

Diplomová práce

Praha 2006

Jiří Pospíšil

Jiří Pospíšil

Materiály pro magnetokalorické aplikace
na bázi PrNi a RE₂Fe₁₇



Diplomová práce

Praha 2006

Diplomová práce byla realizována na Katedře fyziky elektronových struktur Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze pod vedením RNDr. Daniela Nižňanského PhD. v letech 2003-2006.

Prohlašuji, že jsem pracoval samostatně a uvedl všechny literární zdroje.

Duben 2006

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, which reads "Pospíšil".

Jiří Pospíšil

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval svému školiteli RNDr. Danielu Nižňanskému za cenné konzultace. Poděkování musím také směřovat RNDr. Janě Poltierové Vejpravové za trpělivost a velmi cenné připomínky v průběhu přípravy diplomové práce a stejně tak vedení Katedry fyziky elektronových struktur za vstřícný přístup.

Obsah

1	Úvod.....	12
1.1	Motivace diplomové práce.....	12
1.2	Historie RET	14
1.2.1	REPt.....	14
1.2.1.1	Struktura.....	14
1.2.1.2	Magnetické vlastnosti	15
1.2.2	RENi	15
1.2.2.1	Struktura sloučenin	15
1.2.2.2	Magnetické vlastnosti	17
1.2.3	RE ₂ Fe ₁₇	18
1.2.3.1	Struktura sloučenin	18
1.2.3.2	Magnetické vlastnosti	23
1.2.3.3	Studium Mössbauerových spekter	24
1.3	Úvod do magnetismu	25
1.3.1	Diamagnetismus.....	25
1.3.2	Paramagnetismus	26
1.3.2.1	Elektronový stav $L > 0$; $S > 0$ a $J = 0$	29
1.3.2.2	Elektronový stav $L > 0$; $S > 0$ a $J > 0$	29
1.3.2.3	Paramagnetická susceptibilita vodivostních elektronů.....	31
1.3.3	Výměnné interakce a magnetická uspořádání.	32
1.3.3.1	Přímá výměnná interakce.....	33
1.3.3.2	Nepřímá výměnná interakce	33
1.3.3.3	Interakce RKKY	34
1.3.4	Feromagnetismus	35
1.3.5	Antiferomagnetismus.....	37
1.4	Úvod do MCE.....	39
1.4.1	Metody určení MCE	41
1.4.1.1	Měření MCE pomocí specifického tepla	41
1.4.1.2	Měření MCE pomocí magnetizačních křivek.....	42
2	Experimentální část.....	44
2.1	Syntéza intermetalických sloučenin.....	44

2.1.1	Příprava polykrystalických vzorků	44
2.1.1.1	Tavení v ochranné atmosféře	44
2.1.1.2	SPLAT technika	45
2.1.1.3	Tavení v radiofrekvenčním poli	46
2.1.2	Příprava monokrystalů	46
2.1.3	Fyzikální vlivy při přípravě materiálů	47
2.1.3.1	Fázové rovnováhy	47
2.1.3.2	Odpar komponent	48
2.1.4	Technologická laboratoř KFES	48
2.1.4.1	Příprava polykrystalických materiálů v laboratoři KFES	48
2.1.4.2	Příprava monokrystalických materiálů v laboratoři KFES	49
2.1.5	Připravené sloučeniny	51
2.2	Charakterizace sloučeniny	56
2.2.1	XRD	56
2.2.1.1	Debye – Schererova metoda	57
2.2.1.2	Braggova - Brentanova metoda	57
2.2.1.3	Rietveldova metoda	58
2.2.2	Mössbauerova spektroskopie	60
2.2.2.1	Emise a absorpce záření	60
2.2.2.2	Mössbauerův spektrometr	62
2.2.2.3	Izomerní posuv δ	63
2.2.2.4	Kvadrupólové štěpení $\Delta E_Q(\sigma)$	64
2.2.2.5	Magnetické štěpení H	64
2.2.2.6	Mössbauerova spektroskopie ve vnějším magnetickém poli	65
2.2.2.7	Přehled provedených experimentů	67
2.3	Určování MCE pomocí měření specifických tepel	68
2.3.1	Elektronová část specifického tepla C_e	68
2.3.2	Fononová část specifického tepla C_{ph}	69
2.3.2.1	Einsteinova teorie	69
2.3.2.2	Debyeova teorie	70
2.3.2.3	Anharmonická korekce	70
2.3.3	Magnetická část specifického tepla a entropie	71
2.3.4	Měření specifických tepel	71
2.3.4.1	PPMS	72

2.3.4.2	Měření specifického tepla pomocí PPMS.....	73
2.3.4.3	Přehled provedených experimentů.....	73
2.4	Určování MCE pomocí měření magnetických momentů	75
2.4.1	Měření magnetických momentů	75
2.4.1.1	Extrakční metoda	75
2.4.1.2	Vibrační technika - VSM.....	76
2.4.1.3	Technika SQUID	77
2.4.1.4	Měření střídavé magnetické susceptibility	78
2.4.1.5	Přehled provedených experimentů.....	79
3	Výsledky a Diskuse	82
3.1	Vyhodnocení strukturních studií.....	82
3.1.1	Stanovení struktury sloučenin RET pomocí XRD.....	82
3.1.2	Stanovení struktury sloučenin RE ₂ Fe ₁₇ pomocí XRD	86
3.1.3	Kvalitativní a kvantitativní analýza RE ₂ Fe ₁₇ pomocí Mössbauerovy spektroskopie	90
3.2	Vyhodnocení termodynamických studií	93
3.2.1	Specifická tepla sloučenin RET	93
3.2.2	Výpočet MCE ze specifických tepel.....	96
3.3	Vyhodnocení Mössbauerových spekter	101
3.3.1	Studium neekvivalentních poloh Fe v RE ₂ Fe ₁₇	101
3.3.2	Stanovení T_c sloučeniny Pr ₂ Fe ₁₇ pomocí Mössbauerovy spektroskopie	104
3.4	Vyhodnocení měření magnetických momentů	106
3.4.1	Určení typu mag. uspořádání a hodnot T_c	106
3.4.2	Určení MCE z magnetizačních křivek.....	108
4	Závěr	113
5	Přílohy.....	116

Seznam obrázků

Obr. 1.1	Struktura $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ v rovině kolmé na hlavní osu c	19
Obr. 1.2	Páry atomů železa ve struktuře $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	20
Obr. 1.3	Páry atomů železa ve struktuře $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ v bazálním pohledu.....	21
Obr. 1.4	Neekvivalentní polohy Gd v $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$	22
Obr. 1.5	Neekvivalentní polohy Fe v $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$	22
Obr. 1.6	Neekvivalentní polohy Fe v $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$	23
Obr. 1.7	Brillouinova funkce	31
Obr. 1.8	Popis Pauliho paramagnetismu.....	32
Obr. 1.9	Přímá výměnná interakce	33
Obr. 1.10	Nepřímá výměnná interakce	34
Obr. 1.11	Interakce RKKY	34
Obr. 1.12	Modulovaný charakter interakce RKKY	35
Obr. 1.13	Průběh mag. susceptibility ve feromagnetiku.....	36
Obr. 1.14	Magnetické uspořádání antiferomagnetika.....	37
Obr. 1.15	Průběh mag. susceptibility v antiferomagnetiku	38
Obr. 1.16	Princip MCE	40
Obr. 1.17	Teplotní průběh specifického tepla.....	41
Obr. 1.18	Magnetizační křivky	42
Obr. 1.19	Výsledný MCE	43
Obr. 2.1	Technika SPLAT	45
Obr. 2.2	Bridgmanova metoda.....	47
Obr. 2.3	Jednooblouková pec	49
Obr. 2.4	Schéma Czochralského metody přípravy monokrystalu	49
Obr. 2.5	Trojoblouková pec pro přípravu monokrystalů	50
Obr. 2.6	Fázový diagram Pr - Pt	52
Obr. 2.7	Fázový diagram Pr - Ni	53
Obr. 2.8	Fázový diagram Pr - Fe	53
Obr. 2.9	Závislost tlaku nasycených par komponent v systému Pr – Ni - Pt	54
Obr. 2.10	Závislost tlaku nasycených par komponent v systému Pr – Gd - Fe.....	55
Obr. 2.11	Uspořádání Bragova – Brentanova difrakčního spektrometru	58
Obr. 2.12	Tvar emisní linie.....	60
Obr. 2.13	Vznik rezonančního překryvu linií	61

Obr. 2.14 Schéma radioaktivního rozpadu ^{57}Co	62
Obr. 2.15 Izomerní posuv	63
Obr. 2.16 Kvadrupólové štěpení energetických hladin.....	64
Obr. 2.17 Magnetické štěpení jaderných energetických hladin.....	65
Obr. 2.18 Měření Mössbauerových spekter v magnetickém poli	65
Obr. 2.19 Závislost intezity linie D23 na precesním úhlu	67
Obr. 2.20 Puck pro měření specifických tepel.....	73
Obr. 2.21 Schéma měřicího systému pro měření magnetického momentu extrakční metodou	76
Obr. 2.22 Zařízení pro měření magnetických momentů vibrační technikou	77
Obr. 2.23 Schéma techniky SQUID.....	78
Obr. 3.1 Vývoj mřížových parametrů ve sloučeninách $\text{PrNi}_{1-x}\text{Pt}_x$	83
Obr. 3.2 Práškový difraktogram $\text{PrNi}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$	85
Obr. 3.3 Práškový difraktogram žíhaného vzorku $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	88
Obr. 3.4 Práškový difraktogram žíhaného vzorku $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$	89
Obr. 3.5 Mössbauerovo spektrum $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ při 293K.....	91
Obr. 3.6 Mössbauerovo spektrum $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ při 150K.....	92
Obr. 3.7 Teplotní závislost specifického tepla sloučeniny $\text{PrNi}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$	93
Obr. 3.8 Teplotní závislost C/T na teplotě sloučenin RET	94
Obr. 3.9 Teplotní průběh specifického tepla $\text{PrNi}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ v magnetických polích.....	96
Obr. 3.10 Teplotní průběh magnetické části specifického tepla $\text{PrNi}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ v magnetických polích	97
Obr. 3.11 Teplotní průběh magnetické entropie $\text{PrNi}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ v magnetických polích ...	98
Obr. 3.12 MCE $\text{PrNi}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$	99
Obr. 3.13 Mössbauerovo spektrum $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ při 260K.....	102
Obr. 3.14 Teplotní vývoj hyperjemných polí ve spetrech $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	105
Obr. 3.15 Teplotní průběh M/H sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	107
Obr. 3.16 Magnetizační křivky $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	109
Obr. 3.17 Průběh ΔS_{mag} sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	109
Obr. 3.18 Průběh ΔS_{mag} sloučeniny $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$	111
Obr. 3.19 Teplotní průběh specifických tepel $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$	112
Obr. 5.1 Práškový difraktogram nežíhaného vzorku $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	116
Obr. 5.2 Práškový difraktogram vzorku $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$	117
Obr. 5.3 Průběh specifických tepel sloučeniny $\text{PrNi}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ v magnetických polích..	118

Obr. 5.4 Teplotní průběh C_{mag} sloučeniny $\text{PrNi}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ v magnetických polích	118
Obr. 5.5 Průběh specifických tepel sloučeniny PrPt v magnetických polích	119
Obr. 5.6 Teplotní průběh C_{mag} sloučeniny PrPt v magnetických polích.....	119
Obr. 5.7 Teplotní průběh S_{mag} sloučeniny $\text{PrNi}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ v magnetických polích.....	120
Obr. 5.8 Teplotní průběh S_{mag} sloučeniny PrPt v magnetických polích	120
Obr. 5.9 MCE sloučeniny $\text{PrNi}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$	121
Obr. 5.10 MCE sloučeniny PrPt	121
Obr. 5.11 Průběh specifického tepla $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ v magnetických polích	122
Obr. 5.12 Teplotní průběh M/H sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$	140
Obr. 5.13 Teplotní průběh M/H sloučeniny $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$	140
Obr. 5.14 Teplotní průběh M/H sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$	141
Obr. 5.15 Magnetizační křivky sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$	141
Obr. 5.16 Teplotní vývoj ΔS_{mag} sloučeniny $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$	142
Obr. 5.17 Hysterezní smyčka PrNi při teplotě 2K	143
Obr. 5.18 Hysterezní smyčka $\text{PrNi}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ při teplotě 2K.....	143
Obr. 5.19 Hysterezní smyčka $\text{PrNi}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ při teplotě 2K	144
Obr. 5.20 Hysterezní smyčka PrPt při teplotě 2K.....	144
Obr. 5.21 Reálné složky AC susceptibility sloučenin RET.....	145
Obr. 5.22 Imaginární složky AC susceptibility sloučenin RET	145

Seznam tabulek

Tabulka 1.1 Porovnání mřížových parametrů základní buňky sloučeniny PrPt ve strukturním typu CrB.....	14
Tabulka 1.2 Přehled mřížových parametrů sloučenin RENi	16
Tabulka 1.3 Neekvivalentní polohy atomů ve struktuře Th ₂ Zn ₁₇	18
Tabulka 1.4 Neekvivalentní polohy atomů ve struktuře Th ₂ Ni ₁₇	21
Tabulka 1.5 Obsazování elektronových hladin <i>d</i> - kovů	27
Tabulka 1.6 Obsazování elektronových hladin <i>f</i> - kovů.....	28
Tabulka 2.1 Navážky komponent při přípravě sloučenin PrNi _{1-x} Pt _x	55
Tabulka 2.2 Navážky komponent při přípravě sloučenin Pr ₂ Fe _{17-x} Cr _x v jednoobloukové peci.....	56
Tabulka 2.3 Navážky komponent při přípravě sloučenin Pr ₂ Fe _{17-x} Cr _x a Gd ₂ Fe _{17-x} Cr _x v trojobloukové peci	56
Tabulka 2.4 Přehled změřených Mössbauerových spekter.....	67
Tabulka 2.5 Parametry PPMS 14 T	72
Tabulka 2.6 Parametry PPMS 9 T	72
Tabulka 2.7 Přehled provedených experimentů při měření specifického tepla.....	74
Tabulka 2.8 Přehled provedených experimentů	81
Tabulka 3.1 Mřížové parametry RET	83
Tabulka 3.2 Mřížové parametry RE ₂ Fe ₁₇	87
Tabulka 3.3 T _c RET získané z měření specifických tepel	94
Tabulka 3.4 Vyhodnocení C _{ph} sloučenin RET.....	95
Tabulka 3.5 Vyhodnocení C _{Sch} sloučenin RET	95
Tabulka 3.6 Vypočtené hodnoty MCE	100
Tabulka 3.7 Vyhodnocení spektra Pr ₂ Fe ₁₇ při 260K	103
Tabulka 3.8 Vyhodnocení Mössbauerových spekter měřených v magnetickém poli ..	105
Tabulka 3.9 T _c sloučenin RET	106
Tabulka 3.10 T _c sloučenin RE ₂ Fe ₁₇ v magnetickém poli 0,5T	107

1 Úvod

1.1 Motivace diplomové práce

Intermetalické sloučeniny jsou předmětem vědeckého zájmu již po mnoho desetiletí. U intermetalických sloučenin bylo objeveno mnoho zajímavých fyzikálních vlastností, jmenujme například supravodivost [36]. Objevy nových permanentních magnetů [37], afinity k vodíku apod., které měly dopad nejen na rozvoj teoretické fyziky a chemie, ale i na rozvoj praktických průmyslových aplikací. Je předpokládáno, že na tomto nesmírně rozmanitém poli můžeme stále očekávat velké objevy ve smyslu jak rozvoje našich teoretických znalostí, tak možností nových technických aplikací.

V průběhu let bylo připraveno na stovky intermetalických systémů. Do popředí zájmu se však dostávají především skupiny sloučenin, budované na základech prvků vzácných zemin šesté a sedmé periody. Hlavně díky přítomnosti $4f$ a $5f$ elektronů, které determinují fyzikální chování intermetalických sloučenin, vykazují tyto systémy značnou rozmanitost fyzikálních jevů.

Předmětem této diplomové práce je příprava, charakterizace a studium binárních a pseudobinárních intermetalických sloučenin o složení: lanthanoid – transitivní kov v poměru 1:1 (RET) a lanthanoid – transitivní kov v poměru 2:17 (RE_2T_{17}). RE s anglického *rare earth* – prvek vzácných zemin a T s anglického *transition metals* – transitivní kov.

Sloučeniny o typu RET jsou studovány již po mnoho let [1]. Bylo zde objeveno mnoho neobvyklých elektronových vlastností z důvodů silných elektron-elektronových korelací. Významné změny ve vibracích krystalové mříže [12] (tj. vibračních-fononových módů) spojených se změnou valence $Ce^{3+/4+}$ u sloučeniny CeNi [9, 10, 11] je první pozorovanou u intermetalické sloučeniny vůbec. Anomálie v okolí teploty uspořádání (Curieovy teploty), projevující se jako tzv. měknutí jednoho z magnonových módů [8], byla objevena u sloučeniny PrNi známé jako feromagnet v singletním uspořádání v základním stavu [7]. Sloučeniny na bázi PrNi jsou předmětem zájmu právě pro jejich magnetické anizotropní vlastnosti a objevený magnetokalorický jev při teplotě magnetického uspořádání.

Významnou vlastností sloučenin o složení RET je výrazná afinita k vodíku a snadná příprava hydridů a deuteridů [5, 16, 19, 20, 38]. Známými hyperakumulátory vodíku jsou sloučeniny LaNi a CeNi. Významnou předností těchto nosičů je snadné reverzibilní uvolnění naakumulovaného vodíku změnou vnějších podmínek.

Sloučeniny RET krystalizují v orthorombických strukturách. Typický je přechod mezi strukturálním typem CrB v prostorové grupě Cmc₂ a strukturálním typem FeB v prostorové grupě Pnma, pozorovaný např. u skupiny RENi a REPt [1, 2, 23].

Další velkou skupinou intermetalických sloučenin, které se budu věnovat v této diplomové práci, jsou sloučeniny o složení RE_2T_{17} , kde T - Co, Fe. Intermetalické sloučeniny o tomto složení jsou terčem vědeckého zájmu posledních 30 let pro jejich

vynikající magnetické charakteristiky [21]. Výskyt velkého množství neobvyklých vlastností je vysvětlován koexistencí $3d$ a $4f$ magnetismu [21]. Sloučeniny na bázi Co jsou známy jako silné permanentní magnety [37] s obří magnetokrytalovou anizotropií [26]. Neméně zajímavé jsou strukturní poměry v těchto sloučeninách. Tyto materiály se vyskytují ve dvou základních uspořádáních a to v hexagonální soustavě ve strukturním typu $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ v prosotorové grupě $P6_3/mmm$ a v romboedrální soustavě ve strukturním typu $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ v prostorové grupě $R\bar{3}m$, to vše závislé na typu prvku vzácné zeminy, případně použité metodě preparace. Neobvykle zajímavé jsou vlastnosti plynoucí z četného množství neekvivalentních poloh atomů jak transitivity prvku, tak prvku vzácných zemin [21]. To vše a podobné vlastnosti budou podrobně rozebrány a vysvětleny v následujících kapitolách.

Téma mé diplomové práce je tedy studium sloučenin na bázi RET a to PrNi a PrPt a jejich vzájemných substitucí transitivity prvků. Ze skupiny sloučenin RE_2T_{17} se zaměřím na sloučeniny o složení $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ a $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ a substituční sloučeniny, kdy Fe bude nahrazováno Cr. Hlavním tématem této diplomové práce je výzkum magnetokalorického jevu na připravených sloučeninách s možností využití studovaných materiálů v praktických aplikacích jako ekologicky šetrných magnetických chladičů [39]. Cílem výzkumu je také snaha o vyvinutí metodiky na řízení pracovní teploty vyvolanou substitucemi v základních binárních sloučeninách.

V úvodu diplomové práce jsou důkladně rozebrány již známá fakta o těchto skupinách sloučenin jak z pohledu strukturních, tak z pohledu magnetických vlastností. Je nastíněn princip magnetokalorického jevu (dále MCE) a jeho praktické aplikace. V kapitole věnované použitým experimentálními technikám se zabývám metodami přípravy těchto sloučenin a to v kontextu teoretických informací a použité experimentální techniky. Nedílnou součástí je kapitola věnující se charakterizaci připravených sloučenin s teoretickým úvodem do použitých metod. Kapitulu experimentální část uzavírá pojednání o metodách studia MCE.

V kapitole výsledky a diskuze jsou vyhodnoceny a diskutovány krystalové struktury jednotlivých materiálů a výsledky magnetických a termodynamických studií včetně vyhodnocení MCE a využitelnosti materiálů v praxi.

Svou práci zakončuji souhrnem detailů a zajímavostí z jednotlivých kapitol.

1.2 Historie RET

1.2.1 REPt

1.2.1.1 Struktura

Krystalografická struktura binárních sloučenin REPt byla poprvé studována Dwightem [1]. Byla zjištěna závislost struktury připravené sloučeniny na použitém kovu vzácných zemin a na metodě přípravy. Sloučeniny připravené na bázi Ce a La krystalují v orthorombické krystalografické soustavě ve strukturím typu CrB. Ostatní sloučeniny o složení REPt připravené z kovů vzácných zemin od praseodymu po lutecium krystalují též v orthorombické soustavě, ale ve strukturím typu FeB. Sloučeniny krystalující ve strukturím typu CrB náleží do prostorové grupy Cmc₂m a sloučeniny krystalující ve strukturím typu FeB náleží do prostorové grupy Pnma[1].

Dále byla pozorována závislost krystalové struktury připraveného materiálu na rychlosti ochlazení taveniny o stechiometrickém složení. Sloučeniny odvozené od Ce a La krystalují ve strukturím typu CrB za všech okolností, nezávisle na rychlosti ochlazení taveniny. Zajímavá je situace hlavně u sloučenin odvozených od praseodymu a neodymu. Tyto sloučeniny krystalují při prudkém ochlazení (řádově zlomky sekundy) ve strukturím typu CrB, při pomalém chladnutí taveniny vykrytalují ve strukturím typu FeB. Všechny ostatní binární sloučeniny o složení REPt odvozené od Sm až po Lu se vyskytují vždy ve strukturím typu FeB [40, 41].

Strukturím typ CrB stejně jako FeB může být vystavěn z trigonálních prismatic, kde rohy jsou obsazeny atomem lanthanoidu a střed je obsazen atomem transitního kovu [1].

Mříž. parametry	PrPt Cmc ₂ m (Å)	PrPt Pnma (Å)
a	3,896	7,282
b	10,85	4,594
c	4,505	5,696

Tabulka 1.1 Porovnání mřížových parametrů základní buňky sloučeniny PrPt ve strukturím typu CrB a FeB

Buňka vymezená mřížovými parametry (tabulka 1.1) obsahuje dvě základní buňky a obsahuje 4 atomy praseodymu a 4 atomy platiny ležící v $4c$ poloze. Polohy atomů jsou 1. $(0, y, \frac{1}{4})$ a 2. $(0, -y, \frac{3}{4})$ a s translací $o(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ jsou 3 další polohy. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$ a 4. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$. Translace $o(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ vede v výběrovém pravidlu $h + k = 2n$ pro všechna (hkl) [1]. Inverzní operace, která sdružuje 1. a 2. a stejně 3. a 4. pozici vede k výběrovému pravidlu $l = 2n$ pro $(h0l)$ reflexi [1].

1.2.1.2 Magnetické vlastnosti

Sloučeniny REPt jsou typickými zastupci, kde dochází k magnetickému uspořádání $4f$ elektronů. Nebyl pozorován žádný příspěvek k celkové magnetizaci od transitivity kovu, protože Stonerovo kritérium feromagnetismu [42] není v případě $5d$ elektronů Pt splněno [1, 40]. Magnetická interakce mezi atomy f -prvku je typu RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) zprostředkovaná vodivostními elektrony [1, 40] (podrobnosti v kapitole teorie do magnetismu). Publikovaná závislost magnetizace na magnetickém poli [1] při teplotě 4,2 K zobrazuje typicky feromagnetické chování sloučeniny PrPt. Zjištěná hodnota spontánní magnetizace je $1,02 \pm 0,2 \mu_B$ na vzorcovou jednotku u sloučeniny PrPt. Z teplotního průběhu magnetické susceptibility byla určena teplota magnetického uspořádání (Curieova teplota = T_c) 15 K pro PrPt. Teplotní závislost reciproké susceptibility je lineární nad 180 K a její chování odpovídá Curieovu – Weisovu zákonu. Stejně tak hodnoty efektivního momentu odpovídají hodnotě pro volný ion Pr^{3+} $3.52 \mu_B$ [1].

Měření rozptylu neutronů nad teplotou a pod teplotou magnetického uspořádání ukázal [1], že Braggovské reflexe (hkl) $h + k = 2n + 1$ a ($h0l$) pro $l = 2n + 1$ vyhasínají. Protože tato pravidla pro vyhasínání reflexí zůstávají zachována u sloučeniny PrPt dochází ke colineárnímu magnetickému uspořádání ve směru (100). Toto kolineární uspořádání bývá obvyklé, ale s různou krystalografickou orientací [1, 40].

1.2.2 RENi

1.2.2.1 Struktura sloučenin

Sloučeniny RENi vykazují orthorombické struktury analogické sloučeninám REPt. Je pozorována změna struktury typu mezi strukturním typem CrB a FeB v závislosti na typu použitého lanthanoidu a na metodě přípravy preparátu [2, 23]. V průběhu let byly připraveny již všechny skupiny sloučenin o daném složení od všech lanthanoidů a byly stanoveny jejich struktury. Bylo vyzpozorováno, že sloučeniny odvozené od Ce až po Eu se vyskytují vždy ve strukturním typu CrB a sloučeniny odvozené od Gd až Lu se mohou vyskytovat v obou uvedených strukturních typech [2, 4, 23]. Struktury jednotlivých sloučenin a jejich příslušné mřížové parametry jsou uvedeny v tabulce 1.2.

	PG	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LaNi	Cmcm	3,81	10,62	4,36	176,42 [2]
CeNi	Cmcm	3,783	10,372	4,286	162,17 [2]
PrNi	Cmcm	3,817	10,501	4,347	174,24 [2]
NdNi	Cmcm	3,801	10,444	4,338	172,21 [2]
PmNi	Cmcm	-	-	-	-
SmNi	Cmcm	3,772	10,341	4,270	166,56 [2]
EuNi	Cmcm	3,992	10,088	4,184	168,495 [43]
GdNi	Cmcm	3,764	10,329	4,242	164,92 [2]
	Pnma	5,428	4,353	6,931	163,766[43]
TbNi	Cmcm	3,749	10,26	4,219	162,27 [2]
	Pnma	-	-	-	-
DyNi	Cmcm	-	-	-	-
	Pnma	7,03	4,17	5,44	159,47[43]
HoNi	Cmcm	3,705	10,110	4,198	157,25 [2]
	Pnma	7,016	4,143	5,432	157,89 [2]
ErNi	Cmcm	3,692	10,088	4,184	155,83 [2]
	Pnma	7,000	4,118	5,414	156,06 [2]
TmNi	Cmcm	3,675	10,040	4,159	153,45 [2]
	Pnma	6,960	4,100	5,391	153,98 [2]
YbNi	Cmcm	-	-	-	-
	Pnma	6,938	4,083	5,384	152,517[43]
LuNi	Cmcm	3,668	9,995	4,174	153,03 [2]
	Pnma	6,910	4,068	5,362	150,73 [2]

Tabulka 1.2 Přehled mřížových parametrů sloučenin RENi

Sloučenina LaNi je isostrukturní s CeNi. Základní primitivní buňka je tvořena dvěma atomy transitivního kovu a dvěma atomy kovu vzácných zemin. Nikl i cer jsou v pozicích (0, y, 1/4) podle Wickoffovy notace (4c) [17]. Struktura může být jako v předchozím případě sloučenin REPt vystavěna z trigonálních prismat, kde atomy lanthanoidu leží v rozích a atomy *d*-prvku v centru trigonálního prismatu. U sloučenin krystalizujících ve strukturním typu FeB je zajímavé si všimnout kontrakce všech vazeb *f*-prvku okolo transitivního prvku ve středu struktury [3]. V článku [2] je graficky vystižena změna objemu základní buňky jednotlivých sloučenin. Vlivem lathanoidové kontrakce se zmenšuje objem celé základní buňky a je viditelný přechod k těsnějšímu uspořádání ve strukturním typu FeB [3].

1.2.2.2 Magnetické vlastnosti

Magnetické vlastnosti sloučenin RENi jsou v některých ohledech analogické k předchozí skupině sloučenin o složení REPt. Jako v předchozím případě jsou sloučeniny feromagnetické [2]. Příčinou feromagnetického chování je uspořádání *4f* – elektronů kovů lanthanoidů. U žádné ze sloučenin nebyl pozorován magnetický příspěvek od *d* – elektronů transitivního kovu a hodnoty efektivních magnetických momentů jsou analogické efektivnímu magnetickému momentu příslušného lanthanoidového kationu [2].

Tato řada sloučenin se vyznačuje neobvyklou vlastností, kdy *4f* – elektron lokalizovaný na iontu lanthanoidu může snadno přecházet do vodivostního pásu. S tím je neodmyslitelně spojena změna valence příslušného kationtu a tyto látky jsou nazývány valenčními fluktuátory [11]. Poprvé byl tento jev pozorován na sloučenině CeNi, později byl objeven i na dalších sloučeninách Sm, Eu, Tm, nebo Yb [11]. Tento jev je doprovázen změnami v krystalové mříži [13]. Při změně valence dochází k neobvyklému měknutí některých vibračních módů krystalové mříže [13].

Dalším velmi známým pojmem na poli těchto sloučenin je magnetické uspořádání sloučeniny PrNi. Lokální symetrie Pr zcela ruší degeneraci *4f* elektronů a vlivem krystalového pole (CF) dochází k rozštěpení základního stavu na multiplet s $(2J + 1)$ hladinami [8]. V případě Pr^{3+} , kde $J = 4$ dochází k rozštěpení na 9 hladin. Magnetické uspořádání PrNi je tedy definováno jako feromagnet v singletním základním stavu [14] s kritickou teplotou uspořádání $T_c = 20,5$ K. Bližší informace o štěpení krystalovým polem jsou v kapitole experimentální část – měření specifických tepel.

U sloučenin RENi je pozorována značná magnetická anizotropie se směry snadné magnetizace [9, 14].

1.2.3 RE₂Fe₁₇

1.2.3.1 Struktura sloučenin

Kromě mnoha zajímavých fyzikálních vlastností, jsou tyto sloučeniny zajímavé právě svou strukturou. Jako u předchozích sloučenin i zde objevujeme uspořádání ve dvou strukturních typech v závislosti na kovových atomech.

Prvním z popsaných strukturních typů je Th₂Zn₁₇. Je přiřazen romboedrické krystalové soustavě a náleží do prostorové grupy R-3m. V tomto uspořádání se vyskytují sloučeniny připravené od Pr po Sm. Druhým strukturním uspořádáním je strukturní typ Th₂Ni₁₇, který připadá hexagonální krystalové soustavě a prostorové grupě P6₃/mmm [21]. Základní buňka ve strukturním typu Th₂Zn₁₇ má nepatrně větší objem a proto vyhovuje *f* - prvkům zpočátku periody vzhledem k lanthanoidové kontrakci [22].

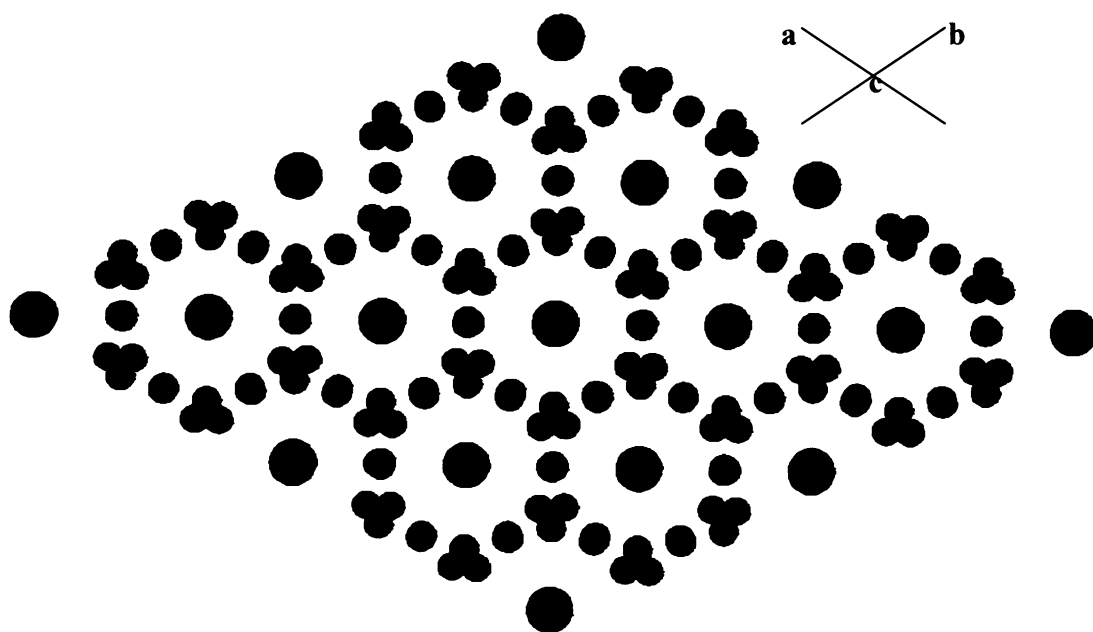
Obě tyto struktury jsou odvozeny od strukturního typu RM₅ respektive CaCu₅, který náleží hexagonální soustavě [21]. Struktura sloučenin o složení RE₂Fe₁₇ vzniká nahrazením 1/3 atomů *R* (Ca) párem atomu *M* (Cu). Vznik této struktury můžeme popsat stechiometrickou rovnicí (R 1.1)



Mnoho zajímavých vlastností, nejen strukturních, plyne z mnoha neekvivalentních poloh atomů. Počet neekvivalentních poloh atomů se v jednotlivých uspořádáních liší. Romboedrálnímu strukturnímu typu Th₂Zn₁₇ připadá jedna neekvivalentní poloha pro *RE* a čtyři neekvivalentní polohy pro *Fe*. Pozice jednotlivých atomů jsou přehledně seřazeny do tabulky 1.3.

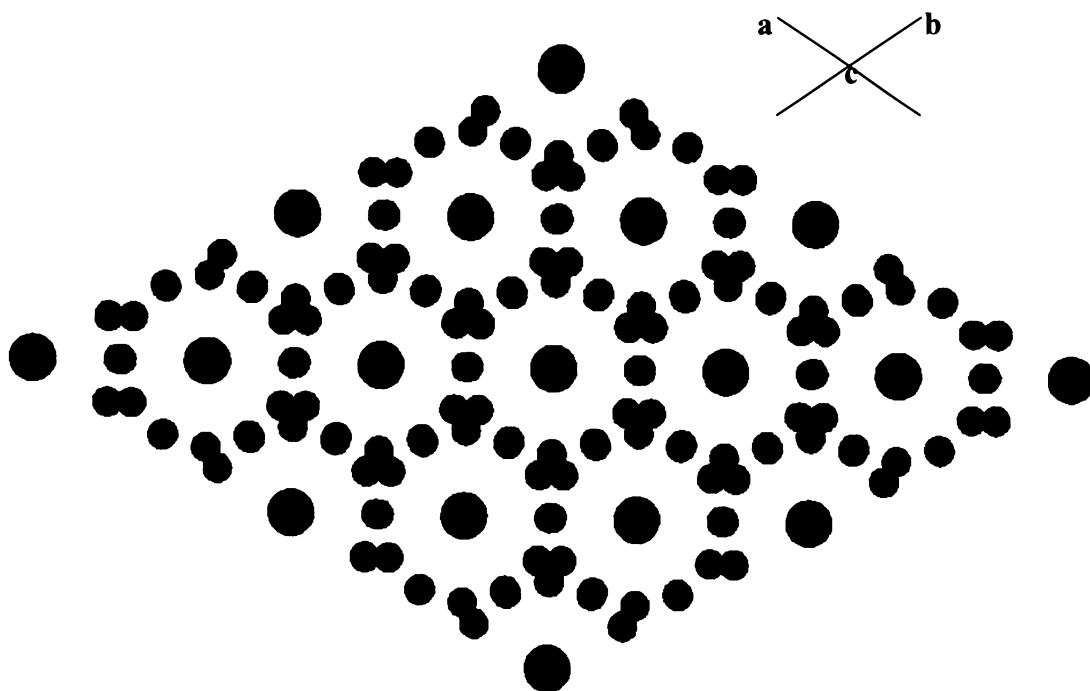
pozice (Wyckoffova notace)	
RE	6c
Fe1	6c
Fe2	9d
Fe3	18f
Fe4	18h

Tabulka 1.3 Neekvivalentní polohy atomů ve struktuře Th₂Zn₁₇



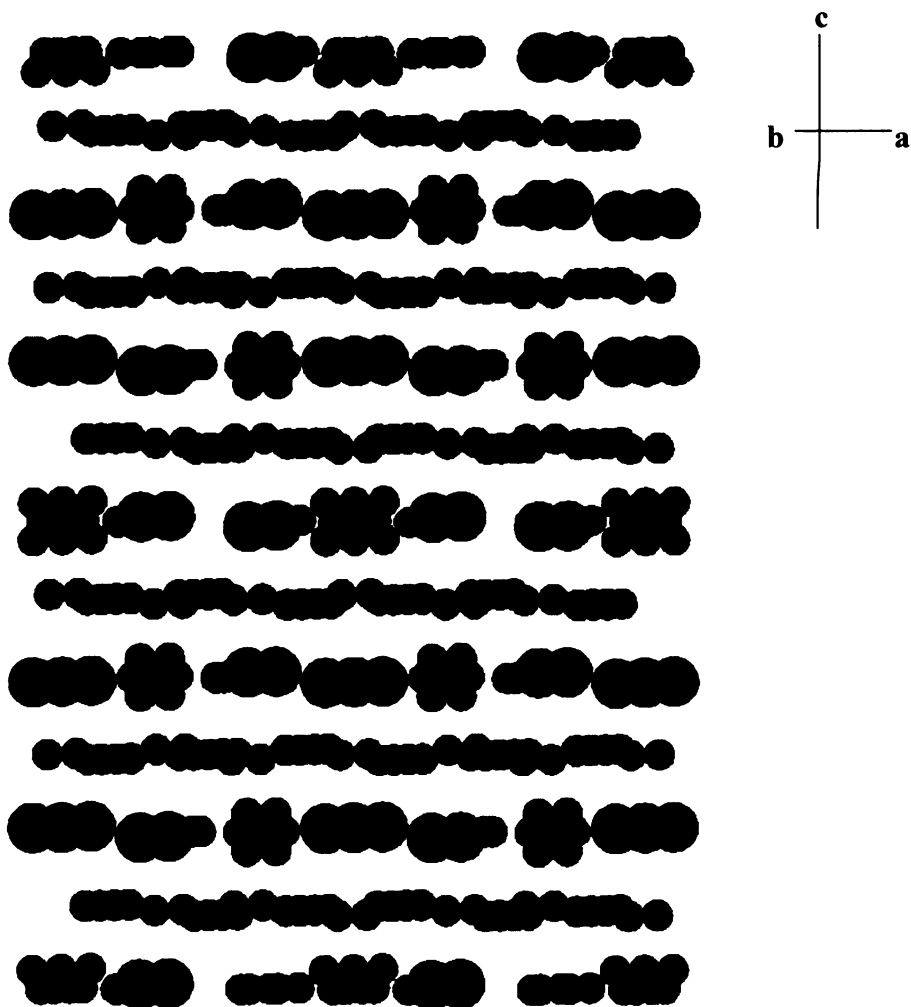
Obr. 1.1 Struktura $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ v rovině kolmé na hlavní osu c

Na obr. 1.1 je graficky vykreslena struktura sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ve strukturálním typu $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ v romboedrické soustavě.



Obr. 1.2 Páry atomů železa ve struktuře $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$.

Na obr. 1.2 jsou zvýrazněny atomy Fe nacházející se v poloze $6c$, které mají lokální symetrii $3m$. Nacházejí se nad a pod atomy Pr. Na obrázku 1.3 je vykreslena táž struktura v rovině kolmé na na osu c . Jak již bylo výše uvedeno, tyto polohy byly v původní hexagonální struktuře, která je základem naší struktury $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, obsazeny atomem Pr [21], ale nyní po transformaci na romboedrickou strukturu jsou nahrazeny párem atomů Fe. Z obr. 1.3 je dále patrné výrazné vrstevnaté uspořádání, kdy na sobě leží kombinovaná vrstva atomů Pr a Fe, těsně nad a pod touto vrstvou se necházejí párové atomy železa, které nahradily atomy Pr a nakonec vrstva atomů Fe.

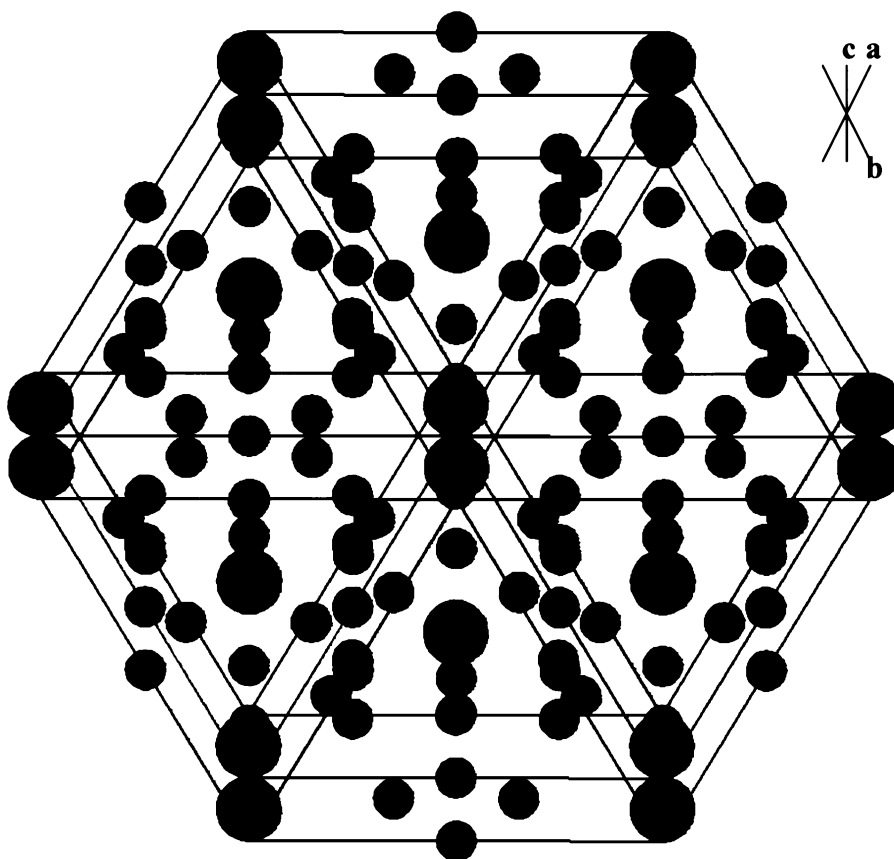


Obr. 1.3 Páry atomů železa ve struktuře $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ v bazálním pohledu.

Pokud porovnááme romboedrické uspořádání $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ s hexagonálním uspořádáním $\text{Zn}_2\text{Ni}_{17}$, zjistíme, že máme o jednu možnou pozici pro atom lanthanoidu navíc (viz tabulka 1.4).

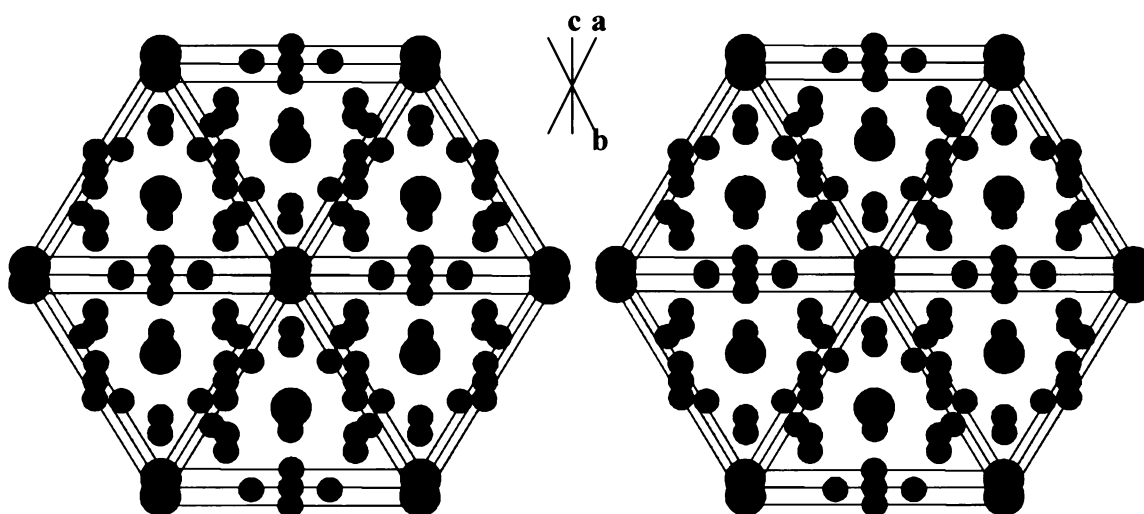
pozice (Wyckoffova notace)	
RE	2b
RE	2d
Fe1	4f
Fe2	6g
Fe3	12j
Fe4	12k

Tabulka 1.4 Neekvivalentní polohy atomů ve struktuře $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$



Obr. 1.4 Neekvivalentní polohy Gd v Gd_2Fe_{17}

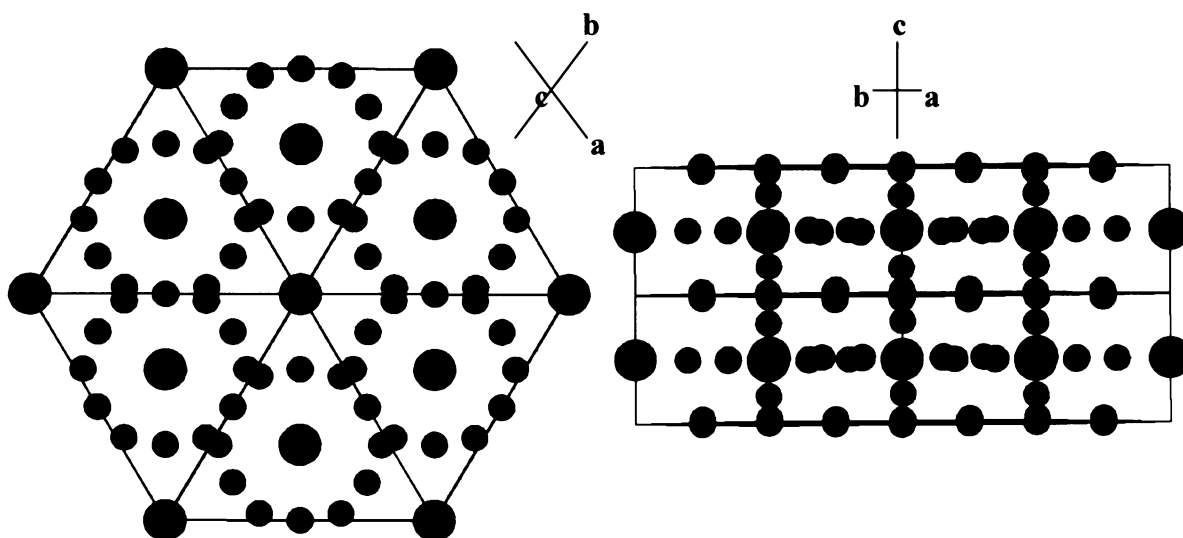
Obr. 1.4 nám ukazuje neekvivalentní polohy atomů Gd ve struktuře Gd_2Fe_{17} ve strukturním typu Zn_2Ni_{17} . Z obr. 1.4 je též patrné vrstevnaté uspořádání atomů Gd. Tmavě jsou zvýrazněny atomy Gd nacházející se v poloze $2b$ s lokální symetrií $-6m2$ na krystalografických osách.



Obr. 1.5 Neekvivalentní polohy Fe v Gd_2Fe_{17}

Na obr. 1.5 jsou vykresleny neekvivalentní polohy atomů Fe, konkrétně na levé struktuře jsou zvýrazněny atomy nacházející se v poloze $4f$ s lokální symetrií $3m$ a v pravé části atomy Fe v poloze $6g$ s lokální symetrií $2/m$. Atomy v poloze $4f$ se nacházejí střídavě nad a pod atomy Gd, které leží mezi krystalografickými osami, a atomy Fe v poloze $6g$ tvoří dlouhé železné řetězce rovnoběžné s hexagonální osou. Páry atomů v poloze $4f$ byly jako v předchozí romboedrální struktuře obsazeny v uspořádání RM_5 atomy Pr [21].

Další poloha Fe v poloze $12j$ (obr. 1.6) o lokální symetrii m je zajímavá svojí přítomností v rovině s atomy Gd. Jsou to jediné atomy Fe v podobné poloze ve strukturách 2:17.



Obr. 1.6 Neekvivalentní polohy Fe v Gd_2Fe_{17}

1.2.3.2 Magnetické vlastnosti

Skupina materiálů o složení RE_2T_{17} a hlavně RE_2Fe_{17} je předmětem vědeckého zájmu celou řadu let a byly již prakticky připraveny sloučeniny od všech kovů vzácných zemin [23, 24]. Na rozdíl od výše popisovaných binárních sloučenin o složení RET, kde byl příčinou magnetického chování kov vzácných zemin se svými $4f$ elektrony, v této situaci je nositelem magnetických vlastností transitivní kov, v našem případě hlavně železo a kobalt [25]. Magnetická struktura je vystavěna z dvou magnetických podmříží. První z nich je magnetická podmříž lanthanoidu, druhou magnetická podmříž transitivity kovu [25]. Snadná osa magnetizace je osa c [26]. Hlavní cíl výzkumu sloučenin o tomto složení byl popis magnetického chování a silné magnetické anisotropie [26].

Sloučenina Pr_2Fe_{17} byla studována hlavně díky výskytu dvou magnetických přechodů, pro které nebylo vysvětlení. Při popisu a výpočtu energie magnetokrytalové anisotropie bylo zapotřebí až 9 anisotropních konstant [21, 26], což bylo v silném rozporu se sloučeninou Y_2Fe_{17} , kde stačila pro popis jediná konstanta [26]. Citlivými XRD studii monokystalů bylo zjištěno defektní obsazování pozice lanthanoidu párem atomů transitivity kovu v pozici $6c$. Cca 10% atomů Pr bylo mimo

tuto polohu. Proto byl vytvořen model dvou magnetických podmřížek pro Pr a tím vysvětlen výskyt dvou fázových přechodů. Později byl publikován přístup, který doporučuje popisovat sloučeninu $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ pomocí necentrosymetrické prostorové grupy $R3m$, kde jsou dvě neekvivalentní polohy $3a$ pro Pr.

Publikované teploty magnetického uspořádání pro $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ jsou 285 K [21] a pro $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ 477 K [69].

Další zajímavostí je také vliv atomové vzdálenosti na hodnotu kritické teploty uspořádání. U sloučeniny $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ bylo dosaženo rozdílu až 100 K, kdy atomová vzdálenost závisí na metodě přípravy vzorku [22].

V této řadě sloučenin byly objeveny skupiny permanentních magnetů, hlouběji byla tato vlastnost studována u sloučenin $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [15].

1.2.3.3 Studium Mössbauerových spekter

Jak již bylo zmíněno, byla připravena velká skupina sloučenin, kde jako transitivity kov je použito Fe. Ideálním nástrojem pro výzkum magnetických a strukturálních poměrů v takových sloučeninách je ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie [27, 27].

Mössbauerova spektroskopie nám dává mnoho kvantitativních i kvalitativních informací, které bychom těžko získávaly jinou cestou. Z pohledu analytického můžeme z naměřených spekter určit kvalitativní složení připraveného vzorku z pohledu zastoupení Fe jak jeho obsahu v jednotlivých sloučeninách, které může vzorek obsahovat, tak i v kontextu pozice Fe v neekvivalentních polohách ve studovaných strukturách. Z již uvedených strukturálních informací plyne, že každé spektrum sloučeniny $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ je složeno minimálně ze čtyř subspekter, která přímo odpovídají čtyřem neekvivalentním polohám atomů Fe v naší studované struktuře [28]. Dalším studovaným jevem s pomocí Mössbauerovy spektroskopie je rozložení elektrického potenciálu v okolí jednotlivých neekvivalentních atomů Fe s možností určení valence příslušného atomu. Významným výsledkem Mössbauerovy spektroskopie jsou také údaje o magnetické struktuře s údaji o lokálních magnetických polích, případně i s úhly mezi jednotlivými magnetickými momenty příslušných atomů. Potrobnosti k principu a využití této metody jsou uvedeny v kapitole „Experimentální část – Mössbauerova spektroskopie.“

1.3 Úvod do magnetismu

Úkolem této kapitoly je vysvětlit základní informace o magnetických poměrech a možných magnetických uspořádáních v materiálech. Dále jsou krátce vysvětleny mechanismy a interakce v materiálech vedoucí k magnetickému uspořádání. Celá tato kapitola je vystavěna na podkladech přednášky „Základy magnetizmu“ Prof. Sechovského a Úvodu do fyziky pevných látek Charlese Kittela vydané nakladatelstvím Academia v roce 1985.

1.3.1 Diamagnetismus

Diamagnetismus je vyvolán snahou elektrických nábojů odstínit vnitřek tělesa od přiloženého magnetického pole. Diamagnetickými nazýváme látky se zápornou hodnotou magnetické susceptibility, která je definována jako

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \quad \text{R 1.2}$$

kde χ je susceptibilita, B magnetická indukce, M magnetizace a μ_0 permeabilita vakua.

Z elektromagnetismu známe pravidlo, kdy při změně magnetického toku vodivou smyčkou je indukován proud orientovaný tak, aby zabránil změně tohoto toku. S využitím Larmorova teorému je pohyb elektronů kolem centrálního jádra stejný jako pohyb elektronů při přiložení vnějšího magnetického pole až na precesi elektronů s úhlovou frekvencí

$$\omega = \frac{eB}{2m} \quad \text{R 1.3}$$

kde ω je úhlová frekvence, e elementární náboj elektronu a m hmotnost.

Larmorova precese Z elektronů je ekvivalentní elektrickému proudu I

$$I = (\text{náboj}) \cdot (\text{počet oběhů za jednotku času}) = (-Ze) \cdot \left(\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{eB}{2m} \right) \quad \text{R 1.4}$$

Magnetický moment proudové smyčky je dán součinem intezity proudu a plochy smyčky. Plocha smyčky o poloměru ρ je rovna $\pi\rho^2$. Dosazením do R 1.4 dostaneme

$$\mu = -\frac{Ze^2 B}{4m} \langle \rho^2 \rangle \quad \text{R 1.5}$$

ρ^2 je střední hodnota vzálenosti elektronu od osy rovnoběžné s polem. Střední hodnota je $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$ a pro kulově symetrické rozložení platí $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$. Z toho plyne $\langle r^2 \rangle = 3/2 \langle \rho^2 \rangle$. Pokud si označíme počet

elektronů N a dosadíme do vztahu R 1.5 dostáváme Langevinův vztah pro diamagnetismus.

$$\chi = -\frac{\mu_0 N \mu}{B} = \frac{\mu_0 N Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad \text{R 1.6}$$

Diamagnetismus je typický pro atomy či ionty s plně obsazenými slupkami. Diamagnetické jsou např. vzácné plyny, kationy alkalických kovů nebo kovy jako měď, zlato a stříbro. Typické záporné hodnoty magnetické susceptibility jsou kolem 10^{-11} až $10^{-13} \text{ m}^3/\text{mol}$.

