

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej.

Własności magnetyczne oraz transportowe złożonych tlenków rutenu: $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ i $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$.

Praca na stopień doktora nauk fizycznych wykonana w Zakładzie Fizyki Niskich
Temperatur Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego,
pod opieką prof. dr hab. Krzysztofa Tomali.

Zarzycki Arkadiusz
Kraków 2009

Spis treści

Wprowadzenie	5
1 Wstęp – anomalne własności metaliczne i kwantowe przejścia fazowe	7
1.1. Opis cieczy Fermiego wg Landaua oraz odstępstwa własności fizycznych od takiego modelu.....	7
1.2. Klasyczne i kwantowe przejścia fazowe	8
1.3. Wpływ nieporządku na anomalne zachowanie układów fizycznych.....	11
2. Opis stosowanych metod eksperymentalnych oraz wykorzystanej aparatury pomiarowej .	15
2.1. Pomiary magnetyczne	15
2.2. Pomiary transportowe.....	16
2.3. Dyfrakcja rentgenowska	17
2.4. Pomiary ciepła właściwego.....	18
3. Preparatyka próbek oraz analiza jakości	21
3.1. Budowa krystaliczna związków o strukturze pyrochloru oraz perowskitu.....	22
3.1. Materiały o strukturze pyrochloru $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$	23
3.2. Materiały o strukturze perowskitu $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$	30
3.3. Wnioski dotyczące struktury krystalicznej i struktury elektronowej jonów rutenu.....	34
4. Właściwości magnetyczne i transportowe układu $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$	37
4.1. Wstęp	37
4.2. Wyniki badań transportowych	40
4.3. Wyniki badań magnetycznych	47
4.4. Pomiary ciepła właściwego materiałów $Y_2Ru_2O_7$ oraz $Y_{1,1}Bi_{0,9}Ru_2O_7$	54
4.5. Dyskusja wyników oraz podsumowanie części poświęconej właściwościom fizycznym związków o strukturze pyrochloru $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$	55
5. Właściwości magnetyczne i transportowe związków $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$	59
5.1. Wstęp	59
5.2. Wyniki badań magnetycznych.....	61
5.3. Własności transportowe związków $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$	72
5.4. Podsumowanie rozdziału oraz dyskusja uzyskanych wyników	75
6. Krótkie podsumowanie pracy.....	79
Referencje	83

Wprowadzenie

Niniejsza praca zawiera wyniki badań właściwości magnetycznych oraz transportowych dwóch układów stanowiących złożone tlenki rutenu: $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ i $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$.

Wybór powyższych układów do badań wynika z obserwowanego w ostatnich latach dużego zainteresowania materiałami z silnymi korelacjami elektronowymi, zwłaszcza układów wykazujących anomalne właściwości termodynamiczne oraz transportowe. Materiały takie, często w literaturze określane jako (ang.) *Non-Fermi Liquid* (NFL), charakteryzują się właściwościami, które stanowią odstępstwo od paradygmatu cieczy Fermiego. Własności takie obserwuje się często w pobliżu kwantowych przejść fazowych, przez które rozumie się przejście fazowe zachodzące w temperaturze zera kelwinów, na skutek kwantowych fluktuacji parametru porządku.

Głównym celem niniejszej pracy jest eksperymentalne badanie anomalnych właściwości materiałów metalicznych. Do badań wybrano układy $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ ($0 \leq x \leq 2$) oraz $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$), ze względu na całkowicie różne własności fizyczne skrajnych materiałów.

W układzie $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$, czysty $Y_2Ru_2O_7$ jest izolatorem Motta, porządkującym się antyferromagnetycznie (AFM) w temperaturze $T_N \cong 75$ K. Na drugim krańcu znajduje się $Bi_2Ru_2O_7$ będący metalem, który pod względem magnetycznym jest paramagnetykiem (PM) Pauliego. Stopniowe podstawianie jonów bizmutu w miejsce jonów itru powinno prowadzić do dwóch przejść fazowych: przejścia metal-izolator oraz przejścia AFM-PM.

Niemniej interesująco wygląda sytuacja dla drugiego układu, tzn. $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$. Czysty $SrRuO_3$ jest ferromagnetykiem (FM) z $T_C \cong 160$ K, podczas gdy $CaRuO_3$ jest paramagnetycznym metalem z bardzo dużą ujemną wartością paramagnetycznej temperatury Curie. W całym zakresie koncentracji strontu x przewodnictwo ma charakter metaliczny. Rozcieńczanie podsioci wapniowej jonami strontu prowadzi do kwantowego przejścia fazowego FM-PM. Bliskość kwantowego przejścia fazowego powinna przejawiać się występowaniem anomalnych właściwości magnetycznych i transportowych w fazie kwantowo nieuporządkowanej (paramagnetycznej).

Całość pracy podzielona została na 6 części. Rozdział 1-szy stanowi część teoretyczną, w której pokrótce opisane zostały przewidywania teoretyczne właściwości materiałów w pobliżu kwantowych przejść fazowych oraz wpływ nieporządku. W kolejnych częściach tzn. w rozdziale 2-gim i 3-cim umieszczony został opis wykorzystanych metod badawczych oraz przedstawiony został przebieg preparatyki oraz charakteryzacji badanych materiałów. Rozdział 4-ty oraz 5-ty zawierają opis i rezultaty badań magnetycznych i transportowych odpowiednio dla układu $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ oraz $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$. Krótkie podsumowanie uzyskanych wyników, składające się na rozdział 6-ty, znajduje się na końcu pracy.

Badania opisane w niniejszej pracy, stanowiące część prac prowadzonych w Zakładzie Fizyki Niskich Temperatur Instytutu Fizyki UJ, sfinansowane zostały częściowo z grantu promotorskiego MNiSW nr N N202 174235.

Rozdział 1

Wstęp – anomalne własności metaliczne i kwantowe przejścia fazowe

Niniejszy rozdział poświęcony jest omówieniu anomalnych własności układów metalicznych występujących często w pobliżu kwantowych przejść fazowych (QPT). Pokrótkie omówiony zostanie także wpływ nieporządku na anomalne własności układów fizycznych.

1.1. Opis cieczy Fermiego wg Landaua oraz odstępstwa własności fizycznych od takiego modelu

Fenomenologiczna teoria cieczy Fermiego zaproponowana przez Landaua w 1957 [1] opisuje układ oddziałujących fermionów w zakresie niskich temperatur, przy niskich energiach oraz dużych długościach fal. Głównymi założeniami teorii są: adiabaticzność oraz długościowy charakter niskoenergetycznych wzbudzeń kwaziswobodnych elektronów. Drugi z warunków oznacza, że z powodu zakazu Pauliego przejścia do stanu podstawowego niskoenergetycznych wzbudzeń blokowane są przez kwaziswobodny gaz Fermiego i w pierwszym przybliżeniu mogą zostać pominięte. Z kolei adiabaticzność mówi, że skala czasowa tworzenia się nowych wzbudzeń jest porównywalna z czasem życia stanu wzbudzonego. Tym samym, w pierwszym przybliżeniu, statyczne właściwości układów fermionów są określone przez gęstość stanów na powierzchni Fermiego $D(E_F)$, dając w szczególności zależności ciepła właściwego c_V oraz podatności magnetycznej χ takie jak dla gazu Fermiego elektronów swobodnych ze zrenormalizowaną masą efektywną m^* :

$$c_V = \frac{m^*}{m_0} \gamma_0 T, \quad \chi = \frac{m^*}{m_0} \chi_0 \quad (1.1)$$

gdzie: γ_0 i χ_0 oznaczają odpowiednio stałą Sommerfelda i podatność Pauliego, natomiast m_0 oznacza masę swobodnych elektronów. Oddziaływanie pomiędzy elektronami wywiera także wpływ na transport ładunków powodując, że opór właściwy zmienia się z temperaturą jak $\rho = \rho_0 + AT^2$ (gdzie ρ_0 oznacza opór resztkowy). Powyższe zależności zebrane zostały w Tabeli 1-I.

Od pewnego czasu prowadzi się intensywne badania materiałów wykazujących w swoim zachowaniu odstępstwo od paradygmaty cieczy Fermiego. Do materiałów takich na pewno należy grupa tzw. wysokotemperaturowych nadprzewodników (np. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$), wykazujących w bardzo dużym zakresie temperatur liniową zależność oporu elektrycznego: $\rho \sim T$. Prowadzone są także zaawansowane badania dla układów z tzw. ciężkimi fermionami, rozpoczęte od opublikowania wyników dla układu $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$ w pracy [2], gdzie wykryto następujące zależności: $C/T \sim -\log(T)$, $\chi \sim \chi_0 - CT^{1/2}$ oraz $\rho \sim \rho_0 + AT$.

Zachowania odbiegające od paradygmatu cieczy Fermiego są często obserwowane w pobliżu kwantowych przemian fazowych, w którym materiał przechodzi ze stanu magnetycznie uporządkowanego do stanu paramagnetycznego. Takie przejście fazowe było analizowane przy

użycie teorii grupy renormalizacyjnej (Hertz [3], Millis [4]) albo w ramach teorii fluktuacji spinowych (Moriya [5]).

Temperaturowe zależności, w modelu cieczy Fermiego, Millisa-Hertza oraz Moriya'y, przewidziane dla układów 3-wymiarowych w przypadku ciepła właściwego, podatności magnetycznej oraz oporu, zebrane zostały w Tabeli 1-I.

Tabela 1-I. Zależności temperaturowa wybranych wielkości fizycznych dla przypadku 3-wymiarowego przewidziane w modelach: cieczy Fermiego, teorii Millisa-Hertza [3,4] oraz w modelu fluktuacji spinowych Moriya'y [5].

	Ciecz Fermiego	Teoria Millisa-Hertza		Teoria Moriya'y	
		FM	AFM	FM	AFM
Ciepło właściwe	$c_v \sim T$	$\sim -\log(T)$	$\sim \gamma_0 + aT^{1/2}$	$\sim -\log(T)$	$\gamma_0 + aT^{1/2} \xrightarrow{zT} -\log(T)$
Podatność magnetyczna	$\chi \sim \text{const}$	-	$\sim T^{3/2}$	$\sim T^{-4/3}$	$\sim T^{-3/2}$
Opór elektryczny	$\rho \sim T^2$	T	$\sim T^{3/2}$	$\sim T^{5/3}$	$\sim T^{3/2}$

1.2. Klasyczne i kwantowe przejścia fazowe

Kwantowym przejściem fazowym nazywamy przejście fazowe zachodzące w temperaturze zera bezwzględnego, a parametrem kontrolującym przejście fazowe jest wielkość inna niż temperatura. Najczęściej do przeprowadzenia próbki przez kwantowy punkt krytyczny (QCP) wykorzystywane są: ciśnienie, pole magnetyczne oraz rozcieńczanie chemiczne. W klasycznych przejściach fazowych wielkością odpowiedzialną za niszczenie porządku w układzie są fluktuacje termiczne, w przypadku kwantowych przejść fazowych rolę tę pełnią fluktuacje kwantowe. Ponieważ eksperymentalnie nie jest możliwe otrzymanie temperatury zera bezwzględnego, konieczne jest uwzględnienie, w pobliżu QPT, występowania współzawodnictwa pomiędzy efektami kwantowymi i klasycznymi.

Obie badane w niniejszej pracy rodziny związków charakteryzują się występowaniem kwantowego przejścia fazowego, gdzie parametrem kontrolującym przejście jest rozcieńczanie chemiczne. Podstawianie jednych atomów innymi prowadzi do powstawania niejednorodności. Jak zostanie pokazane w dalszej części tego rozdziału oraz części opisującej wyniki eksperymentalne, taka niejednorodność ma duży wpływ na właściwości fizyczne materiałów.

1.2.1. Klasyczne przejście fazowe

W niniejszym rozdziale omówione pokrótce zostaną ciągłe przejścia fazowe. Wielkością określającą istnienie przejścia fazowego jest tzw. punkt krytyczny – jest to pkt. oddzielający fazę nieuporządkowaną (dla której średnia termodynamiczna wartość parametru porządku wynosi 0) od fazy uporządkowanej (ze skończoną wartością parametru porządku). Wraz ze zbliżaniem się do punktu krytycznego korelacje fluktuacji parametru porządku stają się dalekozasięgowe. Blisko punktu krytycznego ich długość korelacji ξ , oraz ich czas korelacji τ_c można opisać zależnościami:

$$\xi \sim |t|^{-\nu} \quad \text{oraz} \quad \tau_c \sim \xi^z \sim |t|^{-\nu z} \quad (1.2)$$

gdzie: ν jest wykładnikiem krytycznym długości korelacji, natomiast t jest miarą odległości od punktu krytycznego i dla przejść w skończonej temperaturze oznacza temperaturę zredukowaną $t = |T - T_c|/T_c$, z jest wykładnikiem krytycznym określającym dynamikę układu. Jak widać z powyższych zależności, dla $T = T_c$ zarówno długość jak i czas korelacji są nieskończone. Oznacza

to, że fluktuacje parametru porządku są odpowiedzialne za charakter mierzonych wielkości fizycznych i prowadzą do zależności potęgowych, gdzie wykładniki krytyczne całkowicie charakteryzują krytyczne zachowanie w pobliżu przejścia fazowego, a układ staje się niezmienniczy względem skalowania.

Teoria skalowania mówi nam, że dowolna wielkość fizyczna $f(t, t_1, \dots)$ (gdzie $t_1, \dots$ są to zewnętrzne parametry takie jak np. pole magnetyczne B) w pobliżu przejścia fazowego, musi być niezmiennicza względem skalowania:

$$f(t, t_1, \dots) = b^{-d} f(t b^{\frac{1}{\nu}}, t_1 b^{y_1}, \dots) \quad (1.3)$$

gdzie: y_i są to kolejne wykładniki krytyczne odpowiednio dla parametrów t_i , d jest wymiarowością układu. Parametr skalowania b należy dobrać w taki sposób, żeby fizyczne własnościowości pozostały niezmiennicze w wyniku skalowania. Powyższa zależność po raz pierwszy została wyprowadzona fenomenologicznie przez B. Widoma [6].

W Tabeli 1-II zebrane zostały zależności prawa skalowania oraz wykładniki krytyczne dla wybranych wielkości fizycznych.

Tabela 1-II. Prawa skalowania niektórych wielkości fizycznych w pobliżu przejścia fazowego, wraz z wartościami wykładników krytycznych wyznaczonych w przybliżeniu pola średniego.

	Zależność	Warunek	Wykładnik	Średnie pole
Ciepło właściwe	$C \sim t ^{-\alpha}$	$t \rightarrow 0, B=0$	α	0
Namagnesowanie	$M \sim t ^\beta$	$T < T_c, B=0$	β	$\frac{1}{2}$
Podatność mag.	$\chi \sim t ^{-\gamma}$	$T > T_c, B=0$	γ	1
Izoterma krytyczna (dla przypadku $t_1=B$)	$B \sim M ^\delta \text{sign}(M)$	$B \rightarrow 0, t=0$	δ	3
Długość korelacji	$\xi \sim t ^{-\nu}$	$t \rightarrow 0, B=0$	ν	$\frac{1}{2}$
Czas korelacji	$\tau_c \sim \xi^z$	$t \rightarrow 0, B=0$	z	2 (AFM); 3 (FM)*

*Millis i Hertz [3], [4]

Nie wszystkie spośród wykładników krytycznych są niezależne, w szczególności spośród 4 termodynamicznych wykładników (α, β, γ i δ) niezależne są tylko dwa. Pomiędzy wykładnikami istnieją relacje skalowania: $2-\alpha=2\beta+\gamma$ oraz $2-\alpha=\beta(\delta+1)$, skąd dostajemy $\delta=\gamma/\beta+1$. W tym miejscu należy nadmienić, że w przypadku teorii klasycznych przejść fazowych część dynamiczna i część statyczna są rozłączne (część kinetyczna hamiltonianu H_{kin} oraz potencjalna H_{pot} są niezależne), co sprawia że dynamiczny wykładnik krytyczny z jest niezależny od wszystkich pozostałych.

1.2.2. Kwantowe przejścia fazowe oraz wpływ bliskości kwantowego punktu krytycznego na właściwości układu w skończonej temperaturze

Jak zostało wspomniane we wstępie do tego rozdziału, z „czystym” kwantowym przejściem fazowym mamy do czynienia jedynie dla $T = 0$ K. W przypadku występowania przejścia w skończonej temperaturze fluktuacje kwantowe współzawodniczą z fluktuacjami termicznymi.

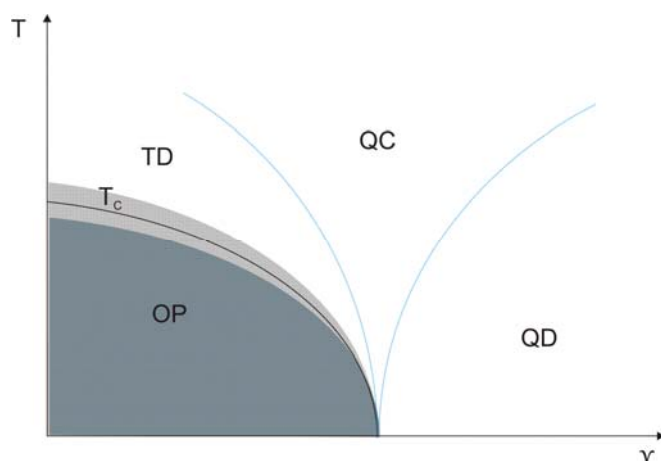
W zależności od relacji pomiędzy energią kwantowych fluktuacji parametru porządku – $\hbar\omega_c \sim |Y|^{\nu_z}$ ($Y = (T - T_c)/T_c$ jest dowolnym parametrem kontrolującym przejście różnym od temperatury) z energią termiczną – $k_B T$, w obszarze nieuporządkowanym można wyróżnić 3 przypadki (Rysunek 1.1):

- obszar TD oznacza brak uporządkowania wywołany fluktuacjami termicznymi - $\hbar\omega_c \ll k_B T$,

- obszar QD - $\hbar\omega_C \gg k_B T$ - kwantowe fluktuacje przeważają i mają decydujący wpływ na właściwości układu,
- obszar QC - $\hbar\omega_C \sim k_B T$ - jest to tak zwany kwantowy obszar krytyczny, w którym oba typy fluktuacji są istotne. Obszar ten rozciąga się często do wysokich temperatur, co zostało dobrze zilustrowane w przeglądowej pracy Stewarta [7] zawierającej wyniki badań eksperymentalnych dla szeregu materiałów.

Należy zauważyć, że zbliżając się do punktu krytycznego ($Y \rightarrow 0$) częstość fluktuacji kwantowych zmierza do zera $\omega_C \rightarrow 0$ ($\tau_c \rightarrow \infty$). Dla przejścia zachodzącego w skończonej temperaturze istnieje taka wartość parametru Y przy której $\hbar\omega_C < k_B T$. Oznacza to, że wystarczająco blisko przejścia, zachowanie krytyczne ma charakter klasyczny (mikroskopowo efekty kwantowe

mogą być wciąż znaczące), tzn. każde przejście fazowe zachodzące w skończonej temperaturze jest klasycznym przejściem fazowym

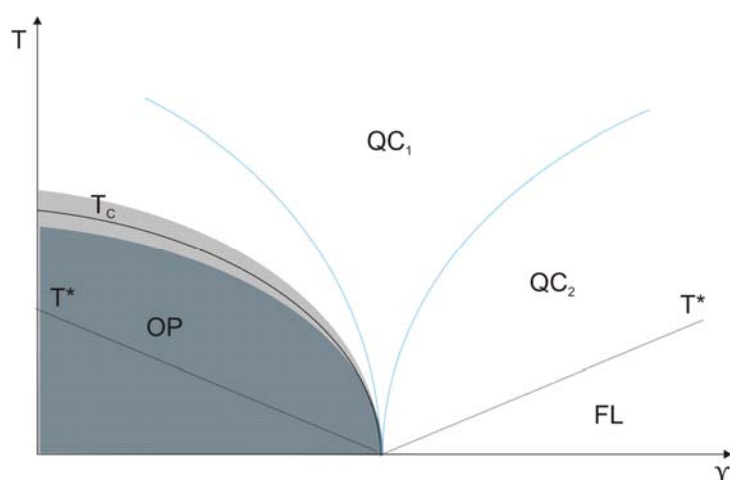


Rysunek 1.1. Diagram fazowy w pobliżu QCP (za [8], [9]). Objasnienia różnych obszarów zostały umieszczone w tekście.

Obszar „OP” oznacza fazę uporządkowaną. Kwantowe przejście fazowe ma miejsce w punkcie $Y = 0$. Na Rysunku 1.1 zaznaczony został również (szarym kolorem) klasyczny obszar krytyczny.

W modelu Hertza [3] stworzonym do opisu zachowania się układów ciężko-fermionowych, powyższy diagram ulega pewnym modyfikacjom (Rysunek 1.2). Dla $Y > 0$ w zakresie niskich temperatur pojawia się obszar cieczy Fermiego (FL), powyżej którego (dla temperatury powyżej T^*) rozciąga się kwantowy obszar krytyczny. Kwantowe obszary krytyczne QC_1 oraz QC_2 różnią

się zachowaniem długości korelacji ξ .



Rysunek 1.2. Diagram fazowy w pobliżu kwantowego punktu krytycznego w modelu Hertza. Objasnienia różnych obszarów zostały podane w tekście.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że kwantowy obszar krytyczny rozciąga się również do obszaru uporządkowanego.

W przypadku kwantowych przejść fazowych H_{kin} i H_{pot} komutują, co sprawia że teoria kwantowych przejść fazowych musi być zależna od czasu oraz wymiarowości układu. W teorii skalowania zostało to uwzględnione poprzez wprowadzenie efektywnego wykładnika krytycznego określającego wymiarowość układu $d_{eff} = d+z$ (stąd d wymiarowe QPT jest związane z $d+z$ wymiarowym klasycznym przejściem fazowym). W wysokich temperaturach układ zachowuje się jak d wymiarowy, wraz z obniżaniem temperatury przy $T \rightarrow 0$ kwantowe efekty zaczynają dominować, a układ zachowuje się jak $d+z$ wymiarowy. Prawo skalowania dla kwantowych przejść fazowych, dla przypadku ze skończoną temperaturą, można zapisać następująco:

$$f(Y, t_1, \dots, T) = b^{-(d+z)} f(Y b^{\frac{1}{d+z}}, t_1 b^{y_1}, \dots, T b^z) \quad (1.4)$$

Powyższe skalowanie jest prawdziwe jedynie poniżej tzw. górnego krytycznego wymiaru, który wynosi (w większości przewidywań teoretycznych) $d_c^+ = 4$.

Analiza kwantowych przejść fazowych wykazuje, że wpływ fluktuacji na zachowanie krytyczne silnie zależy od wymiarowości układu. Dla $d_{eff} > d_c^+$ zachowanie krytyczne jest identyczne z przewidywaniami teorii średniego pola, a fluktuacje kwantowe są słabe. Zależności kilku najważniejszych wielkości fizycznych oraz wartości wykładników krytycznych dla tego przypadku można znaleźć w Tabeli 1. Należy również wyróżnić dolny krytyczny wymiar $d_c^- = 2$, poniżej którego tworzenie się fazy uporządkowanej jest tłumione przez zbyt silne fluktuacje kwantowe. W pośrednim przypadku ($d_c^- < d_{eff} < d_c^+$) istnieje przejście fazowe, ale zachowanie się układu w jego pobliżu wykazuje odstępstwa od zależności przewidzianych w przybliżeniu średniego pola.

1.3. Wpływ nieporządku na anomalne zachowanie układów fizycznych

W niniejszej pracy badane układy przeprowadzane są przez QCP w wyniku domieszkowania układu. Domieszkowanie takie może prowadzić do wielu efektów związanych z pojawianiem się nieporządku w układzie. Niestety, nie istnieje teoria w sposób wyczerpujący opisująca zarówno klasyczne jak i kwantowe przejścia fazowe w układach ze strukturalnym nieporządkiem. Jednym ze sposobów określenia wpływu zanieczyszczeń w układzie jest tzw. kryterium Harrisa [10]. Według tego kryterium wpływ nieporządku jest istotny dla przypadku $\nu d < 2$, gdzie ν jest wykładnikiem krytycznym długości korelacji a d oznacza wymiar układu. Kryterium to jest takie samo dla kwantowych jak i klasycznych przejść fazowych (zależy od d a nie od d_{eff} ponieważ nieporządek nie zależy od skali czasowej). W teorii Hertza [3] $\nu = 1/2$ dla $d+z \geq 4$, stąd w praktyce wystarczająco blisko kwantowego przejścia fazowego wpływ domieszkowania będzie istotny począwszy od układów dwuwymiarowych.

W przypadku rozcieńczanych układów nieporządek występuje w sposób naturalny, wokół wartości średniej pojawia się rozkład z lokalnie inną od średniej koncentracją podstawianych atomów. Dla układów magnetycznych nieporządek prowadzi do osłabienia skłonności układu do porządkowania się. Pierwszym, który opisał wpływ nieporządku w rozcieńczanych ferromagnetykach był Griffiths [11]. Zauważył on, że poniżej pewnej temperatury T_G^* namagnesowanie przestaje być analityczną funkcją pola. Zapostulował istnienie obszaru temperatur $T_G^* < T < T_c$ (T_c jest temperaturą krytyczną układu bez domieszek), w którym realizuje się tzw. faza Griffithsa, kiedy to pojawiają się lokalnie takie obszary, które wykazują

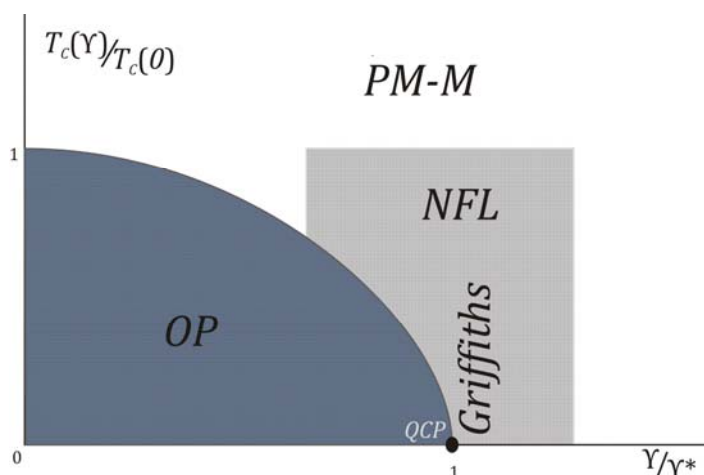
tendencję do porządkowania się w temperaturach poniżej T_G^* , prowadząc do temperaturowych zależności parametrów termodynamicznych sprzecznych z teorią cieczy Fermiego.

Wiele anomalnych zachowań obserwuje się dla układów z tzw. ciężkimi fermionami, gdzie konkurujące efekty prowadzące do demagnetyzacji jonów z momentami magnetycznymi (efekt Kondo) i oddziaływania magnetyczne pomiędzy jonami (RKKY) prowadzą do interesujących zachowań. Dla materiałów niejednorodnych (stopy, materiały magnetyczne rozcieńczane atomami niemagnetycznymi itd.) zachowania te są interpretowane w ramach modelu uwzględniającego tworzenie się fazy Griffithsa zaproponowanego przez Castro Neto *et al.* [12]. Autorzy pracy [12] wykazali, że gdy oddziaływanie RKKY jest małe w porównaniu z temperaturą Kondo, możemy otrzymać fazę Griffithsa (współistnienie fazy nieuporządkowanej z klastrami fazy magnetycznej) w której:

$$C_V/T \sim T^{\lambda-1} \quad \text{oraz} \quad \chi \sim T^{\lambda-1} \quad (1.5)$$

gdzie λ przyjmuje wartości $0 < \lambda < 1$.

Zaproponowany w pracy [12] diagram fazowy został przedstawiony na Rysunku 1.3. Zaznaczone zostały: obszar uporządkowany - OP, paramagnetyczny „normalny” metal - PM-M oraz związany z istnieniem strukturalnego nieporządku obszar fazy Griffithsa z odbiegającym od paradygmatu cieczy Fermiego zachowaniem się parametrów termodynamicznych w pobliżu kwantowego punktu krytycznego.



Rysunek 1.3. Diagram fazowy w pobliżu kwantowego punktu krytycznego w układzie z nieporządkiem strukturalnym. OP - faza uporządkowana, PM-M - paramagnetyczny metal, NFL - obszar z anomalnym (innym niż przewidzianym dla cieczy Fermiego) zachowaniem wielkości fizycznych (za pracą [12]). Y^* - jest krytyczną wartością parametru porządku Y .

Wpływ niejednorodności na charakter kwantowego przejścia fazowego w zależności od rodzaju domieszek badał także T. Vojta (np. [13]). Wyróżnił on trzy obszary:

- wpływ zanieczyszczeń jest zbyt słaby by wpłynęły one na charakter przejścia,
- nieporządek prowadzi do pojawienia się obszaru Griffithsa w pobliżu kwantowego przejścia fazowego,
- klastry spowodowane niejednorodnością są statyczne i „zamarzają” prowadząc do powstania obszaru szklanego (powodowane rozmyciem wartości parametru kontrolnego przy którym dany klasterek „zamarza”). W takim przypadku otrzymujemy rozmyte kwantowe przejście fazowe.

Obszerny przegląd zagadnień związanych z wpływem nieporządku na kwantowe przejście fazowe oraz anomalne własności materiałów znajduje się w przeglądowym artykule Mirandy i Dobrosavljevića [14].

Domieszkowanie układu wpływa również na właściwości transportowe. W ogólności zależność oporu od temperatury dla układów metalicznych przybiera postać:

$$\rho = \rho_0 + AT^n \quad (1.6)$$

gdzie: ρ_0 jest oporem resztkowy, n jest wykładnikiem przyjmującym wartości $n \leq 2$. Przegląd kilkudziesięciu układów, wykazujących odstępstwo od paradygmatu cieczy Fermiego, można znaleźć w przeglądowym artykule [7].

Bardzo ogólną pracę na temat wpływu nieporządku na właściwości transportowe opublikował A. Rosch [15]. W pracy tej wykazał, że transport elektryczny jest silnie modyfikowany przez nieporządek w pobliżu kwantowego punktu krytycznego. Anizotropowe rozpraszanie elektronów na fluktuacjach spinowych i izotropowe rozpraszanie na domieszkach prowadzi do zależności oporu od temperatury $\rho \sim T^n$, z anomalnym wykładnikiem $1 \leq n \leq 1,5$. Ostateczna wartość wykładnika zależy od stopnia nieporządku w układzie. W przypadku silnego rozporządkowania układu (tzw. ang. *dirty-limit*) wykładnik wynosi $n = 3/2$. Wraz ze zmniejszaniem liczby domieszek układ przechodzi pomiędzy stanami z $n = 3/2$ a $n = 2$ przez anomalny obszar kiedy to $n \rightarrow 1$.

Niniejszy rozdział opracowany został przede wszystkim w oparciu o przeglądowe artykuły [7], [8] oraz [14].

Rozdział 2

Opis stosowanych metod eksperymentalnych oraz wykorzystanej aparatury pomiarowej

Główną część niniejszej pracy stanowią eksperymentalne badania właściwości magnetycznych oraz transportowych. Rozdział ten poświęcony jest krótkiemu omówieniu stosowanych metod eksperymentalnych oraz opisowi wykorzystanej w badaniach aparatury pomiarowej. Do badań magnetycznych użyto magnetometru typu SQUID (Quantum Design), pracującego w szerokim zakresie temperatur i pól magnetycznych. Aparatura do stałoprądowych pomiarów transportowych, wykonana została w dużej części w naszym laboratorium. Ponadto, dla wybranych materiałów o strukturze pyrochloru, wykonane zostały pomiary ciepła właściwego.

Ponieważ bardzo duży wpływ na uzyskiwanie dobrej jakości wyników eksperymentalnych ma jakość badanych materiałów, przeprowadzono dokładne badania czystości fazowej wykonanych materiałów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

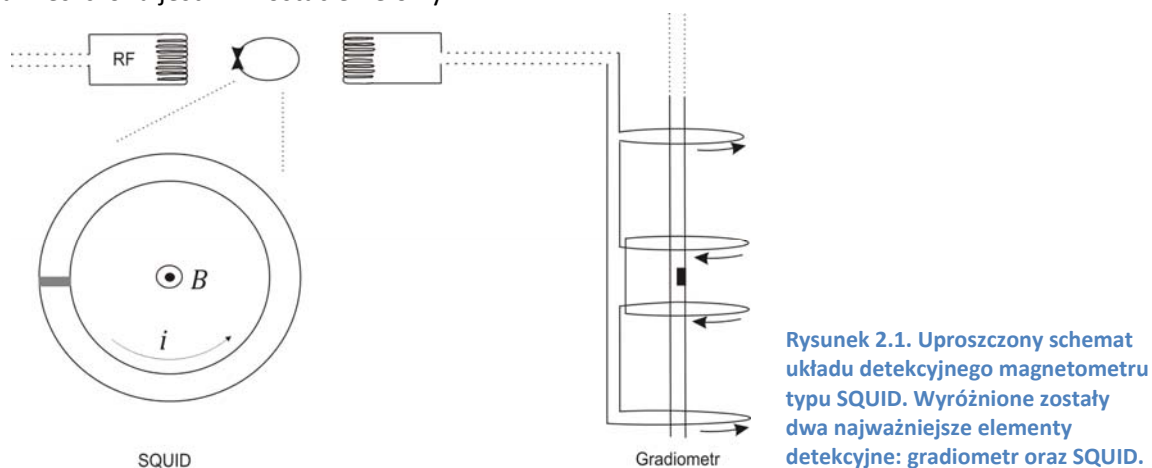
Wszystkie pomiary magnetyczne, transportowe oraz badania rentgenograficzne wykonane zostały w Zakładzie Fizyki Niskich Temperatur Instytutu Fizyki UJ.

2.1. Pomiary magnetyczne

Makroskopowe pomiary magnetyczne wykonane zostały za pomocą magnetometru typu SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) firmy Quantum Design. Urządzenie to umożliwia detekcję momentu magnetycznego próbki rzędu 10^{-7} emu. Pozwala na prowadzenie pomiarów w zakresie temperatur od 2 K do 300 K, oraz w polach magnetycznych do 50 kOe. Pole magnetyczne wytwarzane jest za pomocą cewki nadprzewodzącej, we wnętrzu której znajduje się detektor – tzw. gradiometr.

Zasada działania gradiometru jest następująca. Detektor zbudowany jest z czterech połączonych ze sobą szeregowo pętli. Pętla górna i dolna detektora ustawione są w ten sposób, żeby prąd wyindukowany przy zmianie strumienia indukcji magnetycznej miał ten sam kierunek, natomiast prąd wyindukowany w dwóch środkowych pętlach ma kierunek przeciwny (Rysunek 2.1). Taka geometria zapewnia skuteczne wygaszanie magnetycznego sygnału pochodzącego od zmian jednorodnego pola H . Jeśli elementy, które będą przechodziły przez wszystkie pętle detektora (np. ramie, na którym umocowana jest próbka) są dostatecznie długie, nie będą dawały przyczynku do całkowitego prądu wyindukowanego w gradiometrze. Pomiar momentu magnetycznego próbki M polega na detekcji prądu I , wyindukowanego w pętlach detektora przez magnetyczną próbkę podczas przesuwania jej przez gradiometr. Prąd ten, poprzez nadprzewodzący transformator, indukuje zmienny strumień indukcji magnetycznej B przenikający przez detektor typu SQUID. Indukuje się w ten sposób w SQUIDzie prąd nadprzewodzący i proporcjonalny do momentu magnetycznego próbki. W użytym

magnetometrze detektorem SQUID nazywana jest obręcz, wykonana z nadprzewodzącego materiału, z jednym „słabym połączeniem” (ang. *weak link*), którym może być np. złącze Josephsona (patrzy Rysunek 2.1). Ogólnie ujmując SQUID działa jako przetwornik nadprzewodzącego prądu, proporcjonalnego do momentu magnetycznego mierzonej próbki, na napięcie. Wszystkie elementy detekcyjne wykonane są z materiałów nadprzewodzących a całość umieszczona jest w kriostacie helowym.



Materiały do badań magnetycznych mocowano za pomocą organicznego kleju Varnich GE (Lake Shore) do rurki o długości ok. 30 cm wykonanej z polipropylenu, której duża długość zapewnia, że sygnał magnetyczny pochodzący od samej rurki jest zanedbywalnie mały. Rurka z zamocowaną próbką mocowana jest na specjalnym ramieniu wprowadzanym do kriostatu pomiędzy pętle detektora. Po wprowadzeniu ramienia próbkę należy ustawić w centralnej części gradiometru (centrowanie). Wówczas prąd indukcyjny płynący przez detektor jest maksymalny, co wynika bezpośrednio z geometrii detektora. W celu ograniczenia błędu pomiarowego wszystkie elementy służące do mocowania i przechodzące przez gradiometr wykonane są z materiałów organicznych, cechujących się pod względem magnetycznym tylko słabym diamagnetyzmem.

Duży wpływ na niedokładność pomiarów ma błąd wyznaczenia masy próbki. W przypadku materiałów wykazujących ferromagnetyzm, do pomiarów poniżej temperatury porządkowania, użyte zostały próbki o masie kilkunastu mg. Ponieważ dokładność wyznaczenia masy wynosiła 0,2 mg otrzymany w ten sposób błąd, dla próbek o najmniejszej masie, przyjmuje wartości 2-3%. Efekt ten ma mniejsze znaczenie dla badań materiałów w stanie para- i antyferromagnetycznym, gdzie typowe masy próbek mieściły się pomiędzy 50 a 100 mg.

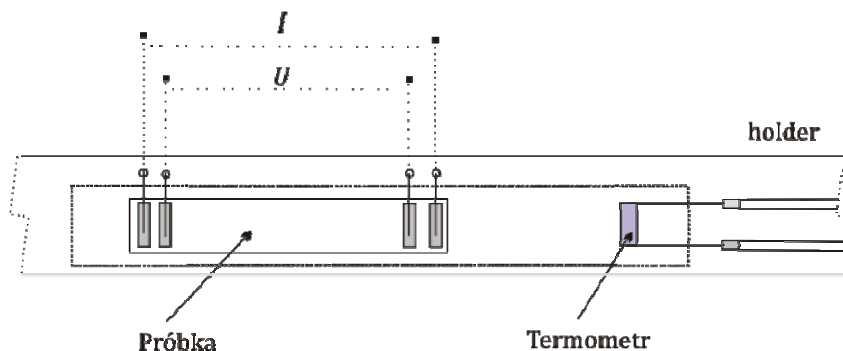
2.2. Pomiary transportowe

Do pomiarów transportowych wykorzystany został kriostat helowy oraz układ regulacji temperatury magnetometru SQUID. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur od 2 K do 300 K w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym.

Pomiary oporu właściwego wykonane zostały metodą czterokontaktową przy użyciu prądu stałego (DC). Do próbek wyciętych w kształcie „pręcików” przymocowane zostały za pomocą pasty srebrnej (Conrad Electronics) cztery kontakty: dwa prądowe (zewnętrzne) oraz dwa napięciowe (wewnętrzne). Schemat mocowania próbki przedstawia Rysunek 2.2. Celem

Rozdział: Opis stosowanych metod eksperymentalnych oraz wykorzystanej aparatury pomiarowej

otrzymania lepszego kontaktu termicznego próbka mocowana jest do płytki, z zamocowanym termometrem Cernox CX-1050 firmy Lake Shore, za pomocą Apiezonu N. Całość umieszczana jest w kriostacie helowym.



Rysunek 2.2. Schemat mocowania próbki do pomiarów transportowych metodą czterokontaktową.

Pomiar oporu sprowadza się do wyznaczeniu napięcia U pomiędzy dwoma wewnętrznymi kontaktami, w sytuacji gdy przez próbkę płynie znany prąd o natężeniu I . Wówczas opór właściwy badanego materiały wynosi:

$$\rho = A/I * U/I$$

gdzie: A jest przekrojem poprzecznym próbki, a l długością pomiędzy kontaktami napięciowymi. Za dokładność pomiaru w głównej mierze odpowiedzialne będzie precyzyjne wyznaczenia rozmiarów próbki, a w szczególności odległości l . Rozmiary liniowe próbki wyznaczono z dokładnością 0,05 mm.

