KP (tetragonální symetrie)

$$\hat{H}_{\text{KP}} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^4 \hat{O}_6^4$$



energie (vl. čísla), vlnové funkce (vl. vektory)



$\chi(T)$, $M(H)$, C_{Schottky} , inel. neutr. spektra (INS)

Metody studia krystalového pole

Metody studia krystalového pole

Metody:

- fitování exp. susceptibilit $\chi(T)$ → parametry KP
- výpočet parametrů KP z prvních principů
- nepružný rozptyl neutronů

Metody studia krystalového pole

Metody:

- fitování exp. susceptibilit $\chi(T)$ → parametry KP
- výpočet parametrů KP z prvních principů
- nepružný rozptyl neutronů

Ověření:

- výpočet $M(H)$, $C_{Schottky}$
- porovnání s experimentálními daty

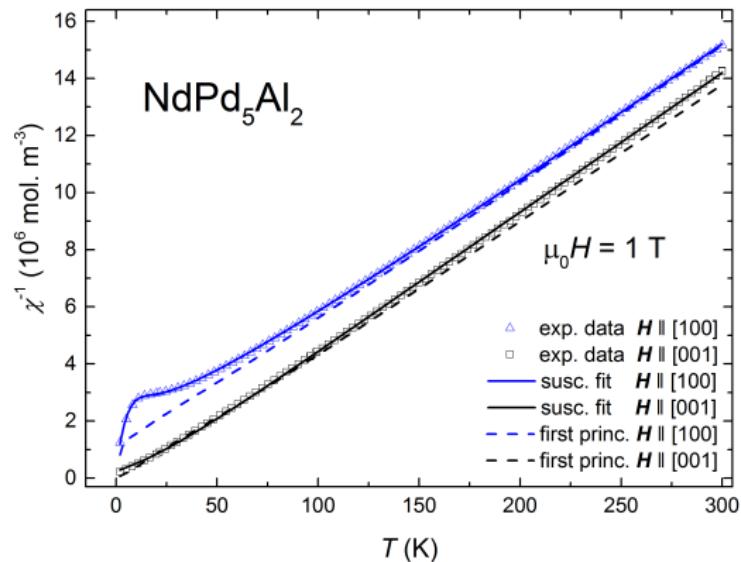
Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů

Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů

- fit susceptibilit vs. ab-initio výpočty

Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů

- fit susceptibilit vs. ab-initio výpočty



Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů

- fit susceptibilit vs. ab-initio výpočty

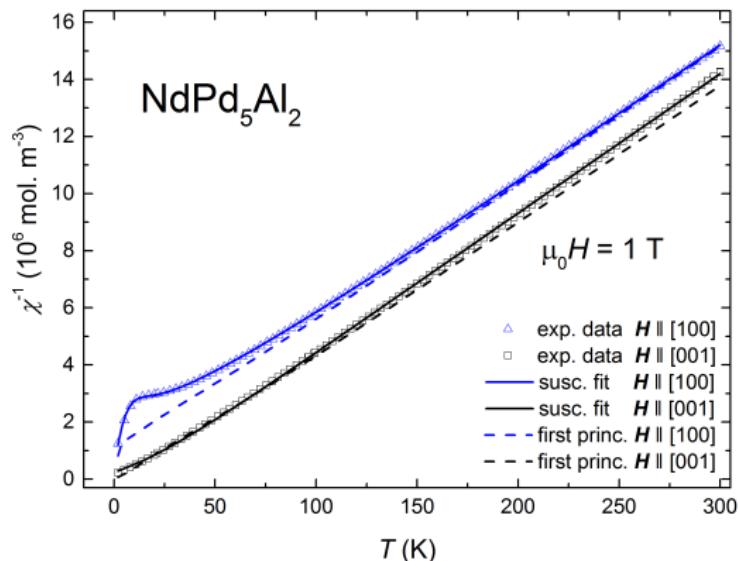
Parametry KP (K)					
	B_2^0	B_4^0	B_4^4	B_6^0	B_6^4
fit susc.	-0.557	-0.041	0.261	-0.0009	0.0011
výp. z PP	-1.03	0.0064	-0.0028	-0.0005	0.0115