1.3.2 Paramagnetismus

Paramagnetismus je vázán na atomy či ionty s neúplně obsazenou slupkou. Paramagnetické nazýváme látky s kladnou hodnotou magnetické susceptibility.

Základem pro teorii výpočtu magnetické susceptibility volných iontů je výpočet energetických změn vyvolaných magnetickým polem přes poruchový počet druhého řádu.

$$\Delta E_n = \mu_B \hat{H} \langle n | \hat{L} + 2\hat{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle n | \mu_B \hat{H} (\hat{L} + 2\hat{S}) | n' \rangle \right|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i x_i^2 + y_i^2 | n \rangle$$

R 1.7

První dva členy v R 1.7 jsou paramagnetické a třetí diamagnetický. První člen se nazývá Zeemanův, druhý van Vleckův a třetí vyjadřuje diamagnetický příspěvek, neboli Larmorovu diamagnetickou susceptibilitu. Jak známo z kvantové mechaniky, jednelektronové hladiny jsou popisovány pomocí kvantových čísel l a s , kdy kvantové číslo l určuje orbitální moment hybnosti a s spin. Kvantové číslo l může mít hodnoty od $(+l)$ $(-l)$ tedy $2l + 1$ a dvě hodnoty pro spin $+1/2$ a $-1/2$. Z toho plyne že máme $2(2l+1)$ elektronových hladin pro n elektronů ve slupce. V případě absence coulombovských interakcí mezi elektrony by byl základní stav $2(2l+1)$ krát degenerovaný. Coulombovská interakce tuto degeneraci významně snižuje.

Zaplňování slupek elektrony proto probíhá podle tzv. Hundových pravidel.

$3d^n$	S	L	J	^C	ionty
$3d^0$	0	0	0	1S_0	Sc ³⁺ ; Ti ⁴⁺
$3d^1$	1/2	2	$L - S = 3/2$	$^2D_{3/2}$	Ti ³⁺ ; V ⁴⁺
$3d^2$	1	3	$L - S = 2$	3F_2	V ³⁺
$3d^3$	3/2	3	$L - S = 3/2$	$^4F_{3/2}$	V ²⁺ ; Cr ³⁺
$3d^4$	2	2	$L - S = 0$	5D_0	Cr ²⁺ ; Mn ³⁺
$3d^5$	5/2	0	$L + S = 5/2$	$^6S_{5/2}$	Mn ²⁺ ; Fe ³⁺
$3d^6$	2	2	$L + S = 4$	5D_4	Fe ²⁺ ; Co ³⁺
$3d^7$	3/2	3	$L + S = 9/2$	$^4F_{9/2}$	Ni ³⁺
$3d^8$	1	3	$L + S = 4$	3F_4	Ni ²⁺
$3d^9$	1/2	2	$L + S = 5/2$	$^2D_{5/2}$	Cu ²⁺
$3d^{10}$	0	0	0	1S_0	Cu ⁺

Tabulka 1.5 Obsazování elektronových hladin d - kovů

$4f^n$	S	L	J	V	ionty
$4f^0$	0	0	0	1S_0	$La^{3+}; Ce^{4+}$
$4f^1$	1/2	3	$L - S = 5/2$	$^2F_{5/2}$	Ce^{3+}
$4f^2$	1	5	$L - S = 4$	3H_4	Pr^{3+}
$4f^3$	3/2	6	$L - S = 9/2$	$^4I_{9/2}$	Nd^{3+}
$4f^4$	2	6	$L - S = 4/2$	5I_4	Pm^{3+}
$4f^5$	5/2	5	$L - S = 5/2$	$^6H_{5/2}$	Sm^{3+}
$4f^6$	3	3	$L - S = 0$	7F_0	Eu^{3+}
$4f^7$	7/2	0	$L + S = 7/2$	$^8S_{7/2}$	$Gd^{3+}; Eu^{2+}$
$4f^8$	3	3	$L + S = 6$	7F_6	Tb^{3+}
$4f^9$	5/2	5	$L + S = 15/2$	$^6H_{15/2}$	Dy^{3+}
$4f^{10}$	2	6	$L + S = 8$	5I_8	Ho^{3+}
$4f^{11}$	3/2	6	$L + S = 15/2$	$^4I_{15/2}$	Er^{3+}
$4f^{12}$	1	5	$L + S = 6$	3H_6	Tm^{3+}
$4f^{13}$	1/2	3	$L + S = 7/2$	$^2F_{7/2}$	Zb^{3+}
$4f^{14}$	0	0	$L + S = 0$	1S_0	$Lu^{3+}; Zb^{3+}$

Tabulka 1.6 Obsazování elektronových hladin f - kovů

Pokud nyní budeme řešit R 1.7 dosazováním příslušných kvantových čísel popisujících jednotlivé elektronové stavy atomů či iontů, získáme několik řešení možných elektronových uspořádání a příslušnou magnetickou susceptibilitu určíme jako druhou derivaci energetické změny podle magnetického pole (R 1.8)

$$\chi = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} \quad \text{R 1.8}$$

1.3.2.1 Elektronový stav $L > 0$; $S > 0$ a $J = 0$

Tato elektronová konfigurace přísluší uspořádání d^4 a f^6 . Dosazením zjistíme, že první člen R 1.7 je nulový a výsledkem je

$$\Delta E_n = \sum_{n \neq n'} \frac{\langle 0 | \mu_B \hat{H} (\hat{L} + 2\hat{S}) | n' \rangle^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i x_i^2 + y_i^2 | 0 \rangle \quad \text{R 1.9}$$

Po úpravě se dostaneme k výsledku

$$\chi = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = \frac{2N\mu_B}{V} \sum_{n \neq n'} \frac{\langle 0 | \mu_B \hat{H} (\hat{L} + 2\hat{S}) | n' \rangle^2}{E_n - E_{n'}} + \chi_{\text{dia}} \quad \text{R 1.10}$$

V tomto případě hovoříme o tzv. van Vleckově paramagnetismu. Z výrazu je patrné, že magnetická susceptibilita je teplotně nezávislá.

1.3.2.2 Elektronový stav $L > 0$; $S > 0$ a $J > 0$

Dosazením příslušných hodnot do R 1.7 zjistíme, že ani jeden z členů není nulový, nicméně platí, že první člen je výrazně větší než člen druhý a třetí. Tudiž tyto členy můžeme zanedbat. V tomto případě je základní stav $(2J + 1)$ krát degenerovaný a výpočet směřuje na diagonalizaci $(2J + 1)$ dimensionální matice. Výsledkem je

$$\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z = g(JLS)J \quad \text{R 1.11}$$

kde g je Landeův faktor.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{R 1.12}$$

Tento výsledek však platí pouze pro $(2J + 1)$ rozměrnou množinu stavů, která tvoří degenerovaný základní stav v nulovém magnetickém poli. V magnetickém poli je však degenerace sejmuta a základní stav je rozštěpen na $(2J + 1)$ ekvidistantních hladin. Budeme-li předpokládat, že systém má pouze dvě hladiny, potom jejich rovnovážná obsazení v magnetickém poli B jsou

$$N_1 = \frac{e^{\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right)}}{e^{\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right)} + e^{\left(-\frac{\mu B}{k_b T}\right)}}$$

R 1.13

$$N_2 = \frac{e^{\left(-\frac{\mu B}{k_b T}\right)}}{e^{\left(\frac{\mu B}{k_b T}\right)} + e^{\left(-\frac{\mu B}{k_b T}\right)}}$$

kde N_1 a N_2 jsou obsazení horní a dolní hladiny a $N = N_1 + N_2$ je celkový počet částic. Průmět magnetického momentu do směru pole je pro horní stav $-\mu$ a pro dolní stav $+\mu$. Výsledná magnetizace pro N atomů v jednotkovém objemu je

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N\mu \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N\mu \operatorname{tgh}(x) \quad x = \frac{\mu B}{k_b T} \quad \mathbf{R 1.14}$$

Pokud učiníme předpoklad, že $x \ll 1$, potom $\operatorname{tgh} x \cong x$ a dostáváme dosazením do R 1.14 vztah pro magnetizaci paramagnetické látky

$$M = N\mu \frac{\mu B}{k_b T} \quad \mathbf{R 1.15}$$

Dosazením R 1.16 vyjadřující moment volného atomu či iontu do R 1.15 dostáváme konečný vztah R 1.17 pro magnetizaci

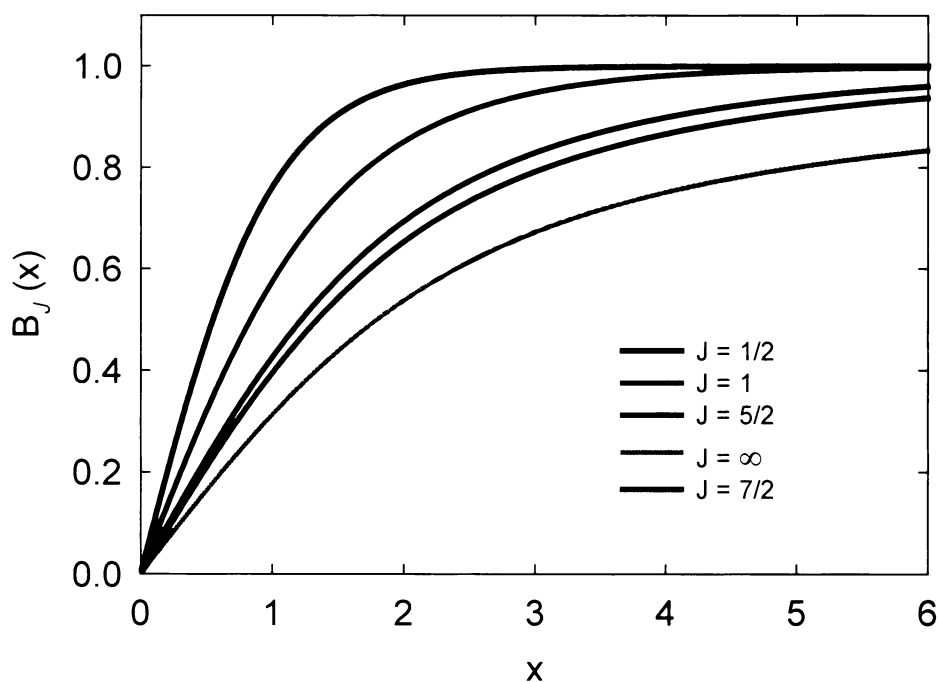
$$\mu = -g\mu_B J \quad \mathbf{R 1.16}$$

$$M = NgJ\mu_B B_J \left(\frac{gJ\mu_B B}{k_b T} \right) \quad \mathbf{R 1.17}$$

B_J je tzv Brillouinova funkce definovaná jako

$$B_J(x) = \frac{J(J+1)}{2J} \cot \operatorname{gh} \left(\frac{J(J+1)+x}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \cot \operatorname{gh} \frac{x}{2J} \quad \mathbf{R 1.18}$$

s průběhem vyznačeným na obr. 1.7.



Obr. 1.7 Brillouinova funkce

V tomto okamžiku se již nacházíme pouze kousek od vyjádření vztahu pro paramagnetickou susceptibilitu, která je definována

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \cong \frac{NJ(J+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{R 1.19}$$

Vztah ve tvaru R 1.19 pro paramagnetickou susceptibilitu je znám pod označením Curieův zákon. Konstantu C nazýváme Curiovou konstantou a skrývá v sobě informaci o efektivním magnetickém momentu.

$$C = \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \quad \mu_{\text{eff}} = \sqrt{J(J+1)} g \mu_B \quad \text{R 1.20}$$

1.3.2.3 Paramagnetická susceptibilita vodivostních elektronů

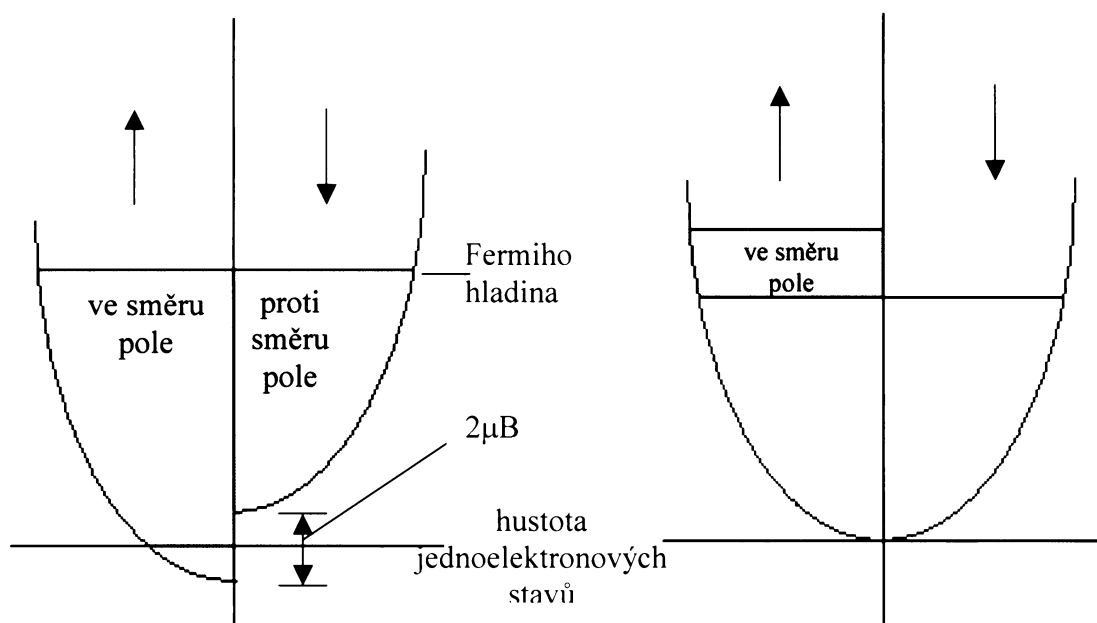
Klasická teorie volných elektronů dostatečně nevysvětluje paramagnetickou susceptibilitu vodivostních elektronů. Bylo očekáváno, že příspěvek vodivostních elektronů kovu k magnetizaci bude paramagnetický Curieova typu.

Vzniklou situaci osvětlil Pauli za použití Fermiho-Diracovy rozdělovací funkce. Podle R 1.15 je pravděpodobnost rovnoběžné orientace atomového momentu se směrem pole B o $\mu B/k_B T$ vyšší než pravděpodobnost orientace v opačném směru. Proto nám klasický výsledek pro magnetizaci dává hodnotu podle R 1.15. Většina vodivostních elektronů však nemůže obrátit orientaci svého momentu vzhledem k magnetickému

poli, protože většina elektronových stavů ve Fermiho moři se spiny, které jsou rovnoběžné s polem, je již obsazena. Proto z celého množství elektronů může převrátit orientaci svého momentu jenom malá část elektronů nacházejících na samém okraji Fermiho rozdělení, tedy T/T_F , kde T je teplota a T_F teplota odpovídající energii na Fermiho hladině. Vztahem pro magnetizaci M potom je

$$M = N\mu \frac{\mu B}{k_b T} \cdot \frac{T}{T_F} = N\mu \frac{\mu B}{k_b T_F} \quad \text{R 1.21}$$

Z výrazu je tedy patrné, že magnetizace je nezávislá na teplotě, což souhlasí s experimentálními daty. Situace je vysvětlena na obr. 1.8, kde tmavě jsou vyznačeny obsazené stavy. Počet elektronů v páslech souhlasných s polem a nesouhlasných s polem se vyrovná tak, aby souhlasily jejich energie na Fermiho hladině a jejich energie se potom rovnají. Právý obrázek naznačuje přebytek elektronů se spiny orientovanými s polem. Právě tento přebytek jednoelektronových stavů je příčinou paramagnetismu.



Obr. 1.8 Popis Pauliho paramagnetismu

1.3.3 Výměnné interakce a magnetická uspořádání.

Magnetické vlastnosti mnohých látek ukazují při určitých teplotách na vznik interakcí mezi magnetickými momenty a důsledkem je tzv. magnetické uspořádání materiálu.

V případě, že by mezi jednotlivými momenty příslušných atomů neexistovala žádná interakce, magnetická susceptibilita by při nízkých teplotách dosahovala značných hodnot, ale nedošlo by k žádnému magnetickému uspořádání struktury ani při nejnižších teplotách. Mezi jednotlivými momenty sice působí dipol-dipolová interakce, ale je velmi slabá a vyvolala by magnetické uspořádání při teplotách nižších než 1K. To

se však neslučuje s realitou, protože existuje nepřeberné množství materiálů, které mají teplotu magnetického uspořádání výrazně vyšší, řádově až ve stovkách kelvin. Z toho je nutné usoudit na existenci dalších druhů interakcí, které jsou schopny magnetické upořádání vyvolat [32].

Párové korelace spinů jsou popsány vztahem

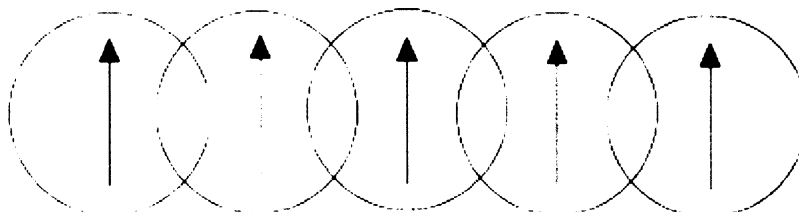
$$H_{\text{ex}}^{\text{II}} = -2J_{ij} \cdot \hat{S}_i \hat{S}_j \quad \text{R 1.22}$$

kde J_{ij} je tzv. výměnný integrál, který popisuje elektromagnetickou interakci v rámci kvantové mechaniky.

Rozlišujeme tři základní druhy interakcí, které vyvolávají magnetické uspořádání. Hlavními parametry, podle kterých interakce rozlišujeme, je jejich energie a vzdálenost, na kterou efektivně působí. Interakce jsou přehledně popsány v následujících kapitolách.

1.3.3.1 Přímá výměnná interakce

Přímá výměnná interakce je typická pro kovy s hraničními d orbitaly, zejména $3d$ ($4d$, $5d$) a u některých lehkých f -prvků. Dále je typická pro intermetalické sloučeniny s výraznými překryvy vlnových funkcí stejných atomů stejného druhu. Interakce je velmi silná, protože hodnota výměnného integrálu dosahuje $J_{ij} \approx 10^2 - 10^3$ K. Jedná se o přímou interakci mezi nejbližšími sousedy, kdy dochází k přímému překryvu vlnových funkcí, a tato interakce je definována jako krátkodosahová. Schematicky ji můžeme znázornit obr. 1.9.



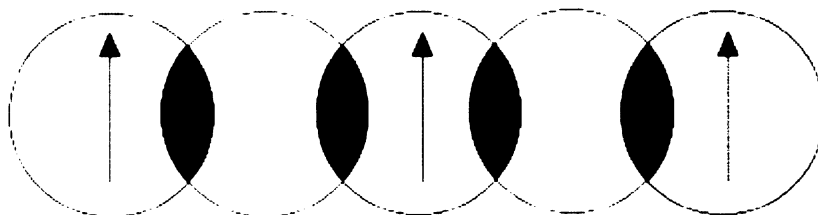
Obr. 1.9 Přímá výměnná interakce

Tato interakce se vyskytuje typicky u kovů jako je Fe, Co a Ni.

1.3.3.2 Nepřímá výměnná interakce

Nepřímá výměnná interakce, někdy nazývaná též jako supervýměna, je charakteristická interakcí elektronových stavů s valenčními stavy ligandů ležících mezi magnetickými ionty. Tato interakce je typická pro velkou řadu nekovových sloučenin hlavně $3d$, ale i $4d$, $5d$ a lehkých $5f$ kovů s ligandy s neuzavřenou p slupkou ligandů. Vyskytuje se často v iontových sloučeninách oxidů a sulfidů. Častá je též v intermetalických sloučeninách $4f$ a $5f$ kovů s kovy p a d , kde se vyskytuje kovalentní

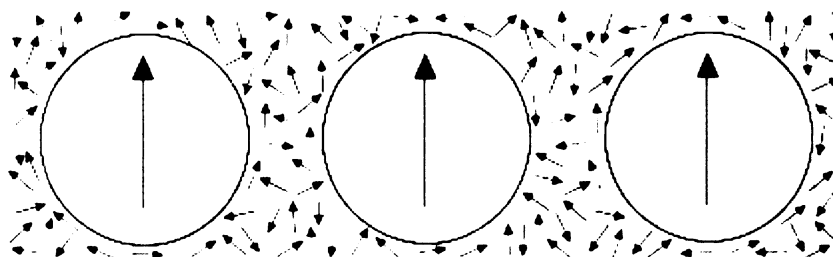
či kovová vazba. Hodnota výměného intergrálu je $J_{ij} \approx 10^0 - 10^2$ K. Tuto interakci můžeme graficky znázornit obr. 1.10.



Obr. 1.10 Nepřímá výměnná interakce

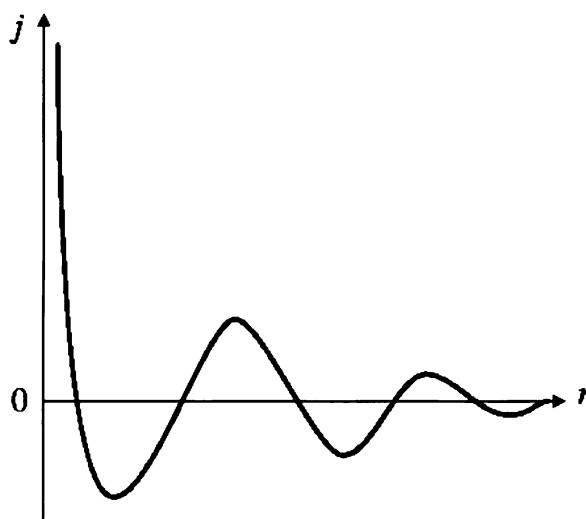
1.3.3.3 Interakce RKKY

Interakce RKKY také patří do skupiny nepřímých interakcí. Její název je odvozen od počátečních písmen jmen čtyř vědců (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida*) [30, 31], kteří ji nezávisle na sobě objevili. Interakce RKKY je zprostředkována vodivostními elektrony. Vodivostní elektrony ve sloučenině v sobě přenášejí též informaci o magnetickém prostředí, ze kterého vyšly. Přestože se jedná o interakci výrazně slabší než je např. přímá výměnná interakce, důležité je, že tato interakce je dalekodosahová. S touto interakcí se setkáváme typicky v 4*f* intermetalických sloučeninách. Graficky vyjádřena je tato interakce na obr. 1.11.



Obr. 1.11 Interakce RKKY

Tato interakce má již modulovaný charakter. Její intezita klesá s třetí mocninou vzdálenosti a má tvar uvedený na obr. 1.12 [29]



Obr. 1.12 Modulovaný charakter interakce RKKY

Výraz výměnného integrálu je určen vztahem

$$J_{\text{RKKY}} \approx \frac{\cos(2k_f r)}{r^3} \quad \text{R 1.23}$$

kde J_{RKKY} je výměnný integrál, r je vzdálenost a k_f dosah vodivostního elektronu.

V následujících dvou kapitolách jsou popsány dvě základní magnetická uspořádání. Jedním z nich je feromagnetické uspořádání a druhým antiferomagnetické uspořádání magnetických momentů. Existují ještě další magnetická uspořádání, jmenujme např. ferimagnetismus, o kterém hovoříme jako o nevykompenzovaném antiferomagnetismu. Protože se však žádnými materiály o tomto magnetickém uspořádání v mé diplomové práci nezabývám, nezahrnuji je ani do následujících kapitol.

1.3.4 Feromagnetismus

Důsledkem výše uvedených výměnných interakcí je pravidelné uspořádání momentů atomů či iontů ve struktuře. Dochází ke vzniku periodické magnetické elementární buňky, která má nižší symetrii než krystalografická elementární buňka. V našem případě budeme nyní nazývat výměnnou interakci, která je příčinou magnetického uspořádání, tzv. výměnným polem. Toto výměnné pole je analogické magnetickému poli B_E a jeho velikost může dosahovat až 10^3 T. Předpokládáme, že každý magnetický atom je vystaven magnetickému poli ostatních spinů. Těmto spinům odpovídá celková magnetizace M a platí vztah

$$B_E = \lambda \cdot M \quad \text{R 1.24}$$

kde λ je konstanta nezávislá na teplotě a nazývá se Weissův koeficient molekulárního pole. Proti tomuto poli působí tepelný pohyb a při dostatečně vysoké teplotě, která je charakteristická pro daný materiál, dojde k rozrušení magnetického uspořádání.

Curieova teplota - T_c , je teplota nad níž je spontánní magnetizace nulová a odděluje neuspořádanou paramagnetickou fázi od feromagnetické. T_c lze vyjádřit pomocí λ . Pokud máme paramagnetickou fázi v magnetickém poli B_A , dojde ke vzniku spontánní magnetizace a ta způsobí vznik nenulového magnetického výměnného pole B_E . Je-li χ_p paramagnetická susceptibilita materiálu, potom platí

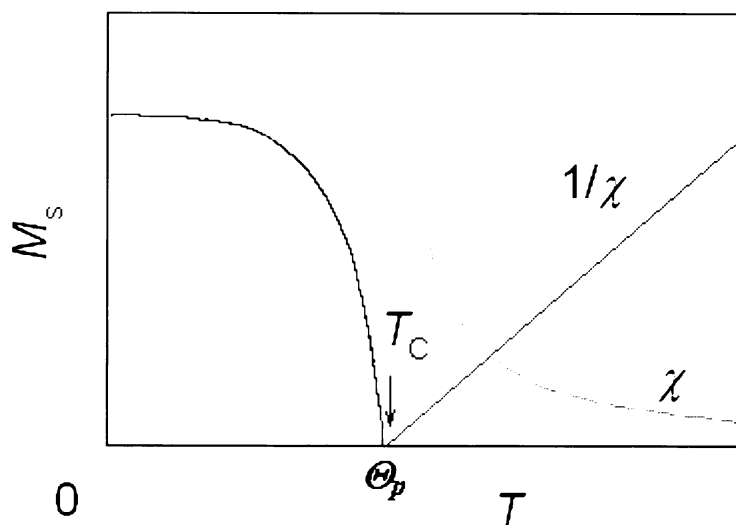
$$\mu_0 M = \chi_p (B_A + B_E) \quad \text{R 1.25}$$

Paramagnetická susceptibilita se řídí Curieovým zákonem (R 1.19). Dosazením R 1.24 a R 1.25 do R1.19 dostaneme vztah

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B_A} = \frac{C}{(T - C\lambda)} \quad \text{R 1.26}$$

ze kterého získáme vztah pro Curieův-Weissův zákon

$$\chi = \frac{C}{(T - \Theta_p)} \quad \Theta_p = C\lambda \quad \text{R 1.27}$$



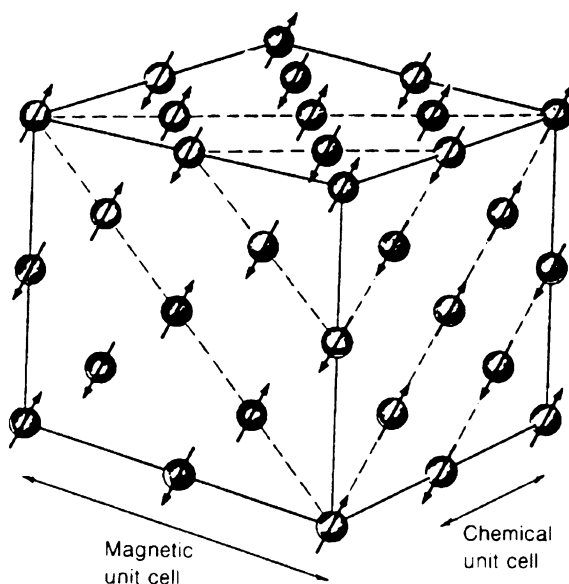
Obr. 1.13 Průběh mag. susceptibilitý ve feromagnetiku

Obr. 1.13 zobrazuje typický průběh magnetické susceptibilitý (zeleně) a magnetizace (červeně) feromagnetické sloučeniny. Hodnota Θ_p (C) se získá vynesemím závislosti reciproké susceptibilitý na teplotě.

V případě feromagnetického chování je Weissův koeficient molekulárního pole větší než 0.

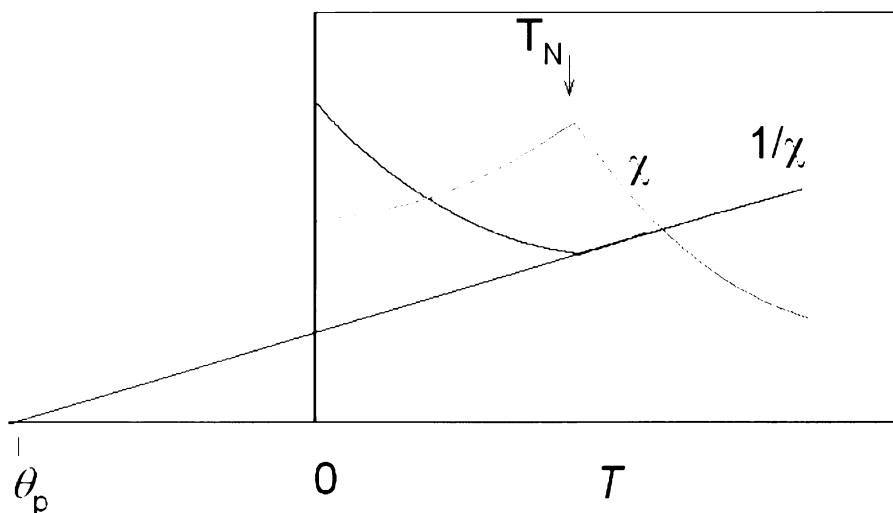
1.3.5 Antiferomagnetismus

Antiferomagnetismus je zvláštní způsob uspořádání, kdy jsou spiny vůči sobě uspořádány antiparalelně a dávají výsledný nulový moment pod teplotou uspořádání, která se nazývá Néelova teplota - T_N . Antiferomagnetikum je vlastně typ feromagnetika, kdy jsou dvě magnetické podmřížky vůči sobě antiparalelní, ale mají stejnou hodnotu nasycené magnetizace.



Obr. 1.14 Magnetické uspořádání antiferomagnetika

Obr. 1.14 zobrazuje typické antiferomagnetické upořádání MnO, kde nositelem magnetického momentu je Mn podmřížka. Kyslíkové atomy nejsou do obrázku zahrnuty. Je také zajímavé si povšimnout dvojnásobného mřížového parametru magnetické základní buňky oproti krystalografické základní buňce. Nemusí být striktně dodrženo přesné antiparalelní uspořádání spinů o 180° , jak je zobrazeno na obr. 1.14. Je známo mnoho antiferomagnetických sloučenin, které mají magnetické podmřížce vzájemně pod různými úhly, nicméně musí platit, že se spiny navzájem kompenzují a mají stejnou hodnotu nasycené magnetizace.



Obr. 1.15 Průběh mag. susceptivity v antiferomagnetiku

Pro antiferomagnetikum, respektive jeho magnetické podmříže, musí platit

$$M_A = \frac{C_A}{T} (H + v_{AA} M_A + v_{AB} M_B) \quad \mathbf{R\ 1.28}$$

$$\chi_A = \frac{C_A}{T} (1 + v_{AA} \chi_A + v_{AB} \chi_B)$$

$$M_B = \frac{C_B}{T} (H + v_{BA} M_A + v_{BB} M_B) \quad \mathbf{R\ 1.29}$$

$$\chi_B = \frac{C_B}{T} (1 + v_{BA} \chi_A + v_{BB} \chi_B)$$

kde M_A a M_B jsou magnetizace antiparalelních magnetických podmřížek.

Magnetizace celého systému je podle vztahů R 1.28 a R 1.29 dána součtem magnetizací magnetických podmříží $M_A + M_B$. Protože pro antiferomagnet musí platit, že $M_A = M_B$, aby se oba příspěvky vzájemně vyrušily, získáme součtem vztahů snadno vztah pro Curieův-Weissův zákon pro antiferomagnetikum R 1.30. Chování magnetické susceptivity antiferomagnetika je graficky zobrazeno na obr. 1.15.

$$\chi = \frac{2C_A}{T - C_A(v_{AA} + v_{AB})} = \frac{C}{T - \Theta_p} \quad \mathbf{R\ 1.30}$$

1.4 Úvod do MCE

Magnetokalorický jev (MCE, z anglického magneto-caloric effect) je jevem, kdy po aplikaci vnějšího magnetického pole na určité typy materiálů dojde ke změně jeho teploty. MCE je znám již přes 100 let a byl poprvé pozorován na Fe [33].

Hlavním motivem současného výzkumu MCE je možnost využití magnetických materiálů jako chladičů v praxi hlavně díky ekologické šetrnosti chladicího mechanismu. V dnešních zařízeních jsou jako chladící médium používány plyny, respektive kapaliny s vysokým výparným teplem, které mohou ze zařízení uniknout do životního prostředí, a je nutné je pravidelně doplňovat. V případě, kdy je chladícím médiem pevná látka, nehrozí únik chladicího média do životního prostředí a chladič se nijak významně neopotřebovává či nespotebovává.

Entropii S termodynamického systému můžeme definovat vztahem R 1.31 [33, 34]. Celkovou entropii v případě kovu lze získat sumou tří příspěvků a to entropii mřížky, elektronů a magnetickou.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T,p} dB + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,B} dp \quad \text{R 1.31}$$

Vidíme, že změna entropie může být vyvolána změnou teploty T při konstantním magnetickém poli B a tlaku p , změnou magnetického pole při konstantní teplotě a tlaku a naposled změnou tlaku při konstantním magnetickém poli a teplotě.

Definujme několik diferenciálních stavových rovnic. První z nich je definice specifického tepla látky za konstantního magnetického pole a tlaku [33]

$$C_{B,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B,p} \quad \text{R 1.32}$$

a druhou rovnicí je Maxwellova relace popisující vztah mezi změnou entropie S podle magnetického pole B a magnetizace M podle teploty T [33].

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T,p} \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B,p} \quad \text{R 1.33}$$

Pokud budeme chtít studovat změnu entropie v adiabaticko-izochorickém systému systému, kdy pracujeme za konstantního tlaku a systém nevyměňuje s okolím žádné teplo, R 1.31 nám dosazením vztahů R 1.32 a R 1.33 za první a druhý člen přejde do tvaru [33]

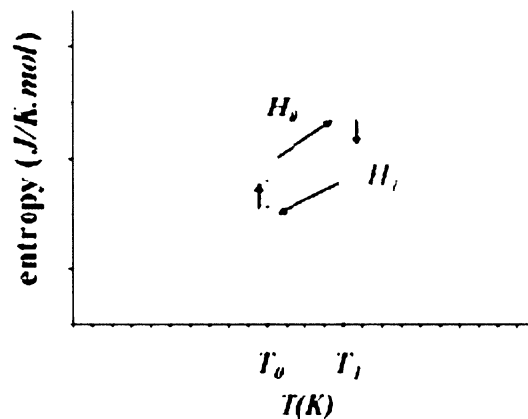
$$\frac{C_{B,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B,p} dB = 0 \quad \text{R 1.34}$$

Pozn.: Je důležité si vysvětlit, proč vynecháváme v naší relaci R 1.31 třetí člen. V případě, že vyvoláme změnu entropie změnou vnějšího tlaku na systém, dosáhneme podobného efektu, který se nazývá elastokalorický (též barokalorický) jev (ECE), pomocí kterého můžeme dosáhnout podobných analogických efektů jako při MCE [33,34]. Tímto jevem se ale v této práci nezabývám, protože všechna měření byla prováděna při změnách magnetického pole, nikoliv tlaku.

Jednoduchými matematickými operacemi můžeme vztah R 1.34 upravit tak, aby nám definoval přímo změnu teploty, při změně entropie vyvolené magnetickým polem [33, 34]

$$dT = - \frac{T}{C_{B,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{T,p} dB \quad \text{R 1.35}$$

Změna teploty materiálu je tedy vyvolána změnou magnetické části entropie, která úzce souvisí s magnetickým uspořádáním systému. V předchozích kapitolách jsem definoval několik možných magnetických uspořádáních ve sloučeninách. Z tohoto přehledu je tedy patrné, že v úvahu pro využití pro MCE aplikace přicházejí materiály ferromagnetické a antiferromagnetické, protože v oblasti jejich kritických teplot magnetického uspořádání dochází k výrazným změnám právě magnetické části entropie. Nejvyšší hodnotu MCE dosahuje v místě kritické teploty příslušného materiálu a tudíž tato teplota je uvažována jako provozní teplota magnetického chladiče. Předmětem výzkumu je připravit materiály s co největší možnou změnou magnetické entropie při určité teplotě a minimálním aplikovaném magnetickém poli a pokusit se řídit tuto teplotu na teplotní škále a přizpůsobit daný materiál teplotním podmínkám praktického provozu.



Obr. 1.16 Princip MCE

Princip změny entropie a vyvolané změny teploty v adiabatickém systému jsou graficky znázorněny na obr. 1.16 [35]. Křivky na obr. 1.16 zobrazují závislost entropie na teplotě ve dvou případech. Prvým případem je změna entropie v závislosti na teplotě bez aplikace magnetického pole \$H_0\$ a druhým analogická závislost při aplikaci magnetického pole \$H_1\$. Křivky mají odlišný průběh a příslušnému rozdílu entropie odpovídá energetická změna, která je na obrázku vyznačena žlutě.

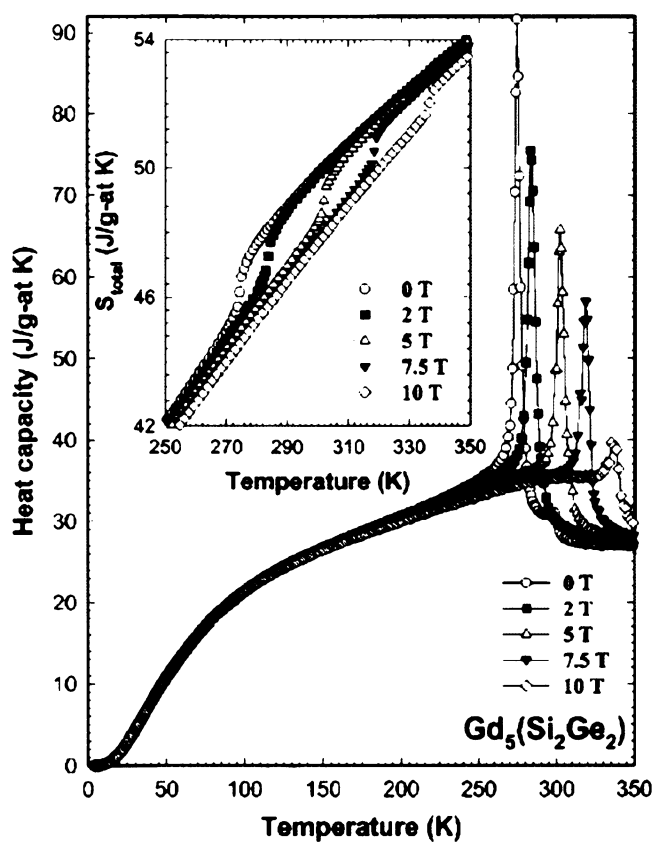
1.4.1 Metody určení MCE

Původní experimenty ze 30. let minulého století používaly na zjišťování hodnot MCE silných elektromagnetů, které byly v krátkých intervalech zapínány a vypínány a byla měřena přímo hodnota MCE. S rozvojem techniky supravodičů a výroby supravodivých solenoidů doznaly metody měření značných změn.

V průběhu let byly vypracovány dvě metody, jak úspěšně měřit magnetokalorický jev. Prvou je měření MCE pomocí teplotních závislostí specifického tepla měřených v magnetickém poli a druhou z magnetizačních křivek. Dnes se měří hodnota magnetokalorického jevu nepřímou a využívá se fyzikální podstaty jevu a vyvolaných fyzikálních změn příslušných veličin. Z výrazu R 1.35 je patrné, že veličinami, které prodělávají změnu při změně magnetické entropie je specifické teplo a magnetizace.

1.4.1.1 Měření MCE pomocí specifického tepla

Měření MCE pomocí specifického tepla je jednou z možných cest jak měřit MCE. Při tomto měření se využívá citlivosti specifického tepla materiálu na změny magnetického uspořádání souvisejících se změnou magnetické částí entropie. Při teplotě magnetického uspořádání můžeme na křivce specifického tepla pozorovat výrazný skok jak ukazuje obr. 1.17.



Obr. 1.17 Teplotní průběh specifického tepla

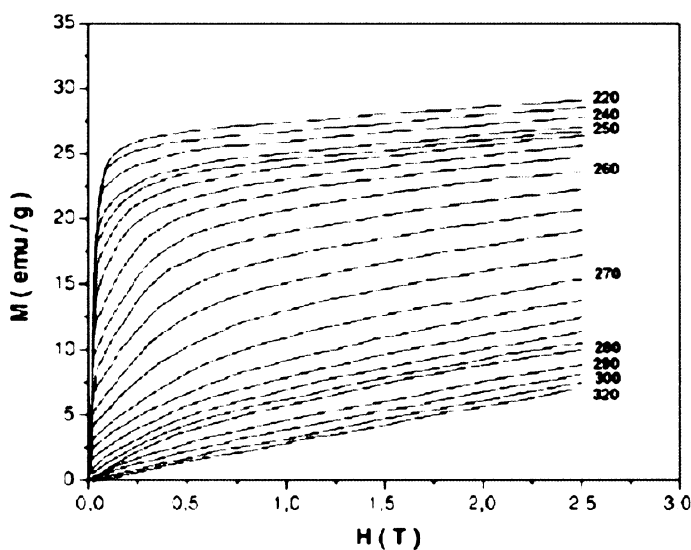
Fitováním dat (podrobnosti o vyhodnocování naměřených závislostí specifických tepel v kapitole „Experimentální část“) je separován magnetický příspěvek C_m k celkovému specifickému teplu. Magnetická entropie S_m se vypočte dle vztahu

$$S_M = \int_{T_1}^{T_2} C_M \frac{(H, T)}{T} dT \quad \text{R 1.36}$$

Takto získaná závislost magnetické části entropie na teplotě při různých hodnotách magnetického pole slouží ke konečnému vyhodnocení MCE. Teplotní změna odpovídá příslušné změně magnetické entropie v odlišných magnetických polích.

1.4.1.2 Měření MCE pomocí magnetizačních křivek

Měření MCE pomocí magnetizačních křivek je druhá základní metoda. Základem experimentu je série magnetizačních křivek naměřená při různých teplotách. Provádí se série měření při teplotách nad a pod magnetickým uspořádáním materiálu. Naměřené magnetizační křivky jsou zobrazeny na obr. 1.18 [45], kdy kritická teplota magnetického uspořádání byla 265K.

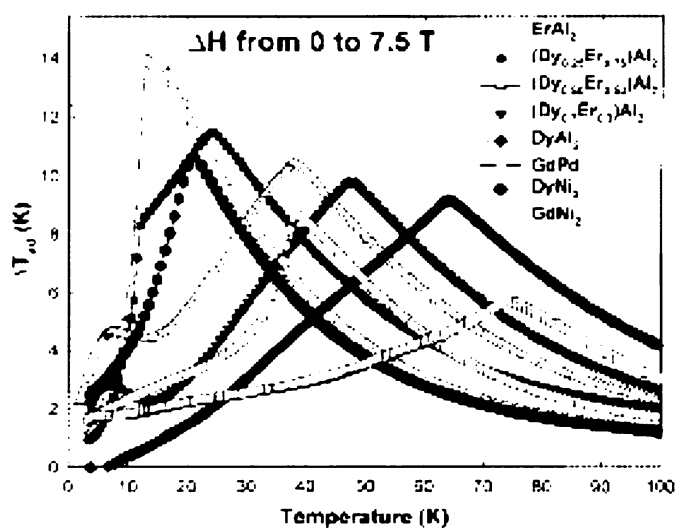


Obr. 1.18 Magnetizační křivky

Změna magnetické entropie se z magnetizačních křivek vypočte dle vztahu

$$S_M = \int_{B_1}^{B_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad \text{R 1.37}$$

Další zpracování dat magnetické entropie je analogické s předchozím příkladem. Výsledkem zpracování dat je závislost adiabatické tepelné výměny na teplotě. Výsledek je zobrazen na obr. 1.19.



Obr. 1.19 Výsledný MCE

Například tepelná změna u sloučeniny $GdNi_2$ je nejvýraznější při teplotě 15K, kdy pod touto teplotou dochází k magnetickému uspořádání. Tepelná změna v tomto případě je 14K při aplikaci magnetického pole o intenzitě 7,5T [44].

2 Experimentální část

2.1 Syntéza intermetalických sloučenin

Základem každého materiálového výzkumu je příprava kvalitních vzorků.

Před započítím syntézy je nutné se seznámit s fázovými vlastnostmi sloučenin. Důležité je důkladně prostudovat fázové diagramy, což umožní posoudit rizika vzniku nežádoucích fází a usnadní charakterizaci materiálu ve smyslu fázového složení. Neméně důležité je znát teploty tání příslušných fází. Ze znalosti tlaků nasycených par nad jednotlivými komponentami lze vhodně zvolit počáteční složení vsádky. Ze zmíněných údajů je možné zvolit optimální experimentální techniku a správně rozvrhnout průběh syntézy.

Intermetalické sloučeniny můžeme získat jako vzorky v polykrystalické nebo monokrystalické formě. Před započítím syntézy je nutné si rozmyslet, jaký druh vzorku potřebujeme pro následné fyzikální experimenty a zvolit citlivě experimentální techniku.

V následujících kapitolách budou podrobně popsány syntetické postupy pro přípravu polykrystalů a monokrystalů intermetalických sloučenin s důrazem na metodiky využití v rámci diplomové práce.

2.1.1 Příprava polykrystalických vzorků

Příprava polykrystalických vzorků intermetalických sloučenin je dnes poměrně běžnou laboratorní záležitostí spočívající v nejjednoduším případě ve stavení stechiometrického množství čistých prvků pod inertní atmosférou nebo vakuem v závislosti na použitém ohřevu.

2.1.1.1 Tavení v ochranné atmosféře

Principem této techniky je tavení vzorku elektrickým obloukem. Inertní atmosféra nám zaručuje jednak neoxidační prostředí v syntézním prostoru a také možnost zapálit elektrický oblouk. Před napuštěním aparatury inertním plynem je důležité ji důkladně evakuovat.

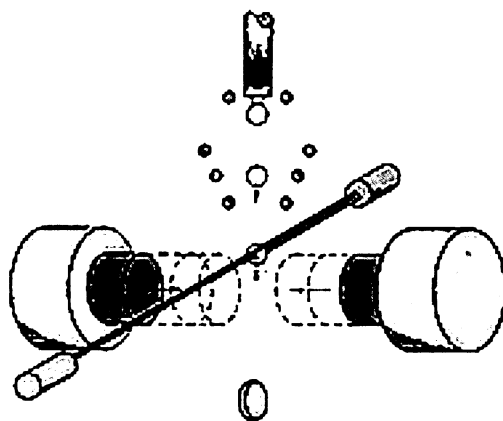
Kvalita připraveného vzorku silně závisí na kvalitě vakua. Zbytky vzduchu, především kyslíku, mohou vzorek při tavně silně naoxidovat. Byly zvoleny dva přístupy jak dosáhnout hlubokého vakua v syntézním prostoru. Prvním z nich je použití série kvalitních vývěv. Druhý přístup je zcela odlišný, vedle připravovaného vzorku jsou umístěny ještě 1 – 2 kusy materiálu silně reagujícího s kyslíkem (Ti). Před započítím obloukové tavnby vzorku se nejprve prostor vyčerpá olejovou vývěvou. Následně jsou taveny reaktivní kousky materiálu, který při roztavení zreaguje se zbytkovým kyslíkem. Kvalita vakua je hodnocena buď manometrem, nebo je vizuálně hodnocen povrch taveného materiálu – nezískává-li Ti matný nádech od vzniklých oxidů.

Před tavnbou je aparatura napuštěna inertním plynem (Ar), aby bylo možné zapálit elektrický oblouk a vsádka je stavena dohromady. Tavení trvá řádově sekundy.

2.1.1.2 SPLAT technika

Technika SPLAT byla vyvinuta pro přípravu nových fází již známých sloučenin. Jak bylo řečeno v úvodu, analogické sloučeniny jsou schopné vystupovat v několika strukturních typech, což je odvislé od typu použitého kovu, ale také od rychlosti chlazení taveniny při přípravě vzorku. V předchozím případě obloukového a frekvenčního tavení vzorek chladne na pokojovou teplotu řádově sekundy až minuty, což dává materiálu dostatek času na průběh fázových pochodů a obvykle ustavení fázové rovnováhy. V případě přípravy nových fází potřebujeme fázové pochody v určitém okamžiku zastavit pro zachování určité vysokoteplotní fáze, která je obvykle ve značné termodynamické fázové nerovnováze.

Experimentálních technik byla vyvinuta celá řada. Obvyklým principem je pád ochlazeného materiálu (ingotu) na taveninu vzorku a jeho "rozplácnutí = splat" a prudké ochlazení. Ingot nemusí být chlazen vůbec, může být chlazen vodou, ale i kapalným dusíkem.



Obr. 2.1 Technika SPLAT

Na obr. 2.1 je náčrt SPLAT chlazení [18], kdy kapky taveniny označené žlutě padají prostorem o hlubokém vakuu. V okamžiku, kdy se nacházejí v prostoru chladících ingotů naznačených oranžově, jsou kapky detekovány laserem – vyznačen zeleně a elektronicky jsou pomocí silných elektromagnetů ingoty sraženy k sobě ve směru šipek. Následně se ingoty ihned oddálí, zchlazený vzorek odpadne a celý proces se opakuje. Rychlost chlazení v tomto případě je 10^6 K/s, může však dosahovat až 10^{10} K/s [46].

2.1.1.3 Tavení v radiofrekvenčním poli

Technika tavení materiálu v radiofrekvenčním poli je blízká technice obloukového tavení. Jako zdroj tepla na tavení je použito místo elektrického oblouku radiofrekvenční záření. Oproti obloukovému tavení je možné pracovat přímo ve vakuu a je možné tavit elektricky nevodivé sloučeniny.

2.1.2 Příprava monokrystalů

Technik na přípravu monokrystalů intermetalických sloučenin bylo již experimentálně prověřeno mnoho. V následujících kapitolách budou nastíněny některé metody přípravy monokrystalů. Příprava monokrystalů však není hlavním předmětem této diplomové práce, proto po krátkém přehledu technik doplněných odkazy na příslušnou literaturu, se zaměřím hlavně na přípravu monokrystalů Czochralského technikou, kterou jsem aplikoval na přípravu monokrystalů i polykrystalických vzorků.

V zásadě můžeme techniky rozlišit do tří skupin a to podle fáze, ze které krystal vzniká

- z plynné fáze
- z kapalně fáze (z roztoku)
- z roztavené pevné fáze

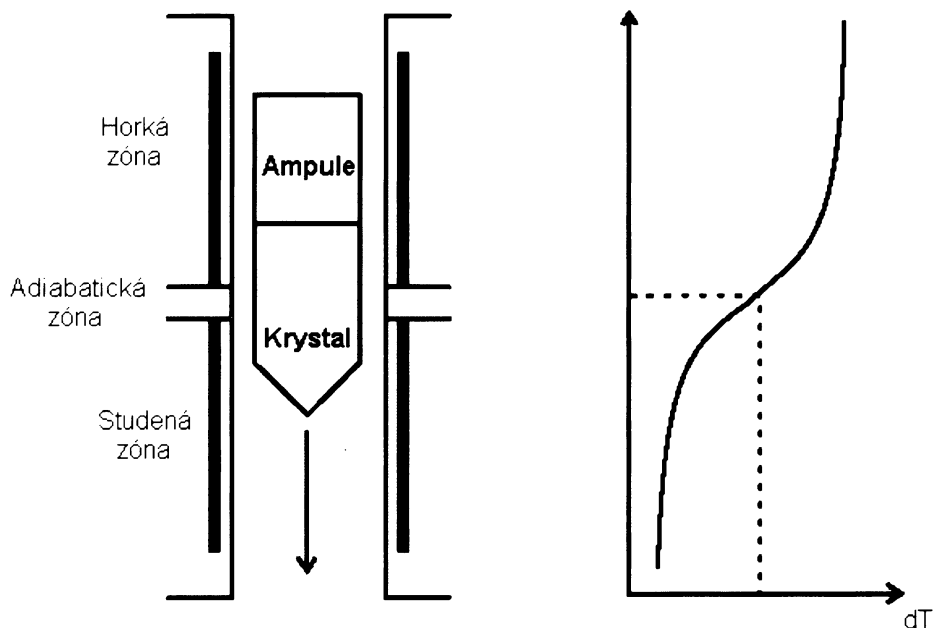
Techniku přípravy krystalů z plynné fáze je možné dále rozdělit podle vzniku a transportu plynné fáze do centra krystalizace. Nejznámější technikou běžně používanou i v aplikaci na zcela odlišné materiály než intermetalické sloučeniny, je sublimační technika růstu. Dále existují metody plynného transportu, metody založené na chemické reakci v plynné fázi a speciální vakuové techniky [47].

Princip krystalizace z kapalně fáze je obdobný jako krystalizace anorganických sloučenin z vodných roztoků. V případě intermetalických sloučenin je rozpouštědlem roztavený kov. Krystalizace probíhá v keramickém kelímku v ochranné atmosféře umístěném v pomalu chladnoucí peci. Při chladnutí klesá rozpustnost kovu v kovovém roztoku podle fázového diagramu a vylučuje se ve formě drobných monokrystalů. Po ztuhnutí kovového roztoku je kov tvořící rozpouštědlo rozleptán kyselinou a monokrystal zůstane na dně nádoby. Sofistikované metody pracují na odstředění monokrystalů z taveniny před jejím ztuhnutím. Klíčovým faktorem této metody je znalost fázových diagramů komponent tvořících roztok.

Poslední technikou přípravy intermetalických monokrystalů je příprava z taveniny. Tyto metody lze rozdělit na tři základní

- metoda pásmového tavení
- metoda Bridgmanova
- metoda Czochralského

Na obr. 2.2 je schematicky zobrazena metoda Bridgmanova [48].



Obr. 2.2 Bridgmanova metoda

Ampule s amorfním materiálem prochází horkou zónou, materiál je roztaven a uveden do stavu termodynamické rovnováhy. Následně hrot ampule vchází do chladné oblasti a dochází zde ke vzniku monokrystalického zrna, které postupným posouváním ampule do chladné zóny zvětšuje svůj objem [49].

Bridgmanovou a Czochralského metodou lze připravit monokrystaly látek s kongruentním bodem tání. Při kongruentním tání sloučeniny má kapalná fáze stejné – kongruentní složení jako tající pevná fáze [50].

Czochralského metoda přípravy monokrystalu je založena na vertikálním tažení monokrystalu s taveniny. Základem techniky je vytvoření tzv. monokrystalického zárodečného zrna, které postupným tažením zvětšuje svůj objem. Další detaily o této technice budou uvedeny v následující kapitole.

