



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

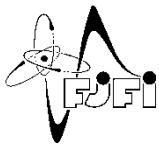


Magnetodielektrická vazba v EuTiO_3

Magnetodielectric coupling in EuTiO_3

Bakalářská práce

Autor: **Dalibor Repčák**
Vedoucí práce: **RNDr. Stanislav Kamba, CSc.**
Konzultant: **Mgr. Filip Kadlec, Dr.**
Akademický rok: 2016/2017



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra inženýrství pevných látek

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Dalibor Repčák**

Studijní program: **Aplikace přírodních věd**

Obor: **Inženýrství pevných látek**

Akademický rok: **2016/2017**

Název práce: **Magnetodielektrická vazba v EuTiO_3**
(česky)

Název práce: **Magnetodielectric coupling in EuTiO_3**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

EuTiO_3 je antiferomagnetický a incipientně ferroelektrický materiál, který vykazuje anomálně silnou spin-fononovou vazbu, díky níž permitivita pod Néelovou teplotou prudce klesá. Naopak ve vnějším magnetickém poli permitivita roste o 7%. V tenkých EuTiO_3 vrstvách narostlých s mechanickým napětím je možné indukovat ferroelektrické uspořádání a změnit antiferomagnetické na feromagnetické uspořádání. Předmětem bakalářské práce bude studium anizotropního magnetodielektrického jevu u EuTiO_3 keramik v THz i kHz oblasti. Pomocí THz spektroskopie budou též hledány spinové excitace. Experimenty budou realizovány na THz a infračerveném spektrometru v oddělení dielektrik Fyzikálního ústavu. Nízkofrekvenční magnetodielektrické měření bude provedeno ve společné magnetické laboratoři Fyzikálního ústavu a MFF UK.

Při řešení postupujte podle následujících bodů.

- I. Rešeršní část
 - 1) Fonony
 - 2) Infračervená a THz spektroskopie
 - 3) Radiofrekvenční dielektrická spektroskopie
 - 4) Modely pro vyhodnocování spekter

- II. Experimentální část
 - a. Nízkoteplotní infračervená a THz spektra EuTiO_3
 - b. THz měření v magnetickém poli do 7 T podél a kolmo na elektrickou polarizaci THz záření. Měření bude provedeno při teplotách do 2 K.

- c. Studium radiofrekvenční permitivity od 300 do 5 K. Při teplotách 2-50 K bude studována změna permitivity na magnetickém poli podél a kolmo na elektrické pole.
- d. Porovnání nízkofrekvenčních a vysokofrekvenčních magnetodielektrických dat. Příprava publikace do zahraničního impaktovaného časopisu.

Doporučená literatura:

- [1] Ch. Kittel: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985.
- [2] P. Brüesch, Phonons: Theory and Experiments II, III, (selected chapters) Springer-Verlag, Berlin 1982
- [3] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007. (selected chapters)
- [4] J. Vít, Studium multiferoik s hexaferitovou krystalovou strukturou, diplomová práce 2016
- [5] soubor odborných článků o EuTiO_3 , které předá školitel studentovi

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

RNDr. Stanislav Kamba, CSc. Fyzikální ústav AVČR.

Jméno a pracoviště konzultanta:

Mgr. Filip Kadlec, Dr., Fyzikální ústav AVČR.

Datum zadání bakalářské práce: 20. 10. 2016

Termín odevzdání bakalářské práce: 10. 7. 2017

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....
vedoucí katedry

.....
děkan

V Praze dne 20. 10. 2016

Poděkování:

Chtěl bych zde poděkovat především svému školiteli RNDr. Stanislavu Kambovi, CSc. za pečlivost, ochotu, vstřícnost, trpělivost a za poskytnutí kvalitního odborného i velice příjemného lidského zázemí při vedení mé bakalářské práce. Dále děkuji svému konzultantovi Mgr. Filipu Kadlecovi, Dr. a stejně tak jeho ženě Ing. Christelle Kadlec, Dr. za jejich odborný dohled, velkou trpělivost, vstřícnost a vždy pozitivní a přátelský přístup, kteréžto výrazně zkvalitnily a zpříjemnily experimentální část této práce. Poděkování míří také Ing. Martinu Kachlíkovi, Ph.D. za přípravu EuTiO_3 keramik, Mgr. Maximu Savinovi, Ph.D. za provedení měření v radiofrekvenčním oboru a Ing. Janu Drahokoupilovi, Ph.D. za provedení analýzy rentgenovou difrakcí. Následně patří obrovské poděkování mým rodičům za vytvoření v dané chvíli co možná nejlepších podmínek pro mé vzdělávání, rozvoj a seberealizaci. Nesmím také opomenout svého bratra, prarodiče a širší rodinu, kteří mi vždy byli, stejně jako mí rodičové, pevnou morální oporou. Jmenovitě bych ze své rodiny rád poděkoval Jiřímu Mikulovi, který ve mně vždy podněcoval zájem o vědu, a tak nepřímou, ale přesto výrazně, přispěl ke vzniku této práce. Poděkování patří i všem pedagogům, kteří se doposud podíleli na mém vzdělání, čímž mě posouvali stále vpřed. Konečně chci též vyjádřit vděk mým nejbližším přátelům, kteří mi dodávali optimismu, a tím přispěli ke zdárnému dokončení této práce.

Čestné prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechnu použitou literaturu.

V Praze dne 7. července 2017

Dalibor Repček

Název práce:

Magnetodielektrická vazba v EuTiO_3

Autor: Dalibor Repčák

Obor: Inženýrství pevných látek

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: RNDr. Stanislav Kamba, CSc., Fyzikální ústav AV ČR.

Konzultant: Mgr. Filip Kadlec, Dr., Fyzikální ústav AV ČR.

Abstrakt: Teoretická část práce se zabývá fonony, dielektrickými a magnetickými vlastnosti EuTiO_3 a rozбором mechanismů vedoucích k existenci magnetodielektrické vazby v něm. Druhá část práce představuje zejména infračervenou a terahertzovou spektroskopii, tedy techniky, které byly použity k měření vlastností EuTiO_3 keramik, a dále vysvětluje způsoby vyhodnocování spekter. Výsledky měření celkem osmi keramik (včetně jedné $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) jsou obsaženy v poslední kapitole. V teplotním intervalu 5 – 150 K se podařilo prokazatelně pozorovat měknutí dvou polárních fononů, které je příčinou vzrůstu statické permitivity s ochlazováním. Na základě pozorování dielektrické anizotropie (při 1 kHz) ve vnějším magnetickém poli předpovídáme rozštěpení měkkých fononů v přítomnosti tohoto pole. Rozštěpení bude o řád větší než u nedávno předpovězeného fononového Zeemanova jevu. Toto rozštěpení se v blízké budoucnosti chystáme ověřit pomocí terahertzové spektroskopie.

Klíčová slova: EuTiO_3 , fonony, infračervená spektroskopie, magnetodielektrická vazba, multiferoika, terahertzová spektroskopie

Title:

Magnetodielectric coupling in EuTiO_3

Author: Dalibor Repčák

Abstract: Theoretical part of the thesis deals with phonons, dielectric and magnetic properties of EuTiO_3 and with analysis of mechanisms leading to existence of magnetodielectric coupling in it. Following part of the thesis introduces mostly infrared and terahertz spectroscopy, which means techniques, that were used for investigation of EuTiO_3 ceramics, and also explains ways of spectra evaluation. Experimental results obtained on eight ceramics (including one $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) are summarized in the last chapter. In temperature range of 5 – 150 K, softening of two polar phonons was provably observed, which implicates an increase of static permittivity during cooling. Based on observation of dielectric anisotropy (at 1 kHz) in external magnetic field we predict soft phonon splitting in this field, namely one order higher than in case of recently predicted Zeeman's effect. We are going to verify this splitting in near future using the terahertz spectroscopy.

Key words: EuTiO_3 , infrared spectroscopy, magnetodielectric coupling, multiferroics, phonons, terahertz spectroscopy

Obsah

Úvod	11
1 Teoretická část	13
1.1 Fonony	13
1.1.1 Mřížka s jedním atomem v primitivní buňce	13
1.1.2 Mřížka s více atomy v primitivní buňce	14
1.1.3 Kvantování kmitů mřížky	15
1.2 Makroskopické veličiny užívané pro popis dielektrika	17
1.3 Struktura a fyzikální vlastnosti EuTiO_3	18
1.3.1 Strukturální popis	18
1.3.2 Elektrické a magnetické vlastnosti	19
1.3.3 Magnetodielektrická vazba	21
2 Metodika experimentu a vyhodnocování získaných výsledků	25
2.1 Základní spektroskopické vztahy	25
2.2 Infračervená spektroskopie	26
2.2.1 IČ spektrometr s Fourierovou transformací	27
2.3 Terahertzová spektroskopie	29
2.3.1 Tvorba terahertzových pulzů	29
2.3.2 Detekce terahertzového záření	30
2.3.3 Měření transmise terahertzovým spektrometrem	31
2.4 Modely pro vyhodnocování infračervených spekter	32
2.4.1 Lorentzův tříparametrový model	32
2.4.2 Čtyřparametrový model	33
2.5 Radiofrekvenční dielektrická spektroskopie	34
3 Výsledky měření	35
3.1 Příprava a vlastnosti vzorků	35
3.2 Výsledky měření v THz oboru	38
3.3 Analýza reflexních spekter	41
Závěr	49

Úvod

Poté, co byla před zhruba jedním stoletím v pevných látkách objevena vedle spontánní magnetické uspořádanosti (feromagnetismu) také uspořádanost elektrická, bylo vyvinuto značné úsilí směřující k vytvoření materiálu, který by současně disponoval oběma zmíněnými strukturními vlastnostmi, tzv. multiferoika. Studium multiferoik započalo již v 50. letech 20. století, ale teprve v novém tisíciletí, kdy byly objeveny klíčové teoretické poznatky o těchto materiálech, a kdy byly významně rozvinuty metody jejich zkoumání, se tato oblast výzkumu začala naplno rozrůstat. [1]

Výzkum na poli multiferoik je podněcován jak z důvodů akademických, tak i z důvodů technologických a aplikačních. Vzájemná svázanost feroelektrického a magnetického uspořádání by mohla vést k existenci nových vlastností, které ani jedna ze struktur samostatně nevykazuje. V případě silné provázanosti magnetických a elektrických vlastností materiálu (existence silné magnetoelektrické vazby) je slibná zejména možnost přímo ovlivňovat magnetické uspořádání, a tím i magnetické vlastnosti materiálu, elektrickým polem a naopak. Možnost takovéto kontroly by mohla významně posunout vývoj magnetických počítačových pamětí. Zápis i čtení magnetického bitu by mohly být uskutečněny za použití malého a krátkého napětíového pulzu namísto magnetické pole. Významně by se tak snížila spotřeba elektrické energie a zároveň by se zkrátil čas čtení i zápisu informace. Magnetický bit by navíc mohl být sklouben s bitem elektrickým, čímž by vznikla paměťová jednotka, která by měla čtyři základní stavy, což by vedlo k rozšíření kapacit paměťových zařízení. [1]

Oxid titaničito-europnatý (EuTiO_3) není klasickým multiferoikem. Jde sice o antiferomagnetický materiál pod Néelovou teplotou $T_N \sim 5$ K, ale feroelektrické uspořádání by u něj mělo teoreticky vzniknout až u záporných teplot, a proto se chová jako tzv. incipientní feroelektrikum. Nicméně je tento materiál zajímavý silnou magnetodielektrickou vazbou, která je pozorována hlavně pod T_N . Jeho permitivita, tedy vlastnost charakterizující elektrické vlastnosti látky, je totiž pod touto teplotou výrazně závislá na vnějším magnetickém poli. [2]

Pro studium elektrických a magnetických vlastností látek, včetně dynamiky jejich strukturních fázových přechodů a také dynamiky magnetoelektrické vazby, se velmi dobře hodí spektroskopické metody. Hlavní předností spektroskopie obecně je nedestruktivní charakter měření. Výhodou spektroskopických měření v infračervené oblasti je pak přímé pozorování kmitů krystalové mřížky v závislosti na teplotě, vnějším magnetickém poli a jiných podmínkách. Proto jsme i my při zkoumání chování keramik EuTiO_3 zvolili tyto metody, konkrétně jsme keramiky podrobili spektroskopickým experimentům zejména v infračervené a terahertzové oblasti, a to až do teploty 14, respektive 2 K. Při měření v THz oboru jsme navíc měli možnost měnit velikost homogenního magnetického pole až do hodnoty 7 T, a to buď ve směru rovnoběžném, anebo ve směru kolmém k elektrické polarizaci THz pulzu.

Kapitola 1

Teoretická část

1.1 Fonony

Makroskopické vlastnosti pevných látek jsou samozřejmě těsně svázány s jejich strukturou a mikroskopickými aspekty. Proto je vhodné zabývat se nejprve alespoň základním popisem krystalové mřížky, který pomůže odhalit její dynamiku a následně některé z ní plynoucí fundamentální vlastnosti. Je třeba mít na paměti, že všechny matematické modely fyzikální reality jsou jen více či méně zjednodušenými popisy podle toho, jaký jev se snaží postihnout a vysvětlit, a proto je vždy nutné nejprve provést zjednodušující předpoklady, které umožní konstrukci matematického modelu zkoumaného systému ve shodě s experimentálně pozorovanými veličinami.

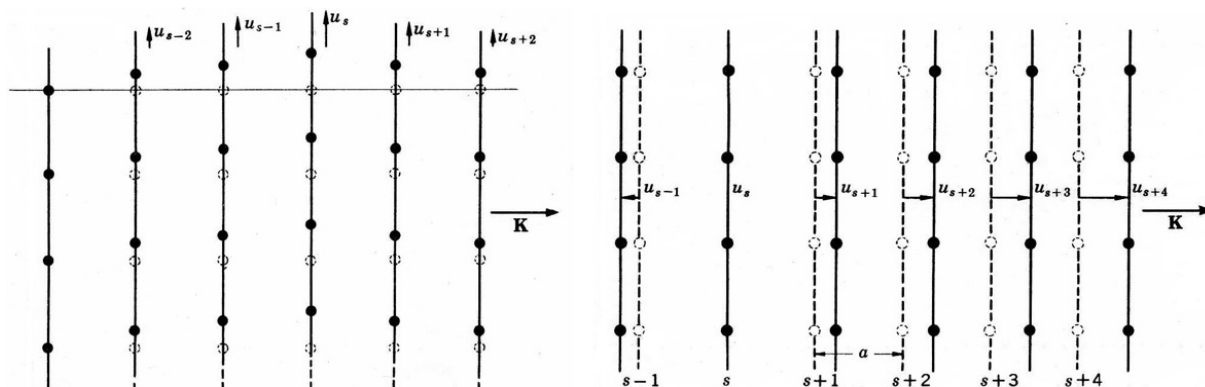
Tato kapitola o fononech shrne základní poznatky o kmitech krystalové mřížky, tak jak je uvádí Charles Kittel ve své knize *Úvod do fyziky pevných látek* [3]. Odvození zmíněných poznatků není cílem této bakalářské práce a lze je nalézt v uvedené publikaci nebo rovněž v obsáhlejší formě v knize *Phonons, theory and experiments I* [4].

Popis krystalové mřížky užitý v této kapitole se opírá o model tzv. ideálního krystalu, tj. nekonečně velkého krystalu s neporušenou strukturou [5]. Navíc budeme uvažovat pouze pružné kmity v krystalu, tzn. takové kmity, při kterých na sebe atomy působí silami, které jsou přímo úměrné odchylce od jejich rovnovážné vzdálenosti.

1.1.1 Mřížka s jedním atomem v primitivní buňce

Nejprve se pojd' me zabývat případem kmitů struktury s jedním atomem v kubické primitivní buňce. Nejjednodušší matematický model získáme pro vlny postupující ve směrech [100], [110] a [111]. Všechny atomové roviny se totiž v takovém případě pohybují ve fázi a mají výchylky buďto kolmé k vlnovému vektoru (levá část obr. 1.1) anebo rovnoběžné s ním (pravá část obr. 1.1). Výchylky rovin pak můžeme popsat jedinou souřadnicí a úloha se stává pouze jednorozměrnou.

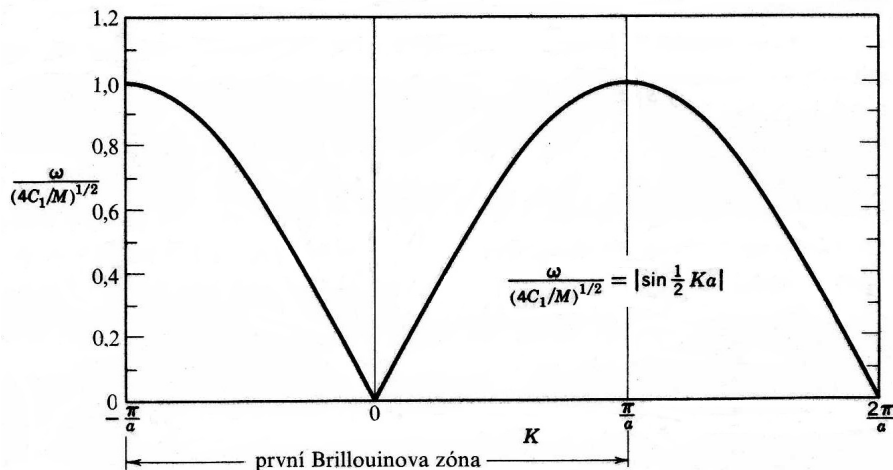
Pohyb rovin je posléze popsán rovnicí, která je diferenciální v čase a diferenční v prostoru. Stejně jako pro šíření vln v kontinuu hledáme řešení, pro která mají výchylky rovin časovou závislost $\exp(-i\omega t)$ vedoucí na postupnou vlnu a problém je dosazením předpokládaného řešení převeden pouze na diferenční rovnici vzhledem k výchylkám. Po vyřešení této rovnice a zpětném dosazení do časové diferenciální rovnice dostaneme disperzní relaci, tedy vztah mezi úhlovou frekvencí ω a vlnovým vektorem \mathbf{K} postupné vlny šířící se mřížkou, která za předpokladu, že interagují jenom nejbližší roviny, nabývá tvaru



Obrázek 1.1: Vlevo: Roviny atomů v rovnovážné poloze (čárkovaně). Vychýlené roviny atomů pro případ příčné vlny (plná čára). Vpravo: Roviny atomů v rovnovážné poloze (čárkovaně). Vychýlené roviny atomů pro případ podélné vlny (plná čára). (převzato z [3])

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M}[1 - \cos(Ka)], \quad (1.1)$$

kde M je hmotnost atomu, a označuje vzdálenost mezi sousedními rovinami (ta je ve třírozměrné mřížce závislá na směru šíření vlny) a C_1 reprezentuje silovou konstantu (konstantu úměrnosti mezi silou a výchylkou) vztaženou k jednomu atomu roviny. Uvedený disperzní vztah je znázorněn na obr. 1.2. Je zřejmé, že tento vztah je periodický s periodou $\frac{2\pi}{a}$. Interval této šířky se středem v nule je nazýván první Brillouinovou zónou. Postupně elastické vlny v krystalech jsou vždy jednoznačně popsány vektorem K z této zóny.

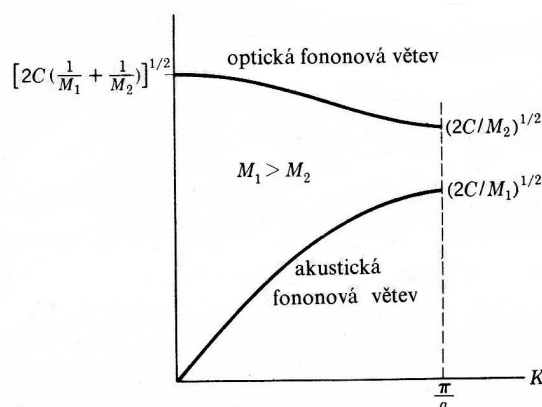


Obrázek 1.2: Závislost ω na K pro mřížku s jedním atomem v kubické primitivní buňce. (převzato z [3])

1.1.2 Mřížka s více atomy v primitivní buňce

Nechť jsou všechny předpoklady o stavbě krystalové mřížky a šíření vln stejné jako v předchozí kapitole s výjimkou počtu atomů v elementární buňce. Jsou-li v ní posazeny dva nerovnocenné atomy,

nebude potřeba řešit pouze jednu diferenciálně-diferenční rovnici, nýbrž soustavu dvou takovýchto rovnic, ze kterých vyplynou tentokrát dva disperzní vztahy. Hovoříme pak o akustické a optické fononové větvi (obr. 1.3).