Energie(K) (dublety)					
fit susc.	0	40.5	100.4	180.9	259.8
výp. z PP	0	14.5	82.5	122.4	180.6

Základní stavy:

$$\left| \psi_1^{\text{fit susc.}} \right\rangle = -0.895 | \pm 9/2 \rangle - 0.431 | \pm 1/2 \rangle + 0.11 | \mp 7/2 \rangle$$

$$\left| \psi_1^{\text{prv. pr.}} \right\rangle = -0.860 | \pm 9/2 \rangle + 0.502 | \pm 1/2 \rangle - 0.09 | \mp 7/2 \rangle$$



Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů

- fit susceptibilit vs. ab-initio výpočty
- inset: $M(H)$ vypočtená z parametrů KP z fitu susceptibilit a ab-initio výpočtů

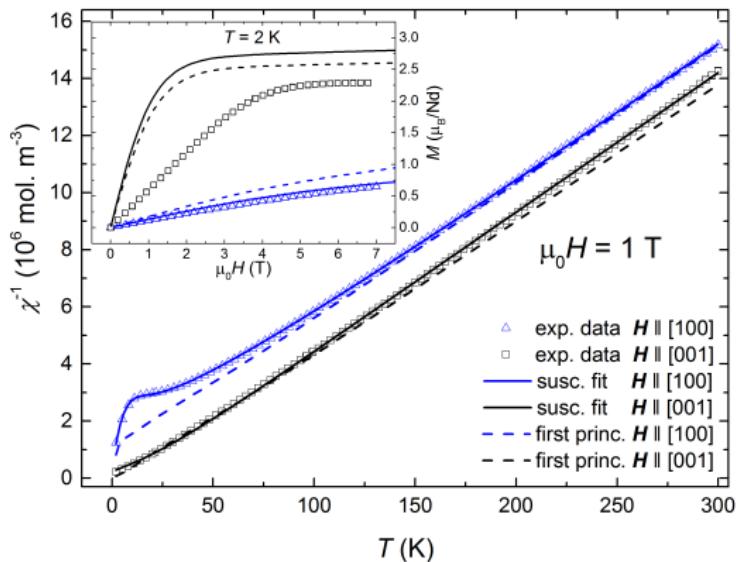
Parametry KP (K)					
	B_2^0	B_4^0	B_4^4	B_6^0	B_6^4
fit susc.	-0.557	-0.041	0.261	-0.0009	0.0011
výp. z PP	-1.03	0.0064	-0.0028	-0.0005	0.0115

Energie(K) (dublety)					
fit susc.	0	40.5	100.4	180.9	259.8
výp. z PP	0	14.5	82.5	122.4	180.6

Základní stavy:

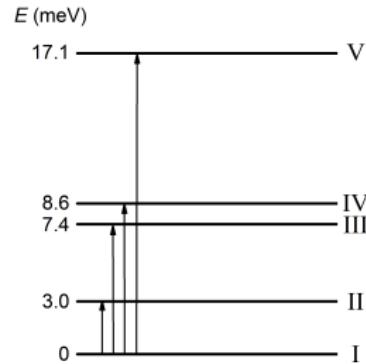
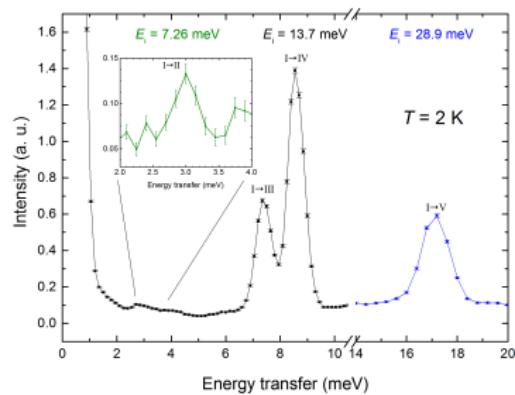
$$\left| \psi_1^{\text{fit susc.}} \right\rangle = -0.895 | \pm 9/2 \rangle - 0.431 | \pm 1/2 \rangle + 0.11 | \mp 7/2 \rangle$$

$$\left| \psi_1^{\text{prv. pr.}} \right\rangle = -0.860 | \pm 9/2 \rangle + 0.502 | \pm 1/2 \rangle - 0.09 | \mp 7/2 \rangle$$