Pomiar wykonywany jest dla dwóch kierunków prądu (dwa razy dla jednego kierunku i raz dla przeciwnego), a średnie napięcie U liczona jest ze wzoru:

$$U = 1/3 (2 U_+ + U_-)$$

Powyższa procedura pomiarowa zalecana jest przez producenta multimetru, w celu ograniczenia wpływu szumów na wyniki pomiarów aparaturowych. W pomiarach użyto źródła prądu stałego: 224 Programable Current Source firmy Keithley oraz nanowoltomierza: 2000 Multimeter o czułości 0,1 μV firmy Keithley.

W celu zminimalizowania wpływu kontaktu na granicach ziaren na otrzymywane wyniki pomiarowe, wszystkie materiały bezpośrednio przed pomiarami transportowymi mielono w młynku mechanicznym, prasowano prasą hydrauliczną i wygrzewano w wysokich temperaturach (powyżej 800^o C).

2.3. Dyfrakcja rentgenowska

W celu uzyskania informacji na temat jakości wytworzonych materiałów wykonane zostały badania dyfrakcji promieniami rentgenowskimi. Rentgenowskie widma dyfrakcyjne umożliwiają identyfikację struktury oraz pozwalają na określenie czystości fazowej badanych materiałów.

Teoretyczne podstawy zasady dyfrakcji rentgena opierają się na prawie Bragga:

$$d_{h,k,l} \sin \theta = n \lambda$$

Prawo to mówi, że sinus kąta padania θ promieniowania rentgenowskiego jest całkowitą wielokrotnością stosunku długości fali promieniowania λ do odległości pomiędzy kolejnymi

równoległymi płaszczyznami sieciowymi badanego materiału $d_{h,k,l}$. Wielkość ta, w przypadku struktur o symetrii ortorombowej, zdefiniowana jest następująco:

$$1/d_{h,k,l}^2 = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

gdzie a , b oraz c są stałymi sieciowymi, natomiast h , k , l są to tzw. wskaźniki Millera numerujące płaszczyzny sieciowe ($h, k, l \in \mathbb{Z}$). W przypadku sieci kubicznej ($a = b = c$) powyższe równanie upraszcza się. Widać stąd, że prawo Braga będzie spełnione dla struktur periodycznych, a sygnał pochodzący od struktur amorficznych będzie jedynie stanowił tło.

Ponieważ promieniowanie rentgenowskie rozprasza się na powłokach elektronowych jonów, a natężenie refleksów braggowskich zależy od liczby atomowej w kwadracie $I \sim Z^2$, metoda ta jest czuła na określenie położenia atomów z dużym Z . Lekkie pierwiastki, takie jak na przykład tlen, będą dawały niewielki wkład do natężenia refleksów, co bezpośrednio przekłada się na dokładność określenia ich położenia.

Badania dyfrakcyjne opisane w niniejszej pracy przeprowadzono na dyfraktometrze D501 firmy Siemens z lampą miedziową, oraz z filtrem z metalicznego niklu (absorpcja linii K_β). Do uzyskania widma użyte zostały linie $K_{\alpha 1}$ oraz $K_{\alpha 2}$ o stosunku natężeń $I_{\alpha 1}/I_{\alpha 2} = 0,5140$. Konieczność wykorzystanie obydwu linii K_α wpływa na poszerzenie pików dyfrakcyjnych, które rośnie wraz ze wzrostem kąta θ .

Jako wynik pomiaru otrzymujemy liczbę zliczeń dla danego kąta $\{I_i, \theta_i\}$. Do tak otrzymanego zbioru punktów dopasowywana jest, najczęściej metodą najmniejszych kwadratów, teoretyczna zależność natężenia od kąta $I(\theta)_{cal}$. Analiza widma rentgena przeprowadzona została za pomocą powszechnie dostępnego programu Full Prof. Program ten wykorzystuje metodę Retviolda, gdzie o dokładności wykonanej analizy świadczą parametry R_B oraz R_F zdefiniowane jako:

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{cal,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \quad \text{oraz} \quad R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,h} - F_{cal,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}|}$$

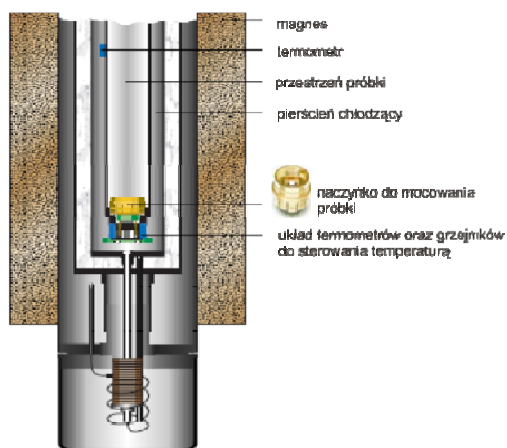
gdzie suma h przebiega po refleksach Braggowskich, natomiast I oznacza natężenie a F czynnik struktury h -tego refleksu.

Przygotowanie próbek do pomiarów polega na rozprowadzeniu na specjalnej płytce, szklanej lub plastikowej, stosunkowo niewielkich ilości materiału (ok. 100 mg), w taki sposób ażeby proszek tworzył gładką, równomierną powierzchnię. Wszelkiego rodzaju niejednorodności będą wpływały na mniejszą dokładność pomiarów. Wszystkie widma dyfrakcyjne zostały otrzymane w zakresie kątów od 20° do 80° , ze skokiem $0,05^\circ$. Czas zliczania wynosił od 15 s do 35 s dla danego kąta.

2.4. Pomiary ciepła właściwego

Dla dwóch próbek o strukturze pyrochloru $Y_2Ru_2O_7$ oraz $Y_{1,1}Bi_{0,9}Ru_2O_7$ wykonane zostały pomiary ciepła właściwego, w zakresie temperatur od 2 K do 150 K, w zerowym polu magnetycznym. Pomiary wykonane zostały w urządzeniu typu PPMS (Physical Property Measurement System) firmy Quantum Design. Sposób mocowania próbki przedstawiony jest na Rysunku 2.3. Aby zapewnić dobry kontakt termiczny próbkę należy wypolerować do uzyskania gładkiej powierzchni, a następnie umocować w naczynku za pomocą smaru (np. wspomnianego powyżej Apiezonu N). Ponieważ smar dodaje swój wkład do mierzonej wartości ciepła właściwego, należy

uwzględnić jego wpływ. W tym celu wykonuje się pomiar referencyjny naczynka zawierającego jedynie smar, a następnie do naczynka dokłada się próbkę. Różnica pomiędzy pomiarami wyznacza nam wartość ciepła właściwego badanego materiału. Taki sposób postępowania wymaga, aby sygnał od próbki był duży w porównaniu do sygnału podkładu. Użyte w pomiarach próbki posiadały masy 8,8 mg oraz 22,6 mg odpowiednio dla materiału $Y_2Ru_2O_7$ oraz $Y_{1,1}Bi_{0,9}Ru_2O_7$. Wpływ addendy dla próbki z $x = 0,0$ był znaczny i dochodził do 30% całego sygnału.



Rysunek 2.3. Schemat mocowania próbki do pomiarów ciepła właściwego w urządzeniu typu PPMS (rysunek pobrany ze strony producenta).

Rozdział 3

Preparatyka próbek oraz analiza jakości

Rozdział ten poświęcony jest preparatyce próbek oraz analizie jakości uzyskanych materiałów. Pokrótce przedstawiona zostanie metodyka wytwarzania ceramicznych próbek metodą syntezy w fazie stałej oraz analiza jakości wytworzonych materiałów prowadzona metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej.

Rozdział podzielony został na dwie części poświęcone osobno układom $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ oraz $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$. Na początku przedstawiona zostanie pokrótce budowa komórki elementarnej związków o strukturze pyrochloru oraz perowskitu. Całość zakończona zostanie krótkim podsumowaniem.

Jednym z najważniejszych czynników wpływających na czystość fazową syntezowanych materiałów jest zachowanie odpowiedniej stechiometrii produktów. Nieprawidłowe dobranie mas substratów prowadzi do przekłamania nominalnego składu, czyli wartości współczynnika x . W celu zminimalizowania takiego błędu wszystkie substraty przed odważeniem były wygrzewane w piecu rurowym w temperaturach powyżej 450 °C (wartości temperatur były dobierane indywidualnie dla każdego materiału). Wydaje się to szczególnie ważne w przypadku tlenku rutenu, który jest materiałem silnie higroskopijnym.

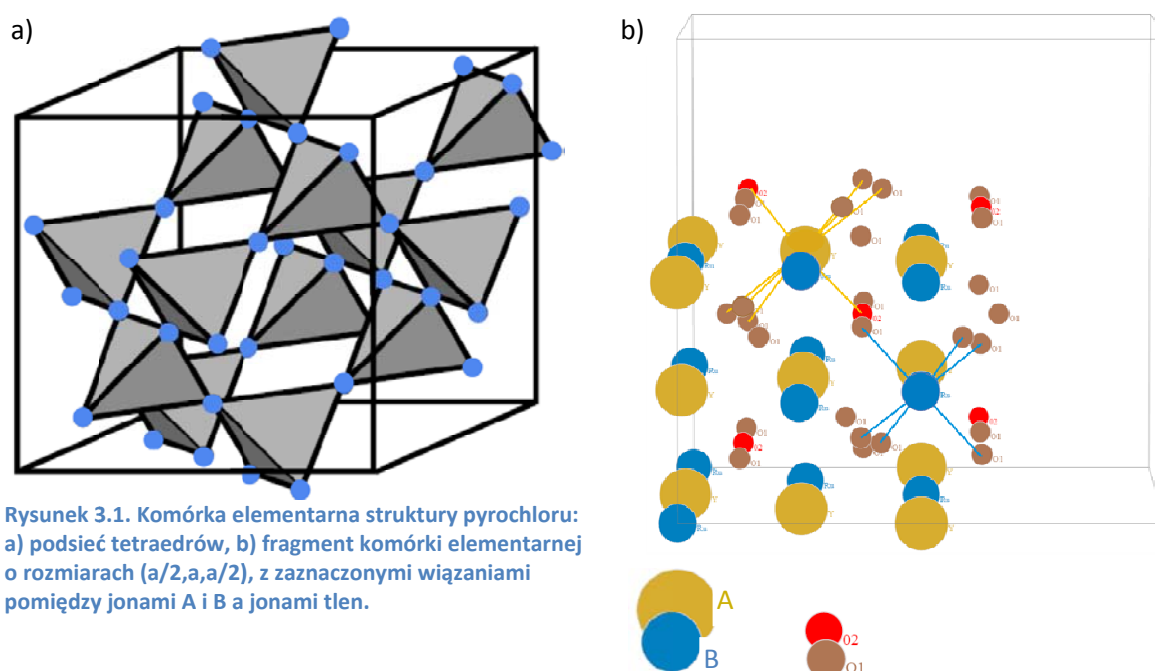
Odważone w odpowiednich proporcjach substraty, były mielone w młynku mechanicznym w celu rozdrobnienia ziaren oraz jednorodnego ich wymieszania. Jak wykazały badania morfologii przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, wielkość ziaren wynosiła około 1 μm . Kolejnym etapem syntezy było spastykowanie próbek w prasie hydraulicznej i wygrzanie tak przygotowanych pastylek w temperaturze 800 °C – tzw. kalcynacja. Temperatura ta jest zbyt niska, aby mogła zajść reakcja, a wstępne wygrzewanie powoduje jedynie rozrost ziaren, co ułatwia dyfuzję podczas właściwej syntezy oraz zmniejsza straty. Dalsze postępowanie polega na wielokrotnym wygrzewaniu w temperaturze reakcji przerywanym kolejnymi mieleniami i pastylkowaniem. Proces ten należy powtarzać kilkakrotnie aż do uzyskania jednorodnego materiału.

Mielenie proszków wykonywane było albo ręcznie w moździerzu agatowym albo w mechanicznym młynku Pulverisette firmy Fritsch, w naczyniach wykonanych z agatu lub azotku krzemu. Wszystkie wygrzewania prowadzone były w programowalnym piecu rurowym firmy Carbolite.

Szczegółowy przebieg syntezy materiałów oraz ich charakteryzacja podane zostaną poniżej.

3.1. Budowa krystaliczna związków o strukturze pyrochloru oraz perowskitu

Związki o strukturze pyrochloru $A_2B_2O_7$ krystalizują w strukturze kubicznej opisanej grupą przestrzenną $Fd\bar{3}m$. Struktura ta charakteryzuje się występowaniem dwóch wzajemnie przenikających się podsieci wierzchołkowo połączonych tetraedrów. W narożach tetraedrów znajdują się jony A (pierwsza podsieć) lub B (druga podsieć). Struktura ta jest zilustrowana na Rysunku 3.1 a), gdzie dla przejrzystości przedstawiono tylko jedną podsieć tetraedrów i usunięto jony tlenu. Część b) rysunku przedstawia fragment komórki elementarnej z zaznaczonymi wiązaniami pomiędzy jonami A i B a jonami tlenu. Jony tlenu O_1 tworzą oktaedryczne otoczenie wokół jonów B, natomiast jony A otoczone są przez 8 jonów tlenu: 6 tlenów O_1 oraz 2 tleny O_2 . Poniżej w Tabeli 3-I znajdują się współrzędne położenia atomów; w strukturze pyrochloru jedynie x-owa współrzędna atomu tlenu O_1 jest dopasowywana.



Rysunek 3.1. Komórka elementarna struktury pyrochloru: a) podsieć tetraedrów, b) fragment komórki elementarnej o rozmiarach $(a/2, a, a/2)$, z zaznaczonymi wiązaniami pomiędzy jonami A i B a jonami tlenu.

Pierwiastek	Położenie
B	16c (0;0;0)
A	16d ($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)
O_1	48f (x ; $\frac{1}{6}$; $\frac{1}{6}$); $x \cong \frac{1}{3}$
O_2	8b ($\frac{3}{6}$; $\frac{3}{6}$; $\frac{3}{6}$)

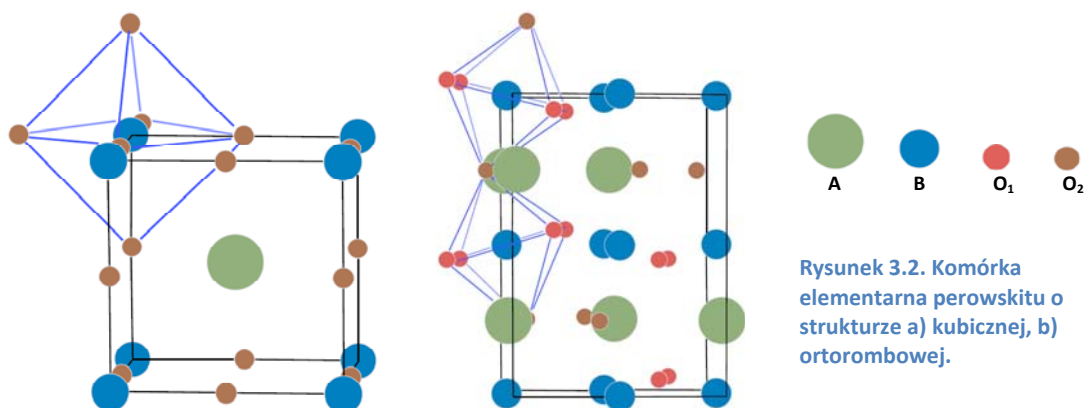
Tabela 3-I. Położenie atomów w komórce elementarnej struktury pyrochloru.

Idealna struktura perowskitu ABO_3 , przedstawiona na Rysunku 3.2, opisana jest kubiczną grupą przestrzenną $Pm\bar{3}m$. W strukturze tej powstają naprzemiennie płaszczyzny AO oraz BO. Jony B otoczone są oktaedrycznie przez jony tlenu O^{2-} .

Niedopasowanie promieni jonowych kationów A i B prowadzić może do obniżenia symetrii układu. Z taką sytuacją mamy do czynienia np. w przypadku badanego układu $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, gdzie materiały krystalizują w ortorombowej strukturze opisanej grupą przestrzenną $Pnma$. Jak widać z Rysunku 3.2 obniżeniu symetrii towarzyszy skrócenie i deformacja oktaedru, a liczba dopasowywanych parametrów położenia jonów w tym przypadku wynosi 7. Położenia jonów w komórce elementarnej perowskitu przedstawia Tabela 3-II.

Tabela 3-II. Położenie atomów w komórce elementarnej perowskitu.

Pm3m		Pnma	
A	1b ($\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$)	A	4c ($x; \frac{1}{2}; z$); $x, z \cong 0$
B	1a(0; 0; 0)	B	4b (0; 0; $\frac{1}{2}$)
O	3d($\frac{1}{2}; 0; 0$)	O ₁	8d ($x; y; z$); $x, z \cong \frac{1}{8}$; $y \cong 0,45$
		O ₂	4c ($x; \frac{1}{2}; z$); $x \cong 0, z \cong 0,6$

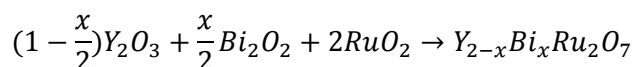


3.1. Materiały o strukturze pyrochloru $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$

3.1.1. Synteza materiałów

Celem prowadzenia badań magnetycznych i transportowych wykonanych zostało szereg materiałów z serii $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$, w całym zakresie koncentracji bizmutu $0 \leq x \leq 2$. Materiałami wyjściowymi do produkcji próbek były tlenki: RuO_2 (Alfa Aesar o czystości 3,5N lub ChemPure o czystości 3N), Y_2O_3 (Alfa Aesar 5N) oraz Bi_2O_3 (Alfa Aesar 4N). Wykonano pomiary dyfrakcji rentgenowskiej dla wszystkich substratów. Analiza widm nie wykazała występowania żadnych obcych faz.

Poniższe równanie przedstawia przebieg reakcji



Ponieważ tlenek bizmutu topi się w relatywnie niskiej temperaturze 817 °C, wraz ze wzrostem koncentracji bizmutu należy obniżać temperaturę syntezy. W związku z tym, próbki wykonane zostały w 4 seriach (poniższy podział używany będzie w całej pracy):

- 1-sza seria dla składów o koncentracji bizmutu $x = 0,0; 0,2; 0,4$
- 2-ga seria dla składów o koncentracji bizmutu $x = 0,6; 0,8; 0,9; 1,0$ oraz 0,0 i 2,0
- 3-cia seria dla koncentracji bizmutu $x = 0,95; 1,1; 1,2; 1,5$
- 4-ta seria dla koncentracji bizmutu $x = 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70$

Wraz z upływem czasu proces syntezy materiałów ulegał pewnym modyfikacjom. Poniżej pokrótce przedstawiony zostanie przebieg przeprowadzonych prac.

a) Seria 1-sza.

Dla materiałów z serii pierwszej temperatura reakcji wynosiła 1150 °C. Materiały wygrzewane były 4-ro krotnie przez 12 godzin w powietrzu.

Stosunkowo wysoka temperatury syntezy nasuwała obawy możliwości wytapiania się tlenku bizmutu. Tabela 3-III przedstawia ubytki masy próbek o koncentracji bizmutu $0 \leq x \leq 0,4$, po wykonaniu całego procesu syntezy, odniesione do strat dla czystego $Y_2Ru_2O_7$. Porównując wyniki strat wyraźnie widoczny jest efekt wzrostu ubytków masy wraz ze wzrostem zawartości bizmutu. Pozwoliło to przyjąć założenie, że straty masy związane z operacjami mechanicznymi wykonanymi na próbkach (przenoszenie pomiędzy wagą a piecem) oraz straty wynikające z odparowywania materiału z powierzchni próbki są stałe dla wszystkich materiałów, natomiast wzrost strat wynika z wytapiania się tlenku bizmutu. Założenie to potwierdzają obserwacje żółtego nalotu (jak dla Bi_2O_3) wyraźnie widocznego po 1-szym wygrzewaniu, oraz zmniejszanie się strat po kolejnych wygrzewaniach. Zatem różnica strat pomiędzy próbką $Y_2Ru_2O_7$ a próbkami domieszkowanymi bizmutem określa niedobór tlenku bizmutu w strukturze, co pozwala na wyznaczenie korekty koncentracji bizmutu x (Tabela 3-III).

Tabela 3-III. Straty tlenku bizmutu oraz rzeczywista koncentracja jonów Bi w materiałach syntezowanych w 1-szej serii. $\delta(\%)$ oznacza różnice strat syntetyzowanego materiału odniesioną do strat dla czystego $Y_2Ru_2O_7$ (wyrażoną w procentach).

$\delta(\%)$	Nominalna koncentracja bizmutu	Rzeczywista koncentracja bizmutu
-	0,0	0,0
1,0	0,2	0,198
4,5	0,4	0,382

Występowanie niedoboru BiO_2 prowadzi do tworzenia się zdefektowanej struktury z lokalnie większą zawartością jonów itru.

b) Seria 2-ga

Ponieważ synteza materiałów w powietrzu prowadziła do dużych strat masy związanych z topieniem tlenku bizmutu, konieczne było opracowanie innego sposobu syntezy. Bardzo prostym i skutecznym sposobem okazało się zastosowanie neutralnej atmosfery z niewielką zawartością tlenu. Mała zawartość tlenu w atmosferze stosowanej podczas syntezy jest potrzebna w celu zapewnienia odpowiedniej stechiometrii tlenowej w próbkach. Począwszy od serii 2-giej próbki częściowo lub całkowicie były wygrzewane w atmosferze przepływającej mieszaniny gazów o składzie 99%Ar + 1% O_2 .

Synteza materiałów o koncentracji bizmutu $x = 0,6; 0,8; 0,9; 1,0$ została wykonana w atmosferze 99%Ar+1% O_2 w temperaturze 1095 °C przez 16 godzin. Po dwóch pierwszych wygrzewaniach w mieszaninie gazów wykonano kolejne dwa wygrzewania w temperaturze 1100 °C w powietrzu również przez 16 godzin.

Zastosowanie neutralnej atmosfery spowodowało, że tlenek bizmutu przestał się wytapiać, a straty masy we wszystkich przypadkach są, w granicach błędów, takie same i nie zależą od składu. Są one nawet mniejsze od strat obserwowanych podczas syntezy czystego związku $Y_2Ru_2O_7$ wykonanej podczas 1-szej serii. Ponieważ głównym mechanizmem strat tlenku rutenu jest prawdopodobnie jego transformacja w bardziej lotny tlenek RuO_4 , zastosowanie atmosfery uboższej w tlen może prowadzić do mniejszych strat tlenku rutenu RuO_2 .

Jednocześnie przeprowadzona została próba wykonania materiałów o mieszanym składzie itru i bizmutu z wcześniej przygotowanych czystych materiałów $Y_2Ru_2O_7$ oraz $Bi_2Ru_2O_7$. Tak otrzymane próbki charakteryzowały się nieznacznie gorszą jakością i w związku z tym kolejne syntezę wykonywano bezpośrednio z prostych tlenków.

c) Seria 3-cia

Podczas syntezy próbek trzeciej serii wprowadzone zostały kolejne zmiany w preparatyce. Okazało się, że zastosowanie atmosfery 99%Ar+1% O_2 nie tylko zapobiega wytopianiu tlenku bizmutu, ale również przyspiesza przebieg reakcji, zapewniając jednorodność materiału już po 2 wygrzewaniach. Probki z 3-ciej serii wygrzane zostały dwukrotnie w temperaturze 1040 °C przez 16 godzin.

d) Seria 4-ta

W celu dokładnego zbadania zachowania się układów wokół przejścia metal-izolator wykonane zostały próbki w pobliżu koncentracji bizmutu $x \cong 0,6$. Probki były syntetyzowane 3-krotnie w temperaturze 1100 °C przez 15 godzin w atmosferze 99%Ar+1% O_2 , a kolejne wygrzewanie (wykonane na dwóch wybranych próbkach) nie wpłynęło na ich jakości.

3.1.2. Dyfrakcja rentgenowska

Wykonane badania rentgenograficzne wykazały, że wszystkie syntezowane materiały krystalizują w strukturze pyrochloru opisanej grupą przestrzenną $Fd\bar{3}m$. Fragment komórki elementarnej struktury pyrochloru został przedstawiony na Rysunku 3.1.

Tabela 3-IV zawiera wartości stałych sieciowych a oraz wartości x -owej składowej położenia tlenu O_1 . Otrzymane wartości dobrze zgadzają się z wynikami przedstawionymi w pracy [16].

Tabela 3-IV. Stałe sieciowe oraz x -owa składowa położenia tlenu O_1 dla poszczególnych próbek. Kolorem niebieskim zaznaczone zostały średnie wartości (szczegółowy opis znajduje się w tekście poniżej).

A – Seria pierwsza

x_R	a [Å]	V [Å ³]	$x(O_1)$
0,0	10,1445(7)	1044,0(1)	0,335(3)
0,198	10,1557(5)	1047,4(1)	0,334(1)
0,382	10,1633(5)	1049,8(1)	0,332(1)

B – Seria druga

x	a [Å]	V [Å ³]	$x(O_1)$
0,0	10,1374(6)	1041,8(1)	0,336(1)
0,6	10,193(2)	1058,9(7)	0,333(2)
0,8	10,2082(5)	1063,8(1)	0,330(2)
0,9	10,2158(5)	1066,2(1)	0,329(2)
1,0	10,2258(4)	1069,3(1)	0,328(2)
2,0	10,2897(5)	1089,5(1)	0,313(2)

C – Seria trzecia

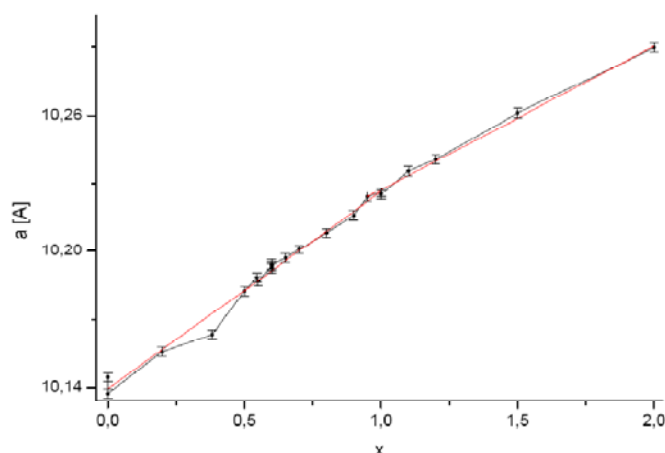
x	a [Å]	V [Å ³]	$x(O_1)$
0,95	10,2244(3)	1068,8(1)	0,329(2)
1,1	10,2353(3)	1072,3(1)	0,327(2)
1,2	10,2484(4)	1076,4(1)	0,326(2)
1,5	10,2625(3)	1080,8(1)	0,322(3)

D – Seria czwarta

x	a [Å]	V [Å ³]	$x(O_1)$
0,50	10,1826(4)	1055,8(1)	0,333(3)
0,55	10,1871(3)	1057,17(6)	0,332(3)
0,60	10,194(2)	1059,2(6)	0,332(3)
0,65	10,1970(2)	1060,26(4)	0,331(3)
0,70	10,201(2)	1061,5(6)	0,330(5)

Jak wynika z powyższej tabeli podstawianie atomów itru przez atomu bizmutu prowadzi do wzrostu rozmiarów komórki elementarnej oraz wpływa na zmianę położenia atomów tlenu O_1 . Jest to spowodowane różnicą w promieniach jonowych: mniejszy jon itru stopniowo

zastępowany jest przez większy jon bizmutu. Wykres 3.1 przedstawia zależność stałej sieciowej od koncentracji bizmutu. Z wykresu widać, że przy koncentracji bizmutu $x \cong 1,0$ zmianie ulega

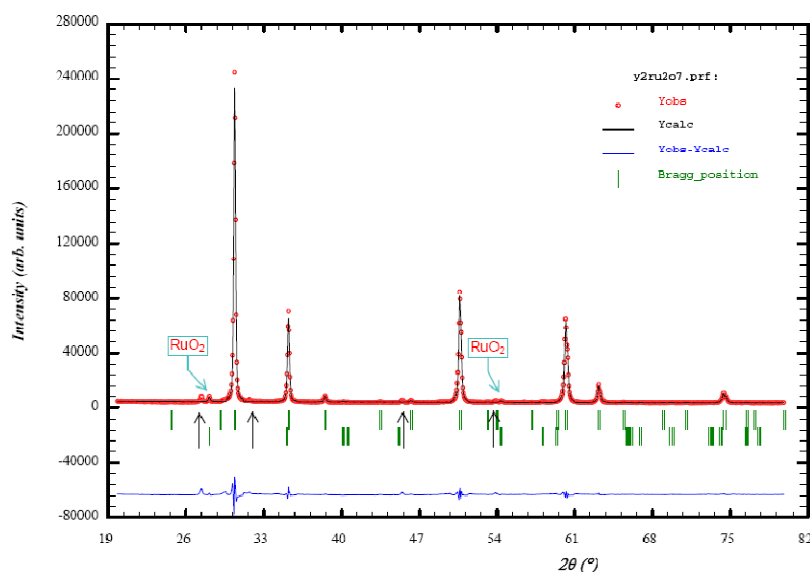


tempo wzrostu stałej sieciowej a (o ponad 25 %). Do danych eksperymentalnych dopasowane zostały dwie proste, dla x powyżej i poniżej wartości 1,0.

Wykres 3.1. Wykres zależności stałej sieciowej a od koncentracji bizmutu x .

Dla serii 1-szej użyte zostały wartości koncentracji bizmutu x skorygowane o ubytki tlenu bizmutu. Wyraźnie widać, że wszystkie punkty doświadczalne (za wyjątkiem jednego $Y_{1,6}Bi_{0,382}Ru_2O_7$) dobrze układają się na prostych. Za błąd przyjęta została wartość $2 \cdot 10^{-3} \text{ Å}$, która została wyznaczona jako wartość odchylenia standardowego po wykonaniu trzech pomiarów dla danej próbki (zaznaczone kolorem niebieskim w Tabeli 3-IV). Wartości niedokładności stałej sieciowej a wyznaczone w ten sposób są ok. 5-10 krotnie większe niż błąd dopasowania otrzymany metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu Full Prof. W przypadku błędów x -owej składowej O_1 , wartości średnie oraz błąd dopasowania otrzymany z programu Full Prof mają porównywalne wartości.

Próbki wykonane w różnych seriach wykazują różne wartości zanieczyszczeń wyjściowymi tlenkami. Poniżej na Wykresie 3.2 przedstawione zostało przykładowe widmo dyfrakcji promieniami rentgenowskimi dla próbki $Y_{1,4}Bi_{0,6}Ru_2O_7$ otrzymanej w 2-giej serii syntezy. Strzałkami oznaczone zostały linie K_β odpowiadające najintensywniejszym refleksom bragowskimi oraz dwa najbardziej intensywne maksima pochodzące od tlenku rutenu RuO_2 .



Wykres 3.2. Widmo dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego próbki $Y_{1,4}Bi_{0,6}Ru_2O_7$ (próbka otrzymana w 2-giej serii). Na wykresie poza położeniami maksimów bragowskich danego materiału, zaznaczono także linie od pików dyfrakcyjnych pochodzących od tlenku rutenu.

Dokładna analiza widm dyfrakcyjnych, dla próbek z serii od 1 do 3, wykazała istnienie niewielkiej zawartości RuO_2 , wahającej się w zależności od składu od 1 do 3%, przy jednoczesnym braku zanieczyszczeń tlenkami Bi oraz Y. Najwięcej zanieczyszczeń wyjściowymi tlenkami obserwuje się

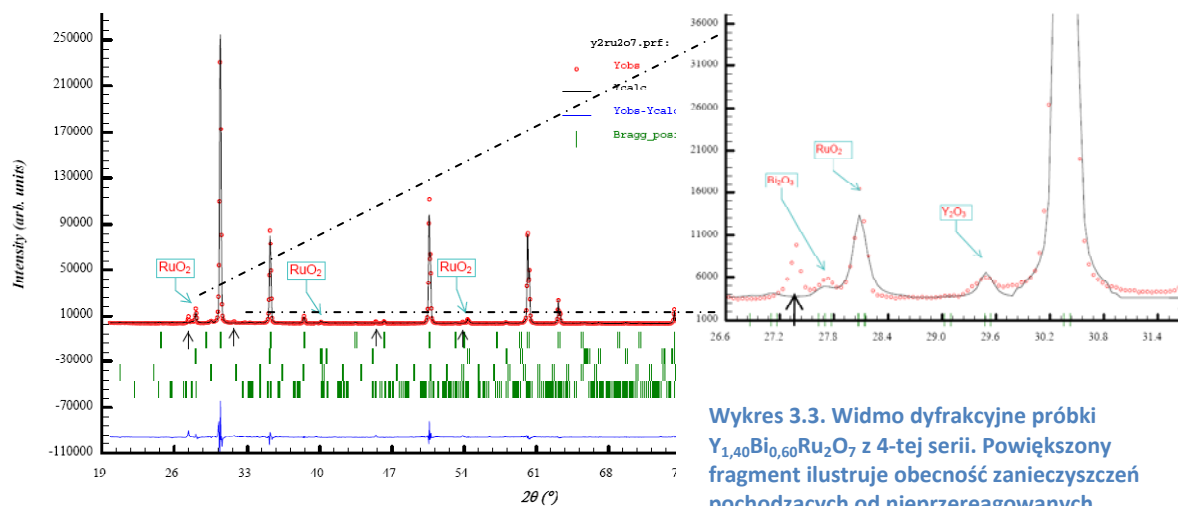
dla materiałów syntezowanych w serii 4-tej. Po przeanalizowaniu widm dyfrakcyjnych okazało się, że próbki zawierają znaczne ilości nieprzereagowanych tlenków. Tabela 3-V zawiera wykaz procentowych zawartości substratów, których ilości odpowiadają stechiometrii syntezowanych związków. Takie zachowanie świadczy o niejednorodnym rozmieszczeniu materiału w początkowej fazie syntezy, gdzie dalsze mielenia nie wpływają na poprawę jakości próbek. próbki o koncentracji $x = 0,60$ i $0,70$ zostały wygrzane po raz 4-ty. Otrzymane wyniki składu są identyczne jak dla przypadku po trzech wygrzewaniach.

Tabela 3-V. Procentowy skład próbek z serii 4-tej.

x	%	$Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$	RuO_2	Y_2O_3	Bi_2O_3
0,50		89,1(1,4)	7,20(51)	2,5(9)	1,2(5)
0,55		87,1(1,9)	9,17(72)	2,9(1,4)	0,8(5)
0,60		83,0(2,0)	10,00(61)	4,9(1,6)	2,1(1,2)
0,65		85,3(2,1)	8,62(65)	4,3(1,6)	1,8(1,3)
0,70		80,1(1,8)	13,70(83)	4,3(1,3)	1,9(1,3)
0,60_4 wygrz		84,9(1,4)	9,14(52)	4,4(1,1)	1,5(0,7)
0,70_4 wygrz		82,2(1,6)	11,52(65)	4,9(1,3)	1,4(0,6)

Powodem gorszego wymieszania materiałów może być zastosowanie w przypadku 4-tej serii misek mielących o mniejszej objętości wykonanych z azotku krzemu. Stosownie naczynek agatowych powodowało pojawianie się śladowych ilości krzemu w próbkach (obserwowanych w pomiarach analizy składu wykonanych za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego z przystawką EDXS).

Wykres 3.3 przedstawia widmo dyfrakcyjne dla próbki $Y_{1,40}Bi_{0,70}Ru_2O_7$, z zaznaczonymi najintensywniejszymi maksimami pochodzącymi od tlenków. W sposób analogiczny jak na Wykresie 3.2 strzałkami oznaczone zostały linie K_β .

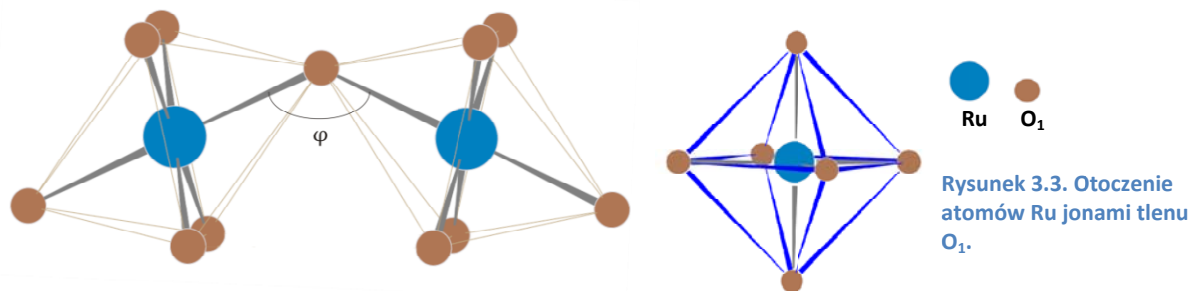


Wykres 3.3. Widmo dyfrakcyjne próbki $Y_{1,40}Bi_{0,60}Ru_2O_7$ z 4-tej serii. Powiększony fragment ilustruje obecność zanieczyszczeń pochodzących od nieprzereagowanych tlenków wyjściowych.

Najbliższe otoczenie jonów Ru oraz Y/Bi

Każdy jon rutenu otoczony jest przez 6 jonów tlenu O_1 tworzących oktaedr. W przypadku $Y_2Ru_2O_7$ oktaedr ten jest silnie zdeformowany. Podstawianie atomów itru atomami bizmutu prowadzi dla próbki $Bi_2Ru_2O_7$ do prawie idealnie symetrycznej struktury. Zmienie ulega również kąt $Ru-O_1-Ru$ od wartości ok. 128° dla próbki z $x = 0,0$ do 140° dla próbki z $x = 2,0$. Rysunek 3.3 przedstawia otoczenie atomów Ru przez jony tlenu w przypadku próbki $Y_2Ru_2O_7$. Na rysunku

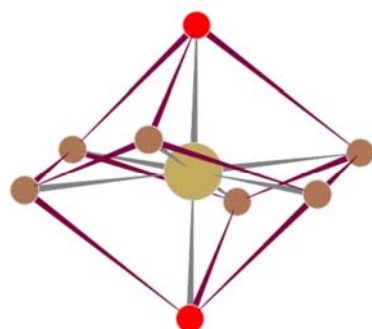
zaznaczony został kąt ($\text{Ru-O}_1\text{-Ru}$). Dla porównania obok umieszczony został rysunek oktaedru dla próbki $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.



W Tabeli 3-VI znajdują się zebrane odległości pomiędzy jonami oraz wartości kątów dla materiałów o różnej koncentracji bizmutu. Wszystkie przedstawione rezultaty bardzo dobrze zgadzają się z wynikami badań rentgenowskich przedstawionych w pracy [16]. Wielkości R_B oraz R_F zdefiniowane zostały w rozdziale 2 i określają dokładność dopasowania widm.

Tabela 3-VI. Wpływ podstawiania jonów Y w $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ jonami Bi na odległości oraz kąty w otoczeniu jonów Ru oraz Y/Bi (oznaczonych symbolicznie jako A).

