

**POLSKA AKADEMIA NAUK  
INSTYTUT FIZYKI**



**Jarosław Więckowski**

**Właściwości cieplne i magnetyczne  
wybranych związków kobaltu o  
strukturze warstwowej**

**Praca doktorska wykonana w Oddziale Fizyki Magnetyzmu w Zespole  
Spektroskopii i Właściwości Ciepłych Magnetyków**

**Promotor:  
Prof. nzw. dr hab. Andrzej Szewczyk**

**Warszawa 2013**

### **Podziękowania**

*Pragnę serdecznie podziękować Panu Profesorowi  
nzw. dr hab. Andrzejowi Szewczykowi za podjęcie się  
trudów opieki promotorskiej i wszelką pomoc  
udzieloną mi w przygotowaniu niniejszej rozprawy  
doktorskiej.*

*Pani Doktor Marii Gutowskiej,  
Panu Doktorowi Kazimierzowi Piotrowskiemu,  
Panu Profesorowi dr hab. Andrzejowi Wiśniewskiemu  
i Panu Profesorowi dr hab. Romanowi Puźniakowi  
jestem ogromnie wdzięczny za pomoc i wsparcie.*

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie, były częściowo finansowane przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (POIG 01.01.02-00-108/09).



**INNOWACYJNA  
GOSPODARKA**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI FUNDUSZ  
ROZWOJU REGIONALNEGO



**Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, POIG 01.01.02-00-108/09  
„Nowoczesne materiały i innowacyjne metody dla przetwarzania  
i monitorowania energii”  
(MIME)**

## Spis treści:

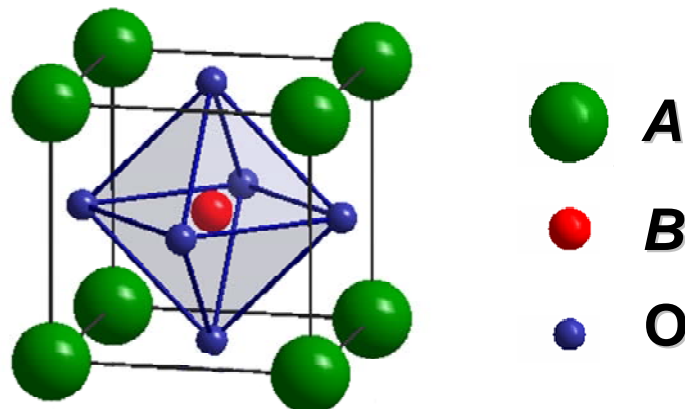
1. Wprowadzenie i cel pracy.....	6
2. Ciepło właściwe - podstawowe pojęcia, opis głównych wkładów i modeli.....	9
2.1. Ciepło właściwe - podstawowe definicje.....	9
2.2. Ciepło właściwe - opis poszczególnych wkładów.....	10
3. Przejścia fazowe i ich klasyfikacja.....	16
4. Metody pomiarowe ciepła właściwego.....	18
4.1. Ogólna zasada pomiaru.....	18
4.2. Metoda adiabatyczna.....	19
4.3. Metoda relaksacyjna.....	22
4.4. Metoda zmiennoprądowa.....	25
5. Aparatura pomiarowa.....	26
5.1. Physical Property Measurement System (PPMS) - poglądowy obraz.....	26
5.2. Moduł do pomiaru ciepła właściwego PPMS (opcja HC) .....	27
6. Kobaltyty warstwowe z rodziny $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ - właściwości, rezultaty przeprowadzonych badań i analiza wyników.....	29
6.1. Podstawowe właściwości związków $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ .....	29
6.2. Motywacja badań ciepła właściwego wybranych kobaltytów warstwowych $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ( $R = \text{Y, Gd, Tb}$ ).....	33
6.3. Preparatyka próbek $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ( $R = \text{Y, Gd, Tb}$ ) i sposób pomiaru próbek proszkowych.....	34
6.4. Zależności ciepła właściwego od temperatury i pomiary uzupełniające	36
6.5. Przejścia fazowe w związkach $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ( $R = \text{Y, Gd, Tb}$ ).....	36
6.6. Ciepło właściwe związków $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ( $R = \text{Y, Gd, Tb}$ ) - główne wkłady.....	44
6.6.1. Wkład sieciowy.....	45
6.6.2. Wkład jądrowy do magnetycznego ciepła właściwego.....	48
6.6.3. Wkład magnonowy do magnetycznego ciepła właściwego.....	49
6.6.4. Wkład Schottky'ego do magnetycznego ciepła właściwego.....	51
6.7. Procedura separacji poszczególnych wkładów do ciepła właściwego związków $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ( $R = \text{Y, Gd, Tb}$ ).....	54

6.8. Kobaltyty warstwowe $RBaCo_2O_{5,5}$ ( $R = Y, Gd, Tb$ ) – konkluzje.....	60
7. Oliwin kobaltowy $LiCoPO_4$ - właściwości, rezultaty przeprowadzonych badań i analiza wyników.....	62
7.1. Podstawowe właściwości związku $LiCoPO_4$ .....	62
7.2. Motywacja badań ciepła właściwego.....	65
7.3. Preparatyka próbki $LiCoPO_4$ .....	66
7.4. Zależności ciepła właściwego od temperatury dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego.....	66
7.5. Wydzielenie poszczególnych wkładów do ciepła właściwego.....	71
7.6. Przejście fazowe w temperaturze Néela – analiza.....	72
7.7. Nowo odkryte przejście fazowe indukowane silnym polem magnetycznym.....	77
7.7.1. Wpływ na ciepło właściwe.....	77
7.7.2. Wyjaśnienie natury fizycznej.....	82
7.7.3. Model teoretyczny.....	86
7.8. Oliwin kobaltowy $LiCoPO_4$ – konkluzje.....	98
8. Podsumowanie - najistotniejsze rezultaty przeprowadzonych badań.....	99
9. Literatura.....	102
10. Spis publikacji autora rozprawy.....	107

## 1. Wprowadzenie i cel pracy

Od czasu kiedy w 1986 r. odkryto wysokotemperaturowe nadprzewodnictwo [1], fizyka materiałów tlenkowych o silnie skorelowanych elektronach, tj. takich materiałów, w których kulombowskie oddziaływania elektron-elektron są bardzo silne, stała się jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi fizyki ciała stałego [2]. Szczególnie intensywnie rozwijają się badania tzw. perowskitów, czyli związków tlenkowych, które pod względem składu chemicznego i struktury krystalicznej przypominają idealny perowskit, tj. związek  $ABO_3$ , w którym  $A$  oznacza itr, jon z grupy lantanowców lub jon z grupy ziem alkalicznych (Ca, Sr, Ba), a  $B$  oznacza jon z grupy metali przejściowych 3d, 4d lub 5d. (Struktura idealnego perowskitu przedstawiona jest na rysunku 1.1).

Intensywne badania związków tlenkowych zawierających w pozycjach  $A$  i  $B$  różne zestawy wymienionych wyżej jonów, prowadzone w wielu ośrodkach na całym świecie, zaowocowały m.in. odkryciem zjawiska kolosalnego magnetooporu oraz dużego efektu magnetokalorycznego w manganitach, tj. w materiałach, w których głównym składnikiem występującym w pozycjach  $B$  jest mangan. Materiały te stały się drugą - zaraz po nadprzewodnikach wysokotemperaturowych - z najintensywniej badanych grup materiałów tlenkowych.



Rys. 1.1. Struktura krystaliczna idealnego perowskitu, o ogólnym wzorze chemicznym  $ABO_3$ .

W naturalny sposób zainteresowanie badaczy zwróciło się też ku kobaltytom, czyli materiałom zawierającym kobalt, jako główny składnik w pozycjach  $B$ . Szczególną cechą kobaltytów, niezwykle interesującą zarówno ze względów poznawczych, jak i ze względów aplikacyjnych, jest to, że kobalt może występować w tych materiałach w trzech różnych stanach spinowych: wysoko-, średnio- i niskospinowym.

Jak wynika z przeprowadzonych dotąd badań, opisywane materiały wykazują bardzo bogate diagramy fazowe, zawierające szereg przejść strukturalnych, magnetycznych oraz przejścia typu: metal - izolator. W tej sytuacji wydaje się dosyć dziwne, że w prezentowanych w literaturze badaniach rozważanej grupy materiałów bardzo nieliczne są badania ich

właściwości termicznych - zwłaszcza ciepła właściwego. Dziwi to tym bardziej, że właśnie ciepło właściwe jest wielkością szczególnie czułą na przemiany fazowe wszystkich typów, tzn. wielkością, której wartość znacznie zmienia się w pobliżu przemian fazowych. Niesie ona cenne informacje o charakterze, ciepłe utajonym lub wykładniku krytycznym  $\alpha$  przemiany.

Szczególnie interesującą grupę materiałów, wśród zawierających kobalt materiałów tlenkowych, tworzą związki, w których występują kwazidwuwymiarowe struktury magnetyczne. Wynika to między innymi z tego, że dla wielu układów dwuwymiarowych dostępne są rozwiązania analityczne, a to pozwala przeprowadzić bardziej precyzyjną analizę wyników.

W tym kontekście za cel przedstawianej rozprawy doktorskiej uznano:

- Wykrycie i zbadanie przejść fazowych występujących w grupie wybranych związków tlenkowych zawierających kobalt, w których występują kwazidwuwymiarowe struktury magnetyczne. Jako główną metodę badawczą wybrano pomiary ciepła właściwego.
- Zbadanie wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na przejścia fazowe i - w oparciu o uzupełniające badania namagnesowania i momentu skracającego - wyjaśnienie natury fizycznej zaobserwowanych przemian.
- Zbadanie czy kwazidwuwymiarowość struktury magnetycznej istotnie sprawia, że magnetyczne przemiany fazowe, występujące w wybranych materiałach, mają właściwości przemian zachodzących w układach dwuwymiarowych.
- Wydzielenie różnych wkładów do mierzonego całkowitego ciepła właściwego wybranych związków (tj. np. wkładu fononowego, magnonowego, Schottky'ego, związanego z przejściami fazowymi) i przeprowadzenie ich analizy ilościowej.

Wybierając materiały do przeprowadzenia tak zaplanowanych badań brano pod uwagę to, aby były to materiały nie tylko atrakcyjne z punktu widzenia badań podstawowych, ale miały również duży potencjał aplikacyjny. W rezultacie wybrano:

- Zestaw trzech związków z grupy tzw. warstwowych kobałtytów, tj. materiałów o wzorze chemicznym  $RBaCo_2O_{5,5}$ , w których symbol  $R$  oznacza itr, gadolin i terb. Wybór ziem rzadkich nie był przypadkowy, gdyż:
  - jony  $Y^{3+}$  są jonami niemagnetycznymi, co sprawia, że związek itrowy jest bardzo dobrym materiałem porównawczym, pozwalającym na wyznaczenie związanego z kobaltem wkładu do ciepła właściwego, a także na wyznaczenie wkładu sieciowego do ciepła właściwego;
  - jony  $Gd^{3+}$  są jonami o nieznikającym momencie magnetycznym, ale z racji na to, że ich multiplet podstawowy ( $^8S_{7/2}$ ) jest orbitalnym singletem, wpływ pola krystalicznego na jony gadolinu jest zaniedbywalny (w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń), co ułatwia analizę ilościową rezultatów uzyskanych dla próbek proszkowych - w szczególności anomalii Schottky'ego;
  - jony  $Tb^{3+}$  są jonami magnetycznymi, na stany których wpływa pole krystaliczne, co stwarza - poprzez porównanie z właściwościami związku gadolinowego - możliwość porównania wpływu pola krystalicznego i wpływu oddziaływań wymiennych  $R-Co$  na właściwości magnetyczne jonów  $R$ .

Kobaltyty warstwowe zostały wybrane jako związki:

- których dwuwymiarowa struktura magnetyczna nie została jeszcze dostatecznie poznana,
- które wykazują nietypową przemianę pomiędzy dwoma różnymi stanami antyferromagnetycznymi,
- które wykazują oryginalną przemianę metal-izolator, w wyniku której faza wysokotemperaturowa jest fazą niskooporową, a sama przemiana metal-izolator jest odseparowana od przemiany magnetycznej, a więc nie jest związana z - dominującym w przypadku manganitów - oddziaływaniem wymiany podwójnej,

a także jako związki, które w wysokich temperaturach wykazują duże przewodnictwo jonowe związane z jonami tlenu (dzięki swej „kanalikowej” strukturze krystalicznej) oraz niewielki opór elektryczny i są w związku z tym uważane za idealne materiały do wytwarzania katod w ogniwach paliwowych ze stałym elektrolitem tlenkowym, tj. w ogniwach paliwowych typu: solid-oxide fuel cell. Należy wspomnieć, że ogniwa tego typu są ostatnio bardzo intensywnie badane, gdyż służą one do bezpośredniego przekształcania energii chemicznej na elektryczną poprzez spalanie wodoru, a więc są przykładem odnawialnych, przyjaznych dla środowiska źródeł energii.

W niniejszej rozprawie przedstawione są rezultaty badań próbek proszkowych trzech wymienionych wyżej związków, a także monokrystalicznej próbki  $TbBaCo_2O_{5,5}$ .

- Oliwin kobaltowy  $LiCoPO_4$ . Oliwiny są materiałami niezwykle interesującymi, gdyż nie tylko posiadają niedostatecznie zbadaną kwazidwuwymiarową strukturę magnetyczną, ale wykazują też bardzo duże zjawisko magnetoelektryczne. Stąd poszukiwania przemian fazowych o naturze innej niż magnetyczna wydawały się atrakcyjnym zadaniem badawczym. Dodatkowym aspektem uzasadniającym podjęcie badań tego materiału było to, że oliwiny wykazują duże przewodnictwo jonowe związane z jonami litu i są - w związku z tym - uważane za materiały bardzo perspektywiczne do zastosowania jako katody w akumulatorach litowo-jonowych nowej generacji. Ze względu na powszechne dziś stosowanie baterii litowych (zarówno w urządzeniach miniaturowych, takich jak przenośne komputery i telefony komórkowe, jak i w bardzo dużych obiektach, takich jak nowoczesne samoloty pasażerskie typu dreamliner), ten aspekt aplikacyjny jest bardzo ważny. W niniejszej rozprawie przedstawione są badania monokryształu  $LiCoPO_4$ .

Układ niniejszej pracy przedstawia się następująco: w rozdziale drugim omówione zostało ciepło właściwe jako wielkość fizyczna, to znaczy przedstawione zostały podstawowe definicje i wzory dotyczące ciepła właściwego oraz różne wkłady do ciepła właściwego. Rozdział trzeci zawiera podstawowe wiadomości teoretyczne dotyczące przejść fazowych. W rozdziale czwartym omówione zostały najczęściej stosowane metody pomiarowe ciepła właściwego, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowanej w badaniach wybranych próbek metody relaksacyjnej. W rozdziale piątym znajdują się podstawowe informacje dotyczące użytej do badań aparatury pomiarowej - układu do pomiaru właściwości fizycznych (Physical Property Measurement System - PPMS). Rozdział szósty przedstawia podstawowe właściwości fizyczne kobaltytów warstwowych  $RBaCo_2O_{5,5}$ , rezultaty przeprowadzonych



badan trzech wybranych kobaltytów warstwowych  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , tj. związków:  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ,  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  i  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , oraz analizę wyników tych badań. Rozdział siódmy przedstawia podstawowe właściwości fizyczne i rezultaty przeprowadzonych badań oliwinu kobaltowego  $\text{LiCoPO}_4$  oraz analizę wyników tych badań. Następnie zamieszczony został rozdział 8: „Podsumowanie - najistotniejsze rezultaty przeprowadzonych badań”, a po nim podany jest spis literatury oraz spis publikacji autora niniejszej rozprawy.

## 2. Ciepło właściwe - podstawowe pojęcia, opis głównych wkładów i modeli

### 2.1. Ciepło właściwe - podstawowe definicje

Pojemnością cieplną rozważanego materiału nazywa się ilość energii potrzebną do podniesienia jego temperatury o jeden kelwin. Z kolei ciepłem właściwym nazywana jest pojemność cieplna pewnej określonej ilości materiału [3], [4]. Zazwyczaj jest to jednostka masy i wtedy do terminu „ciepło właściwe” nie dodaje się dodatkowych określeń. Bardzo często rozważane jest też ciepło właściwe jednego mola danej substancji i wtedy mówimy o „cieple molowym”. To właśnie ciepło molowe będzie głównie rozpatrywane w niniejszej pracy. Wartość ciepła właściwego zależy od tego, w jakich warunkach dokonuje się pomiaru, np. można mierzyć ciepło właściwe w warunkach stałego ciśnienia - oznacza się je wtedy symbolem  $C_p$ , albo w warunkach stałej objętości - oznacza się je wtedy symbolem  $C_V$ . W przypadku ciał stałych o wiele łatwiej można dokonać pomiaru ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu niż przy stałej objętości. Spowodowane jest to tym, że podczas dostarczania energii cieplnej do próbki, którą jest ciało stałe, o wiele łatwiej jest utrzymać próbkę w warunkach stałego ciśnienia niż powstrzymać zmianę jej objętości.

Ogólnie, z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV, \quad (2.1)$$

gdzie  $U$  oznacza energię wewnętrzną układu,  $\delta Q$  - dostarczone do układu ciepło, a  $\delta W$  - wykonaną nad układem pracę. Ostatnią równość uzyskuje się przy założeniu, że rozważana jest tylko praca mechaniczna, związana ze zmianą objętości  $dV$  układu ( $p$  oznacza ciśnienie).

Korzystając z definicji ciepła właściwego i biorąc pod uwagę to, że dla procesów kwazistatycznych, tj. takich, które przebiegają na tyle wolno, że układ, ewoluując ze stanu początkowego do końcowego, przechodzi poprzez stany równowagi termodynamicznej, a przynajmniej poprzez stany bliskie stanowi równowagi (stąd przedrostek: kwazi-) - obowiązuje zależność:  $\delta Q = T dS$  (gdzie  $S$  oznacza entropię, a  $T$  - temperaturę), można napisać, że:

$$C_x = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_x = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x + p \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x, \quad (2.2)$$

gdzie  $x$  oznacza parametr, który w rozpatrywanym procesie pozostaje stały.

Ze wzoru tego wynika, że ciepło właściwe przy stałej objętości określone jest wzorem:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (2.3)$$

natomiast ciepło właściwe w warunkach stałego ciśnienia wyraża się wzorem:

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.4)$$

Wyrażenie określające związek pomiędzy ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu a ciepłem właściwym przy stałej objętości można przedstawić w postaci:

$$C_p - C_V = T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = VT \cdot \frac{(\alpha_V)^2}{\beta_T}, \quad (2.5)$$

gdzie:  $V$  oznacza objętość,  $T$  - temperaturę,  $p$  - ciśnienie,

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{- to współczynnik rozszerzalności objętościowej}, \quad (2.6)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{- to współczynnik ściśliwości izotermicznej}. \quad (2.7)$$

## 2.2. Ciepło właściwe - opis poszczególnych wkładów

Ciepło właściwe jest wielkością addytywną, tzn. każdy występujący w danym układzie stopień swobody wnosi swój wkład do całkowitego ciepła właściwego układu i w rezultacie całkowite ciepło właściwe jest sumą różnych wkładów [5], [6], [7].

W przypadku materiałów magnetycznych wyróżnia się zwykle następujące wkłady do ciepła właściwego :

- 1) sieciowy (fononowy),
- 2) elektronów wędrownych (elektronowy),
- 3) magnetyczny.

**1. Wkład fononowy** to ciepło właściwe związane ze wzbudzeniem drgań sieci krystalicznej. Występuje on we wszystkich materiałach, a w temperaturach powyżej  $\sim 200$  K staje się na ogół wkładem dominującym, znacznie większym od innych. W rezultacie jednym z głównych problemów, które pojawiają się, jeżeli zamierza się badać wpływ różnych zjawisk na ciepło właściwe materiału, jest wyodrębnienie wkładu sieciowego. Zwykle jest to zadanie bardzo trudne, gdyż - jak zostanie wykazane poniżej - brak jest jednego modelu, który pozwalałby opisać teoretycznie wkład sieciowy w szerokim zakresie temperatur, interesującym w badaniach wielu materiałów magnetycznych - często jest to zakres od 1 do 400 K.

Najprostsze, a równocześnie najczęściej stosowane do opisu wkładu sieciowego do ciepła właściwego ciał stałych modele, to model Einsteina i model Debye'a [5]. Okazuje się, że często najlepszy opis fononowego ciepła właściwego rzeczywistych materiałów uzyskuje się łącząc oba te modele, tj. opisując w modelu Debye'a tę część fononowego ciepła właściwego, która pochodzi od fononowych modów akustycznych oraz części modów optycznych, a - w modelu Einsteina, tę część, która związana jest ze wzbudzeniami pozostałych modów optycznych.

Zgodnie z klasyczną teorią ciepło właściwe ciał stałych powinno mieć stałą wartość, równą iloczynowi stałej Boltzmanna  $k_B$  i liczby stopni swobody układu. W przypadku jednego mola substancji powinno więc być ono równe:

$$3(N_A n) k_B = n \cdot 24,9 \text{ J/(mol K)} , \quad (2.8)$$

gdzie  $N_A$  jest stałą Avogadro, a  $n$  oznacza liczbę atomów w cząsteczce chemicznej rozpatrywanej substancji. Jest to tzw. prawo Dulonga-Petita.

W związku z powyższym klasyczna teoria nie była w stanie wytłumaczyć doświadczonego faktu zmniejszania się ciepła właściwego ciał stałych przy obniżaniu temperatury, czyli tego, że w bardzo niskich temperaturach dąży ono do zera. Pierwszym historycznie modelem ciepła właściwego ciał stałych, wyjaśniającym ten fakt, był model Einsteina, a drugim - zaproponowany w 1912 roku model Debye'a.

**W modelu Einsteina** ciało stałe traktowane jest jako zbiór niezależnych oscylatorów harmonicznym drgających z taką samą częstotliwością  $\nu$ . Zgodnie z obliczeniami przeprowadzonymi w formalizmie mechaniki kwantowej, energia drgań każdego z oscylatorów jest skwantowana. Ciepło właściwe jednego mola ciała stałego jest w takim przypadku równe:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3N_A n \cdot k_B \cdot \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \exp\left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)}{\left[ \exp\left( \frac{h\nu}{k_B T} \right) - 1 \right]^2} = \frac{3N_A n \cdot k_B \cdot \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp\left( \frac{\theta_E}{T} \right)}{\left[ \exp\left( \frac{\theta_E}{T} \right) - 1 \right]^2} , \quad (2.9)$$

gdzie:

$\theta_E = \frac{h\nu}{k_B}$  jest charakterystyczną temperaturą Einsteina, zaś  $h$  jest stałą Plancka.

W wysokich temperaturach (dla  $T \gg \theta_E$ ) powyższa formuła przechodzi w prawo Dulonga-Petita. Z kolei w niskich temperaturach (dla  $T \ll \theta_E$ )  $\exp(\theta_E / T) \gg 1$  i wzór (2.9) może być przybliżony wyrażeniem:

$$C_V = 3N_A n \cdot k_B \cdot \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right). \quad (2.10)$$

**W modelu Debye'a** ciało stałe traktowane jest jako izotropowy ośrodek sprężysty. Przyjmuje się, podobnie jak w modelu Einsteina, że drgania sieci krystalicznej są harmoniczne. W modelu Debye'a zakłada się, że relacja dyspersji fononów jest liniowa, tzn.  $\omega = a_V k$ , gdzie  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $k$  jest liczbą falową (długością wektora falowego), zaś współczynnik  $a_V$  jest równy prędkości dźwięku w rozpatrywanym ośrodku. Liczba falowa  $k$  może przyjmować tylko dyskretne wartości, zgodne z warunkami periodyczności (Born-Karmana) stosowanymi w mechanice kwantowej. Aby liczba modów fononowych była równa liczbie stopni swobody ciała stałego przyjmuje się, że drgania sieci nie mogą mieć częstotliwości większej od pewnej częstotliwości maksymalnej, zwanej częstotliwością Debye'a,  $\nu_D$ .

W modelu Debye'a ciepło właściwe jednego mola ciała stałego jest równe:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 9N_A n \cdot k_B \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.11)$$

gdzie:

$x = \frac{h\nu}{k_B T}$ , natomiast  $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B}$  jest temperaturą Debye'a.

W granicy wysokich temperatur powyższe wyrażenie, podobnie jak wzór (2.9), przechodzi w prawo Dulonga-Petita, zaś w granicy niskich temperatur (dla  $T \ll \theta_D$ ) może być przybliżone zależnością:

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N_A n \cdot k_B \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3. \quad (2.12)$$

**Model Einsteina**, zakładający, że wszystkie fonony mają pewną niezerową częstotliwość, bardzo dobrze opisuje tę część wkładu sieciowego do ciepła właściwego, którą

wnoszą fononowe mody optyczne, natomiast jest gorszym przybliżeniem w przypadku tej części wkładu sieciowego, która związana jest ze wzbudzeniem fononowych modów akustycznych.

Z kolei **model Debye'a**, zakładający, że energia fononów jest liniową funkcją wektora falowego, a więc uwzględniający to, że w niskich temperaturach mogą być wzbudzone niskoenergetyczne fonony akustyczne, dużo lepiej opisuje wkład związany z modami akustycznymi niż model Einsteina.

Jeżeli porówna się zależność od temperatury wkładu sieciowego do ciepła właściwego rzeczywistych materiałów z przewidywaniami modeli teoretycznych, to okazuje się, że w niskich temperaturach model Einsteina przewiduje zbyt szybkie (eksponencjalne) zmniejszanie się ciepła właściwego wraz ze zmniejszaniem temperatury, natomiast w temperaturach pośrednich model Debye'a przewiduje zbyt wolne zwiększanie się ciepła właściwego wraz ze zwiększaniem temperatury. Jak wspomniano, w wysokich temperaturach zależności przewidywane przez oba model są zgodne z prawem Dulonga-Petita. W rezultacie w przypadku wielu materiałów najlepszy opis teoretyczny wkładu sieciowego uzyskuje się opisując wkład związany z modami akustycznymi i częścią modów optycznych - w modelu Debye'a, a wkład związany z pozostałymi modami optycznymi - w modelu Einsteina.

Należy podkreślić, że zarówno model Debye'a, jak i model Einsteina opierają się na założeniu, że drgania sieci krystalicznej są harmoniczne i że kryształ ma stałą objętość. W rezultacie, opisując fononowe ciepło właściwe rzeczywistego kryształu, zazwyczaj trzeba też uwzględnić anharmoniczność drgań sieci - która jest źródłem rozszerzalności temperaturowej materiału. Jedną z częściej stosowanych metod uwzględnienia rozszerzalności sieci jest sposób zaproponowany w pracy [8]. Wykorzystując go, można przedstawić całkowity wkład sieciowy do ciepła właściwego za pomocą wzoru:

$$C_{\text{ph}} = \frac{1}{1 - \alpha_D T} 3N_A n_D \cdot k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \frac{1}{1 - \alpha_E T} N_A k_B \sum_{i=1}^{n_O} n_i \frac{\left( \frac{\theta_{E_i}}{T} \right)^2 \exp\left( \frac{\theta_{E_i}}{T} \right)}{\left[ \exp\left( \frac{\theta_{E_i}}{T} \right) - 1 \right]^2}, \quad (2.13)$$

w którym  $n_D$  oznacza liczbę modów opisywanych w modelu Debye'a,  $n_O$  - liczbę gałęzi fononów optycznych, opisywanych w modelu Einsteina,  $n_i$  - liczbę modów optycznych o energii  $\theta_{E_i}$  (wyrażonej w jednostkach temperatury), tj. liczbę modów optycznych przypisywanych gałęzi  $i$ , przy czym spełniona jest zależność:

$$n_D + \sum_{i=1}^{n_O} n_i = 3N_A n. \quad (2.14)$$

We wzorze (2.13) czynnik zawierający  $\alpha_D$  opisuje efekty związane z anharmonicznością modów opisywanych w modelu Debye'a, zaś czynnik zawierający  $\alpha_E$  - efekty związane z anharmonicznością modów opisywanych w modelu Einsteina.

**2. Wkład elektronów wędrownych** do ciepła właściwego jest wynikiem wzbudzeń termicznych elektronów przewodnictwa. Występuje on głównie w związkach metalicznych [9]. W modelu prawie swobodnych elektronów opisuje go następujące wyrażenie:

$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 D(E_F) \cdot k_B^2 \cdot T, \quad (2.15)$$

gdzie  $E_F$  oznacza energię Fermiego, a  $D(E_F)$  - gęstość stanów elektronowych na powierzchni Fermiego.

W przypadku gdy mamy do czynienia z pasmem sferycznym i parabolicznym, tzn. gdy energia elektronu wyrażona jest wzorem:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (2.16)$$

w którym  $k$  oznacza liczbę falową,  $m^*$  - masę efektywną elektronu, zaś  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , molowe ciepło elektronowe określone jest wzorem:

$$C_e = \frac{1}{2} \pi^2 \frac{Nk_B^2 \cdot T}{E_F} = \frac{1}{2} \pi^2 Nk_B \frac{T}{T_F}, \quad (2.17)$$

w którym  $N$  oznacza liczbę swobodnych elektronów w jednym molu substancji, a  $T_F$  - temperaturę Fermiego. Ze względu na to, że materiały badane w niniejszej pracy są albo izolatorami w całym zakresie temperatur, albo wykazują przejście metal - izolator w wysokich temperaturach ( $\sim 350$  K), w analizie ich ciepła właściwego wkład elektronowy mógł być zaniedbany.

**3. Wkład magnetyczny** to zasadniczo ciepło właściwe związane z temperaturowymi zmianami stanu magnetycznego materiału. Jednak zwykle włączane są do niego również inne efekty, nie zawsze związane ze zjawiskami magnetycznymi (np. anomalia Schottky'ego), których energia jest porównywalna z energią oddziaływań magnetycznych. Na wkład magnetyczny składają się m.in.:

- Wkład związany ze wzbudzaniem fal spinowych w układach uporządkowanych magnetycznie (wkład magnonowy). W przypadku izotropowych ferromagnetyków opisywanych hamiltonianem Heisenberga [10], [5], [11], [12] wkład ten jest w niskich temperaturach proporcjonalny do  $T^{3/2}$  (jest to tzw. prawo  $T^{3/2}$  Blocha), natomiast w przypadku izotropowych antyferromagnetyków opisywanych hamiltonianem

Heisenberga jest on w niskich temperaturach proporcjonalny do  $T^3$ . Związki badane w niniejszej pracy są materiałami bardzo silnie anizotropowymi i stąd w celu właściwego opisanie występującego w nich wkładu magnonowego konieczne było zastosowanie bardziej zaawansowanego modelu, zaproponowanego w pracy [13], który przewiduje, że w niskich temperaturach wkład magnonowy jest proporcjonalny do  $\exp\left(-\frac{a_2}{T}\right)/\sqrt{T}$  ( $a_2$  oznacza pewien parametr niezależny od temperatury). Model ten zostanie przedstawiony dokładniej w dalszej części pracy.

- Zwiększenie ciepła właściwego związane z występowaniem przejść fazowych [14], [15]. Zjawisko to wiąże się ze zwiększonym pochłanianiem energii przez układ podczas procesu niszczenia (przy podwyższaniu temperatury) dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego (proces ten prowadzi do wzrostu entropii układu). Forma anomalii ciepła właściwego towarzyszącej przemianie fazowej bardzo silnie zależy od rodzaju tej przemiany. Zagadnienie to zostanie przeanalizowane dokładniej w dalszej części pracy.
- Anomalia Schottky'ego. Wkład ten [12] tradycyjnie włączany jest do wkładu magnetycznego, chociaż nie zawsze wiąże się on z właściwościami magnetycznymi materiału. Ogólnie, anomalia Schottky'ego powstaje w wyniku wzbudzeń termicznych poszczególnych jonów - zwykle magnetycznych - ze stanu podstawowego do stanów o wyższej energii. Zazwyczaj są to stany, których degeneracja jest usuwana w wyniku działania elektrycznego pola krystalicznego. W zakresie temperatur, w którym prowadzona była większość badań, tj. od  $\sim 1$  do  $\sim 400$  K, jony wzbudzone są do stanów położonych w odległości  $\sim 10 - 100$  meV od stanu podstawowego, a na położenie tych stanów - i tym samym na kształt anomalii Schottky'ego - bardzo duży wpływ mają oddziaływania wymiany i zewnętrzne pole magnetyczne. Wkład Schottky'ego dla jednego mola substancji opisywany jest wzorem [16], [17]:

$$C_{\text{Sch}} = \frac{k_B N_A}{T^2} \sum_{k=1}^{n_{\text{Sch}}} \left[ \frac{\sum_{i=1}^{n_k} E_{k,i}^2 \exp\left(-\frac{E_{k,i}}{T}\right)}{\sum_{i=1}^{n_k} \exp\left(-\frac{E_{k,i}}{T}\right)} - \left( \frac{\sum_{i=1}^{n_k} E_{k,i} \exp\left(-\frac{E_{k,i}}{T}\right)}{\sum_{i=1}^{n_k} \exp\left(-\frac{E_{k,i}}{T}\right)} \right)^2 \right], \quad (2.18)$$

gdzie  $E_{k,i}$  oznacza energię  $i$ -tego poziomu danego ( $k$ -tego) jonu, wyrażoną w jednostkach temperatury (tzn. energię podzieloną przez stałą Boltzmanna),  $n_k$  - liczbę poziomów energetycznych danego ( $k$ -tego) jonu, a  $n_{\text{Sch}}$  - liczbę jonów w cząsteczce chemicznej rozważanego związku, dla których ten wkład występuje.

- Wkład jądrowy. Terminem tym określa się wkład związany ze wzbudzaniem jąder atomowych posiadających niezerowy jądrowy moment magnetyczny do poziomów energetycznych rozszczepionych w wyniku działania pola nadsubtelnego. Dla jednego mola ciała stałego wkład ten można opisać wzorem [18]:

$$C_n = \sum_{i=1}^{n_n} \frac{N_A \cdot (g_{N_i} \mu_N B_{\text{hyp},i})^2 I_i \cdot (I_i + 1)}{3k_B} \frac{1}{T^2}, \quad (2.19)$$

w którym  $n_n$  oznacza liczbę tych jonów w cząsteczce chemicznej rozpatrywanego związku, które posiadają niezerowy jądrowy moment magnetyczny,  $g_{N_i}$  oznacza czynnik giromagnetyczny dla danego ( $i$ -tego) jądra atomowego,  $\mu_N$  oznacza magneton jądrowy,  $B_{\text{hyp},i}$  - pole nadsubtelne na  $i$ -tym jądrze, a  $I_i$  - wypadkowy spin  $i$ -tego jądra atomowego.

### 3. Przejścia fazowe i ich klasyfikacja

Jak wspomniano w rozdziale „Wprowadzenie i cel pracy”, pomiar ciepła właściwego w funkcji temperatury w zewnętrznym polu magnetycznym o ustalonej wartości - został wybrany jako podstawowa metoda badawcza głównie ze względu na dużą czułość tej wielkości fizycznej na wszelkiego rodzaju przejścia fazowe (tj. ze względu na znaczne zmiany wartości ciepła właściwego w pobliżu przemian fazowych).

Przejście fazowe to, najogólniej mówiąc, jakościowa zmiana właściwości układu fizycznego (np. jego stanu skupienia, czy też struktury krystalicznej lub magnetycznej) występująca przy pewnej wartości parametrów fizycznych określających stan tego układu fizycznego, takich jak: temperatura, ciśnienie czy pole magnetyczne [15].

Pierwotna klasyfikacja przejść fazowych, nazywana „starą klasyfikacją Ehrenfesta”, szeregowała przejścia fazowe według zachowania się pochodnej pierwszego i wyższych rzędów odpowiedniego potencjału termodynamicznego opisującego układ, np. energii swobodnej  $F$  czy energii wewnętrznej  $U$ . Według tej klasyfikacji, gdy w punkcie przemiany występuje nieciągłość pierwszej pochodnej odpowiedniego potencjału termodynamicznego względem danego parametru (np. względem temperatury czy pola magnetycznego), to mamy do czynienia z przejściem fazowym pierwszego rodzaju. Jeżeli nieciągłość pojawia się dopiero w drugiej pochodnej, a pierwsza pochodna jest ciągła, to mamy do czynienia z przejściem fazowym drugiego rodzaju. Analogicznie definiuje się przejścia fazowe trzeciego, czwartego itd. rodzaju.

W miarę rozwoju fizyki przejść fazowych okazało się jednak, że w przyrodzie obserwuje się głównie przejścia fazowe pierwszego i drugiego rodzaju, zaś w przypadku niektórych przejść fazowych drugiego rodzaju nie obserwuje się nieciągłości drugiej pochodnej odpowiedniego potencjału termodynamicznego, lecz jej rozbieżność do nieskończoności. W związku z tym współcześnie dzieli się przejścia fazowe na przejścia nieciągłe, nazywane też - ze względu na tradycyjną klasyfikację Ehrenfesta - przejściami pierwszego rodzaju oraz na przejścia ciągłe, nazywane też (z tych samych względów) przejściami drugiego rodzaju [14], [19].



**Nieciągłe przejścia fazowe** to takie, przy których pierwsza pochodna odpowiedniego potencjału termodynamicznego względem danego parametru opisującego układ jest nieciągła w punkcie przemiany fazowej, zaś sam potencjał w funkcji tego parametru ma w punkcie przemiany osobliwość w postaci załamania.

**Ciągłe przejścia fazowe** to takie, przy których ciągłe są zarówno potencjał, jak i jego pierwsze pochodne, zaś w punkcie przemiany pojawia się nieciągłość lub rozbieżność drugiej pochodnej.

Podstawowym kryterium, pozwalającym zakwalifikować przemianę jako przejście pierwszego rodzaju, jest występowanie utajonego ciepła przemiany. Otóż z ogólnych relacji termodynamicznych wynika, że pierwsza pochodna potencjału termodynamicznego, np. energii swobodnej, względem temperatury to entropia układu. Skoro w punkcie przemiany pierwszego rodzaju występuje skokowa, nieciągła zmiana tego parametru, to znaczy, że jeżeli układ znajdujący się w niskotemperaturowej fazie „1” zostanie ogrzany do temperatury przemiany, to będzie miał w tej temperaturze pewną entropię  $S_1$ . Jednak, żeby układ znalazł się w wysokotemperaturowej fazie „2” i mógł ogrzewać się, musi „przejsć” do fazy wysokotemperaturowej, tzn. zwiększyć swoją entropię do wartości  $S_2$ , charakteryzującej fazę wysokotemperaturową w temperaturze przemiany. W związku z powyższym, po osiągnięciu temperatury przemiany układ będzie dalej pochłaniał ciepło, ale jego temperatura nie będzie wzrastać (bardzo znanym przykładem tego zjawiska jest topnienie lodu w temperaturze  $0^\circ \text{C}$ ), gdyż cała dostarczana energia cieplna będzie zużywana na zwiększenie entropii układu. Gdy entropia osiągnie wartość  $S_2$ , układ znajdzie się w fazie wysokotemperaturowej i będzie mógł dalej zwiększać swoją temperaturę. Właśnie wielkość  $T_t \cdot (S_2 - S_1)$ , gdzie  $T_t$  oznacza temperaturę przemiany, nazywana jest ciepłem utajonym przemiany. W temperaturowym przebiegu ciepła właściwego zjawisko opisane powyżej przejawia się jako wysokie i wąskie maksimum ciepła właściwego, które jest też zwykle - choć nie zawsze - symetryczne względem temperatury przemiany.

Drugą cechą charakterystyczną większości przemian nieciągłych jest występowanie histerezy temperaturowej (temperatura przemiany fazowej jest niższa podczas chłodzenia, a wyższa podczas ogrzewania materiału) [20], [21]. Warto tu zaznaczyć, że choć obecność histerezy temperaturowej oznacza, że przejście fazowe jest na pewno pierwszego rodzaju, to wynikanie to nie zachodzi w drugą stronę, tzn., przejście fazowe może być pierwszego rodzaju i nie wykazywać histerezy temperaturowej.

Przejściom fazowym drugiego rodzaju nie towarzyszy ani histereza temperaturowa, ani utajone ciepło przemiany. W punkcie przemiany próbka przechodzi płynnie z jednej fazy do drugiej. Przejściom fazowym drugiego rodzaju towarzyszy anomalia temperaturowej zależności ciepła właściwego, która przeważnie ma kształt litery lambda.

## 4. Metody pomiarowe ciepła właściwego

### 4.1. Ogólna zasada pomiaru

Generalnie wszystkie metody pomiaru ciepła właściwego polegają na tym, że do badanej próbki dostarcza się energię cieplną i rejestruje się wywołowaną przez to zmianę temperatury próbki [22], [17]. Najczęściej stosowane są trzy metody pomiaru ciepła właściwego:

- a) metoda adiabatyczna,
- b) metoda relaksacyjna,
- c) metoda zmiennoprądowa.

W przedstawianej pracy prezentowane będą wyniki pomiarów ciepła właściwego przeprowadzonych metodą relaksacyjną i dlatego właśnie ta metoda zostanie przedstawiona najdokładniej.

Ogólny schemat układu pomiarowego, stosowanego we wszystkich wymienionych wyżej metodach, przedstawiony jest na rysunku 4.1, a równania opisujące transport ciepła w takim układzie pomiarowym można przedstawić w postaci:

$$\begin{aligned}C_P \frac{dT_P}{dt} &= -\kappa_P \cdot (T_P(t) - T_K(t)), \\C_K \frac{dT_K}{dt} &= P(t) - \kappa_K \cdot (T_K(t) - T_1) + \kappa_P \cdot (T_P(t) - T_K(t)),\end{aligned}\tag{4.1}$$

gdzie:

$C_P$  - pojemność cieplna próbki,

$C_K$  - pojemność cieplna kalorymetru,

$T_P$  - temperatura próbki,

$T_K$  - temperatura kalorymetru,

$T_1$  - temperatura otoczenia,

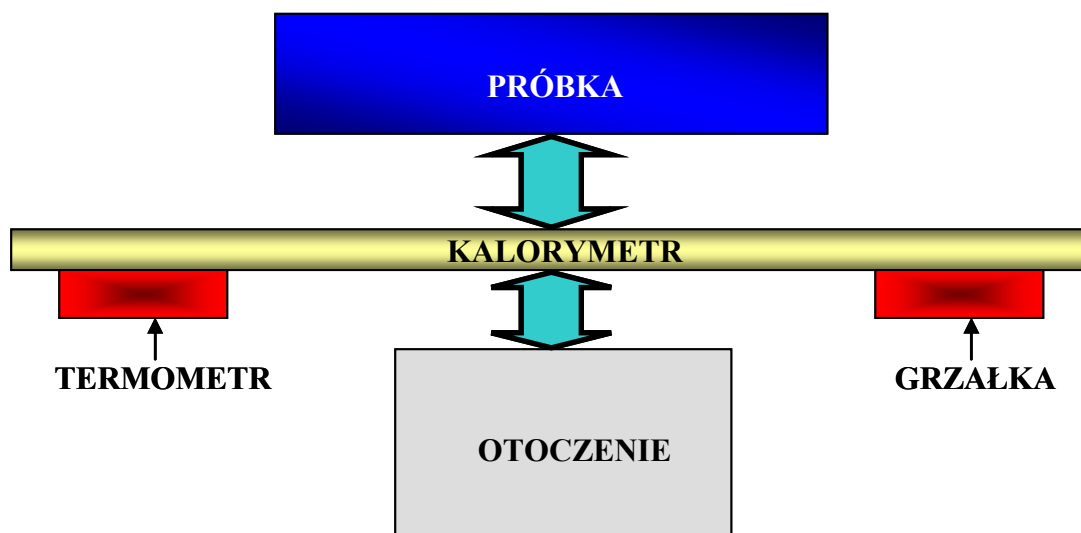
$\kappa_P$  - współczynnik przewodnictwa cieplnego pomiędzy próbką a kalorymetrem,

$\kappa_K$  - współczynnik przewodnictwa cieplnego pomiędzy kalorymetrem a otoczeniem,

$P(t)$  - moc dostarczana do kalorymetru

$t$  - czas.

W zależności od wzajemnych relacji pomiędzy współczynnikami występującymi w układzie równań (4.1) możliwe jest zastosowanie różnych metod pomiarowych.



