

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Milan Klicpera

Vývoj magnetických vlastností ve sloučeninách $\text{Pr}(\text{Ni,Cu})\text{Al}$

Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce:
Doc. Mgr. Pavel Javorský, Dr.

Studijní program: Obecná fyzika

2009

Děkuji Doc. Mgr. Pavlu Javorskému, Dr. za jeho trpělivost, ochotu a pomoc, kterou mi poskytl při měření a tvorbě mé bakalářské práce.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne

.....
Milan Klicpera

Obsah

1. Úvod	5
2. Teorie	6
2.1 Vzácné zeminy	6
2.2 Krystalové pole	6
2.3 Magnetické interakce	6
2.4 Magnetické uspořádání	8
2.5 Rozptyl záření na krystalu	9
3. Předchozí výsledky	10
3.1 Sloučeniny RTX	10
3.2 $RNiAl$ a $RCuAl$	10
3.3 $RNi_{1-x}Cu_xAl$	11
3.4 $PrNiAl$ a $PrCuAl$	12
4. Experimentální metody	14
4.1 Příprava vzorku	14
4.2 Rentgenová difrakce	15
4.3 Magnetická měření	15
4.4 Měření měrného tepla	16
5. Výsledky měření a diskuze výsledků	17
5.1 Rentgenová difrakce	17
5.2 Magnetická měření	18
5.3 Měření měrného tepla	22
6. Závěr	25
Literatura	26

Název práce: Vývoj magnetických vlastností ve sloučeninách Pr(Ni,Cu)Al
Autor: Milan Klicpera
Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek
Vedoucí bakalářské práce: Doc. Mgr. Pavel Javorský, Dr.
e-mail vedoucího: javor@mag.mff.cuni.cz

Abstrakt:

Předmětem této práce je studium strukturních a magnetických vlastností sloučeniny PrNi_{0.7}Cu_{0.3}Al, jež je součástí širší studie systému Pr(Ni,Cu)Al. Připravili jsme sloučeninu PrNi_{0.7}Cu_{0.3}Al tavením v obloukové peci. Vzorek jsme pro zvýšení čistoty žíhali. Rentgenovou práškovou difrakcí jsme ověřili strukturu sloučeniny a určili její mřížové parametry. Na vzorku jsme provedli měření magnetizace, magnetické susceptibility a měrného tepla v závislosti na teplotě a na vnějším magnetickém poli do 14 T. Z naměřených závislostí jsme usoudili na antiferromagnetické uspořádání sloučeniny pod Néelovou teplotou 3.4 K. V paramagnetické oblasti jsme určili efektivní magnetický moment a paramagnetickou Curiovu teplotu.

Klíčová slova: magnetizace, susceptibilita, měrné teplo.

Title: Development of magnetic properties in Pr(Ni, Cu)Al compounds
Author: Milan Klicpera
Department: Department of Condensed Matter Physics
Supervisor: Doc. Mgr. Pavel Javorský, Dr.
Supervisor's e-mail address: javor@mag.mff.cuni.cz

Abstract:

The subject of this work is been the study of structural and magnetic properties of PrNi_{0.7}Cu_{0.3}Al compound that is a part of a more complex study of Pr(Ni,Cu)Al system. We prepared the compound PrNi_{0.7}Cu_{0.3}Al by melting in the arc furnace. We annealed the sample to increase the purity of the compound. We verified the crystal structure and we specified lattice parameters using the powder X-ray diffraction. We take measurements of magnetization, magnetic susceptibility and specific heat depending on temperature and on external magnetic field to 14 T. We inferred from measured dependencies that the ordering of the compound is antiferromagnetic under the Néel temperature of 3.4 K. We evaluated the effective magnetic moment and the paramagnetic Curie temperature in the paramagnetic region.

Keywords: magnetization, susceptibility, specific heat.

1. Úvod

Sloučeniny obsahující prvky s částečně zaplněnými elektronovými $4f$ a $5f$ slupkami (lanthanoidy a aktinoidy) vykazují mnohé zajímavé fyzikální vlastnosti, např. obří magnetorezistenci, koexistenci supravodivosti s magnetickým uspořádáním a mnohé další. Vlastnosti těchto sloučenin jsou dány jednak charakterem nezaplňené f -slupky, jednak krystalovým okolím, tj. vzdáleností a symetrií ostatních atomů téhož prvku i atomů dalších prvků. Je proto mnohdy velmi zajímavé sledovat vývoj fyzikálních vlastností při změnách krystalového okolí.

Ternární sloučeniny tvoří velké množství strukturních typů, mnohé z nich však krystalizují ve stejném strukturním typu. Substitucí některého prvku sloučeniny se může změnit počet elektronů v systému, mohou se měnit i meziatomové vzdálenosti při zachování strukturního typu. Substituce prvku za jiný, který s ním sousedí v periodické tabulce, tedy přidávání nebo ubírání elektronů ve sloučenině, může výrazně změnit magnetické vlastnosti sloučeniny.

Tato práce se zaměřuje na magnetické chování ternárních intermetalických sloučenin RTX (R je vzácná zemina, T značí přechodový d -kov a X značí p -kov) krystalizujících v hexagonální struktuře typu $ZrNiAl$. Předchozí studie systémů $R(Ni,Cu)Al$ ukazují často velmi složité a překvapivé magnetické chování těchto sloučenin, jehož podstata nebyla dosud uspokojivě vysvětlena. Zajímavé je především vymizení dalekodosahového magnetického uspořádání pro určité koncentrace Cu ve sloučeninách pro $R = Tb, Dy, Er$. Tento jev se zdá být nezávislý na atomu vzácné zeminy. Z poslední studie zaměřené na magnetickou strukturu $PrCuAl$ se však zdá, že pro praseodym by tomu tak být nemuselo. Také teplota magnetického uspořádání u $PrCuAl$ a $PrNiAl$ se vymyká obecnému očekávání. Z těchto důvodů bude zajímavé sledovat magnetické vlastnosti pseudoternárních sloučenin $PrNi_{1-x}Cu_xAl$, kde se bude substituovat měď za nikl.

Na připravených vzorcích se, po ověření jejich složení pomocí rentgenové difrakce, měřila závislost magnetizace na teplotě při různých magnetických polích, závislost magnetizace na magnetickém poli při různých teplotách, závislost střídavé susceptibility na teplotě při konstantním vnějším magnetickém poli a při konstantních frekvencích, a závislost měrného tepla na teplotě při různých magnetických polích.

Práce je rozdělena do 6 kapitol. V druhé kapitole jsme se snažili stručně vysvětlit základní pojmy týkající se vzácných zemin, uspořádání magnetických momentů v látce v důsledku jejich interakcí, a rozptylu záření na krystalu.

Ve třetí kapitole jsou uvedeny některé předchozí výsledky zkoumání ternárních intermetalických sloučenin vzácných zemin, především pak sloučenin $R(Ni,Cu)Al$.

Ve čtvrté kapitole je uveden stručný přehled experimentálních metod včetně přípravy vzorků pro tyto metody.

V páté kapitole jsou uvedeny výsledky měření a jejich diskuze.

2. Teorie

2.1 Vzácné zemin

Z historických důvodů se pojmem “vzácné zemin” označují prvky skandium (Sc^{21}), yttrium (Y^{39}) a lanthanoidy, což jsou prvky, které se nachází v periodické tabulce mezi lanthanem (La^{57}) a luteciem (Lu^{71}). Lanthanoidy se obvykle dělí na lehké - La^{57} Eu^{63} – a na těžké vzácné zemin – Gd^{64} Lu^{71} .

Pro lanthanoidy platí, že se vzrůstajícím atomovým číslem se jejich atomový poloměr zmenšuje (tzv. lanthanoidová kontrakce). Elektronová konfigurace těchto atomů může být obecně popsána jako:

$$[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^N.$$

Pouze $4f$ elektrony jsou odpovědné za magnetický moment atomů. Proto se magnetické chování vzácných zemin mění podle zaplnění elektronové $4f$ slupky.

2.2 Krystalové pole

V krystalickém prostředí okolní ionty a elektrony vzácných zemin produkují elektrické pole, které působí na $4f$ elektrony. Toto pole se nazývá “krystalové pole” a má symetrii danou symetrií pozice vzácnozeminných iontů v krystalové mřížce. Ve vzácných zeminách jsou však $4f$ momenty dobře stíněny $5d$ a $6s$ slupkami, a tedy jejich krystalové pole je relativně slabé.

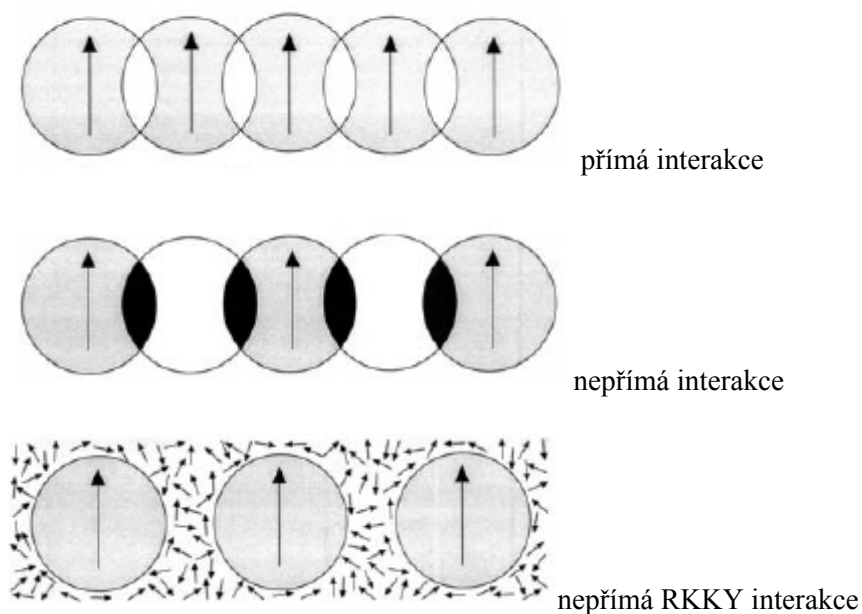
K určení energetických hladin a vlastních funkcí iontů vzácných zemin v krystalovém poli počítáme maticový element Hamiltoniánu mezi volnými ionty. Hamiltonián krystalového pole může být vyjádřen jako např. v [1]:

$$\hat{H}_{\text{CF}} = \sum_{n,m} B_n^m \hat{O}_n^m, \quad (1)$$

kde B_n^m a O_n^m jsou parametry a operátory krystalového pole.

