

POLITECHNIKA WROCLAWSKA

Wydział Chemiczny

ROZPRAWA DOKTORSKA

Jacek Ćwik

**Struktura i właściwości fizyczne roztworów stałych
HoNi₂ - MNi₂, (M = Sc, Y, La, Lu)**

Promotor : doc. dr hab. Tomasz Palewski

**Praca wykonana w Międzynarodowym Laboratorium
Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur PAN.**

Wrocław 2005

*Składam serdeczne podziękowania
Promotorowi niniejszej pracy doktorskiej,
Panu doc. dr hab. **Tomaszowi Palewskiemu**
za wprowadzenie w tematykę pracy oraz za szereg
wnikliwych i cennych uwag na etapie jej tworzenia.*

Jacek Ćwik

Spis treści

1. Wprowadzenie i cel pracy	3
2. Przegląd literatury	
2.1. Charakterystyka faz Lavesa oraz właściwości strukturalne związków RNi_2 , (gdzie R – pierwiastek ziem rzadkich).....	6
2.2. Podstawowe właściwości magnetyczne połączeń RMe_2 , (gdzie R – pierwiastek ziem rzadkich, Me – Fe, Co, Ni).....	12
2.3. Właściwości magnetyczne i elektryczne metalicznych połączeń RNi_2	18
2.4. Ciepło właściwe metalicznych połączeń RNi_2	27
2.5. Efekt magnetokaloryczny w związkach RNi_2	34
3. Syntezy próbek i metody pomiarowe	
3.1. Materiały wyjściowe.....	40
3.2. Otrzymywanie roztworów stałych $Ho_{1-x}M_xNi_2$	40
3.3. Analizy rentgenowskie.....	42
3.4. Układy pomiarowe właściwości magnetycznych	
3.4.1. Aparatura pomiarowa.....	43
3.4.2. Wyznaczanie parametrów magnetycznych.....	48
3.5. Układ pomiarowy właściwości elektrycznych	
3.5.1. Aparatura pomiarowa.....	50
3.5.2. Wyznaczanie oporu właściwego.....	52
3.6. Układ pomiarowy ciepła właściwego	
3.6.1. Aparatura pomiarowa.....	53
3.6.2. Wyznaczanie ciepła właściwego.....	55
4. Wyniki doświadczalne	
4.1. Roztwory stałe $Ho_{1-x}Sc_xNi_2$	
4.1.1. Analizy rentgenowskie.....	57
4.1.2. Pomiary magnetyczne.....	59
4.1.3. Pomiary elektryczne.....	64
4.1.4. Ciepło właściwe.....	65
4.2. Roztwory stałe $Ho_{1-x}Y_xNi_2$	
4.2.1. Analizy rentgenowskie.....	72
4.2.2. Pomiary magnetyczne.....	73
4.2.3. Pomiary elektryczne.....	78
4.2.4. Ciepło właściwe.....	79

4.3. Roztwory stałe $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$	
4.3.1. Analizy rentgenowskie.....	86
4.3.2. Pomiary magnetyczne.....	87
4.3.3. Pomiary elektryczne	92
4.3.4. Ciepło właściwe.....	94
4.4. Roztwory stałe $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$	
4.4.1. Analizy rentgenowskie.....	99
4.4.2. Pomiary magnetyczne.....	101
4.4.3. Pomiary elektryczne.....	106
4.4.4. Ciepło właściwe.....	107
5. Wnioski.....	112
6. Zakończenie.....	118
7. Literatura.....	120
8. Publikacje własne i prezentacje na konferencjach.....	126

1. Wprowadzenie i cel pracy

W badaniach właściwości magnetycznych substancji często wykorzystywane są różnowęzłowe roztwory stałe. Roztwory tego typu są układami co najmniej dwuskładnikowymi, z których jeden pierwiastek lub związek jest w sposób ciągły zastępowany przez drugi, na tyle do niego podobny, iż formalny wzór chemiczny i struktura krystaliczna nie ulegają zmianom. Wykorzystywanie roztworów stałych w badaniach magnetycznych, początkowo odnosiło się zwykle do przypadków tzw. rozcieńczeń diamagnetycznych i miało na celu uzyskanie informacji o „czystej” niezakłóconej przez wzajemne oddziaływania, magnetycznej naturze atomu czy jonu. Zazwyczaj do struktury krystalicznej magnetyka (ferro-, antyferro- czy paramagnetyka) wprowadza się jego analog o właściwościach diamagnetycznych lub słaby paramagnetyk niezależny temperaturowo.

Roztwory stałe różnowęzłowe, patrząc na nie z punktu widzenia właściwości magnetycznych, można podzielić na trzy grupy [1]. Pierwszą grupę tworzą takie roztwory, w których koncentracja atomów silniejszego magnetyka leży powyżej granicy perkolacji, czyli granicy istnienia oddziaływań długozakresowych i przyjmuje się, iż powinno ich być co najmniej 10 % lub więcej w stosunku do stanu wyjściowego. Drugą grupę tworzą takie roztwory, dla których koncentracja takich atomów magnetycznych leży pomiędzy 1 % a 10 % stanu początkowego i w których mogą pojawić się oddziaływania pomiędzy grupami tych atomów, czyli klasterami. Trzecią grupę stanowią roztwory o znacznym rozcieńczeniu magnetycznych atomów, poniżej 1 % stanu początkowego i mniej, kiedy już żadne długozakresowe oddziaływania magnetyczne nie muszą być brane pod uwagę i mogą się pojawić cechy charakterystyczne dla szkieł spinowych.

Można oczekiwać, że użycie jako magnetycznego rozcieńczalnika różnych, lecz równocześnie o podobnej strukturze krystalicznej substancji wpływać powinno na właściwości magnetyczne, a szczególnie na stan magnetycznego uporządkowania w nieco odmienny sposób. Intuicyjnie jednak dla roztworów stałych z pierwszej grupy można się spodziewać głównie osłabienia tych oddziaływań, a w końcu przy przekroczeniu granicy perkolacji ich zaniku. Jednak badania pokazały, iż takie rozcieńczanie prowadzi nie tylko do osłabienia oddziaływań wymiennych, lecz i do zmiany typu magnetyzmu, zmiany stopnia utlenienia atomu magnetycznego, zmiany koncentracji elektronów w paśmie przewodnictwa czy powstawania naprężeń w sieci. Tak np. w pracy [2] dotyczącej właściwości magnetycznych stałych roztworów UAs - YAs stwierdzono, że itr wpływa nietypowo na antyferromagnetyczne uporządko-

wanie w podsieci uranu. W wyniku zastępowania uranu przez itr, zamiast osłabiania oddziaływań wymiennych w podsieci uranu, odpowiedzialnych za uporządkowanie antyferromagnetyczne, obserwowano ich nasilenie. Dla próbek zawierających maksymalnie 15 % YAs właściwości magnetyczne były zbliżone do czystego UAs, natomiast dla składu od 15 % do 35 % YAs widoczna była pewna destabilizacja, konsekwencją której było tworzenie się struktury ferrimagnetycznej.

W celu porównania wpływu różnych magnetycznych rozcieńczalników na magnetycznie uporządkowaną podsieć, zdecydowano się na badanie różnowęzłowych roztworów stałych ferromagnetycznie uporządkowanego HoNi_2 . Obszernym badaniom podstawowych właściwości fizycznych poddane zostały cztery układy roztworów stałych tj. $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ oraz $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$, gdzie ($0,0 \leq x \leq 1,0$), w których rolę rozcieńczalnika pełnił ScNi_2 , YNi_2 , LaNi_2 i LuNi_2 .

Na podstawie pierwszych badań krystalograficznych związków międzymetalicznych typu RNi_2 (R - pierwiastek ziem rzadkich) przyjęto, że krystalizują one tworząc strukturę kubiczną fazy Lavesa C15. Jednakże autorzy niektórych prac, zwłaszcza tych publikowanych po roku 1988, zaczęli sugerować pewne rozbieżności co do typu, w jakim krystalizują poszczególne związki RNi_2 i postulowali, że mamy do czynienia z tworzeniem nadstruktury C15 ze stałą sieciową dwukrotnie większą niż w przypadku regularnej fazy Lavesa C15. Jednym z pierwszych, który przeprowadził systematyczne badania i wykazał istnienie dodatkowych refleksów na dyfraktogramie rentgenowskim, świadczących o tworzeniu się nadstruktury w tego typu związkach, był Latroche [3]. Opierając się o tę pracę i inne, cytowane dalej, należałoby przypuszczać, że związki RNi_2 tworzą kubiczną strukturę, która jest nadstrukturą regularnej fazy Lavesa C15 i przypisuje się jej nową grupę przestrzenną $F\bar{4}3m$.

Właściwości magnetycznych związków RNi_2 są stosunkowo dobrze poznane [4]. W oparciu o obszerne dane literaturowe można przypuszczać, że atomy niklu nie wnoszą wkładu do całkowitego momentu magnetycznego i magnetyzm w tego typu połączeniach pochodzi wyłącznie od podsieci magnetycznych atomów R. Jednakże niektórzy autorzy postulują możliwość tworzenia się tzw. resztkowego momentu magnetycznego na atomach Ni [5,6]. W relatywnie niskich temperaturach RNi_2 wykazują uporządkowanie ferromagnetyczne, poza takimi wyjątkami jak LaNi_2 oraz LuNi_2 , które są słabymi paramagnetykami. Z danych literaturowych wynika, że temperatura Curie dla HoNi_2 wynosi około 20 K, według Ibarra $T_c = 16$ K [7], natomiast według innych autorów [8] $T_c = 22$ K. Powyżej temperatury Curie dla HoNi_2 obserwuje się zachowanie typowe jak dla zwykłego paramagnetyka. Natomiast związki : ScNi_2 ,

YNi₂, LaNi₂ oraz LuNi₂ są słabymi paramagnetykami i w niniejszej pracy posłużyły jako tzw. rozcieńczalniki magnetyczne dla HoNi₂.

Celem prezentowanej pracy było uzyskanie jednofazowych roztworów stałych, a następnie za pomocą analiz rentgenowskich określenie ich struktur krystalograficznych i wyznaczenie stałych sieciowych oraz przeprowadzenie obszernych badań nieznanych dotąd właściwości fizycznych otrzymanych roztworów stałych. Takie badania pozwalają także na porównanie wpływu różnych magnetycznych rozcieńczalników na właściwości ferromagnetycznego uporządkowania momentów magnetycznych holmu i pozwalają określić najodpowiedniejszy magnetyczny rozcieńczalnik i najlepszą substancję referencyjną dla HoNi₂. Do badań tych zaliczamy w pierwszej kolejności badania magnetyczne, celem których było określenie wpływu niemagnetycznych podstawników MNi₂ (M = Sc, Y, La, Lu) na właściwości magnetyczne HoNi₂, tzn. określenie jakie będą zmiany temperatur uporządkowania ferromagnetycznego w poszczególnych roztworach stałych HoNi₂ - MNi₂, jak będą się zmieniały podstawowe parametry magnetyczne : paramagnetyczny moment efektywny μ_{eff} , paramagnetyczna temperatura Curie θ_p czy magnetyczny moment nasycenia μ_s . Celem pomiarów oporu właściwego było określenie jaki charakter przewodnictwa elektrycznego wykazują badane próbki, czy obserwuje się jakiegokolwiek zmiany na krzywych $\rho(T)$ związane czy to z istniejącym porządkiem magnetycznym lub rosnącą zawartością rozcieńczalnika. Natomiast w odniesieniu do pomiarów ciepła właściwego zakładano, że uzyska się informacje na temat wartości temperatur Debye'a i współczynników γ , oszacuje się zmiany $C_{\text{mag}}(T)$, $C_{\text{el+ph}}(T)$ dla poszczególnych próbek oraz że uda się określić zmiany efektu magnetokalorycznego.

Niniejsza praca składa się z trzech zasadniczych części. Pierwsza z nich zawiera przegląd literaturowy, w którym przedstawione zostały właściwości strukturalne, magnetyczne oraz transportowe połączeń RNi₂. Ponadto opisany został efekt magnetokaloryczny w odniesieniu do tych związków. Część drugą poświęcono syntezie poszczególnych roztworów stałych oraz zaprezentowano metody pomiarowe wraz ze sposobem, w jakich wyznaczano podstawowe parametry fizyczne badanych próbek. W części trzeciej zaprezentowano i opisano wyniki eksperymentalne. Zakończenie pracy stanowią wnioski, zestawienie publikacji cytowanych w niniejszej pracy oraz dorobek własny.

2. Przegląd literatury

2.1. Charakterystyka faz Lavesa oraz właściwości strukturalne związków RNi_2 , (gdzie R - pierwiastek ziem rzadkich)

Substancje metaliczne stanowią jedną z najbardziej rozpowszechnionych i interesujących grup ciał stałych. Charakteryzują się przede wszystkim dobrym przewodnictwem elektrycznym oraz cieplnym, metalicznym połyskiem, plastycznością i znaczną wytrzymałością mechaniczną. Substancje metaliczne dzieli się na trzy grupy : pierwiastki metaliczne, roztwory stałe i fazy międzymetaliczne. Jedną z ciekawszych grup stanowią metaliczne roztwory stałe, powstające w wyniku krzepnięcia ciekłych stopów metalicznych, w których rolę rozpuszczalnika spełnia metaliczny pierwiastek.

W ciekłych stopach metalicznych, jednym ze składników występujących w przewodzie jest metal, w którym mogą rozpuszczać się inne metale lub też niemetale. Jednakże, aby został zachowany metaliczny charakter, w roztworach występujących w stopach metalicznych muszą przeważać metale. W ciekłych stopach nie ma zwykle ograniczeń co do wagowego (atomowego) składu ciekłej fazy. Jeśli jednorodność składu, charakteryzująca roztwór ciekły zostanie zachowana po skrzepnięciu to otrzymujemy wówczas roztwór stały. Tym, co cechuje roztwory stałe jest zachowanie sieci krystalicznej rozpuszczalnika, w którą wbudowuje się dowolna lub ograniczona liczba atomów składnika rozpuszczonego. Ze względu na sposób rozmieszczenia atomów składnika rozpuszczonego w sieci krystalicznej można podzielić je na dwa zasadnicze rodzaje :

- a) roztwory międzywęzłowe
- b) roztwory różnowęzłowe

Roztwory międzywęzłowe powstają, gdy atomy pierwiastka rozpuszczonego mają dostatecznie małe rozmiary i substancja macierzysta może je pomieścić w wolnych przestrzeniach międzywęzłowych swej komórki sieciowej, zachowując własne pozycje bez zmian. Pierwiastkami takimi są azot, wodór, węgiel i bor. Wszystkie inne pierwiastki stopowe tworzą roztwory różnowęzłowe, tzn. atomy pierwiastka stopowego na zasadzie tzw. substytucji zajmują w sieci krystalicznej położenia węzłowe, zastępując atomy metalu podstawowego. Rozkład substytucyjnych atomów jest zazwyczaj nieuporządkowany i dopiero w wyniku wyżarzania lub powolnego studzenia można doprowadzić do ich częściowego uporządkowania. Metaliczne roztwory stałe, zachowujące strukturę krystaliczną rozpuszczalnika, powstają

zwykle przy niewielkiej zawartości drugiego składnika w stopie. W roztworach międzymetalicznych może powstać niekiedy roztwór stały zwany pustowęzłowym lub substrakcyjnym, który tworzy się w wyniku dodania nadmiaru jednego ze składników stopowych. Takie dodanie powoduje uwolnienie niektórych węzłów struktury krystalicznej od atomów drugiego składnika, a tworzące się luki pozostają nie obsadzone.

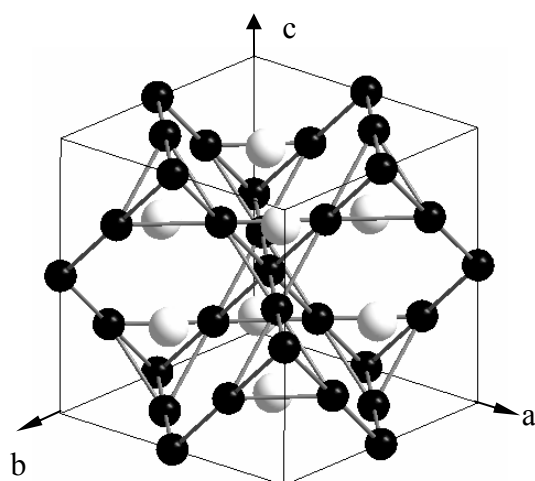
Składniki stopu w stanie stałym mogą tworzyć tzw. fazy międzymetaliczne, charakteryzujące się odmienną siecią krystaliczną niż sieci krystaliczne jej składników. Fazy te można podzielić w zależności od czynników, które decydują o ich powstaniu i trwałości. Do czynników tych zaliczamy tzw. stężenie elektronowe, stosunek średnic atomowych, pozycje składników w układzie okresowym, ich wartościowości. Wyróżnia się następujące fazy międzymetaliczne: elektronowe, najgęstszego upakowania, międzywęzłowe i fazy o strukturach złożonych.