Obrázek 1.3: Optická a akustická větev disperzního zákona pro lineární dvouatomovou mřížku se zobrazenými hodnotami frekvence v $K = 0$ a $K = K_{\max} = \pi/a$. (převzato z [3])

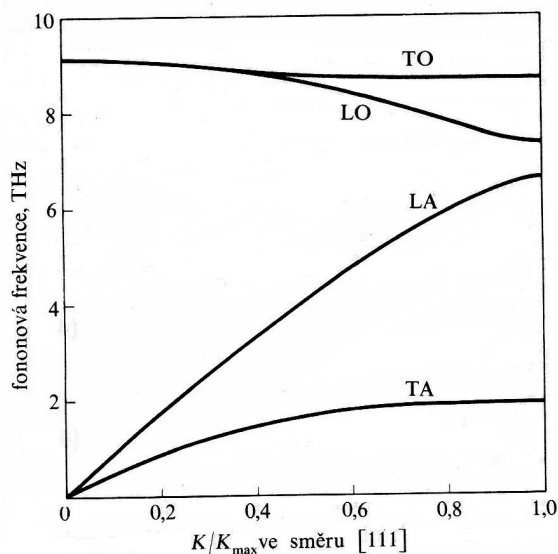
Pro krystal, jehož primitivní buňka má obecně p atomů a v němž připouštíme šíření vln libovolným směrem v třírozměrném prostoru, existuje v disperzním zákonu $3p$ větví, a sice 3 akustické a $3p - 3$ optických větví. Jak už bylo řečeno, rozlišujeme (co do způsobu kmitání vzhledem ke směru šíření) vlny podélné (longitudinální) a příčné (transverzální), a proto také některé akustické a optické větve zahrnují longitudinální vlny a jiné naopak vlny transverzální (obr. 1.4). Zatímco směr kmitání longitudinální vlny musí odpovídat směru jejího šíření, směr kmitání příčné vlny může být složen ze dvou vektorů kolmých ke směru šíření vlny. Z tohoto faktu obecně vyplývá dvojnásobná převaha počtu možných příčných vln nad počtem vln podélných. Ve vysoce symetrických krystalech však mohou být příčné vlny degenerovány. [3]

Kvalitativní rozdíl mezi kmity v akustické a optické větvi dobře ilustruje obr. 1.5. V případě optického vlnění kmitají atomy navzájem proti sobě tak, že jejich těžiště zůstává na místě. Pokud mají atomy opačné náboje (látka je polární), lze tyto vlny vyvolat elektrickým polem světelné vlny, a proto je tato větev nazývána optickou. Naopak v případě akustického vlnění se atomy a s nimi i jejich těžiště pohybují společně, podobně jako u dlouhovlnných akustických kmitů. Odtud je tedy odvozen název akustická větev. Akustické kmity mřížky lze vybudit působením vnějšího akustického vlnění a grupová rychlost akustických vln (rychlost zvuku) je dána směrnicí tečny k akustické fononové větvi ($v_g = \frac{d\omega(K)}{dK}$).

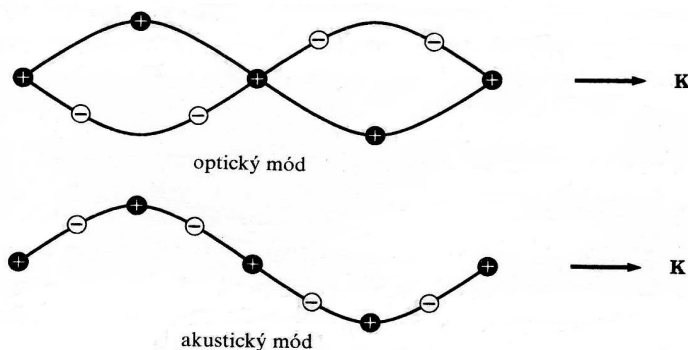
1.1.3 Kvantování kmitů mřížky

Při vyjadřování kinetické a potenciální energie krystalové mřížky, jakožto souboru n vázaných oscilátorů, lze s výhodou použít transformaci souřadnic, která převede celý systém na soubor n nezávislých harmonických oscilátorů. Tyto nezávislé klasické lineární harmonické oscilátory se pak převádí do řeči kvantové mechaniky (což je v případě částic mikrosvětla běžný a rozumný postup) tak, že jsou nahrazeny nezávislými kvantově-mechanickými lineárními harmonickými oscilátory, z nichž každý má energii

$$E = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n\right), \quad (1.2)$$



Obrázek 1.4: Experimentálně získané disperzní zákony ve směru [111] pro germanium při teplotě 80 K. (převzato z [3])



Obrázek 1.5: Příčné optické a příčné akustické vlny v lineární dvouatomové mřížce se stejnými vlnovými délkami. (převzato z [3])

kteřá závisí na úhlové frekvenci oscilátoru ω , hladině kvantového stavu n a je rovněž svázána s redukovanou Planckovou konstantou \hbar .

V důsledku transformace ke kolektivním souřadnicím je zvýšení energie mřížky prostřednictvím zvýšení hladiny kvantového oscilátoru s úhlovou frekvencí ω ekvivalentní vybuzení vibrační vlny s touž frekvencí. Taková elementární vibrační excitace (elastická vlna) je nazývána fononem a jde vlastně o kvantum energie analogické k fotonu. Fonony mohou být excitovány např. tepelně (včetně působení elektromagnetického záření) nebo pomocí nepružného rozptylu neutronů či fotonů v rentgenové oblasti. Jestliže je určitý harmonický mód excitován do stavu s kvantovým číslem n , znamená to, že je tento mód obsazený n fonony. Ze vztahu (1.2) lze nahlédnout, že i mód neobsazený žádným fononem nese energii $\frac{1}{2}\hbar\omega$, kterou nazýváme nulovou energií módu. Obsazenost jednotlivých módů závisí na teplotě. Důsledkem harmonické aproximace je nezávislost a tudíž nerozlišitelnost fononů se stejnou ω (fonony se chovají jako bosony), z které vyplývá, že se obsazenost harmonických módů řídí Boseho-Einsteinovou

statistikou. Střední počet fononů \bar{n} s energií $\hbar\omega$ za teploty T je dán vztahem

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}, \quad (1.3)$$

ve kterém k_B zastupuje Boltzmannovu konstantu. [3]

Mód s ω blízkou nule je obvykle nazýván měkkým módem, pokud nejde o akustický mód s malým vlnovým vektorem. Typicky se mluví o tzv. měknutí měkkého módu neboli poklesu frekvence měkkého módu v závislosti na teplotě. Měkké módy a jejich měknutí bývají spojeny se strukturními fázovými přechody v krystalech.

Fonon, který je charakterizován vlnovým vektorem \mathbf{K} interaguje s ostatními částicemi, např. elektrony, fotony či neutrony, jako kdyby měl hybnost $\hbar\mathbf{K}$. Ve skutečnosti však nejde o hybnost v pravém slova smyslu, neboť souřadnice fononu zahrnuje relativní souřadnice atomů (z důvodu provedené transformace souřadnic). Skutečná hybnost krystalu, daná součtem součinů hmotností a okamžitých rychlostí atomů, je zcela určena pouze hybností vyplývající z translačního pohybu krystalu jako celku. Skutečná hybnost fononu je tedy nulová a proto je veličina $\hbar\mathbf{K}$, která jej charakterizuje například v interakcích s částicemi, nazývána kvazihybností a fonon je v důsledku toho nazýván kvazičásticí. [3]

1.2 Makroskopické veličiny užívané pro popis dielektrika

Dielektrikum je především charakterizováno svou reakcí na přiložené elektromagnetické pole. Tuto reakci popisují komplexní permitivita, komplexní permeabilita a komplexní index lomu materiálu. Zmíněné veličiny jsou závislé na frekvenci přiloženého elektromagnetického pole. Komplexní permitivita a komplexní permeabilita

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad \mu(\omega) = \mu_1(\omega) + i\mu_2(\omega) \quad (1.4)$$

se skládají z permitivity látky ε_1 , její permeability μ_1 , dielektrických ztrát ε_2 a magnetických ztrát μ_2 . Tyto charakteristiky elektromagnetické odezvy jsou přímo spojeny s komplexním indexem lomu

$$N(\omega) = n_1(\omega) + in_2(\omega), \quad (1.5)$$

jehož reálnou částí je index lomu látky n_1 a imaginární částí je koeficient extinkce n_2 [6] Všechny takto definované skalární komplexní veličiny dobře popisují izotropní materiály (látky s kubickou symetrií). V případě popisu látek s nižší symetrií je třeba veličiny určitým způsobem rozšířit na tenzory. Všechny tři zmíněné komplexní veličiny jsou svázány vztahem

$$N^2(\omega) = \varepsilon(\omega)\mu(\omega). \quad (1.6)$$

Pouhým roznásobením komplexní permitivity s komplexní permeabilitou a porovnáním reálných a imaginárních částí obou stran rovnice lze odvodit vztahy

$$n_1^2 - n_2^2 = \varepsilon_1\mu_1 - \varepsilon_2\mu_2, \quad 2n_1n_2 = \varepsilon_1\mu_2 + \varepsilon_2\mu_1. \quad (1.7)$$

Oba dva vztahy se značně zjednoduší v případě aplikace na nemagnetické materiály (tj. běžná paramagnetika) u nichž platí $\mu_1 = 1$ a $\mu_2 = 0$ [6], a sice na tvar

$$n_1^2 - n_2^2 = \varepsilon_1, \quad 2n_1n_2 = \varepsilon_2. \quad (1.8)$$

Na závěr této sekce je ještě třeba doplnit, že se ve fyzice pevných látek a ve spektroskopii obzvlášť užívá při popisu záření jak veličin frekvence či úhlové frekvence (udávané v jednotkách Hz či eV), tak tzv. vlnového čísla (neboli vlnočtu)

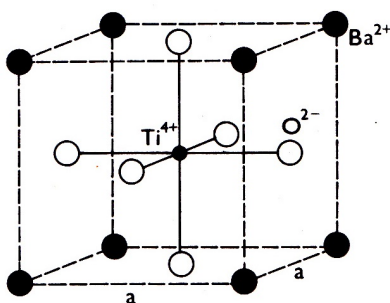
$$\nu = \frac{1}{\lambda}, \quad (1.9)$$

který reprezentuje počet vln daného záření na jednotce délky, typicky na jednom centimetru, proto se často používají jednotky cm^{-1} . Z této duality vyplývá terminologická nejednoznačnost, kdy se například hovoří o frekvenci fononu, a ta je udána v jednotkách cm^{-1} .

1.3 Struktura a fyzikální vlastnosti EuTiO_3

1.3.1 Strukturní popis

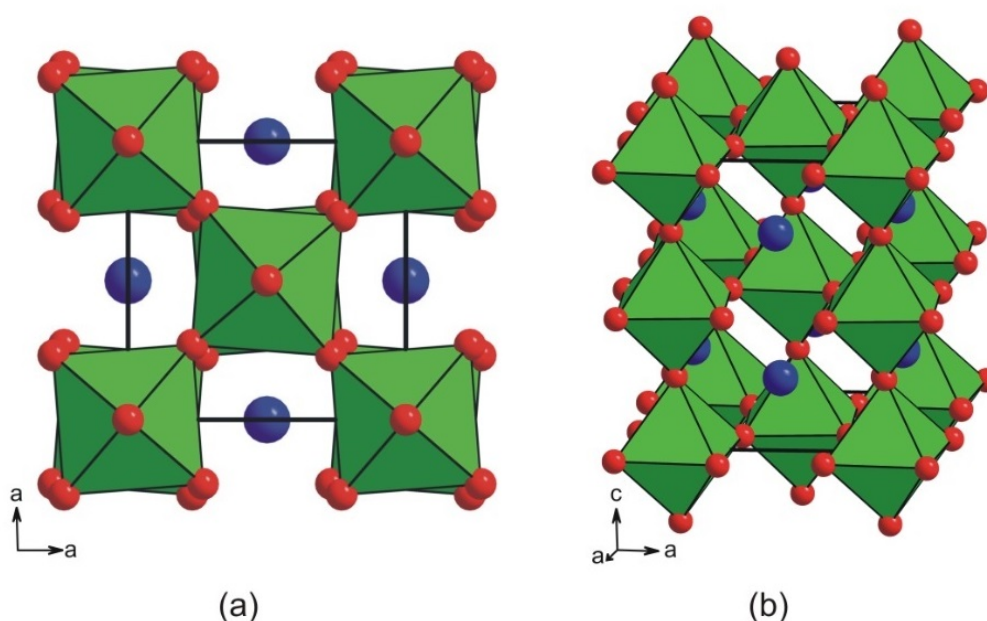
Oxid titaničito-europnatý EuTiO_3 krystaluje za pokojové teploty v tzv. perovskitové struktuře, která nese název po minerálu - CaTiO_3 , jehož strukturu poprvé popsal mineralog Gustav Rose v roce 1839 a nazval ji Perovskit na počest svého ruského sponzora a mineraloga Lva Perovského. [7] Perovskitová struktura se vyznačuje prostorovou grupou $Pm\bar{3}m$, která je jednou z prostorových grup charakterizovaných bodovou grupou O_h (kubická bodová grupa oktaedru se středem souměrnosti). Bázi struktury perovskitů tvoří vždy ionty sloučeniny s obecným vzorcem ABX_3 . V případě EuTiO_3 jsou to kationty Eu^{2+} a Ti^{4+} a 3 anionty O^{2-} . Z ilustrace perovskitové struktury (obr. 1.6) lze nahlédnout, že čtyřmocný B kationt zaujímá pozici ve středu elementární buňky, dvoumocný A kationt okupuje její vrcholy a aniont se vyskytuje ve středech jejích stěn. Kyslíkové anionty tedy tvoří vrcholy oktaedru. Jako perovskit krystalují rovněž sloučeniny BaTiO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3 , CaZrO_3 , PbTiO_3 či SrTiO_3 . [5]



Obrázek 1.6: Struktura BaTiO_3 - perovskitová struktura. (převzato z [5])

Právě posledně jmenovaný, oxid titaničito-stroncatý, je strukturně blízkým příbuzným k oxidu titaničito-europnatému. Stroncium i europium mají v těchto oxidech stejnou valenci 2+ a oba kationty mají také velmi podobný iontový poloměr, proto SrTiO_3 a EuTiO_3 mají při 300 K prakticky stejné mřížkové parametry ($a \sim 3,91 \text{ \AA}$). SrTiO_3 je navíc jedním z nejlépe prostudovaných perovskitů, a proto se při určování struktury EuTiO_3 od počátku vycházelo z podobnosti s SrTiO_3 . EuTiO_3 byl syntetizován již v roce 1953 [8], ale pozornost na něj byla soustředěna až na přelomu tisíciletí, kdy byly objeveny jeho zajímavé magnetické a magnetodielektrické vlastnosti. [2]

Skupina kolem A. Bussmann-Holder v roce 2011 teoreticky předpověděla, že EuTiO_3 by měl podobně jako SrTiO_3 prodělat strukturální fázový přechod z kubické do tetragonální struktury a objevila tento přechod u 282 K při měření měrného tepla. [9] Dvě nezávislé strukturální práce potvrdily tento přechod pomocí měření práškové rentgenové difrakce a pozorovaly rozštěpení kubických mřížkových parametrů na dva tetragonální. [10], [11] Při fázovém přechodu do tetragonální struktury s prostorovou grupou $I4/mcm$ dochází k antifázové rotaci kyslíkových oktaedrů kolem osy c , a proto má nízkoteplotní tetragonální buňka dvojnásobnou velikost (obr. 1.7). [10] Podle notace A. M. Glazera, který se zabýval obecnými případy rotace kyslíkových oktaedrů a jejich vlivem na strukturu v perovskitových materiálech, je možné strukturální fázový přechod v EuTiO_3 označit jako $a^0a^0c^-$, což značí, že podél os a a b nedochází k žádným rotacím a oktaedry antifázově rotují jen kolem osy c . [12]



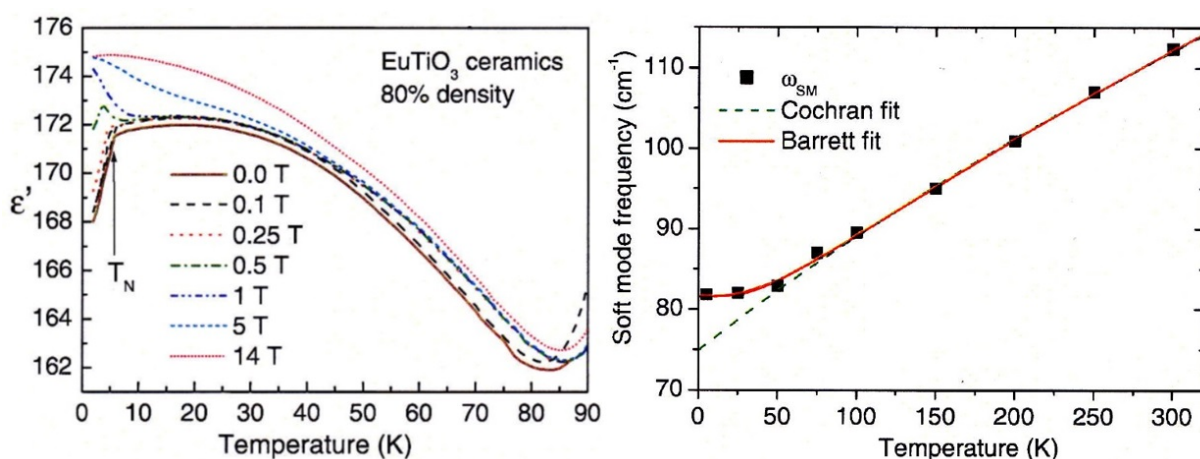
Obrázek 1.7: Ilustrace rotace kyslíkových oktaedrů v EuTiO_3 . Oktaedry v sousedních vrstvách ve směru osy c rotují vždy opačným směrem (antifázová rotace ve směru c). Červené kuličky značí ionty kyslíku, které tvoří zelené oktaedry, a modré kuličky značí ionty europia. Ionty titanu jsou vždy umístěny v těžišti oktaedrů. (obrázek laskavě poskytl J. Drahokoupil - vytvořeno podle dat v práci Goian V. a kol. [11])

1.3.2 Elektrické a magnetické vlastnosti

Strukturální fázový přechod z grupy $Pm\bar{3}m$ do tetragonální grupy prodělává i BaTiO_3 . V jeho případě se ale jedná o grupu $P4mm$. Při tomto přechodu nedochází k antifázovým rotacím kyslíkových oktaedrů (velikost primitivní buňky se nemění), nýbrž se vysunuje iont Ti vůči kyslíkovým oktaedrům, a tak vzniká elektrický dipólový moment. Vlivem vzájemných interakcí se tyto dipóly v určité oblasti, které říkáme doména, srovnávají podél stejné osy a vzniká tak feroelektrické uspořádání. Takováto struktura je elektrickým analogem k feromagnetickému uspořádání, tedy je typická vznikem oblastí, které nesou nenulový vektor polarizace, a které jsou odděleny doménovými stěnami. Při působení vnějšího elektrického pole reaguje feroelektrický materiál obdobně jako feromagnetický materiál na magnetické pole, tj. vektory polarizace jednotlivých domén se uspořádají jedním směrem a polarizační křivka má tvar hysterezní

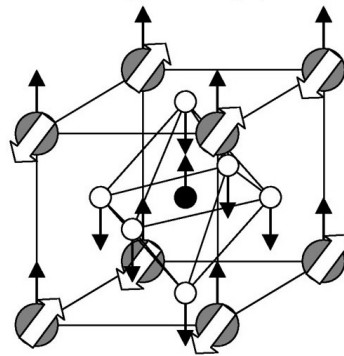
smyčky stejně jako magnetizační křivka feromagnetika. Typickým znakem přechodu do feroelektrického stavu je teplotní průběh statické permitivity $\varepsilon_1(0)$ (nemusí jít přímo o statickou permitivitu, ale stačí permitivita nízkofrekvenční, tzn. pro frekvence nižší než jsou frekvence fononů). $\varepsilon_1(0)$ s teplotou blížící se fázovému přechodu z paraelektrického do feroelektrického stavu prudce narůstá a svého maxima nabývá právě při teplotě onoho přechodu. [13]