2.3 Magnetické interakce

Upořádání magnetických momentů v látce má původ ve vzájemné interakci těchto momentů. V látkách existují dva základní typy vzájemné interakce: přímá a nepřímá. Speciálním typem nepřímé interakce je tzv. RKKY interakce. (Obrázek č.1)



Obrázek č.1: Základní typy vzájemné interakce (Obrázek převzat z [2]).

Přímé překrytí $4f$ elektronových slupek je u sloučenin vzácných zemin zanedbatelné (kvůli prostorové lokalizaci $4f$ funkcí vzhledem ke vzdálenosti sousedních iontů a kvůli stínění $5d$ a $6s$ slupkami). Proto se přímá interakce (typická např. pro $3d$ kovy) obvykle nepovažuje za určující pro magnetické uspořádání těchto materiálů.

O to větší význam má nepřímá interakce. Je mnoho druhů nepřímých interakcí, pro nás je obzvláště důležitá RKKY interakce (Obrázek č.1), slabá interakce zprostředkovaná vodivostními elektrony. Tyto elektrony jsou spinově polarizované magnetickými momenty v jejich okolí. Polarizace vodivostních elektronů se šíří krystalem a osciluje podle vzdálenosti od původního magnetického iontu. Polarizované elektrony pak interagují s dalšími sousedními magnetickými momenty. Tento typ interakce je velmi důležitý v uspořádání magnetických momentů dobře lokalizovaných elektronů a hojně se uplatňuje u lanthanoidů a jejich sloučenin. Podrobnější výklad je uveden např. v Ashcroftovi [2].

Další typ vzájemné interakce vzácnozeminných iontů popisuje Campbell [3]. Předpokládáme zde interakci mezi $4f$ magnetickými momenty, která je zprostředkována $5d$ elektrony vzácných zemin. V důsledku vazby mezi $4f$ a $5d$ elektrony je indukován lokální d -moment. Protože u vzácných zemin jsou $5d$ elektrony značně nelokalizované a jejich vlnové funkce se mohou překrývat, můžeme uvažovat zanedbatelnou přímou vzájemnou interakci. Ve sloučeninách s přechodovým kovem můžeme také uvažovat výměnu mezi $5d$ slupkou vzácné zeminy a d slupkou přechodového kovu, jež by vedla k zesílení interakce tohoto typu.

2.4 Magnetické uspořádání

Vzájemné magnetické interakce mezi magnetickými ionty mohou vést k jejich pravidelnému uspořádání. K magnetickému uspořádání může ovšem dojít pouze při dostatečně nízkých teplotách, kdy magnetické interakce převáží nad tepelným chaosem. Nad teplotou magnetického uspořádání se látky chovají jako paramagnetika. V paramagnetických látkách jsou dipólové momenty orientovány zcela náhodně v důsledku tepelných fluktuací. Celkový magnetický moment látky je tedy v nulovém vnějším magnetickém poli nulový. V nenulovém poli se jednotlivé dipólové momenty natáčí ve směru pole a vzniká celkový magnetický moment látky natočený ve směru vnějšího pole. V paramagnetickém stavu je závislost susceptibility χ na teplotě T popsána Curie – Weissovým zákonem:

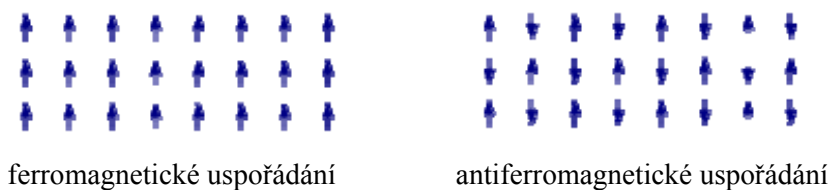
$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2 \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B (T - \theta_p)} + \chi_0 = \frac{C}{(T - \theta_p)} + \chi_0, \quad (2)$$

kde μ_{eff} je efektivní magnetický moment, θ_p je paramagnetická Curiova teplota a χ_0 je člen řádu $10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (hodnoty měřené susceptibility se pohybují zhruba v řádu $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$), který zahrnuje Pauliho paramagnetický příspěvek k susceptibilitě a Van Vleckovu susceptibilitu. V případě polykrystalického materiálu χ_0 závisí také na magnetokrytalové anizotropii.

Kromě výše zmíněného paramagnetismu látek, jež obsahují magnetické ionty, pozorujeme také paramagnetismus vodivostních elektronů (Pauliho paramagnetismus) [3]. Ten však k celkové magnetizaci přispívá mnohem méně a projevuje se zejména u látek bez magnetických iontů.

Při tzv. kritické teplotě (pro ferromagnetika tzv. Curiova teplota T_C , pro antiferromagnetika tzv. Néelova teplota T_N) jsou tepelné fluktuace tak malé, že se magnetické dipóly začnou orientovat a v látce může docházet k uspořádání magnetických momentů. Rozlišujeme dva základní typy magnetického uspořádání: ferromagnetismus a antiferromagnetismus.

Ferromagnetické materiály vykazují spontánní magnetizaci. Ve ferromagnetikách vznikají magnetické domény, v nichž jsou magnetické dipóly shodně orientovány. Doména má spontánní magnetický moment, tedy nenulový magnetický moment i v nulovém vnějším magnetickém poli. Spontánní magnetický moment je způsoben pravidelným uspořádáním magnetických momentů. (Obrázek č.2) V nulovém vnějším magnetickém poli je směr magnetických momentů jednotlivých domén různý. Tedy výsledný magnetický moment látky je nulový. Ve slabém vnějším poli dochází k rozšiřování hranic domén, které mají magnetické momenty orientovány ve směru pole. Při vyšších magnetických polích se magnetické momenty v doménách postupně orientují ve směru vnějšího magnetického pole.



Obrázek č.2: Ferromagnetické a antiferromagnetické uspořádání dipólových momentů domény.

Stejně jako ve ferromagnetiku vznikají také v antiferromagnetiku magnetické domény. Zde jsou však spiny uspořádány antiparalelně (spiny v nejbližším okolí každého spinu jsou orientovány právě opačně – Obrázek č.2). V nulovém vnějším magnetickém poli je tedy výsledný magnetický moment domény a také celkový magnetický moment látky nulový. V nenulovém vnějším magnetickém poli se momenty budou postupně natáčet do směru pole. Celkový magnetický moment látky bude mířit ve směru vnějšího pole. Při působení dostatečně silného magnetického pole pak může dojít ke změně orientace momentů a k přechodu do ferromagnetického stavu.

2.5 Rozptyl záření na krystalu

Rozptyl je velmi účinný nástroj pro zkoumání mikroskopických vlastností látek. Nejčastěji používaná jsou rentgenové, elektronové a neutronové záření. Obecně jsou dva typy rozptylu záření na krystalové mříži – elastický nebo neelastický. Pro nás je mnohem důležitější elastický rozptyl neboli difrakce a to především rentgenová a neutronová difrakce.

Při interakci záření s látkou se dopadající vlny rozptylují na atomech (rentgenové záření na elektronech, neutronové na jádrech, v případě magnetického rozptylu na elektronech) a rozptýlené vlny koherentně superponují.

Pro danou krystalovou strukturu platí Braggův zákon:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}, \quad (3)$$

kde λ je vlnová délka dopadajícího záření, d_{hkl} je vzdálenost krystalových rovin a θ_{hkl} je úhel mezi normálou roviny hkl a směrem interagujícího záření.

3. Předchozí výsledky

3.1 Sloučeniny RTX

Sloučeniny RTX tvoří početnou skupinu sloučenin vzácných zemin R , přechodového d -kovu T (kov s nezaplňenou d slupkou) a p -kovu X (kov s nezaplňenou p slupkou).

Tyto sloučeniny krystalizují v různých strukturách. Nejobvyklejší jsou ortorombická $TiNiSi$ struktura, hexagonální AlB_2 struktura a hexagonální $ZrNiAl$ struktura (více v [4]).

Z hlediska magnetických vlastností jsou RTX sloučeniny hexagonálního $ZrNiAl$ typu poměrně důkladně systematicky studovány. Na sloučeninách se proměřuje především magnetizace, střídavá susceptibilita, měrné teplo, elektrický odpor, magnetické struktury jsou určovány pomocí neutronové difrakce. Velmi podrobně byly zkoumány $RNiAl$ a $RCuAl$ série [5, 6, 7] a také některé další sloučeniny. Při měření magnetických vlastností bylo zjištěno, že se některé sloučeniny chovají ferromagneticky ($RPtIn$, $RPdAl$, $DyAgGe$,) a některé antiferromagneticky ($RRhSn$, $RPtSn$, $RAgGe$,) [8].