Do faz międzymetalicznych najgęstszego upakowania zaliczamy fazy Lavesa. Czynnikiem decydującym o ich powstawaniu jest stosunek promieni atomowych tworzących je składników, a cechą charakterystyczną bardzo zwarte wypełnienie przestrzeni atomowych. Fazom tym przypisuje się ogólny wzór stechiometryczny AB_2 , nadawana im formuła chemiczna przeważnie nie wynika z wartościowości, według której składniki tworzą zwykle związki chemiczne o budowie jonowej. Różnica pomiędzy promieniami warunkująca powstanie takiej fazy, nie może być większa niż 20 - 30 %. Idealny stosunek promieni atomowych r_A/r_B wynosi 1,225, aczkolwiek w rzeczywistości fazy Lavesa powstają w zakresie stosunków $r_A/r_B = 1,05 \div 1,68$. Jednakże stosunek promieni atomowych, leżący w powyższych granicach, nie stanowi jedyne miarodajnego kryterium dla tworzenia się faz Lavesa. Istnieją związki, które mimo dogodnego stosunku promieni atomowych posiadają odrębną strukturę, np. $SbMn_2$ [9]. Pomimo, że czynnikiem warunkującym powstanie faz Lavesa jest określony stosunek promieni atomowych, to podobnie jak w fazach elektronowych, nie bez wpływu jest stężenie elektronowe (C_{el}), tzn. stosunek liczby elektronów walencyjnych do liczby atomów w jednej komórce strukturalnej. Dla przykładu dla $MgCu_2$ przy założeniu, że w atomach Mg mamy dwa elektrony walencyjne, a w atomach Cu tylko jeden, stężenie to powinno wynosić odpowiednio:

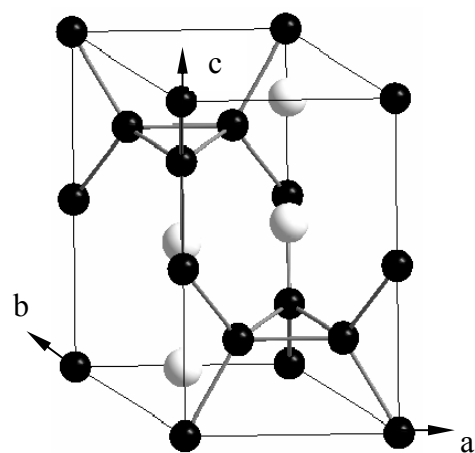
$$C_{el}(MgCu_2) = \frac{8 \times 2 + 16 \times 1}{24} = 1,33 \quad (2.1)$$

Wartość tego stężenia decyduje o typie struktury tych faz i tak dla zakresu $1,33 \div 1,75$ powstaje faza typu $MgCu_2$ (C15) o sieci regularnej zawierającej 24 atomy, tj. 8 Mg i 16 Cu w

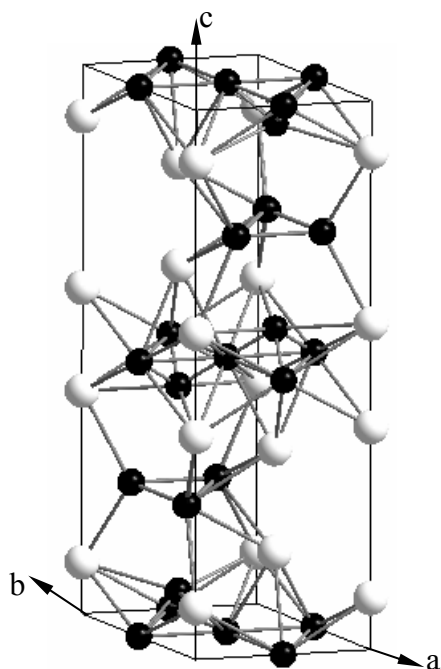
komórce sieciowej (rys. 2.1). Rozkład atomów magnezu odpowiada ściśle sieci diamentu o liczbie koordynacyjnej 4. Atomy miedzi tworzą sieć o liczbie koordynacyjnej 6 i tworzą 4 tetraedry w obrębie komórki sieciowej o rozmiarach mniejszych od rozmiaru tetraedru magnezu. Dla stężenia w zakresie $1,81 \div 2,05$ mamy do czynienia ze strukturą heksagonalną typu MgZn_2 (C14). Zawiera ona 12 atomów, tj. cztery formalne cząsteczki MgZn_2 w komórce sieciowej (rys. 2.2). Atomy magnezu tworzą sieć warstwicową, w której w wolnych przestrzeniach znajdują się atomy cynku. Natomiast każdy atom cynku otoczony jest w równej odległości 6 atomami cynku, a atomy magnezu 4 atomami tego samego pierwiastka, z których 3 leżą w danej warstwy, 1 zaś poza nią. Ostatni typ faz Lavesa, MgNi_2 (C36) (rys. 2.3), obserwujemy dla stężenia w zakresie $1,78 \div 1,95$ i jest to również układ heksagonalny, zawierający 8 formalnych cząsteczek MgNi_2 w komórce sieciowej, z tą różnicą, że oś c jest wydłużona. Struktura ta jest strukturą pośrednią między strukturami typu MgCu_2 i MgZn_2 . Połowa atomów magnezu ułożona jest jak w typie MgCu_2 , a druga połowa jak w typie MgZn_2 .



Rys. 2.1. Komórka elementarna fazy typu MgCu_2 (C15). Białe kule – atomy Mg, czarne kule – atomy Cu.



Rys. 2.2. Komórka elementarna fazy typu MgZn_2 (C14). Białe kule – atomy Mg, czarne kule – atomy Zn.



Rys. 2.3. Komórka elementarna fazy typu MgNi_2 (C36). Białe kule – atomy Mg, czarne kule – atomy Ni.

Wszystkie trzy typy strukturalne charakteryzują się wysokimi liczbami koordynacyjnymi i najgęstszym wypełnieniem przestrzeni, cechami charakterystycznymi dla typowych metali, co pozwala przyjąć, że wiązania w nich występujące mają charakter metaliczny. W przypadku substancji o wiązaniach metalicznych, odstępów międzyatomowe dwóch chemicznie odmiennych atomów są większe niż średnie odstępów między atomami chemicznie podobnymi ($d_{AB} > 1/2(d_{AA} + d_{BB})$). Poza tym, zmniejszanie odstępów międzyatomowych w stosunku do wolnego metalu powoduje w konsekwencji, że wiązanie w fazach Lavesa jest silniejsze niż w wolnym metalu. Ponadto fazy Lavesa powstają z metali należących do dowolnych niemal grup układu okresowego, nie tworzą zaś nigdy połączeń z udziałem pierwiastków o charakterze niemetalicznym lub półmetalicznym.

Pierwsze dane krystalograficzne dotyczące połączeń RNi_2 wskazywały, że większość z nich krystalizuje w układzie regularnym MgCu_2 , należącym do grupy przestrzennej $Fd\bar{3}m$ [10-14]. Jednakże w ostatnich latach odnotowano wiele prac, które sugerowały istnienie pewnych odchyśleń od idealnej kubicznej struktury MgCu_2 . Ślebarski w 1988 roku opublikował pracę, w której prowadził badania strukturalne dla YNi_2 [15] i wykazał w niej, że związek ten w temperaturze pokojowej krystalizuje w strukturze tetragonalnej ze stałymi sieciowymi odpowiednio: $a = 0,7183$ i $c = 0,7204$ nm. Wysokotemperaturowe pomiary stałych sieciowych pokazały, że w temperaturze około 700 K ma miejsce przejście ze struktury tetragonalnej do

regularnej. Wyniki te potwierdzały także badania oporu właściwego. Po tej pracy ukazał się szereg kolejnych, i tak Klimenko [16] przeprowadził analizy strukturalne dla $\text{LaNi}_{2,28}$ i pokazał, podobnie jak Ślebarski, że związek ten krystalizuje w strukturze tetragonalnej spokrewnionej z regularną MgCu_2 . Paul - Bouncour [17] sugerował możliwość tworzenia się nadstruktury MgCu_2 w połączeniach $\text{LaNi}_{2,18}$ oraz $\text{CeNi}_{2,16}$ na zasadzie dublowania komórki elementarnej. W 1989 roku Deutz [18] sygnalizował pojawienie się nadstruktury w związku TmNi_2 , przypisując mu przynależność do grupy przestrzennej $F\bar{4}3m$, także z podwójną stałą sieciową a . Pierwsze szczegółowe analizy dla nadstruktury MgCu_2 ze zdublowaną stałą sieciową przeprowadził Latroche dla YNi_2 [19]. Pokazał on, że jednofazowy związek można uzyskać dla stechiometrii $0,95 : 2$ i przypisał mu nową grupę przestrzenną $F\bar{4}3m$, w której pozycje 4a są tylko częściowo zajmowane przez atomy Y. Następnie w 1993 roku Latroche [3] przeprowadził już systematyczne badania dla szeregu połączeń $\text{R}_{1-x}\text{Ni}_2$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ oraz Er) i pokazał, że taki rodzaj defektów strukturalnych ma miejsce, jednakże stopień obsadzenia pozycji 4a dla R wzrasta wraz ze zmniejszaniem się promienia atomów R z 0,12 dla Pr do 0,68 dla Er i osiąga 1 dla Lu. W 1996 roku ukazała się praca Gracza, w której badano zachowanie się struktur krystalicznych połączeń $\text{R}_{1-x}\text{Ni}_2$ w wysokich temperaturach i przy wysokich ciśnieniach [20]. Podobnie jak we wcześniejszych pracach wykazano, że badane związki krystalizują, tworząc w temperaturze pokojowej nadstrukturę MgCu_2 i przypisują to niedostatecznemu wypełnieniu przestrzennemu. W wysokich temperaturach, z krzywych zależności oporu właściwego od temperatury zaobserwowano pewne anomalie. Po dokonaniu analiz rentgenowskich dla temperatur poniżej i powyżej tychże anomalii, przypisano im przejścia strukturalne z nadstruktury do zwykłej regularnej struktury MgCu_2 . Ponadto pokazano, że dla YNi_2 możliwe jest, pod ciśnieniem rzędu 25 GPa, przekształcenie nadstruktury w temperaturze pokojowej i otrzymanie struktury MgCu_2 . W kolejnej swojej pracy Gracz opublikował badania prowadzone dla TbNi_2 [14] i pokazał, że zarówno w temperaturze pokojowej jak i w 50 K związek ten krystalizuje w kubicznej strukturze, która jest nadstrukturą regularnej fazy Lavesa, charakteryzującą się dublowaniem komórki elementarnej przez tworzenie regularnych wakansów w pozycjach należących do atomów Tb, z tym, że stała sieciowa wynosiła 1,4292 i 1,4342 nm odpowiednio w temperaturze 50 K i pokojowej.

Na podstawie przytoczonych prac można wnioskować, że w większości połączeń RNi_2 występuje pewna niestabilność strukturalna. Otrzymane obrazy dyfrakcyjne, charakteryzują się obecnością dodatkowych refleksów, poza refleksami należącymi do idealnej fazy Lavesa typu MgCu_2 . Tym dodatkowym refleksom można łatwo przypisać indeksy przy założeniu, że

ma się do czynienia z dublowaniem komórki elementarnej we wszystkich kierunkach i przypisaniu jej nowej grupy przestrzennej $F\bar{4}3m$. Otrzymana nadstruktura jest pochodną regularnej struktur $MgCu_2$ i charakteryzuje się m.in. niższą symetrią w porównaniu z symetrią, jaka ma miejsce w grupie przestrzennej $Fd\bar{3}m$ oraz obecnością wakansów w pozycjach 4a.

Istnienie nadstruktury $MgCu_2$ można wytłumaczyć z geometrycznego punktu widzenia. Rozważając, że w regularnej strukturze $MgCu_2$ fazy Lavesa idealny stosunek pomiędzy promieniami atomów r_A/r_B jest równy 1,225, to dla połączeń RNi_2 , gdzie stosunek ten waha się w granicach od 1,48 do 1,40, struktura krystaliczna jest drastycznie naprężona. W związku z tym, w pozycjach należących do R pojawiają się wakansy, które umożliwiają komórce elementarnej relaksację. Kiedy promień atomowy R obniża się, to także stosunek r_A/r_B ulega zmniejszeniu i naprężenia pomiędzy atomami R są mniejsze. W ten sposób można tłumaczyć dlaczego ilość wakansów w podsieci R maleje, gdy przechodzi się od lekkich do ciężkich lantanowców. Ponadto liczne wyniki dowodzą, że większa niestabilność struktury ma miejsce w przypadku lekkich pierwiastków ziem rzadkich niż ciężkich R. W tabeli 2.1 zebrane zostały dane z ostatnich lat, dotyczące typu struktur, grup przestrzennych oraz stałych sieciowych niektórych połączeń RNi_2 .

Tabela 2.1. Najnowsze dane krystalograficzne dotyczące niektórych połączeń RNi_2

związek	typ struktury	grupa przestrzenna	stała sieciowa [nm]	literatura
YNi ₂	tetragonalna		a = 0,7183, c = 0,7204	[15]
	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,435	[19]
	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,437	[20]
LaNi ₂	tetragonalna	$I\bar{4}2m$	a = 0,7355, c = 1,451	[16]
	regularna MgCu ₂ (C15)	$Fd\bar{3}m$	a = 0,734	[17]
CeNi ₂	regularna MgCu ₂ (C15)	$Fd\bar{3}m$	a = 0,719	[17]
PrNi ₂	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,457	[3]
NdNi ₂	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,453	[3]
GdNi ₂	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,439	[3]
TbNi ₂	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,434	[3]
	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,434 (temp. pok.) a = 1,429 (T = 50 K)	[21]
DyNi ₂	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,428	[3]
HoNi ₂	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,426	[3]
ErNi ₂	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,424	[3]
TmNi ₂	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,419	[18]
LuNi ₂	nadstruktura MgCu ₂ (C15)	$F\bar{4}3m$	a = 1,415	[3]

2.2. Podstawowe właściwości magnetyczne połączeń RMe_2 , (gdzie R – pierwiastek ziem rzadkich, Me – Fe, Co, Ni)

W przypadku binarnych związków międzymetalicznych pierwiastków ziem rzadkich R z metalami przejściowymi Me, znanych jest szereg możliwych układów stechiometrycznych. Można je podzielić na cztery grupy o stopniowo rosnącej zawartości Me, przy czym podane niżej wartości oznaczają procenty atomowe. Pierwszą grupę stanowią związki, w których zawartość Me < 50 % (R_3Me , R_5Me_2 , R_7Me_3 , R_3Me_2 , R_4Me_3 , R_8Me_5 , $R_{12}Me_7$) [22-28]. Do drugiej grupy zaliczamy związki typu RMe , R_2Me_3 , gdzie $50\% \leq Me \leq 60\%$ [29-34]. Trzecia grupa to związki typu RMe_2 , RMe_3 , R_2Me_7 , R_5Me_{19} , R_6Me_{23} , RMe_5 , R_2Me_{17} , gdzie $66\% < Me < 90\%$ [35-40]. Ostatnia grupa zawiera związki, w skład których wchodzi ponad 90 % Me (RMe_{12} , RMe_{13}) [41-51].

Spośród przedstawionych układów, jednym z najbardziej interesujących jest układ typu RMe_2 , a tym, co go wyróżnia spośród pozostałych składów jest prosta regularna struktura krystalograficzna, która ułatwia przeprowadzenie analiz jego podstawowych właściwości fizycznych. Związki tego typu stanowią obszerny materiał badawczy od ponad trzydziestu lat. Szczególnie interesujące są ich właściwości magnetyczne, ponieważ generują je nie tylko atomy lantanowca (R), lecz niekiedy także atomy *d - elektronowe* (Me). I tak w związkach RFe_2 żelazo zawsze wnosi swój wkład magnetyczny [52], w związkach RCo_2 mamy do czynienia m.in. z indukowaniem się momentu magnetycznego na atomach Co [53], natomiast w związkach RNi_2 postuluje się, że nikiel jest niemagnetyczny [54,55].

Wszystkie związki międzymetaliczne RMe_2 , gdzie Me = Fe, Co, krystalizują w strukturze typu $MgCu_2$ fazy Lavesa (C15), należącej do grupy przestrzennej $Fd\bar{3}m$ [56]. Atomy należące do pierwiastków ziem rzadkich tworzą sieć diamentu, natomiast pozostałą przestrzeń wewnątrz komórki wypełniają regularne tetraedry, składające się z atomów pierwiastków *d - elektronowych*. W takiej strukturze każdy z atomów R oraz Me zajmuje jedną pozycję sieciową, mianowicie pozycje 8a (R) oraz 16b (Me). Natomiast w przypadku połączeń RNi_2 , jak już wspomniano w rozdziale 2.1, mamy do czynienia z dublowaniem komórki elementarnej i tworzeniem się nadstruktury $MgCu_2$ a tym samym nowej grupy przestrzennej $F\bar{4}3m$ [3,18-21]. W takim przypadku pojawiają się w rentgenowskim obrazie dyfrakcyjnym słabe refleksy, charakterystyczne dla tej nadstruktury.

Aby w pewnym stopniu przybliżyć właściwości magnetyczne poszczególnych związków RMe_2 omówione zostaną w pierwszej kolejności oddziaływania magnetyczne, jakie mogą mieć miejsce w tego typu związkach.

Występowanie uporządkowania magnetycznego w strukturze krystalicznej warunkują oddziaływania wymienne pomiędzy atomami lub jonami, posiadającymi trwałe moment magnetyczny. Mówiąc inaczej, magnetyczne uporządkowanie w ciele stałym jest spowodowane obecnością mikroskopowych momentów magnetycznych, które są wzajemnie sprzężone siłami wymiany. W związkach międzymetalicznych pierwiastków ziem rzadkich z metalami przejściowymi R - Me można wyróżnić trzy typy takich oddziaływań; oddziaływania wymienne pomiędzy jonami ziem rzadkich (R - R), oddziaływania wymienne pomiędzy jonami metalu przejściowego (Me - Me) oraz oddziaływania wymienne pomiędzy jonami ziem rzadkich i jonami metalu przejściowego (R - Me).