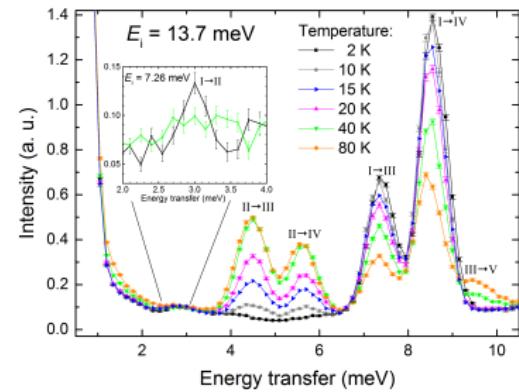
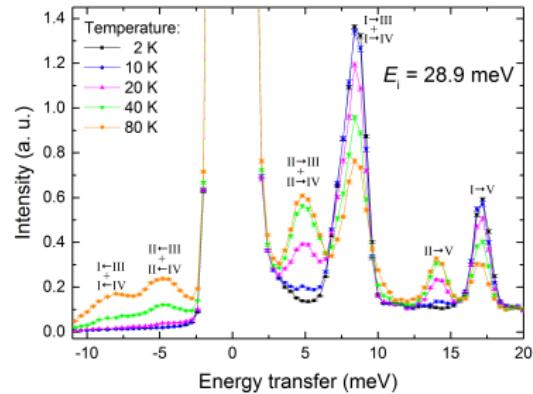
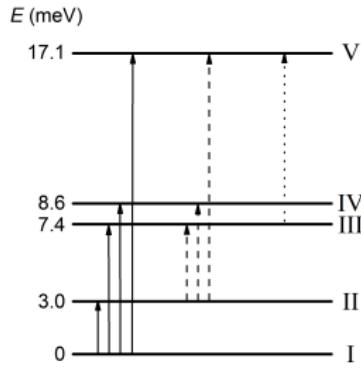
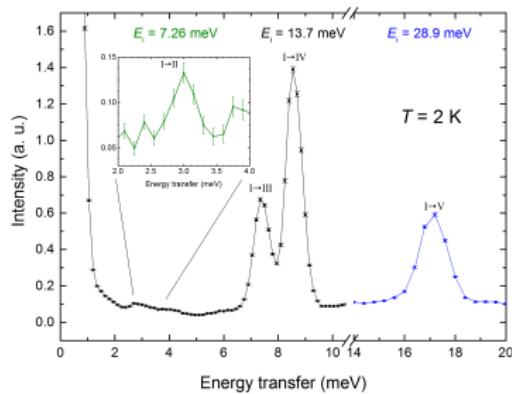