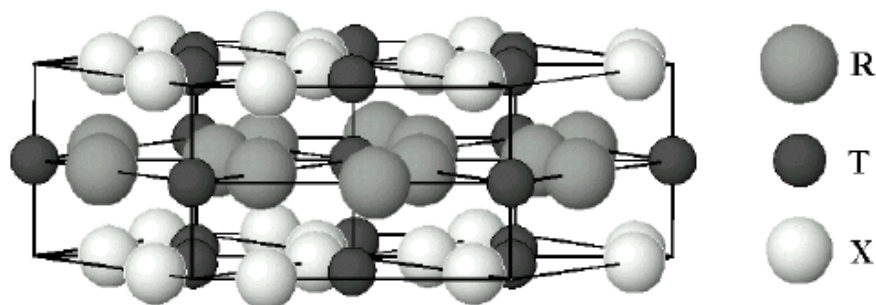
3.2 $RNiAl$ a $RCuAl$

Všechny sloučeniny $RNiAl$ a $RCuAl$ (kromě $LaNiAl$ a $LaCuAl$ [9]) krystalizují v hexagonální $ZrNiAl$ struktuře (pro $R =$ lanthanoidy), prostorová grupa $P\bar{6}2m$ (Obrázek č.3 a č.4) [10]. $ZrNiAl$ struktura se skládá ze dvou vrstev ($T-X$ v $z = 0$ a $R-T$ v $z = \frac{1}{2}$), které se kolmo na osu c střídají jako ABAB.

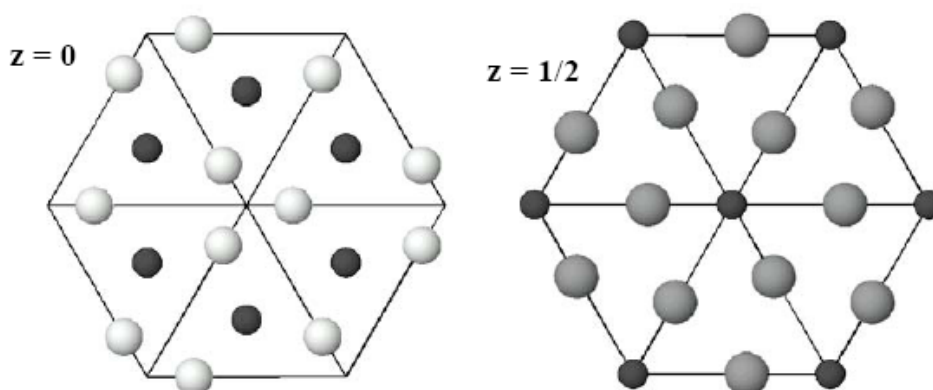
Sloučeniny s $R = Y, Lu$ vykazují paramagnetické chování, $4f$ stavy jsou u nich zcela prázdné nebo zcela zaplněné. Studium těchto sloučenin je často důležité pro kvantitativní vyhodnocení měření sloučenin s magnetickými vzácnými zeminami.

Sloučeniny $RNiAl$ s těžkými vzácnými zeminami ($R = Gd, \dots, Tm$) mají dva nebo tři magnetické fázové přechody. U sloučenin s $R = Tb, Dy$ a Ho se ukázala koexistence ferromagnetických a antiferromagnetických interakcí. Teplota magnetického uspořádání je v $RNiAl$ zhruba rovna de Gennesovu faktoru. Výjimku tvoří $PrNiAl$, kde je teplota vyšší [5].

Sloučeniny $RCuAl$, s těžkými vzácnými zeminami jsou převážně ferromagnetické. Pouze $TmCuAl$ se při nízkých teplotách uspořádává antiferromagneticky [11, 12]. $PrCuAl$ se chová antiferromagneticky a u $NdCuAl$ byla zpozorována koexistence ferromagnetického a antiferromagnetického uspořádání [13].



Obrázek č.3: Hexagonální ZrNiAl struktura.



Obrázek č.4: Dva typy basálních rovin v ZrNiAl struktuře.

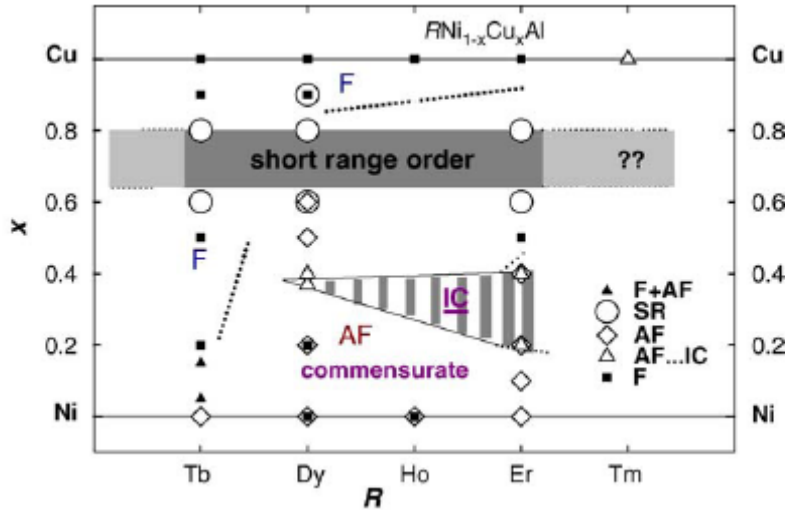
3.3 $RNi_{1-x}Cu_xAl$

Atomy Ni a Cu mají skoro stejnou velikost, sloučeniny $RNiAl$ a $RCuAl$ krystalizují ve shodné struktuře, tedy lze připravovat sloučeniny $R(Ni,Cu)Al$ v různých koncentracích Ni a Cu při minimální změně krystalové struktury. Podstatný je zde rozdíl v počtu elektronů: zvyšováním koncentrace Cu, jež má o jeden elektron více než Ni, zvyšujeme rovněž počet d -elektronů v systému.

Obecně je vývoj magnetických vlastností v těchto systémech (dosud studováno pro $R = Tb$ [14], Dy [15] a Er [16]) poměrně složitý. Postupnou substitucí niklu za měď dochází ke změnám uspořádání mezi antiferomagnetickým a feromagnetickým, případně různými typy těchto uspořádání, dochází i ke změně směru magnetických momentů. To by bylo možno očekávat pro sloučeniny $Er(Ni,Cu)Al$ jako důsledek rozdílného chování $ErNiAl$ (antiferomagnet, momenty Er kolmé na hexagonální osu [5, 17, 18]) a $ErCuAl$ (feromagnet, momenty Er podél osy c [5]). Poněkud překvapivé zjištění je to však pro systém $Dy(Ni,Cu)Al$, kde obě krajní sloučeniny vykazují velmi podobné chování charakterizované především dominantní feromagnetickou složkou momentu Dy podél osy c . Nejvíce překvapivé je zjištění, že v oblasti koncentrace Cu kolem 80% dochází u všech dosud studovaných sérií, tedy pro $R = Tb, Dy$ a Er , k vymizení dalekodosahového magnetického uspořádání, bez ohledu na typ vzácné zeminy (Obrázek č.5). Příčina

takového chování není dosud uspokojivě objasněna a je diskutována především v souvislosti s elektronovou koncentrací [19].

3. Předchozí výsledky

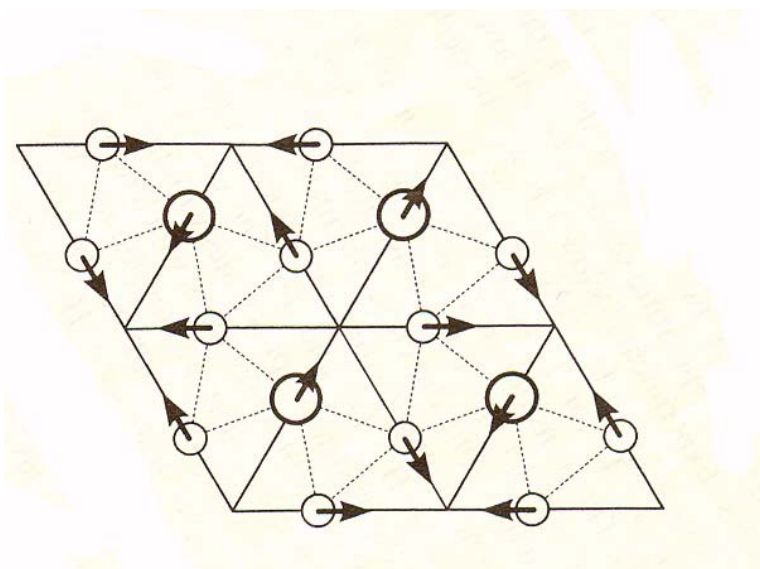


Obrázek č.5: Obrázek převzatý z [19] dokumentuje vymizení dalekodosahového magnetického uspořádání pro určité koncentrace mědi (60 – 80 %) bez ohledu na typ vzácné zeminy. Ostatní symboly nejsou pro tuto práci podstatné a jsou objasněny v [19].