Oddziaływania wymienne pomiędzy jonami ziem rzadkich (R - R) najczęściej interpretuje się w oparciu o założenia teorii oddziaływań pośrednich poprzez elektrony przewodnictwa, zwanej także skrótowo teorią oddziaływań typu RKKY. Nazwa pochodzi od twórców przedmiotowej teorii tj. Rudermana, Kittela, Kasuyi i Yosidy i pełny jej opis można znaleźć w [57,58]. Z uwagi na niewielkie na ogół nakrywanie się elektronowych funkcji falowych powłok f oraz silne ekranowanie orbitali f przez elektrony zewnętrznych powłok elektronowych, jedynym możliwym oddziaływaniem zlokalizowanych jonów ziem rzadkich w tym przypadku jest oddziaływanie pośrednie. Oddziaływanie to odbywa się poprzez elektrony przewodnictwa. Jon magnetyczny w wyniku oscylacji wywołuje tzw. polaryzację spinową elektronów przewodnictwa znajdujących się w jego pobliżu, tzn. magnetyczne jony metali ziem rzadkich o zlokalizowanym momencie magnetycznym $g_J J_n \mu_B$, znajdujące się w pozycjach R_n , powodują polaryzację spinu elektronu $\sigma(r)$ określonego w punkcie r , co możemy wyrazić, przy założeniu, że powierzchnia Fermiego jest sferyczna, następującym wzorem :

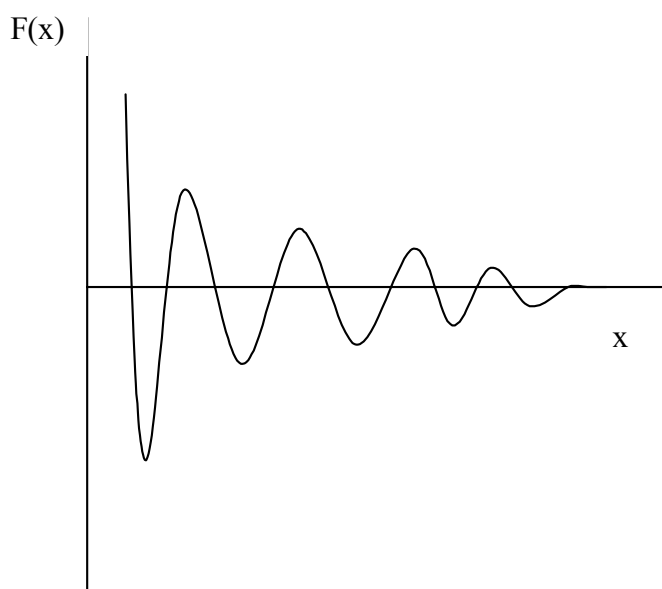
$$\sigma(r) = \frac{9\pi}{4} z^2 \frac{J_{sf}(g_J - 1)}{v^2 E_F} J_n F(2k_F |r - R_n|) \quad (2.2)$$

gdzie :

z - ilość elektronów przewodnictwa przypadająca na atom magnetyczny, v - objętość mola, E_F - energia Fermiego, k_F - wektor falowy Fermiego, J_{sf} - stała sprzężenia elektronów s-f, $F(2k_F |r - R_n|) = F(x)$ - oscylacyjna funkcja Rudermana - Kittela równa :

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} \quad (2.3)$$

Polaryzacja ta ma charakter oscylacyjny, co jest wynikiem tego, że elektrony przewodnictwa starają się ekranować swoimi spinami moment magnetyczny jonu, jednak ich funkcje falowe mają ograniczoną długość fali, co może prowadzić zarówno do ferromagnetycznego jak i antyferromagnetycznego uporządkowania pomiędzy momentami $4f$ (rys. 2.4).



Rys. 2.4. Oscylacyjny charakter oddziaływań RKKY, $F(x)$.

Ten typ oddziaływań wymiennych w związkach R - Me może być dominujący jedynie w przypadku, kiedy jony metalu przejściowego są niemagnetyczne. Teoria RKKY pozwala uzasadnić występowanie różnych typów uporządkowania magnetycznego i może być pomocna w interpretacji właściwości magnetycznych nawet powyżej temperatury uporządkowania magnetycznego. Tak np. paramagnetyczną temperaturę Curie można wyrazić następującym wzorem :

$$\Theta = -\frac{3\pi}{4} Z^2 \frac{J_{sf}^2 (g_J - 1)^2 J(J+1)}{v^2 E_F k_B} \sum_n F(2k_F R_n) \quad (2.4)$$

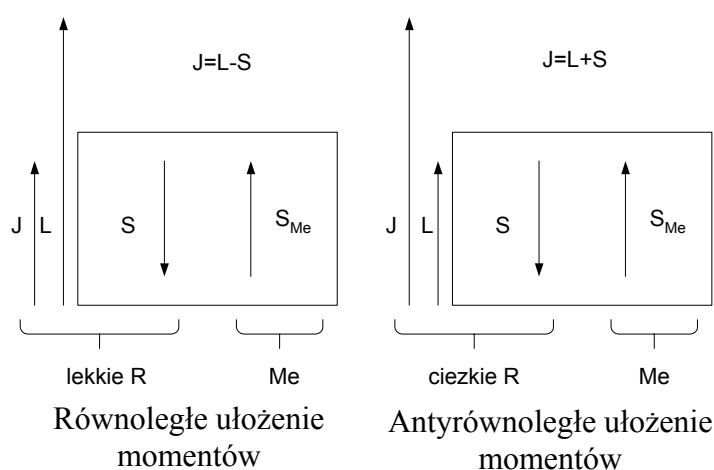
Dla identycznych struktur krystalograficznych oraz przy założeniu stałości sprzężenia J_{sf} , temperatury Curie są proporcjonalne do czynnika De Gennes, $G = (g_J - 1)^2 J(J+1)$ [59,60]. Powyższe przewidywania są spełniane dla związków międzymetalicznych RNi_2 , w których to nikiel jest niemagnetyczny. Odwrotność podatności magnetycznej dla tego typu związków spełnia prawo Curie - Weissa.

Spośród trzech oddziaływań wymiennych, jakie mogą mieć miejsce w związkach RMe, oddziaływania wymienne pomiędzy jonami metalu przejściowego (Me - Me) są najsilniejsze i w przeciwieństwie do oddziaływań wymiennych R - R oraz R - Me mają charakter

bezpośredni. Jest to związane z tym, że funkcje falowe elektronów powłok $3d$ mają stosunkowo duży rozkład przestrzenny. Rozkład ten prowadzi do nakładania się orbitali $3d$ sąsiadujących ze sobą atomów a tym samym do tworzenia się pasma elektronowego $3d$. Silne oddziaływania wymienne pomiędzy elektronami $3d$ mogą prowadzić do różnic pomiędzy zwrotem spinów. Relatywne różnice w gęstościach stanów elektronów $3d$, wpływających na moment magnetyczny możemy zapisać następująco :

$$m = \sum_E (N(E) \uparrow - N(E) \downarrow) \quad (2.5)$$

gdzie wartości $N(E) \uparrow$ oraz $N(E) \downarrow$ opisują gęstość stanów ze spinami skierowanymi odpowiednio do góry i w dół. Mechanizm oddziaływań wymiennych wewnątrz podsieci metalu przejściowego określony jest przez dwa wkłady; bezpośrednie sprzężenie $3d - 3d$ oraz sprzężenie pośrednie $3d_{Me} 5d_R 3d_{Me}$. W pracy [61] pokazano, że dla związków międzymetalicznych z Co i Ni do interpretacji magnetycznych oddziaływań bardziej odpowiednim jest model zlokalizowanych elektronów, natomiast w przypadku związków z żelazem model pasmowy.

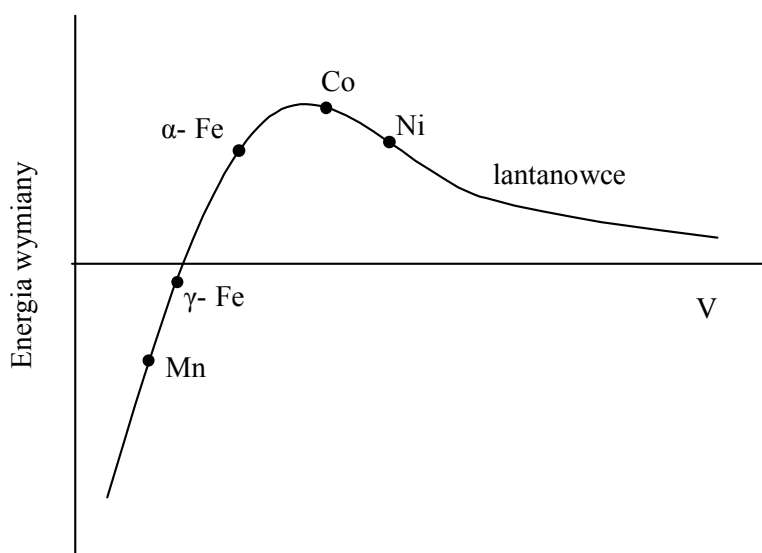


Rys. 2.5. Typy sprzężenia pomiędzy pierwiastkami ziem rzadkich (R) i metalami przejściowymi (Me).

Oddziaływanie wymienne pomiędzy jonami ziem rzadkich a jonami metalu przejściowego zależy od siły wewnętrznych oddziaływań podsieci R - R oraz Me - Me. Ma więc charakter pośredni i w konsekwencji może być także opisane przy użyciu teorii RKKY. Model opisujący oddziaływania tego typu był przedstawiony już w 1972 roku [62]. Zgodnie z tym modelem można założyć, że elektrony $4f$, choć są dość dobrze zlokalizowane, to tylko niewielka ich część pokrywa się z funkcją falową elektronów $3d$. W związku z powyższym, bezpośrednie oddziaływanie pomiędzy spinami $3d$ oraz $4f$ jest mało prawdopodobne. Zlokalizowane spiny $4f$ jonów ziem rzadkich powodują lokalizację momentów $5d$ wewnątrz własnej

podsięci R - R poprzez oddziaływanie wymienne $4f - 5d$ i następnie dochodzi do bezpośredniego oddziaływania wymiennego $5d - 3d$ jak w normalnym metalu przejściowym. Oddziaływanie $5d - 3d$ jest ujemne i w połączeniu z dodatnim oddziaływaniem $4f - 5d$ prowadzi do antyrównoległego sprzężenia pomiędzy podsięciami R - Me. Dla ciężkich ziem rzadkich $J = L + S$ ujemne sprzężenie spinów prowadzi do ferrimagnetycznego uporządkowania pomiędzy podsięciami R - Me. Natomiast w przypadku lekkich ziem rzadkich $J = L - S$ sprzężenie to prowadzi do uporządkowania antyferromagnetycznego (rys. 2.5).

Wszystkie trzy typy przedstawionych oddziaływań wymiennych silnie zależą od odległości pomiędzy oddziaływującymi jonami. Z rys. 2.6 widać, że w zależności od odległości między atomami uporządkowanie magnetyczne może być zarówno ferro- jak i antyferromagnetyczne.



Rys. 2.6. Krzywa zmian energii wymiany w funkcji stosunku V odległości międzyjądrowej do promienia r niezapełnionej powłoki elektronowej d lub f .

Ciekawe właściwości magnetyczne związków RMe_2 są wynikiem obecności w nich zarówno atomów należących do pierwiastków ziem rzadkich, jak i atomów należących do metali przejściowych. W zależności od udziału magnetycznego poszczególnych pierwiastków możemy wyróżnić kilka typów zachowań magnetycznych.

Związki, w których metal przejściowy nie wnosi wkładu magnetycznego, możliwe są dwie sytuacje, a mianowicie pierwiastek ziem rzadkich może być niemagnetyczny, wówczas związek taki jest paramagnetykiem Pauliego (YCo_2 [63], $LuCo_2$ [64], YNi_2 [65]). Jeżeli natomiast pierwiastek ziem rzadkich wnosi swój wkład magnetyczny, to związek ten może wykazywać uporządkowanie ferromagnetyczne, antyferromagnetyczne bądź będzie wykazywał bardziej złożoną strukturę magnetyczną.

Drugi rodzaj związków to takie, w których następuje namagnesowanie metalu przejściowego Me przez magnetyczne atomy ziem rzadkich R. W większości przypadków takie zachowanie jest obserwowane w związkach typu RCo_2 . Przykładowo związki LuCo_2 bądź YCo_2 są paramagnetykami Pauliego i w momencie kiedy zastąpimy atomy Lu(Y) magnetycznymi atomami ziem rzadkich (Dy, Ho, Er), to nastąpi indukowanie magnetycznego momentu na atomach Co w wyniku hybrydyzacji $5d(\text{R}) - 3d(\text{Co})$ i powstanie uporządkowanie ferromagnetyczne (DyCo_2 , $T_c = 135 \text{ K}$) [66], (HoCo_2 , $T_c = 75 \text{ K}$) [67], (ErCo_2 , $T_c = 32 \text{ K}$) [68]. Ponadto indukowanie momentu magnetycznego na atomach Co możliwe jest wskutek namagnesowania silnym zewnętrznym polem magnetycznym. W polu $\mu_0 H = 70 \text{ T}$ obserwowano indukowanie momentu magnetycznego na atomach Co równe odpowiednio $0,44 \mu_B$ w przypadku YCo_2 oraz $0,64 \mu_B$ dla LuCo_2 [53].

Kolejną, a zarazem najobszerniejszą grupę stanowią związki, w których atomy metalu przejściowego Me wnoszą trwały moment magnetyczny pochodzący z pasma $3d$. Zalicza się do nich takie związki jak : (YFe_2 , $T_c = 542 \text{ K}$), (CeFe_2 , $T_c = 230 \text{ K}$), (LuFe_2 , $T_c = 596 \text{ K}$) [56]. W związkach tego typu metale przejściowe pomimo, że same są źródłem magnetyzmu, to także mogą być indukowane poprzez magnetyczne oddziaływania pochodzące od atomów magnetycznych ziem rzadkich : ($\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$, $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$, $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$, $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$ itp.). Związki te wykazują uporządkowania ferromagnetyczne, ferrimagnetyczne, a także wykazują złożone uporządkowania magnetyczne [69-72].

2.3. Właściwości magnetyczne i elektryczne metalicznych połączeń RNi_2

Właściwości magnetyczne RNi_2

Magnetyzm w związkach RNi_2 wynika z obecności jonów metali ziem rzadkich, posiadających zlokalizowane elektrony f . Jony niklu jak już było powiedziane w rozdziale 2.2, w połączeniach tego typu są niemagnetyczne. Co prawda niektórzy autorzy postulują, że pewien wkład do właściwości magnetycznych wnoszą Ni, lecz nie są jednoznacznie określone źródła niewielkich wartości momentów magnetycznych. Przyczyną pojawienia się tego efektu może być obecność niewielkich ilości Ni w innych postaciach jonowych.

Dane eksperymentalne o układach RNi_2 są bardzo bogate. Pierwszym związkiem jaki został przebadany z tej serii był $CeNi_2$. Badanie to miało na celu określenie właściwości strukturalnych i wykonane było w 1942 roku przez Füllinga [73]. Praca ta zapoczątkowała olbrzymią ilość kolejnych badań międzymetalicznych połączeń pierwiastków ziem rzadkich z metalami przejściowymi o różnej stechiometrii. Istnieje szereg układów fazowych dla poszczególnych związków, przykładem może być Er - Ni, w którym Buschow [74] wykazał istnienie aż jedenastu stabilnych faz.

W wielu pracach postuluje się, że w większości połączeń R - Ni nikiel jest niemagnetyczny a tłumaczy się to tym, że pasmo d niklu zostaje wypełnione przez elektrony pochodzące od R [4,8,21,54,75-77]. Jak wiadomo elementarny nikiel posiada w przybliżeniu 0,6 wakansów na jeden atom w paśmie d . W przypadku innych połączeń niklu z metalami bogatymi w wolne elektrony takimi jak np. miedź stwierdzono, że obecność miedzi zmniejsza moment magnetyczny stopu niklu proporcjonalnie do zawartości miedzi [78]. Można więc sądzić, że pasmo d niklu zostaje częściowo wypełniane przez elektrony pochodzące od Cu. Podobny efekt był zaobserwowany dla związku $MgNi_2$ [79], gdzie następował transfer ładunku z bardziej elektrododatniego Mg do mniej elektrododatniego Ni do momentu, aż pasmo d Ni zostało zapełnione.

W tabeli 2.2 zebrane zostały dane literaturowe opisujące podstawowe parametry magnetyczne związków RNi_2 . Związki takie jak $LaNi_2$, $LuNi_2$ oraz YNi_2 w zakresie temperatury 4 - 300 K wykazują paramagnetyzm Pauliego, co sugerowałoby, że pasmo $3d$ niklu jest wypełnione i nikiel nie wnosi żadnego wkładu magnetycznego do tych związków. Tak więc w przypadku tych połączeń, paramagnetyzm wynika z istnienia elektronów przewodnictwa. Dla przykładu molowa podatność magnetyczna $LuNi_2$ w temperaturze pokojowej

Tabela 2.2. Podstawowe parametry magnetyczne połączeń RNi₂

związek	zakres paramagnetyczny				zakres uporządkowany			
	θ_p [K]	μ_{eff} [μ_B/R]	$g[J(J+1)]^{1/2}$	typ	T_c [K]	μ_s [$\mu_B/\text{f.u.}$]	gJ	typ
LaNi ₂	Słaby paramagnetyk o nieznaczącej zależności temperaturowej							
PrNi ₂	4 ^[55] ; 8 ^[12]	3,57 ^[55] ; 3,53 ^[12]	3,58	C-W	8 ^[54]	0,57 ^[54] ; 0,86 ^[55]	3,20	
NdNi ₂	10 ^[55] ; 16,5 ^[12]	3,74 ^[55] ; 3,61 ^[12]	3,62	C-W	20 ^[54] ; 16 ^[55] ; 15,5 ^[12] ; 9 ^[7]	1,62 ^[54] ; 1,80 ^[55] ; 1,75 ^[12]	3,27	F
SmNi ₂					21 ^[55] ; 21 ^[12] ; 22 ^[7]	0,25 ^[55] ; 0,20 ^[12]	0,71	F
GdNi ₂	78 ^[55] ; 77 ^[12] ; 77,5 ^[76]	7,82 ^[55] ; 7,99 ^[12] ; 7,80 ^[76]	7,95	C-W	85 ^[80] ; 76 ^[12] ; 74,1 ^[82] ; 75 ^[7] ; 79 ^[76]	6,74 ^[54] ; 7,10 ^[55] ; 7,00 ^[12] ; 7,10 ^[76]	7,00	F
TbNi ₂	35 ^[55] ; 44 ^[12] ; 35 ^[21]	9,82 ^[55] ; 9,71 ^[12] ; 9,55 ^[21]	9,72	C-W	45 ^[55] ; 35 ^[12] ; 40 ^[7] ; 44 ^[87] ; 36 ^[21]	5,85 ^[54] ; 7,80 ^[55] ; 6,90 ^[12] ; 6,95 ^[21]	9,00	F
DyNi ₂	23 ^[55] ; 28 ^[12] ; 28 ^[81]	10,40 ^[55] ; 10,62 ^[12]	10,60	C-W	30 ^[55] ; 23 ^[12] ; 25 ^[85] ; 21 ^[13] ; 22 ^[7]	7,08 ^[54] ; 9,20 ^[55] ; 7,83 ^[12] ; 8,80 ^[85]	10,00	F
HoNi ₂	12 ^[55] ; 18,5 ^[73] ; 16 ^[84]	10,50 ^[55] ; 10,64 ^[12]	10,60	C-W	23 ^[54] ; 22 ^[55] ; 18 ^[12] ; 13,4 ^[84] ; 13 ^[13] ; 16 ^[7]	7,04 ^[54] ; 8,40 ^[55] ; 8,90 ^[12] ; 7,55 ^[84]	10,00	F
ErNi ₂	11 ^[55] ; 10 ^[12]	9,37 ^[55] ; 9,55 ^[12]	9,60	C-W	21 ^[55] ; 16 ^[12] ; 5 ^[13] ; 7 ^[7]	5,48 ^[54] ; 6,80 ^[55] ; 5,40 ^[12] ; 5,90 ^[86]	9,00	F
TmNi ₂	2 ^[12]	7,28 ^[55] ; 7,56 ^[12]	7,28	C-W	13,5 ^[12]	2,48 ^[54] ; 3,20 ^[55] ; 3,34 ^[12]	7,00	
YbNi ₂					5,7 ^[83]			
LuNi ₂	Paramagnetyk Pauliego							
YNi ₂	Paramagnetyk Pauliego							

wynosi $4,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [54]. Dane eksperymentalne, dotyczące magnetycznych momentów efektywnych, wydają się być zgodne z momentami wyliczonymi na podstawie zależności $g[J(J+1)]^{1/2}$ odnoszącej się do R^{+3} . Co prawda, w niektórych przypadkach wartości eksperymentalne są nieznacznie większe i słusznym wydaje się przypuszczenie, że może być to związane z małym udziałem pochodzącym od elektronów przewodnictwa. Ponadto pomiary podatności magnetycznej pokazały, że w przypadku większości związków zachowane jest prawo Curie - Weissa [12]. Uzyskane wartości μ_s w obszarze uporządkowania magnetycznego także pozwalają przypuszczać, że nikiel w tych związkach jest niemagnetyczny, a stosunkowo niskie wartości μ_s prawdopodobnie związane są z efektem wygaszania polem krystalicznym (CEF). Jedyny wyjątek stanowi GdNi_2 , w którym Gd^{+3} będący w stanie podstawowym S jest bardziej wolny od tego rodzaju oddziaływań i objawia pełny moment charakterystyczny dla konfiguracji $4f^7$. Zmierzony μ_s w tym związku jest o $0,1\mu_B$ większy od teoretycznego (tzn. przy założeniu, iż wynika on z istnienia Gd^{+3}) i różnicę tę przypisuje się elektronom przewodnictwa.