**Rys. 4.1. Ogólny schemat układu pomiarowego, stosowanego w omówionych metodach pomiaru ciepła właściwego.**

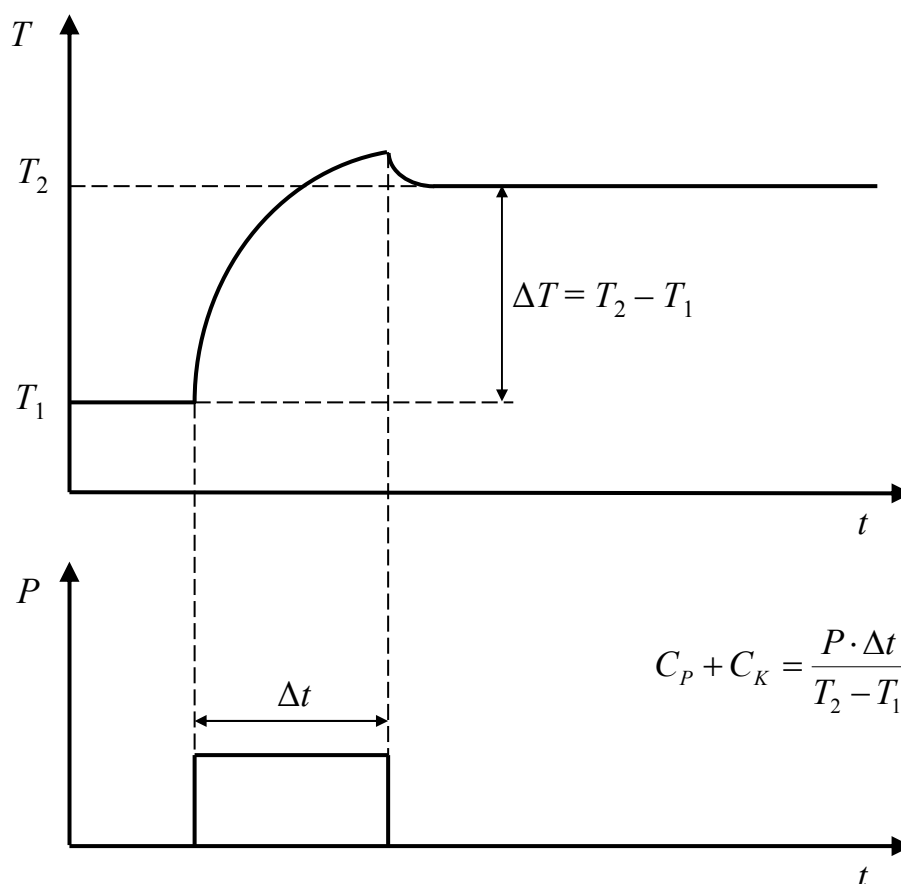
#### 4.2. Metoda adiabatyczna

Metodę tę [22] można zastosować, jeżeli możliwe jest uzyskanie bardzo dobrego odizolowania termicznego kalorymetru z próbką od otoczenia, tzn. uzyskanie warunków, w których czas relaksacji  $\tau_{K-O}$  charakteryzujący przepływ ciepła z kalorymetru do otoczenia jest rzędu kilkudziesięciu minut czy kilku godzin. Zazwyczaj jest to możliwe, gdy próbka ma dość dużą masę (rzędu co najmniej 200 mg) i pojemność cieplną. W takich warunkach można przyjąć w równaniach (4.1), że  $\kappa_K \approx 0$ .

Stosowane bywają dwa warianty tej metody:

- metoda impulsowa
- metoda ciągłego grzania.

Zasadę pomiaru ciepła właściwego w pierwszej metodzie (adiabatycznej impulsowej) przedstawia rysunek 4.2.



**Rys. 4.2. Zasada pomiaru ciepła właściwego metodą adiabatyczną impulsową ( $T$  oznacza mierzoną temperaturę kalorymetru,  $P$  - moc dostarczaną do grzałki, a  $t$  - czas).**

Początkowo stabilizowana jest temperatura wyjściowa  $T_1$ . Następnie do próbki dostarczana jest energia cieplna  $E = P \cdot \Delta t$ , gdzie  $P$  to moc impulsu ogrzewającego próbkę, a  $\Delta t$  - czas grzania. Po wyłączeniu grzania, rejestruje się proces ustalania się temperatury układu: kalorymetr z próbką, na nowym poziomie -  $T_2$ . Znając energię dostarczoną do próbki oraz zmianę temperatury układu: kalorymetr z próbką, można obliczyć pojemność cieplną kalorymetru z próbką, korzystając ze wzoru:

$$C_p + C_K = \frac{P \cdot \Delta t}{T_2 - T_1} \quad (4.2)$$

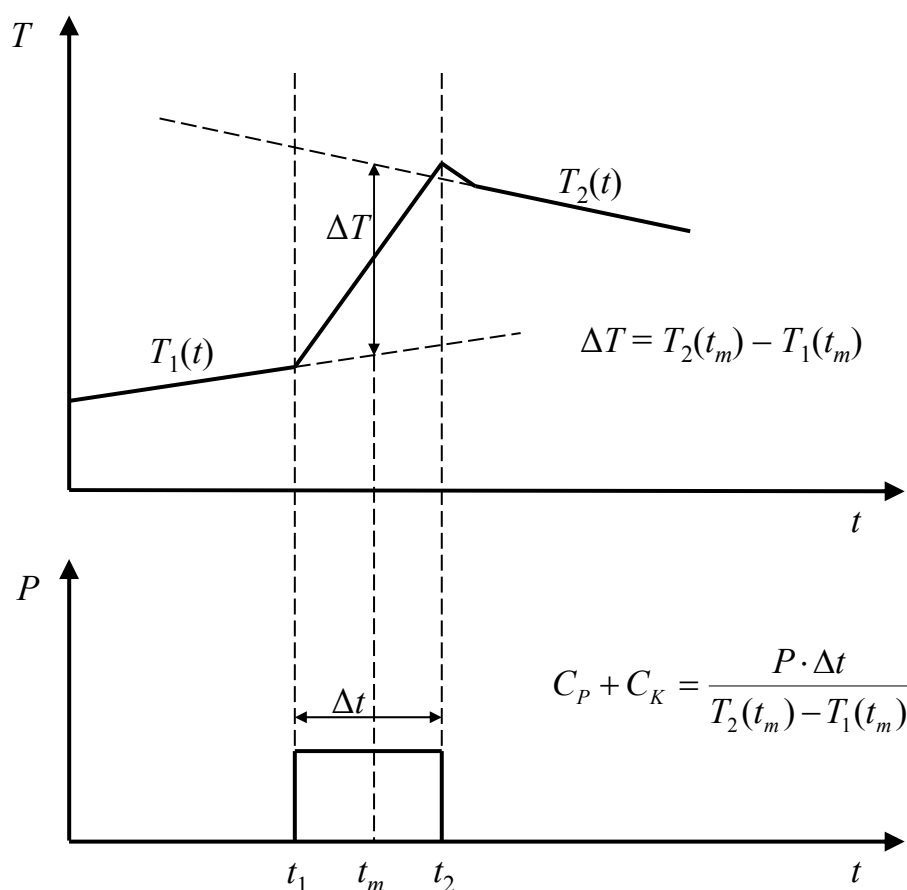
Znając pojemności cieplną kalorymetru (wyznacza się ją przeprowadzając pomiary pustego kalorymetru) można wyznaczyć ciepło właściwe próbki.

Ze względu na to, że uzyskanie warunków adiabatycznych jest bardzo trudnym zadaniem, a pomiary prowadzone tą metodą są bardzo czasochłonne, dużo częściej stosowana jest metoda kwaziadiabatyczna, w której czas relaksacji kalorymetr-otoczenie  $\tau_{k-o}$  jest rzędu kilkunastu - kilkudziesięciu minut [22], [23]. Metoda ta tym różni się (rysunek 4.3) od klasycznej metody adiabatycznej, że zarówno przed przyłożeniem impulsu ogrzewającego

próbkę, jak i po zakończeniu grzania, przez okres rzędu kilku minut rejestrowany jest dryf temperatury układu: próbka-kalorymetr. Przy odpowiednio dobranych parametrach impulsu (czas oraz moc grzania) zależności  $T_1(t)$  i  $T_2(t)$  mogą być przybliżone zależnościami liniowymi i można dokonać ich ekstrapolacji do chwili  $t_m$ , odpowiadającej połowie czasu trwania impulsu ogrzewającego. Następnie przyjmuje się, że rzeczywista zmiana temperatury próbki wywołwana przez impuls ogrzewający jest równa  $T_2(t_m) - T_1(t_m)$  i oblicza się pojemność cieplną kalorymetru z próbką ze wzoru:

$$C_P + C_K = \frac{P \cdot \Delta t}{T_2(t_m) - T_1(t_m)}. \quad (4.3)$$

Metoda ta daje dość dokładne wyniki, a równocześnie pozwala na skrócenie czasu pomiaru i może być zastosowana w przypadku nieco mniejszych próbek, o masie rzędu 100 mg.



Rys. 4.3. Zasada pomiaru ciepła właściwego metodą kwaziadiabaticzną.

W przypadku badania niektórych materiałów korzystne jest zastosowanie wariantu „ciągłego grzania” metody adiabatycznej [24]. W wariacie tym energia cieplna dostarczana jest w sposób ciągły, z zastosowaniem stałej mocy ogrzewania próbki  $P$ , i równocześnie przez cały czas rejestrowana jest zależność temperatury kalorymetru od czasu  $T_K(t)$ . Istotne jest to,

aby moc  $P$  została wybrana w taki sposób, aby można było przyjąć, iż  $\kappa_P$  jest nieskończenie duże, czyli że czas relaksacji  $\tau_{K-P}$  charakteryzujący szybkość przepływu ciepła z kalorymetru do próbki jest praktycznie równy zero, tzn.  $T_K(t) = T_P(t)$ . W takich warunkach pojemność cieplną kalorymetru z próbką można wyznaczyć korzystając ze wzoru:

$$C_P + C_K = \frac{P}{\frac{dT_K}{dt}}. \quad (4.4)$$

Metoda ta jest szczególnie przydatna w badaniach przemian fazowych, gdyż pozwala dokładniej wyznaczyć temperaturę przemiany i kształt anomalii towarzyszącej przemianie, niż metody: impulsowa adiabatyczna i kwaziadiabatyczna.

#### 4.3. Metoda relaksacyjna

Metoda relaksacyjna stosowana jest do pomiaru ciepła właściwego próbek o małej masie i pojemności cieplnej [22]. Dla próbek takich bardzo trudno jest uzyskać dobrą izolację termiczną kalorymetru z próbką od otoczenia, w efekcie czego zastosowanie metody adiabatycznej, czy kwaziadiabatycznej jest bardzo trudne.

Metoda relaksacyjna stosowana jest do pomiaru ciepła właściwego próbek o masie od  $\sim 2$  do  $\sim 1000$  mg, w sytuacji gdy czas relaksacji kalorymetr-otoczenie  $\tau_{K-O}$ , charakteryzujący proces przepływu ciepła z kalorymetru do otoczenia, jest zbyt krótki, by można było zastosować metodę kwaziadiabatyczną, a równocześnie czas relaksacji  $\tau_{K-P}$ , charakteryzujący proces przepływu ciepła z kalorymetru do próbki, jest zdecydowanie mniejszy niż  $\tau_{K-O}$ . W klasycznej postaci [25], (która była stosowana w okresie, gdy nie były dostępne mikrokomputery, które obecnie mogą być wykorzystywane do sterowania procesem pomiaru) pomiar metodą relaksacyjną polega na założeniu, iż  $\tau_{K-P} \approx 0$ , a więc  $\kappa_P \rightarrow \infty$ . W takich warunkach zachodzi relacja:  $T_P(t) = T_K(t)$ , a równania (4.1) redukują się do jednego równania o postaci:

$$(C_P + C_K) \cdot \frac{dT_P}{dt} = P(t) - \kappa_K \cdot (T_P(t) - T_1), \quad (4.5)$$

którego rozwiązaniem jest wykładnicza zależność temperatury próbki od czasu.

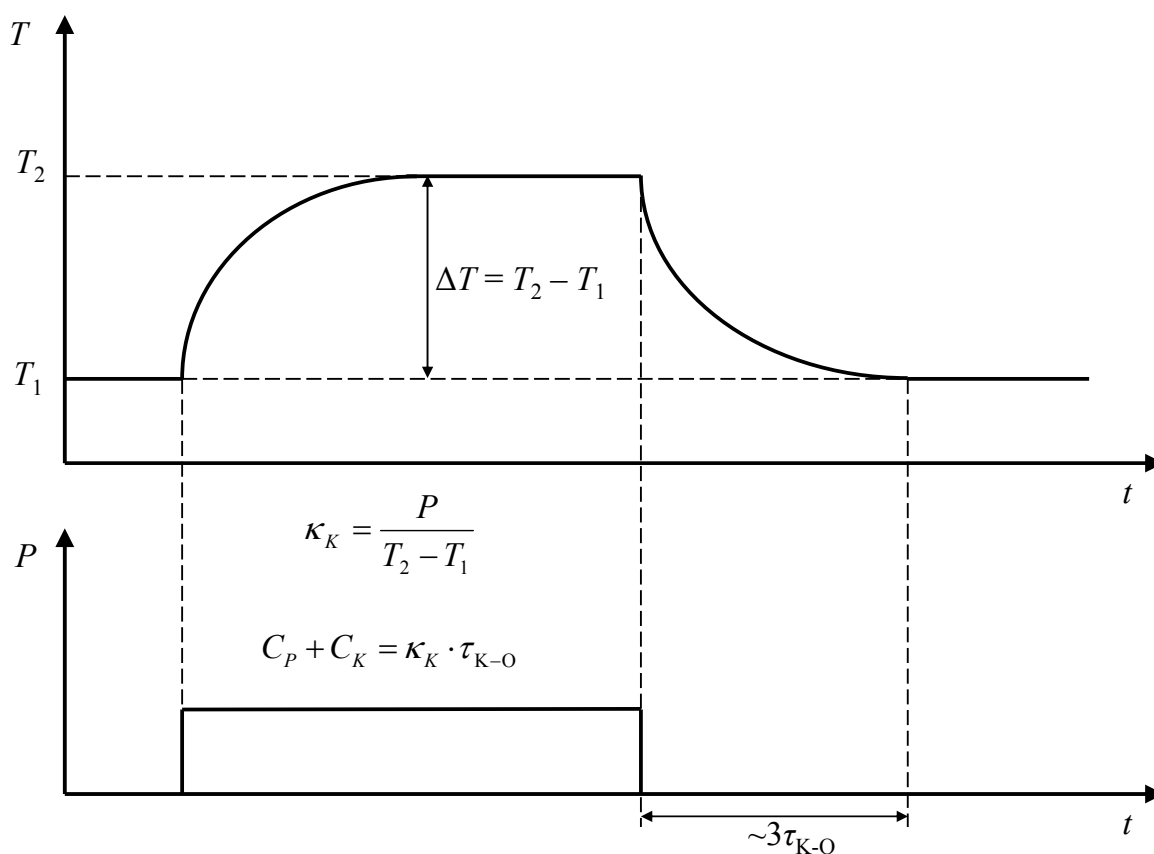
Sam pomiar pojemności cieplnej przebiega w dwóch etapach. Najpierw próbka o temperaturze początkowej  $T_1$  jest podgrzewana z mocą  $P$  aż do momentu ustalenia się równowagi termicznej, czyli aż do momentu ustalenia się pewnej równowagowej temperatury  $T_2$ , w której ilość ciepła doprowadzanego do próbki jest równa ilości ciepła odprowadzanego do otoczenia. Po osiągnięciu tego stanu możliwe jest wyznaczenie współczynnika przewodnictwa cieplnego  $\kappa_K$  pomiędzy kalorymetrem a otoczeniem - ze wzoru:

$$\kappa_K = \frac{P}{T_2 - T_1}. \quad (4.6)$$

Następnie, po wyłączeniu grzania ( $P(t) = 0$ ), rejestrowana jest wykładnicza relaksacja temperatury próbki od wartości  $T_2$  do  $T_1$ , zachodząca z czasem relaksacji  $\tau_{K-O}$ . Po wyznaczeniu  $\tau_{K-O}$  i podstawieniu zależności wykładniczej do równania (4.5) można wyznaczyć pojemność cieplną kalorymetru z próbką ze wzoru:

$$C_P + C_K = \kappa_K \cdot \tau_{K-O}. \quad (4.7)$$

Zasadę pomiaru ciepła właściwego metodą relaksacyjną (w jej klasycznej postaci) przedstawia rysunek 4.4.



**Rys. 4.4. Zasada pomiaru ciepła właściwego metodą relaksacyjną.**

W układzie PPMS, wykorzystywanym w badaniach prezentowanych w niniejszej pracy, stosowane są dwa inne warianty metody relaksacyjnej [26].

W pierwszym wariantcie - prostym, oznaczanym jako 1- $\tau$  - zależność od temperatury występującego w równaniu (4.5) współczynnika  $\kappa_K$  wyznaczana jest podczas wstępnego,

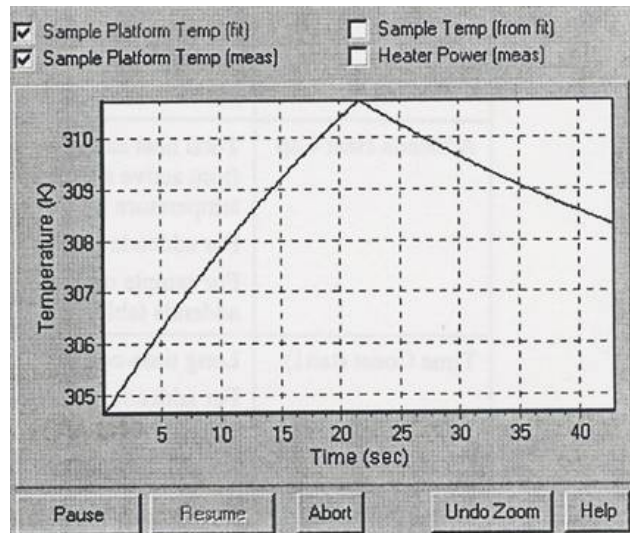
skalującego pomiaru pustego kalorymetru. Podczas pomiarów zasadniczych kalorymetr lub kalorymetr z próbką jest ogrzewany nie aż do osiągnięcia stanu równowagi, a przez pewien krótszy, wybrany okres (zazwyczaj równy szacowanej wartości  $\tau_{K-O}$ ). Temperatura kalorymetru z próbką jest rejestrowana zarówno podczas ogrzewania, jak i przez taki sam czas po wyłączeniu ogrzewającego impulsu. Następnie odpowiedni program komputerowy wyznacza pojemność cieplną kalorymetru z próbką oraz ciepło właściwe próbki, dopasowując zależność wykładniczą do zarejestrowanych zależności temperatury od czasu. Wariant prosty wykorzystywany jest głównie podczas pomiarów pojemności cieplnej pustego kalorymetru oraz podczas skalujących pomiarów pojemności cieplnej kalorymetru z umieszczoną na nim kroplą apiezonu, który w kolejnym cyklu będzie stosowany jako ośrodek zapewniający mechaniczne połączenie próbki z kalorymetrem oraz kontakt termiczny pomiędzy próbką i kalorymetrem.

Drugi wariant - tzw. metoda 2- $\tau$ , opracowana została przez producenta systemu PPMS, firmę Quantum Design. Metoda 2- $\tau$  jest nieco bardziej złożona, ale umożliwia uwzględnienie faktu, że kontakt termiczny pomiędzy próbką i kalorymetrem może nie być idealny. Przepływ ciepła w takim układzie opisywany jest przez układ równań (4.1), w którym współczynnik  $\kappa_P$  ma skończoną wartość, czas relaksacji  $\tau_{K-P}$  jest większy od zera, a moc ogrzewająca próbkę  $P(t)$  ma wartość  $P_0$  w okresie, w którym impuls ogrzewający jest doprowadzony do grzałki i wartość 0 - po wyłączeniu tego impulsu. Zależności temperatury kalorymetru i temperatury próbki od czasu, będące rozwiązaniem układu równań (4.1), mają ogólną postać:

$$\begin{aligned} T_P(t) &= G_P + A_P \exp\left(-\frac{t}{\tau_{K-O}}\right) + B_P \exp\left(-\frac{t}{\tau_{K-P}}\right), \\ T_K(t) &= G_K + A_K \exp\left(-\frac{t}{\tau_{K-O}}\right) + B_K \exp\left(-\frac{t}{\tau_{K-P}}\right), \end{aligned} \quad (4.8)$$

gdzie  $T_P$  oznacza temperaturę próbki,  $T_K$  - temperaturę kalorymetru, natomiast  $G_P$ ,  $A_P$ ,  $B_P$ ,  $G_K$ ,  $A_K$ ,  $B_K$ , są stałymi, które można wyznaczyć podstawiając wyrażenia (4.8) do układu równań (4.1). Dopasowując zależności (4.8) do zarejestrowanej doświadczalnie (rysunek 4.5) zależności  $T_K(t)$  otrzymuje się poszukiwaną wartość pojemności cieplnej próbki oraz wartości parametrów  $\tau_{K-P}$  i  $\tau_{K-O}$ .





**Rys. 4.5. Zarejestrowana doświadczalnie zależność temperatury kalorymetru od czasu w metodzie relaksacyjnej 2- $\tau$ . Obraz z ekranu monitora komputera sterującego PPMS.**

#### 4.4. Metoda zmiennoprądowa

Metoda zmiennoprądowa umożliwia pomiar ciepła właściwego w stałej temperaturze w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego [22], [27], [28]. Pozwala ona mierzyć ciepło właściwe próbek o bardzo małej masie (rzędu kilku miligramów). Wymagane są jednak próbki o bardzo dobrym przewodnictwie cieplnym - czas relaksacji wewnątrz próbki oraz czas relaksacji próbka-kalorymetr  $\tau_{K-P}$  nie może być większy niż kilka milisekund.

Zasada pomiaru przedstawia się następująco: układ składający się z kalorymetru i próbki utrzymywany jest w średniej temperaturze  $T_1$  i ogrzewany jest zmiennym prądem o częstości  $\omega$ . Moc ogrzewająca próbkę wynosi  $P = P_0 \cdot (\cos(\omega t))^2$ , zaś czas relaksacji temperatury układu: kalorymetr z próbka, do temperatury otoczenia jest rzędu 1 - 10 sekund.

Pojemność cieplna próbki dana jest wzorem:

$$C_P = \frac{P_0}{\omega \Delta T}, \quad (4.9)$$

gdzie  $\Delta T$  jest amplitudą następujących z częstością  $2\omega$  oscylacji temperatury próbki.

## 5. Aparatura pomiarowa

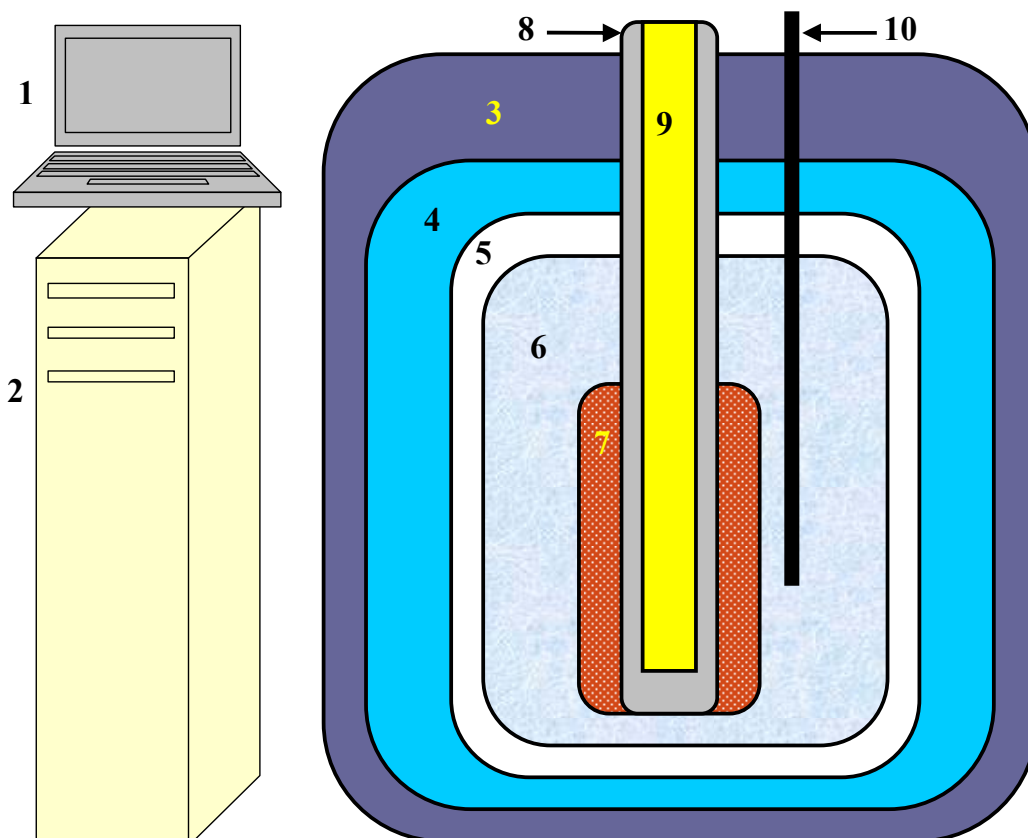
### 5.1. Physical Property Measurement System (PPMS) - poglądowy obraz

Podstawową aparaturą pomiarową było urządzenie do pomiaru właściwości fizycznych: Physical Property Measurement System (PPMS), firmy Quantum Design. Urządzenie to było wyposażone w moduły (opcje) pomiarowe, umożliwiające przeprowadzenie prezentowanych w niniejszej pracy pomiarów: ciepła właściwego, momentu skręcającego i namagnesowania [29].

Pomiary ciepła właściwego były prowadzone w zakresie temperatur od  $\sim 2$  do  $\sim 400$  K, w polu magnetycznym do 9 T. Dokładność pomiaru wartości temperatury była rzędu  $\pm 0,5\%$ . Stabilność zadanych wartości temperatury była nie gorsza niż  $0,2\%$  dla temperatur poniżej 10 K, natomiast dla temperatur powyżej 10 K stabilność zadanych wartości temperatury była nie gorsza niż  $0,02\%$ .

Schemat układu PPMS przedstawiony jest na rysunku 5.1. Przyrząd ten składa się z kilku modułów, wśród których wyróżnić można:

- Aluminiowy zbiornik, w którym umieszczony jest odizolowany próżniowo, otoczony ekranem azotowym zbiornik ciekłego helu. W ciekłym helu zanurzony jest nadprzewodzący solenoid (wykonany ze stopu niobu i tytanu), wytwarzający pole magnetyczne do 9 T. Wewnątrz solenoidu umieszczona jest komora stabilizacji temperatury. Komora wyposażona jest w system regulacji i stabilizacji temperatury w zakresie od 2 do 400 K. System stabilizacji temperatury jest unikatowym rozwiązaniem technicznym opracowanym przez Quantum Design i, w szczególności, zapewnia płynną regulację temperatury w zakresie od 2 do 7 K (w przeciwieństwie do podobnych systemów oferowanych przez innych wytwórców). Ma to duże znaczenie, gdyż w zakresie 2 - 7 K, ze względu na bliskość temperatury wrzenia ciekłego helu, wiele standardowych układów regulacji temperatury zawodzi. Wewnątrz komory stabilizacji temperatury umieszczona jest komora próbki, w której wnętrzu umieszczane są - w zależności od potrzeby - różne moduły/opcje pomiarowe. We wnętrzu zbiornika helowego umieszczona jest też kriopompa wytwarzająca w komorze próbki wysoką próżnię ( $\sim 10^{-6}$  Tr), niezbędną przy prowadzeniu pomiarów ciepła właściwego i przewodnictwa cieplnego (wysoka próżnia zapewnia odizolowanie termiczne kalorymetru od otoczenia).
- Moduł elektroniczny w postaci szafki zawierającej przyrządy elektroniczne niezbędne do dokonywania pomiaru różnych wielkości fizycznych, a także regulacji temperatury i zasilania magnezu nadprzewodzącego, oraz pompę rotacyjną umożliwiającą wypełnianie komory próbki helem.
- Komputer ze specjalistycznym oprogramowaniem, pozwalającym na sterowanie procesem pomiaru.



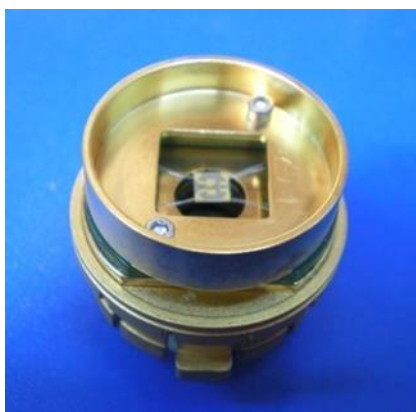
**Rys. 5.1. Ogólny schemat układu PPMS. Oznaczenia: 1 - komputer sterujący procesem pomiaru, 2 - szafka elektroniczna (zawiera przyrządy elektroniczne oraz pompę rotacyjną), 3 - aluminiowy zbiornik z superizolacją i płaszczem próżniowym, 4 - zbiornik ciekłego azotu, 5 - płaszcz próżniowy, 6 - zbiornik ciekłego helu, 7 - magnes nadprzewodzący, 8 - komora stabilizacji temperatury, 9 - komora próbki, 10 - kriopompa.**

## 5.2. Moduł do pomiaru ciepła właściwego PPMS (opcja HC)

Moduł ten służy do mierzenia pojemności cieplnej próbek przy stałym ciśnieniu [26]. Umożliwia on pomiar ciepła właściwego w funkcji temperatury w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Pomiar realizowany jest metodą relaksacyjną.

Kalorymetr używany do pomiaru pojemności cieplnej przedstawiony jest na rysunku 5.2. Skonstruowany jest on z polowanej miedzi - co zapewnia wysoką jednorodność temperatury. Cylindryczny spód kalorymetru zawiera złącze elektryczne służące do połączenia kalorymetru z dnem komory próbki PPMS i zapewnia kontakt termiczny pomiędzy kalorymetrem i komorą próbki. Centralną część kalorymetru stanowi niewielka szafirowa platforma (o wymiarach 3 x 3 mm), do spodu której przyklejony jest termometr i

grzałka. Platforma zawieszona jest w próżni za pomocą ośmiu cienkich drutów (po cztery z każdej strony platformy), które są równocześnie przewodami elektrycznymi umożliwiającymi pomiar temperatury i pomiar mocy dostarczanej do grzałki. Zapewniają one również kontakt termiczny pomiędzy platformą a obudową kalorymetru, która pełni funkcję ekranu termicznego. W obudowie kalorymetru znajduje się dodatkowy termometr zapewniający precyzyjną stabilizację temperatury otoczenia.



**Rys. 5.2. Fotografia kalorymetru użytego do badań ciepła właściwego.**

Kalorymetr przystosowany jest do pomiarów próbek o masie od  $\sim 1$  do  $\sim 200$  mg. Próbka przyklejana jest do szafirowej platformy kalorymetru za pomocą standardowego kriogenicznego smaru Apiezon N lub kleju GE-varnish. Podczas przyklejania i odklejania próbki kalorymetr można umieścić w specjalnej stacji montażowej, co znacznie ułatwia proces oraz chroni platformę kalorymetru i podtrzymujące ją druty przed uszkodzeniem.

Kalorymetr wraz z próbką umieszczany jest wewnątrz komory próbki, na jej dnie, za pomocą specjalnego chwytaka. W trakcie pomiaru wewnątrz komory próbki panuje wysoka próżnia ( $\sim 10^{-6}$  Tr), co minimalizuje wymianę ciepła pomiędzy kalorymetrem z próbką i otoczeniem.

Programując odpowiednią sekwencję pomiarową, użytkownik może sterować procesem pomiaru, np. ustalać liczbę punktów pomiarowych i ich gęstość w danym zakresie temperatury, ustawiać wartość zewnętrznego pola magnetycznego, czy wreszcie decydować czy pomiar ma się odbywać przy ogrzewaniu czy przy ochładzaniu próbki.

Podczas pomiaru mierzona jest całkowita pojemność cieplna układu: kalorymetr z próbką. W celu wyznaczenia ciepła właściwego samej próbki trzeba najpierw wykonać pomiar pojemności cieplnej pustego kalorymetru lub kalorymetru z umieszczoną kroplą Apiezonu N (lub kleju GE-varnish), która będzie wykorzystana do umieszczenia próbki na platformie kalorymetru. Podczas pomiaru kalorymetru z próbką system automatycznie oblicza ciepło właściwe samej próbki, poprzez odjęcie od zmierzonej pojemności cieplnej kalorymetru z próbką - zmierzonej uprzednio pojemności cieplnej kalorymetru (pustego lub z

kroplą apiezonu czy kleju). W przypadku stosowania wysychającego kleju GE-varnish źródłem dodatkowego błędu pomiarowego (zazwyczaj nie większego niż 1%) jest to, że przy pomiarze bez próbki mierzona jest wzorcowa kropla kleju, a pomiaru pojemności cieplnej próbki dokonuje się, stosując inną porcję kleju i zakładając, że użyta zostanie taka sama ilość kleju.

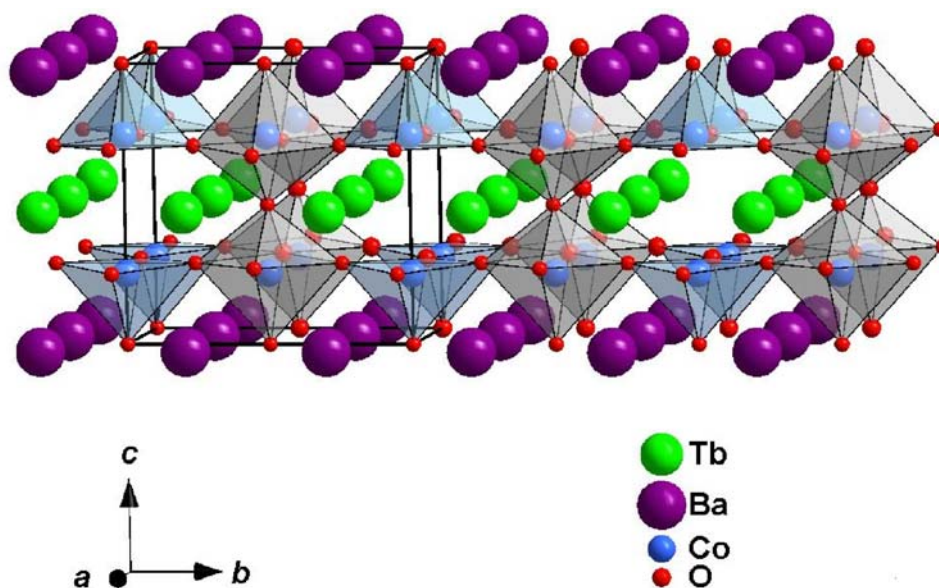
## 6. Kobaltyty warstwowe z rodziny $RBaCo_2O_{5,5}$ - właściwości, rezultaty przeprowadzonych badań i analiza wyników

### 6.1. Podstawowe właściwości związków $RBaCo_2O_{5,5}$

Kobaltyty warstwowe z rodziny  $RBaCo_2O_{5+x}$ , podobnie jak manganity i nadprzewodniki wysokotemperaturowe, należą do bardzo interesującej i szczególnie intensywnie badanej w ostatnich latach grupy tzw. materiałów o silnie skorelowanych elektronach, tj. materiałów, w których oddziaływania kulombowskie pomiędzy elektronami są bardzo silne ( $\sim 3$  eV) i stają się dominującym wkładem w hamiltonianie układu.

Kobaltyty warstwowe z rodziny  $RBaCo_2O_{5+x}$  mają rombowa strukturę krystaliczną, będącą modyfikacją struktury idealnego perowskitu (rysunek 1.1 w rozdziale „Wprowadzenie i cel pracy”), czyli związku o ogólnym wzorze  $ABO_3$ . W strukturze tej pozycje  $B$  obsadzone są przez jony kobaltu, natomiast pozycje  $A$  obsadzone są - w równych proporcjach - przez jony Ba i jony  $R$  ( $R$  oznacza jon z grupy ziem rzadkich, albo jon itru - zależnie od związku), w taki sposób, że tworzy się sekwencja warstw  $[BaO]-[CoO_2]-[RO_x]-[CoO_2]$  wzdłuż osi krystalograficznej  $c$  [30], [31].

Zawartość tlenu w płaszczyznach  $[RO_x]$  może być modyfikowana w szerokim zakresie  $x$  (od 0 do 1). Jeżeli z płaszczyzn  $[RO_x]$  zostaną usunięte wszystkie jony tlenu - co odpowiada przypadkowi  $x = 0$  - to otrzymuje się związek z rodziny  $RBaCo_2O_5$ , w którym wszystkie jony kobaltu posiadają piramidalne otoczenia tlenowe. Związki  $RBaCo_2O_6$  (przypadek  $x = 1$ ) odpowiadają sytuacji, gdy z płaszczyzn  $[RO_x]$  nie został usunięty żaden jon tlenu. W takim przypadku wszystkie jony kobaltu posiadają oktaedryczne otoczenia tlenowe. Jeżeli jeden jon tlenu zostanie usunięty z co drugiej pary komórek elementarnych idealnego perowskitu - co odpowiada przypadkowi  $x = 0,5$  - to otrzymuje się związek z rodziny  $RBaCo_2O_{5,5}$ , w którym jony kobaltu posiadają zarówno oktaedryczne jak i piramidalne otoczenia tlenowe [30], [32]. Powstałe w ten sposób luki tlenowe wykazują silną tendencję do porządkowania się wzdłuż osi krystalograficznej  $a$  w relatywnie wysokich temperaturach (np. dla związku  $TbBaCo_2O_{5,5}$  - w temperaturze około 770 K). W ten sposób powstaje rombowa struktura, zaprezentowana na rysunku 6.1 i opisywana przez grupę przestrzenną  $Pmmm$ .



Rys. 6.1. Struktura krystaliczna związku  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  (grupa przestrzenna  $Pmmm$ ) - przedstawiciela kobaltytów warstwowych z rodziny  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ .

Możliwość otrzymywania stabilnych związków  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  dla wartości  $x$  zmieniających się w dużym zakresie oznacza, że w materiałach tych jony kobaltu występują na różnych stopniach utlenienia. Na przykład w związkach z  $x = 0$  połowa jonów kobaltu znajduje się w stanie ładunkowym  $3+$  a połowa - w stanie ładunkowym  $2+$ , podczas gdy w związkach z  $x = 1$  połowa jonów kobaltu znajduje się w stanie ładunkowym  $3+$  a połowa - w stanie ładunkowym  $4+$ .

W kobaltytach warstwowych z rodziny  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  - której badania są przedmiotem niniejszej pracy - wszystkie jony kobaltu znajdują się w stanie ładunkowym  $3+$ .

Związki  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  wykazują szereg interesujących właściwości fizycznych, takich jak:

- Wspomniane już występowanie jonów kobaltu w otoczeniach tlenowych o różnej symetrii - w otoczeniach oktaedrycznych i w otoczeniach piramidalnych.
- Występowanie jonów  $\text{Co}^{3+}$  w trzech różnych stanach spinowych, tzn.: w stanie wysokospinowym (o wartości spinu  $S = 2$  i konfiguracji elektronowej  $t_{2g}^4 e_g^2$ ), w stanie średniospinowym ( $S = 1$ ,  $t_{2g}^5 e_g^1$ ) i w stanie niskospinowym ( $S = 0$ ,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ). Właściwość ta wynika z tego, że energia oddziaływania jonów kobaltu z polem krystalicznym jest porównywalna ze sprzężeniem Hunda, czyli wewnątrzjonowym oddziaływaniem wymiany wymuszającym równoległe uporządkowanie spinów elektronów. Jony kobaltu występujące w różnych stanach spinowych, różnią się nie tylko wartością spinu, lecz także promieniem jonowym, co w rezultacie daje silne sprzężenie pomiędzy spinowymi, orbitalnymi, ładunkowymi i sieciowymi stopniami swobody [33].
- Duży magnetoopór i występowanie przejścia metal - izolator [31], [34], [35], [36]. W przeciwieństwie do manganitów, w których przejście tego typu jest stowarzyszone z przemianą ferromagnetyk - paramagnetyk, w kobaltytach warstwowych  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$

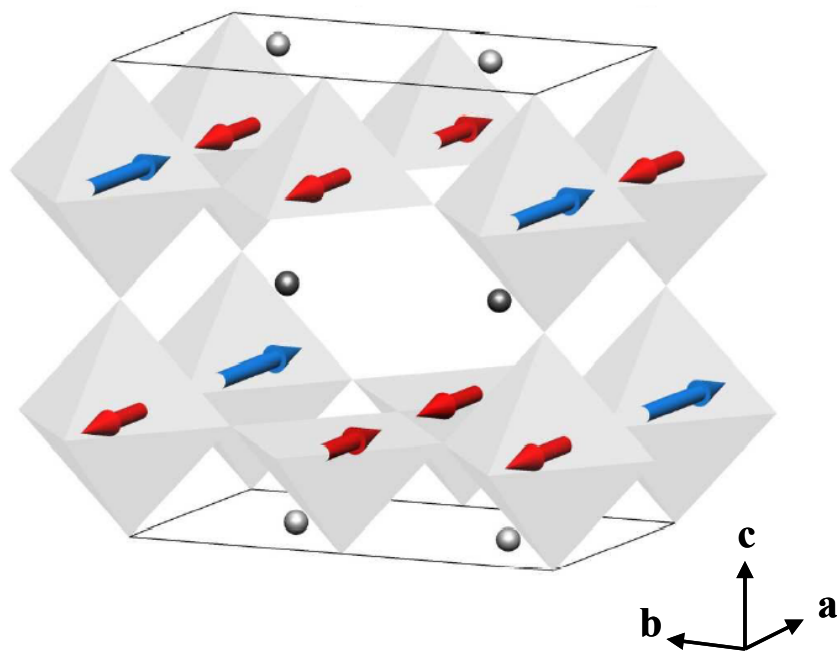
przejście metal - izolator jest odseparowane od przemiany magnetycznej (temperatury obu przemian są wyraźnie różne). Ponadto - również inaczej niż w przypadku manganitów - faza niskotemperaturowa, uporządkowana magnetycznie jest fazą o wysokiej wartości oporu elektrycznego, charakterystycznej dla izolatorów, podczas gdy faza wysokotemperaturowa, paramagnetyczna, jest fazą niskooporową, metaliczną [30]. Powyższe fakty dowodzą, że oddziaływanie wymiany podwójnej - które w manganitach odpowiedzialne jest za występowanie przejścia metal - izolator i wykazywany przez te materiały kolosalny magnetoopór - nie jest oddziaływaniem odpowiedzialnym za występowanie magnetooporu i przejścia metal - izolator w kobałtytach  $RBaCo_2O_{5,5}$ .

- Wspomniane już porządkowanie się luk tlenowych wzdłuż osi krystalograficznej  $a$  w wysokich temperaturach prowadzi do powstania kanałów umożliwiających dyfuzję jonów tlenu, dając w rezultacie duże przewodnictwo jonowe kobałtytów warstwowych  $RBaCo_2O_{5,5}$  w wysokich temperaturach. Właściwość ta w połączeniu z dużym przewodnictwem elektrycznym - faza wysokotemperaturowa jest fazą metaliczną - sprawia, że związki te są uważane za idealne materiały do wytwarzania katod w ogniwach paliwowych ze stałym elektrolitem tlenkowym, tj. w ogniwach typu: solid-oxide fuel cell (SOFC) [37], [38].
- Występowanie dużej anizotropii magnetokrystalicznej w podsieci jonów kobaltu. Właściwość ta sprawia, że można mówić o tych związkach jako o układach isingowskich, w których momenty magnetyczne jonów kobaltu skierowane są wzdłuż osi krystalograficznej  $a$  [39], [40], [41]. Przykładowo, badania przeprowadzone dla związku  $GdBaCo_2O_{5,5}$  [42] wykazały, że momenty magnetyczne jonów kobaltu są silnie „związane” z kierunkiem krystalograficznym  $a$ , a pole magnetyczne  $B = 7$  T, przyłożone wzdłuż kierunku krystalograficznego  $b$  lub kierunku  $c$ , nie jest w stanie ustawić momentów magnetycznych jonów kobaltu równoległe do tych kierunków. Pole to powoduje jedynie niewielkie odchylenie momentów magnetycznych od ich osi łatwej - czyli kierunku krystalograficznego  $a$ . W pracy [42] oszacowano energię anizotropii magnetokrystalicznej przypadającą na jeden jon kobaltu dla związku  $GdBaCo_2O_{5,5}$  i stwierdzono, że ma ona wartość około 10 meV.
- Bardzo bogaty diagram fazowy z licznymi przejściami fazowymi różnej natury - zarówno spontanicznymi, jak i indukowanymi przez pole magnetyczne [30], [34], [35], [36], [43], [44]. W większości kobałtytów  $RBaCo_2O_{5,5}$  obserwuje się następujący szereg transformacji przy obniżaniu temperatury:
  - porządkowanie się luk tlenowych,
  - przejście metal - izolator,
  - przemiana paramagnetyk - ferrimagnetyk,
  - przejście ze stanu ferrimagnetycznego do stanu antyferromagnetycznego AF1,
  - przemiana pomiędzy dwoma stanami antyferromagnetycznymi: stanem antyferromagnetycznym AF1 i niskotemperaturowym stanem antyferromagnetycznym AF2,
  - porządkowanie się momentów magnetycznych jonów  $R^{3+}$ .