2.1.3 Fyzikální vlivy při přípravě materiálů

2.1.3.1 Fázové rovnováhy

Znalost fázových rovnováh je jedním ze základních parametrů při přípravě materiálu, hlavně v monokrystalické podobě. Fázové diagramy mnohých sloučenin se vyznačují mnohými variacemi fázových pochodů a strukturních změn [57].

Při přípravě monokrystalu je velmi důležitý vztah sloučeniny ke složení taveniny, ze které vzniká. Materiály rozlišujeme s kongruentním a inkongruentním bodem tání. Sloučeniny s kongruentním bodem tání se vyznačují stejným (kongruentním) složením taveniny a tající pevné fáze. Sloučeniny s inkongruentním bodem tání a tuhnutí se vyznačují odlišným (inkongruentním) složením pevné a kapalné

fáze. Při tuhnutí probíhá tzv. peritektická reakce, kdy kapalná fáze reaguje s již vzniklou pevnou fází za vzniku nové pevné fáze, která má inkongruentní složení v porovnání s taveninou [50].

Proto při přípravě monokrystalu Czochralského metodou můžeme připravit pouze sloučeniny s kongruentním bodem tání [17].

Sloučeniny s inkongruentním bodem tání lze připravit metodou FLUX.

2.1.3.2 Odpar komponent

Studium odparu komponent při přípravě materiálu je velmi důležitý faktor. Při přípravě monokrystalu, kdy materiál setrvává po dlouhou dobu ve stavu taveniny o vysoké teplotě, může dojít k narušení stechiometrického složení a zmaření experimentu.

Pro potlačení tohoto nežádoucího efektu je nutné prostudovat závislost tlaků nasycených par jednotlivých komponent na teplotě. V případě výrazných rozdílů mezi jednotlivými komponentami je možné problém vyřešit malým nestechiometrickým nadbytkem komponenty s vysokým tlakem nasycených par.

2.1.4 Technologická laboratoř KFES

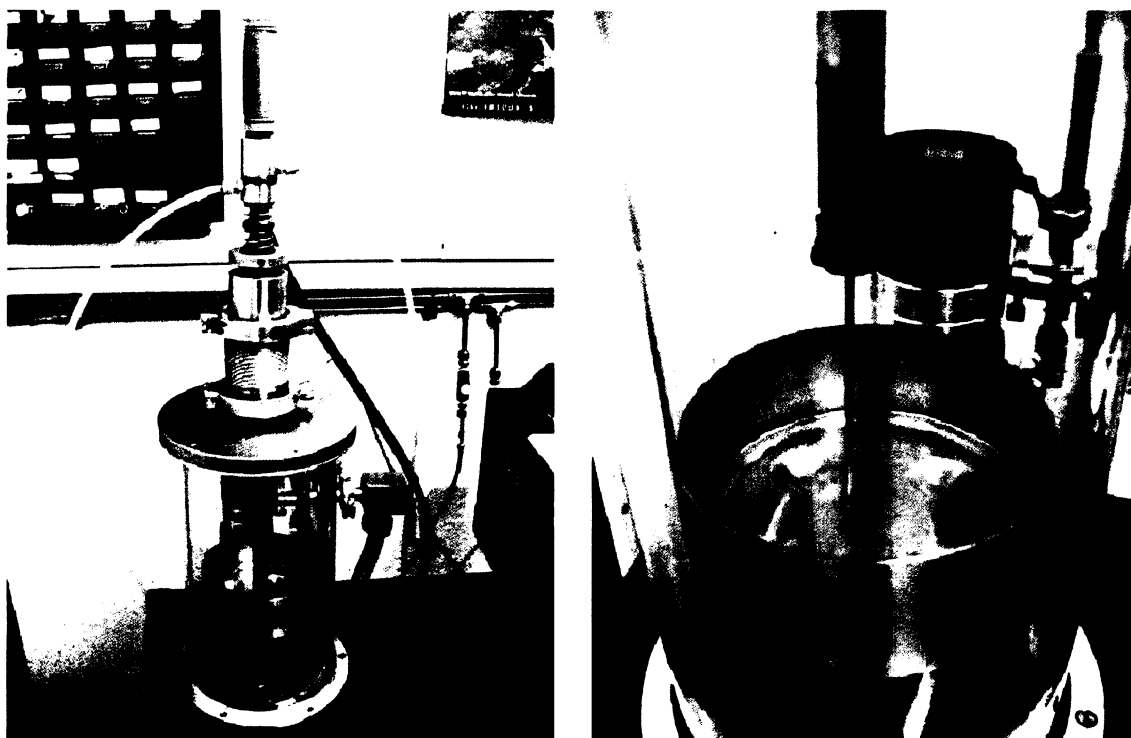
Protože hlavním oborem KFES je studium magnetických vlastností především intermetlických sloučenin, byla na této fakultě postavena speciální laboratoř pro přípravu těchto sloučenin. Laboratoř je vybavena aparaturou pro přípravu monokrystalických vzorků metodou obloukového tavení a aparaturou pro přípravu monokrystalických vzorků Czochralského metodou.

2.1.4.1 Příprava polykrystalických materiálů v laboratoři KFES

V technologické laboratoři KFES se pro přípravu polykrystalických vzorků používá obloukové tavení v jednoobloukové peci. Technické uspořádání je následující.

Pod skleněným zvonem se zavedenou elektrodou je umístěna vodou chlazená miska vyrobená z výborně tepelně vodivého materiálu. Na misku je umístěna stechiometrická navážka komponent sloučeniny. Následně je z prostoru pod skleněným zvonem vyčerpán vzduch. Jak již bylo řečeno, kvalita připraveného vzorku silně závisí na kvalitě vakua. Prostor aparatury je proto nejprve evakuován olejovou vývěvou a následně kvalitní turbomolekulární pumpou. Obvyklá doba evakuace při vložení vsádky je 3-5h podle porozity materiálu. Kvalita vakua je hodnocena manometrem a obvyklá hodnota je $10^{-1} - 10^{-2}$ torr. Před tavbou je aparatura napuštěna inertním plynem (Ar), aby bylo možné zapálit elektrický oblouk.

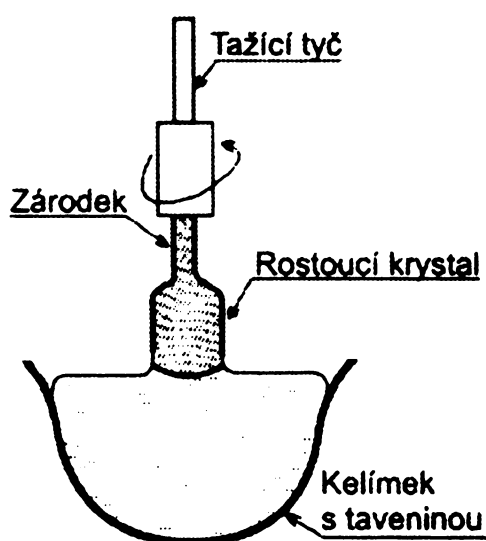
Problematiku reakce připravovaného vzorku s materiálem misky je možné vysvětlit na jednoduchém experimentu vznášející se kapky vody na velmi horkém povrchu. Díky povrchovému napětí jsou oba povrchy zcela bez kontaktu. Obdobný mechanismus je využit při vznášející se horké tavenině sloučeniny nad vodou chlazenou měděnou miskou. Po ukončení tavení a vychladnutí připraveného materiálu se vzniklý vzorek na misce otočí a provede se opětovné tavení za stejných podmínek, aby došlo k co nejdokonalejší homogenizaci vzorku. Návrh aparatury je uveden na obr 2.3.



Obr. 2.3 Jednooblouková pec

2.1.4.2 Příprava monokrystalických materiálů v laboratoři KFES

Protože mnohé nejen magnetické vlastnosti lze pozorovat a studovat pouze na monokrystalických materiálech, byla vybavena technologická laboratoř KFES sofistikovanou trojobloukovou pecí pro přípravu monokrystalů Czochralského technikou. Schematický náčrt je uveden na obr. 2.4



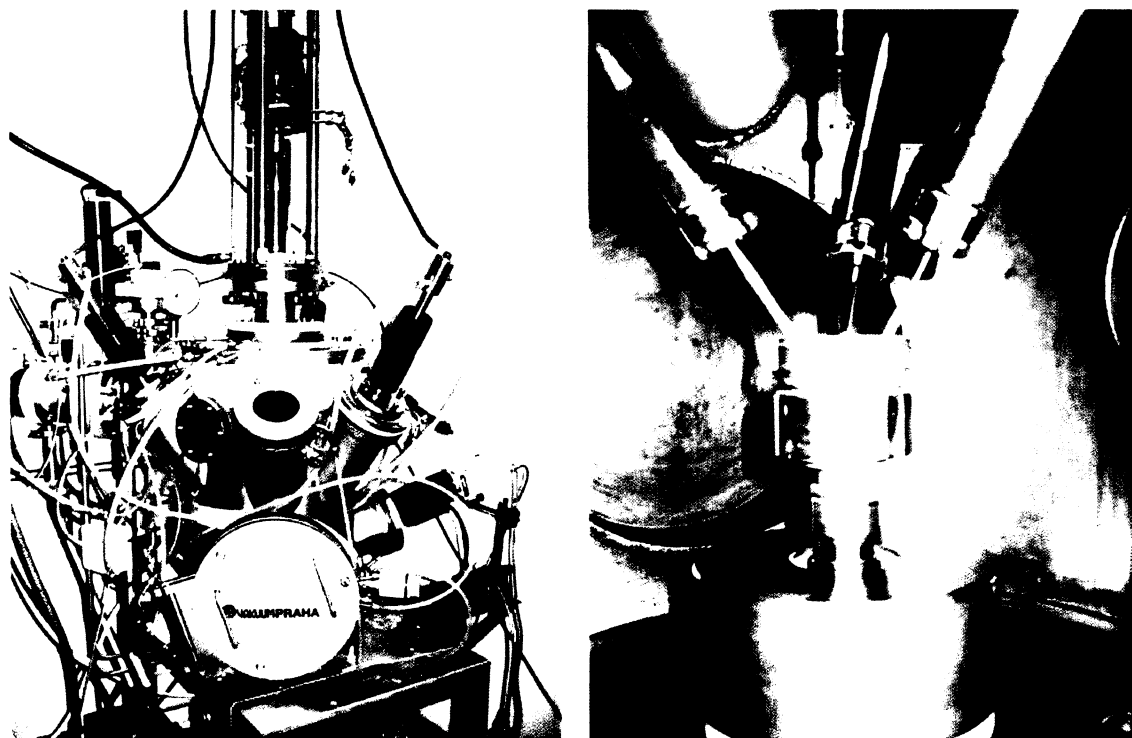
Obr. 2.4 Schéma Czochralského metody přípravy monokrystalu

Před započítím přípravy monokrystalu je nutné celý vnitřní prostor důkladně evakuovat systémem výkonných pump na vakuum kolem 10^{-6} torr. Celý povrch aparatury je elektricky vyhříván pro dokonalou desorpci plynů z vnitřních povrchů. I nepatrné množství kyslíku a zbytkových plynů může přípravu narušit, protože samotná příprava krystalu a setrvání materiálu ve stavu horké taveniny trvá obvykle mnoho hodin. Proces evakuace s vytápěním povrchu proto trvá obvykle až 12h, nejlépe přes noc.

Následně je aparatura naplněna Ar na slabý přetlak 0,3barr. Jsou zapáleny elektrické oblouky od elektrod a stechiometrická navážka, umístěná na měděné rotující vodou chlazené misce, je stavena v homogenní taveninu. Tavenina je udržována těsně nad bodem tání. Shora se do taveniny nepatrně zasune rotující zárodečná tyč a rychlostí v řádu mm/h je tažena zpět nahoru. Rychlost rotace misky a tažné tyče je kolem 10-15 otáček za minutu. Rotace misky mezi elektrodami zabezpečuje rovnoměrný ohřev taveniny.

Z taveniny je vytažen tzv. zárodek krystalu. Žádoucí je připravit zárodek s co nejúžším krčkem, protože se zvyšuje pravděpodobnost výskytu jediného monokrystalického zrna. Monokrystalické zrno obsažené v krčku je při dalším tažení preferováno v růstu a vzniká ingot monokrystalu. Při tažení ingotu je důležité sledovat teplotu taveniny, umístění elektrod a směr elektrických oblouků, aby vzniklý monokrystal zpětně nenatavovaly.

Příprava monokrystalu Czochralského metodou je mimořádně citlivá na experimentální podmínky a zkušenosti experimentátora.



Obr. 2.5 Trojoblouková pec pro přípravu monokrystalů

Na obr. 2.5 je fotografie aparatury na přípravu monokrystalů Czochralského metodou na KFES UK s detailním záběrem na elektrody a tažnou tyč.

Trojobloukovou pec na přípravu monokrystalů je možné použít i na přípravu polykrystalických vzorků s velmi vysokou teplotou tání, kdy tři elektrické oblouky dávají trojnásobný topný výkon oproti jednoobloukové peci.

2.1.5 Připravené sloučeniny

Jak již bylo v předchozích kapitolách zmíněno, tato diplomová práce je zaměřena na dvě skupiny binárních a pseudobinárních sloučenin. První skupinou jsou binární sloučeniny o složení RET a druhou skupinou sloučeniny o složení RE_2T_{17} .

Ve skupině RET byly připraveny tyto binární a pseudobinární sloučeniny

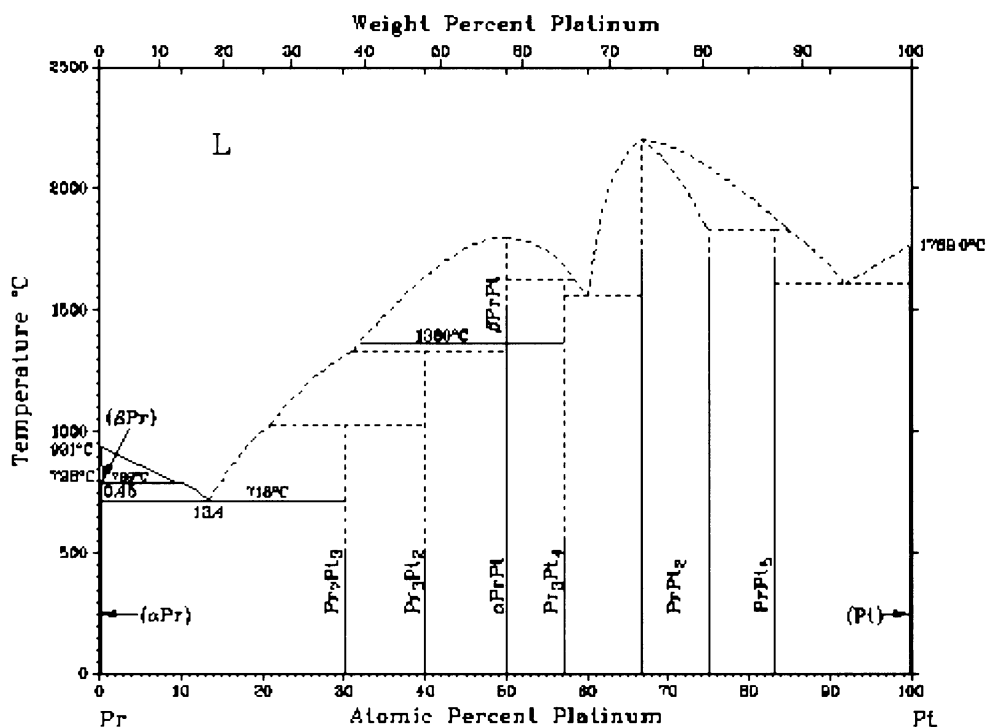
- PrNi
- PrPt
- $PrNi_xPt_{(1-x)}$
 - $PrNi_{0,9}Pt_{0,1}$
 - $PrNi_{0,75}Pt_{0,25}$

Ve skupině RE_2T_{17} byly připraveny tyto binární a pseudobinární sloučeniny

- Pr_2Fe_{17}
 - $Pr_2Fe_{16}Cr$
- Gd_2Fe_{17}
 - $Gd_2Fe_{16}Cr$

Před syntézou byly prostudovány fázové diagramy jednotlivých binárních sloučenin. Prvním uvedeným diagramem na obr. 2.6 je fázový diagram PrPt.

Assessed Pr-Pt phase diagram.



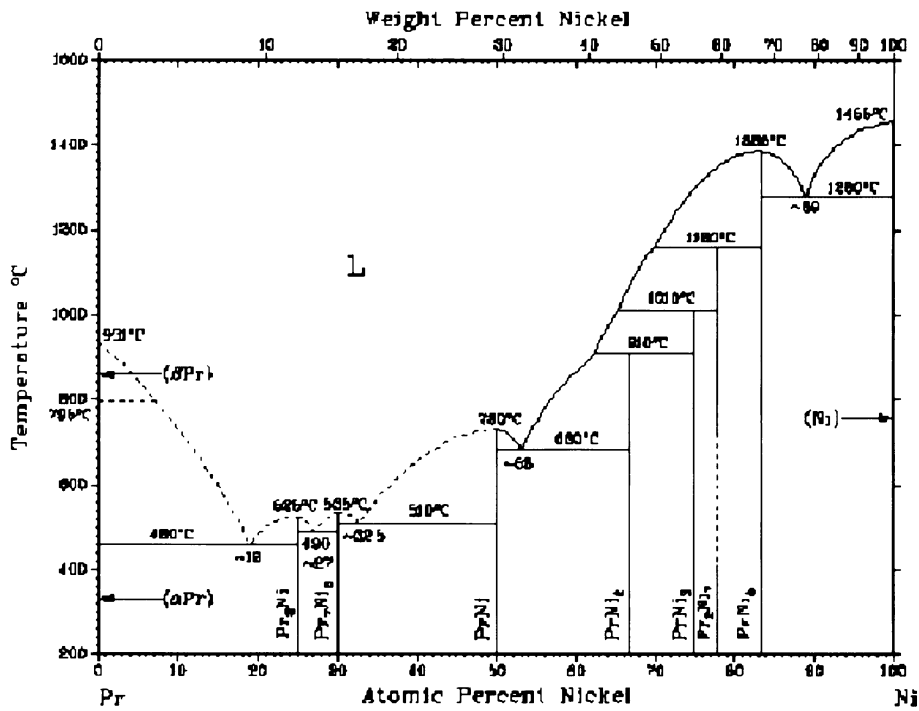
Obr. 2.6 Fázový diagram Pr - Pt

Zajímavostí této sloučeniny je tvorba nízkoteplotní a vysokoteplotní fáze. Tato situace je ve shodě s publikovanými údaji [1]. Fáze PrPt se nachází přesně ve středu fázového diagramu a je možné ji připravit ve dvou modifikacích, kde hraniční teplotou strukturního přechodu je 1380°C. Vysokoteplotní fáze PrPt je ve strukturním typu CrB, nízkoteplotní ve strukturním typu FeB.

Naší snahou bylo připravit vysokoteplotní fázi ve strukturním typu CrB a proto bylo nutné použít techniku SPLAT. Vzorek PrPt byl připraven i obloukovým tavením a struktury odlišně připravených vzorků byly porovnány.

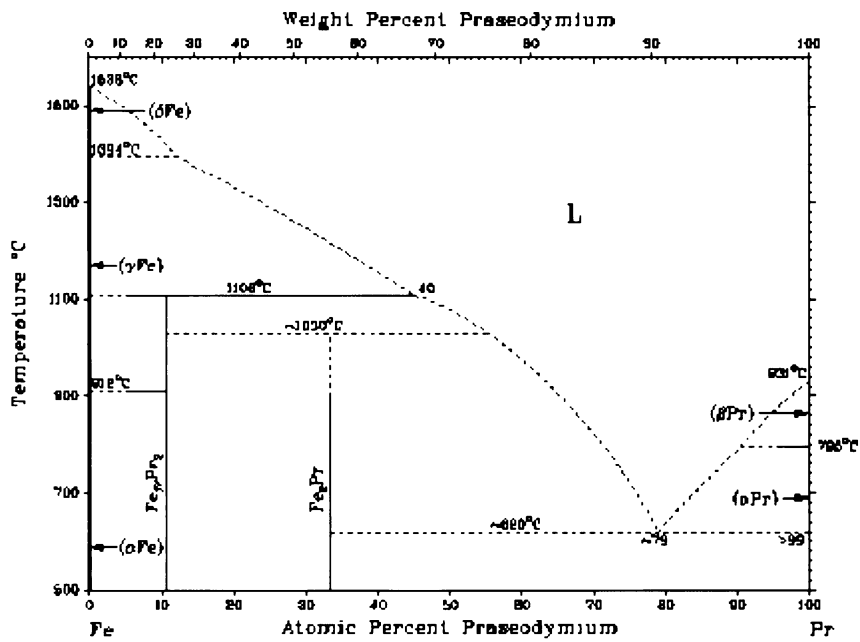
Dalším diagramem je fázový diagram PrNi uvedený na obr. 2.8. Fáze PrNi se opět nachází ve středu diagramu a je charakteristická kongruentním bodem tání 730°C, proto byla vybrána na přípravu monokrystalu Czochralského metodou.

Assessed Pr-Ni phase diagram.



Obr. 2.7 Fázový diagram Pr - Ni

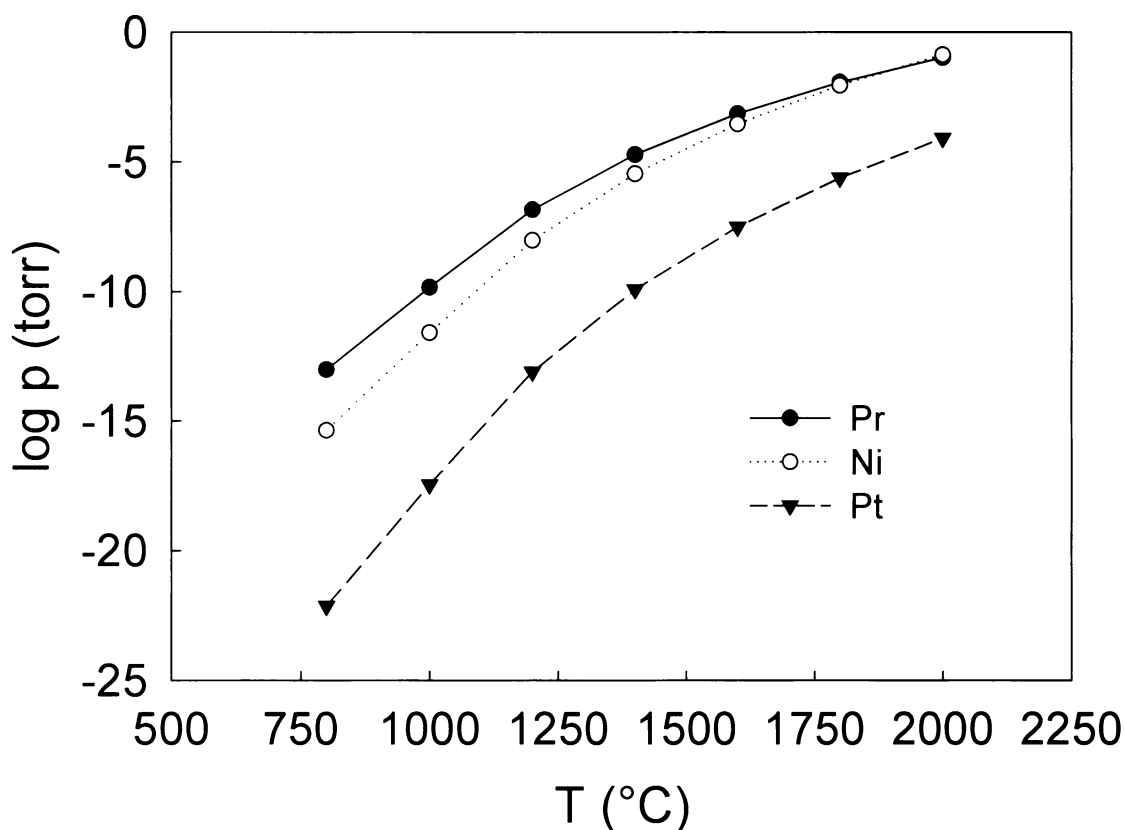
Fe-Pr phase diagram.



Obr. 2.8 Fázový diagram Pr - Fe

Posledním diagramem je fázový diagram Pr - Fe na obr. 2.8. Námí připravovaná fáze $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ je typickým zástupcem fáze s inkongruentním bodem tání a je nevhodná pro přípravu monokrystalu Czochralského metodou. Při pohledu na fázový diagram je patrná možnost přípravy fáze z široké škály koncentrací výchozích komponent a snížení náročnosti na přesnost navážky. Fázový diagram $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ je velmi podobný $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Vysoké teploty tání fází mohou činit potíže při důkladném tavení vzorku, a proto byla syntéza provedena tavením v jedoobloukové peci a současně v trojobloukové peci na přípravu monokrystalů Czochralského metodou.

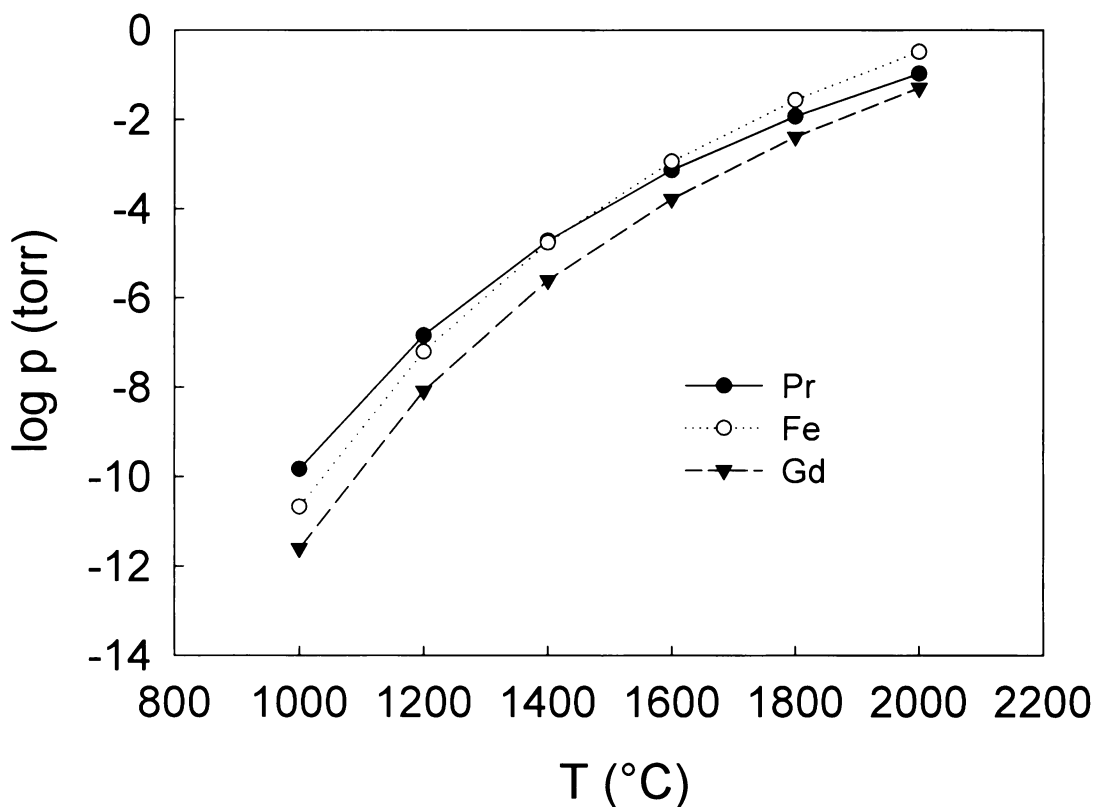
Dalším podstatným kritériem je odpar komponent při tavení.



Obr. 2.9 Závislost tlaku nasycených par komponent v systému Pr – Ni - Pt

Obr. 2.9 zobrazuje závislost parciálních tlaků par čistých komponent na teplotě. Komponenta pro fázi PrNi mají velmi podobné parciální tlaky v širokém rozsahu teplot. Fáze PrNi má nízkou teplotu tání (780°C) a odpar komponent proto nebyl kritickým faktorem syntézy.

Poněkud horší situace nastala při syntéze fáze PrPt, kde čisté komponenty mají tlaky par nad čistou komponentou odlišné a teplota tání vysokoteplotní fáze je vyšší než 1400°C . Tavení však probíhalo po krátký čas a odpar komponent byl hmotnostně nezaznamatelný.



Obr. 2.10 Závislost tlaku nasycených par komponent v systému Pr – Gd - Fe

Parciální tlaky komponent ve skupině sloučenin $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ a $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ představují pro syntézu téměř ideální případ (obr. 2.10). Průběh tlaků par čistých komponent má podobný průběh i hodnoty v širokém rozsahu teplot a proto odpar komponent nemá na narušení stechiometrie v tomto případě vliv.

V následujících třech tabulkách 2.1; 2.2 a 2.3 jsou uvedeny stechiometrické navážky čistých komponent. Sloučeniny o složení RET byly připraveny v jednobloukové peci, sloučeniny o složení RE_2T_{17} v jednobloukové i trojbloukové peci. Všechny vzorky byly pro důkladnou homogenizaci 3x přetaveny.

sloučenina \ navážka	Pr (g)	Ni (g)	Pt (g)
PrNi	-	-	-
PrPt	-	-	-
$\text{PrNi}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$	1,5889	0,5957	0,2197
$\text{PrNi}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$	1,4471	0,4524	0,5007

Tabulka 2.1 Navážky komponent při přípravě sloučenin $\text{PrNi}_{1-x}\text{Pt}_x$

sloučenina \ navážka	Pr (g)	Fe (g)	Gd	Cr (g)
Pr ₂ Fe ₁₇	0,6856	2,3097	-	-
Pr ₂ Fe ₁₆ Cr	0,6879	2,1808	-	0,1267

Tabulka 2.2 Navážky komponent při přípravě sloučenin Pr₂Fe_{17-x}Cr_x v jednoobloukové peci

sloučenina \ navážka	Pr (g)	Fe (g)	Gd	Cr (g)	odpar (g)
Pr ₂ Fe ₁₇	0,8183	2,7732	-	-	0,0281
Pr ₂ Fe ₁₆ Cr	0,7216	2,2881	-	0,1329	0,0270
Gd ₂ Fe ₁₇	-	2,3965	0,7940	-	-
Gd ₂ Fe ₁₆ Cr	-	2,3085	0,8125	0,1348	-

Tabulka 2.3 Navážky komponent při přípravě sloučenin Pr₂Fe_{17-x}Cr_x a Gd₂Fe_{17-x}Cr_x v trojoobloukové peci

2.2 Charakterizace sloučeniny

Nedílnou součástí výzkumu je charakterizace připravených vzorků. Ve studiu krystalové struktury sloučenin v pevné fázi má dnes hlavní místo rentgenová difrakce (XRD). Pro polykrystalické vzorky byla vyvinuta prášková XRD. Protože sloučeniny o složení RE₂T₁₇ obsahují jako transitivní kov Fe, je výhodné použít na charakterizaci ⁵⁷Fe Mössbauerovu spektroskopii, která se velmi často používá v metalurgickém průmyslu Fe. Metody jsou popsány v následujících kapitolách.

2.2.1 XRD

Rentgenová difrakce je dnes běžně používanou technikou a za její objev vdčíme W.C.Röntgenovi, kterému byla za objev X-paprsků v roce 1901 udělena Nobelova cena [51].

Jednou z mnoha vlastností světla a elektromagnetického záření obecně je jeho schopnost se ohýbat a interferovat. Tato vlastnost nezůstala dlouho utajena ani u X-paprsků, kdy je vlnová délka záření podobná meziatomovým vzdálenostem a cesta rentgenové difrakce tak byla otevřena.

Na počátku zopakujeme nejzákladnější rovnici pro difrakci záření známou pod označením Braggův zákon

$$2d \sin \Theta = \lambda \quad \text{R 2.1}$$

kde d je mezirovinná vzdálenost, Θ difrakční úhel a λ vlnová délka použitého záření.

Základní rentgenovou difrakční metodou je difrakce na monokrystalu.

Žádný monokrystal studovaných sloučenin se bohužel nepovedlo připravit, a proto informace o difrakčních metodách na monokrystalu odkazují na literaturu [52]. Všechny připravené vzorky byly analyzovány práškovou rentgenovou difrakcí, která je také jednou z rozsáhlých metod rentgenové difrakce.

Prášková rentgenová difrakce je metoda, která nám může poskytnout cenné informace o struktuře polykrystalického materiálu. Byly vyvinuty dvě základní difrakční metody a to Debye – Schererova a difraktometry s Braggovým – Brentanovým uspořádáním.

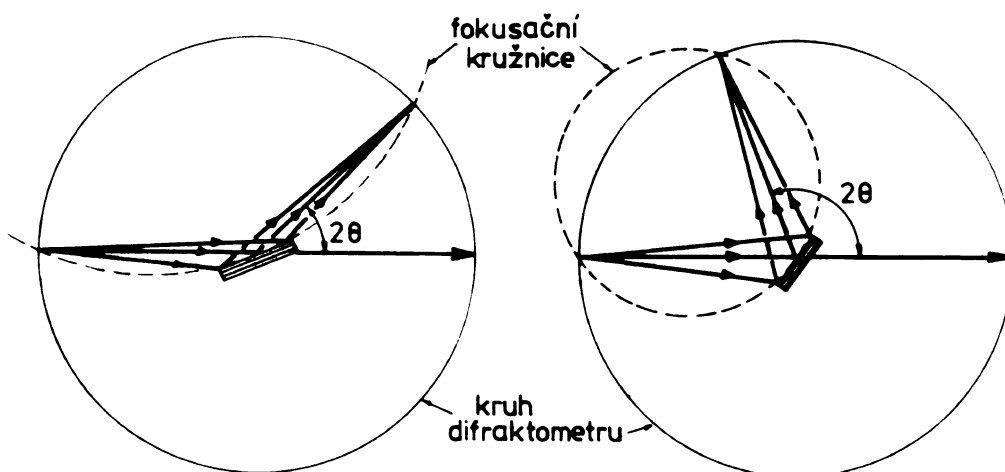
Nejpoužívanějšími zdroji záření jsou rentgenové lampy s různými emisními materiály. Nejčastěji užívané materiály jsou Cu, Co a Mo.

2.2.1.1 Debye – Schererova metoda

Pro práškový nebo polykrystalický vzorek s náhodně orientovanými krystalicity je reciproká mříž [52] tvořena soustřednými kulovými plochami. Jejich vznik si můžeme představit pomocí rotace jednoho krystalu ve všech možných směrech. Průsečnice těchto kulových ploch reciproké mříže s Ewaldovou kulovou plochou jsou kružnice vymezující difrakční kužele pro jednotlivé soustavy symetricky ekvivalentních rovin. Průniky těchto difrakčních kuželů s válcovou plochou filmu se nazývají difrakční čáry. Vzorky se připravují tak, že se prášek nanese na skleněné vlákno nebo nasype do skleněné kapiláry [52].

2.2.1.2 Braggova - Brentanova metoda

Difraktometry s Braggovým – Brentanovým uspořádáním dnes patří k nejběžnějším typům difraktometrů pro polykrystalické a práškové vzorky. Jedná se o dvoukruhový difraktometr. V hlavní ose je umístěn rovinný vzorek, jehož povrch je tečný k fokusační kružnici. Poloměr této kružnice se mění v závislosti na natočení vzorku kolem hlavní osy. Difraktované paprsky se fokusují na kružnici o poloměru, který je roven vzdálenosti hlavní osy goniometru od ohniska rentgenové lampy jak je uvedeno na obrázku 30. Detektor difraktovaného záření se pohybuje podél této kružnice dvojnásobnou úhlovou rychlostí než vzorek a proto hovoříme o tzv. symetrické difrakci [52, 53].



Obr. 2.11 Uspořádání Bragova – Brentanova difrakčního spektrometru

Spojité záznamy jsou vhodné pro získání přehledných difraktogramů. Pro vyhodnocování práškových difraktogramů byla vyvinuta Rietveldova metoda.

2.2.1.3 Rietveldova metoda

Princip metody je založen na maximálním připodobnění modelového difraktogramu naměřenému rentgenovému záznamu. Model se v průběhu fitování postupně obměňuje změnou nastavitelných parametrů, až dojde k co nejlepšímu souhlasu mezi modelovým a reálným difrakčním záznamem. Z matematického hlediska se jedná o minimalizaci funkce

$$\sum w_i [y_{i,o} - ky_{i,c}]^2 \quad \text{R 2.2}$$

metodou nejmenších čtverců, kde $y_{i,o}$ je intenzita naměřená v úhlové poloze $2\Theta_i$, $y_{i,c}$ je vypočtená intenzita pro tuto úhlovou polohu, k je škálovací faktor a w_i váha intenzity v poloze $2\Theta_i$. Intenzita $y_i = y(2\Theta_i)$ je rovna součtu příspěvků od všech reflexí, jejichž profily se překrývají ve $2\Theta_i$. Difrakční profily jednotlivých čar se aproximují jednoduchými analytickými funkcemi – Gausova, Lorentzova, Voightova apod. [52]. Polohy čar se vypočtou z mřížových parametrů. Výšky difrakcí jsou dány poměrem integrálních intenzit a integrálních šířek. Celková integrální intenzita reflexe se aproximuje z modelové struktury funkcí

$$\beta = U \text{tg}^2 \Theta + V \text{tg} \Theta + W \quad \text{R 2.3}$$

kde β je šířka difrakce v polovině výšky a U , V , W jsou nastavitelné parametry.

Při dopřesňování struktury se upravují následující parametry

- polohy atomů
- teplotní parametr
- mřížové parametry
- škálový faktor
- počátek úhlové stupnice 2Θ
- parametry U, V, W
- obsazovací čísla

Shoda mezi vypočteným a naměřeným difrakčním záznamem se popisuje následujícími faktory spolehlivosti

$$R_I = \frac{\sum_j I_{j,o} - I_{j,c}}{\sum_j I_{j,o}} \quad \mathbf{R\ 2.4}$$

$$R_F = \frac{\sum_j I_{j,o}^2 - I_{j,c}^2}{\sum_j I_{j,o}^2} \quad \mathbf{R\ 2.5}$$

$$R_p = \frac{\sum_i y_{i,o} - ky_{y,c}}{\sum_i y_{i,o}} \quad \mathbf{R\ 2.6}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i,o} - ky_{y,c})^2}{\sum_i w_i y_{i,o}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \mathbf{R\ 2.7}$$

kde $I_{j,o}$ a $I_{j,c}$ jsou změřené a vypočtené integrální intenzity j -té reflexe. Faktory R_p a R_{wp} porovnávají změřené a vypočítané intenzity ve všech úhlových polohách $2\Theta_i$ obou spekter a faktor R_{wp} obsahuje konečnou hodnotu minimalizované funkce.

Hlavní předností Rietveldovy metody je automatická separace překrývajících se reflexí a upřesňování strukturálních i mřížových parametrů z celého profilu difrakčního záznamu současně.

2.2.2 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je dnes běžná spektrální metoda, za jejíž objev vděčíme R.L.Mössbauerovi, který si v letech 1957 při své dizertační práci povšiml nepravidelností načítaných γ - spekter. Výsledkem byl objev bezodrazové jaderné rezonanční spektroskopie, za který mu byla udělena v roce 1961 Nobelova cena [55]. Pojem jaderné bezodrazové rezonanční spektroskopie bude rozveden a vysvětlen v následujících kapitolách.

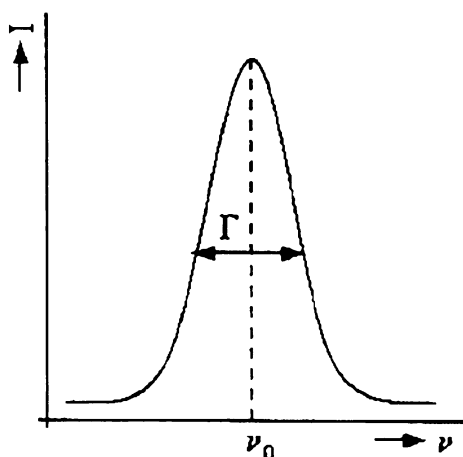
2.2.2.1 Emise a absorpce záření

Každá emise γ záření je spojena s přechodem nehybného jádra atomu z energeticky vyšších hladin na hladiny s nižší energií. Energie emitovaného γ fotonu je definována vztahem

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad \text{R 2.8}$$

kde ν je frekvence záření, h Planckova konstanta a E_2 a E_1 energie jaderných hladin. Podle Heisenbergova principu neurčitosti nelze měřit ostré emisní pásy, jejichž šířka (Γ) závisí na době života excitovaného pásu (τ) jak je zobrazeno na obr. 2.12.

$$\Gamma = \frac{h}{2\pi\tau} \quad \text{R 2.9}$$



Obr. 2.12 Tvar emisní linie

Energie v pásu se potom pohybuje v rozmezí

$$(E_2 - E_1) - \left(\frac{\Gamma}{2}\right) < (E_2 - E_1) < (E_2 - E_1) + \left(\frac{\Gamma}{2}\right) \quad \text{R 2.10}$$

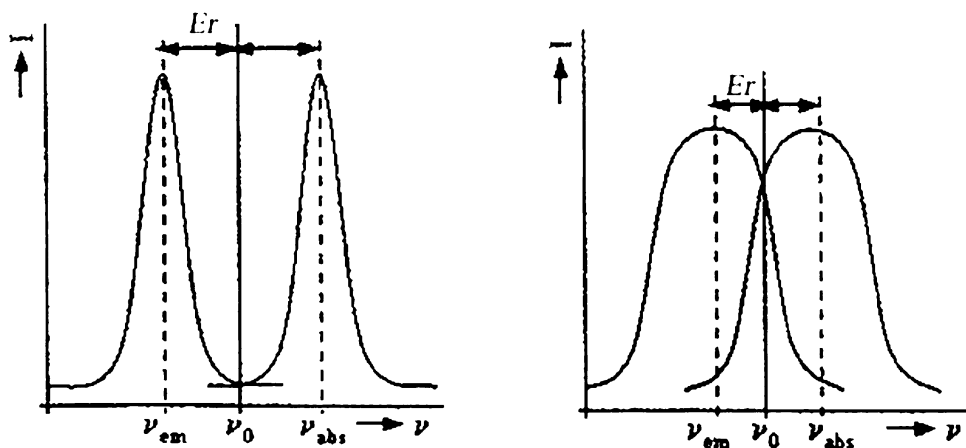
Při emisi záření předá foton zpětným rázem jádru hybnost o téže ale opačné velikosti, jakou sám získá. Jádro obdrží přírůstek kinetické energie E_r podle vztahu R 2.11

$$E_r = \frac{(h\nu_0)^2}{2Mc^2} \quad \text{R 2.11}$$

kde M je hmotnost atomového jádra a c rychlost světla.

Energie fotonu je tudíž snížena o E_r a neodpovídá energetickému rozdílu jaderných hladin. Šířka linií se také zvyšuje tepelným pohybem částic podle Dopplerova efektu čím je teplota vyšší, tím je šířka čar vyšší. Díky vysoké E_r dochází k tomu, že ani po dopplerovském rozšíření pásů nedojde k rezonančnímu překryvu, proto musí pro Mössbauerovu spektroskopii platit R 2.12. Graficky je tento jev vyjádřen obr. 2.13

$$\Gamma \ll E_r \quad \text{R 2.12}$$



Obr. 2.13 Vznik rezonančního překryvu linií

kde levý obrázek zobrazuje nerezonanční překrytí emisní a absorpční linie a pravý rezonanční překryv linií díky dopplerovskému rozšíření.

Abychom dosáhly co největšího překryvu linií, je nutné potlačit ztrátu energie fotonu odrazem od jádra. Pokud je atomové jádro jen slabě fixováno ve své poloze, dojde vždy ke značným energetickým ztrátám. Pokud jsou jádra v atomu mezi sebou velmi silně elasticky vázána, při emisi γ -fotonu dojde k přenesení E_r na celý krystal, který má vzhledem k jednomu jádru téměř nekonečnou hmotnost. Takto pevně fixovaná jádra nalezneme v krystalových strukturách V tomto případě, kdy energie fotonu není snížena o E_r , můžeme předpokládat rezonanční překryv linií. Proto se o Mössbauerově spektroskopii hovoří jako o bezodrazové jaderné rezonanční spektroskopii.

Bylo vypořádováno a matematicky popsáno, že pravděpodobnost Mössbauerova jevu se zvyšuje s klesající teplotou a s vysokými hodnotami Debyeovy teploty a klesá s rostoucí energií γ záření [56].

Typickým jádrem, na kterém lze měřit Mössbauerovou spektroskopií je ^{57}Fe .

Analýzou Mössbauerova spektra můžeme získat řadu cenných informací o jádře, na kterém pozorujeme Mössbauerův jev. Výsledný záznam je ovlivněn interakcemi studovaného jádra s jeho okolím: elektrická coulombická interakce, elektrická kvadrupólová interakce a magnetická interakce, díky kterým spektrum získává hyperjemnou strukturu popisovanou základními parametry, kterými jsou izomerní posuv, kvadrupólové štěpení a magnetické štěpení. Těmto otázkám věnují následující kapitoly.

2.2.2.2 Mössbauerův spektrometr

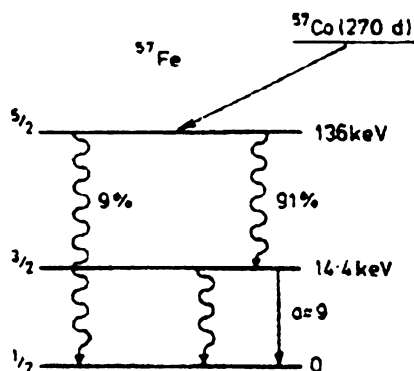
Přestože jsou změny hodnot energetických hladin výše popsanými vlivy nepatrné, znemožňují rezonanční absorpci γ záření. Tyto nepatrné energetické změny jsou kompenzovány na základě Dopplerova jevu [58] pohybem zdroje záření. Pro pohybující se zdroj záření platí

$$v = v_0 + \frac{v}{c} v_0 \quad \text{R 2.13}$$

kde v je frekvence záření v absorbéru, v_0 skutečná frekvence záření zdroje, c rychlost světla a v rychlost pohybu zdroje záření vzhledem k absorbéru v mm/s.

Naměřené spektrum je potom závislostí naměřené intenzity záření na rychlosti zdroje záření v mm/s. Spektrum lze naměřit v uspořádání transmisním nebo reflexním. V našem případě je použito měření transmisní. Je zde proto kladen požadavek na velikost vrstvy vzorku. Příliš silná vrstva vzorku může pohltit veškeré γ záření. Optimální obsah Fe ve vzorku by měl být kolem 10 – 20 mg/cm².

Zdrojem γ záření při měření ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie je ^{57}Co . Elektronovým záchytem přechází na ^{57m}Fe , které se ihned stabilizuje přechodem na ^{57}Fe , které následně slouží jako zdroj záření. Schematicky můžeme radioaktivní rozpad naznačit obr. 2.19

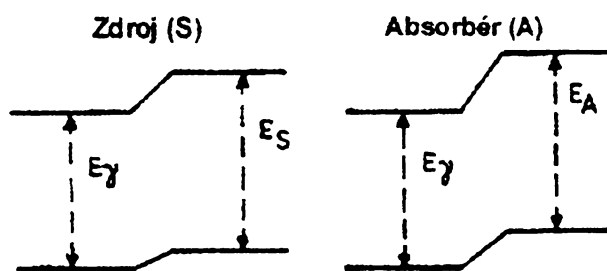


Obr. 2.14 Schéma radioaktivního rozpadu ^{57}Co

Základem spektrometru je vibrující rychlostní jednotka, do které je pevně vložen zdroj γ záření, detektor γ záření a analyzátor. Principem je zpětnovazební řízení, kdy informace o výchylce zdroje je předána řídicí jednotce, která zpětně reguluje rychlostní jednotku. Řídicí jednotka předává informace do vyhodnocovací jednotky, která údaje synchronizuje s odezvou detektoru a údaje zaznamenává. Sběr dat probíhá na počítači v tzv. mnohokanálovém analyzátoru. Před měřením je nutno aparaturu kalibrovat, tj. přiřadit jednotlivým kanálům příslušnou rychlost zdroje záření. Nejčastěji se jako kalibrační látka používá α - Fe.

2.2.2.3 Izomerní posuv δ

Izomerní posuv δ je důsledkem coulombické interakce náboje elektronů vlastního iontu s nábojem studovaného jádra v excitovaném a základním stavu. Tato interakce se může měnit vlivem rozdílné elektronové hustoty v okolí jádra v důsledku okolních atomů. Podle velikosti posuvu můžeme usuzovat na elektronovou hustotu atomu a elektronový stav atomu v krystalu. Izomerní posuv udáváme obvykle v jednotkách mm/s [57] a jeho podstata je graficky naznačena na obr. 2.14.



Obr. 2.15 Izomerní posuv

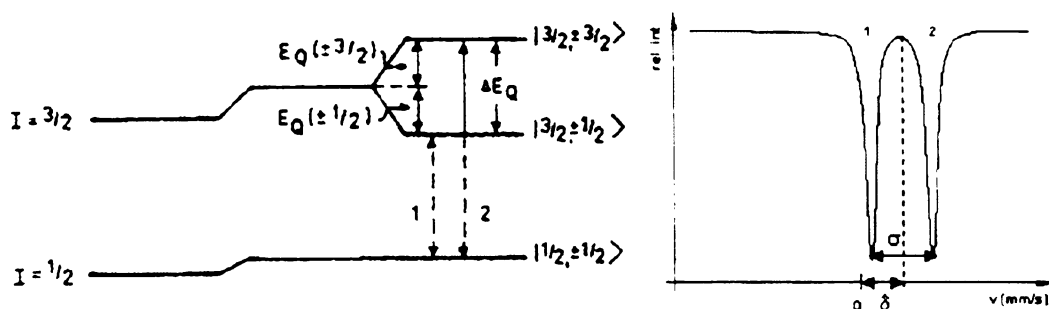
Izomerní posuv můžeme také vyjádřit numericky rovnicí

$$\delta = E_A - E_S \quad \text{R 2.14}$$

kde E_A a E_S jsou energie znázorněné na obr. 2.14. Experimenty bylo prokázáno, že izomerní posuv velmi citlivě reaguje na koordinační číslo a oxidační stav atomu. Sloučeniny obsahující Fe^{2+} ($3d^6$) mají za normálních teplot izomerní posuv mezi 1,1 – 1,3 mm/s, u Fe^{3+} ($3d^5$) je však pouze 0,3-0,5 mm/s. Z hodnoty δ můžeme tedy usuzovat na valenční stav iontu.

2.2.2.4 Kvadrupólové štěpení ΔE_Q (σ)

Kvadrupólové štěpení σ je výsledkem vzájemného působení kvadrupólového momentu jádra a nenulového gradientu elektrického pole vyvolaného asymetrickým rozložením elektronů a vnějšími náboji - ionty a dipóly. Velikost a znaménko σ v jednotkách mm/s poskytuje informaci o geometrii nábojů v okolí iontu se studovaným jádrem.



Obr. 2.16 Kvadrupólové štěpení energetických hladin

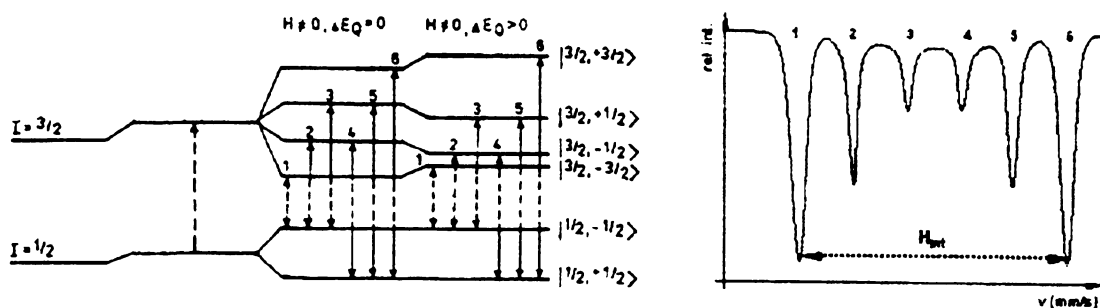
Vznik kvadrupólového štěpení dvouhladinového systému je nastíněn na obr. 2.15. Pokud není studované jádro ovlivněno magnetickými interakcemi je v důsledku kvadrupolového štěpení spektrum zpravidla tvořeno pouze párem stejně intenzivních absorbních minim (dubletní spektrum).

2.2.2.5 Magnetické štěpení H

Magnetické štěpení H je důsledkem nenulového vnitřního či vnějšího magnetického pole v místě jádra. Vnitřní pole je buzeno spinovými magnetickými momenty a pohybem elektronů v interakci s nenulovým spinem jaderných stavů I . Jaderná energetická hladina se štěpí na $2I+1$ hladin. Energie hladin mohou být vysvětleny a popsány vztahem R 2.14 [56]

$$E_m = -g_N \mu_N H m_I \quad \text{R 2.15}$$

kde g_N je jaderný gyromagnetický faktor, μ_N je jaderný dipólový moment, m_I jaderný spin a H magnetické pole elektronového původu.



Obr. 2.17 Magnetické štěpení jaderných energetických hladin

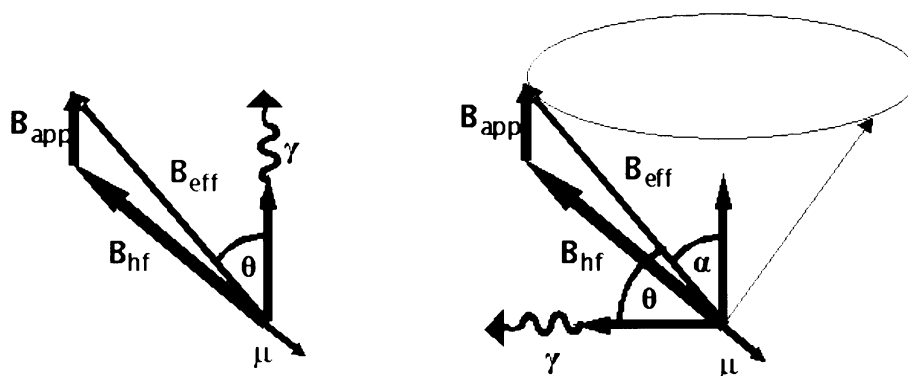
Obr. 2.16 schématicky znázorňuje vznik magnetického štěpení hladin ^{57}Fe a vznik charakteristického sextetu ve spektru.

V důsledku výše zmíněných mechanismů má jádro Mössbauerovského izotopu umístěné v krystalové mříži určitého materiálu své charakteristické Mössbauerovo spektrum, odrážející mřížovou polohu a symetrii jejího okolí, elektronový stav vlastního iontu a magnetický stav materiálu. Měření a analýza Mössbauerova spektra nám může získat informace pro fázovou analýzu, rozlišit stejné (Mössbauerovské) ionty, pokud obsazují neekvivalentní krystalové polohy.

Měření Mössbauerových spekter se může také provádět ve vnějším magnetickém poli. Tento experiment nám může poskytnout velmi cenné údaje o uspořádání magnetických momentů jednotlivých atomů ve studované sloučenině.

2.2.2.6 Mössbauerova spektroskopie ve vnějším magnetickém poli

Měření Mössbauerových spekter v magnetickém poli můžeme provádět ve dvou uspořádáních, jak je na značeno na obr. 2.17.