Nepružný rozptyl neutronů

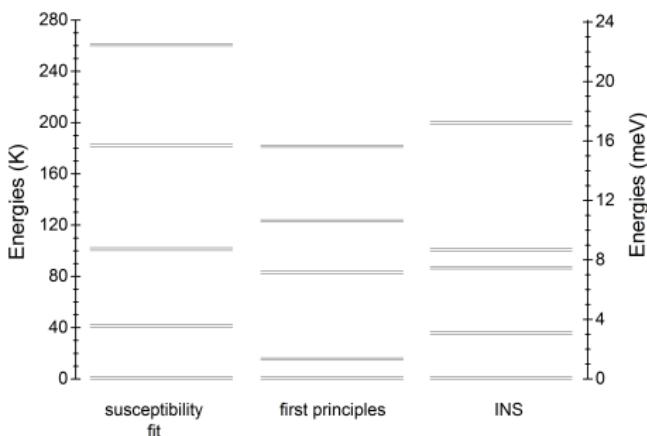
Nepružný rozptyl neutronů



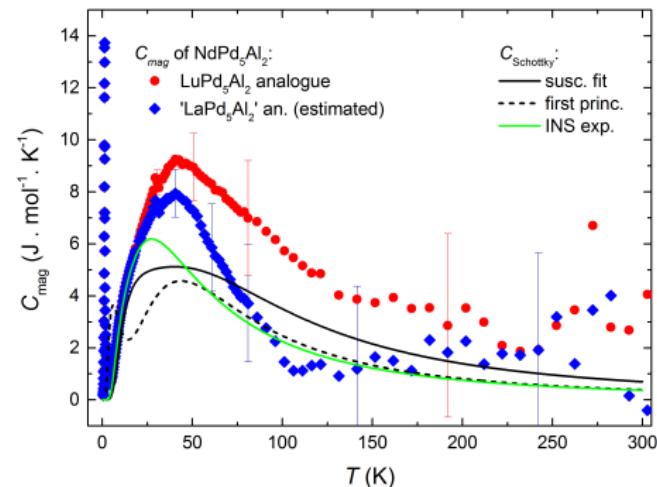
Nepružný rozptyl neutronů



Porovnání metod



Energetické hladiny KP



C_{Schottky} a magnetická měrná
tepla NdPd_5Al_2

Obsah

1 Úvod

- Motivace
- Příprava vzorků a charakterizace

2 Objemová měření a fázový diagram

- Měrná tepla a $M(H)$
- Magnetický fázový diagram
- Fázový diagram a fázový přechod I. druhu

3 Neutronová difrakce

- Magnetická struktura

4 Krystalové pole

- Hamiltonián krystalového pole a metody studia
- Fitování susceptibilit a výpočty z prvních principů
- Nepružný rozptyl neutronů
- Porovnání metod

5 Shrnutí

Shrnutí

- NdPd₅Al₂ se uspořádává antiferomagneticky pod $T_N = 1.3$ K

Shrnutí

- NdPd₅Al₂ se uspořádává antiferomagneticky pod $T_N = 1.3$ K
- magnetický fázový diagram:
 - dvě nízkoteplotní magneticky uspořádané fáze
 - podobnosti se sloučeninami R₂TX₈ a RTX₅

Shrnutí

- NdPd₅Al₂ se uspořádává antiferomagneticky pod $T_N = 1.3$ K
- magnetický fázový diagram:
 - dvě nízkoteplotní magneticky uspořádané fáze
 - podobnosti se sloučeninami R₂TX₈ a RTX₅
- fázový přechod v nulovém poli - charakter fáz. přech. I. druhu

Shrnutí

- NdPd₅Al₂ se uspořádává antiferomagneticky pod $T_N = 1.3$ K
- magnetický fázový diagram:
 - dvě nízkoteplotní magneticky uspořádané fáze
 - podobnosti se sloučeninami R₂TX₈ a RTX₅
- fázový přechod v nulovém poli - charakter fáz. přech. I. druhu
- mag. struktura AFM fáze I: kolineární antiferomagnet s $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}00)$ a momenty orientovanými podél osy c

Shrnutí

- NdPd₅Al₂ se uspořádává antiferomagneticky pod $T_N = 1.3$ K
- magnetický fázový diagram:
 - dvě nízkoteplotní magneticky uspořádané fáze
 - podobnosti se sloučeninami R₂TX₈ a RTX₅
- fázový přechod v nulovém poli - charakter fáz. přech. I. druhu
- mag. struktura AFM fáze I: kolineární antiferomagnet s $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}00)$ a momenty orientovanými podél osy c
- energie KP zjištěny pomocí fitování susceptibilit, výpočtů z prvních principů a INS, KP parametry ze susceptibilit a výpočtů z prvních principů

Shrnutí

- NdPd₅Al₂ se uspořádává antiferomagneticky pod $T_N = 1.3$ K
- magnetický fázový diagram:
 - dvě nízkoteplotní magneticky uspořádané fáze
 - podobnosti se sloučeninami R₂TX₈ a RTX₅
- fázový přechod v nulovém poli - charakter fáz. přech. I. druhu
- mag. struktura AFM fáze I: kolineární antiferomagnet s $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}00)$ a momenty orientovanými podél osy c
- energie KP zjištěny pomocí fitování susceptibilit, výpočtů z prvních principů a INS, KP parametry ze susceptibilit a výpočtů z prvních principů

Plány do budoucna:

- zjištění parametrů KP z INS spekter, interpretace v kontextu magnetizačních měření

Poděkování:

doc. Pavel Javorský, doc. Martin Diviš (výpočty z prv. principů)

Děkuji za pozornost.