EuTiO₃ vykazuje podobně jako SrTiO₃ antiferodistortivní přechod. Při tomto přechodu se sice kubická struktura mění do tetragonální, ale děje se tak vlivem rotace kyslíkových oktaedrů, a proto k feroelektrické polarizaci nedochází. Nicméně permitivita u obou materiálů anomálně roste s ochlazováním do heliových teplot, jako by se struktura blížila k teplotě feroelektrického fázového přechodu. K přechodu ovšem nikdy nedojde, protože kvantové fluktuační při nízkých teplotách tomuto přechodu zabrání. Proto se oba materiály nazývají incipientní feroelektrika. V případě SrTiO₃ se tento pojem dále rozšiřuje a hovoří se o tzv. kvantovém paraelektriku. Důvod terminologické rozdílnosti je ten, že hypotetická teplota feroelektrického přechodu u SrTiO₃ je kolem 30 K, zatímco u EuTiO₃ je tato hypotetická teplota, určená z extrapolované teplotní závislosti permitivity, negativní (−220 K). Podle Katsufujiho a Takagiho [2] má vzrůst $\varepsilon_1(0)$ u EuTiO₃ na svědomí měknutí (pokles frekvence) nízkofrekvenčního transverzálního optického (TO) fononu společně s poklesem teploty (jak souvisí permitivita látky na frekvencích přítomných fononů bude rozebráno v sekci o modelech vyhodnocování infračervených spekter). Tento měkký fonon je polární neboli aktivní v infračervených spektrech, proto je infračervená spektroskopie nástrojem k jeho pozorování. Katsufujiho a Takagiho tvrzení o měknutí fononu bylo ověřeno skupinou z Fyzikálního ústavu kolem S. Kamby. [14] Výsledky měření této skupiny jsou zaneseny v grafu na obr. 1.8. Sledujeme-li teplotní závislost permitivity měřenou v nulovém magnetickém poli, vidíme, že velikost permitivity s klesající teplotou roste, až se pod teplotou ~ 30 K začíná ustalovat, pak mírně klesá a kolem teploty 5 K dokonce dochází k jejímu prudkému poklesu. Tento průběh koresponduje s naměřeným průběhem frekvence měkkého módu v pravé části obrázku, kde se jeho měknutí prokazatelně začíná saturovat při teplotě ~ 50 K. Pokles permitivity pod T_N by měl být vyvolán vzrůstem frekvence měkkého módu. To ale není na obr. 1.8 přímo vidět, protože IČ měření nebyla pod 5 K z experimentálních důvodů provedena. [14]



Obrázek 1.8: Vlevo: Teplotní závislost permitivity v EuTiO₃ keramice, která byla změřena při frekvenci elektrického pole 1 kHz a různé velikosti vnějšího magnetického pole. Néelova teplota přechodu materiálu do antiferomagnetického stavu je v grafu vyznačena T_N . Vpravo: Teplotní závislost frekvence měkkého fononu (ω_{SM}). (převzato z [14])

Navzdory podobnostem EuTiO_3 a SrTiO_3 v oblasti struktury a elektrických vlastností vykazují obě látky odlišné magnetické uspořádání. Zatímco se SrTiO_3 chová jako klasické paramagnetikum, EuTiO_3 přechází s ochlazováním při Néelově teplotě $T_N = 5,3$ K do antiferomagnetického (AFM) stavu (europnatý kationt má ve valenční slupce sedm nespárovaných elektronů, které se dalekodosahově uspořádají). [17] Studium struktury polykrystalického vzorku pomocí neutronové difrakce ukázalo, že se jedná o tzv. AFM strukturu typu G neboli uspořádání, kdy je možné krystalickou mřížku rozdělit na dvě magnetické podmřížky. [17] Každá z podmřížek obsahuje kationty Eu^{2+} s paralelním spinovým uspořádáním a zároveň jsou spiny obou podmřížek vzájemně antiparalelní. Jinými slovy ke každému kationtu Eu^{2+} náleží 6 nejbližších sousedů Eu^{2+} s antiparalelním spinem a 12 druhých nejbližších sousedů Eu^{2+} s paralelním spinem (viz obr. 1.9). Bylo také zjištěno, že při teplotě 1,3 K roste magnetický moment v EuTiO_3 s vnějším magnetickým polem lineárně až do velikosti pole 1 T a pro pole vyšší než 1,4 T se zastaví na hodnotě $6,93 \mu_B$, kde μ_B značí Bohrov magneton. [17]



Obrázek 1.9: Krystalová struktura EuTiO_3 . Šedé, bílé a černé kroužky odpovídají iontům Eu^{2+} , Ti^{4+} , respektive O^{2-} . Tlusté bílé šipky reprezentují antiferomagnetické uspořádání Eu^{2+} spinů. Tenké černé šipky souvisí s částicovým pohybem měkkého módu. (převzato z [2])

Práce Fennie a Rabe [18] se zabývala výpočtem frekvence měkkého módu EuTiO_3 v AFM fázi, který vycházel z metody prvních principů. Tuto frekvenci stanovili na hodnotě 77 cm^{-1} . Z experimentálních dat skupiny kolem S. Kamby vyplývá, že měkký mód měkne ze 112 cm^{-1} při teplotě 300 K až k hodnotě 82 cm^{-1} při teplotě 6 K, což naznačuje správnost výpočtů frekvence měkkého módu v práci Fennie a Rabe. Pozdější práce [11] ještě ukázala, že měkký mód je rozštěpený vlivem tetragonální struktury. [14] S vidinou dostupnosti kvalitnějších keramik EuTiO_3 oproti dřívějšímu jsme jako jeden z cílů této bakalářské práce vytyčili opětovné pozorování a potvrzení měknutí nízkofrekvenčního módu s klesající teplotou až do 7 K.

1.3.3 Magnetodielektrická vazba

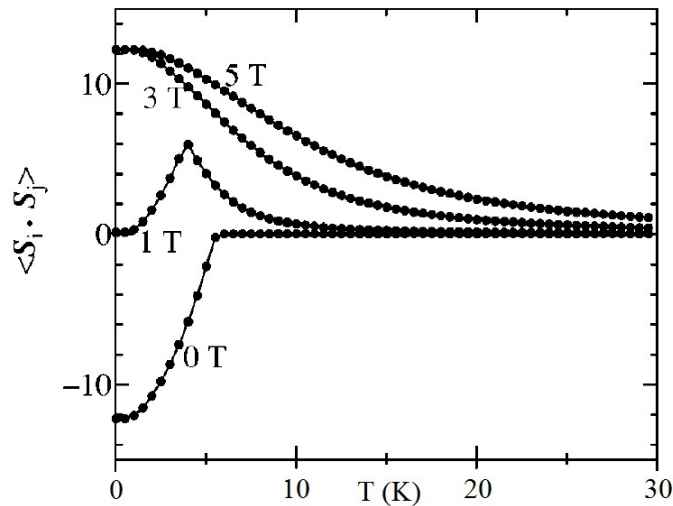
Katsufuji a Takagi zjistili, že je pod T_N průběh statické nebo nízkofrekvenční permitivity $\varepsilon_1(0)$ u EuTiO_3 v závislosti na teplotě silně svázán s velikostí vnějšího magnetického pole [2], což je důkazem velkého vlivu magnetického uspořádání na kmity krystalické mřížky. Tuto vazbu permitivity látky na přiložené magnetické pole nazýváme magnetodielektrickou vazbou (jevem). Podobnou závislost, jakou naměřili japonští fyzikové, se podařilo získat i zmíněné skupině kolem S. Kamby, a tím výsledky potvrdit (česká skupina použila EuTiO_3 keramiky, zatímco japonské duo provedlo měření na monokrystalu, takže se absolutní hodnoty permitivit lišily, nicméně závislost na teplotě i magnetickém poli byla kvalitativně velmi podobná). [14] Výsledky experimentů české skupiny jsou na obr. 1.8. Vidíme z něj,

že zatímco při nulovém vnějším poli dochází v EuTiO_3 pod T_N k prudkému poklesu $\varepsilon_1(0)$, tak se zvyšující se velikostí pole pokles $\varepsilon_1(0)$ ustává, až se nakonec při dostatečné velikosti magnetického pole trend obrátí a $\varepsilon_1(0)$ s poklesem teploty nadále roste. Materiál se pak z elektrického hlediska skutečně chová jako incipientní ferroelektrikum.

Katsufuji a Takagi se domnívají, že frekvence měkkého módu je závislá na spinovém uspořádání kationtů Eu^{2+} , neboť se změnou jejich uspořádání očekávají změnu hybridizace orbitalů europia vůči orbitalům $2p$ patřícím kyslíku. Tato spin-orbitální vazba má podle nich za následek tvrdnutí měkkého fononu pod T_N . Závislost $\varepsilon_1(0)$ na přiloženém magnetickém poli je pak zřejmým důsledkem této předpovědi, jelikož je část spinů po přiložení pole přeorientována, má působení pole vliv na frekvenci měkkého módu (to bylo experimentálně potvrzeno v práci [15]). Japonští vědci nicméně pokročili v teorii i ke kvantitativní analýze, když z teoretického modelu předpokládajícího interakce Eu^{2+} s nejbližšími a druhými nejbližšími europnatými ionty a zároveň předpokládajícího kubickou symetrii mřížky dokázali extrahovat vztah

$$\varepsilon_1(T, H) = \varepsilon_{1T}(T)(1 + \alpha \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle), \quad (1.10)$$

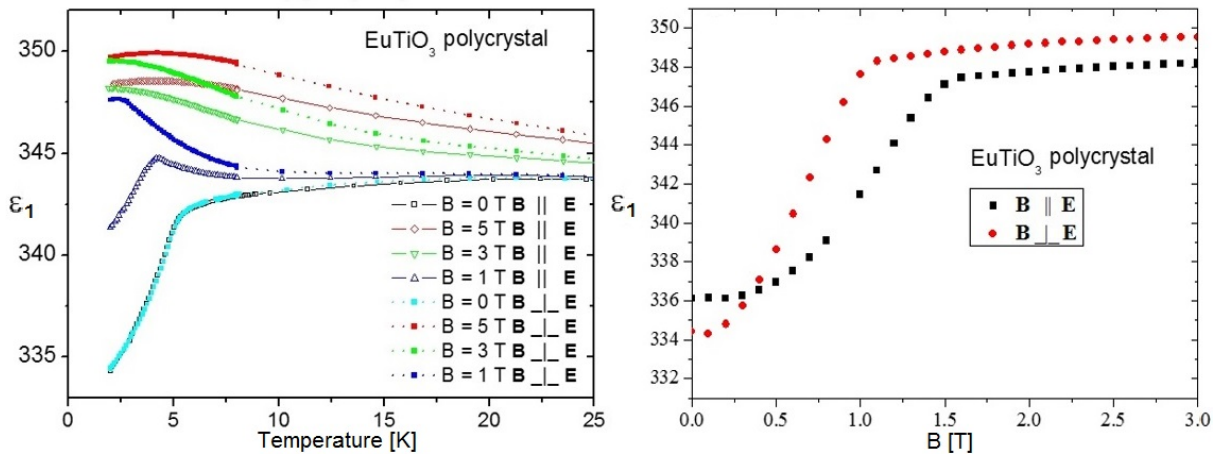
předpovídající závislost statické permitivity EuTiO_3 na teplotě T a intenzitě magnetického pole H jako funkci statické permitivity bez spinové korelace $\varepsilon_{1T}(T)$ (získá se proložením naměřených dat a extrapolací fitovací křivky pod T_N), parametru provázání spinové korelace a statické permitivity α (opět se získá fitováním) a samotné spinové korelace $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$, kde \mathbf{S}_i a \mathbf{S}_j jsou průměrné velikosti spinů Eu^{2+} v jedné a druhé magnetické podmřížce. [2] Je jasné, že $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ závisí jak na T , tak na H . V důsledku tepelného pohybu totiž nejsou spiny v podmřížkách přesně rovnoběžné a chaotičnost jejich pohybu s rostoucí teplotou roste, a proto $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ klesá. Přesné výpočty korelační spinové funkce $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$, které byly japonskými vědci provedeny na základě několika zjednodušujících předpokladů, jsou na obr. 1.10.



Obrázek 1.10: Teoreticky vypočítané průběhy spinové korelační funkce $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ v závislosti na teplotě T a přiloženém magnetickém poli. (převzato z [2])

Představený teoretický model byl následně samotnými autory také experimentálně potvrzen. [2] Naměřená data $\varepsilon_1(T, H)$ dobře souhlasila s teoretickou předpovědí nejen pro teploty pod, ale i nad T_N . Ostatně v souladu s modelem jsou i výsledky na již dříve diskutovaném obr. 1.8. Před nějakou dobou se však na Fyzikálním ústavu podařilo změřit rozštěpení permitivity keramiky EuTiO_3 při frekvenci

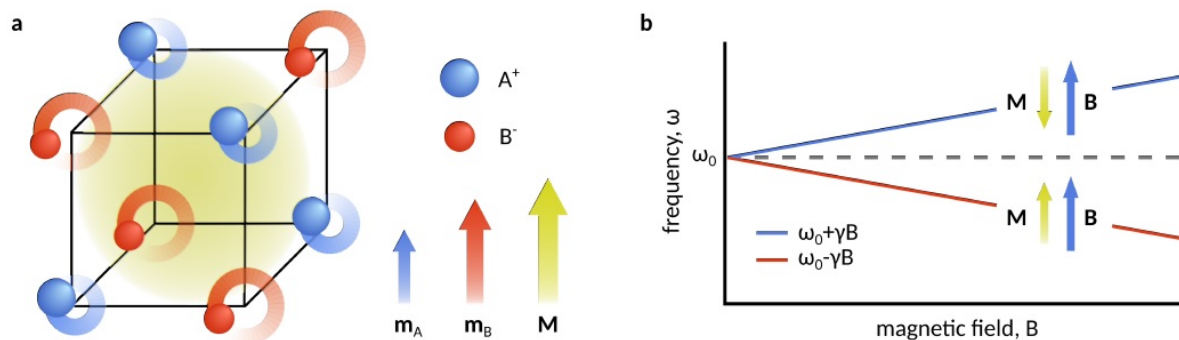
1 kHz (tj. nízkofrekvenční permitivita) v závislosti na směru působení vnějšího magnetického pole, tzn. podle toho, zda byla permitivita měřena podél nebo kolmo na statické magnetické pole (výsledky jsou prezentovány na obr. 1.11). Při teplotě 2 K a poli 1 T bylo rozštěpení relativní permitivity ~ 6 , což při absolutní hodnotě permitivity použité keramiky ~ 300 znamená přibližně dvouprocentní rozštěpení. Ze strukturního hlediska jsou v keramikách (tj. polykrystalech) všechny směry ekvivalentní, vzniklá anizotropie je tedy vyvolaná magnetickým polem. Závislost permitivity látky na orientaci magnetického pole ale Katsufujiho a Takagiho model nepředpovídal.



Obrázek 1.11: Vlevo: Teplotní závislosti permitivity ϵ_1 keramiky EuTiO_3 při frekvenci měřícího elektrického pole 1 kHz. Permitivita byla měřena pro různé velikosti přiloženého magnetického pole ve dvou konfiguracích - kolmo k magnetickému poli a rovnoběžně s ním. Vpravo: Závislost permitivity ϵ_1 keramiky EuTiO_3 na velikosti magnetického pole B opět ve stejných dvou konfiguracích. Frekvence měřícího elektrického pole byla 1 kHz a teplota 2 K.

V souvislosti s anizotropií permitivity v závislosti na směru působení přiloženého magnetického pole vyšel nedávno článek švýcarských teoretiků D. M. Jurascheka, M. Fechnera, A. V. Balatskyho a N. A. Spaldin, který popisuje tzv. fononový Zeemanův jev. [16] Ten je založen na faktu, že s dopadem kruhově polarizovaného THz záření jsou v materiálu buzeny polární fonony šířící se stejným směrem, ale kmitající v navzájem kolmých směrech a s obecně odlišnými fázemi (pro jednoduchost berme kubickou či tetragonální mřížku, ve kterých jsou oba směry kmitání ekvivalentní a fonony mají stejnou frekvenci). Tyto vibrace způsobí, že se ionty látky pohybují po uzavřených trajektoriích (nemusí jít nutně o kružnice), a generují tak magnetické momenty, které jsou vzhledem k vlastnostem polárních vibrací srovnány v jednom směru (viz levá část obr. 1.12). V látce tedy vzniká nenulový vektor magnetizace \mathbf{M} . Umístěním materiálu do homogenního magnetického pole o velikosti B by mělo podobně jako u klasického Zeemanova jevu dojít ke změně energie (frekvence) obou fononů - v případě orientace pole B paralelně s magnetizací \mathbf{M} k poklesu frekvence a naopak v případě antiparalelní orientace B a \mathbf{M} k jejímu vzrůstu. Změna frekvence fononů závisí též na velikosti magnetického pole B , což je přehledně zaneseno v pravé části obr. 1.12. Po rozštěpení fononů by měla jako důsledek vzniknout i dielektrická anizotropie v magnetickém poli.

Práce švýcarských fyziků však předpokládá Zeemanovské rozštěpení frekvence módu ležícího kolem 1 THz jen přibližně 1 GHz, a to navíc při obrovském poli $B = 50$ T. [16] To je změna o velikosti pouhé desetininy procenta původní frekvence fononů, která jako taková vyvolá změnu permitivity, jež je



Obrázek 1.12: Magnetické momenty iontových smyček. Vlevo: Pohyb iontů ve dvouatomárním A^+B^- materiálu. Pohyb je způsoben interakcí dvou vzájemně kolmých fononů a vytváří magnetické momenty o velikostech m_A a m_B . V případě polárních optických fononů míří vektory m_A a m_B stejným směrem a vytváří nenulový vektor magnetizace o velikosti M . Vpravo: Schéma fononového Zeemanova jevu jako funkce vnějšího magnetického pole B . Fonon vytvářející magnetizaci M ve směru paralelním s B má nižší energii než fonon vytvářející M antiparalelně k B . (převzato z [16])

o řád menší, než jsme schopni v THz a radiofrekvenčních experimentech na Fyzikálním ústavu měřit. Anizotropie permitivity na frekvenci 1 kHz, která byla u nás na ústavu změřena vlivem různé orientace magnetického pole o velikosti pouhého 1 T, tedy s velkou pravděpodobností nesouvisí s fononovým Zeemanovým jevem. Jako možné vysvětlení této anizotropie se nabízí zobecnění Katsufujiho a Takagiho modelu, tedy jeho převedení do tenzorové formy. To však nebylo cílem této bakalářské práce. Ta měla cíl daleko skromnější, pokusit se pozorovat změnu permitivity EuTiO_3 keramik v magnetickém poli v THz oblasti. Konkrétně mělo jít o měření nízkoteplotní (pod T_N) THz permitivity při různě velkých magnetických polích ve dvou uspořádáních: B rovnoběžně s elektrickou složkou E^ω THz pulzu a B kolmo na E^ω .

Kapitola 2

Metodika experimentu a vyhodnocování získaných výsledků

2.1 Základní spektroskopické vztahy

Spektroskopie je obor zabývající se zkoumáním vlastností spekter daného vzorku, což jsou obecně funkce fyzikálních veličin, které jsou závislé na frekvenci dopadajícího záření. Spektroskopické experimenty se typicky zaměřují na studium elementárních excitací v pevných látkách nutných např. pro určení elektronové struktury, zakázaného pásu, fononů atd.. Po dopadu viditelného či infračerveného záření na vzorek mohou být v látce aktivovány optické fonony, které jsou vyvolávány elektrickou složkou dopadající vlny. Takto mohou být vybuzeny pouze excitace, které jsou svázány se změnou elektrického dipólového momentu. Další, nepolární excitace, mohou být studovány pomocí Ramanova rozptylu. [19]

Proberme také, jaké fonony, co do velikosti jejich vlnového vektoru, jsou vlastně působením infračerveného nebo terahertzového záření v našich experimentech excitovány. Vlnové délky IČ a THz záření se pohybují řádově mezi mikrometrem a milimetrem, takže vzhledem k velikosti hranice Brillouinovy zóny $\frac{2\pi}{a}$, kde mřížkový parametr a je řádově v desetinách nanometru, a vzhledem ke vztahu $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ mezi vlnovou délkou záření λ a velikostí jeho vlnového vektoru k , je jasné, že při experimentech jsou v jednotlivých fononových větvích excitovány fonony ležící prakticky ve středu Brillouinovy zóny (řádově ve vzdálenostech desetitisícin její pološířky a menších).

Záření dopadající na vzorek může být buďto zrcadlově odraženo (reflexe), absorbováno, může projít vzorkem (transmise) nebo může být rozptýleno na povrchu. V případě dobře vyleštěných vzorků je ovšem možné rozptyl zanedbat. Intenzita dopadajícího svazku I_0 se tedy rozdělí na intenzitu odraženého svazku I_R , intenzitu prošlého svazku I_T a intenzitu původního svazku, která byla absorbována I_A . Ze zákona zachování energie pak musí platit

$$\frac{I_R}{I_0} + \frac{I_A}{I_0} + \frac{I_T}{I_0} = \tilde{R} + \tilde{A} + \tilde{T} = 1, \quad (2.1)$$

kde \tilde{R} je "zdánlivá" odrazivost ("zdánlivá" reflektivita), \tilde{A} je "zdánlivá" absorpce a \tilde{T} je "zdánlivá" propustnost ("zdánlivá" transmisivita) vzorku. "Zdánlivé" jsou tyto veličiny proto, že "skutečná" odrazivost je definována pomocí nekonečně tlustého vzorku u něžž můžeme zanedbat transmissi a "skutečná" transmise je též určena konkrétnějším způsobem, jak uvidíme později. [20]

Se "skutečnou" odrazivostí i transmisivitou záření u dielektrika jsou spojeny jiné jeho makroskopické vlastnosti, o kterých byla řeč výše - komplexní permitivita, permeabilita a index lomu. V případě měření odrazu dostatečně tlustého vzorku na to, aby mohla být zanedbána transmise, a v případě dopadu svazku ve směru blízkém k normále povrchu platí pro jeho "skutečnou" odrazivost vzorec [21]

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - \sqrt{\mu(\omega)}}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + \sqrt{\mu(\omega)}} \right|^2. \quad (2.2)$$

Je-li vzorek nemagnetický ($\mu_1 = 1$ a $\mu_2 = 0$), dá se předešlý vztah zapsat také ve tvaru [20]

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2}. \quad (2.3)$$

Pro "skutečnou" transmisivitu materiálu ve formě paralelní destičky o tloušťce r lze jednoduchým způsobem odvodit [20] relaci

$$T = \frac{I(r)}{I(0)} = e^{-Lr} \wedge L(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} n_2, \quad (2.4)$$

kde $I(r)$ je intenzita záření v hloubce r pod povrchem materiálu, $I(0)$ je intenzita záření v nulové hloubce pod povrchem vzorku a c je rychlost světla. Tato relace je též známa jako Beerův zákon [20].