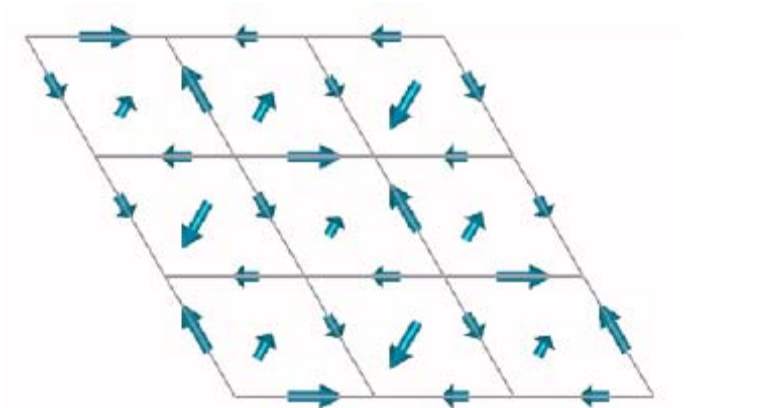
3.4 PrNiAl a PrCuAl

U sloučeniny PrNiAl dochází k antiferromagnetickému uspořádání při $T_N = 6.9$ K, jak ukazují měření magnetizace, tepelné kapacity a elektrického odporu [20]. Magnetizační křivky naznačují možnou změnu magnetického uspořádání v polích okolo 5 T. Magnetická struktura PrNiAl, určená pomocí práškové neutronové difrakce [7], je znázorněna na Obrázku č.6. Atomy Pr uvnitř basální roviny mají trojúhelníkovou strukturu, která vede k výraznému potlačení jedné třetiny magnetických momentů. Tato frustrace geometrického původu je společným rysem mnoha $RNiAl$ sloučenin [7].

Magnetická měření PrCuAl ukazují antiferromagnetické uspořádání při teplotách pod $T_N = 7.9$ K [6]. Antiferromagnetické uspořádání přitom není porušeno polem až do 6 T [5]. Magnetická struktura, opět určená pomocí neutronové difrakce, je na Obrázku č.7. Na rozdíl od PrNiAl nedochází ke geometrické frustraci, chování magnetických momentů na všech pozicích Pr je stejné. Propagační vektor $(1/3, 1/3, 1/3)$, charakterizující tuto strukturu, je v rámci $RCuAl$ a $RNiAl$ sloučenin jedinečný, magnetické struktury u ostatních sloučenin jsou charakterizovány převážně vektory typu $(1/2, 0, q)$.



Obrázek č.6: Antiferromagnetická struktura PrNiAl v basální rovině kolmo na osu c. Struktura je charakterizována propagačním vektorem $(1/2, 0, 0.41)$. Převzato z [7].



Obrázek č.7: Magnetická struktura PrCuAl, charakterizována propagačním vektorem $(1/3, 1/3, 1/3)$. Převzato z [21].

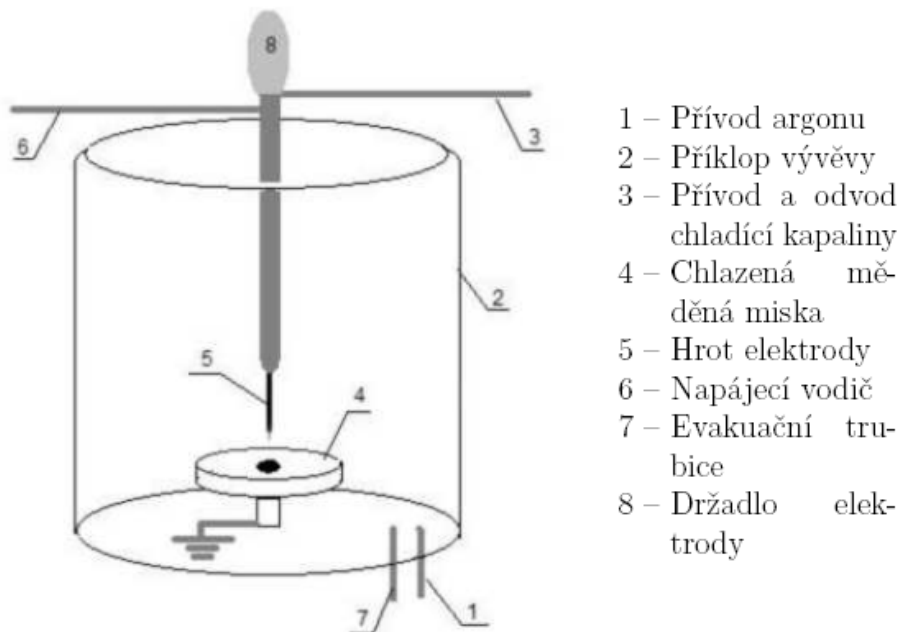
4. Experimentální metody

4.1 Příprava vzorku

Ternární intermetalické sloučeniny *RTX* se připravují tavením z čistých kovů. V našem případě jsme pro přípravu vzorku $\text{PrNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}$ (molární hmotnost 228.038 g/mol) používali kovy s čistotou: 99.9 % (Pr), 99.995 % (Ni), 99.999 % (Cu) a 99.999 % (Al).

Kovy odvážíme v požadovaném množství. Při určování množství jednotlivých kovů bychom měli obecně dbát na jejich různý odpar při tavení tak, aby výsledná sloučenina měla požadované složení. V našem případě sloučeniny $\text{Pr}(\text{Ni,Cu})\text{Al}$ je však odpar všech prvků malý. Nevážili jsme proto v přesném stechiometrickém poměru.

Směs vložíme do obloukové pece (Obrázek č.8), umístíme na chlazenou měděnou misku, nádobu evakuujeme a vypláchneme argonem. V argonové atmosféře tavíme elektrickým obloukem. Tavení několikrát opakujeme při obracení vzorku, aby došlo k jeho co největší homogenizaci.



Obrázek č.8: Schéma obloukové pece.

Vzorek jsme nechali žít při teplotě 800°C po dobu jednoho měsíce pro snížení defektů krystalové mřížky a odstranění cizí fáze.

4.2 Rentgenová difrakce

Pro určení mřížových parametrů a fázové čistoty sloučeniny používáme práškovou rentgenovou difrakci.

Část vzorku se rozdrtí na prášek a s toluenem nanese na destičku, která se vloží do svazku rentgenového záření. Detektor lze natáčet do různých úhlů tak, aby mohl snímat difraktované záření. Záření difraktuje do různých úhlů různě.

Podmínky existence difrakčního maxima dává Braggův zákon (3).

Z poloh maxim a Braggovy podmínky můžeme vypočítat meziovinné vzdálenosti a dále pak určit mřížové parametry.

V našem případě jsme použili difrakční přístroj Siemens s měděnou rentgenovou lampou. Vlnové délky záření tak byly $\lambda_1 = 1.54050 \cdot 10^{-10}$ m; $\lambda_2 = 1.54434 \cdot 10^{-10}$ m.

Měření probíhalo pro úhly 2θ v rozmezí 10° až 80° s krokem 0.05° .

4.3 Magnetická měření

Měření probíhalo na aparatuře PPMS (Physical Property Measurement System) firmy Quantum Design (14 T) instalované ve společné laboratoři pro magnetická studia UK MFF a FÚ AVČR.

Část materiálu se rozdrtí na prášek a pomocí lepidla (Kanagon) upevní do válcové kapsle. Ta se umístí natěsně do brčka, které se na speciálním nástavci vloží do přístroje. Kapsle, brčko i lepidlo jsou ze slabě diamagnetického materiálu, tedy téměř neovlivní měření.

Vzorek se umístí do přístroje, vyčerpá se atmosféra, propláchne se heliem kvůli vytěsnění zbytkového kyslíku. Kyslík je za nízké teploty paramagnetický a mohl by značně ovlivnit měření.

Měřili jsme na vzorku o hmotnosti 54.0 mg a rozměrech cca. 1.5 x 2 mm.

Při měření závislosti magnetizace na magnetickém poli se plynule mění vnější magnetické pole (0 až 14 T) při konstantní teplotě. Měření se opakuje pro několik teplot. V našem případě pro teploty: 2 a 4.5 K s krokem 0.2 T/min pro pole od 0 do 3 T a 0.25 T/min pro vyšší pole; 8 a 15 K s krokem 0.6 T/min.

Další měření se provádí při konstantním vnějším magnetickém poli při plynule se měnící teplotě. Používají se dva způsoby měření. FC (field cooled) – ochlazujeme vzorek při zapnutém poli. ZFC (zero field cooled) – zchladíme vzorek pod T_N při nulovém vnějším poli; poté zapneme vnější pole a zvyšujeme teplotu. V našem případě jsme měřili pro vnější magnetická pole 0.01; 0.1 a 0.5 T a pro interval teplot 2 až 15 K (rychlost ohřevu/ chlazení 0.3 K/min).

K ověření Curie – Weissova zákona (2) jsme změřili rovněž závislost magnetizace na plynule se měnící teplotě (2.3 – 240 K, 1 K/min) při konstantním magnetickém poli. V našem případě pro pole 2 T (měření při ohřívání vzorku) a 4 T (při chlazení vzorku).

Při měření střídavé susceptibility (ac-susceptibility) se plynule mění teplota (2.3 – 15 K, 0.1 K/min) za konstantního vnějšího magnetického pole a při různých frekvencích. V našem případě při nulovém poli a pro frekvence 13; 113; 1113 a 9993 Hz.

4.4 Měření měrného tepla

Měření probíhalo rovněž na aparatuře PPMS.

Pro upevnění vzorku se používá speciální držák, tzv. puck. Ten se skládá z destičky upevněné čtyřmi drátky. Pod destičkou se nachází topné tělísko a tepelné čidlo. Drátky plní funkci mechanickou (drží destičku), elektrickou (kontakt s topným tělískem a čidlem) a tepelnou (tepelná výměna s puckem). K měření se zde využívá tzv. relaxační metoda. Pomocí topení dostane vzorek tepelný puls, při kterém se zahřeje na určitou teplotu vyšší oproti pucku a poté tepelně relaxuje. Z časového průběhu teploty lze pak určit měrné teplo soustavy vzorek-destička-drátky. Oproti adiabatické metodě lze dosáhnout dobré přesnosti pro relativně malý vzorek.

Jako vzorek jsme použili odštěpek materiálu; měřili jsme se vzorkem o hmotnosti 7.71 mg a poloměru cca. 0.5 mm.