Obsah

6 Objemová měření a fázový diagram

- Měrná tepla v nízkých teplotách
- Polní závislost magnetizace
- Fázové diagramy příbuzných sloučenin

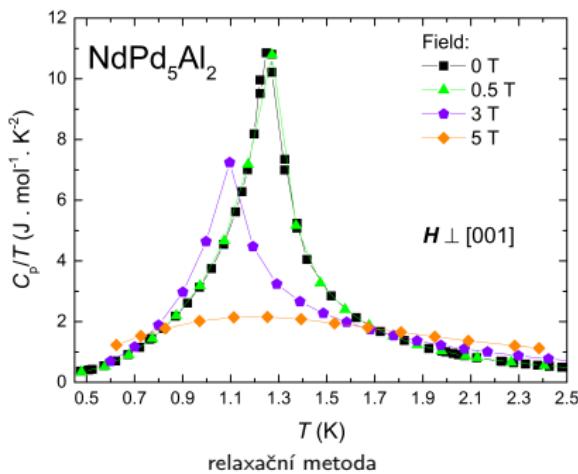
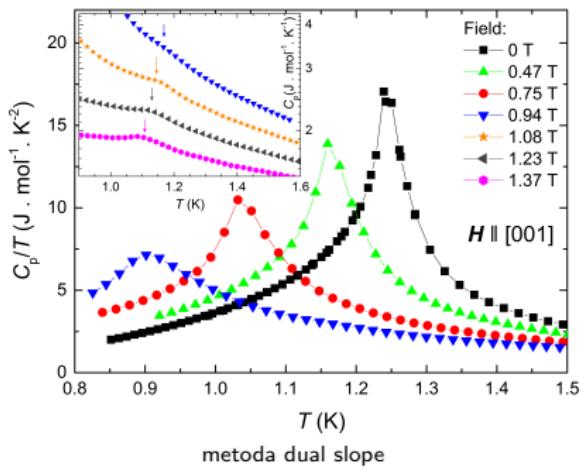
7 Neutronová difrakce

- Kritické chování

8 Krystalové pole

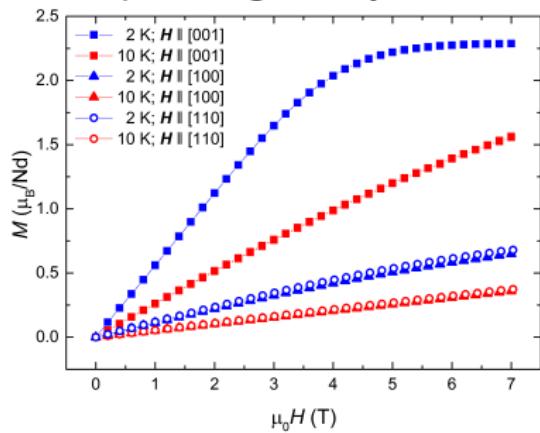
- Krystalové pole - vztahy I
- Krystalové pole - vztahy II
- Fitování susceptibilit - výsledky