2.2 Infračervená spektroskopie

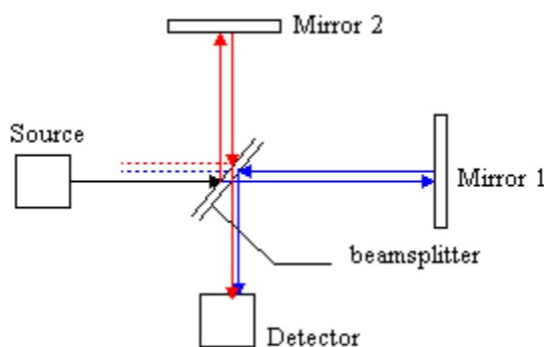
Infračervená spektroskopie využívá záření o vlnočtu $\nu = 10 - 12500 \text{ cm}^{-1}$. Formálně se tento spektrální rozsah ještě člení na blízké infračervené pásmo ($\nu = 4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$), střední infračervené pásmo ($\nu = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) a daleké infračervené pásmo ($\nu = 10 - 400 \text{ cm}^{-1}$), které se již překrývá s oblastí všeobecně nazývanou jako terahertzové záření. Spektrální pásma infračervené oblasti získaly svá přívlastka "blízké", "střední" a "daleké" podle velikosti odstupů od oboru viditelného světla ve spektru elektromagnetických vln.

Infračervené (IČ) záření je ve spektroskopii důležité právě vzhledem k frekvencím, kterými jsou jeho vlny charakterizovány. Ty jsou totiž kompatibilní s frekvencemi vibrací molekul či s frekvencemi fononů a magnonů (magnetické excitace) v pevných látkách. Proto je infračervená spektroskopie mocným nástrojem pro klasifikaci fyzikálních jevů a studium jejich dynamiky, pro odhalení vzájemného působení sil a existence chemických vazeb v pevných látkách, kapalinách i plynech, ať už jsou tyto látky anorganického či organického původu.

Mimo širokou škálu aplikovatelnosti má IČ záření zásadní výhodu ve smyslu jeho získávání. Z teorie záření absolutně černého tělesa plyne, že jsou IČ vlny emitovány předměty o teplotě blízké té pokojové, tedy například lidské tělo je typickým zdrojem těchto vln. Snadná konstrukce zdrojů IČ záření tedy významně podnítila prvotní rozvoj IČ spektroskopie, takže první naměřená spektra se datují do doby před více než sto lety. Pořízení nejstarších spekter zajistila též relativně snadná konstrukce IČ spektrometrů. Starší spektrometry využívaly při detekci rozklad záření na jednotlivé vlnové délky (disperzní spektrometry), které poté byly separátně zaznamenávány. Zmíněný způsob detekce je však časově velice náročný kvůli potřebě měřit intenzitu jednotlivých složek záření postupně. Navíc nejsou v případě méně stabilních a méně intenzivních zdrojů záření (hlavně v daleké IČ oblasti) takto provedená měření příliš přesná, a to samozřejmě z důvodu dlouhého časového intervalu měření. Proto se postupně začaly vyvíjet jiné typy spektrometrů (hlavně Fourierovské), které tyto problémy eliminovaly. [23]

2.2.1 IČ spektrometr s Fourierovou transformací

Časovou náročnost měření spekter vyřešil vývoj spektrometrů využívajících Fourierovu transformaci přijímaného signálu (FTIR spektrometry). Paprsek je v těchto spektrometrech detekován jako celek a ne po složkách jako v případě disperzních spektrometrů, signál je pak podstatně silnější a proto i méně zašuměný. Provedení experimentu je tak významně urychleno. Na Fyzikálním ústavu AV ČR je k experimentům využíván FTIR spektrometr *Bruker IFS 113v*. Proto bude na následujících řádcích vysvětlen princip fungování těchto spektrometrů. [19]



Obrázek 2.1: Schéma Michelsonova interferometru. (převzato z [22])

FTIR spektrometry pracují na základě fázového posuvu dosaženého použitím Michelsonova interferometru (nejjednodušší konstrukce na obr. 2.1). IČ paprsky dopadají na polopropustnou destičku pod úhlem 45° , odkud jsou prošli i odrazený paprsek následně cíleny na zrcátka. Jedno ze zrcátek je nastaveno fixně, zatímco druhé z nich je polohovatelné. Od zrcátek se paprsky odráží zpět k destičce, na které spolu interferují a z níž znovu složený svazek pokračuje dále na vzorek (či zrcátko při referenčním měření) a do detektoru, který zaznamenává intenzitu dopadajícího záření. Díky polohovatelnosti jednoho ze zrcátek je možné mezi oběma interferujícími svazky vytvořit jistý dráhový rozdíl, který ovlivňuje povahu interference, a tedy následně i intenzitu detekovaného záření. V případě monochromatického záření o počáteční intenzitě I_0 a frekvenci ν udává závislost intenzity I detekovaného svazku na dráhovém rozdílu δ vztah

$$I(\delta) = \frac{I_0}{2} [1 + \cos(2\pi\nu\delta)]. \quad (2.5)$$

V případě reálného (polychromatického) záření je intenzita záření $I_0(\nu)$ generovaného zdrojem (nebo intenzita záření po interakci s látkou) frekvenčně závislá. Vztah (2.5) se pak formálně pozmění do tvaru

$$I(\delta, \nu) = S(\nu) [1 + \cos(2\pi\nu\delta)], \quad (2.6)$$

ve kterém $S(\nu) = \frac{I_0(\nu)}{2}$ je tzv. spektrální intenzita. Celková intenzita detekovaného polychromatického záření je pak integrálním součtem všech jeho složek, takže tato intenzita závisí pouze na dráhovém rozdílu interferujících paprsků, a to následovně:

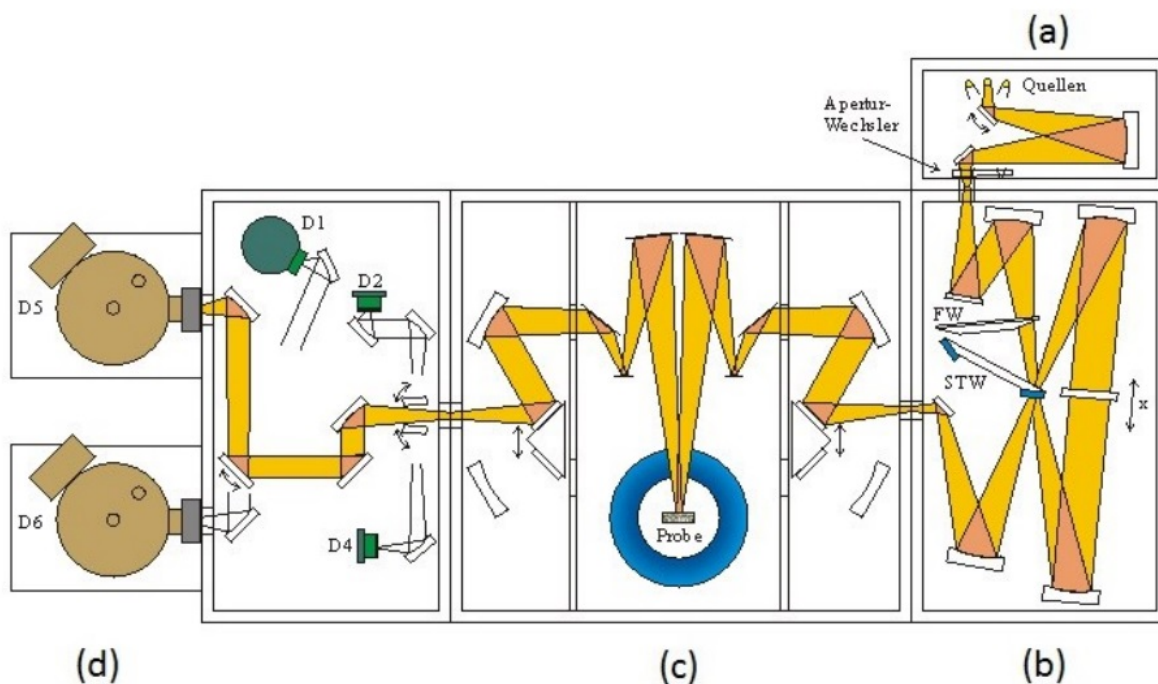
$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} S(\nu) [1 + \cos(2\pi\nu\delta)] d\nu. \quad (2.7)$$

28KAPITOLA 2. METODIKA EXPERIMENTU A VYHODNOCOVÁNÍ ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ

Z poslední rovnice vyplývá, že intenzita detekovaného záření je z matematického hlediska Fourierovou transformací spektrální intenzity. Je tedy jasné, že použitím inverzní Fourierovy transformace lze vyjádřit spektrální intenzitu svazku jako

$$S(\nu) = \int_0^{+\infty} \left[I(\delta) - \frac{1}{2}I(0) \right] \cos(2\pi\nu\delta) d\delta. \quad (2.8)$$

Z posledních dvou vztahů vyplývá smysl spektrometru s Fourierovou transformací. Po naměření celkové intenzity záření dopadajícího do detektoru v závislosti na dráhovém rozdílu paprsků v Michelsonově interferometru (tzv. interferogram) lze s použitím inverzní Fourierovy transformace získat kompletní informaci o spektrálním složení detekovaného svazku. Z experimentu jsme samozřejmě schopni získat dráhové rozdíly pouze do určitého maxima a ne až do nekonečných hodnot, jak to vyžaduje rovnice (2.8), ale to je možné matematicky ošetřit pomocí tzv. apodizační funkce [23]. Integrál je posléze počítán numericky prostřednictvím algoritmu zvaného Rychlá Fourierova transformace.



Obrázek 2.2: FTIR spektrometr BRUKER IFS 113v. (a) komora se zdroji infračerveného záření, (b) Michelsonův interferometr, (c) komora se vzorkem, (d) detektory. (převzato z [24])

Schéma spektrometru Bruker je znázorněno na obr. 2.2. Záření putuje ze zdroje (a), kterým je v našem případě rtuťová lampička pro dalekou IČ nebo Globar pro střední IČ oblast, následně přes Michelsonův interferometr (b), kde je vytvořen dráhový rozdíl interferujících paprsků, dále přes prostor se vzorkem (c), ve kterém je podle typu experimentu paprsek směřován pomocí soustavy zrcadel na vzorek (či na zrcadlo při referenčním měření) tak, aby byla později zachycena buďto jeho odražená, anebo prošlá část (na schématu varianta s odrazem) na detektoru v části (d). V našich měřeních používáme pyroelektrický detektor vyrobený z deuterovaného triglycin sulfátu nebo kapalným heliem chlazený křemíkový senzor (bolometr). Rozdíl mezi Michelsonovým interferometrem v našem spektrometru a tím, jehož princip fungování byl rozebrán výše, je ten, že my užíváme interferometr tzv. Genzelovy verze, kde je pohybující

se zrcátko (s amplitudou pohybu x) oboustranné. V tomto případě obě ramena interferometru generují větší rozdíl optických drah, což má pozitivní vliv na vyšší spektrální rozlišení spektrometru. Také dělič svazku (beamsplitter - značený STW na obr. 2.2) je unikátní v tom, že je automaticky měnitelný (celkem 6 pozic). To umožňuje pokrýt celou širokou IČ oblast. Dále je třeba zdůraznit, že celý spektrometr je evakuovaný na tlak 10 mbar, protože vodní páry ve vzduchu pohlcují IČ záření a zvyšují tak šum.

V našem experimentu jsme používali aparaturu v konfiguraci určené ke stanovení reflektivity vzorku. K tomu bylo potřeba nejprve naměřit interferogram po odrazu od referenčního zrcátka místo vzorku $S_0(\nu)$ (předpokládáme 100 % reflektivitu kovových zrcátek), aby bylo možné stanovit spektrální intenzitu lampy $S_0(\nu)$, a poté ještě naměřit interferogram po odrazu od vzorku $S_R(\nu)$. Reflektivita vzorku je pak určena jako podíl

$$R(\nu) = \frac{S_R(\nu)}{S_0(\nu)}. \quad (2.9)$$

V konfiguraci pro měření reflektivity umožňuje naše aparatura umístění vzorku do kryostatu, do kterého jsou ze zásobníku kapalného helia během experimentu přiváděny heliové páry, a umožňuje tak stabilní ochlazení vzorku až na teplotu přibližně 7 K.

2.3 Terahertzová spektroskopie

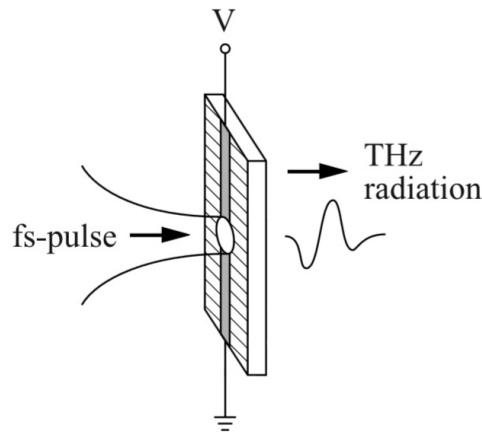
Terahertzová (THz) spektroskopie využívá záření o vlnočtu $\nu = 10 - 100 \text{ cm}^{-1}$. Jde o relativně novou měřicí metodu, jejíž vývoj byl vůči např. IČ spektroskopii opožděn kvůli nedostatku přirozených zdrojů THz záření. První umělé zdroje se pak objevily teprve na počátku šedesátých let minulého století. Metoda se vyznačuje svou vysokou fázovou citlivostí, kdy závislost elektrické složky THz pulsu lze přímo měřit použitím synchronizovaného laserového pulsu (podrobněji dále). Z naměřené závislosti je pak možné Fourierovou transformací získat transmittanční spektrum materiálu i fázový posuv jednotlivých vlnových délek spektra, ze kterých lze s použitím spektroskopických vztahů obdržet obě složky komplexního indexu lomu vzorku a následně jeho komplexní permitivitu i permeabilitu. Na rozdíl od vyhodnocování reflexních IČ spekter, kde chybí údaj o fázovém posuvu složek spektra, lze zmíněné veličiny z naměřených amplitud a fázových posuvů THz transmittančního spektra vypočítat přímo. Veškeré výpočty tak v našich THz experimentech automaticky zajišťuje software *PKGraph*. [19]

2.3.1 Tvorba terahertzových pulzů

V dnešní době se v praxi využívá několik typů zdrojů THz záření. My v experimentu pracujeme se zdrojem zvaným fotovodivý přepínač (photoconductive switch) nebo také fotovodivá anténa (photoconductive antenna), jehož funkce je ve zjednodušeném schématu zachycena na obr. 2.3.

Přepínač vyrobený z GaAs je vystaven 50 fs lineárně polarizovanému laserovému pulsu. Námi používaný titan-safírový laser produkuje pulzy (vlnové balíky) s frekvencí 76 MHz, které jsou složeny z vlnových délek přibližně z intervalu (790; 810) nm. Laserový puls dopadnuvší na přepínač v něm vygeneruje volné nosiče elektrického náboje. Na přepínač je zároveň zavedeno stejnosměrné napětí o velikosti 1 kV/cm (ve skutečnosti jde o obdélníkové napětíové pulzy, jejichž čas trvání je řádově 10^6 krát větší než trvání laserového pulsu) orientované kolmo ke směru šíření laserového pulsu. Napětí začne volné nosiče náboje urychlovat a v přepínači vzniká elektrický proud. Postupně se však nosiče náboje rekombinují a proud se utlumí. Při rekombinaci se přebytečná energie z urychlených nosičů vyzáří ve formě lineárně polarizovaného THz záření, a sice ve směru shodném s přicházejícím laserovým pulsem. Amplituda elektrické složky vzniklého záření je úměrná časové změně proudové hustoty v GaAs emitoru:

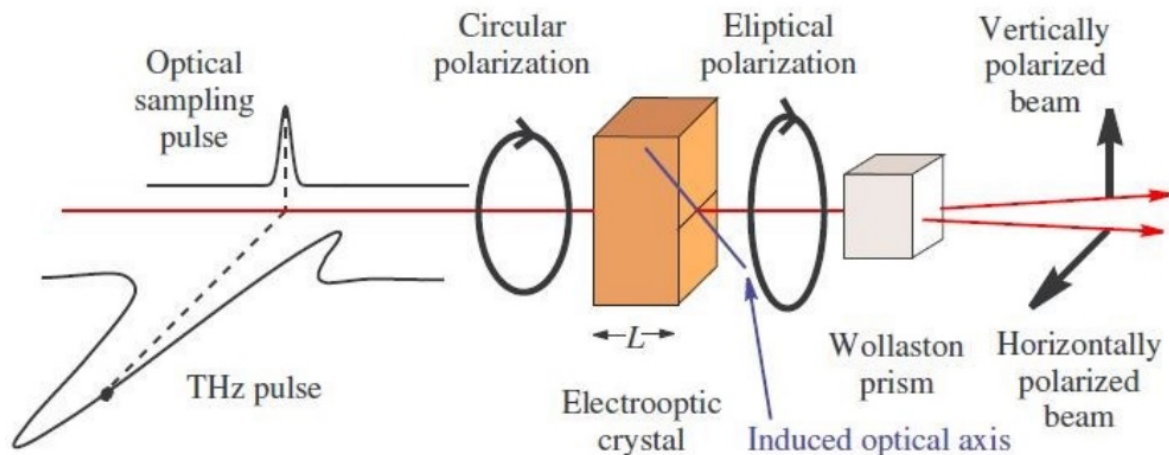
$E(t) \propto \frac{\partial j}{\partial t}$. Jak je patrné z obr. 2.3, terahertzový puls tvoří jediná oscilace. Z toho vyplývá, že spektrum vln skládající takto kompaktní vlnový balík, který je ve skutečnosti dlouhý jen okolo 1 ps, je značně široké. Spektrum vygenerovaného THz pulsu přibližně pokrývá interval 0,1 – 3,0 THz. [25]



Obrázek 2.3: Emitor terahertzového záření vyrobený z GaAs destičky. (převzato z [6])

2.3.2 Detekce terahertzového záření

Na současném stupni rozvoje je vyvinuto několik přesných metod detekce THz záření. My použijeme metodu zvanou elektrooptické vzorkování, která je založena na lineárním elektrooptickém Pockelsově jevu. V principu jde o převedení problému měření amplitudy elektrického pole THz pulsu na měření změny polarizace laserového pulsu, tedy pouhé stanovení intenzit laserového záření ve dvou směrech.



Obrázek 2.4: Detekce THz záření elektrooptickým vzorkováním. (převzato z [19])

Schéma detekce shrnuje obr. 2.4. Lineárně polarizovaný laserový paprsek může být nejprve průchoodem přes čtvrtvlnovou destičku převeden na paprsek kruhově polarizovaný (tento krok na obrázku chybí, jelikož není nutný). Změna polarizace přibližně kruhově polarizovaného záření na polarizaci eliptickou

je snadněji měřitelná než změna polarizace lineární na eliptickou. Tento krok tedy slouží ke zvýšení citlivosti detekce, a proto jej v našem experimentu realizujeme. Takto připravený laserový paprsek poté putuje rovnoběžně s THz pulsem, který je přibližně dvacetkrát delší, do elektrooptického ZnTe krystalu. Elektrické pole THz pulsu způsobuje dvojlom laserového paprsku a následně změnu jeho polarizace na eliptickou. Eliptičnost je poté stanovena oddělením složky s vertikální a složky s horizontální polarizací Wollastonovým hranolem a změřením intenzit těchto složek pomocí fotodiod.