Vzorek se upevní na držák pomocí tuku Apiezon N. Před vlastním měřením se měří pouze držák s Apiezonem k pozdějšímu srovnání s měřením vzorku a výpočtu tepelné kapacity samotného vzorku.

Držák se vzorkem se umístí do přístroje. Ten se evakuuje a propláchně heliem.

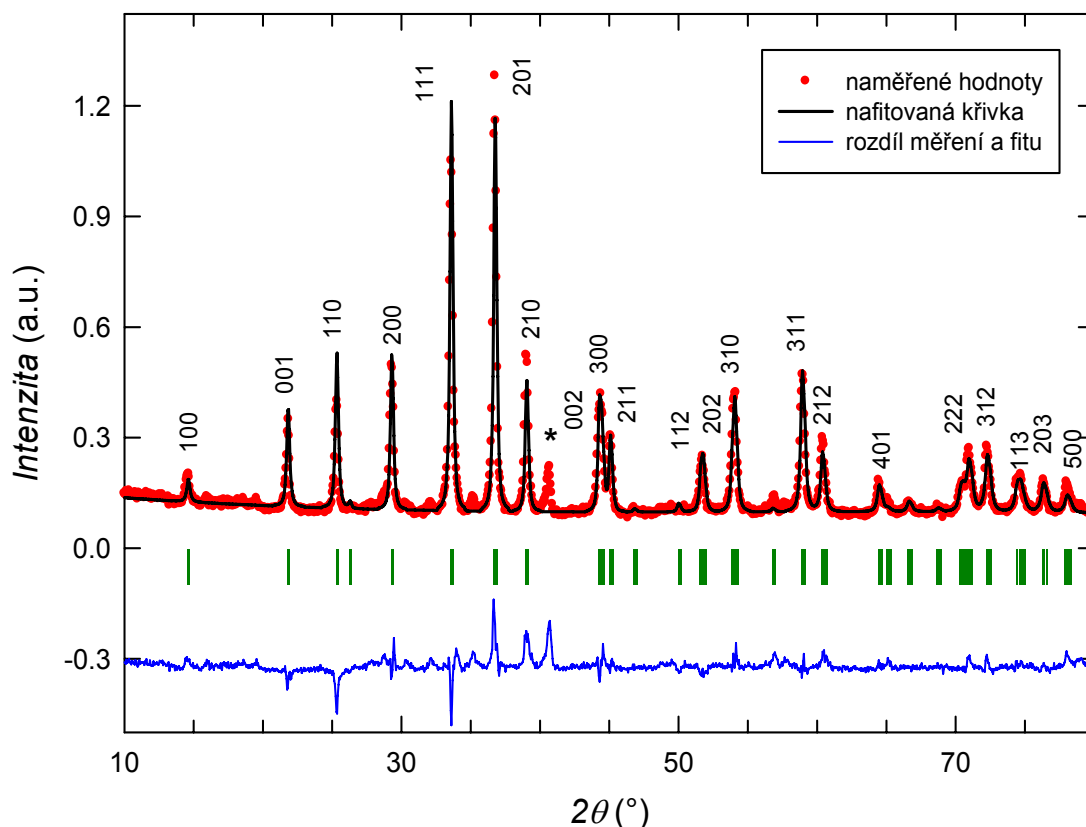
Měřili jsme závislost měrného tepla na teplotě při různých vnějších magnetických polích. V našem případě pro pole 0 T s krokem teploty 0.1 K v intervalu teplot 2.3 – 6 K, 0.3 K v intervalu 6 – 10 K a 5 K v intervalu 10 – 25 K; pro pole 2 T s krokem teploty 0.1 K v intervalu 2 – 5 K, 0.2 K v intervalu 5 – 8 K, 0.5 K v intervalu 8 – 12 K a 1 K v intervalu 12 – 20 K; pro pole 5 T s krokem teploty 0.1 K v intervalu 2 – 7 K, 0.5 K v intervalu 7 – 12 K a 1 K v intervalu 12 – 20 K.

5. Výsledky měření

5.1 Rentgenová difrakce

Sloučeninu $\text{PrNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}$ jsme připravili v obloukové peci a poté žíhali, jak je podrobně popsáno v kapitole 4.1.

Práškový vzorek jsme na destičce vložili do svazku rentgenového záření a měřili velikost intenzity difraktovaného záření ve směru 2θ . Naměřená data jsme zpracovali pomocí programu FullProf [22]. Difraktogram sloučeniny je znázorněn na Grafu č.1. Reflexe na rovinách hkl jsou určeny Braggovou podmínkou (3). Píky jsou označeny indexy reflexních rovin hkl . V Grafu č.1 jsou znatelné některé píky cizí fáze/cizích fází, z nichž největší pozorujeme při úhlu $2\theta = 40.5^\circ$ (*). Existence obdobných cizích fází byla popsána i v dřívějších studiích RCuAl a $\text{R}(\text{Ni,Cu})\text{Al}$ sloučenin [5, 6, 19], zejména těch, které obsahují lehké vzácné zeminy. Předchozí studium pomocí elektronového mikroskopu ukazuje na přítomnost čisté vzácné zeminy a sloučeniny o přibližném složení 2:5:3 [19]. Dosavadní práce rovněž ukazují, že přítomnost těchto cizích fází v množství několika procent nemá žádný významný vliv na pozorované magnetické chování. Žiháním se nám tyto cizí fáze nepodařilo úplně odstranit, jejich množství však není větší než u dříve studovaných vzorků.



Graf č.1: Rentgenová difrakce na $\text{PrNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}$ po žihání. Pík $2\theta = 40.5^\circ$ odpovídající cizí fázi je označen (*).

Zpracováním naměřených dat jsme také určili mřížové parametry sloučeniny (krystalizuje v hexagonální ZrNiAl struktuře, prostorová grupa $\bar{P}62m$, popsáno v kapitole 3.2). Mřížové parametry, jejich poměr a objem elementární buňky, připadající na jednu jednotku Pr(Ni,Cu)Al, jsou zapsány v Tabulce č.1. V tabulce jsou rovněž zapsány dříve naměřené hodnoty pro PrNiAl a PrCuAl.

Tabulka č.1: Mřížové parametry, jejich poměr a objem elementární buňky, připadající na jednu jednotku Pr(Ni,Cu)Al, sloučenin PrNiAl, PrNi_{0.7}Cu_{0.3}Al a PrCuAl.

	<i>a</i> (pm)	<i>c</i> (pm)	<i>c/a</i>	<i>V</i> (nm ³)	<i>T</i> (K)
PrNiAl [7]	700.3 (2)	408.5 (2)	0.5833	0.05437	13
PrNiAl [16]	703.7 (1)	408.8 (1)	0.5809	0.05494	300
PrNi _{0.7} Cu _{0.3} Al	707.6 (3)	410.3 (2)	0.5798	0.05575	300
PrCuAl [6]	717.1 (3)	414.8 (1)	0.5784	0.06158	300

5.2 Magnetická měření

Změřili jsme závislosti magnetizace na teplotě a na magnetickém poli a teplotní a frekvenční závislost střídavé susceptibility. Popis jednotlivých měření je podrobně uveden v kapitole 4.3. Tam je také uveden obor teplot resp. vnějších magnetických polí, v kterém jsme měřili, a rychlost jejich změn.

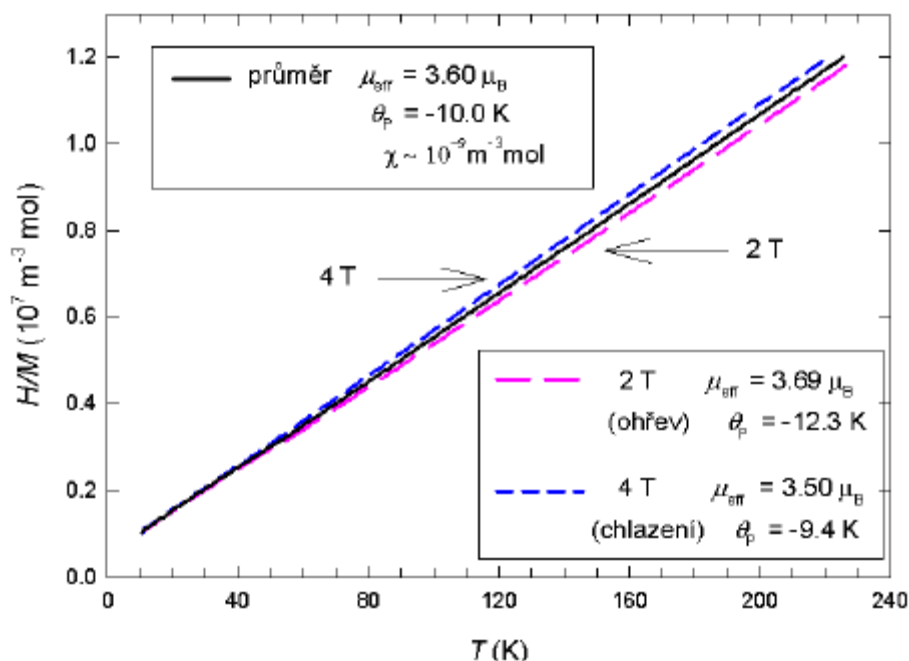
Curie-Weissova závislost převrácené hodnoty dc-susceptibility (H/M) na teplotě při dvou vnějších magnetických polích (2 T a 4 T) je vynesena na Grafu č.2. U grafu je také uveden efektivní magnetický moment μ_{eff} a paramagnetická Curiova teplota θ_p vystupující v Curie-Weissově zákoně (2).