Spośród prezentowanych związków na uwagę zasługują PrNi_2 oraz TmNi_2 . Z przeprowadzonych przez Ibarę [75] pomiarów namagnesowania dla tych związków widać, że wykazują one pewną tendencję charakterystyczną dla paramagnetyków Van Vlecka. W celu wyjaśnienia czy PrNi_2 jest paramagnetykiem czy też ferromagnetykiem, przeprowadzone zostały przez Madera badania [88] roztworu stałego tego związku z itrem. Okazało się, że wszystkie badane roztwory w podwyższonej temperaturze zachowują charakter paramagnetyków spełniających prawo Curie - Weissa, natomiast w temperaturach niskich zaczynają pojawiać się pewne anomalie, sugerujące istnienie paramagnetyzmu Van Vlecka.

Pomiary namagnesowania monokryształów przeprowadzone przez Gignoux [84-86] ujawniły, że w związkach RNi_2 kierunkiem łatwego namagnesowania jest kierunek $\langle 100 \rangle$ w przypadku $R = \text{Pr}$, Ho oraz Dy , natomiast dla związków z Tb oraz Er osią łatwego namagnesowania jest kierunek $\langle 111 \rangle$. Pomiary magnetostrykcji polikrystalicznych związków RNi_2 zostały przeprowadzone przez Ibarę w roku 1984 [75,89] oraz w 1990 [90] i były one następstwem pomiarów prowadzonych przez Markosyan [13,91]. Prace te wykazały, że charakter anizotropowy badanych związków związany był z właściwościami pojedynczych jonów R.

Związki serii RNi_2 prezentują symetrię kubiczną, zatem wpływ anizotropii magneto-krystalicznej na jony ziem rzadkich w kryształach tego typu można opisać Hamiltonianem CEF, uwzględniającym dwa parametry. Zakładając, że jony Ni w tych związkach zachowują

się jak jony niemagnetyczne, możemy przypuszczać, że oddziaływania magnetyczne istnieją tylko pomiędzy jonami ziem rzadkich. Całkowity Hamiltonian będzie opisany następująco :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{CEF}} + \hat{H}_{\text{mag}} \quad (2.6)$$

gdzie :

$$\hat{H}_{\text{CEF}} = W \left[\frac{x}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1-|x|)}{F_6} (O_6^0 + 21O_6^4) \right] \quad (2.7)$$

oraz :

$$\hat{H}_{\text{mag}} = -g\mu_B H [\cos(\alpha)J^x + \cos(\beta)J^y + \cos(\gamma)J^z] \quad (2.8)$$

Równanie (2.7) opisuje Hamiltonian CEF dla pojedynczego jonu. W oraz x są to parametry pola krystalicznego opisane zgodnie z notacją Lea-Leask-Wolf (LLW) [92], parametry O_n^m określają ekwiwalentne operatory Steven'sa [93], natomiast stałe F_4 oraz F_6 są wielkościami stabelaryzowanymi.

Równanie (2.8) opisuje Hamiltonian określający zachowanie się pojedynczego jonu magnetycznego w przybliżeniu pola molekularnego, gdzie g oznacza czynnik Landego, μ_B magneton Bohra, $H = H_0 + \lambda M$ jest to pole wymiany (zewnętrzne pole magnetyczne plus efektywne pole molekularne) ze stałą pola molekularnego λ oraz zależnością opisującą namagnesowanie w kierunku łatwej osi ; $M = g\mu_B [\cos(\alpha)J^x + \cos(\beta)J^y + \cos(\gamma)J^z]$

Badania neutronograficzne przeprowadzone zostały dla PrNi_2 [94,95], HoNi_2 [96] oraz dla całej serii związków z Nd, Tb, Er i Tm [97]. Parametry CEF dla poszczególnych związków RNi_2 zebrano w tabeli 2.3. Mimo, że wartości prezentują istotne zmiany zarówno współczynnika W jak i x, to utrzymują swój znak niezależnie od partnera R.

Reasumując można stwierdzić, że badania właściwości magnetycznych binarnych związków międzymetalicznych pierwiastków ziem rzadkich z niklem RNi_2 , zostały obszernie przeprowadzone przez ostatnie pięćdziesiąt lat. Prowadzono badania zarówno dla materiałów polikrystalicznych [54,55,12] jak i dla monokryształów [84-86]. Spośród wielu interesujących wniosków, należy zwrócić uwagę na stosunkowo niską temperaturę Curie w tych związkach, brak momentu magnetycznego na atomach niklu, silną anizotropię magnetyczną oraz wygaszanie momentów magnetycznych elektronów $4f$ przez pole krystaliczne (CEF).

Tabela 2.3. Parametry CEF dla poszczególnych związków RNi₂

związek	W	x	F ₄	F ₆	stan podstawowy	literatura
PrNi ₂	-2,20	0,62	9,10	-1,72	Γ ₃	[94]
	-2,09	0,58	9,00	-0,61	Γ ₃	[95,97]
NdNi ₂	3,25	0,28	56,9	-2,4	Γ ₆	[97]
TbNi ₂			48,0	-2,6		[89]
	-0,77	-0,73	46,1	3,6	Γ ₁	[97]
DyNi ₂	-0,80	0,49	73,0	-4,6		[85]
HoNi ₂	0,62	-0,50				[84]
	0,27	-0,50				[96]
	0,24	-0,44	39,0	-1,4	Γ ₅ ¹	[97]
ErNi ₂	-1,00	-0,35				[86]
	-0,39	-0,54	62,9	-1,31	Γ ₈ ³	[97]
TmNi ₂	0,64	0,38	21,15	-2,16		[98]
	0,65	0,71	40,14	-1,02		[98]
	0,71	0,62	38,2	-1,5	Γ ₁	[97]

Właściwości elektryczne RNi₂

Zjawisko przewodnictwa elektrycznego w ciałach stałych występuje pod wpływem działania pola elektrycznego na swobodne nośniki ładunku elektrycznego. Zgodnie z teorią klasyczną, w przypadku metali takimi nośnikami są tzw. elektrony przewodnictwa, które stanowią gaz elektronowy. W idealnym metalu elektrony te mogą poruszać się zupełnie swobodnie, a po przyłożeniu pola elektrycznego doznają przyspieszenia i przechodzą do wyższych stanów energetycznych. Jeżeli ma się do czynienia z metalem o idealnej strukturze krystalicznej, wówczas transport ładunku zachodzi łatwo i opór jest stosunkowo mały. Jednak w rzeczywistych metalach ma się do czynienia z mniejszą doskonałością sieci krystalicznej i elektrony doznają rozpraszania na różnego rodzaju defektach sieci (drżania cieplne, domieszki międzywęzłowe jak i znajdujące się w węzłach sieci, odkształcenia mechaniczne związane z obecnością dyslokacji, luk i atomów międzywęzłowych), co ogranicza ich przyrost prędkości a tym samym zwiększa opór elektryczny.

Zgodnie z regułą Matthiessena [99] można przyjąć, że opór właściwy $\rho(T)$ ma charakter addytywny i jest wynikiem różnych wzajemnie niezależnych mechanizmów rozpraszania. Spotyka się także odstępstwa od tej reguły, jednak nie przekraczają one zwykle kilku procent. W metalach prostych, w których powłoki d są albo całkowicie wypełnione albo całkowicie puste i pasmo przewodnictwa zawiera tylko elektrony s , do całkowitego oporu właściwego wnoszą wkład dwa mechanizmy rozpraszania, co wyraża się następująco :

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \quad (2.9)$$

gdzie :

ρ_0 - opór resztkowy (pozostałościowy), który wynika z ograniczenia średniej drogi swobodnej elektronów przez atomy domieszek. Jako jego wartość przyjmuje się niezależną od temperatury wartość oporu w najniższych temperaturach.

$\rho_{ph}(T)$ - opór fononowy, który jest wynikiem rozpraszania elektronów przez drżania cieplne sieci.

W niskich temperaturach $T < \theta_r$ (gdzie θ_r jest charakterystyczną temperaturą oporu fononowego, której wartość wyznacza się przez dopasowanie funkcji Grüneisena do przebiegu eksperymentalnego) opór fononowy jest proporcjonalny do T^5 i całkowity opór właściwy zapisuje się :

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^5 \quad (2.10)$$

Natomiast w temperaturach wyższych od temperatury θ_R opór fononowy jest proporcjonalny do T i wówczas temperaturową zależność oporu opisuje równanie :

$$\rho(T) = \rho_0 + BT \quad (2.11)$$

Składowa oporu resztkowego ρ_0 , w przeciwieństwie do składowej oporu sieciowego $\rho_{ph}(T)$ może się znacznie różnić dla różnych próbek tego samego metalu, a główny wpływ ma na to stężenie domieszek. Dzięki temu, stosunek oporu próbki w temperaturze pokojowej do oporu resztkowego może służyć jako miara czystości badanej próbki.

Poza tymi dwoma mechanizmami rozpraszania może istnieć mechanizm rozpraszania elektronów na stacjonarnych domieszkach magnetycznych, jakimi są np. jony metali przejściowych bądź jony metali ziem rzadkich. Ponieważ elektrony mają własne momenty magnetyczne, można więc oczekiwać dodatkowych efektów, związanych z oddziaływaniem momentów magnetycznych elektronów i jonów domieszkowych.

W przypadku metali ziem rzadkich i szeregu ich związków, powłoki $4f$ nie rozpraszają się poza rdzeń jonowy, a magnetyczny moment z nimi związany jest ściśle zlokalizowany przy rdzeniu, co powoduje, że bezpośrednie oddziaływanie wymienne momentów jest słabe. Jeśli jednak istnieją swobodne elektrony, to gaz elektronów przewodnictwa ulega namagnesowaniu w sąsiedztwie jonu magnetycznego i namagnesowanie to wywołuje pośrednie oddziaływanie wymiany między dwoma jonami magnetycznymi. Momenty magnetyczne powłok $4f$, sprzężone w sposób pośredni, oddziałują ze sobą poprzez elektrony przewodnictwa. Oddziaływanie to prowadzi także do dodatkowego udziału w oporze całkowitym i określone jest oporem magnetycznym $\rho_{mag}(T)$ lub oporem nieporządku spinowego. Oporność tą można wyznaczyć na podstawie pomiarów temperaturowej zależności oporu właściwego. Zgodnie z regułą Matthiessena całkowity opór właściwy wyraża się jako sumę poszczególnych udziałów pochodzących od różnych mechanizmów rozpraszania :

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{mag}(T) \quad (2.12)$$

W zakresie paramagnetycznym $\rho_{mag}(T)$ osiąga stałą wartość i dla $T > \theta_D$ często obserwowany jest tylko liniowy wzrost oporu, będący wynikiem rozpraszania na fononach. W celu wyznaczenia $\rho_{mag}(T)$ ekstrapoluje się zależność $\rho(T)$ w zakresie paramagnetycznym do $T = 0$ bądź to linią prostą, bądź też przy użyciu funkcji Grüneisena. W przypadku, gdy struktura elektronowa pasma przewodnictwa badanej próbki magnetycznej odbiega od struktury metalu prostego, wówczas powyższa ekstrapolacja nie przynosi oczekiwanych rezultatów i do

ekstrapolacji używa się eksperymentalnych danych $\rho(T)$ niemagnetycznego odpowiednika badanej substancji. W wielu jednak przypadkach wydzielenie członu magnetycznego jest problematyczne, zarówno ze względu na wysoką wartość oporu resztkowego, jak i pewną nieokreśloność członu fononowego.

W przypadku związków ferromagnetycznych, poniżej T_c wraz z obniżaniem temperatury opór maleje znacznie szybciej niż to ma miejsce w zakresie paramagnetycznym. Jest to spowodowane zmniejszaniem się magnetycznej składowej oporu całkowitego w wyniku wzrastającego porządku spinów. Periodyczność oddziaływań wymiennych jest coraz mniej zaburzana przez fluktuacje termiczne spinów i rośnie droga swobodna elektronów. W najniższych temperaturach, w zespole zlokalizowanych spinów sprzężonych ze sobą przez oddziaływania wymiany, wychylenie jednego z nich z uprzywilejowanego kierunku nie pozostaje zlokalizowane, lecz rozchodzi się w postaci fal, którym odpowiadają quasi cząstki zwane magnonami. Elektrony w wyniku zderzeń z magnonami ulegają rozpraszaniu i jak wykazali Kasuya [100] i Mannari [101] opór magnetyczny powinien być wówczas proporcjonalny do kwadratu temperatury $\rho_{\text{mag}}(T) \sim T^2$.

Z przebiegu krzywych zależności oporu właściwego w funkcji temperatury dla magnetycznie uporządkowanych związków $R\text{Ni}_2$, należałoby się spodziewać pewnych anomalii w temperaturze przejścia magnetycznego. Jednym z przykładów może być związek TbNi_2 , w którym obserwowano wzrost oporu w pobliżu temperatury $T_c \sim 36 \text{ K}$ [21], a także w temperaturze $T_r \sim 14 \text{ K}$, gdzie występowało zjawisko tzw. reorientacji spinów. Często jednak anomalie towarzyszące przejściom magnetycznym nie są tak spektakularne jak w powyższym przypadku. Gratz przeprowadził wysokotemperaturowe ($300 < T < 900$) pomiary zależności oporu właściwego w funkcji temperatury dla niektórych związków $R\text{Ni}_2$ [20]. Otrzymane krzywe charakteryzowały się pewnymi anomaliami, którym przypisano związek ze strukturalnymi przejściami fazowymi. Ponadto anomalie tego typu miały miejsce dla roztworów stałych $\text{Y}_{0,98}\text{R}_{0,02}\text{Ni}_2$ ($R = \text{La, Ce, Nd, Gd, Lu}$) [102]. Charakterystyczne temperatury dla poszczególnych związków zebrane zostały w tabeli 2.4. Pomiary oporu elektrycznego mogą więc być wskaźnikiem przejść strukturalnych, bo wówczas zmienia się temperaturowa zależność $\rho(T)$.

W przypadku roztworów stałych związków $R\text{Ni}_2$, częstą anomalią jest pojawienie się w niskich temperaturach minimum dla krzywej zależności oporu elektrycznego od temperatury, nosi ono nazwę efektu Kondo. Pojawienie się tego minimum jest związane z istnieniem zlokalizowanych momentów magnetycznych na atomach domieszki i jest skutkiem nakładania

nia się na siebie dwóch przyczynków : fononowego i magnetycznego. Efekt ten był obserwowany między innymi w przypadku roztworów stałych: $Ce_{1-x}La_xNi_2$, dla $x = 0,26$ [103] i $Y_{1-x}La_xNi_2$ dla $x = 0,05$ [102].

Tabela 2.4. Temperatry przejść strukturalnych dla połączeń RNi_2 oraz niektórych roztworów stałych otrzymane z pomiarów oporu właściwego

związek	YNi_2	$SmNi_2$	$GdNi_2$	$TbNi_2$	
T [K]	740 ^[20] , 713 ^[102]	550 ^[20]	600 ^[20]	430 ^[20]	
roztwór	$Y_{0,98}La_{0,02}Ni_2$	$Y_{0,98}Ce_{0,02}Ni_2$	$Y_{0,98}Gd_{0,02}Ni_2$	$Y_{0,98}Nd_{0,02}Ni_2$	$Y_{0,98}Lu_{0,02}Ni_2$
T [K]	719 ^[102]	742 ^[102]	709 ^[102]	710 ^[102]	707 ^[102]

2.4. Ciepło właściwe metalicznych połączeń RNi₂

Całkowite ciepło właściwe $C_{\text{tot}}(T)$ ciał stałych definiuje się jako ilość ciepła potrzebnego do ogrzania jednostki masy ciała o jeden stopień, co można zapisać:

$$C_{\text{tot}}(T) = \frac{dQ}{m \cdot dT} \quad (2.13)$$

gdzie dQ jest ilością ciepła, pobraną przez ciało o masie m , natomiast dT określa przyrost temperatury, który nastąpił w wyniku pobrania przez to ciało ciepła dQ . Wartości ciepła właściwego substancji są różne dla różnych jej faz skupienia. Teoria klasyczna uwzględniająca w prostych substancjach stałych, mających 3 stopnie swobody, możliwość istnienia jedynie ruchu drgającego, przewiduje w dostatecznie wysokich temperaturach wartość ciepła właściwego równą $3R$, gdzie R jest to stała gazowa wynosząca $8,314 \text{ J/molK}$, co daje $24,942 \text{ J/molK}$. Wyniki doświadczalne potwierdzają, że ciepło właściwe pierwiastków znajdujących się w fazie stałej, zmierzone w dostatecznie wysokich temperaturach nie zależą od temperatury i są prawie jednakowe dla różnych substancji. Natomiast poniżej pewnej temperatury, charakterystycznej dla danego materiału, zwanej temperaturą Debye'a, ciepło właściwe wraz z obniżaniem temperatury maleje, dążąc do zera w temperaturze zera bezwzględnego.