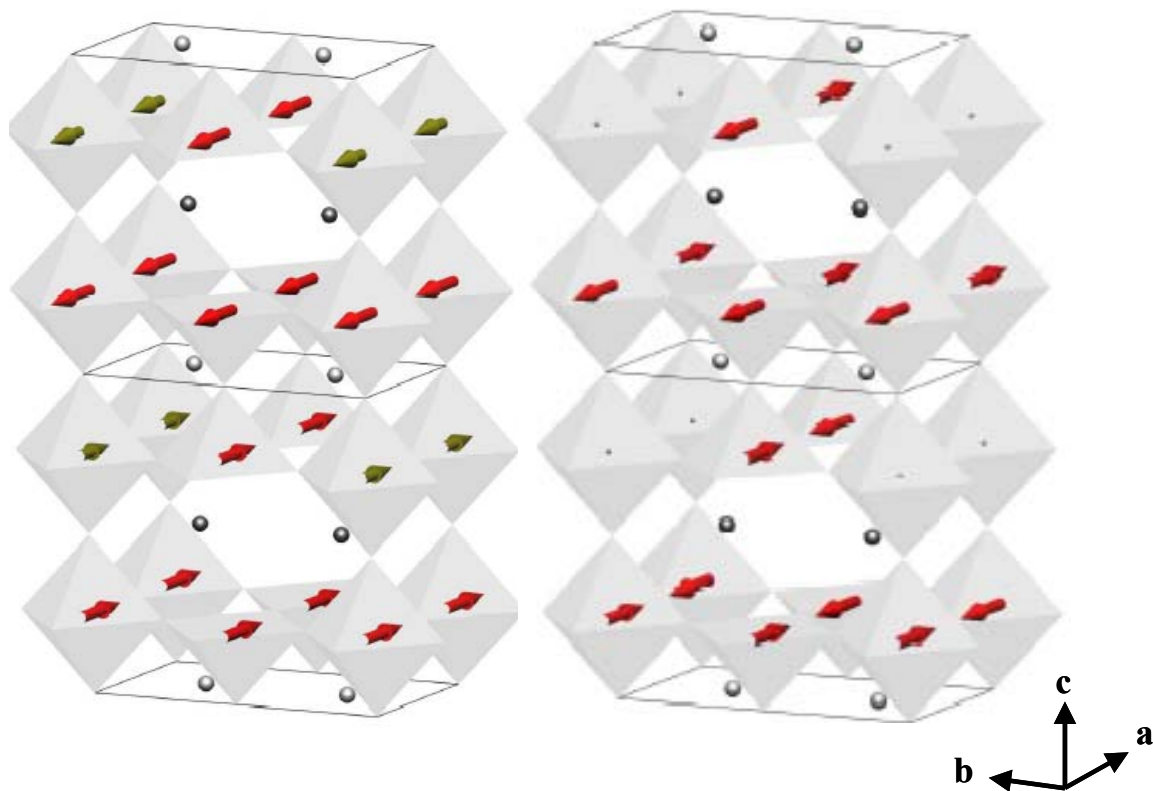
Użyte powyżej określenia: stan ferrimagnetyczny, stan antyferromagnetyczny AF1 oraz stan antyferromagnetyczny AF2, dotyczą dalekozasięgowego uporządkowania momentów magnetycznych jonów kobaltu.

Należy podkreślić, że pomimo intensywnych badań, nie zostało do tej pory ustalone, czy wszystkie transformacje występujące w związkach  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  mają charakter dobrze zdefiniowanych przejść fazowych, nie jest też wystarczająco dobrze poznana fizyczna natura tych przemian. W szczególności, nie jest dobrze poznany mechanizm fizyczny przejścia metal - izolator, ani też natura transformacji pomiędzy dwoma stanami antyferromagnetycznymi, AF1 i AF2, jak również dokładna struktura magnetyczna obu tych stanów antyferromagnetycznych. Osiągnięto jedynie zgodność co do tego, że przejście metal - izolator wiąże się ze zmianą stanu spinowego jonów kobaltu w pozycjach oktaedrycznych. Ponadto, przedstawione w pracy [39] badania struktury magnetycznej kilku związków z rodziny  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , przeprowadzone metodą relaksacji spinu mionów (muon spin relaxation method, w skrócie  $\mu\text{SR}$ ) [12], wskazują na to, że oba stany antyferromagnetyczne: AF1 i AF2, są mieszaniną kilku różnych konfiguracji antyferromagnetycznych. Rysunki 6.2 oraz 6.3 (zaczepnięte z pracy [39]) przedstawiają strukturę fazy ferrimagnetycznej oraz strukturę dwóch konfiguracji antyferromagnetycznych tworzących stan AF1 w związku  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ .



**Rys. 6.2.** Struktura fazy ferrimagnetycznej związku  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , wyznaczona w pracy [39]. Strzałki ilustrują orientację momentów magnetycznych jonów kobaltu. Czerwone strzałki oznaczają jony kobaltu w stanie średnospinowym, natomiast niebieskie strzałki oznaczają jony kobaltu w stanie wysokospinowym.





**Rys. 6.3. Struktura dwóch konfiguracji antyferromagnetycznych, tworzących stan antyferromagnetyczny AF1 w związku  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,49}$ , wyznaczona w pracy [39]. Strzałki ilustrują orientację momentów magnetycznych jonów kobaltu. Czerwone strzałki oznaczają jony kobaltu w stanie średniospinowym, natomiast ciemnozielone strzałki i szare punkty oznaczają jony kobaltu w stanie niskospinowym.**

Innym interesującym faktem dotyczącym kobałtytów warstwowych  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  jest to, że ich struktura krystaliczna jest podobna do struktury krystalicznej nadprzewodników wysokotemperaturowych, chociaż same te związki nie wykazują nadprzewodnictwa.

## 6.2. Motywacja badań ciepła właściwego wybranych kobałtytów warstwowych $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ( $R = \text{Y, Gd, Tb}$ )

Jak wspomniano już w podrozdziale 6.1, kobałtyty warstwowe  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  cechuje bardzo bogaty diagram fazowy z licznymi przemianami fazowymi, zarówno magnetycznymi, jak i z przejściem metal - izolator. Natura fizyczna wielu z tych przemian wciąż nie jest wystarczająco dobrze poznana - dotyczy to zwłaszcza przejścia metal - izolator i przemiany pomiędzy dwoma stanami antyferromagnetycznymi, AF1 i AF2. Wciąż istnieje też wiele kontrowersji co do rzeczywistej struktury poszczególnych faz magnetycznych. W tej sytuacji dziwić może fakt, że niewiele jest w literaturze wyników badań właściwości termicznych tych materiałów - zwłaszcza ciepła właściwego, które jest wielkością fizyczną bardzo czułą na wszelkiego rodzaju przejścia fazowe i niosącą o nich cenne informacje. Postanowiono więc wypełnić tę lukę i przeprowadzić badania ciepła właściwego kilku wybranych związków z

rodziny  $RBaCo_2O_{5,5}$  - w funkcji temperatury, dla szeregu ustalonych wartości zewnętrznego pola magnetycznego.

Przeprowadzone pomiary ciepła właściwego miały na celu zbadanie przejść fazowych występujących w kobaltach warstwowych  $RBaCo_2O_{5,5}$ , określenie rodzaju tych przejść fazowych i zbadanie wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na te przemiany fazowe.

Do badań zostały wybrane trzy związki z rodziny kobaltów warstwowych  $RBaCo_2O_{5,5}$ :

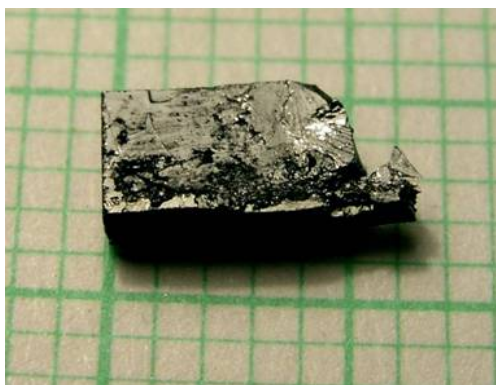
- związek  $YBaCo_2O_{5,5}$ ,
- związek  $GdBaCo_2O_{5,5}$ ,
- związek  $TbBaCo_2O_{5,5}$ .

Jak wspomniano już w rozdziale „Wprowadzenie i cel pracy”, wybór tych trzech związków był spowodowany tym, że:

- Jony itru ( $Y^{3+}$ ) są jonami niemagnetycznymi - mają wypełnione powłoki elektronowe - a więc wpływ pola krystalicznego na ich poziomy energetyczny jest zaniedbywalny. W rezultacie związek  $YBaCo_2O_{5,5}$  może być wykorzystany w celu wyznaczenia związanego z jonami kobaltu wkładu do ciepła właściwego, a także w celu wyznaczenia fononowego wkładu do ciepła właściwego.
- Jony gadolinu ( $Gd^{3+}$ ) posiadają niezerowy moment magnetyczny, co sprawia, że silnie reagują na przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego natomiast wpływ pola krystalicznego na ich stan kwantowy jest zaniedbywalny - ze względu na to, że ich multiplet podstawowy ( $^8S_{7/2}$ ) jest orbitalnym singletem.
- Jony terbu ( $Tb^{3+}$ ) są jonami magnetycznymi, wrażliwymi na wpływ zarówno pola magnetycznego, jak i pola krystalicznego. Dzięki temu badanie związku  $TbBaCo_2O_{5,5}$  stwarza - poprzez porównanie z właściwościami związku gadolinowego - możliwość porównania wpływu pola krystalicznego i wpływu oddziaływań wymiennych  $R-Co$  na właściwości magnetyczne jonów  $R$ .

### 6.3. Preparatyka próbek $RBaCo_2O_{5,5}$ ( $R = Y, Gd, Tb$ ) i sposób pomiaru próbek proszkowych

W badaniach wykorzystano próbki proszkowe związków:  $YBaCo_2O_{5,49}$ ,  $GdBaCo_2O_{5,5}$  i  $TbBaCo_2O_{5,51}$ , oraz monokryształ  $TbBaCo_2O_{5,5}$ . Wszystkie te próbki zostały wytworzone przez grupę prof. K. Condera w Laboratory for Developments and Methods, Paul Scherrer Institute, w Villigen, w Szwajcarii. Próbki proszkowe uzyskano metodą reakcji w fazie stałej [30], natomiast monokryształ związku  $TbBaCo_2O_{5,5}$  został wyhodowany metodą topnienia strefowego (rys. 6.4). Zawartość tlenu we wszystkich badanych próbkach została wyznaczona za pomocą analizy termogravimetrycznej, oraz standardowej metody miareczkowania jodometrycznego.



**Rys. 6.4. Fotografia monokryształu  $TbBaCo_2O_{5,5}$  użytego do badań.**

Monokryształ związku terbowego miał masę 5,702 mg. Przyklejano go bezpośrednio do platformy kalorymetru przy użyciu kleju GE-varnish.

Pomiary ciepła właściwego próbek proszkowych [45] przeprowadzono wykorzystując miniaturowe aluminiowe naczynka wagowe (tygły), produkowane przez firmę Mettler Toledo z przeznaczeniem do analizy termogravimetrycznej. Tygły te miały formę cylindrów o wysokości około 1,6 mm i średnicy 6 mm i były wyposażone w wieczka, co pozwalało na szczelne zamknięcie w nich próbek proszkowych - po wsypaniu odpowiedniej ilości proszku, tygły zamykano przy użyciu trzpienia i prasy ręcznej. Tygiel z zamkniętą w nim próbką proszkową przyklejano do kalorymetru przy użyciu kleju GE-varnish (rys. 6.5). Wszystkie użyte do pomiarów tygły miały bardzo podobną masę. Wynosiła ona w przybliżeniu  $(22,2 \pm 0,3)$  mg (łącznie masa cylindra i wieczka). Masa próbek proszkowych zawierała się w granicach 55 - 100 mg.

W celu wyznaczenia zależności temperaturowej ciepła właściwego samych próbek proszkowych wykonano najpierw pomiary pojemności cieplnej pustego wzorcowego tygla o masie  $(22,220 \pm 0,001)$  mg. W czasie pomiarów pojemności cieplnej tygla zawierającego próbkę proszkową, system automatycznie obliczał ciepło właściwe samej próbki proszkowej, poprzez odjęcie od zmierzonej pojemności cieplnej tygla z próbką - pojemności cieplnej pustego tygla. Tę ostatnią wielkość wyznaczano jako iloczyn pojemności cieplnej tygla wzorcowego i stosunku masy tygla aktualnie używanego do masy tygla wzorcowego.



**Rys. 6.5. Fotografia tygla z próbką proszkową przyklejonego do kalorymetru.**

#### 6.4. Zależności ciepła właściwego od temperatury i pomiary uzupełniające

Ciepło właściwe próbek proszkowych i monokryształu  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  zmierzono metodą relaksacyjną przy użyciu urządzenia Physical Property Measurement System (PPMS).

Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od 2 - 3 K do 385 K (dolna granica zakresu temperatury zależała od masy konkretnej próbki i jej sprzężenia termicznego z kalorymetrem) w zerowym polu magnetycznym i dla kilku ustalonych wartości zewnętrznego pola magnetycznego  $B$  - z zakresu od 1 do 9 T. W przypadku monokryształu  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  pole magnetyczne było przykładane wzdłuż osi krystalograficznej  $c$  (ze względu na geometrię próbki). Rezultaty tych badań przedstawiono w pracy [18].

Dla wszystkich próbek proszkowych i monokryształu związku terbowego ciepło właściwe było mierzone: co 0,2 K w zakresie bardzo niskich temperatur, tj. poniżej 15 K; co 0,25 K w rejonach, w których spodziewano się występowania przejść fazowych (np. dla monokryształu  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  był to zakres temperatur od 220 K do 360 K); oraz nie rzadziej niż co 5 K w pozostałych zakresach temperatury. Niepewność wyznaczonych wartości ciepła właściwego oszacowano na około 2%.

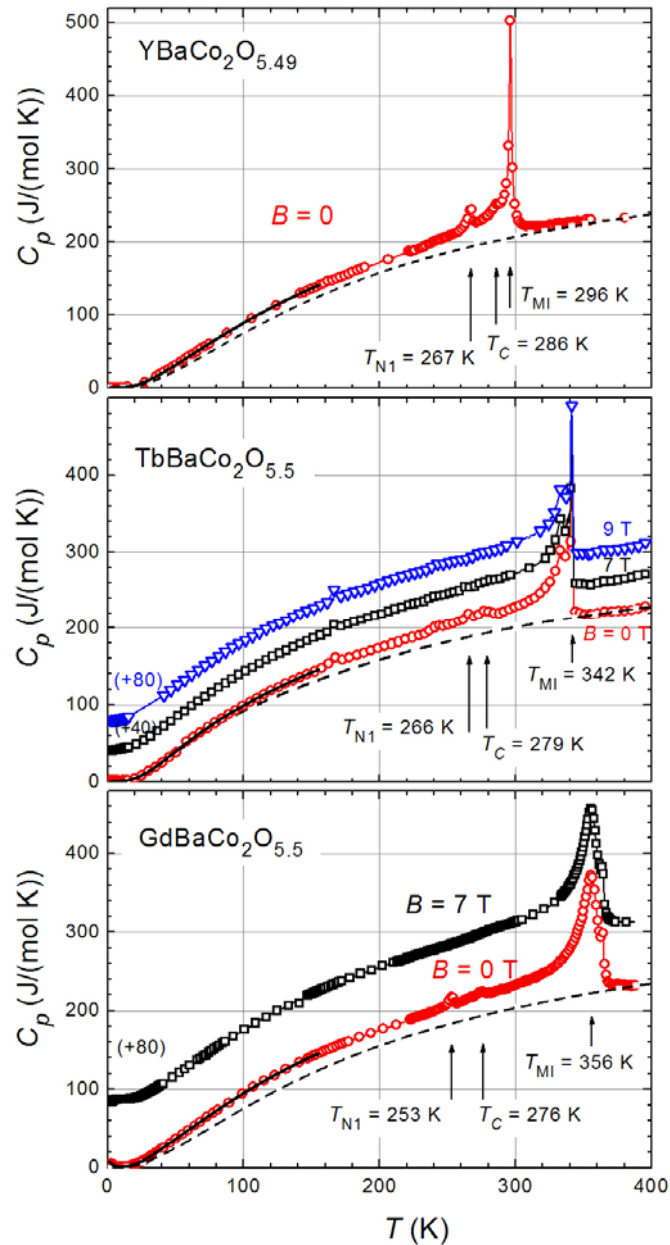
Oprócz pomiarów ciepła właściwego przeprowadzone zostały uzupełniające badania rozpraszania ramanowskiego dla trzech związków  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  z  $R = \text{Tb}, \text{Gd}$  i  $\text{Eu}$  (w momencie przeprowadzania tych pomiarów próbka związku itrowego nie była dostępna). Badania te zostały przeprowadzone przez grupę prof. S. L. Gnatchenko i dr V. P. Gnezdilova w Department of Magnetism, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine, w Charkowie, na Ukrainie.

Badania rozpraszania ramanowskiego przeprowadzono w celu wyznaczenia wartości energii głównych modów fononów optycznych. Znajomość tych energii była niezbędna w celu wyznaczenia wkładu sieciowego do ciepła właściwego badanych związków  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ . Do pomiarów rozpraszania ramanowskiego użyto lasera argonowego emitującego światło o długości fali  $\lambda = 514,5$  nm. Promień lasera o mocy 10 mW skupiany był w obszarze o średnicy 0,1 mm na powierzchni badanego materiału. Widmo promieniowania rozproszonego było rejestrowane i analizowane za pomocą spektrometru DILOR-XY. Zbadane zostały różne konfiguracje polaryzacji światła.

#### 6.5. Przejścia fazowe w związkach $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ( $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$ )

Na rysunku 6.6 przedstawione są zależności ciepła właściwego od temperatury dla:

- proszku  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,49}$  - zmierzone w zerowym polu magnetycznym,
- monokryształu  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  - zmierzone w zerowym polu magnetycznym i w polu magnetycznym  $B = 7$  i  $9$  T,
- proszku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  - zmierzone w zerowym polu magnetycznym i w polu magnetycznym  $B = 7$  T.



Rys. 6.6. Zależności ciepła właściwego badanych kobaltytów warstwowych  $RBaCo_2O_{5,5}$  ( $R = Y, Gd, Tb$ ) od temperatury, zmierzone w zerowym polu magnetycznym i dla kilku niezerowych wartości pola magnetycznego  $B$  (dla monokryształu  $TbBaCo_2O_{5,5}$  pole było przykładane wzdłuż osi krystalograficznej  $c$ ). W celu zwiększenia czytelności rysunku zależności zmierzone przy różnych wartościach pola magnetycznego są przesunięte wzdłuż osi  $y$  o wartości podane w nawiasach. Czarnymi liniami przerywanymi zaznaczony został wkład sieciowy  $C_{ph}$  do ciepła właściwego. Czarne linie ciągłe, rozciągające się od 2 do  $\sim 160$  K, przedstawiają sumę wkładów: sieciowego  $C_{ph}$ , jądrowego  $C_n$  i magnonowego  $C_{ma}$  - dla przypadku związków  $YBaCo_2O_{5,49}$  i  $TbBaCo_2O_{5,5}$ ; oraz sumę wkładów: sieciowego  $C_{ph}$ , jądrowego  $C_n$ , magnonowego  $C_{ma}$  i Schottky'ego  $C_{Sch}$  - dla przypadku związku  $GdBaCo_2O_{5,5}$ . Czarnymi pionowymi strzałkami zaznaczone są temperatury zaobserwowanych przejść fazowych. Wykresy dla poszczególnych związków zamieszczone są w porządku zwiększania się promienia jonowego jonów  $R$  - od góry (najmniejszy promień jonowy) do dołu (największy promień jonowy).

Na rysunku 6.6 nie zaznaczono symbolami wszystkich punktów doświadczalnych, aby zachować czytelność rysunku. Wszystkie zależności doświadczalne przedstawione na tym rysunku zostały zmierzone podczas ogrzewania próbek. Temperatury, w których występują zaobserwowane w trakcie pomiarów anomalie ciepła właściwego, związane z poszczególnymi przejściami fazowymi, zaznaczone są pionowymi strzałkami.

Jak wynika z rysunku 6.6, zależności ciepła właściwego od temperatury dla wszystkich badanych związków  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  są jakościowo bardzo podobne do siebie. Różnią się one głównie temperaturami, w których występują maksima ciepła właściwego związane z poszczególnymi przejściami fazowymi.

Na wszystkich zależnościach doświadczalnych zaprezentowanych na rysunku 6.6 występuje w temperaturze  $T_{MI}$  bardzo wysokie, wąskie i symetryczne maksimum związane z przejściem fazowym metal - izolator. Zewnętrzne pole magnetyczne nie wpływa ani na kształt, ani na położenie tego maksimum. Pojawianie się wysokiego, wąskiego i symetrycznego maksimum silnie sugeruje, że przejście metal - izolator jest przejściem fazowym pierwszego rodzaju, pomimo tego, że maksimum to nie wykazuje histerezy temperaturowej, tzn. zarówno podczas pomiarów przeprowadzanych przy ogrzewaniu, jak i podczas pomiarów przeprowadzanych przy ochładzaniu danej próbki, występuje ono w tej samej temperaturze. Biorąc pod uwagę to, że występowanie histerezy temperaturowej jest jedynie warunkiem wystarczającym, ale nie jest warunkiem koniecznym do zidentyfikowania przejścia fazowego jako przejścia pierwszego rodzaju [20], [21] (przejście fazowe może być pierwszego rodzaju i nie wykazywać histerezy), można przyjąć, że występujące w warstwowych kobaltach przejście metal - izolator jest przemianą fazową pierwszego rodzaju.

W monokryształach związku terbowego anomalia ciepła właściwego związana z przejściem metal - izolator jest rozszczepiona na trzy maksima. Efekt ten zinterpretowano jako przejaw występowania niewielkiego gradientu zawartości tlenu w monokryształach. Wspomniany gradient zawartości tlenu pojawia się w sposób naturalny podczas stosowania metody topnienia strefowego do hodowania monokryształów. Ponieważ temperatura przejścia metal - izolator w kobaltach warstwowych  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$  jest bardzo czuła na zawartość tlenu [34], [35], [36], przyjęto, że występowanie wspomnianego gradientu zawartości tlenu prowadzi w efekcie do rozszczepienia się anomalii ciepła właściwego związanej z tą przemianą fazową. W celu zweryfikowania poprawności tej interpretacji przeprowadzono pomiary ciepła właściwego próbki proszkowej  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,51}$  w zerowym polu magnetycznym.

Wcześniejsze badania zawartości tlenu, przeprowadzone na etapie wytwarzania próbek, potwierdziły, że próbki proszkowe badanych związków posiadają bardzo dobrze określoną stechiometrię tlenu, a więc w przypadku proszkowej próbki  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,51}$  nie oczekiwano wystąpienia żadnego rozszczepienia maksimum ciepła właściwego związanego z przejściem metal - izolator. Przeprowadzone pomiary próbki proszkowej  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,51}$  potwierdziły, że tak jest w istocie, tzn. nie stwierdzono rozszczepienia maksimum ciepła właściwego towarzyszącego przejściu metal - izolator.

Z przejściem fazowym paramagnetyk - ferrimagnetyk, występującym w temperaturze  $T_C$ , znacząco niższej niż temperatura  $T_{MI}$ , związana jest, widoczna na zależnościach doświadczalnych zmierzonych w zerowym polu magnetycznym, niewielka anomalia ciepła właściwego w kształcie litery lambda. Anomalia ta rozmywa się pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Są to cechy typowe dla anomalii ciepła właściwego związanych z przejściami fazowymi drugiego rodzaju ze stanu paramagnetycznego do stanu ferromagnetycznego lub ferrimagnetycznego.

Ciepło właściwe wszystkich badanych związków wykazuje jeszcze jedną anomalię (w temperaturze  $T_{N1}$ ), związaną z przejściem fazowym ze stanu ferrimagnetycznego do stanu antyferromagnetycznego AF1. Anomalia ta jest symetryczna co sugeruje, że przemiana fazowa, z którą anomalia jest związana, ma charakter przemiany fazowej pierwszego rodzaju.

Na zależnościach ciepła właściwego od temperatury, zmierzonych dla związków  $YBaCo_2O_{5,49}$  i  $GdBaCo_2O_{5,5}$ , brak jest jakiegokolwiek anomalii ciepła właściwego w punkcie przemiany ze stanu antyferromagnetycznego AF1 do niskotemperaturowego stanu antyferromagnetycznego AF2. Sugeruje to, że wspomniana transformacja pomiędzy dwoma stanami antyferromagnetycznymi nie ma cech dobrze zdefiniowanego przejścia fazowego. Co prawda, w przypadku monokryształu  $TbBaCo_2O_{5,5}$  obserwuje się niewielkie maksimum w temperaturze 167 K, a więc w temperaturze, którą praca [39] podaje jako temperaturę transformacji pomiędzy stanami AF1 i AF2 (trzeba tu jednak zaznaczyć, że w innej pracy [44], temperatura ta jest określana na około 180 K). Co więcej, maksimum to, przy wzroście zewnętrznego pola magnetycznego staje się wyraźniejsze i większe. Wyników tych jednak nie udało się powtórzyć w trakcie pomiarów przeprowadzanych z mniejszym krokiem temperatury. W efekcie, trudno jest uznać transformację pomiędzy stanami antyferromagnetycznymi AF1 i AF2 za dobrze zdefiniowane przejście fazowe.

Na rysunku 6.7 przedstawione są zależności:

- temperatury przejścia fazowego metal - izolator,  $T_{MI}$ ,
- temperatury przejścia fazowego paramagnetyk - ferrimagnetyk,  $T_C$ ,
- temperatury przejścia fazowego ze stanu ferrimagnetycznego do stanu antyferromagnetycznego AF1,  $T_{N1}$ ,

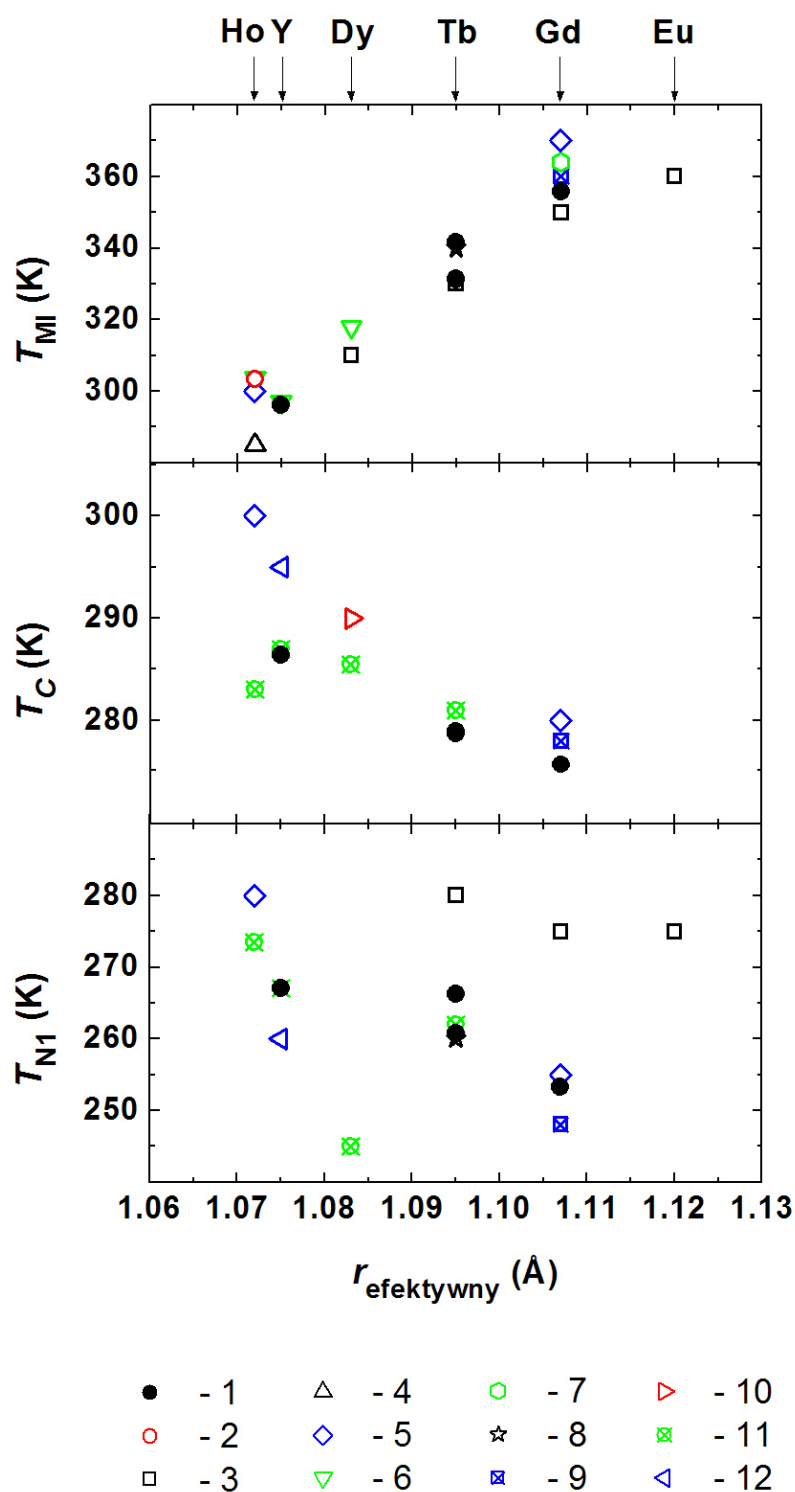
od efektywnego promienia jonowego jonów  $R^{3+}$  w związkach  $RBaCo_2O_{5,5}$ , dla sześciu różnych jonów  $R^{3+}$ , tj. dla  $Ho^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ . Wartości efektywnych promieni jonowych zaczerpnięto z pracy [46]. Odpowiadają one liczbie koordynacyjnej równej 9, tj. liczbie najbliższej przypadkowi kobaltytów warstwowych  $RBaCo_2O_{5,5}$ . Czarne pełne kropki (symbol nr 1) oznaczają wartości wspomnianych temperatur wyznaczone w trakcie niniejszych pomiarów, natomiast pozostałe symbole oznaczają wartości zaczerpnięte z literatury, przy czym wartości oznaczone:

- symbolem nr 2 – pochodzą z pracy [47] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów wykonanych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC),
- symbolem nr 3 – pochodzą z pracy [32] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów oporu elektrycznego oraz podatności magnetycznej w funkcji temperatury,

- symbolem nr 4 – pochodzą z pracy [48] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów oporu elektrycznego oraz siły termoelektrycznej (współczynnika Seebecka) w funkcji temperatury,
- symbolem nr 5 – pochodzą z pracy [33] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów oporu elektrycznego oraz namagnesowania w funkcji temperatury,
- symbolem nr 6 – pochodzą z pracy [35] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów wykonanych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC),
- symbolem nr 7 – pochodzą z pracy [34] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów oporu elektrycznego, namagnesowania oraz siły termoelektrycznej (współczynnika Seebecka) w funkcji temperatury,
- symbolem nr 8 – pochodzą z pracy [30] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów oporu elektrycznego w funkcji temperatury,
- symbolem nr 9 – pochodzą z pracy [31] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów oporu elektrycznego w funkcji temperatury oraz pomiarów zależności współczynników objętościowej i liniowej ekspansji termicznej od temperatury,
- symbolem nr 10 – pochodzą z pracy [49] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury,
- symbolem nr 11 – pochodzą z pracy [39] i zostały wyznaczone na podstawie - wykonanych metodą relaksacji spinu mionów ( $\mu$ SR) - badań struktury magnetycznej kilku wybranych kobaltytów  $RBaCo_2O_{5.5}$ ,
- symbolem nr 12 – pochodzą z pracy [50] i zostały wyznaczone na podstawie pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury.

Jak wynika z rysunku 6.7, temperatura przemiany metal - izolator wzrasta niemal liniowo wraz ze wzrostem efektywnego promienia jonowego (przynajmniej do wartości promienia jonowego odpowiadającej jonowi  $Eu^{3+}$ ), podczas gdy temperatura  $T_C$  maleje przy wzroście tego promienia. W przypadku temperatury  $T_{N1}$ , w której zachodzi przemiana fazowa ze stanu ferrimagnetycznego do stanu antyferromagnetycznego AF1, trudno dopatrzeć się jakiegokolwiek reguły w zależności tej temperatury od efektywnego promienia jonowego. Można sądzić, że jest to spowodowane faktem, że - zgodnie z pracą [39] - stan antyferromagnetyczny AF1 składa się z kilku różnych konfiguracji antyferromagnetycznych, które różnią się nieco energią. W efekcie dokładna zawartość w próbce różnych konfiguracji antyferromagnetycznych składających się na stan AF1, a także sama temperatura  $T_{N1}$  silnie zależą od stechiometrii tlenu. Porównując więc próbki otrzymane w różnych procesach technologicznych i mogące się w związku z tym różnić nieznacznie zawartością tlenu, bardzo trudno jest znaleźć jakąkolwiek prawidłowość w zależności temperatury  $T_{N1}$  od efektywnego promienia jonowego.



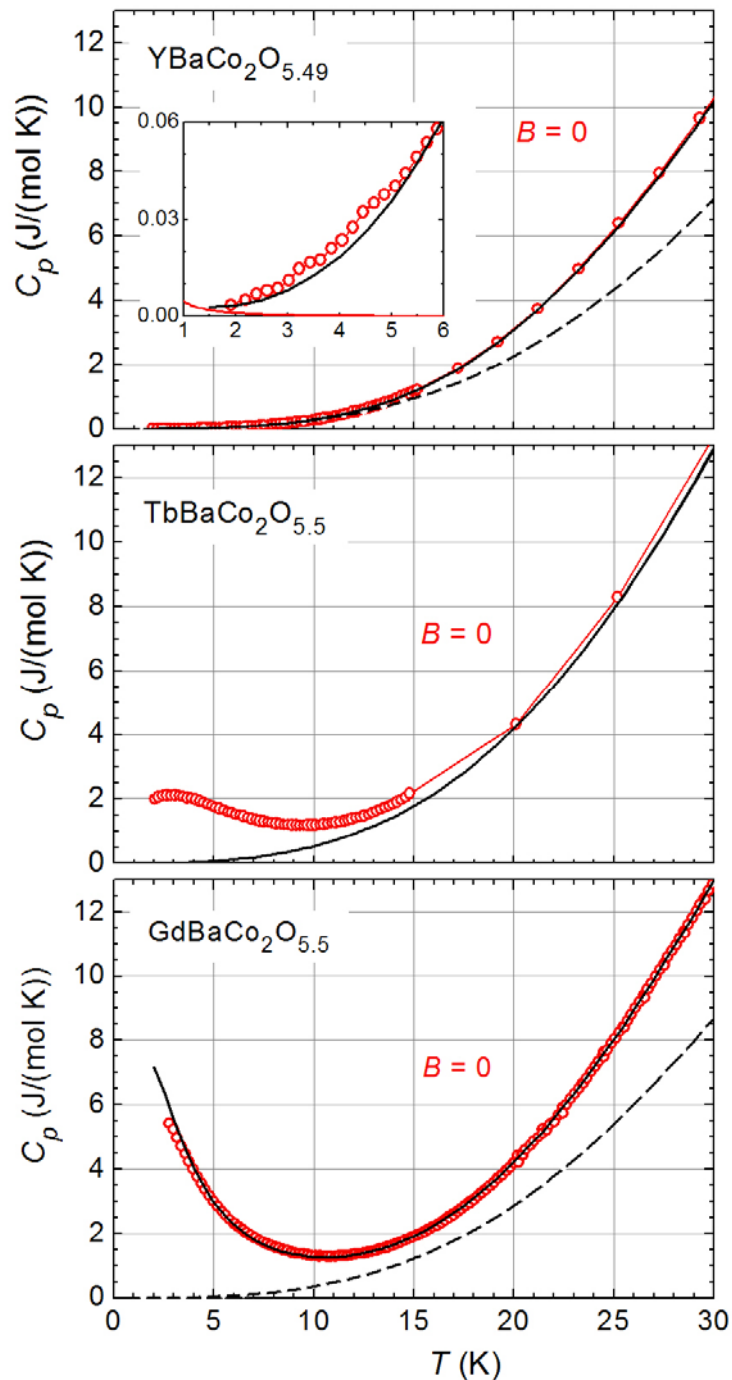


Rys. 6.7. Zależności temperatury  $T_{MI}$ , temperatury  $T_C$  i temperatury  $T_{NI}$  od efektywnego promienia jonowego jonów  $R^{3+}$  w związkach  $RBaCo_2O_{5.5}$ , dla sześciu wybranych jonów  $R^{3+}$ , tj. dla  $Ho^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ . Czarne pełne kropki (symbol nr 1) oznaczają wartości wspomnianych temperatur zaobserwowane w trakcie niniejszych pomiarów, natomiast pozostałe symbole oznaczają wartości zaczerpnięte z literatury (prace źródłowe odpowiadające poszczególnym symbolom podane są w tekście).

Na rysunku 6.8 przedstawione są niskotemperaturowe części zależności ciepła właściwego od temperatury dla proszku  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,49}$ , monokryształu  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  i proszku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , zmierzone w zerowym polu magnetycznym. Na rysunku tym widać wyraźnie jakościową różnicę pomiędzy temperaturową zależnością ciepła właściwego dla związku  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,49}$ , a zależnościami ciepła właściwego dla związków zawierających magnetyczne jony Tb i Gd. Poniżej temperatury 10 K, dla związków terbowego i gadolinowego następuje wyraźny wzrost wartości ciepła właściwego przy obniżaniu temperatury (dla związku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  jest on zauważalnie większy, niż dla związku  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ), podczas gdy dla związku  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,49}$  ciepło właściwe zmniejsza się monotonicznie wraz z obniżaniem temperatury.

Jak zostanie to wyjaśnione poniżej i jak ilustrują to rysunki 6.11 i 6.12, wspomniany wzrost ciepła właściwego związany jest z występowaniem w bardzo niskich temperaturach szerokiego maksimum ciepła właściwego, które przesunęło się w stronę wyższych temperatur pod wpływem pola magnetycznego. Maksimum to nie ma jednak cech anomalii w kształcie litery lambda, związanej z przejściem fazowym polegającym na pojawieniu się dalekozasięgowego uporządkowania, nie jest więc związane z przejściem fazowym polegającym na porządkowaniu się momentów magnetycznych jonów  $R^{3+}$ . Anomalie tę zinterpretowano ostatecznie jako anomalię Schottky'ego, związaną ze wzbudzeniami termicznymi jonów  $R^{3+}$  do różnych stanów ich podstawowego multipletu - rozszczepionego w wyniku działania pola krystalicznego, oddziaływań wymiennych  $R\text{-Co}$  i  $R\text{-R}$  oraz zewnętrznego pola magnetycznego.

Obliczenia przeprowadzone dla związku gadolinowego potwierdziły tę interpretację. Dokładna analiza anomalii Schottky'ego i jej opis teoretyczny przedstawione zostały w podrozdziałach 6.6.4 i 6.7.



Rys. 6.8. Niskotemperaturowe części zależności ciepła właściwego badanych kobaltytów warstwowych  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  ( $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) od temperatury, zmierzone w zerowym polu magnetycznym. Czarnymi liniami przerywanymi zaznaczony został wkład sieciowy  $C_{ph}$  do ciepła właściwego. Czarne linie ciągłe przedstawiają sumę wkładów: sieciowego  $C_{ph}$ , jądrowego  $C_n$  i magnonowego  $C_{ma}$  - dla przypadku związków  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.49}$  i  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ; oraz sumę wkładów: sieciowego  $C_{ph}$ , jądrowego  $C_n$ , magnonowego  $C_{ma}$  i Schottky'ego  $C_{Sch}$  - dla przypadku związku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

W oknie dotyczącym związku itrowego zamieszczono wstawkę, przedstawiającą, w powiększonej skali, zależność do 6 K. We wstawce ta czerwona linia ciągła przedstawia obliczony wkład jądrowy, natomiast czarna linia ciągła przedstawia sumę wkładów  $C_{ph}$ ,  $C_n$  i  $C_{ma}$ .

## 6.6. Ciepło właściwe związków $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ( $R = \text{Y, Gd, Tb}$ ) - główne wkłady

Jak wspomniano w rozdziale „Ciepło właściwe - podstawowe pojęcia, opis głównych wkładów i modeli” w przypadku materiałów magnetycznych wyróżnia się zwykle trzy wkłady do ciepła właściwego:

- 1) sieciowy (fononowy),
- 2) elektronów wędrownych (elektronowy),
- 3) magnetyczny.

Poniżej temperatury przejścia fazowego metal - izolator kobaltyty warstwowe z rodziny  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  są izolatorami [30], [33], [34], a więc wkład elektronowy do ciepła właściwego poniżej  $T_{\text{MI}}$  jest zanedbywalnie mały. Można więc przyjąć, że w zakresie temperatur, w którym przeprowadzane były pomiary ciepła właściwego, tj. w zakresie 2 - 385 K, całkowite ciepło właściwe  $C_p$  kobaltytów warstwowych  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  jest sumą dwóch głównych wkładów: sieciowego  $C_{\text{ph}}$  i magnetycznego  $C_m$ , zgodnie ze wzorem:

$$C_p(T, B) = C_{\text{ph}}(T) + C_m(T, B). \quad (6.1)$$

Wkład sieciowy  $C_{\text{ph}}$  zależy tylko od temperatury, nie zależy natomiast od zewnętrznego pola magnetycznego. Wkład magnetyczny  $C_m$  zależy zarówno od temperatury, jak i od zewnętrznego pola magnetycznego.

Wkład magnetyczny  $C_m$  do ciepła właściwego związków  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  można podzielić [18] na cztery składowe (wzór (6.2)):

- 1) **Wkład jądrowy**  $C_n$ . Wkład ten związany jest ze wzbudzeniami termicznymi tych jąder atomowych, które posiadają niezerowy jądrowy moment magnetyczny, do poziomów energetycznych rozszczepionych przez pole nadsubtelne.
- 2) **Wkład magnonowy**  $C_{\text{ma}}$ , który jest związany ze wzbudzaniem fal spinowych (magnonów) w podsieci jonów kobaltu poniżej temperatury  $T_{\text{N1}}$ . Dla temperatur niskich, tj. mniejszych niż  $\sim T_{\text{N1}}/2$ , można opisać ten wkład posługując się modelem nieoddziałujących magnonów, zaproponowanym przez Holsteina i Primakoffa [51].
- 3) **Wkład Schottky'ego**  $C_{\text{Sch}}$ . Wkład ten [12] związany jest ze wzbudzeniami termicznymi magnetycznych jonów  $R^{3+}$  ze stanu podstawowego do stanów o wyższej energii ich podstawowego multipletu - rozszczepionego w wyniku działania pola krystalicznego, oddziaływań wymiennych  $R\text{-Co}$  i  $R\text{-R}$  oraz zewnętrznego pola magnetycznego.
- 4) **Wkład „pozostały”**  $C_{\text{rem}}$ . Terminem tym określono wkład związany ze wszystkimi innymi, niż wymienione wyżej, przyczynkami. W szczególności, w przypadku kobaltytów warstwowych  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , jest to ciepło właściwe związane ze wzbudzaniem fal spinowych w wysokich temperaturach, w których przybliżenie

nieoddziałujących magnonów (Holsteina - Primakoff'a) przestaje być spełnione, a także ciepło właściwe związane z występowaniem przejść fazowych [14], [15].

$$C_m = C_n + C_{ma} + C_{Sch} + C_{rem} . \quad (6.2)$$

W przypadku związków  $RBaCo_2O_{5,5}$  wymienione powyżej wkłady do magnetycznego ciepła właściwego  $C_m$  dominują w różnych zakresach temperatur, co umożliwia ich odseparowanie. Dokładna procedura separacji poszczególnych wkładów do ciepła właściwego badanych kobałtytów warstwowych, w ramach której wyznaczono wartości parametrów opisujących poszczególne przyczynki, przedstawiona jest w podrozdziale 6.7. Poniżej, w podrozdziałach: 6.6.1, 6.6.2, 6.6.3 i 6.6.4 przedstawiony jest bardziej obszerny opis teoretyczny poszczególnych wkładów do ciepła właściwego związków  $RBaCo_2O_{5,5}$  - w szczególności, zależności teoretyczne opisujące poszczególne wkłady.