Závislosti jsou pro obě vnější magnetická pole lineární, ale zhruba od 30 K můžeme pozorovat, že se tyto křivky liší. Obecně by se křivky pro různá vnější magnetická pole měly dobře shodovat. To, že se při našem měření neshodují, je zřejmě způsobeno špatným prohřátím/prochlazením vzorku. Tuto hypotézu podporuje následné měření na obdobném vzorku PrNi_{0.8}Cu_{0.2}Al [23], kde závislosti změřené při stejném režimu (ohřev/chlazení) a různých polích jsou totožné, zatímco při stejném poli a jiném režimu měření se výsledky liší. V důsledku zapojení měřicího přístroje není teploměr umístěn přímo na vzorku, ale pod ním. Teploměr tedy zaznamenává teplotu okolí vzorku, ale vzorek se na takovou teplotu nestihne prohřát/prochladit. Při našem měření jsme proměřovali závislost pro vnější magnetické pole 2 T při ohřívání vzorku a pro pole 4 T při chlazení vzorku. To je důvod, proč se Curie-Weissovy závislosti pro dvě pole liší. Ve skutečnosti křivka na vnějším magnetickém poli nezávisí.

Na základě tohoto vysvětlení jsme, jako první aproximaci, z naměřených závislostí spočítali průměrné hodnoty teploty pro převrácené hodnoty dc-susceptibility (H/M) změřené při ohřevu a chlazení. Tyto hodnoty jsme vynesli do Grafu č.2 jako průměr.

5. Výsledky měření

Srovnáním naměřených závislostí se vztahem (2) jsme získali hodnoty efektivního momentu a paramagnetické Curieovy teploty – Tabulka č.2. Do tabulky jsme zapsali pouze hodnoty pro průměr. Takto vypočítané hodnoty jsou ve velmi dobré shodě s předchozím měřením na sloučeninách PrNiAl a PrCuAl [6, 7, 19] a hodnota efektivního momentu je blízká očekávané hodnotě pro ion Pr^{3+} ($3.58 \mu_B$). Předchozí výsledky pro tyto sloučeniny jsme rovněž zapsali do Tabulky č.2.



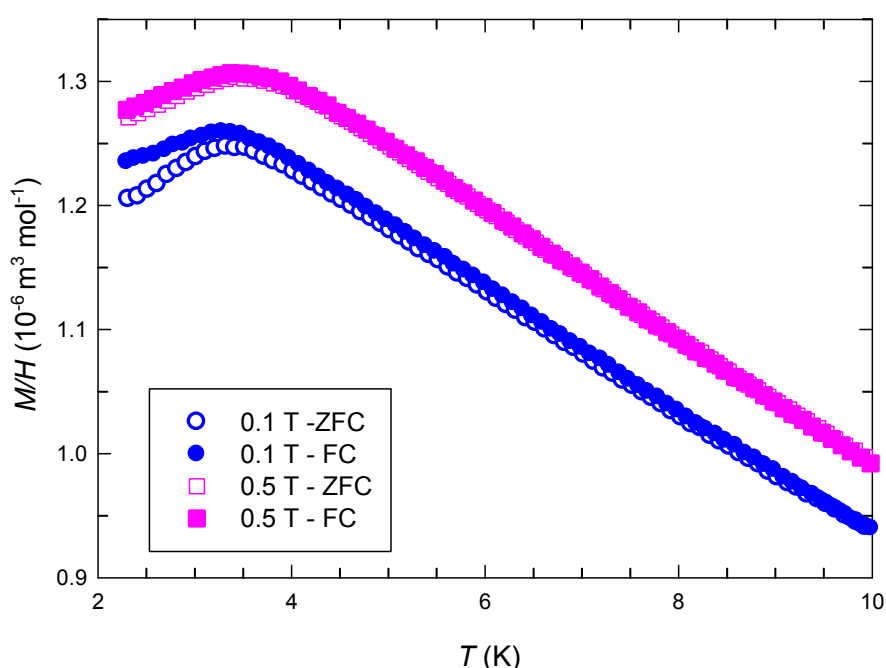
Graf č.2: Závislost převrácené hodnoty dc-susceptibility na teplotě pro vnější magnetická pole 2 T a 4 T (přerušovaná čára). V grafu je také vynesena průměr (plná čára), získaný jako průměrná hodnota teploty pro převrácené hodnoty dc-susceptibility. Uvedené hodnoty μ_{eff} a θ_p byly získány fitováním rovnice (2).

Tabulka č.2: Paramagnetická Curiova teplota a efektivní magnetický moment sloučenin PrNiAl, $\text{PrNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}$ a PrCuAl.

	θ_p (K)	μ_{eff} (μ_B)
PrNiAl [7]	-23.0	3.70
PrNiAl [16]	-9.2	3.54
$\text{PrNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}$	-10.0	3.60
PrCuAl [6]	-0.7	3.54

Závislosti dc-susceptibility na teplotě pro dvě vnější pole a pro dva způsoby měření ZFC a FC (popsáno v kapitole 4.3) jsou vyneseny v Grafu č.3. Na grafu pozorujeme maximum závislosti pro obě pole při teplotě uspořádání $T_N = 3.4$ K. Přítomnost maxima křivek u měření ZFC i FC nasvědčuje tomu, že sloučenina $\text{PrNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}$ je antiferromagnet.

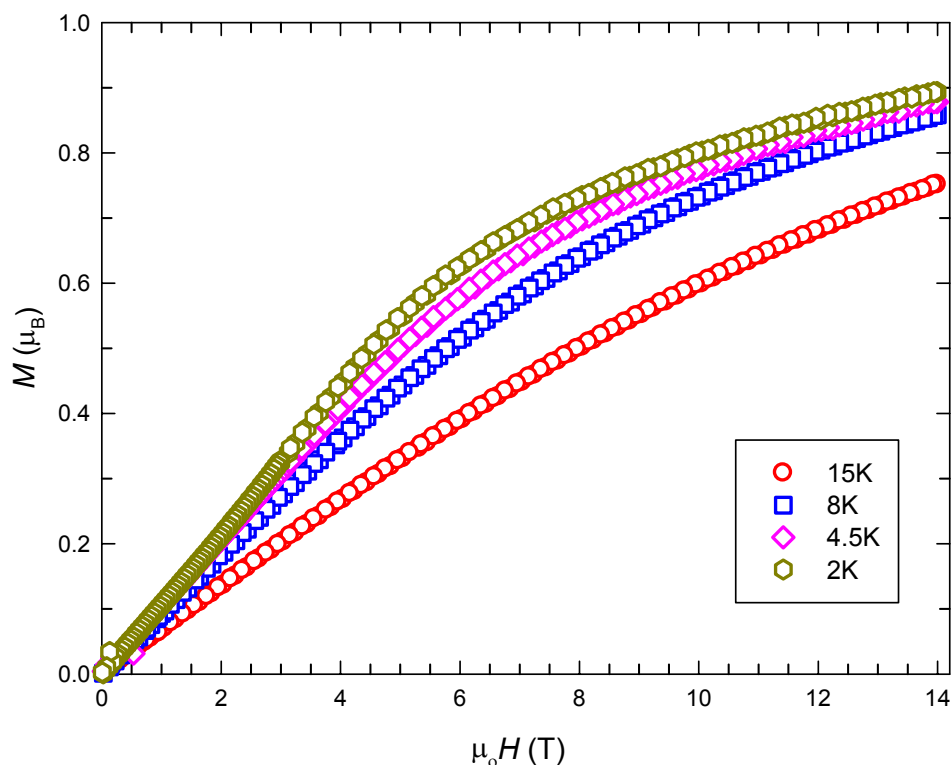
Na grafu také pozorujeme určité rozštěpení závislostí pro stejná pole při různém způsobu měření (ZFC a FC). Toto rozštěpení je obzvláště dobře viditelné pro vnější magnetické pole 0.1 T a nízké teploty. Pro pole 0.5 T je rozštěpení ještě pozorovatelné. Při měření v silnějších polích už dochází k okamžitému natočení magnetických domén do směru pole (popsáno v kapitole 2.4) a k tomuto rozštěpení už nedochází.



Graf č.3: Závislost dc-susceptibility (M/H) na teplotě měřená jako ZFC a FC pro vnější magnetická pole 0.1 T a 0.5 T.

Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli při konstantních teplotách je vynesena v Grafu č.4. Na grafu pozorujeme růst magnetizace s polem, což je způsobeno postupnou orientací magnetických momentů praseodymu do směru vnějšího pole. Postupně se tak indukují feromagnetická složka magnetických momentů. Až do vnějšího magnetického pole 14 T nepozorujeme žádnou výraznou změnu, nedochází k žádným fázovým přechodům, pouze v okolí 6 K dochází ke změně směrnice nárůstu magnetického momentu. Hodnota magnetického momentu ve 14 T je však stále podstatně menší než hodnota pro Pr^{3+} ion ($3.58 \mu_B$). Není tedy vyloučené, že k fázovému přechodu dochází ve vyšších polích.

Polohy křivek v grafu také korespondují s tvrzením, že s rostoucí teplotou v paramagnetickém stavu magnetizace vzorku klesá (to jsme mohli dobře pozorovat i v Grafu č.3).