W zwykłych temperaturach, w których metale są w stanie krystalicznym, stopień wzbudzenia cieplnego elektronów jest nieznaczny. Aby wszystkie elektrony były wzbudzone, energia cieplna kT musiałaby być tego samego rzędu co kinetyczna energia Fermiego ($E_F = kT_F$). Temperatura, w której warunek ten jest spełniony, zwana jest temperaturą Fermiego ($T_F \sim 10^4$). W temperaturach znacznie niższych od temperatury Fermiego i niższych od temperatury Debye'a, ciepło właściwe metali $C_{\text{tot}}(T)$ można przedstawić jako sumę dwóch części składowych: elektronowej $C_{\text{el}}(T)$ i fononowej $C_{\text{ph}}(T)$ [104]:

$$C_{\text{tot}}(T) = C_{\text{el}}(T) + C_{\text{ph}}(T) = \gamma T + \beta T^3 \quad (2.14)$$

gdzie:

γ i β są stałymi charakteryzującymi dany materiał. Współczynnik γ jest proporcjonalny do elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$ i określa wkład elektronowy do ciepła właściwego zgodnie z zależnością:

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) \quad (2.15)$$

natomiast współczynnik β jest wprost proporcjonalny do stałej gazowej R oraz odwrotnie proporcjonalny do temperatury Debye'a w trzeciej potęgze i określa wkład do ciepła właściwego pochodzący od drgań sieci krystalicznej :

$$\beta = \frac{12\pi^4}{5} \cdot \frac{R}{\theta_D^3} \quad (2.16)$$

Względne wartości elektronowej i sieciowej części ciepła właściwego silnie zależą od temperatury. W niskich temperaturach (niższych niż 5 K) przyczynek elektronowy jest większy od sieciowego, w wysokich przyczynek sieciowy zdecydowanie przeważa.

W bardzo niskim zakresie temperaturowym ($T \leq 10$ K), przedstawienie wyników pomiarów ciepła właściwego (patrz wzór 2.14) jako zależności C_{tot}/T w funkcji T^2 , pozwala na określenie z liniowej zależności krzywej, wartości współczynników γ oraz β . Znając wartości tych współczynników można wyznaczyć gęstość stanów na poziomie Fermiego oraz oszacować temperaturę Debye'a θ_D . Niektóre reprezentatywne wartości γ oraz θ_D dla połączeń RNi_2 zgromadzone są w tabeli 2.5. W literaturze występują często pewne rozbieżności co do wartości prezentowanych w nich temperatur Debye'a dla tych samych związków. Jest to związane ze stosowaniem różnych technik pomiarowych, a także z różnymi zakresami temperatur, w których wyznaczane są powyższe parametry.

Istnieje szereg przypadków, kiedy należy uwzględnić dodatkowe wkłady do całkowitego ciepła właściwego, które to wkłady mogą być porównywalne a nawet przewyższać wkłady pochodzące od drgań cieplnych sieci krystalicznej. Do udziałów tych zaliczamy tzw. anomalie Schottk`yego, zwaną także ciepłem Schottk`yego $C_{\text{sch}}(T)$.

Tabela 2.5. Wartości współczynników γ oraz temperatur Debye θ_D dla niektórych połączeń RNi_2

związek	YNi ₂	LaNi ₂	LuNi ₂	ScNi ₂	PrNi ₂	CeNi ₂
γ [mJ/molK ²]	6,0 ^[105] , 5,2 ^[98]	15,9 ^[117] , 12,5 ^[106] , 4,8 ^[107]	5,4 ^[98] , 4,6 ^[107] , 6,4 ^[109]	6,2 ^[108]		11 ^[118] , 10,5 ^[119]
θ_D [K]	264 ^[105] , 291 ^[98]	241,7 ^[106] , 231 ^[117]	241 ^[98]		240,8 ^[105]	

Zgodnie z teorią Debye'a można przyjąć, że atomy pozostają w swoim najniższym stanie energetycznym. Jeśli jednak w atomie istnieją dwa, stosunkowo blisko położone poziomy energetyczne, różniące się energią o wartość ΔE , to dla temperatury niższej od temperatury wzbudzenia poziom wyższy będzie tylko nieznacznie obsadzony, podczas gdy dla temperatury wyższej od temperatury wzbudzenia oba poziomy zostaną w przybliżeniu obsadzone równomiernie. Natomiast w zakresie temperatur porównywalnych z energią wzbudzenia, następuje intensywna zmiana obsady poziomów i stąd szybka zmiana energii układu, co odpowiada dużemu udziałowi w ciepłe właściwym. Taki właśnie udział w ciepłe nosi nazwę efektu Schottk`yego. W temperaturach znacznie wyższych i znacznie niższych od temperatury wzbudzenia udział ten staje się równy zeru. Zmiany obsadzeń poziomów energetycznych prowadzą do wzrostu ciepła Schottky`ego $C_{Sch}(T)$, który to wzrost znacznie przewyższa wkład ciepła właściwego pochodzącego od drgań sieci. Dla układu dwóch poziomów energetycznych wkład ten wyrażamy następująco :

$$C_{Sch} = R \cdot \left[\frac{\Delta E}{k_B T} \right]^2 \cdot \frac{g_0}{g_1} \cdot \frac{\exp(\Delta E/k_B T)}{\left(1 + \frac{g_0}{g_1} \exp(\Delta E/k_B T) \right)^2} \quad (2.17)$$

gdzie :

R - stała gazowa, ΔE - energia rozszczepienia, k_B - stała Boltzmanna, g_0 i g_1 reprezentują degeneracje dwóch poziomów [110]. W zależności ciepła właściwego od temperatury dla związków pierwiastków ziem rzadkich pojawiają się anomalie, które można w pewnym przybliżeniu opisać powyższym równaniem. Często jednak mamy do czynienia z kilkoma wyżej odseparowanymi poziomami $\Delta E_1, \Delta E_2, \dots$, które mogą posiadać różny stopień degeneracji.

Jeżeli stan podstawowy jest rozszczepiony przez pole krystaliczne na N poziomów ($n = 1, \dots, N$) z różnicą energii do poziomu podstawowego $\Delta E_1, \Delta E_2, \dots, \Delta E_m$ i degeneracją g_1, g_2, \dots, g_m , to energia wewnętrzna E wzrasta z temperaturą w myśl wzoru :

$$E = \frac{N \sum_{r=0}^m \Delta E_r g_r \exp(-\Delta E_r/k_B T)}{\sum_{r=0}^m g_r \exp(-\Delta E_r/k_B T)} \quad (2.18)$$

a wkład Schottk`yego do ciepła właściwego będzie określać pochodna energii względem temperatury $C_{Sch}(T) = dE/dT$.

Analiza $C_{\text{Sch}}(T)$ znalazła przede wszystkim zastosowanie do wyznaczania poziomów energetycznych nie oddziałujących na siebie jonów paramagnetycznych. Jeżeli wewnętrzne pole krystaliczne spowoduje rozszczepienie poziomów energetycznych i jeżeli na skutek tego rozszczepienia powstanie układ poziomów energetycznych niezbyt odległych od siebie, to ich obsada będzie się zmieniała silnie z temperaturą, co spowoduje pojawienie się w określonym zakresie temperatur wkładu tzw. ciepła Schottky'ego.

Kolejne odstępstwo od modelu Debye'a występuje w magnetycznie uporządkowanych ciałach stałych poniżej lub w otoczeniu przejścia fazowego. Zwykle zależność temperaturowa ciepła właściwego wykazuje pewne anomalie, co jest konsekwencją ukrytego ciepła, bądź wkładem ciepła właściwego związanego z magnetycznym przejściem fazowym. Dla analizy oraz interpretacji magnetycznej części ciepła właściwego $C_{\text{mag}}(T)$ pomocne bywa wyliczenie temperaturowej zależności entropii magnetycznej $S_{\text{mag}}(T)$. Entropię magnetyczną można przedstawić w formie następującego równania :

$$S_{\text{mag}}(T) = \int_0^T \left(\frac{C_{\text{mag}}}{T} \right) dT \quad (2.19)$$

Przy dostatecznie wysokich temperaturach i założeniu, że stan podstawowy nie podlega już degeneracji, można przyjąć, że wartość entropii osiąga maksymalną wartość :

$$S_{\text{mag}}^{\text{max}} = R \ln(2J + 1) \quad (2.20)$$

gdzie :

J - wypadkowy całkowity moment magnetyczny.

Oddziaływania w ciałach stałych, wykazujących w niskich temperaturach przejścia magnetyczne, są z reguły bardzo skomplikowane. Idealnie uporządkowany stan magnetyczny może istnieć tylko w nieobecności wzbudzeń termicznych. W przypadku ferromagnetyków, spiny w określonych pozycjach sieciowych są w $T = 0$ K sprzężone równolegle wzdłuż pewnej wyróżnionej osi. W skończonej temperaturze spiny w niektórych pozycjach sieciowych mogą być wzbudzone do wyższych stanów energetycznych, tzn. mogą zmienić swój kierunek. Powstały rozkład spinów może być wyrażony w postaci tzw. fal spinowych, które mogą być rozpatrywane jako sinusoidalne zaburzenie układu spinowego. Falam spinowym mogą być przypisane quasi cząstki zwane magnonami. Udział fal spinowych w niskotemperaturowych zakresach ciepła właściwego określa się używając izotropowych zależności dyspersyjnych dla magnonów [111] :

$$\hbar\omega_q = \Delta + \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \quad (2.21)$$

gdzie :

m^* - masa efektywna magnonu, $\hbar\omega_q$ - energia magnonu dla danego wektora falowego \vec{q} oraz Δ - szerokość przerwy energetycznej. Dla $\Delta = 0$ w przypadku antyferromagnetycznych magnonów $\omega \propto \vec{q}$ (dyspersja liniowa), a w przypadku ferromagnetycznych magnonów $\omega \propto q^2$ (dyspersja kwadratowa). Jeśli $\Delta \neq 0$ wówczas dyspersja charakteryzuje się zależnością kwadratową i wykazuje eksponencjalny wkład do ciepła właściwego. W niskich temperaturach wkład magnonowy do ciepła właściwego jest więc proporcjonalny do $e^{(-\Delta/k_B T)}$, przy czym pierwszy czynnik jest proporcjonalny do $T^{1/2}$. Stąd wkład do ciepła właściwego pochodzący od magnetycznych fal spinowych :

$$C_{\text{mag}}(T) = fT^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

W związku z tym, że przemiana magnetyczna zwykle charakteryzuje się pojawieniem, w temperaturowej zależności ciepła właściwego, ostrej anomalii typu λ , można na podstawie pomiarów ciepła właściwego w większości przypadków bardzo precyzyjnie wyznaczyć temperatury krytyczne przemian magnetycznych, znacznie bardziej dokładnie, aniżeli z pomiarów podatności magnetycznej. Przykładowe wartości temperatur Curie dla połączeń RNi₂ prezentowane są w tabeli 2.6.

Tabela 2.6. Wartości temperatur Curie T_C wyznaczone z pomiarów ciepła właściwego dla niektórych związków RNi₂

związek	NdNi ₂	GdNi ₂	TbNi ₂	DyNi ₂	ErNi ₂
T_C [K]	10,2 ^[112]	75,3 ^[113]	33,0 ^[112]	18,6 ^[112]	6,5 ^[113]

Analizy ciepła właściwego zwykle sprowadzają się do oddzielenia magnetycznej części ciepła właściwego $C_{\text{mag}}(T)$ od całkowitego ciepła właściwego $C_{\text{tot}}(T)$ mierzonego związku. Głównym problemem jest oszacowanie wkładu pochodzącego od ciepła sieciowego $C_{\text{ph}}(T)$. Najprostszym sposobem jest bezpośrednie odjęcie od danych otrzymanych dla magnetycznego związku, danych pochodzących od niemagnetycznego odpowiednika. Metoda ta nie zawsze daje oczekiwane rezultaty. Często po odjęciu okazuje się, że otrzymane ciepło właściwe w określonej temperaturze przyjmuje wartości ujemne bądź wynosi zero. Przykładem takim może być publikacja Mori [105], w której to po odjęciu danych pomiarowych

niemagnetycznego LaNi_2 od PrNi_2 już w pobliżu 70 K ciepło właściwe wynosiło zero. Drugim sposobem na wydzielenie wkładu magnetycznego jest wykonanie pomiarów $C_{\text{tot}}(T)$ w temperaturach dużo wyższych od temperatury uporządkowania magnetycznego, gdzie efekt przejścia magnetycznego zanika, a następnie ekstrapoluje się tak otrzymaną krzywą do niskich temperatur zgodnie z modelem Debye'a. Często jednak zakres wysokotemperaturowy jest zbyt wąski, aby metoda ta była użyteczna. Jeśli nie ma danych o ciepłe właściwym niemagnetycznego odpowiednika tzn. związku o zbliżonej masie cząsteczkowej, wówczas udział sieciowy można oszacować na podstawie pomiarów $C_{\text{tot}}(T)$ innych izomorficznych niemagnetycznych związków, tzw. związków referencyjnych. Jednakże w tym przypadku koniecznym jest przeprowadzenie renormalizacji, która ma na celu uwzględnienie różnicy mas atomowych pomiędzy niemagnetycznymi i magnetycznymi składnikami mierzonego związku. Sposób ten jest dosyć powszechnie stosowany, przykładem może być praca Bouviera [114]. Ponadto do wyliczenia czynnika renormalizacyjnego, niektórzy autorzy korzystają z informacji na temat objętości komórki elementarnej [115]. W pracy [116] został przedstawiony model tzw. „two-Debye function” dla oszacowania temperatury Debye'a międzymetalicznych połączeń. Zgodnie z tym modelem temperaturę Debye'a dla związków R_mX_n można wyrazić następująco :

$$\frac{n+m}{\theta_D(\text{R}_m\text{X}_n)} = \frac{m}{[\theta_D(\text{R})]^3} + \frac{n}{[\theta_D(\text{X})]^3} \quad (2.23)$$

gdzie :

$\theta_D(\text{R})$ i $\theta_D(\text{X})$ są to temperatury Debye'a poszczególnych pierwiastków R i X .

Bouvier [114] rozbudował powyższy model i pokazał, że w pewnych warunkach temperaturę Debye'a izostrukuralnych związków R_mX_n i $\text{R}'_m\text{X}_n$ można przedstawić :

$$\frac{\theta_D(\text{R}_m\text{X}_n)}{\theta_D(\text{R}'_m\text{X}_n)} = \left[\frac{m(M_{\text{R}'})^{3/2} + n(M_{\text{X}})^{3/2}}{m(M_{\text{R}})^{3/2} + n(M_{\text{X}})^{3/2}} \right]^{1/3} \quad (2.24)$$

gdzie :

M_{R} , $M_{\text{R}'}$ i M_{X} to masy cząsteczkowe atomów R , R' i X . Relacja ta może być użyta do oceny udziału sieciowego magnetycznie uporządkowanego związku R_mX_n , poprzez przemnożenie wartości $C_{\text{tot}}(T)$ w funkcji temperatury uzyskanych dla niemagnetycznego związku $\text{R}'_m\text{X}_n$ przez wartość wyliczoną zgodnie ze wzorem (2.24). Po odjęciu od zmierzonej krzywej ciepła właściwego magnetycznie uporządkowanego związku przeskalowanych danych otrzymujemy elektronowy i magnetyczny udział ciepła właściwego. Gdy przyczynę elektronowy

jest duży, zwykle odejmuje się go od udziału magnetycznego, natomiast gdy jest mały to się go pomija.

Należałoby nadmienić, że ciepło właściwe może być wyrażone jako ciepło właściwe w stałej objętości $C_v(T)$, które ma znaczenie bardziej fundamentalne oraz ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem $C_p(T)$, które zwykle wyznaczane jest w eksperymentach. Różnica pomiędzy $C_p(T)$ oraz $C_v(T)$ jest mniejsza od wartości stałej gazowej i leży w granicach 0,8 - 2,1 J/molK. Dla ciał stałych w niskich temperaturach różnicę tą można zdefiniować w następujący sposób :

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{k_T} \quad (2.25)$$

gdzie :

β^2 - współczynnik rozszerzalności objętościowej, k_T - izotermiczny współczynnik ściśliwości, T - temperatura, V - objętość. Dla ciał stałych wartość $C_p(T)$ w niskich temperaturach może być taka sama bądź nieznacznie większa od wartości $C_v(T)$, co jest wynikiem małej rozszerzalności cieplnej objętościowej i ściśliwości ciał stałych. Natomiast w temperaturach pokojowych, w większości przypadków ciał stałych, różnica ta może wynosić maksymalnie 5 % [104].