### 6.6.1. Wkład sieciowy

W oparciu o analizę rezultatów pomiarów ciepła właściwego stwierdzono, że wkład sieciowy (fononowy) do ciepła właściwego kobałtytów  $RBaCo_2O_{5,5}$  można opisać za pomocą wyrażenia (6.3), które łączy w sobie opis części fononowego ciepła właściwego pochodzącej od modów akustycznych i od części modów optycznych - w modelu Debye'a - z opisem części fononowego ciepła właściwego pochodzącej od pozostałych modów optycznych - w modelu Einsteina.

$$C_{ph}(T) = \frac{1}{(1-\alpha T)} \cdot \frac{k_B N_A}{2} \cdot \left[ 3n_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \sum_{i=1}^{n_O} n_i \frac{\left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \exp\left( \frac{\theta_i}{T} \right)}{\left[ \exp\left( \frac{\theta_i}{T} \right) - 1 \right]^2} \right] . \quad (6.3)$$

W powyższym wyrażeniu  $k_B$  oznacza stałą Boltzmanna,  $N_A$  - stałą Avogadro,  $\theta_D$  - temperaturę Debye'a,  $n_D$  - liczbę modów (akustycznych i optycznych), do opisanie których zastosowano model Debye'a,  $n_O$  - liczbę bezdyspersyjnych gałęzi fononów optycznych, opisywanych w modelu Einsteina,  $n_i$  - liczbę modów optycznych o energii  $\theta_i$  (wyrażonej w jednostkach temperatury), tj. liczbę modów optycznych przypisywanych gałęzi  $i$ . Obecny w wyrażeniu (6.3) współczynnik  $1/(1-\alpha T)$  wprowadzony został w celu uwzględnienia anharmoniczności drgań sieci krystalicznej [8] - która jest źródłem rozszerzalności temperaturowej kryształu.

Należy podkreślić, że w obliczeniach wkładu sieciowego do ciepła właściwego [18] założono, że komórka elementarna związku  $RBaCo_2O_{5,5}$  zawiera dwie cząsteczki chemiczne:  $RBaCo_2O_6$  i  $RBaCo_2O_5$ . W rezultacie atomy zawarte w jednej krystalicznej komórce elementarnej związku  $RBaCo_2O_{5,5}$  mają łącznie  $3(10 + 9) = 57$  stopni swobody. W związku z

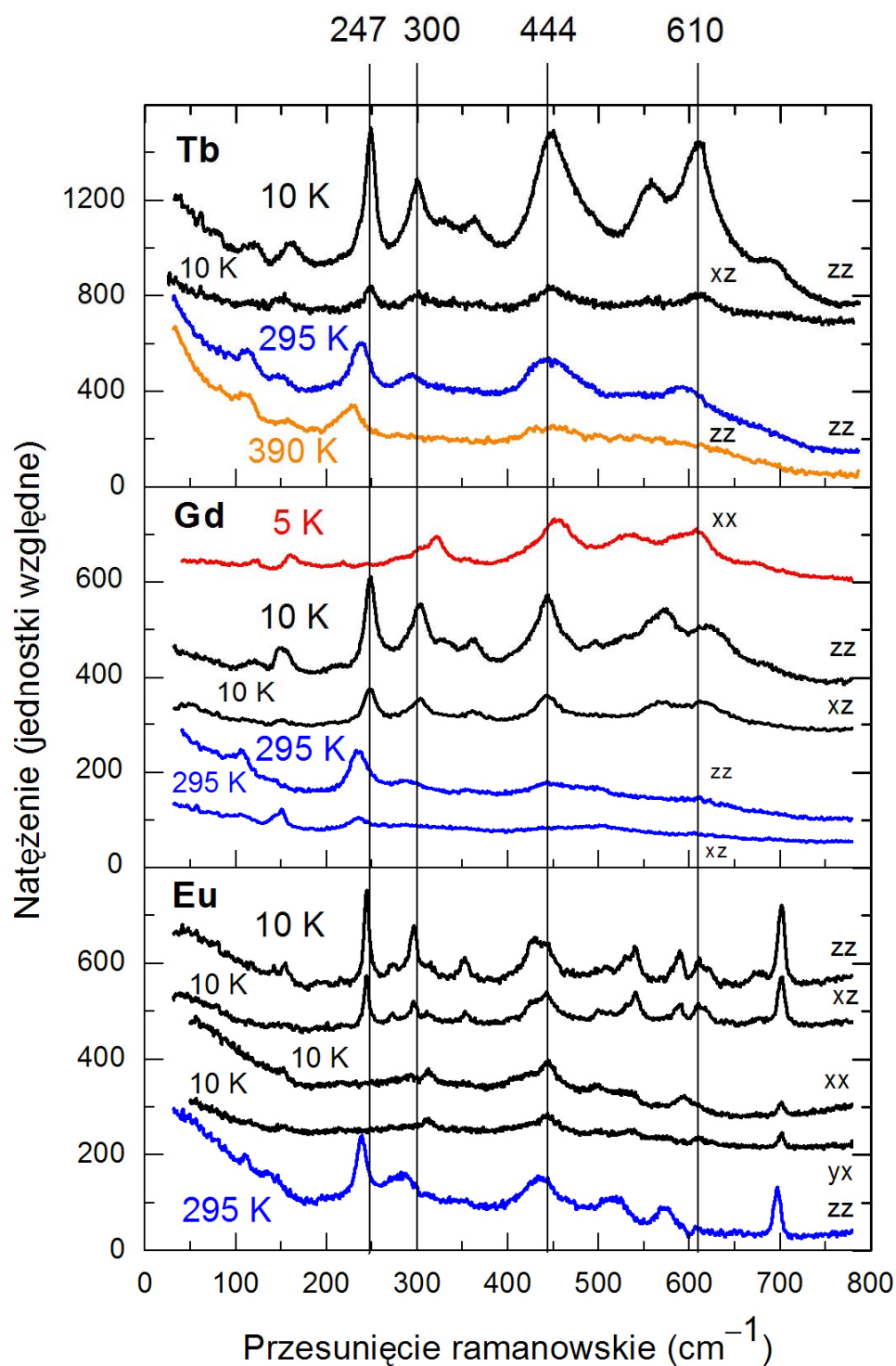
tym w kryształach  $RBaCo_2O_{5,5}$  istnieje 57 gałęzi fononowych - trzy z nich są gałęziami fononów akustycznych, a pozostałe 54 są gałęziami fononów optycznych. Oznacza to, że powinien być spełniony warunek:

$$n_D + \sum_{i=1}^{n_o} n_i = 57. \quad (6.4)$$

Aby wyznaczyć wkład sieciowy do pojemności cieplnej jednego mola związku  $RBaCo_2O_{5,5}$  (czyli molowe fononowe ciepło właściwe  $RBaCo_2O_{5,5}$ ) należy obliczyć wkład sieciowy do pojemności cieplnej  $N_A/2$  krystalicznych komórek elementarnych tego związku. Dokonano tego stosując wyrażenie (6.3).

Jak to zostało wyjaśnione w rozdziale: „Ciepło właściwe - podstawowe pojęcia, opis głównych wkładów i modeli”, część wkładu sieciowego pochodząca od fononowych modów akustycznych najlepiej opisuje model Debye'a, podczas gdy część wkładu sieciowego pochodząca od fononowych modów optycznych najlepiej opisuje model Einsteina. Ponieważ jednak nie ma pewności, czy wszystkie mody optyczne są bezdyspersyjne (a takie jest podstawowe założenie modelu Einsteina), to jest możliwe, że część wkładu sieciowego pochodząca od niektórych modów optycznych będzie lepiej opisywać model Debye'a. Dlatego w (opisanym poniżej) procesie dopasowywania zależności teoretycznych do danych doświadczalnych przyjmowano, że parametr  $n_D$  może mieć wartość większą od 3.

W celu zmniejszenia liczby parametrów dopasowywanych do danych doświadczalnych postanowiono przeprowadzić uzupełniające badania ramanowskiego rozpraszania światła, których celem było wyznaczenie energii głównych modów optycznych w związkach  $RBaCo_2O_{5,5}$ . Badania rozpraszania ramanowskiego zostały przeprowadzone dla trzech związków  $RBaCo_2O_{5,5}$ , z  $R = Tb, Gd$  i  $Eu$  (jak wspomniano w podrozdziale 6.4, w momencie przeprowadzania tych pomiarów próbka związku itrowego nie była dostępna). Badania te zostały przeprowadzone przez grupę prof. S. L. Gnatchenko i dr. V. P. Gnezdilova w Department of Magnetism, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine, w Charkowie. Ich rezultaty, opublikowane w pracy [18], przedstawione są na rysunku 6.9. Ukazują one, że we wszystkich badanych związkach:  $TbBaCo_2O_{5,5}$ ,  $GdBaCo_2O_{5,5}$  i  $EuBaCo_2O_{5,5}$ , występują cztery główne mody fononów optycznych - zaznaczone na rysunku 6.9 pionowymi czarnymi liniami - o energiach:  $247 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 355 \text{ K}$ ),  $300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 432 \text{ K}$ ),  $444 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 639 \text{ K}$ ) oraz  $610 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 878 \text{ K}$ ) [w nawiasach podano wartości energii fononów wyrażone w jednostkach temperatury].



Rys. 6.9. Wybrane widma rozpraszania ramanowskiego trzech związków  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , tj. związków z  $R = \text{Tb}$ ,  $\text{Gd}$  i  $\text{Eu}$ , zmierzone w kilku różnych temperaturach, w kilku różnych konfiguracjach polaryzacji światła. Czarnymi pionowymi liniami zaznaczone są cztery główne mody fononów optycznych o energiach:  $247 \text{ cm}^{-1}$ ,  $300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $444 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $610 \text{ cm}^{-1}$ .

W związku z powyższym przyjęto założenie, że w cieple właściwym wszystkich badanych związków  $RBaCo_2O_{5,5}$  występują wkłady związane z czterema gałęziami fononów optycznych o podanych powyżej energiach, przy czym wkłady te mogą być opisane poprawnie w modelu Einsteina. Innymi słowy przyjęto, że  $n_O = 4$ . Następnie potraktowano liczby  $n_D$  i  $n_i$ , tj. liczby określające rozkład wszystkich modów fononowych pomiędzy mody opisywane w modelu Debye'a a mody opisywane w modelu Einsteina, jako parametry dopasowywane.

Dokładna procedura separacji poszczególnych wkładów do ciepła właściwego, w ramach której wyznaczono wartości parametrów opisujących wkład sieciowy dla wszystkich badanych związków  $RBaCo_2O_{5,5}$ , przedstawiona jest w podrozdziale 6.7.

Obliczony w oparciu o wyznaczone wartości tych parametrów, przy użyciu wzoru (6.3), wkład sieciowy do ciepła właściwego  $RBaCo_2O_{5,5}$  ( $R = Y, Gd, Tb$ ) przedstawiony jest na rysunkach 6.6 i 6.8 czarnymi liniami przerywanymi.

### 6.6.2. Wkład jądrowy do magnetycznego ciepła właściwego

Jak wspomniano na początku podrozdziału 6.6, wkład jądrowy  $C_n$ , będący częścią wkładu magnetycznego do ciepła właściwego, to ciepło właściwe związane ze wzbudzeniami termicznymi tych jąder atomowych, które posiadają niezerowy jądrowy moment magnetyczny, do poziomów energetycznych rozszczepionych przez pole nadsubtelne. W ogólności wkład ten - dla jednego mola substancji - można opisać za pomocą wyrażenia:

$$C_n = \sum_{i=1}^{n_n} \frac{N_A \cdot (g_{N_i} \mu_N B_{hyp,i})^2 I_i \cdot (I_i + 1)}{3k_B} \frac{1}{T^2} \cdot \quad (6.5)$$

W powyższym wzorze  $n_n$  oznacza liczbę jonów w cząsteczce chemicznej, których jądra atomowe obdarzone są niezerowym jądrowym momentem magnetycznym:  $g_{N_i} \mu_N I_i$ ,  $g_{N_i}$  oznacza czynnik giromagnetyczny dla danego ( $i$ -tego) jądra atomowego,  $\mu_N$  - magneton jądrowy,  $B_{hyp,i}$  - wartość pola nadsubtelnego na  $i$ -tym jądrze, zaś  $I_i$  - spin  $i$ -tego jądra atomowego.

W przypadku związków  $RBaCo_2O_{5,5}$  można przyjąć, że źródłem wkładu jądrowego są jądra jonów kobaltu, posiadające niezerowy spin  $I = 7/2$  i związany z nim niezerowy jądrowy moment magnetyczny, równy  $4,627\mu_N$  (dla jąder kobaltu  $g_N \approx 1,32$ ). Jony kobaltu znajdujące się w różnych otoczeniach tlenowych nie dają takiego samego wkładu do jądrowego ciepła właściwego, gdyż - jak wykazały badania związku  $YBaCo_2O_{5,5}$ , przeprowadzone metodą jądrowego rezonansu magnetycznego (praca [52]) - pole nadsubtelne  $B_{hyp}$  działające na jony znajdujące się w różnych otoczeniach tlenowych ma różną wartość. Pole nadsubtelne działające na jony znajdujące się w piramidalnych otoczeniach tlenowych jest równe w



przybliżeniu 21,6 T, podczas gdy pole nadsubtelne działające na jony znajdujące się w otoczeniach oktaedrycznych jest przynajmniej o rząd wielkości mniejsze. W efekcie powyżej temperatury 2 K zdecydowana większość wkładu jądrowego do ciepła właściwego pochodzi od jąder jonów kobaltu mających piramidalne otoczenia tlenowe, zaś wkład jądrowy pochodzący od jąder jonów kobaltu mających oktaedryczne otoczenia tlenowe jest w praktyce zanedbywalnie mały.

Zakładając, że we wszystkich badanych kobałtytach ( $R = Y, Gd, Tb$ ) pole nadsubtelne działające na jony znajdujące się w pozycjach piramidalnych ma (w przybliżeniu) taką samą wartość, jak wyznaczona dla związku  $YBaCo_2O_{5,5}$ , tj.  $B_{hyp} = 21,6$  T, obliczono [18] wkład jądrowy bez wprowadzania dodatkowych dopasowywanych parametrów, korzystając ze wzoru:

$$C_n(T) = \frac{N_A \cdot (g_N \mu_N B_{hyp})^2 I \cdot (I + 1)}{3k_B} \frac{1}{T^2} = \frac{a_{-2}}{T^2}, \quad (6.6)$$

w którym  $I = 7/2$ ,  $g_N \approx 1,32$  oraz  $B_{hyp} \approx 21,6$  T, a współczynnik  $a_{-2}$  ma wartość  $4,76 \times 10^{-3}$  JK/mol.

Należy podkreślić, że wkład jądrowy maleje gwałtownie wraz ze wzrostem temperatury - w przeciwieństwie do wszystkich innych wkładów do ciepła właściwego, których wartości zwiększają się wraz ze wzrostem temperatury. W efekcie wkład jądrowy jest istotny tylko w bardzo niskich temperaturach. W przypadku badanych związków  $RBaCo_2O_{5,5}$ , wkład jądrowy ma największe znaczenie w związku  $YBaCo_2O_{5,49}$ , w którego ciepłe właściwym nie ma anomalii Schottky'ego. Wkład jądrowy dla tego związku stanowi około 32% całkowitego ciepła właściwego w temperaturze 2 K i przy wzroście temperatury szybko zmniejsza się do wartości 0,2% całkowitego ciepła właściwego w temperaturze 6 K. W przypadku związku  $TbBaCo_2O_{5,5}$  wkład jądrowy stanowi około 0,03% całkowitego ciepła właściwego w temperaturze 3 K i zmniejsza się do wartości 0,01% w temperaturze 6 K. W przypadku związku  $GdBaCo_2O_{5,5}$  wkład jądrowy stanowi około 0,01% całkowitego ciepła właściwego w temperaturze 3 K i zmniejsza się do wartości 0,006% w temperaturze 6 K.

### 6.6.3. Wkład magnonowy do magnetycznego ciepła właściwego

Wkład magnonowy  $C_{ma}$  w badanych kobałtytach warstwowych związany jest ze wzbudzeniem fal spinowych (magnonów) w podsieci jonów kobaltu poniżej temperatury  $T_{N1}$  (tj. w stanie uporządkowania antyferromagnetycznego). Jak wspomniano już w podrozdziale 6.1, kobałtyty  $RBaCo_2O_{5,5}$  wykazują dużą anizotropię magnetokrystaliczną podsieci jonów kobaltu. Właściwość ta sprawia, że można mówić o tych związkach jako o układach isingowskich, w których momenty magnetyczne jonów kobaltu skierowane są wzdłuż osi krystalograficznej  $a$ . Z tego też względu przyjęto, że wkład magnonowy do ciepła właściwego kobałtytów  $RBaCo_2O_{5,5}$  można poprawnie opisać w ramach modelu zaproponowanego dla wysoce anizotropowych materiałów magnetycznych w pracy [13]. W modelu tym wkład magnonowy do ciepła właściwego rozważa się w ramach przybliżenia nieoddziałujących magnonów, zaproponowanego przez Holsteina i Primakoffa [51]. Należy podkreślić, że ten

sam model został z powodzeniem zastosowany do analizy wkładu magnonowego do ciepła właściwego oliwinu  $\text{LiCoPO}_4$  (rozdział „Oliwin kobaltowy  $\text{LiCoPO}_4$  - właściwości, rezultaty przeprowadzonych badań i analiza wyników.”).

W ramach omawianego modelu, w przypadku gdy spełniony jest warunek:

$\mu_B B_\alpha > \mu_B B > T k_B$ , wkład magnonowy do ciepła właściwego wyraża się wzorem:

$$C_{\text{ma}} = \frac{a_1}{\sqrt{T}} \cdot \exp\left(-\frac{a_2}{T}\right). \quad (6.7)$$

We wzorze (6.7)  $\mu_B$  oznacza magneton Bohra,  $B$  oznacza indukcję zewnętrznego pola magnetycznego, natomiast  $B_\alpha$  jest pewnym efektywnym parametrem, rzędu pola anizotropii magnetokrystalicznej (tj. parametru charakteryzującego wielkość anizotropii magnetokrystalicznej, zdefiniowanego - w przypadku materiałów jednoosiowych - wzorem  $2K/M$ , gdzie  $K$  oznacza stałą jednoosiowej anizotropii magnetycznej, a  $M$  - wartość namagnesowania każdej z podsieci antyferromagnetyka) i pola wymiany (tj. pola molekularnego). Występujące we wzorze (6.7) współczynniki  $a_1$  i  $a_2$  - zależne od pola magnetycznego  $B$  i parametru  $B_\alpha$  - potraktowane zostały w obliczeniach jako parametry dopasowania.

Z uwagi na to, że w związkach  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  parametr  $\mu_B B_\alpha / k_B$  ma wartość około 120 K, jak również ze względu na to, że przybliżenie nieoddziałujących magnonów (Holsteina - Primakoffa) przestaje być spełnione w temperaturach większych niż 1/2 temperatury pojawienia się dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego (w przypadku kobaltytów  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  temperatura pojawienia się dalekozasięgowego uporządkowania antyferromagnetycznego to  $T_{N1} \approx 260$  K), przyjęto, że wyrażenie (6.7) może być zastosowane w celu opisanego zależności doświadczalnych w zakresie od najniższych temperatur do około 120 K.

Sumy wkładów magnonowego i jądrowego do ciepła właściwego, wyznaczone z wykorzystaniem wzorów (6.7) i (6.6) dla związków  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,49}$  i  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , wykreślone są czarnymi liniami ciągłymi na rysunku 6.10, zamieszczonym w podrozdziale 6.7. W przypadku związku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , na rysunku 6.10 wykreślono czarną linią ciągłą sumę wkładów: magnonowego (wyznaczonego zgodnie ze wzorem (6.7)), jądrowego (wzór (6.6)) i Schottky'ego (obliczonego z wykorzystaniem wzoru (6.9)).

Wartości parametrów  $a_1$  i  $a_2$ , opisujących wkład magnonowy, zostały wyznaczone w ramach procedury separacji poszczególnych wkładów do ciepła właściwego (podrozdział 6.7).

#### 6.6.4. Wkład Schottky'ego do magnetycznego ciepła właściwego

Wkład Schottky'ego (zwany też anomalią Schottky'ego ciepła właściwego) tradycyjnie zaliczany jest do magnetycznego ciepła właściwego, chociaż nie zawsze wiąże się on z właściwościami magnetycznymi danego materiału. Ogólnie, wkład Schottky'ego  $C_{Sch}$  związany jest ze wzbudzeniami termicznymi poszczególnych jonów ze stanu podstawowego do stanów o wyższej energii. Zazwyczaj są to stany których degeneracja jest usuwana w wyniku działania pola krystalicznego oraz oddziaływań wymiany.

Dla jednego mola ciała stałego, którego cząsteczki chemiczne zawierają po jednym jonie wnoszącym wkład do anomalii Schottky'ego, posiadającym  $n$  poziomów energetycznych, wkład Schottky'ego do ciepła właściwego opisuje wyrażenie :

$$C_{Sch}(T) = \frac{k_B N_A}{T^2} \cdot \left[ \frac{\sum_{i=1}^n E_i^2 \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right)} - \left( \frac{\sum_{i=1}^n E_i \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right)} \right)^2 \right], \quad (6.8)$$

gdzie:

$E_i = \frac{\varepsilon_i}{k_B}$  jest energią  $i$ -tego poziomu energetycznego jonu wyrażoną w jednostkach temperatury.

W przypadku kobałtytów warstwowych  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  źródłem wkładu Schottky'ego  $C_{Sch}$  są wzbudzenia termiczne magnetycznych jonów  $R^{3+}$  ze stanu podstawowego do stanów o wyższej energii ich podstawowego multipletu - rozszczepionego w wyniku działania pola krystalicznego, oddziaływań wymiennych  $R\text{-Co}$  i  $R\text{-R}$  oraz zewnętrznego pola magnetycznego.

Ciepło właściwe związku  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,49}$  nie wykazuje anomalii Schottky'ego, gdyż jon  $\text{Y}^{3+}$  jest jonem niemagnetycznym. W przypadku pozostałych badanych kobałtytów - związków  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  i  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , w których jony  $R$  są magnetyczne - pojawia się wkład Schottky'ego  $C_{Sch}$  do ciepła właściwego [18].

Dla związku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  wkład ten przedstawiono w postaci funkcji analitycznej, zależącej od jednego dopasowywanego parametru ( $B_m$ ). Było to możliwe, gdyż wpływ pola krystalicznego na stan jonu  $\text{Gd}^{3+}$  jest zaniedbywalny - ze względu na to, że multiplet podstawowy tego jonu jest orbitalnym singletem (jon gadolinu znajduje się w stanie  $L = 0$ ) - i źródłem rozszczepienia poziomów energetycznych są jedynie oddziaływania wymiany  $R\text{-Co}$  i  $R\text{-R}$  oraz zewnętrzne pole magnetyczne. Po uwzględnieniu oddziaływań wymiany w przybliżeniu pola molekularnego, wspomniana wyżej funkcja przyjmuje - dla zerowego zewnętrznego pola magnetycznego - postać:

$$\begin{aligned}
C_{\text{Sch}}(T, B_m) &= \\
&= \frac{N_A \cdot (g\mu_B B_m)^2}{4k_B T^2} \cdot \left\{ 4S(S+1) - (2S+1)^2 \coth^2 \left[ \frac{g\mu_B (2S+1) B_m}{2k_B T} \right] + \coth^2 \left( \frac{g\mu_B B_m}{2k_B T} \right) \right\}
\end{aligned}
\tag{6.9}$$

W powyższym wzorze  $S$  oznacza spin jonu, równy w przypadku  $\text{Gd}^{3+}$  7/2,  $g$  - czynnik giromagnetyczny ( $g = 2$ ), natomiast  $B_m$  jest wartością pola molekularnego, opisującego efektywne oddziaływanie wymiany pomiędzy jonami  $R$  i innymi podsieciami. Główną składową tego oddziaływania jest wymiana  $R$ -Co.

Dla przypadku niezerowych wartości zewnętrznego pola magnetycznego, zależność teoretyczna opisująca wkład Schottky'ego do ciepła właściwego kobaltytu  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , staje się dużo bardziej skomplikowana. Wynika to z faktu, że w przypadku próbek proszkowych, w których ziarna mają ustalone położenia i nie poruszają się pod wpływem pola magnetycznego (a taka właśnie sytuacja występowała w badanej proszkowej próbce związku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ), kierunek pola molekularnego, różny dla poszczególnych ziaren, nie zmienia się pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego (kierunek pola molekularnego  $\mathbf{B}_m$  dla danego ziarna jest wyznaczony przez orientację osi krystalograficznych tego ziarna). W związku z powyższym przyjęto założenie, że w badanej próbce proszkowej wszystkie możliwe wzajemne orientacje kierunków pól  $\mathbf{B}$  i  $\mathbf{B}_m$  są jednakowo prawdopodobne. W celu wyznaczenia zależności teoretycznej opisującej wkład Schottky'ego dla przypadku niezerowych wartości przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, przeprowadzono uśrednienie po wszystkich możliwych wzajemnych orientacjach kierunków pól  $\mathbf{B}$  i  $\mathbf{B}_m$  - przy założeniu, że  $B > B_m$  (w obliczeniach przyjęto, że dla ustalonego kierunku pola  $\mathbf{B}_m$  wszystkie orientacje pola  $\mathbf{B}$  względem tego kierunku są równie prawdopodobne). W rezultacie, dla przypadku niezerowego pola magnetycznego  $B$ , o wartości  $B > B_m$  otrzymano następującą zależność teoretyczną, opisującą wkład Schottky'ego do ciepła właściwego kobaltytu warstwowego  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ :

$$\begin{aligned}
C_{\text{Sch-av}}(T, B, B_m) &= \frac{N_A \cdot (g\mu_B)^2}{4k_B T^2} \cdot \\
&\cdot \left\{ 4S(S+1) \cdot (B_m^2 + B^2) - \frac{8(k_B T)^4}{B(g\mu_B)^4 B_m} \left[ \frac{1}{(2S+1)^2} \int_{y_3}^{y_4} y^3 \coth^2(y) dy - \int_{y_1}^{y_2} y^3 \coth^2(y) dy \right] \right\}
\end{aligned}
\tag{6.10}$$

gdzie:

$$y_1 = \frac{g\mu_B \cdot (B - B_m)}{2k_B T},$$

$$y_2 = \frac{g\mu_B \cdot (B + B_m)}{2k_B T},$$

$$y_3 = (2S + 1) \cdot y_1 = (2S + 1) \cdot \frac{g\mu_B \cdot (B - B_m)}{2k_B T},$$

$$y_4 = (2S + 1) \cdot y_2 = (2S + 1) \cdot \frac{g\mu_B \cdot (B + B_m)}{2k_B T}.$$

Zależność (6.10) wykorzystano w przeprowadzonej w podrozdziale 6.7 analizie ewolucji wkładu Schottky'ego do ciepła właściwego  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  pod wpływem pola magnetycznego. Rezultaty tej analizy przedstawiono na rysunku 6.12, zamieszczonym w podrozdziale 6.7. Wkład Schottky'ego wyodrębniono z zależności całkowitego ciepła właściwego od temperatury zmierzonych zarówno w  $B = 0$ , jak i w  $B \neq 0$ , poprzez odjęcie od wartości zmierzonych - sumy zależności teoretycznych, opisujących wkłady: sieciowy, jądrowy i magnonowy w polu  $B = 0$  - wzory: (6.3), (6.6) i (6.7). Na rys. 6.12 czarnymi liniami ciągłymi zaznaczono zależności teoretyczne wkładu Schottky'ego obliczone dla  $B = 0$  z wykorzystaniem wzoru (6.9), a dla  $B \neq 0$  z wykorzystaniem wzoru (6.10). Dokładna procedura separacji poszczególnych wkładów do ciepła właściwego  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , w ramach której wyznaczono wartości parametrów opisujących poszczególne wkłady - również wartość pola molekularnego  $B_m$ , będącą jedynym parametrem dopasowania dla zależności teoretycznych danych wzorami (6.9) i (6.10) - przedstawiona jest w podrozdziale 6.7.

W przypadku związku  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  wkładu Schottky'ego nie udało się przedstawić w postaci funkcji analitycznej, ponieważ nie był znany układ poziomów energetycznych jonu  $\text{Tb}^{3+}$ , tworzący się w wyniku łącznego działania pola krystalicznego i oddziaływań wymiany. Dla tego związku - podobnie jak dla związku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  - wkład Schottky'ego wyodrębniono poprzez odjęcie od zmierzonych wartości całkowitego ciepła właściwego sumy zależności teoretycznych, opisujących wkłady: sieciowy, jądrowy i magnonowy w polu  $B = 0$  - wzory: (6.3), (6.6) i (6.7). Wyznaczony w ten sposób wkład Schottky'ego  $C_{\text{Sch}}$  dla związku  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , dla przypadku kilku różnych wartości przyłożonego pola magnetycznego, przedstawiony jest na rysunku 6.11 (zamieszczonym w podrozdziale 6.7).

## 6.7. Procedura separacji poszczególnych wkładów do ciepła właściwego związków $RBaCo_2O_{5,5}$ ( $R = Y, Gd, Tb$ )

Procedura wydzielenia poszczególnych wkładów do ciepła właściwego badanych kobaltów warstwowych była nieco odmienna w przypadku różnych związków - ze względu na różne właściwości jonów  $R$  badanych związków.

Opierała się ona na dwóch podstawowych założeniach:

- Zależności teoretyczne opisujące poszczególne wkłady wyrażają się wzorami: (6.3), (6.6), (6.7), (6.9) i (6.10) - tj. zależność teoretyczna opisująca wkład sieciowy  $C_{ph}$  wyraża się wzorem (6.3), wkład jądrowy  $C_n$  - wzorem (6.6), wkład magnonowy  $C_{ma}$  - wzorem (6.7), a wkład Schottky'ego  $C_{Sch}$  dla związku  $GdBaCo_2O_{5,5}$  - wzorem (6.9) dla przypadku  $B = 0$  i wzorem (6.10) dla przypadku  $B \neq 0$ .
- W dostatecznie wysokich temperaturach, tj. w temperaturach powyżej temperatury przejścia fazowego metal - izolator  $T_{MI}$ , wkład sieciowy  $C_{ph}$  jest jedyną składową całkowitego ciepła właściwego  $C_p$ .

Dla wszystkich badanych kobaltów  $RBaCo_2O_{5,5}$  procedurę separacji przeprowadzono w oparciu o zależności doświadczalne ciepła właściwego zmierzone w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym [18]. W przypadku poszczególnych związków postępowano w następujący sposób:

- Dla związku  $YBaCo_2O_{5,49}$  założono, że w zakresie temperatur  $2\text{ K} < T < 150\text{ K}$  całkowite ciepło właściwe  $C_p$  jest sumą wkładów: sieciowego  $C_{ph}$ , jądrowego  $C_n$  i magnonowego  $C_{ma}$ , czyli że zależność teoretyczna opisująca  $C_p$  może być przedstawiona w postaci sumy:  $C_p(T) = C_{ph}(T) + C_n(T) + C_{ma}(T)$ .

Natomiast dla temperatur większych niż 365 K, założono, że wkład sieciowy jest jedyną składową całkowitego ciepła właściwego, czyli że:  $C_p(T) = C_{ph}(T)$ .

Następnie dopasowano zależności teoretyczne  $C_p(T)$  do zmierzonych - we wspomnianych powyżej zakresach temperatur - wartości ciepła właściwego, traktując współczynniki  $a_1$  i  $a_2$  (opisujące wkład magnonowy) oraz współczynniki:  $\alpha$ ,  $n_D$ ,  $\theta_D$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  i  $n_3$ , opisujące wkład sieciowy, jako parametry dopasowania.

Dla wszystkich badanych związków, współczynnik  $n_4$  nie był dopasowywany do danych doświadczalnych, lecz wyznaczany z warunku (wzór (6.4)):

$$n_4 = 57 - n_D - \sum_{i=1}^3 n_i .$$

- Dla związku  $TbBaCo_2O_{5,5}$  założono, że w zakresie temperatur  $13\text{ K} < T < 155\text{ K}$  całkowite ciepło właściwe  $C_p$  jest sumą wkładów: sieciowego  $C_{ph}$ , jądrowego  $C_n$  i magnonowego  $C_{ma}$ , czyli, że ma postać sumy:  $C_p(T) = C_{ph}(T) + C_n(T) + C_{ma}(T)$ .

Wybór 13 K jako dolnego ograniczenia wymienionego zakresu temperatury spowodowany był faktem, że poniżej 13 K nie można zaniedbać występującego w tym

związku wkładu Schottky'ego, którego - w przypadku  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  - nie można było opisać za pomocą funkcji analitycznej, takiej jak wyrażenie (6.9). Dla temperatur większych niż 365 K wkład sieciowy jest jedyną składową całkowitego ciepła właściwego, czyli:  $C_p(T) = C_{\text{ph}}(T)$ . Następnie dopasowano zależności teoretyczne  $C_p(T)$  do zmierzonych - we wspomnianych powyżej zakresach temperatur - wartości ciepła właściwego, traktując współczynniki  $a_1$  i  $a_2$  (opisujące wkład magnonowy), oraz współczynniki  $\alpha$ ,  $n_D$ ,  $\theta_D$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  i  $n_3$  (opisujące wkład sieciowy) jako parametry dopasowania.

- Dla związku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  założono, że w zakresie temperatur  $2,8 \text{ K} < T < 155 \text{ K}$  całkowite ciepło właściwe  $C_p$  jest sumą wkładów: sieciowego  $C_{\text{ph}}$ , jądrowego  $C_n$ , magnonowego  $C_{\text{ma}}$  i wkładu Schottky'ego  $C_{\text{Sch}}$ , czyli, że zależność teoretyczna opisująca  $C_p$  jest sumą:  $C_p(T) = C_{\text{ph}}(T) + C_n(T) + C_{\text{ma}}(T) + C_{\text{Sch}}$ , przy czym dla przypadku  $B = 0$  wkład Schottky'ego opisany jest wzorem (6.9). Dla temperatur większych niż 380 K wkład sieciowy jest jedyną składową całkowitego ciepła właściwego, czyli:  $C_p(T) = C_{\text{ph}}(T)$ . Następnie dopasowano zależności teoretyczne  $C_p(T)$  do zmierzonych - we wspomnianych powyżej zakresach temperatury - wartości ciepła właściwego, traktując współczynnik  $B_m$  (opisujący wkład Schottky'ego), współczynniki  $a_1$  i  $a_2$  (opisujące wkład magnonowy), oraz współczynniki:  $\alpha$ ,  $n_D$ ,  $\theta_D$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  i  $n_3$  (opisujące wkład sieciowy), jako parametry dopasowania.

Wkład jądrowy  $C_n$  do ciepła właściwego wszystkich badanych kobaltytów  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  obliczono - jak to już zostało wspomniane w podrozdziale 6.6.2 - stosując wzór (6.6), bez wprowadzania parametrów dopasowania. Założono, że wkład ten jest taki sam dla wszystkich badanych związków. Oszacowana na podstawie danych literaturowych (praca [52]) wartość współczynnika  $a_{-2}$ , występującego we wzorze (6.6), wynosi  $4,76 \times 10^{-3}$  JK/mol.

Wartości wszystkich parametrów, przy których uzyskano najlepszy opis ciepła właściwego zmierzonego dla poszczególnych związków, podane są w tabeli 1. Zakresy niepewności wartości tych parametrów oszacowano w ten sposób, że sprawdzano w jaki sposób zmiana badanego parametru, przy ustalonych wartościach wszystkich innych parametrów, wpływa na jakość dopasowania zależności teoretycznej do danych doświadczalnych. Dla wartości sprawdzanego parametru leżących wewnątrz podanego zakresu niepewności jakość dopasowania nie zmieniała się w zauważalny sposób, natomiast dla wartości leżących poza zakresem niepewności - jakość dopasowania zauważalnie pogarszała się. Operację tę zastosowano dla każdego z dopasowywanych parametrów.

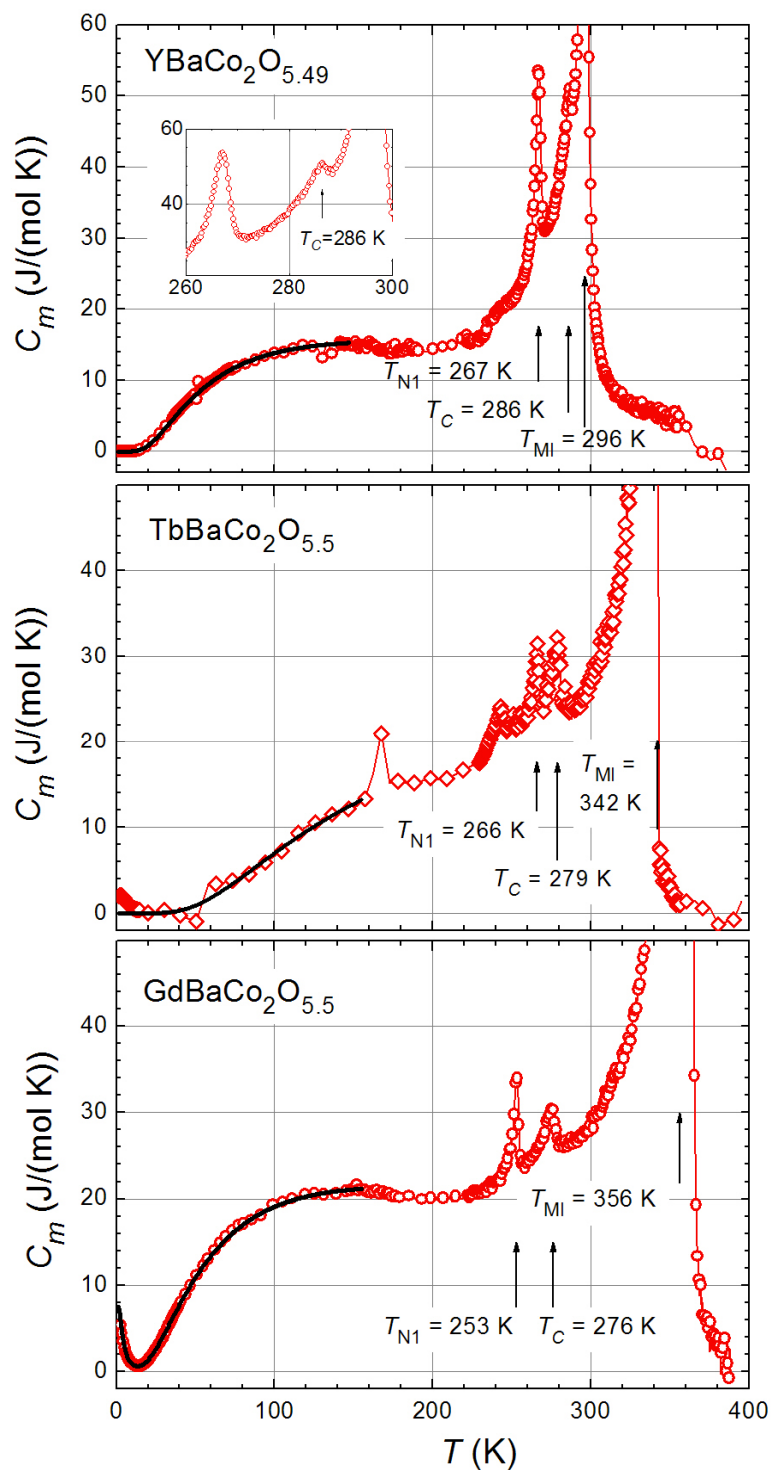
**Tabela 1.** Wyznaczone w procedurze dopasowania wartości parametrów opisujących wkłady: sieciowy  $C_{ph}$ , jądrowy  $C_n$ , magnonowy  $C_{ma}$  i Schottky'ego  $C_{Sch}$  do ciepła właściwego badanych kobaltytów warstwowych  $RBaCo_2O_{5,5}$  ( $R = Y, Gd, Tb$ ). Liczby w nawiasach oznaczają zakres niepewności ostatniej cyfry (lub ostatnich dwóch cyfr) wartości parametrów, np. 1,10(5) oznacza  $1,10 \pm 0,05$ , a 775(10) oznacza  $775 \pm 10$ .

$R$	Y	Tb	Gd
$a_{-2}$ (JK/mol)	$\approx 4,76 \cdot 10^{-3}$	$\approx 4,76 \cdot 10^{-3}$	$\approx 4,76 \cdot 10^{-3}$
$a_1$ [J/(mol $\times$ K <sup>1/2</sup> )]	343(3)	775(10)	474(5)
$a_2$ (K)	91(1)	241(2)	91(2)
$\alpha$ (1/K)	0,00035(5)	0,00028(1)	0,00034(1)
$n_D$	13(1)	21(1)	13(1)
$\theta_D$ (K)	246(3)	235(3)	227(1)
$n_1$ ( $\theta_1 = 355$ K)	13(1)	11(1)	7(1)
$n_2$ ( $\theta_2 = 432$ K)	6(1)	3(1)	17(1)
$n_3$ ( $\theta_3 = 639$ K)	14(1)	2(1)	3(1)
$n_4$ ( $\theta_4 = 878$ K)	11(1)	20(1)	17(1)
$B_m$ (T)			1,10(5)

Wkład sieciowy  $C_{ph}$  opisywany wyrażeniem (6.3), będący dominującym wkładem do ciepła właściwego w wysokich temperaturach, przedstawiony jest na rysunkach 6.6 i 6.8 czarnymi liniami przerywanymi. Po odjęciu tego wkładu od całkowitego ciepła właściwego, pozostałe wkłady - określane łącznie, jako magnetyczny wkład do ciepła właściwego (rys. 6.10) - stają się lepiej widoczne. Dotyczy to zwłaszcza anomalii ciepła właściwego związanych z poszczególnymi przejściami fazowymi występującymi w badanych związkach.

Na rysunku 6.10 przedstawiono również, czarnymi liniami ciągłymi, zależności teoretyczne opisujące sumę wkładów jądrowego i magnonowego - dla przypadku związków  $YBaCo_2O_{5,49}$  i  $TbBaCo_2O_{5,5}$ ; oraz sumę wkładów jądrowego, magnonowego i Schottky'ego - dla przypadku związku  $GdBaCo_2O_{5,5}$ . Ponieważ w związku  $YBaCo_2O_{5,49}$  wkład jądrowy powyżej 6 K staje się zaniedbywalny w porównaniu z wkładem magnonowym, to wspomniane zależności teoretyczne dla związków  $YBaCo_2O_{5,49}$  i  $TbBaCo_2O_{5,5}$  można w praktyce uznać za zależności teoretyczne wkładu magnonowego.