Výše uvedeným způsobem je stanovena průměrná velikost elektrického pole přibližně jedné dvacetiiny THz pulsu (laserový paprsek je asi dvacetkrát kratší než THz puls). Různým zpožděním laserového paprsku se postupně zrekonstruuje tvar celého THz pulsu. Právě díky měření časové závislosti amplitudy elektrické složky THz pole se pro tuto metodu ujal v angličtině název terahertz time-domain spectroscopy. [19]

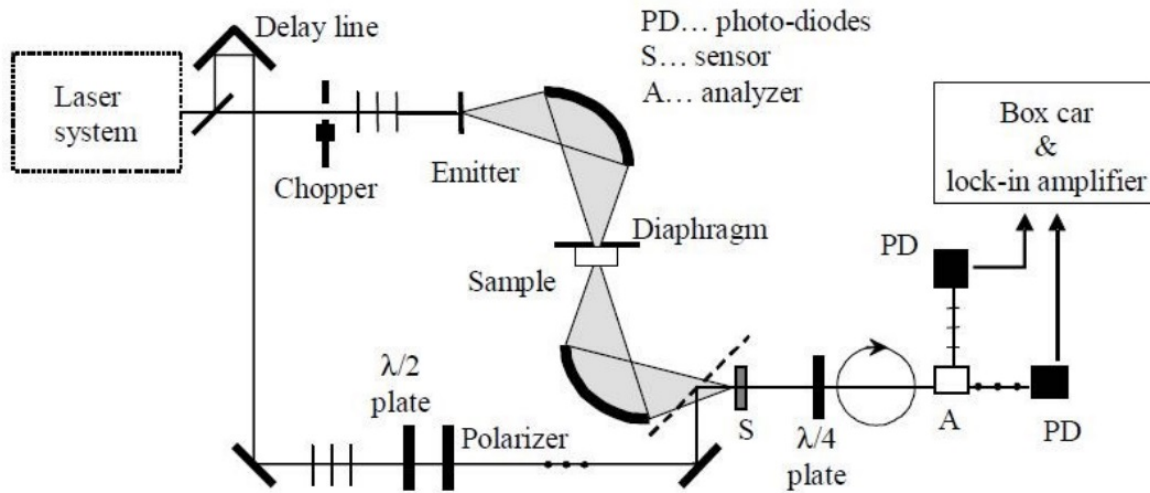
2.3.3 Měření transmise terahertzovým spektrometrem

Přestože časově rozlišitelná terahertzová spektroskopie byla rozvinuta teprve v devadesátých letech minulého století, je její současné pole působnosti značně rozsáhlé. Uplatnění nachází v oblastech dielektrik, polovodičů, supravodičů či dokonce biologických materiálů.

Naše doma vyrobená aparatura, která je uzpůsobena pro měření THz záření po průchodu skrz vzorek právě touto metodou, je schematicky zachycena na obr. 2.5. Zhruba 96 % intenzity laserového paprsku je použito na tvorbu THz pulsu, zbývající část laserového paprsku hraje roli prostředníka při detekci fáze THz pulsu po průchodu vzorkem. Napětí na emitoru je měněno s frekvencí přibližně 100 kHz. Terahertzové záření, jehož oblast výskytu mezi místem vzniku až po průchod do senzoru S je na schématu vyznačena šedě, musí procházet co nejlépe vyčerpaným prostorem, jelikož rotační módy vodních par, které jsou obsaženy v atmosféře, leží v THz oblasti, a proto vodní páry toto záření pohlcují a způsobují tak šum při detekci. Vzorek je při měřeních za nízkých teplot umístěn v kryostatu s heliovou atmosférou, který umožňuje provádět měření v teplotním oboru 2 – 300 K. Heliový lánžňový kryostat je navíc vybaven supravodivým magnetem, takže při měřeních za nízkých teplot je k dispozici také homogenní magnetické pole až do velikosti 7 T. Pole může být nastaveno buď to do směru rovnoběžného s polarizací THz pulsu, anebo do směru kolmého k této polarizaci a zároveň kolmého ke směru šíření pulsu.

Výstupem měření je časová závislost (jinak vzato též prostorový tvar) elektrického pole THz pulsu. Ten je následně rozložen inverzní Fourierovou transformací do transmitančního spektra. Transmitance vzorku, která je dána podílem signálu procházejícího vzorkem a signálu procházejícího referenčním otvorem, a jeho tloušťka jsou následně využity při výpočtech komplexního indexu lomu, komplexní permittivity, komplexní permeability či komplexní vodivosti zkoumaného materiálu.

Při zpracovávání naměřených časových závislostí THz pulsů je nutné počítat také s vícenásobnými odrazy THz záření na emitoru a na vzorku. Ty se pak projevují výskytem slabších, zpožděných pulsů ve změřené časové závislosti elektrického pole. Tato "echa" mohou být na jednu stranu s výhodou využita pro zpřesnění stanovení tloušťky vzorku, ale na druhou stranu mohou být komplikací při experimentech s velmi tenkými vzorky. V případě velmi tenkého vzorku je totiž zpoždění odraženého pulsu dosti malé a může se stát, že se "echo" zamíchá do pulsu jednoduše prošlého, čímž změní jeho tvar. Tyto problémy jsou však v příslušném programu na zpracování dat ošetřeny, a jde tedy jen o to, správně odhadnout, zda je třeba "echo" od hlavního pulsu odečíst či nikoli.



Obrázek 2.5: Schéma THz spektrometru v módu pro měření propustnosti vzorků. (převzato z [25])

2.4 Modely pro vyhodnocování infračervených spekter

2.4.1 Lorentzův tříparametrový model

Při vyhodnocování naměřených IČ spekter se opíráme o vztah (2.3). Aby bylo přiřazení reálné a imaginární části komplexní permitivity jednoznačné, bylo by zapotřebí znát jak amplitudy složek reflexního spektra, tak fáze posuvu jednotlivých složek spektra při reflexi. Tento problém se dá obejít proložení reflexních spekter křivkou vycházející z vhodného teoretického modelu, který přímo a jednoznačně svazuje komplexní permitivitu látky s reflexním spektrem. Jedním z modelů pro fitování IČ reflektivity je Lorentzův tříparametrový model. Jak už bylo dříve řečeno, měření v IČ oblasti jsme schopni detekovat pouze fonony v těsné blízkosti středu Brillouinovy zóny. Tedy libovolné dva fonony s odlišnou frekvencí, které se nám podaří rozpoznat, přísluší jiným optickým větvím. Navíc je známo, že se s rostoucí frekvencí vždy střídají fonon z větve transverzální a fonon z větve longitudinální. Příčné a podélné fonony s blízkými frekvencemi jsou projevy téhož kmitavého módu a jejich frekvenční rozdíl nazýváme rozštěpením módu. V dalším textu jsou fyzikální veličiny vztahující se k jednomu či druhému fononům odlišeny indexy *TO* či *LO*.

Lorentzův model je postaven na faktu, že odezvu $\alpha(\omega)$ (komplexní veličina) libovolného lineárního pasivního systému lze popsat superpozicí odezev souboru tlumených harmonických oscilátorů:

$$\alpha(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}, \quad (2.10)$$

přičemž všechny konstanty f_j (oscilátorové síly), vlastní frekvence harmonických oscilátorů ω_j i tlumení jednotlivých oscilátorů γ_j jsou kladné. [3] V sekci Fonony byla pevná látka popsána právě jako lineární pasivní systém vyznačující se vlastními vibračními módy krystalové mřížky - fonony. Ty byly pro jednoduchost brány jako netlumené, obecně však lze očekávat, že budou vibrace mřížky tlumeny rozptylem na jejích nehomogenitách, poruchách či v případě polykrystalických látek na hranicích zrn. Jednotlivé fonony jsou tedy určeny jak svou frekvencí ω_j , tak i svým tlumením γ_j . Tlumené oscilátory utvářející komplexní permitivitu látky, tedy odezvu na působící elektrické pole dopadajícího fotonu, jsou právě samotné polární fonony, které se v materiálu mohou vyskytovat. Vztah (2.10) pak konkrétně pro permitivitu

dielektrika přechází do tvaru

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_j \omega_{TO_j}^2}{\omega_{TO_j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TO_j} \omega}, \quad (2.11)$$

kde ε_∞ je teplotně nezávislá vysokofrekvenční dielektrická konstanta, tedy permitivita látky způsobená jevy při daleko vyšších frekvencích než jsou frekvence mřížkových vibrací, a $\Delta\varepsilon_j$ je příspěvek j -tého módu do statické permitivity ($\varepsilon(0)$) připočtený k ε_∞ . Mohlo by se zdát, že permitivita dielektrika vlastně závisí pouze na frekvenčním uspořádání příčných fononů. To však není pravda, jelikož závislost na frekvenci podélných fononů ukrývá veličina $\Delta\varepsilon_j$, která závisí na velikosti LO - TO štěpení, tedy frekvenčním rozdílu mezi LO a k němu příslušejícím TO fononem. Lorentzův model je tedy založen na frekvencích TO fononů ω_{TO_j} , tlumení těchto fononů γ_{TO_j} a příspěvcích $\Delta\varepsilon_j$ jednotlivých módů do statické permitivity $\varepsilon(0)$. Tyto parametry se získají fitováním reflexních spekter, neboť každý v látce přítomný IČ aktivní fonon ovlivňuje její chování (v tomto případě reflektivitu). [14], [19]

Oscilátorové síly v čitateli předchozího vztahu $\Delta\varepsilon_j \omega_{TO_j}^2$ splňují sumační pravidlo

$$\sum_{j=1}^n \Delta\varepsilon_j \omega_{TO_j}^2 = konst., \quad (2.12)$$

kteřé popisuje silovou rovnováhu v krystalu a je splněno za každé teploty. [19]

2.4.2 Čtyřparametrový model

Lorentzův model má zásadní slabinu. Je založený na předpokladu stejného tlumení příčných a podélných fononů, a je proto dobrou aproximací reality pouze pro malé LO - TO štěpení, při kterém jsou si hodnoty tlumení obou typů fononů velmi blízké. Při větších frekvenčních rozdílech mezi příčnými a podélnými fonony je ovšem potřeba začít rozlišovat i velikosti jejich útlumu. Lorentzův tříparametrový vztah (2.11) je tedy rozšířen o parametr tlumení LO fononu γ_{LO_j} . Rovnici pro určení komplexní permitivity dielektrika lze posléze vyjádřit ve formě

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LO_j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{LO_j} \omega}{\omega_{TO_j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TO_j} \omega}. \quad (2.13)$$

Přitom platí, že $\omega_{TO_j} < \omega_{LO_j}$. Z průběhu funkce $\varepsilon(\omega)$ navíc vyplývá, že v hodnotách ω_{TO_j} má křivka dielektrických ztrát $\varepsilon_2(\omega)$ lokální maxima a křivka reálné permitivity $\varepsilon_1(\omega)$ inflexní body. V bodech ω_{LO_j} má pak křivka $\varepsilon_1(\omega)$ nulové hodnoty.

Dosažením frekvence $\omega = 0$ do rovnice (2.13) se hodnota komplexní permitivity stává pouze reálnou (ε_∞ je totiž taktéž reálné číslo), dielektrické ztráty jsou nulové, a jde pak o reálnou permitivitu materiálu pro nulovou frekvenci elektrického pole $\varepsilon_1(0)$, kterou nazýváme permitivitou statickou. Očividně poté platí rovnost

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty} = \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LO_j}^2}{\omega_{TO_j}^2}, \quad (2.14)$$

kteřá je známa jako LST (Lyddaneův-Sachsův-Tellerův) vztah. Tento je důležitým základem pro vysvětlení vzrůstu statické permitivity v okolí teploty feroelektrického přechodu vlivem měknutí (tj. poklesu

frekvence) tzv. měkkého fononu (módu), neboli fononu s nejnižší frekvencí. Longitudinální fonon se s teplotou obvykle nemění, a proto je měkkým módem fonon transversální a s jeho měknutím bude skutečně podle (2.14) statická permitivita narůstat. [14], [19]

Další výhodou čtyřparametrového modelu je, že fyzikálně zahrnuje možnost vzájemné svázanosti jednotlivých oscilátorů. V Lorentzově modelu, jež počítá s oscilátory nezávislými, by bylo potřeba členy sumy, které by reprezentovaly svázané oscilátory, výrazně modifikovat. Proto jsme také při vyhodnocování IČ spekter využívali právě čtyřparametrový model, který oproti Lorentzově modelu disponuje větší přesností prokládání naměřených dat. Samotné fitování bylo provedeno v programu *Wasf*.

Pokud je materiál vodivý, přispívají volní nositelé elektrického náboje do dielektrické funkce, tedy do vzorců (2.11) nebo (2.13), Drudeho tvarem:

$$\varepsilon_D(\omega) = \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\omega\gamma_0}, \quad (2.15)$$

kde ω_p je plasmová frekvence volných nositelů a γ_0 značí tlumení plasmy.

2.5 Radiofrekvenční dielektrická spektroskopie

Spektrální analýza vzorků v radiofrekvenčním oboru nebyla hlavní náplní této bakalářské práce a sloužila víceméně jako podpurná metoda doplňující naši představu a potvrzující domněnky o chování některých vzorků, kterých jsme nabyli po vyhodnocení experimentálních dat z THz a IČ spektroskopie. Proto zde bude zmíněno pouze několik principiálních informací sloužících k pochopení fyzikálního pozadí této měřicí techniky (pro více informací může čtenář nahlédnout např. zde [6] či zde [20]). Měření radiofrekvenčních spekter laskavě provedl M. Savinov a patří mu za to poděkování.

Radiofrekvenční spektroskopie měří impedanci (neboli kapacitu) vzorku ve formě tenké destičky s elektrodami (tloušťka vzorku je typicky 100 mikrometrů až 1 mm) a z ní se počítá reálná a imaginární složka permitivity. Frekvenční rozsah našeho impedančního analyzátoru je od 0,001 Hz do 1 MHz. V této frekvenční oblasti nekmitají v látce žádné optické fonony, nýbrž se dopadem rádiového záření mění polarizace atomů či molekul uvnitř této látky. Za předpokladu, že polarizace (jde o polarizaci translační) v látce klesá po vypnutí vnějšího pole s časem exponenciálně jako $e^{-\frac{t}{\tau}}$ (polarizace se chová jako výchylka tlumeného oscilátoru), kde τ je tzv. relaxační čas, můžeme závislost permitivity vzorku, která je způsobena právě polarizací molekul, na frekvenci přiloženého pole vyjádřit tzv. Debyeovým relaxátorem [27]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.16)$$

kde ε_∞ je vysokofrekvenční permitivita, tj. permitivita způsobená ději na daleko vyšších frekvencích než je frekvenční rozsah rádiových vln (ε_∞ je v tomto případě součtem elektronových a fononových příspěvků do permitivity) a $\varepsilon(0)$ je statická permitivita. Především vztah lze zobecnit na součet libovolného počtu relaxátorů (když je polarizace různých atomů či molekul v látce charakterizována různým relaxačním časem) pouhým přidáním sumace přes všechna τ_j před zlomek. Debyeův relaxátor se tedy používá jako model pro fitování radiofrekvenčních spekter.

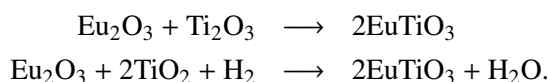
Kapitola 3

Výsledky měření

3.1 Příprava a vlastnosti vzorků

V našich experimentech jsme vždy používali keramické vzorky EuTiO_3 , tzn. polykrystalické struktury. Typickým znakem polykrystalických vzorků je jejich izotropní chování. To vyplývá z faktu, že jsou jednotlivé krystality v prostoru otočeny náhodně a navíc se jejich rozměry pohybují v řádech desetin μm (změřeno rentgenovou difrakcí [28]), zatímco průměr dopadajícího svazku záření je typicky v řádu milimetrů. Pak totiž zasahuje dopadající svazek statisticky dostatečné množství zrn na to, aby byly všechny směry ve vzorku strukturně rovnocenné.

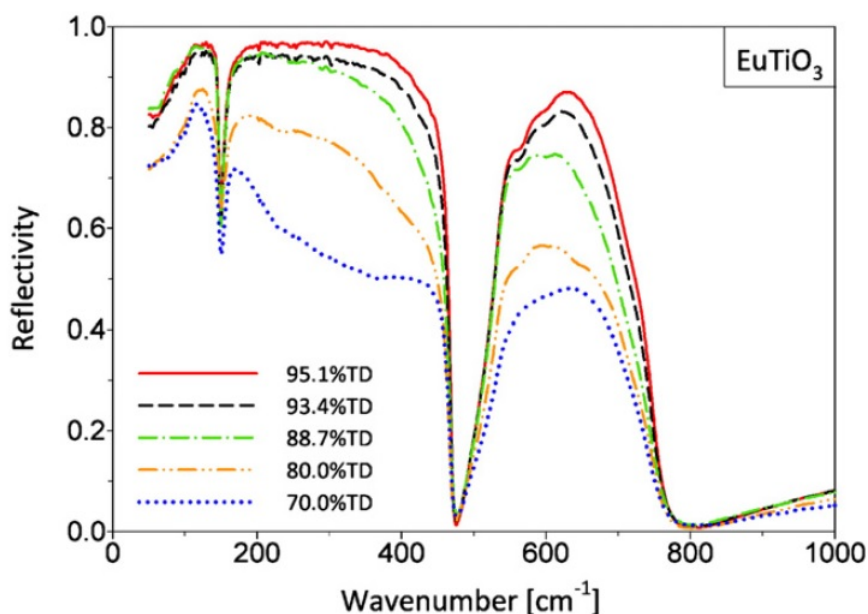
Přípravu vzorků zajišťoval M. Kachlík z Oddělení keramik a polymerů Vysokého učení technického v Brně, který má se syntézou keramik EuTiO_3 několikaleté zkušenosti. Keramiky EuTiO_3 připravoval ze čtyř komerčně dostupných prášků - Eu_2O_3 (čistota 99,99 %, velikost zrna 100 nm), Ti_2O_3 (čistota 99,9 %, velikost zrna 10 μm), anatasu A- TiO_2 (čistota 99,99 %, velikost zrna 100 nm) a rutilu R- TiO_2 (čistota 99,99 %, velikost zrna 1 μm). Cílem bylo, aby EuTiO_3 vznikal podle chemických rovnic



Pro zajištění správného průběhu reakcí bylo potřeba směsi prášků homogenizovat (míchání v tzv. planetovém mlýnu). Následně byly uniaxiálním tlakem o velikosti 20 MPa zformovány objemová tělesa (tzv. green body), která byla následně přelísována izostatickým tlakem 300 MPa. V této formě byla směs vystavena sintrování při teplotách zhruba mezi 1200 a 1700 °C (teploty se lišily vzorek od vzorku), a to buď v čistě vodíkové atmosféře nebo v atmosféře složené z 93 % Ar a 7 % H_2 (tlak atmosféry při sintrování byl přibližně roven tlaku atmosférickému). Sintrování probíhalo 2 hodiny. Hustota připravených keramik byla stanovena Archimédovou metodou. Hodnota relativní hustoty byla výpočetně stanovena za použití teoretické hustoty (TD) EuTiO_3 keramik 6,91 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Fázové složení bylo stanoveno pomocí XRD analýzy ($\text{Co}_{K\alpha 1}$, $\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$). [28] Nám dodané vzorky byly neprůsvitné, měly tmavě šedou barvu a většinou tvar válce o průměru asi 6 – 7 mm a tloušťce 3 – 4 mm. Ty byly pro účely experimentu nařezány na požadovanou tloušťku a pečlivě vyleštěny v optické dílně Fyzikálního ústavu, aby se předešlo rozptylu dopadajícího záření na jejich povrchu.