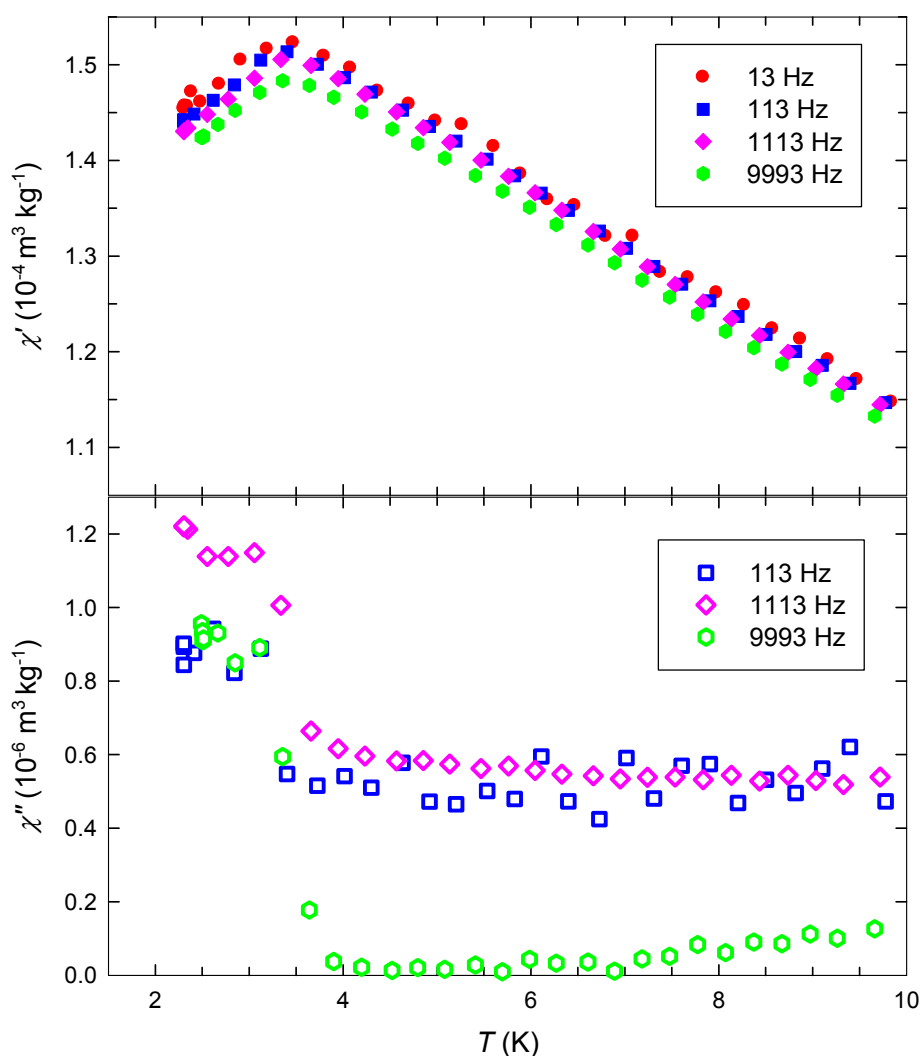


Graf č.4: Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli při konstantních teplotách.

Závislost reálné a imaginární části ac-susceptibility na teplotě v nulovém vnějším magnetickém poli pro různé frekvence je vynesena v Grafu č.5. Na grafu reálné části ac-susceptibility pozorujeme výrazné maximum při teplotě $T_N = 3.4$ K. Toto maximum odpovídá teplotě uspořádání, kterou jsme již určili ze závislosti M/H na teplotě (Graf č.3). Na obou grafech se teplota uspořádání shoduje.

Na grafu reálné části ac-susceptibility rovněž pozorujeme, že s rostoucí frekvencí nedochází ke změně polohy maxima, jak bylo pozorováno u sloučenin $R(\text{Ni,Cu})\text{Al}$, u nichž vymizí dalekodosahové magnetické uspořádání [6, 7, 19].

Na grafu imaginární části pozorujeme, že teplotě uspořádání $T_N = 3.4$ K odpovídá nejvyšší nárůst imaginární části ac-susceptibility. Do grafu jsme nezanášeli závislost pro frekvenci 13 Hz, protože naměřené hodnoty značně fluktovaly a jejich vnesením by se stal graf nepřehledným. Nicméně se závislost pro tuto frekvenci vyvíjela obdobně jako pro ostatní frekvence.

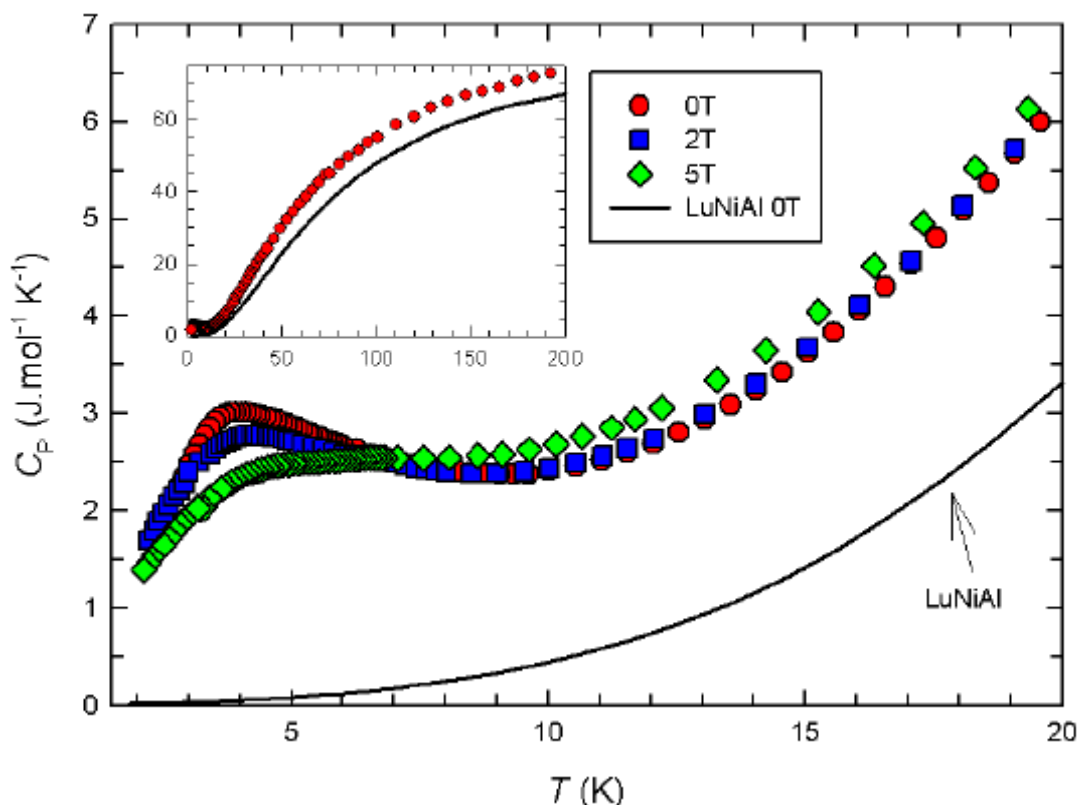


Graf č.5: Závislost reálné a imaginární části ac-susceptibility na teplotě v nulovém vnějším magnetickém poli pro různé frekvence.

5.3 Měření měrného tepla

Změřili jsme závislost měrného tepla na teplotě při různých vnějších magnetických polích. Popis měření a obor hodnot je uveden v kapitole 4.4.

Závislost měrného tepla na teplotě při různých konstantních vnějších magnetických polích je zanesena v Grafu č.6. Do grafu jsme rovněž vynesli dříve naměřenou závislost pro sloučeninu LuNiAl v nulovém vnějším magnetickém poli [24]. Křivku LuNiAl jsme vynesli pro srovnání průběhu závislosti jako nejbližší nemagnetický analog pro PrNi_{0.7}Cu_{0.3}Al.



Graf č.6: Závislost měrného tepla na teplotě při konstantních vnějších magnetických polích. V grafu je navíc zakreslena závislost měrného tepla na teplotě v nulovém vnějším magnetickém poli pro sloučeninu LuNiAl [24].

V grafu pozorujeme anomálii s maximem okolo 3.5 K, kterou lze přisoudit magnetickému uspořádání pod $T_N = 3.4$ K ve shodě s magnetickými měřeními. Žádné další anomálie již v měřeném teplotním oboru nepozorujeme.

Obecně lze měrné teplo obdobných materiálů v námi studovaném teplotním oboru popsat jako součet několika příspěvků:

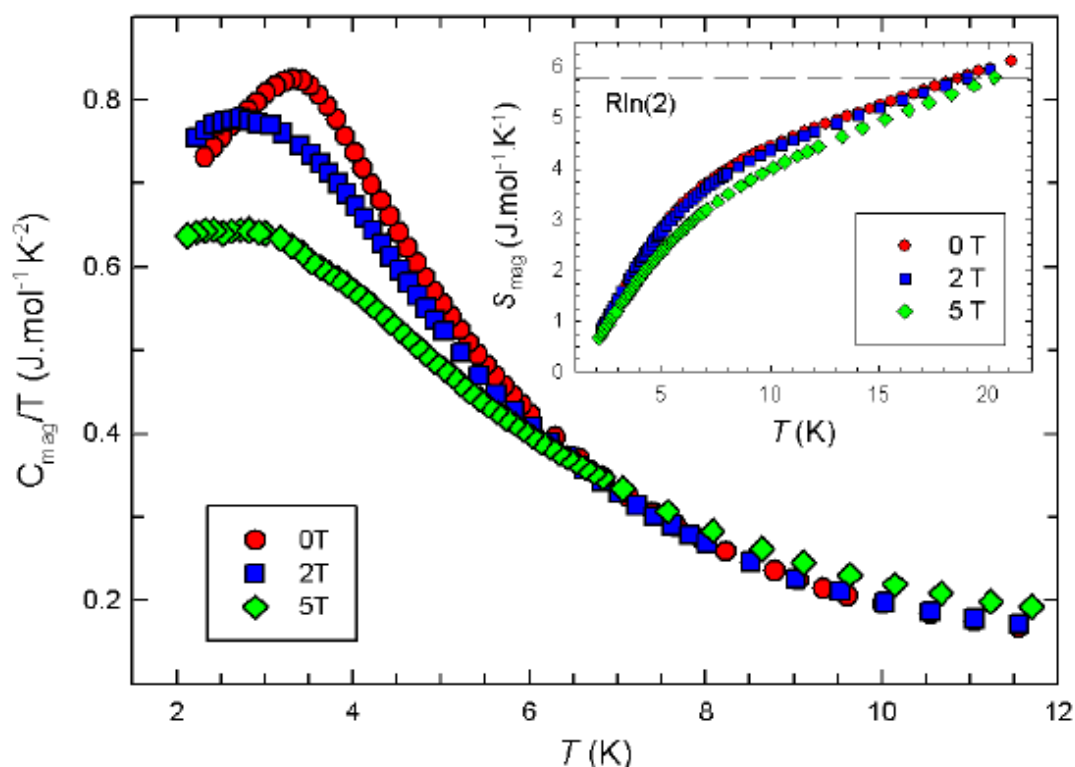
$$C_p = C_{el} + C_{fon} + C_{mag}. \quad (4)$$