Obr. 2.18 Měření Mössbauerových spekter v magnetickém poli

Levý obrázek demonstruje experiment, kdy vnější magnetické pole B_{app} je rovnoběžné se směrem γ záření. Hyperjemné magnetické pole B_{hf} , jehož směr je typický pro danou sloučeninu, po vektorovém součtu s vnějším magnetickým polem B_{app} dává efektivní magnetické pole B_{eff} , které pozorujeme ve spektrometru. Protože toto pole preceduje kolem osy, která je tvořena směrem toku γ záření, zaujímá k tomuto záření konstantní úhel θ , jenž v sobě nese informaci o směru magnetického momentu produkujícího hyperjemné pole B_{hf} . V případě železa má úhlový posun B_{eff} vliv na druhou a pátou linii sextetu označovanou jako D_{23} . Z kvantové teorie energetických přechodů plynou intenzity linií

$$D_1 = D_6 \quad D_2 = D_5 \quad D_3 = D_4$$

což lze zapsat do vzájemných poměrů

$$D_1 : D_2 : D_3 : D_4 : D_5 : D_6 \quad 3 : D_2 : 1 : 1 : D_2 : 3$$

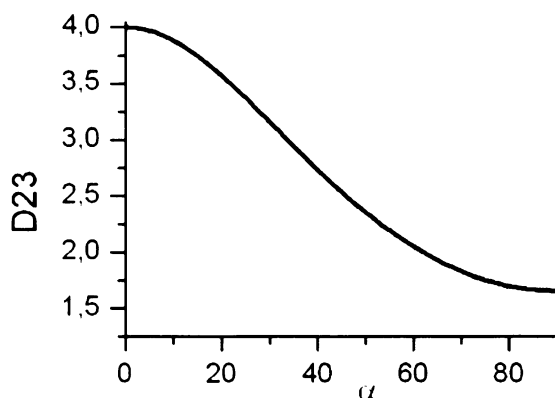
Vztah mezi směrem B_{eff} a intenzitou druhé linie je

$$D_{23} = \frac{4 \sin 2\Theta}{1 + \cos 2\Theta} \quad \mathbf{R\ 2.16}$$

Pravý obrázek demonstruje experimentální uspořádání, kdy vnější magnetické pole je kolmé ke směru toku γ záření. Jako v předchozím případě, hyperjemné pole B_{hf} po vektorovém součtu s vnějším magnetickým polem B_{app} , dává efektivní magnetické pole B_{eff} . V tomto případě však dochází k precesi pod úhlem α kolem osy, která je kolmá ke směru toku γ záření. Ve spektrometru tudíž vidíme díky precesi efektivní úhel od $\pi - \alpha$ po $\pi + \alpha$. Vztah pro intenzitu linie D_{23} v závislosti na úhlu precese postihuje vztah R 2.16.

$$D_{23} = 4 \left[2(1 + \sin^2 \alpha)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad \mathbf{R\ 2.17}$$

Vztah mezi směrem efektivního pole B_{eff} a intenzitou linie D_{23} můžeme graficky postihnout grafem na obr. 2.18.



Obr. 2.19 Závislost intezity linie D23 na precesním úhlu

2.2.2.7 Přehled provedených experimentů

Byla proměřena Mössbauerova spektra všech vzorků sloučenin o nominálním složení 2:17. Naměřená spektra byla vyhodnocena z hlediska kvalitativního složení vzorku – stanovení obsahu nezreagovaného Fe a z hlediska stanovení magnetické struktury a dalších fyzikálních veličin. Podrobné výsledky experimentů budou diskutovány v kapitole 3. Výsledky a diskuze. V následující tabulce 2.4 uvádíme přehled provedených měření.

Sloučenina	Teplota (K)	Magnetické pole (T)
Pr ₂ Fe ₁₇	4	5
Pr ₂ Fe ₁₇	4	0
Pr ₂ Fe ₁₇	60	0
Pr ₂ Fe ₁₇	120	0
Pr ₂ Fe ₁₇	250	0
Pr ₂ Fe ₁₇	265	0
Pr ₂ Fe ₁₇	280	0
Pr ₂ Fe ₁₇	293	0
Pr ₂ Fe ₁₆ Cr	120	0
Pr ₂ Fe ₁₆ Cr	150	0
Pr ₂ Fe ₁₆ Cr	200	0
Pr ₂ Fe ₁₆ Cr	293	0
Gd ₂ Fe ₁₇	293	0
Gd ₂ Fe ₁₆ Cr	293	0

Tabulka 2.4 Přehled změřených Mössbauerových spekter

2.3 Určování MCE pomocí měření specifických tepel

V kapitole o teorii MCE byly jmenovány metody jeho určování. Jedna z metod vychází z měření specifických tepel. V následující kapitole bude vysvětlena metoda měření specifického tepla včetně úvodů do teorie příslušných jevů.

Specifické teplo je důležitou veličinou popisující vlastnosti každého materiálu. Velmi zajímavá jsou studia specifických tepel kovů resp. intermetalických sloučenin, protože nám mohou odhalit mnoho neobvyklých vlastností. Celkové specifické teplo kovů má několik složek. První složkou je specifické teplo volných elektronů C_e , dalšími příspěvky jsou specifické teplo vibrací mřížky – fononová část C_{ph} , magnetický příspěvek C_{mag} a nakonec jaderný příspěvek C_n ke specifickému teplu. Celkové specifické teplo můžeme definovat vztahem R 2.18.

$$C = C_e + C_{ph} + C_{mag} + C_n \quad \text{R 2.18}$$

2.3.1 Elektronová část specifického tepla C_e

Příspěvek volných – vodivostních elektronů ke specifickému teplu je typický pro kovové materiály. Experimentálně bylo zjištěno, že příspěvek vodivostních elektronů k celkovému specifickému teplu je nepatrný [59]. Při zahřívání kovu jsou do vyšších energetických stavů excitovány jen elektrony poblíž samého vrcholku energetického rozložení v rozmezí velikosti přibližně $k_B T$ okolo Fermiho energie. Elektrony s nižší energií nemohou pohlcovat energii, protože energetické stavy nad nimi jsou již zaplněny. Odvozením dle [59] dostaneme vztah pro elektronovou část měrného tepla

$$C_e = \frac{2nk_B^2 T}{E_F} = \gamma T \quad \text{R 2.19}$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta, n počet volných elektronů v jednotkovém objemu látky a E_F energie na Fermiho hladině.

Hodnota C_e k celkovému specifickému teplu je vyhodnocena přes koeficient γ , který je jeden z parametrů při fitování naměřených teplotních závislostí specifických tepel.

2.3.2 Fononová část specifického tepla C_{ph}

Fononová část specifického tepla je jedním z největších příspěvků k celkovému specifickému teple hlavně při vyšších teplotách, zejména při teplotě pokojové. Vysvětluje se tepelnými kmity krystalové mřížce. Tepelné kmity mřížce nejsou jednoduchými nezávislými kmity jednotlivých atomů. Celkové tepelné kmity krystalové mřížce jsou popisovány jako pohybující se vlny, podobně jako akustické vlnění. Energie těchto vln je kvantována a mají analogické vlastnosti fotonů elektromagnetického záření. Částice tepelné vlny se nazývá fonon. Teorie fononů je popsána v [60].

Jakožto dominantní část specifického tepla při pokojové teplotě, byla tato část předmětem výzkumu jako první. Prvním pravidlem popisujícím specifická tepla pevných látek byl tzv. Dulongův - Petitův zákon [59], který hodnotu specifického tepla definoval $c_v \approx 3R$. Posléze se ukázalo, že toto pravidlo neplatí pro některé lehké prvky a zcela přestává platit při nízkých teplotách.

V roce 1907 navrhl A. Einstein novou teorii [59], která popisovala chování specifického tepla i při nízkých teplotách.

2.3.2.1 Einsteinova teorie

Nedostatkem předchozí teorie byl předpoklad spojitého spektra energií kmitů, které jsou ve skutečnosti kvantovány [59]. Einsteinova teorie má několik základních předpokladů. Prvním je nezávislost kmitů atomů v mřížce na kmitech sousedních atomů. Dalším předpokladem je ekvivalentnost všech vibračních módů, tzn. kmity jsou izotropní. Posledním předpokladem je popis vibračních módů na základě modelu harmonického oscilátoru.

Výsledný vztah pro specifické teplo podle Einsteinovy teorie odvozený na základě kvantově mechanických principů je

$$c_{phE} = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \frac{e^{-\frac{\Theta_E}{2T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\Theta_E}{T}} \right)^2} \quad \text{R 2.20}$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta a Θ_E tzv. Einsteinova charakteristická teplota, která má hodnotu

$$\Theta_E = \frac{h\nu}{k_B} \quad \text{R 2.21}$$

a nese v sobě informaci o energii vibračního módu.

Einsteinova teorie se ukázala jako dobrá aproximace naměřených závislostí, přesto má určité nedostatky. Specifické teplo od vibračních módů by podle teorie mělo mít při $T = 0K$ také nulovou hodnotu. Tyto nepřesnosti v chování specifického tepla vedly P. Debye k vývoji přesnější teorie.

2.3.2.2 Debyeova teorie

Debyeova teorie, narozdíl od Einsteinovy, předpokládá ovlivňování mezi jednotlivými vibračními módy. Zatímco Einstein předpokládal ideální chování, Debye považoval pevnou látku za spojité elastické těleso a předpokládal, že vnitřní energie pevné látky spočívá v elastických stojatých vlnách místo v nezávislých kmitech jednotlivých atomů [59]. Výsledný vztah pro specifické teplo podle Debyeovy teorie je

$$C_v = \frac{9NRT}{\Theta_D} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{R 2.22}$$

kde důležitým členem je Θ_D , které můžeme vyjádřit jako

$$\Theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k_B} \quad \text{R 2.23}$$

Θ_D nazýváme Debyeovou charakteristickou teplotou. Ze všech tří popsaných teorií dává Debyeova teorie dobrý souhlas s experimentálními výsledky specifického tepla jak při nízkých, tak vysokých teplotách.

Přestože Einsteinova a hlavně Debyeova teorie dosáhla značného pokroku v teorii specifických tepel, jsou stále pozorovány jisté odchylky. Obě teorie předpokládají ideální harmonické kmity mříže, které jsou v reálné struktuře narušeny. Odchylky od ideálního chování nastávají vlivem termální expanze krystalu a vztahu fononových módů k prostorové grupě krystalu. Proto se zavádí tzv. anharmonická korekce – anharmonicity.

2.3.2.3 Anharmonická korekce

Z teorie fononů [60] plyne možný popis Debyeova modelu akustickými fononovými větvemi s degenerací $3N$ zatímco Einsteinův model charakterizujeme optickými fonony s degenerací $3N - 3$. Fononové módy jsou popsány θ_D a θ_E . Jak již bylo popsáno výše, oba modely předpokládají ideální harmonické kmity mříže, které jsou však v reálném krystalu narušeny. Proto se do vztahů zavádějí korekční členy a výsledný vztah pro fononovou část specifického tepla má tvar

$$C_{ph} = R \left(\frac{1}{1 - \alpha_D T} C_D + \sum_{i=1}^{3N-3} \frac{1}{1 - \alpha_E T} C_E \right) \quad \text{R 2.24}$$

kde C_D a C_E jsou specifická tepla za ideálních podmínek harmonického kmitání podle Einsteinovy a Debyeovy teorie a α_D a α_E jsou korekční členy. Korekční členy se nazývají jako tzv. anharmonicity a jejich hodnoty jsou získány při fitování naměřených dat.

2.3.3 Magnetická část specifického tepla a entropie

Magnetický příspěvek ke specifickému teplu je spojován s obsazováním excitovaných lokalizovaných stavů. Tyto lokalizované stavy 4f elektronů jsou štěpeny krystalovým polem okolních iontů na $2J + 1$ hladin ze základního $(2J + 1) \times$ degenerovaného stavu multipletu. V případě studovaného iontu Pr^{3+} dochází k rozštěpení základního stavu vlivem krystalového pole na 9 hladin.

Je velmi obtížné separovat magnetický příspěvek od ostatních příspěvků. V paramagnetickém stavu je magnetická část specifického tepla dána Schottkyho příspěvkem

$$C_{\text{sch}} = R \left(\frac{\sum_{i=0}^n \Delta_i^2 \exp\left[-\frac{\Delta_i}{T}\right]}{\sum_{i=0}^n \exp\left[-\frac{\Delta_i}{T}\right]} - \left(\frac{\sum_{i=0}^n \Delta_i \exp\left[-\frac{\Delta_i}{T}\right]}{\sum_{i=0}^n \exp\left[-\frac{\Delta_i}{T}\right]} \right)^2 \right) \quad \text{R 2.25}$$

kde Δ_i označuje energie hladin po krystalopolním štěpení. Fitování Schottkyho příspěvků je předmětem fitování naměřených specifických tepel.

S magnetickou částí specifického tepla úzce souvisí magnetická entropie materiálu podle vztahu R 2.26

$$\Delta S_{\text{mag}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT \quad \text{R 2.26}$$

Tato rovnice je velmi důležitá, protože dává do vztahu magnetickou část specifického tepla s magnetickou entropií, která je základní veličinou pro výpočet MCE. Magnetická entropie dosahuje teoretického saturevaného limitu

$$S_{\text{mag}} = R \ln(2J + 1) \quad \text{R 2.27}$$

2.3.4 Měření specifických tepel

Pro vyhodnocení MCE potřebujeme velmi kvalitní záznam teplotní závislosti specifického tepla v magnetickém poli. Katedra fyziky elektronových struktur provozuje společně s Fyzikálním ústavem Akademie věd ČR sofistikované zařízení na měření magnetických a termodynamických veličin – PPMS (Physical Property Measurement System).

2.3.4.1 PPMS

PPMS je multifunkční systém určený na měření magnetických a některých termodynamických veličin v závislosti na teplotě a magnetickém poli. V laboratoři jsou umístěny dvě aparatury PPMS. Technické parametry jednotlivých aparatur jsou uvedeny v následujících tabulkách 2.5 a 2.6.

PPMS 14 T od Quantum Design	
PPMS 14 T od Quantum Design, <i>Systém na měření fyzikálních vlastností vybavený 14 T supravodivým magnetem</i>	Vlastnosti měřené v mag. polích do 14 T:
	<i>Magnetizace, susceptibilita – AC/DC (2 – 400 K)</i>
	<i>Měrná tepelná kapacita (0.4 – 400 K)</i>
	<i>Tepelná vodivost (2 – 400 K)</i>
	<i>Termoelektrické napětí (2 – 400 K)</i>
	<i>Měrný elektrický odpor (0.4 – 400 K)</i>
	<i>Hallův odpor (0.4 – 400 K)</i>
<i>Dilatometrie (2 – 400 K)</i>	

Tabulka 2.5 Parametry PPMS 14 T

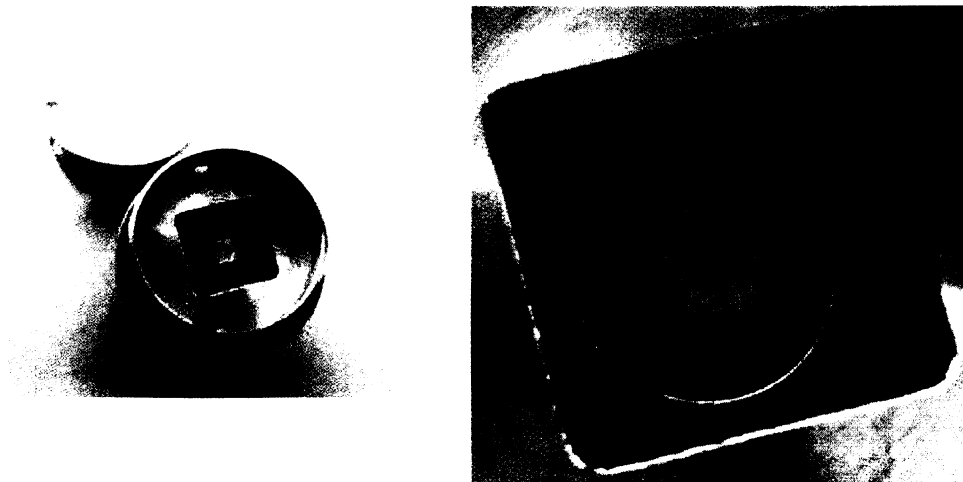
PPMS 9 T od Quantum Design	
PPMS 9 T od Quantum Design, <i>Systém na měření fyzikálních vlastností vybavený 14 T supravodivým magnetem</i>	Vlastnosti měřené v mag. polích do 9 T:
	<i>Magnetizace, susceptibilita – AC/DC (2 – 400 K)</i>
	<i>Měrná tepelná kapacita (0.4 – 400 K)</i>
	<i>Tepelná vodivost (2 – 400 K)</i>
	<i>Termoelektrické napětí (2 – 400 K)</i>
	<i>Měrný elektrický odpor (0.4 – 400 K)</i>
	<i>Hallův odpor (0.4 – 400 K)</i>
<i>Dilatometrie (2 – 400 K)</i>	

Tabulka 2.6 Parametry PPMS 9 T

Celá aparatura je ovládána pomocí výpočetní techniky. Veškeré technické detaily jsou uvedeny v [61].

2.3.4.2 Měření specifického tepla pomocí PPMS

Měření teplotní závislosti specifického tepla materiálu se provádí na speciálním držáku (puck). Držák je zobrazen na obr. 2.20 [61].



Obr. 2.20 Puck pro měření specifických tepel

Měření probíhá tzv. relaxační metodou. Vzorek je přilepen speciálním tepelně vodivým lepidlem (Apiezon N nebo H) na bílou korundovou destičku, která je kontakty spojena s topením a microkalorimetrem. Experiment se provádí v hlubokém vakuu 10^{-5} torr. Na vzorek je topením při stanovené teplotě aplikován tepelný puls – vzorek se mírně zahřeje a studuje se jeho tepelná relaxace, která je softwarově vyhodnocena a dává přímo hodnotu specifického tepla materiálu při dané teplotě. Tepelnou kapacitu lze měřit při experimentálních podmínkách, které jsou definovány v tabulkách 2.5 a 2.6. Bližší informace o měření tepelných kapacit jsou uvedeny v [62].

2.3.4.3 Přehled provedených experimentů

Teplotní průběhy tepelných kapacit byly naměřeny pro všechny připravené sloučeniny kromě Gd_2Fe_{17} a $Gd_2Fe_{16}Cr$, protože kritické teploty magnetického uspořádání těchto dvou sloučenin jsou vyšší než technické možnosti aparatury. Pro výpočet MCE ve sloučeninách RET byly změřeny teplotní závislosti specifického tepla také v magnetickém poli 1 a 5T. Přehled provedených měření a experimentálních podmínek pro sloučeniny RET jsou uvedeny v následující tabulce 2.8.

	Teplotní rozsah (K)	Mag. pole (T)	Hmotnost vzorku (mg)
PrNi	2-300	0	8,99
PrNi _{0,9} Pt _{0,1}	2-300	0	21,08
	2-80	0	9,21
	2-40	1	9,21
	2-40	5	9,21
PrNi _{0,75} Pt _{0,25}	2-300	0	16,68
	2-80	0	7,69
	2-40	1	7,69
	2-40	5	7,69
PrPt	2-300	0	12,26
	2-100	0	18,8
	2-40	1	18,8
	2-40	5	18,8
Pr ₂ Fe ₁₇	2-350	0	6,51
	2-350	1	6,51
	2-350	5	6,51
Pr ₂ Fe ₁₆ Cr	2-350	0	9,72

Tabulka 2.7 Přehled provedených experimentů při měření specifického tepla

2.4 Určování MCE pomocí měření magnetických momentů

Jak bylo uvedeno v teoretické části, měření magnetických momentů je druhá metoda, kterou lze využít pro vyhodnocení MCE.

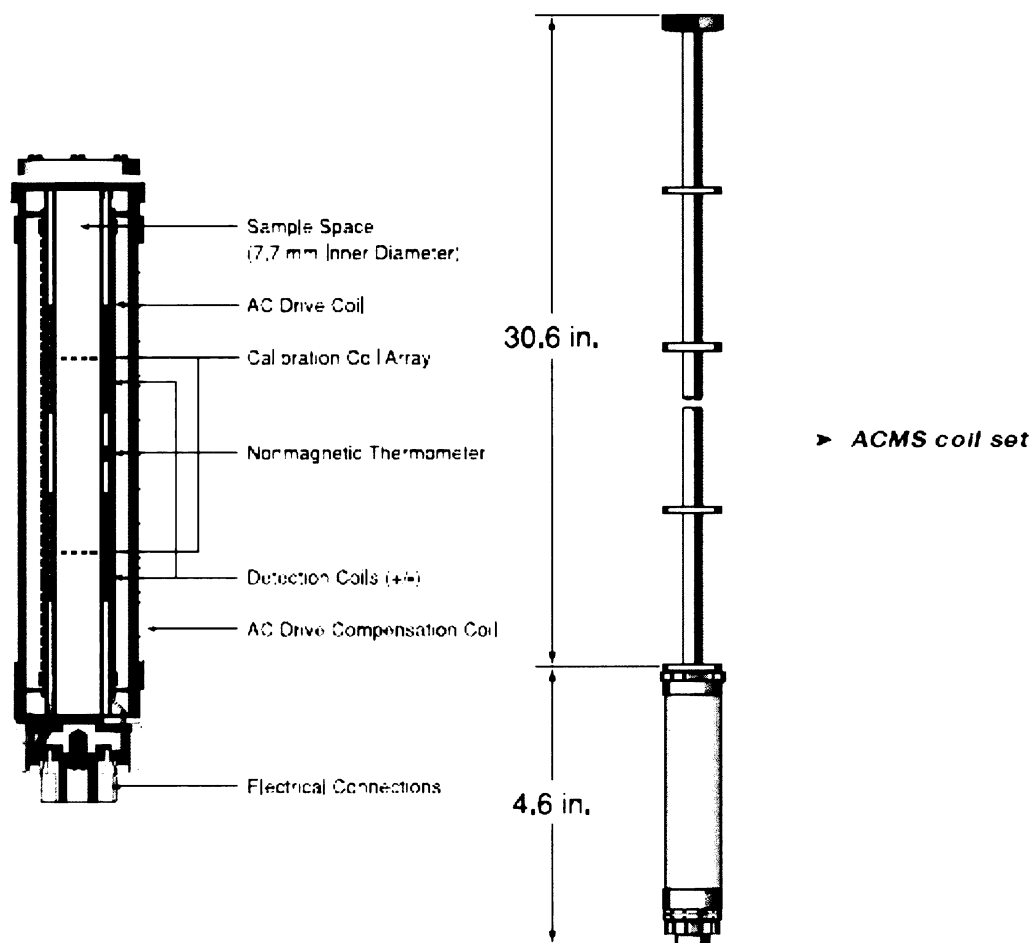
2.4.1 Měření magnetických momentů

Pro magnetická měření disponuje KFES dvěma aparaturami PPMS, jejichž parametry byly definovány v předchozí kapitole. Magnetické momenty lze v aparaturách měřit dvěma základními metodami. První z nich je metoda extrakční a druhá vibrační. V rámci spolupráce s Institutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk ve Wrlocławiu byly na sloučeninách 1:1 změřeny hysterezní smyčky pomocí aparatury SQUID [64].

2.4.1.1 Extrakční metoda

Extrakční metoda je založena na pohybu magnetického vzorku v detekční cívce, kde je indukováno napětí. Indukované napětí je úměrné magnetickému momentu vzorku a rychlosti pohybu vzorku v cívce během měření. Toto indukované napětí je zesilováno a softwarově vyhodnoceno a převedeno na magnetický moment. Servomotor vyvolává při extrakci rychlost vzorku až 100cm/s.

Na obr. 2.21 je zachycen měřicí systém pro extrakční metodu. Pravý obrázek zachycuje celý set, na levém obrázku je zachycen v detailu – v dolní části elektrický konektor, v plášti detekční cívky a ve středu prostor pro pohybující se vzorek. Měření lze provádět v tepelném rozsahu 1,4 – 350K a magnetickém poli 0 – 14T. Detaily o metodě jsou uvedeny v [63].

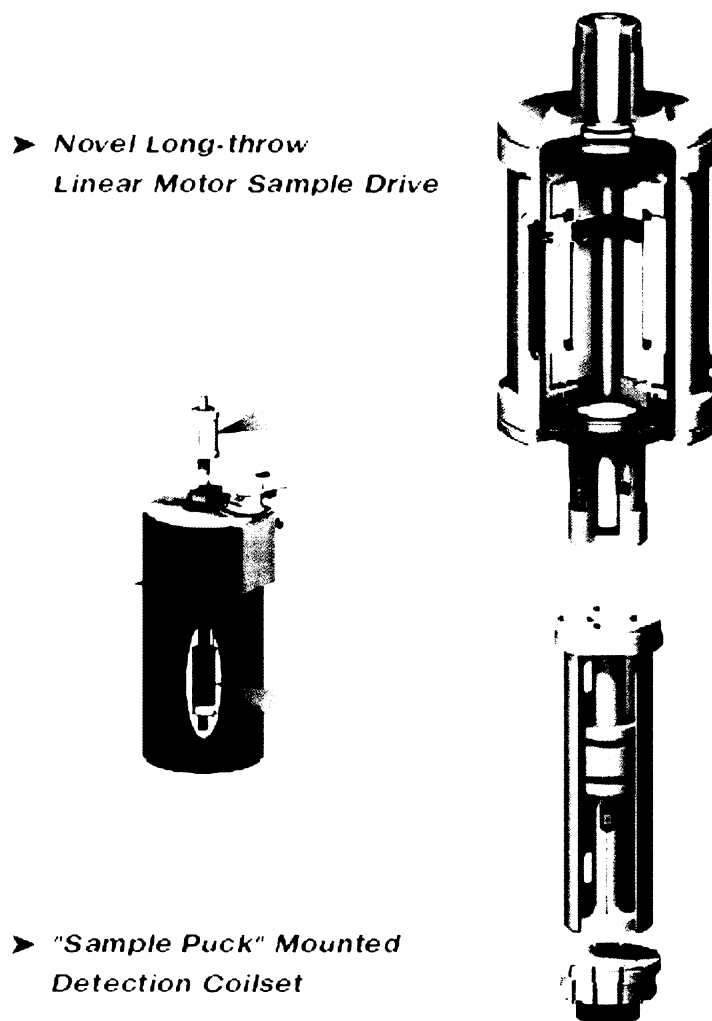


Obr. 2.21 Schéma měřicího systému pro měření magnetického momentu extrakční metodou

2.4.1.2 Vibrační technika - VSM

Základem měření je vibrace vzorku v detekčních cívkách s kontinuální detekcí indukovaného elektrického napětí. Amplituda oscilace vzorku je 1-3mm při frekvenci 40Hz. Cívkový snímač je velmi citlivý a dovoluje zaznamenat změnu magnetického momentu o 10^{-6} emu při frekvenci 1Hz. Aparatura PPMS je při tomto měření vybavena speciálním motorem pro vibraci vzorku.

Další předností tohoto uspořádání je možnost měření v režimu VSM – Oven, kdy je prostor vzorku koncipován jako pec s rozsahem teplot 300-1000K. Toto uspořádání nám umožňuje studovat magnetické vlastnosti materiálu v magnetickém poli až 14T a při vysokých teplotách. Režim VSM – Oven byl použit při měřeních magnetických momentů všech sloučenin 2:17, hlavně u sloučenin Gd, kde kritické teploty materiálu byly vyšší než 400 K.

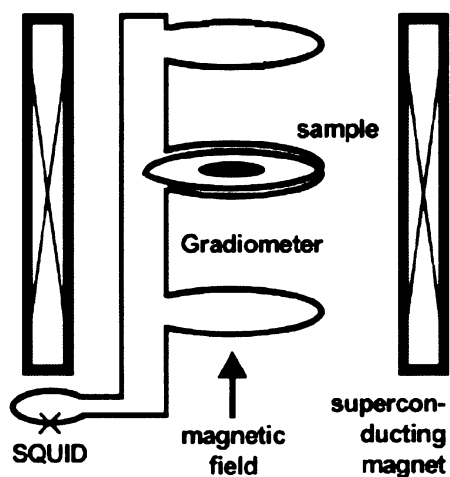


Obr. 2.22 Zařízení pro měření magnetických momentů vibrační technikou

Na obr. 2.22 je zachycena část aparatury PPMS s umístěním vzorku a vibračního motoru s detailními pohledy na motor a detekční aparát cívek. Podrobnosti a technické detaily o aparatuře v režimu VSM jsou uvedeny v [65].

2.4.1.3 Technika SQUID

SQUID z anglického Super-conducting Quantum Interference Device je jedna z dalších technik pro měření magnetických vlastností materiálu. Důležitou částí je detekční cívka v uspořádání jak je nakresleno na obr. 2.23, ve které je indukováno elektrické napětí, které je s vysokou citlivostí dále softwarově vyhodnocováno na magnetický moment. Velmi podrobné informace o SQUID technice jsou v [67]. Techniku SQUID jsme použili pro měření hysterezních smyček sloučenin 1:1.



Obr. 2.23 Schéma techniky SQUID

2.4.1.4 Měření střídavé magnetické susceptibility

Měření střídavé (dynamické) magnetické susceptibility (AC susceptibilita) je další metoda, která nám může poskytnout velmi zajímavé a důležité informace o časově závislých magnetických změnách v materiálu. Zatímco při klasickém měření susceptibility působí na vzorek konstantní magnetické pole, při měření AC susceptibility působí na vzorek střídavé magnetické pole o vysoké frekvenci. Podstatným rozdílem je, že neměříme absolutní hodnotu magnetického momentu, ale jeho změnu při dané frekvenci. Při vysoké frekvenci magnetického pole můžeme zaznamenat dynamické efekty ve vzorku, např. při teplotách v okolí kritických teplot magnetického uspořádání. Podrobnosti o měření AC susceptibility jsou uvedeny v [68].

2.4.1.5 Přehled provedených experimentů

Sloučenina	Druh měření	Konstantní veličina	Rozsah proměnné veličiny
PrNi	M/T	B = 4T	T = 2 - 300K
		B = 8T	T = 2 - 300K
	M/H	T = 2K	B = 0 - 14T
		T = 20K	B = 0 - 14T
	AC - susceptibilita	f = 1000Hz	T = 10 - 30K
	PrNi _{0,9} Pt _{0,1}	M/T	B = 4T
B = 8T			T = 2 - 330K
M/H		T = 2K	B = 0 - 9T
		T = 9K	B = 0 - 9T
		T = 50K	B = 0 - 9T
AC - susceptibilita		f = 1000Hz	T = 2 - 25K
PrNi _{0,75} Pt _{0,25}	M/T	B = 4T	T = 2 - 330K
		B = 8T	T = 2 - 330K
	M/H	T = 2K	B = 0 - 9T
		T = 10K	B = 0 - 9T
		T = 50K	B = 0 - 9T
	AC - susceptibilita	f = 1000Hz	T = 2 - 25K
PrPt	M/T	B = 2T	T = 2 - 300K
		B = 4T	T = 2 - 300K
	M/H	T = 2K	B = 0 - 9T
	AC - susceptibilita	f = 1000Hz	T = 2 - 20K

Sloučenina	Druh měření	Konstantní veličina	Rozsah proměnné veličiny
Pr ₂ Fe ₁₇	M/T	B = 0,05 T	T = 2 – 350 K
		B = 2 T	T = 2 – 350 K
		B = 4 T	T = 2 – 350 K
	M/T (VSM)	B = 0,1 T	T = 300 – 800 K
		B = 1 T	T = 300 – 800 K
		B = 2 T	T = 300 – 800 K
	M/H	T = 2 K	B = 0 – 5 T
		T = 50 K	B = 0 – 5 T
		T = 300 K	B = 0 – 5 T
		T = 350 K	B = 0 – 5 T
	AC - susceptibilita	f = 80Hz	T = 2 - 350K
	Pr ₂ Fe ₁₆ Cr	M/T	B = 0,5 T
B = 2 T			T = 2 – 350 K
B = 4 T			T = 2 – 350 K
M/T (VSM)		B = 0,1 T	T = 300 – 800 K
		B = 0,5 T	T = 300 – 800 K
		B = 1 T	T = 300 – 800 K
		B = 2 T	T = 300 – 800 K
M/H		T = 2 K	B = 0 – 5 T
		T = 50 K	B = 0 – 5 T
		T = 300 K	B = 0 – 5 T
		T = 350 K	B = 0 – 5 T
AC - susceptibilita		f = 80Hz	T = 2 – 350 K

Sloučenina	Druh měření	Konstantní veličina	Rozsah proměnné veličiny	
Gd ₂ Fe ₁₇	M/T	B = 0,1 T	T = 2 – 350 K	
		B = 1 T	T = 2 – 350 K	
		B = 2 T	T = 2 – 350 K	
	M/T (VSM)	B = 0,1 T	T = 300 – 900 K	
		B = 1 T	T = 300 – 900 K	
		B = 2 T	T = 300 – 900 K	
	AC - susceptibilita	f = 80Hz	T = 2 - 350K	
	Gd ₂ Fe ₁₆ Cr	M/T (VSM)	B = 0,1 T	T = 300 – 900 K
			B = 1 T	T = 300 – 900 K
B = 2 T			T = 300 – 900 K	
B = 4 T			T = 300 – 900 K	
M/T (VSM)		B = 0,1 T	T = 300 – 800 K	
		B = 0,5 T	T = 300 – 800 K	
		B = 1 T	T = 300 – 800 K	
		B = 2 T	T = 300 – 800 K	
AC - susceptibilita		f = 80Hz	T = 2 – 350 K	

Tabulka 2.8 Přehled provedených experimentů

3 Výsledky a Diskuse

3.1 Vyhodnocení strukturních studií

Jak bylo uvedeno v předchozích kapitolách, všechny vzorky byly charakterizovány pomocí rentgenové práškové difrakce a vzorky obsahující železo navíc prostřednictvím Mössbauerovy spektroskopie.

3.1.1 Stanovení struktury sloučenin RET pomocí XRD

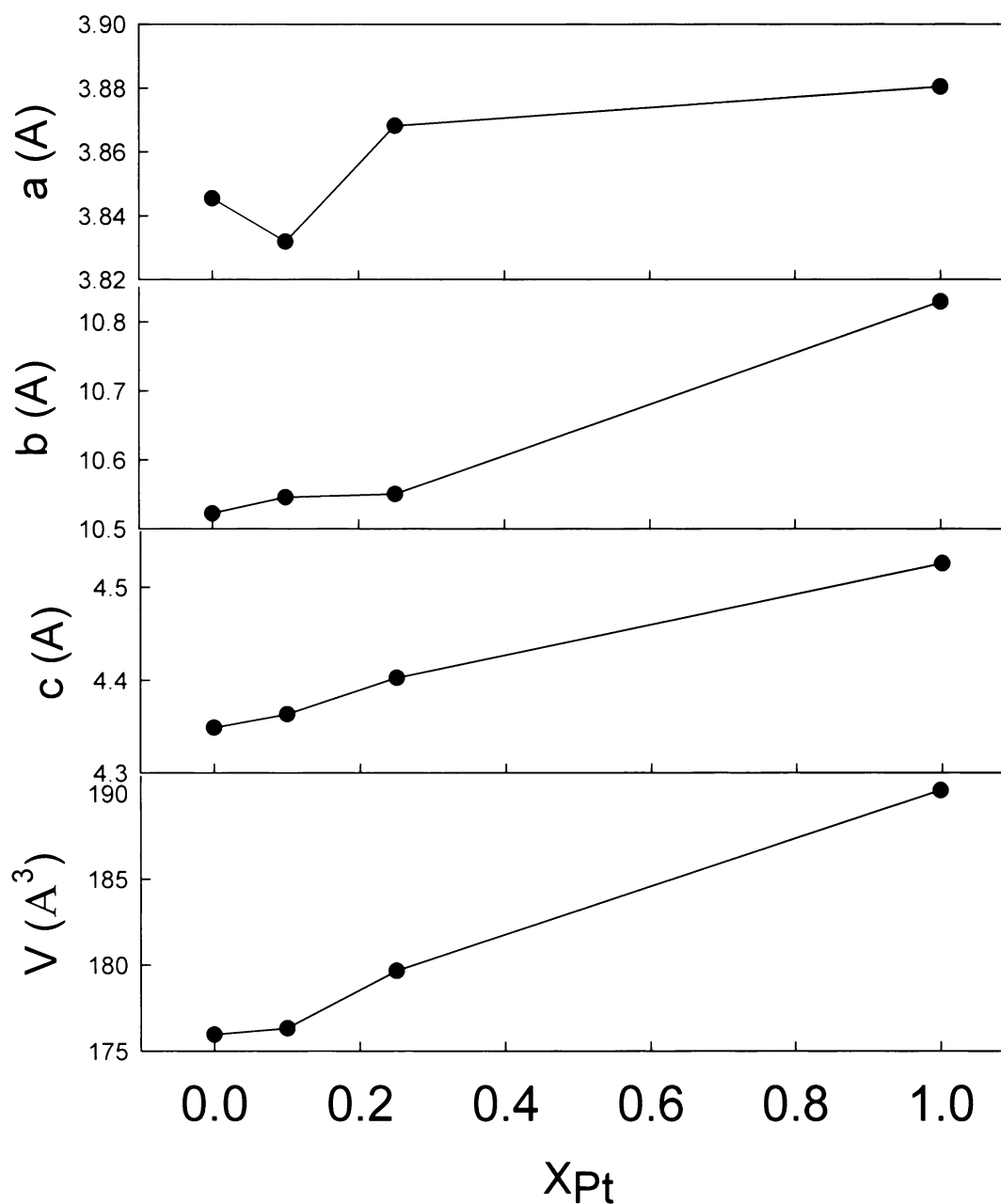
Na počátku jsme používali difraktometr Philips PW 1140/90 X-ray generátor. Naměřené rentgenové záznamy však byly zatíženy nízkou citlivostí přístroje. Proto jsme další měření prováděli na práškovém difraktometru SEIFERT XRD 7 s použitím měděné lampy jako zdroje záření a s použitím monochromátoru. Takto naměřené rentgenové záznamy dosahovaly výrazně vyšší kvality.

Jak bylo napsáno v úvodu, sloučeniny o složení RET mají orthorombickou strukturu. PrNi krystaluje ve strukturním typu CrB [2] a PrPt se může vyskytovat ve strukturních typech CrB a FeB [1]. Pro sloučeninu PrNi byl připraven model pro uspořádání ve strukturním typu CrB. U sloučeniny PrPt byly připraveny tři modely, které předpokládaly jednak celkovou krystalizaci ve strukturním typu CrB, druhý model předpokládal celkovou krystalizaci ve strukturním typu FeB a třetí model obsahoval možnost existence obou fází. Při vyhodnocování práškových rentgenových difraktogramů připravených substitučních sloučenin PrNi_{0,9}Pt_{0,1} a PrNi_{0,75}Pt_{0,25} jsme předpokládali, že budou vzhledem k vysokému obsahu Ni krystalovat ve strukturním typu CrB podobně jako PrNi. Dalším vodítkem pro zvolení strukturního modelu u substitučních sloučenin byla publikace věnující se podobným sloučeninám CeNi_{1-x}Pt_x, které vykazovaly strukturní typ CrB v celém rozsahu koncentrací [70]. Přesto však situace u sloučenin PrNi_{0,9}Pt_{0,1} a PrNi_{0,75}Pt_{0,25} je nepatrně odlišná. Odlišnost situace spočívá v existenci nízkoteplotní a vysokoteplotní fáze PrPt, které se u sloučeniny CePt nevyskytují [70]. Při výrobě modelu při využití Rietveldovy metody byly zasazeny atomy Pt přesně do pozic Ni a byla zvolena obsazení transitního kovu dle zadané stechiometrie.

V následující tabulce 3.1 jsou uvedeny získané hodnoty mřížových parametrů jednotlivých sloučenin. Mřížové parametry jsou ve shodě s literaturou [43].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
PrNi	3.845 ± 0.006	10.52 ± 0.02	4.348 ± 0.008	175.96 ± 0.03
PrNi _{0.9} Pt _{0.1}	3.831	10.54	4.363	176.32
PrNi _{0.75} Pt _{0.25}	3.868 ± 0.004	10.55 ± 0.01	4.402 ± 0.005	179.66 ± 0.02
PrPt	3.880	10.82	4.525	190.18

Tabulka 3.1 Mřížové parametry RET



Obr. 3.1 Vývoj mřížových parametrů ve sloučeninách PrNi_{1-x}Pt_x

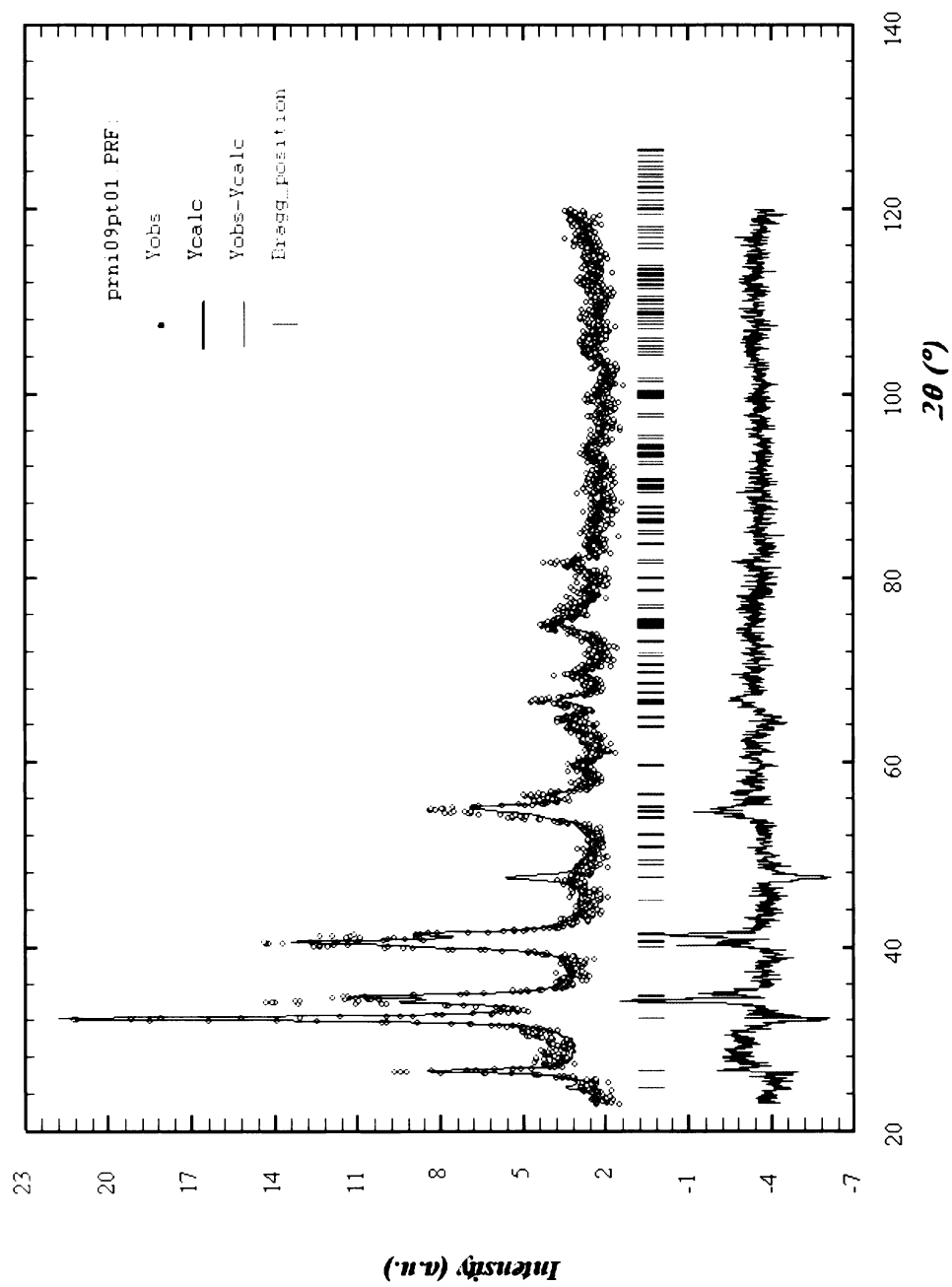
Naměřené difraktogramy potvrdily předpokládané strukturní typy sloučenin. Sloučenina PrNi a substituční sloučeniny krystalovaly ve strukturním typu CrB. U substitučních sloučenin PrNi_{0,9}Pt_{0,1} a PrNi_{0,75}Pt_{0,25} nebyl pozorován žádný přechod ke strukturnímu typu FeB.

U sloučeniny PrPt byla situace dle očekávání komplikovanější. V případě vzorku připraveného klasickou metodou obloukové tavby, byl vzorek dvoufázový, obsahoval PrPt v obou strukturních typech. Majoritní však byla fáze nízkoteplotní strukturní typ CrB. Výrazně lepší situace nastala u vzorku připraveného technikou SPLAT, kde byla pozorována dominantní vysokoteplotní fáze PrPt ve strukturním typu CrB. Přesto i na tento vzorek bylo velmi užitečné použít model zahrnující obě možné fáze. Obsah vysokoteplotní fáze ve strukturním typu CrB ve vzorku připraveném technikou SPLAT byl 60%. Tato hodnota je však získána jako výsledek matematického modelu Rietveldovy metody a může se od skutečné hodnoty výrazně odlišovat. Pro kvalitní kvantitativní fázovou analýzu by bylo nutné použít metodu kalibrační řady případně metodu standardního přídatku.

V tabulce 3.1 jsou uvedeny získané mřížové parametry jednotlivých sloučenin. Koncentrační závislost mřížových parametrů a objemu základní buňky zachycuje obr. 3.1. Je možné pozorovat růst mřížových parametrů s narůstající koncentrací platiny postupujeme-li od sloučeniny PrNi k PrPt. Tento vývoj je obzvláště zřejmý v případě objemu základní buňky, jehož koncentrační závislost splňuje tzv. Vegardův zákon [74]. Změny mřížových parametrů souvisí se změnou meziatomových vzdáleností, které jsou principiálními parametry ovlivňující elektron – elektronové interakce a jimi určované magnetické vlastnosti materiálu. Neobvyklý pokles mřížového parametru zaznamenaný u sloučeniny PrNi_{0,9}Pt_{0,1} se zdá být částečně kompenzován rychlejším růstem hodnoty mřížového parametru *b*. Toto chování může být vysvětleno nedokonalou distribucí jednotlivých atomů transitivního kovu. Při zahrnutí experimentální chyby je však možné anomálii vysvětlit chybou měření. Hodnota experimentální chyby je podobná velikosti změny mřížových parametrů v rámci připravených sloučenin. Další měření ukázala, že tato odchylka od trendu růstu mřížových parametrů nemá vliv na vývoj magnetického chování sloučeniny, a proto se vysvětlení vysokou experimentální chybou jeví jako pravděpodobnější. U vzorků PrNi_{0,9}Pt_{0,1} a PrPt nedošlo díky chybě v programu k vygenerování experimentální chyby, a proto nejsou v tabulce 3.1 uvedeny. Na následujícím obr. 3.2 je ukázkově zobrazen práškový difraktogram sloučeniny PrNi_{0,9}Pt_{0,1}, který byl porovnán s difraktogramem SEIFERT XRD 7. Červeně je zachycen naměřený difraktogram, černě model struktury a modře křivka zaznamenávající rozdíl mezi difraktogramem a modelem. Toto barevné schéma je použito u všech difraktogramů zobrazených v této práci.

Difraktogramy dalších sloučenin jsou zařazeny do kapitoly 5. Přílohy.

PrNi_{0.9}Pt_{0.1}



Obr. 3.2 Práškový difraktogram PrNi_{0.9}Pt_{0.1}

3.1.2 Stanovení struktury sloučenin $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ pomocí XRD

Krystalové struktury připravených základních sloučenin $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ a $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ a substitučních sloučenin $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$, $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ byly změřeny na práškovém difraktogramu SEIFERT XRD 7 s použitím měděné lampy jako zdroje záření a s použitím monochromátoru.

Difraktogramy byly zpracovány Rietveldovou metodou. Jak uvádí literatura [21, 26], u sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ můžeme očekávat romboedrické uspořádání v prostorové grupě R-3m. U substituční sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ bylo předpokládáno stejné krystalové uspořádání hlavně díky nízké koncentraci substitučního kovu.

Po naměření difraktogramu připraveného vzorku $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ bylo zjištěno, že je tvořen i fází čistého α - železa, obrázek je uveden v kapitole 5. Přílohy. Obsah Fe byl podle Rietveldovy metody však pouze 1%, což je zcela určitě chybný výsledek. Získání správných hodnot o fázovém složení by vyžadovalo použití metody kalibrační řady nebo metody standardního přídatku jako v předchozím případě. Proto byl vzorek stabilizován v evakuované ampuli 12 dní při teplotě 1100°C. Takto stabilizace, kdy je vzorek dlouhou dobu držen blízko pod teplotou tání, často vyvolá ustanovení fázové rovnováhy a posuny atomů do svých příslušných poloh. Takto připravený vzorek vykazoval již výrazně lepší fázové složení. Rentgenogram žíhané sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ je zobrazen na obr. 3.3. Z rentgenogramu je patrné, že vzorek je stále dvoufázový. Přestože jsou reflexe α - Fe výraznější než od $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, je obsah intermetalické fáze vysoký. Velká relativní intenzita reflexí α - Fe oproti reflexím $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ je především důsledkem jednoduché struktury základní buňky Fe a také atomové vzdálenosti Fe jsou téměř totožné s vlnovou délkou použitého rentgenového záření. Obsah Fe ve vzorku byl podle Rietveldovy metody 0,5%, kdy tato hodnota je pravděpodobně zatížena vysokou chybou jako v předchozím případě.

Podobně jsme se snažili stabilizovat vzorek $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$. Zde však během tohoto tepelného zpracování k žádným výraznějším změnám složení vzorku nedošlo. Spíše lze hovořit o částečném rozkladu původní intermetalické fáze. Difraktogram $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ je uveden v kapitole 5. Přílohy.

U intermetalické sloučeniny $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ byla v literatuře uváděna hexagonální struktura v prostorové grupě $P6_3/mmc$ [43]. Tato struktura byla potvrzena z naměřeného difraktogramu, který je uveden na obr. 3.4.

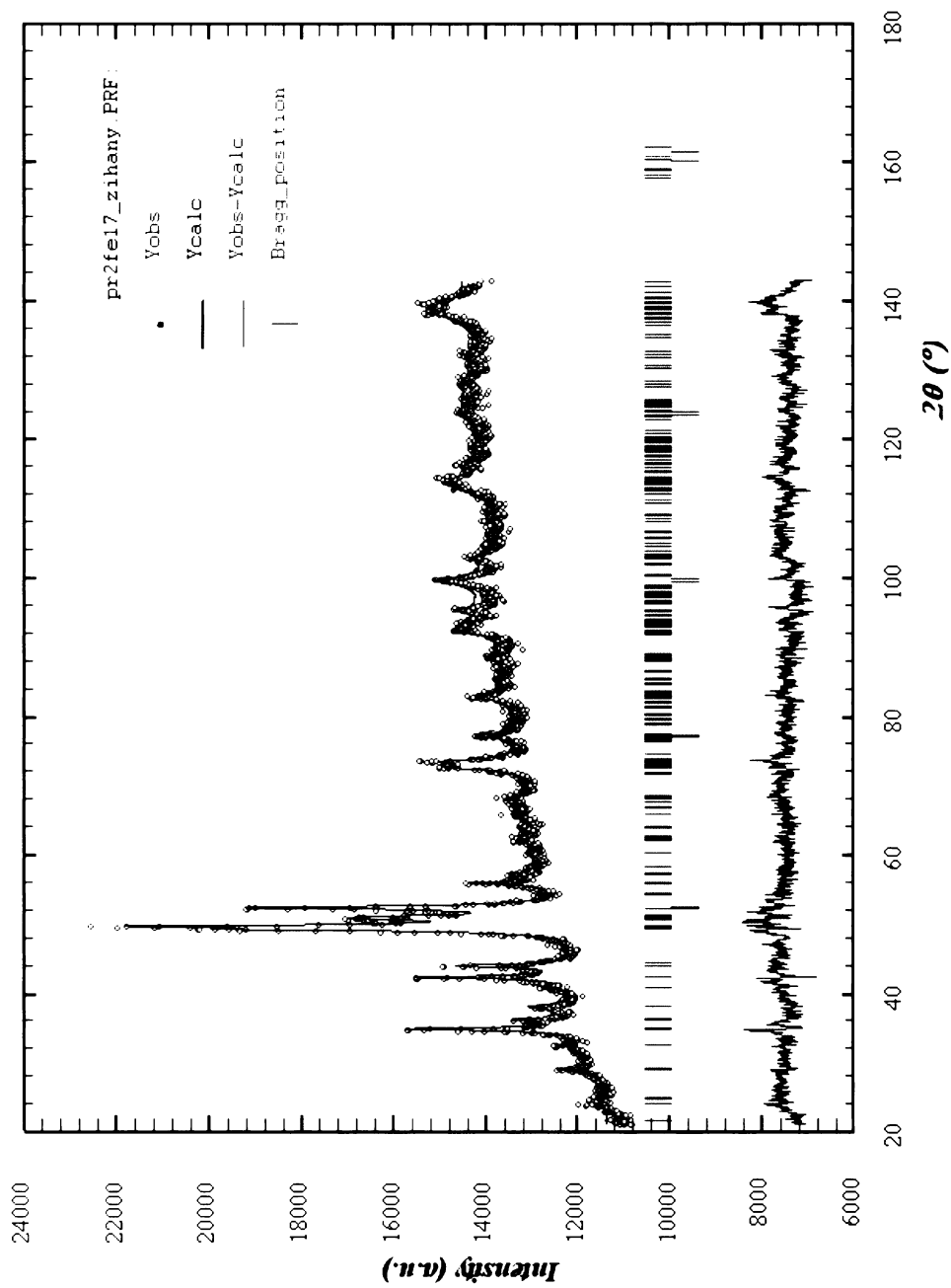
Mezi sloučeninami Pr a Gd byl podstatný rozdíl ve tvorbě intermetalické fáze. Zatímco ve vzorcích Pr se tvoří intermetalická fáze těžko a získání dominantní fáze $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ a $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ vyžaduje dlouhodobé tepelné zpracování (stabilizaci). Sloučeniny odvozené od Gd krystalují velmi snadno. Dle výsledků rentgenových záznamů neobsahují žádné nezreagované železo. Při drcení se vzorky snadno rozpadají a je velmi zřetelné krystalické uspořádání vzorku. Mřížové parametry jsou ve shodě s literaturou [43].