2.5. Efekt magnetokaloryczny w związkach RNi_2

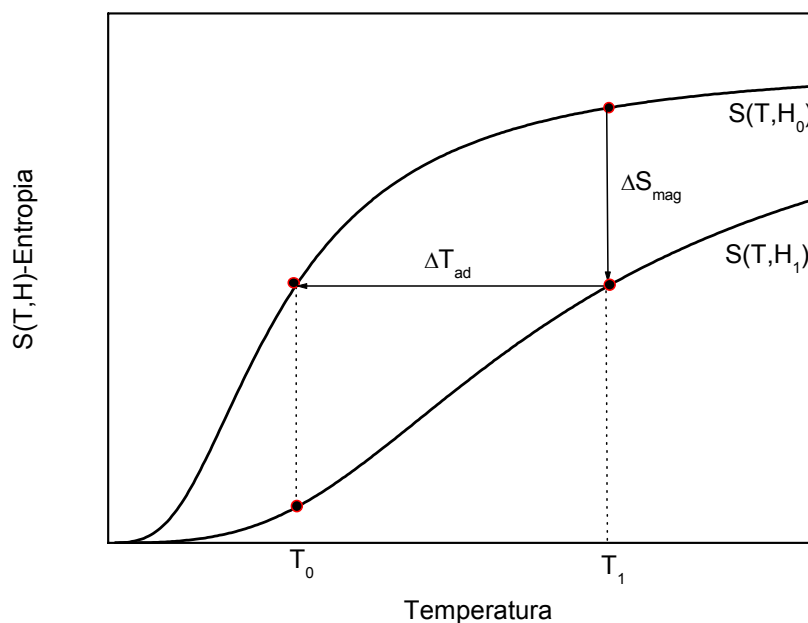
W roku 1881 Warburg [120] odkrył, że próbka żelaza po umieszczeniu w polu magnetycznym ulega szybkiemu nagrzewaniu, natomiast po usunięciu pola magnetycznego temperatura jej zaczyna gwałtownie spadać. Zjawisko to obecnie opisywane jest jako tzw. efekt magnetokaloryczny (MCE) i obrazowo można je wytłumaczyć następująco. W momencie kiedy umieści się magnetycznie uporządkowany związek w zewnętrznym polu magnetycznym, to niesparowane spiny będą starały się zająć pozycje równoległe względem pola magnetycznego, co obniży entropię całego układu i spowoduje, że temperatura próbki zacznie wzrastać. W sytuacji odwrotnej, gdy próbka zostanie usunięta z pola magnetycznego, spiny zaczną zajmować przypadkowe położenia, co spowoduje wzrost entropii i schłodzenie próbki. Zjawisko efektu magnetokalorycznego zostało wyjaśnione niezależnie przez Debye'a [121] oraz Giauque [122] przynosząc temu drugiemu nagrodę Nobla w 1933 roku w dziedzinie chemii za eksperymentalną demonstrację użycia MCE do uzyskania temperatury poniżej 1 K. Od tego czasu wykorzystanie zjawiska magnetokalorycznego stało się powszechne w praktyce m.in. do wytwarzania ultraniskich temperatur w procesie znanym jako adiabatyczna demagnetyzacja. Ponadto w ostatnich latach, po tym jak w 1976 Brown [123] opisał zjawisko chłodzenia magnetycznego w pobliżu temperatury pokojowej, będące wynikiem zmian entropii uzyskanych w momencie przejścia materiału ferromagnetycznego do stanu paramagnetycznego, znacznie wzrosło zainteresowanie zjawiskiem magnetokalorycznym. Pojawiły się nadzieje związane z możliwością wykorzystania tego efektu w chłodziarkach przemysłowych. W porównaniu z gazem chłodniczym chłodzenie magnetyczne ma więcej zalet, jest bardziej wydajne, nie hałaśliwe i przyjazne ekologicznie. Naukowcy w poszukiwaniu materiałów wytwarzających duże zmiany entropii, przebadali szeroką gamę różnego rodzaju związków. Zalicza się do nich m.in. stopy amorficzne [124,125], nanokompozyty oraz superparamagnetyki [126-129].

Spośród dużej ilości przebadanych materiałów na uwagę zasługują min. polikrystaliczne związki typu La-Ca-Mn-O, w których to, dla składu $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ zaobserwowano w temperaturze 230 K zmiany entropii rzędu $-\Delta S = 5,5 \text{ J/kgK}$ ($\Delta\mu_0 H = 1,5 \text{ T}$) [130], a w przypadku $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ zmiany te wynosiły $-\Delta S = 6,4 \text{ J/kgK}$ w temperaturze 267 K ($\Delta\mu_0 H = 3 \text{ T}$) [131]. Ponadto tzw. gigantyczny efekt magnetokaloryczny został odkryty w szeregu związków z gadolinem. Przykładem może być związek $Gd_{0,73}Dy_{0,27}$ dla którego w temperaturze 265 K zmiana entropii wyniosła $-\Delta S = 10 \text{ J/kgK}$ ($\Delta\mu_0 H = 5 \text{ T}$) [132]. Kolej-

nym związkiem z gadolinem jest $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, dla którego w temperaturze 276 K zmiana ta osiągała wartość $-\Delta S = 14 \text{ J/kgK}$ ($\Delta\mu_0 H = 2 \text{ T}$) [133]. W przypadku tych związków, w temperaturze przejścia magnetycznego, obserwowano równoczesne przejście strukturalne, co było prawdopodobnie przyczyną tak znacznych zmian entropii.

Schematyczna ilustracja termodynamiki efektu magnetokalorycznego dla materiału ferromagnetycznego w pobliżu temperatury uporządkowania magnetycznego, pokazana jest na rysunku 2.7. Pod stałym ciśnieniem na całkowitą entropię magnetycznie uporządkowanego związku, $S(T, H)$, która jest funkcją zarówno pola magnetycznego (H) jak i temperatury bezwzględnej (T), składa się entropia : magnetyczna S_{mag} , sieciowa S_{ph} oraz elektronowa S_{el} , co można zapisać :

$$S(T, H) = S_{\text{mag}}(T, H) + S_{\text{ph}}(T) + S_{\text{el}}(T) \quad (2.26)$$



Rys. 2.7. Termodynamika temperaturowych zmian entropii dla typowego materiału magnetycznego w zerowym i nie zerowym polu magnetycznym.

W warunkach adiabatycznych, gdy do próbki przykładamy zewnętrzne pole magnetyczne H_1 (gdy całkowita entropia układu pozostaje stała podczas zmian pola magnetycznego) i proces ten jest procesem odwracalnym, to efekt magnetokaloryczny (w warunkach adiabatycznych temperatura rośnie, $\Delta T_{\text{ad}} = T_1 - T_0$) można sobie wyobrazić jako stałą różnicę entropii pomiędzy odpowiednimi funkcjami $S(T, H)$, co ilustruje strzałka pozioma na rys. 2.7. Efekt magne-

tokaloryczny można także określać jako izotermiczną zmianę entropii (lub po prostu jako magnetyczną zmianę entropii) $\Delta S_{\text{mag}} = S_1 - S_0$, gdy pole magnetyczne stosowane jest w stałej temperaturze. W tym przypadku, w warunkach izotermicznych, różnicę pomiędzy odpowiednimi funkcjami $S(T, H)$ zaznaczono na rys. 2.7 strzałką pionową. Zatem wielkości ΔT_{ad} oraz ΔS_{mag} reprezentują dwie ilościowe charakterystyki efektu magnetokalorycznego i jest oczywistym, że zarówno ΔT_{ad} jak i ΔS_{mag} są funkcjami temperatury początkowej T_0 (temperatury przed przyłożeniem zewnętrznego pola magnetycznego) oraz zmian pola magnetycznego, ($\Delta H = H_1 - H_0$). Z rys. 2.7 widać, jak wzrost zewnętrznego pola magnetycznego ($H_1 > H_0$) wpływa na zwiększenie uporządkowania magnetycznego (następuje obniżenie entropii magnetycznej, co ma miejsce w przypadku prostych materiałów paramagnetycznych jak i ferromagnetycznych), przy czym dla dodatnich wartości $\Delta T_{\text{ad}}(T, \Delta H)$ temperatury magnetycznie uporządkowanych substancji będą wzrastać, podczas gdy wartość $\Delta S_{\text{mag}}(T, \Delta H)$ będzie ujemna. Znaki przed ΔH w równaniach $\Delta T_{\text{ad}}(T, -\Delta H)$ oraz $\Delta S_{\text{mag}}(T, -\Delta H)$ zmienią się w momencie, kiedy nastąpi zmniejszenie zewnętrznego pola magnetycznego.

Wielkości ΔT_{ad} i ΔS_{mag} są związane z namagnesowaniem M , natężeniem zewnętrznego pola magnetycznego, ciepłem właściwym pod stałym ciśnieniem C_p oraz temperaturą bezwzględną poprzez jedno z fundamentalnych praw Maxwella [134] :

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (2.27)$$

gdzie w przypadku procesu izotermiczno-izobarycznego po scałkowaniu otrzymujemy :

$$\Delta S_{\text{mag}}(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.28)$$

Zgodnie z równaniem (2.28), zmiany entropii magnetycznej są proporcjonalne do pochodnej namagnesowania względem temperatury w stałym polu, a także są proporcjonalne do zmian pola magnetycznego. Rozważając S jako funkcję T i H otrzymujemy :

$$TdS = T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.29)$$

następnie przy uwzględnieniu wyrażenia na ciepło właściwe C przy stałym H :

$$C = T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (2.30)$$

otrzymujemy zależność :

$$TdS = CdT + T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.31)$$

Dla procesów adiabatycznych, w których entropia nie ulega zmianie, powyższe wyrażenie przy uwzględnieniu zależności (2.27) można przedstawić w następującej formie :

$$dT = - \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.32)$$

Stąd wzrost temperatury adiabatycznej będzie wprost proporcjonalny do temperatury bezwzględnej i pochodnej namagnesowania względem temperatury w stałym polu, a także będzie proporcjonalny do zmian pola magnetycznego. Natomiast względem ciepła właściwego zależność zmian dT jest odwrotnie proporcjonalna. Po przeprowadzeniu całkowania równania (2.32) otrzymuje się wyrażenie, opisujące efekt magnetokaloryczny w następującej formie :

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.33)$$

Równania (2.27-2.33) mają fundamentalne znaczenie dla zrozumienia istoty efektu magnetokalorycznego w ciałach stałych i są pomocne w poszukiwaniu nowych materiałów, charakteryzujących się dużym efektem magnetokalorycznym. Po pierwsze, namagnesowanie materiałów paramagnetycznych lub słabych ferromagnetyków, w stałym polu magnetycznym, maleje wraz ze wzrostem temperatury $(\partial M/\partial T)_H < 0$, zatem $\Delta S_{mag}(T)_{\Delta H}$ powinna być ujemna, podczas gdy $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ powinna być dodatnia, co zgadza się z rys. 2.7. Po drugie, w typowych ferromagnetykach wartość bezwzględna $|\partial M/\partial T|_H$ jest największa w pobliżu temperatury przejścia T_C , zatem $|\Delta S_{mag}(T)_{\Delta H}|$ powinna być maksymalna w T_C . Po trzecie, chociaż nie wynika to bezpośrednio z równania (2.32 i 2.33), krzywe zależności ciepła właściwego w funkcji temperatury w stałym polu magnetycznym charakteryzują się pewnymi anomaliami w pobliżu T_C , co zostało pokazane chociażby w pracy [135], gdzie zmiany $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ dla ferromagnetyków były widoczne w pobliżu temperatury Curie, przy czym $\Delta H \rightarrow 0$. Charakter zmian $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ powinien być podobny do zmian $|\Delta S_{mag}(T)_{\Delta H}|$, tzn. powinien się stopniowo obniżać zarówno poniżej jak i powyżej temperatury przejścia. Po czwarte, dla tej samej wartości $|\Delta S_{mag}(T)_{\Delta H}|$, wartość $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ będzie większa dla wyższych temperatur bezwzględnych, a także wówczas gdy całkowite ciepło właściwe danego roztworu stałego będzie niższe. W przypadku materiałów paramagnetycznych należałoby zaznaczyć, że przejawiają one znaczące wartości $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ tylko w temperaturach zbliżonych do zera bezwzględnego, gdzie

zmiany wartości $|(\partial M/\partial T)_H|$ są ograniczone oraz wkład do ciepła właściwego, pochodzący od drgań sieci, jest znikomy. Ponadto przy wyższych temperaturach mierzalne adiabaticzne ciepło (bądź chłodzenie) spodziewane jest tylko w przypadku roztworów, które uporządkowują się spontanicznie tzn. kiedy znacząca jest wartość $|(\partial M/\partial T)_H|$.

Efekt magnetokaloryczny może być mierzony bezpośrednio lub może być przeliczony pośrednio z pomiarów namagnesowania lub zależności ciepła właściwego mierzonego bez pola i w polu magnetycznym. Metoda pierwsza, czyli bezpośrednia jest użyteczna wówczas, gdy istnieje bezpośredni kontakt termiczny pomiędzy czujnikiem temperatury a badaną próbką, który wiąże się z pomiarem temperatury próbki (T_0 i T_F) w polu magnetycznym H_0 i H_F , gdzie indeks dolny oznacza początkowe i końcowe pole magnetyczne. Zatem wartość $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ określana jest jako różnica pomiędzy temperaturą T_F i T_0 dla danej temperatury T_0 oraz $\Delta H = H_F - H_0$.

Najbardziej kompletne charakterystyki magnetycznych materiałów pod względem ich właściwości magnetokalorycznych, dostarczają pomiary ciepła właściwego w funkcji temperatury w stałym polu magnetycznym $C(T)_H$. Entropia magnetycznych ciał stałych może być wyliczona z ciepła właściwego następująco :

$$S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_{H=0}}{T} dT + S_0 \quad (2.34)$$

i

$$S(T)_{H \neq 0} = \int_0^T \frac{C(T)_{H \neq 0}}{T} dT + S_{0,H} \quad (2.35)$$

gdzie :

S_0 i $S_{0,H}$ określają wartości entropii dla $T = 0$. W przypadku ciał stałych wartości te są takie same ($S_0 = S_{0,H}$) [136], zatem wyliczenia zarówno $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ jaki i $\Delta S_{mag}(T)_{\Delta H}$ można dokonać w sposób bezpośredni [137]. Dokładność wyliczeń efektu magnetokalorycznego przy zastosowaniu pomiarów ciepła właściwego, w dużym stopniu zależy od precyzji tych pomiarów oraz od obróbki danych eksperymentalnych. Związane jest to ze stosunkowo niewielkimi wartościami $\Delta S_{mag}(T)_{\Delta H}$ i wynikającymi z nich wartościami $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$.

W tabeli 2.7 zebrano maksymalne wartości $-\Delta T_{ad}$ dla poszczególnych związków RNi_2 analizowanych przez P.J. von Ranke [138].

Tabela 2.7. Maksymalne wartości $-\Delta T_{\text{ad}}$ dla poszczególnych związków $R\text{Ni}_2$ dla $\Delta H = 5 \text{ T}$

związek	GdNi_2	PrNi_2	NdNi_2	TbNi_2	HoNi_2	ErNi_2
$-\Delta T_{\text{ad}} [\text{K}]$	3,0	1,5	7,0	9,0	14,0	10,5

3. Syntezy próbek i metody pomiarowe

3.1. Materiały wyjściowe

Do syntezy roztworów stałych użyto metalicznych pierwiastków o następującej czystości; Ni - 99,99 %, Ho - 99,95 %, Y - 99,98 %, Lu - 99,97 %, La - 99,95 % oraz Sc-99,95 %. Metaliczny nikiel, holm oraz itr został zakupiony w firmie Alfa Aesar (Niemcy). Materiały dostarczono w postaci sztabek (Ni) oraz prętów (Ho, Y). Pozostałe metale otrzymano z Instytutu Metalurgii i Materiałów Naukowych im. Baikova Rosyjskiej Akademii Nauk w Moskwie. W Instytucie tym, metale te były uzyskiwane na drodze kilkukrotnej destylacji próżniowej, przeprowadzanej w odpowiednim piecu oporowym. Szczegóły metodyki, w jakiej prowadzony jest proces oczyszczania metali opisany został w pracy [139].

3.2. Otrzymywanie roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_2$

Roztwory stałe otrzymywano metodą topienia w łuku elektrycznym w atmosferze argonu. Przed rozpoczęciem topienia, poszczególne metale zostały poddane rozdrobnieniu a następnie zważeniu, celem uzyskania odpowiednich ilości stechiometrycznych. W pierwszym podejściu topiono wszystkie składniki danego roztworu (synteza bezpośrednia),

Tabela 3.1. Warunki w jakich prowadzono syntezy roztworów stałych

roztwór	topienie wstępne			topienie zasadnicze	
		ilość przetopień × czas	temperatura wygrzewania (czas)	ilość przetopień × czas	temperatura wygrzewania (czas)
$\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$	ScNi ₂	4 × 2 min	650°C (30 dni)	4 × 2,5 min	800°C (14 dni)
	HoNi ₂	4 × 2 min	800°C (10 dni)		
$\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$				4 × 2,5 min	650°C (30 dni)
$\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$	LaNi ₂	4 × 2 min	450°C (30 dni)	4 × 2,5 min	450°C (30 dni)
	HoNi ₂	4 × 2 min	800°C (10 dni)		
$\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$	LuNi ₂	4 × 2 min	800°C (30 dni)	4 × 2,5 min	800°C (14 dni)
	HoNi ₂	4 × 2 min	800°C (10 dni)		

jednakże tylko w przypadku roztworów Ho - Y - Ni uzyskano odpowiedni stopień homogenizacji. Synteza ta przebiegała zgodnie z reakcją :



W przypadku pozostałych roztworów Ho - M - Ni, gdzie M = Sc, Lu, La, ostateczną syntezę poprzedzała synteza pośrednia, która była prowadzona zgodnie z poniższym przykładem :

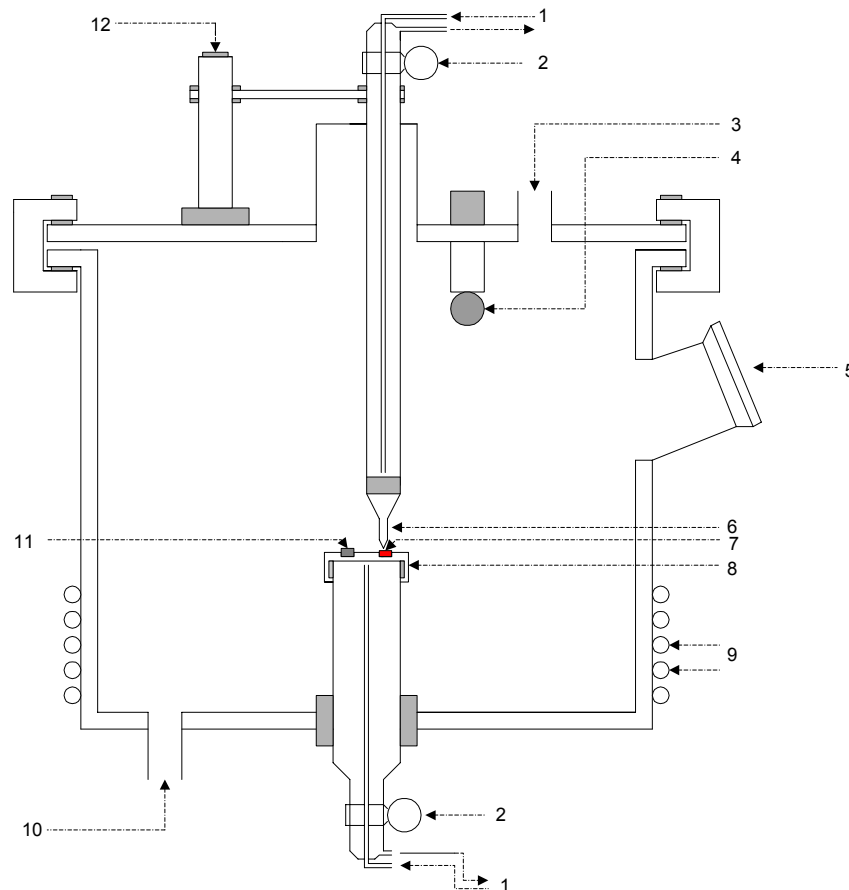


Po stopieniu w łuku elektrycznym, otrzymane dwuskładnikowe związki międzymetaliczne HoNi₂, LuNi₂, LaNi₂ oraz ScNi₂ wygrzewano w odpowiednich dla danego związku warunkach (tabela 3.1), następnie rozdrabniano, ważono w celu otrzymania odpowiednich ilości stechiometrycznych i ponownie topiono celem uzyskania trójskładnikowych roztworów stałych Ho - M - Ni i synteza przebiegała zgodnie z przykładową reakcją :