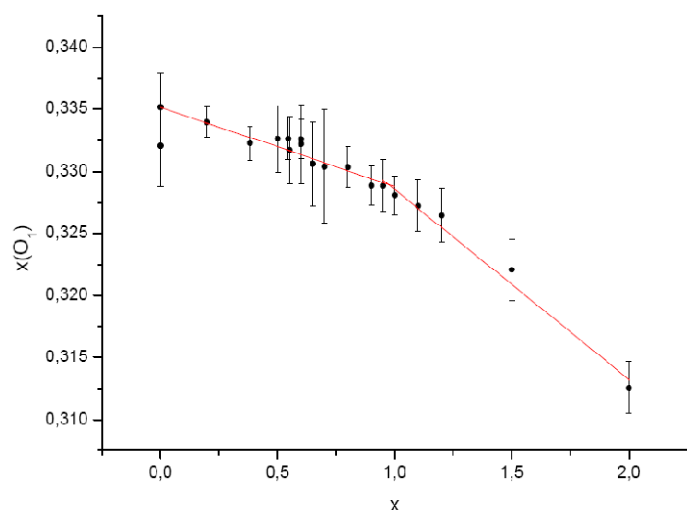
Nr serii	x	Ru-O ₁ [Å]	Ru-O ₁ -Ru [deg]	O ₁ -Ru-O ₁ [deg]	O ₁ -O ₁ [Å]	x (O ₁)	A-O ₁ [Å]	A-O ₁ -A [deg]	R _B	R _F
1	0,0	1,99 (2)	128,6(5)	98,4(1,5) 81,6(7)	3.01(3) 2.600(7)	0,335(3)	2,45(2)	93,9(7)	2,56	5,26
2	0,0	1,99 (1)	128,1(2)	98,8(6) 81,2(3)	3.026(13) 2.595(3)	0,332(3)	2,44(1)	94,3(3)	2,83	6,08
1	0,198	1,99(1)	129,2(2)	98,1(6) 81,9(3)	3.002(12) 2.606(3)	0,334(1)	2,46(1)	93,6(3)	1,75	4,50
1	0,382	1,98(1)	130,1(2)	97,4(6) 82,6(2)	2.978(13) 2.614(6)	0,332(1)	2,48(1)	93,0(3)	2,26	4,96
4	0,5	1,99(1)	129,7(5)	97,7(1,5) 82,3(7)	3.00(3) 2.617(7)	0,333(3)	2,48(2)	93,3(7)	2,06	4,31
4	0,55	1,99(1)	130,2(5)	97,4(1,5) 82,6(7)	2.98(3) 2.621(7)	0,332(3)	2,48(2)	92,9(7)	2,42	5,78
2	0,6	1,99(1)	129,9(3)	97,6(8) 82,4(4)	2.992(16) 2.620(4)	0,333(2)	2,48(1)	93,1(4)	1,87	5,17
4	0,6	1,99(1)	130,2(5)	97,4(1,5) 82,6(7)	2.98(3) 2.623(7)	0,332(3)	2,49(2)	92,9(7)	2,77	5,88
4	0,65	1,98(1)	130,8(5)	97,0(1,5) 83,0(7)	2.97(3) 2.626(7)	0,331(3)	2,49(2)	92,6(7)	2,44	5,10
4	0,7	1,98(2)	131,3(7)	97(1,5) 83,3(1,2)	2.96(5) 2.632(13)	0,330(5)	2,50(2)	92,2(8)	2,51	5,07
2	0,8	1,98(1)	131,1(3)	96,8(8) 83,2(4)	2.965(16) 2.632(4)	0,331(2)	2,50(1)	92,4(4)	2,97	6,71
2	0,9	1,98(1)	131,9(3)	96,3(8) 83,7(4)	2.946(16) 2.639(4)	0,329(2)	2,51(1)	91,9(4)	2,05	5,37
3	0,95	1,98(1)	131,8(3)	95,9(7) 84,1(4)	2.95(2) 2.641(5)	0,329(2)	2,52(1)	91,9(5)	2,64	5,89
2	1,0	1,98(1)	132,3(3)	96,0(8) 84,0(4)	2.937(16) 2.645(4)	0,328(2)	2,52(1)	91,6(4)	3,24	7,58
3	1,1	1,97(1)	132,9(3)	95,6(1,0) 84,4(5)	2.926(6) 2.651(4)	0,327(1)	2,53(1)	91,2(5)	3,18	6,74
3	1,2	1,97(1)	133,5(3)	95,1(1,1) 84,9(5)	2.899(8) 2.663(6)	0,327(2)	2,54(1)	90,9(5)	3,02	5,81
3	1,5	1,96(1)	135,7(5)	93,7(1,0) 86,3(6)	2.861(15) 2.678(6)	0,322(3)	2,57(2)	90,6(7)	3,82	7,33
2	2,0	1,93(1)	140,8(3)	90,2(1,0) 89,8(5)	2.74(2) 2.726(7)	0,313(2)	2,65(2)	87,8(5)	4,40	5,01



● Y/Bi Jony itru/bismutu otoczone są przez 8 jonów tlenu, 6 z podsieci O_1 tworzących w przybliżeniu płaszczyznę i dwa z podsieci O_2 prostopadłe do tej płaszczyzny. Rysunek 3.4 przedstawia tę sytuację. Zebrane wyniki umieszczone zostały w Tabeli 3-VI.

Rysunek 3.4. Otoczenie jonów Y/Bi przez jony tlenu tworzące skalenoedr.

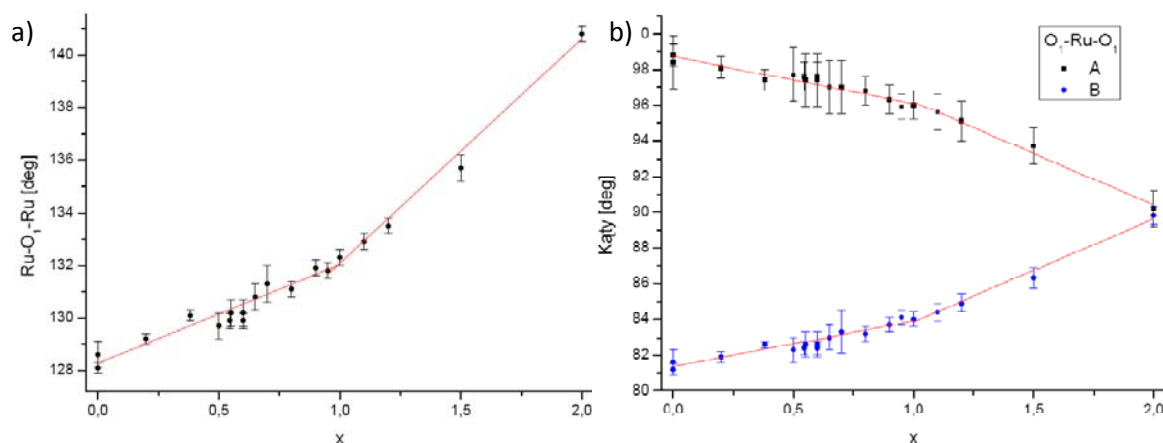
Zmiany odległości oraz wartości kątów wywołane są przede wszystkim przez zmianę wartości x-owej składowej tlenu O_1 , spowodowanej wzrostem zawartości jonu bizmutu o większym od jonu itru promieniu jonowym ($r_{Y^{3+}} = 1,02\text{\AA}$; $r_{Bi^{3+}} = 1,17\text{\AA}$). Wykres 3.4 przedstawia zależność x-owej składowej od koncentracji bizmutu. Ponieważ nie istnieją linie dyfrakcyjne, które pochodziłyby jedynie od jonów tlenu, wielkość błędu dopasowania wynika z małego wkładu od jonów tlenu do całkowitego natężenia maksimów Bragowskich. Dla próbek z serii 4-tej błąd ten jest większy, co



wynika z występowania większych ilości nieprzereagowanych substratów. Podobnie jak w przypadku stałych sieciowych, na wykresie można wyróżnić dwa obszary z różną szybkością zmian wartości parametru $x(O_1)$.

Wykres 3.4. Zależność współrzędnej $x(O_1)$ od koncentracji bizmutu.

Analogicznie zachowują się pozostałe wielkości – odległości oraz kąty (Tabela 3-VI). Wykres 3.5 przedstawia wybrane zależności wartości kątów: Ru- O_1 -Ru a), oraz O_1 -Ru- O_1 b). Silnie zdeformowany w przypadku $Y_2Ru_2O_7$ oktaedr wraz ze wzrostem koncentracji Bi staje się coraz bardziej symetryczny. Ostatecznie przechodzi w regularny oktaedr dla czystej próbki $Bi_2Ru_2O_7$.



Wykres 3.5. Wartości kątów: a) Ru- O_1 -Ru i b) O_1 -Ru- O_1 .

3.1.3. Podsumowanie

Ważnym wnioskiem tej części rozdziału, poświęconego opisowi procesu syntezy oraz badaniom rentgenowskim materiałów $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ ($0 \leq x \leq 2$), jest stwierdzenie, że ich jakość silnie zależy od warunków syntezy. W przypadku próbek syntetyzowanych w powietrzu powstają prawdopodobnie materiały zdefektowane, wykazujące duże ubytki tlenku bizmutu, sięgające w skrajnym przypadku 5%. Zastosowanie podczas preparatyki atmosfery z obojętnym gazem chroni próbki przed wytapianiem się tlenku bizmutu, znacznie poprawiając jakość materiałów.

Analiza widm dyfrakcyjnych próbek syntetyzowanych w seriach 1-3 wykazała występowanie niewielkich, sięgających do 3 procent, zanieczyszczeń tlenkiem rutenu, przy jednoczesnym braku linii pochodzących od tlenku bizmutu i itru. Dyfraktogramy materiałów syntetyzowanych w serii 4-tej wykazują istnienie pików dyfrakcyjnych pochodzących od wszystkich trzech tlenków, a ich wzajemne ilości odpowiadają koncentracji syntetyzowanego materiału. Występowanie nieprzereagowanych substratów świadczy o niewystarczającym wymieszaniu materiałów we wczesnej fazie syntezy.

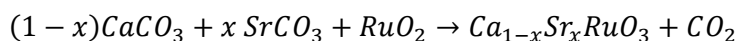
Ze względu na swoje właściwości, zanieczyszczenia tlenkami nie wpływają w zasadniczy sposób na wyniki badań magnetycznych oraz transportowych. Pod względem magnetycznym RuO_2 jest paramagnetykiem Pauliego, natomiast tlenki Y_2O_3 oraz Bi_2O_3 są diamagnetykami. W analizie wyników badań magnetycznych wykonano korektę sygnału na obecność wymienionych tlenków.

Otrzymane wielkości stałych sieciowych oraz x-owej składowej tlenu bardzo dobrze zgadzają się z wynikami pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego prezentowanymi w pracy [16]. Jednocześnie pomiary dyfrakcji neutronów prezentowane w pracach [17], [18] pozwoliły na określenie ilości defektów występujących w skrajnych materiałach. W przypadku materiału $Bi_2Ru_2O_7$ ubytki dochodzą do 10% zarówno atomów Bi jak i tlenu z pozycji O_2 [17]. Jednocześnie autorzy sugerują możliwość występowania statycznych dyslokacji w położeniu atomów Bi (do pozycji 96h lub 96g) oraz O_2 (32e). Występowanie defektów tlenowych w podsieci O_2 jest częstym zjawiskiem w związkach o strukturze pyrochloru [19], prowadzącym w przypadku dużych ich ilości (rzędu 50%) do porządkowania się defektów i obniżenia symetrii układu, najlepiej znanym przypadkiem tego typu jest związek $Pb_2Ru_2O_7$. Z kolei w przypadku pyrochloru $Y_2Ru_2O_7$ brak jest oznak wskazujących na występowanie znaczących (mierzalnych) defektów tlenów O_2 [18].

3.2. Materiały o strukturze perowskitu $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$

3.2.1. Preparatyka materiałów $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$.

W przypadku rodziny materiałów $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ o strukturze perowskitu zsyntetyzowanych zostało szereg materiałów z zakresu koncentracji strontu w okolicach kwantowego przejścia fazowego pomiędzy pasmowym ferromagnetykiem a paramagnetykiem ($x \cong 0,25$). Metodą syntezy w fazie stałej wykonano sześć próbek o koncentracji strontu: $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,30; 0,35$ i $0,40$. Jako substratów użyto: tlenku rutenu RuO_2 oraz węglany strontu (Aldrich) i wapnia (ChemPure) o czystości 3N. Przebieg reakcji symbolicznie przedstawia poniższe równanie:



Użycie węglanów jako substratów reakcji obniża temperaturę syntezy oraz sprawia że błąd popełniany przy odważaniu jest mniejszy, ponieważ węglany w temperaturze pokojowej słabo reagują ze związkami chemicznymi występującymi w powietrzu.

Oprócz kalcynacji w temperaturze 800 °C materiały były wygrzewane 6-krotnie w temperaturze syntezy, a w przypadku próbek $x = 0,25; 0,40$ wykonane zostało wygrzewanie 7. Osobny przypadek stanowi próbka CaRuO_3 , która wygrzewana była czterokrotnie w temperaturze 1250 °C. Po kalcynacji ubytki masy dobrze odpowiadały oczekiwanym stratom związanym z uwalnianiem się dwutlenku węgla. W pierwszych 4-rech wygrzewaniach temperatura syntezy ustalona została na 1200 °C. Jednakże, jak wykazały pomiary magnetyczne, w próbkach znajdowały się śladowe ilości ferromagnetycznego SrRuO_3 (poniżej 1%), świadczące o niecałkowitym przereagowaniu składników. W celu uzyskania lepszej jednorodności próbek w dwóch kolejnych wygrzewaniach temperatura została podniesiona do 1300 °C, co skutecznie zwiększyło proces dyfuzji. Próbki po 6 wygrzewaniach nie zawierają mierzalnych ilości SrRuO_3 , a dalsze wygrzewanie (wygrzewanie nr 7 przeprowadzone na wybranych próbkach) nie wpływa na otrzymywane wyniki pomiarów magnetycznych oraz transportowych. Czas wygrzewania wynosił 15 godzin. Pomiędzy kolejnymi wygrzewaniami materiały były mielone mechanicznie i pastylkowane.

3.2.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

Analiza wyników pomiarów dyfrakcji rentgena wykazała, że wszystkie próbki syntezują w strukturze perowskitu i są opisaną grupą przestrzenną Pnma . Ortorombową strukturę tworzą naprzemiennie ułożone wzdłuż osi długiej płaszczyzny Ru-O_1 oraz Ca/Sr-O_2 (Rysunek 3.2).

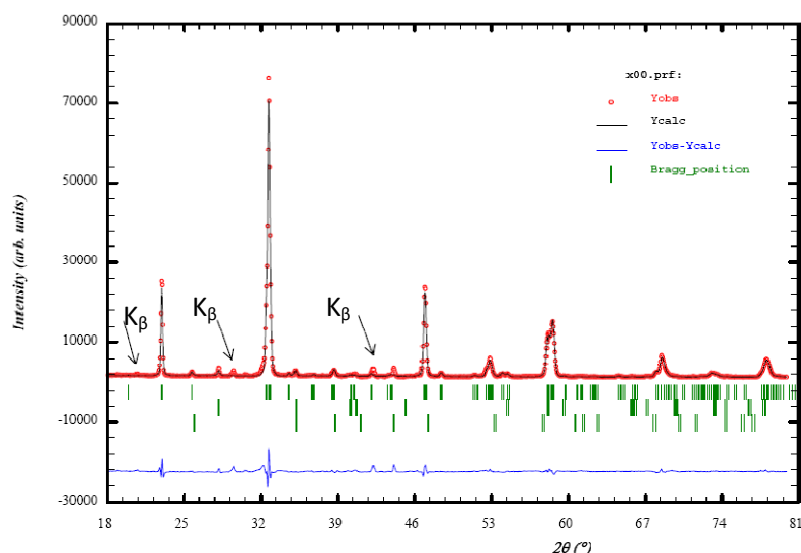
Zestawienie wyników parametrów komórki elementarnej wyznaczonych w pomiarach rentgenograficznych zawiera Tabela 3-VII.

We wszystkich badanych próbkach, za wyjątkiem materiału CaRuO_3 , oprócz fazy perowskitu zidentyfikowane zostały linie dyfrakcyjne pochodzące od tlenku rutenu oraz tlenku aluminium Al_2O_3 . Zawartość RuO_2 nie przekracza 2 procent i jest pozostałością po procesie syntezy. Tlenek aluminium pochodzi od naczynia w którym były wygrzewane próbki. W wysokich temperaturach (1300 °C), dochodzi do dyfuzji aluminy do próbki. Ilość zanieczyszczeń, zwłaszcza aluminy rośnie wraz ze wzrostem koncentracji strontu.

Tabela 3-VII. Wartości stałych sieci oraz objętości $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ uzyskane z analizy widm dyfrakcyjnych. Ponadto w tabeli znajdują się wielkości zanieczyszczeń tlenkami RuO_2 i Al_2O_3 (w procentach).

x	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	R _B	R _F	RuO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]
0,0	5,5320(3)	7,6639(4)	5,3570(3)	227,12(2)	3,71	4,39	-	-
0,10	5,5231(3)	7,6849(5)	5,3856(3)	228,59(2)	4,48	5,67	0,9(2)	1,3(8)
0,20	5,5181(3)	7,7079(5)	5,4126(3)	230,22(2)	4,15	4,95	0,6(2)	0,3(7)
0,25	5,5143(4)	7,7177(5)	5,4255(4)	230,89(3)	4,26	4,85	1,0(2)	2,0(8)
0,30	5,5136(4)	7,7284(6)	5,4382(4)	231,73(3)	4,15	4,91	1,99(3)	2,5(1,5)
0,35	5,5118(5)	7,7375(7)	5,4489(4)	232,38(3)	4,13	5,75	2,01(4)	5,4(2,0)
0,40	5,5105(5)	7,7491(7)	5,4630(5)	233,28(4)	4,21	5,44	1,9(3)	7,1(2,2)

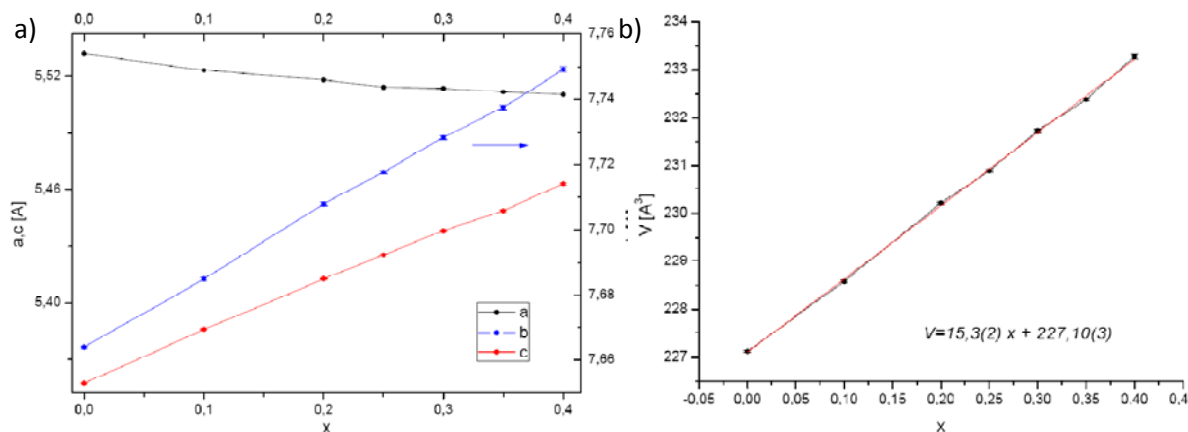
W przypadku próbki CaRuO_3 wygrzewanie w niższej temperaturze zapobiegło dyfuzji aluminy do materiału. Przykładowe widmo dla próbki $\text{Ca}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{RuO}_3$ przedstawia Wykres 3.6. Na rysunku zaznaczone zostały położenia linii K_β nie uwzględnianie podczas procesu analizy.



Wykres 3.6. Widmo rentgenowskie próbki $\text{Ca}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{RuO}_3$. Na rysunku poza położeniami maksimów braggowskich dla badanej próbki, zaznaczono także odpowiednie położenia pików dyfrakcyjnych dla RuO_2 i Al_2O_3 .

Podobnie jak w przypadku układu o strukturze pyrochloru, dla jednej z próbek ($x = 0,30$) zdjęte zostały trzy widma dyfrakcyjne celem wyznaczenia odchylenia standardowego wyznaczanych parametrów. Otrzymane w ten sposób błędy są porównywalne z niepewnościami otrzymywanymi bezpośrednio z dopasowania widm metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu Full Prof.

Zależność stałych sieciowych oraz objętości komórki elementarnej od koncentracji strontu przedstawiona została w Tabeli 3-VII oraz na Wykresie 3.7 a). Podstawianie wapnia strontem, posiadającym większy promień jonowy, prowadzi do zwiększania rozmiarów komórki elementarnej.

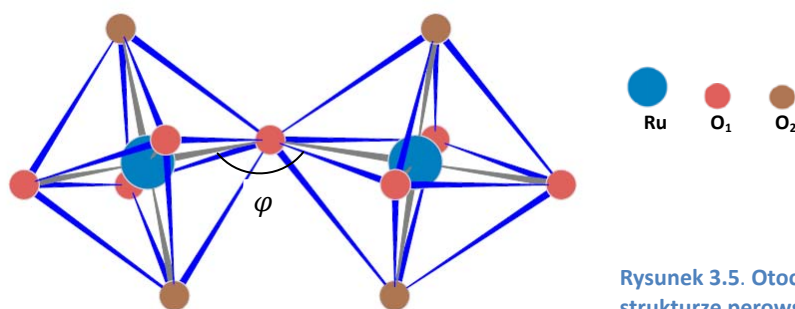


Wykres 3.7. Zależność a) stałych sieciowych b) objętości komórki elementarnej od koncentracji strontu.

W badanym zakresie koncentracji x objętość zmienia się liniowo (Wykres 3.7 b)). Zmiany stałych sieciowych a i b pokazują, że materiały z większą zawartością strontu są bliższe strukturze tetragonalnej.

Otrzymane wartości stałych sieci dla związków z różną koncentracją strontu x , dobrze (z dokładnością lepszą niż 0,5%) zgadzają się z wynikami prezentowanymi w pracy [20].

Podobnie jak w przypadku materiałów o strukturze pyrochloru jony tlenu tworzą wokół Ru oktaedr (4 tlenu z płaszczyzny Ru-O_1 i 2 tlenu O_2 łączące kolejne płaszczyzny).



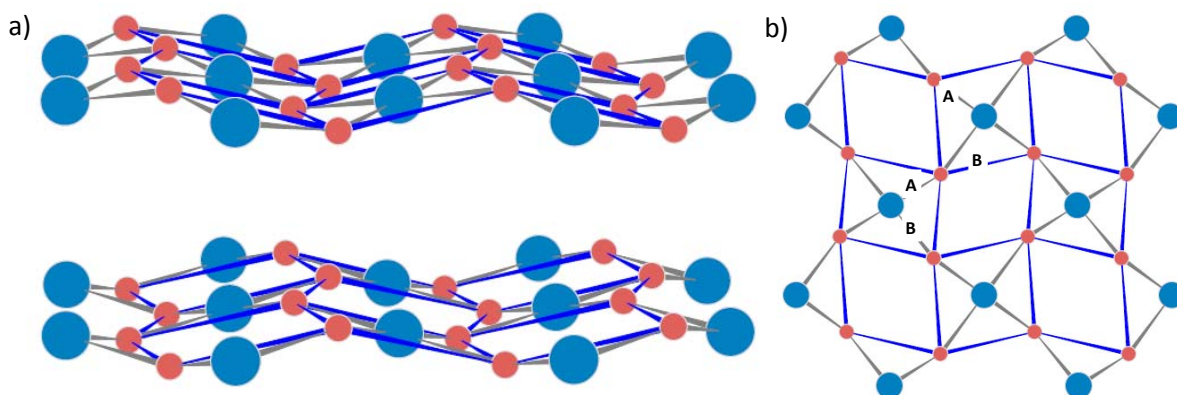
Rysunek 3.5. Otoczenie oktaedryczne jonu Ru w strukturze perowskitu.

Poniżej w Tabeli 3-VIII przedstawione zostały wartości kątów Ru-O-Ru i O-Ru-O oraz odległości między jonami Ru a jonami tlenu. Oznaczenia odległości Ru-O₁ A i B przedstawione są na Rysunku 3.6 b). Kąty O_{1,2}-Ru-O_{1,2} w ramach jednego oktaedru wynoszą w granicach błędów pomiarowych 180° lub 90°, podczas gdy odległości Ru-O ulegają zmianie. Nieznaczny wzrost odległości Ru-O₂, spowodowany zamianą jonu Ca²⁺ przez posiadający większy promień jonowy Sr²⁺ ($r_{Ca^{2+}} = 1,00 \text{ \AA}$; $r_{Sr^{2+}} = 1,12 \text{ \AA}$) prowadzi do wzrostu rozmiarów komórki elementarnej wzdłuż osi *b*. Przesunięcia jonów tlenu O₁ w płaszczyźnie *a-c* prowadzą do deformacji oktaedru.

Tabela 3-VIII. Parametry charakteryzujące strukturę krystaliczną związków Ca_{1-x}Sr_xRuO₃.

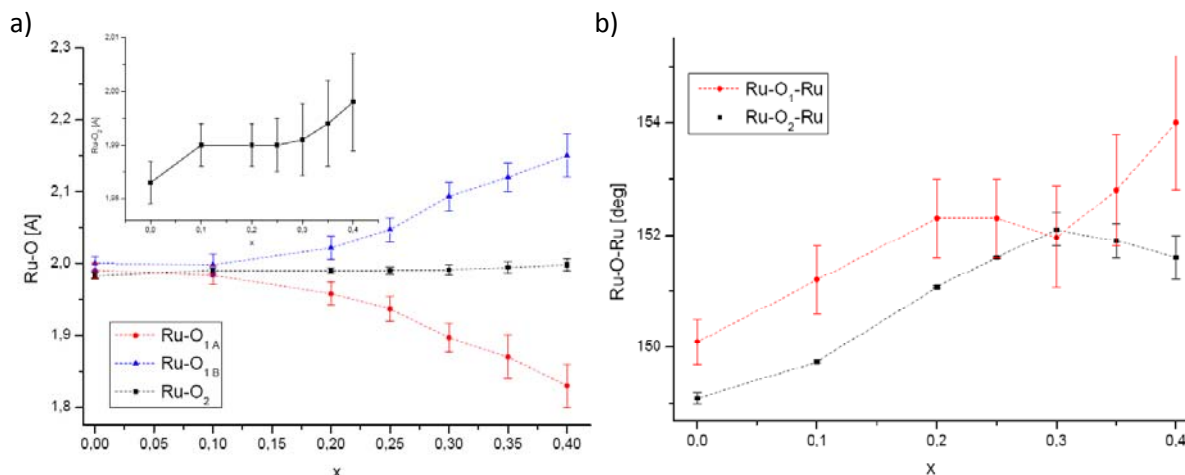
x	Ru-O _{1A,B} [Å]	Ru-O ₂ [Å]	Ru-O ₁ -Ru [deg]	Ru-O ₂ -Ru [deg]	O _{1A} -Ru-O ₂ [deg]	O _{1B} -Ru-O ₂ [deg]
0,0	1,99(1) 2,00(1)	1,983(4)	150,1(2)	149,1(4)	89,6(8) 90,4(7)	88,7(8) 91,3(7)
0,10	1,98(1) 2,00(1)	1,990(4)	151,2(6)	149,75(2)	90,2(9) 89,8(8)	91,0(8) 89,0(9)
0,20	1,96(2) 2,02(2)	1,990(4)	152,3(7)	151,07(2)	90(1) 90(1)	90(1) 89(1)
0,25	1,94(2) 2,05(2)	1,990(5)	152,3(7)	151,6(2)	90(1) 90(1)	91(1) 89(1)
0,30	1,89(2) 2,09(2)	1,991(7)	152,0(9)	152,1(3)	90(1) 90(1)	89(1) 91(1)
0,35	1,87(3) 2,12(2)	1,994(8)	152,8(1,0)	151,9(3)	89(2) 91(2)	90(2) 91(2)
0,40	1,83(3) 2,15(3)	1,998(9)	154,0(1,2)	151,6(4)	90(2) 90(2)	89(2) 91(2)

Poniżej na Rysunku 3.6. przedstawione zostały płaszczyzny rutenowo tlenowe: a) widok z kierunku prostopadłego do osi *c* b) widok z kierunku równoległego do osi *c*.



Rysunek 3.6. Widok a) z kierunku $\perp$ do osi *c* i b) z kierunku $\parallel$ do osi *c* na płaszczyźnie Ru-O₁ (oznaczenia jak na Rysunku 3.5).

Zachodzące zmiany położenia jonu tlenu w otoczeniu jonu rutenu dobrze obrazuje Wykres 3.8 a). W części b) wykresu zestawione zostały zmiany kątów Ru-O-Ru. W insercie do części a) powiększona została zależność odległości pomiędzy jonami Ru-O₂.



Wykres 3.8. Zależność odległości Ru-O oraz kątów Ru-O-Ru od koncentracji strontu.

3.2.3. Podsumowanie

Próbki, pomimo występowania niewielkich zanieczyszczeń tlenkami RuO₂ oraz Al₂O₃ wydają się być dobrej jakości. Jednoczesna preparatyka wszystkich składów o mieszanej koncentracji Ca-Sr zapewniła identyczne warunki syntezy. Niewielki wzrost zanieczyszczeń wraz z domieszkowaniem próbek strontem ma swoje odzwierciedlenie w większych błędach wartości kątów oraz odległości (patrz Tabela 3-VIII).

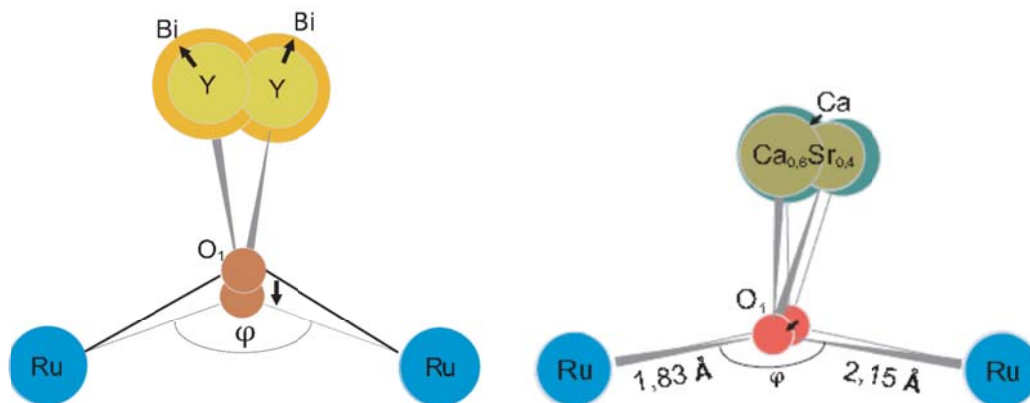
Występowanie niewielkich ilości tlenków aluminium (diamagnetyk) oraz tlenku rutenu (paramagnetyk) nie wpływa na mierzone wartości momentu magnetycznego oraz właściwości transportowe. Podczas analizy wyników magnetyzacji wykonana została korekta mierzonego momentu na obecność obydwu tlenków.

Analizując zmiany kątów Ru-O₁-Ru oraz odległości Ru-O₁, można zauważyć, że podstawianie jonów strontu w miejsce wapnia prowadzi (w badanym zakresie koncentracji x) do zwiększenia kątów Ru-O₁-Ru, co oznacza mniejsze względne nachylenie pomiędzy sąsiednimi oktaedrami (Rysunek 3.5), a tym samym słabiej „pofalowane” płaszczyzny Ru-O₁. Powiększanie się różnic pomiędzy odległościami Ru-O_{1A} oraz Ru-O_{1B} oznacza wzrost dystorsji wewnątrz oktaedru (Rysunek 3.6).

3.3. Wnioski dotyczące struktury krystalicznej i struktury elektronowej jonów rutenu

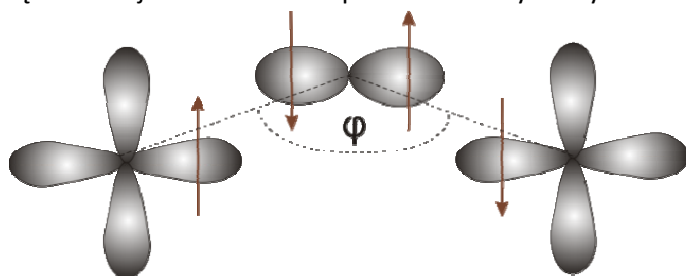
Dla obu badanych układów podstawianie bizmutu w miejsce itru lub strontu w miejsce wapnia prowadzi do zmian w najbliższym otoczeniu jonów rutenu, a w szczególności do istniejących deformacji oktaedru oraz zmiany wartości kątów Ru-O-Ru. Zmiany te będą wpływały na wielkość przekrywania się funkcji falowych w zhybrydowanym paśmie Ru_(4d)-O_(2p).

Na podstawie wyników uzyskanych z dyfrakcji rentgenowskiej sporządzone zostały rysunki przedstawiające zmiany w najbliższym otoczeniu jonów tlenu O_1 , wywołane podstawianiem większego jonu bizmutu w miejsce itru oraz strontu w miejsce wapnia (Rysunek 3.7). W przypadku związków $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$, podstawianie bizmutu prowadzi przede wszystkim do zmiany wartości kąta $Ru-O_1-Ru$ i przesunięcia jonu tlenu w stronę jonów rutenu (skrócenie wiązania $Ru-O_1$). Dla związków $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ zamiana jonów wapnia przez jony strontu prowadzi w badanym zakresie koncentracji, przede wszystkim do przesunięcia się jonu O_1 w stronę jednego z jonów rutenu. Obserwuje się również niewielki wzrost kąta $Ru-O_1-Ru$. W przypadku jonów tlenu O_2 zmiany kątów oraz odległości pomiędzy jonami Ru i jonami O_2 są znacznie mniejsze.



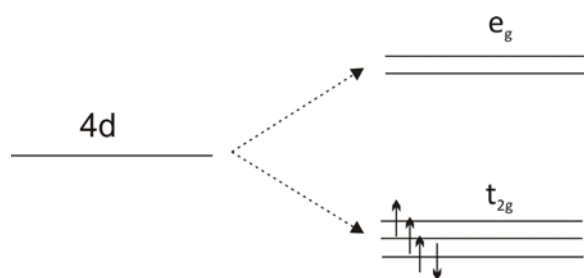
Rysunek 3.7. Wpływ podstawiania a) większego jonu bizmutu w miejsce jonów itru, oraz b) jonu strontu w miejsce wapnia na zmiany wartości kątów $Ru-O_1-Ru$ i odległości $Ru-O_1$ (przedstawione rozmiary jonów nie odzwierciedlają prawdziwych stosunków promieni jonowych).

Wzrost kąta φ wraz z koncentracją x , obserwowany przede wszystkim dla układu $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$, będzie prowadzić do wzrostu wartości całki hoppingu $t(x) = f(\varphi)$ a tym samym do wzrostu przekrywania funkcji falowych, co częściowo tłumaczy obserwowane dla tych materiałów przejście izolator-metal (patrz rozdział 4). Zmiany kąta będą również wpływać, w przypadku izolujących próbek z serii $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ na siłę antyferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy sąsiednimi jonami rutenu w procesie nadwymiany Andersona [21] (Rysunek 3.8).



Rysunek 3.8. Nadwymiana Andersona.

Obydwie badane rodziny związków złożonych tlenków rutenu wykazują pewne podobieństwo, zwłaszcza jeśli chodzi o najbliższe otoczenie jonów Ru^{4+} . Pole krystaliczne wytworzone przez jony O^{2-} , tworzące zdeformowany oktaedr wokół jonu rutenu, powoduje rozszczepienie poziomów energetycznych powłoki 4d na poziom 3-krotnie zdegenerowany t_{2g} (będący stanem podstawowym) i na 2-krotnie zdegenerowany stan wzbudzony e_g [22]. W niskospinowej konfiguracji, przedstawionej na Rysunku 3.9, stanem podstawowym jonu Ru^{4+} o konfiguracji elektronowej powłoki walencyjnej $4d^4$, będzie (zgodnie z regułą Hunda) stan ze spinem $S = 1$.



Rysunek 3.9. Rozszczepienie poziomu 4d rutenu pod wpływem pola krystalicznego oktaedru i obsadzenie stanów t_{2g} elektronami w konfiguracji niskospinowej Ru^{4+} .

Rozdział 4

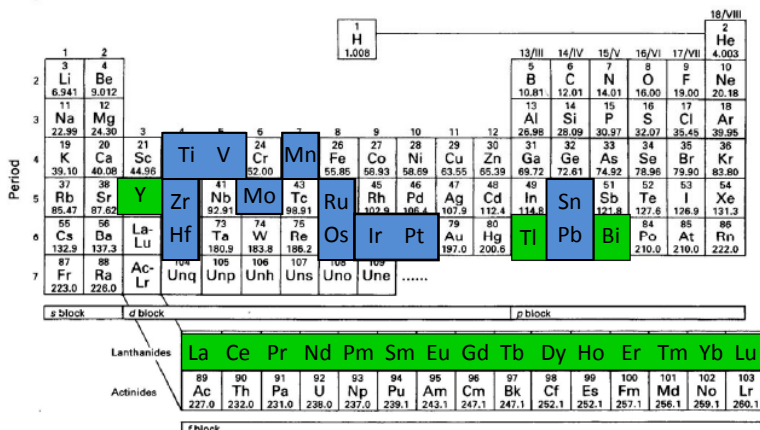
Właściwości magnetyczne i transportowe układu $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$

Rozdział ten poświęcony jest prezentacji wyników badań magnetycznych oraz transportowych związków $Y_{1-x}Bi_xRu_2O_7$. W pierwszej części przedstawione zostaną ogólne uwagi o właściwościach materiałów o strukturze pyrochloru, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów zawierających jony Ru^{4+} . Po omówieniu właściwości czystych materiałów $Y_2Ru_2O_7$ oraz $Bi_2Ru_2O_7$, przedstawiony zostanie wpływ podstawiania jonów Y^{3+} przez jony Bi^{3+} na ich własności. W kolejnych częściach zaprezentowane zostaną wyniki doświadczalne przeprowadzonych pomiarów transportowych oraz magnetycznych. Całość zakończona zostanie podsumowaniem uzyskanych rezultatów oraz krótką dyskusją wyników.

4.1. Wstęp

W ostatnich latach związki o ogólnej formule $A_2B_2O_7$, krystalizujące w strukturze pyrochloru, cieszą się dużym zainteresowaniem. W zależności od jonów obsadzających podsieć A i B, materiały te wykazują różne właściwości fizyczne. Poniżej na Rysunku 4.1 zestawione zostały w układzie okresowym pierwiastków kationy tworzące podsieć odpowiednio A (kolor zielony) i B (kolor niebieski).

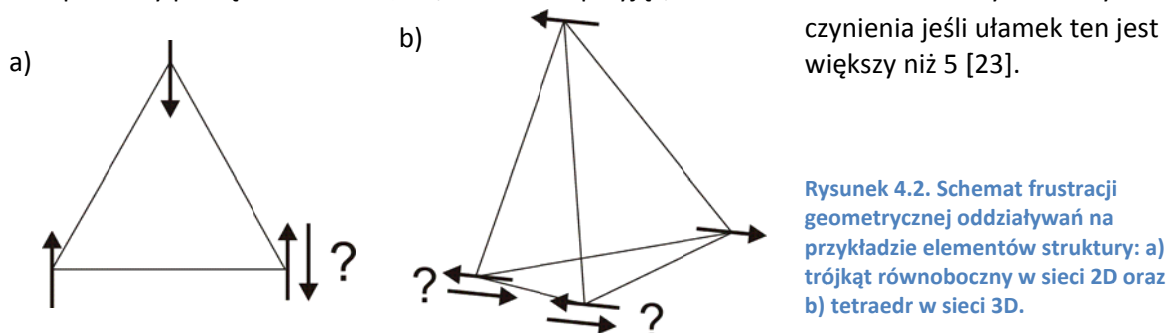
The Periodic Table



Rysunek 4.1. Układ okresowy pierwiastków z zaznaczonymi jonami tworzącymi w strukturze pyrochloru: podsieć A^{3+} (ziemie rzadkie, Y, Tl, Bi), podsieć B^{4+} (metale przejściowe, Sn, Pb) [23].