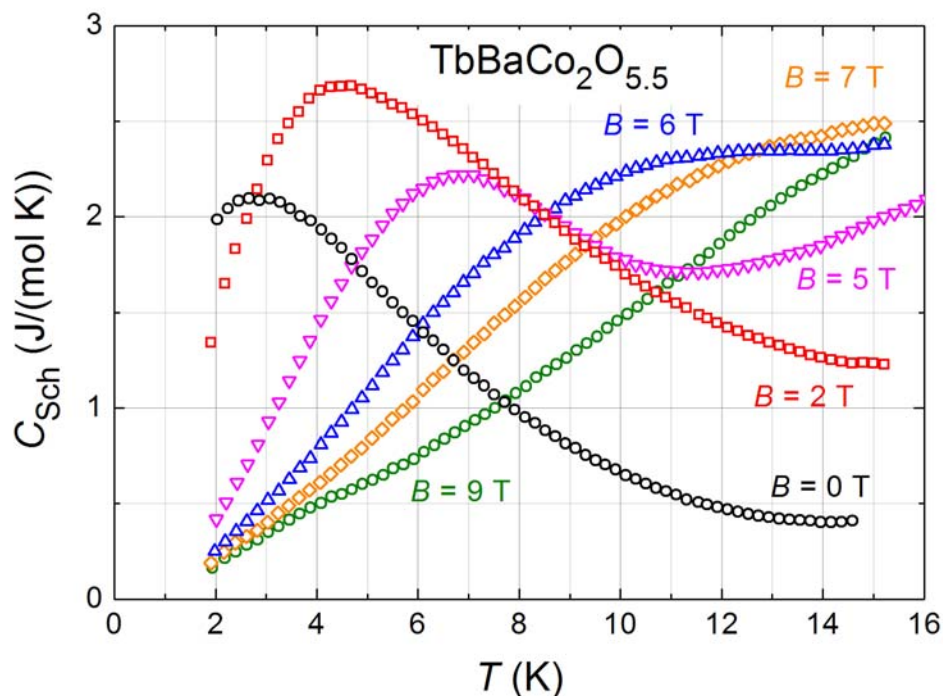


Rys. 6.10. Wkład magnetyczny  $C_m$  do ciepła właściwego badanych kobaltytów warstwowych  $RBaCo_2O_{5.5}$  ( $R = Y, Gd, Tb$ ) w zerowym polu magnetycznym, wyznaczony jako różnica całkowitego ciepła właściwego i wkładu sieciowego  $C_{ph}$ . Czarne linie ciągłe, rozciągające się od 2 do  $\sim 160$  K, przedstawiają sumę wkładów: jądrowego  $C_n$  i magnonowego  $C_{ma}$  - dla przypadku związków  $YBaCo_2O_{5.49}$  i  $TbBaCo_2O_{5.5}$ ; oraz sumę wkładów: jądrowego  $C_n$ , magnonowego  $C_{ma}$  i Schottky'ego  $C_{Sch}$  - dla przypadku związku  $GdBaCo_2O_{5.5}$ . Czarnymi pionowymi strzałkami zaznaczone są temperatury zaobserwowanych przejść fazowych.

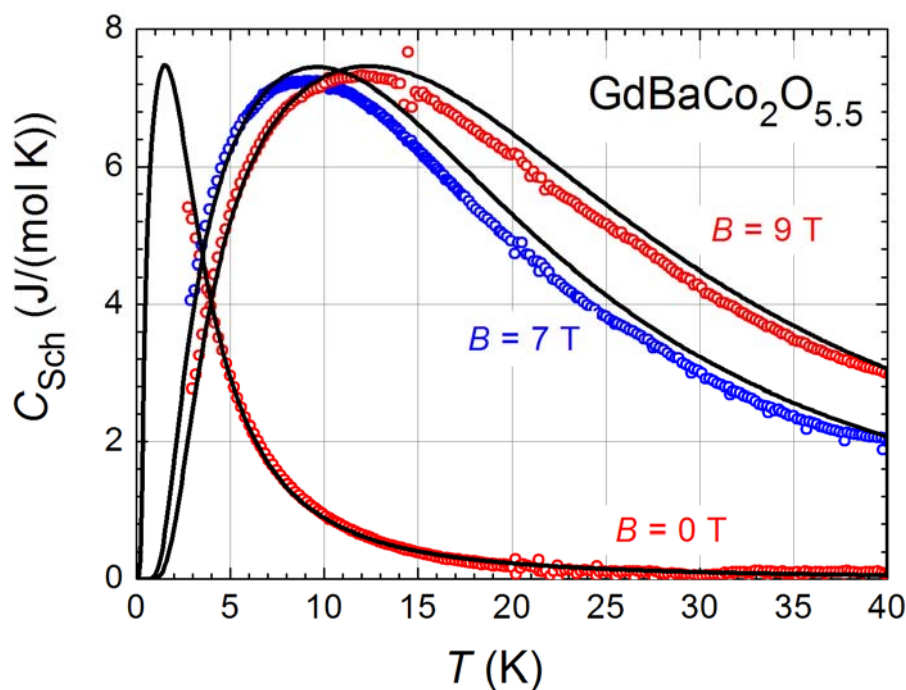
Wynika stąd, że przyjęty model teoretyczny wkładu magnonowego do ciepła właściwego - zaproponowany w pracy [13], dla przypadku anizotropowych antyferromagnetyków - poprawnie opisuje wkład magnonowy do ciepła właściwego kobaltytów  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  dla temperatur  $T < T_{N1}/2$ .

Powyższy fakt jest zgodny z występowaniem dużej anizotropii magnetokrystalicznej podsięci jonów kobaltu.

Wkład Schottky'ego  $C_{\text{Sch}}$  dla kobaltytów  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  i  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , wyznaczony dla kilku różnych wartości pola magnetycznego, przedstawiony jest na rysunkach 6.11 i 6.12. Wkład ten wyodrębniono poprzez odjęcie od zmierzonych wartości całkowitego ciepła właściwego sumy zależności teoretycznych opisujących dla każdego z tych związków wkłady: sieciowy, jądrowy i magnonowy, w polu  $B = 0$  - wzory: (6.3), (6.6) i (6.7). W celu wyodrębnienia wkładu Schottky'ego dla przypadku niezerowych wartości przyłożonego pola magnetycznego przyjęto założenie, że ani wkład jądrowy, ani wkład magnonowy nie zależą od zewnętrznego pola magnetycznego. Uznano, że założenie to jest akceptowalne, ponieważ w zakresie temperatur, w którym występuje anomalia Schottky'ego w przypadku obu tych związków, wkłady: jądrowy i magnonowy, są zdecydowanie mniejsze niż wkład Schottky'ego.



Rys. 6.11. Wkład Schottky'ego  $C_{\text{Sch}}$  do ciepła właściwego  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  dla kilku różnych wartości przyłożonego pola magnetycznego, wyznaczony jako różnica całkowitego ciepła właściwego i sumy wkładów: sieciowego  $C_{\text{ph}}$ , jądrowego  $C_n$  i magnonowego  $C_{\text{ma}}$  - wyznaczonych dla przypadku zerowego pola magnetycznego.



Rys. 6.12. Wkład Schottky'ego  $C_{Sch}$  do ciepła właściwego  $GdBaCo_2O_{5,5}$  dla kilku różnych wartości przyłożonego pola magnetycznego, wyznaczony jako różnica całkowitego ciepła właściwego i sumy wkładów: sieciowego  $C_{ph}$ , jądrowego  $C_n$  i magnonowego  $C_{ma}$  - wyznaczonych dla przypadku zerowego pola magnetycznego. Czarne linie ciągłe przedstawiają zależności teoretyczne wkładu Schottky'ego, obliczone dla pola molekularnego  $B_m = 1,10$  T z wykorzystaniem wzoru (6.9) - dla przypadku  $B = 0$ , oraz z wykorzystaniem wzoru (6.10) - dla przypadków  $B = 7$  i  $9$  T.

Jak wynika z rysunków 6.11 i 6.12, pod wpływem pola magnetycznego anomalia Schottky'ego przesuwana się w stronę wyższych temperatur i rozmywa się. Na rysunku 6.12 wykreślono również - czarnymi liniami ciągłymi - zależności teoretyczne opisujące wkład Schottky'ego dla związku  $GdBaCo_2O_{5,5}$ . Zależności te obliczono wykorzystując wyrażenie (6.9) - dla przypadku  $B = 0$  - oraz wyrażenie (6.10) - dla przypadków  $B = 7$  i  $9$  T, przyjmując, że pole molekularne ma wartość  $B_m = 1,10$  T (wyznaczoną w procesie dopasowania zależności teoretycznych do zmierzonych w  $B = 0$  wartości ciepła właściwego  $GdBaCo_2O_{5,5}$ ).

Jak wynika z rysunku 6.12, zależności teoretyczne dane wzorami (6.9) i (6.10) bardzo dobrze odtwarzają wyodrębniony z całkowitego ciepła właściwego wkład Schottky'ego. Występującą - dla  $B = 7$  T powyżej 10 K, a dla  $B = 9$  T powyżej 15 K - pewną rozbieżność zależności teoretycznych i danych doświadczalnych, zinterpretowano jako efekt zaniedbania - podczas separowaniu wkładu Schottky'ego - zależności wkładu magnonowego od zewnętrznego pola magnetycznego.

Stwierdzono, że odchylenie parametru  $B_m$  o  $\pm 0,05$  T od wartości 1,10 T powoduje zauważalne pogorszenie jakości dopasowania zależności teoretycznych do danych doświadczalnych.

Na podstawie powyżej przedstawionych faktów, uznano że pole molekularne o wartości  $B_m = (1,10 \pm 0,05)$  T reprezentuje rzeczywistą siłę oddziaływań wymiennych R-Co, występujących w kobałtytach warstwowych  $RBaCo_2O_{5,5}$ .

Wykorzystując wkłady Schottky'ego wyodrębnione z całkowitego ciepła właściwego związków  $TbBaCo_2O_{5,5}$  i  $GdBaCo_2O_{5,5}$ , obliczono zależność entropii związanej z anomalią Schottky'ego od temperatury - w przeliczeniu na jeden jon R - dla  $B = 0$  i 9 T, posługując się wzorem:

$$S_{Sch}(T, B) = \frac{\int_0^T \left[ \frac{C_{Sch}(T', B)}{T'} \right] dT'}{N_A k_B} \quad (6.11)$$

Stwierdzono, że dla  $GdBaCo_2O_{5,5}$  wyliczona entropia  $S_{Sch}$  na jeden jon  $Gd^{3+}$  ma w temperaturze 15 K wartość  $2,06 \approx \ln(8)$  w  $B = 0$ , a wartość  $1,23 \approx \ln(3,4)$  w  $B = 9$  T. Oznacza to, że w temperaturze 15 K w zerowym polu magnetycznym wszystkie poziomy energetyczne podstawowego multipletu  $J = 7/2$  jonu  $Gd^{3+}$  są obsadzone, a w polu 9 T obsadzone są jedynie 4 stany o najmniejszej energii.

W przypadku  $TbBaCo_2O_{5,5}$ , w temperaturze 15 K entropia  $S_{Sch}$  na jeden jon  $Tb^{3+}$  jest równa  $0,56 \approx \ln(1,8)$  w zerowym polu magnetycznym, a przyjmuje wartość  $0,23 \approx \ln(1,3)$  w polu 9 T. Świadczy to o tym, że w temperaturze 15 K w polu magnetycznym do 9 T jedynie dwa najniższe położone poziomy energetyczne podstawowego multipletu  $J = 6$  jonu  $Tb^{3+}$  są obsadzone.

#### 6.8. Kobałtyty warstwowe $RBaCo_2O_{5,5}$ ( $R = Y, Gd, Tb$ ) - konkluzje

Stwierdzono, że dla każdego z badanych kobałtytów warstwowych  $RBaCo_2O_{5,5}$  ( $R = Y, Gd, Tb$ ) na zależnościach ciepła właściwego od temperatury występują anomalie ciepła właściwego, związane z przemianami:

- ze stanu metalicznego do stanu izolującego - w temperaturze  $T_{MI}$ ,
- ze stanu paramagnetycznego do stanu ferrimagnetycznego - w temperaturze  $T_C$ ,
- ze stanu ferrimagnetycznego do stanu antyferromagnetycznego AF1 - w temperaturze  $T_{NI}$ .

Wykazano w ten sposób, że powyższe przemiany są dobrze zdefiniowanymi przejściami fazowymi.

Na wspomnianych temperaturowych zależnościach ciepła właściwego nie zaobserwowano anomalii w punkcie przemiany ze stanu antyferromagnetycznego AF1 do niskotemperaturowego stanu antyferromagnetycznego AF2, a więc transformacja pomiędzy dwoma stanami antyferromagnetycznymi nie ma cech dobrze zdefiniowanego przejścia fazowego.

Wykazano, że przejście fazowe metal - izolator jest przejściem fazowym pierwszego rodzaju i że ani rodzaj tego przejścia, ani temperatura, w której ono zachodzi, nie zmieniają się pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego (w polu do 9 T).

Wykazano, że - występujące w temperaturze  $T_C$ , znacząco niższej niż temperatura  $T_{MI}$  - przejście fazowe paramagnetyk - ferrimagnetyk jest przejściem fazowym drugiego rodzaju.

Wykazano, że przemiana fazowa ze stanu ferrimagnetycznego do stanu antyferromagnetycznego AF1 ma charakter przemiany fazowej pierwszego rodzaju.

Poszczególne wkłady do ciepła właściwego badanych kobaltytów  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  - wkład sieciowy, jądrowy, magnonowy i Schottky'ego - zostały wyodrębnione i opisane teoretycznie. Wykazano, że wkład magnonowy do ciepła właściwego może być poprawnie opisany w ramach modelu zaproponowanego w pracy [13], dla anizotropowych antyferromagnetyków, co jest zgodne z występowaniem dużej anizotropii magnetokrystalicznej w podsioci jonów kobaltu.

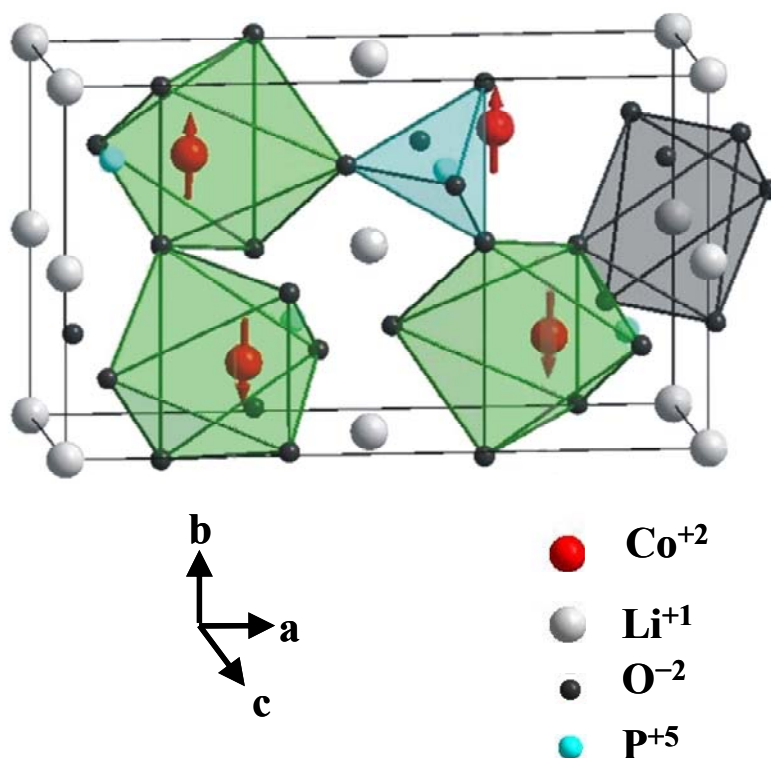
Dla związków  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  i  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  stwierdzono występowanie w bardzo niskich temperaturach szerokiego maksimum ciepła właściwego, które przesuwa się w stronę wyższych temperatur pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego. Maksimum to zinterpretowano jako anomalię Schottky'ego, związaną ze wzbudzeniami termicznymi magnetycznych jonów  $R^{3+}$  ze stanu podstawowego do stanów o wyższej energii ich podstawowego multipletu - rozszczepionego w wyniku działania pola krystalicznego, oddziaływań wymiennych  $R\text{-Co}$  i  $R\text{-R}$  oraz zewnętrznego pola magnetycznego. Bazując na analizie anomalii Schottky'ego - przeprowadzonej dla związku  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  w ramach przybliżenia pola molekularnego - oszacowano, że wartość pola molekularnego, będącego miarą siły oddziaływań wymiennych  $R\text{-Co}$  występujących w kobaltytach warstwowych  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , wynosi około 1 T.

Stwierdzono, że w bardzo niskich temperaturach momenty magnetyczne jonów  $R^{3+}$  polaryzują się pod wpływem oddziaływań wymiennych z antyferromagnetycznie uporządkowaną podsiocia jonów kobaltu, o czym świadczy występowanie anomalii Schottky'ego w związku gadolinowym, jednak dalekozasięgowe uporządkowanie momentów magnetycznych jonów  $R^{3+}$  nie pojawia się powyżej 2 K.

## 7. Oliwin kobaltowy $\text{LiCoPO}_4$ - właściwości, rezultaty przeprowadzonych badań i analiza wyników

### 7.1. Podstawowe właściwości związku $\text{LiCoPO}_4$

Oliwin kobaltowy  $\text{LiCoPO}_4$  krystalizuje w strukturze, której symetrię opisuje grupa przestrzenna  $Pnma$  [53]. Struktura ta przedstawiona jest na rysunku 7.1.



Rys. 7.1. Struktura krystaliczna związku  $\text{LiCoPO}_4$  (grupa przestrzenna  $Pnma$ ). Jony kobaltu zaznaczone są kolorem czerwonym. Strzałki ilustrują orientację ich momentów magnetycznych.

W komórce elementarnej tego związku (o stałych sieciowych:  $a = 10,20 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,92 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,70 \text{ \AA}$ ) znajdują się cztery jony kobaltu, których momenty magnetyczne uporządkowane są antyferromagnetycznie względem siebie. Jony kobaltu posiadają oktaedryczne otoczenia tlenowe (zaznaczone kolorem zielonym), jony fosforu - tetraedryczne otoczenia tlenowe (zaznaczone kolorem bładoniebieskim), zaś jony litu - oktaedryczne otoczenia tlenowe (kolor ciemnoszary).

Oliwin kobaltowy  $\text{LiCoPO}_4$  wykazuje szereg bardzo interesujących właściwości fizycznych, takich jak:

- Bardzo silne liniowe zjawisko magnetoelektryczne [54], [55], [56].

- Duże przewodnictwo jonowe jonów litu, co czyni z tego związku obiecujący materiał do wytwarzania katod w akumulatorach litowo-jonowych nowej generacji [57], [58], [59].
- Niewielkie przewodnictwo elektryczne rzędu  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  (związek jest izolatorem) [60].
- Kwazidwuwymiarowa struktura magnetyczna, która tworzy się w wyniku tego, że w strukturze krystalicznej  $\text{LiCoPO}_4$  jony kobaltu lokują się w pobliżu płaszczyzn (100) i są sprzężone ze sobą za pomocą silnych oddziaływań nadwymiany Co-O-Co, natomiast poszczególne płaszczyzny kobaltowo-tlenowe są sprzężone ze sobą za pośrednictwem bardzo słabych oddziaływań nadwymiany wyższego rzędu, np. Co-O-P-O-Co (prace [61] i [62]).
- Uporządkowanie antyferromagnetyczne momentów magnetycznych jonów kobaltu, pojawiające się poniżej  $T_N = 21,6 \text{ K}$ .
- Występowanie bardzo silnej, jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej [61], [63], w wyniku której momenty magnetyczne jonów kobaltu skierowane są wzdłuż osi krystalograficznej  $b$ . Jak wykazały badania neutronograficzne [61], momenty magnetyczne nie są skierowane idealnie wzdłuż osi  $b$  lecz wzdłuż kierunków odchylonych o  $4,6^\circ$  od tej osi, leżących w płaszczyźnie  $b-c$ .
- Występowanie małego, wypadkowego momentu magnetycznego równoległego do osi krystalograficznej  $b$  (jego obecność stwierdzono na podstawie bezpośrednich pomiarów namagnesowania, jak również badań efektu magnetoelektrycznego [64], [65], [54], [55]).

Istnienie bardzo silnej, jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej i kwazidwuwymiarowy charakter struktury magnetycznej stanowią silną sugestię, że można oczekiwać, iż oliwin kobaltowy będzie wykazywał zachowania charakterystyczne dla dwuwymiarowego antyferromagnetycznego, a raczej słaboferrymagnetycznego, układu isingowskiego.

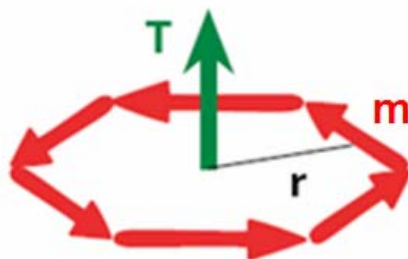
Obecność spontanicznego namagnesowania jest sama w sobie bardzo interesująca, gdyż jej występowanie jest sprzeczne z symetrią  $Pnma'$ , o której przez wiele lat sądzono, że jest symetrią magnetyczną  $\text{LiCoPO}_4$ . W oparciu o dokładniejszą analizę rezultatów neutronograficznych badań  $\text{LiCoPO}_4$ , w pracy [61] wysunięto hipotezę, że struktura magnetyczna tego związku ma w rzeczywistości niższą, jednoskośną symetrię  $P12'_11$ . W przypadku takiej symetrii może istnieć nie tylko niezerowe, wypadkowe namagnesowanie wzdłuż osi  $b$ , ale także niezerowa polaryzacja dielektryczna  $i$  - co jest szczególnie interesującym faktem - niezerowy moment toroidalny.

Moment toroidalny jest wielkością zdefiniowaną wzorem:

$$\mathbf{T} = \sum_n \mathbf{r}_n \times \mathbf{m}_n, \quad (7.1)$$

gdzie  $\mathbf{r}_n$  oznacza promień wodzący  $n$ -tego momentu magnetycznego  $\mathbf{m}_n$ .

Przyjmuje on niezerową wartość np. dla układów antyferromagnetycznych, które mają strukturę „wiru” - jak to poglądowo przedstawia rysunek 7.2 (zaczepnięty z pracy [66]).



**Rys. 7.2. Poglądowy obraz momentu toroidalnego związanego z „wirem” momentów magnetycznych.**

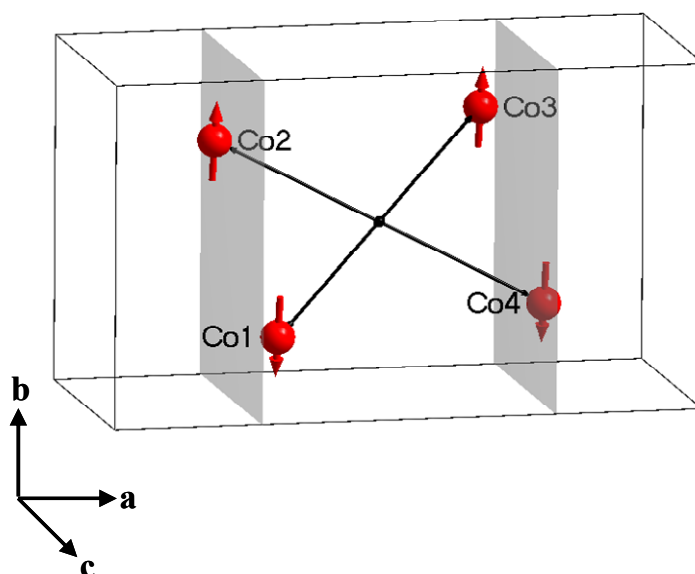
Problem istnienia momentu toroidalnego [67] budzi w ostatnich latach szczególnie duże zainteresowanie, gdyż uważa się, że uporządkowanie ferrotoroidalne może być czwartym rodzajem uporządkowania typu „ferro” (obok uporządkowania ferromagnetycznego, ferroelektrycznego i ferrodystorsyjnego), które może występować w tzw. multiferroikach i które może być modyfikowane poprzez pole zewnętrzne sprzęgające się z innym rodzajem uporządkowania typu „ferro”, np. pole elektryczne. Równocześnie uważa się, że zwrot momentu toroidalnego może być wykorzystany jako element służący do kodowania informacji, a ze względu na to, że „wir toroidalny” jest elementem o strukturze antyferromagnetycznej, a więc nie wytwarza wokół siebie pola magnetycznego, tzw. „pola rozproszenia”, wykorzystanie wirów toroidalnych pozwoliłoby wyeliminować problem sprzęgania się ze sobą sąsiednich bitów, a więc zwiększyć gęstość zapisu informacji.

Przeprowadzone dotychczas eksperymenty, mające na celu wykrycie niezerowej polaryzacji dielektrycznej w związku  $\text{LiCoPO}_4$ , zakończyły się niepowodzeniem [66].

W oparciu o neutronograficzne dane doświadczalne [61] w pracy [66], wykazano, że ze względu na niewielką asymetrię położenia jonów kobaltu, moment toroidalny obliczony względem środka komórki elementarnej  $\text{LiCoPO}_4$  jest niezerowy (rysunek 7.3). Z kolei na poziomie makroskopowym, również w tej samej pracy, stwierdzono istnienie czterech stanów domenowych i dwa z nich zinterpretowano jako domeny antyferromagnetyczne, a dwa pozostałe - jako domeny toroidalne. Jednak, jak wykazała dokładniejsza analiza przeprowadzona w pracy [68], ze względu na to, że momenty magnetyczne jonów kobaltu mogą być odchyłone w płaszczyźnie  $b-c$  od osi  $b$  o  $4,6^\circ$  w dwie różne strony, istnieją cztery w pełni równoważne słaboferromagnetyczne stany domenowe. Poza tym we wspomnianej pracy (praca [68]) wykazano, że kierunek momentu słaboferromagnetycznego i toroidalnego są ze sobą związane i nie jest możliwe, aby w obrębie jednej słaboferromagnetycznej domeny istniały dwie domeny różniące się zwrotem momentu toroidalnego. Tak więc cztery stany domenowe zaobserwowane w pracy [66], powinny być zinterpretowane jako cztery równoważne stany słaboferromagnetyczne. Oczywiście w każdej z tych domen moment toroidalny może być niezerowy, natomiast



zaobserwowana struktura domenowa nie jest - wbrew twierdzeniu autorów - dowodem na istnienie domen toroidalnych.



**Rys. 7.3. Poglądowy obraz promieni wodzących i momentów magnetycznych jonów kobaltu w komórce elementarnej LiCoPO<sub>4</sub>, generujących moment toroidalny.**

## 7.2. Motywacja badań ciepła właściwego

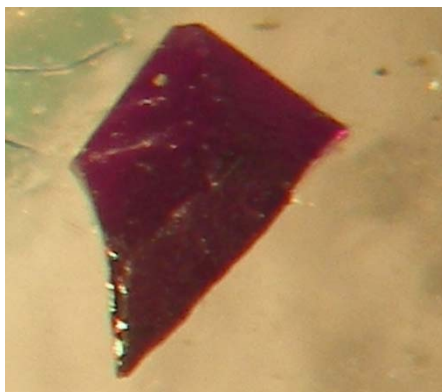
Jak wspomniano już w rozdziale „Wprowadzenie i cel pracy” i w podrozdziale 7.1, oliwin kobaltowy LiCoPO<sub>4</sub> wykazuje interesującą i niedostatecznie jeszcze zbadaną kwazidwuwymiarową strukturę magnetyczną oraz szereg intrygujących i niedostatecznie wyjaśnionych właściwości.

W szczególności, nie zostały jeszcze zbadane występujące w tym związku przemiany fazowe. Stąd postanowiono przeprowadzić badania ciepła właściwego - jako wielkości fizycznej bardzo czulej na wszelkiego rodzaju przejścia fazowe - w funkcji temperatury, dla szeregu ustalonych wartości zewnętrznego pola magnetycznego. Przeprowadzone badania ciepła właściwego oliwinu kobaltowego miały na celu zbadanie przejść fazowych występujących w tym związku, określenie ich rodzaju i zbadanie wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na te przemiany fazowe, a także zbadanie, czy kwazidwuwymiarowość struktury magnetycznej istotnie prowadzi do tego, że magnetyczne przemiany fazowe występujące w LiCoPO<sub>4</sub> mają właściwości przemian w układach dwuwymiarowych. Uznano, że badania te powinny też udzielić odpowiedzi na pytanie, czy w materiale tym pojawiają się jakieś inne fazy wykazujące dalekozasięgowe uporządkowanie, o niemagnetycznej naturze, np. faza ferroelektryczna lub ferrotoroidalna.

### 7.3. Preparatyka próbki $\text{LiCoPO}_4$

W badaniach wykorzystano kryształ wyhodowany w grupie prof. H. Schmida w Department of Inorganic, Analytical, and Applied Chemistry, University of Geneva, w Szwajcarii. Zastosowana metoda technologiczna została szczegółowo opisana w pracach [54] i [69].

Była to metoda wzrostu z wysokotemperaturowego roztworu z chlorkiem litu ( $\text{LiCl}$ ) jako topnikiem. Synteza została przeprowadzona przy stosunku molowym 1:3 pomiędzy  $\text{LiCoPO}_4$  i  $\text{LiCl}$  w mieszaninie początkowej. W procesie syntezy użyto zamkniętych, platynowych tygli, z których każdy miał 30 ml objętości. Nie stwierdzono obecności żadnych dodatkowych faz w produkcie finalnym. Wykorzystany w badaniach monokryształ  $\text{LiCoPO}_4$ , przedstawiony na rys. 7.4, miał masę 9,977 mg. W celu przeprowadzenia pomiarów ciepła właściwego przyklejono go bezpośrednio do platformy kalorymetru przy użyciu kleju GE-varnish.



**Rys. 7.4. Fotografia monokryształu  $\text{LiCoPO}_4$  użytego do badań.**

### 7.4. Zależności ciepła właściwego od temperatury dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego

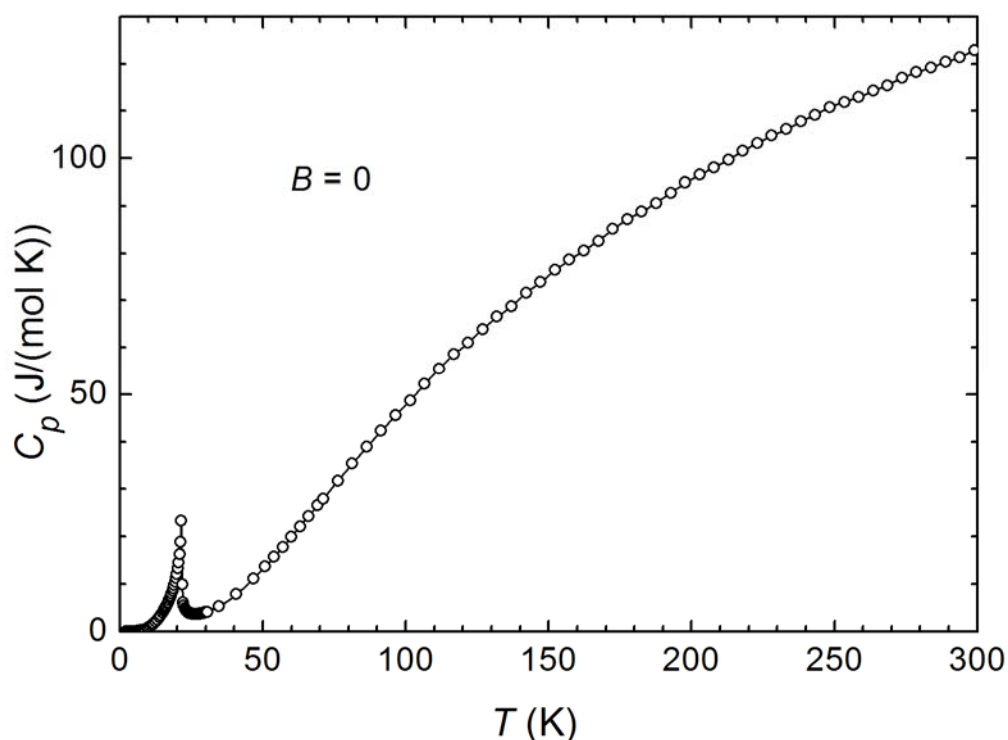
Ciepło właściwe monokryształu  $\text{LiCoPO}_4$  było mierzone metodą relaksacyjną przy użyciu urządzenia Physical Property Measurement System (PPMS). Dla zerowego pola magnetycznego pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur 2 - 300 K, natomiast dla niezerowych wartości pola magnetycznego, tj. dla pól  $B = 1, 5, 7, 8, 9$  T, pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur 2 - 40 K. Wynikało to stąd, że powyżej temperatury przemiany magnetycznej słaby ferromagnetyk - paramagnetyk ( $T_N = 21,6$  K) nie stwierdzono żadnego wpływu pola magnetycznego na wartość ciepła właściwego. Ze względu na geometrię próbki pole magnetyczne było przykładane wzdłuż osi krystalograficznej  $b$ . Dla pól magnetycznych  $B = 0, 8, 9$  T ciepło właściwe było mierzone zarówno podczas ogrzewania, jak i podczas chłodzenia próbki, dla pozostałych wartości pola magnetycznego pomiarów dokonywano tylko podczas ogrzewania próbki. Poniżej 15 K ciepło właściwe było mierzone co 0,2 K dla  $B = 0$  oraz co 0,3 K dla niezerowych wartości pola magnetycznego. W

obszarze temperaturowym w pobliżu przemiany fazowej słaby ferromagnetyk - paramagnetyk, tj. w zakresie temperatur 15 - 30 K, ciepło właściwe było mierzone co 0,1 K dla wszystkich wartości pola magnetycznego. Rezultaty tych badań przedstawiono w pracy [70].

Oprócz pomiarów ciepła właściwego przeprowadzone zostały uzupełniające badania namagnesowania próbki oraz momentu skręcającego działającego na próbkę - w zależności od orientacji pola magnetycznego w płaszczyźnie *b-c*. Pomiar momentu skręcającego przeprowadzono dla kilku ustalonych wartości pola magnetycznego, z zakresu od 6 do 9 T, w kilku ustalonych temperaturach. Pomiar te wykonano stosując odpowiednie opcje pomiarowe systemu PPMS.

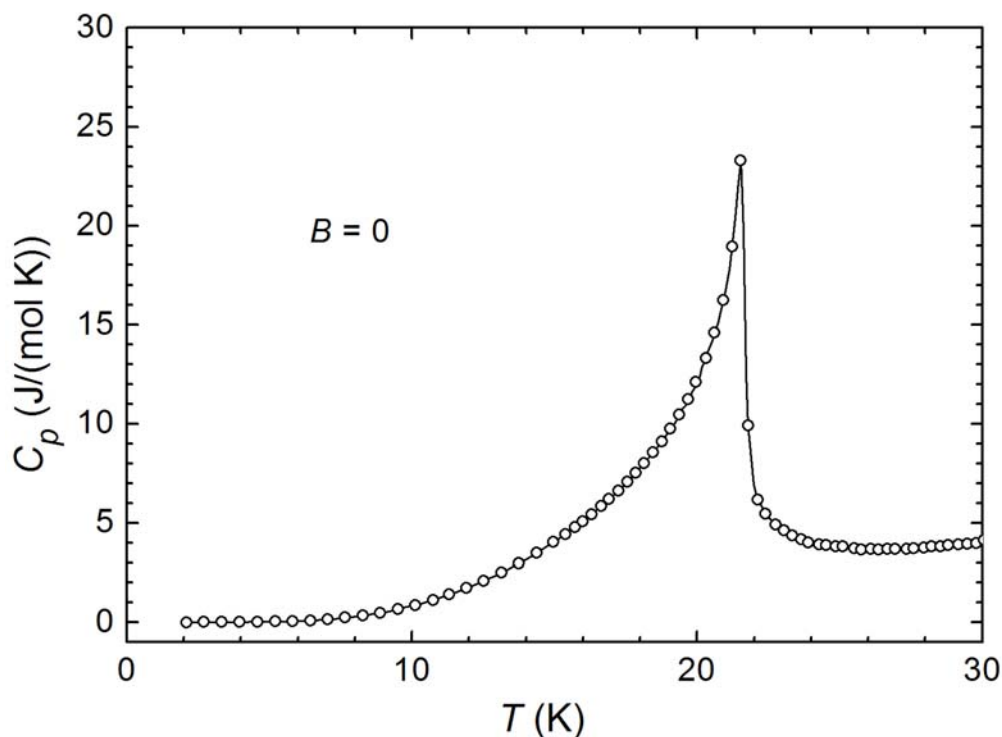
Na większości zamieszczonych poniżej wykresów (z wyjątkiem rysunków przedstawiających w powiększeniu pewne charakterystyczne elementy zmierzonych zależności, jak np. rysunek 7.6) nie zaznaczono symbolami wszystkich punktów doświadczalnych, aby zachować czytelność rysunków. Zależności doświadczalne przedstawione na rysunkach 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.11 zostały zmierzone podczas ogrzewania próbki.

Zależność ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  od temperatury dla zerowego pola magnetycznego przedstawiają rysunki 7.5 i 7.6.



**Rys. 7.5.** Zależność ciepła właściwego oliwinu  $\text{LiCoPO}_4$  od temperatury w zerowym polu magnetycznym.

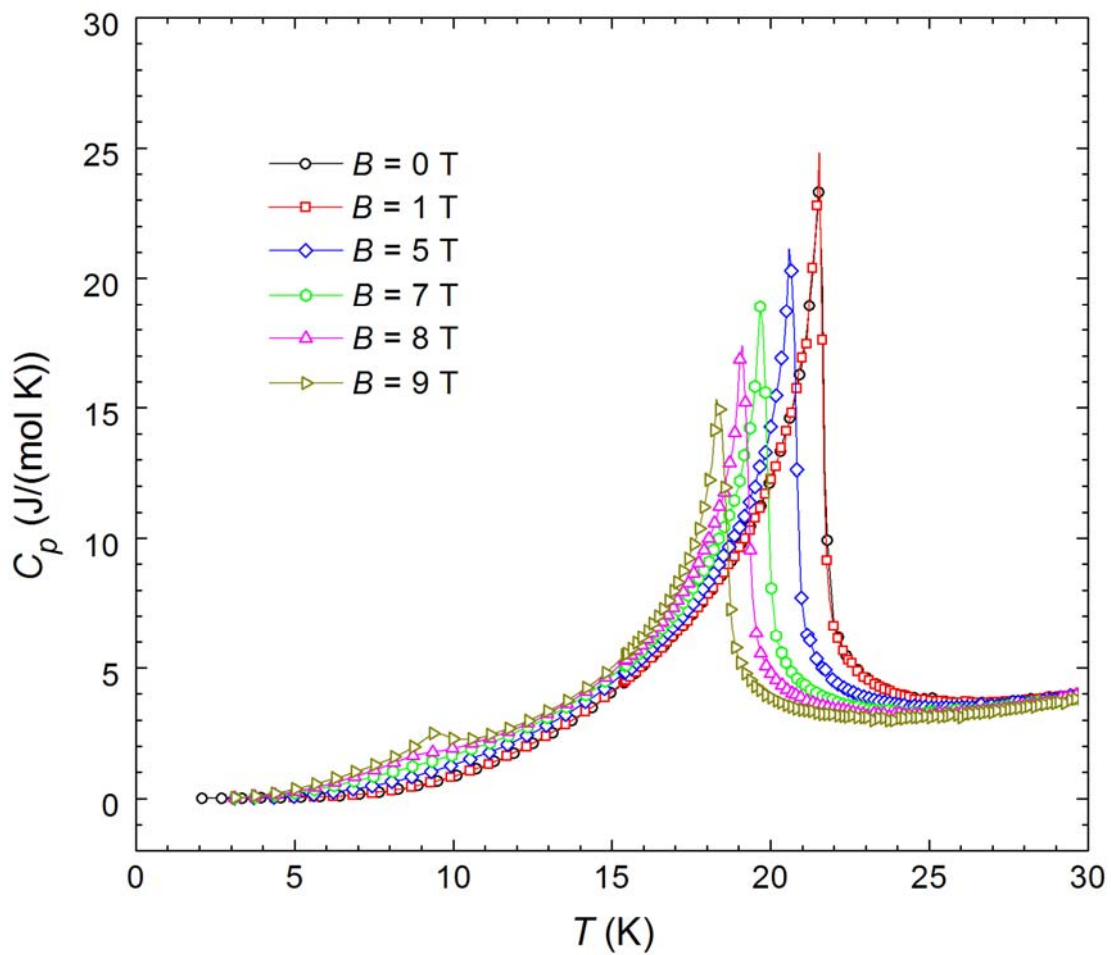
W temperaturze Néela ( $T_N = 21,6$  K) widoczne jest dość wysokie maksimum w kształcie litery lambda, związane z przejściem fazowym ze stanu paramagnetycznego do stanu słabo-ferromagnetycznego. Maksimum to jest lepiej widoczne na rysunku 7.6, przedstawiającym niskotemperaturową część zależności ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  od temperatury.



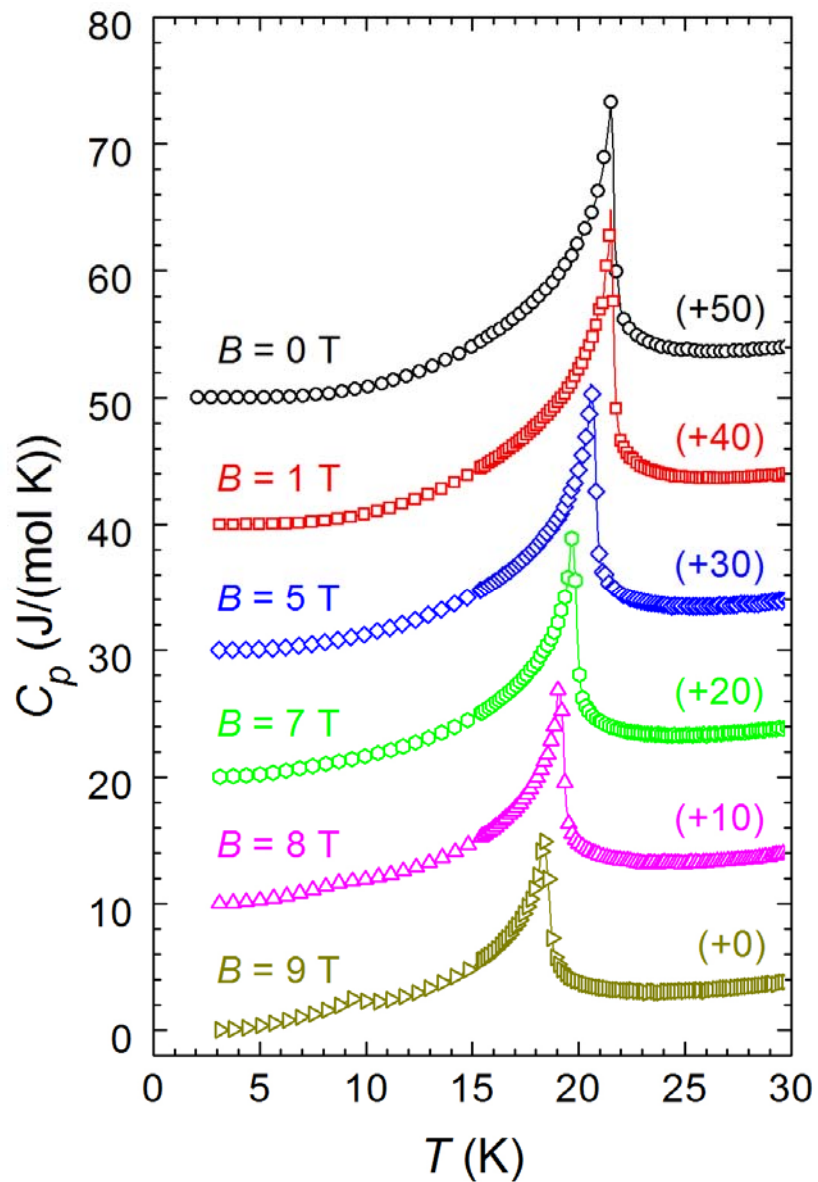
**Rys. 7.6.** Niskotemperaturowa część zależności ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  od temperatury w zerowym polu magnetycznym. Widoczne maksimum związane jest z przejściem fazowym słaby ferromagnetyk - paramagnetyk, występującym w temperaturze  $T_N$  (otwartymi kółkami zaznaczone są wszystkie punkty doświadczalne).