Měrná tepla v nízkých teplotách



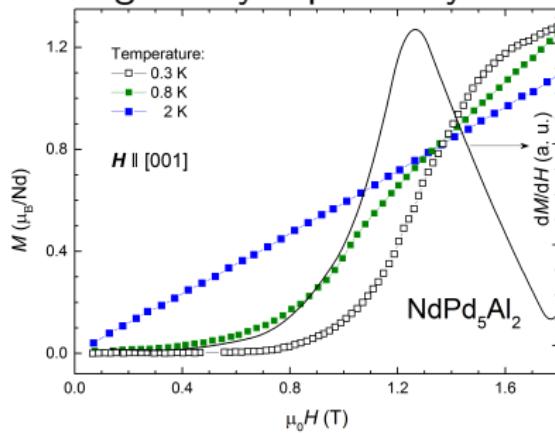
Polní závislost magnetizace

paramagnetický stav



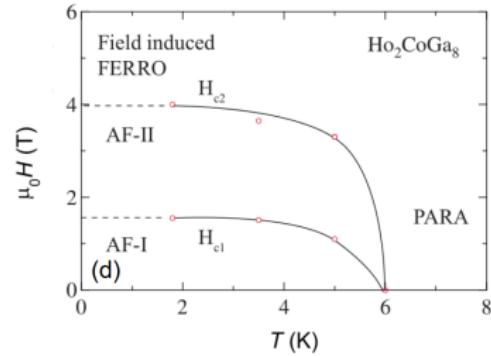
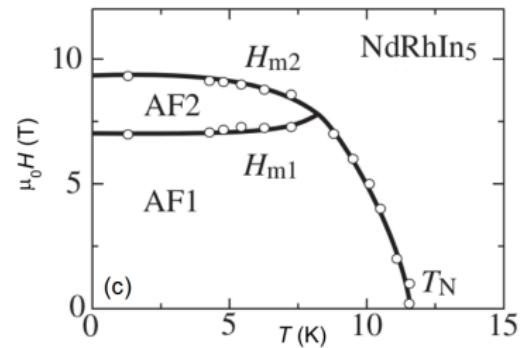
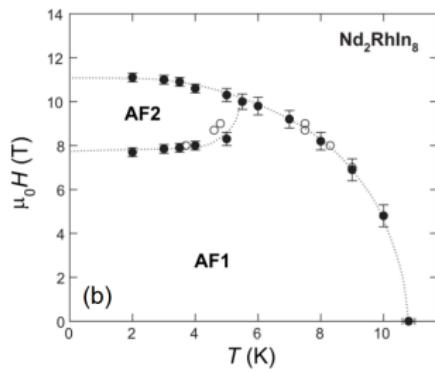
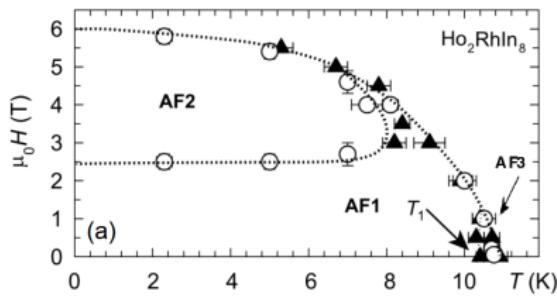
DC extrakce (SQUID)

magnetically ordered state



měřeno pomocí Halových sond

Fázové diagramy příbuzných sloučenin



Obsah

6 Objemová měření a fázový diagram

- Měrná tepla v nízkých teplotách
- Polní závislost magnetizace
- Fázové diagramy příbuzných sloučenin

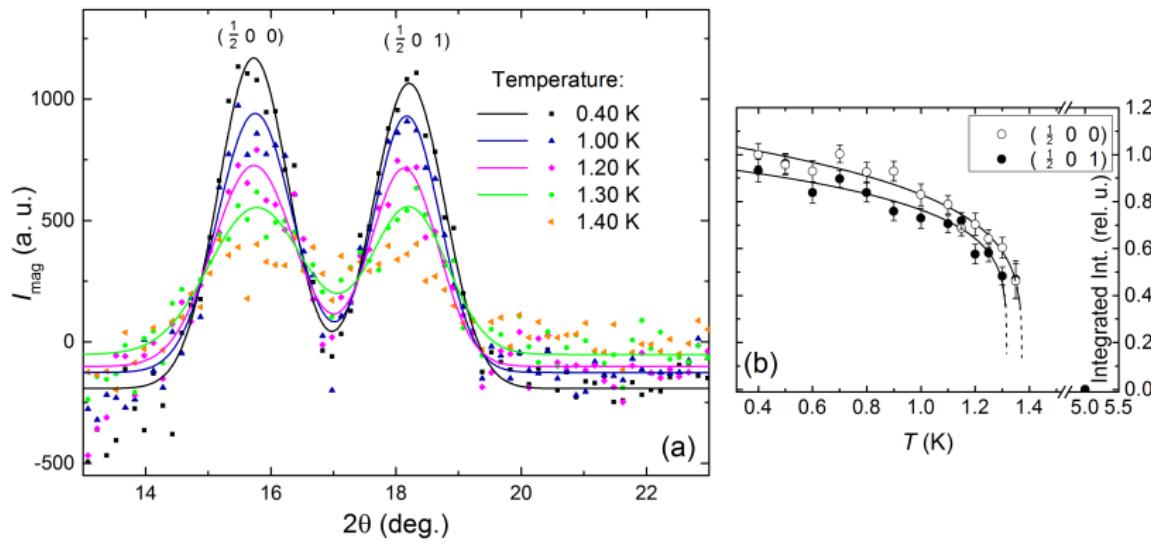
7 Neutronová difrakce

- Kritické chování

8 Krystalové pole

- Krystalové pole - vztahy I
- Krystalové pole - vztahy II
- Fitování susceptibilit - výsledky