Wiele ciekawych właściwości magnetycznych materiałów o strukturze pyrochloru wynika z geometrycznej frustracji oddziaływań wymiennych, spowodowanych strukturą krystaliczną zbudowaną z wierzchołkowo połączonych tetraedrów. Ogólnie z frustracją mamy do czynienia wtedy gdy niemożliwe jest jednoczesne zminimalizowanie wszystkich oddziaływań wymiennych. Na Rysunku 4.2 przedstawione zostały elementy struktury, które po obsadzeniu jonami oddziałującymi antyferromagnetycznie wykazują frustrację, są to: trójkąt równoboczny w przypadku dwuwymiarowym oraz tetraedr w przypadku trójwymiarowym. Niemożliwe jest jednoczesne antyrównoległe ustawienie wszystkich spinów względem siebie, tak aby zminimalizować energie wymiany. Energia wymiany jest minimalna pod warunkiem, że suma

wszystkich spinów w elemencie sieci $\sum_i \mathbf{S}_i = 0$. Duża liczba możliwych kombinacji spełniających powyższą zależność prowadzi do dużej degeneracji stanu podstawowego (patrz również Rysunek 4.3). Za miarę frustracji przyjęło się uważać stosunek paramagnetycznej temperatury Curie θ do temperatury porządkowania T_N ; $|\theta|/T_N$. Można przyjąć, że z układami sfrustrowanymi mamy do



czynienia jeśli ułamek ten jest większy niż 5 [23].

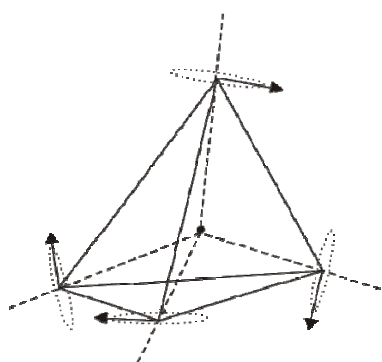
Rysunek 4.2. Schemat frustracji geometrycznej oddziaływań na przykładzie elementów struktury: a) trójkąt równoboczny w sieci 2D oraz b) tetraedr w sieci 3D.

Występowanie geometrycznej frustracji oddziaływań w przypadku związków o strukturze pyrochloru prowadzi do różnych ciekawych właściwości magnetycznych, czy też egzotycznych zachowań, takich jak: *ciecz spinowa* ($\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - [24]) czy *szkło spinowe* ($\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ - [25]).

Ostatnio w materiałach w których podsieć A obsadzona jest jonami ziem rzadkich o jednoosiowej anizotropii w kierunku $\langle 1,1,1 \rangle$ wykryto interesujący stan magnetyczny określany jako *lód spinowy* (ang. *spin ice*) w $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ oraz $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - [24].

Badana w niniejszej pracy seria związków $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ należy do grupy z magnetycznymi jonami w podsieci B. Czysta próbka $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ jest izolatorem Motta oraz antyferromagnetykiem z temperaturą Néela $T_N \cong 76$ K. W wysokich temperaturach podatność magnetyczna spełnia prawo Curie-Weissa, a otrzymywana wartości paramagnetycznej temperatury Curie wynosi około $\theta \cong -1200$ K, co świadczy o bardzo silnych antyferromagnetycznych oddziaływaniach wymiennych pomiędzy jonami rutenu. W temperaturze krytycznej obserwowana jest nieodwracalność w pomiarach ZFC/FC - cecha charakterystyczna dla szkieł spinowych [26].

Pomimo takiego zachowania makroskopowego badania dyfrakcji neutronów wykazały, że $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ wykazuje dalekozasięgowe uporządkowanie antyferromagnetyczne. Struktura magnetyczna jest niekolinearna, ponieważ momenty magnetyczne jonów rutenu ustawione są prostopadle do lokalnej osi $\langle 111 \rangle$ i jej równoważnych, poprowadzonych z środka tetraedru do jego wierzchołków. Żądanie minimum energii antyferromagnetycznych oddziaływań wymusza warunek na sumę spinów dla pojedynczego tetraedru, która musi wynosić $\sum_i \mathbf{S}_i = 0$. Prowadzi to do silnie zdegenerowanego stanu podstawowego, ze względu na swobodę orientacji spinów w płaszczyźnie prostopadłej do lokalnych osi $\langle 111 \rangle$ (Rysunek 4.3). Istnienie



uporządkowania magnetycznego (przynajmniej lokalnego) oraz ustawienie kierunków momentów magnetycznych w rutenie zostały potwierdzone przez badania efektu Mössbauera z izotopem ^{99}Ru [27] i badania μSR (ang. *muon spin rotation*) [28].

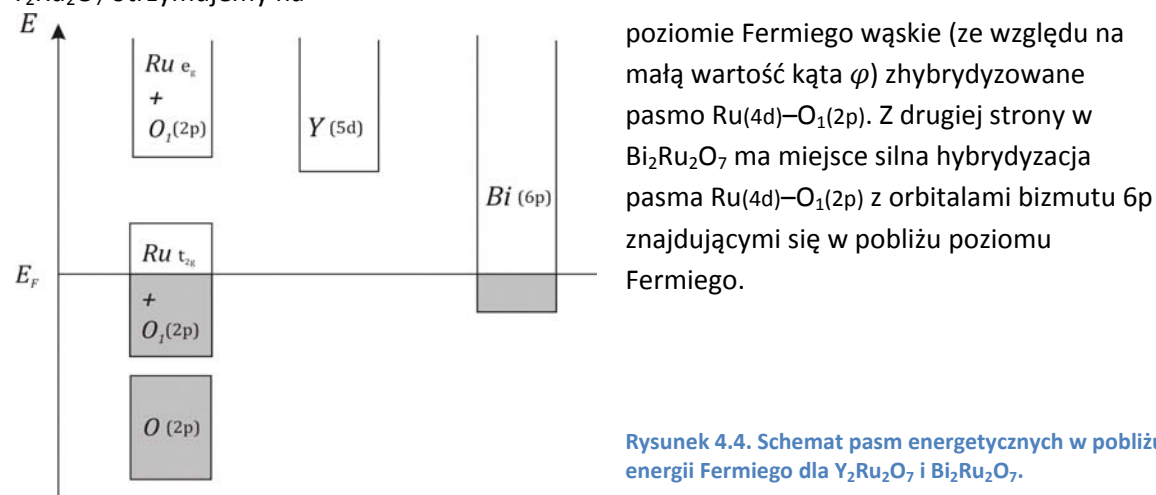
Rysunek 4.3. Tetraedr z zaznaczonymi momentami magnetycznymi jonów rutenu.

Wydaje się, że odpowiedzialna za nieodwracalność w porządkowaniu się momentów magnetycznych rutenu jest silna ($|d|/T_N \cong 15$) geometryczna frustracja oddziaływań wymiennych. Silny wpływ frustracji na właściwości magnetyczne $Y_2Ru_2O_7$ zaobserwowany został również w pomiarach rozpraszania neutronów, gdzie autorzy pracy [29] znajdują krótkozasięgowe antyferromagnetyczne korelacje spinów już w temperaturze 300 K.

Na drugim końcu serii znajduje się materiał $Bi_2Ru_2O_7$, który jest paramagnetykiem Pauliego, z nietypową temperaturową zależnością oporu $\rho \sim T^3$ [30]. Jak argumentują autorzy cytowanej pracy, spowodowane jest to najprawdopodobniej przez silne rozpraszanie elektronów na niedoskonałościach struktury oraz na anomalnych drganiach sieci. Na poparcie tych przypuszczeń można przytoczyć (cytowaną w poprzednim rozdziale) pracę wykonaną metodą dyfrakcji neutronów [17], gdzie stwierdzono występowanie dużych ubytków zarówno bizmutu jak i tlenu O_2 . Podobnie jak dla $Y_2Ru_2O_7$, również w przypadku paramagnetycznego $Bi_2Ru_2O_7$ stwierdzono występowanie antyferromagnetycznych fluktuacji spinowych [31].

Porównując właściwości skrajnych materiałów można sądzić, że systematyczne rozcieńczanie podsięci Y^{3+} jonami Bi^{3+} w układzie $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ powinno prowadzić, wraz ze zmianą koncentracji bizmutu x , do występowania przejścia metal-izolator (M-I) oraz przejścia antyferromagnetyk-paramagnetyk (AFM-PM).

Wzrost koncentracji bizmutu prowadzi do wzrostu przekrywania się funkcji falowych w łańcuchu Ru-O-Ru (wzrost kąta φ zobrazowany na Rysunku 3.7) oraz wpływa na zmianę struktury elektronowej (stany elektronowe 6p bizmutu). Rysunek 4.4 przedstawia schemat pasm w pobliżu energii Fermiego dla materiałów $Y_2Ru_2O_7$ oraz $Bi_2Ru_2O_7$ (na podstawie [32]). W przypadku $Y_2Ru_2O_7$ otrzymujemy na



Badania makroskopowych właściwości fizycznych układu $(Y,Bi)_2Ru_2O_7$ (podatności magnetycznej, ciepła właściwego i oporu właściwego) prowadzone są już od kilku lat. Jednakże, w naszym przekonaniu brak jest jakiegś kompleksowej analizy ilościowej wyników eksperymentalnych. Dotyczy to zwłaszcza wyników magnetycznych i transportowych (ilościowa analiza pomiarów ciepła właściwego została przedstawiona w pracy [33], krótki opis uzyskanych wyników znajduje się w dalszej części pracy). Poniżej, zostaną w wielkim skrócie omówione dotychczasowe wyniki eksperymentalne uzyskane dla tego układu.

Pierwsze systematyczne badania właściwości transportowych można znaleźć w pracy [16], która jest poświęcona głównie badaniom struktury krystalicznej. W pracy tej brak jest ilościowego

opracowania wyników transportowych, a autorzy skupiają się głównie na badaniu właściwości strukturalnych. Podają natomiast przedział koncentracji bizmutu $0,6 \leq x \leq 0,8$ w którym zachodzi przejście M-I. Kolejną pracą dotyczącą badań właściwości fizycznych rodziny $(Y,Bi)_2Ru_2O_7$ jest praca [34]. Jako koncentrację krytyczną dla przejścia M-I autorzy podają zakres $x \cong 0,7 - 0,8$. Brak jest jednak ilościowej analizy wyników badań transportowych. Autorzy jedynie podają, że zależność oporu po stronie izolatora, która w czystym $Y_2Ru_2O_7$ ma charakter aktywacyjny, może być dobrze opisana równaniem Arrheniusa. Podstawianie w podsięci itrowej jonów Y jonów Bi (do $x < 0,5$), prowadzi do pojawienia się zależności oporu od temperatury postaci $\rho \sim \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]$, czyli opisanego mechanizmem VRH (ang. *variable range hopping*) Motta. W pracy tej przedstawiono również wyniki pomiarów magnetycznych, których analiza ogranicza się jednakże do stwierdzenia, że dla koncentracji $x < 1,0$ materiały porządkują się magnetycznie, wykazując jednocześnie nieodwracalność w pomiarach ZFC/FC.

Szczegółową analizę pomiarów ciepła właściwego znaleźć można w pracy [33]. Autorzy pracy [33] stwierdzają, że temperaturowa zależność ciepła właściwego dobrze opisana jest przez równanie $C_V = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^3 \ln T/T_0$, stwierdzając duży wpływ antyferromagnetycznych fluktuacji spinowych w obszarze koncentracji bizmutu powyżej $x \cong 0,5$. Równocześnie proponują podział układu $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ pod względem magnetycznym na trzy obszary: dla $x < 0,5$ materiały wykazują dalekozasięgowe antyferromagnetyczne uporządkowanie, a pod względem właściwości transportowych są izolatorami w całym zakresie temperatur; materiały w zakresie koncentracji $0,5 < x < 1,0$ są metaliczne z krótkozasięgowym uporządkowaniem magnetycznym typu szkła spinowego; oraz na zakres koncentracji bizmutu $x > 1,0$, gdzie układ $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ zachowuje się jak paramagnetyczny metal.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania magnetycznie i transportowe dla układu $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ w całym zakresie koncentracji bizmutu $0 \leq x \leq 2$. Zarówno wyniki badań magnetycznych jak i transportowych zostały ilościowo porównane z przewidywaniami różnych modeli teoretycznych.

4.2. Wyniki badań transportowych

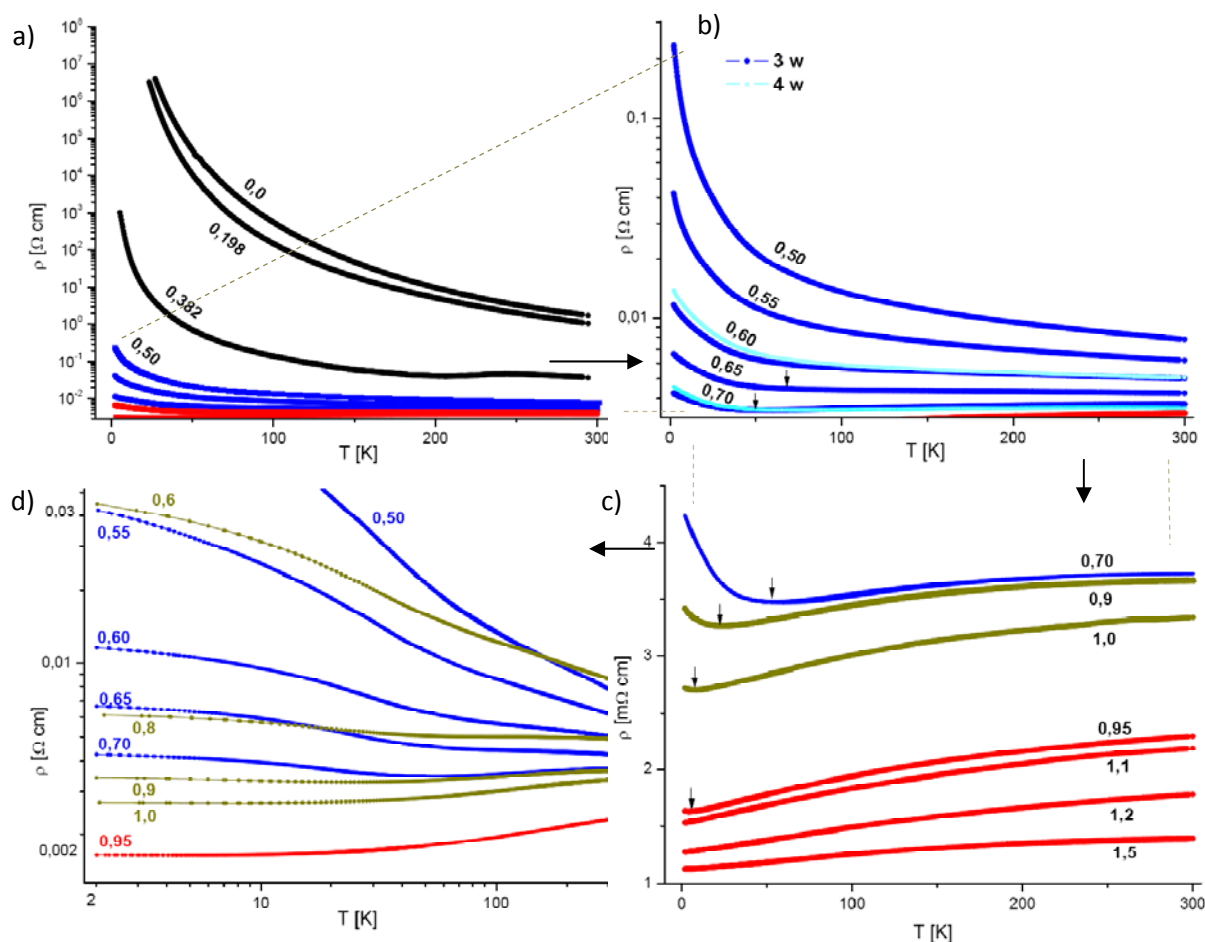
W celu uzyskania jak najlepszej jednorodności materiałów do badań transportowych, głównie poprzez zmniejszenia wpływu przewodnictwa pomiędzy kryształitami, wszystkie materiały przed pomiarami transportowymi zostały zmielone w młynku mechanicznym, spastyłkowane a następnie wygrzane, w temperaturze powyżej 800 °C. Pomiary transportowe przeprowadzono w zakresie temperatur od 2 K do 300 K.

Związki z rodziny $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ charakteryzują się przejściem ze stanu izolatora do stanu metalicznego i ich opór właściwy systematycznie maleje wraz ze wzrostem koncentracji bizmutu. Ze względu na przebieg zależności $\rho(T)$, cały zakres koncentracji Bi można podzielić na trzy obszary. Przy koncentracjach mniejszych niż $x \leq 0,6$ materiały w całym zakresie temperatur są izolatorami, wykazując wzrost oporu wraz z obniżaniem temperatury ($\frac{d\rho}{dT} < 0$). Dla koncentracji bizmutu większych niż $x > 1,0$ materiały są metaliczne i opór wyłącznie maleje wraz z obniżaniem temperatury ($\frac{d\rho}{dT} > 0$). Dla materiałów z zakresu koncentracji bizmutu $0,6 < x \leq 1,0$ w zależności $\rho(T)$ występuje minimum, w którym pochodna zmienia znak. Temperatura dla której $\frac{d\rho}{dT} = 0$, a która w dalszej części pracy oznaczona będzie jako T_{min} , systematycznie maleje wraz ze wzrostem koncentracji bizmutu. Przedstawiona zmiana charakteru przewodnictwa

elektrycznego, wraz ze zmianą koncentracji bizmutu, jakościowo przypomina zachowanie się pod względem transportowym układ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, który należy do grupy nadprzewodników wysokotemperaturowych [35]. W układzie tym ze wzrostem koncentracji strontu układ przechodzi ze stanu izolatora do stanu metalicznego w całym zakresie temperatur (dla $x \approx 0,17$) poprzez obszar „pośredni” charakteryzujący się wzrostem oporu właściwego w niskich temperaturach.

Opisana powyżej temperaturowa zależność oporu zilustrowana została na Wykresie 4.1. Wykres ten podzielony został na 4-ry części: część pierwszej a) prezentuje wyniki pomiarów dla próbek z dużą zawartością itru wykazujących w całym zakresie temperatur wzrost oporu właściwego z obniżaniem temperatury. W części b) przedstawione zostały materiały z zakresu $0,50 \leq x \leq 0,70$ z serii 4-tej, zaś wykres c) przedstawia wyniki dla próbek z $x \geq 0,7$. Strzałkami oznaczone zostały temperatury $T_{\min}$.

Próbki syntetyzowane jako druga seria, to jest związki o koncentracji bizmutu $x = 0,6; 0,8; 0,9$ oraz $1,0$, cechują się około 1,5-2 razy większą wartością oporu właściwego w całym zakresie temperatur (oznaczone na Wykresie 4.1 kolorem zielonym), w porównaniu z oporem właściwym związków z serii 3-ciej oraz 4-tej o podobnej koncentracji. Sytuacja ta przedstawiona została w części d) Wykresu 4.1, gdzie dla uzyskania lepszej przejrzystości użyta została skala logarytmiczno-logarytmiczna. Charakter przebiegu zależności oporu dla tych materiałów jest analogiczny jak dla pozostałych związków o zbliżonej koncentracji bizmutu, tylko przesunięty o stałą wartość oporu resztkowego.



Wykres 4.1. Zależność oporu właściwego od temperatury dla materiałów $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$.

W przypadku badania właściwości transportowych próbek ceramicznych duże znaczenie może mieć opór na granicach ziaren. Niewielkie różnice w preparatyce materiałów mogą prowadzić do wzrostu mierzonego oporu. Za taką interpretacją przemawia fakt, iż wszystkie próbki z serii 2-giej wykazują wzrost oporu o podobną wartość, co sugeruje występowanie takiej samej różnicy w preparatyce próbek. Może nią być np. niższa temperatura wygrzewania materiałów z serii 2-giej przed pomiarami transportowymi (tylko 800 °C), mniej dokładne zmielenie materiałów lub nieznacznie mniejsze ciśnienie zastosowane przy prasowaniu próbek. Warto jeszcze raz podkreślić, że różnica w oporze resztkowym nie zmienia charakteru zależności $\rho(T)$.

Otrzymane wyniki dobrze zgadzają się (poza serią 2-gą) z wynikami pomiarów prezentowanymi w artykule [34], chociaż w przypadku próbek izolujących mierzone wartości oporu są o 2-3 rzędy wielkości mniejsze w całym zakresie temperatur.

4.2.1. Analiza pomiarów transportowych w obszarze izolatora (z $x \leq 0,50$)

Przewodnictwo próbek z małą zawartością bizmutu dobrze opisane jest mechanizmem VRH (ang. *Variable Range Hopping*) zaproponowanym przez Motta [36]. Mechanizm ten zakłada, że w przypadku zaniedbywalnie małych oddziaływań pomiędzy elektronami, za przewodnictwo odpowiedzialne jest tunelowanie elektronów pomiędzy zlokalizowanymi stanami, a zależność oporu właściwego od temperatury przybierze postać:

$$\rho = \rho_{VHR} \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (4.1)$$

Hopping odbywa się za pośrednictwem fononu ze stanu tuż poniżej energii Fermiego do stanu tuż powyżej. Stała T_0 (tzw. temperatura charakterystyczna) określa skalę energetyczną procesu: $k_B T_0 = 1,5 \xi^3 / N(E_F)$, gdzie ξ - tzw. długości lokalizacji oraz $N(E_F)$ - gęstość stanów na poziomie Fermiego.

Wykres 4.2 prezentuje wyniki pomiarów oporu dla próbek z koncentracją bizmutu $x = 0,0$; 0,198 oraz 0,382, dla których w zakresie niskich temperatur dopasowana została zależność (4.1). Obok w Tabeli 4-1 znajdują się otrzymane wyniki wraz z zakresami dopasowania. Granica pomiarów od strony niskich temperatur wynika z ograniczonych możliwości aparatury pomiarowej.

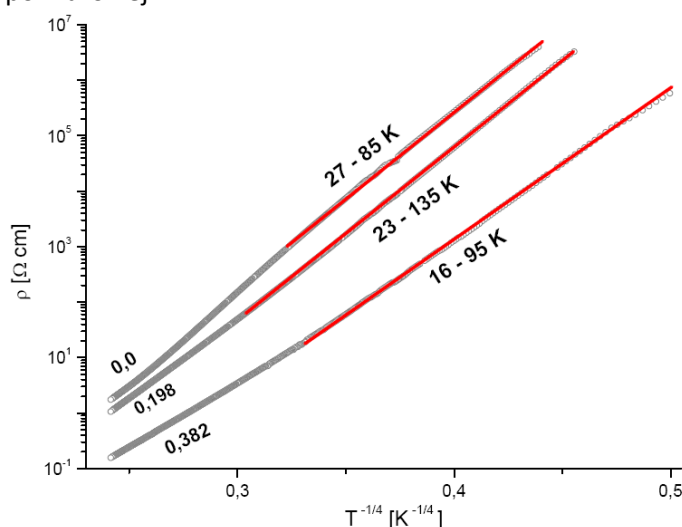


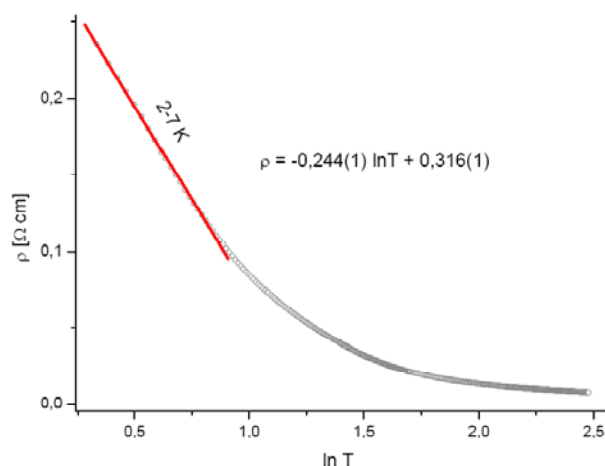
Tabela 4-1. Wyniki analizy oporu właściwego dla próbek z $x = 0,0$; 0,198 oraz 0,382.

x	ρ_{VHR} [$\mu\Omega$ cm]	T_0 [K]	zakres [K]
0,0	9,6(9)E-2	71(1)	27-85
0,198	1,9(2)E-2	72,0(4)	23-135
0,382	2,5(3)E-2	61,8(7)	16-95

Wykres 4.2. Temperaturowa zależność oporu właściwego dla materiałów z $x < 0,4$. Linia czerwona zaznacza dopasowanie w ramach modelu VRH.

Można zauważyć, że w przypadku próbki $x = 0,382$, dla temperatur niższych aniżeli 18 K, opór narasta nieco wolniej niż wynika to z zależności wykładniczej. Dalsze rozcieńczanie bizmutem prowadzi do stopniowego zmniejszania się oporu.

W przypadku materiału $Y_{1,50}Bi_{0,50}Ru_2O_7$ temperaturowa zależność oporu w zakresie niskich temperatur daje się opisać przez $\rho \sim -\ln T$. Sytuację tą prezentuje Wykres 4.3. Podobne, anomalne zachowanie oporu można znaleźć w pracy [35] oraz [37], gdzie autorzy badają właściwości wysokotemperaturowych nadprzewodników, w szczególności $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Jako mechanizm odpowiedzialny za występowanie logarytmicznej zależności oporu właściwego od temperatury uważa się (za [38]) tunelowanie ładunku pomiędzy „kroplami” metalicznymi utworzonymi w matrycy izolatora. Materiał taki jest oczywiście niejednorodny pod względem transportowym.



Wykres 4.3. Logarytmiczna zależność oporu od temperatury dla próbki $Y_{1,50}Bi_{0,50}Ru_2O_7$.

4.2.2. Własności transportowe materiałów o koncentracji bizmutu $0,5 \leq x \leq 1,5$

Dalsze rozcieńczanie związków $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ bizmutem prowadzi do pojawiania się metalicznego charakteru przewodnictwa w zakresie wysokich temperatur, a dla próbek z $x > 1,0$ w całym badanym zakresie.

Analiza pomiarów transportowych przeprowadzona dla materiałów z koncentracją bizmutu w zakresie $0,50 \leq x \leq 0,70$ pozwoliła na otrzymanie zależności koncentracji krytycznej x_C , dla której zachodzi przejście M-I. Jeśli przyjmiemy, że izolatorem jest materiał dla którego przewodność $\sigma = 0$ dla $T = 0$ (opór właściwy rośnie do nieskończoności z temperaturą dążącą do 0 K), to postępowanie polega na uzyskaniu ekstrapolowanych do temperatury zera Kelwinów wartości przewodnictwa σ . Do ekstrapolacji często używa się formuły $\sigma = \sigma_0 + AT^{1/2}$, która bardzo dobrze opisuje zmiany przewodnictwa w pobliżu przejścia metal-izolator w układach domieszkowanych półprzewodników po stronie metalicznej [39]. Zależność tego typu przedstawiona została na Wykresie 4.4, gdzie dla lepszej przejrzystości użyta została skala logarytmiczna. Do sporządzenia wykresu wybrano tylko materiały z serii 4-tej. Takie ograniczenie spowodowane jest przez, wspomniane w poprzedniej części rozdziału, różnice pomiędzy wartościami oporu resztkowego dla materiałów syntetyzowanych w różnych seriach. Z wykresu widać, że w przypadku materiału $Y_{1,50}Bi_{0,50}Ru_2O_7$ przewodnictwo dąży do zera, co oznacza, że materiał ten jest izolatorem. Dla pozostałych materiałów przewodnictwo ma skończoną wartość w temperaturze $T = 0$ K, co oznacza, że materiały te należy uważać za metale. Parametry dopasowania do danych eksperymentalnych formuły $\sigma = \sigma^0 + AT^{1/2}$ znajdują się w Tabeli 4-II. We

wszystkich przypadkach formuła dopasowana została w zakresie temperatur 2-5 K. Próbowano także innej ekstrapolacji σ do temperatury zera Kelwinów. Do danych eksperymentalnych w podobnym zakresie temperatur dopasowana została zależność $\sigma \sim \sigma_0 + AT^n$. Otrzymane wartości wykładnika n systematycznie rosną dla próbek metalicznych od wartości 0,67 do 0,82. Natomiast otrzymane wartości ekstrapolowanego do 0 K przewodnictwa σ_0 są tylko nieznacznie większe od wartości otrzymanych dla wykładnika $\frac{1}{2}$. Obydwa zestawy wartości σ_0 dla materiałów z różnymi koncentracjami, posłużyły do wyznaczenia koncentracji krytycznej x_c . Do otrzymanych wartości σ_0 dopasowana została zależność potęgowa $\sigma_0 = A(x - x_c)^\mu$. Wyniki takiej analizy zostały przedstawione na Wykresie 4.5 a w Tabeli 4-III zebrane zostały wartości koncentracji krytycznej oraz wykładnika μ .

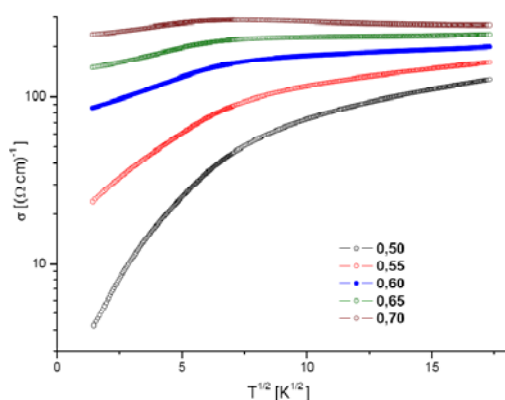


Tabela 4-II. Wyniki dopasowania zależności $\rho \sim T^{1/2}$ oraz $\rho \sim T^n$, otrzymane dla materiałów z serii 4-tej. Niefizyczna wartość σ_0 dla składu z $x = 0,50$ oznacza, że materiał ten jest izolatorem.

x	$\sigma \sim \sigma_0 + AT^{1/2}$		$\sigma \sim \sigma_0 + AT^n$		
	σ_0 [(Ω cm) ⁻¹]	A [(Ω cm K ^{1/2}) ⁻¹]	σ_0 [(Ω cm) ⁻¹]	A [(Ω cm K ⁿ) ⁻¹]	n
0,50	-0,3(1)	3,05(8)	-	-	-
0,55	11,2(1)	8,60(5)	15,6(2)	5,1(2)	0,67(1)
0,60	72,8(1)	9,31(8)	77,3(3)	5,3(2)	0,70(2)
0,65	137,1(1)	9,02(8)	142,5(2)	4,3(1)	0,78(1)
0,70	224,4(1)	8,03(8)	229,6(2)	3,5(2)	0,82(2)

Wykres 4.4. Zależność σ w funkcji $T^{1/2}$ dla próbek z serii 4-tej.

Podobna analiza została przeprowadzona dla próbek z koncentracją bizmutu $x = 0,6; 0,8$ oraz $0,9$, cechujących się większymi wartościami oporu resztkowego (2-ga seria syntezy). Otrzymane wartości x_c oraz μ znajdują się w Tabeli 4-III. Ze względu na temperaturę obserwowanego minimum w oporze (7 K – patrz poniżej) dla próbki $x = 1,0$ otrzymywana wartości σ_0 była mało wiarygodnego i została pominięta podczas analizy.

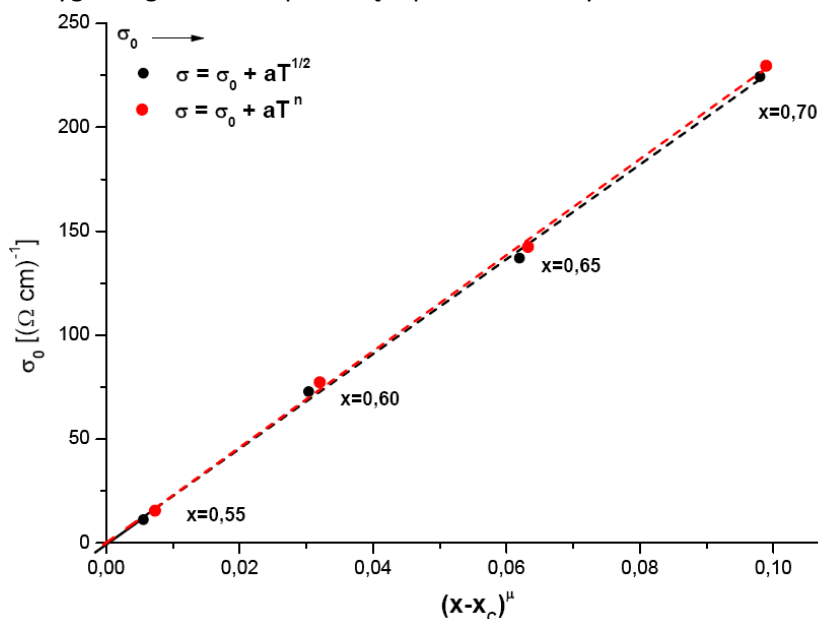


Tabela 4-III. Wartości koncentracji krytycznej x_c oraz wykładnika μ , wyznaczone dla serii 4-tej oraz 2-giej.

x_c	μ
4-seria $\sigma \sim T^{1/2}$	
0,53(1)	1,3(2)
4-seria $\sigma \sim T^n$	
0,53(1)	1,3(2)
2 seria $\sigma \sim T^{1/2}$	
0,52(1)	1,8(3)

Wykres 4.5. Zależność $\sigma_0 \sim (x - x_c)^\mu$ wraz z dopasowaniem, wyznaczona dla próbek w zakresie koncentracji $0,55 \leq x \leq 0,70$ (seria 4-ta). Wartości σ_0 wyznaczone z zależności $\sigma_0 \sim T^{1/2}$ (kolor czarny) oraz $\sigma_0 \sim T^n$ (kolor czerwony).

Wartości koncentracji krytycznej w granicach błędu nie różnią się dla dwóch grup materiałów. Jednakże, prawdopodobnie ze względu na większą odległość koncentracji bizmutu x od wartości

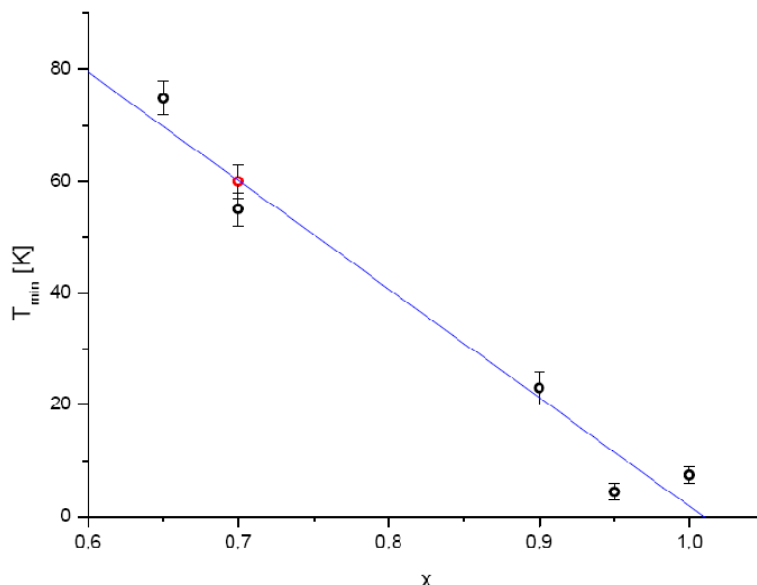
krytycznej x_c oraz wykorzystania do analizy tylko trzech składów, wyznaczona wartość wykładnika μ jest większa dla drugiego przypadku od wartości otrzymanych dla serii 4-tej (choć mieści się w granicach błędów).

W Tabeli 4-IV oraz na Wykresie 4.6 przedstawiona została zależność temperatury $T_{\min}$ od koncentracji bizmutu dla składów $0,65 \leq x \leq 1,0$.

Tabela 4-IV. Zależność temperatury $T_{\min}$ od koncentracji bizmutu x .

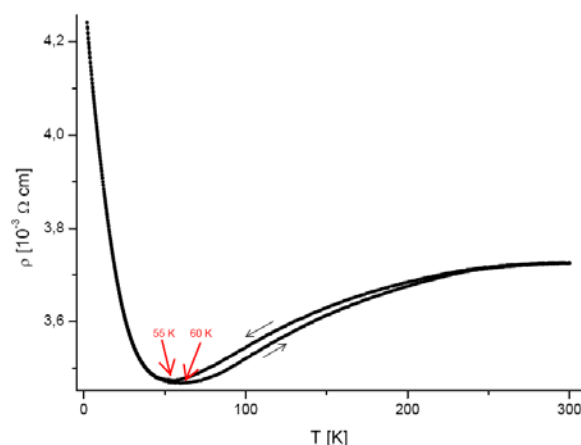
Nr. Serii	x	$T_{\min}[\text{K}]$
4	0,65	75(5)
4	0,70	55-60(5)
2	0,9	23(3)
3	0,95	4,5(5)
2	1,0	7,0(5)

$T_{\min} = ax + b$		
a	b	x_c^*
-194(18)	196(14)	1,01(2)



Wykres 4.6. Zależność temperatury $T_{\min}$ od koncentracji bizmutu x . Linia prosta przedstawia dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów do punktów eksperymentalnych.

Do punktów doświadczalnych dopasowana została prosta, na podstawie której wyznaczona została koncentracja krytyczna $x_c^* = 1,01(2)$, powyżej której pochodna $\frac{d\rho}{dT}$ przyjmuje tylko wartości dodatnie. Na wykresie zaznaczone zostały dwie temperatury $T_{\min}$ dla próbki $x = 0,70$.



Wynika to z występowania histerezy temperaturowej pomiędzy pomiarami prowadzonymi przy obniżaniu temperatury oraz podczas ogrzewania. Sytuację tą przedstawia Wykres 4.7.

Wykres 4.7. Histereza temperaturowa obserwowana w oporze w próbce $Y_{1,30}Bi_{0,70}Ru_2O_7$.

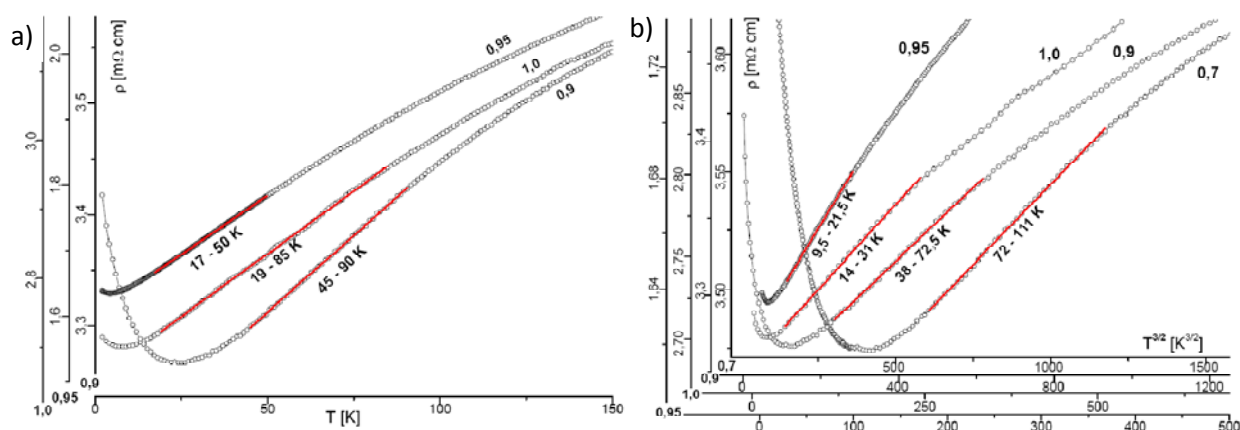
Jeśli chodzi o materiały o koncentracji bizmutu $0,65 \leq x \leq 1,0$, to wydaje się, że nie istnieje obecnie teoria, która jest w stanie opisać właściwości transportowe materiałów w takiej sytuacji. Należy sądzić, że wzrost oporu w niskich temperaturach nie jest spowodowany opornością na granicy ziaren w materiałach polikrystalicznych w formie ceramiki, a jest własnością wewnętrzną materiałów i prawdopodobnie jest związany z niejednorodnością w strukturze krystalicznej. Jako argumentu można użyć faktu, że efekt taki występuje także dla monokryształów (np. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [40] po zniszczeniu nadprzewodnictwa silnym polem magnetycznym), ale także faktem, że przy wzroście koncentracji Bi (np. dla materiałów z koncentracją $x \geq 1,1$), pomimo tego że próbki

stanowią taką samą ceramikę jak dla materiałów z mniejszą zawartością bizmutu, opór właściwy w całym zakresie temperatur ma dodatnią pochodną (Wykres 4.1 c).

Prezentacja właściwości transportowych dla materiałów z koncentracją bizmutu $x \geq 0,65$ zostanie przedstawiona w dwóch etapach. Pierwszy obejmuje materiały wykazujące minimum w $\rho(T)$, zaś drugi dotyczy materiałów z $x \geq 1,1$, dla których pochodna funkcji $\rho(T)$ jest dodatnia w zakresie temperatur od 2 K do 300 K.