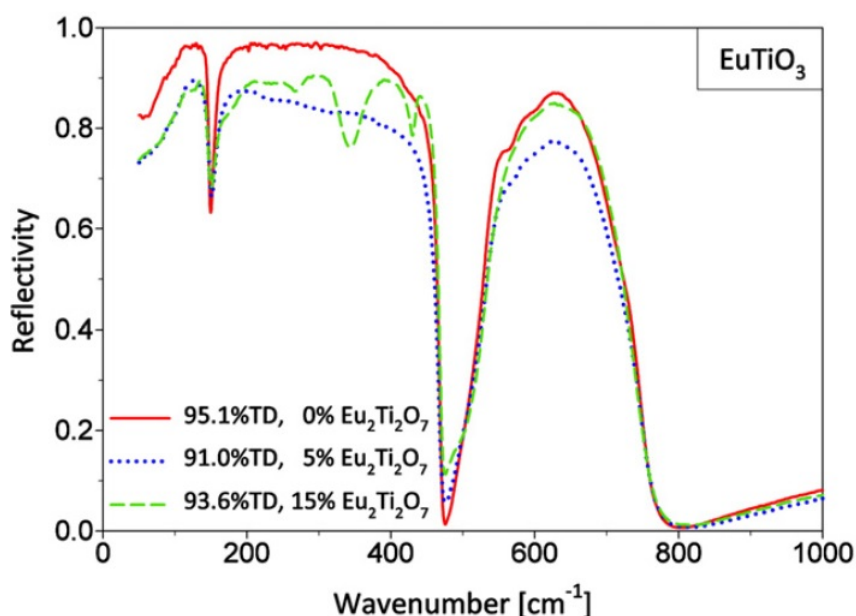
Nevýhodou polykrystalických struktur oproti monokrystalům je přítomnost značného množství strukturních poruch (hlavně na hranicích zrn) a otevřených i uzavřených pórů, které pak ovlivňují makroskopické vlastnosti dané látky. Relevantními parametry při určování kvality keramik jsou relativní hustota, porozita, kyslíkové vakance a čistota (do jaké míry se jedná o jednofázovou keramiku). Přímý

dopad proměnlivosti zmíněných parametrů ilustrují průběhy reflektivit jednotlivých vzorků v IČ oblasti na obr. 3.1 a 3.2. Je z nich patrné, že odrazivost keramiky roste s její rostoucí hustotou (vzorek obsahuje méně pórů a tenčí hranice zrn, tedy méně strukturních poruch), proto je žádoucí vytvářet co nejhustší keramiky, jejichž fyzikální vlastnosti by se blížily vlastnostem monokrystalů. Dále si můžeme všimnout, že tvary reflexních spekter samozřejmě ovlivňuje přítomnost nežádoucí druhé fáze (na obr. 3.2 jde o pyrochlorovou fázi $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), a proto je důležité vytvářet co nejčistší jednofázové vzorky. Naneštěstí zatím nejsou k dispozici termodynamická data, která by umožňovala výpočet Gibbsovy volné energie výše uvedených chemických reakcí a tím pádem stanovení přesných reakčních podmínek (teplota a čas sintrování, velikost parciálního tlaku H_2 při sintrování atp.), které by vedly k nejhustší a zároveň nejčistší EuTiO_3 keramice. Příprava vzorků je tak z velké části založena na zkušenosti a syntéze za různých reakčních podmínek. [28]



Obrázek 3.1: IČ reflektivita keramiky EuTiO_3 závisující na její relativní hustotě, která je vztažena k teoretické hustotě (TD) EuTiO_3 keramiky. Hustší keramiky vykazují větší reflektivitu, což vypovídá o jejich kvalitnější struktuře. Velmi husté keramiky se svými vlastnostmi můžou blížit i vlastnostem monokrystalu. (převzato z [28])

Celkem jsme experimentovali s 8 různými vzorky, které byly vyhotoveny za různých podmínek. Tyto podmínky přípravy jednotlivých vzorků a jejich základní kompoziční vlastnosti jsou shrnuty v tab. 3.1. Vzorky č. 1 – 3, které byly vyrobeny v první "várci", se nakonec ukázaly jako více či méně vodivé. Vzorek č. 1, který byl nejvodivější z nich je v této práci použit pro srovnání IČ reflexních spekter vodivé a dielektrické látky. Keramika číslo 4 se také neukázala jako dostatečně kvalitní. Z vlastností uvedených v tab. 3.1 je zřejmé, že nebyla dost hustá, disponovala značným objemem otevřených i uzavřených pórů, ale hlavně jsme později zjistili, že na povrchu je sice složena z čistého EuTiO_3 , ale v objemu je EuTiO_3 fáze zastoupena z pouhých 30 % a zbytek tvoří pyrochlorová fáze. Keramiky EuTiO_3 s čísly 5 – 7 (opět vyrobeny ve stejné "várci"), měly vzájemně velice podobné průběhy IČ reflexních spekter, a proto jsme usuzovali i na podobnost fyzikálních vlastností v THz oboru. Tento předpoklad se posléze ukázal jako nesprávný, což bude dokumentováno v následující sekci. Sada vzorků 5 – 7 byla svou přípravou specifická, neboť sintrování probíhalo dvoustupňově. Vzorky byly nejprve sintrovány v 99,9 % atmosféře



Obrázek 3.2: IČ reflektivita keramiky EuTiO_3 závisící na její čistotě, respektive podílu pyrochlorové fáze $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Přítomnost druhé fáze má za následek vznik malých reflexních pásů v hlavním reflexním pásu mezi 100 a 450 cm^{-1} . (převzato z [28])

H_2 při teplotě 1300 °C po dobu 120 min. Po této první fázi dosahovaly hustoty necelých 60 %. Následně byly sintrovány znovu, konkrétně v Ar atmosféře se 7 % H_2 , při teplotě 1500 °C a opět po dobu 120 min. Kvůli názornému srovnání IČ spekter byla navíc změřena reflektivita keramiky $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, jejíž spektrum mělo být teoreticky bohatší na reflexní pásy. $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ keramika byla připravena pomocí sintrovací techniky známé jako spark plasma sintering.

par. / vzorek	1	2	3	4	5	6	7
naše znač.	16/04	16/05	16/06	17/04	17/12	17/13	17/14
ρ_r [%]	89,0	89,5	91,0	84,1	90,4	91,4	91,2
v_o [%]	-	-	-	2,2	0,7	0,0	0,0
v_u [%]	-	-	-	13,7	8,9	8,6	8,8
w_{EuTiO_3} [%]	100	100	100	30	100	100	100
t [°C]	1600	1500	1500	1400	1300/1500	1300/1500	1300/1500
p_{H_2} [%]	99,999	99,999	99,9	99,9/7	99,9/7	99,9/7	99,9/7

Tabulka 3.1: Podmínky přípravy a parametry složení (a také naše značení vzorků pro lepší orientaci v budoucí práci) keramik EuTiO_3 . ρ_r značí relativní hustotu keramik, v_o relativní objem otevřených pórů, v_u relativní objem uzavřených pórů, w_{EuTiO_3} podíl fáze EuTiO_3 v keramice (čistota keramiky), t teplotu sintrování a p_{H_2} značí relativní parciální tlak H_2 v Ar- H_2 atmosféře při sintrování.

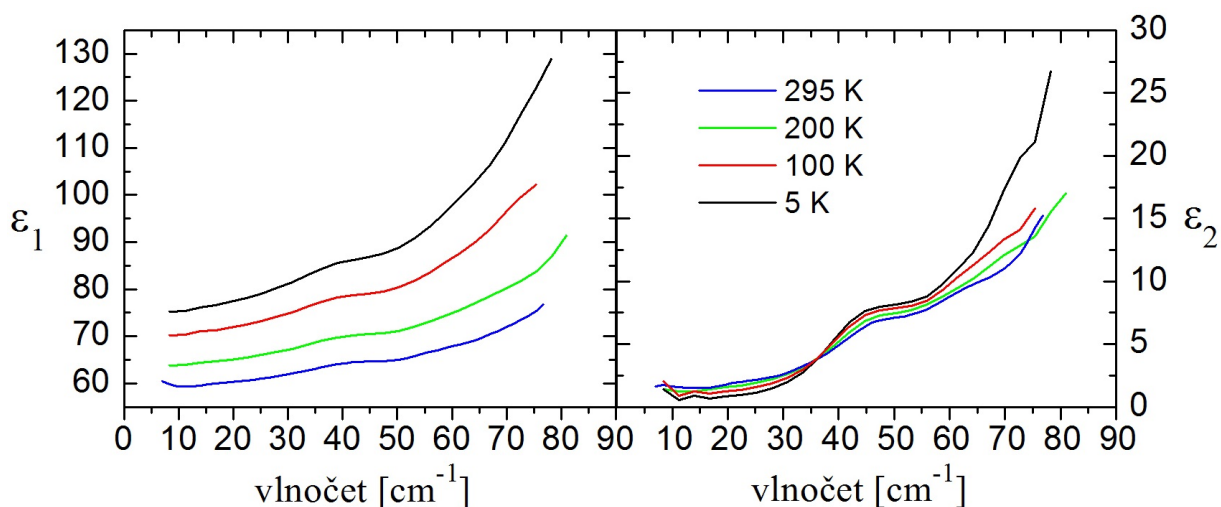
3.2 Výsledky měření v THz oboru

Terahertzová měření, která jsou v našich podmínkách přeci jen o něco přesnější než IČ měření, hrála ve vyhodnocování experimentálních výsledků důležitou roli. Za prvé šlo o roli ověřovací, kdy byla THz reflektivita vzorku vypočítána z měření jeho propustnosti (viz podkapitola Základní spektroskopické vztahy), dále byla porovnána s reflektivitou získanou z měření v IČ oblasti (obě měřicí metody se spektrálně částečně překrývají) a následně byla IČ reflektivita případně normována vhodnou konstantou zaručující spojitost reflektivit v obou oblastech. Za druhé šlo o roli doplňovací, když jsme neměli k dispozici informace o reflektivitě v IČ oblasti za nízkých teplot. Reflektivitu a obě složky komplexní permitivity vypočtené z THz měření jsme (díky překryvu IČ a THz oblasti) mohli proložit křivkami těchto veličin vyplývajících ze čtyřparametrového modelu, který primárně prokládá IČ reflektivitu.

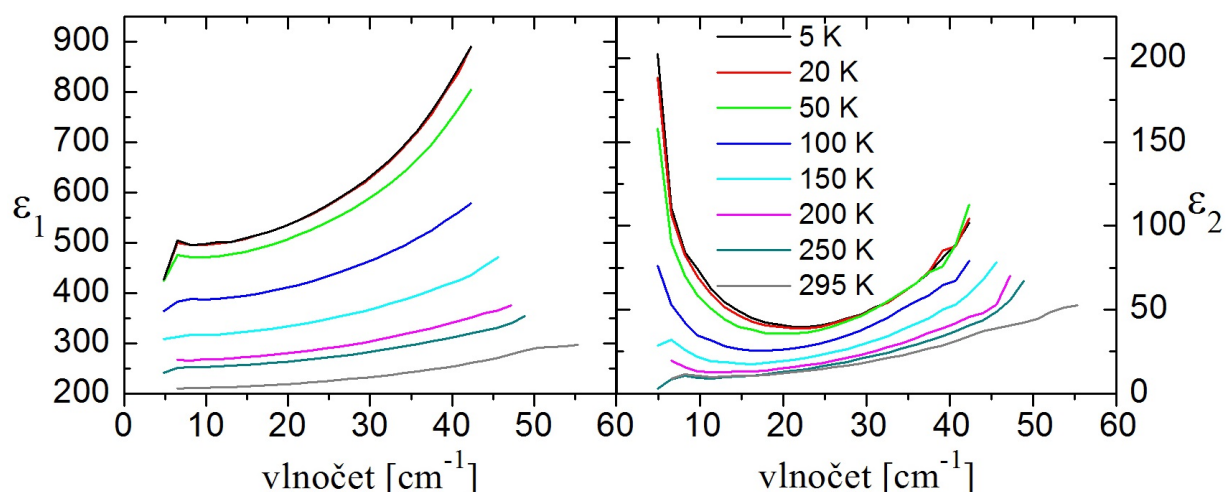
Vzorky č. 1 – 3 se kterými jsme pracovali jako s prvními se nám v THz oblasti nepodařilo podrobit žádnému měření. Skrze vzorky neprocházel signál v dostatečné míře na to, aby byl spolehlivě rozeznatelný od statistického šumu pozadí. To, jak jsme zjistili později, souviselo s vodivostí těchto vzorků, kterou se nám podařilo odhalit teprve při měření IČ reflektivitu (bude rozebráno v následující sekci - viz obr. 3.9, 3.10 a 3.11).

Vzorek č. 4 už experimentálním požadavkům vyhovoval a podařilo se získat THz spektra obou složek komplexní permitivity při nulovém magnetickém poli (v nemagnetickém kryostatu je nejnižší možná dosažitelná teplota 5 K). Zmíněná naměřená spektra jsou zachycena na obr. 3.3. Je z nich patrné, že se ϵ_1 při nejnižších frekvencích i při heliových teplotách pohybovala kolem 75, zatímco od dobré keramiky jsme si (i vzhledem k předchozím výzkumům) slibovali tuto ϵ_1 v řádu několika stovek. Nicméně jsme vzorek podrobili i měření v magnetickém poli, jelikož jsme měli volný měřicí čas a toto byla naše zatím nejlepší keramika. Nepodařilo se však pozorovat žádnou změnu permitivity s magnetickým polem. Nechalí jsme si proto zkontrolovat fázové složení vzorku rentgenovou difrakcí. Měření laskavě provedl Jan Drahekoupil. Difrakce byla provedena na difraktometru X'Pert PRO od firmy PANalytical s kobaltovou lampou vlnové délky 0,178901 nm a v Braggově-Brentanově uspořádání. Analýza odhalila, že zatímco neleštěná strana vzorku (povrch) je složena z čistého EuTiO_3 , leštěná strana (objem) se skládala z pouhých 30 % EuTiO_3 a naopak ze 70 % $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. To vysvětlilo nízkou permitivitu vzorku i její chování s ochlazováním. Pyrochlor má totiž výrazně nižší permitivitu, proto je efektivní permitivita směsi EuTiO_3 - $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nižší než u čistého EuTiO_3 . Vzrůst permitivity s ochlazováním je pak skutečně způsoben měknutím měkkého módu v EuTiO_3 složce (to bude pěkně vidět na permitivitě vzorku č. 6), ale v absolutních hodnotách je tento vzrůst kvůli kompozici vzorku malý.

Po předchozích nezdarech se vzorky č. 1 – 4 jsme obdrželi keramiky č. 5 – 7 připravené sofistikovanějším postupem. Jelikož jsme z měření IČ reflektivitu zjistili, že jejich spektra jsou vzájemně velmi podobná, rozhodli jsme se nejprve podrobit experimentům THz propustnosti bez magnetického pole pouze jeden z nich - vzorek č. 6. THz spektra obou složek komplexní permitivity při nulovém magnetickém poli jsou zachycena na obr. 3.4. ϵ_1 dosahovala při nejnižších frekvencích a teplotě 5 K hodnoty 500, což byl výsledek, v který jsme doufali. Na druhou stranu s klesající teplotou jsme pozorovali znatelně rostoucí ztráty signálu způsobené rostoucí vodivostí vzorku. Spektrum vodivosti σ' (klasická vodivost - reálná složka komplexní vodivosti) v THz a rovnou i radiofrekvenční oblasti nabízí obr. 3.5. Graf prozrazuje, že i nízkofrekvenční vodivost se pohybuje řádově v $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, což je vodivost typická spíše pro vlastní polovodiče než pro izolanty. V THz frekvencích byla tato vodivost ještě vyšší a narůstala s poklesem teploty.



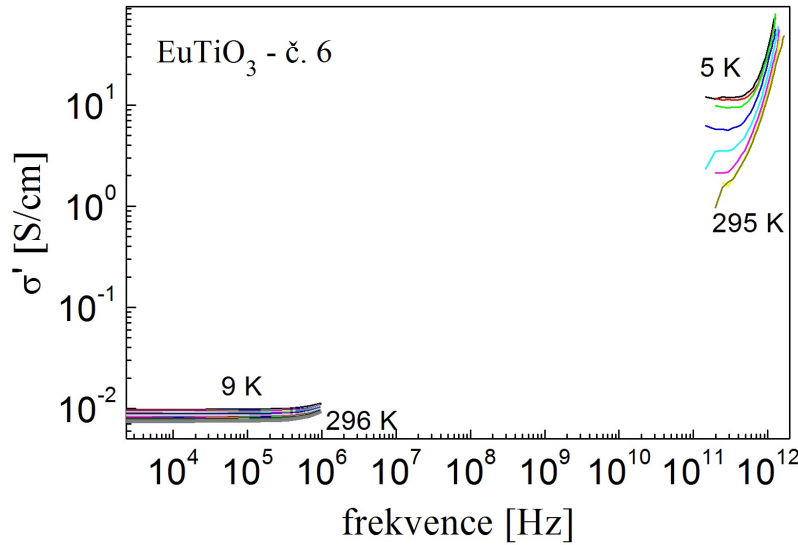
Obrázek 3.3: Průběhy reálné ϵ_1 a imaginární ϵ_2 složky komplexní permitivity keramiky č. 4 (30 % EuTiO_3 a 70 % $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) při různých teplotách získané měřením její propustnosti v THz oboru.



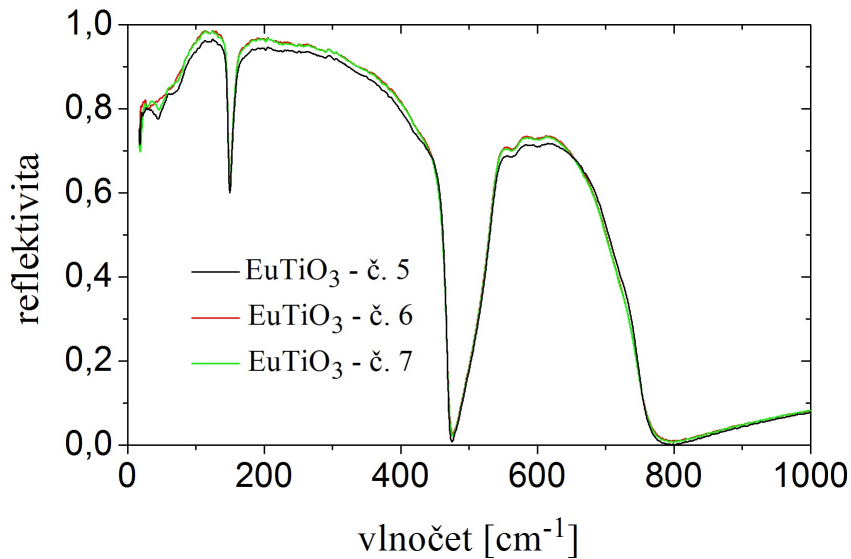
Obrázek 3.4: Průběhy reálné ϵ_1 a imaginární ϵ_2 složky komplexní permitivity EuTiO_3 keramiky č. 6 při různých teplotách získané měřením její propustnosti v THz oboru.

Tato zvýšená vodivost keramik č. 5 – 7 způsobila, že po vložení vzorku č. 5 do magnetického kryostatu a zchlazení až na teplotu 2 K jej nebylo možné prosvítit, respektive získat dostatečně kvalitní signál potřebný pro měření. Pro kontrolu kvality vzorku č. 5 jsme provedli ještě měření jeho propustnosti v THz oblasti při pokojové teplotě a ukázalo se, že jeho vodivost je při nižších frekvencích v THz oboru dvojnásobná až trojnásobná oproti vzorku č. 6, který (jak bylo výše psáno) sám o sobě disponuje značnou vodivostí. Jelikož je laboratoř THz spektroskopie s magnetickým kryostatem (kde se u nás na ústavu jediné dá měřit THz propustnost při teplotě 2 K) v provozu pouze asi třikrát do roka, tak jsme byli nuceni odložit měření vzorků č. 6 a 7, které by nám prozradilo, zda jsou též nepropustné, až na podzim.

Dalším cílem této bakalářské práce bylo sledování měknutí měkkého módu a s tím související teplotní průběh permitivity EuTiO_3 keramik. K tomu bylo potřeba provést měření reflektivit vzorků do níže

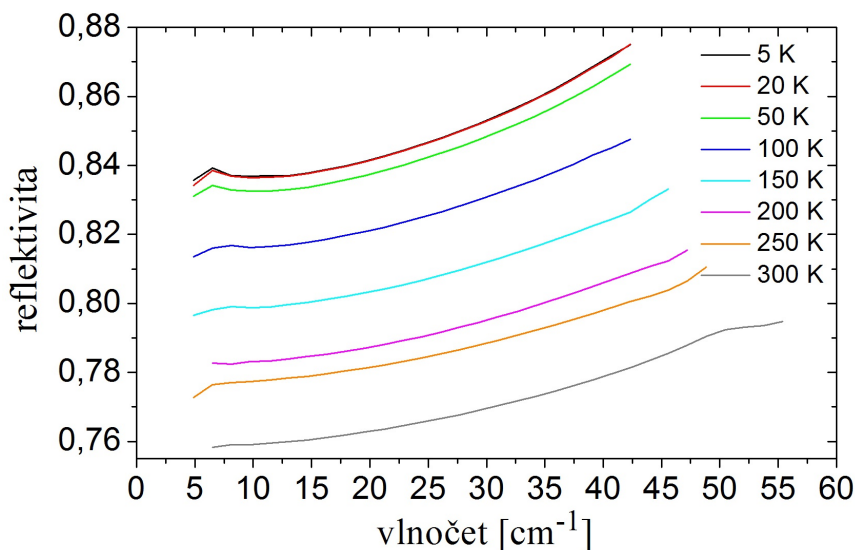


Obrázek 3.5: Průběhy vodivosti σ' (ta se vypočítá jako $\sigma'(\omega) = \varepsilon_0\omega\varepsilon_2(\omega)$, kde ε_0 je permitivita vakua) keramiky č. 6 získané měřením její propustnosti v THz oboru a měřením v radiofrekvenčním oboru. Křivky byly pořízeny v teplotních intervalech 9 – 296 K v radiofrekvenční a 5 – 295 K v THz oblasti.



Obrázek 3.6: Průběhy IČ reflektivit keramik č. 5 – 7 při pokojové teplotě.

kých teplot. Jelikož se ukázaly reflektivity vzorků č. 6 a 7 při pokojové teplotě jako téměř totožné (viz obr. 3.6), stačilo vybrat jediný z nich. Kvůli komplikovanosti, zdlouhavosti a hlavně nákladnosti experimentu vedeného za nízkých teplot oproti měření za pokojové teploty a také kvůli vysoké vodivosti vzorků, a tedy jejich pravděpodobné nepoužitelnosti v budoucích magnetických měřeních, jsme se rozhodli, že nám postačí měření IČ reflektivity za pokojové teploty a vlastnosti vzorku za nižších teplot získáme proložení obou složek permitivity a reflektivity z THz experimentu. Vzorek č. 6, pro který jsme měli data THz propustnosti až do nízkých teplot, se pro tento postup hodil nejlépe. Průběhy reflektivity tohoto vzorku v závislosti na teplotě, které vzešly z měření THz propustnosti, shrnuje obr. 3.7.