Zależności ciepła właściwego od temperatury zmierzone dla szeregu ustalonych wartości pola magnetycznego przedstawione są na rysunkach 7.7 i 7.8, przy czym na tym ostatnim rysunku są one przesunięte wzdłuż osi  $y$  o wartości podane w nawiasach, aby zwiększyć czytelność rysunku. Dokładna analiza przejścia fazowego występującego w temperaturze Néela przedstawiona została w podrozdziale 7.6.

W silnym polu magnetycznym ( $B \geq 8$  T) na temperaturowych zależnościach ciepła właściwego zaobserwowano dodatkowe maksimum w temperaturze około 9 K, które wyraźnie odróżnia te zależności od zależności zmierzonych w słabszych polach. Zinterpretowano je jako anomalie związane z istnieniem nowego, nieznanego przejścia fazowego, indukowanego silnym polem magnetycznym. Dokładna analiza tej anomalii, jak również zaproponowany model teoretyczny opisujący fizyczną naturę związanego z nią przejścia fazowego przedstawione są w podrozdziale 7.7.



Rys. 7.7. Zależności ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  od temperatury w pobliżu przejścia fazowego słaby ferromagnetyk - paramagnetyk dla kilku różnych wartości pola magnetycznego.



Rys. 7.8. Zależności ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  od temperatury w pobliżu przejścia fazowego słaby ferromagnetyk - paramagnetyk dla kilku różnych wartości pola magnetycznego. W celu zwiększenia czytelności rysunku zależności zmierzone przy różnych wartościach pola magnetycznego są przesunięte wzdłuż osi y o wartości podane w nawiasach.

## 7.5. Wydzielenie poszczególnych wkładów do ciepła właściwego

Jak wspomniano w rozdziale „Ciepło właściwe - podstawowe pojęcia, opis głównych wkładów i modeli” w przypadku materiałów magnetycznych wyróżnia się zwykle trzy wkłady do ciepła właściwego:

- 1) sieciowy (fononowy),
- 2) elektronów wędrownych (elektronowy),
- 3) magnetyczny.

Z uwagi na niewielkie przewodnictwo elektryczne  $\text{LiCoPO}_4$  (rzędu  $10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ ) [60], wkład elektronowy do ciepła właściwego można uznać za zanedbywalnie mały.

Z tego względu całkowite ciepło właściwe tego związku [70] jest sumą tylko dwóch wkładów: sieciowego  $C_{\text{ph}}$  i magnetycznego  $C_m$ .

W przypadku  $\text{LiCoPO}_4$ , w temperaturach powyżej 2 K - a tylko w takich temperaturach ciepło właściwe było mierzone - wkład jądrowy, będący częścią wkładu magnetycznego do ciepła właściwego, jest zanedbywalny. Również anomalia Schottky'ego nie występuje w przypadku  $\text{LiCoPO}_4$ . Tak więc, wkład magnetyczny do całkowitego ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  zawiera dwie składowe:

- wkład związany ze wzbudzeniem fal spinowych (wkład magnonowy),
- ciepło właściwe związane z występowaniem przejść fazowych.

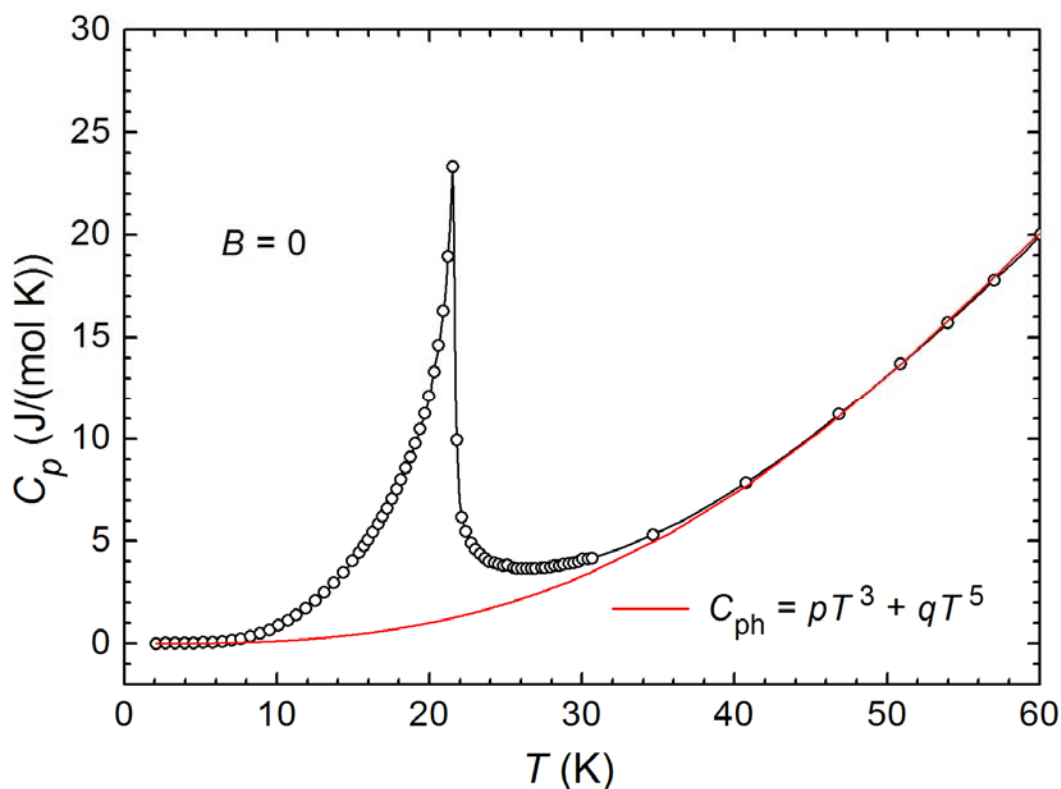
W oparciu o analizę danych doświadczalnych z pomiarów ciepła właściwego stwierdzono, że wkład sieciowy poniżej temperatury 60 K można opisać wyrażeniem:

$$C_{\text{ph}}(T) = pT^3 + qT^5 \quad \text{gdzie:} \quad p = 7N_A k_B \frac{12\pi^4}{5\theta_D^3}, \quad \text{a } q \text{ jest stałą.} \quad (7.2)$$

Powyższy wzór wywodzi się z niskotemperaturowego przybliżenia modelu Debye'a, uzupełnionego o poprawkę uwzględniającą nieliniowość relacji dyspersji fononów. Jeżeli założy się - zgodnie z klasycznym sformułowaniem modelu Debye'a - że relacja dyspersyjna fononów jest liniowa, tzn. ma postać  $\omega = c_1 |k|$ , to w granicy niskich temperatur otrzymuje się, że fononowy wkład do ciepła właściwego jest proporcjonalny do  $T^3$  i opisuje go pierwszy składnik wzoru (7.2). Jeżeli jednak uwzględni się, że relacja dyspersyjna może być nieliniowa i może mieć postać:  $\omega = c_1 |k| + c_2 |k|^2$  - to otrzyma się - w granicy niskich temperatur - poprawkę proporcjonalną do  $T^5$  [7], tj. drugi składnik wzoru (7.2).

Wartości występujących we wzorze (7.2) parametrów  $p$  i  $q$  dla związku  $\text{LiCoPO}_4$  ustalono poprzez dopasowanie zależności (7.2) do danych doświadczalnych dla zerowego pola magnetycznego. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla wartości  $p = 1,31 \times 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \times \text{K}^4)$ , oraz  $q = -1,06 \times 10^{-8} \text{ J}/(\text{mol} \times \text{K}^6)$ . Wykorzystując te wartości wyznaczono wkład sieciowy do ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  i temperaturę Debye'a:  $\theta_D = 470 \text{ K}$ .

Wkład sieciowy przedstawiony jest na rysunku 7.9 czerwoną linią ciągłą.



Rys. 7.9. Wkład sieciowy (czerwona linia ciągła) do ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  na tle krzywej doświadczalnej dla zerowego pola magnetycznego. Współczynniki  $p$  i  $q$  wynoszą odpowiednio:  $p = 1,31 \times 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \times \text{K}^4)$ ,  $q = -1,06 \times 10^{-8} \text{ J}/(\text{mol} \times \text{K}^6)$ .

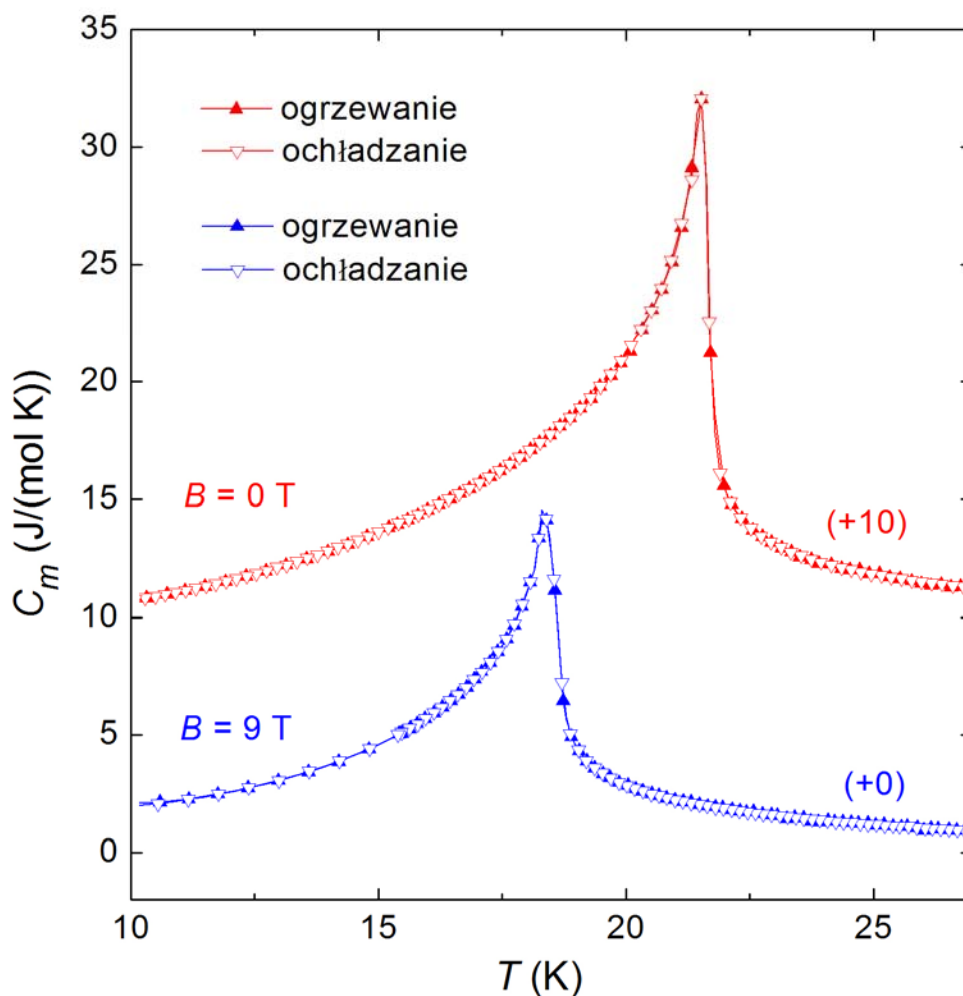
Po wyznaczeniu wkładu sieciowego obliczono wkład magnetyczny do ciepła właściwego jako różnicę zmierzonego całkowitego ciepła właściwego i obliczonego wkładu sieciowego.

Uzyskane w ten sposób zależności wkładu magnetycznego od temperatury, dla poszczególnych wartości pola magnetycznego, zostały wykorzystane do dokładnej analizy przejścia fazowego słaby ferromagnetyk - paramagnetyk, występującego w temperaturze  $T_N$ , oraz nowo odkrytego przejścia fazowego indukowanego silnym polem magnetycznym, występującego w temperaturze około 9 K.

#### 7.6. Przejście fazowe w temperaturze Néela - analiza

W celu wyznaczenia rodzaju przejścia fazowego ze stanu paramagnetycznego do stanu słabo-ferromagnetycznego, zachodzącego w temperaturze Néela - tj. w celu ustalenia, czy jest to przejście fazowe pierwszego, czy też drugiego rodzaju - wykonano pomiary ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  zarówno podczas ogrzewania, jak i podczas chłodzenia próbki dla dwóch wartości pola magnetycznego:  $B = 0 \text{ T}$  i  $B = 9 \text{ T}$ . Zależności wkładu magnetycznego do ciepła właściwego od temperatury, wyznaczone w oparciu o te pomiary, przedstawione są na rysunku 7.10.

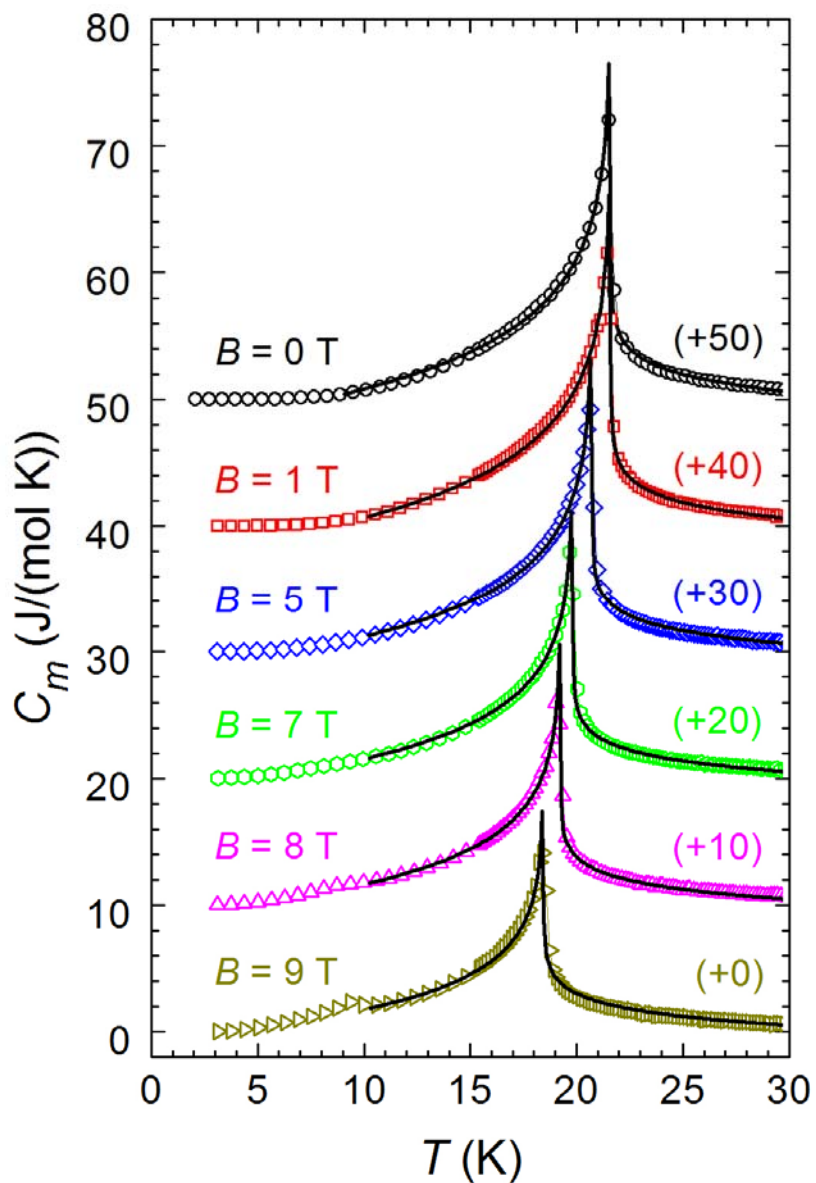




Rys. 7.10. Wkład magnetyczny do ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  w pobliżu przejścia fazowego słaby ferromagnetyk - paramagnetyk. Zależności dla obu wartości pola magnetycznego ( $B = 0 \text{ T}$  i  $B = 9 \text{ T}$ ) zostały zmierzone podczas ogrzewania i podczas chłodzenia próbki. Zależności dla różnych wartości pola są przesunięte wzdłuż osi  $y$  o wartości podane w nawiasach. Wyraźnie widoczny jest brak histerezy temperaturowej, czyli różnicy pomiędzy zależnościami zmierzonymi podczas ogrzewania i podczas chłodzenia próbki.

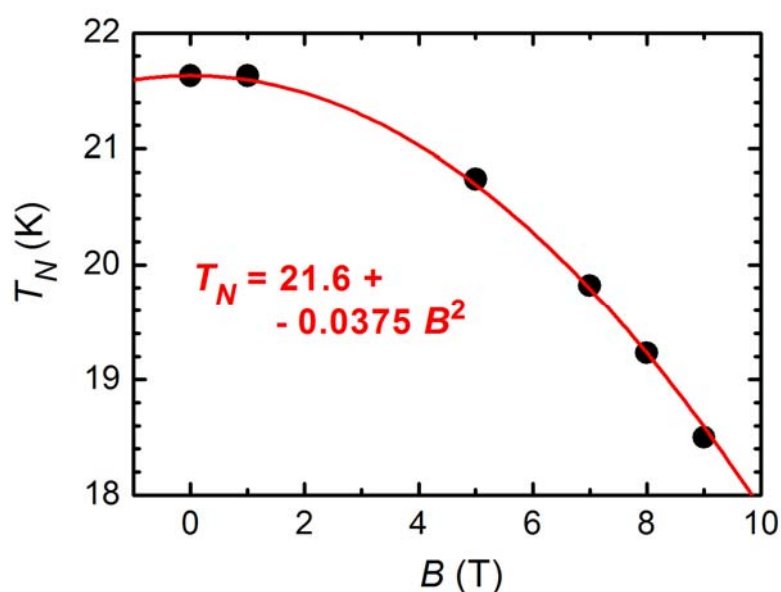
Jak widać na zamieszczonym powyżej rysunku, temperaturowe zależności wkładu magnetycznego wyznaczone w oparciu o pomiary dla obu wartości pola magnetycznego ( $B = 0 \text{ T}$  i  $B = 9 \text{ T}$ ) nie wykazują histerezy temperaturowej. Sugeruje to, że przemiana fazowa słaby ferromagnetyk - paramagnetyk jest przejściem fazowym drugiego rodzaju i że rodzaj tego przejścia nie zmienia się pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego.

Zależności wkładu magnetycznego od temperatury w pobliżu przemiany fazowej słaby ferromagnetyk - paramagnetyk, wyznaczone w oparciu o pomiary dla szeregu ustalonych wartości pola magnetycznego, tj. dla pól  $B = 0, 1, 5, 7, 8, 9 \text{ T}$ , przedstawione są na rysunku 7.11.



Rys. 7.11. Wkład magnetyczny do ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  w pobliżu przejścia fazowego słaby ferromagnetyk - paramagnetyk dla kilku różnych wartości przyłożonego pola magnetycznego. W celu zwiększenia czytelności rysunku zależności zmierzone przy różnych wartościach pola magnetycznego są przesunięte wzdłuż osi  $y$  o wartości podane w nawiasach. Czarnymi liniami ciągłymi zaznaczono zależności teoretyczne wkładu magnetycznego, opisane wzorem (7.4).

Jak wynika z rysunku 7.11, wielkość maksimum ciepła właściwego występującego w temperaturze Néela, związanego z przejściem fazowym słaby ferromagnetyk - paramagnetyk (maksimum to, jak wspomniano wcześniej, ma kształt litery lambda), zmniejsza się wraz ze wzrostem wartości pola magnetycznego  $\mathbf{B}$ , przy czym pozostaje ono dość wysokie i wąskie nawet przy najwyższej wartości pola magnetycznego. Można również zauważyć, że temperatura Néela zmniejsza się wraz ze wzrostem wartości pola magnetycznego - od  $T_N = 21,6$  K dla  $B = 0$  T, do  $T_N = 18,5$  K dla  $B = 9$  T. Zależność temperatury przemiany od pola magnetycznego została przedstawiona na rysunku 7.12. Jak widać, ma ona charakter paraboliczny.



**Rys. 7.12. Zależność temperatury Néela  $T_N$  od indukcji przyłożonego pola magnetycznego. Czarne punkty oznaczają wyznaczone z pomiarów ciepła właściwego wartości  $T_N$  odpowiadające poszczególnym wartościom przyłożonego pola magnetycznego  $B$ .**

Warto zwrócić uwagę na fakt, że występowanie powyższych cech w przypadku anomalii ciepła właściwego towarzyszącej przejściu antyferromagnetyk - paramagnetyk jest charakterystyczne dla dwuwymiarowych antyferromagnetycznych układów isingowskich [71]. Z drugiej strony - w przeciwieństwie do idealnie dwuwymiarowego układu isingowskiego (rozważanego np. w pracy [72]) - anomalia ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  w temperaturze Néela jest ewidentnie asymetryczna względem  $T_N$ . W związku z powyższym przeprowadzono ilościową analizę zachowania magnetycznego ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  w pobliżu temperatury krytycznej. Stwierdzono, że zakładając, iż w pobliżu  $T_N$  wkład magnetyczny wykazuje typową, potęgową zależność od temperatury [14]:

$$C_m(T) = \begin{cases} A^+ \left( \frac{|T - T_N|}{T_N} \right)^{-\alpha} & \text{dla } T > T_N \\ A^- \left( \frac{|T - T_N|}{T_N} \right)^{-\alpha} & \text{dla } T < T_N \end{cases}, \quad (7.3)$$

nie można uzyskać zadowalającego teoretycznego opisu zależności wyznaczonych doświadczalnie. W związku z tym założono, że zależność magnetycznego ciepła właściwego od temperatury ma w pobliżu  $T_N$  postać charakterystyczną dla układów dwuwymiarowych [73]:

$$C_m(T) = \begin{cases} -A^+ \ln \left( \frac{T - T_N}{T_N} \right) + Q^+ & \text{dla } T > T_N \\ -A^- \ln \left( \frac{T - T_N}{T_N} \right) + Q^- & \text{dla } T < T_N \end{cases}, \quad (7.4)$$

i uzyskano satysfakcjonującą zgodność tej zależności teoretycznej z danymi doświadczalnymi, dla wartości parametrów  $A^+$ ,  $A^-$ ,  $Q^+$ ,  $Q^-$  znajdujących się w tabeli 2. Obliczone z wykorzystaniem wyrażenia (7.4) zależności teoretyczne wkładu magnetycznego od temperatury przedstawione są na rysunku 7.11 czarnymi liniami ciągłymi.

**Tabela 2.** Wartości parametrów odpowiadające najlepszym dopasowaniom zależności teoretycznej, danej wzorem (7.4), do danych doświadczalnych. Liczby w nawiasach oznaczają zakres niepewności ostatniej cyfry - lub ostatnich dwóch cyfr - wartości parametrów, np. 5,25(5) oznacza  $5,25 \pm 0,05$ , a 1,25(10) oznacza  $1,25 \pm 0,10$ .

$B$ (T)	$T_N$ (K)	$A^-$ [J/(mol × K)]	$Q^-$ [J/(mol × K)]	$A^+$ [J/(mol × K)]	$Q^+$ [J/(mol × K)]
0	21,63(3)	5,3(2)	-2,6(3)	1,6(1)	-0,9(5)
1	21,63(1)	5,25(5)	-2,6(2)	1,45(5)	-0,8(2)
5	20,74(3)	4,5(2)	-1,75(10)	1,5(1)	-0,8(1)
7	19,82(2)	3,9(1)	-1,2(1)	1,3(1)	-0,35(10)
8	19,23(5)	3,6(1)	-1,0(1)	1,25(10)	-0,25(10)
9	18,50(1)	3,2(1)	-0,67(10)	1,25(5)	-0,05(10)

Zakresy niepewności wartości parametrów podanych w tabeli 2 oszacowano w ten sposób, że sprawdzano w jaki sposób zmiana badanego parametru, przy ustalonych wartościach wszystkich innych parametrów, wpływa na jakość dopasowania zależności teoretycznej do danych doświadczalnych. Dla wartości sprawdzanego parametru leżących wewnątrz podanego zakresu niepewności jakość dopasowania nie zmieniała się w zauważalny sposób, natomiast dla wartości leżących poza zakresem niepewności - jakość dopasowania zauważalnie pogarszała się. Operację tę zastosowano dla każdego z dopasowywanych parametrów.

Jak wynika z tabeli 2, wartości parametrów  $A^+$  i  $A^-$  oraz  $Q^+$  i  $Q^-$  występujących we wzorze (7.4) i opisujących zależności po obu stronach temperatury przemiany nie są sobie równe - w przeciwieństwie do przewidywań modeli teoretycznych idealnie dwuwymiarowych układów [72], [71]. Niezgodność tę zinterpretowano jako rezultat tego, że  $\text{LiCoPO}_4$  nie jest układem idealnie dwuwymiarowym, a układem kwazidwuwymiarowym, tzn. tego, że „pofałdowane” płaszczyzny (100) zawierające jony kobaltu nie są od siebie idealnie odizolowane, a są ze sobą słabo sprzężone za pomocą oddziaływań nadwymiarowy wyższego rzędu.

Biorąc pod uwagę to, że najlepszy opis teoretyczny anomalii występującej w temperaturze Néela uzyskuje się zakładając, iż odpowiada ona logarytmicznej rozbieżności ciepła właściwego, oraz to, że temperatura Néela zmniejsza się parabolicznie wraz ze wzrostem indukcji przyłożonego pola magnetycznego, można stwierdzić, iż przemiana fazowa słaby ferromagnetyk - paramagnetyk w oliwinie  $\text{LiCoPO}_4$  ma cechy charakterystyczne dla przemian w układach dwuwymiarowych, a więc oliwin kobaltowy może być uważany za kwazidwuwymiarowy słaboferromagnetyczny układ isingowski.

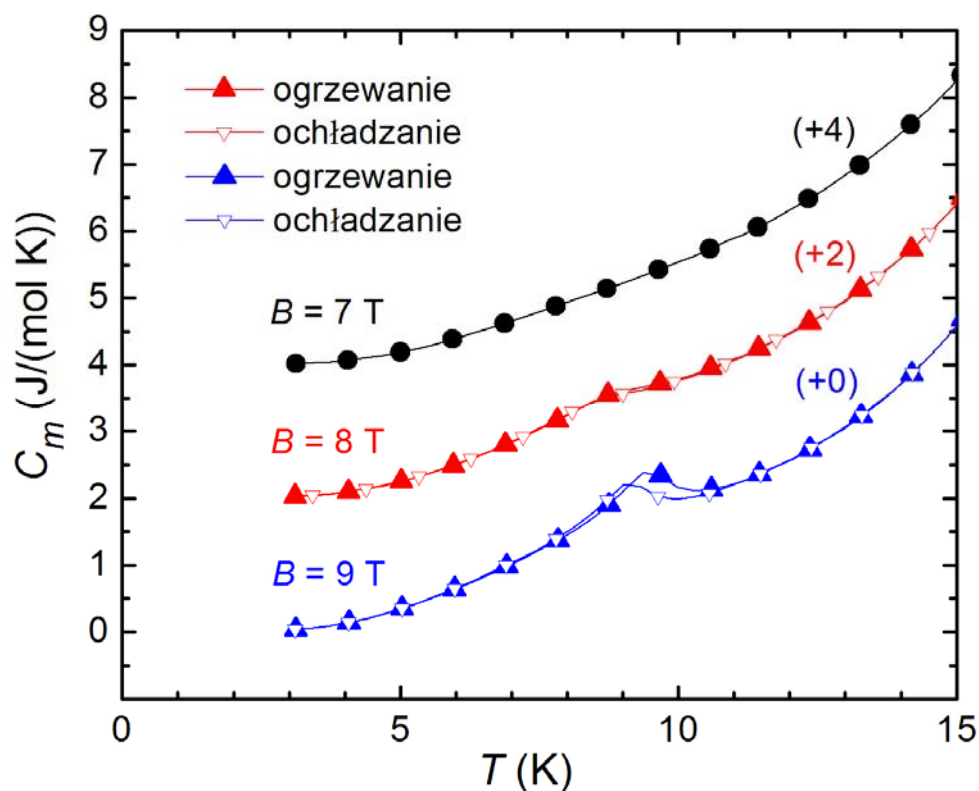
## 7.7. Nowo odkryte przejście fazowe indukowane silnym polem magnetycznym

### 7.7.1. Wpływ na ciepło właściwe

Stwierdzono, że oprócz maksimum związanego z przejściem słaby ferromagnetyk - paramagnetyk, dodatkowa anomalia ciepła właściwego pojawia się w temperaturze 8,8 K, w polu magnetycznym  $B = 8$  T. Dla pola magnetycznego  $B = 9$  T anomalia ta staje się wyraźniejsza i przesuwa się w stronę wyższych temperatur, do 9,2 K. Można więc przypuszczać, że przy dalszym zwiększaniu indukcji pola magnetycznego anomalia ta będzie dalej przesuwać się w stronę wyższych temperatur i stawać się coraz wyraźniejsza.

Anomalię tę zinterpretowano - jak już wcześniej wspomniano - jako związaną z istnieniem nowego, nieznanego przejścia fazowego, indukowanego silnym polem magnetycznym. Pomiary ciepła właściwego w funkcji temperatury, przeprowadzone podczas ogrzewania i podczas chłodzenia próbki dla pól  $B = 8$  T i  $B = 9$  T, wykazały istnienie histerezy temperaturowej, która staje się szczególnie wyraźna dla  $B = 9$  T. Na rysunku 7.13

przedstawiono zależności wkładu magnetycznego do ciepła właściwego od temperatury, wyznaczone w oparciu o te pomiary.



**Rys. 7.13.** Wkład magnetyczny do ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  w pobliżu odkrytego przejścia fazowego indukowanego silnym polem magnetycznym. Zależności dla różnych wartości pola magnetycznego są przesunięte wzdłuż osi  $y$  o wartości podane w nawiasach. Widoczna dla pola  $B = 9 \text{ T}$  histereza temperaturowa świadczy o tym, że jest to przejście fazowe pierwszego rodzaju.

Istnienie histerezy temperaturowej, jak również fakt, że maksimum zmierzone podczas chłodzenia próbki jest mniejsze niż maksimum zmierzone podczas jej ogrzewania, świadczą o tym, że przejście fazowe, z którym związana jest ta anomalia, jest przejściem fazowym pierwszego rodzaju [20], [21].

W celu przeprowadzenia teoretycznej analizy tego przejścia fazowego uwzględniono, iż w przypadku  $\text{LiCoPO}_4$ , w temperaturach odległych od temperatur przemian fazowych o ok. 2 K jedynym wkładem do magnetycznego ciepła właściwego jest wkład magnonowy. Przyjęto też, że w przypadku  $\text{LiCoPO}_4$  wkład magnonowy można poprawnie opisać w ramach modelu zaproponowanego dla anizotropowych antyferromagnetyków w pracy [13]. Wspomniany model przewiduje następującą postać zależności wkładu magnonowego od temperatury dla, odpowiednio, niskich i wysokich temperatur:

$$C_{\text{ma}}(T) = \frac{a_1}{\sqrt{T}} \cdot \exp\left(-\frac{a_2}{T}\right) \quad \text{dla} \quad \frac{\mu_B}{k_B} B_\alpha > \frac{\mu_B}{k_B} B > T, \quad (7.5)$$

$$C_{\text{ma}}(T) = a_3 T^3 \quad \text{dla} \quad T_N \gg T \gg \frac{\mu_B}{k_B} B_\alpha > \frac{\mu_B}{k_B} B, \quad (7.6)$$

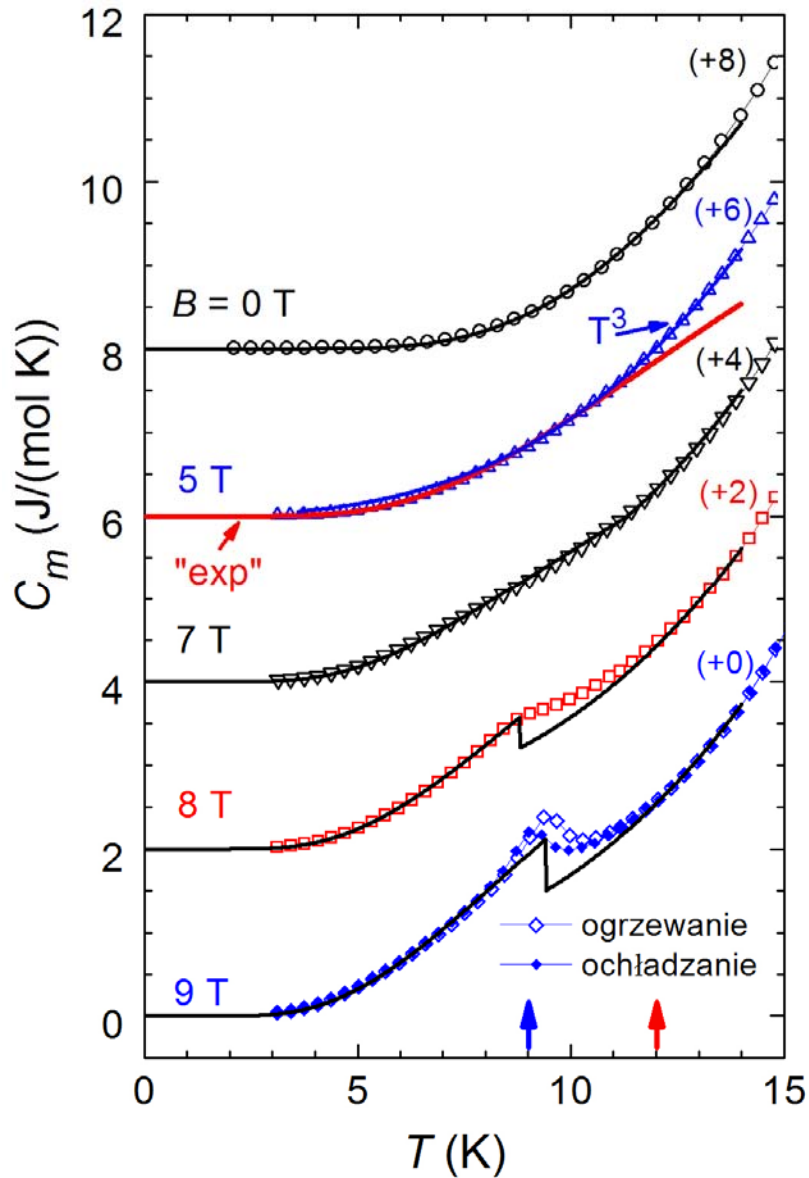
gdzie:

$$a_1 = a_0 \cdot (B_\alpha - B)^2,$$

$$a_2 = b_0 \cdot (B_\alpha - B).$$

W powyższych wzorach  $a_0$ ,  $b_0$ , oraz  $a_3$  są stałymi,  $B_\alpha$  jest pewnym efektywnym parametrem, rzędu pola anizotropii magnetokrystalicznej (tj. parametru charakteryzującego wielkość anizotropii magnetokrystalicznej, zdefiniowanego wzorem  $2K/M$ , gdzie  $K$  oznacza stałą jednoosiowej anizotropii magnetycznej, a  $M$  - wartość namagnesowania każdej z podsieci antyferromagnetyka) i pola wymiany (tj. pola molekularnego),  $\mu_B$  to magneton Bohra, zaś  $k_B$  to stała Boltzmanna.

Na rysunku 7.14 przedstawiono obliczony przy użyciu wzorów (7.5) i (7.6) wkład magnonowy (czarne linie ciągłe) na tle wkładu magnetycznego do ciepła właściwego w okolicach indukowanej polem magnetycznym przemiany fazowej. Satysfakcjonujący opis danych doświadczalnych udało się uzyskać do 14 K. Należy podkreślić, że dla pola magnetycznego  $B < 5$  T, wkład magnonowy w omawianym zakresie temperatur (2 - 14 K) może być poprawnie opisany przy użyciu wyrażenia (7.5), podczas gdy dla  $B \geq 5$  T następuje zmiana charakteru zależności wkładu magnonowego od temperatury w „temperaturze zmiany” równej około 9,5 K, tzn. poniżej tej temperatury zależność wkładu magnonowego od temperatury opisuje wyrażenie (7.5), natomiast powyżej - wyrażenie (7.6). Ten efekt „przecinania się” zależności teoretycznych opisanych wzorami (7.5) i (7.6) ilustruje zależność zmierzona dla  $B = 5$  T (rysunek 7.14). Czerwoną linią ciągłą zaznaczono na niej zależność „eksponencjalną” (czyli opisaną wyrażeniem (7.5)), natomiast niebieską linią ciągłą - zależność „potęgową” (czyli opisaną wyrażeniem (7.6)).



Rys. 7.14. Zależności teoretyczne wkładu magnonowego (czarne linie ciągłe) na tle wkładu magnetycznego do ciepła właściwego  $\text{LiCoPO}_4$  w pobliżu odkrytego przejścia fazowego indukowanego silnym polem magnetycznym. Zależności dla różnych wartości pola magnetycznego są przesunięte wzdłuż osi  $y$  o wartości podane w nawiasach. Czerwona linia ciągła (zależność dla  $B = 5 \text{ T}$ ) przedstawia zależność „eksponencjalną” wkładu magnonowego, czyli zależność opisaną wyrażeniem (7.5), natomiast niebieska linia ciągła przedstawia zależność „potęgową” wkładu magnonowego, czyli zależność opisaną wyrażeniem (7.6). Pionowymi strzałkami (czerwoną i niebieską) zaznaczono wartości temperatury (9 i 12 K), w których przeprowadzone zostały pomiary momentu skręcającego.



Aby uzyskać dobrą zgodność teoretycznych zależności wkładu magnonowego z danymi doświadczalnymi powyżej „temperatury zmiany” dla pól magnetycznych  $B = 7, 8, 9$  T, konieczne było dodanie do wzoru (7.6) stałego członu, wynoszącego odpowiednio 0,31 , 0,41 , oraz 0,53 J/(mol  $\times$  K) dla  $B = 7, 8, 9$  T. Konieczność dokonania takiej korekty można wytłumaczyć tym, że model teoretyczny w ramach którego wyprowadzono wyrażenia (7.5) i (7.6) jest modelem skonstruowanym dla nieoddziałujących ze sobą magnonów [13]. Model taki staje się nieadekwatny w pobliżu temperatury  $T_N$ , która w przypadku  $\text{LiCoPO}_4$  jest równa około 22 K w  $B = 0$  i około 18 K w  $B = 9$  T.

Jak wynika z rysunku 7.14, w punkcie przemiany fazowej dla  $B = 8$  i  $9$  T następuje skokowa zmiana obliczonego wkładu magnonowego. Sugeruje to, że odkryte przejście fazowe pierwszego rodzaju jest powiązane za zmianą sztywności spinowej magnonów, tzn. ze zmianą anizotropii magnetokrystalicznej, lub ze zmianą oddziaływań wymiennych pomiędzy momentami magnetycznymi jonów kobaltu.

Mając wyznaczony wkład magnonowy do ciepła właściwego, oszacowano zmianę entropii magnetycznej  $\Delta S_m$  związaną z odkrytym przejściem fazowym indukowanym polem magnetycznym, korzystając z wyrażenia:

$$\Delta S_m = \int_{T_1}^{T_2} \left[ \frac{C_m - C_{ma}}{T} \right] dT, \quad (7.7)$$

w którym temperatury  $T_1$  i  $T_2$  muszą być odpowiednio odległe od temperatury przemiany fazowej, tzn. musi zachodzić równość  $C_m = C_{ma}$  dla obu tych temperatur. Zmiana entropii magnetycznej  $\Delta S_m$  związana z rozważaną przemianą fazową pierwszego rodzaju, obliczona za pomocą wzoru (7.7), przypadająca na jeden jon Co, jest stosunkowo niewielka. Po podzieleniu przez stałą gazową (iloczyn o stałej Boltzmannna i stałej Avogadro) wynosi ona:

$$\frac{\Delta S_m}{k_B N_A} = 0,010.$$

Dla porównania, zmiana entropii magnetycznej związana ze zniszczeniem dalekozasięgowego uporządkowania w układzie spinów 1/2 jest równa:

$$\frac{\Delta S_m}{k_B N_A} = \ln(2) \approx 0,693.$$

### 7.7.2. Wyjaśnienie natury fizycznej

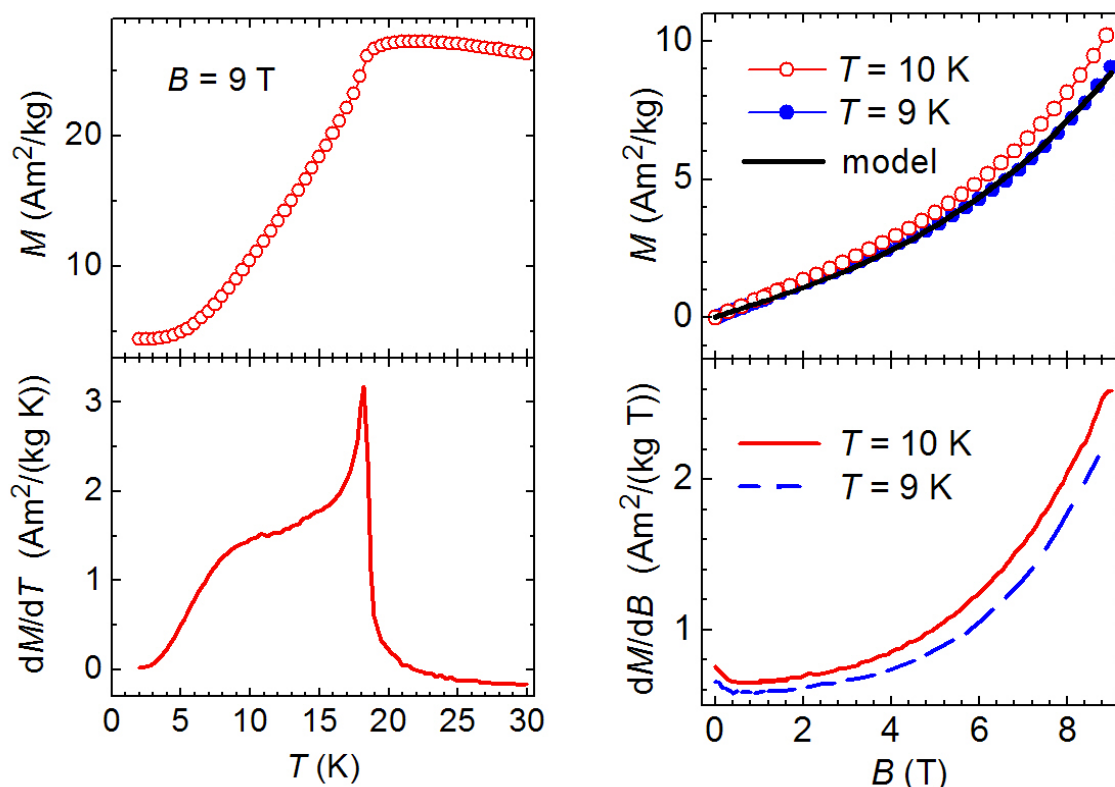
Można by przypuszczać, że odkryta przemiana fazowa może być związana z nieciągłą zmianą wielkości zjawiska magnetoelektrycznego. Jednak H. Wiegelmann w swej pracy doktorskiej: „Magnetoelectric Effects in Strong Magnetic Fields” (praca [74]) wykazał, że dla oliwinu  $\text{LiCoPO}_4$  nieciągła zmiana zjawiska magnetoelektrycznego następuje dopiero w polu magnetycznym  $B \sim 12$  T (w polu tym zjawisko magnetoelektryczne znika). Z tego też powodu nie może być ona odpowiedzialna za przemianę występującą w  $B \sim 9$  T. Druga - wydająca się najbardziej prawdopodobną - interpretacja rozważanej przemiany fazowej jako przejścia typu spin-flip również musi być odrzucona, gdyż - jak pokazano w pracy [75] - w materiale tym zmiana uporządkowania antyferromagnetycznego momentów magnetycznych jonów kobaltu pod wpływem pola magnetycznego równoległego do osi krystalograficznej  $b$  następuje poprzez serię przejść typu spin-flip, przy czym pierwsze z tych przejść pojawia się w polu rzędu 12 T.

Uwzględniając powyższe fakty, można stwierdzić, że pole magnetyczne  $B = 9$  T jest zbyt słabe, aby wywołać przejście typu spin-flip. Jednak, biorąc pod uwagę fakt występowania w  $\text{LiCoPO}_4$  dużego zjawiska magnetoelektrycznego, można przypuszczać, że pole magnetyczne  $B = 9$  T może wpływać na rozkład ładunków elektrycznych i poprzez to na anizotropię magnetokrystaliczną  $\text{LiCoPO}_4$ . W celu zweryfikowania tej hipotezy i wyjaśnienia natury fizycznej odkrytego przejścia fazowego pierwszego rodzaju przeprowadzone zostały uzupełniające pomiary namagnesowania monokryształu  $\text{LiCoPO}_4$  wzdłuż osi krystalograficznej  $b$  oraz momentu skręcającego działającego na monokryształ - w zależności od orientacji pola magnetycznego w płaszczyźnie  $b$ - $c$ .