Jeśli chodzi o materiały z minimum w zależności $\rho(T)$ to należy stwierdzić, że zachowanie oporu w zakresie niskich temperatur (dla których $\frac{d\rho}{dT} < 0$) nie da się opisać żadną z temperaturowych zależności przewidzianych do analizy materiałów o właściwościach izolatora. Jest też problem z opisem części zależności $\rho(T)$ powyżej $T_{\min}$. Wydaje się, że powyżej minimum oporu temperaturowa zależność $\rho(T)$, niestety w stosunkowo wąskim przedziale temperatur, może być opisana zależnością $T^{3/2}$. Takie anomalne metaliczne zachowanie zaobserwowano także, aczkolwiek w szerszym zakresie temperatur, dla wysokotemperaturowych nadprzewodników $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ w zakresie koncentracji strontu powyżej optymalnej koncentracji dla nadprzewodnictwa [40] oraz dla $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ po stronie metalicznej w pobliżu koncentracji krytycznej dla przejścia metal-izolator [40]. Ze wzrostem temperatury, lepsze dopasowanie można otrzymać stosując liniową zależność $\rho \sim T$. Dla materiałów z koncentracją bizmutu $x = 0,9$ i $1,0$ liniowa zależność oporu rozciąga się aż do temperatur $\cong 90$ K.

Eksperymentalnie wyznaczone zależności $\rho(T)$ wraz z odpowiednimi dopasowaniami zostały przedstawione na Wykresie 4.8, a w Tabeli 4-V umieszczone zostały wyniki dopasowania zależności oporu $\rho = AT^n + \rho_0$, z $n = 3/2$ oraz 1 dla próbek $\text{Y}_{1,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_{1,05}\text{Bi}_{0,95}\text{Ru}_2\text{O}_7$ oraz $\text{Y}_{1,0}\text{Bi}_{1,0}\text{Ru}_2\text{O}_7$.

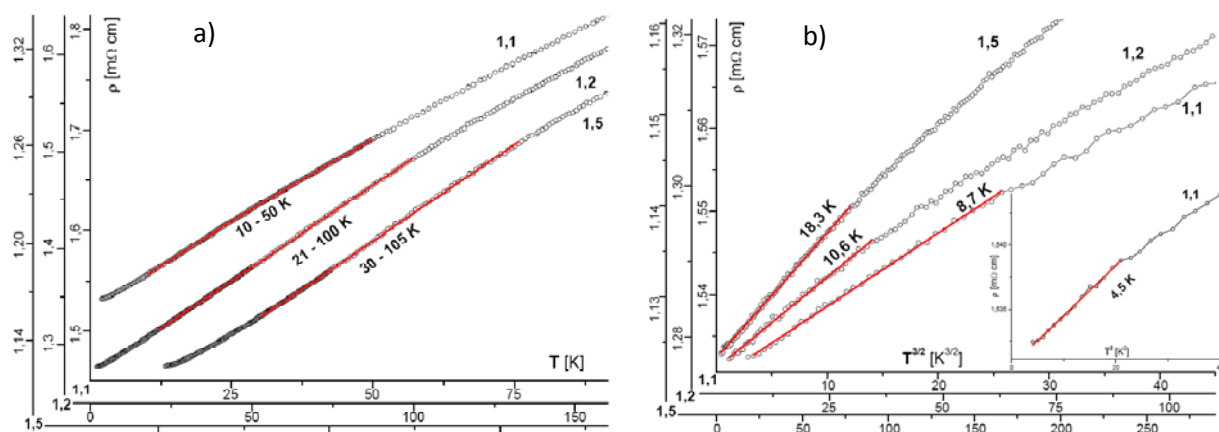


Wykres 4.8. Zależność oporu właściwego od temperatury a) $\rho \sim T$ oraz b) $\rho \sim T^{3/2}$, dla materiałów z koncentracją bizmutu $0,70 < x < 1,0$.

Można zauważyć, że wraz ze zbliżaniem się do koncentracji krytycznej $x_c \cong 0,53$ coraz trudniej jest rozróżnić pomiędzy liniową a $T^{3/2}$ zależnością oporu.

Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku próbek z $x = 1,1; 1,2$ oraz $1,5$, gdzie w zakresie niskich temperatur obserwuje się zależność oporu $\rho = \rho_0 + AT^n$ z n zbliżonym do $3/2$ oraz $\rho = \rho_0 + AT$ w wyższych temperaturach. Wyniki eksperymentalne przedstawione zostały na Wykresie 4.9 a rezultaty analizy, razem z wynikami otrzymanymi dla próbek o koncentracji bizmutu $0,7 \leq x \leq 1,0$, znajdują się w Tabeli 4-V. Uzyskana dobra jakość danych

eksperymentalnych spowodowała, że oprócz wartości A oraz ρ_0 w analizie uzmienniono także wartości wykładnika n .



Wykres 4.9. Zależność oporu właściwego od temperatury a) $\rho \sim T$ oraz b) $\rho \sim T^{3/2}$ dla materiałów z koncentracją bizmutu $1,1 \leq x \leq 1,5$.

Wyniki pokazują, że dla materiału $Y_{0,5}Bi_{1,5}Ru_2O_7$ wykładnik n przybiera prawie dokładnie wartość $n = 3/2$, co jest zgodne z teorią fluktuacji spinowych Moriy (patrz rozdział 1 Tabela 1-I) dla materiałów będących po nieuporządkowanej stronie kwantowego przejścia fazowego AFM-PM w układach 3-wymiarowych i wynika z rozpraszania elektronów na antyferromagnetycznych fluktuacjach spinowych. Tym niemniej, nieznana jest rola nieporządku. Mniejsze wartości wykładników $n = 1,32$ i $n = 1,33$ dla materiałów o składzie z $x = 1,1$ i $x = 1,2$ oraz stopniowe narastanie wartości n z koncentracją może być związane z nieporządkiem strukturalnym w badanych materiałach, co od strony teoretycznej uzasadniono w pracy [15]. W zakresie temperatur od kilkudziesięciu Kelwinów do około 100 K zależność oporu zmienia się liniowo z temperaturą (Wykres 4.9 a)).

Tabela 4-V. Wyniki analizy zależności oporu od temperatury $\rho \sim T^n$ dla próbek o koncentracji bizmutu z przedziału $0,7 \leq x \leq 1,5$

x	$\rho \sim T^{3/2}$				$\rho \sim T$			
	A [$\mu\Omega \text{ cm/K}^n$]	ρ_0 [mΩ cm]	n	zakres [K]	A [$\mu\Omega \text{ cm/K}^n$]	ρ_0 [mΩ cm]	n	zakres [K]
0,7	0,13(1)	3,41(5)	1,5*	72-111	-	-	-	-
0,9	0,24(1)	3,23(4)	1,5*	38-72,5	3,1(4)	3,17(5)	0,98(3)	45-90
0,95	0,46(2)	2,69(4)	1,5*	9,5-21,5	4,2(1)	1,60(4)	0,96(3)	17-50
1,0	0,55(2)	1,63(1)	1,5*	14-31	3,8(2)	2,65(2)	0,99(1)	19-85
1,1	1,4(1)	1,53(3)	1,32(3)	2,5-8,7	5,3(1)	1,51(3)	0,80(2)	10-50
1,2	0,76(9)	1,27(3)	1,33(5)	2-10,6	2,3(1)	1,27(3)	1,00(2)	21-100
1,5	0,25(1)	1,12(2)	1,44(2)	2-18,3	1,4(1)	1,11(2)	1,01(1)	30-105

* wartość parametru ustalona podczas analizy

4.3. Wyniki badań magnetycznych

Jak już zaznaczono we wstępie do niniejszego rozdziału, część materiałów $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ z przeważającą koncentracją itru porządkuje się antyferromagnetycznie, wykazując nieodwracalność właściwości magnetycznych w temperaturze krytycznej.

Celem uzyskania informacji o właściwościach magnetycznych w fazie paramagnetycznej, dla wszystkich zsyntetyzowanych materiałów wykonane zostały pomiary magnetyzacji w zakresie temperatury od 300 K do temperatur nieznacznie powyżej temperatury porządkowania.

Badania uporządkowania magnetycznego przeprowadzono wykonując pomiary magnetyzacji ZFC/FC (ang. *Zero Field Cooling – Field Cooling*) w zakresie temperatur powyżej temperatury porządkowania do temperatury ciekłego helu, a w niektórych przypadkach do temperatury 2 K. Podjęto również próbę wykonania pomiarów dynamicznej podatności magnetycznego (metoda AC), ale otrzymywany sygnał był zbyt słaby. Niemożliwość wykonania pomiarów AC wynika z ograniczeń aparaturowych, a dokładnie z ograniczenia na maksymalne zmienne pole osiągalne w magnetometrze (3 Oe).

Do pomiarów magnetycznych użyte zostały próbki o masach rzędu 50-100 mg. Przy analizie danych pomiarowych wykonana została korekta wartości momentu magnetycznego, uwzględniająca wstępowanie w materiałach nieprzereagowanych substratów.

4.3.1. Analiza badań magnetycznych w wysokich temperaturach (powyżej 150 K)

Przegląd wyników eksperymentalnych prowadzi do wniosku, że w wysokich temperaturach podatność magnetyczna może być z dobrym przybliżeniem opisana prawem Curie-Weissa, które mówi, że zależność podatności magnetycznej χ od temperatury przybiera postać:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} \quad (4.2)$$

gdzie M jest wartością momentu magnetycznego próbki w zewnętrznym polu H (we wszystkich przypadkach pole to wynosiło 10 kOe). θ jest tzw. paramagnetyczną temperaturą Curie i w teorii pola molekularnego jest proporcjonalna do odpowiedniej całki wymiany (lub kilku całek, jeśli uwzględni się oddziaływania z różnymi sąsiadami), zatem z jej wartości można wnioskować o sile oddziaływań magnetycznych pomiędzy jonami magnetycznymi w układzie. Stała C , tzw. stała Curie, jest proporcjonalna do kwadratu średniego efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} przypadającego na n magnetycznych jonów w molu substancji: $C = n N_A / 3k_B \mu_{eff}^2(n)$ (gdzie N_A jest stałą Avogadro, natomiast k_B jest stałą Boltzmana). W przypadku badanych związków jedynym magnetycznym jonem jest ruten Ru^{4+} o spinie $S = 1$, co w przypadku wygaszenia orbitalnego momentu pędu daje teoretycznie przewidzianą wartość $\mu_{eff} = g_S \sqrt{S(S+1)} \mu_B = 2,83 \mu_B$ (g_S – spinowy czynnik girromagnetyczny).

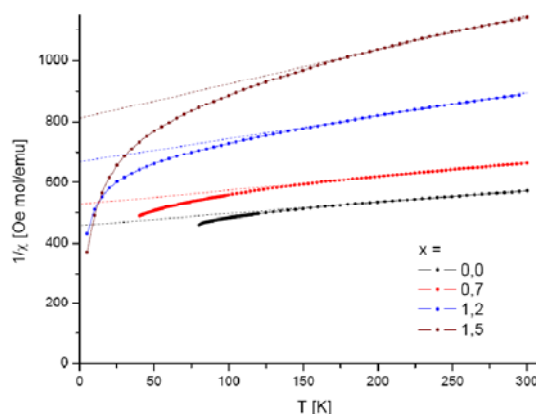
W Tabeli 4-VI zawarte zostały wyniki dopasowania podatności magnetycznej za pomocą prawa Curie-Weissa. Obok znajduje się Wykres 4.10 przedstawiający zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury dla kilku wybranych materiałów o różnej koncentracji bizmutu, wraz z zaznaczonymi liniami prostymi ilustrującymi dopasowanie formułą (4.2). Zakres dopasowania wynosił od 160 K do 300 K dla wszystkich materiałów. W całym badanym zakresie koncentracji bizmutu (oprócz czystego $Bi_2Ru_2O_7$, patrz niżej) otrzymane wartości paramagnetycznej temperatury Curie θ są ujemne i bardzo duże co do bezwzględnej wartości. Świadczy to o występowaniu bardzo silnych antyferromagnetycznych oddziaływań wymiennych pomiędzy momentami magnetycznymi jonów rutenu. W przypadku próbek z dużą zawartością itru wyznaczony efektywny moment magnetyczny μ_{eff} przyjmuje wartości nieco większe aniżeli przewidziana wartość teoretyczna dla $S = 1$ i wraz ze wzrostem zawartości bizmutu maleje. Sytuacja ta zilustrowana została na Wykresie 4.11, gdzie widać, że zarówno wartości θ oraz μ_{eff} są w przybliżeniu stałe w zakresie koncentracji bizmutu $0,0 \leq x \leq 0,60(5)$ a następnie zmieniają się w przybliżeniu liniowo aż do koncentracji $x = 1,5$. Wyniki te pokrywają się z zaproponowanym w pracy [33] podziałem materiałów na związki z dalekozasięgowym uporządkowaniem

antyferromagnetycznym, dla koncentracji bizmutu poniżej $x = 0,5$, oraz na materiały z krótkozasięgowymi antyferromagnetycznymi oddziaływaniami o właściwościach podobnych do szkła spinowego, dla próbek o koncentracji bizmutu pomiędzy 0,5 a 1,0. Dla materiałów o koncentracji bizmutu powyżej 1,0 próbki nie porządkują się magnetycznie.

Tabela 4-VI. Wyniki analizy podatności magnetycznej rodziny związków $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$.

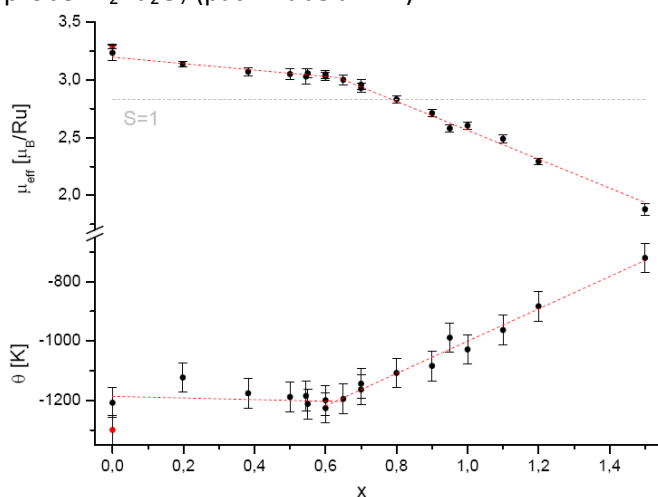
Nr serii	x	θ [K]	μ_{eff} [μ_B]	T_N, T_G [K]	Γ [K]
1	0,0	-1208(14)	3,23(6)	74,4(8)	7,4(1,1)
2	0,0	-1300(18)	3,29(2)	77,7(2)	4,5(6)
1	0,198	-1123(5)	3,14(3)	62,0(8)	11,5(8)
1	0,382	-1176(9)	3,07(4)	45,8 (3)	21(2)
4	0,50	-1188(12)	3,05(5)	25,2 (3)	7,9(9)
4	0,55	-1212(10)	3,06(4)	22,0 (2)	7,0(1)
4	0,60	-1199(9)	3,05(3)	18,8 (2)	10,8(8)
2	0,60	-1226(8)	3,06(4)	20,8 (4)	10,9(6)
4	0,65	-1195(10)	3,00(4)	15,8 (1)	10,9(9)
4	0,70	-1164(11)	2,96(4)	12,7(2)	8,9(4)
2	0,8	-1107(7)	2,83(3)	9,1 (3)	9,1(4)
2	0,9	-1084(7)	2,71(3)	4,8 (2)	3,1(2)
3	0,95	-989(7)	2,58(3)	**4,0(5)	-
2	1,0	-1028(8)	2,60(3)	**4,5(5)	-
3	1,1	-963(8)	2,49(3)	-	-
3	1,2	-883(7)	2,29(3)	-	-
3	1,5	-720(12)	1,88(5)	-	-

** - temperatura nieodwracalności T_{irr} (szczegóły w tekście)



Wykres 4.10. Zależność $1/\chi(T)$ dla kilku wybranych składów wraz z dopasowaną formułą Curie-Weisa. Materiały z koncentracją bizmutu $x = 0,0$ i $x = 0,7$ porządkują się magnetycznie

Zawarty w Tabeli 4-VI błąd dopasowania wielkości θ jest zaniżony. Wynika, to głównie z niewielkiego w porównaniu do otrzymywanych wartości θ , zakresu w jakim były dopasowywane dane pomiarowe. Należy raczej przyjąć, że prawdziwa wartość niedokładności może być kilka razy większa i sięgać nawet 100 K (z takim też błędem zostały zaznaczone temperatury θ na Wykresie 4.11). Widać to na przykładzie wyników wartości temperatury θ otrzymanych dla dwóch różnych próbek $Y_2Ru_2O_7$ (patrz Tabela 4-VI).



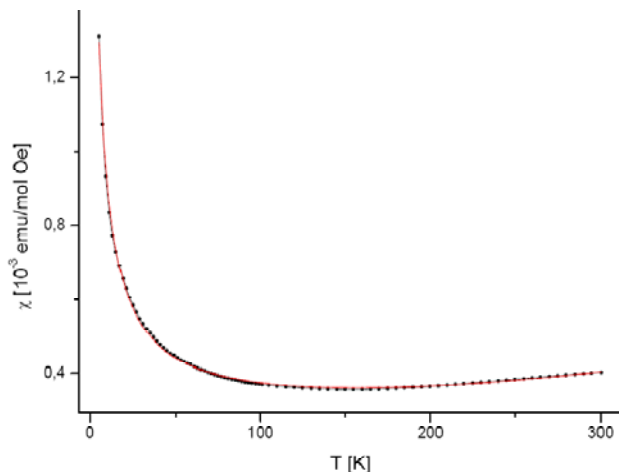
Wykres 4.11. Wartości paramagnetycznej temperatury Curie θ oraz efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} otrzymanych z dopasowania formuły (4.2). Na wykresie zaznaczona została linia, oznaczająca wartość efektywnego momentu magnetycznego, przewidziana dla jonów z wartością spinu $S = 1$.

W przypadku próbki $Bi_2Ru_2O_7$, podatność magnetyczna słabo zależy od temperatury co jest zgodne z przewidywanym zachowaniem dla paramagnetyka Pauliego. Jedynie w zakresie niskich temperatur widoczny jest wzrost podatności. Wzrost ten może być spowodowany obserwowanymi fluktuacjami spinowymi [31] lub przez występowanie małej domieszki „prawie” swobodnych jonów rutenu, jak to jest sugerowane w pracy [30]. Do danych eksperymentalnych dopasowane zostały w całym zakresie temperatur równania opisujące oba warianty. Wyniki

znajdują się w Tabeli 4-VII, gdzie dla lepszego opisu danych pomiarowych wykorzystana została poprawka pierwszego rzędu (T^2) do podatności Pauliego. Jakość dopasowania oboma modelami jest porównywalna. Wykres 4.12 obrazuje dopasowanie dla paramagnetyka Pauliego z domieszkami „prawie” swobodnych jonów rutenu.

Tabela 4-VII. Wyniki dopasowania podatności magnetycznej dla próbki $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.

$\chi = \chi_0 + aT^2 + bT^a$	$\chi = \chi_0 + aT^2 + \frac{C}{T - \theta}$
$\chi_0 = 2,23(3)\text{E-4}$ [emu/mol Oe] $a = 1,37(2)\text{E-9}$ [emu/ mol Oe K^2] $b = 3,32(3)\text{E-4}$ [emu/mol Oe K^a] $\alpha = -0,69(1)$	$\chi_0 = 2,85(2)\text{E-4}$ [emu/mol Oe] $a = 1,02(3)\text{E-9}$ [emu/ mol Oe K^2] $\theta = -3,1(1)$ [K] $C = 0,0082(1)$ [emu K/mol Oe]



Wartość stałej Curie C otrzymana z dopasowania stanowi ok. 0,4% wartości C_{Ru} dla swobodnego jonu rutenu z $S = 1$.

Wykres 4.12. Podatność magnetyczna $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.

Przyglądając się otrzymanym parametrom można stwierdzić, że obydwa modele dają podobne wartości stałych χ_0 oraz a . Oba pozwalają opisać zależność podatności w całym zakresie temperatur z podobną dokładnością. Oznacza to, że niemożliwym jest określenie, który z mechanizmów (fluktuacje spinowe czy też defekty sieciowe) jest odpowiedzialny za wzrost podatności magnetycznej w niskich temperaturach.

4.3.2. Porządkowanie magnetyczne w $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$

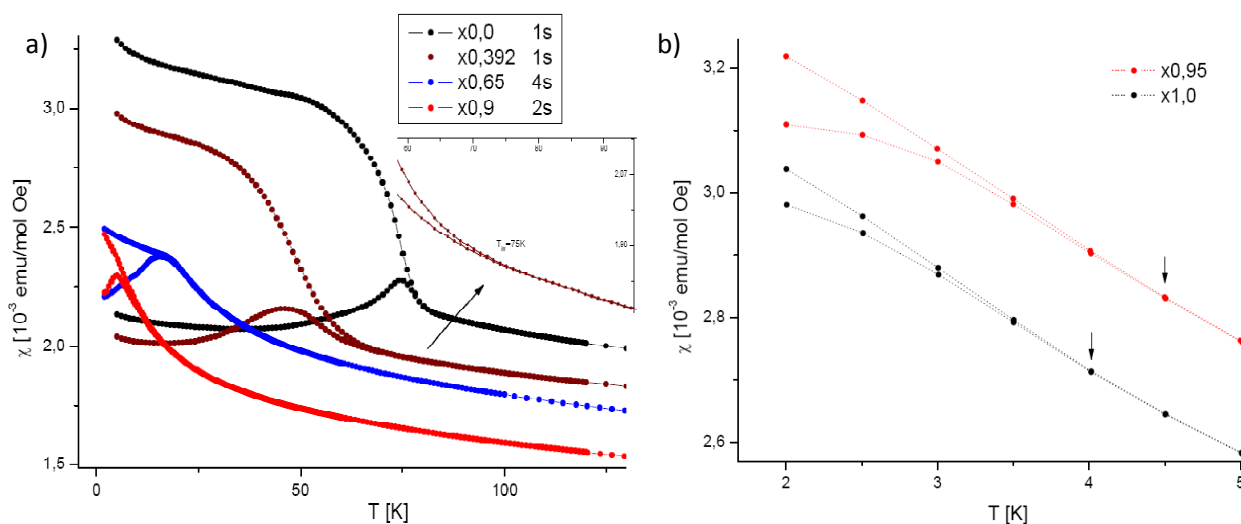
Ogólnie, informacje o przejściu paramagnetyka do stanu z zamrożonymi momentami magnetycznymi, można otrzymać wykonując pomiary magnetyczne ZFC/FC. Podczas pomiarów sposobem ZFC próbka chłodzona jest w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym, a następnie wykonuje się pomiary magnetyzacji w zadanym polu przy podnoszeniu temperatury (w przypadku badanych materiałów pole to wynosiło 10 kOe). Krzywą FC otrzymuje się wykonując pomiar tak samo jak w przypadku ZFC, ale po uprzednim schłodzeniu próbki w zadanym polu magnetycznym. Dla kilku wybranych składów wyniki pomiarów ZFC/FC przedstawione zostały na Wykresie 4.13 a).

Widoczne duże różnice pomiędzy pomiarami ZFC/FC świadczą o istnieniu nieodwracalności we własnościach magnetycznych próbek, cechy charakterystycznej dla szkieł spinowych. Temperatura przejścia do stanu uporządkowanego (albo T_N dla materiałów porządkujących się antyferromagnetycznie albo T_G dla materiałów określanych jako szkło spinowe) wyznaczona została jako maksimum na krzywej ZFC, gdzie do piku dopasowana została funkcja Gaussa lub Pseudo-Voigt. Zebrane wyniki znajdują się w Tabeli 4-VI wraz z wyznaczonymi wartościami połówkowej szerokości piku Γ . Podział materiałów na wykazujące dalekozasięgowe uporządkowanie antyferromagnetyczne lub charakteryzujące się stanem szkła spinowego został

przyjęty za pracę [33], gdzie materiały AFM wykazują cechy przejścia do stanu uporządkowanego w pomiarach ciepła właściwego (materiały z $x < 0,6$). W pracy tej materiały o koncentracji bizmutu $x \geq 0,6$ zostały sklasyfikowane jako metaliczne szkła spinowe, co w tym przypadku oznacza zamrażanie momentów magnetycznych poniżej T_G bez widocznych zmian w temperaturowej zależności ciepła właściwego. Istnienie nieodwracalności w przypadku próbek wykazujących dalekozasięgowe uporządkowanie antyferromagnetyczne spowodowane jest najprawdopodobniej przez silną frustrację oddziaływań wymiennych.

Porównując otrzymane wartości wyraźnie widać, że w przypadku próbek z serii 1-szej, szerokości maksimum są około dwa razy większe niż w przypadku materiałów o podobnej koncentracji wykonanych w pozostałych seriach. Pojawianie się nieodwracalności T_{irr} pomiędzy pomiarami ZFC a FC następuje dla tych materiałów dużo powyżej temperatury przejścia T_N (zilustrowane zostało to na powiększeniu fragmentu krzywej na Wykresie 4.13 a). W przypadku próbek z $x = 0,198$ oraz $0,382$ temperatury nieodwracalności wynoszą ok. 75 K i zgadzają się dobrze z temperaturą porządkowania próbki $Y_2Ru_2O_7$. Obydwe te cechy potwierdzają występowanie defektów w strukturze tych materiałów, wynikających z ubytku tlenku bizmutu w procesie syntezy w powietrzu.

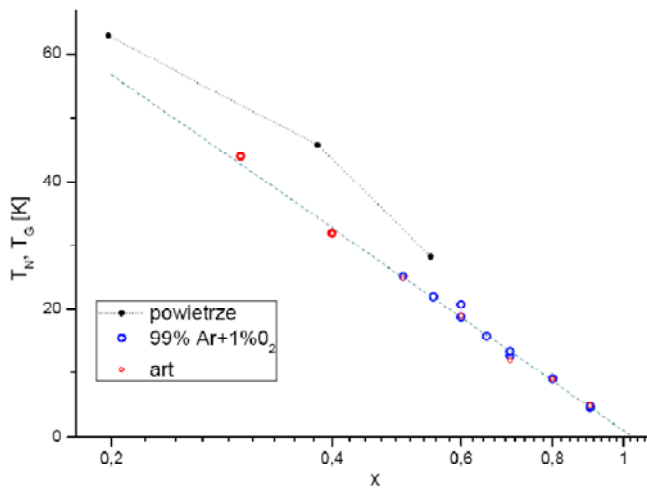
Należy również zwrócić uwagę na różne wyniki otrzymanych wartości temperatury T_N dla czystego $Y_2Ru_2O_7$ syntezowanego w powietrzu (seria 1-sza) i syntezowanego w atmosferze 99% Ar +1% O_2 (seria 2-ga), pomiędzy którymi występuje 4 stopnie różnicy. Powodem takiej rozbieżności może być zasugerowany w poprzednim rozdziale proces utleniania i odparowywania tlenku rutenu. Oznacza to, że w przypadku materiałów z serii 1-szej oprócz ubytków bizmutu występują również defekty w podsiatce rutenu.



Wykres 4.13. Temperaturowa zależność podatności ZFC/FC dla wybranych materiałów, a) porządkujących się magnetycznie, b) dla materiałów z koncentracją bizmutu $x = 0,95$ oraz $1,0$. Insert przedstawia powiększenie obszaru wokół 75 K dla próbki $Y_{1,6}Bi_{0,392}Ru_2O_7$.

Począwszy od koncentracji bizmutu $x \geq 0,95$, badane materiały nie porządkują się magnetycznie w całym zakresie mierzonych temperatur (brak maksimum w zależności $\chi(T)$), chociaż w próbkach $Y_{1,05}Bi_{0,95}Ru_2O_7$ oraz $Y_{1,0}Bi_{1,0}Ru_2O_7$ pojawia się słaba nieodwracalność w pomiarach ZFC/FC w obszarze niskich temperatur (Wykres 4.13 b)). Wartości temperatur T_{irr} zawarte zostały w Tabeli 4-IV (wyróżnione kolorem niebieskim). Wystąpienie takiej nieodwracalności może być związane z istnieniem w próbkach obszarów o zwiększonej koncentracji itru (patrz niżej).

Zestawienie temperatur przejścia do stanu z zamrożonymi momentami magnetycznymi od składu - T_N , $T_G(x)$ przedstawiono na Wykresie 4.14, gdzie oprócz wyznaczonych w tej pracy wartości dodane zostały również wyniki pochodzące z prac [33], [34] (zaznaczone kolorem czerwonym). Wyniki dla próbek syntezowanych w powietrzu odbiegają od pozostałych wartości, natomiast wyniki dla materiałów przygotowanych w atmosferze argonu pokrywają się z dokładnością do 1 K z wartościami podanymi w cytowanych pracach. Do punktów doświadczalnych dopasowana została fenomenologiczna zależność $T_N, T_G = -a \log(x) + b$, która dobrze opisuje wyniki eksperymentalne. Procedura ta pozwala wyznaczyć krytyczną koncentrację bizmutu, powyżej której badane materiały nie wykazują już żadnego zamarzania momentów magnetycznych, równą $x_{C-mag} \cong 1,02(2)$.



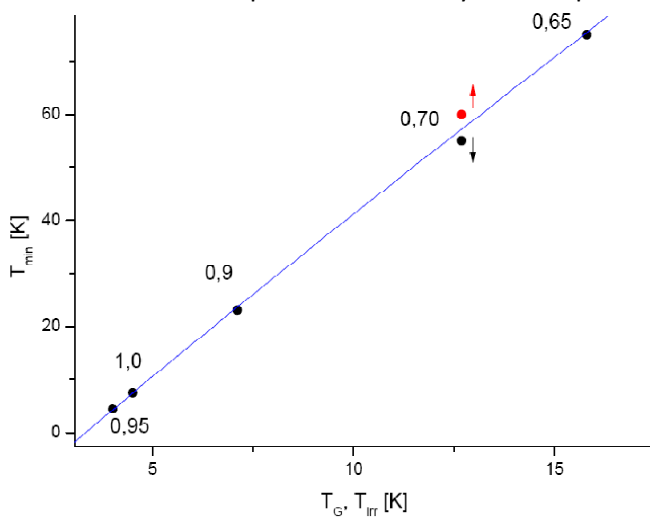
$$a = 79,78(10)[K]$$

$$b = 1,06(2) [K]$$

$$x_{C-mag} = 1,02(2)$$

Wykres 4.14. Zależność temperatury porządkowania od koncentracji $T_{N,G}(x)$ (kolorem czerwony oznaczone zostały dane z artykułów [33], [34]).

Zaobserwowano, że istnieją korelacje pomiędzy występowaniem uporządkowania magnetycznego (dokładniej, zamarzaniem momentów magnetycznych) a właściwościami transportowymi, widoczne jako korelacje pomiędzy temperaturą $T_G(T_{irr})$ a wspomnianą w poprzedniej części rozdziału temperaturą T_{min} , poniżej której opór właściwy rośnie z obniżaniem temperatury. Korelacja ta jest liniowa, co zostało przedstawione na Wykresie 4.15. Podobne zachowanie jest obserwowane w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych w stanie normalnym



(np. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [37]).

Wykres 4.15. Korelacje temperatury T_{min} oraz temperatury porządkowania magnetycznego T_G lub nieodwracalności T_{irr} .

4.3.3. Anomalne zachowanie podatności w zakresie niskich temperatur w stanie paramagnetycznym

Materiały $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ z koncentracją bizmutu $x \geq 0,55$ są metalami, chociaż w przedziale koncentracji Bi $0,55 \leq x \leq 1,0$ ich własności w niskich temperaturach są złożone. Jak można zauważyć na Wykresie 4.10 ich właściwości magnetyczne w stanie paramagnetycznym są anomalne (odstępstwo od prawa Curie-Weissa).

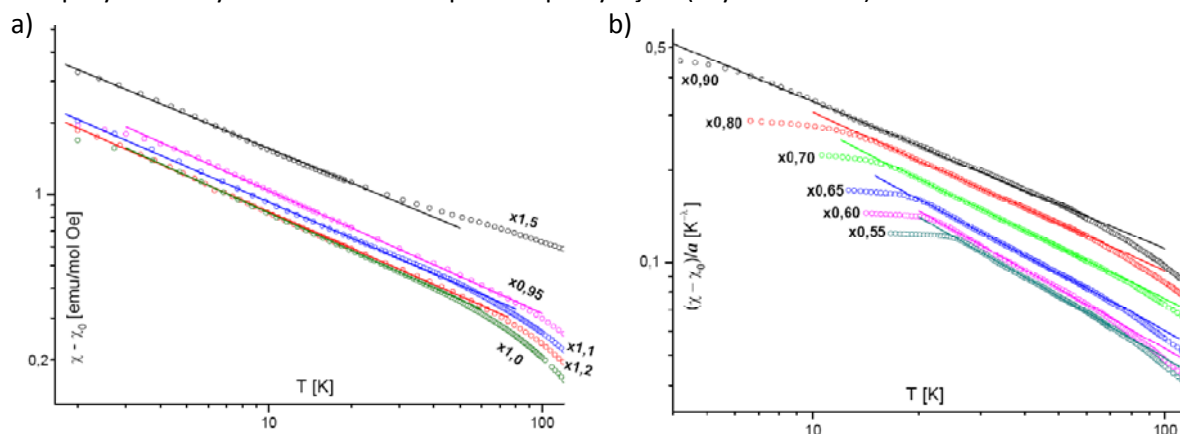
Po pierwsze, wydaje się, że brak jest jakichś znaczących zmian własności paramagnetycznych po przejściu M-I, ponieważ zarówno μ_{eff} jak i wartości θ zmieniają się w sposób bardzo regularny w całym zakresie koncentracji bizmutu (Tabela 4-VI). Ponadto, co widać bardzo wyraźnie dla układów które są paramagnetyczne w całym zakresie temperatur, podatność magnetyczna przy $T \rightarrow 0$ nie dąży do stałej wartości, jak wymaga tego teoria cieczy Fermiego. Zatem materiały te wykazują wyraźne odstępstwo od paradygmatu cieczy Fermiego (Wykres 4.10 składy z $x = 1,2$ i $1,5$).

Podobne anomalne zachowanie paramagnetycznych metali po przekroczeniu przejścia metal-izolator były obserwowane dla domieszkowanych półprzewodników, zwłaszcza dla bardzo intensywnie badanego układu Si:P [41]. Po stronie izolatora zaobserwowano zależność podatności magnetycznej od temperatury typu $\chi \sim T^{-\lambda}$ ($\lambda < 1$), która została teoretycznie uzasadniona w pracy [42], poprzez analizę własności magnetycznych antyferromagnetyka z przypadkowo rozłożonymi zlokalizowanymi momentami magnetycznymi (ang. *random antiferromagnet*). Teoria ta została rozszerzona na obszar metaliczny, poprzez dodanie stałego wyrazu χ_0 odpowiedzialnego za podatność magnetyczną Pauliego, charakterystyczną dla cieczy Fermiego [39].

W niniejszej pracy do danych eksperymentalnych, dla materiałów z koncentracją bizmutu w zakresie od $x = 0,55$ do $x = 1,5$, w fazie paramagnetycznej dopasowano następujące wyrażenie opisujące anomalne zachowanie się podatności w niskich temperaturach [39], [14]:

$$\chi(T) = \chi_0 + aT^{-\lambda} \quad (4.3)$$

Wyniki takiego dopasowania, dla materiałów które w całym zakresie temperatur wykazują paramagnetyczny charakter własności magnetycznych ($x \geq 1,0$) przedstawia Wykres 4.16 a). W tym przypadku równanie (4.3) dobrze opisuje eksperymentalne zależności $\chi(T)$ w zakresie 2-50 K. Osobno zależność $\chi(T)$ przedstawiono dla materiałów, które w niskich temperaturach przechodzą w stan szkła spinowego, gdzie w naturalny sposób zależność taka została dopasowana do danych eksperymentalnych w obszarze temperatur powyżej T_G (Wykres 4.16 b).



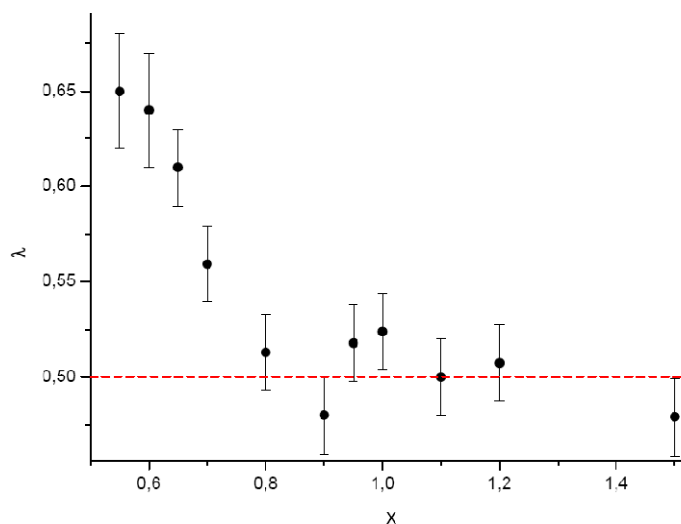
Wykres 4.16. Zależność a) $(\chi - \chi_0) = aT^{-\lambda}$ dla materiałów nie porządkujących się magnetycznie oraz zależność b) $(\chi - \chi_0)/a = T^{-\lambda}$ dla materiałów o koncentracji bizmutu od 0,55 do 0,9.

Wyniki analizy numerycznej zostały pokazane w Tabeli 4-VIII, w której także umieszczono zakres temperatur dopasowania formuły (4.3). Dodatkowo, na Wykresie 4.17 pokazano zależność wartości wykładnika λ od koncentracji bizmutu. Widać, że w dużym zakresie koncentracji (dotyczy to głównie obszaru gdzie materiał jest całkowicie paramagnetyczny), wykładnik λ przyjmuje, z dobrą dokładnością wartość $\lambda = 1/2$. Rezultat ten jest zgodny z wynikami teorii skalowania [43], z której wynika, że wartość wykładnika powinna być równa $\lambda = (d-2)/d$ (gdzie d oznacza wymiarowość układu). Dla materiałów z zakresu koncentracji $0,55 \leq x \leq 0,95$ wartość λ wykazuje łagodną zmianę. Trudno jest zdecydować co jest tego przyczyną, ponieważ jak już wspomniano, materiały z tego zakresu zawartości bizmutu nie są jednorodne.

Warto może jeszcze nadmienić, że trochę odmienne właściwości magnetyczne wykazuje już materiał o koncentracji bizmutu $x = 1,5$ (zależność (4.3) można dopasować tylko w wąskim zakresie temperatur do 35 K). Może to być spowodowane dość radykalną zmianą własności metalicznych, ponieważ już materiał z $x = 1,8$ jest pod względem magnetycznym paramagnetykiem Pauliego [33].

Tabela 4-VIII. Wyniki dopasowania zależności $\chi = \chi_0 + AT^{-\lambda}$, wraz z zakresem dopasowania.

x	χ_0 [10^{-3} emu/mol Oe]	a [10^{-3} emu K $^{1-\lambda}$ /mol Oe]	λ	zakres [K]
0,55	1,57(1)	5,9(2)	0,65(3)	28-70
0,60	1,55(2)	5,5(2)	0,66(3)	24-70
0,65	1,49(1)	5,28(7)	0,61(2)	21-70
0,70	1,44(1)	4,73(3)	0,56(2)	20-70
0,8	1,42(1)	3,29(3)	0,51(2)	16-60
0,9	1,44(1)	2,57(2)	0,48(2)	9-55
0,95	1,27(2)	3,41(2)	0,52(2)	4-50
1,0	1,27(1)	2,65(2)	0,52(2)	5,6-51
1,1	1,26(1)	2,93(1)	0,50(2)	2-51
1,2	1,14(2)	2,71(1)	0,51(2)	2-51
1,5	0,50(7)	4,7(4)	0,48(2)	2-35



Wykres 4.17. Zależność wykładnika λ od koncentracji bizmutu x .