V následující tabulce jsou uvedeny získané mřížové parametry.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Pr ₂ Fe ₁₇	8,598	8,598	12,467	798,255
Pr ₂ Fe ₁₆ Cr	8,566	8,566	12,498	794,239
Gd ₂ Fe ₁₇	8,4995±0,0005	8,4995±0,0005	8,3507±0,0007	521,667±0,002
Gd ₂ Fe ₁₆ Cr	8,4927	8,4927	8,3299	520,309

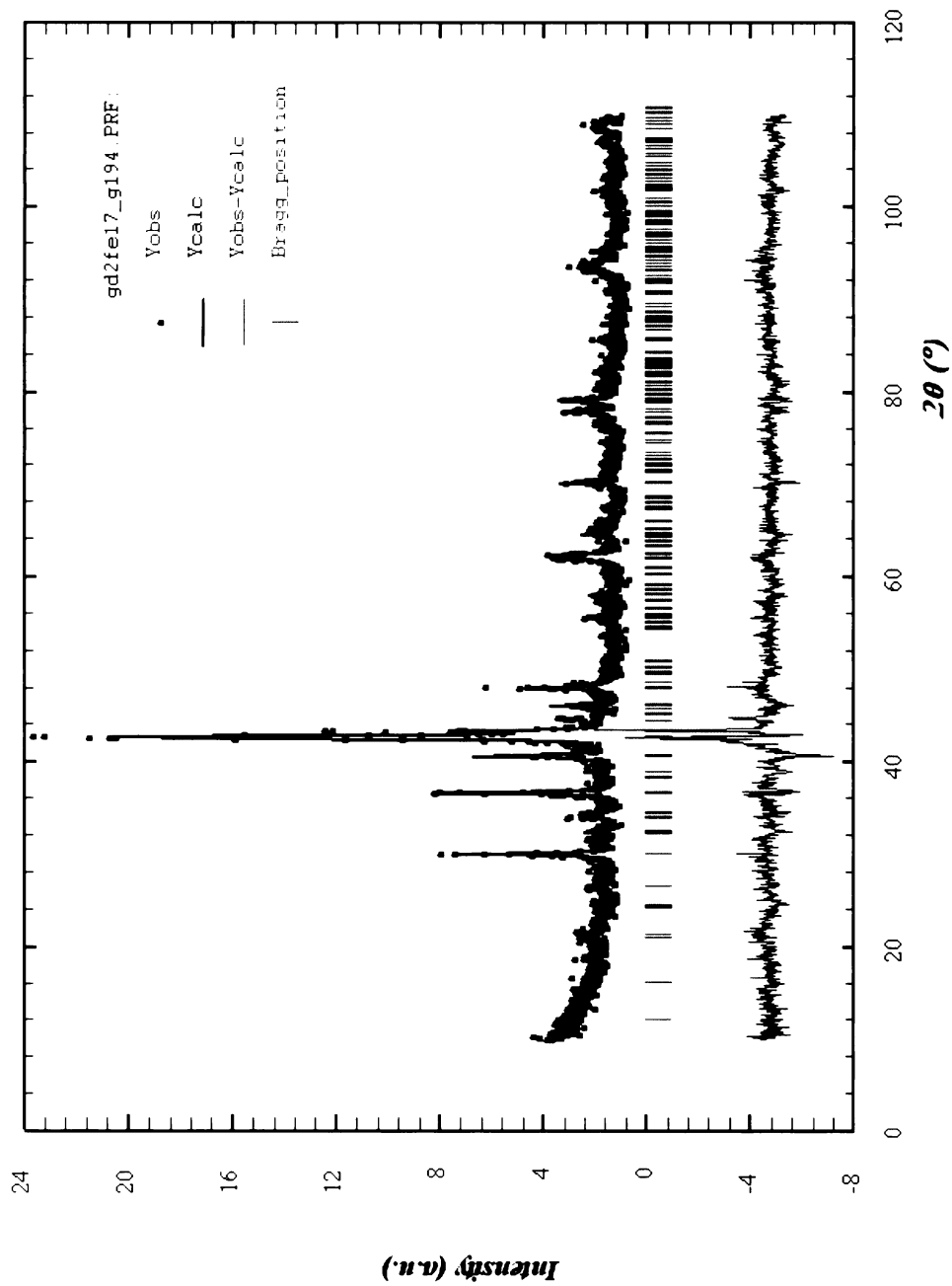
Tabulka 3.2 Mřížové parametry RE₂Fe₁₇

Pr₂Fe₁₇_žihany



Obr. 3.3 Práškový difraktogram žihaného vzorku Pr₂Fe₁₇

Gd₂Fe₁₇



Obr. 3.4 Práškový difraktogram žíhaného vzorku Gd₂Fe₁₇

3.1.3 Kvalitativní a kvantitativní analýza $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ pomocí Mössbauerovy spektroskopie

Pro kvalitativní i kvantitativní složení materiálů obsahujících železo byla použita Mössbauerova spektroskopie. Stanovení bylo provedeno na sloučeninách $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$, $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ a $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$. Pomocí Mössbauerovy spektroskopie je možné získat mnoho dalších důležitých informací o materiálu. Ty však budou předmětem diskuse v samostatné kapitole.

Byla provedena série měření na všech uvedených sloučeninách dle schématu uvedeného v kapitole 2.2.2.7 Přehled provedených experimentů.

Podobně jako v případě studia pomocí rentgenové práškové difrakce jsme našli významné množství Fe ve vzorcích sloučenin $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ a $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$, zatímco u sloučenin s Gd byla potvrzena snadná tvorba fází $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$.

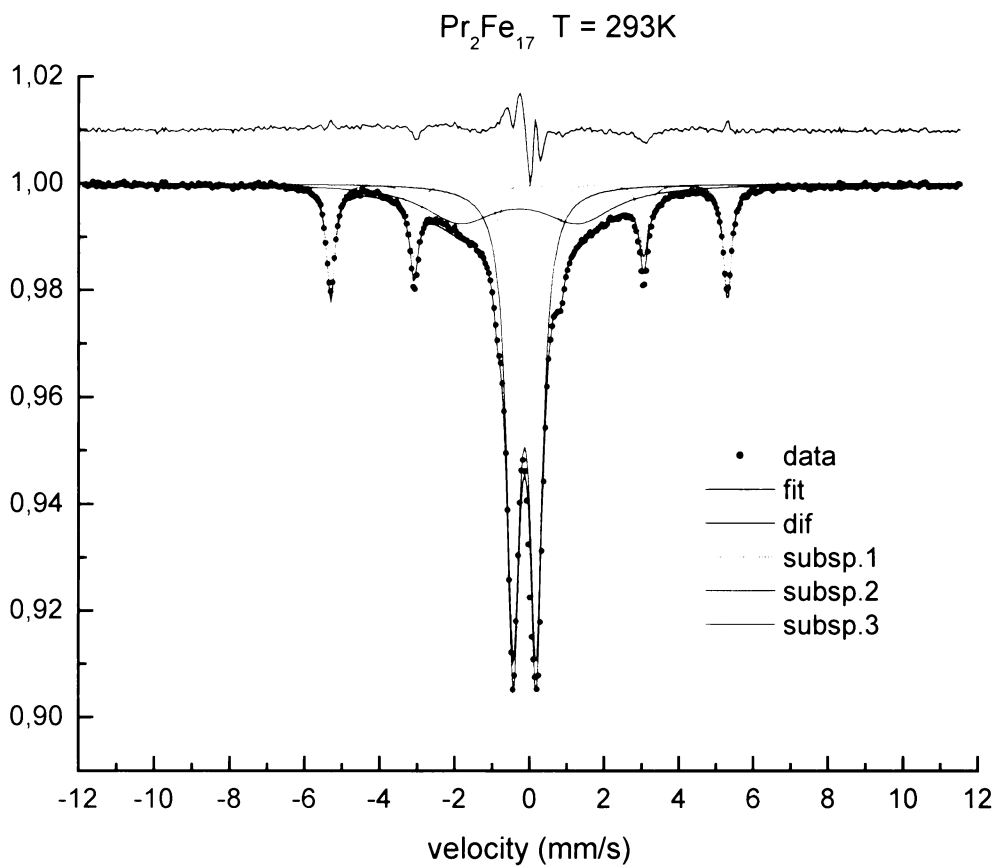
Na obr. 3.5 je zachyceno spektrum vzorku „ $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ “. Zeleně označený sextet odpovídá volnému nezreagovanému Fe s typickou hodnotou hyperjemného pole 33T, modrý dublet paramagnetické fázi $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ a růžově je naznačeno subspektrum, o kterém předpokládáme, že odpovídá buď zbytkovému Fe nebo zbytkové slitině Fe s nezreagovaným Pr, obojí v superparamagnetickém stavu. Parametry popisující růžový dublet superparamagnetické fáze však nemají fyzikální opodstatnění, proto je možné toto subspektrum zahrnout do experimentální chyby. Obsah Fe v tomto vzorku byl 18,3 hm.%, fáze $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ zaujímala hm. 55,5% a budeme-li uvažovat, tak zbytková fáze 26,9 hm.%. Budeme-li považovat zbytkové subspektrum za experimentální chybu, potom je hmotnostní obsah intermetalické fáze přibližně trojnásobný oproti obsahu Fe.

Vyhodnocení obsahu Fe ve vzorku „ $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ “ nám však již nenabídlo natolik jednoznačnou situaci, poněvadž subspektrum Fe je skryto pod spektrem příslušné sloučeniny. Spektra nám dávají nejednoznačnou informaci, nicméně předpokládáme, že obsah Fe v tomto vzorku sloučeniny je mezi 32 – 36% jak ukazuje spektrum při teplotě 150K na obr. 3.6. V tomto vzorku byla při vyhodnocení spekter nalezena ještě další fáze (analogická zbytkové fázi v předchozím případě) o obsahu v jednotkách procent. Možnost jak přesněji vyhodnotit obsah Fe v tomto vzorku, je změření spektra nad teplotou magnetického uspořádání sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$, kdy na místo sextetu odpovídajícímu sloučenině $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ při teplotě 150K se ve spektru objeví výrazný úzký dublet a subspektrum odpovídající Fe, především vnější čáry, budou lépe zřetelné. Bohužel kritická teplota magnetického uspořádání $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ je vyšší než 300K a je námi použitým spektrometrem nedosažitelná.

Spektra vzorků s Gd nabídla příznivější situaci pro vyhodnocení fázového složení. Ve spektru vzorku „ $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ “ je subspektrum nezreagovaného Fe opět téměř celé skryto subspektrům hlavní fáze $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$, nicméně na kraji spektra je viditelná jedna linie sextetu, která nám umožnila ocenit intenzitu celého spektra. Obsah Fe v tomto vzorku byl necelých 8%; spektrum je uvedeno v příloze.

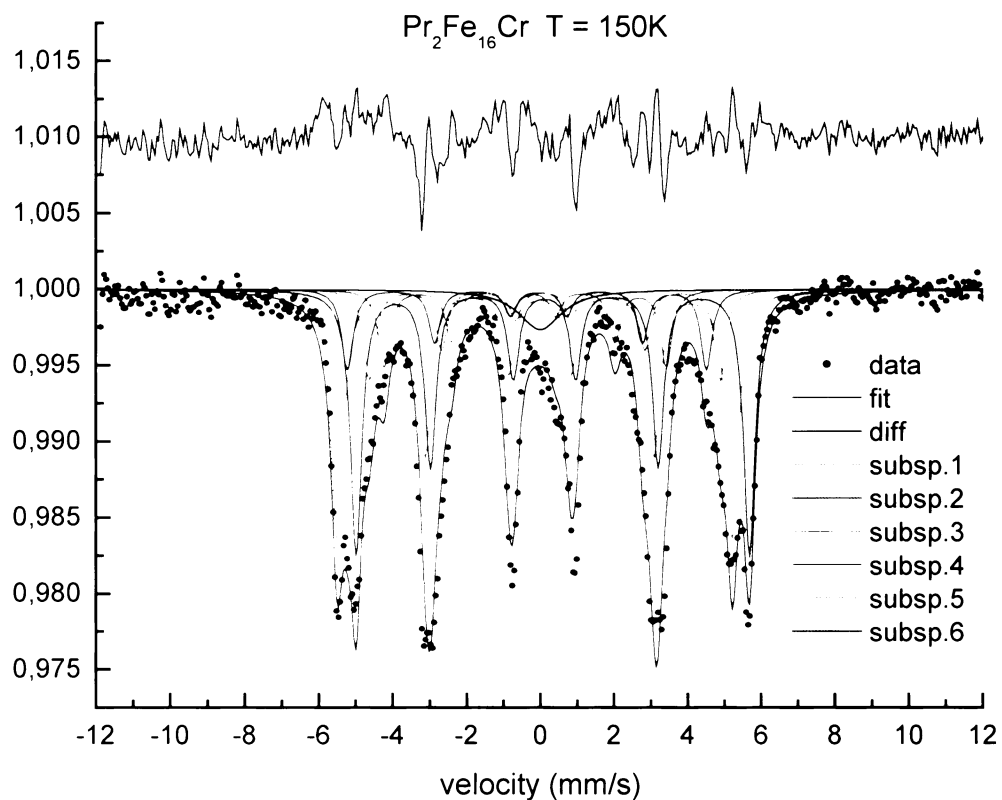
Ve vzorku sloučeniny $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ nebylo nalezeno žádné železo. Příslušné spektrum je uvedeno v příloze.

Celkově lze konstatovat, že příprava sloučenin s Gd je jednoduchá oproti sloučeninám s Pr, které je po přípravě nutné stabilizovat při vysokých teplotách, a přesto obsahují vysoké procento nezreagovaných komponent. U sloučenin s Gd není stabilizace nutná, protože neobsahují téměř žádné zbytkové komponenty.



Obr. 3.5 Mössbauerovo spektrum $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ při 293K

Zdrojový soubor po0401		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %
subsp.1	SX	0,00	0,12	32,9	$18,3 \pm 0,1$
subsp.2	D	-0,12	-0,61		$55,5 \pm 0,2$
subsp.3	D	-0,28	3,16		$26,2 \pm 0,4$



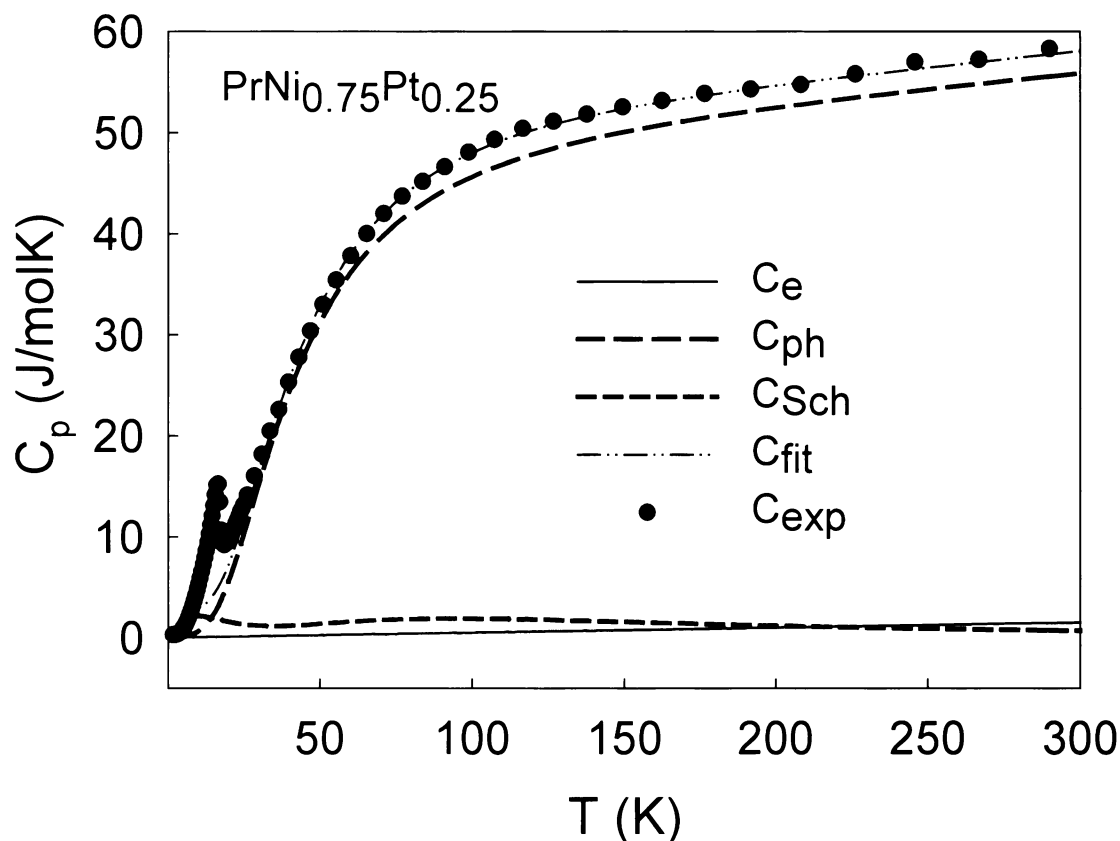
Obř. 3.6 Mössbauerovo spektrum $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ při 150K

Zdrojový soubor po0502b	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	
subsp.1	SX	-0,07	-0,12	33,3	$31,9 \pm 0,9$
subsp.2	SX	0,23	0,23	33,1	$20,9 \pm 0,8$
subsp.3	SX	-0,29	-0,21	23,8	$6,8 \pm 0,2$
subsp.4	SX	-0,19	-0,31	30,2	$24,0 \pm 0,7$
subsp.5	SX	0,11	0,05	29,5	$11,6 \pm 0,4$
subsp.6	S	0,00			$4,7 \pm 0,3$

3.2 Vyhodnocení termodynamických studií

3.2.1 Specifická tepla sloučenin RET

Jak bylo zmíněno v předchozích kapitolách, měření specifických tepel je jedna z možností jak získat údaje o MCE připravených materiálů. V kapitole experimentální část je uveden přehled provedených experimentů.



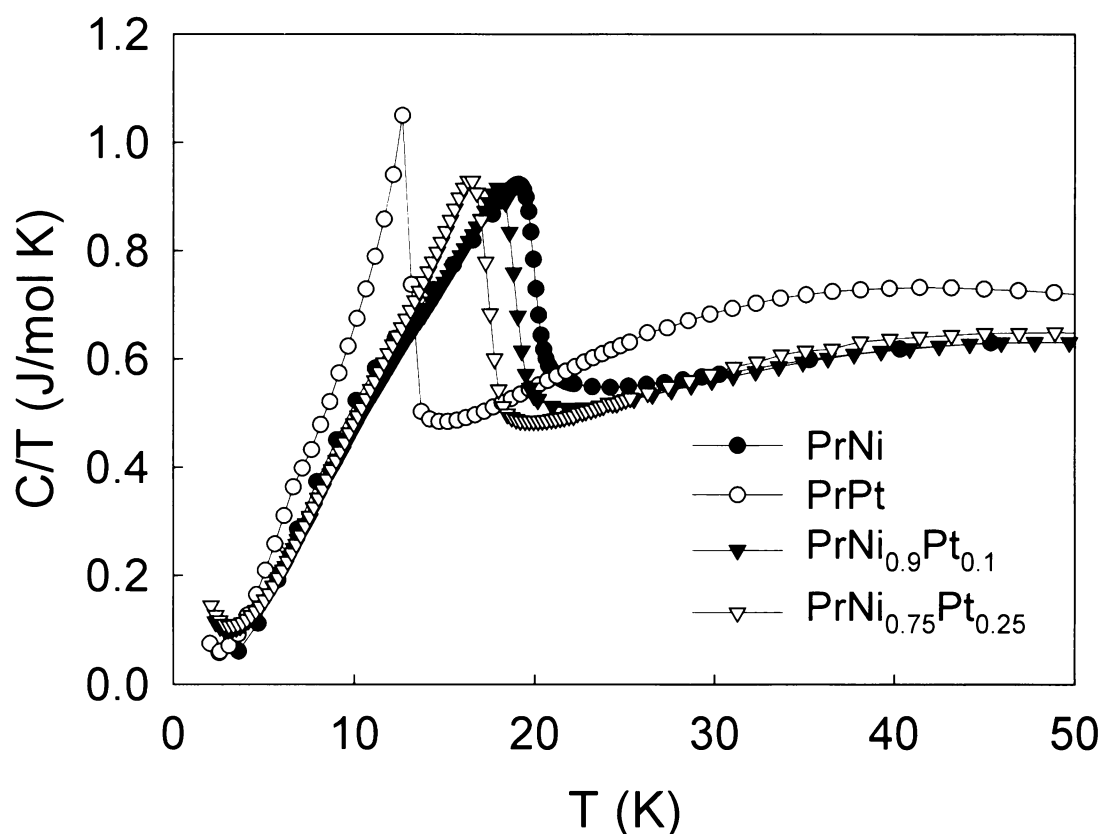
Obr. 3.7 Teplotní závislost specifického tepla sloučeniny $\text{PrNi}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$

Na obr. 3.7 je graficky zachycen teplotní průběh specifického tepla sloučeniny $\text{PrNi}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$. Průběh křivky odpovídá Debyeově a Einsteinově teorii, kdy s klesající teplotou klesá i hodnota specifického tepla. Černými body je zachycen experimentálně naměřený průběh, dvojitou čarou fit. Ostatní křivky zachycují jednotlivé příspěvky specifického tepla jak byly komentovány v kapitole teorie specifických tepel. Jak je z obrázku patrné, dominantní příspěvek ke specifickému teplu jsou kmity krystalové mřížě C_{ph} . Další je Schottkyho příspěvek C_{sch} . Nejméně patrný je příspěvek k celkovému specifickému teplu od vodivostních elektronů, který je teplotně nezávislý, což je v dobré shodě s teorií specifických tepel [59].

Na obr. 3.7 je však pozorována výrazná anomálie, kdy se při teplotě 16,5K objevuje na křivce pík. Tato anomálie je způsobena přechodem materiálu z paramagnetického do feromagnetického stavu a teplota píku je Curieova teplota sloučeniny $\text{PrNi}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$. Pík je způsoben růstem magnetického příspěvku ke

specifickému teplu C_{mag} . Právě tento magnetický příspěvek je zodpovědný za vznik MCE a bude dále analyzován.

Na obr. 3.8 je zobrazena závislost C/T na teplotě všech připravených materiálů o složení RET, kde jsou dobře patrné Curieovy teploty magnetického uspořádání, které bývají pracovními teplotami při MCE aplikacích.



Obr. 3.8 Teplotní závislost C/T na teplotě sloučenin RET

Curieovy teploty materiálů jsou odečteny v následující tabulce, kdy u PrNi a PrPt jsou uvedeny v závorce publikované T_c v [1, 6], které jsou v dobré shodě.

Materiál	PrNi	PrNi _{0.9} Pt _{0.1}	PrNi _{0.75} Pt _{0.25}	PrPt
T_c (K)	19,1 (19)	17,9	16,5	12,7 (15)

Tabulka 3.3 T_c RET získané z měření specifických tepel

Teplotní průběhy specifických tepel byly vyhodnocovány podle Debyeovy a Einsteinovy teorie. Výsledky zpracování dat jsou uvedeny v následující tabulce 3.4.

x	θ_D (K)	$\theta_{D\alpha}$ (K)	θ_E (K)	$\theta_{E\alpha}$ (K)	γ (mJ/Kmol)
PrNi	155	0,0005	145	0,0004	5,5
PrNi _{0,9} Pt _{0,1}	150	0,0003	140	0,0004	5
PrNi _{0,75} Pt _{0,25}	150	0,0004	135	0,0004	5
PrPt	120	0,0004	130	0,0004	5,5

Tabulka 3.4 Vyhodnocení C_{ph} sloučenin RET

V tabulce 3.4 je vyhodnocen příspěvek od fononů dle Debyeovy teorie θ_D a Einsteinovy teorie θ_E a v posledním sloupci je vyhodnocen příspěvek vodivostních elektronů k celkovému specifickému teplu. V tabulce jsou dále uvedeny hodnoty anharmonických korekcí $\theta_{D\alpha}$ $\theta_{E\alpha}$ jak pro Debyeovu, tak pro Einsteinovu teorii. Na základě vyhodnocení specifických tepel podle Einsteinova modelu byla pozorována vysoká symetrie vibračních modů, protože pro popis chování specifického tepla stačila pouze jedna θ_E s trojnásobnou degenerací. Byl zjištěn pokles Debyeovy teploty θ_D s rostoucím příspěvkem Pt. U všech sloučenin byl pozorován velmi podobný elektronový příspěvek ke specifickému teplu okolo 5 mJ/Kmol. Experimentální chyba γ je přibližně 5mJ/Kmol.

hladina	PrNi	PrNi _{0,9} Pt _{0,1}	PrNi _{0,75} Pt _{0,25}	PrPt
1	0	0	0	0
2	18	5	5	12
3	25	15	12	18
4	40	25	30	50
5	60	35	50	150
6	100	100	180	230
7	200	200	250	250
8	300	300	300	300
9	330	320	320	300

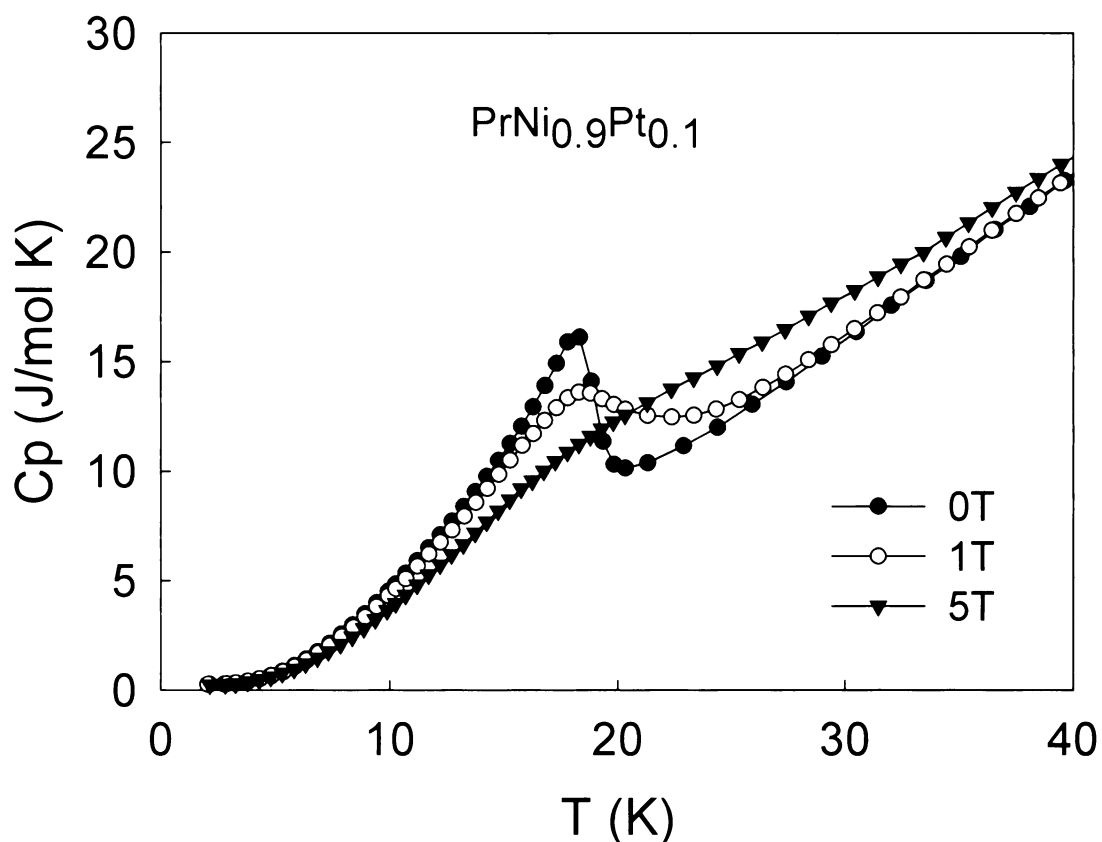
Tabulka 3.5 Vyhodnocení C_{Sch} sloučenin RET

Tabulka 3.5 popisuje vliv krystalového pole na štěpení energetických hladin základního multipletu. Protože Pr^{3+} má kvantové číslo $J = 4$, dochází vlivem nesymetrického rozložení elektrického náboje v okolí iontu k rozštěpení degenerované hladiny na 9 hladin. Protože průběh specifického tepla všech připravených sloučenin

RET v okolí pokojové teploty již téměř dosáhl saturace, předpokládali jsme, že musí být obsazeno také všech 9 energetických hladin.. Při zpracování dat jsme se nejdříve soustředili na sloučeninu PrNi, která je známá jako feromagnet v základním singletním stavu [6, 7], tzn. že energie první excitované hladiny vyjádřená v teplotní škále musí být vyšší než zjištěná Curieova teplota. Tento předpoklad pravděpodobně potvrzen nebyl, protože T_c 19,1K je o 1K vyší než energie druhé hladiny. Nicméně je nutné podotknout, že fitování Schottkyho parametrů se vyznačuje určitou chybou a rozdíl pouhý 1K nemusí tento stav magnetického uspořádání vylučovat. Chyba při fitování C_{Sch} je způsobena hlavně překryvem s teplotně stejně ležícím píkem C_{mag} . Rozptýl hodnot je proto na první excitované hladině 2 – 3K, na vyšších hladinách 5 - 10K a u hladin v okolí pokojové teploty až desítky Kelvin.

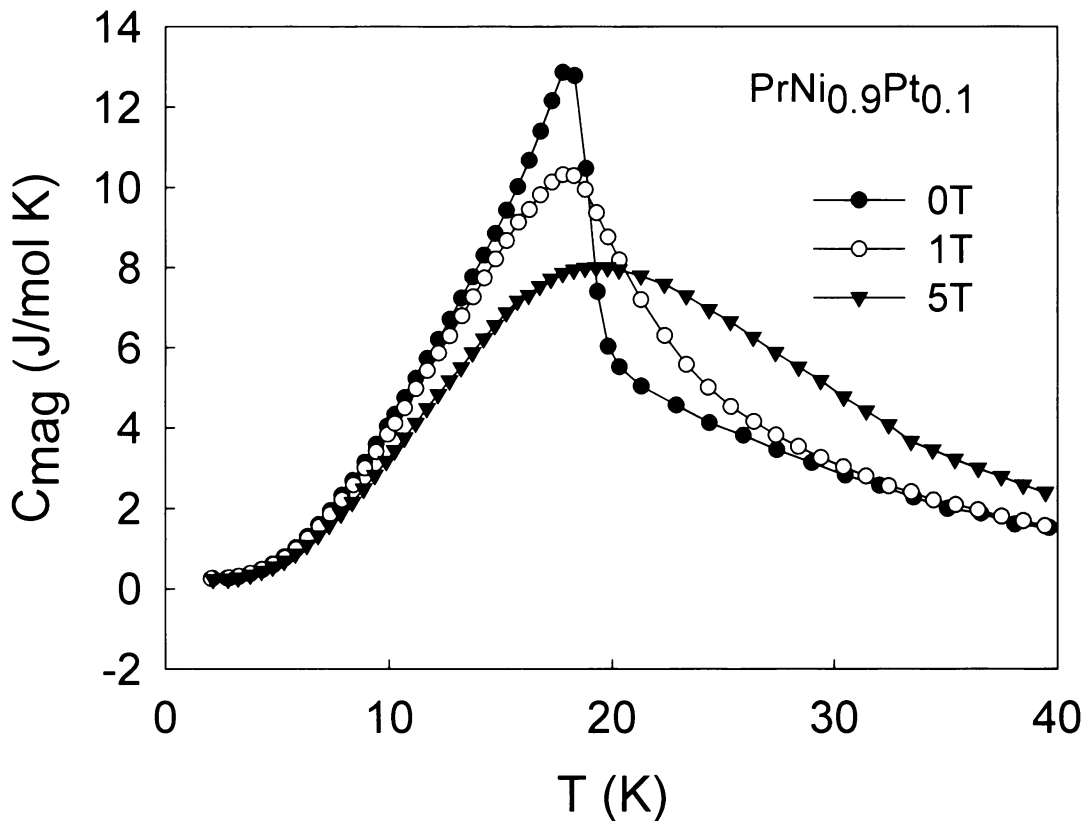
3.2.2 Výpočet MCE ze specifických tepel

Jak již bylo uvedeno v kapitole “Úvod do MCE,” jednou z možností, jak získat hodnoty MCE je měření teplotních závislostí specifických tepel v několika typických magnetických polích. My jsme zvolili specifická magnetická pole 0; 1 a 5T. Teplotní závislosti specifického tepla v magnetickém poli naměřené pro sloučeninu PrNi_{0,9}Pt_{0,1} jsou uvedeny na obr. 3.9. V okolí teploty 20K se vyskytuje na křivce specifického tepla anomálie, která je způsobena prudce se měnící hodnotou C_{mag} . Základ výpočtu je tedy separace jednotlivých složek specifického tepla jak bylo uvedeno v úvodu, konkrétně magnetické části.

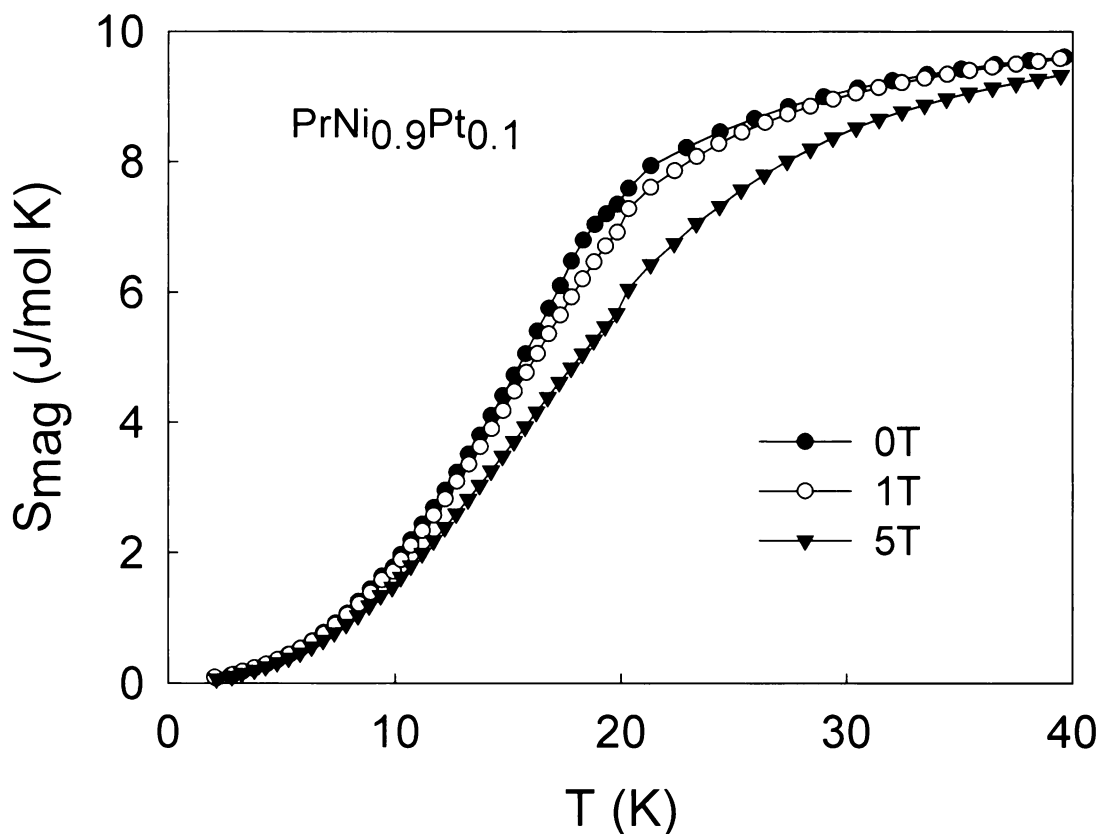


Obr. 3.9 Teplotní průběh specifického tepla PrNi_{0,9}Pt_{0,1} v magnetických polích

Původní plán byl zpracovat naměřené závislosti podle Debyeovy a Einsteinovy teorie a získat hodnoty C_{mag} včetně se všemi ostatními parametry. Tento postup nám však dával velmi zkreslené výsledky, kdy nám s teplotou klesala hodnota entropie S , což je nereálné. Proto byl zvolen mnohem jednodušší přístup, kdy byl fitován pouze dominantní příspěvek od kmitů mříže a vodivostních elektronů, který byl odečten od celkového (naměřeného) specifického tepla. Takto byl získán magnetický příspěvek ke specifickému teplu od všech sloučenin. Magnetický příspěvek ke specifickému teplu u sloučeniny $\text{PrNi}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ je uveden na obr. 3.10. Průběhy specifických tepel a magnetické příspěvky ke specifickému teplu ostatních sloučenin jsou uvedeny v příloze.



Obr. 3.10 Teplotní průběh magnetické části specifického tepla $\text{PrNi}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ v magnetických polích



Obr. 3.11 Teplotní průběh magnetické entropie $PrNi_{0.9}Pt_{0.1}$ v magnetických polích

Z magnetického specifického tepla v různých magnetických polích byla vypočtena magnetická část entropie podle vztahu R 1.36. Pro výpočet byla použita tzv. lichoběžníková metoda. Lichoběžníková metoda je numerická aproximace umožňující snadný výpočet určitého integrálu podle vztahu R 3.1 [75]

$$\int_a^b f(x)dx \approx (b-a) \frac{f(a)+f(b)}{2} \quad \text{R 3.1}$$

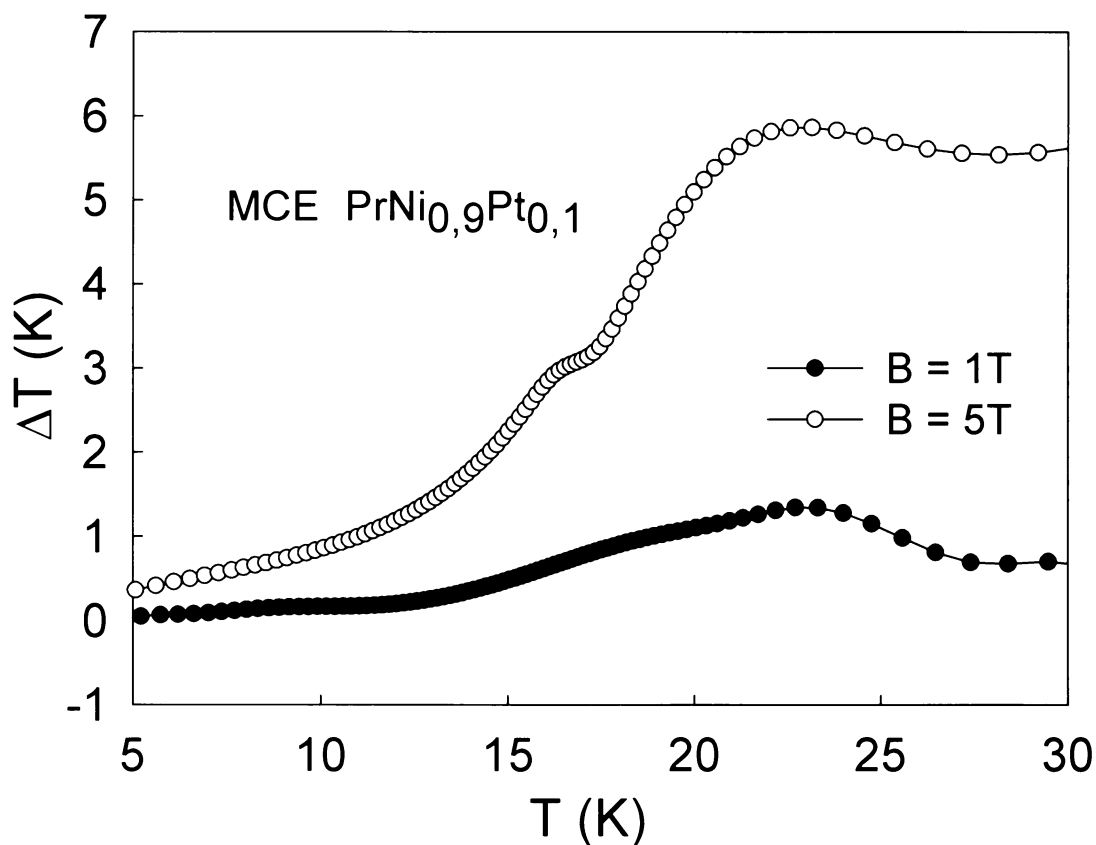
Výsledkem jsou křivky závislosti magnetické entropie na teplotě při různých magnetických polích, jak je uvedeno na obr. 3.11. Stejný výpočet byl proveden s ostatními křivkami všech studovaných sloučenin, grafické výsledky jsou uvedeny v kapitole 5. Příloha. Je důležité se zde zmínit o vztahu R 2.27

$$S_{mag} = R \ln(2J + 1)$$

Magnetická entropie má dle rovnice R 2.27 úzkou spojitost s kvantovým číslem J a plyne z ní, že S_{mag} může dosáhnout pouze určité maximální hodnoty, ke které se musí s rostoucí teplotou blížit. V našem případě kdy pro Pr^{3+} $J = 4$ musí platit, že S_{mag} maximální je 18,3 J/K.mol. Této hodnoty však dosaženo nebylo ani v jenom případě, jak je patrné ze závislosti S_{mag} na teplotě materiálů, hlavně díky nízkým teplotám, ve kterých bylo měření prováděno. Maximální hodnoty S_{mag} by mělo být dosaženo až při

teplotách nepatrně vyšších než je teplota pokojová, jak plyne z energií obsazování hladin podle Schottkyho parametrů uvedených v tabulce 3.5.

Konečným krokem pro výpočet MCE ve formě adiabatické změny teploty je odečtení křivek S_{mag} ve směru teploty, kdy je odečítána příslušná změna teploty materiálu podle změny S_{mag} v rozdílných magnetických polích, jak je naznačeno na obr. 1.16.



Obr. 3.12 MCE PrNi_{0,9}Pt_{0,1}

Na obr. 3.12 je vypočten MCE sloučeniny PrNi_{0,9}Pt_{0,1}. Jak je z obr. 3.12 patrné, hodnota MCE vzrůstá se zvyšující se hodnotou magnetického pole. Dále nejvyšší hodnoty dosahuje MCE v okolí teploty magnetického uspořádání. S rostoucím magnetickým polem se tato teplota posouvá k vyšším teplotám jak je patrné z obr. 3.12 V magnetickém poli 1T je efekt nejvyšší při 22,9K, v magnetickém poli 5T při 23K. Závislosti změny adiabatické teploty na teplotě u ostatních sloučenin jsou uvedeny v příloze. Získané hodnoty MCE jsou přehledně seřazeny do následující tabulky 3.6.

Sloučenina	B (T)	ΔT (K)	T provozní (K)
PrNi _{0,9} Pt _{0,1}	1	1,4	22,9
PrNi _{0,9} Pt _{0,1}	5	5,9	23,0
PrNi _{0,75} Pt _{0,25}	1	1,2	18,0
PrNi _{0,75} Pt _{0,25}	5	5,3	20,6
PrPt	1	1,4	13,0
PrPt	5	5,1	13,2

Tabulka 3.6 Vypočtené hodnoty MCE

Z tabulky 3.6 je patrné, že hodnoty MCE efektu jsou vždy větší ve vyšším magnetickém poli, což je v souladu s průběhem závislosti magnetické entropie na teplotě. V magnetickém poli 5T je pozorovatelný růst MCE se snižujícím se obsahem Pt ve sloučeninách. Nejvyššího ochlazení materiálu by bylo dosaženo se sloučeninou PrNi_{0,9}Pt_{0,1} o 5,9K. MCE efekt nebyl měřen na sloučenině PrNi, protože je již publikován [6]. Zjistili jsme, že koncentrace Ni a Pt v podmříži transitivity kovu má vliv na hodnotu Curieovy a tudíž na provozní teploty materiálu pro využití MCE. Zjistili jsme posun téměř o 10K z teploty 13,2K pro PrPt až po 22,9K pro PrNi_{0,9}Pt_{0,1}. Tento posun je vyvolán změnou atomových vzdáleností jak plyne z obr. 3.1, která sekundárně vyvolává změnu výměnných interakcí mezi magnetickými momenty na atomech Pr a tudíž dojde i ke změně teploty přechodu do feromagnetického stavu.

Hodnoty MCE systému sloučenin PrNi a PrPt ve srovnání s potenciálními kandidáty na využití MCE uvaděných v literatuře jsou zřetelně nižší [44]. Rekordní hodnoty adiabatické změny teploty při magnetickém chlazení dnes běžně dosahují přes 10K. Materiál GdNi₂, který je také definován jako magnetický chladič při nízkých teplotách dosahuje ochlazení až o 14K při magnetickém poli 7,5T [44].

Významným výsledkem našich studií je zjištění možnosti řízeného ladění provozní teploty magnetického chladiče v systému sloučenin PrNi - PrPt. Rozsah teplot ve sloučeninách na bázi PrNi_xPt_(1-x) je mnohem větší než v případě analogických sloučenin s Ce [71], ve kterých bylo dosaženo substitucemi rozdílu pouhých 2K v rozsahu teplot 6 – 8K.

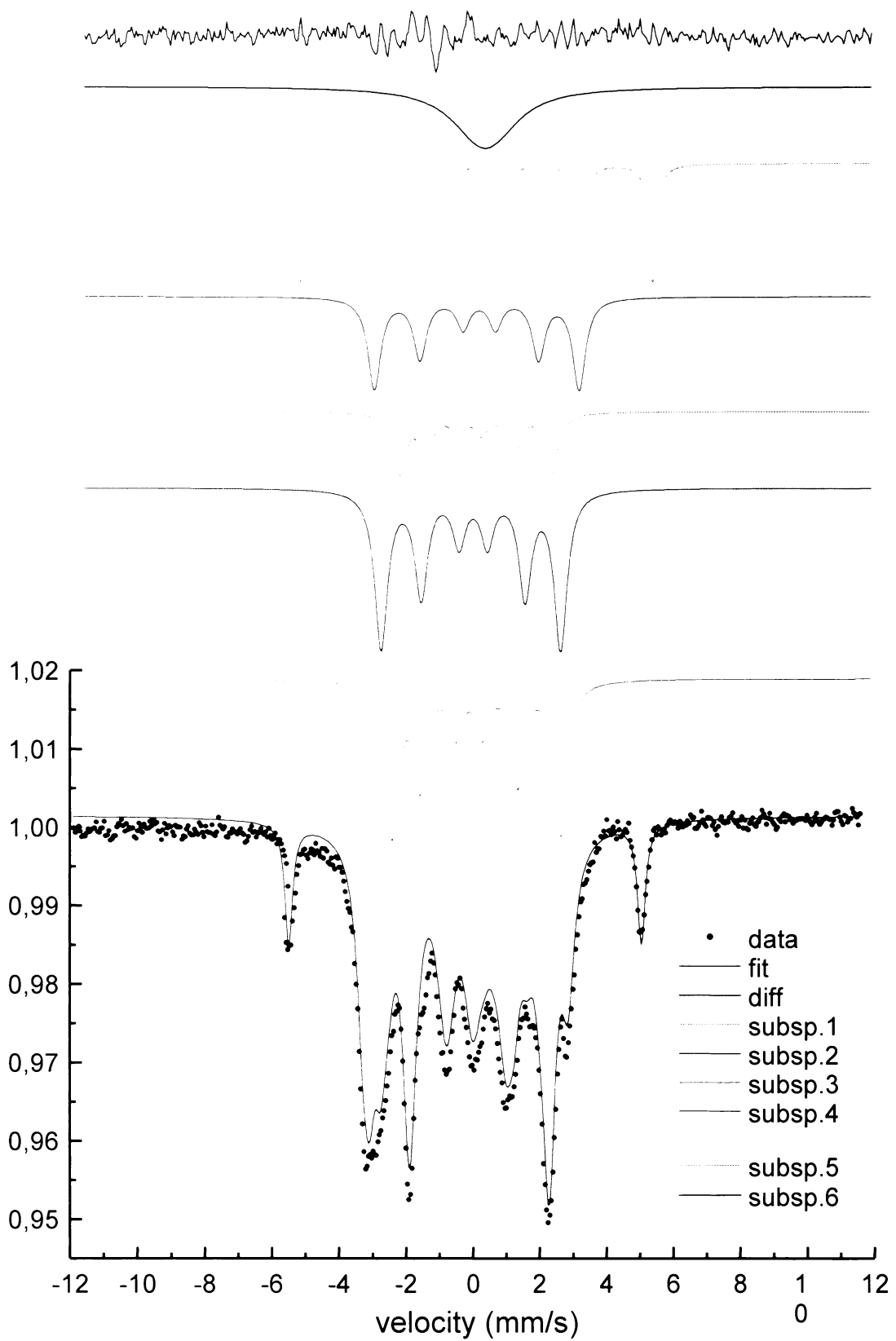
3.3 Vyhodnocení Mössbauerových spekter

V kapitole vyhodnocení strukturálních studií byla použita Mössbauerova spektra pro stanovení obsahu nezreagovaného α - Fe ve vzorcích sloučení RE_2Fe_{17} . Vyhodnocením Mössbauerových spekter můžeme získat další cenné informace o studovaném materiálu. V následujících kapitolách budou spektra použita pro zjištění obsahu Fe v jednotlivých neekvivalentních polohách ve struktuře 2:17, dále budou použita pro stanovení Curieovy teploty a úhlové orientace magnetických momentů jednotlivých magneticky neekvivalentních poloh Fe ve struktuře Pr_2Fe_{17} .

3.3.1 Studium neekvivalentních poloh Fe v RE_2Fe_{17}

Podle [43] obsahují jak hexagonální struktura Gd_2Fe_{17} , tak romboedrická struktura Pr_2Fe_{17} 4 neekvivalentní polohy Fe. Protože jsou jednotlivé polohy neekvivalentní a jsou obklopeny rozdílným elektrickým potenciálem i magnetickým polem okolních iontů, lze očekávat, že celkové spektrum sloučeniny bude složeno ze 4 subspekter, která budou odpovídat jednotlivým neekvivalentním atomům Fe. Navíc plocha každého subspektra odpovídá kvantitativnímu obsahu Fe v určené poloze. Sekundárně lze usoudit na krystalografické obsazování pozic atomů Cr, který sice není ve spektru přímo pozorován, ale lze ho zaznamenat jako úbytek obsahu Fe v konkrétní poloze oproti "čisté" sloučenině RE_2Fe_{17} .

Ve struktuře Pr_2Fe_{17} se nacházejí 4 neekvivalentní polohy Fe v pozicích $6d$, $9d$, $18f$ a $18h$ [43], které jsou zastoupeny v poměru $1/3 : 1/2 : 1 : 1$. V tomto poměru jsou očekávány i plochy jednotlivých subspekter zastupující jednotlivé polohy. Na následujícím obr. 3.13 je uvedeno spektrum Pr_2Fe_{17} při teplotě 260K.



Obr. 3.13 Mössbauerovo spektrum $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ při 260K

Jak je patrné z obr. 3.13, spektrum je složeno ze 6 subspekter. Zelený sextet s typickou hodnotou B_{HF} 33,3T náleží nezreagovanému α - Fe. Fialový singlet lze vysvětlit po úvaze buď přítomností malého množství zbytkové paramagnetické slitiny Pr-Fe, a nebo také jako experimentální chybu spektrometru. Obdobné subspektrum je pozorováno i u některých ostatních spekter, nicméně jeho parametry v jednotlivých spektrech spolu nijak nekorrespondují a tudíž vysvětlení ve formě experimentální chyby se jeví jako pravděpodobné.

Následující 4 subspektra náleží sloučenině Pr_2Fe_{17} . Dva nevýraznější sextety označené jako subsp. 2 a 3, náleží polohám *18h* a *18f*. Jak plyne z tabulky 3.6 jejich vzájemný poměr ploch je v rámci chyby roven 1 : 1, což je ve shodě s očekávaným poměrem 1 : 1. Podle [28] náleží sextetu popisující polohu *18f* vyšší hodnota B_{HF} tj. subsp.2. Subspektrum s nejmenší plochou *6c* [43] musí mít podle [28] nejvyšší hodnotou B_{HF} tj. subsp.4. Subsp. 5 potom náleží pozici *9d*. Přesně byl získán poměr ploch subspekter 1 : 0,97 : 0,57 : 0,37 což je ve shodě s očekávaným poměrem 1 : 1 : 1/2 : 1/3. Subspektrum je vyhodnoceno v následující přehledné tabulce 3.7. Ostatní vyhodnocená spektra Pr_2Fe_{17} jsou uvedena v kapitole 5. Příloha.

Zdrojový soubor po0519	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	Pozice
subsp.1 SX	0,03	-0,04	33,3	11,9	α - Fe
subsp.2 SX	-0,12	-0,07	16,7	26,1	18f
subsp.3 SX	-0,11	0,22	15,9	25,3	18h
subsp.4 SX	-0,05	-0,07	19,3	15,0	6c
subsp.5 SX	-0,11	0,18	14,4	9,9	9d
Subsp.6 D	0,27	-0,43		11,8	

Tabulka 3.7 Vyhodnocení spektra Pr_2Fe_{17} při 260K

Obdobným způsobem jsme vyhodnotili spektra sloučeniny $Pr_2Fe_{16}Cr$. Situace v případě této sloučeniny je však velmi komplikovaná, protože subspektrum nezreagovaného α - Fe je překryto spektrem sloučeniny v celém rozsahu měřených teplot. Další komplikací je fakt, že B_{HF} subspekter jednotlivých pozic Fe jsou velmi podobná čistému α - Fe. Z naměřených spekter je velmi obtížné stanovit základní údaje o obsahu α - Fe a tudíž údaje o obsazení jednotlivých pozic atomy Fe (a tudíž i Cr) ve struktuře nelze jednoznačně určit.

Východisko z této situace je změřit Mössbauerovo spektrum této sloučeniny nad teplotou magnetického uspořádání. Tím by se spektrum sloučeniny změnilo v úzký dublet paramagnetické fáze a sextet α - Fe by zůstal na okrajích spektra a mohl by být snadno vyhodnocen. Tento údaj by byl použit pro vyhodnocení spekter sloučeniny při nižších teplotách bez zatížení chybou o neznalosti obsahu α - Fe. Mnou použitý spektrometr však pracoval v rozsahu od teploty kapalného hélia po pokojovou teplotu, tudíž T_c , která je v tomto případě vyšší než 300K, je nedosažitelná.

U sloučenin odvozených od Gd jsme očekávali podobnou situaci. Podle [43] jsou ve struktuře také 4 neekvivalentní polohy pro Fe v pozicích *4f*, *6g*, *12j* a *12k* se zastoupením Fe v poměru 1/3 : 1/2 : 1 : 1. Námí získaná poměr činil 0,37 : 0,71 : 1 : 1. Byl zaznamenán vyšší obsah Fe v pozici *6g*, nicméně celé spektrum korespondovalo s již publikovanými hodnotami v [69] a je uvedeno v příloze.

Spektrum sloučeniny $Gd_2Fe_{16}Cr$ bylo vyjimečné nulovým obsahem α - Fe a byly zaznamenány výrazné změny v obsazování krystalografických pozic atomy Fe. Celkově poklesy oproti čisté sloučenině Gd_2Fe_{17} hodnoty odpovídajících hyperjemných polí o 5T. Výrazné změny v obsazování pozic však nemohou korespondovat se substitucí jediným atomem Cr – Fe. Tento efekt nelze uvést celkovou změnou struktury, protože záznamy práškové rentgenové difrakce jednoznačně ukazují na shodnou strukturu s původní nesubstituovanou sloučeninou. Určitým vodítkem v tomto případě může být také nízká hodnota Mössbauerova jevu a špatná kvalita naměřeného spektra.