Namagnesowanie oliwinu kobaltowego, w polu magnetycznym przyłożonym wzdłuż osi krystalograficznej  $b$ , zostało zmierzone:

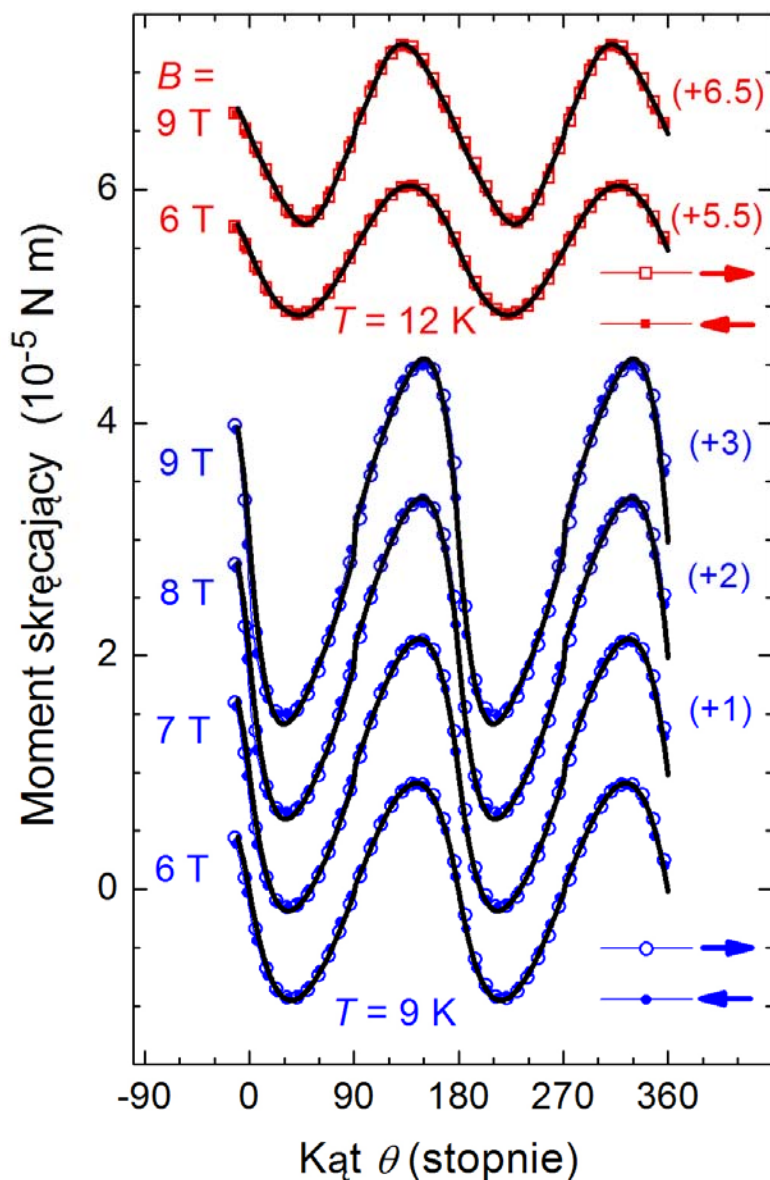
- w funkcji temperatury dla pola magnetycznego  $B = 9$  T, oraz
- w funkcji pola magnetycznego dla dwóch ustalonych wartości temperatury: 10 i 9 K.

Wyniki tych pomiarów, a także pierwsze pochodne namagnesowania względem temperatury i względem pola magnetycznego przedstawione są na rysunku 7.15. Potwierdzają one, że omawiana przemiana fazowa z całą pewnością nie jest przejściem typu spin-flip, ponieważ ani zależność namagnesowania od temperatury, ani zależności namagnesowania od pola magnetycznego, ani też pierwsze pochodne tych zależności (odpowiednio - względem temperatury i względem pola magnetycznego) nie wykazują w punkcie przemiany żadnych anomalii.

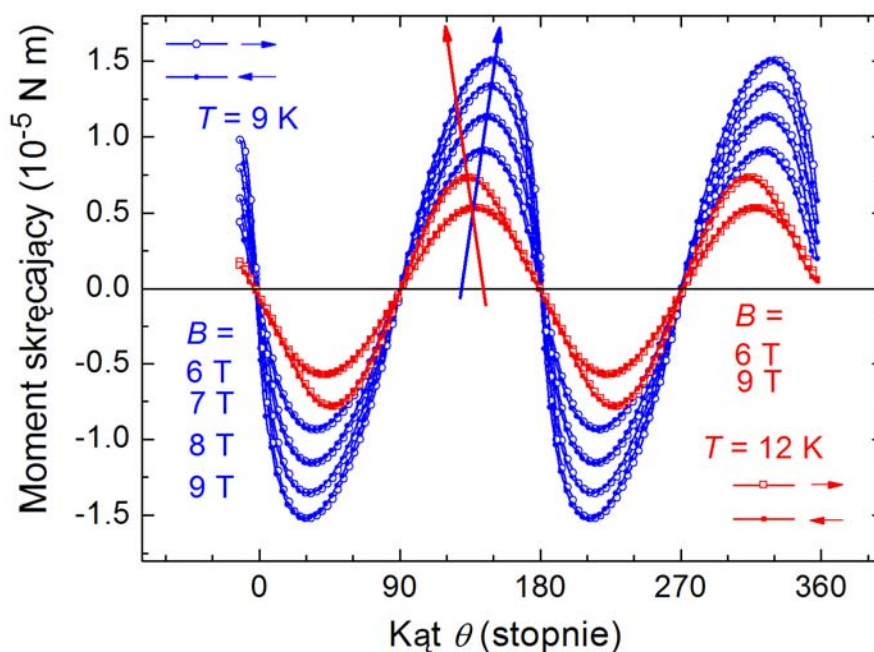


Rys. 7.15. Namagnesowanie LiCoPO<sub>4</sub> wzdłuż osi krystalograficznej  $b$ , zmierzone w polu magnetycznym przyłożonym wzdłuż osi  $b$ . Prawy panel przedstawia zależności namagnesowania od pola magnetycznego dla dwóch ustalonych wartości temperatury: 10 i 9 K, oraz pierwsze pochodne tych zależności względem pola magnetycznego. Czarną linią ciągłą zaznaczona jest zależność teoretyczna dla  $T = 9$  K, obliczona w ramach zaproponowanego modelu teoretycznego. Lewy panel przedstawia zależność namagnesowania od temperatury dla pola magnetycznego  $B = 9$  T oraz pierwszą pochodną tej zależności względem temperatury.

Pomiary momentu skręcającego działającego na monokryształ LiCoPO<sub>4</sub> zostały przeprowadzone w temperaturze 9 K dla pola magnetycznego  $B = 6, 7, 8, 9$  T, oraz w temperaturze 12 K dla pola magnetycznego  $B = 6$  i 9 T, w funkcji kąta  $\theta$  określającego orientację pola magnetycznego w płaszczyźnie  $b$ - $c$ , mierzonego od osi krystalograficznej  $b$ . Wyniki tych pomiarów przedstawione są na rysunkach 7.16 i 7.17.



Rys. 7.16. Moment skracający działający na monokryształ  $\text{LiCoPO}_4$  w zewnętrznym polu magnetycznym, w funkcji kąta  $\theta$  - wyznaczającego orientację zewnętrznego pola magnetycznego  $B$  w płaszczyźnie krystalograficznej  $b$ - $c$  i mierzonego od osi krystalograficznej  $b$  - dla kilku różnych wartości temperatury i pola magnetycznego. Zależności zmierzone dla różnych wartości temperatury i pola magnetycznego są przesunięte wzdłuż osi  $y$  o wartości podane w nawiasach. Zależności zmierzone dla pola  $B$  rotującego w płaszczyźnie  $b$ - $c$  w przeciwnych kierunkach zostały wykreślone ciągłymi liniami z zaznaczonymi pełnymi i otwartymi symbolami. Czarne linie ciągłe przedstawiają zależności teoretyczne momentu skracającego od kąta  $\theta$ , wyznaczone w ramach zaproponowanego modelu teoretycznego.



Rys. 7.17. Moment skręcający działający na monokryształ  $\text{LiCoPO}_4$  w zewnętrznym polu magnetycznym, w funkcji kąta  $\theta$  - wyznaczającego orientację zewnętrznego pola magnetycznego  $\mathbf{B}$  w płaszczyźnie krystalograficznej  $b$ - $c$  i mierzonego od osi krystalograficznej  $b$  - dla kilku różnych wartości temperatury i pola magnetycznego. Zależności zmierzone dla pola  $\mathbf{B}$  rotującego w płaszczyźnie  $b$ - $c$  w przeciwnych kierunkach zostały wykreślone ciągłymi liniami z zaznaczonymi pełnymi i otwartymi symbolami. Niebieska i czerwona strzałka wyznaczają kierunki, wzdłuż których przesuwają się maksima momentu skręcającego wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego, odpowiednio dla  $T = 9 \text{ K}$  i  $T = 12 \text{ K}$ .

Można zauważyć, że w przypadku zależności momentu skręcającego zmierzonych w temperaturze  $9 \text{ K}$  (czyli poniżej punktu przemiany fazowej), położenie maksimów momentu skręcającego ewoluuje monotonicznie wraz ze wzrostem wielkości pola magnetycznego  $\mathbf{B}$ , tzn. maksima te przesuwają się wzdłuż kierunku zaznaczonego na rysunku 7.17 niebieską strzałką. W temperaturze  $12 \text{ K}$  (czyli powyżej punktu przemiany fazowej) zachowanie się zależności momentu skręcającego ulega wyraźnej, jakościowej zmianie. O ile w przypadku zależności zmierzonej w  $B = 6 \text{ T}$ , pozycje maksimów momentu skręcającego wpisują się jeszcze w tendencję obserwowaną dla  $T = 9 \text{ K}$ , to w przypadku zależności zmierzonej w  $B = 9 \text{ T}$ , maksima momentu skręcającego przesunięte są w przeciwnym kierunku niż ma to miejsce dla  $T = 9 \text{ K}$ . Kierunek ten zaznaczony jest na rysunku 7.17 czerwoną strzałką. Przedstawione powyżej fakty silnie sugerują, że odkryte przejście fazowe pierwszego rodzaju jest związane ze zmianą anizotropii magnetokrystalicznej.

Na rysunku 7.16 czarnymi liniami ciągłymi zaznaczone są zależności teoretyczne momentu skręcającego od kąta  $\theta$  wyznaczone w ramach zaproponowanego poniżej modelu teoretycznego wyjaśniającego naturę fizyczną rozważanego przejścia fazowego. Szczegółowe omówienie tego modelu teoretycznego znajduje się w następnym podrozdziale.

### 7.7.3. Model teoretyczny

Opracowany model teoretyczny, wyjaśniający naturę fizyczną omawianej przemiany fazowej pierwszego rodzaju, odtwarzający teoretycznie wyznaczone doświadczalnie zależności momentu skręcającego od kąta  $\theta$ , oparty został na założeniu, że strukturę magnetyczną oliwinu  $\text{LiCoPO}_4$  można opisać w przybliżeniu dwupodsieciowym. W przybliżeniu tym podsieć 1 tworzą momenty magnetyczne jonów kobaltu  $\text{Co}2$  i  $\text{Co}3$ , natomiast podsieć 2 tworzą momenty magnetyczne jonów  $\text{Co}1$  i  $\text{Co}4$  (rysunek 7.3).

Przyjęto, że proponowany model musi uwzględniać następujące fakty doświadczalne:

- 1) W materiale istnieje małe ( $\sim 0,12 \text{ G} = 9,55 \text{ A/m}$ ) spontaniczne namagnesowanie równoległe do osi krystalograficznej  $b$ ,  $M_{\text{sp}}^{\text{ex}}$ , zmierzone w pracach [64] i [65],

którego zależność od temperatury jest określona opisanym w pracy [65] wyrażeniem:  
$$M_{\text{sp}}^{\text{ex}}(T) = N \cdot [0,122 - 6,5 \times 10^{-4} (T - 10,4)^2], \quad (7.8)$$

gdzie  $N = 10^3/4\pi$  jest współczynnikiem służącym do zamiany jednostek namagnesowania z gaussów, w których podaje namagnesowanie wyrażenie zapisane w nawiasach kwadratowych, (zaczepnięte z pracy [65]) na stosowane w niniejszej pracy jednostki SI (A/m).

- 2) Zależność namagnesowania od pola magnetycznego, przyłożonego wzdłuż osi krystalograficznej  $b$ , jest określona wyrażeniem podanym w pracy [64]:

$$M(B) = M_{\text{sp}}^{\text{ex}}(T) + \chi_1^{\text{ex}} B + \chi_3^{\text{ex}} B^3, \quad (7.9)$$

gdzie  $\chi_1^{\text{ex}}$  oraz  $\chi_3^{\text{ex}}$  oznaczają podatność magnetyczną, odpowiednio, liniową i „trzeciego rzędu”.

W związku z powyższym konstruowany model oparto na następujących dwóch założeniach:

1. Oddziaływania wymiany Co-Co można opisać w przybliżeniu pola molekularnego.
2. W zewnętrznym polu magnetycznym ta z dwóch podsieci magnetycznych, która jest skierowana wzdłuż pola - a wyrażając to ściślej dla przypadku dowolnie zorientowanego zewnętrznego pola magnetycznego, ta z podsieci, której składowa namagnesowania równoległa do pola magnetycznego ma wartość dodatnią - ma stałą, niezależną od pola wartość namagnesowania. Podsieć tę można określić jako podsieć „sztywną”, w bardzo niewielkim stopniu wrażliwą na wpływ zewnętrznego pola magnetycznego. Jej namagnesowanie ma wartość równą:

$$M_0 = \frac{2m_{\text{Co}}}{V_{\text{ke}}}, \quad (7.10)$$

gdzie:

$m_{\text{Co}} = g\mu_B S = 3,26\mu_B$  - jest momentem magnetycznym jonu kobaltu  $\text{Co}^{+2}$

( $S = 3/2$ ), a  $V_{\text{ke}}$  - jest objętością rombowej komórki elementarnej.

Anizotropię magnetokrystaliczną tej podsięci można opisać przy użyciu stałej anizotropii  $K_1$ .

Równocześnie druga z podsięci, która jest skierowana przeciwnie do pola - a ściślej mówiąc ta, której składowa namagnesowania równoległa do pola magnetycznego ma wartość ujemną - jest podsięcią podatną na wpływ pola magnetycznego - wartość jej namagnesowania zależy od wartości i kierunku przyłożonego pola magnetycznego  $\mathbf{B}$ .

Podsięć tę można określić jako podsięć „miękką” lub „podatną”.

Zachowuje się ona jak anizotropowy paramagnetyk umieszczony w pewnym polu efektywnym  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ , złożonym z zewnętrznego pola magnetycznego  $\mathbf{B}$  i generowanego przez podsięć „sztywną” pola wymiany (tzn. pola molekularnego)  $\mathbf{B}_m$ .

Ponieważ formalizm, w którym anizotropię krystaliczną opisuje się z wykorzystaniem tzw. stałych anizotropii, sformułowany został dla materiałów, które mają stałą wartość namagnesowania, niezależną od kierunku i wartości przyłożonego pola magnetycznego, nie może on być zastosowany do opisu anizotropii podsięci „miękkiej”. W rezultacie zjawisko anizotropii magnetycznej podsięci „miękkiej” opisano przyjmując, że podatność magnetyczna „miękkiej” podsięci przyjmuje różną wartość wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych.

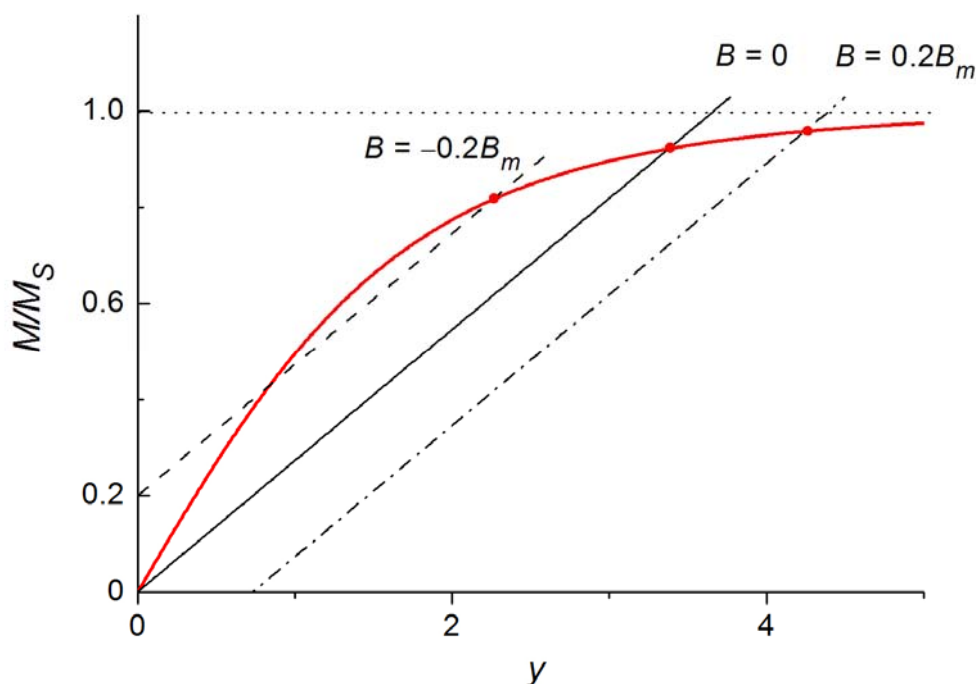
Przyjęcie założenia 2. można uzasadnić jakościowo posługując się analogią z przypadkiem opisywanego w przybliżeniu pola molekularnego ferromagnetyka, umieszczonego w niezerowym polu magnetycznym. Jak wiadomo z podstawowego kursu magnetyzmu, namagnesowanie ferromagnetyka dla określonej wartości temperatury i pola magnetycznego [12], można - w ramach przybliżenia pola molekularnego - wyznaczyć graficznie, jako punkt przecięcia funkcji Brillouina:

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} y\right) \quad (7.11)$$

i stosunku namagnesowania  $M$  do namagnesowania nasycenia  $M_S$

$$\frac{M}{M_S} = \frac{k_B T}{g\mu_B S B_m} y - \frac{1}{B_m} B, \quad (7.12)$$

wyrażonych jako funkcje parametru  $y$ . W powyższych wzorach  $B_m$  oznacza pole molekularne,  $g$  - czynnik giromagnetyczny jonu magnetycznego, zaś  $S$  - spin jonu magnetycznego.



**Rys. 7.18.** Poglądowe przedstawienie sposobu wyznaczania namagnesowania ferromagnetyka metodą graficzną - w przybliżeniu pola molekularnego. Czerwona linia ciągła przedstawia funkcję Brillouina. Czarna linia ciągła przedstawia przypadek zerowego zewnętrznego pola magnetycznego. Linia punktowa (kreska-kropka-kreska) przedstawia przypadek pola magnetycznego  $B = 0,2 B_m$  przyłożonego zgodnie z kierunkiem pola molekularnego  $B_m$ . Linia przerywana przedstawia przypadek pola magnetycznego o tej samej wartości, lecz przyłożonego przeciwnie do kierunku pola molekularnego. W każdym z tych trzech przypadków temperatura  $T = 0,5 T_C$ . Punkty przecięcia się tych trzech linii z funkcją Brillouina wyznaczają namagnesowanie ferromagnetyka dla tych trzech przypadków.

Procedurę wyznaczania namagnesowania ferromagnetyka metodą graficzną przedstawiono na rysunku 7.18. Przedstawiono na nim, dla temperatury  $T = 0,5 T_C$ , trzy przypadki:

- przypadek zerowego zewnętrznego pola magnetycznego (czarna linia ciągła),
- przypadek pola magnetycznego  $B = 0,2 B_m$  przyłożonego zgodnie z kierunkiem pola molekularnego (czarna linia punktowa),
- przypadek pola magnetycznego, również o wartości  $0,2 B_m$ , ale przyłożonego przeciwnie do kierunku pola molekularnego (czarna linia przerywana).

Czerwoną linią ciągłą wykreślono funkcję Brillouina.

Jak łatwo zauważyć, namagnesowanie ferromagnetyka dla zerowego pola magnetycznego osiąga wartość niewiele różniącą się od wartości namagnesowania nasycenia  $M_S$ . Po przyłożeniu pola magnetycznego  $B = 0,2 B_m$ , skierowanego zgodnie ze zwrotem pola molekularnego, namagnesowanie wzrasta nieznacznie. Natomiast gdy pole magnetyczne o tej samej wartości zostanie przyłożone przeciwnie do zwrotu pola molekularnego, punkt przecięcia przesuwa się w miejsce, w którym krzywizna funkcji Brillouina jest większa i w rezultacie namagnesowanie materiału (wyznaczone przez ten punkt) jest znacząco mniejsze.



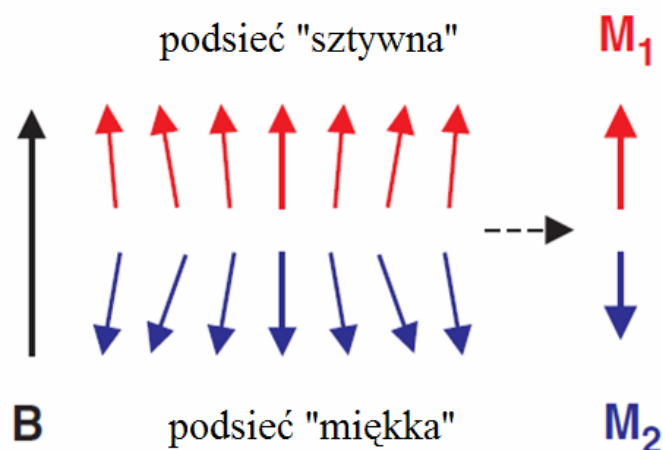
Tak więc można przyjąć, że podatność magnetyczna ferromagnetyka jest zdecydowanie mniejsza w przypadku, gdy pole zewnętrzne przykładane jest w kierunku zgodnym z kierunkiem pola molekularnego, niż w przypadku, gdy pole przykładane jest antyrównoległe do pola molekularnego.

W przypadku oliwinu  $\text{LiCoPO}_4$  można oczekiwać podobnego zachowania w pobliżu indukowanej polem magnetycznym przemiany fazowej, gdyż temperatura odkrytego przejścia fazowego pierwszego rodzaju jest rzędu  $0,5 T_N$  (około 10 K), wartość pola molekularnego  $B_m$  - oszacowana na podstawie wartości  $T_N$  - wynosi około 18 T, zaś przyłożone - przy pomiarach momentu skręcającego - pole magnetyczne zmienia się od 6 T do 9 T, czyli od około  $0,3 B_m$  do około  $0,5 B_m$ .

W konstruowanym modelu przyjęto też dodatkowo, że zarówno odchylenie wypadkowych namagnesowań obu podsieci od osi krystalograficznej  $b$  o  $4,6^\circ$ , jak i możliwość istnienia domen różniących się znakiem tego odchylenia, nie mają zauważalnego wpływu na kątową zależność momentu skręcającego i mogą być zaniebane. Innymi słowy zakłada się, że oś  $b$  jest kierunkiem łatwym namagnesowania dla obu podsieci. Słuszność tego założenia została potwierdzona przez bezpośrednie obliczenia.

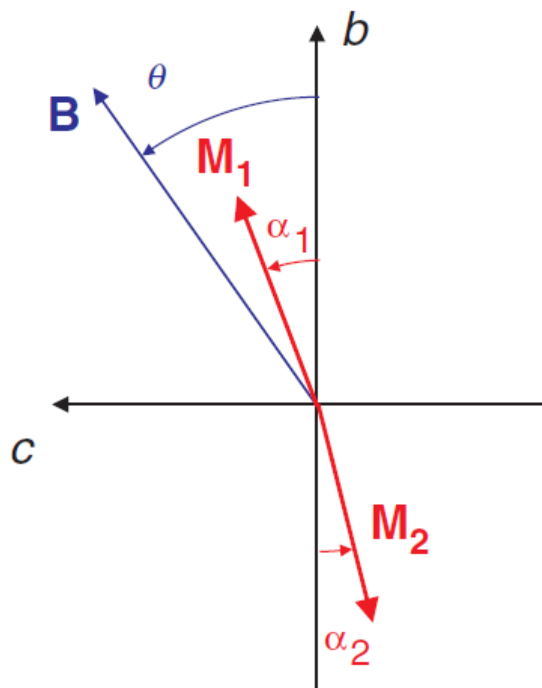
Można przypuszczać, że fizyczna natura „sztywności” podsieci skierowanej zgodnie z przyłożonym polem i „miękkości” podsieci skierowanej przeciwnie do pola wiąże się z tym, że - jak sugerowano w pracy [65] - w rzeczywistej strukturze magnetycznej, obserwowanej w skali atomowej, może występować przestrzenna modulacja, tzn. mogą występować niewielkie, prostopadłe do osi  $b$  składowe momentów magnetycznych. W skali makroskopowej, składowe te uśredniają się do zera i istotne jest tylko wypadkowe namagnesowanie podsieci, skierowane (w nieobecności pola magnetycznego) wzdłuż osi  $b$  (z dokładnością do  $4,6^\circ$ ). W takiej sytuacji - jak ilustruje to rysunek 7.19 - przyłożenie pola magnetycznego usuwa modulację struktury w podsieci „sztywnej”, skierowanej zgodnie z kierunkiem pola, co nie ma zauważalnego wpływu na wartość wypadkowego namagnesowania tej podsieci, a wzmacnia modulację w podsieci skierowanej przeciwnie do pola, co rejestrowane jest jako zauważalna podatność podsieci „miękkiej”.

Zgodnie z powyższym opisem można stwierdzić, że rzeczywista struktura magnetyczna oliwinu kobaltowego  $\text{LiCoPO}_4$  ma formę bardzo słabo rozwiniętego „wachlarza” (rysunek 7.19). Pod wpływem pola magnetycznego „wachlarz” podsieci namagnesowanej zgodnie z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego nieznacznie „składa się”, podczas gdy „wachlarz” podsieci namagnesowanej przeciwnie do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego zauważalnie „rozkłada się”.



Rys. 7.19. Poglądowe przedstawienie modelu dwupodsielowego struktury magnetycznej  $\text{LiCoPO}_4$ . Płaszczyzna rysunku odpowiada płaszczyźnie krystalograficznej  $b$ - $c$ , przy czym zewnętrzne pole magnetyczne  $B$  jest równoległe do osi krystalograficznej  $b$ .  $M_1$  jest namagnesowaniem podsiel 1, będącej tutaj podsielą „sztywną”.  $M_2$  jest namagnesowaniem podsiel 2, będącej tutaj podsielą „miękką” („podatną”).

W dalszych rozważaniach przyjęto układ współrzędnych przedstawiony na rysunku 7.20. Zgodnie z nim:



Rys. 7.20. Układ współrzędnych używany w omawianym modelu teoretycznym. Oś rzędnych jest równoległa do osi krystalograficznej  $b$ , oś odciętych jest równoległa do osi krystalograficznej  $c$ . Kąty  $\theta$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  mierzone są od osi  $b$ . Kąt  $\theta$  wyznacza orientację zewnętrznego pola magnetycznego  $B$  w płaszczyźnie krystalograficznej  $b$ - $c$ . Kąty  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  wyznaczają odchylenia od osi  $b$  odpowiednio: namagnesowania  $M_1$  podsiel 1 i namagnesowania  $M_2$  podsiel 2.

- Dla kąta  $\theta$  z zakresu  $-90^\circ < \theta < 90^\circ$  podsieć 1 o namagnesowaniu  $\mathbf{M}_1$  jest podsiecią „sztywną”, natomiast podsieć 2 o namagnesowaniu  $\mathbf{M}_2$  jest podsiecią „miękką” („podatną”).
- Dla kąta  $\theta$  z zakresu  $90^\circ < \theta < 270^\circ$  ( $\theta = 270^\circ = -90^\circ$ ) obie podsieci zmieniają swoje zachowanie, tzn. podsieć 1 staje się podsiecią „miękką”, a podsieć 2 - podsiecią „sztywną”.
- Dla kąta  $\theta = 90^\circ$  i kąta  $\theta = -90^\circ$  obie podsieci zachowują się tak samo. Dla tych wartości kąta  $\theta$  moment skręcający jest równy zero.

W dalszych rozważaniach skoncentrowano się na przypadku  $-90^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ . W tym zakresie kąta  $\theta$  składowe namagnesowania obu podsieci wzdłuż osi krystalograficznych  $b$  i  $c$  są określone wzorami:

$$\begin{aligned}
M_{1b} &= M_0 \cos \alpha_1, \\
M_{1c} &= M_0 \sin \alpha_1, \\
M_{2b} &= \chi_{1b} B_{\text{eff}b} + \chi_{2b} \text{sign}(B_{\text{eff}b}) \cdot B_{\text{eff}b}^2 + \chi_{3b} B_{\text{eff}b}^3, \\
M_{2c} &= \chi_{1c} B_{\text{eff}c} + \chi_{2c} \text{sign}(B_{\text{eff}c}) \cdot B_{\text{eff}c}^2 + \chi_{3c} B_{\text{eff}c}^3.
\end{aligned} \tag{7.13}$$

W powyższych wyrażeniach:

$\chi_{1b}, \chi_{1c}$  - oznaczają wartości podatności magnetycznej liniowej, odpowiednio, wzdłuż osi krystalograficznych  $b$  i  $c$ ,

$\chi_{2b}, \chi_{2c}$  - oznaczają wartości podatności magnetycznej „drugiego rzędu” wzdłuż osi krystalograficznych  $b$  i  $c$ ,

$\chi_{3b}, \chi_{3c}$  - oznaczają wartości podatności magnetycznej „trzeciego rzędu” wzdłuż osi krystalograficznych  $b$  i  $c$ ,

$\text{sign}(B_{\text{eff}b})$  - oznacza znak składowej pola efektywnego  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  wzdłuż osi  $b$ ,

$\text{sign}(B_{\text{eff}c})$  - oznacza znak składowej pola efektywnego  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  wzdłuż osi  $c$ .

Pole efektywne  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ , działające na podsieć 2, składa się - jak wspomniano wcześniej - z zewnętrznego pola magnetycznego  $\mathbf{B}$  i pola molekularnego  $\mathbf{B}_m$ . Jego składowe wzdłuż osi  $b$  i  $c$  są równe:

$$\begin{aligned}
B_{\text{eff}b} &= B \cos \theta - B_m \cos \alpha_1, \\
B_{\text{eff}c} &= B \sin \theta - B_m \sin \alpha_1.
\end{aligned} \tag{7.14}$$

Gęstość energii swobodnej układu jest określona wyrażeniem:

$$\begin{aligned}
F(T, B, \alpha_1, \theta) = & K_1 \sin^2 \alpha_1 - M_0 B \cos(\theta - \alpha_1) \\
& - \left( \frac{1}{2} \chi_{1b} B_{\text{eff}b}^2 + \frac{1}{3} \chi_{2b} |B_{\text{eff}b}|^3 + \frac{1}{4} \chi_{3b} B_{\text{eff}b}^4 \right) \\
& - \left( \frac{1}{2} \chi_{1c} B_{\text{eff}c}^2 + \frac{1}{3} \chi_{2c} |B_{\text{eff}c}|^3 + \frac{1}{4} \chi_{3c} B_{\text{eff}c}^4 \right).
\end{aligned} \tag{7.15}$$

Teoretyczna zależność wartości namagnesowania badanego monokryształu LiCoPO<sub>4</sub> od wartości pola magnetycznego  $B$  przyłożonego pod kątem  $\theta$  dana jest wzorem:

$$\begin{aligned}
M(\theta, B) = & -\frac{\partial F}{\partial B} = -2K_1 \sin \alpha_1 \cos \alpha_1 \cdot \frac{\partial \alpha_1}{\partial B} \\
& + M_0 \cos(\theta - \alpha_1) + M_0 B \sin(\theta - \alpha_1) \cdot \frac{\partial \alpha_1}{\partial B} \\
& + \left[ \chi_{1b} B_{\text{eff}b} + \chi_{2b} \text{sign}(B_{\text{eff}b}) \cdot B_{\text{eff}b}^2 + \chi_{3b} B_{\text{eff}b}^3 \right] \cdot \frac{\partial B_{\text{eff}b}}{\partial B} \\
& + \left[ \chi_{1c} B_{\text{eff}c} + \chi_{2c} \text{sign}(B_{\text{eff}c}) \cdot B_{\text{eff}c}^2 + \chi_{3c} B_{\text{eff}c}^3 \right] \cdot \frac{\partial B_{\text{eff}c}}{\partial B},
\end{aligned} \tag{7.16}$$

gdzie:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial B_{\text{eff}b}}{\partial B} = & \cos \theta + B_m \sin \alpha_1 \cdot \frac{\partial \alpha_1}{\partial B}, \\
\frac{\partial B_{\text{eff}c}}{\partial B} = & \sin \theta - B_m \cos \alpha_1 \cdot \frac{\partial \alpha_1}{\partial B}.
\end{aligned}$$

Można założyć, że gdy przyłożone pole jest mniejsze od pola wywołującego przejście typu spin-flip - a tak było w przypadku przeprowadzanych pomiarów, w których stosowano pola nie większe od 9 T - oraz gdy  $\theta = 0$ , to również  $\alpha_1 = 0$  i  $d\alpha_1/dB = 0$ .

W takim przypadku wzór (7.16) upraszcza się do postaci:

$$M(\theta = 0, B) = -\frac{\partial F}{\partial B} = M_0 + \chi_{1b} B_{\text{eff}b} + \chi_{2b} \text{sign}(B_{\text{eff}b}) \cdot B_{\text{eff}b}^2 + \chi_{3b} B_{\text{eff}b}^3 = M_0 + M_{2b} \tag{7.17}$$

Zależność teoretyczna namagnesowania od pola magnetycznego  $B$  dla  $\theta = 0$ , wyprowadzona w ramach zaproponowanego modelu i dana wzorem (7.17), powinna być

równa zależności znalezionej doświadczalnie w pracy [64] i danej wzorem (7.9), czyli powinna zachodzić równość:

$$M_{sp}^{ex}(T) + \chi_1^{ex} B + \chi_3^{ex} B^3 = M_0 + \chi_{1b} B_{effb} + \chi_{2b} \text{sign}(B_{effb}) \cdot B_{effb}^2 + \chi_{3b} B_{effb}^3, \quad (7.18)$$

gdzie:

$$B_{effb} = B \cos(\theta = 0) - B_m \cos(\alpha_1 = 0) = B - B_m.$$

Po uporządkowaniu wyrazów, w których  $B$  występuje w tej samej potędze, otrzymuje się:

$$M_{sp}^{ex}(T) + \chi_1^{ex} B + \chi_3^{ex} B^3 = [M_0 - \chi_{1b} B_m + \chi_{2b} \text{sign}(B_{effb}) \cdot B_m^2 - \chi_{3b} B_m^3] + [\chi_{1b} - 2\chi_{2b} \text{sign}(B_{effb}) \cdot B_m + 3\chi_{3b} B_m^2] \cdot B + [\chi_{2b} \text{sign}(B_{effb}) - 3\chi_{3b} B_m] \cdot B^2 + \chi_{3b} B^3$$

W przeprowadzonych dla oliwinu  $\text{LiCoPO}_4$  pomiarach przyłożone pole magnetyczne  $B$  było nie większe niż 9 T, natomiast oszacowane na podstawie wartości  $T_N$  pole molekularne ma wartość  $B_m \approx 18$  T. Można więc przyjąć, że dla  $\theta = 0$  i  $\alpha_1 = 0$  zachodzi:

$$\text{sign}(B_{effb}) = \text{sign}(B - B_m) = -1.$$

Porównując współczynniki występujące w wyrazach zawierających  $B$  w tej samej potędze otrzymuje się układ równań:

$$M_{sp}^{ex}(T) = M_0 - \chi_{1b} B_m - \chi_{2b} B_m^2 - \chi_{3b} B_m^3,$$

$$\chi_1^{ex} = \chi_{1b} + 2\chi_{2b} B_m + 3\chi_{3b} B_m^2,$$

$$\chi_{2b} + 3\chi_{3b} B_m = 0,$$

$$\chi_3^{ex} = \chi_{3b}.$$

Biorąc pod uwagę to, że znane są wyznaczone doświadczalnie parametry:

$\chi_1^{ex}$ ,  $\chi_3^{ex}$  i  $B_m$  i rozwiązując powyższy układ równań względem  $\chi_{1b}$ ,  $\chi_{2b}$  i  $\chi_{3b}$  uzyskuje się ostatecznie następujące relacje:

$$\chi_{1b} = \chi_1^{ex} + 3\chi_3^{ex} B_m^2,$$

$$\chi_{2b} = -3\chi_3^{ex} B_m,$$

$$\chi_{3b} = \chi_3^{ex}. \quad (7.19)$$

Dla pola magnetycznego  $B = 0$  równanie (7.18) - po uwzględnieniu relacji (7.19) - prowadzi do wyrażenia:

$$M_{sp}^{ex}(T) = M_0 - \chi_1^{ex} B_m - \chi_3^{ex} B_m^3. \quad (7.20)$$

Wartości współczynników  $\chi_1^{ex}$  i  $\chi_3^{ex}$  dla  $T = 9$  i  $12$  K wyznaczono w oparciu o przeprowadzone pomiary namagnesowania  $\text{LiCoPO}_4$  w funkcji pola magnetycznego. Wykonano to poprzez dopasowanie zależności  $M(B)$  danej wzorem (7.9) do danych doświadczalnych, przy czym występujące w tym wzorze spontaniczne namagnesowanie  $M_{sp}^{ex}$  obliczono bezpośrednio ze wzoru (7.8).

Ponieważ pomiary zależności namagnesowania  $\text{LiCoPO}_4$  od przyłożonego wzdłuż osi  $b$  pola magnetycznego przeprowadzono tylko dla  $T = 9$  i  $10$  K, wartości współczynników  $\chi_1^{ex}$  i  $\chi_3^{ex}$  dla  $T = 12$  K wyznaczono poprzez ekstrapolację wartości znalezionych dla  $T = 9$  i  $10$  K. Następnie, korzystając z równania (7.20), obliczono  $B_m$  dla  $T = 9$  i  $12$  K. Obliczone dla obu tych temperatur wartości  $B_m$  różnią się dość znacząco od siebie ( $B_m = 20$  T dla  $T = 9$  K,  $B_m = 17,55$  T dla  $T = 12$  K), co może być spowodowane niestandardową postacią zależności spontanicznego namagnesowania  $\text{LiCoPO}_4$  od temperatury (równanie (7.8)).

Wartość kąta  $\alpha_1$  wyliczono - dla każdej wartości kąta  $\theta$  z przedziału  $-90^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  - rozwiązując numerycznie równanie:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \alpha_1} = & \left( \frac{2K_1}{M_0} \right) \cdot M_0 \sin \alpha_1 \cos \alpha_1 - M_0 B \sin(\theta - \alpha_1) \\ & - \left[ \chi_{1b} B_{effb} + \chi_{2b} \text{sign}(B_{effb}) \cdot B_{effb}^2 + \chi_{3b} B_{effb}^3 \right] \cdot B_m \sin \alpha_1 \\ & + \left[ \chi_{1c} B_{effc} + \chi_{2c} \text{sign}(B_{effc}) \cdot B_{effc}^2 + \chi_{3c} B_{effc}^3 \right] \cdot B_m \cos \alpha_1 = 0. \end{aligned} \quad (7.21)$$

Moment skracający  $\mathbf{T}$ , działający na kryształ  $\text{LiCoPO}_4$  o objętości  $V$ , umieszczony w polu magnetycznym  $\mathbf{B}$ , jest dany następującym wyrażeniem (symbole  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$  oznaczają wersory w kierunku osi krystalograficznych, odpowiednio,  $a$ ,  $b$  i  $c$ ):

$$\mathbf{T} = V(\mathbf{M} \times \mathbf{B}) = V(M_b B_c - M_c B_b) \mathbf{a} + V(M_c B_a - M_a B_c) \mathbf{b} + V(M_a B_b - M_b B_a) \mathbf{c}. \quad (7.22)$$

Ponieważ pomiarów momentu skracającego dokonywano w polu magnetycznym  $\mathbf{B}$  przyłożonym w płaszczyźnie krystalograficznej  $b$ - $c$ , a składowa wypadkowa namagnesowania wzdłuż osi  $a$  była równa zero ( $M_a = 0$ ), w rozpatrywanym przypadku niezerowa była tylko składowa momentu skracającego wzdłuż osi krystalograficznej  $a$ . Oznaczając wartość tej składowej symbolem  $T_a$  otrzymuje się ostatecznie następujący wzór na wartość momentu skracającego, dla przypadku  $-90^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ :

$$\begin{aligned}
|\mathbf{T}| &= T_a = V(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_a = V[(M_{1b} + M_{2b})B_c - (M_{1c} + M_{2c})B_b] \\
&= VB \cdot \left\{ M_0 \sin(\theta - \alpha_1) + [\chi_{1b} B_{\text{eff}b} + \text{sign}(B_{\text{eff}b}) \cdot \chi_{2b} B_{\text{eff}b}^2 + \chi_{3b} B_{\text{eff}b}^3] \cdot \sin \theta \right. \\
&\quad \left. - [\chi_{1c} B_{\text{eff}c} + \text{sign}(B_{\text{eff}c}) \cdot \chi_{2c} B_{\text{eff}c}^2 + \chi_{3c} B_{\text{eff}c}^3] \cdot \cos \theta \right\}, \quad (7.23)
\end{aligned}$$

gdzie:

$V = \frac{m}{m_m} \frac{N_A}{4} V_{\text{ke}}$  - oznacza objętość badanego monokryształu LiCoPO<sub>4</sub> ( $m$  oznacza masę monokryształu LiCoPO<sub>4</sub>,  $m_m$  - masę molową związku LiCoPO<sub>4</sub>,  $N_A$  - stałą Avogadro,  $V_{\text{ke}}$  - objętość komórki elementarnej LiCoPO<sub>4</sub>).

W rezultacie wartości  $\alpha_2$  i  $M_2$  są określone przez wyrażenia:

$$\alpha_2 = \arctan\left(\frac{M_{2c}}{M_{2b}}\right), \quad (7.24)$$

$$M_2 = \sqrt{M_{2b}^2 + M_{2c}^2}. \quad (7.25)$$

Stała anizotropii  $K_1$  i podatności magnetyczne  $\chi_{1c}$ ,  $\chi_{2c}$  i  $\chi_{3c}$  są w rozważanym modelu parametrami dopasowywanymi.

Dla przypadku  $90^\circ < \theta < 270^\circ$  podsieć 1 o namagnesowaniu  $\mathbf{M}_1$  staje się podsiecią „miękką”, a podsieć 2 o namagnesowaniu  $\mathbf{M}_2$  - podsiecią „sztywną”. Składowe namagnesowania obu podsieci wzdłuż osi krystalograficznych  $b$  i  $c$  - są w tym przypadku określone wzorami:

$$\begin{aligned}
M_{1b} &= \chi_{1b} B_{\text{eff}b} + \chi_{2b} \text{sign}(B_{\text{eff}b}) \cdot B_{\text{eff}b}^2 + \chi_{3b} B_{\text{eff}b}^3, \\
M_{1c} &= \chi_{1c} B_{\text{eff}c} + \chi_{2c} \text{sign}(B_{\text{eff}c}) \cdot B_{\text{eff}c}^2 + \chi_{3c} B_{\text{eff}c}^3, \\
M_{2b} &= M_0 \cos \alpha_2, \\
M_{2c} &= M_0 \sin \alpha_2. \quad (7.26)
\end{aligned}$$

Odpowiednie wyrażenia na składowe pola efektywnego  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ , gęstość energii swobodnej układu i wartość momentu skręcającego  $T_a$  otrzymuje się, zastępując we wzorach wyprowadzonych dla przypadku  $-90^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  kąt  $\theta$  kątem  $\theta' = \theta - 180^\circ$ , a kąt  $\alpha_1$  - kątem  $\alpha_2$ .