Měrné teplo vodivostních elektronů, C_{el} , je zpravidla přímo úměrné teplotě, přičemž koeficient úměrnosti se nazývá Sommerfeldův koeficient a značí se γ . Měrné teplo kmitů mřížky, C_{fon} , je většinou dobře popsáno v rámci Debyeovy a Einsteinovy aproximace [25]. Tento příspěvek je, zejména při vyšších teplotách nad ~ 50 K dominantní. Popis magnetického příspěvku, C_{mag} , je obecně složitější a závisí na magnetickém chování dané látky. Obecně u sloučenin, u nichž je magnetismus dán iontem vzácné zeminy, závisí příslušná magnetická entropie na kvantovém čísle J jako:

$$S_{mag} = R \ln(2J+1). \quad (5)$$

5. Výsledky měření

Pro sloučeninu s nemagnetickým iontem vzácné zeminy ($J=0$), je magnetický příspěvek nulový a celkové měrné teplo je součtem elektronového a mřížového příspěvku. To je případ sloučenin s Y, La nebo Lu. Vzhledem ke stejné struktuře, blízkým mřížovým parametrům a hmotnosti atomů budeme považovat měrné teplo LuNiAl jako dobrý odhad těchto dvou příspěvků i pro PrNi_{0.7}Cu_{0.3}Al. Odečtením jsme tedy dostali magnetický příspěvek C_{mag} v PrNi_{0.7}Cu_{0.3}Al. Takto získané závislosti magnetické části měrného na teplotě pro konstantní vnější magnetická pole jsou vynesena v Grafu č.7. Zde je vhodné poznamenat, že z hlediska sloučenin Pr(Ni,Cu)Al by ideálním nemagnetickým analogem byl LaNiAl. Tato sloučenina, stejně jako LaCuAl, však bohužel krystalizuje v jiné struktuře [9].



Graf č.7: Závislost podílu magnetické části měrného tepla ku teplotě na teplotě pro konstantní vnější magnetická pole. Vložený graf ukazuje závislost magnetické entropie na teplotě pro konstantní vnější magnetická pole.

Z teplotního průběhu $C_{\text{mag}}(T)$ jsme pak určili magnetickou entropii jako:

$$S(T^*) = \int_0^{T^*} \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT. \quad (6)$$

Jelikož v námi neměřené teplotní oblasti pod 2 K je stále značný magnetický příspěvek k tepelné kapacitě (viz Graf č.7), je nutné tuto část alespoň určitým způsobem aproximovat. Zvolili jsme lineární průběh C_{mag}/T (T) mezi nejnižší měřenou teplotou a 0 K.

Z grafu č.7 je vidět, že s rostoucím vnějším magnetickým polem se maximum C_{mag}/T a magnetická entropie (plocha pod křivkou C_p/T vs T) posouvá k nižším teplotám. To je obvyklé chování antiferromagneticky uspořádaných materiálů. Až v magnetickém poli 5 T pozorujeme nad 8 K také určitý posun entropie k vyšším teplotám, což ukazuje na začínající indukovaný ferromagnet, v souladu s magnetizačními měřeními. Do grafu jsme vynesli závislost entropie jen pro nízké teploty. Pro vyšší teploty se závislost kvantitativně odchyluje od předpokládaných hodnot. Základní multiplet iontu Pr^{3+} ($J=4$) se v krystalovém poli štěpí na 9 energetických hladin, očekávaná magnetická entropie je tedy dle (5) přibližně $18.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Podle získané závislosti pro nulové vnější magnetické pole ovšem vychází při 200 K hodnota větší než $20 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Z toho můžeme usuzovat, že aproximovat příspěvek kmitů krystalové mřížky k celkovému měrnému teplu daty získanými pro LuNiAl, není zcela přesné. Nicméně pro nízké teploty (do $\sim 20 \text{ K}$), kde je dominantní magnetický příspěvek, taková aproximace postačuje. Z Grafu č.7 je patrné, že magnetická entropie kolem 20 K dosahuje hodnoty odpovídající $R\ln(2)$, což odpovídá dvěma energetickým hladinám.

6. Závěr

V obloukové peci jsme připravili pseudoternární sloučeninu $\text{PrNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}$. Vzorek jsme nechali jeden měsíc žít při teplotě 1000 K pro odstranění cizích fází. Pomocí rentgenové difrakce jsme určili jeho mřížové parametry a ověřili jeho krystalovou strukturu. Mřížové parametry se dobře shodují s dříve naměřenými hodnotami pro PrNiAl a PrCuAl .

Měření magnetizace, magnetické susceptibility a měrného tepla v závislosti na teplotě a na vnějším magnetickém poli ukazují, že ve sloučenině $\text{PrNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}$ dochází k antiferromagnetickému uspořádání pod $T_N = 3.4 \text{ K}$. V polích do 14 T přitom nepozorujeme žádný metamagnetický přechod. Při vyšších polích pouze pozorujeme chování pro částečně indukovaný ferromagnet. Ověřili jsme, že závislost magnetizace na teplotě se řídí Curie-Weissovým zákonem a určili jsme efektivní magnetický moment $\mu_{\text{eff}} = 3.60 \mu_B$ a paramagnetickou Curiovu teplotu $\theta_p = -10.0 \text{ K}$. Měření měrného tepla odhalilo magnetickou entropii odpovídající dvěma energetickým hladinám iontu Pr^{3+} okolo 20 K.

Literatura

- [1] M.T.Hutchings, *Solid State Physics*, 16, 227 (1964).
- [2] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [3] I.A.Campbell, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 2, L47 (1972).
- [4] V.Sechovský, L.Havela, in E.P.Wolfhart, K.H.J.Buschow (Eds.), *Ferromagnetic Materials*, North-Holland, 1988, p. 309.
- [5] P.Javorský, Magnetism in $RCuAl$ and $RNiAl$ compounds; doctoral thesis, Prague, 1997.
- [6] P.Javorský, L.Havela, V.Sechovský, H.Michor, K.Jurek, *Journal of Alloys and Compounds* 264, 38-42 (1998).
- [7] G.Ehlers, H.Maletta, *Zeitschrift für Physik B* 101, 317-327 (1996).
- [8] B.Gibson, R.Pöttgen, R.K.Kremer, A.Simon, K.R.A.Ziebeck, *Journal of Alloys and Compounds*, 239, 34 (1996).
- [9] G. Cordier, G. Dörsam, R. Kniep, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 76/77, 653 (1988).
- [10] A.E.Dwight, M.H.Muller, R.A.Conner Jr., J.W.Downey, H.Knott, *Trans. Met. Soc. AIME* 242, 2075 (1968).
- [11] R.P.C.M.Gubbens, R.v.G., K.H.J.Buschow, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 177-181, 1149 (1998).
- [12] P.Javorský, P.C.M.Gubbens, A.M.Mulders, K.Prokeš, N.Stüsser, T.J.Gortenmulder, R.W.A.Hendrikx, *J. Magn. Magn. Mat.*, 251, 123 (2002).
- [13] P.Javorský, V.Sechovský, L.Havela and H.Michor, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 177-181, 1052 (1998).
- [14] G.Ehlers, D.Ahlert, C.Ritter, W.Miekeley, H.Maletta, *Europhysics letters* 37, 269 (1997).
- [15] J.Prchal, P.Javorský, B.Detlefs, S.Daniš, O.Isnard, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 589 (2007).
- [16] J.Prchal, P.Javorský, V.Sechovský, M.Dopita, O.Isnard, K.Jurek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 283, 34 (2004).
- [17] J.Prchal, Experimentální studium elektronových vlastností systému $RT_{1-x}T_xAl$, master thesis, Prague, 2002.
- [18] J. Prchal, Study of magnetic properties $R T_{1-x}^l T_x^2 X$ compounds; doctoral thesis, Prague, 2006.
- [19] J.Prchal, P.Javorský, M.Dopita, O.Isnard, V.Sechovský, *Journal of Alloys and Compounds* 408-412, 155-157 (2006).
- [20] N. C. Tuan, V. Sechovský, M. Diviš, P. Svoboda, H. Nakotte, F. R. de Boer, N. H. Kim-Ngan, *J. Appl. Phys.* 73, 5677 (1993).
N. C. Tuan, Thesis, Charles University, Prague, 1992.
- [21] P. Javorský, J. Kaštil, O. Isnard, odesláno k publikaci do *J. Phys.: Conference Series*; ILL report
- [22] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 192, 55 (1993).
- [23] J.Fikáček, osobní sdělení.
- [24] P.Daniel, P.Javorský, J.Prchal, S.Daniš, E.Šantavá, *Acta Physica Polonica A* 113, 331.
- [25] Ch.Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Prague, 1985. (2008).