4.4. Pomiary ciepła właściwego materiałów $Y_2Ru_2O_7$ oraz $Y_{1,1}Bi_{0,9}Ru_2O_7$

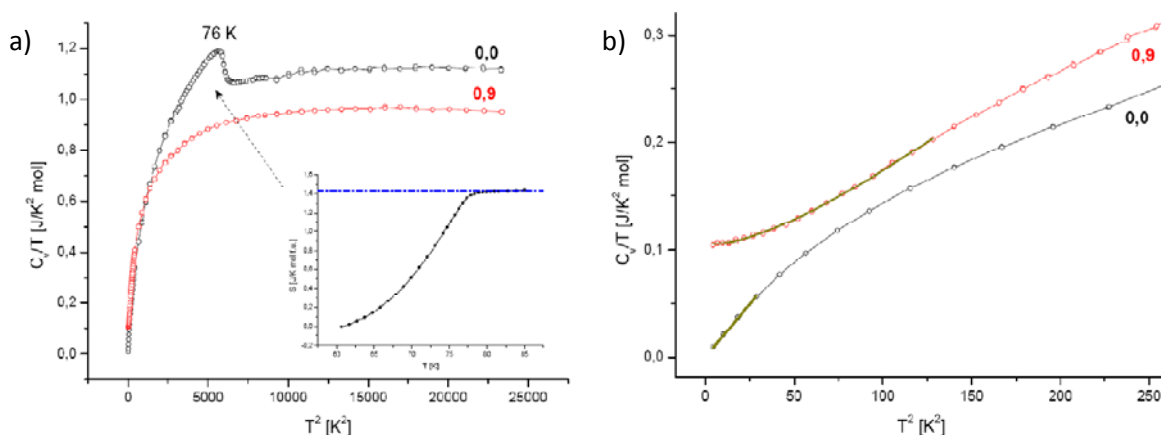
Dla próbek o koncentracji bizmutu $x = 0,0$ oraz $0,9$ wykonane zostały pomiary ciepła właściwego w zakresie temperatur od 2 K do 150 K. Wykres 4.18 przedstawia zależność $C_V/T \sim T^2$, gdzie w przypadku próbki nie zawierającej bizmutu widoczne jest z maksimum w temperaturze ok. 76 K. Wartość ta zgadza się dobrze z temperaturą porządkowania magnetycznego (Tabela 4-VI), co sugeruje że obserwowane maksimum pochodzi od przejścia magnetycznego. W insercie do Wykresu 4.18 a) przedstawiona została entropia pochodząca od przyczynku magnetycznego w cieple właściwym C_m : $S = \int_0^{T'} C_m/T dT$. Część fononowa wyznaczona została w sposób analogiczny jak w pracy [33]. Celem uzyskania informacji o zmianie entropii w przejściu antyferromagnetycznym, do zależności temperaturowej ciepła właściwego powyżej i poniżej położenia maksimum dopasowany został wielomian, który został odjęty od całości sygnału. Wyznaczona wartość entropii wynosi 1,43 [J/K mol] i stanowi 15,6% oczekiwanej wartości dla spinu $S = 1$. Wartość ta jest nieznacznie mniejsza niż wartość 17% podana w pracy [33].

Analogiczne zachowania obserwowane są również w przypadku związków o strukturze pyrochloru z ziemiami rzadkimi, takimi jak: $\text{RE}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [44], $\text{RE}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [45].

W zakresie niskich temperatur, do wyników eksperymentalnych, dla próbki $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, dopasowana została zależność:

$$c_V/T = \gamma + \beta T^2 \quad (4.4)$$

gdzie pierwszy wyraz stanowi przyczynek elektronowy natomiast drugi przyczynek fononowy (γ oraz β są stałymi charakterystycznymi dla danego materiału). Zakres dopasowania obejmował temperatury od 2 do 5,5 K (precyzyjne wyznaczenie współczynnika γ wymaga pomiarów poniżej 2 K). Wyniki analizy znajdują się w Tabeli 4-IX. Jak należało się spodziewać dla izolatora, wartość współczynnika γ jest prawie równa zero.



Wykres 4.18. Zależność ciepła właściwego od temperatury dla materiałów $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ i $\text{Y}_{1,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Ru}_2\text{O}_7$.

W przypadku próbki $\text{Y}_{1,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Ru}_2\text{O}_7$ dopasowana została zależność:

$$c_V/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^2 \ln(T_0/T) \quad (4.5)$$

Ostatni wyraz oznacza występowanie fluktuacji spinowych (patrz Tabela 1-I rozdział 1). Zakres dopasowania wynosił od 2 K do 11 K. Ponieważ stałe β oraz δ są skorelowane w celu wyznaczenia stałej β dopasowana została w zakresie wyższych temperatur zależność linowa $c_V/T \sim T^2$, a otrzymana w ten sposób wartość stałej β wykorzystana została podczas analizy ciepła właściwego w niskich temperaturach. Otrzymane wartości parametrów γ , β i δ zamieszczono w Tabeli 4-IX.

Tabela 4-IX. Wyniki analizy pomiarów ciepła właściwego.

x	γ [J/K² mol]	β [mJ/K⁴ mol]	δ [mJ/K⁴ mol]	T_0 [K]
0,0	0,0017(5)	1,911(3)	-	-
0,9	0,1078(6)	0,96(1)	0,726(2,4)	15,05(27)

Wyznaczone wartości dobrze zgadzają się z wynikami prezentowanymi w pracy [33].

4.5. Dyskusja wyników oraz podsumowanie części poświęconej właściwościom fizycznym związków o strukturze pyrochloru $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$

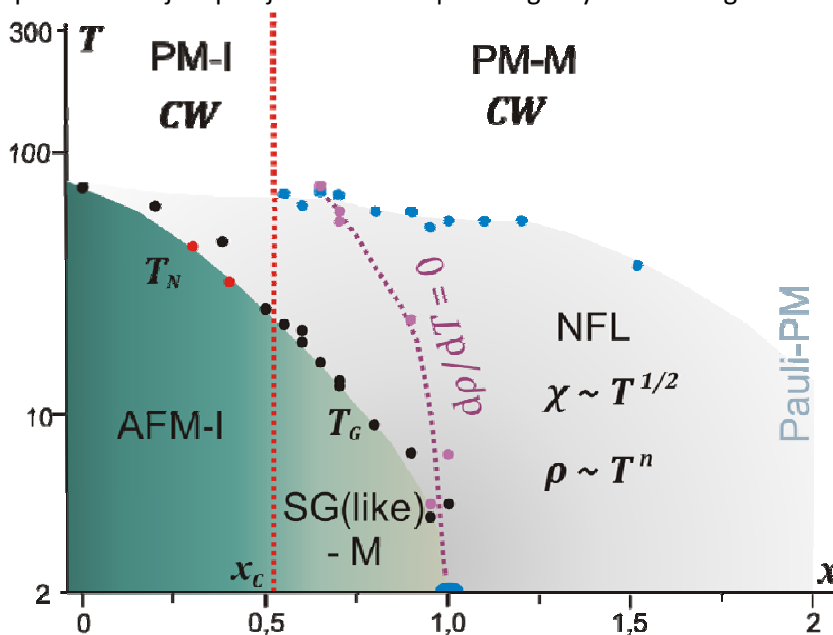
Dla układu $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ wykonanych zostało szereg próbek obejmujących cały zakres koncentracji bizmutu $0 \leq x \leq 2$. Poniżej, w celu lepszej przejrzystości w punktach zebrane zostaną najważniejsze wyniki otrzymane z przeprowadzonych badań. Jako pierwsze zaprezentowane zostaną wyniki badań transportowych, a następnie wyniki badań magnetycznych. Ilustracja

graficzna otrzymanych rezultatów znajduje się w umieszczonym na samym końcu diagramie fazowym.

- Materiały z dużą zawartością itru ($x \leq 0,50$) w całym zakresie temperatur są izolatorami. W materiałach o koncentracji bizmutu mniejszej niż 0,4 temperaturowa zależność oporu jest dobrze opisywana mechanizmem VRH Motta. Dla $Y_{1,5}Bi_{0,5}Ru_2O_7$ temperaturowa zależność oporu w obszarze niskich temperatur jest logarytmiczna.
- Wartość krytycznej koncentracji dla przejścia metal-izolator wyznaczono stosując formułę $\sigma_0 = A(x - x_c)^\mu$, otrzymując $x_c = 0,53(1)$ oraz $\mu = 1,3(2)$. Pomimo metalicznego przewodnictwa, materiały o koncentracji $0,65 \leq x \leq 1,0$ wykazują istnienie minimum w temperaturowej zależności $\rho(T)$. Poniżej temperatury T_{min} opór właściwy rośnie z obniżaniem temperatury. W tekście, jako jeden z argumentów, że takie zachowanie jest wewnętrzną cechą materiałów, a nie np. spowodowane oporem na granicy ziaren, podano fakt, że dla wyższych koncentracji bizmutu z $x > 1$, opór właściwy maleje w całym zakresie temperatur. Wydaje się, że jakościowo efekt ten można zrozumieć, jeśli założyć, że materiały w tym zakresie koncentracji bizmutu nie są jednorodne, a ich struktura wewnętrzna jest zbiorem metalicznych „kropeł” zanurzonych w matrycy izolatora. W wyższych temperaturach proces tunelowania pomiędzy „kroplami” jest bardzo efektywny zapewniając temperaturową zależność oporu z $d\rho/dT > 0$. W niskich temperaturach hopping pomiędzy „kroplami” jest trudniejszy i opór właściwy rośnie z obniżaniem temperatury. Na wzrost oporu dodatkowo ma wpływ zmniejszanie się wartości kąta Ru-O-Ru wraz z obniżaniem temperatury (zmniejszanie rozmiarów komórki elementarnej [17], [26]), co prowadzi do mniejszego przekrywania się funkcji falowych w zhybrydowanym paśmie $Ru_{(4d)} - O_{(2p)}$.
- Dla wszystkich materiałów z koncentracją bizmutu $x > 1,0$, opór właściwy posiada dodatnią pochodną w zakresie temperatur pomiędzy 2–300 K. W niskich temperaturach zależność $\rho(T)$ przyjmuje formę $\rho = \rho_0 + AT^n$, z wartością wykładnika n w zakresie 1,3–1,5. Odstępstwo od wartości $n = 3/2$, przewidziane w przypadku rozpraszania elektronów na antyferromagnetycznych fluktuacjach spinowych po przejściu metal–izolator, może być uzasadnione istnieniem strukturalnego nieporządku w badanych materiałach (patrz praca [15]). Anomalną zależność $\rho \sim T^{3/2}$ stwierdzono w szerokim zakresie temperatur dla $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ dla koncentracji strontu przekraczającej koncentrację optymalną ze względu na przejście w stan nadprzewodnictwa [40] oraz dla $La_{1-x}Sr_xVO_3$ po przejściu metal-izolator [40].
- Jeśli chodzi o właściwości magnetyczne, to próbki z zawartością itru powyżej 1,0 wykazują w pomiarach ZFC/FC nieodwracalność. W zakresie koncentracji bizmutu poniżej $x \leq 0,50$ można to utożsamić z pojawianiem się dalekozasięgowe uporządkowanie antyferromagnetycznego poniżej temperatury Néela T_N . Dalsze rozcieńczanie podsioci itrowej jonami bizmutu prowadzi do pojawienia się poniżej temperatury T_G fazy szkła spinowego z krótkozasięgowym uporządkowaniem (opisany podział na magnetyczne fazy AFM i SG został przyjęty za [33]). Z zależności $T_N, T_G(x)$ wyznaczona została koncentracja krytyczna, powyżej której układ nie porządkuje się magnetycznie ani nie obserwuje się zamarzania momentów magnetycznych $x_{C-mag} \cong 1,02(2)$.
- Materiały o koncentracji bizmutu powyżej $x_{C-mag} \cong 1,02$ nie wykazują uporządkowania magnetycznego do temperatury co najmniej 2 K. Zaobserwowane zostało występowanie korelacji pomiędzy temperaturą zamarzania momentów magnetycznych $T_G(T_{irr})$ a temperaturą minimum oporu T_{min} . (Wykres 4.15)

- W fazie paramagnetycznej, w zakresie temperatur powyżej 160 K, podatność magnetyczna dla wszystkich badanych materiałów (za wyjątkiem czystego $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) opisana została formułą Curie-Weissa. Otrzymane wartości paramagnetycznej temperatury Curie θ oraz efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} zmieniają się w sposób ciągły w okolicach przejścia metal-izolator. Obserwowana duża ujemna wartość θ obrazuje istnienie silnych antyferromagnetycznych oddziaływań wymiennych pomiędzy momentami rutenu, również dla materiałów w fazie nieuporządkowanej o koncentracji bizmutu powyżej $x_{C-\text{mag}}$.
- W zakresie niskich temperatur, w fazie nieuporządkowanej oraz w przypadku materiałów porządkujących się powyżej temperatury porządkowania, a temperaturą około 70 K, obserwuje się anomalną zależność podatności magnetycznej $\chi = \chi_0 + AT^{-\lambda}$. Zależność taka, odbiegająca od przewidywań teorii cieczy Fermiego, teoretycznie przewidziana została dla układów domieszkowych z antyferromagnetycznymi oddziaływaniami pomiędzy przypadkowo rozmieszczonymi momentami magnetycznymi (ang. *random antiferromagnet*). Wykładnik λ przyjmuje wartości w okolicach $\frac{1}{2}$. Jedynie poniżej koncentracji bizmutu około $x < 0,8$, to jest dla materiałów porządkujących się magnetycznie, jego wartość stopniowo rośnie i wynosi 0,65 dla $\text{Y}_{1,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Ru}_2\text{O}_7$. Wartość wykładnika równa $1/2$ została przewidziana teoretycznie dla trójwymiarowych układów domieszkowych [43].

Na podstawie otrzymanych wyników sporządzony został diagram fazowy układu $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ na płaszczyźnie $(T - x)$, obejmujący cały zakres koncentracji bizmutu. Obszar AFM-I oznacza antyferromagnetyczny izolator, PM-I paramagnetyczny izolator, PM-M paramagnetyczny metal oraz SG(like)-M - obszar z krótkozasięgowym uporządkowaniem magnetycznym typu szkła spinowego o metalicznym charakterze przewodnictwa. Szarym kolorem zaznaczony został anomalny, pod względem właściwości transportowych oraz magnetycznych, obszar w którym materiał wykazuje zachowanie niezgodne z właściwościami cieczy Fermiego NFL (ang. *Non-Fermi Liquid behavior*). Jako górną granicę tego obszaru przyjęty został zakres dopasowanie podatności magnetycznej zależnością $\chi \sim T^{-\lambda}$. Dla materiałów o koncentracji bizmutu bliskiej $x \cong 2,0$ spodziewane jest przejście do stanu paramagnetyzmu Pauliego – Pauli-PM.



Rysunek 4.5. Proponowany diagram fazowy układu $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ na płaszczyźnie $(T - x)$. PM oznacza paramagnetyczny obszar nieuporządkowany, PM-I i PM-M odpowiednio paramagnetyczny izolator i paramagnetyczny metal, AFM-I antyferromagnetyczny izolator, SG-M metaliczne szkło spinowe, NFL nielandauowską ciecz Fermiego.

Rozdział 5

Właściwości magnetyczne i transportowe związków $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$

Rozdział ten poświęcony jest prezentacji oraz omówieniu przeprowadzonych badań magnetycznych oraz transportowych układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ w zakresie koncentracji strontu $0,0 \leq x \leq 0,4$. Na początku rozdziału omówione zostaną podstawowe właściwości materiałów $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$. Kolejno przedstawione zostaną wyniki pomiarów magnetycznych a następnie transportowych. Na końcu rozdziału, w krótkim podsumowaniu zawarta jest dyskusja uzyskanych rezultatów.

5.1. Wstęp

Związki o strukturze perowskitu ABO_3 należą do rodziny soli Ruddlesdena-Poppera o ogólnej formule $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ dla $n = \infty$. Podsieć A zawiera jony metali alkalicznych a podsieć B jony metali przejściowych. Krystalograficznie seria związków dla $n = 1$ powstaje przez naprzemienne ułożenie warstw 2^*A-O i 1^*B-O tworząc kwazidwuwymiarową strukturę. Wzrost wartości parametru n oznacza zmianę stosunku liczby kolejnych warstw A-O i B-O, aż do osiągnięcia wartości 1 przy $n = \infty$.

Wśród soli Ruddlesdena-Poppera dużą różnorodnością właściwości fizycznych cechują się związki zawierające jony rutenu, a wśród nich materiały zawierające pierwiastki Sr czy Ca w podsieci A, tzn. $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$. Wśród materiałów z $n = 1$ Sr_2RuO_4 jest paramagnetycznym metalem, którego właściwości fizyczne są zgodne z przewidywaniami dla dwuwymiarowej cieczy Fermiego[46]. Związek ten przechodzi w stan nadprzewodnictwa, poniżej temperatury krytycznej $T_C \cong 1,4$ K, z trypletowym parowaniem par Coopera [47]. Ca_2RuO_4 jest antyferromagnetycznym izolatorem Motta z temperaturą Néela $T_N \cong 110$ K, wykazującym przejście metal-izolator w temperaturze około 360 K [48]. Materiały z $n = 2$, tzn. $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ oraz $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ są metamagnetykami o bardzo interesujących właściwościach fizycznych (odpowiednio [49] i [50]).

Seria $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ w całym zakresie koncentracji strontu wykazuje ciekawe właściwości magnetyczne. Czysty SrRuO_3 jest ferromagnetykiem z temperaturą krytyczną Curie $T_C \cong 160$ K. Obecny stan wiedzy pozwala stwierdzić, że czysty CaRuO_3 jest paramagnetycznym metalem z dużą ujemną wartością paramagnetycznej temperatury Curie $\theta \cong -150$ K [51]. W materiale tym badania dyfrakcji neutronów nie wykazały uporządkowania magnetycznego do temperatury 1,5 K [52]. Zaobserwowane różnice pomiędzy podatnościami w pomiarach ZFC/FC w słabych polach magnetycznych oraz obserwacje rozszczepienia zemanowskiego dla jąder ^{57}Fe wprowadzonych w ilościach 1% do sieci CaRuO_3 , może sugerować występowanie w niskich temperaturach zamrożonych momentów magnetycznych w formie np. szkła spinowego [53], [54]. Możliwość taka została wykluczona przez ostatnio przeprowadzone badania efektu Mössbauera dla jąder ^{99}Ru [55], w których nie stwierdzono zamrażania momentów magnetycznych Ru do temperatury 1,8 K.

Badania techniką jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) wykazały, że CaRuO_3 jest na granicy porządkowania się magnetycznego, o czym świadczy duża wartość współczynnika Stonera – $\alpha = 0,96$ [56]. Badania jądrowego rezonansu magnetycznego wykonane na jądrach ^{17}O , wykazują istnienie w tym materiale silnych fluktuacji ferromagnetycznych [57].

W przypadku materiałów o mieszanym składzie $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$, wraz ze wzrostem zawartości wapnia obserwowany jest stopniowy zanik ferromagnetyzmu, objawiający się stopniowym obniżaniem temperatury przejścia oraz wartości spontanicznego momentu magnetycznego μ_s (patrz np. [51], [58], [59]). W materiałach zawierających duże ilości strontu, wyznaczona wartość paramagnetycznej temperatury Curie, zgodnie z przewidywaniami przybliżenia średniego pola, dobrze odpowiada obserwowanym temperaturom porządkowania T_c [60]. Badając zależność efektywnego momentu magnetycznego i spontanicznej magnetyzacji (ekstrapolowanej do 0 K) zwraca uwagę szybki wzrost wyznaczonych wartości stosunku μ_{eff}/μ_s wraz ze wzrostem koncentracji wapnia (na podstawie wyników pracy [59]). Stosunek ten wynosi $\cong 3,5$ dla próbki SrRuO_3 , a dla próbki z $x = 0,4$ osiąga wartość $\cong 16$. Ponadto, dalszy wzrost zawartości wapnia sprawia, że materiały o zawartości strontu mniejszej niż $x < 0,25$ nie porządkują się magnetycznie [51].

Przedstawione fakty dotyczące układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ prowadzi do wniosku, że jednolity opis właściwości magnetycznych obejmujący całą serię nie jest możliwy. Systematyczny spadek wartości temperatury krytycznej ze wzrostem koncentracji wapnia, wartości spontanicznego momentu magnetycznego μ_s , oraz wartość stosunku μ_{eff}/μ_s , przy nietkniętej podsięci magnetycznych jonów rutenu, sugeruje że ich właściwości magnetyczne powinny być opisane w ramach modelu pasmowego. Jednakże próba takiego opisu oparta na teorii fluktuacji spinowych Moriya [61], nie dała zadowalających wyników [62]. W szczególności nieudane są próby odtworzenia temperaturowej zależności podatności magnetycznej materiałów z dużą zawartością strontu, przy dobrym dopasowaniu zależności $\chi(T)$ dla składu $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ przy użyciu eksperymentalnie otrzymanych z pomiarów magnetycznych i badań NMR parametrów. Najbardziej sensownym wydaje się być wysunięty w pracy [57] wniosek, że materiały z dużą zawartością strontu wykazują w dużym stopniu magnetyzm charakterystyczny dla układów ze zlokalizowanymi momentami magnetycznymi ($T_c \cong \theta$, niezbyt duża wartość stosunku μ_{eff}/μ_s), zaś w miarę wzrostu koncentracji wapnia obserwujemy stopniową delokalizację momentów magnetycznych na rzecz ferromagnetyzmu pasmowego. Natomiast materiał CaRuO_3 jest klasyfikowany jako paramagnetycznym metalem na granicy porządkowania się ferromagnetycznego.

Pod względem transportowym związki z serii $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ wykazują w całym zakresie koncentracji strontu własności metaliczne. W przypadku SrRuO_3 zachowanie się oporności w zakresie temperatur poniżej 20 K dobrze opisywane jest zależnością $\rho \sim T^2$ [63], [64], wynikającą z teorii cieczy Fermiego. Inaczej sytuacja przedstawia się dla próbki CaRuO_3 , która wykazuje anomalne właściwości transportowe. W niskich temperaturach (2 - 15 K) zależność oporu opisana jest zależnością $\rho \sim T^{3/2}$, powyżej 50 K wykładnik zmienia się do wartości około $\frac{1}{2}$ [64]. Z kolei autorzy pracy [58] w zakresie koncentracji strontu $0,2 \leq x \leq 0,5$ w zakresie temperatur 12 - 50 K stwierdzają zależność oporu w przybliżeniu proporcjonalną do T , a dla temperatur powyżej 250 K (w całym zakresie koncentracji strontu) zależność oporu proporcjonalną do $T^{1/2}$. Anomalne właściwości transportowe mogą wynikać z faktu występowania ferromagnetycznych fluktuacji

spinowych, zaobserwowanych dla całej serii, we wspomnianych już pomiarach magnetycznego rezonansu jądrowego [57].

Jak już zasugerowano, materiały z koncentracją wapnia powyżej $\cong 0,75$ nie wykazują uporządkowania magnetycznego. Oznacza to, że w układzie $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ ma miejsce kwantowe przejście fazowe pomiędzy pasmowym ferromagnetykiem (FM) a paramagnetykiem (PM). W pobliżu takich przejść fazowych materiały wykazują często interesujące, anomalne właściwości fizyczne [7].

Celem tej części pracy było badanie właściwości fizycznych układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ w pobliżu kwantowego przejścia fazowego, ze szczególnym naciskiem na badania zachowań układu po stronie nieuporządkowanej, tzn. w fazie paramagnetycznej. Zakres prowadzonych badań eksperymentalnych składa się z pomiarów magnetycznych oraz transportowych, dla koncentracji strontu x od 0,0 do 0,4, czyli w zakresie obejmującym kwantowe przejście fazowe.

5.2. Wyniki badań magnetycznych

W celu dokładnego określenia magnetycznych właściwości związków $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ z zakresu koncentracji strontu $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,30; 0,35$ oraz 0,40, wykonanych zostało szereg pomiarów. Przede wszystkim zmierzone zostały zależności $M(T)$ w zakresie temperatur 2-300 K w polu 10 kOe. Badania takie pozwalają wyznaczyć wartość efektu momentu magnetycznego μ_{eff} oraz wnioskować o oddziaływaniach w układzie poprzez pomiar paramagnetycznej temperatury Curie θ (jeśli zależność $\chi(T)$ jest opisywana prawem Curie-Weissa). Następnie wykonano pomiary ZFC/FC w słabym polu (50 Oe) w zakresie temperatur od 2 do 180 K. Celem tych pomiarów było wstępne określenie temperatury przejścia do stanu z uporządkowaniem ferromagnetycznym oraz testowanie materiałów na ewentualne zamrażanie momentów magnetycznych rutenu powyżej T_C . Testowanie występowania ewentualnych zanieczyszczeń SrRuO_3 (ferromagnetyk z $T_C \cong 160$ K), polegało na wykonaniu pomiarów magnetyzacji $M(T)$ w polu 20 Oe w zakresie temperatur od 120 do 180 K. Wyniki pokazały brak mierzalnych ilości fazy SrRuO_3 z dokładnością lepszą niż 0,1%. Dla materiałów porządkujących się ferromagnetycznie, zmierzone zostały zależności $M(H)$ w temperaturze 2 K w zakresie pól od -50 kOe do 50 kOe (pętla histerezy). Celem określenia temperatury porządkowania się wykonano pomiary dynamicznej podatności magnetycznej AC. W końcu dla wszystkich próbek przeprowadzono badania magnetycznego równania stanu $M(T, H)$, w szerokim zakresie temperatur (2-300 K) i pól magnetycznych (2-50 kOe). Zakres informacji otrzymany z tego typu badań został szczegółowo przedyskutowany w następnych częściach rozdziału.

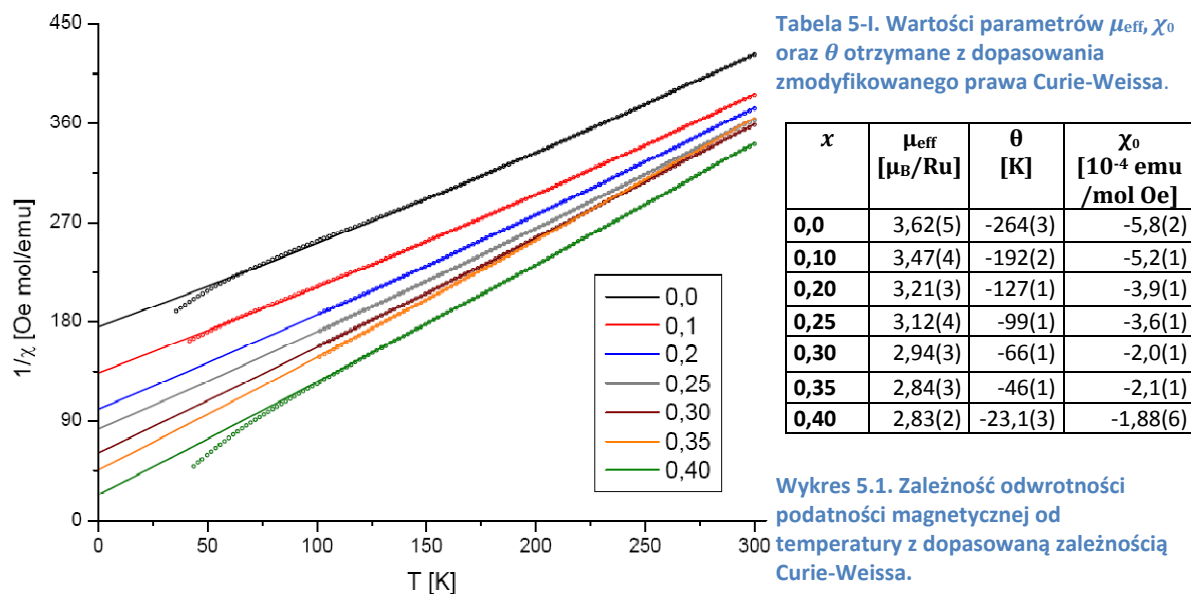
W obszarze paramagnetycznym pomiary wykonane zostały na próbkach o masie wynoszącej ok. 50 do 100 mg. W przypadku próbek ferromagnetycznych, w zakresie temperatur poniżej temperatury porządkowania T_C , masy próbek nie przekraczały 15 mg.

5.2.1. Wyniki pomiarów magnetycznych w zakresie wysokich temperatur

Do wyników eksperymentalnych, otrzymanych w zakresie temperatur od ok. 120 do 300 K, zostało dopasowane równanie określane jako zmodyfikowane prawo Curie-Weissa:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 \quad (5.1)$$

Do zależności Curie-Weissa dodany został wolny wyraz odpowiadający niezależnemu od temperatury przyczynkowi do mierzonej podatności χ_0 . Przyczynek ten może pochodzić od paramagnetyzmu Pauliego, paramagnetyzmu van Vlecka oraz od diamagnetyzmu rdzeni atomowych i diamagnetyzmu Landaua. Poniżej temperatury 120 K podatność zaczyna rosnąć szybką niż wynika to z powyższego równania. Wykres 5.1 przedstawia zależność odwrotności podatności od temperatury z dopasowanymi zależnościami Curie-Weissa, a obok w Tabeli 5-I znajdują się wyniki analizy pomiarów. Porównując otrzymany przebieg zależności temperaturowej $1/\chi$ oraz wartości podatności w temperaturze 300 K z dotychczas publikowanymi pracami (np. [51], [58]) należy stwierdzić dobrą zgodność otrzymanych wyników.



Wartość μ_{eff} w materiałach o koncentracji strontu $x = 0,40$; $0,35$ oraz $0,30$, jest bliska oczekiwanej wartości $\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$ /Ru przewidzianej dla jonu Ru^{4+} w stanie niskospinowym o całkowitym spinie $S = 1$. Wartość ta rośnie wraz ze wzrostem koncentracji wapnia do wartości $3,62 \mu_B$ /Ru dla $CaRuO_3$. We wszystkich badanych materiałach, uzyskane w opisany sposób wartości paramagnetycznej temperatury Curie są ujemne i maleją ze wzrostem zawartości wapnia, osiągając wartość -264 K dla $CaRuO_3$. Podobnie zachowuje się niezależny od temperatury przyczynek χ_0 .

5.2.2. Wyniki pomiarów ZFC/FC oraz dynamicznej podatności magnetycznej AC

Jednym z celów prowadzenia badań ZFC/FC w słabych polach magnetycznych ($H \cong 50$ Oe) dla statycznej podatności oraz badań podatności magnetycznej AC, było wstępne określenie temperatury krytycznej T_C oraz stwierdzenie ewentualnego „zamrażania” momentów magnetycznych. Dokładne wartości temperatur Curie otrzymane zostały z analizy ferromagnetycznego równania stanu (wykres Arrott) w pobliżu temperatury krytycznej (patrz 5.2.4 i 5.2.5). Przedstawiona na Wykresie 5.2 temperaturowa zależność M' oraz przebieg zależności ZFC/FC informuje o ferromagnetycznym porządkowaniu się materiałów z koncentracją strontu $x = 0,40$; $0,35$ oraz $0,30$. Temperatura porządkowania wyznaczona została jako maksimum rzeczywistej części dynamicznej podatności χ' .

Wykonane pomiary ZFC/FC pokazały także, że wszystkie badane materiały wykazują nieodwracalność magnetyzacji w temperaturach około 100 K. Wartości T_C oraz T_{irr} zostały

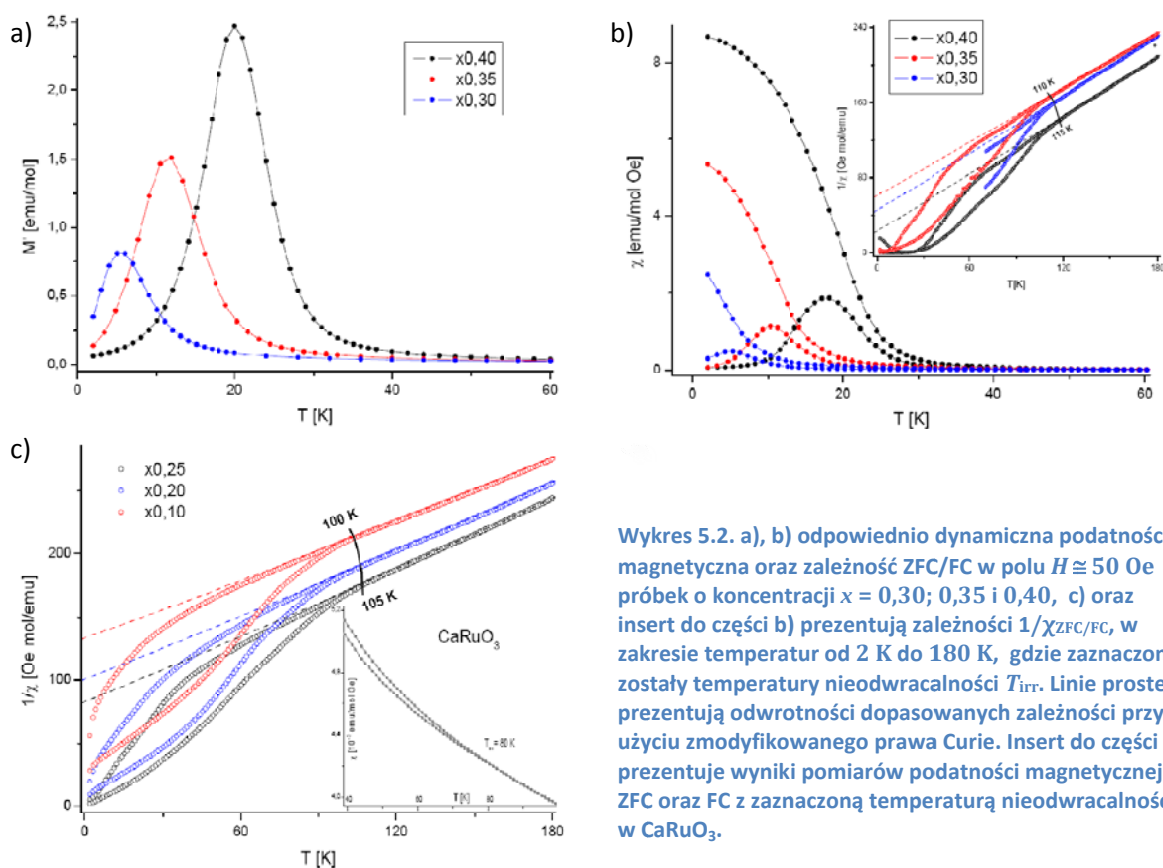
zebrane w Tabeli 5-II. Nieodwracalność poniżej T_{irr} jest prawdopodobnie związana z pojawianiem się niejednorodności wynikających z występowania obszarów o lokalnie innej od średniej wartości koncentracji strontu x . Może to oznaczać występowanie w badanych materiałach fazy Griffithsa (patrz rozdział pierwszy, gdzie temperatura ta została oznaczona jako T_G^*). Spadek temperatury T_{irr} wraz ze zmniejszaniem się koncentracji strontu odzwierciedla mniejsze prawdopodobieństwo występowania obszarów z dużą zawartością strontu w otoczeniu jonów rutenu. Duży błąd w określeniu temperatury nieodwracalności wynika z trudności w dokładnym określeniu temperatury rozejścia się krzywych ZFC oraz FC.

Występowanie różnic w wartościach podatności magnetycznej ZFC/FC zaobserwowano także dla czystego związku CaRuO_3 , a przyczyna tego zjawiska nie jest jasna. Być może jest to

x	T_c [K] ± 1 K	T_{irr} [K] ± 5 K
0,0	-	80
0,10	-	100
0,20	-	105
0,25	-	110
0,30	5,5	110
0,35	11,8	115
0,40	20	115

spowodowane występowaniem niejednorodności związanych ze zdefektowaniem podsięci Ru.

Tabela 5-II. Temperatury porządkowania T_c oszacowane z pomiarów podatności magnetycznej AC oraz temperatura nieodwracalności T_{irr} .



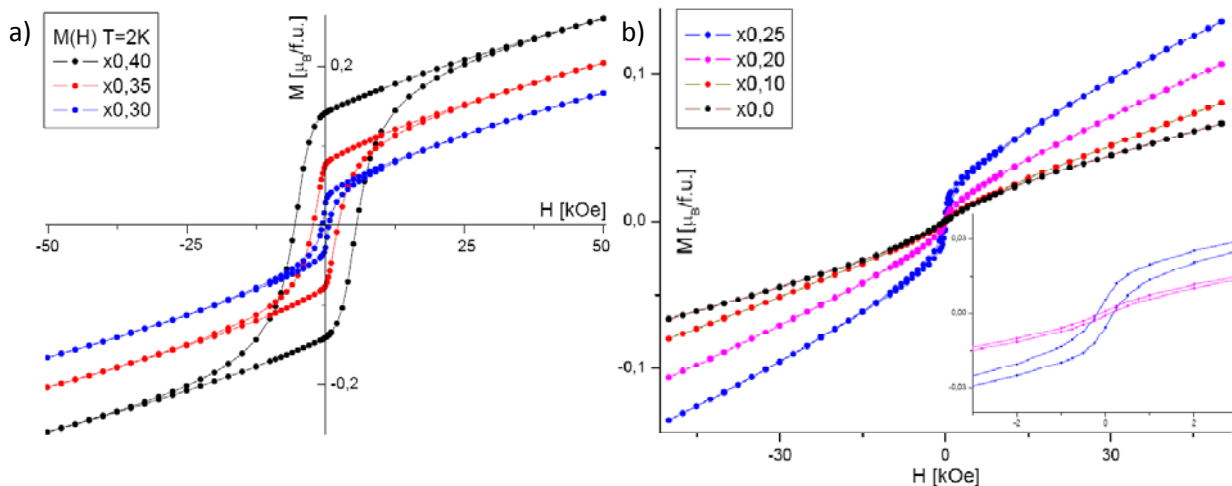
5.2.3. Zależność namagnesowania $M(H)$

Wykres 5.3 przedstawia wyniki pomiarów namagnesowania $M(H)$ w temperaturze 2 K w zakresie pól magnetycznych ± 50 kOe. Widoczne są wyraźne pętle histerezy dla próbek o koncentracji

wapnia $x = 0,40$; $0,35$ oraz $0,30$, które na podstawie pomiarów podatności ZFC/FC oraz AC zostały zakwalifikowane jako porządkujące się ferromagnetycznie w niskich temperaturach.

Nie ma wątpliwości, że materiał o składzie z $x = 0,20$ nie porządkuje się ferromagnetycznie, co zostanie zademonstrowane w następnym podrozdziale. Trudności może nastręczać materiał o składzie z $x = 0,25$, tzn. $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{RuO}_3$. Wydaje się, że materiał o takim składzie jest bardzo blisko albo wręcz stanowi koncentrację dla której w układzie $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ zachodzi kwantowe przejście fazowe.

W przypadku próbki o koncentracji strontu $0,25$ obserwuje się słabą histerezę, dotyczy to także w mniejszym stopniu materiału z $x = 0,20$ (insert do Wykresu 5.3 b). Należy zaznaczyć, że stosowany do pomiaru przyrząd nie jest wygodny do badania pętli histerezy materiałów z małą wartością momentu magnetycznego. Pojawienie się histerezy w materiale z $x \leq 0,25$ częściowo można wytłumaczyć niewielkimi różnicami w wartości zewnętrznego pola magnetycznego przy przechodzeniu przez pole zerowe w różnych kierunkach. Powodem tego jest stosowanie magnesu nadprzewodzącego. W przypadku magnesów wykonanych z nadprzewodnika 2-giego rodzaju faktyczne pole magnetyczne zawiera pole reszkowe samego nadprzewodnika (w naszym przypadku $\cong 10$ Oe).



Wykres 5.3. Zależność namagnesowania od pola $M(H)$ układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ a) $x = 0,4; 0,35; 0,3$ oraz b) $x = 0,25; 0,2; 0,1$ i $0,0$. Insert zawiera powiększenie w obszarze niskich pól ($-3; 3$ kOe) dla próbek $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{RuO}_3$ oraz $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$.