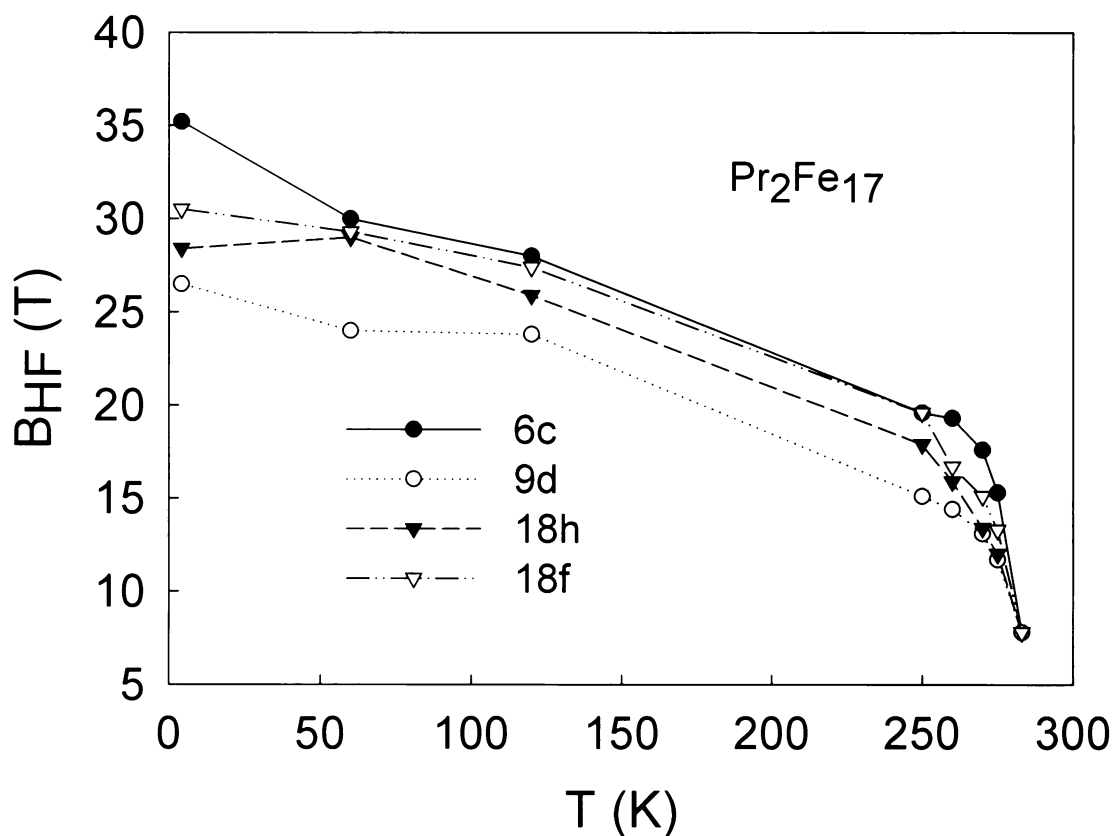
Na závěr této kapitoly lze konstatovat, že spektra základních sloučenin potvrdila očekávané struktury získané práškovou rentgenovou difrakcí, nicméně údaj o pozicích Cr v substitučních sloučeninách získán nebyl.

Pozn.: V některých spektrech se sextet α - Fe objevuje jako dva sextety s rozdílnou hodnotou izomerního posunu. Tento efekt je vyvolán tzv. nelineární vzdáleností načítaných kanálů. Tento nežádoucí efekt byl však potlačen v okolí výskytu spektra měřené sloučeniny, a proto na získané výsledky nemá výraznější vliv.

3.3.2 Stanovení T_c sloučeniny Pr_2Fe_{17} pomocí Mössbauerovy spektroskopie

Velmi cenné údaje o magnetickém uspořádání může poskytnout studium teplotního vývoje Mössbauerových spekter. Na rozdíl od měření magnetizací můžeme provádět měření v nulovém magnetickém poli a studovat chování každého neekvivalentního atomu Fe. Soustředili jsme se na sloučeninu Pr_2Fe_{17} , protože jediná z námí studovaných sloučenin typu RE_2Fe_{17} má T_c nižší než 300K, která je maximální teplotou dosažitelnou v našem spektrometru. Zjistěné závislosti hodnot hyperjemného pole B_{HFF} pro jádra ^{57}Fe v jednotlivých neekvivalentních polohách na teplotě jsou uvedeny na následujícím obr. 3.14. Při pohledu na spektra změřená (viz spektra v kapitole 5. Příloha) vidíme dramatickou změnu. Ve spektru změřeném při teplotě 283K byla ještě zaznamenána feromagnetická fáze a při teplotě 285K byl vzorek již plně paramagnetický. Z toho lze usoudit, že T_c sloučeniny Pr_2Fe_{17} se nachází mezi 283 – 285K.

S klesající teplotou pod T_c hodnoty hyperjemného pole zpočátku prudce rostou vlivem uspořádávajících se magnetických momentů. Pod teplotou 250K se závislosti $B_{HFF} - T$ saturují. Hyperjemná pole všech pozic mají analogické teplotní závislosti, pouze při teplotě 50K jsme zaznamenali anomálii. Z magnetizačních křivek je patrné, že při teplotě 78K [26] dochází k dalším magnetickým uspořádáním, která mohou vyvolat tuto anomálii ve spektru. Pro potvrzení této teorie by bylo nutné naměřit spektra při menším teplotním kroku podobně jako v okolí T_c , protože v tomto případě může být anomálie také vysvětlena nekvalitním spektrem. Příslušná spektra jsou uvedena v kapitole 5. Přílohy.



Obr. 3.14 Teplotní vývoj hyperjenných polí ve spetrech $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$

Jak bylo uvedeno v „Úvodu do Mössbauerovy spektroskopie,” měření Mössbauerových spekter v magnetickém poli nám může poskytnout údaj o orientacích magnetických momentů. Podle vztahu R 2.17, který popisuje chování 2 a 5 linie ve spektru, lze určit úhly magnetických momentů vůči vnějšímu magnetickému poli. Byla změřena dvě spektra $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ při teplotě 4,2K v magnetickém poli 0 a 5T. Výsledkem měření byl pokles hyperjenných polí B_{HF} všech subspekter o hodnotu vnějšího pole oproti měření bez pole a poměr výšek mezi 2. a 3. linií byl 4. Z toho lze jednoznačně usoudit na kolineární chování a orientaci magnetických momentů podle vnějšího magnetického pole. Výsledky experimentu jsou přehledně shrnuty v následující tabulce 3.8.

Pozice	B_{HF} (T) pro $B = 0\text{T}$	B_{HF} (T) pro $B = 5\text{T}$	ΔB_{HF} (T)	D_{23}
6c	35,2	31,6	3,6	4
9d	26,5	21,3	5,2	4
18f	30,5	25,7	4,8	4
18h	28,4	23,7	4,7	4

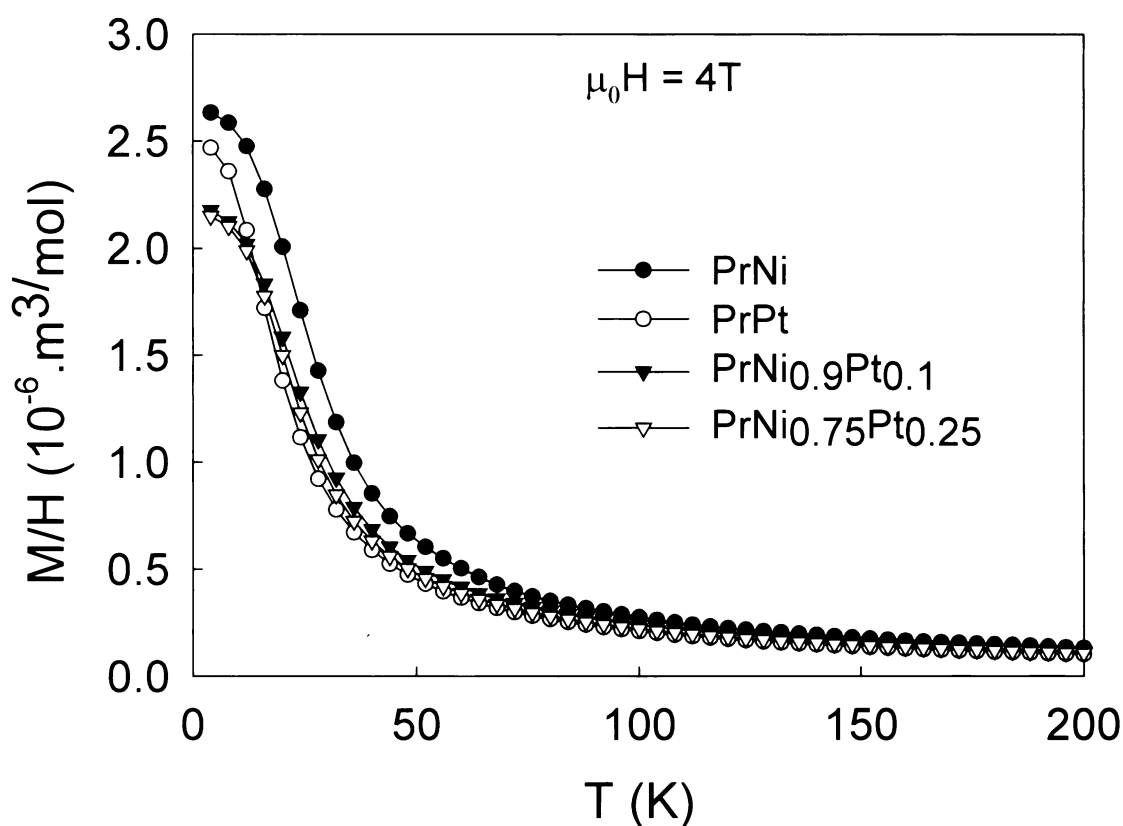
Tabulka 3.8 Výhodnocení Mössbauerových spekter měřených v magnetickém poli

3.4 Vyhodnocení měření magnetických momentů

Měření magnetických momentů bylo provedeno na všech připravených sloučeninách. Výsledkem magnetických měření je získání údajů o typu magnetického uspořádání jednotlivých látek, určení kritických teplot magnetického uspořádání, které jsou současně pracovní teplotou pro magnetokalorické aplikace a nakonec pro výpočet samotného MCE efektu na sloučeninách $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$.

3.4.1 Určení typu mag. uspořádání a hodnot T_c

Na následujícím obrazku je křivka M/H sloučenin RET měřená v magnetickém poli 4T.



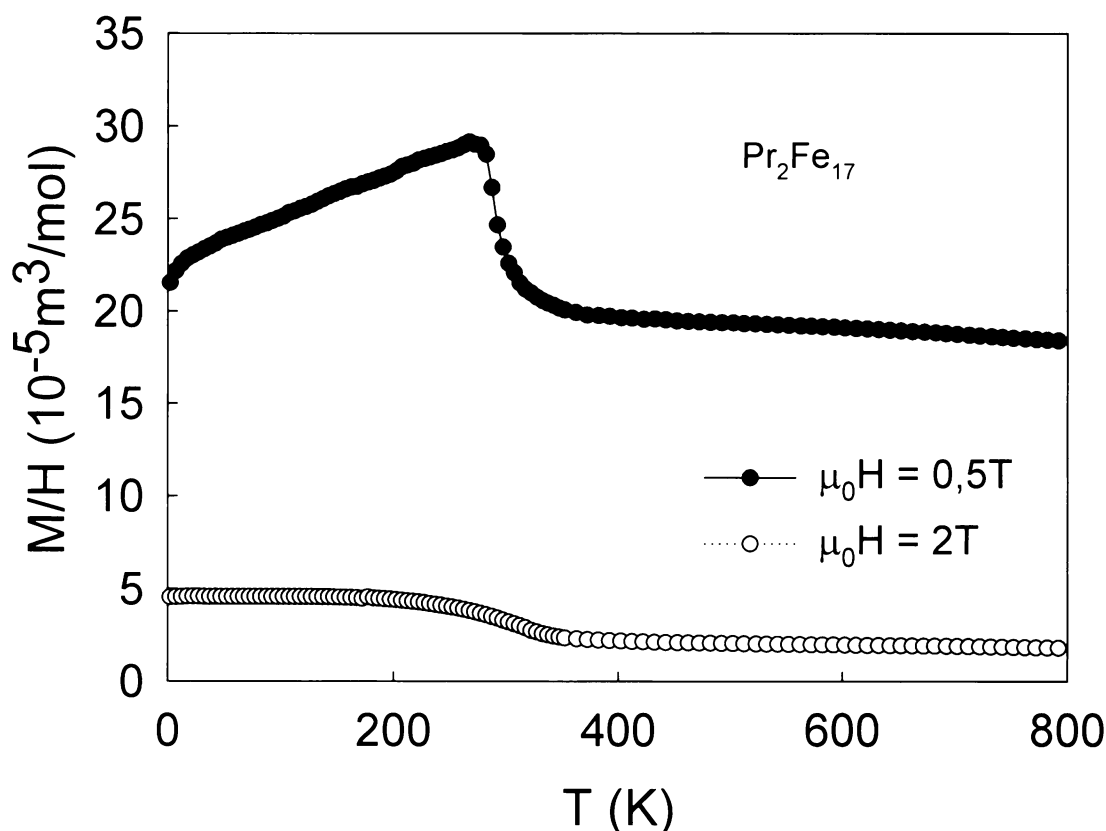
Z tvaru křivky je patrné, že všechny sloučeniny RET jsou feromagnetika. Vizuálně získané T_c při magnetickém poli 4T jsou v následující tabulce.

	PrNi	PrNi _{0.9} Pt _{0.1}	PrNi _{0.75} Pt _{0.25}	PrPt
T_c (K)	21,5	19,0	19,0	12,0

Tabulka 3.9 T_c sloučenin RET

Pokud bychom chtěli získat hodnoty T_c přesně, museli bychom využít tzv. Arrotův graf, ve kterém jsou vyneseny závislosti M/H na M^2 měřené po malém teplotním kroku v okolí T_c [76, 77] při velmi slabém magnetickém poli. T_c je potom v grafu popsána přímkou (křivkou), která prochází počátkem souřadnic.

Získané hodnoty T_c jsou v dobré shodě s literaturou [1, 6]. Při porovnání s T_c získanými z měření teplotních závislostí specifických uvedených v tabulce 3.3 jsme dosáhly teplot velmi podobných, což je poněkud v rozporu s teorií, kdy hodnoty T_c dosahují v silných magnetických polích vyšších hodnot.



Obr. 3.15 Teplotní průběh M/H sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$

Na obr. 3.15 je teplotní závislost M/H sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Křivka popisující M/H v magnetickém poli 0,5T popisuje feromagnetikum. Po překročení teploty T_c začíná hodnota susceptibilit klesat, z toho lze soudit na existenci dalších magnetických interakcí. Podobné chování je pozorováno u všech materiálů 2:17 a podle [72] je pokles susceptibilit vyvolán jednak prudkými změnami objemu základní buňky a dále anisotropním chováním vzorku. Jednou z příčin je také doménová struktura materiálu.

	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$	$\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$
T_c (K)	283 ($\mu_0H = 0,5T$)	336 ($\mu_0H = 0,05T$)	472 ($\mu_0H = 0,1T$)	503 ($\mu_0H = 0,1T$)

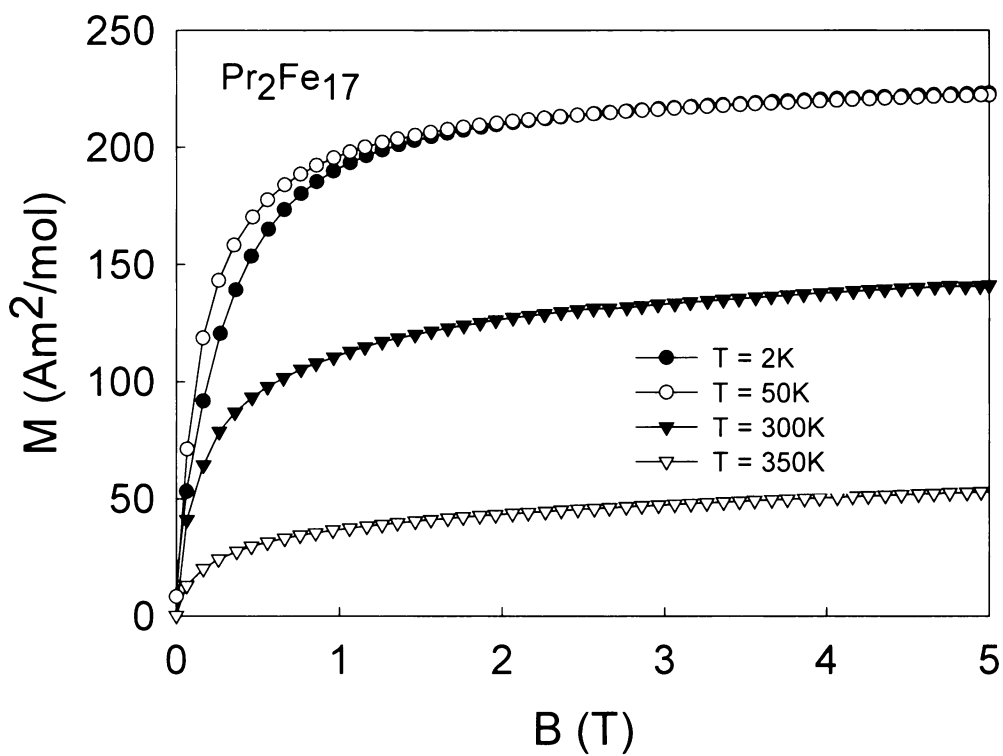
Tabulka 3.10 T_c sloučenin $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ v magnetickém poli 0,5T

V tabulce 3.10 jsou uvedeny T_c jednotlivých materiálů. Substituce Cr ve sloučenině $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ vedla k drastickému vzrůstu T_c o 53K! Tím získáváme efektivní nástroj pro řízení pracovní teploty materiálu pro případné magnetokalorické aplikace. Také u sloučeniny $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ dochází při částečné substituci atomů Fe atomy Cr k významnému uvzrůstu T_c o 31K.

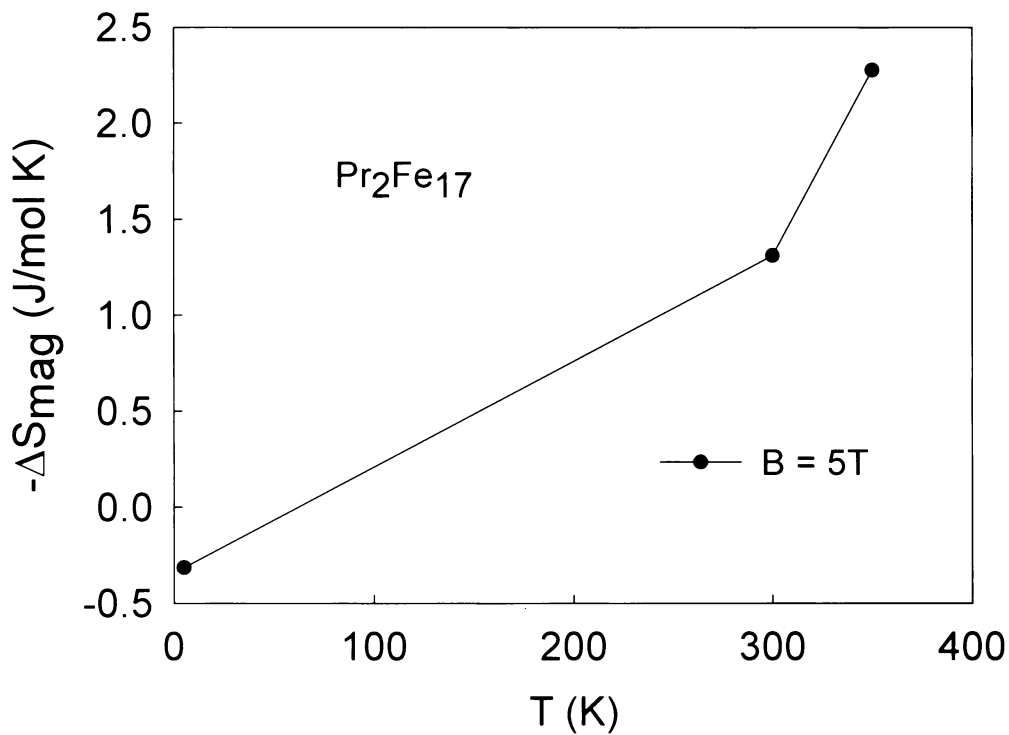
3.4.2 Určení MCE z magnetizačních křivek

V předchozí části byl určen MCE ve sloučeninách RET z výsledků měření specifických tepel v alespoň dvou odlišných magnetických polích (zpravidla jedno nulové). Bohužel tento postup již nelze zvolit u materiálů 2:17 protože mají T_c vyšší než 350K, což je maximální teplota dosažitelná v PPMS při měření specifických tepel a nebyla by nalezena oblast přechodu magnetického uspořádání.

Proto jsme v těchto případech využili možnost výpočtu MCE z magnetizačních křivek.



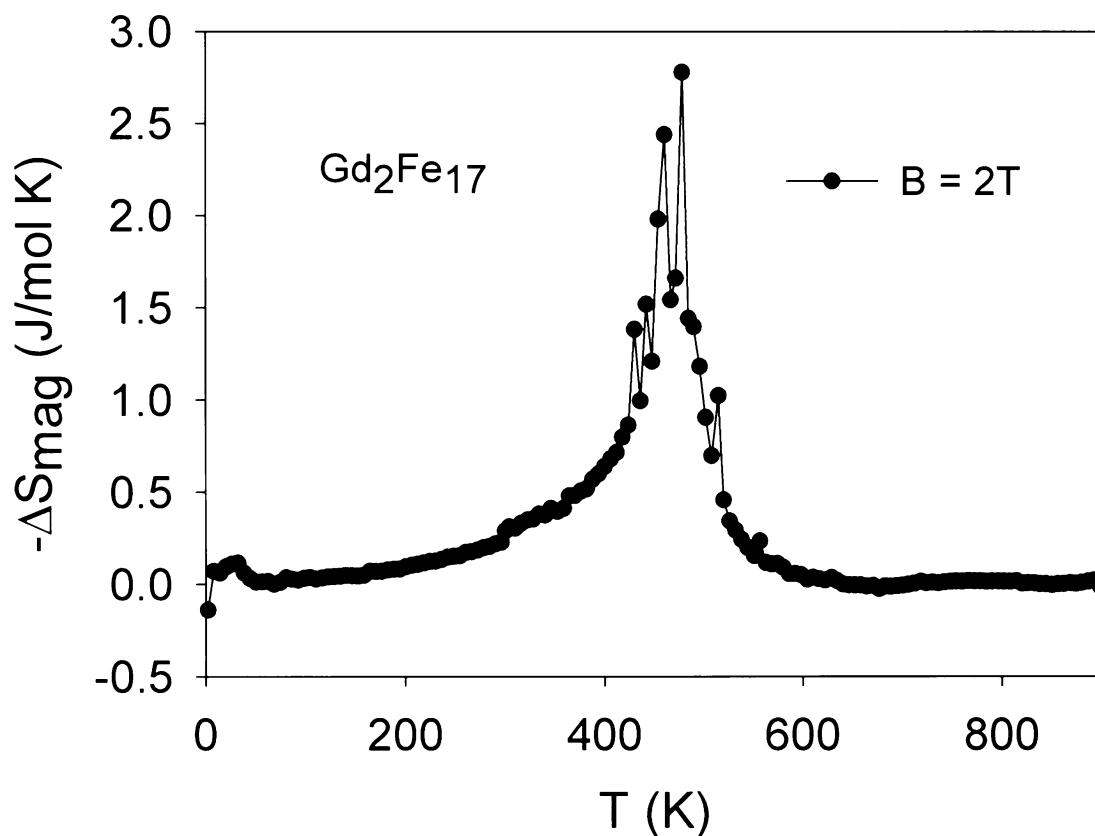
Obr. 3.16 Magnetizační křivky Pr₂Fe₁₇



Obr. 3.17 Průběh ΔS_{mag} sloučeniny Pr₂Fe₁₇

Na obr. 3.16 jsou typické magnetizační křivky změřené pro sloučeninu $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Z magnetizační křivky plyne, že při magnetickém poli 1T nastává magnetická saturace materiálu a dále odlišný průběh magnetizačních křivek v závislosti na teplotě měření. Analogický graf pro sloučeninu $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ je uveden v kapitole 5. Přílohy. Lze pozorovat odlišný průběh křivek v závislosti na teplotě. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ saturuje pomaleji než $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ a saturace je dosaženo v poli 2T.

MCE efekt byl vypočten podle rovnice R 1.37, jak bylo uvedeno v teorii o MCE. Byly zvolena dva odlišné přístupy k výpočtu. Magnetokalorický efekt sloučenin $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ a $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ byl vypočten klasickou cestou z magnetizačních křivek, u sloučenin odvozených od Gd byl zvolen odlišný přístup, kdy byl MCE vypočten z teplotního průběhu magnetického momentu. Průběh změny magnetické entropie vypočtené z magnetizačních křivek je uveden u sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ na obr. 3.17. Maximální hodnoty ΔS_{mag} bylo dosaženo při 350K a to 2,3 J/K mol při magnetickém poli 5T. U sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ bylo dosaženo maximální ΔS_{mag} také z magnetizační křivky při 350K s hodnotou 3,7 J/mol K při magnetickém poli 5T. Takto získané údaje však nedávají dobrou informaci o teplotním průběhu ΔS_{mag} . Pro podrobnější popis ΔS_{mag} těchto sloučenin by bylo nutné změřit výrazně větší počet magnetizačních křivek s menším teplotním krokem. Námi získané hodnoty jsou zatíženy vysokou chybou, kdy od sebe odčítáme dvě velká čísla a výsledkem je malá hodnota ΔS_{mag} s vysokou chybou. ΔS_{mag} $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ spočítaná s teplotního průběhu magnetického momentu je uvedena na obr. 3.18. Z obrázku je patrné maximum ΔS_{mag} , které nastává při teplotě magnetického uspořádání kolem 470K.



Obr. 3.18 Průběh ΔS_{mag} sloučeniny Gd_2Fe_{17}

Z obr. 3.18 je patrný určitý rozptyl hodnot ΔS_{mag} v okolí maxima. Maximální hodnota ΔS_{mag} je v intervalu mezi 1,5 – 2,5 J/mol K při magnetickém poli 2T.

Podobný obrázek průběhu ΔS_{mag} je uveden i pro sloučeninu $Gd_2Fe_{16}Cr$ v kapitole 5. Přílohy. Maxima je dosaženo při teplotě okolo 500K, což je ve shodě s teplotou magnetického uspořádání. Hodnota ΔS_{mag} maximální je 2,2 J/mol K při magnetickém poli 4T.

Ze srovnání hodnot ΔS_{mag} jednotlivých sloučenin, je zřejmé zvýšení ΔS_{mag} u sloučeniny $Pr_2Fe_{16}Cr$ oproti Pr_2Fe_{17} o 1,4 J/mol K. U sloučenin odvozených od Gd lze pozorovat opačný trend, kdy získané hodnoty ΔS_{mag} jsou podobné, nicméně u sloučeniny $Gd_2Fe_{16}Cr$ bylo použito dvojnásobné magnetické pole tj. 4T. Ze získaných dat ΔS_{mag} lze hodnotit sloučeniny odvozené od Pr jako materiály s vyšším MCE, nicméně hodnoty MCE jsou pouze průměrné ve srovnání s hodnotami již dříve popsaných materiálů [44, 45, 73].

Sloučeniny s Gd [44] jsou materiály s největší objevenou hodnou MCE vůbec. Konkrétně jsou to materiály $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$. Teplotní průběh specifického tepla materiálu $Gd_5Si_2Ge_2$ je uveden na obr. 3.19 [44]. Na obrázku je viditelný obří příspěvek C_{mag} k celkovému specifickému teplu, který je takto výrazný i při pokojové teplotě. V tomto případě dosahuje hodnota ΔS_{mag} 4 až 5 násobných hodnot.

Obr. 3.19 Teplotní průběh specifických tepel $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$

4 Závěr

Pokud se pokusím shrnout výsledky mé diplomové práce, je nutné konstatovat dosažení mnoha zajímavých výsledků a závěrů.

Byly připraveny dvě skupiny nových sloučenin. První skupinou byly substituční sloučeniny o složení $\text{PrNi}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ a $\text{PrNi}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ a druhou sloučeniny $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ a $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$. Úspěšně se povedlo řešit experimentální potíže při syntéze sloučenin $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ a $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ tepelnou stabilizací při 1100°C , kdy nestabilizované vzorky obsahovaly vysoké procento nezreagovaných komponent a tím snižovaly výtěžnost syntézy. Všechny připravené materiály byly charakterizovány rentgenovou práškovou difrakcí, vzorky obsahující Fe navíc Mössbauerovou spektroskopií. Výsledkem charakterizace byl strukturní popis všech připravených sloučenin. U nově připravených sloučenin $\text{PrNi}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ a $\text{PrNi}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ byla zjištěna orthorombická struktura ve strukturním typu CrB, což je v souladu se strukturním typem základní sloučeniny PrNi. Sloučenina $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ byla připravena v romboedrické krystalové soustavě, což je ve shodě se základní sloučeninou $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Obdobná situace nastala u nově připravené sloučeniny $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$, která krystalovala v hexagonální soustavě, která je shodná s krystalovou soustavou základní sloučeniny $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$.

Substitucemi v základních sloučeninách nebyly získány sloučeniny v odlišných krystalografických uspořádáních, nicméně byly pozorovány změny strukturních parametrů. Tyto posuny však vyvolaly změny v magnetickém chování nově připravených sloučenin v porovnání se sloučeninami základními.

Mössbauerova spektroskopie nám poskytla cenné informace o fázovém složení vzorků sloučenin $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$; $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$; $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ a $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$. Mössbauerova spektra sloučenin odvozených od Pr ukázala, že vzorky byly kontaminovány nezreagovaným Fe, zatímco sloučeniny odvozené od Gd nikoliv. Mössbauerova spektra nám dále poskytla informace o obsazování neekvivalentních pozic atomy Fe ve strukturách sloučenin 2:17. Bohužel však spektra nedosahovala takové kvality, abychom získali aditivní údaj o pozicích atomů Cr v substitučních sloučeninách.

Mössbauerova spektra měřená v magnetickém poli ukázala kolineární chování magnetických momentů sloučenin 2:17.

Pokusím-li se shrnout kapitulu syntézy a charakterizace připravených sloučenin, mohu konstatovat, že byly úspěšně připraveny všechny předpokládané sloučeniny. U sloučenin z řady 2:17 odvozených od Pr je do budoucna nutné se ještě zaměřit na syntézní část ve směru minimalizace obsahu nezreagovaného Fe. Jednou z možností se ukázala tepelná stabilizace, další možností by mohlo být přidání nadstechoimetrického množství Pr. Příprava ostatních sloučenin nebyla nijak experimentálně problematická.

V části věnované měření Mössbauerových spekter by bylo dobré doměřit teplotní vývoj spekter sloučenin $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$, $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ a $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ a pokusit se experimentálně ověřit hodnotu T_c . Námí použitý spektrometr tato měření bohužel svými technickými parametry neumožňoval. Dalším důležitým údajem, které nám mohou do budoucna Mössbauerova spektra poskytnout, je obsazování pozic atomy Cr. Pro získání těchto údajů by bylo nutné získat velmi kvalitní Mössbauerova spektra. Další možností je použít jinou experimentální techniku např. na principu elektronové mikroskopie.

V průběhu prováděných měření byl získán kvalitní popis termodynamických vlastností připravených sloučenin. Konkrétně byly získány velmi kvalitní teplotní závislosti specifického tepla sloučenin RET. Měření byla provedena bez aplikace vnějšího magnetického pole i v magnetickém poli. Byl získán jednak popis sloučenin o složení RET v rámci Debyeova a Einsteinova modelu a také fyzikální údaje pro výpočet MCE. Byly také potvrzeny některé literaturou popisované vlastnosti sloučenin jako např. feromagnetismus v singletním základním stavu sloučeniny PrNi. Tuto kapitolu je možné hodnotit jako uzavřenou. Určitou experimentální zajímavostí by bylo doměření specifických tepel sloučenin o složení 2:17, které svými vysokými teplotami magnetického uspořádání převyšují možnosti aparatury PPMS, a pokusit se získat hodnoty pro výpočet MCE.

Velká část této práce byla také věnována popisu magnetického chování všech připravených sloučenin. V této části práce byly hlavně očekávány posuny Curieových teplot v substitučních sloučeninách, jakožto reakce na změny mřížových parametrů, které nám poskytla prášková rentgenová difrakce. Dalšími očekávanými údaji bylo zjištění typu magnetického uspořádání nových substitučních sloučenin a zjištění veličin nutných pro výpočet MCE sloučenin o složení $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$.

Byly zjištěny T_c všech nově připravených sloučenin. U substitučních sloučenin v systému PrNi – PrPt byl zjištěn postupný přechod T_c od hodnot PrNi k PrPt s rostoucím obsahem Pt. Tímto byl získán efektivní nástroj pro řízení T_c v systému studovaných sloučenin RET. Substituce jediným atomem Cr v základní struktuře sloučenin $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ vedla k dramatickému růstu T_c , kdy u sloučeniny od Pr došlo k vzrůstu o teplotu 50K a u sloučeniny odvozené od Gd o teplotu 30K. Pro upřesnění vlivu substituce atomy Cr na základní struktury materiálů by bylo užitečné připravit další sloučeniny s vyšším obsahem Cr a pokusit se popsat přesněji vývoj jejich T_c .

Všechny základní struktury, od kterých byly odvozeny substituční sloučeniny, byly v literatuře popisovány jako feromagnetika. Toto chování bylo očekáváno i u námi připravených sloučenin a v průběhu měření bylo potvrzeno. U vzorků sloučenin 2:17 byl pozorován výrazný příspěvek od doménové struktury látek.

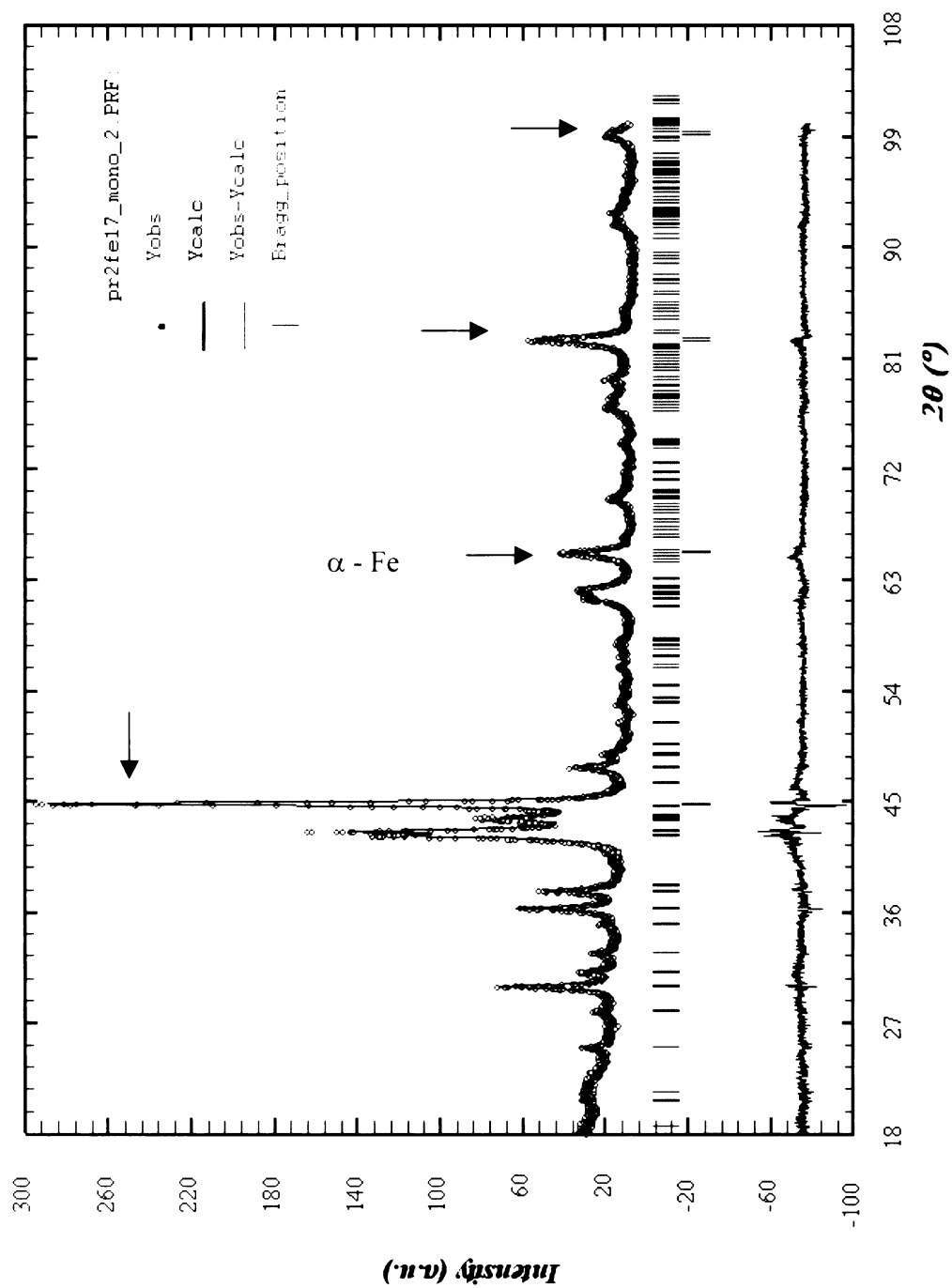
Podstatnou částí bylo změření magnetizačních křivek, které nám poskytly základní údaje pro výpočet MCE.

Jak bylo popsáno v předchozích odstavcích, prováděná měření nám poskytla důležité údaje pro výpočet MCE. MCE byl úspěšně pozorován na všech nově připravených sloučeninách. Zjištěné hodnoty MCE na skupině látek odvozených od RET i od $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ dosahují průměrných hodnot v porovnání s již připravenými materiály v příbuzných skupinách látek. Pro kvalitnější vyhodnocení MCE na sloučeninách $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ by bylo do budoucna nutné změřit magnetizační křivky po mnohem menším teplotním kroku.

Při přípravě diplomové práce bylo provedeno mnoho dalších měření, která neměla přímý vliv na stanovení MCE, jehož studium bylo základním cílem. Nicméně i tato měření ukazují zajímavé výsledky, které jsou však nad rámec této práce, a proto jsou alespoň v grafické podobě uvedeny v kapitole 5. Přílohy. Jsou to například magnetické hysterezní smyčky sloučenin RET měřené metodou SQUID a magnetické střídavé susceptibility AC na sloučeninách RET i $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$.

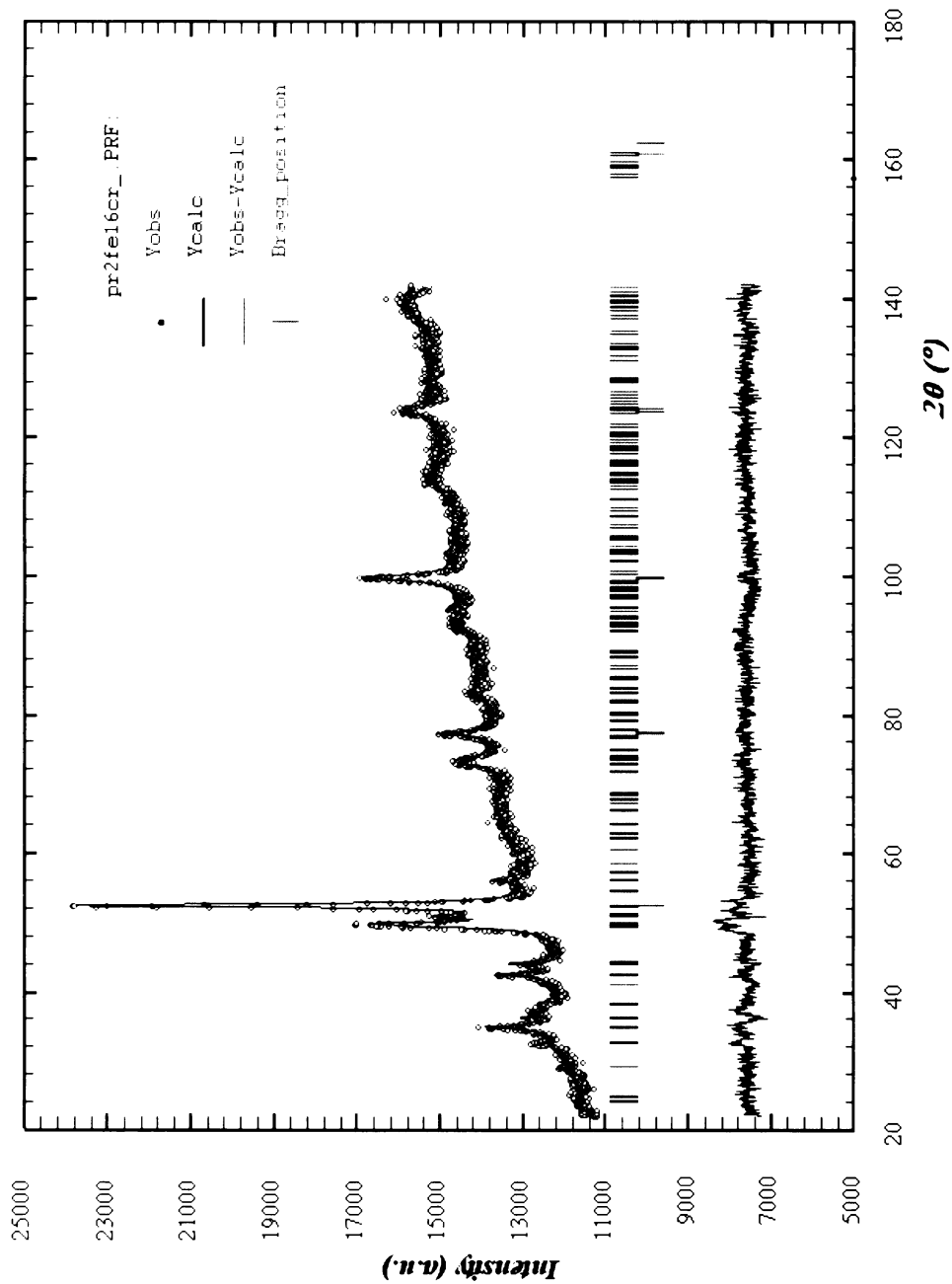
5 Přílohy

Pr₂Fe₁₇

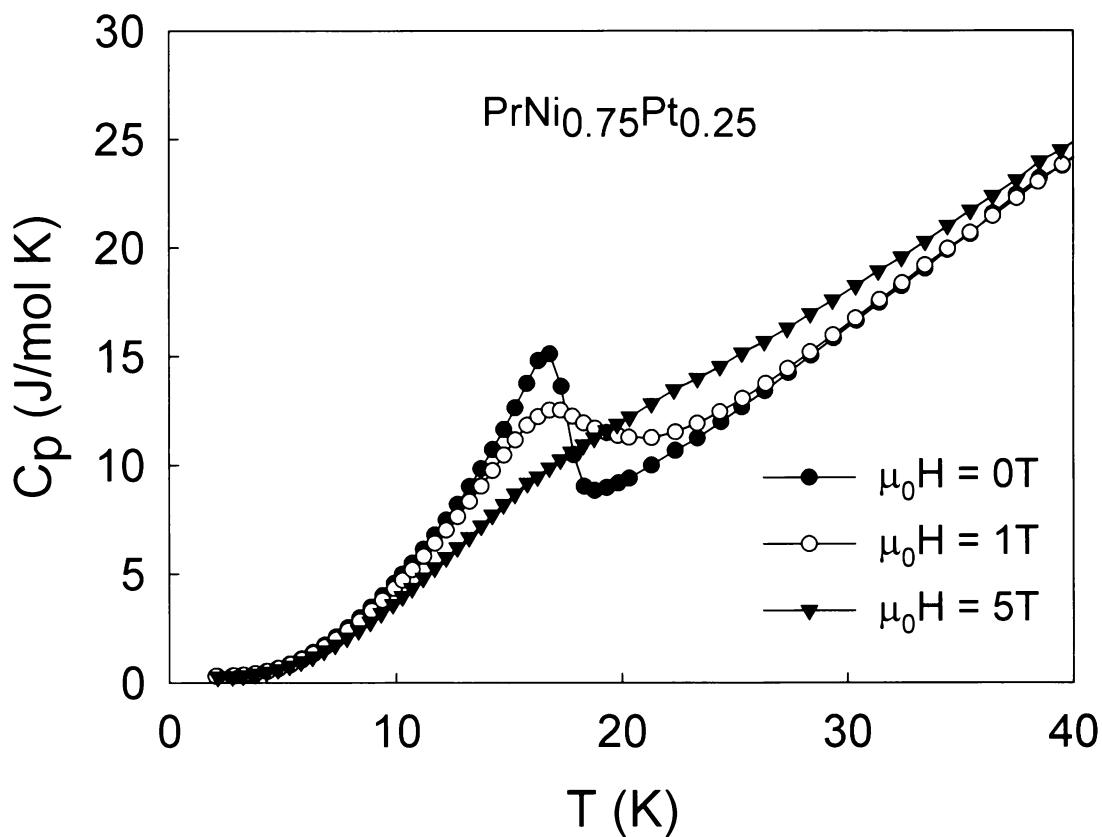


Obr. 5.1 Práškový difraktogram nežíhaného vzorku Pr₂Fe₁₇

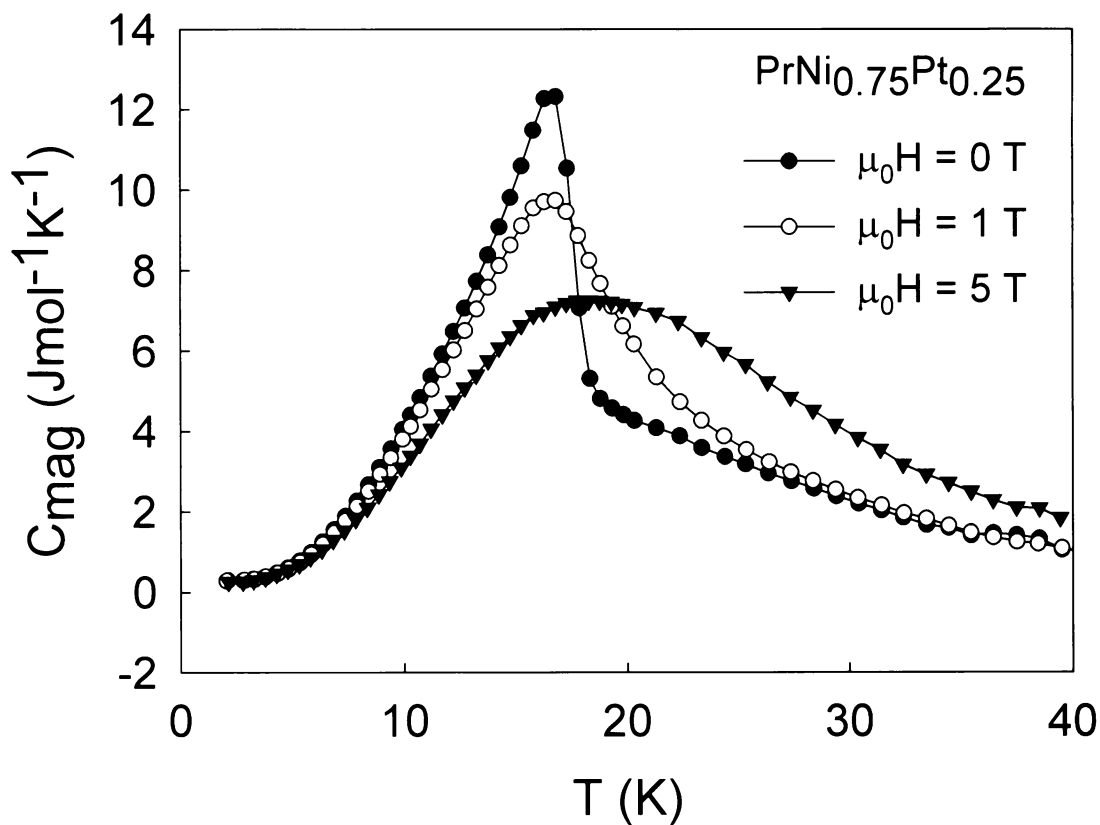
Pr₂Fe₁₆Cr_nezihany



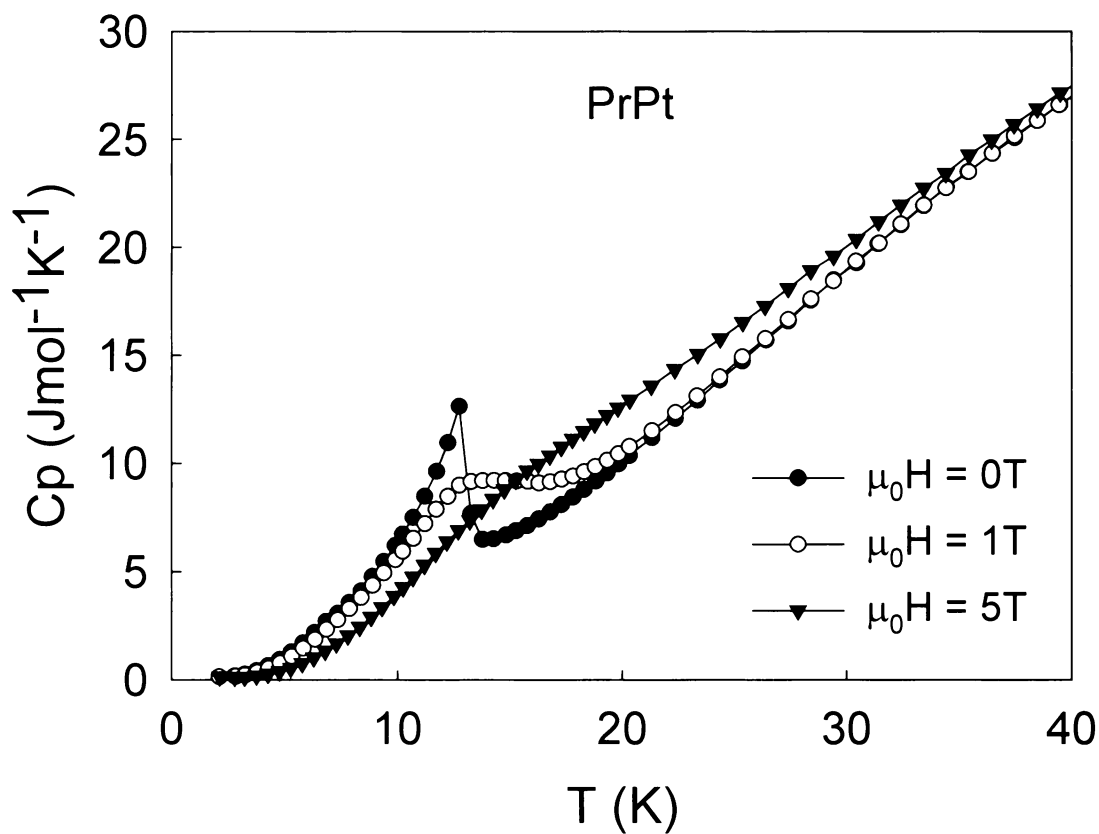
Obr. 5.2 Práškový difraktogram vzorku Pr₂Fe₁₆Cr



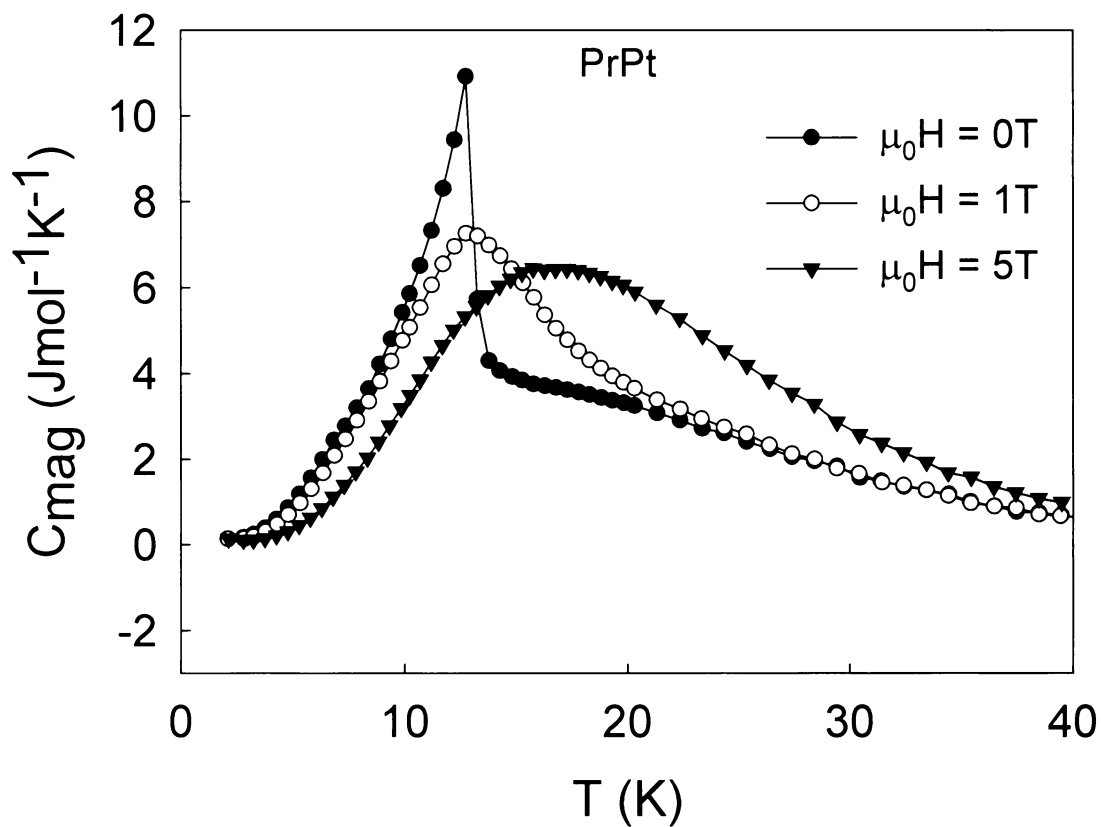
Obr. 5.3 Průběh specifických tepel sloučeniny $\text{PrNi}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ v magnetických polích



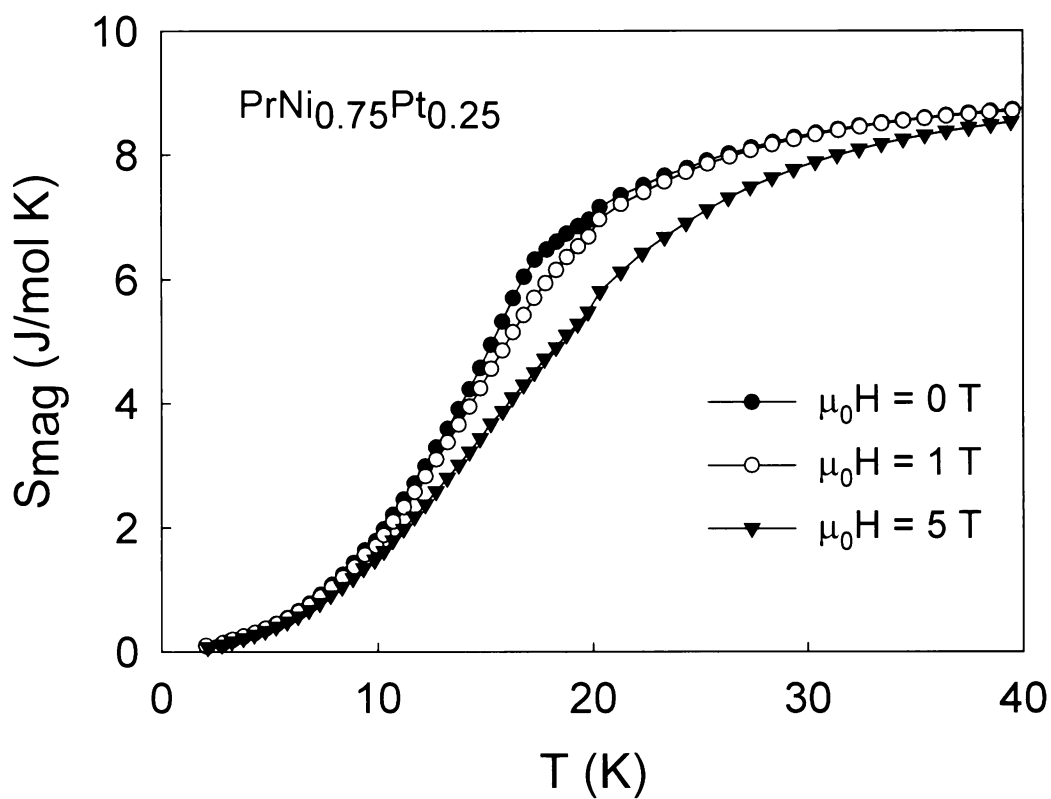
Obr. 5.4 Teplotní průběh C_{mag} sloučeniny $\text{PrNi}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ v magnetických polích