Kritické chování



Obsah

6 Objemová měření a fázový diagram

- Měrná tepla v nízkých teplotách
- Polní závislost magnetizace
- Fázové diagramy příbuzných sloučenin

7 Neutronová difrakce

- Kritické chování

8 Krystalové pole

- Krystalové pole - vztahy I
- Krystalové pole - vztahy II
- Fitování susceptibilit - výsledky

Krystalové pole - vztahy k exp. veličinám I

- susceptibilita ($H \rightarrow 0$):

$$\chi_{CF}^i = \frac{N}{V} \frac{(g_J \mu_B)^2}{Z} \left[\frac{\sum_n |\langle n | J_i | n \rangle|^2}{k_B T} \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} |\langle m | J_i | n \rangle|^2 \frac{\exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right)}{E_m - E_n} \right] \quad (1)$$

$$\chi_i = \frac{1}{\frac{1}{\chi_{CF}^i} - \lambda_i} + \chi_0^i \quad (2)$$

- magnetizace vs. pole:

$$H = \hat{H}_{CF} + g_J \mu_B J_i H_i \quad (3)$$

$$M_i = - \sum_{\tilde{n}} \frac{g_J \mu_B \langle \tilde{n} | \hat{J}_i | \tilde{n} \rangle}{Z} \left(\frac{-E_{\tilde{n}}}{k_B T} \right) \quad (4)$$

Krystalové pole - vztahy k exp. veličinám II

- Schottkyho měrné teplo:

$$C_{Schottky} = k_B \left[\frac{\sum_n \frac{E_n^2}{k_B T^2} \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right)}{Z} - \frac{\left(\sum_n \frac{E_n}{k_B T} \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) \right)^2}{Z^2} \right] \quad (5)$$

- inelastický účinný průřez:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} &= N \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2 e^{-2W} \left[\frac{1}{2} g f(\mathbf{Q}) \right]^2 \\ &\times \sum_{i,j} p_i |\langle \Gamma_i | \mathbf{J}_\perp | \Gamma_j \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_i + E_j) = \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{Q}, E) \end{aligned} \quad (6)$$

- polykrystalické středování:

$$\langle \Gamma_i | \mathbf{J}_\perp | \Gamma_j \rangle^2 = \frac{1}{3} \left(\langle \Gamma_i | J_+ | \Gamma_j \rangle^2 + \langle \Gamma_i | J_- | \Gamma_j \rangle^2 + 2 \langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle^2 \right) \quad (7)$$

Fitování susceptibilit - výsledky

parametry KP					λ (mol/m ³)		χ_0 (m ³ /mol)			
B_2^0 (K)	B_4^0 (K)	B_4^4 (K)	B_6^0 (K)	B_6^4 (K)	$\lambda_{x,y} = -1.36 \times 10^5$	$\lambda_z = -2.24 \times 10^5$	$\chi_0^{x,y} \approx 0$	$\chi_0^z \approx 0$		
-0.557	-0.041	0.261	-0.0009	0.0011						
Energie a vlnové funkce										
E (K)	$ 9/2\rangle$	$ 7/2\rangle$	$ 5/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$	$ -7/2\rangle$	$ -9/2\rangle$
259.8	0.067	0	0	0	0.375	0	0	0	0.925	0
259.8	0	0.925	0	0	0	0.375	0	0	0	0.067
180.9	0	0	-0.81	0	0	0	-0.586	0	0	0
180.9	0	0	0	-0.586	0	0	0	-0.81	0	0
100.4	-0.44	0	0	0	-0.821	0	0	0	0.365	0
100.4	0	-0.365	0	0	0	0.821	0	0	0	0.44
40.5	0	0	0.586	0	0	0	-0.81	0	0	0
40.5	0	0	0	0.81	0	0	0	-0.586	0	0
0	0	0.11	0	0	0	-0.431	0	0	0	0.895
0	0.895	0	0	0	-0.431	0	0	0	0.11	0