Cechą charakterystyczną otrzymanych pętli histerezy jest brak nasycenia momentu magnetycznego próbki nawet w polu o natężeniu 50 kOe. W pracy [59] autorzy przedstawiają wyniki badań magnetycznych w zakresie wysokich pól – do 440 kOe w temperaturze 4,2 K. Okazuje się, że nawet dla tak wysokich pól, w całym zakresie koncentracji strontu $0 \leq x \leq 1$, moment magnetyczny nie wysycą się.

W Tabeli 5-III zebrane zostały wyniki wyznaczonych wartości spontanicznych momentów magnetycznych μ_S oraz wartości pola reszkowego H_C w temperaturze 2 K. Dla porównania umieszczona została również wartość μ_S dla próbki SrRuO_3 (za [59], [60]).

W tabeli podana została także wartość stosunku efektywnego momentu magnetycznego (wyznaczonego z badań w obszarze paramagnetycznym) do wartości spontanicznego momentu μ_{eff}/μ_S .

Tabela 5-III. Otrzymane wartości spontanicznego momentu magnetycznego oraz pola resztkowego dla materiałów $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$.

x	μ_s [$\mu_B/\text{f.u.}$]	μ_{eff}/μ_s	H_c [kOe]
0,30	0,061(2)	48(3)	0,6(1)
0,35	0,101(2)	28,1(7)	2,3(3)
0,40	0,156(2)	18,1(3)	5,8(3)
1,0	0,80(2)	$\sim 3,0(2)$	

Wartości spontanicznego momentu magnetycznego dla materiału $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ stanowi niecałe 20% wartości momentu dla czystego SrRuO_3 i szybko maleje wraz ze wzrostem zawartości wapnia. Jednocześnie wielkość μ_{eff}/μ_s wykazuje odwrotną tendencję. Takie zachowanie sugeruje zmianę charakteru właściwości magnetycznych. W przypadku materiałów porządkujących się magnetycznie zmianę z ferromagnetyka (przynajmniej częściowo) o zlokalizowanych momentach magnetycznych w stronę ferromagnetyzmu pasmowego, wraz ze wzrostem koncentracji wapnia.

5.2.4. Równanie stanu ferromagnetyka

W celu wiarygodnego wyznaczenia wartości temperatury krytycznych oraz określenia zachowania się podatności magnetycznej i magnetyzacji w pobliżu temperatury krytycznej, charakteryzujących przejście PM – FM, wykonana została analiza równania stanu ferromagnetyka w szerokim zakresie temperatur (2-200 K) i wartości pola magnetycznego (do 50 kOe). Równanie to zostało po raz pierwszy przedyskutowane przez A. Arrotta [65]. Zgodnie z teorią przejść fazowych Landaua, energia swobodna magnetyka, w zewnętrznym polu magnetycznym H , w pobliżu przejść fazowych (i ogólnie kiedy magnetyzacja jest mała) dana jest wyrażeniem:

$$F(T, M) = F_0 + \frac{1}{2}A(T - T_0)M^2 + \frac{1}{4}BM^4 + \frac{1}{6}CM^6 + \dots - HM \quad (5.2)$$

Minimalizując powyższe wyrażenie ze względu na parametr porządku M , a następnie przekształcając je tak aby po jednej stronie równania otrzymać wyrażenie H/M a po drugiej pozostałe wyrazy, dostajemy równanie stanu następującej postaci:

$$\frac{H}{M} = A(T - T_0) + BM^2 + CM^4 \quad (5.3)$$

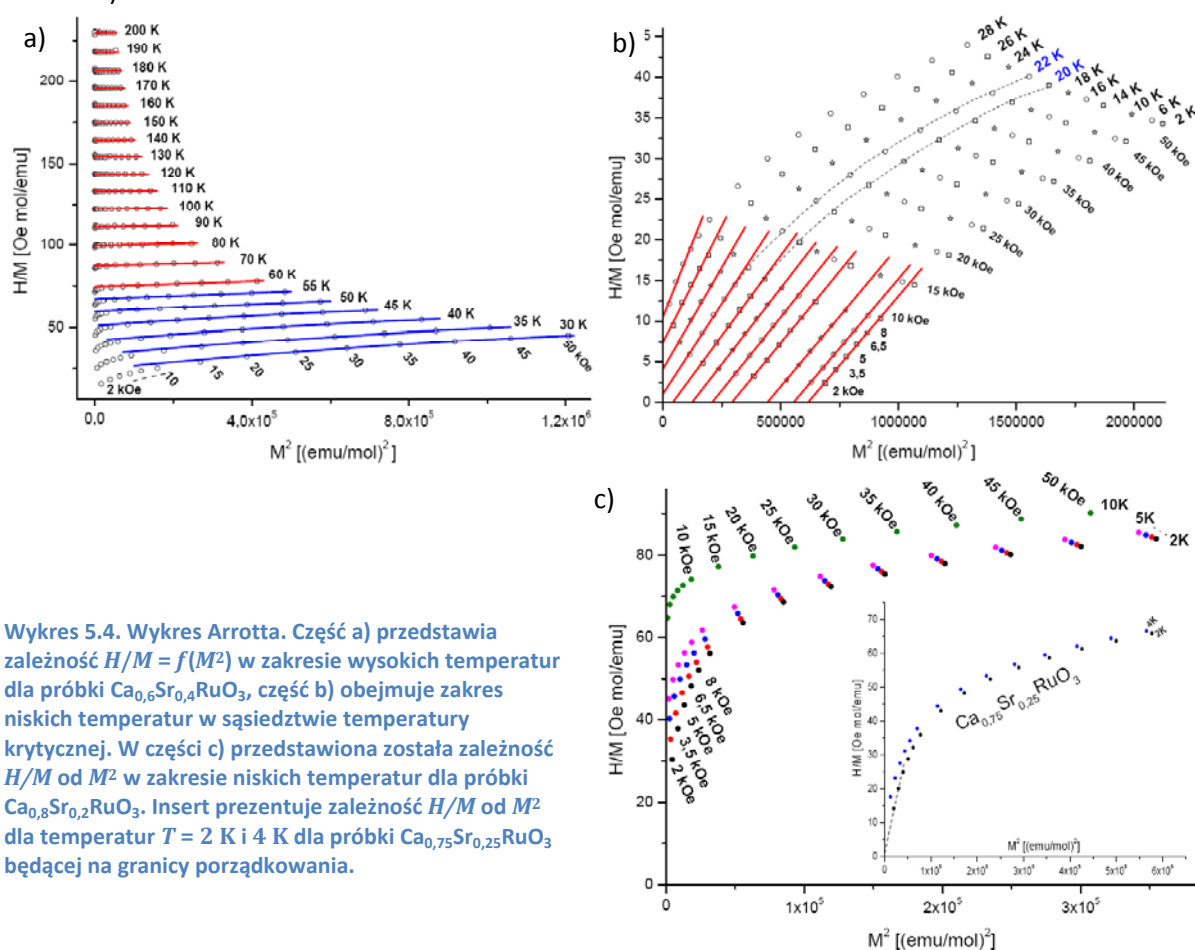
Równanie to w pierwszym przybliżeniu daje kwadratową zależność odwrotności podatności magnetycznej od magnetyzacji.

Pomiary prowadzone były w zakresie temperatur od 2 K do 200 K, dla wszystkich badanych składów.

Na Wykresie 5.4 przedstawiona została zależność $\frac{H}{M} = f(M^2)$ (tzw. wykres Arrotta) dla materiału $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ oraz w zakresie niskich temperatur dla $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$. Generalnie, wraz z obniżaniem temperatury obserwuje się stopniowe odstępstwo od liniowej zależności $\frac{H}{M} \sim M^2$. Dane eksperymentalne zakrzywiają się w dół dla małych wartości pola magnetycznego, co odpowiada istnieniu większego momentu magnetycznego niż przewidziana zależność $\frac{H}{M} \sim M^2$. Zjawisko takie występuje dla wszystkich badanych materiałów z serii $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$. Niewątpliwie, odstępstwa od liniowości są w dużej mierze związane ze zmianą stanu magnetycznego materiału, który ma miejsce poniżej temperatury T_{irr} (patrz 5.2.2).

Dla pomiarów prowadzonych w wysokich temperaturach (Wykres 5.4 a), w celu wyznaczenia ekstrapolowanej do zerowego pola wartości podatności magnetycznej $\chi_{(0)}$, do krzywych Arrotta dopasowane zostały w zakresie wysokich pól linie proste (zaznaczone na czerwono) a w zakresie

temperatur poniżej 55 K wielomian 2-giego stopnia, zawierający wyraz M^4 w równaniu (5.3) (kolor niebieski).



Wykres 5.4. Wykres Arrotta. Część a) przedstawia zależność $H/M = f(M^2)$ w zakresie wysokich temperatur dla próbki $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$, część b) obejmuje zakres niskich temperatur w sąsiedztwie temperatury krytycznej. W części c) przedstawiona została zależność H/M od M^2 w zakresie niskich temperatur dla próbki $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$. Insert prezentuje zależność H/M od M^2 dla temperatur $T = 2$ K i 4 K dla próbki $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{RuO}_3$ będącej na granicy porządkowania.

Wykres 5.4 b) i c) przedstawia wyniki pomiarów dla próbek z $x = 0,40$ oraz $0,2$ w zakresie temperatur poniżej 30 K. W insercie do części c) przedstawione zostały zależności H/M od M^2 dla materiału $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{RuO}_3$ w temperaturze 2 i 4 K.

Dla materiału o składzie $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ w temperaturze powyżej 28 K i w słabych polach magnetycznych (2-10 kOe) odczytana z wykresu Arrotta podatność $\chi^{-1} = H/M$ jest liniowa. Z wykresu widać, że dla temperatur poniżej ok. 21 K wartość momentu magnetycznego jest różna od zera nawet przy zerowej wartości pola magnetycznego (ekstrapolowane proste przecinają oś M^2), co oznacza, że poniżej tej temperatury próbka porządkuje się ferromagnetycznie. W pobliżu temperatury krytycznej, stosując regresję liniową, wyznaczone zostały wartości ekstrapolowanego do zerowej wartości pola magnetycznego momenty magnetyczne M (dla $t = \frac{T-T_C}{T_C} < 0$) oraz podatności χ (dla $t = \frac{T-\theta}{\theta} > 0$). Dla odróżnienia otrzymane wartości podatności magnetycznej ekstrapolowanej do zera z wysokich pól w wysokich temperaturach w obszarze PM oraz niskich pól jak i temperatur w pobliżu przejścia PM-FM oznaczone będą odpowiednio $\chi_{(0)}$ oraz χ .

Z Wykresu 5.4 c) jasno wynika, że dla związku $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$, nawet w temperaturze 2 K, krzywa $H/M = f(M^2)$ nie przecina osi M^2 . Oznacza to, że materiał ten nie porządkuje się magnetycznie. Dla związku z $x = 0,25$, określonym w jednej z poprzednich sekcji jako materiał na granicy pomiędzy ferro- i paramagnetyzmem, ekstrapolowana izoterma $H/M = f(M^2)$ przechodzi w granicy błędów w okolicach $M^2 = 0$ (insert do części c) Wykresu 5.4).

5.2.5. Krótka dyskusja własności magnetycznych układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$

Przedstawiony w poprzednich częściach tego rozdziału zestaw rezultatów badań magnetycznych i ich analiza pozwoliły wyodrębnić dla badanego układu 3 obszary o różnych właściwościach magnetycznych:

- faza paramagnetyczna, powyżej temperatury T_{irr} ,
- faza przejściowa rozciągająca się pomiędzy T_{irr} a T_{C} dla materiałów porządkujących się magnetycznie oraz pomiędzy T_{irr} a (co najmniej) 2 K dla pozostałych materiałów, zwana w dalszej części fazą Griffithsa,
- faza ferromagnetyczna, występująca dla materiałów z koncentracją $x = ,40; 0,35$ i $0,30$ poniżej T_{C} .

5.2.5.1. Obszar fazy paramagnetycznej

Obszar paramagnetyczny, dla wszystkich badanych materiałów zaczyna się od temperatury T_{irr} i rozciąga do wyższych temperatur. Cechą charakterystyczną magnetyzmu w tym zakresie temperatur (poza brakiem jakiegokolwiek uporządkowania) jest odwracalność zachowań magnetycznych oraz niezależność podatności magnetycznej od wartości zewnętrznego pola magnetycznego.

Podatność magnetyczna została wyznaczona w różnych polach magnetycznych, począwszy od $H = 50$ Oe (przy okazji pomiarów przebiegu zależności ZFC/FC), dla $H = 10$ kOe (zależność dyskutowana w części rozdziału 5.2.1) oraz dla różnych innych wartości pola aż do $H = 50$ kOe (wartość podatności można odczytać z wykresu Arrotta - $1/\chi = H/M = f(M^2)$). Ponadto, wyznaczona została również wartość podatności ekstrapolowanej do zerowego pola $\chi_{(0)}$ (patrz 5.2.4).

Wykres 5.5 przedstawia zależności $1/\chi$ dla różnych wartości pola magnetycznego z zakresu od 2 do 50 kOe oraz ekstrapolowaną do zerowego pola podatność magnetyczną $1/\chi_{(0)}$ w zakresie temperatur od 100 do 200 K, sporządzone dla dwóch reprezentatywnych materiałów: $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ oraz $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$. Wykres 5.5 został sporządzony w celu zademonstrowania, że powyżej temperatury 100 K podatność magnetyczna układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ nie zależy od wartości pola magnetycznego. Linie proste oznaczają dopasowanie otrzymane za pomocą równania (5.1) dla podatności $1/\chi_{(0)}$. Obok w Tabeli 5-IV zebrane zostały wyniki tego dopasowania dla wszystkich badanych materiałów.

Otrzymane wartości dopasowanych parametrów dobrze zgadzają się z wynikami prezentowanymi w Tabeli 5-I, a nieco większe błędy wynikają z mniejszej liczby punktów pomiarowych.

Na wykresie umieszczone zostały powiększenia obszarów dla wybranych temperatur. Widoczne punkty oznaczają wyniki pomiarów dla różnych wartości pól magnetycznych. Rozrzut poszczególnych punktów jest przypadkowy i obrazuje dokładność pomiarową aparatury. Ta prezentacja jest innym sposobem pokazania, że powyżej temperatury 100 K podatność magnetyczna nie zależy od pola magnetycznego.

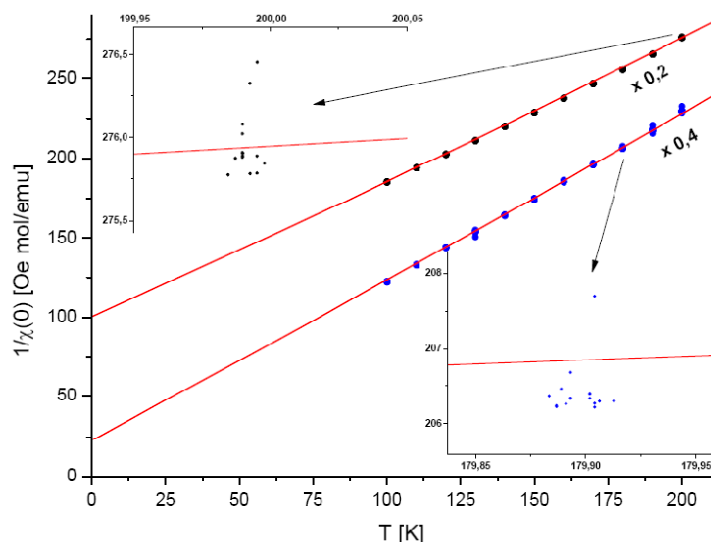


Tabela 5-IV. Wyniki dopasowania zmodyfikowanej zależności Curie-Weissa

$$\chi(0) = \frac{C}{T-\theta} + \chi_0$$

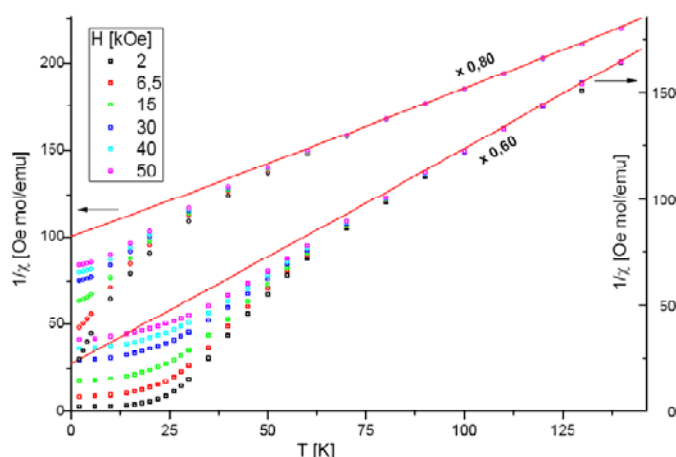
x	μ_{eff} [$\mu_B/\text{f.u.}$]	θ [K]	zakres [K]
0,0	3,6(2)	-275(14)	100-190
0,10	3,3(1)	-177(7)	100-190
0,20	3,15(6)	-120(4)	100-190
0,25	2,86(5)	-75(3)	100-190
0,30	2,71(4)	-49(2)	100-190
0,35	2,79(5)	-39(2)	100-180
0,40	2,73(4)	-14(2)	100-190

Wykres 5.5. Zależność odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi$ oraz $1/\chi(0)$ wraz z dopasowaniem odwrotności prawa Curie-Weissa dla materiałów $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ oraz $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$. Każdy z pkt. na wykresie składa się w rzeczywistości z kilku osobnych pkt. otrzymanych dla różnych wartości pola magnetycznego, co zostało zobrazowane w insertach.

5.2.5.2. Obszar fazy Griffithsa

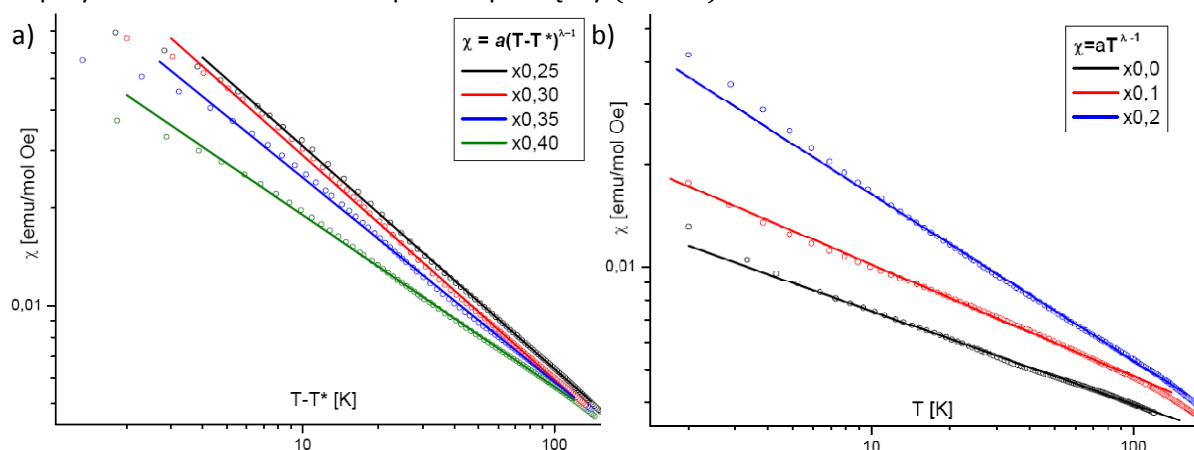
W zakresie temperatur T_{irr} do najniższych mierzonych temperatur dla próbek paramagnetycznych, lub w przypadku próbek porządkujących się magnetycznie do temperatury krytycznej T_C , występuje obszar Griffithsa związany ze statystycznym nieporządkiem w domieszkowanych materiałach. Nieporządek może prowadzić do powstawania „klastrow” ferromagnetycznych, które nie wykazując dalekozasięgowego uporządkowania, wykazują własności magnetyczne odbiegające od zachowania indywidualnych momentów magnetycznych. Wydaje się, że obszar ten jest często obserwowany doświadczalnie w domieszkowanych układach ciężko-fermionowych w pobliżu kwantowych przejść fazowych (patrz np. [7]). Anomalny charakter zachowania podatności magnetycznej stwierdzony został w przypadku badanej rodziny $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ w pracy [67], gdzie autorzy sugerują istnienie fazy Griffithsa dla zakresu temperatur już poniżej 160 K (tzn. T_C dla czystego SrRuO_3). Podobne zachowanie zaobserwowane zostało również dla ferromagnetycznego półprzewodnika $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ [68] oraz w słabo domieszkowanym obszarze manganitów wykazujących kolosalny magnetoopor [69], a także w przypadku monokrystalicznej próbki SrIrO_3 , gdzie autorzy pracy [70] obserwują zależność odwrotności podatności $1/\chi \sim T^{1/2}$ w obszarze niskich temperatur.

Za fakty eksperymentalne świadczące o występowaniu fazy Griffithsa można uważać nieodwracalność w temperaturowej zależności $1/\chi$, przedstawioną w części pracy 5.2.2 jako różnicę pomiędzy podatnością ZFC i FC oraz zależność podatności magnetycznej od wartości pola magnetycznego. Zobrazowane zostało to na Wykresie 5.6, gdzie przedstawiona została zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury w obszarze od 2 K do 150 K, dla pomiarów w różnych polach wykonanych na próbkach $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ i $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$. Wyraźnie widać, że poniżej ok. 100 K zależność przestaje być poprawnie opisana formułą Curie-Weissa. Jak należało oczekiwać, im mniejsze pole tym wkład od „klastrow” ferromagnetycznych do całkowitej podatności jest większy. Należy także zauważyć, że ze wzrostem wartości pola magnetycznego przebieg $\chi(T)$ zmierza do zależności opisanej prawem Curie-Weissa, co można rozumieć jako „niszczenie” fazy Griffithsa w silnym polu magnetycznym.



Wykres 5.6. Zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury dla różnych wartości pola, demonstrująca występowanie fazy Griffithsa, na przykładzie reprezentatywnych materiałów $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ oraz $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$.

Wykres 5.7 przedstawia dane eksperymentalne podatności magnetycznej χ , otrzymane w polu 1 kOe, dla wszystkich badanych w niniejszej pracy związków z serii $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$, wraz z dopasowaną zależnością $\chi = a(T - T^*)^{\lambda-1}$. T^* jest fenomenologicznym parametrem przesuwającym skalę temperatur dla materiałów porządkujących się ferromagnetycznie poniżej temperatury Curie. Wartość T^* w przypadku materiałów z dużą zawartością wapnia ($x \leq 0,2$) została ustalona i wynosiła 0. Wykres został podzielony na dwie części: w pierwszej przedstawione zostały wyniki dla materiałów o koncentracji $x = 0,40$; $0,35$; $0,30$ oraz $0,25$, natomiast w części drugiej materiały z $x = 0,20$; $0,10$ i $0,0$. Powyższa zależność zdaje się dobrze opisywać wyniki eksperymentalne w zakresie temperatur pomiędzy $(T - T^*)$ od ok. 10 K do 100 K.



Wykres 5.7. Zależność podatności magnetycznej od temperatury w obszarze fazy Griffithsa z dopasowaną zależnością $\chi \sim (T - T^*)^{\lambda-1}$. Część a) przedstawia materiały porządkujące się magnetycznie oraz próbkę z $x = 0,25$, część b) prezentuje wyniki badań dla próbek nie wykazujących porządku magnetycznego.

Uzyskane wartości parametrów a , λ oraz T^* zostały zebrane w Tabeli 5-V. Wartość $\lambda = 0$ oznacza brak fazy Griffithsa i podatność magnetyczną opisaną prawem Curie-Weissa.

Tabela 5-V. Wyniki dopasowania zależności $\chi = a(T - T^*)^{\lambda-1}$.

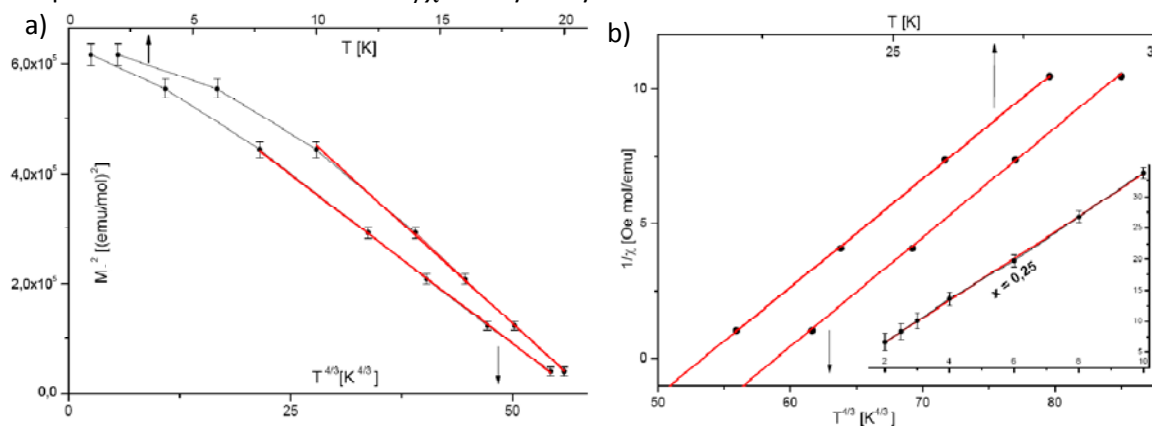
x	a [emu K ^{1-λ} /mol Oe]	T^* [K]	λ
0,40	6,7(1)	29,1(2)	0,315(5)
0,35	7,1(2)	18,8(2)	0,311(6)
0,30	9,5(3)	11,6(3)	0,372(7)
0,25	15,6(2)	7,0(1)	0,472(3)
0,20	19,7(2)	0	0,510(2)
0,20	45,9(3)	0	0,670(1)
0,0	71,6(4)	0	0,726(1)

Wartość wykładnika λ jest w przybliżeniu stała dla próbek wykazujących ferromagnetyczne uporządkowanie i wynosi trochę powyżej 0,3. Wraz ze wzrostem koncentracji wapnia wykładnik λ systematycznie rośnie osiągając wartość powyżej 0,7 dla próbki CaRuO_3 . Ponieważ materiał ten nie zawiera domieszek jonów strontu, obserwowany nieporządek może wynikać np. z występowania defektów strukturalnych.

5.2.5.3. Obszar uporządkowania ferromagnetycznego – zachowanie w pobliżu temperatury krytycznej

Wykonanie kompletnych pomiarów $M(T,H)$ i przedstawianie ich w formie wykresu Arrotta, pozwala dla materiałów porządkujących się ferromagnetycznie ($x \geq 0,30$) wyznaczyć przebieg magnetyzacji oraz podatności magnetycznej w pobliżu temperatury krytycznej.

W celu zbadania charakteru przejścia PM-FM dla materiałów o koncentracji strontu większej niż $x \geq 0,30$ sporządzonych został szereg wykresów dla temperatur w pobliżu koncentracji krytycznej. Wykres 5.8 a) przedstawia zależność kwadratu namagnesowania $M^2 \sim T$ i $M^2 \sim T^{4/3}$ w zakresie temperatur $T < T_c$ dla próbki $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$. Pierwsza relacja wynika z teorii pola molekularnego, a druga przewidziana została dla ferromagnetyka pasmowego w teorii fluktuacji spinowych Moriya. Wykres 5.8 b) przedstawia temperaturową zależność odwrotności podatności magnetycznej powyżej temperatury krytycznej przedstawionej w formie $1/\chi \sim T$ i $1/\chi \sim T^{4/3}$. Jak poprzednio, pierwsza zależność wynika z teorii pola molekularnego, a druga z teorii fluktuacji spinowych. Zależność $1/\chi \sim T^{4/3}$ przewidziana jest także w modelu Heisenberga dla trójwymiarowego ferromagnetyka w obszarze krytycznym. Oba typu zależności dopasowano w tym sam zakresie temperatur (10 do 20 K dla zależności M^2 oraz od 22 do 28 K dla $1/\chi$) otrzymując dopasowanie porównywalnej jakości (patrz Wykres 5.8). Oznacza to, że przeprowadzone w niniejszej pracy pomiary są niewystarczająco dokładne aby rozróżnić temperaturowe zależności M^2 i $1/\chi$ dla wybranych modeli.



Wykres 5.8. Zależność a) kwadratu namagnesowania od: $M^2(T)$ oraz $M^2(T^{4/3})$; b) podatności magnetycznej $1/\chi(T)$ oraz $1/\chi(T^{4/3})$ dla $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$. W insercie części b) znajduje się zależność $1/\chi(T)$ dla $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{RuO}_3$.

Dla próbki $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{RuO}_3$ analiza podatności $1/\chi$ wykazała liniową zależność do temperatury 10 K, a dopasowana prosta dobrze ekstrapoluje się do $1/\chi \approx 0$ przy T dążącym do 0 K.

Otrzymane wartości temperatur krytycznych oraz otrzymanych w ten sposób wartości paramagnetycznej temperatury Curie znajdują się w Tabeli 5-VI.

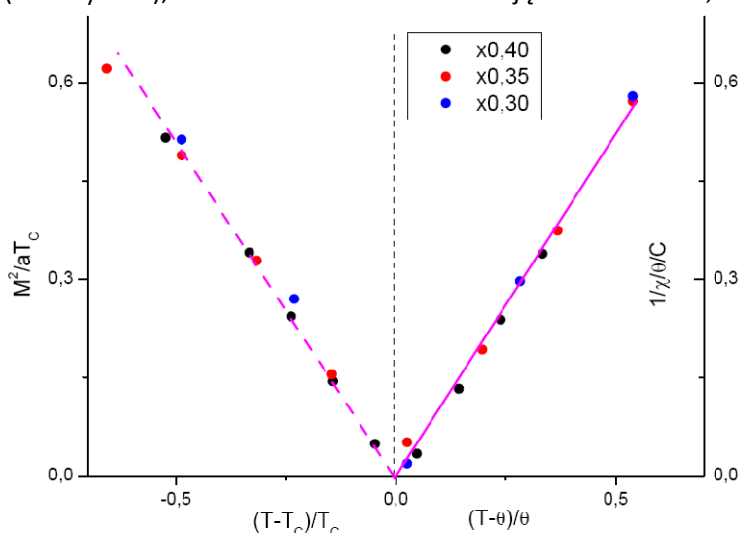
Tabela 5-VI. Wyniki analizy zależności M^2 oraz $1/\chi$ od T oraz $T^{4/3}$.

x	$M^2 (T)$	$M^2 (T^{4/3})$	zakres [K]
	T_c [K]	T_c [K]	
0,30	3,9(3)	3,9(2)	2-4
0,35	11,8(3)	11,5(4)	4-12
0,40	21,4(6)	20,9(7)	10-20

x	$1/\chi(T)$	$1/\chi(T^{4/3})$	zakres [K]
	θ [K]	θ [K]	
0,25	0,03(6)	-	2-10
0,30	3,8(1)	3,93(4)	2-6
0,35	11,5(7)	11,3(8)	12-20
0,40	21,1(4)	21,3(1)	22-28

Uzyskane wartości temperatur krytycznych T_c oraz paramagnetycznych temperatur Curie θ dają podobne wartości (takie same w granicy błędów) we wszystkich badanych przypadkach, niezależnie od przyjętego modelu. Wartości temperatury Curie nieznacznie różnią się od temperatur uzyskanych z pomiarów podatności AC.

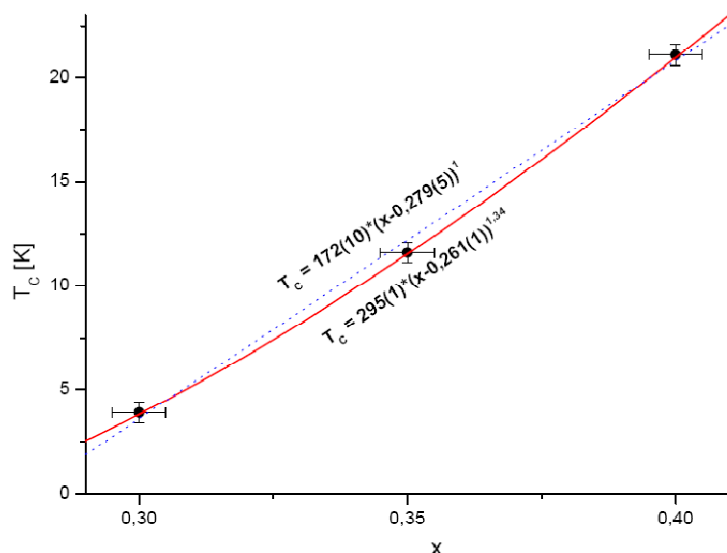
Na Wykresie 5.9 przedstawione zostały zależności $M^2/aT_c = t$ (z $t = T/T_c - 1$) oraz $\frac{1}{\chi}/\frac{\theta}{C} = t$ (z $t = T/\theta - 1$), dla materiałów z koncentracją strontu $x = 0,30; 0,35$ oraz $0,40$.



Wykres 5.9. Zależność M^2/aT_c oraz $\chi^{-1}/\theta/C$ od t dla materiałów porządkujących się magnetycznie. We wszystkich przypadkach zakres dopasowania wyniósł ok. $\pm 0,5 t$

Z powyższego wykresu i wyników przedstawionych w Tabeli 5-VI wyraźnie widać, że w szerokim zakresie temperatur własności magnetyczne układu $(Ca,Sr)RuO_3$ są zgodne z przewidywaniami teorii pola molekularnego, z $M^2 \sim T$ poniżej temperatury krytycznej oraz $1/\chi \sim T$ powyżej T_c . Wniosek ten jest zgodny z wynikami uzyskanymi dla $SrRuO_3$ w krytycznym obszarze temperatur [66].

Znając wartość temperatury Curie dla kilku związków, można próbować przez ekstrapolację wyznaczyć krytyczną koncentrację strontu dla której wartość temperatury T_c dąży do zera. Przebieg zależności $T_c(x)$ został przedstawiony na Wykresie 5.10, wraz z wynikami dopasowania zależności $T_c = a(x - x_c)^\mu$. Niestety ze względu na niewielką liczbę punktów (tylko dla trzech składów obserwuje się przejście do stanu uporządkowanego), niemożliwe okazało się wyznaczenie niezależnie wszystkich trzech parametrów. Na wykresie zestawione zostały dwa dopasowania: dla $\mu = 1,34$ stanowiące najlepsze uzyskane dopasowanie do punktów doświadczalnych oraz dla porównania z $\mu = 1$. Uzyskane wartości koncentracji krytycznej znajdują się powyżej koncentracji strontu 0,25. Rzeczywisty błąd takiego wyznaczenia jest znaczny i został przyjęty jako $\Delta x = 0,02$, a sama wartość koncentracji krytycznej jako $x_c = 0,27$. Na błąd wyznaczenia koncentracji krytycznej składają się błąd wyznaczenia temperatury krytycznej, błąd wartości



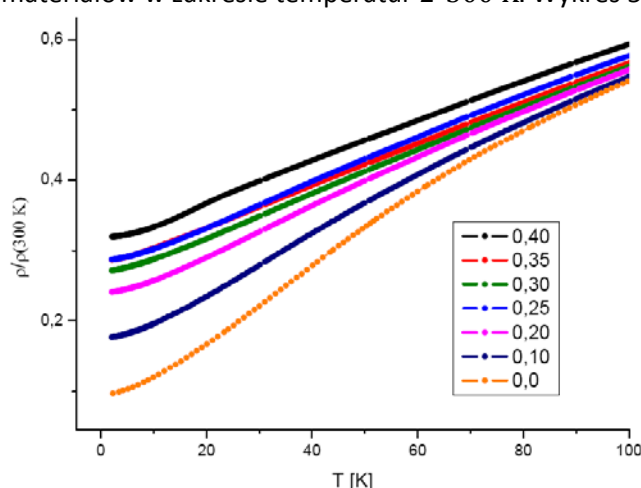
Wykres 5.10. Zależność temperatury krytycznej od koncentracji strontu. Szczegóły analizy w tekście

nominalnej koncentracji Sr x (przyjęty jako 0,005) oraz niewielka liczba punktów eksperymentalnych wykorzystana podczas analizy.

5.3. Własności transportowe związków $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$

Wszystkie materiały z rodziny $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ wykazują metaliczny charakter przewodnictwa w całym zakresie mierzonych temperatur. Jak już zostało zasygnalizowane, dotychczasowe badania wykazały, że opór właściwy materiałów z dużą zawartością strontu (porządkujących się ferromagnetycznie) dobrze opisany jest w niskich temperaturach, wynikającą z teorii cieczy Fermiego zależnością oporności $\rho \sim T^2$. Okazuje się, że dla próbek z dużą zawartością wapnia zachowanie $\rho(T)$ jest niezgodne z paradygmatem cieczy Fermiego. Wiadomo było od dłuższego czasu, że dla czystego CaRuO_3 zależność ta w niskich temperaturach (2-15 K) opisana jest formułą $\rho \sim T^n$, z $n = 3/2$ [58], [63].

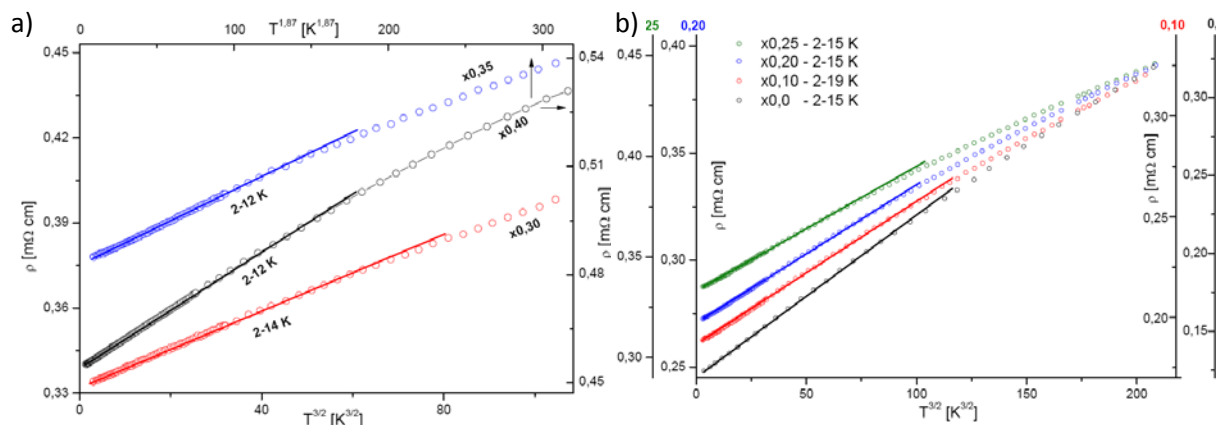
W niniejszej pracy wykonano pomiary oporu właściwego dla wszystkich syntezowanych materiałów w zakresie temperatur 2-300 K. Wykres 5.11 przedstawia zależność oporu w formie



znormalizowanej do wartości oporu w temperaturze pokojowej $\rho(T)/\rho(T = 300 \text{ K})$ w zakresie temperatur poniżej 100 K.

Wykres 5.11. Zależność oporu właściwego $\rho(T)/\rho(300 \text{ K})$ w zakresie temperatur 2-100 K.

W zakresie niskich temperatur opór właściwy $\rho(T)$ dobrze opisany jest zależnością $\rho = \rho_0 + AT^n$. Sytuację tą ilustruje Wykres 5.12. Dla wszystkich badanych materiałów, oprócz $\text{Ca}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{RuO}_3$, sporządzono wykres zależności $\rho(T^{3/2})$. W przypadku próbki o koncentracji strontu $x = 0,40$ na oś x odłożona została wielkość $T^{1,87}$. Wykres został podzielony na dwie części: a) przedstawia wyniki



Wykres 5.12. Zestawienie zależności oporu $\rho \sim T^n$ dla wartości wykładnika 1,87 oraz 3/2 z zaznaczonymi zakresami dopasowania dla materiałów: a) z $x = 0,40$; 0,35 i 0,30 oraz b) z $x = 0,25$; 0,20 0,10 i 0,0.