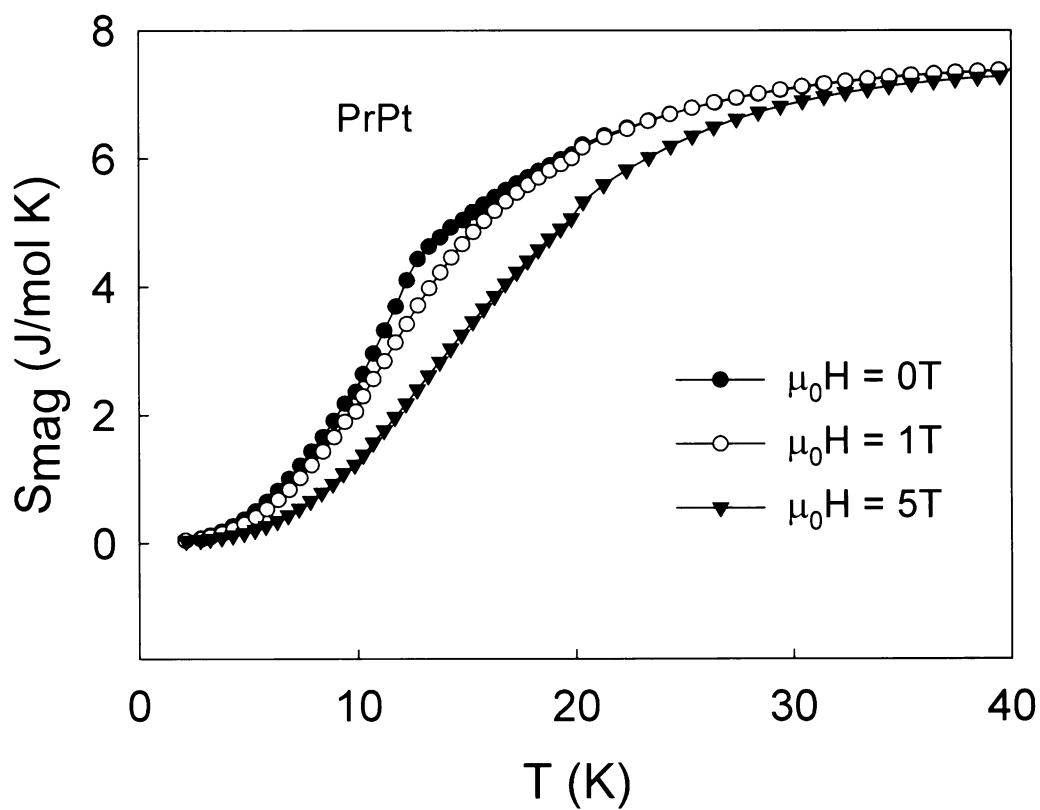
Obr. 5.5 Průběh specifických tepel sloučeniny PrPt v magnetických polích



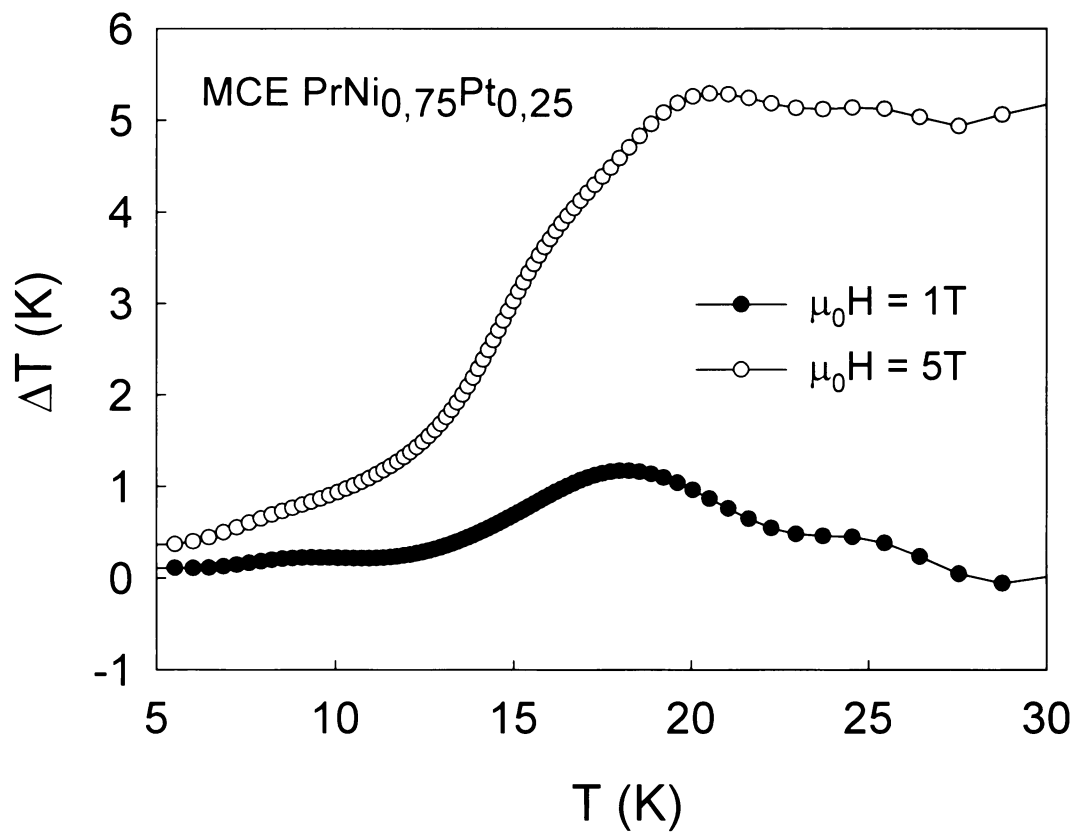
Obr. 5.6 Teplotní průběh C_{mag} sloučeniny PrPt v magnetických polích



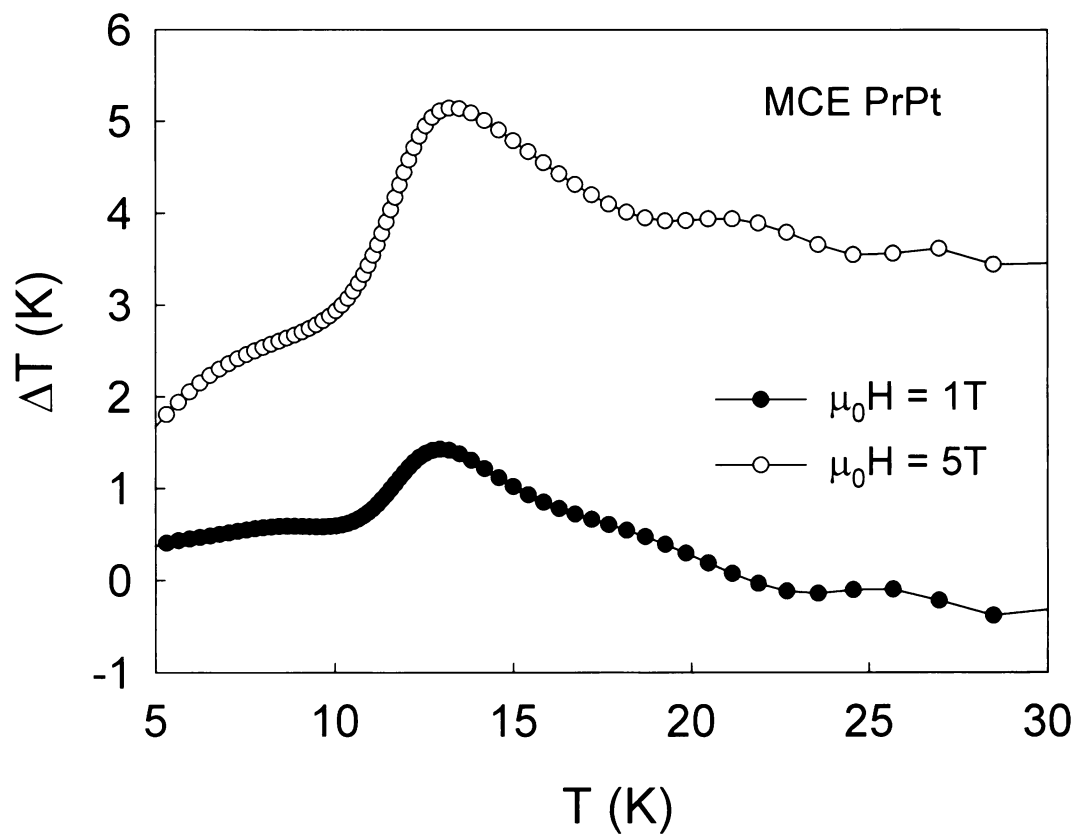
Obr. 5.7 Teplotní průběh S_{mag} sloučeniny $\text{PrNi}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ v magnetických polích



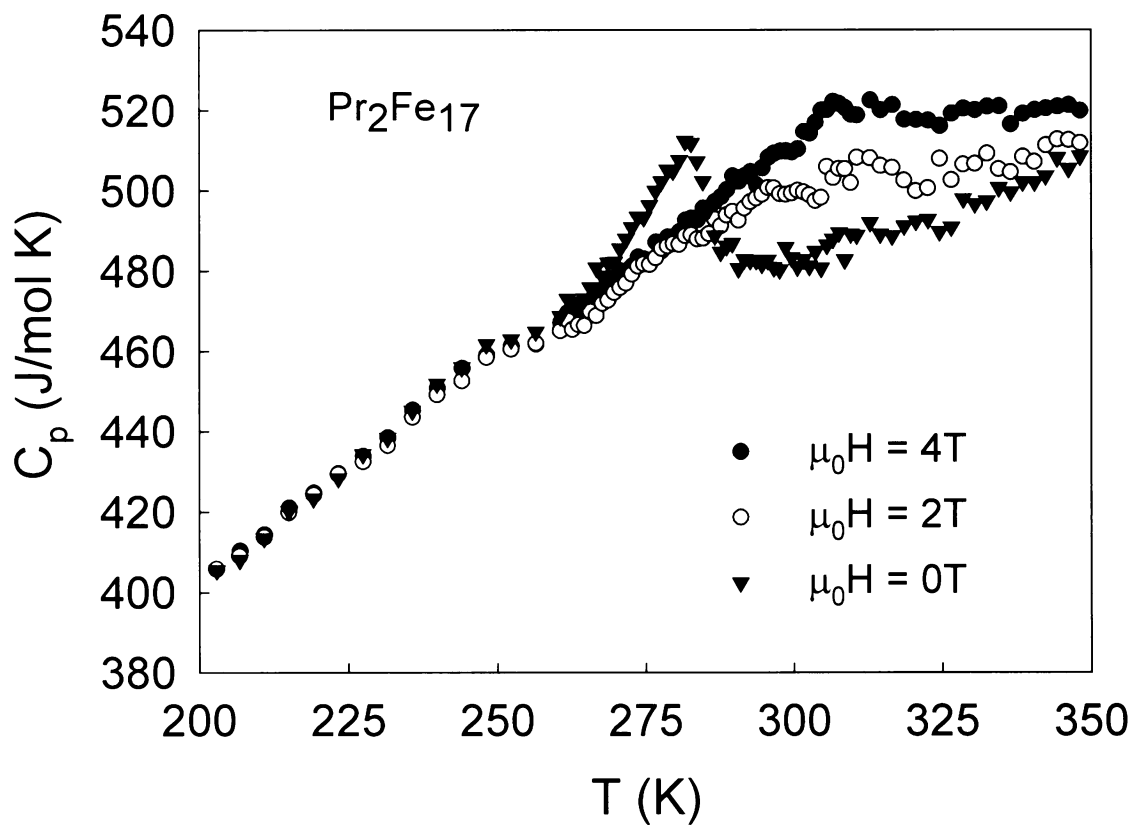
Obr. 5.8 Teplotní průběh S_{mag} sloučeniny PrPt v magnetických polích



Obr. 5.9 MCE sloučeniny PrNi_{0,75}Pt_{0,25}

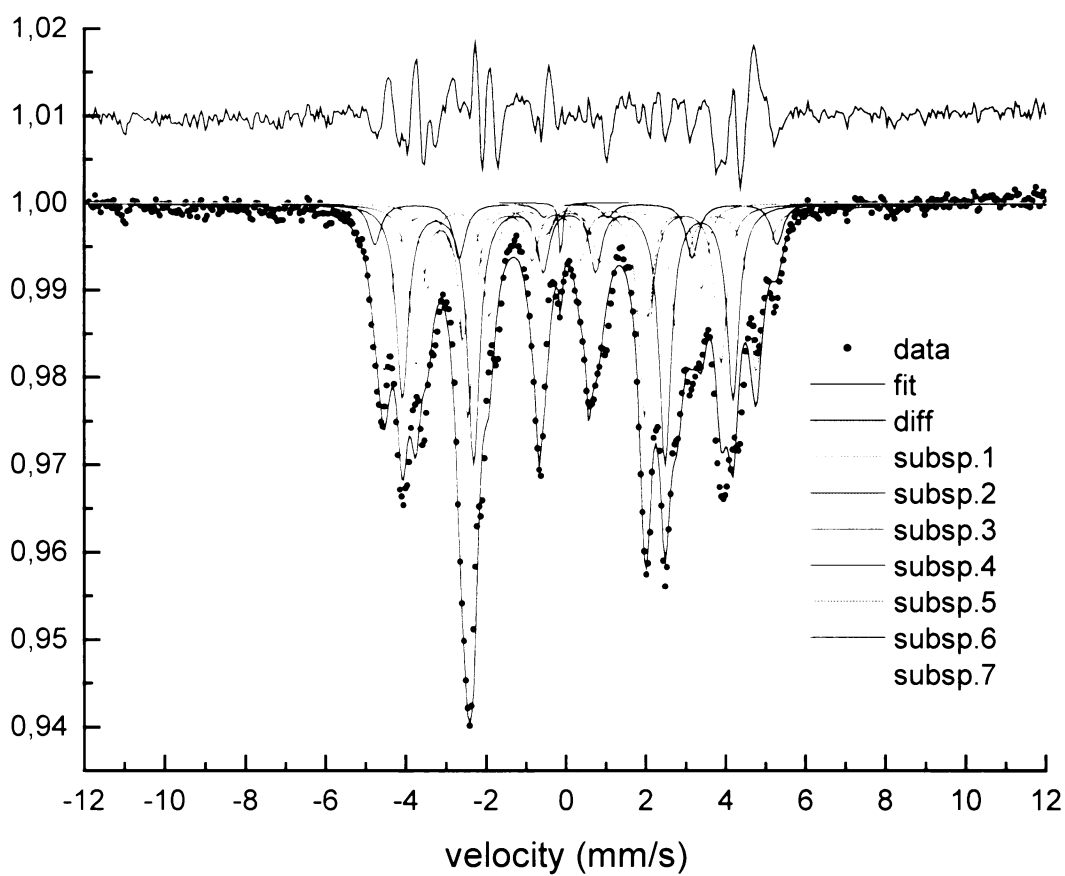


Obr. 5.10 MCE sloučeniny PrPt



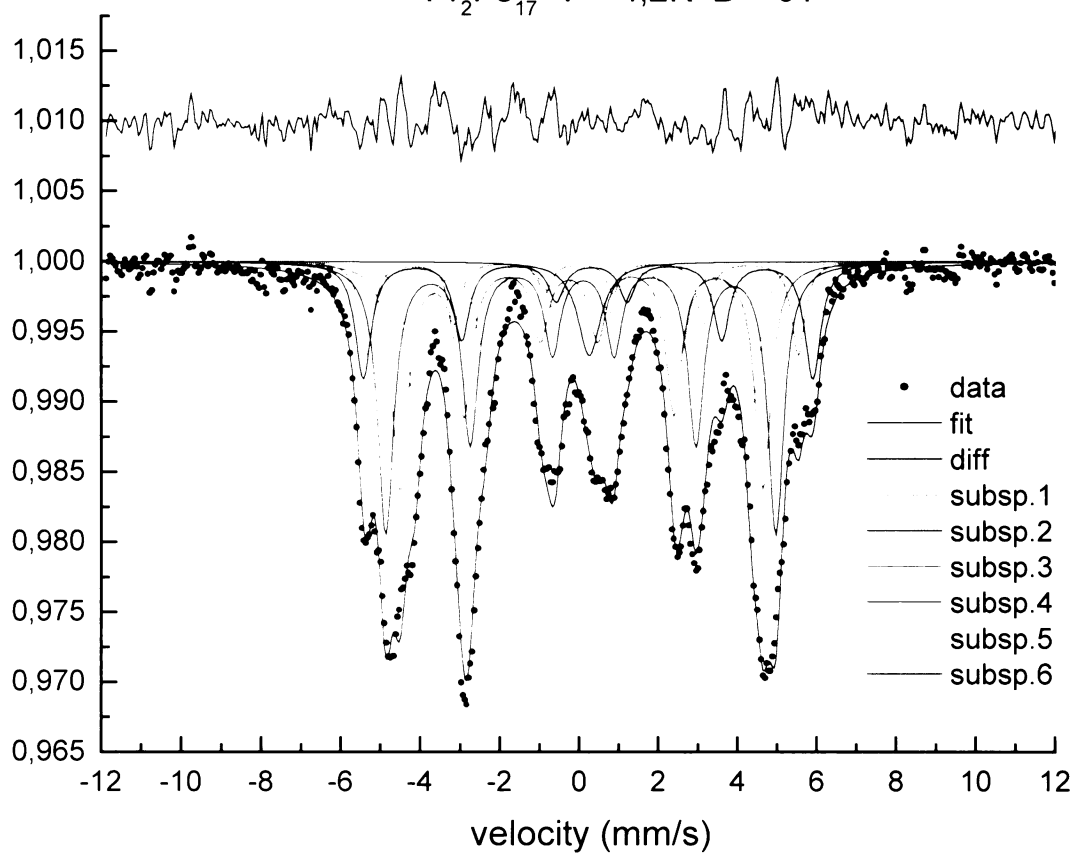
Obr. 5.11 Průběh specifického tepla $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ v magnetických polích

$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ T = 4,2K B = 5T

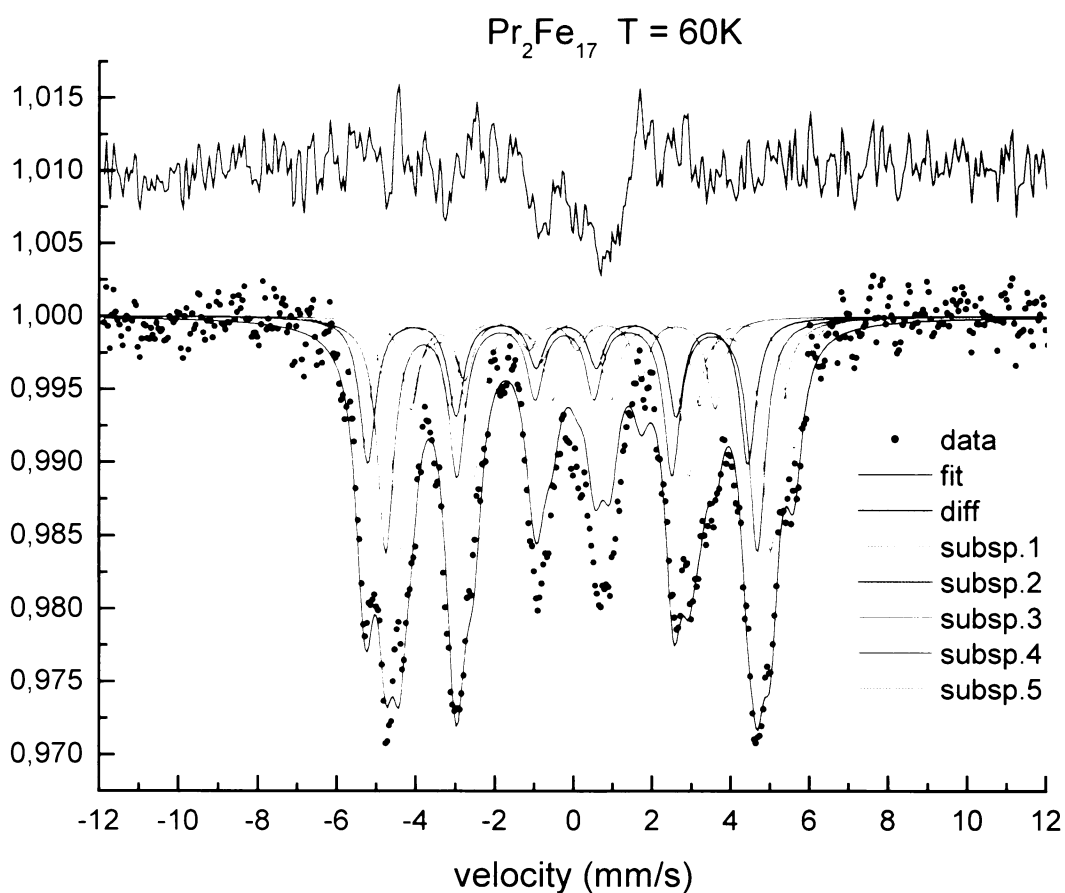


Zdrojový soubor dn0511		D23	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	Plocha %	Pozice
subsp.1	SX	2,4	0,11	0	28,9	23,6	α - Fe
subsp.2	SX	4	0,25	0,01	31,25	6,3	6c
subsp.3	SX	4	-0,09	0,31	23,72	24,3	18h
subsp.4	SX	4	0,07	-0,04	25,69	29,7	18f
subsp.5	SX	4	0,02	-0,09	21,28	12,9	9d
subsp.6	S		-0,13			0,4	
subsp.7	D		-0,06	1,25		2,6	

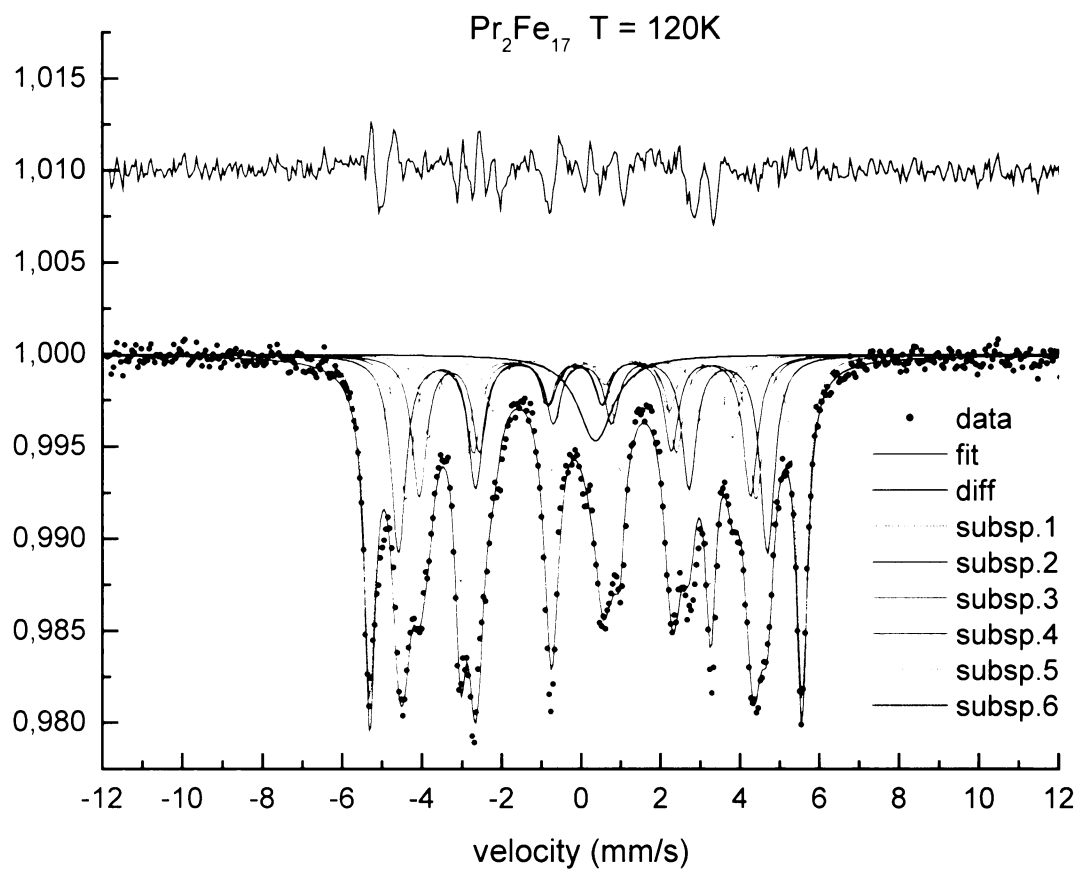
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ T = 4,2K B = 0T



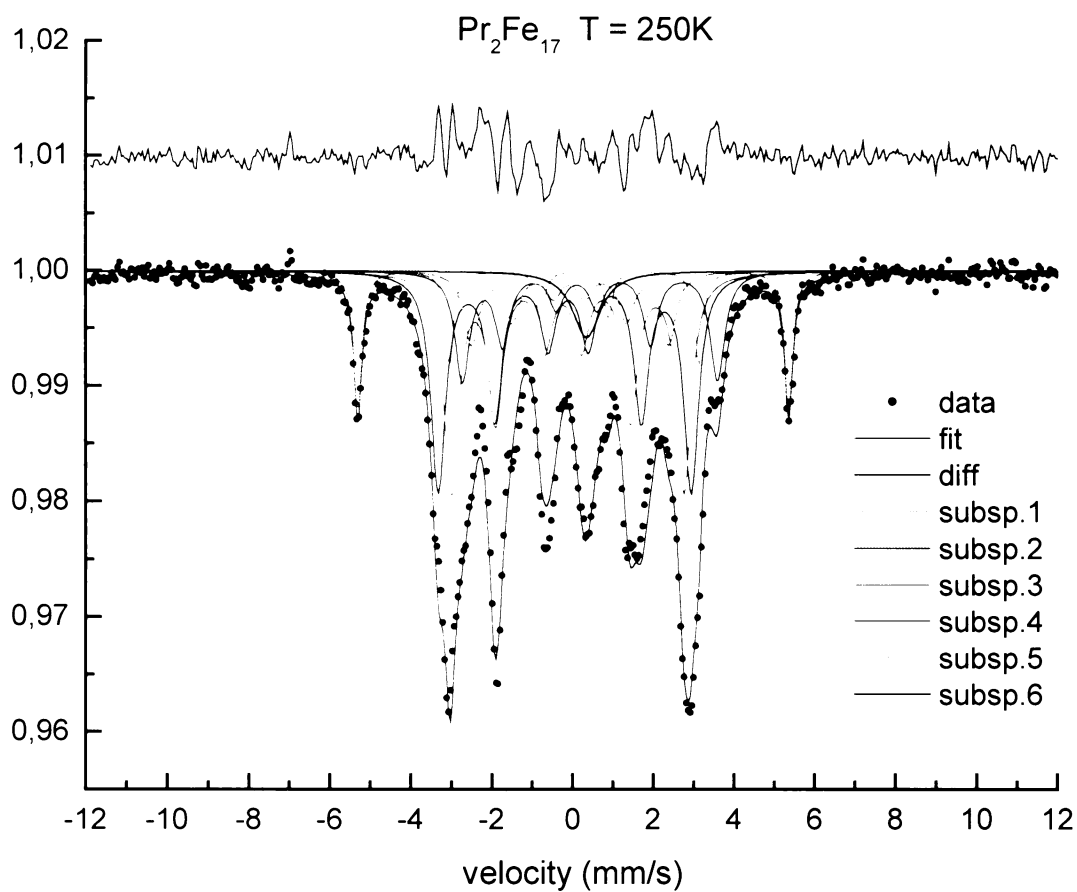
Zdrojový soubor dn0510	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	Pozice	
subsp.1	SX	0,05	0,10	33,9	$8,9 \pm 0,1$	α -Fe
subsp.2	SX	0,28	-0,09	35,2	$13,5 \pm 0,2$	6c
subsp.3	SX	-0,09	0,32	28,4	$25,9 \pm 0,2$	18h
subsp.4	SX	0,08	-0,05	30,5	$31,2 \pm 0,1$	18f
subsp.5	SX	0,10	0,04	26,5	$16,4 \pm 0,2$	9d
subsp.6	S	0,26			$3,9 \pm 0,1$	



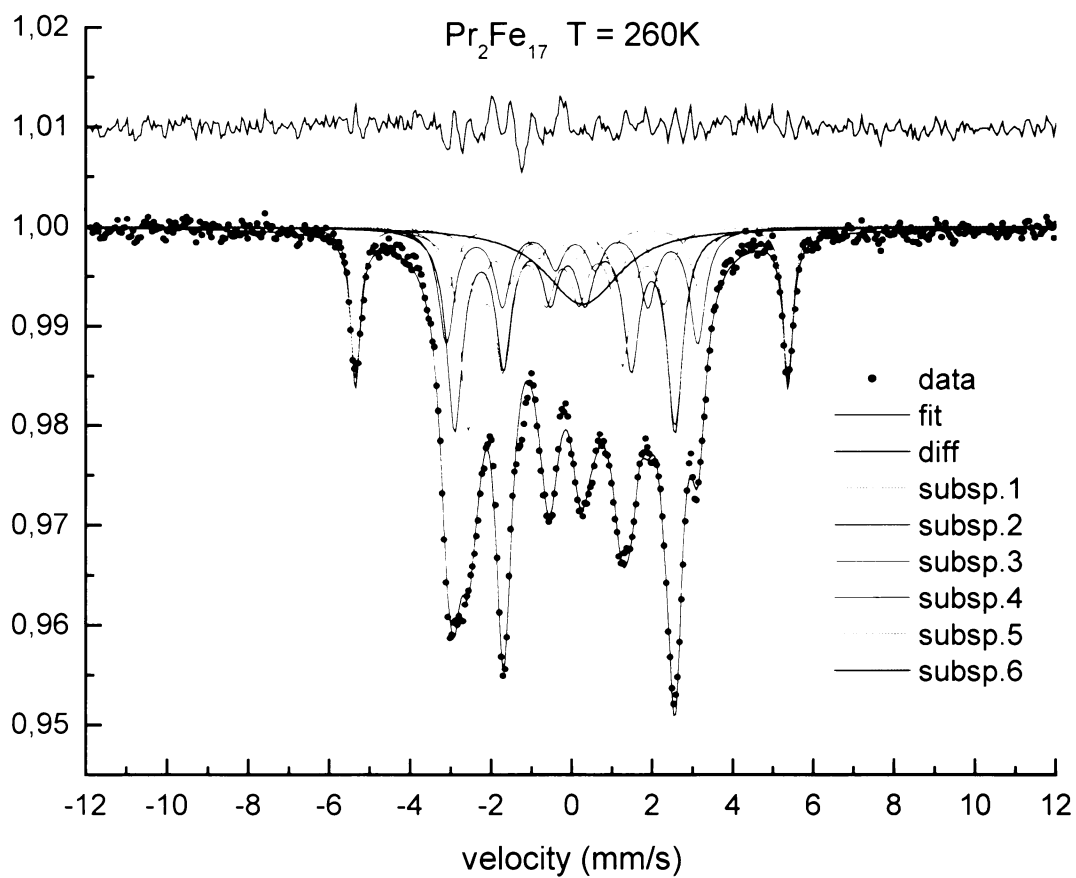
Zdrojový soubor dn0509		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	Pozice
subsp.1	SX	0,08	0,09	34,0	15,8	α -Fe
subsp.2	SX	-0,28	-0,20	30,0	17,3	6c
subsp.3	SX	0,38	0,26	24,0	10,9	9d
subsp.4	SX	-0,13	-0,18	29,3	28,0	18f
subsp.5	SX	0,25	0,09	29,2	28,0	18h



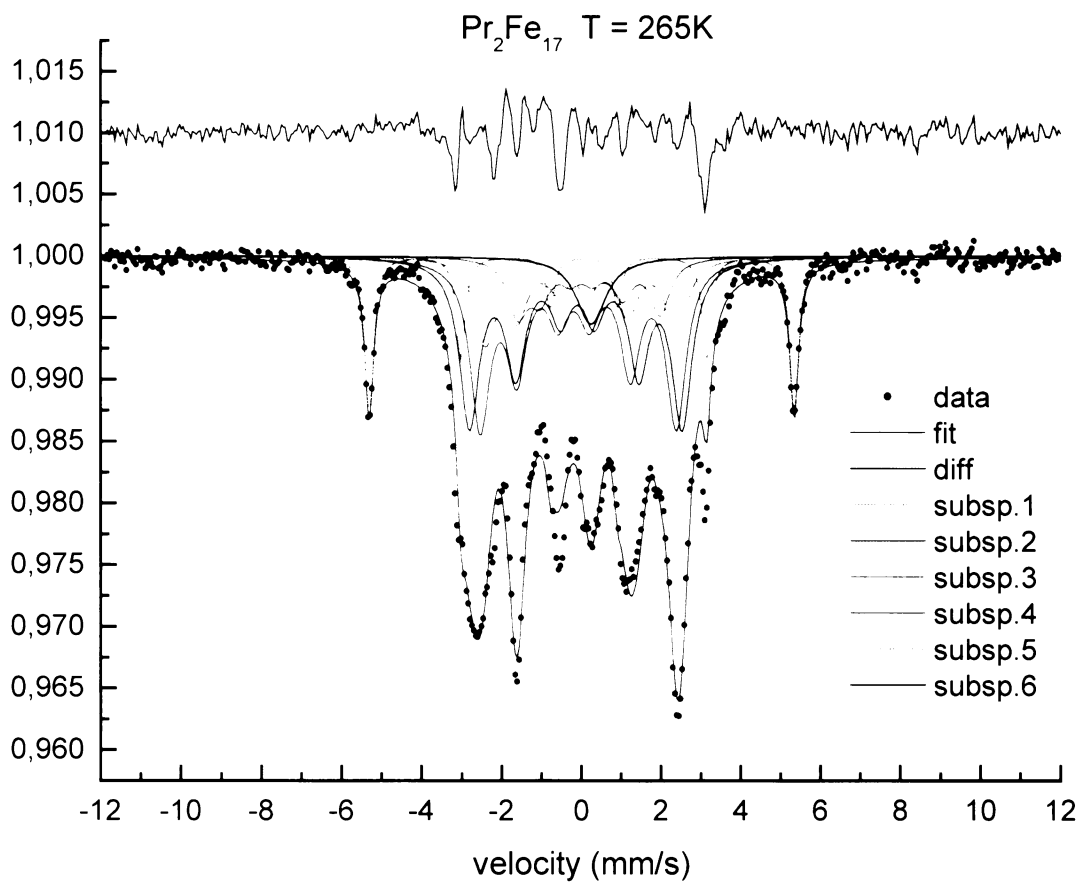
Zdrojový soubor po0506		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	Pozice
subsp.1	SX	0,12	0,01	33,7	29,8	α - Fe
subsp.2	SX	0,04	0,02	28,8	22,4	6c
subsp.3	SX	-0,07	0,14	27,36	16,3	18f
subsp.4	SX	-0,02	0,24	25,89	16,0	18h
subsp.5	SX	-0,01	-0,01	23,8	9,4	9d
Subsp.6	D	0,35	0,01		6,1	



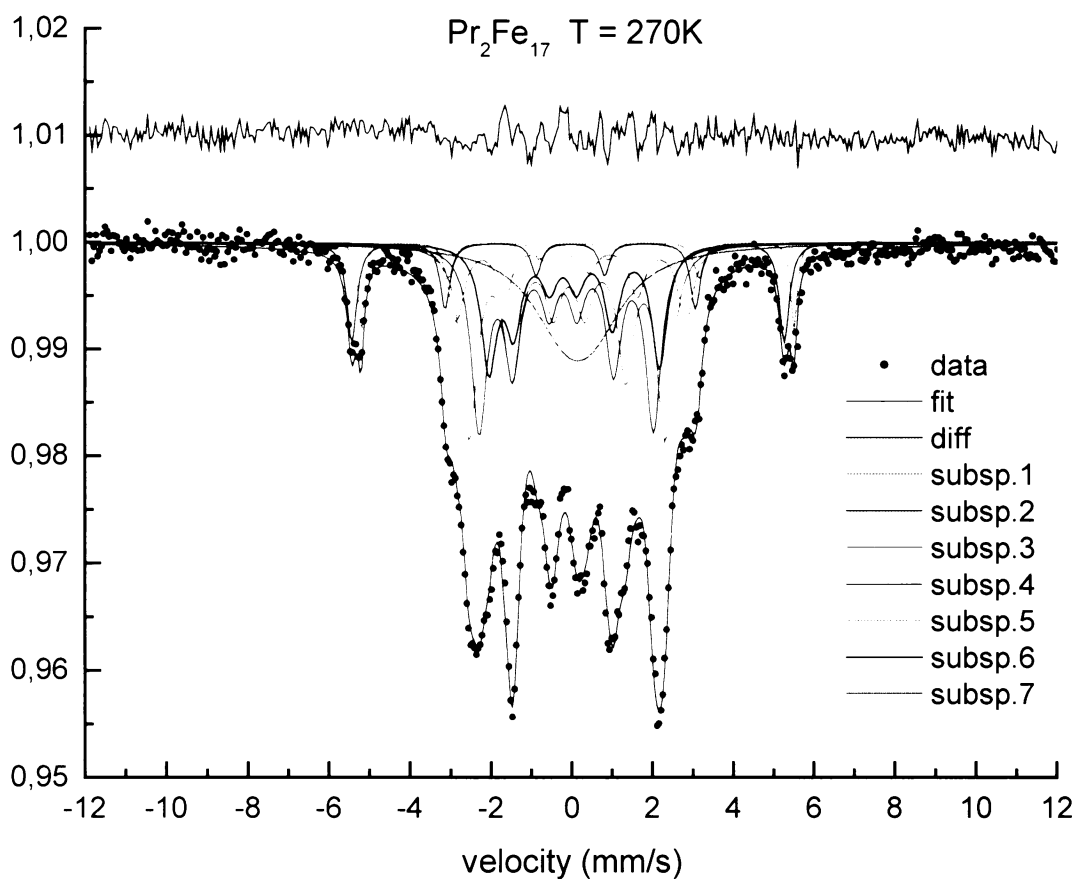
Zdrojový soubor po0509		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	Pozice
subsp.1	SX	0,04	-0,02	33,1	10,9	α - Fe
subsp.2	SX	-0,14	0,07	19,5	29,9	18f
subsp.3	SX	-0,17	0,11	17,9	29,9	18h
subsp.4	SX	0,27	0,33	19,6	14,9	6c
subsp.5	SX	0,06	0,02	15,1	9,9	9d
Subsp.6	S	0,35			4,4	



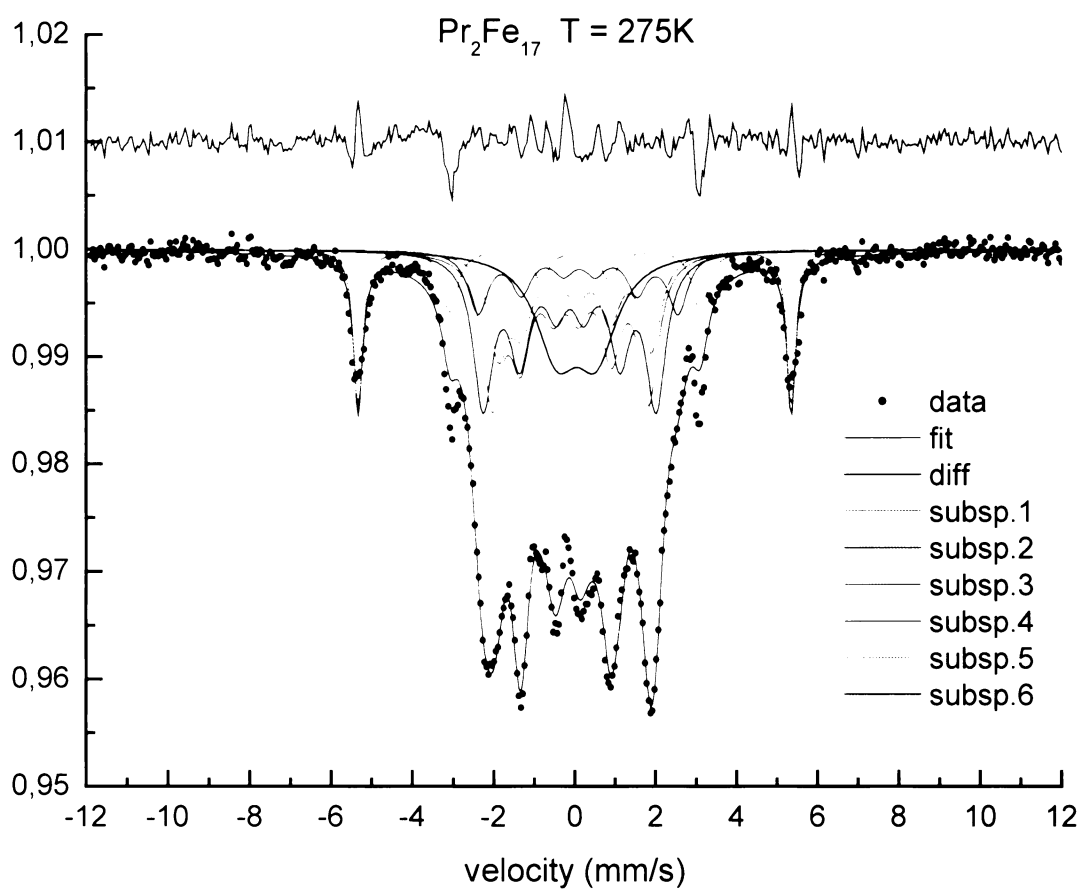
Zdrojový soubor po0519	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	Pozice	
subsp.1	SX	0,03	-0,04	33,3	11,9	α - Fe
subsp.2	SX	-0,12	-0,07	16,7	26,1	18f
subsp.3	SX	-0,11	0,22	15,9	25,3	18h
subsp.4	SX	-0,05	-0,07	19,3	15,0	6c
subsp.5	SX	-0,11	0,18	14,4	9,9	9d
Subsp.6	D	0,27	-0,43		11,8	



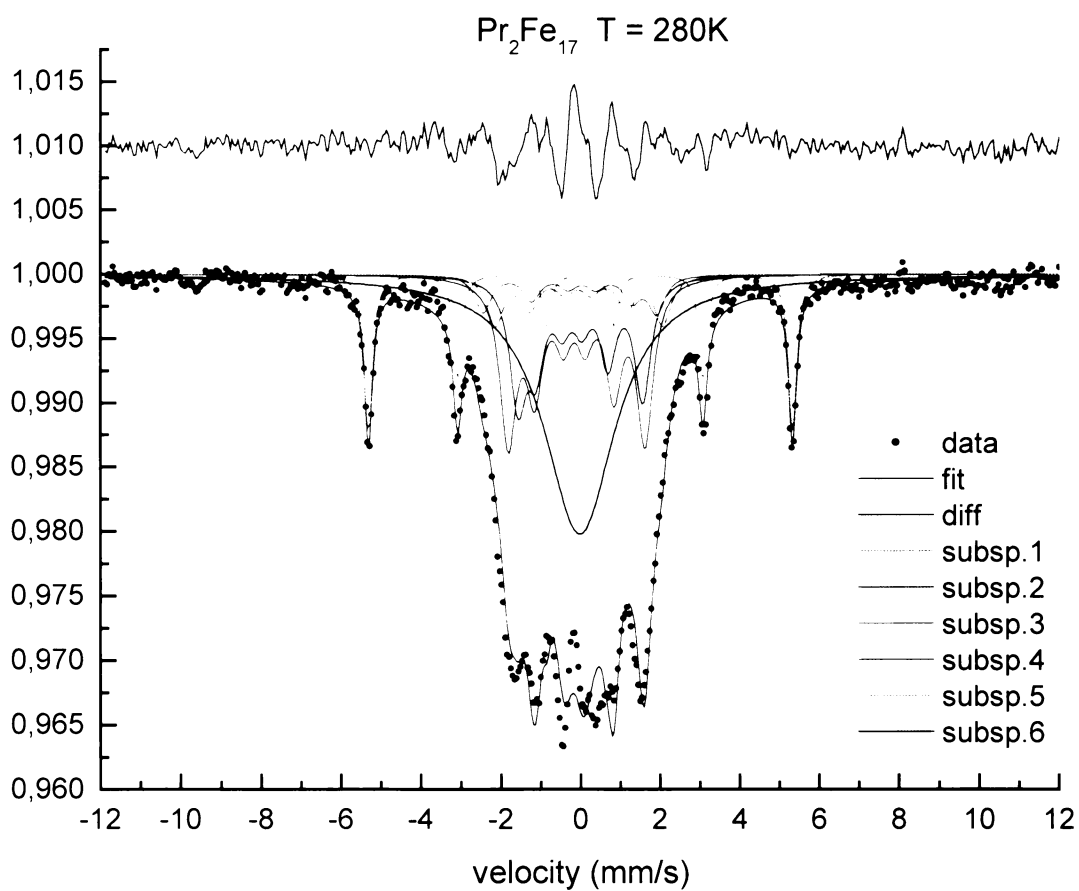
Zdrojový soubor po0510	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	
subsp.1	SX	0,04	-0,04	33,1	12,26
subsp.2	SX	-0,12	-0,03	16,6	29,33
subsp.3	SX	0,09	0,19	11,1	9,76
subsp.4	SX	-0,13	0,11	15,3	29,33
subsp.5	SX	-0,11	0,21	14,9	14,67
Subsp.6	S	0,24			4,61



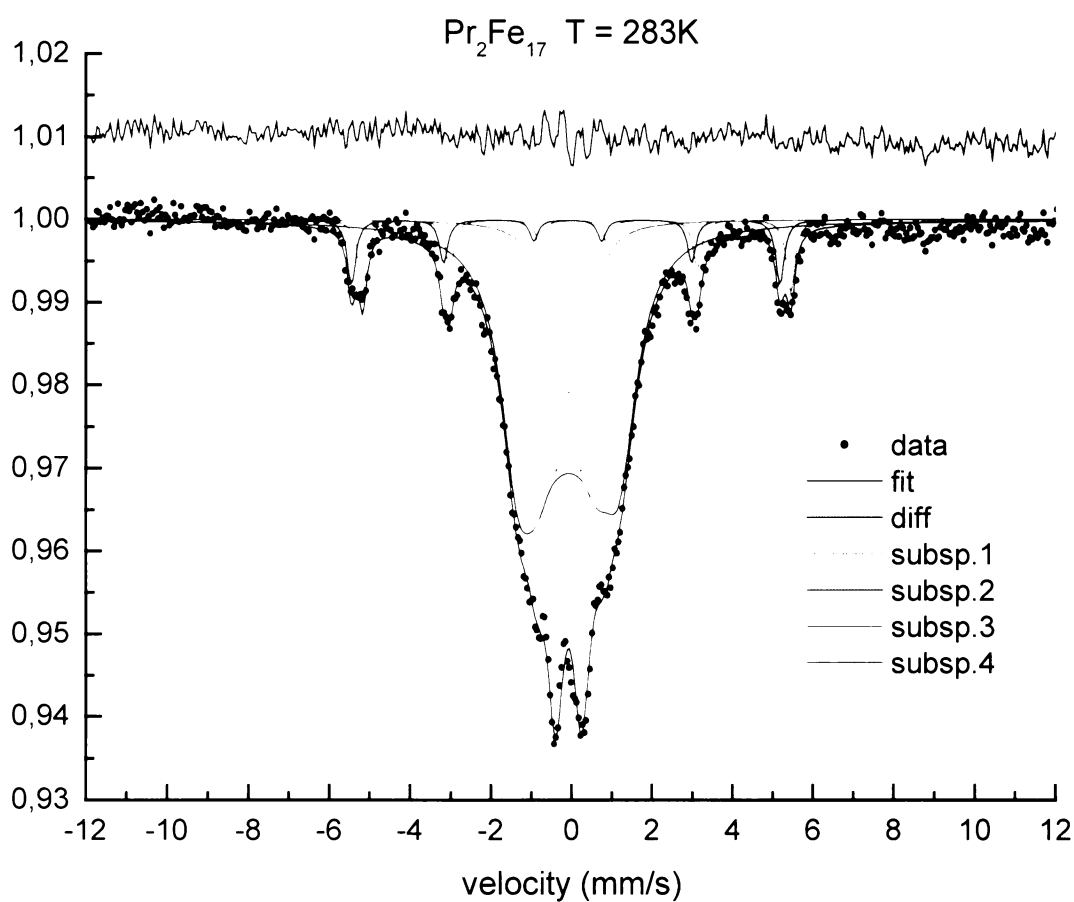
Zdrojový soubor po0520	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	Pozice	
subsp.1	SX	0,09	0,10	33,3	4,2	α - Fe
subsp.2	SX	-0,05	-0,05	33,2	7,8	α - Fe
subsp.3	SX	-0,09	-0,04	15,1	23,4	18f
subsp.4	SX	-0,17	0,08	13,4	22,3	18h
subsp.5	SX	-0,01	0,00	17,6	9,5	6c
subsp.6	SX	-0,07	0,28	13,1	14,9	9d
subsp.7	D	0,15	-0,67		17,8	



Zdrojový soubor		δ	ΔE_Q	B_{HF}	Plocha	Pozice
po0521		(mm/s)	(mm/s)	(T)	%	
subsp.1	SX	0,01	-0,01	33,2	11,5	α - Fe
subsp.2	SX	-0,12	0,00	13,3	24,2	18f
subsp.3	SX	-0,16	0,11	12,0	23,0	18h
subsp.4	SX	0,10	-0,03	15,3	9,8	6c
subsp.5	SX	-0,10	0,22	11,7	15,5	9d
Subsp.6	D	0,04	0,97		16,0	

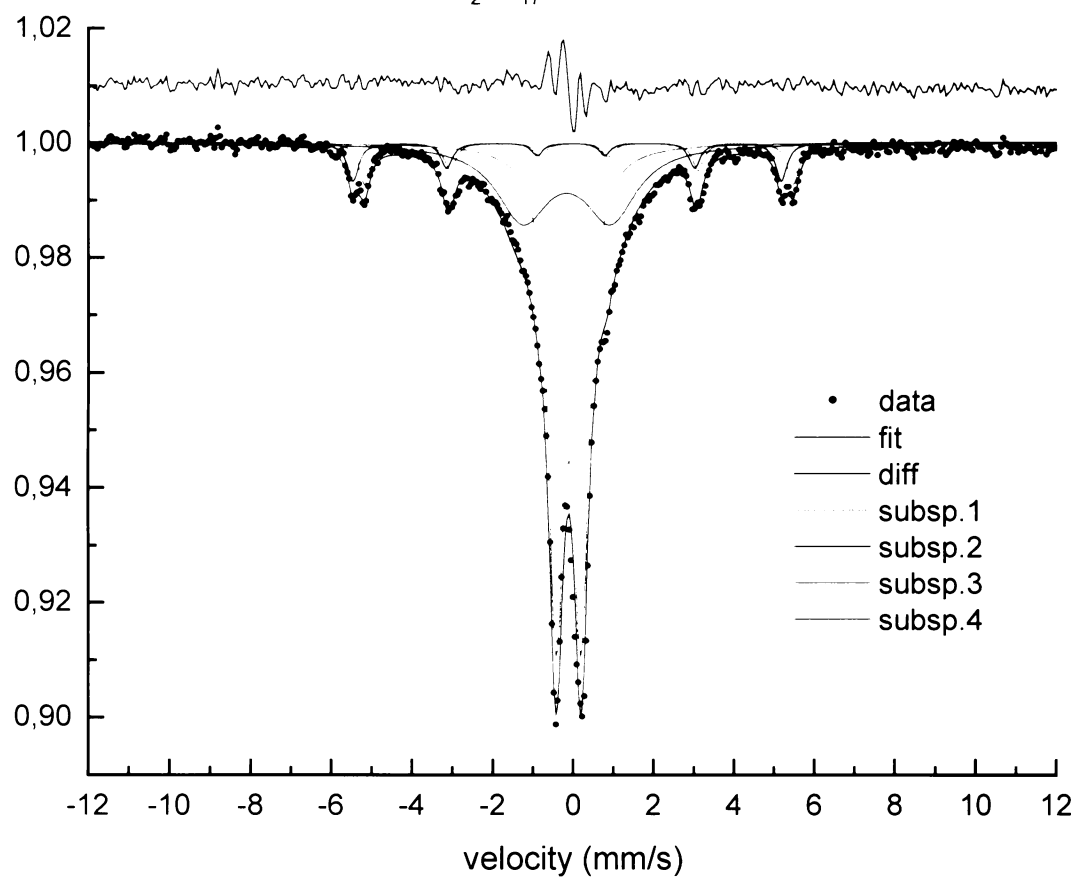


Zdrojový soubor po0512		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %
subsp.1	SX	0,00	0,01	33,0	10,6
subsp.2	SX	-0,11	0,21	9,7	16,6
subsp.3	SX	-0,11	-0,29	13,5	5,2
subsp.4	SX	-0,12	0,06	10,7	22,1
subsp.5	SX	-0,05	0,02	13,1	6,8
Subsp.6	S	-0,02			38,7