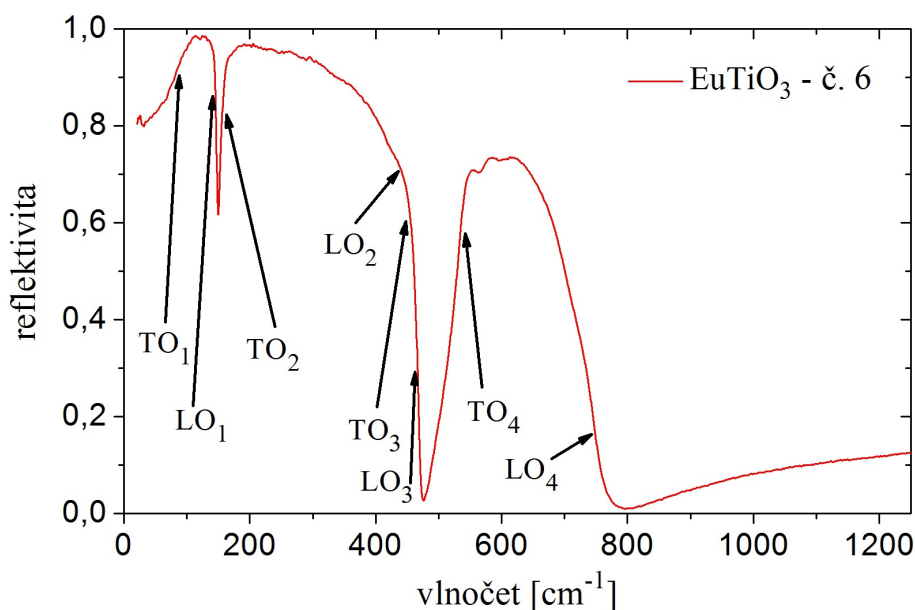
Obrázek 3.7: Průběhy reflektivity keramiky č. 6 při různých teplotách získané měřením propustnosti v THz oboru.

3.3 Analýza reflexních spekter

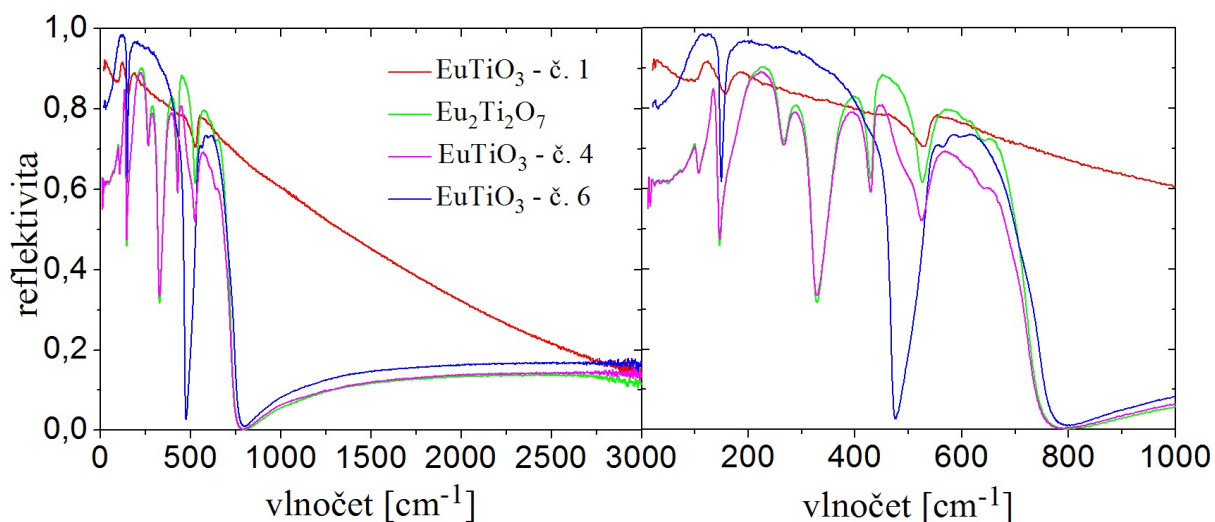
Jak bylo dříve několikrát uvedeno, v IČ spektroskopii jsou aktivní pouze polární optické fonony (fonony s dipólovým momentem). Přítomnost fononu se v reflexním spektru projevuje vznikem reflexního pásu, tedy lokálním vzrůstem reflektivity v okolí frekvence daného vibračního módu. Reflexní pásy se ve spektru vzájemně překrývají, a proto je někdy obtížné na první pohled počet pásů rozeznat. Také již bylo zmíněno, že se v reflexních spektrech s rostoucí frekvencí střídají vždy fonon TO a LO a jako úplně první v pořadí je fonon TO, který je označován jako měkký mód. Každý reflexní pás je tvořen jedním TO a jedním LO fononem. EuTiO_3 by měl mít v kubické struktuře 3 reflexní pásy. Při přechodu do tetragonální struktury se objevují další, jejichž význam ve spektru roste s dalším ochlazením, které způsobuje větší LO-TO štěpení. Ilustrativně jsou změřené fononové frekvence za pokojové teploty naznačeny na obr. 3.8. Tyto byly zjištěny proložení spektra čtyřparametrovým modelem. Můžeme si všimnout, že spektrum je proloženo 4 TO a 4 LO fonony, což indikuje, že se už jedná o tetragonální strukturu.

Oproti EuTiO_3 má pyrochlorová fáze $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ více než dvojnásobek atomů v elementární buňce, a tak je snadno očekávatelné, že bude mít daleko bohatší reflexní spektrum. To bylo ostatně již dříve naznačeno na obr. 3.2 a nyní je spektrum čistého pyrochloru vyobrazeno na obr. 3.9. Reflexní spektrum je oproti reflektivitě EuTiO_3 skutečně bohatší na reflexní pásy mezi 100 a 450 cm^{-1} . Reflektivita vodivých materiálů je naopak typická jednoduchým spektrem bez reflexních pásů. Dobře je vodivost vidět ve spektru vzorku č. 1 (ten byl nejvodivějším z první trojice vzorků, a proto je zde prezentován) opět na obr. 3.9. Reflexní pásy jsou téměř zcela potlačeny a zbyly z nich jen malé fluktuace v celkově klesajícím spektru vodivého vzorku. Zbytky po reflexních pásech nicméně stále frekvenčně přibližně odpovídají reflexním pásům ve spektru dielektrického vzorku č. 6. Jednotným znakem všech spekter EuTiO_3 na obr. 3.9 je jejich vysokofrekvenční konvergence k přibližně stejné hodnotě ϵ_∞ .

Zmíněná spektra na obr. 3.9 doplňuje reflektivita vzorku č. 4, o kterém již byla řeč v souvislosti s THz měřeními. Než jsme vzorek podrobili THz experimentu, ověřovali jsme měřeními IČ reflektivity, zda není opět vodivý. Vzorek v té době ještě nebyl vyleštěný a proto byla jeho maximální reflektivita

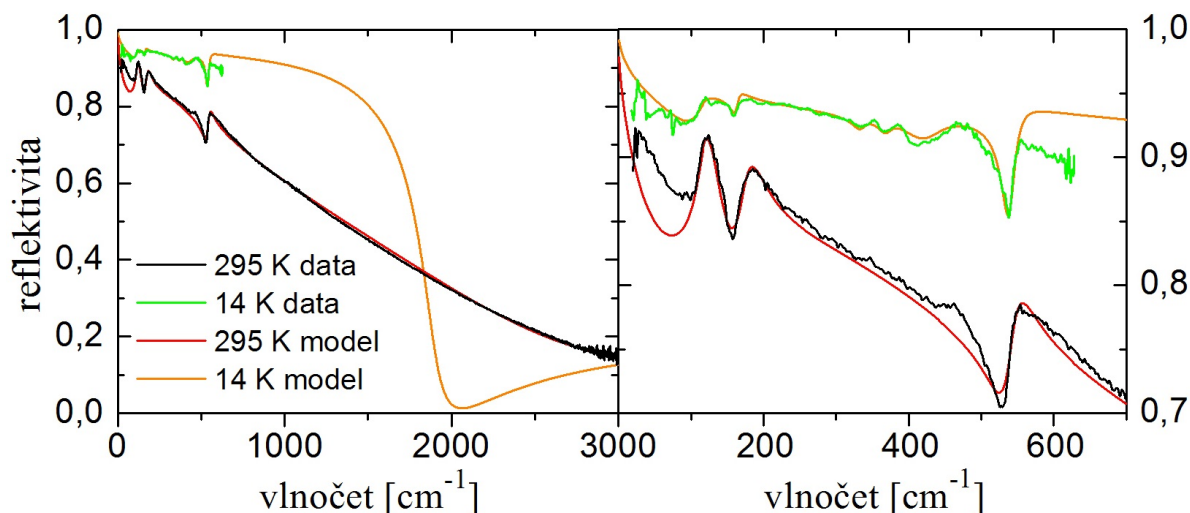


Obrázek 3.8: Naměřená reflektivita keramiky EuTiO_3 v IČ oblasti při pokojové teplotě. V grafu jsou přibližně zaznačeny frekvence ω_{TO_j} a ω_{LO_j} oscilátorů čtyřparametrového modelu, kterými byla naměřená data proložena.

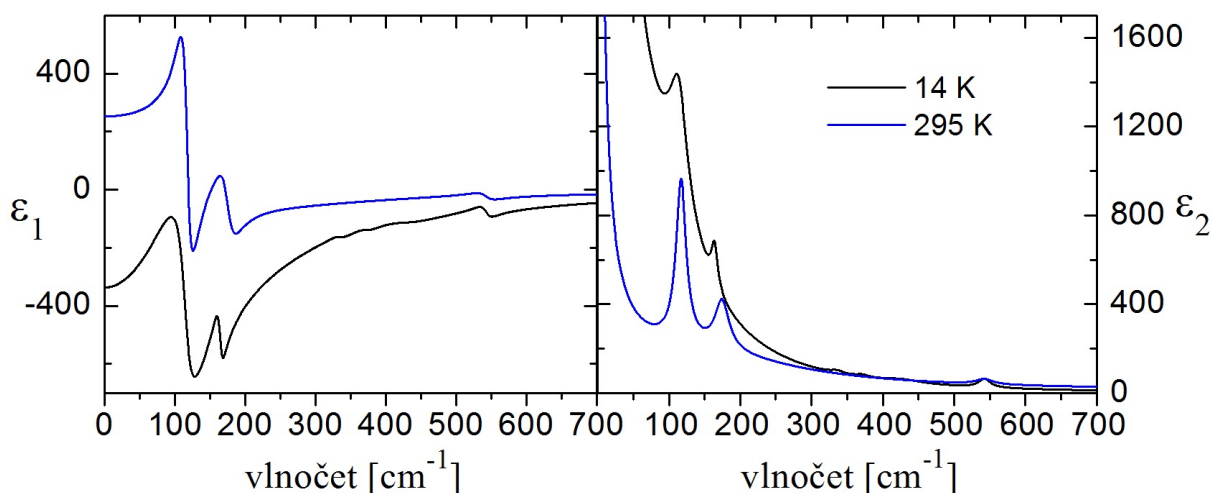


Obrázek 3.9: Vlevo: Naměřená reflektivita keramik EuTiO_3 a $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ v IČ oblasti při pokojové teplotě. Reflektivita EuTiO_3 č. 6 se chová tak, jak se od dielektrického vzorku dá očekávat, naproti tomu keramika č. 1 vykazuje reflektivitu typickou pro vzorek vodivý. Keramika $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ má oproti EuTiO_3 vzorku č. 6 spektrum bohatší na reflexní pásy, což je pochopitelné vzhledem k většímu počtu částic v elementární buňce pyrochloru. Vpravo: Fononová oblast naměřených reflektivit. Přestože plasma vodivého vzorku 1 téměř zakrývá fononové reflexní pásy, je patrné, že jejich frekvenční umístění je podobné s tím u dielektrického vzorku č. 6. Vzorek č. 4 má spektrum podobné $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, protože obsahuje 70 % pyrochlorové fáze a jen 30 % perovskitového EuTiO_3 .

sotva 0, 2, ale trend reflektivity odpovídal dielektrickému vzorku EuTiO_3 , takže jsme jej nechali v optické dílně připravit pro THz experiment. Když se později zjistila rentgenovou difrakcí jeho špatná objemová kompozice (30 % EuTiO_3 a 70 % $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), která se lišila od té povrchové, přeměřili jsme znovu reflektivitu tohoto, tentokrát již vyleštěného, vzorku. Výsledek je vidět na obr. 3.9. Reflexní spektrum vzorku č. 4 je skutečně podobné tomu od $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, což svědčí o jeho procentuální převaze nad EuTiO_3 v dané keramice.



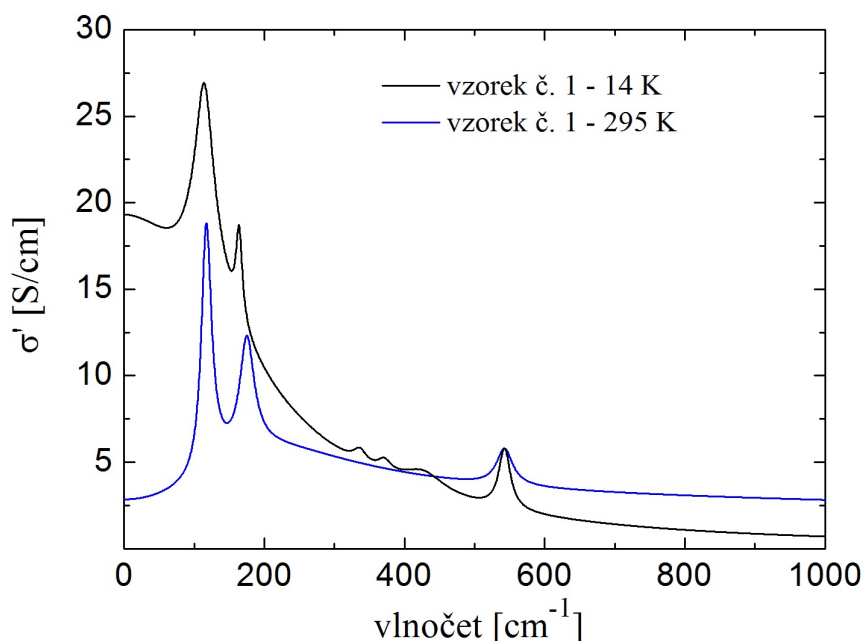
Obrázek 3.10: Naměřené a modelové křivky reflektivity keramiky č. 1 při teplotách 295 K a 14 K. Modelové křivky byly vytvořeny kombinací čtyřparametrového modelu a Drudeho modelu volných elektronů.



Obrázek 3.11: Reálná ϵ_1 a imaginární ϵ_2 část komplexní permitivity keramiky č. 1, obě získané výpočtem z parametrů fitů naměřených reflektivit (obr. 3.10).

Abychom potvrdili vodivost vzorku č. 1 i za nízkých teplot a vyloučili možnost, že by šlo pouze o vysokoteplotní vodivost, která by při ochlazení "vymrzla" (pokud by se významně snížila koncentrace volných nositelů náboje), měřili jsme jeho reflektivitu postupně po 50 K od pokojové teploty až do ko-

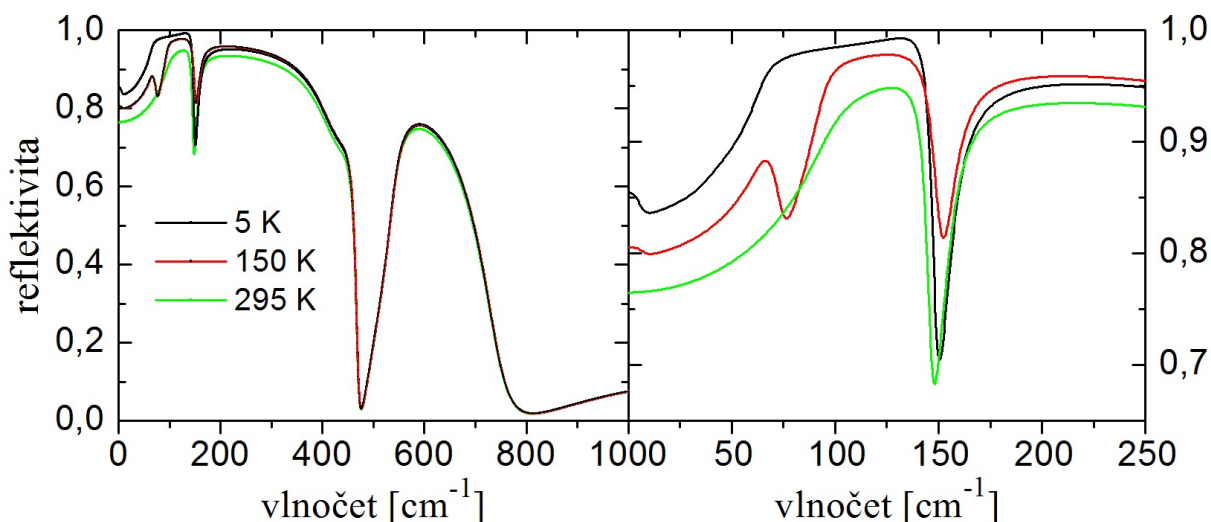
nečné teploty 14 K. Výsledky tohoto měření při pokojové teplotě a teplotě 14 K jsou prezentovány na obr. 3.10 (při měření reflektivity za snížené teploty jsme v naší laboratoři schopni obsáhnout pouze dalekou IČ oblast, tzn. spolehlivě měříme do $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$). Reflektivitu vodivého vzorku bylo možno proložit (analogicky k fitování spekter dielektrika) kombinací dvou teoretických modelů, a tím získat spektrum komplexní permitivity a spektrum vodivosti této keramiky. Průběh permitivity v prvním přiblížení dobře popisuje Drudeho model volných elektronů v kovech, který je charakterizován dvěma parametry: plasmovou frekvencí a tlumením přítomného plasmatu (viz vztah (2.15)). Zbytky reflexních pásů je pak možné stejně jako u dielektrika nafitovat pomocí oscilátorů čtyřparametrového modelu. Fitovací křivky naměřených reflektivit jsou též zaneseny v grafu na obr. 3.10. Reflektivita keramiky rostla s ochlazením díky snižování tlumení Drudeho volných nositelů náboje. Spektra obou složek komplexní permitivity vypočítaná z parametrů fitovacích křivek jsou vykreslena na obr. 3.11. Za pozornost stojí fakt, že statická permitivita $\varepsilon_1(0)$ vzorku při teplotě 14 K je záporná, což je typická vlastnost vodičů, zatímco u dielektrik je statická relativní permitivita vždy větší než 1. Zdánlivá divergence dielektrických ztrát pro frekvenci elektrického pole jdoucí k nule (při pokojové teplotě rostly ztráty až k hodnotě 80000 a při 14 K dokonce k hodnotě 500000), kterou vidíme v pravé části obr. 3.11, je dalším znakem typickým pro vodivé materiály. Divergence ε_2 totiž odpovídá představě ideálního vodiče, pod jehož povrchem je statické elektrické pole vždy nulové. Z grafů je zřejmé, že při teplotě 14 K jsou ztráty při nižších frekvencích ještě vyšší než za teploty pokojové a $\varepsilon_1(0)$ dokonce klesla do záporných hodnot.



Obrázek 3.12: Průběhy vodivosti σ' keramiky č. 1 získané výpočtem z parametrů fitů naměřených reflektivit (obr. 3.10).

Průběh samotné vodivosti vzorku č. 1 při teplotách 295 a 14 K je zakreslen na obr. 3.12. Polohy vodivostních maxim odpovídají pozicím maxim v průběhu ε_2 , neboť pro výpočet vodivosti platí vztah $\sigma'(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2(\omega)$, kde ε_0 je permitivita vakua. Z obr. 3.12 je jasně vidět, že vodivost vzorku s klesající teplotou "nevymrzla", ale naopak na frekvencích do 300 cm^{-1} výrazně vzrostla. Hrubým porovnáním statických vodivostí extrapolovaných z obr. 3.12 a nízkofrekvenčních (téměř statických) vodivostí kera-

miky č. 6 z obr. 3.5 zjistíme, že statická vodivost keramiky č. 1 je asi o 3 řády vyšší než ta u keramiky č. 6.