Topienie metali w łuku elektrycznym prowadzono w odpowiednio do tego celu przygotowanym piecu (rys. 3.1). Komora główna pieca, po umieszczeniu w niej próbek i szczelnym zamknięciu, była kilkakrotnie odpompowywana i każdorazowo przepłukiwana argonem. Po końcowym odpompowaniu piec ponownie napełniano argonem, który oczyszczano wykorzystując stopiony tytan. Tytan w stanie ciekłym łączy się z tlenem i azotem, które mogą zanieczyszczać argon, tworząc stałe połączenia TiO oraz TiN. Po uruchomieniu układu chłodzącego, stapiano tytan i utrzymywano go w stanie stopionym przez 5 min. Próbkę, po oczyszczeniu argonu, topiono przy pomocy łuku elektrycznego w czasie około 2 min każda. Następnie, po zapowietrzeniu pieca otwierano go, przewracano próbkę na drugą stronę i powtarzano cały powyższy proces od początku. Operacja ta prowadzona była 4 razy. Po stopieniu próbki były ważone w celu określenia ubytku masy, który nie przewyższał nigdy 1 %. Otrzymane w ten sposób roztwory stałe owijano w folię tantalową o czystości 99,997 % (Alfa Aesar), umieszczano w ampułach kwarcowych, które następnie odpowietrzano. Po odpowie-

trzeniu ampuley umieszczano w piecu oporowym i prowadzono proces ich wygrzewania. W ten sposób otrzymano około 40 próbek roztworów stałych Ho-Sc-Ni, Ho-Y-Ni, Ho-La-Ni i Ho-Lu-Ni.



Rys. 3.1. Schemat pieca do topienia próbek w łuku elektrycznym.

1-woda chłodząca, 2-doprowadzenie prądu, 3-uchwyt do pompy rotacyjnej, 4-żarówka, 5-wizjer, 6-katoda, 7-topiona próbka, 8-anoda, 9-chłodzenie, 10-wlot argonu, 11-tytan, 12-ruchomy uchwyt do regulacji wysokości katody.

3.3. Analizy rentgenowskie

Badania rentgenowskie polegały na wykonaniu dyfraktogramów proszkowych wszystkich badanych składów roztworów stałych Ho-M-Ni. Prowadzone były przy użyciu dyfraktometru proszkowego Siemens D5000 z zastosowaniem lampy miedzianej. Urządzenie to było zespolone z komputerem, który zapewniał właściwe ustawienie próbki, pomiar poło-

zenia i natężenia refleksów oraz ich zakodowanie, jak również opracowanie uzyskanych danych pomiarowych.

Wiązka promieni rentgenowskich wychodząca z lampy miedzianej, po odpowiednim uformowaniu w goniometrze przez zestaw szczelin, padała na badany związek, a powstały refleks dyfrakcyjny trafiał do licznika przez układ szczelin. W czasie ekspozycji próbka była obracana powolnym ruchem ($2\text{ s} - 0,05^\circ$) wokół osi goniometru, przez co przyjmowała różne położenia kątowe w stosunku do wiązki promieni. Wraz z ruchem próbki po okręgu pomiarowym przesuwany był detektor z dwukrotnie większą prędkością kątową. Przed pomiarem każda próbka była odpowiednio rozdrabniana tak, że rozmiary kryształitów były nie większe od $10\ \mu\text{m}$. Impulsy rejestrowano w dyfraktometrze w sposób krokowy. Licznik zliczający tzw. wielodekadowym przelicznikiem elektronowym odpowiednio dużą ilość impulsów, ustawiony był pod kątem 2θ . Po zliczeniu impulsów licznik przesuwany był w nowe położenie, w którym ponownie przeprowadzano zliczanie impulsów. Operację tą przeprowadzano w przedziale pomiarów kątów 2θ od 20 do 80 stopni. Następnie, otrzymane obrazy dyfrakcyjne poddawano dalszej obróbce komputerowej celem określenia jednorodności badanych roztworów oraz oszacowania podstawowych parametrów krystalograficznych.

3.4. Układy pomiarowe właściwości magnetycznych

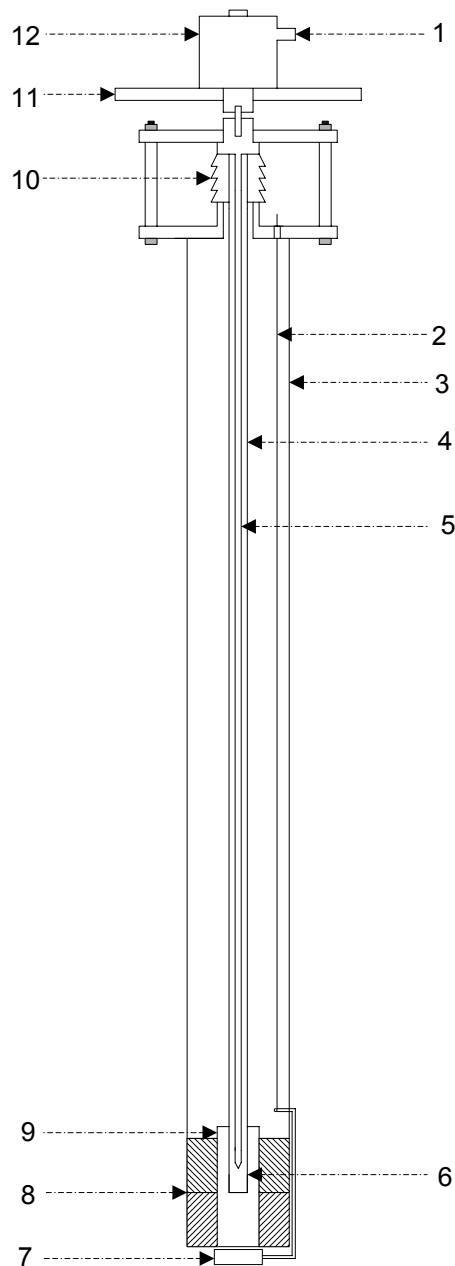
3.4.1. Aparatura pomiarowa

Pomiary namagnesowania

Do pomiarów namagnesowania roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_2$ w silnych polach magnetycznych ($\mu_0 H_{\text{max}} = 14\ \text{T}$) i w temperaturze 4,2 K, zastosowano magnetometr indukcyjny wraz z kriostatem z regulowanym ciśnieniem par helu. Magnetometr ten został wykonany przez T. Mydlarza, przy uwzględnieniu założeń konstrukcyjnych elektromagnesów typu Bittera (średnica otworu, jednorodność pola magnetycznego wzdłuż osi z), znajdujących się w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu oraz przy uwzględnieniu wewnętrznych wymiarów kriostatu.

Zasadniczą część składową magnetometru indukcyjnego (rys. 3.2) stanowią dwie cewki pomiarowe, nawinięte przeciwsobnie na karkas z włókna szklanego prostopadle do kierunku pola magnetycznego. Karkas ten jest przedłużony rurką z włókna szklanego, która jest połączona do rurki wykonanej ze stali nierdzewnej. Badaną próbkę umieszcza się w spe-

cialnym pojemniku, który został wykonany ze spektralnie czystego aluminium. Pojemnik ten wkręca się do cienkościennej rurki ze stali nierdzewnej o przekroju 4 mm. Górny koniec cienkościennej rurki jest przylutowany do elementu mosiężnego, który łączy się z elektromagnesem, służącym do mechanicznego przesuwania próbki z jednego położenia do drugiego (z cewki dolnej do cewki górnej). Długość rurki wraz z pojemnikiem na próbki została tak dobrana, by koniec pojemnika znajdował się dokładnie w środku karkasu cewek pomiarowych. Wysokość pojemnika na próbki w kształcie walca równa jest długości uzwojenia jednej cewki pomiarowej.



Rys. 3.2. Magnetometr indukcyjny.

1-przewody zasilające elektromagnes, 2-przewody elektryczne, 3-rurka ze stali nierdzewnej, 4-zawieszenie próbki, 5-termopara, 6-próbka, 7-grzejnik dolny, 8-cewki pomiarowe, 9-grzejnik górny, 10-harmonijka uszczelniająca, 11-podstawa statywu, 12-elektromagnes

Do pomiarów temperatury użyta została termopara wykonana z drutów AuFe 0,03 % o średnicy 0,15 mm oraz NiCr 90/10 % o średnicy 0,20 mm. Harmonijka gumowa służy do uszczelnienia wewnętrznej części magnetometru. Mały elektromagnes przesuwa próbkę z górnej cewki do dolnej. Skok przesuwu wynosi 9 mm. Elektromagnes spoczywa na trójnożnym stojaku przymocowanym do kriostatu. Magnetometr indukcyjny wraz z kriostatem umieszcza się w elektromagnesie, wytwarzającym silne pole magnetyczne, tak, aby środek cewek pomiarowych znajdował się w centrum pola magnetycznego. Pomiar namagnesowania polega na pomiarze indukowanego napięcia w cewkach pomiarowych, powstałego wskutek zmian strumienia magnetycznego $\Delta\phi$, obejmującego uzwojenie cewek przy przesuwaniu próbki z cewki górnej do cewki dolnej. Schemat blokowy układu pomiarowego przedstawiono na rys. 3.3.

Zgodnie z prawem Faradaya napięcie indukowane można zapisać według wzoru :

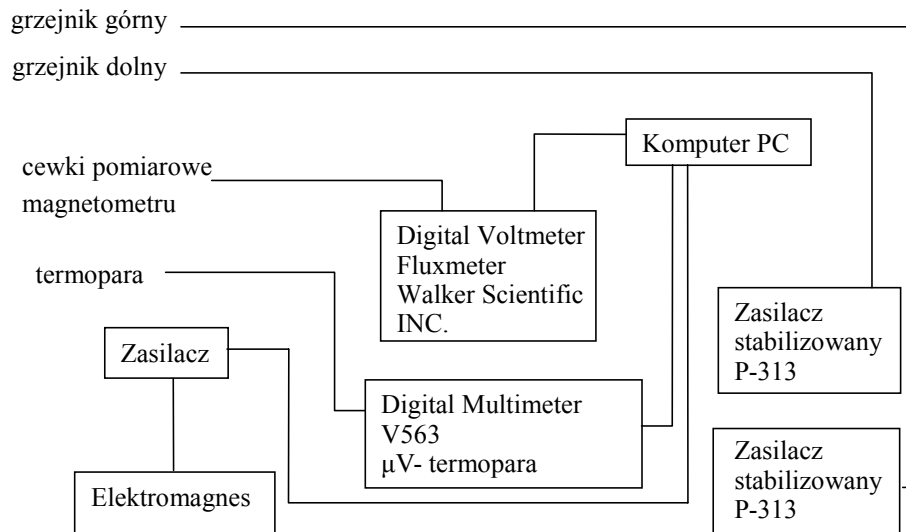
$$U_{\text{ind}} = -\frac{d\phi}{dt} \quad (3.5)$$

Indukowany strumień magnetyczny, który powstawał w cewkach pomiarowych przy przeniesieniu próbki z cewki górnej do cewki dolnej mierzono fluksometrem z zastosowaniem filtra 100 cm^2 . Wartość indukowanego napięcia zależy od zmian strumienia magnetycznego :

$$U_{\text{ind}} = -\frac{d\phi}{dt} = -\frac{d(\Delta(B) \cdot S)}{dt} \quad (3.6)$$

Indukowane napięcie przy ustalonej wartości natężenia pola magnetycznego i stałej powierzchni próbki S objętej strumieniem magnetycznym jest tym większe, im większy jest moment magnetyczny próbki. Powierzchnie pola objętą strumieniem magnetycznym stanowi uzwojenie cewek. Cewki pomiarowe zawierały określoną ilość zwoi, których liczba jest ograniczona obszarem pomiarowym i stanowi o czułości aparatury magnetometru indukcyjnego. Ze względu na znaczną składową zmienną pochodzącą od generatorów dużej mocy zasilających elektromagnesy typu Bittera (8 Hz), cewki pomiarowe wymagały dokładnej kompensacji. Szczegółowy opis sposobu kompensacji znajduje się w pracy T. Mydlarza [140].

W celu kalibracji magnetometru indukcyjnego przeprowadzono pomiary namagnesowania dla próbki czystego spektralnie niklu w temperaturze ciekłego helu. Cechowanie



Rys. 3.3. Schemat blokowy układu do pomiarów namagnesowania.

prorowadzono dla różnych filtrów przy użyciu fluksometru (Walker Scientific INC.). Po sporządzeniu krzywych wskazań fluksometru dla poszczególnych wartości filtrów w funkcji pola magnetycznego, dobrano filtr (100 cm²), który najlepiej odpowiadał krzywej namagnesowania dla czystego Ni. Z otrzymanej krzywej namagnesowania nasycenia niklu określono wartość wskazań fluksometru i obliczono stałą K .

Namagnesowanie badanej próbki określano względem Ni według wzoru :

$$\mu_p = K \frac{F_p}{m_p} \quad (3.7)$$

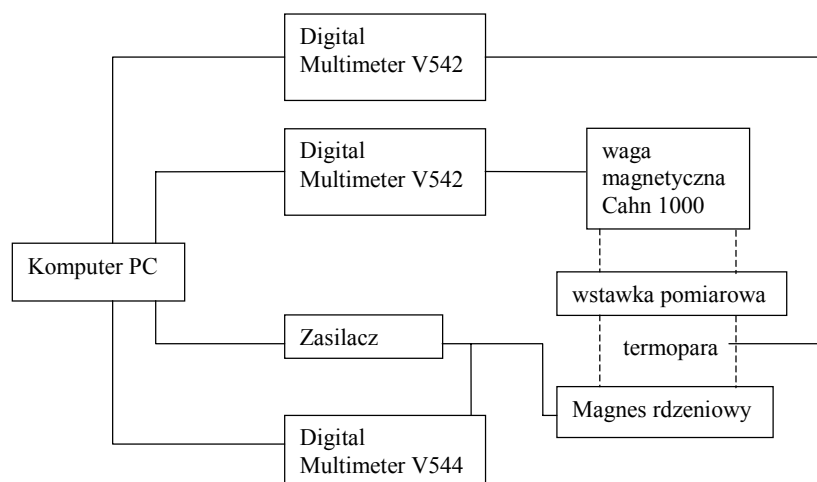
$$K = \frac{m_{Ni} \cdot \mu_{Ni}}{F_{Ni}} \quad (3.8)$$

gdzie :

μ_p - namagnesowanie mierzonej próbki, μ_{Ni} - namagnesowanie niklu, F_p - wskazanie fluksometru dla mierzonej próbki, F_{Ni} - wskazanie fluksometru dla czystego Ni, m_p - masa próbki w gramach, m_{Ni} - masa Ni w gramach.

Pomiary podatności magnetycznej

W skład aparatury służącej do pomiarów podatności magnetycznej $\chi_g = f(T)$ wchodziły : waga magnetyczna typu "Cahn 1000 Electrobalance" produkcji USA (firma Cahn) o czułości 0,5 μg i maksymalnym udźwigu 100 g, magnes rdzeniowy wraz z zasilaczem (Radiopan-Poznań) o maksymalnej wielkości stałego gradientu 7 mm i standardowym polem pomiarowym 0,42 T, kriostat helowy (wykonanie ML) oraz wstawka (wykonanie ML). Mierzona próbka znajdowała się w pojemniku zawieszonym na nici z kevlaru, który był podwieszony do szalki wagi (jej części mechanicznej) i poprzez przejście próżniowe przechodził do wstawki pomiarowej zamocowanej w kriostacie. Zmiany natężenia pola magnetycznego uzyskiwano poprzez zmiany natężenia prądu płynącego przez uzwojenie elektromagnesu. Kriostat z regulowanym ciśnieniem par helu wykonany ze stali nierdzewnej niemagnetycznej pozwalał na przeprowadzenie pomiarów w zakresie 4,2 - 290 K. Pomiar temperatury odbywał się za pomocą termopary chromel-złoto z dokładnością odczytu 0,1 K. Pojemnik na próbki



Rys. 3.4. Schemat blokowy układu do pomiaru podatności magnetycznej.

sporządzony został z miedzi o spektralnej czystości (0,999998). Pojemnik pozwalał na umieszczenie w nim próbki o maksymalnych rozmiarach $4,4 \times 4,4$ mm. Błąd pomiarowy dla próbki o ciężarze rzędu 0,1 g (umieszczonej w standardowym pojemniku, $\chi_g = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$) wynosił $\Delta\chi_g = 0,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$. Przy pomiarach uwzględniano popraw-

ki związane z diamagnetycznym wkładem pochodzącym od pojemnika na próbki. Schemat blokowy układu służącego do pomiaru podatności magnetycznej pokazano na rys. 3.4.