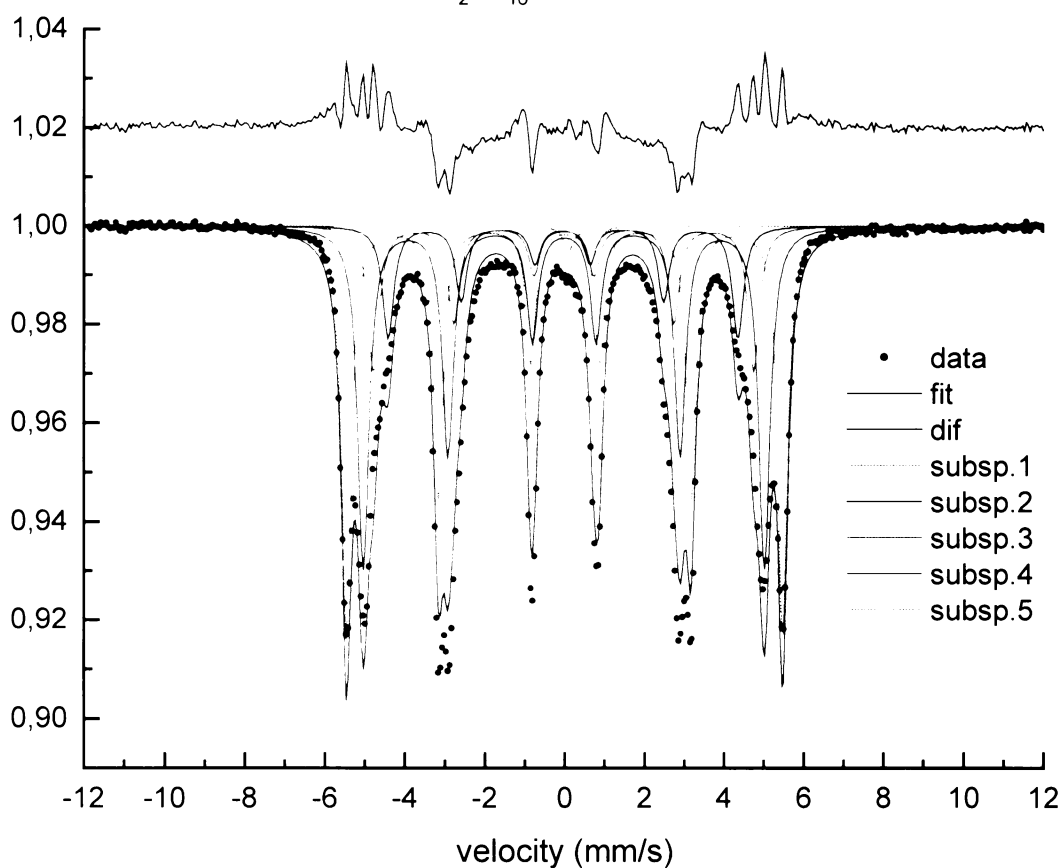
Zdrojový soubor		δ	ΔE_Q	B_{HF}	Plocha
po0523		(mm/s)	(mm/s)	(T)	%
subsp.1	SX	0,09	0,08	33,0	6,4
subsp.2	SX	-0,04	-0,04	33,3	5,6
subsp.3	D	-0,07	0,64		19,5
Subsp.4	SX	-0,09	0,04	7,8	68,6

$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ T = 285K

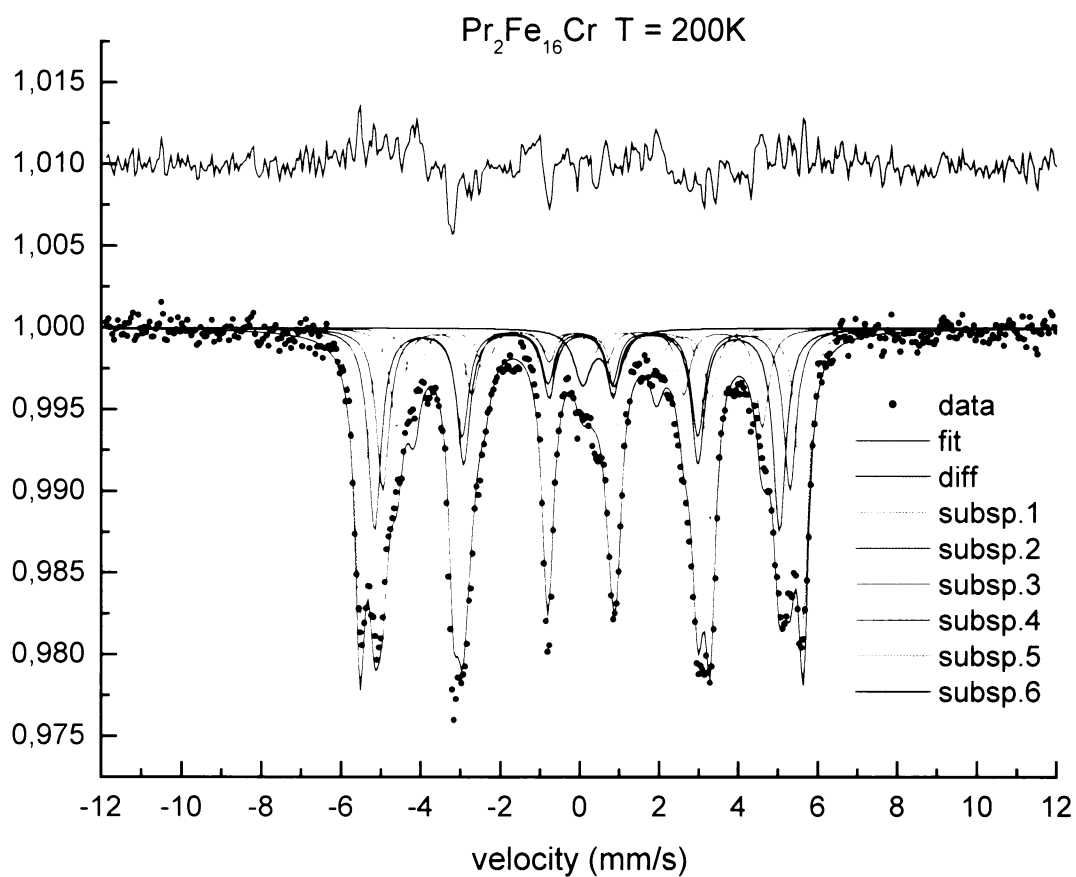


Zdrojový soubor po0522		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %
subsp.1	SX	0,08	0,13	33,1	7,4
subsp.2	SX	-0,10	-0,07	33,1	6,8
subsp.3	D	-0,10	0,62		55,1
Subsp.4	D	-0,16	2,18		30,6

$\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ T = 293K

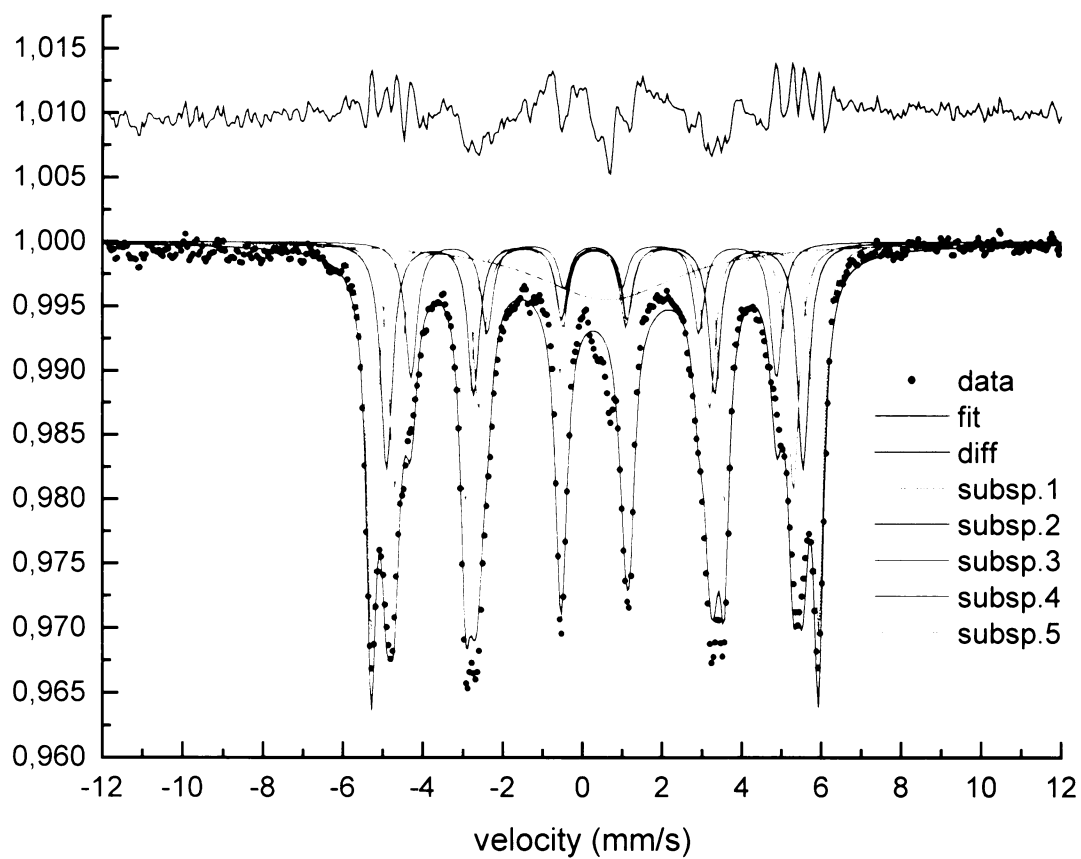


Zdrojový soubor po0402		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %
subsp.1	SX	0,01	0,00	33,9	$36,29 \pm 0,01$
subsp.2	SX	-0,04	0,02	27,2	$11,70 \pm 0,03$
subsp.3	SX	-0,02	0,01	29,6	$15,19 \pm 0,04$
subsp.4	SX	-0,01	0,00	31,2	$35,73 \pm 0,04$
subsp.5	D	0,42	0,66		$1,07 \pm 0,00$

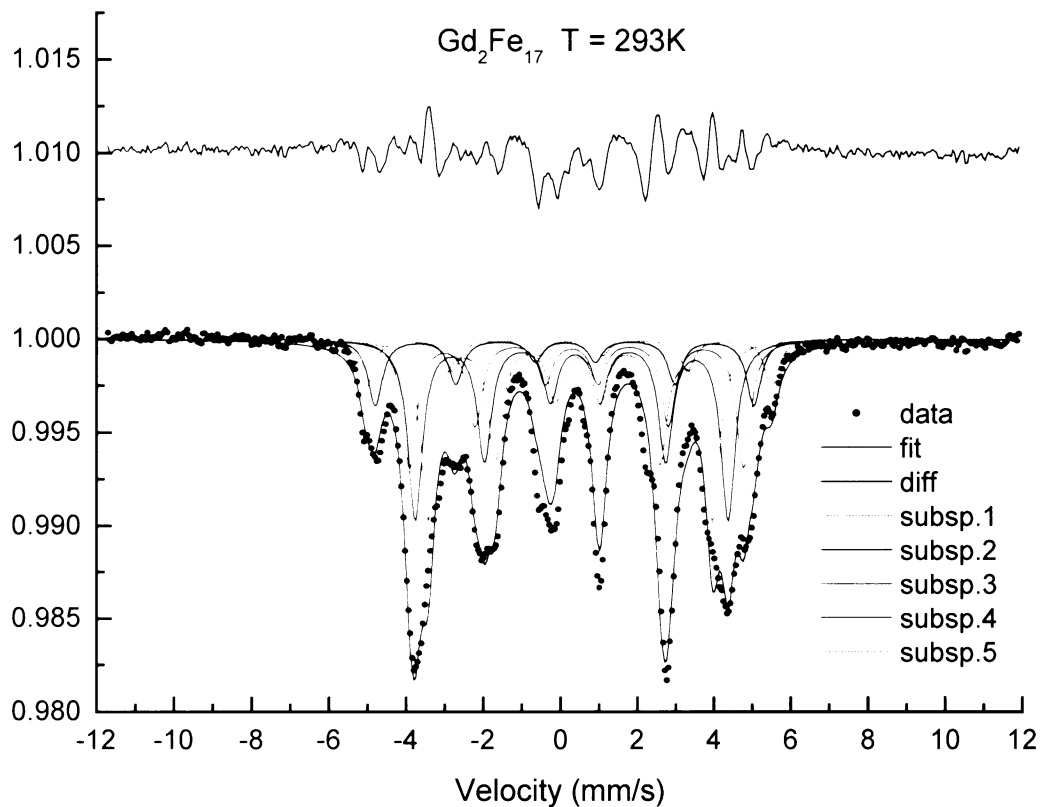


Zdrojový soubor po0503		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %
subsp.1	SX	0,06	0,00	34,6	29 ± 1
subsp.2	SX	-0,01	-0,09	31,7	25 ± 1
subsp.3	SX	-0,02	0,05	28,6	$12 \pm 0,5$
subsp.4	SX	0,09	0,17	31,8	$20 \pm 1,5$
subsp.5	SX	-0,32	-0,19	23,2	$9 \pm 0,4$
Subsp.6	D	0,47	-0,80		$4 \pm 0,5$

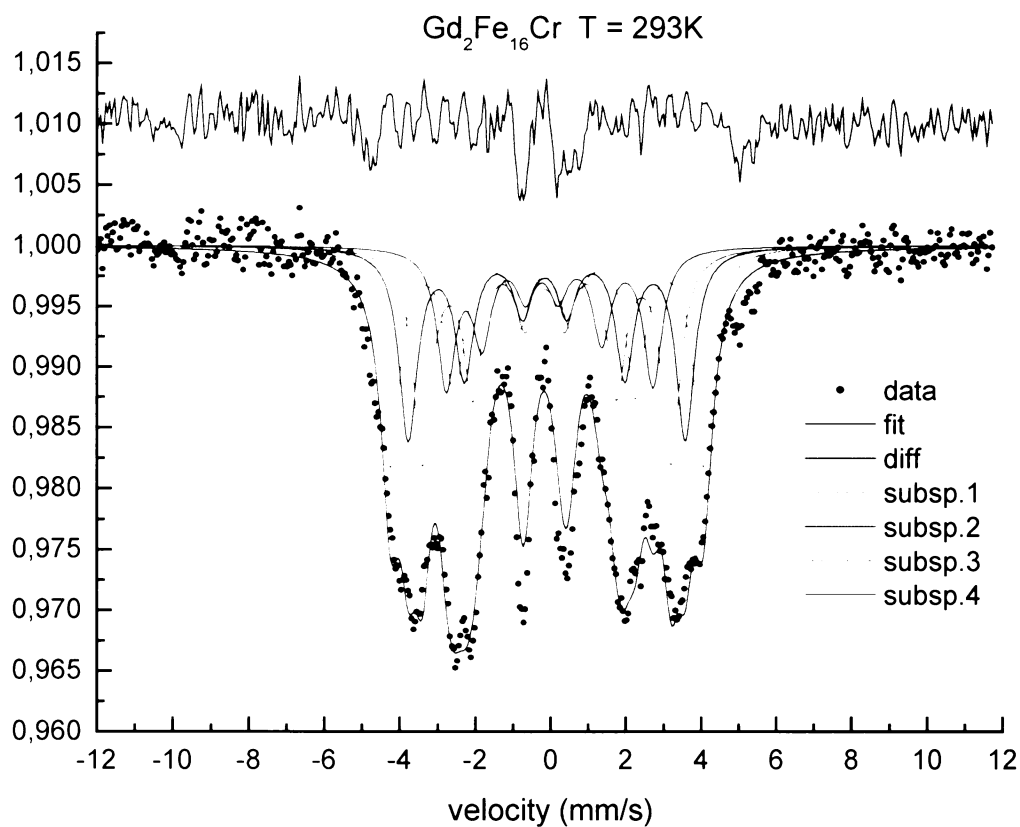
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$ T = 293K



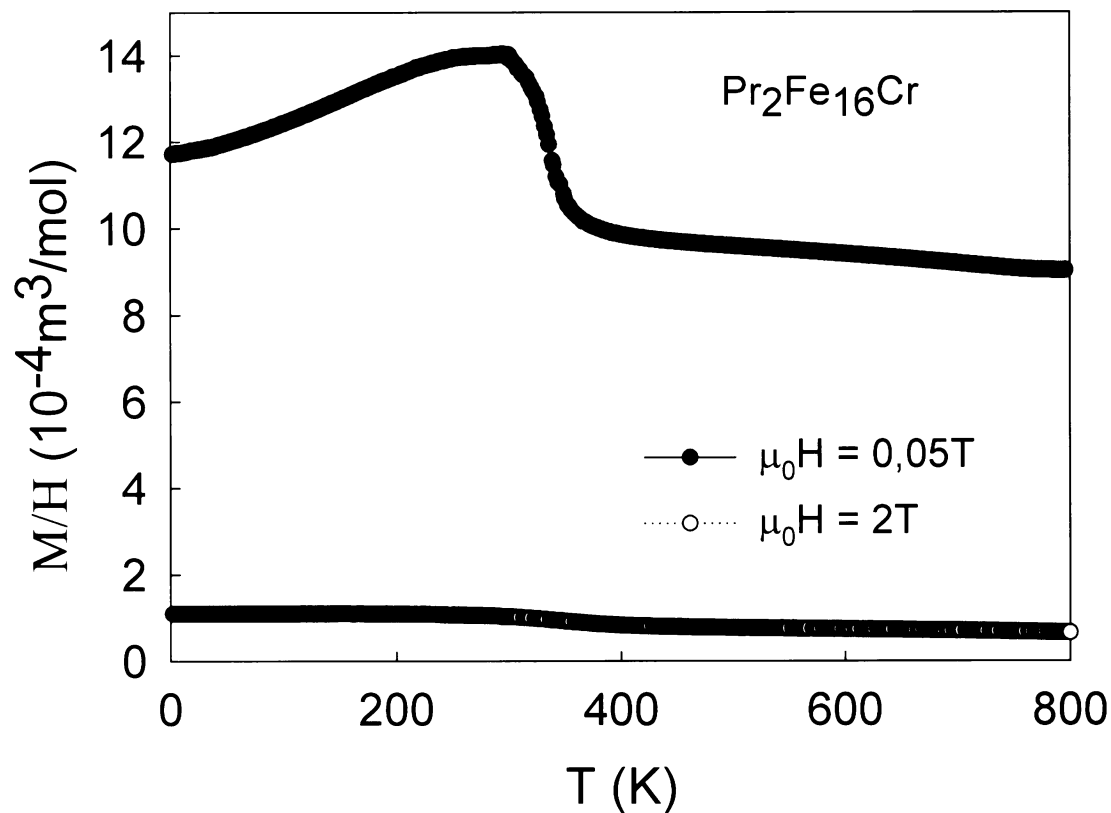
Zdrojový soubor po0504		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %
subsp.1	SX	0,01	0,00	34,0	29,3
subsp.2	SX	-0,04	0,02	31,6	20,2
subsp.3	SX	-0,01	0,00	30,3	22,1
subsp.4	SX	-0,03	0,02	27,7	12,1
subsp.5	S	0,29			16,4



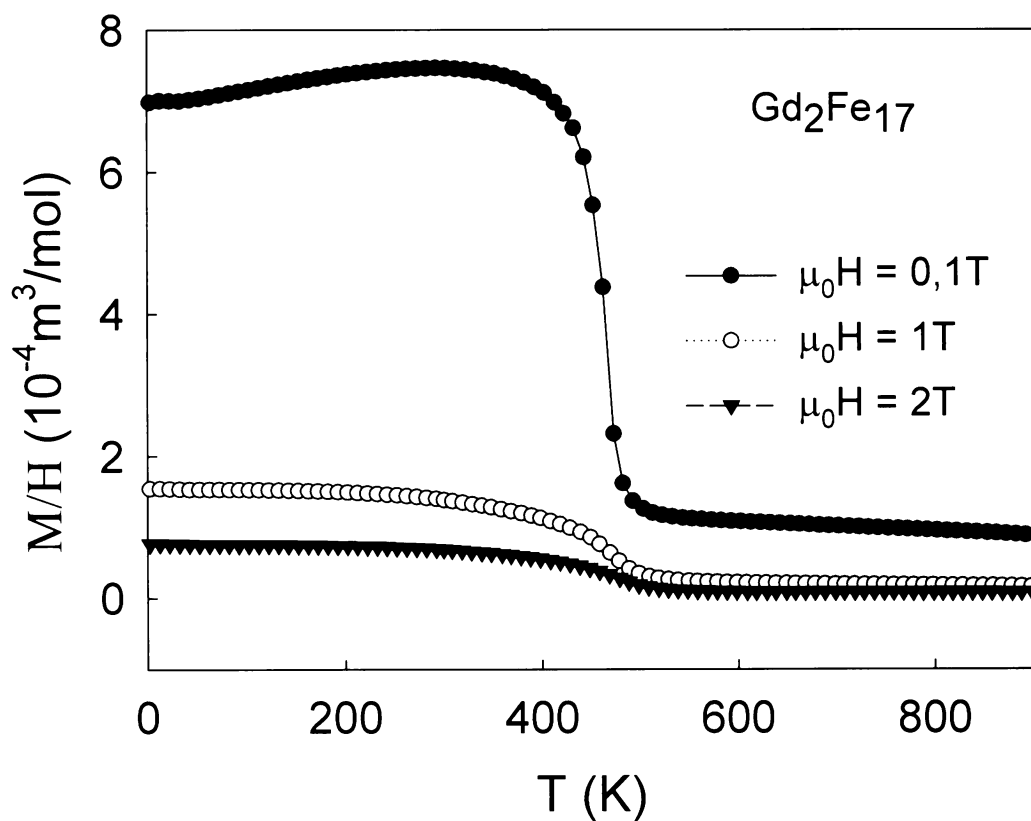
Zdrojový soubor po0514a		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %	Pozice
subsp.1	SX	0,24	0,02	32,7	7,8	α - Fe
subsp.2	SX	0,12	-0,01	30,6	11,1	4f
subsp.3	SX	0,36	0,13	26,9	21,3	6g
subsp.4	SX	0,34	-0,08	25,3	29,9	12j
Subsp.5	SX	0,36	-0,18	22,9	29,9	12k



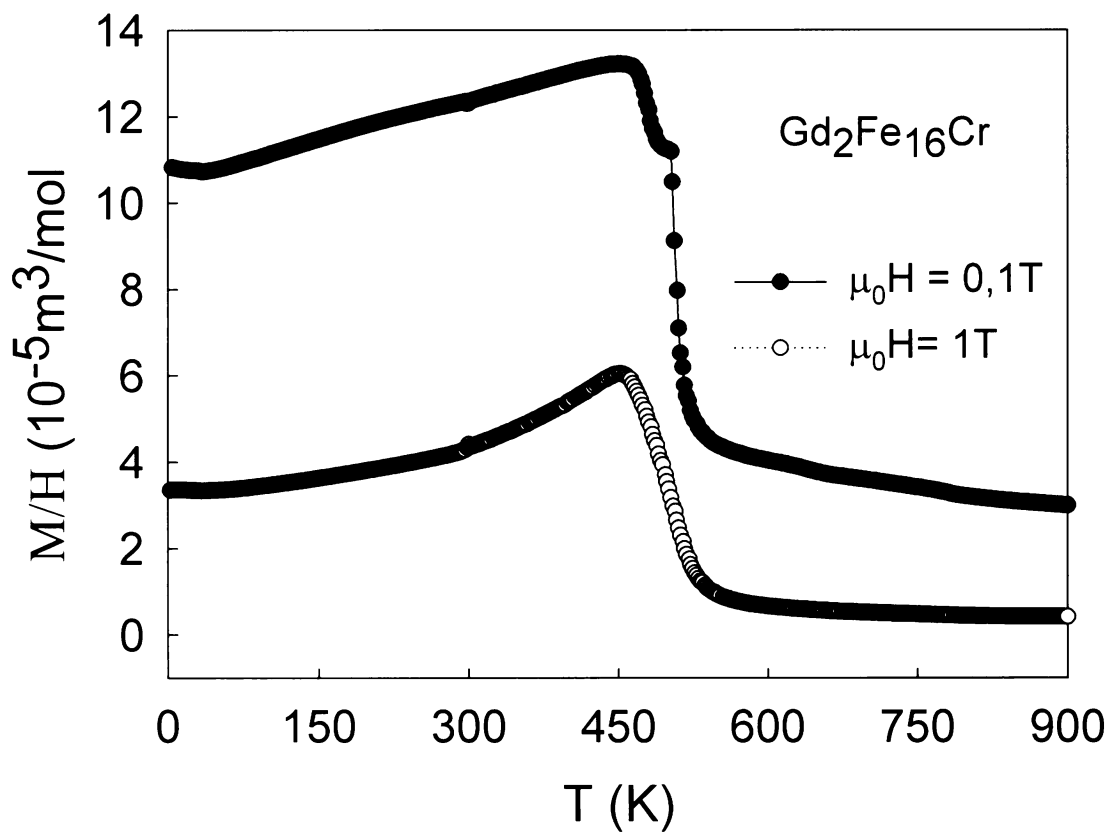
Zdrojový soubor po0515		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Plocha %
subsp.1	SX	-0,11	0,05	25,8	28 ± 1
subsp.2	SX	-0,13	0,06	22,9	25 ± 2
subsp.3	SX	-0,13	0,06	20,5	28 ± 1
Subsp.6	SX	-0,13	0,21	17,5	18 ± 1



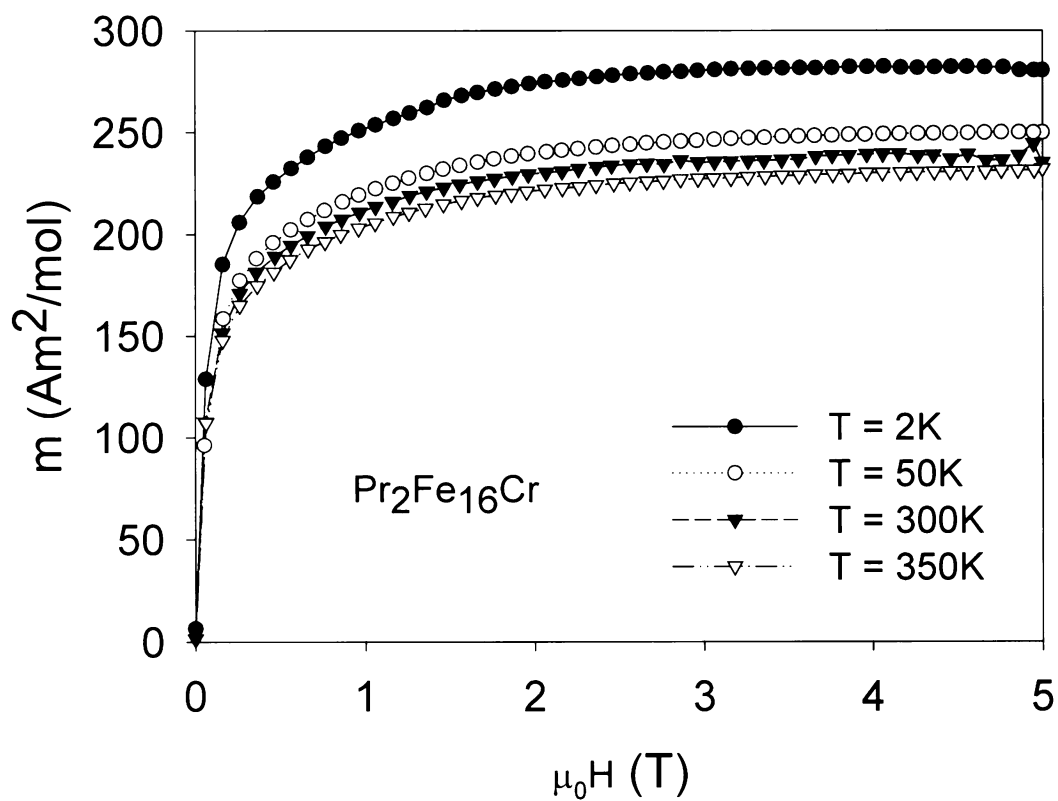
Obr. 5.12 Teplotní průběh M/H sloučeniny Pr₂Fe₁₆Cr



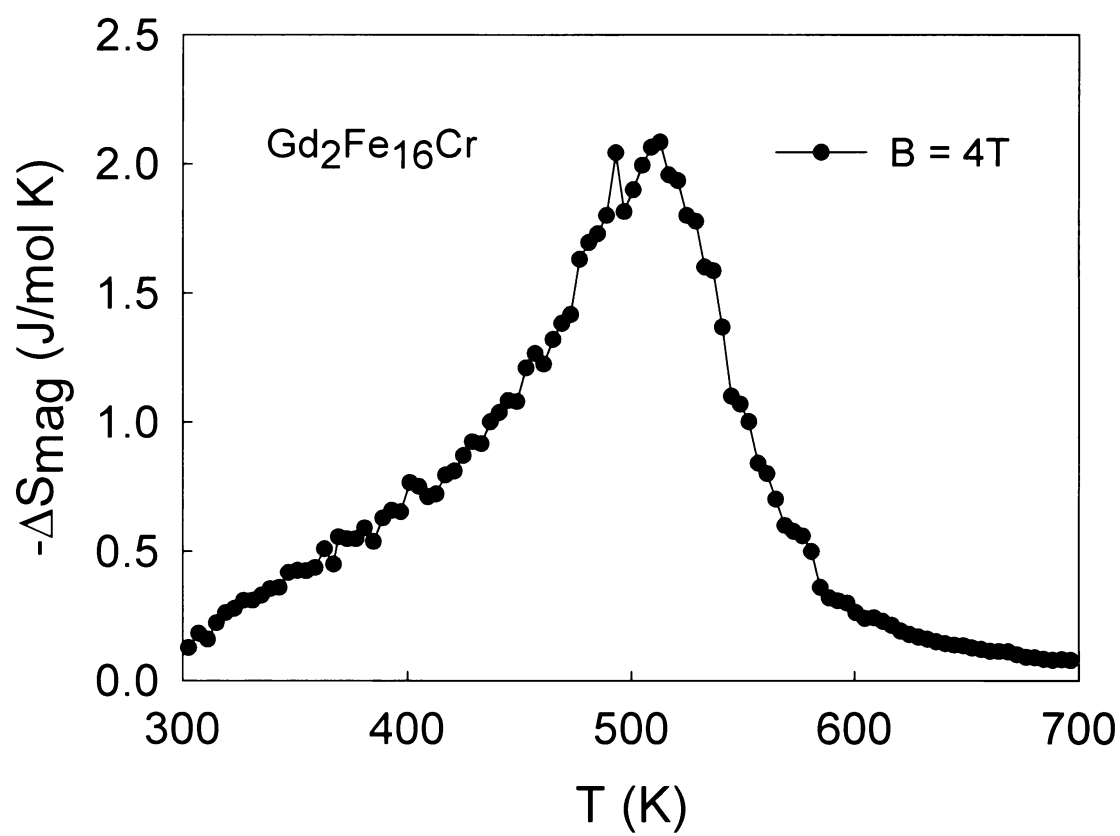
Obr. 5.13 Teplotní průběh M/H sloučeniny Gd₂Fe₁₇



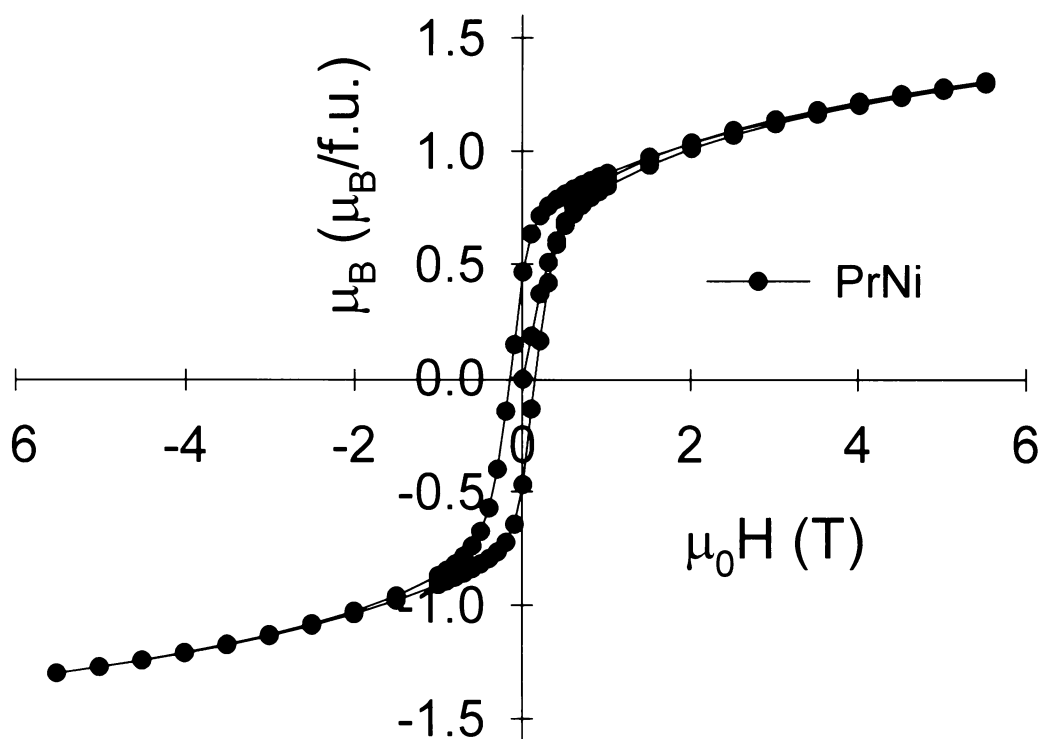
Obr. 5.14 Teplotní průběh M/H sloučeniny $Pr_2Fe_{16}Cr$



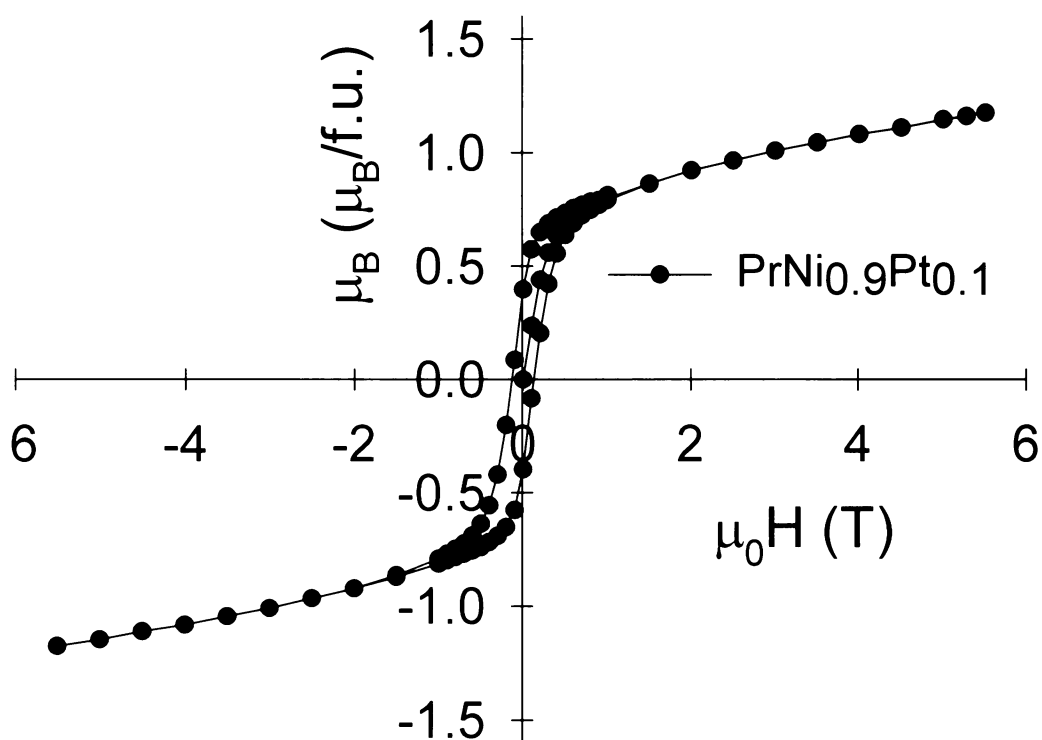
Obr. 5.15 Magnetizační křivky sloučeniny $Pr_2Fe_{16}Cr$



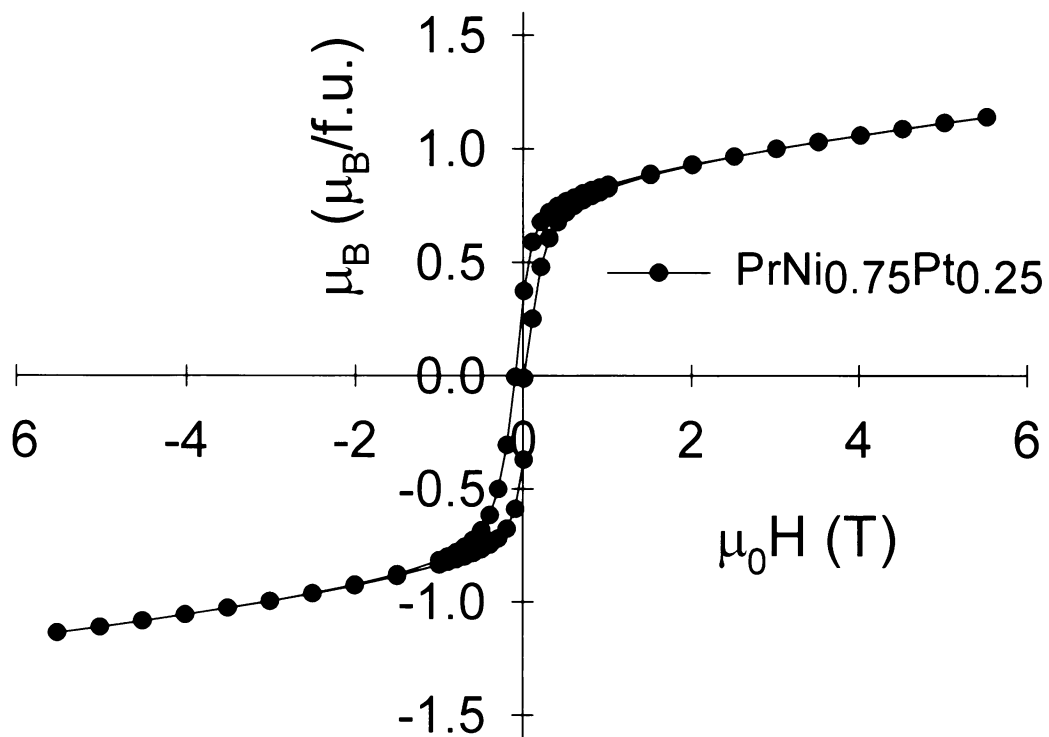
Obr. 5.16 Teplotní vývoj ΔS_{mag} sloučeniny $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$



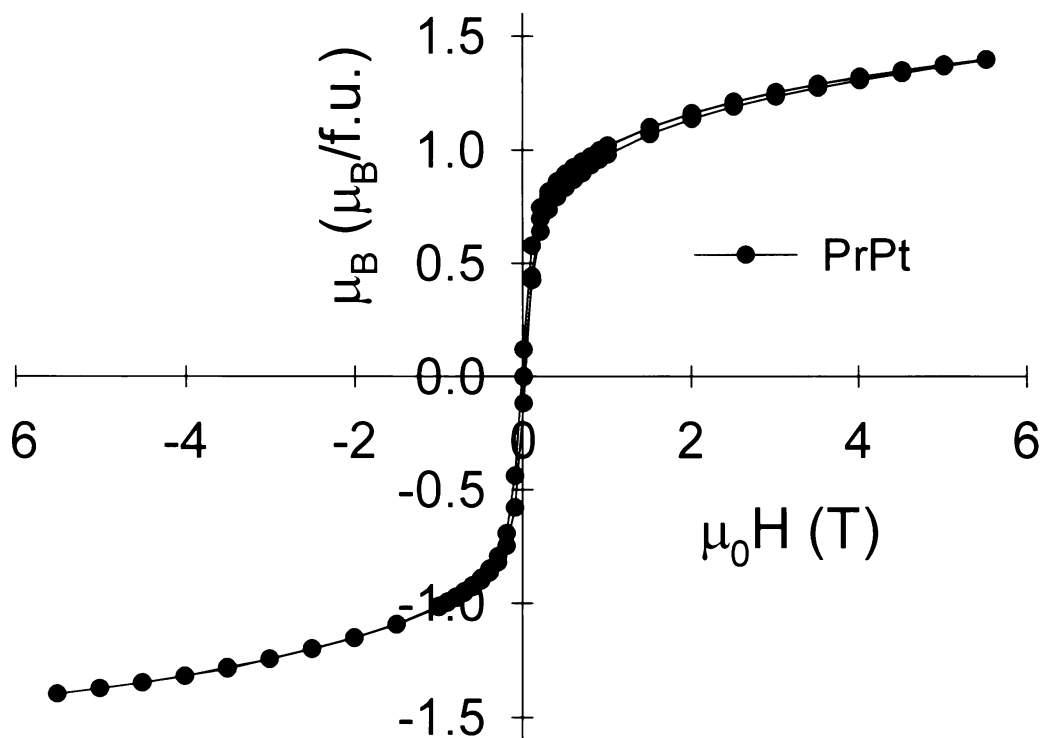
Obr. 5.17 Hysterezní smyčka PrNi při teplotě 2K



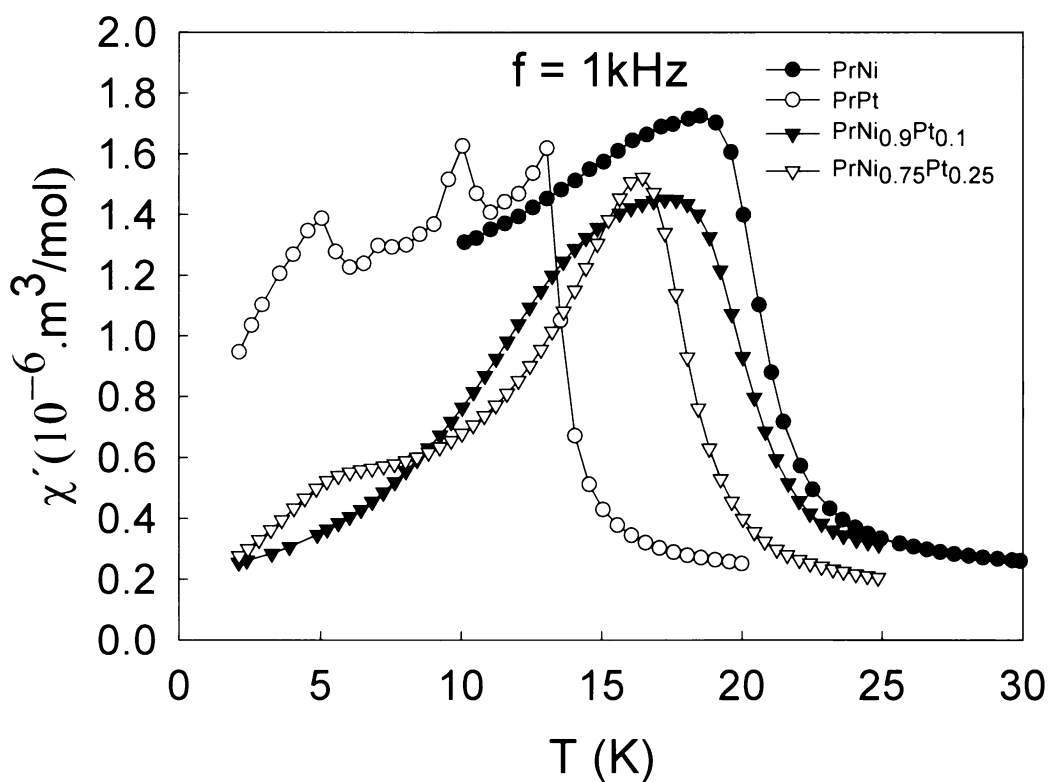
Obr. 5.18 Hysterezní smyčka PrNi_{0.9}Pt_{0.1} při teplotě 2K



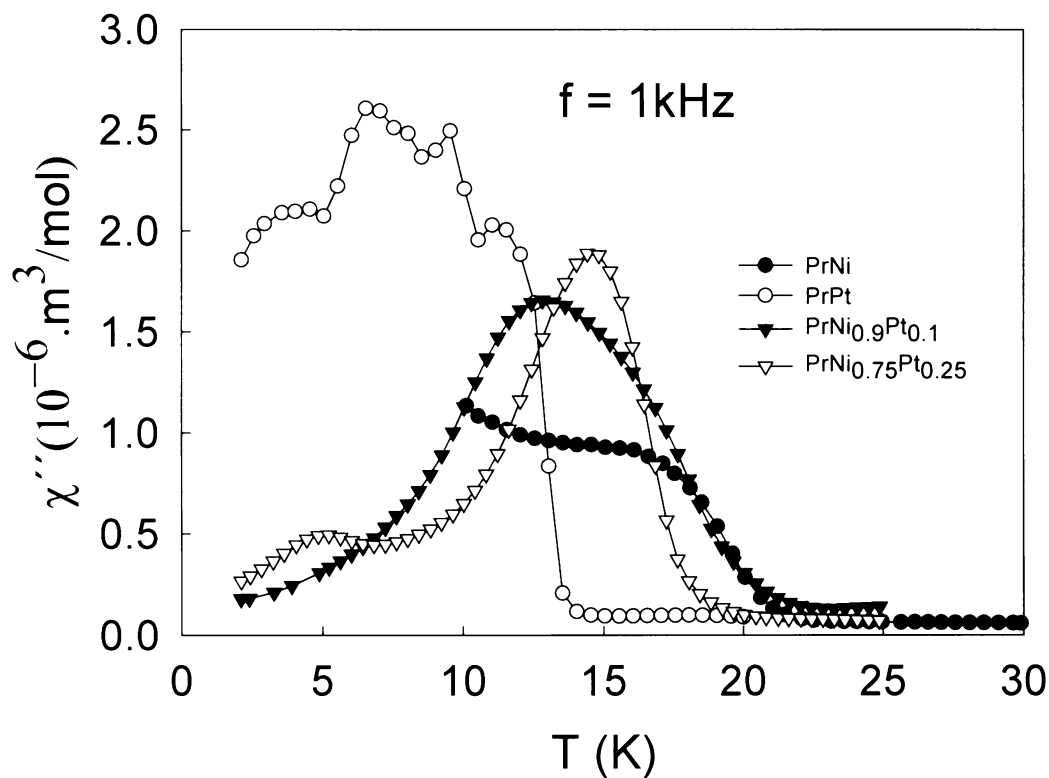
Obr. 5.19 Hysterezní smyčka PrNi_{0.75}Pt_{0.25} při teplotě 2K



Obr. 5.20 Hysterezní smyčka PrPt při teplotě 2K



Obr. 5.21 Reálné složky AC susceptibility sloučenin RET



Obr. 5.22 Imaginární složky AC susceptibility sloučenin RET

Použitá literatura

- [1] A. Castets and D. Gignoux, Solid State Communications, Vol. 44, No. 8, pp. 1329-1334, (1982)
- [2] S. C. Abraham, J. L. Bernstein, R. C. Sherwood, J. H. Wernick and H. J. Williams, Phys. Chem. Solids Pergamon Press (1964). Vol. 25, pp. 1069-1080
- [3] G. Fillion, D. Gignoux, F. Givord, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 44 (1984) 173-18
- [4] Deyuan Zhang, Jinke Tang and K. A. Gschneidner, Journal of the Less-Common Metals, 169 (1991) 45-53
- [5] K. H. J. Buschov and H. H. Van Mal, Journal of the Less-Common Metals 29 (1972)
- [6] A.O. Pecharsky, Yu. Muzharievskyj. K.W. Dennis. K.A. Gschneider, R.W. Mcallum, G. J. Miller, V.K. Pecharsky, Physical Review B Vol.68, 134452 (2003)
- [7] E.S. Clementyev, P.A.Alekseev, P. Allenspach, V.N.Lazukov, Phys. A 74, S589–S591 (2002)
- [8] E.S. Clementyeva, P.A. Alekseev, P. Allenspach, G. Lapertot, V.N. Lazukov, Physica B,
- [9] D. Gignoux, F. Givord and R. Lemaire, F. Tasset, Journal of the Less-Common Metals, 94 (1983) 165-172
- [10] E.S. Clementyev, J. M. Mignot, M. Braden, R. Kahn, G. Lapertot, Physical Review B 1 March (2000) I Vol. 61, No. 9
- [11] E.S.Clementyev, P.A Alekseev, M Braden, J.M. Mignot, G. Lapertot, N. V. Lazukov, I. P. Sadikov, Physical Review B Vol.57, No. 14, (1998)
- [12] S. Clementyev, M. Braden, V.N. Lazukov, P.A. Alekseev, J.M. Mignot, I. P. Sadikov, A. Hiess, G. Lapertot, Physica B 259/261 (1999) 42/43
- [13] V.N. Lazukov, E.V. Nefeodova, V. V. Sikolenko, U. Staub, P. A. Alekseev, M. Braden, K. S. Nemkovski, C. Pradervand, I. P. Sadikov, L. Soderholm, N.N. Tiden, Appl. Phys. A 74, S559–S561 (2002)
- [14] E.Clementyev, P.Allenspach, P.Alekseev, V.Lazukov, ETHZ & PSI, CH-5232 Villigen 2 RRC Kurchatov Institute, 123182 Moscow, Russia

- [15] O. Gutfleisch, K. H. Müller, K. Khlopkov, M. Wolf, A. Yan, R. Schaüfer, T. Gemming, L. Schultz, *Acta Materialia* 54 (2006) 997–1008
- [16] U-In Chung and Jai Young, *Journal of Non-Crystalline Solids* 110 (1989) 203-210
- [17] *Crystal Growth*, W. Bardsley, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin, NHPC 1979, ISBN 0444853715
- [18] <http://www.edmund-buehler.de/english/i-ascherstarrungstechnologie.pml>
- [19] G. Busch, L. Schlapbach and T. H. Von Waldkrich, *Journal of the Less-Common Metals*, 60 (1978) 83 – 89
- [20] C. Lartigua, A. Percheron-Guegan and J. C. Achard, *Journal of the Less-Common Metals*, 113 (1985) 127 – 148
- [21] G Calestani, N Magnani, A Paoluzi, L. Pareti and C Rizzoli, *Physical review B* 68, 054454 (2003)
- [22] P.A. Teplykha, A.N. Pirogova, A. G. Kuchina, A.E. Teplykha, *Physica B*
- [23] Qiti Guo, Ole J. Kleppa, *Journal of Alloys and Compounds* 270 (1998) 212–217
- [24] K. Mori, A. E. Clark, O. D McMasters, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 31-34 (1983) 855-856
- [25] T. H. Jacobs, K. H. J. Buschow, G. F. Zhou, J. P. Liu, X. Li, F. R. de Boer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 104-107 (1992) 1275-1276
- [26] F. Albertiny, F. Bolzoni, A. Pouluzi, L. Pareti, E Zazzoni, *Physica B* 294, 295 (2001) 172-176
- [27] M. Marariu, D.P. Lazar, A. Galatanu, N. Plugaru, V. Kuncser, G. Filoti, G. Gilscher, A. Kottar, *Journal of Alloys and Compounds* 285 (1999) 37–47
- [28] Bo-Ping Hu, J.M.D.Coey, *Journal of the Less-Common Metals*, 117 (1991) 33-3
- [29] <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node71.html>
- [30] M. A. Ruderman and C. Kittel, P.P. 99-102
- [31] K. Yosida, *Phys. Rev.* 106, 893-898 (1957)
- [32] K.H.J. Buschow, *Journal of the Less-Common Metals*, 43 (1975) 55 – 67
- [33] M.D. Kuzmin, A.M. Tishin, Received 11 June 1991; revised 22 October 1991, Moscow

- [34] EMSAT
- [35] W.N. Huang, Ch.Ch. Teng, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 282 (2004) 311–316
- [36] S. Ramakrishnan, K. Ghosh, A.D. Chinchure, V.R. Marathe, and G. Chandra, *Phys. Rev. B* 52, 6784-6795 (1995)
- [37] O. Gutfleisch, K.H. Müller, K. Khlopkov, M. Wolf, A. Yan, R. Schaüfer, T. Gemming, L. Schultz, *Acta Materialia* 54 (2006) 997–1008
- [38] A.V. Kolomiets, K. Miliyanchuk, Ya. Galadzhun, L. Havela, J. Vejpravova, *Journal of Alloys and Compounds* 402 (2005) 95–97
- [39] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidne, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200 (1999) 44/56
- [40] J.C. Gomez, J.R. Fernandez and R.J. Lopez Sánchez, D. Gignoux, *Solid State Communications*, Vol. 59, No. 11, pp. 771-776, 1986.
- [41] A. Castels, D. Gignoux, *Journal of Solid State Chemistry* 31, 197-207 (1980)
- [42] J.M.D. Coey, Physics Department, Trinity College, Dublin 2, Ireland
- [43] Pearson's Handbook Of Crystallographic Data For Intermetallic Phases
- [44] http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-1013104-132902//1.CHAPTER_1.pdf
- [45] K. Cherifa, S. Zemnia, Ja. Dhahria, Je. Dhahria, M. Oumezzinea, M. Ghediraa, H. Vincentb, *Journal of Alloys and Compounds* 396 (2005) 29–33
- [46] Splat cooling and metastable phases H. Johnes, Department of Metallurgy, University of Sheffield, St George's Square, Sheffield S1 3 JD, UK
- [47] Základní procesy růstu monokrystalů pro optoelektroniku, Jan Novotný, Academia Praha 2003, ISBN 80-200-1030-0
- [48] Simulation of Industrial Crystal Growth by the Vertical Bridgman Method <http://www.mathematik.uni-freiburg.de/IAM/homepages/alfred/BSSBBDK.html>
- [49] D.S. Robertson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 5, 1972.
- [50] Fyzikální chemie II, J.P. Novák, ISBN 80-7080-436-X

- [51] <http://fry.mstu.cz/skola/fmm1/Fmm2000leto/Ernest/workXray.htm>
- [52] Základy strukturní analýzy, V. Valvoda, Karolinum, Praha 1992, ISBN 80-7066-648-X
- [53] <http://www.xray.cz/kfes/vyuka/lp/pd.htm>
- [54] R.L. Mössbauer, Hyperfine Interaction 126 (2000) 1-12
- [55] R.L. Mössbauer, Z. Physic 151, 124 1958
- [56] From a Strange Effect to Mössbauer Spectroscopy, U. Gonser
- [57] Termodynamika pevných látek, B. Sprušil, SPN Praha 1982, 1014-2044
- [58] http://cs.wikipedia.org/wiki/Doppler%C5%AFv_jev
- [59] Úvod do moderní fyziky, A. Beiser, Academia Praha 1978
- [60] Úvod do fyziky pevných látek, Charles Kittel, Academia Praha 1985
- [61] http://cmd.karlov.mff.cuni.cz/jlms/CZ/Default_cz.htm
- [62] <http://www.qdusa.com/pdf/brochures/heat.pdf>
- [63] <http://www.qdusa.com/pdf/brochures/mag.pdf>
- [64] <http://www.int.pan.wroc.pl>
- [65] <http://www.qdusa.com/products/brochures/vsmappnote9-05.pdf>
- [66] <http://www.uni-graz.at/exp3www/maggallery.htm>
- [67] G. Wiliam, Jenks, Ian M. Thomes and John P. Winkswow, Deptment of Physics, Vandebilt University, Nashville, Tennessee, USA
<http://www.vanderbilt.edu/lsp/abstracts/jenks-eap-1997.htm>
- [68] <http://www.qdusa.com/resources/pdf/1078-201.pdf>
- [69] Ji-Jun Sun, De-Sheng Xue, Xiao-Zhou Zhang and Fa-Shen Li, Solid State Communications, Vol. 85, No. 11, pp. 979-981, (1993).
- [70] D.Gignoux, J.C.Gomez_Sal, Physycal Review Vol 30, No 7, (1984)
- [71] J.C.Gomez_Sal, Physycal Review Vol 30, No 7, (1984)
- [72] A.I.C. Persiano, J.D. Ardisson, F.A. Batista, C.C. Colucci, S. Gama, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 136 (1994) 149-157
- [73] O. Tegusa, E. Brucka, L. Zhanga, Dagulaa, K.H.J. Buschowa, F.R. de Boera Physica B 319 (2002) 174–192
- [74] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. A 43, 3161–3164 (1991)
- [75] Základy algoritmizace a programování, Vladimír Beneš, Miroslav Machalický, Jiří Vogel, Ústav technické matematiky
- [76] S. Sülkow, I. Prasad, M.C. Aronson, S Bogdanovich. J.L. Sarrao, Z. Fisk, Physycal Review B, Vol. 62, No. 17 (2000)

[77] J.S. Kouvel, M.E. Fischer, Physical Review B 136, A1626 (1964)