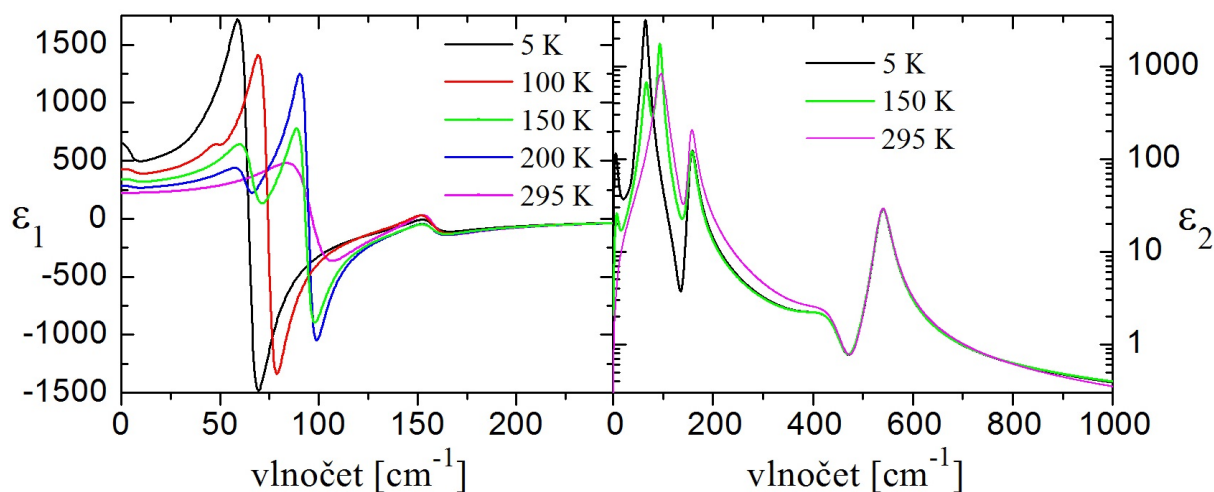
Obrázek 3.13: Oba obrázky: Reflektivita keramiky č. 6 pro různé teploty získaná fitem teplotně závislých THz dielektrických spekter a pokojové reflektivity. Při fitu zůstávaly parametry fononů nad 150 cm^{-1} téměř neměnné, protože jsme tuto oblast neměřili a tyto frekvenčně vzdálenější fonony ovlivňují reflektivitu na nižších frekvencích jen velmi málo.

Poté, co byly v předešlých odstavcích rozebrány vlastnosti všech vzorků na základě pořízených experimentálních dat, se těžiště zájmu konečně přesouvá k vyhodnocení vlastností vzorku č. 6 v závislosti na teplotě. Jak už bylo řečeno, tento vzorek dosahoval v rámci THz měření největších hodnot permitivity a zároveň byl propustný i za teploty 5 K. Jeho vodivost je však dosti vysoká a není jisté, zda jej bude možné v budoucnu použít k měřením v magnetickém kryostatu při teplotě 2 K. Z toho důvodu jsme neprováděli finančně i časově náročná měření reflektivity do nízkých teplot, ale rozhodli jsme se fyzikální vlastnosti (reflektivitu a komplexní permitivitu) keramiky získat pouze naitováním THz dielektrických a reflexních spekter společně s pokojovou IČ reflektivitou. Takto obdržené frekvenční průběhy reflektivity a komplexní permitivity jsou zachyceny na obr. 3.13 a 3.14. Kvůli přehlednosti všech čtyř grafů bylo vybráno jen několik křivek tak, aby byl dobře pozorovatelný teplotní vývoj jednotlivých závislostí.

Bylo již zmíněno a demonstrováno na obr. 3.8, že reflexní spektrum vzorku č. 6 za pokojové teploty bylo fitováno čtyřparametrovým modelem se čtyřmi oscilátory. Počet oscilátorů nutných pro dobrý souhlas modelové křivky s naměřenými THz daty narůstal s klesající teplotou. Tento trend souvisí s přechodem EuTiO_3 z kubické do tetragonální struktury. Módy, které jsou v kubické struktuře degenerované nebo IČ neaktivní, mohou při přechodu do tetragonálního uspořádání změnit své frekvence nezávisle (degenerace vymizí), resp. se mohou stát IČ aktivními, a počet fononů v IČ spektru vzroste. Vzhledem k povaze fázového přechodu, tj. mechanismu postupného otáčení oktaedrů s klesající teplotou, se frekvence původně degenerovaných fononů mohou měnit postupně a jejich vliv v reflexním spektru může být patrný až po značném podchlazení pod teplotu fázového přechodu. To může být též případ měkkého fononu. Při pokojové teplotě, kdy už v keramice č. 6 pravděpodobně nastal fázový přechod (reflexní spektrum je naitováno čtyřmi oscilátory namísto třech - typických pro kubickou mřížku), byl ve spektru patrný pouze jediný měkký mód, zatímco při teplotě 250 K a menší již bylo zřejmé, že se měkký fonon

rozštěpil na dva. Oba měkké módy v tetragonální struktuře jsou TO fonony.

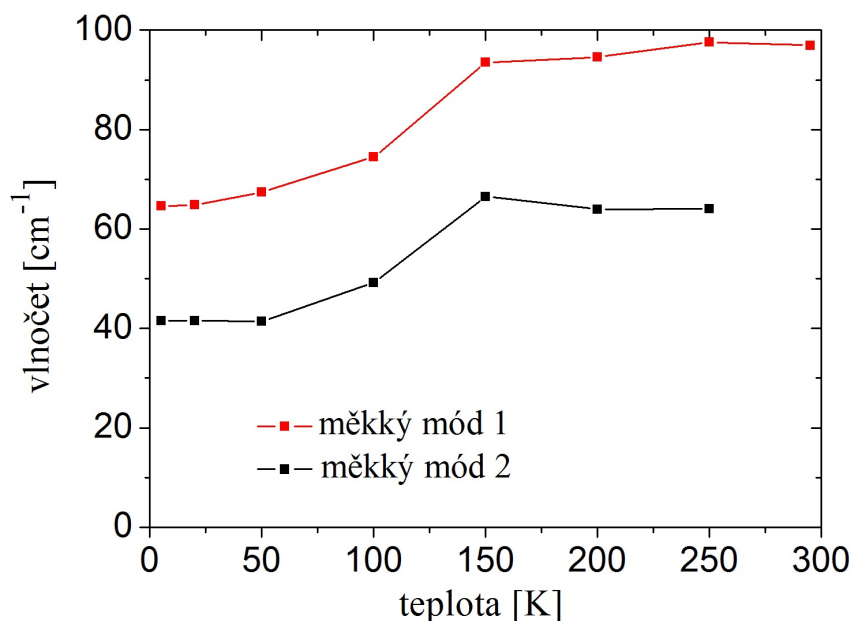
Jelikož jsme reflexní spektra obdrželi výpočetním a ne experimentálním způsobem, jsou v nich vidět jisté nuance, které se nezdají být úplně správné. Například si můžeme snadno všimnout, že blízko frekvence 150 cm^{-1} má křivka náležející teplotě 150 K minimum, jehož hodnota je daleko vyšší než hodnoty minim zbývajících dvou křivek. Je to dáno tím, že je toto minimum velice citlivé na frekvence okolních módů a bez změřené nízkoteplotní reflektivity je velmi těžké jej přesně proložit. Tyto nuance ale nezaštiňují základní tendenci teplotního průběhu reflexních spekter, totiž že se tvar spekter ponejvíce mění v oblasti nižších frekvencí (asi do 130 cm^{-1}), zatímco s rostoucí frekvencí jsou průběhy reflektivit stále více podobné. Je to dáno tím, že frekvenčně vzdálenější fonony ovlivňují reflektivitu na nižších frekvencích jen velmi málo, a proto nemá smysl měnit jejich parametry, jelikož se jejich změna v oblasti kolem měkkého módu téměř nepromítne. Za významnou proměnlivost reflexních spekter na nižších frekvencích stojí právě měknutí obou složek měkkého módu, a proto můžeme průběh IČ reflektivity v okolí měkkého módu zhruba rekonstruovat pouhým proložení naměřených dat z THz oblasti, a získat tak parametry oscilátorů v tomto okolí včetně frekvence kýženého měkkého módu. Je ale pravdou, že přesnost takového postupu je menší než při fitování celých naměřených IČ spekter.



Obrázek 3.14: Vlevo: Reálná část komplexní permitivity keramiky č. 6 za různých teplot získaná současným naitováním reflektivity a komplexní permitivity v THz oblasti. Vpravo: Imaginární část komplexní permitivity keramiky č. 6 za různých teplot získaná současným naitováním reflektivity a komplexní permitivity v THz oblasti.

Reálné a imaginární složky permitivity získané z fitů THz spekter a IČ reflektivity (za pokojové teploty) jsou na obr. 3.14. Frekvence maxim imaginární složky odpovídají přibližně frekvencím TO módů. Je jasně vidět, jak se měkký mód, ležící pod 100 cm^{-1} postupně s ochlazováním posouvá do nižších frekvencí a rozštěpuje. To má díky Lyddaneovu-Sachsovu-Tellerovu vztahu (rovnice (2.14)) vliv na vzrůst nízkofrekvenční THz permitivity až na asi 500 u 5 K (viz obr. 3.4). S měknutím TO módu, který spoludefiniuje polohu prvních maxim v ϵ_1 i ϵ_2 , se pak i tato maxima posouvají směrem k nižším frekvencím. To má za následek významný vzrůst $\epsilon_1(0)$ vzorku, jak jde ostatně pěkně vidět v levé části obr. 3.14.

Z posunu prvního (největšího) maxima v permitivitě směrem k nižším frekvencím při poklesu teploty lze vytušit, že obě frekvence měkkých TO módů skutečně klesají. Přesné hodnoty frekvencí obou



Obrázek 3.15: Naměřená teplotní závislost frekvence (vlnočtu) obou měkkých módů přítomných v tetragonální struktuře EuTiO_3 keramiky č. 6.

měkkých TO módů jsou zaneseny v grafu na obr. 3.15. Reflexní spektrum za pokojové teploty bylo naitováno s použitím pouze jednoho měkkého fononu, protože je jeho rozštěpení velmi malé. Z průběhu obou křivek na obr. 3.15 můžeme měknutí fononu jednoznačně potvrdit až pod teplotou 150 K. Správnost tvrzení o měknutí obou fononů pod touto teplotou dokládá i podobný průběh křivek. Měknutí se navíc v souladu s očekáváním při nízkých teplotách saturuje. Nad teplotou 150 K už situace není tak jednoznačná. Zdá se, jakoby jedna složka měkkého módu s ohřevem měkla a druhá naopak tvrdla. Toto ovšem není s ohledem na chybu měření a hlavně s ohledem na fitování dat naměřených pouze v THz oblasti vůbec průkazné.

Po vyhodnocení naměřených dat tedy můžeme konstatovat, že naše výsledky skutečně potvrzují Katsufujiho a Takagiho hypotézu o vzrůstu statické permitivity vlivem měknutí polárních fononů [2], především pod teplotou 150 K. Pro potvrzení této hypotézy i nad teplotou 150 K bude v budoucnu potřeba naměřit teplotní závislost reflektivity vzorku č. 6 v IČ oblasti až do nízkých teplot, aby se zvýšila přesnost stanovení frekvencí obou měkkých módů.

Závěr

V této práci jsme navazovali na článek japonských fyziků Katsufujiho a Takagiho [2], který se zabývá teplotní a magnetickou závislostí permitivity perovskitu EuTiO_3 . Její průběh je podle nich ovlivněn dvěma jevy: měknutím TO fononu s nejnižší frekvencí (tzv. měkkého módu) a spin-orbitální vazbou, která má za následek změnu permitivity ve vnějším magnetickém poli (tj. magnetodielektrická vazba). Naším cílem pak bylo měření permitivit EuTiO_3 vzorků v THz a IČ oblasti a porovnání vlastních výsledků s experimentálními výsledky obou Japonců, případně potvrdit či vyvrátit jejich teoretické předpovědi.

Experimentálně jsme zkoumali vlastnosti celkem 8 keramických vzorků, z nichž jeden byl složen z čistého $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a zbylých sedm mělo být složeno z téměř čistého EuTiO_3 . Vzorky ale byly připraveny za různých podmínek, a proto se jejich vlastnosti (hlavně vodivost) lišily. K určování fyzikálních vlastností vzorků jsme používali hlavně dvě měřicí techniky. Za prvé to byla reflexní infračervená spektroskopie a za druhé časově rozlišitelná transmisní terahertzová spektroskopie. Z naměřených IČ reflexních a THz transmitančních spekter bylo možné obdržet spektra různých fyzikálních veličin charakterizujících vzorek včetně jeho permitivity a dielektrických ztrát. O principech fungování a způsobech použití těchto technik a dále vyhodnocování naměřených dat bylo obšírně pojednáno v teoretické části této práce. Dalšími měřicími technikami, které byly použity ke zkoumání vzorků, byly radiofrekvenční analýza a rentgenová difrakce, které pomohly objasnit chování některých z našich keramik.

Aby mohla být nasbírána hodnotná experimentální data, je třeba vytvořit co nejhustší a co nejméně porézní vzorky. Naneštěstí je příprava EuTiO_3 keramik, které je věnována část kapitoly Výsledky měření, velice náročný proces, který dosud není dobře teoreticky zmapován. Náš dodavatel vzorků Martin Kachlík, který má s výrobou EuTiO_3 keramik několikaleté zkušenosti, proto musí při hledání ideálních podmínek přípravy dobrých keramik postupovat do značné míry experimentálně. Každá keramika či sada keramik je pak unikátní a může mít i nechtěné vlastnosti. Tak se stalo, že jsme z naměřených spekter IČ reflektivity zjistili, že se vzorky č. 1 – 3 nechovají jako dielektrika, ale že jde o keramiky kovové. Naměřené reflektivity vodivých vzorků i s jejich rozbořem jsou součástí této práce. Dále jsme při porovnání reflexního spektra vzorku č. 4 a spektra čistého $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (opět nechybí rozbor těchto spekter) jasně viděli, že namísto jednofázové EuTiO_3 keramiky, je vzorek č. 4 směsí perovskitového EuTiO_3 a pyrochlorové fáze. To ukázala i rentgenová difrakce, která určila podíl pyrochloru na překvapivých 70 %.

Problémy s vodivostí se objevily i u vzorků č. 5 – 7, které byly připraveny za velmi podobných podmínek. Radiofrekvenční měření odhalila vodivost vzorku č. 6 o velikosti $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, což je vodivost typická spíše pro vlastní polovodiče než pro izolanty. Přesto se podařilo naměřit THz transmitanční spektra vzorku č. 6 až do 5 K. Nicméně vodivost vzorku č. 5, která se ukázala být větší než u vzorku č. 6, znemožnila měření THz transmitance v magnetickém poli při teplotě 2 K. Kvůli omezenému provozu THz laboratoře s magnetickým kryostatem jsme už poté nemohli podrobit experimentům vzorky

č. 6 a 7. Pozorování vývoje permitivity v magnetickém poli u těchto dvou keramik tak zůstává úkolem do budoucna.

Naměřená THz transmitanční spektra vzorku č. 6, umožnila výpočet teplotně závislých THz dielektrických a THz reflexních spekter. Nafitováním těchto spekter a reflexního spektra vzorku č. 6 změřeného za pokojové teploty mohly být stanoveny frekvence obou složek měkkého módu. Teplotní závislost obou složek ukázala na měknutí fononu v rozmezí teplot 5–150 K. V tomto teplotním rozmezí potvrzují námi naměřená data Katsufujiho a Takagiho hypotézu o vzrůstu statické permitivity vlivem měknutí polárního fononu [2]. Při vyšších teplotách nebylo měknutí vzhledem k chybě měření průkazné. Kdyby se vzorek č. 6 v budoucnu ukázal jako vhodný pro měření v magnetickém kryostatu při teplotě 2 K, a tím pádem by se jevil jako vzorek relevantní pro ověření magnetodielektrického jevu, tak by bylo na místě zpřesnit hodnoty frekvencí měkkého módu, tj. zmenšit experimentální chybu provedením měření IČ reflektivit až do teploty 7 K. Pak by se nejspíš daly vyvodit závěry o měknutí fononů i pro teploty nad 150 K.

V budoucnu, až bude laboratoř s magnetickým kryostatem opět v provozu, bychom rádi provedli měření THz transmitance vzorků č. 6 a 7 v magnetickém poli při teplotě 2 K, a získali tak reálnou představu o kvalitě obou vzorků a závislosti jejich permitivit na směru působení vnějšího magnetického pole, která by vypovídala o existenci anizotropní magnetodielektrické vazby a o rozštěpení polárních fononů v magnetickém poli v EuTiO_3 keramikách. Poté by se ukázalo, zda má smysl uvažovat o proměření IČ reflektivit obou vzorků do nízkých teplot, jejichž získání by zpřesnilo závislost frekvencí měkkých módů na teplotě. Plánujeme také zůstat v kontaktu s Martinem Kachlíkem, který se bude nadále snažit vytvořit pro nás co nejkvalitnější EuTiO_3 keramiky.

Literatura

- [1] M. Fiebig a kol.: *The evolution of multiferroics*. Nature Reviews Materials, **1**, 16046, 2016.
- [2] T. Katsufuji, H. Takagi: *Coupling between magnetism and dielectric properties in quantum paraelectric EuTiO_3* . Phys. Rev. B, **64**, 054415, 2001.
- [3] C. Kittel: *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha: Academia, 1985.
- [4] P. Brüesch: *Phonons, theory and experiments I*. New York: Springer-Verlag, 1982.
- [5] I. Kraus: *Struktura a vlastnosti krystalů*. Praha: Academia, 1993.
- [6] M. Dressel, G. Grüner: *Electrodynamics of Solids*. Stuttgart, Los Angeles, 2001.
- [7] Wikipedia.org, citováno 20. 6. 2017, dostupné online. [https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_\(structure\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_(structure))
- [8] J. Brous, I. Fankuchen, E. Banks: *Rare Earth Titanates with a Perovskite Structure*. Acta Cryst., **6**, 67-70, 1953.
- [9] A. Bussmann-Holder, J. Köhler, R. K. Kremer, J. M. Law: Phys. Rev. B, **83**, 212102, 2011.
- [10] J. Köhler a kol.: *Structural instability of EuTiO_3 from X-ray powder diffraction*. Phase Transitions, **85**, 949-955, 2012.
- [11] V. Goian a kol.: *Antiferrodistortive phase transition in EuTiO_3* . Phys. Rev. B, **86**, 054112, 2012.
- [12] A. M. Glazer: *A brief history of tilts*. Phase Transitions, **84**, 405-420, 2011.
- [13] N. Setter: *What is a ferroelectric – a materials designer perspective*. Ferroelectrics, **500**, 164-182, 2016.
- [14] S. Kamba a kol.: *Magnetodielectric effect and optic soft mode behaviour in quantum paraelectric EuTiO_3 ceramics*. EPL, **80**, 27002, 2007.
- [15] S. Kamba a kol.: *Magnetodielectric coupling and phonon properties of compressively strained EuTiO_3 thin films deposited on LSAT*. Phys. Rev. B, **85**, 094435, 2012.
- [16] D. M. Juraschek, M. Fechner, A. V. Balatsky, N. A. Spaldin: *Dynamical multiferroicity*. Phys. Rev. Mat., **1**, 014401, 2017.
- [17] T. R. McGuire a kol.: *Magnetic Structure of EuTiO_3* . J. Appl. Phys., **37**, 981, 1966.
- [18] C. J. Fennie, K. M. Rabe: *Magnetic and Electric Phase Control in Epitaxial EuTiO_3 from First Principles*. Phys. Rev. Lett., **97**, 267602, 2006.

- [19] J. Vít: *Study of multiferroics with hexaferrite crystal structure*. Praha, 2015. Magisterská práce. FJFI ČVUT.
- [20] P. Brüesch: *Phonons, theory and experiments II*. New York: Springer-Verlag, 1986.
- [21] A. A. Mukhin, A. Yu. Pronin a kol.: *Submillimeter and far IR spectroscopy of magneto- and electro-dipolar rare-earth modes in the orthoferrite $TmFeO_3$* . Phys. lett. A, **153**, 499-504, 1991.
- [22] Sparknotes.com, citováno 17. 4. 2017, dostupné online. <http://www.sparknotes.com/physics/optics/phenom/section1.rhtml>
- [23] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth: *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Hoboken, New Jersey, 2007.
- [24] Institut für Physik, Universität Augsburg, citováno 17. 4. 2017, dostupné online. <http://www-4.physik.uni-augsburg.de/exp5/research/ftir.shtml.en>
- [25] J. Petzelt, P. Kužel a kol.: *Dielectric Response of Soft Modes in Ferroelectric Thin Films*. Ferroelectrics, **288**, 169-185, 2003.
- [26] D. Y. Smith: *Handbook of optics*. London: Academic press, 1985.
- [27] I. Kraus, H. Frank, I. Kratochvílová: *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha: nakladatelství ČVUT, 2009.
- [28] M. Kachlík a kol.: *Processing of phase pure and dense bulk $EuTiO_3$ ceramics and their infrared reflectivity spectra*. Material Letters, **74**, 16-18, 2012.