Analogicznie do poprzedniego przypadku, wartość kąta  $\alpha_2$  można wyznaczyć - dla każdej wartości kąta  $\theta$  z przedziału  $90^\circ < \theta < 270^\circ$  - rozwiązując numerycznie równanie:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_2} = 0. \quad (7.27)$$

Relacje (7.19) i równanie (7.20) pozostają dla tego przypadku bez zmian, zaś wartości  $\alpha_1$  i  $M_1$  są dane wzorami:

$$\alpha_1 = \arctan\left(\frac{M_{1c}}{M_{1b}}\right), \quad (7.28)$$

$$M_1 = \sqrt{M_{1b}^2 + M_{1c}^2}. \quad (7.29)$$

W rezultacie zastosowania opisanej w tym podrozdziale procedury i potraktowania stałej anizotropii  $K_1$  i podatności magnetycznych:  $\chi_{1c}$ ,  $\chi_{2c}$  i  $\chi_{3c}$ , jako parametrów dopasowania - uzyskano zależności teoretyczne momentu skręcającego od kąta  $\theta$ . Są one wykreślone na rysunku 7.16 czarnymi liniami ciągłymi, na tle zależności doświadczalnych.

Jak wynika z rysunku, przewidywania teoretyczne zaproponowanego modelu bardzo dobrze zgadzają się z zależnościami doświadczalnymi, co potwierdza poprawność przyjętych założeń i zaproponowanego modelu.

Wartości parametrów, dla których uzyskano najlepsze dopasowanie zależności teoretycznych do danych doświadczalnych, przedstawione są w tabeli 3.

**Tabela 3.** Wartości parametrów, dla których uzyskano najlepsze dopasowanie zależności teoretycznych do danych doświadczalnych. Pogrubioną czcionką zaznaczono wartości parametrów, które uległy skokowej zmianie podczas odkrytego przejścia fazowego pierwszego rodzaju. Liczby w nawiasach oznaczają zakres niepewności ostatniej cyfry (lub ostatnich dwóch cyfr) wartości parametrów, np. 21,72(4) oznacza  $21,72 \pm 0,04$ , a 140(20) oznacza  $140 \pm 20$ .  $T_0$  jest małą stałą wartością - w przybliżeniu o dwa rzędy wielkości mniejszą od maksymalnych wartości mierzonego momentu skręcającego - którą dodano do teoretycznych zależności momentu skręcającego od  $\theta$ , aby uwzględnić niewielkie stałe tło, które występowało zawsze w układzie zastosowanym do pomiaru momentu skręcającego.

$T$ (K)	$B$ (T)	$K_1$ ( $10^6$ J/m <sup>3</sup> )	$B_m$ (T)	$\chi_{1b}$ [ $10^3$ A/(mT)]	$\chi_{2b}$ [ $10^3$ A/(mT <sup>2</sup> )]	$\chi_{3b}$ [A/(mT <sup>3</sup> )]	$\chi_{1c}$ [ $10^3$ A/(mT)]	$\chi_{2c}$ [ $10^3$ A/(mT <sup>2</sup> )]	$\chi_{3c}$ [A/(mT <sup>3</sup> )]	$T_0$ ( $10^{-7}$ Nm)
9	6	4,3(3)	20,0(2)	28,01(3)	-1,304(2)	21,72(4)	8,7(3)	-1,2(1)	50(30)	-2(1)
9	7	4,3(3)	20,0(2)	28,01(3)	-1,304(2)	21,72(4)	9,4(2)	-1,25(5)	50(20)	-2(1)
9	8	4,3(3)	20,0(2)	28,01(3)	-1,304(2)	21,72(4)	9,9(1)	-1,26(2)	50(10)	-2(1)
9	9	4,3(3)	20,0(2)	28,01(3)	-1,304(2)	21,72(4)	10,0(1)	-1,16(2)	50(5)	-2(1)
12	6	4,3(3)	17,55(5)	29,90(2)	-1,520(1)	28,87(8)	5,8(1)	-0,33(3)	140(20)	-2(1)
12	9	<b>11,5(1,1)</b>	17,55(5)	29,90(2)	-1,520(1)	28,87(8)	<b>6,36(2)</b>	<b>-0,113(3)</b>	<b>150(5)</b>	-3(1)



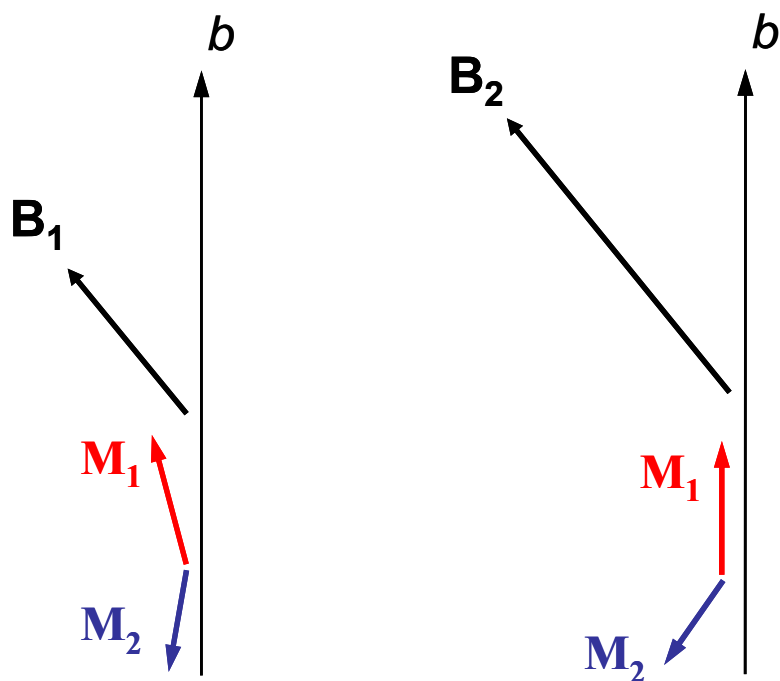
Wyznaczone wartości parametrów sugerują, że wspomniana przemiana fazowa polega na tym, iż pod wpływem pola magnetycznego w punkcie przemiany następuje nieciągła zmiana anizotropii obu podsieci. Podsieć „sztywna”, o namagnesowaniu skierowanym wzdłuż przyłożonego pola magnetycznego, staje się bardziej „twarda magnetycznie” (wzrasta wartość odpowiadającej jej stałej anizotropii  $K_1$ ), podczas gdy druga podsieć staje się bardziej „miękka magnetycznie” - jej podatności magnetyczne wzdłuż osi  $b$ :  $\chi_{1b}$ ,  $\chi_{2b}$  i  $\chi_{3b}$ , pozostają niezmiennic, podczas gdy jej całkowita podatność magnetyczna wzdłuż osi  $c$  (tj. całkowita „odpowiedź” magnetyczna na pole przyłożone wzdłuż osi  $c$ ) - zwiększa się.

Niemniej jednak oś krystalograficzna  $b$  pozostaje przez cały czas kierunkiem łatwym dla namagnesowania obu podsieci (znak stałej  $K_1$ , charakteryzującej anizotropię podsieci „twardej”, nie ulega zmianie, zaś całkowita podatność magnetyczna podsieci „miękkiej” pozostaje większa wzdłuż osi  $b$ , niż wzdłuż osi  $c$ ). Wyżej opisane zjawisko przedstawione jest poglądowo na rysunku 7.21.

Fakt, że oś  $b$  pozostaje kierunkiem łatwym dla namagnesowania obu podsieci, wyjaśnia brak w punkcie przemiany fazowej anomalii zależności namagnesowania od pola magnetycznego i zależności namagnesowania od temperatury - mierzonych w polu magnetycznym przyłożonym wzdłuż osi  $b$ .

Zakresy niepewności wartości parametrów podanych w tabeli 3 oszacowano w ten sposób, że sprawdzano w jaki sposób zmiana jednego (badanego) parametru, przy ustalonych wartościach wszystkich innych parametrów, wpływa na jakość dopasowania zależności teoretycznej do danych doświadczalnych. Dla wartości sprawdzanego parametru leżących wewnątrz podanego zakresu niepewności jakość dopasowania nie zmieniała się w zauważalny sposób, natomiast dla wartości leżących poza zakresem niepewności - jakość dopasowania zauważalnie pogarszała się. Operację tę zastosowano dla każdego z dopasowywanych parametrów.

Przedstawiony w tym podrozdziale model teoretyczny - zawierający w sumie dziewięć parametrów dopasowania - wyjaśnia raczej w sposób jakościowy naturę procesów fizycznych zachodzących w kryształach  $\text{LiCoPO}_4$  podczas indukowanego polem magnetycznym przejścia fazowego pierwszego rodzaju, niż pozwala na wyznaczenie dokładnej wartości parametrów fizycznych - na przykład stałej anizotropii  $K_1$ .



Rys. 7.21. Poglądowe wyjaśnienie natury fizycznej zaobserwowanej przemiany fazowej pierwszego rodzaju, indukowanej polem magnetycznym. Jeżeli pole magnetyczne przykładane jest pod pewnym niewielkim kątem  $\theta$  (na rysunku przedstawiono kąt duży  $\sim 40^\circ$ , w celu zachowania czytelności rysunku), to w polu niewielkim (przypadek  $B_1$ ) obie podsieci wykazują pewną anizotropię magnetyczną. Gdy indukcja przyłożonego pola przekracza pewną progową wartość (w przypadku  $\theta = 0^\circ$  jest to  $B \approx 8$  T) podsieć namagnesowana wzdłuż pola magnetycznego staje się magnetycznie „twardsza”, a podsieć namagnesowana przeciwie do pola - magnetycznie „miększa” (przypadek  $B_2$ ).

### 7.8. Oliwin kobaltowy $\text{LiCoPO}_4$ - konkluzje

Na zmierzonych zależnościach ciepła właściwego od temperatury zaobserwowano wyraźne maksimum w kształcie litery lambda, związane - jak wykazano - z przejściem fazowym ze stanu paramagnetycznego do stanu słabo-ferromagnetycznego. Wydzielono wkład sieciowy i wkład magnetyczny do ciepła właściwego oliwinu  $\text{LiCoPO}_4$ . Wykazano, że przejście fazowe ze stanu paramagnetycznego do stanu słabo-ferromagnetycznego jest przejściem fazowym drugiego rodzaju i że rodzaj tego przejścia nie zmienia się pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego.

Wykazano, że wkład magnetyczny do ciepła właściwego w pobliżu przemiany fazowej słaby ferromagnetyk - paramagnetyk może być satysfakcjonująco opisany za pomocą zależności teoretycznej charakterystycznej dla dwuwymiarowych układów isingowskich. Stwierdzono przy tym pewne odstępstwa od zachowania charakterystycznego dla układów idealnie dwuwymiarowych. Zinterpretowano je jako rezultat kwazidwuwymiarowości struktury magnetycznej  $\text{LiCoPO}_4$ . Stwierdzono też, że temperatura tej przemiany fazowej zmniejsza się wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego przykładanego wzdłuż osi  $b$  i

że zależność temperatury przemiany od indukcji pola ma charakter paraboliczny, a więc taki, jaki jest przewidywany teoretycznie dla antyferromagnetycznych układów isingowskich. Oliwin kobaltowy  $\text{LiCoPO}_4$  może być zatem uważany za kwazidwuwymiarowy słaboferromagnetyczny układ isingowski.

Na zależnościach temperaturowych ciepła właściwego zmierzonych w polach  $B = 8$  i  $9$  T zaobserwowano w temperaturze  $T \approx 9$  K niewielką anomalię, którą zinterpretowano jako przejaw występowania nieznanego przejścia fazowego, indukowanego silnym polem magnetycznym. Wykazano, że jest to przejście fazowe pierwszego rodzaju.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów namagnesowania kryształu  $\text{LiCoPO}_4$  w polu magnetycznym przyłożonym równoległe do osi krystalograficznej  $b$  oraz pomiarów momentu skręcającego działającego na kryształ - w zależności od orientacji pola magnetycznego w płaszczyźnie krystalograficznej  $b-c$  - wykazano, że odkryte przejście fazowe pierwszego rodzaju związane jest ze zmianą anizotropii magnetokrystalicznej  $\text{LiCoPO}_4$  i skonstruowano model teoretyczny opisujący fizyczną naturę tego przejścia fazowego.

## 8. Podsumowanie - najistotniejsze rezultaty przeprowadzonych badań

Głównym celem niniejszej rozprawy było zbadanie i porównanie właściwości termicznych i magnetycznych wybranych przedstawicieli dwóch rodzin materiałów magnetycznych, zawierających jony kobaltu (jony  $\text{Co}^{3+}$  w przypadku warstwowych kobaltytów i jony  $\text{Co}^{2+}$  w przypadku oliwinów), a także zbadanie przemian fazowych występujących w obu badanych grupach związków.

Cechami wspólnymi wybranych do badań przedstawicieli obu rodzin materiałów było:

- Występowanie warstwowych, kwazidwuwymiarowych struktur magnetycznych, tworzących się w wyniku istnienia silnego oddziaływania nadwymiany typu Co-O-Co pomiędzy jonami kobaltu, w płaszczyznach Co-O, przy równoczesnym słabszym sprzężeniu pomiędzy poszczególnymi płaszczyznami Co-O. W przypadku kobaltytów warstwowych poszczególne płaszczyzny tlenowo-kobaltowe oddzielone są płaszczyznami Ba-O i R-O, a w przypadku oliwinu  $\text{LiCoPO}_4$  - przez grupy  $\text{PO}_4$ .
- Tworzenie się dalekozasięgowego uporządkowanie magnetycznego o charakterze antyferromagnetycznym. (Stwierdzenie „charakter antyferromagnetyczny” podkreśla to, że w szerokim zakresie temperatur nie jest to idealnie antyferromagnetyczne, jednorodne uporządkowanie. W szczególności w przypadku warstwowych kobaltytów obserwuje się współistnienie kilku różnych konfiguracji antyferromagnetycznych, a w przypadku oliwinu kobaltowego - występowanie niewielkiego, niezerowego namagnesowania wypadkowego, skierowanego równoległe do namagnesowań podsięci tworzących strukturę antyferromagnetyczną.)
- Występowanie bardzo dużej jednoosiowej anizotropii magnetycznej, która sprawia, że w obu wybranych rodzinach jony kobaltu mogą być traktowane jako jony isingowskie.

- Występowanie dużego przewodnictwa jonowego, związanego z jonami tlenu - w przypadku kobałtytów i jonami litu - w przypadku oliwinów.

Ze względu na wymienione powyżej właściwości celem podjętych badań przemian fazowych było nie tylko określenie ich rodzaju, ale także sprawdzenie czy przemiany te mają cechy charakterystyczne dla przemian w układach dwuwymiarowych (a właściwie kwazidwuwymiarowych).

Przeprowadzone badania ciepła właściwego oraz uzupełniające pomiary momentu skręcającego i namagnesowania pozwoliły uzyskać następujące rezultaty:

- W przypadku rodziny warstwowych kobałtytów:
  1. Porównano właściwości termiczne materiałów zawierających w pozycjach *R*: niemagnetyczny jon itru, magnetyczny, ale niewrażliwy na wpływ pola krystalicznego jon gadolinu i magnetyczny oraz podlegający wpływowi pola krystalicznego jon terbu.
  2. Stwierdzono, że temperaturowa zależność ciepła właściwego ma jakościowo bardzo zbliżony przebieg dla wszystkich zbadanych materiałów.
  3. Stwierdzono, że przemianie metal-izolator towarzyszy bardzo wysoka, wąska i symetryczna anomalia, która - pomimo braku histerezy temperaturowej - pozwala zinterpretować tę przemianę jako przejście pierwszego rodzaju.
  4. Stwierdzono, że anomalia towarzysząca przemianie magnetycznej z fazy paramagnetycznej do ferrimagnetycznej jest zbyt mała i rozmyta (mogło to wynikać z niedoskonałości badanych próbek), aby można było wyznaczyć wykładnik krytyczny  $\alpha$ . Udało się jedynie stwierdzić, że jest to przemiana drugiego rodzaju i że pod wpływem pola magnetycznego rozmywa się i wydaje się przesunąć w stronę wyższych temperatur (ze względu na to, że anomalia była niewielka i rozmyta, oraz na fakt, że była ona położona w pobliżu zbrocza anomalii towarzyszącej przejściu metal-izolator, ostatnie stwierdzenie może być sformułowane jedynie w trybie przypuszczającym).
  5. Wykazano, że przejście z fazy ferrimagnetycznej do stanu antyferromagnetycznego AF1 jest przejściem pierwszego rodzaju (towarzyszy mu wyraźna i symetryczna anomalia ciepła właściwego).
  6. Stwierdzono, że przemianie pomiędzy dwoma różnymi stanami antyferromagnetycznymi AF1 i AF2 nie towarzyszy anomalia ciepła właściwego i nie wydaje się uzasadnione kwalifikowanie tego procesu jako dobrze zdefiniowanej przemiany fazowej.
  7. Zarówno wkład fononowy, jak i występujący w niskich temperaturach wkład magnonowy (związany z generacją magnonów w podsieci kobałtowej) opisano teoretycznie, łącząc modele Debye'a i Einsteina ciepła fononowego oraz stosując literaturowy model wkładu magnonowego, właściwy dla anizotropowych antyferromagnetyków.
  8. Wykorzystując opis teoretyczny wkładów sieciowego i magnonowego, wydzielono wkład Schottky'ego do ciepła właściwego, związany z

termicznymi wzbudzeniami jonów  $R$ , dla związków zawierających gadolin i terb.

9. Stosując przybliżenie pola molekularnego, opisano teoretycznie wkład Schottky'ego oraz jego ewolucję pod wpływem pola magnetycznego dla związku zawierającego gadolin. W oparciu o te obliczenia wyznaczono siłę oddziaływań wymiennych  $R$ -Co w związkach  $RBaCo_2O_{5.5}$ . Stwierdzono, że są one równoważne polu molekularnemu  $B_m \sim 1$  T.
- W przypadku oliwinu kobaltowego:
    1. Wykazano, że przejście z fazy paramagnetycznej do słabo ferromagnetycznej ma wyraźne cechy przemiany zachodzącej w kwazidwuwymiarowym układzie isingowskim. Są nimi: logarytmiczna rozbieżność ciepła właściwego w punkcie przemiany i paraboliczny charakter zależności temperatury przemiany od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego (wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego temperatura przemiany zmniejsza się).
    2. Stwierdzono, że w polu magnetycznym skierowanym wzdłuż kierunku krystalograficznego  $b$ , tj. - z dokładnością do  $4.6^\circ$  - wzdłuż namagnesowań podsieci magnetycznych, w temperaturze ok. 9 K pojawia się oryginalna, nie opisywana wcześniej przemiana fazowa pierwszego rodzaju, gdy pole magnetyczne przekracza wartość 8 T. Zinterpretowano tę przemianę jako indukowaną przez pole magnetyczne zmianę anizotropii magnetokrystalicznej podsieci kobaltu i zaproponowano model fenomenologiczny, potwierdzający tę interpretację.

Konkludując, przeprowadzone badania potwierdziły, że związki chemiczne, w których występują kwazidwuwymiarowe struktury magnetyczne, tworzone przez posiadające niezerowy moment magnetyczny jony kobaltu, są istotnie materiałami o intrygujących właściwościach i zachodzi w nich szereg oryginalnych przemian fazowych. Wykazały też, że badania ciepła właściwego dostarczają cennych informacji o przejściach fazowych i pozwalają wykryć przemiany, które bywają niezauważalne podczas pomiarów innych wielkości, np. momentu magnetycznego.

## Literatura

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Possible high- $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, **Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter** **64**, 189-193 (1986).
- [2] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance - The Physics of Manganites and Related Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [3] E. Kalinowski, *Termodynamika*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1994.
- [4] J. Szargut, *Termodynamika techniczna*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000.
- [5] C. Kittel, *Wstęp do Fizyki Ciała Stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [6] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures*, Plenum Press, New York, 1966.
- [7] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam, 1986.
- [8] C. A. Martin, *Simple treatment of anharmonic effects on the specific heat*, **J. Phys.: Condens. Matter** **3**, 5967 (1991).
- [9] N. W. Ashcroft, J. W. Wilkins, *Low temperature electronic specific heat of simple metals*, **Phys. Lett.** **14**, 285 (1965).
- [10] J. S. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, PA: Saunders College, Philadelphia, 1966.
- [11] J. Van Kranendonk, J. H. Van Vleck, *Spin waves*, **Rev. Mod. Phys.** **30**, 1 (1958).
- [12] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, New York, 2001.
- [13] A. I. Akhiezer, V. G. Bar'yakhtar, M. I. Kaganov, *Spin waves in ferromagnets and antiferromagnets*, **Sov. Phys. Usp.** **3**, 567 (1961); **Usp. Fiz. Nauk** **71**, 533 (1960).
- [14] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. Newman, *The Theory of Critical Phenomena. An Introduction to the Renormalization Group*, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [15] J. Klamut, K. Durczewski, J. Sznajd, *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław, 1979.
- [16] Ł. Gondek, A. Szytuła, D. Kaczorowski, A. Szewczyk, M. Gutowska, O. Prokhnenko, *Complex magnetic properties of  $Ho_3Cu_4Sn_4$* , **Intermetallics** **15**, 583 (2007).
- [17] L. Kolwicz-Chodak, Praca doktorska, „Ciepło właściwe związków  $RMn_2H_x$ ”, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2008.
- [18] J. Wieckowski, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, S. Lewinska, K. Conder, E. Pomjakushina, V. P. Gnezdilov, S. L. Gnatchenko, *Thermal properties of layered cobaltites  $RBaCo_2O_{5.5}$  ( $R = Y, Gd, \text{ and } Tb$ )*, **Phys. Rev. B** **86**, 054404 (2012).
- [19] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1971.

- [20] A. Szewczyk, M. Gutowska, B. Dabrowski, T. Plackowski, N. P. Danilova, Y. P. Gaidukov, *Specific heat anomalies in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.12 \leq x \leq 0.2$ )*, **Phys. Rev. B** **71**, 224432 (2005).
- [21] A. Szewczyk, M. Gutowska, B. Dabrowski, *Specific heat and phase diagram of heavily doped  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.45 \leq x \leq 1.0$ )*, **Phys. Rev. B** **72**, 224429 (2005).
- [22] Z. Tarnawski, Praca doktorska, *Metoda pomiaru ciepła właściwego oraz jej zastosowanie do badania własności związków  $Zn_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$* , Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 1986.
- [23] E. Gmelin, *Modern low-temperature calorimetry*, **Thermochimica Acta** **29**, 1 (1979).
- [24] J. F. Cochran, C. A. Shifman, J. E. Neighbor, *Specific heat measurements in 1 – 10 K range using continuous warming method*, **Rev. Sci. Instr.** **37**, 499 (1966).
- [25] R. Bachmann, F. J. Di Salvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, U. H. Thomas, R. B. Zubeck, *Heat capacity measurements on small samples at low temperatures*, **Rev. Sci. Instrum.** **43**, 205 (1972).
- [26] PPMS Heat Capacity Option User's Manual: Part Number 1085-150, L3, **Quantum Design**, October 2010.
- [27] P. F. Sullivan, G. Seidel, *Steady-state, ac-temperature calorimetry*, **Phys. Rev.** **173**, 679 (1968).
- [28] P. F. Sullivan, G. Seidel, *A.C. temperature measurement of changes in heat capacity of beryllium in a magnetic field*, **Phys. Lett.** **25**, 229 (1967).
- [29] PPMS Hardware Manual: Part Number 1070-150, B5, **Quantum Design**, February 2008.
- [30] K. Conder, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, M. Stingaciu, *Layered cobaltites: synthesis, oxygen nonstoichiometry, transport and magnetic properties*, **Acta Phys. Pol. A** **111**, 7 (2007).
- [31] K. R. Zhdanov, M. Y. Kameneva, L. P. Kozeeva, A. N. Lavrov, *Spin transition and thermal expansion in the layered cobaltite  $GdBaCo_2O_{5.5}$* , **Sov. Phys. Solid State** **52**, 1688 (2010); **Fiz. Tverd. Tela** **52**, 1570 (2010).
- [32] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau, *Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ , closely related to the "112" structure*, **J. Solid State Chem.** **142**, 247 (1999).
- [33] C. Frontera, M. Respaud, J. L. García-Muñoz, A. Llobet, A. E. Carrillo, A. Caneiro, J. M. Broto, *High magnetic field study of  $HoBaCo_2O_{5.5}$  and  $GdBaCo_2O_{5.5}$  layered cobaltites: the effect of rare-earth size*, **Physica B** **346-347**, 246 (2004).
- [34] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Y. Ando, *Transport and magnetic properties of  $GdBaCo_2O_{5+x}$  single crystals: A cobalt oxide with square-lattice  $CoO_2$  planes over a wide range of electron and hole doping*, **Phys. Rev. B** **71**, 134414 (2005).
- [35] K. Conder, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, M. Stingaciu, S. Streule, A. Podlesnyak, *Oxygen isotope effect on metal-insulator transition in layered cobaltites  $RBaCo_2O_{5.5}$*

- ( $R = Pr, Dy, Ho$  and  $Y$ ), **J. Phys.: Condens. Matter** **17**, 5813 (2005).
- [36] A. Podlesnyak, S. Streule, K. Conder, E. Pomjakushina, J. Mesot, A. Mirmelstein, P. Schutzendorf, R. Lengsdorf, M. M. Abd-Elmeguid, *Pressure effects on crystal structure, magnetic and transport properties of layered perovskite  $TbBaCo_2O_{5.5}$* , **Physica B** **378–380**, 537 (2006).
- [37] A. Tarancon, M. Burriel, J. Santiso, S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, **J. Mater. Chem.** **20**, 3799 (2010).
- [38] D. Parfitt, A. Chroneos, A. Tarancon, J. A. Kilner, *Oxygen ion diffusion in cation ordered/disordered  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$* , **J. Mater. Chem.** **21**, 2183 (2011).
- [39] H. Luetkens, M. Stingaciu, Y. G. Pashkevich, K. Conder, E. Pomjakushina, A. A. Gusev, K. V. Lamonova, P. Lemmens, H. H. Klauss, *Microscopic evidence of spin state order and spin state phase separation in layered cobaltites  $RBaCo_2O_{5.5}$  with  $R = Y, Tb, Dy$ , and  $Ho$* , **Phys. Rev. Lett.** **101**, 017601 (2008).
- [40] D. D. Khalyavin, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, G. L. Bychkov, I. O. Troyanchuk, A. Furrer, P. Allenspach, H. Szymczak, R. Szymczak, *Anisotropic magnetic, magnetoresistance, and electrotransport properties of  $GdBaCo_2O_{5.5}$  single crystals*, **Phys. Rev. B** **67**, 214421 (2003).
- [41] Z. X. Zhou, P. Schlottmann, *Orbital order and uniaxial spin anisotropy in  $EuBaCo_2O_{5.5}$  single crystals*, **Phys. Rev. B** **71**, 174401 (2005).
- [42] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Y. Ando, *Ising-like spin anisotropy and competing antiferromagnetic-ferromagnetic orders in  $GdBaCo_2O_{5.5}$  single crystals*, **Phys. Rev. Lett.** **90**, 227201 (2003).
- [43] D. D. Khalyavin, D. N. Argyriou, U. Amann, A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, *Spin-state ordering and magnetic structures in the cobaltites  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  ( $\delta=0.50$  and  $0.44$ )*, **Phys. Rev. B** **75**, 134407 (2007).
- [44] V. P. Plakhty, Y. P. Chernenkov, S. N. Barilo, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, E. V. Moskvina, S. V. Gavrilov, *Spin structure and magnetic phase transitions in  $TbBaCo_2O_{5.5}$* , **Phys. Rev. B** **71**, 214407 (2005).
- [45] Q. Shi, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, *An improved technique for accurate heat capacity measurements on powdered samples using a commercial relaxation calorimeter*, **J. Chem. Thermodynamics** **43**, 1263 (2011).
- [46] R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, **Acta Crystallogr. Sect. A** **32**, 751 (1976).
- [47] E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, *Orbital order-disorder transition with volume collapse in  $HoBaCo_2O_{5.5}$ : A high-resolution neutron diffraction study*, **Phys. Rev. B** **73**, 113105 (2006).
- [48] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, G. Sawatzky, *Thermoelectric power of  $HoBaCo_2O_{5.5}$ : Possible evidence of the spin blockade in cobaltites*,



- Phys. Rev. Lett.** **93**, 026401 (2004).
- [49] J. E. Jørgensen, L. Keller, *Magnetic ordering in  $Dy_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5.5}$  for  $x = 0.0$  and  $0.1$* , **Eur. Phys. J. B** **66**, 445 (2008).
- [50] D. D. Khalyavin, D. N. Argyriou, U. Amann, A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, *Low-temperature behavior of  $YBaCo_2O_{5.5}$ : Coexistence of two spin-state ordered phases*, **Phys. Rev. B** **77**, 064419 (2008).
- [51] T. Holstein, H. Primakoff, *Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet*, **Phys. Rev.** **58**, 1098 (1940).
- [52] M. Itoh, Y. Nawata, T. Kiyama, D. Akahoshi, N. Fujiwara, Y. Ueda, *Local magnetic properties and spin state of  $YBaCo_2O_{5.5}$ :  $^{59}Co$  NMR study*, **Physica B** **329–333**, 751 (2003).
- [53] R. P. Santoro, D. J. Segal, R. E. Newnham, *Magnetic properties of  $LiCoPO_4$  and  $LiNiPO_4$* , **J. Phys. Chem. Solids** **27**, 1192 (1966).
- [54] J.-P. Rivera, *The linear magnetoelectric effect in  $LiCoPO_4$  revisited*, **Ferroelectrics** **161**, 147 (1994).
- [55] I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. G. M. Jansen, P. Wyder, *Magnetoelectric properties of  $LiCoPO_4$  and  $LiNiPO_4$* , **Phys. Rev. B** **62**, 12247 (2000).
- [56] I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil, A. G. M. Jansen, M. Bichurin, H. Schmid, P. Wyder, *Magnetoelectric properties of  $LiCoPO_4$ : microscopic theory*, **Physica B** **271**, 304 (1999).
- [57] D.-W. Han, Y.-M. Kang, R.-Z. Yin, M.-S. Song, H.-S. Kwon, *Effects of Fe doping on the electrochemical performance of  $LiCoPO_4/C$  composites for high power-density cathode materials*, **Electrochem. Commun.** **11**, 137 (2009).
- [58] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*, **Nat. Mater.** **1**, 123 (2002).
- [59] J. Molenda, *Lithium-ion batteries – state of art. Novel phospho-olivine cathode materials*, **Mater. Sci.–Poland** **24**, 61 (2006).
- [60] J. Wolfenstine, *Electrical conductivity of doped  $LiCoPO_4$* , **J. Power Sources** **158**, 1431 (2006).
- [61] D. Vaknin, J. L. Zarestky, L. L. Miller, J.-P. Rivera, H. Schmid, *Weakly coupled antiferromagnetic planes in single-crystal  $LiCoPO_4$* , **Phys. Rev. B** **65**, 224414 (2002).
- [62] J. M. Mays, *Nuclear magnetic resonances and Mn-O-P-O-Mn superexchange linkages in paramagnetic and antiferromagnetic  $LiMnPO_4$* , **Phys. Rev.** **131**, 38 (1963).
- [63] W. Tian, J. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky, D. Vaknin, *Spin dynamics in the magnetoelectric effect compound  $LiCoPO_4$* , **Phys. Rev. B** **78**, 184429 (2008).
- [64] N. F. Kharchenko, Y. N. Kharchenko, R. Szymczak, M. Baran, H. Schmid, *Weak ferromagnetism in the antiferromagnetic magnetoelectric crystal  $LiCoPO_4$* , **Low Temp. Phys.** **27**, 895 (2001); **Fiz. Nizk. Temp.** **27**, 1208 (2001).
- [65] N. F. Kharchenko, V. A. Desnenko, Y. N. Kharchenko, R. Szymczak, M. Baran, *Nonmonotonic temperature dependence of the spontaneous magnetization of the antiferromagnetic crystal  $LiCoPO_4$* , **Low Temp. Phys.** **28**, 646 (2002);

- Fiz. Nizk. Temp.** **28**, 896 (2002).
- [66] B. B. V. Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, *Observation of ferrotoroidic domains*, **Nature (London)** **449**, 702 (2007).
- [67] C. Ederer, N. A. Spaldin, *Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals*, **Phys. Rev. B** **76**, 214404 (2007).
- [68] H. Schmid, *Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics*, **J. Phys.: Condens. Matter** **20**, 434201 (2008).
- [69] V. I. Fomin, V. P. Gnezdilov, V. S. Kurnosov, A. V. Peschanskii, A.V. Yeremenko, H. Schmid, J.-P. Rivera, S. Gentil, *Raman scattering in a LiNiPO<sub>4</sub> single crystal*, **Low Temp. Phys.** **28**, 203 (2002); **Fiz. Nizk. Temp.** **28**, 288 (2002).
- [70] A. Szewczyk, M. U. Gutowska, J. Wieckowski, A. Wisniewski, R. Puzniak, R. Diduszko, Y. Kharchenko, M. F. Kharchenko, H. Schmid, *Phase transitions in single-crystalline magnetoelectric LiCoPO<sub>4</sub>*, **Phys. Rev. B** **84**, 104419 (2011).
- [71] M. E. Fisher, *Lattice statistics in a magnetic field. I. A two-dimensional super-exchange antiferromagnet*, **Proc. R. Soc. London A** **254**, 66 (1960).
- [72] L. Onsager, *Crystal statistic. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition*, **Phys. Rev.** **65**, 117 (1944).
- [73] B. F. Woodfield, J. L. Shapiro, R. Stevens, J. Boerio-Goates, M. L. Wilson, *Critical phenomena at the antiferromagnetic transition in MnO*, **Phys. Rev. B** **60**, 7335 (1999).
- [74] H. Wiegmann, *Praca doktorska, Magnetoelectric Effects in Strong Magnetic Fields*, University of Konstanz, Konstanz, Germany, 1994.
- [75] N. F. Kharchenko, V. M. Khrustalev, V. N. Savitskiĭ, *Magnetic field induced spin reorientation in the strongly anisotropic antiferromagnetic crystal LiCoPO<sub>4</sub>*, **Low Temp. Phys.** **36**, 558 (2010); **Fiz. Nizk. Temp.** **36**, 698 (2010).

## 10. Spis publikacji autora rozprawy

### Publikacje

1. Ł. Gondek, M. Guillot, A. Szytuła, M. Gutowska, J. Więckowski, *Magnetic properties of TbPtGe<sub>2</sub> in high magnetic field*, **Solid State Communications** **147**, 313 (2008).
2. V. Markovich, J. Wieckowski, M. Gutowska, A. Szewczyk, A. Wisniewski, C. Martin, G. Gorodetsky, *Specific heat and magnetic order of La<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub>*, **Journal of Applied Physics** **107**, 063907 (2010).
3. V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, A. Szewczyk, R. Szymczak, H. Szymczak, P. Aleshkevych, J. Wieckowski, V. S. Khmelevskaya, I. A. Antoshina, *Low-temperature anomalies in resistance and magnetoresistance of amorphous FeCrB ribbons. Coexistence of ferromagnetism and local superconductivity?*, **J. Phys.: Condens. Matter** **22**, 296001 (2010).
4. V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, A. Szewczyk, R. Szymczak, H. Szymczak, S. J. Lewandowski, P. Aleshkevych, J. Więckowski, V. S. Khmelevskaya, I. A. Antoshina, *Enhancement of local superconductivity in ferromagnetic FeCrB metallic glass by Ar<sup>+</sup> ion irradiation*, **J. Phys.: Condens. Matter** **23**, 415702 (2011).
5. V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, T. A. D'yachenko, A. Szewczyk, R. Szymczak, H. Szymczak, S. J. Lewandowski, P. Aleshkevych, J. Więckowski, I. A. Antoshina, *Sosushchestvovanie ferromagnetizma i sverhprovodimosti v amorfnom splave FeCrB*, **Aktualnye Problemy Fiziki Tverdogo Tela** **2**, 54 (2011).
6. Z. A. Samoilenko, V. D. Okunev, E. I. Pushenko, A. Szewczyk, R. Szymczak, H. Szymczak, S. J. Lewandowski, P. Aleshkevych, J. Więckowski, H. Bielska-Lewandowska, I. A. Antoshina, *Vliyanie klasterizacii struktury na elektricheskie i magnitnye svoistva amorfnogo splata FeCrB*, **Aktualnye Problemy Fiziki Tverdogo Tela** **2**, 61 (2011).
7. A. Szewczyk, M. U. Gutowska, J. Wieckowski, A. Wisniewski, R. Puzniak, R. Diduszko, Y. Kharchenko, M. F. Kharchenko, H. Schmid, *Phase transitions in single-crystalline magnetoelectric LiCoPO<sub>4</sub>*, **Phys. Rev. B** **84**, 104419 (2011).
8. J. Wieckowski, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, S. Lewinska, K. Conder, E. Pomjakushina, V. P. Gnezdilov, S. L. Gnatchenko, *Thermal properties of layered cobaltites RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> (R = Y, Gd, and Tb)*, **Phys. Rev. B** **86**, 054404 (2012).
9. V. V. Chabanenko, S. V. Vasiliev, A. Nabiałek, A. S. Shishmakov, F. Pérez-Rodríguez, V. F. Rusakov, A. Szewczyk, B. N. Kodess, M. Gutowska, J. Wieckowski, H. Szymczak, *Boundaries of the critical state stability in a hard superconductor Nb<sub>3</sub>Al in the H-T plane*, **Low Temp. Phys.** **39**, 329 (2013).

## Prace konferencyjne

1. **A. Szewczyk**, M. Gutowska, J. Więckowski, K. Conder, E. Pomjakushina, *Phase transitions in  $TbBaCo_2O_{5.5}$  - specific heat studies*, The European Conference "Physics of Magnetism 2008", Poznań, Polska, 24 - 27 czerwca 2008 r., (wykład zaproszony, wygłoszony przez prof. nzw. dr hab. Andrzeja Szewczyka).
2. **J. Więckowski**, M. Gutowska, A. Szewczyk, N. Kharchenko, Y. Kharchenko, A. Wiśniewski, H. Schmid, *Ciepło właściwe ferrotoroidalnego monokryształu  $LiCoPO_4$* , XIV Krajowa Szkoła Nadprzewodnictwa „Nadprzewodnictwo i niejednorodne układy skondensowane”, Ostrów Wielkopolski, Polska, 13 - 17 października 2009 r., (plakat, zaprezentowany osobiście).
3. **A. Szewczyk**, M. Gutowska, J. Więckowski, A. Wisniewski, R. Puzniak, K. Conder, E. Pomjakushina, Yu. Kharchenko, N. F. Kharchenko, H. Schmid, *Layered cobaltites: thermal properties and phase transitions*, Joint European Magnetic Symposia JEMS 2010, Symposium „Magnetic Perovskites”, Kraków, Polska, 23 - 28 sierpnia 2010 r., (wykład zaproszony, wygłoszony przez prof. nzw. dr hab. Andrzeja Szewczyka).
4. **J. Więckowski**, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, A. Wiśniewski, R. Puźniak, R. Diduszko, Yu. Kharchenko, M. F. Kharchenko, H. Schmid, *Anisotropy and quasi-2D behavior of magnetoelectric  $LiCoPO_4$  compound*, The European Conference „Physics of Magnetism 2011” (PM'11), Poznań, Polska, 27 czerwca - 1 lipca 2011 r., (plakat, zaprezentowany osobiście).
5. **M. U. Gutowska**, J. Więckowski, A. Szewczyk, A. Wisniewski, R. Puzniak, K. Conder, E. Pomjakushina, Yu. Kharchenko, M. F. Kharchenko, H. Schmid, *Thermal properties of quasi-2D cobaltites*, 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Pekin, Chiny, 10 - 17 sierpnia 2011 r., (plakat, zaprezentowany przez dr Marię U. Gutowską).
6. **R. Puzniak**, J. Więckowski, M. Gutowska, A. Szewczyk, J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac, *Size effect on magnetic properties of  $LiFePO_4$  particles*, 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Pekin, Chiny, 10 - 17 sierpnia 2011 r., (plakat, zaprezentowany przez prof. dr hab. Romana Puźniaka).
7. **A. Szewczyk**, M. U. Gutowska, J. Więckowski, K. Conder, E. Pomjakushina, Yu. Kharchenko, M. F. Kharchenko, V. P. Gnezdilov, S. L. Gnatchenko, H. Schmid, *Thermal properties and phase transitions in quasi-2D magnetic structures of cobaltites and olivines*, European Materials Research Society EMRS 2011 Fall Meeting, Symposium: M „Recent progress in new superconductors and related multifunctional materials”, Warszawa, Polska, 19 - 22 września 2011 r., (wykład zaproszony, wygłoszony przez prof. nzw. dr hab. Andrzeja Szewczyka).
8. **A. Szewczyk**, M. U. Gutowska, J. Więckowski, S. Lewińska, N. Nedelko,

- Yu. Kharchenko, M. F. Kharchenko, M. Kowalczyk, A. Kulka, J. Molenda,  
*Quasi-2D magnetic oxides – their thermal and magnetic properties*,  
 3rd International Conference for Young Scientists „LOW TEMPERATURE PHYSICS”  
 (ICYS – LTP – 2012), Charków, Ukraina, 14 - 18 maja 2012 r., (wykład zaproszony,  
 wygłoszony przez prof. nzw. dr hab. Andrzeja Szewczyka).
9. **J. Wieckowski**, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, Yu. Kharchenko, M. F. Kharchenko,  
 M. Kowalczyk, N. Nedelko, S. Lewinska, A. Slawska-Waniewska, A. Kulka, J. Molenda,  
*Thermal and magnetic properties of LiNiPO<sub>4</sub> olivine*,  
 The 19th International Conference on Magnetism with SCES (Strongly Correlated  
 Electron Systems) (ICM 2012), Busan, Korea Południowa, 8 - 13 lipca 2012 r., (plakat,  
 zaprezentowany osobiście).
  10. **M. U. Gutowska**, J. Wieckowski, A. Szewczyk, W. Maziarz, N. Nedelko,  
 S. Lewinska, A. Slawska-Waniewska, M. Kowalczyk, A. Kolano-Burian,  
*Magnetocaloric properties of Ni-Co-Mn-In ribbon*,  
 The 19th International Conference on Magnetism with SCES (Strongly Correlated  
 Electron Systems) (ICM 2012), Busan, Korea Południowa, 8 - 13 lipca 2012 r., (plakat,  
 zaprezentowany przez dr Marię U. Gutowską).
  11. **A. Szewczyk**, M. U. Gutowska, S. Lewińska, J. Wieckowski, Y. Kharchenko,  
 M. F. Kharchenko, M. Kowalczyk, N. Nedelko, A. Ślawska-Waniewska, A. Kulka,  
 J. Molenda, *Phase transitions in LiNiPO<sub>4</sub> olivine – specific heat and torque studies*,  
 Joint European Magnetic Symposia JEMS 2012, Parma, Włochy, 9 - 14 września 2012 r.,  
 (wykład zaproszony, wygłoszony przez prof. nzw. dr hab. Andrzeja Szewczyka).
  12. **M. U. Gutowska**, J. Wieckowski, A. Szewczyk, W. Maziarz, N. Nedelko, S. Lewinska,  
 A. Slawska-Waniewska, M. Kowalczyk, A. Kolano-Burian,  
*Magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-In flakes*,  
 Joint European Magnetic Symposia JEMS 2012, Parma, Włochy, 9 - 14 września 2012 r.,  
 (plakat, zaprezentowany przez dr Marię U. Gutowską).
  13. **A. Szewczyk**, J. Wieckowski, M. U. Gutowska, K. Conder, E. Pomjakushina,  
 V. P. Gnezdilov, S. L. Gnatchenko, *Layered cobaltites: thermal properties, phase  
 transitions (and potential application in fuel cells?)*,  
 4th International Conference for Young Scientists „LOW TEMPERATURE PHYSICS”  
 (ICYS – LTP – 2013), Charków, Ukraina, 3 - 7 czerwca 2013 r., (wykład zaproszony,  
 wygłoszony przez prof. nzw. dr hab. Andrzeja Szewczyka).