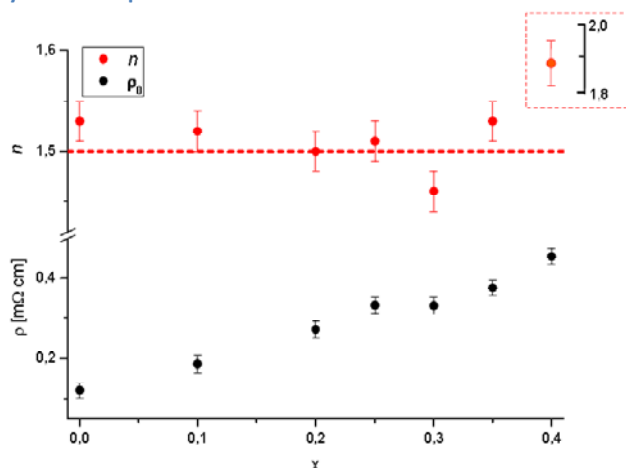
pomiarów dla próbek porządkujących się ferromagnetycznie, b) prezentuje wyniki pomiarów dla materiałów nie wykazujących uporządkowania magnetycznego do temperatur 2 K.

Uzyskane dokładne wartości oporu resztkowego oraz wykładnika n zostały przedstawione w Tabeli 5-VII oraz pokazane w formie graficznej obok na Wykresie 5.13.

Tabela 5-VII. Wyniki analizy zależności oporu właściwego $\rho \sim T^n$ w obszarze niskich temperatur oraz wartość wykładnika n w zakresie wysokich temperatur.

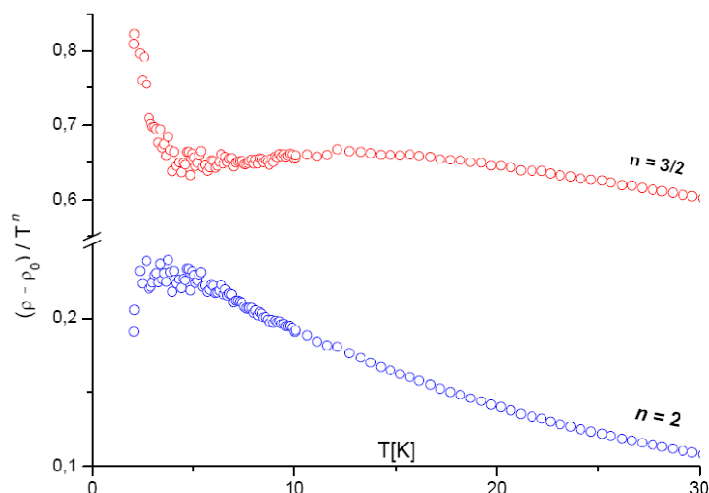
x	ρ_0 [mΩ cm]	A [μΩ cm / K ^{α}]	n	zakres s [K]
0,0	0,12(2)	0,96(5)	1,53(2)	2-15
0,10	0,19(2)	0,67(2)	1,52(2)	2-20
0,20	0,27(2)	0,54(1)	1,50(2)	2-20
0,25	0,33(2)	0,59(2)	1,51(2)	2-15
0,30	0,33(2)	0,76(4)	1,46(2)	2-14
0,35	0,38(2)	0,62(2)	1,53(2)	2-13
0,40	0,45(2)	0,28(4)	1,87 (2)	2-12

Wykres 5.13. Zależność parametrów dopasowania oporu resztkowego ρ_0 oraz wykładnika n od koncentracji strontu x .



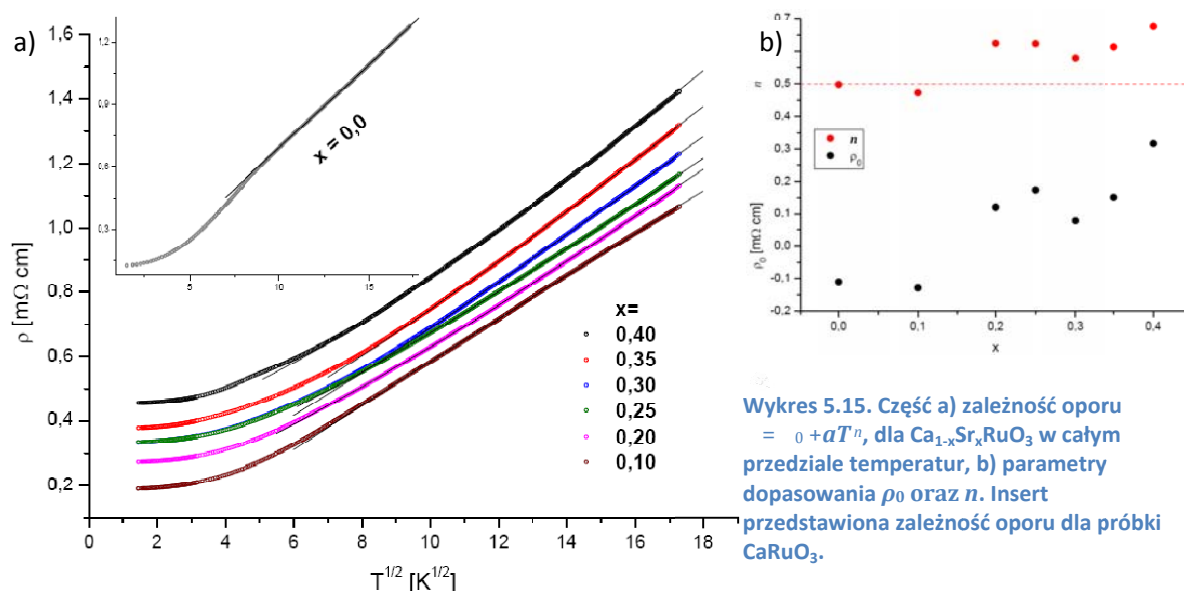
Dla próbki $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ otrzymana wartość wykładnika n jest bliska wartości 2 oczekiwanej dla cieczy Fermiego. Wraz ze wzrostem koncentracji wapnia maleje wartość wykładnika n , a opór właściwy dobrze opisany jest przez zależność bliską $\rho \sim T^{3/2}$.

W zakresie najniższych temperatur (poniżej 4 K) zależność temperaturowa oporu zdaje się rosnać nieznacznie szybciej niż $T^{3/2}$. Szczególnie wyraźnie jest to widoczne dla materiałów powyżej kwantowego przejścia fazowego z koncentracją strontu $x = 0,2$ oraz 0,1. Być może zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, w zakresie bardzo niskich temperatur należy oczekiwać powrotu do zachowania zgodnego z przewidywaniami teorii cieczy Fermiego (patrz Rozdział 1). Na Wykresie 5.14 przedstawiona została dla próbki $\text{Ca}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{RuO}_3$ zależność $\frac{\rho(T) - \rho_0}{T^n}$ w funkcji temperatury, dla $n = 3/2$ oraz $n = 2$. Taki sposób prezentacji wyraźnie pokazuje zakres temperatur, dla których spełniona jest relacja $\rho \sim T^n$. Jak widać z wykresu, w obszarze temperatur poniżej 4 K, zależność oporu od temperatury lepiej opisana jest przy pomocy formuły z wykładnikiem $n = 2$.



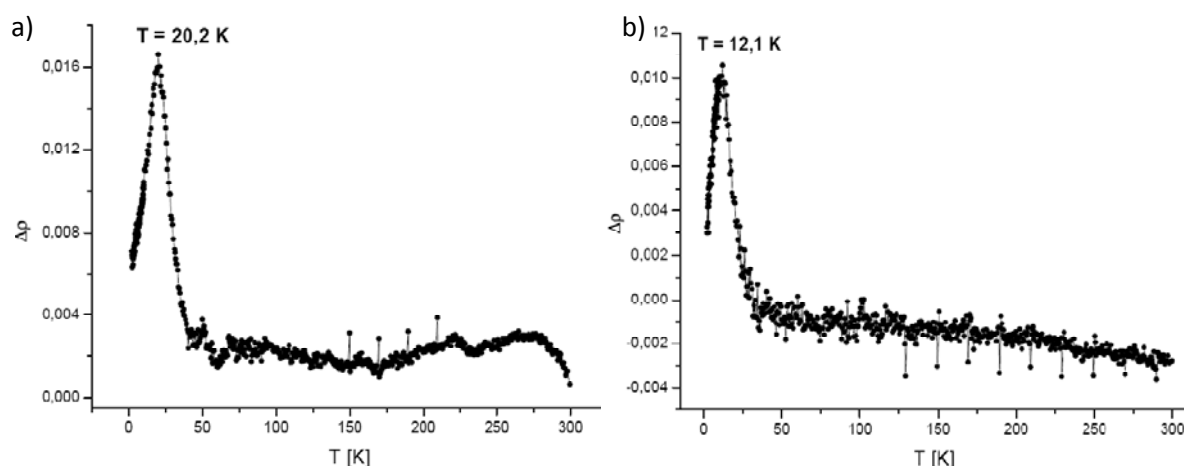
Wykres 5.14. Zależności —, dla $n = 3/2$ oraz 2, wyznaczone dla próbki $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$.

Stwierdzono, że w zakresie wysokich temperatur zależność oporu od temperatury dobrze opisana jest relacją $\rho(T) \sim T^{1/2}$. Wyniki pomiarów uzyskanych w niniejszej pracy zostały zilustrowane na Wykresie 5.15. W zakresie temperatur od 80 do 300 K dla wszystkich materiałów dopasowana została zależność . Otrzymane wartości wykładnika wahają się pomiędzy 0,67 a 0,45.



Wykres 5.15. Część a) zależność oporu $\rho = \rho_0 + aT^n$, dla $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ w całym przedziale temperatur, b) parametry dopasowania ρ_0 oraz n . Insert przedstawiona zależność oporu dla próbki CaRuO_3 .

Wykonane zostały również pomiary temperaturowej zależności oporu w polu magnetycznym o natężeniu 10 kOe. W przypadku próbek $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ oraz $\text{Ca}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{RuO}_3$ pomiary te pozwalają na wyznaczenie temperatury porządkowania się magnetycznego próbek. Dla próbki $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{RuO}_3$ wyznaczenie temperatury porządkowania nie jest możliwe ze względu na bardzo małe wartości magnetooporu. Wykres 5.16 przedstawia znormalizowaną różnicę pomiędzy wynikami pomiaru w polu oraz bez pola $\Delta\rho = [\rho(0) - \rho(H)] / \rho(0)$. Za błąd wyznaczenia temperatury krytycznej należy przyjąć 0,5 K. Otrzymane w ten sposób temperatury krytyczne T_c dobrze zgadzają się z wartościami otrzymanymi poprzednio opisanymi metodami.



Wykres 5.16. Magnetoopór $\Delta\rho = [\rho(0) - \rho(H)] / \rho(0)$ dla próbek a) $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{RuO}_3$ oraz b) $\text{Ca}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{RuO}_3$. Pomiar w polu 10 kOe.

5.4. Podsumowanie rozdziału oraz dyskusja uzyskanych wyników

Jak wykazała analiza rentgenowska wykonane zostały dobrej jakości próbki z układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ o składzie $x = 0,0; 0,1; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35$ oraz $0,40$. W tym zakresie koncentracji w badanym układzie ma miejsce kwantowe przejście fazowe pomiędzy ferromagnetykiem (pasmowym) a paramagnetykiem. Posiadana aparatura pozwoliła na przeprowadzenie szczegółowych pomiarów magnetycznych oraz transportowych w zakresie temperatur od 2 K do 300 K.

Poniżej, dla większej przejrzystości, wyszczególnione zostaną w punktach uzyskane rezultaty. Na początku omówione zostaną wyniki dotyczące właściwości magnetycznych a następnie transportowych. Uzyskane wyniki pozwoliły na sporządzenie diagramu fazowego badanego układu, który został zamieszczony na końcu rozdziału.

- W obszarze temperatur powyżej ok. 100 K (powyżej temperatury nieodwracalności T_{irr}) wszystkie badane materiały wykazują zachowanie zgodne ze zmodyfikowanym prawem Currie-Weissa $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$, co oznacza, że w tym zakresie temperatur związki $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ w zakresie koncentracji strontu $0,0 \leq x \leq 0,4$ są paramagnetykami
- Poniżej temperatury T_{irr} znajduje się anomalny pod względem magnetycznym obszar zidentyfikowany jako faza Griffithsa. Obszar ten rozciąga się w przypadku próbek porządkujących się magnetycznie do temperatury T_C , natomiast dla materiałów nie wykazujących uporządkowania magnetycznego do temperatur (przynajmniej) 2 K (Wykres 5.7). W obszarze tym podatność magnetyczna zależy od wartości zewnętrznego pola magnetycznego i wykazuje nieodwracalność w pomiarach ZFC/FC. Zgodnie z teoretycznymi przewidywaniami, temperaturowa zależność podatności magnetycznej w tym obszarze przyjmuje postać $\chi \sim T^{\lambda-1}$, z dodatnią wartością $\lambda < 1$. Należy sądzić, że właściwości te spowodowane są tworzeniem się „klastrow” zawierających momenty magnetyczne o większym od średniej oddziaływaniu ferromagnetycznym. Występowanie tego typu obszarów w przypadku CaRuO_3 nie jest do końca zrozumiałe i może być związane z występowaniem defektów w podsieci Ru. Systematyczne wprowadzanie defektów do podsieci rutenu, poprzez podstawienie jonów Ru^{4+} jonami Ti^{4+} , o konfiguracji elektronowej $3d^0$, prowadzi do indukowania ferromagnetyzmu [71].
- W przypadku materiałów $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ z koncentracją strontu $x = 0,40; 0,35$ oraz $0,30$ obserwuje się przejście do stanu ferromagnetycznego. Szczegółowe badania równania

stanu pozwoliły na wyznaczenie z tzw. wykresów Arrotta wartości magnetyzacji (w obszarze $T < T_C$) oraz podatności magnetycznej (w obszarze $T > T_C$) ekstrapolowanych do zerowej wartości pola magnetycznego. Na podstawie przebiegów namagnesowania oraz podatności w pobliżu temperatury krytycznej, stwierdzono że materiały te zachowują się zgodnie z przewidywaniami teorii pola molekularnego. Ponadto, zależność $T_C \sim (x - x_C)^\mu$ pozwoliła na wyznaczenie koncentracji krytycznej strontu $x_C = 0,27(2)$, przy której ma miejsce kwantowe przejście fazowe pomiędzy ferromagnetykiem (pasmowym) a paramagnetykiem.

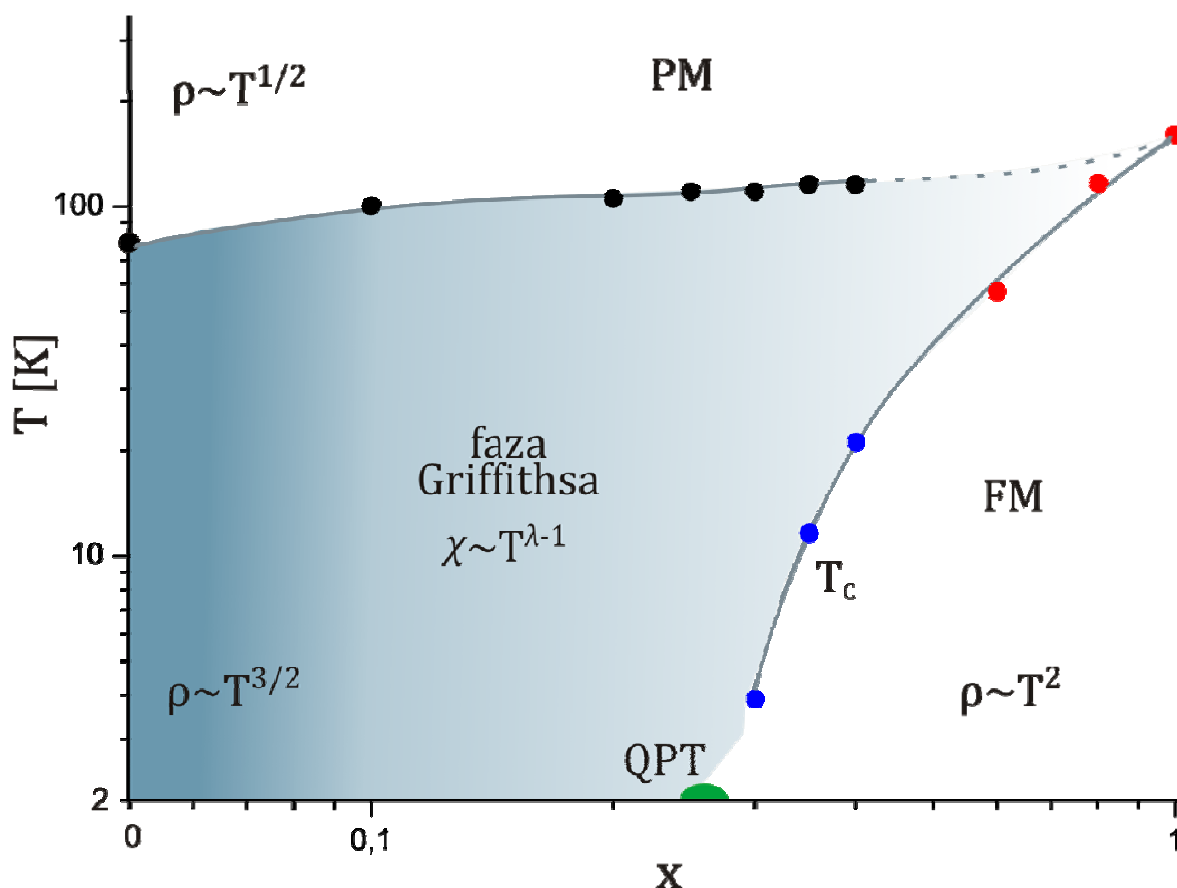
- Jeśli chodzi o własności transportowe, wszystkie badane materiały wykazują metaliczny charakter przewodnictwa. W zakresie niskich temperatur materiały można podzielić na dwie grupy. Pierwsza obejmuje materiał o skład $\text{Ca}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{RuO}_3$, wykazujący zgodny z przewidywaniami teorii cieczy Fermiego przebieg oporu $\rho \sim T^2$. Pozostałe materiały, zwłaszcza materiały o koncentracji strontu poniżej wartości krytycznej $x_C = 0,27$, będące w kwantowej fazie nieuporządkowanej, wykazują anomalną temperaturową zależność oporu $\rho \sim T^{3/2}$. Podobne wyniki zostały otrzymane dla układu $(\text{Ca},\text{Sr})\text{RuO}_3$ z pomiarów wykonanych na cienkich warstwach i przedstawione w pracy [72]. Anomalna zależność $\rho \sim T^{3/2}$ jest obserwowana dla wielu ferromagnetyków pasmowych po przeprowadzeniu w stan paramagnetyczny, takich jak: MnSi , ZrZn_2 czy też Ni_3Al [73]. Przedstawione tutaj zachowanie bardzo przypomina własności temperaturowe pasmowego ferromagnetyka MnSi . Podczas gdy w fazie ferromagnetycznej własności transportowe są zgodne z paradygmatem cieczy Fermiego, po przejściu do fazy nieuporządkowanej (powyżej krytycznego ciśnienia $p_C \cong 14,5$ kbar) materiał wykazuje anomalne własności transportowe z $\rho \sim T^{3/2}$ aż do ciśnienia $\cong 27$ kbar, tzn. daleko od kwantowego przejścia fazowego. Wydaje się, że dla czystych jednorodnych materiałów, taki przebieg oporności właściwej nie ma teoretycznego uzasadnienia.

W przypadku układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ dodatkowym czynnikiem wywierającym wpływ na własności transportowe jest z pewnością nieporządek strukturalny, który może prowadzić do anomalnej wartości wykładnika $n = 3/2$, jak to zaobserwowano dla domieszkowanych szkieł spinowych [74]. Jednakże w takim przypadku trudno zrozumieć zachowanie CaRuO_3 , gdzie zależność $\rho \sim T^{3/2}$ obserwuje się w zakresie temperatur 2-15 K.

Poniżej temperatury 4 K prawdopodobnie lepsze dopasowanie do wyników $\rho(T)$ daje zależność $\rho \sim T^2$, co może oznaczać, że w bardzo niskich temperaturach, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, zachowanie układu będzie zgodne z teorią cieczy Fermiego. W celu określenia dokładnej wartości wykładnika poniżej 4 K konieczne jest jednak wykonanie pomiarów transportowych w niższych temperaturach.

- Zaskakującym, obserwowanym eksperymentalnie efektem jest zachowanie się zależności oporu w wysokich temperatur, gdzie $\rho \sim T^{1/2}$. W przypadku badanych materiałów powyższa zależność obserwowana jest w zakresie temperatur powyżej ok. 80 K.

Analiza przeprowadzonych pomiarów pozwoliła na sporządzenie diagramu fazowego układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ na płaszczyznach $(T - x)$ (Rysunek 5.1). Kolorem czarnym zaznaczone zostały temperatury nieodwracalności T_{irr} , natomiast kolorem niebieskim oznaczono temperaturę przejścia PM-FM. Dodatkowo na rysunku zamieszczone zostały wartości temperatur krytycznych, dla materiałów z koncentracją strontu $x > 0,40$ (kolor czerwony) [51]. Kwantowe przejście fazowe ma miejsce przy koncentracji strontu wynoszącej $x = 0,27(2)$.



Rysunek 5.1. Diagram fazowy układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ na płaszczyźnie $(T - x)$. PM - faza paramagnetyczna, FM - faza ferromagnetyczna a QPT kwantowe przejście fazowe.

Pozostaje do dyskusji sprawa charakteru samego kwantowego przejścia fazowego. Przejścia takie w wymienionych już materiałach MnSi i ZrZn_2 , gdzie parametrem kontrolnym jest ciśnienie, są nieciągłe. Sytuacja taka ma także prawdopodobnie miejsce dla badanego w niniejszej pracy układu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$, gdzie parametrem kontrolnym jest koncentracja strontu. Na podstawie badań μSR , autorzy pracy [75] proponują opis przejścia fazowego w $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ jako przejścia nieciągłego połączonego z separacją faz. Stwierdzono, że dla materiałów o dużej zawartości strontu ($x > 0,6$) cała próbka jest magnetycznie jednorodna. Dla składów o mniejszej koncentracji strontu, w szczególności dla materiałów z $x = 0,35$ oraz $0,30$ tylko część materiału porządkuje się ferromagnetycznie, podczas gdy reszta pozostaje paramagnetyczna (wspomniana separacja faz). Jak twierdzą autorzy pracy [75], makroskopowe pomiary magnetyczne nie pozwalają rozróżnić pomiędzy ciągłym przejściem fazowym a przejściem nieciągłym z separacją faz, charakteryzującą się ciągłym rozkładem wielkości momentu magnetycznego oraz zmieniającą się w sposób ciągły ilością fazy uporządkowanej. Dopiero badania mikroskopowe (np. wykonane techniką μSR) pozwalają na określenie rodzaju przejścia fazowego.

Zarówno wyniki pomiarów μSR jak i wykonane w Zakładzie Fizyki Niskich Temperatur UJ badania efektu Mössbauera z izotopem ^{99}Ru wykazały, że materiał z koncentracją strontu $x = 0,20$, tzn. $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{RuO}_3$, jest jednorodny magnetycznie i nie porządkuje się do temperatury 4,2 K. Ten ostatni wynik jest zgodny z wynikami badań magnetycznych przedstawionymi w niniejszej pracy oraz z wynikami cytowanych już badań metodą μSR [75].

Rozdział 6

Krótkie podsumowanie pracy

Niniejsza praca zawiera wyniki badań magnetycznych i transportowych dwóch układów klasyfikowanych jako złożone tlenki rutenu: $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ w zakresie koncentracji bizmutu ($0 \leq x \leq 2$) oraz $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ w zakresie koncentracji strontu $0,0 \leq x \leq 4,0$. Badania prowadzone były na polikrystalicznych próbkach otrzymanych metodą syntezy w fazie stałej. Jakość wykonanych materiałów była testowana metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Jak wykazała analiza strukturalna, związki $(Y,Bi)_2Ru_2O_7$ krystalizują w strukturze pyrochloru opisanej grupą przestrzenną $Fd\bar{3}m$, natomiast związki $(Ca,Sr)RuO_3$ krystalizują w strukturze perowskitu z grupą przestrzenną $P6mm$. Na podstawie widm rentgenowskich można stwierdzić, że wykonane próbki były zasadniczo jednofazowe z niewielką domieszką nieprzereagowanych tlenków użytych do syntezy.

Cechą charakterystyczną struktury obydwu badanych układów jest oktaedryczne otoczenie jonów rutenu przez jony tlenu, które pośredniczą w oddziaływaniu wymiany pomiędzy momentami magnetycznymi jonów rutenu. Podstawianie w miejsce itru jonów bizmutu oraz w miejsce wapnia jonów strontu posiadających większe promienie jonowe, prowadzi do zmiany odległości Ru-O oraz do zmiany kątów Ru-O-Ru. Konsekwencją tego są zmiany w strukturze pasmowej oraz we własnościach magnetycznych obydwu materiałów.

Na końcu rozdziału 4-tego, prezentującego wyniki badań układu $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$, jak i pod koniec rozdziału 5-tego, gdzie zawarte zostały wyniki badań układu $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, zostało sporządzone dość szczegółowe podsumowanie rezultatów badań eksperymentalnych oraz przeprowadzono ich krótką dyskusję. Dlatego w tym miejscu ograniczymy się tylko do krótkiego podsumowania samych wyników.

Układ $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$

Własności transportowe:

- Dla koncentracji bizmutu mniejszych od koncentracji krytycznej $x_c = 0,53(1)$ materiały są izolatorami, z zależnością oporu właściwego od temperatury opisaną w ramach modelu VRH (Variable Range Hopping) Motta.
- W zakresie koncentracji bizmutu $0,65 \leq x \leq 1,0$ materiały nie są jednorodne pod względem transportowym. Opór właściwy wykazuje minimum w temperaturze T_{min} i w zakresie niskich temperaturach nie może być analizowany w ramach istniejących modeli teoretycznych. Jakościowo zachowanie układu $(Y,Bi)_2Ru_2O_7$ w wymienionym zakresie koncentracji bizmutu można zrozumieć jako powodowane obecnością metalicznych klastrów w matrycy izolatora.
- Dla koncentracji $x \geq 1,0$ układ jest metaliczny w całym zakresie temperatur, a w niskich temperaturach opór właściwy wykazuje anomalne zachowanie opisane zależnością $\rho \sim T^n$ z n przyjmującym wartości z zakresu 1.3 – 1.5.

Właściwości magnetyczne

- Wszystkie badane materiały (oprócz $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) wykazują w wysokich temperaturach (powyżej 160 K) zależność podatności magnetycznej opisaną z dobrym przybliżeniem prawem Curie-Weissa, z dużą ujemną wartością paramagnetycznej temperatury Curie θ . Zachowanie takie świadczy o występowaniu w układzie silnych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy momentami rutenu. Interesującym jest, że nie obserwuje się żadnych drastycznych zmian własności paramagnetycznych przy przejściu metal-izolator. Wartości θ oraz μ_{eff} zmieniają się bardzo regularnie w całym zakresie koncentracji bizmutu.
- W zakresie koncentracji $x \leq 1,0$ układ porządkuje się antyferromagnetycznie poniżej T_N lub wykazuje własności szkła spinowego poniżej T_G (podział na materiały AFM i SG przyjęty został za pracę [33]). Wydaje się, że zamrażanie momentów magnetycznych rutenu w niejednorodnych układach z koncentracją $x \geq 0,55$ jest związane z obecnością obszarów o właściwościach izolatora.
- Powyżej przejścia metal-izolator układ w stanie paramagnetycznym wykazuje anomalne właściwości magnetyczne w obszarze niskich temperatur. Jest to zwłaszcza widoczne w zakresie koncentracji bizmutu z $x > 1,0$, gdzie podatność magnetyczna dla temperatur pomiędzy 2 K a 50 K wykazuje wyraźne odstępstwo od paradygmaty cieczy Fermiego i daje się opisać zależnością $\chi(T) = \chi_0 + aT^{-\lambda}$ z $\lambda \cong 1/2$.

Układ $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$

Właściwości magnetyczne

- W obszarze wysokich temperatur tzn. powyżej 120 K, wszystkie badane w niniejszej pracy związki z serii $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ (z przedziału koncentracji strontu $0,0 \leq x \leq 0,4$) dobrze dają się opisać za pomocą zmodyfikowanego prawa Curie-Weissa. Wszystkie krzywe $\chi(T)$ wykazują nieodwracalność (różnica w podatności ZFC/FC) poniżej $T_{\text{irr}} \cong 100$ K. Otrzymane wartości paramagnetycznej temperatury Curie θ są ujemne a ich bezwzględna wartość rośnie wraz ze wzrostem koncentracji wapnia osiągając wartość około $\cong -265$ K dla materiału CaRuO_3 .
- Próbkę o koncentracji strontu $x = 0,40$; $0,35$ oraz $0,30$ porządkują się ferromagnetycznie. Wartości temperatury Curie T_C zostały wyznaczone z analizy równania stanu poprzez sporządzenie tzw. wykresu Arrotta, pomiary podatności AC oraz z pomiarów magnetooporu. Analiza właściwości magnetycznych w pobliżu temperatury krytycznej wykazała, że temperaturowa zależność podatności magnetycznej oraz namagnesowania dobrze dają się opisać w ramach teorii pola molekularnego. Na podstawie zależności temperatury Curie od koncentracji strontu $T_C(x)$ wyznaczona została wartość koncentracji krytycznej dla której zachodzi kwantowe przejście fazowe FM-PM jako $x_C = 0,27(2)$.
- W zakresie temperatur poniżej temperatury nieodwracalności T_{irr} występuje obszar z anomalną zależnością podatności magnetycznej od temperatury $\chi \sim T^{\lambda-1}$. Zależność taka, jak i nieodwracalność w pomiarach ZFC/FC oraz zależność podatności magnetycznej od pola, świadczy o występowaniu w tym zakresie temperatur fazy Griffithsa złożonej z

„klastrow” z lokalnie różną od średniej stechiometrią strontowo-wapniową i lokalnie różnymi własnościami magnetycznymi.

Właściwości transportowe.

- Ze względu na właściwości transportowe, wszystkie badane materiały są metalami w całym badanym zakresie temperatur.
- W niskich temperaturach materiał z największą zawartością strontu ($x = 0,4$) wykazuje zależność oporu zgodną z przewidywaniami cieczy Fermiego, natomiast próbki z zawartością strontu poniżej $x = 0,4$ wykazują anomalną temperaturową zależność $\rho \sim T^{3/2}$. Tego typu zależność nie jest zrozumiała od strony teoretycznej. Może ona być wynikiem istnienia w materiałach strukturalnego nieporządku, tak jak to zaobserwowano dla domieszkowych szkieł spinowych [74].
- W zakresie temperatur powyżej około 80 K we wszystkich badanych materiałach obserwowana jest doświadczalnie temperaturowa zależność oporu właściwego $\rho \sim T^{1/2}$.

W przypadku obydwu układów w pobliżu kwantowego przejścia fazowego pomiędzy fazą uporządkowaną magnetycznie a fazą nieuporządkowaną obserwuje się w metalicznym stanie paramagnetycznym anomalne zachowanie badanych wielkości fizycznych.

Referencje

- [1]. Landau L. D., *Sov. Phys. JETP* **5** (1957) 101; Landau L. D., *Sov. Phys. JETP* **3** (1957) 920
- [2]. Seaman C., Maple M. B., Lee B. W., Ghamaty S., Torikachvili M. S., Kang J. S., Liu L. Z., Allen J. W. and Cox D. L., *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 2882
- [3]. Hertz J. A., *Phys. Rev. B* **14** (1976) 1165
- [4]. Millis A.J., *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7183; Zulicke U., Millis J. A. *Phys. Rev. B* **51** (1995) 8996
- [5]. Moriya M., Takimoto T., *J. Phys. Soc Jpn.* **64** (1995) 960
- [6]. Widom B., *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 3892
- [7]. Stewart G.R., *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001) 797; Stewart G.R. *Rev. Mod. Phys.* **78** (2006) 743
- [8]. Vojta M., *Rep. Prog. Phys.* **66** (2003) 2069
- [9]. von Löhneysen H., Rosh A., Vojta M., Wölfle P., *Rev. Mod. Phys.* **79** (2007) 1015
- [10]. Harris A. B., *J. Phys. C* **7** (1974) 1671
- [11]. Griffiths R. B., *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 17
- [12]. Castro Neto A. H. *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3531; Castro Neto A. H., Jones B. A., *Phys. Rev. B* **62** (2000) 22
- [13]. Vojta T., *J. Phys. A: Math. Gen.* **39** (2006) R143
- [14]. Miranda E. Dobrosavljevic V. *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 2337
- [15]. Rosch A., *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 4280
- [16]. Kanno R., Takeda Y., Yamamoto Y., Kawamoto Y., Yamamoto O., *J. Sol. Stat. Chem.* **102** (1993) 106
- [17]. Avdeev M., Haas M. K., Jorgensen J. D., Cava R.J., *J. Solid State Chem.* **169** (2002) 24
- [18]. Kennedy B.J., *Acta Cryst.* **C51** (1995) 720
- [19]. Kennedy B. J., *Physica B* **241-243** (1998) 304
- [20]. Kobayashi H., Nagata M., Kanno R., Kawamoto Y., *Mater. Res. Bull.* **29** (1994) 1271
- [21]. Anderson P., W. *Phys. Rev.* **115** (1959) 2
- [22]. Figgis B. N. *“Introduction to Ligand Fields”* (1964) Interscience Publishers
- [23]. Materiały konferencyjne „School and Workshop on Highly Frustrated Magnets and Strongly Correlated Systems: From Non-Perturbative Approaches to Experiments” 2007 w szczególności Greedan J.E. (dostępne online http://cdsagenda5.ictp.trieste.it/full_display.php?ida=a06210)
- [24]. Greedan J. E., *J. Alloys Commp.* **408-412** (2006) 444
- [25]. Gardner J. S., Gaulin B. D., Lee S.-H., Broholm C., Raju N. P., Greedan J. E., *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 211
- [26]. Ito M., Yasui Y., Kanada M., Harashina H., Yoshii S., Murata K., Sato M., Okumura H., Kakurai H., *J. Phys. Soc. Japn.* **69** (2000) 888
- [27]. Kmiec R., Świątkowska Ż., Gurgul J., Rams M., Zarzycki A., Tomala K., *Phys. Rev. B* **74** (2006) 104425
- [28]. Blundell S. J., Lancaster T., Baker P. J., Hayes W., Pratt F. L., Atake T., Rana D. S., Malik S. K., *Phys Rev B* **77** (2008) 094424
- [29]. van Duijn J., Hur N., Taylor J. W., Qiu Y., Huang Q. Z., Cheong S.-W., Broholm C., Perring T. G., *Phys. Rev. B* **77** (2008) 020405(R)
- [30]. Tachibana M., Kohama Y., Shimoyama T., Harada A., Taniyama T., Itoh M., Kawaji H., Atake T. *Phys. Rev. B* **73** (2006) 193107

- [31]. Sakai H., Yoshimura K., Kato H., Kambe S., Walstedt R. E., *J. Phys. Chem. Solids* **63** (2002) 1039
- [32]. Cox P. A., Egdell R. G., Goodenough J. B., Hamnett A., Naish C. C., *J. Phys.* **C 16** (1983) 6221; Ishii F., Oguchi T., *J. Phys. Soc. Japn.* **69** (2000) 526
- [33]. Tachibana M., Kawaji H., Atake T. *Phys. Rev.* **B 71** (2005) 060402
- [34]. Yoshii S., Sato M., *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, (1999) 3034
- [35]. Boebinger G. S., Ando Y., Passner A., Kimura T., Okuya M., Shimoyama J., Kishio K., Tamasaku K., Ichikawa N., Uchida S. *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 5417
- [36]. Mott N. F. „*Metal-Insulator Transitions*” (1990) Taylor & Francis
- [37]. Panagopoulos C., Dobrosavljević V., *Phys. Rev.* **B 72** (2005) 014536
- [38]. Beloborodov I. S., Efetov K. B., Vinokur A. L. V., *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 246801
- [39]. Paalanen M. A., Bhatt R. N., *Physica B* **169** (1991) 223
- [40]. Inaba F., Arima T., Ishikawa T., Katsufuji T., Tokura Y., *Phys. Rev.* **B 52** (1995) 51; Takagi H., Batlogg B., Kao H. L., Kwo J., Cava R. J. Krajewski J. J., Peck W. F., *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2975
- [41]. Paalanen M. A., Graebner J. E., Bhatt R. N., Sachder S., *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 597
- [42]. Bhatt R. N., Lee P.A., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 1703, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 344
- [43]. Kirkpatrick T.R., Belitz D., *J. Phys. Condens. Matter* **2** (1990) 5259
- [44]. Raju N. P., Gmelin E., Kremer R. K., *Phys. Rev.* **B 46** (1992) 5405
- [45]. Taira N., Wakeshima M., Hinatsu Y., *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1475
- [46]. Maeno Y. *et al*, *J. Phys. Soc. Japn.* **66** (1997) 1405
- [47]. Nelson K. D., Mao Z. Q., Maeno Y., Liu Y., *Science* **306** (2004) 1151
- [48]. Alexander C. S. *et al.*, *Phys Rev B* **60** (1999) R8422
- [49]. Cao G., McCall S., Crow J. E., Guertin R.P., *Phys. Rev. Lett* **78** (1997) 1751
- [50]. Perry R. S. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **12** (2001)
- [51]. Kanbayasi A., *J. Phys. Soc. Japn.* **41** (1976) 1876; Kanbayasi A., *J. Phys. Soc. Japn.* **44** (1978) 108
- [52]. Martinez J.L. *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 179; Da Costa F. M., Greatrex R., Greenwood N. N., *J. Solid State Chem.* **20** (1977) 381
- [53]. Felner I., Nowik I., Bradaric I., Gospodinov M., *Phys. Rev. B* **62** (2000) 11332
- [54]. Koriyama A. *et al.*, *J. Alloys Commp.* **372** (2004) 58
- [55]. Rams M., Kmiec R., Kruzel M., Świątkowska Ż., Gurgul J., Królas K, Tomala K., *J Alloys Commp.* **471** (2009) 5
- [56]. Mukuda H., Ishida K., Kitaoka Y., Asayama K., Kanno R., Takano M., *Phys. Rev.* **B 60** (1999) 12279.
- [57]. Yoshimura K. *et al.*, *Phys Rev. Lett.* **83** (1999) 4397
- [58]. Fukunaga F., Tsuda N., *J. Phys. Soc. Japn.* **63** (1994) 3798
- [59]. Kiyama T., Yoshimura K., Kosuge K., Mitamura H., Goto T., *J. Phys. Soc. Japn* **68** (1999) 3372
- [60]. Cao G., McCall S., Shepard M., Crow J. E., Guertin R. P., *Phys. Rev.* **B 56** (1997) 321
- [61]. Moriya T., “*Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*” (Springer, Berlin 1985)
- [62]. Kiyama T., Yachimura K., Kosuge K., *in Advances in Superconductivity IX*, edited by Nakajima s., Murakami M. (Springer – Verlag, Tokyo, 1997) 171
- [63]. Klein L. *et al.*, *Phys. Rev.* **B 60** (1999) 1448
- [64]. Capogna L. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 076602

- [65]. Arrott A., *Phys. Rev.* **108** (1957) 1394
- [66]. Kim D. *et al.*, *Phys. Rev.* **B 67** (2003) 100406; Hou D-L. *et al.*, *Chin. Phys. Lett.* **19** (2002) 733
- [67]. Jin C.-Q. *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105** (2008) 7115
- [68]. Shimada Y., Miyasaka S., Kumai R., Tokura Y., *Phys. Rev.* **B 73** (2006) 134424
- [69]. Deisenhofer J. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 257202
- [70]. Cao G., Durairaj V., Chikara S., DeLong L. E., Parkin S., Schlottmann P., *Phys. Rev. B* **76** (2007) 100402
- [71]. He T., Cava R. J., *Phys. Rev.* **B 63** (2001) 172403
- [72]. Khalifah P., Ohkubo I., Christen H. M., Mandrus D. G., *Phys. Rev.* **B 70** (2004) 134426
- [73]. Pflleiderer C., Böni P., Keller T., Rößler U. K., Rosch A., *Nature* **414** (2001) 427
- [74]. Ford P. J., Mydosh J. A., *Phys. Rev.* **B 14** (1976) 2057
- [75]. Uemura Y. J. *et al.*, *Nature* **3** (2007) 29