3.4.2. Wyznaczanie parametrów magnetycznych

Podstawową wielkością określającą właściwości magnetyczne danej substancji jest moment magnetyczny. Moment ten posiadają wszystkie cząstki elementarne, których spin jest różny od zera. W przypadku jonów ziem rzadkich, na ich moment magnetyczny ma wpływ zarówno wypadkowy moment spinowy (S), jak i wypadkowy moment orbitalny (L) niesparowanych elektronów $4f$. Moment magnetyczny jonów ziem rzadkich z dobrym przybliżeniem opisuje wzór :

$$\mu = \mu_B g \sqrt{J(J+1)} \quad (3.9)$$

z jedną dobrze określoną wartością J (wypadkowy moment całkowity), odpowiadający stanowi podstawowemu, g - czynnik Landego określający względną wielkość zeemanowskiego rozszczepienia poziomów energetycznych, μ_B - magneton Bohra. Moment magnetyczny atomu wyrażony w μ_B w stanie ferromagnetycznym określony jest wzorem :

$$\mu = \frac{\mu_p}{N\mu_B} = \frac{\mu_p}{5586} \quad (3.10)$$

gdzie :

N - liczba Awogadra, μ_p - wartość spontanicznego namagnesowania próbki.

Celem określenia efektywnej liczby magnetonów Bohra, przypadających na badaną cząsteczkę, przemnażano wartość otrzymaną w powyższym równaniu przez masę cząsteczkową danego związku.

Z pomiarów namagnesowania $\mu = f(\mu_0 H)$ prowadzonych przy stałej temperaturze $T = 4,2 \text{ K}$, wyznaczono wartość namagnesowania nasycenia μ_s badanych roztworów stałych. Z krzywych namagnesowania, przy maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym (14 T) prowadzono ekstrapolację silnie zależnej od pola krzywej $\mu = f(\mu_0 H)_{T=4,2 \text{ K}}$ do $\mu_0 H = 0$.

W przypadku pomiarów podatności magnetycznej, wykorzystana została metoda Farady'a, która stosowana jest powszechnie dla próbek o stosunkowo niewielkiej masie rzędu 0,1-0,2 g. Przy odpowiednio dobranych nabiegunnikach magnezu można uzyskać między

nimi obszar, gdzie iloczyn $H \frac{dH}{dz}$ jest wartością stałą w objętości zajętej przez próbkę. Wówczas siły działające na próbkę, które mierzone są przy pomocy mikrowagi, można wyrazić wzorem :

$$F = \chi_g \cdot m \cdot H \frac{dH}{dz} \quad (3.11)$$

gdzie :

χ_g - gramowa podatność magnetyczna badanej próbki, m - masa próbki w gramach,

H - natężenie pola magnetycznego w kierunku równoległym do osi zawieszenia próbki,

$\frac{dH}{dz}$ - gradient natężenia pola magnetycznego H wzdłuż osi z .

Celem uniknięcia błędu wynikającego z wyznaczenia bezwzględnej wartości $H \frac{dH}{dz}$, stosowano pomiary względne i porównywano je ze standardem o znanej podatności magnetycznej, zgodnie ze zależnością :

$$\chi_{g(x)} = \frac{F_x}{F_w} \cdot \frac{m_w \cdot \chi_{g(w)}}{m_x} \quad (3.12)$$

gdzie indeks (w) odnosi się do wzorca (sól Mohra), indeks (x) odnosi się do badanej próbki.

Ponieważ dla próbek roztworów stałych, zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury w zakresie paramagnetycznym jest prostoliniowa, w celu określenia efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} w zakresie paramagnetycznym dla danego zakresu temperatur oparto się o wzór Curie-Weissa :

$$\mu_{\text{eff}} = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_g^T \cdot M(T - \theta)} \quad (3.13)$$

gdzie :

M - masa cząsteczkowa mierzonego roztworu stałego, T - temperatura w skali Kelwina,

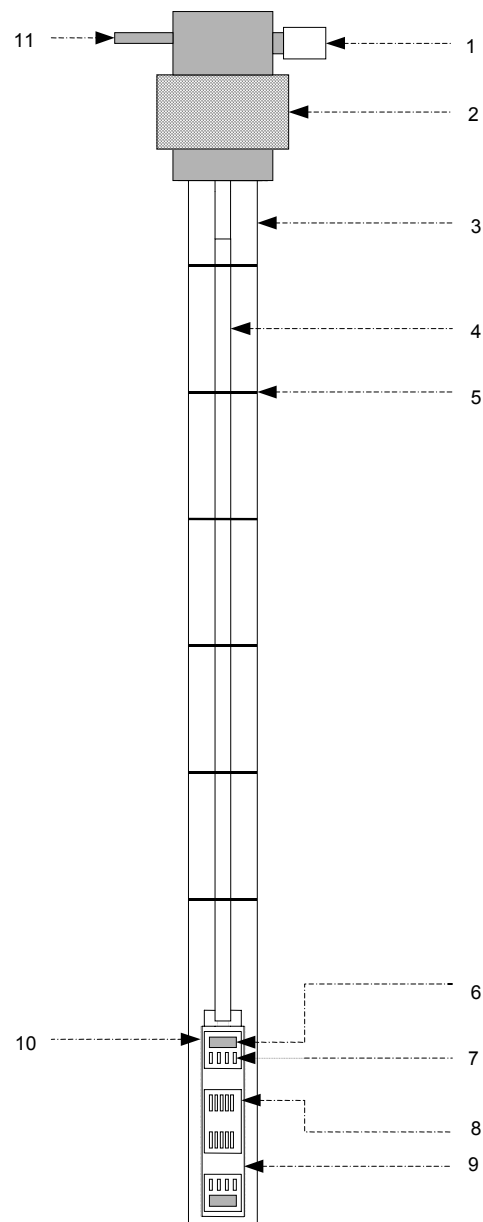
θ - stała Weissa wyznaczona graficznie z przebiegu $\frac{1}{\chi_g} = f(T)$.

Charakterystyczną temperaturą substancji o uporządkowaniu ferromagnetycznym jest temperatura Curie T_c , w której następuje zanik uporządkowania ferromagnetycznego. Temperatury Curie badanych substancji ferromagnetycznych zostały oszacowane jako maksima pochodnych funkcji $\frac{\partial \chi_g(T)}{\partial T}$.

3.5. Układ pomiarowy właściwości elektrycznych

3.5.1. Aparatura pomiarowa

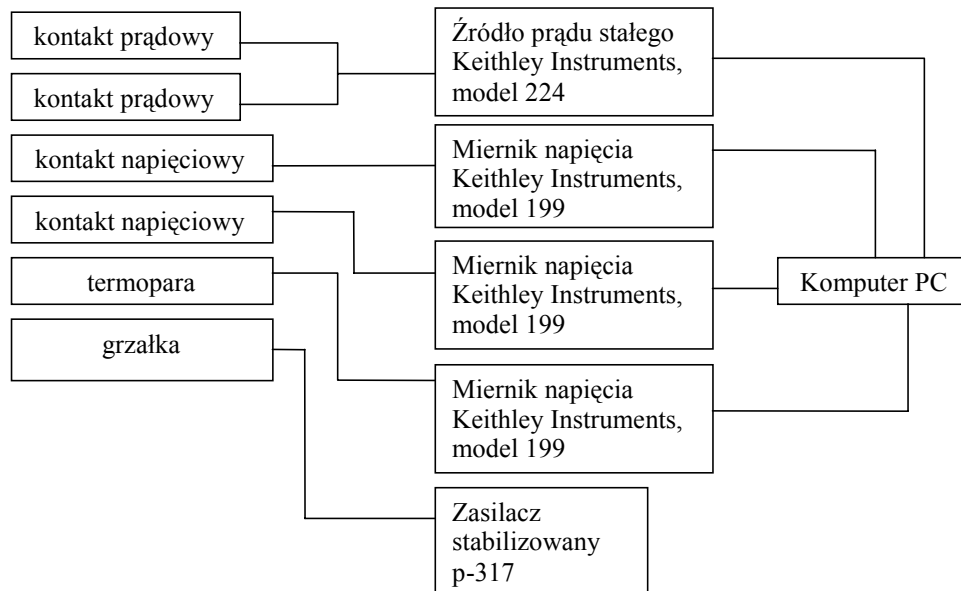
Do pomiarów oporu właściwego metodą czterokontaktową użyto specjalnie do tego celu skonstruowanej wstawki (rys. 3.5), kriostatu z regulowanym ciśnieniem par helu, źródła prądu stałego (Keithley Instruments, model 224), mierników napięciowych (Keithley Instru-



Rys. 3.5. Wstawka do pomiarów oporu właściwego.

1-gniazdo kontaktowe, 2-zawór miedziany, 3-rura aluminiowa, 4-rura ze stali nierdzewnej, 5-ekran cieplny, 6-próbka, 7-kontakty, 8-platforma kontaktowa, 9-miedziane łoża pomiarowe, 10-grzejnik, 11-zawór do odpowietrzania

ments, DMM/Scanner, model 199), zasilacza stabilizacyjnego P-317 (D.C. Power Supply, Mera Tronik) oraz komputera. Schemat blokowy aparatury służącej do wyznaczenie oporu właściwego ilustruje rys. 3.6.



Rys. 3.6. Schemat blokowy układu pomiarowego oporu właściwego.

Zasadniczą część wstawki stanowi łożo pomiarowe, wykonane z miedzi, które umożliwia wykonanie pomiaru dla dwóch próbek jednocześnie. Do łoża wcześniej przykręcona, a następnie przylutowana została cienka rurka ze stali nierdzewnej niemagnetycznej, wewnątrz której przechodzą wszystkie przewody wraz z termoparą. Do rurki tej w określonych odległościach przylutowane zostały zaokrąglone dyski, które służą jako ekran cieplny i mają na celu równomierne wychładzanie wnętrza wstawki. Zewnętrzną część wstawki stanowi rurka aluminiowa zakończona odpowiednim miedzianym zaworem. Do zaworu przylutowany jest króciec, dzięki któremu możliwe jest odpowietrzanie i zahelowywanie wnętrza wstawki. W centrum łoża pomiarowego umieszczona jest termopara, która została wykonana z drutów AuFe 0,03 % oraz NiCr 90/10 %. Do miedzianego łoża nad końcówką termopary przyklejono platformę kontaktową. Do platformy, po jej wewnętrznej stronie, przylutowane są przewody służące do pomiaru napięcia oraz prądu przepływającego przez mierzone próbki oraz przewody do grzejnika. Natomiast po zewnętrznej stronie znajdują się wolne kontakty, do których lutowane były przewody pochodzące od mierzonych próbek. Na łożo miedziane nawinięto bifilarnie drut oporowy konstantan, który służył jako grzałka.

Próbki przed pomiarem wymagały odpowiedniego przygotowania. Były one cięte na specjalnej pile (WS-22 Precision Wire Saw) tak by ich długość znacznie różniła się od średnicy, a kształt przypominał prostopadłościan. Po wypolerowaniu i oczyszczeniu przy użyciu pasty srebrnej, doklejało się do próbki 4 kontakty miedziane. Następnie próbki były przyklejane do specjalnych płytek z tworzywa sztucznego i mocowane do głównego łoża pomiarowego. Kontakty miedziane lutowano do platformy kontaktowej i prowadzono odpowietrzanie a następnie zahelowywano wstawkę.

Pomiary oporu właściwego w zależności od temperatury przeprowadzono, jak już wcześniej wspomniano, w kriostacie z cyrkulacją par helu. Kriostat ten wykonany był ze stali nierdzewnej niemagnetycznej i pozwalał mierzyć właściwości fizyczne związków w przedziale temperatur od 4,2 K do 300 K. Jego zasadniczą część stanowi dewar, do którego wkładano wstawkę pomiarową. Pary zimnego helu ze zbiornika ciekłego helu dostają się do wnętrza dewara poprzez cienką kapilarę, która jest otwierana przez zawór. Zaworem można regulować przepływ par zimnego helu, a tym samym temperaturę otoczenia próbki.

3.5.2. Wyznaczanie oporu właściwego

Wykorzystując prawo Ohma oraz opierając się na relacji, że oporność przewodu z danego metalu jest proporcjonalna do jego długości i odwrotnie proporcjonalna do przekroju, wyznaczano opór właściwy roztworów stałych. Powyższe relacje opisane są równaniami :

$$R = \frac{U}{I}, \quad R = \rho \frac{l}{s} \quad (3.14)$$

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{s}{l} \quad (3.15)$$

gdzie :

ρ - opór właściwy mierzonej próbki, l - odległość pomiędzy kontaktami, s - przekrój próbki, U - napięcie, I - natężenie prądu.

Przed pomiarem dokonywano precyzyjnego pomiaru przekroju s oraz odległości pomiędzy kontaktami napięciowymi próbek. Po umieszczeniu wstawki z próbkami w kriostacie i ustabilizowaniu temperatury do 4,2 K, przepuszczano przez próbki prąd o natężeniu 100 mA i odczytywano zmiany wartości napięcia. Pomiar prowadzono w zakresie temperaturowym od 4,2-70 K oraz w temperaturze pokojowej.

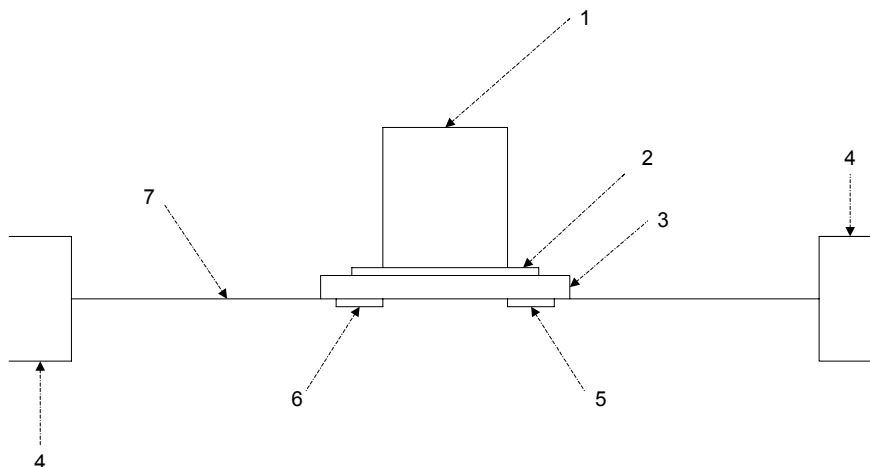
3.6. Układ pomiarowy ciepła właściwego.

3.6.1. Aparatura pomiarowa.

Pomiary ciepła właściwego były prowadzone przy użyciu aparatury „Quantum Design Heat Capacity System”. Aparatura ta umożliwiała pomiary pod stałym ciśnieniem zgodnie z relacją :

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (3.16)$$

Podobnie jak w przypadku innych technik pomiarowych ciepła właściwego, tak i w tym przypadku, pomiar odbywał się na zasadzie kontroli ciepła dostarczonego i ciepła pobranego z próbki, co objawiało się zmianami temperatury. Podczas pomiaru, dostarczano określoną ilość ciepła pod stałym ciśnieniem w ustalonych odstępach czasu. Po cyklu nagrzewania, w takim samym odstępie czasu, miał miejsce cykl chłodzenia. Element grzejny oraz termometr zamo-



Rys. 3.7. Połączenie próbki z platformą w „Quantum Design Heat Capacity System”.

1-mierzona próbka, 2-apiezon, 3-platforma, 4-rezerwar cieplny, 5-grzejnik, 6-termometr, 7-przewody podtrzymujące

cowane były do dolnej części platformy z próbką (rys. 3.7). Przewody służyły do kontaktu elektrycznego z elementem grzejnym oraz termometrem, a także miały za zadanie zapewnić odpowiedni kontakt cieplny i podporę dla platformy. Próbka była mocowana do platformy przy użyciu cienkiej warstwy odpowiedniego smaru, który jednocześnie zapewniał wymagany kontakt termiczny z platformą.

Użyta w pomiarach kriopompa „PPMS Turbo Pump” zapewniała na tyle wysoką próżnię, że kontakt termiczny pomiędzy platformą z próbką a rezerwuarem cieplnym był całkowicie zdominowany przez przewodnictwo cieplne pochodzące od przewodów podtrzymujących. Takie warunki umożliwiały dobranie odpowiednio dużej stałej czasowej wielkości pomiarowej, tak by zarówno platforma jak i mierzona próbka mogły osiągnąć wystarczającą równowagę termiczną podczas pomiaru.

Ciepło właściwe jest jedną z podstawowych termodynamicznych cech ciał stałych. Pomiar ciepła właściwego w funkcji temperatury dostarcza cennych informacji o zjawiskach zachodzących na poziomie mikroskopowym i są bardzo pomocne w badaniach modelowych, przy porównywaniu teorii z doświadczeniem. Podczas gdy inne pomiary właściwości transportowych, jak np. pomiary oporu właściwego, które są bardzo powszechnie stosowane, nie zawsze wykazują tak dobrą zgodność między teorią a doświadczeniem, jak w przypadku pomiarów $C_p(T)$. Z praktycznego punktu widzenia większość materiałów użytych do konstrukcji urządzeń cieplnych jak chłodziarki, kriostaty itp. muszą posiadać charakterystyki $C_p(T)$. W związku z powyższym pomiary ciepła właściwego, mające na celu dobór odpowiednich materiałów konstrukcyjnych, są wręcz niezbędne.

Rozmiary platformy, do której mocowane były próbki pomiarowe, umożliwiały pomiar dla próbek stosunkowo małych o masie $1 \div 200$ mg. Charakterystyki termiczne kalorymetru dla takiego zakresu masowego, dla większości roztworów stałych, różniły się czasem relaksacji, który w przypadku bardzo niskich temperatur rzędu 1,9 K wynosił ułamki sekund, a w przypadku temperatur pokojowych dochodził nawet do kilku minut. Pomiary jednego punktu wymagały dobrania około dziesięciu stałych czasowych dla odpowiedniego ustawienia czasu pomiędzy pomiarami. Próbki o stosunkowo większej masie wymagały dłuższego czasu pomiaru. Dolną granicę pomiarową, czułość kalorymetru, określa pojemność cieplna adendy (tła, tzn. zawieszenie próbki, termometr itp.). Dokładność pomiaru, która zwykle wynosi kilka procent, była gorsza w momencie, kiedy pojemność cieplna mierzonej próbki była mniejsza w porównaniu z pojemnością cieplną adendy. Jako, że natura pomiaru ma charakter dynamiczny, geometria próbki powinna być tak dobrana, aby czas termodyfuzji (przewodnictwa termicznego) w próbce był mały w stosunku do stałych czasowych pomiaru. W przypadku, gdy ilość czasu, jaka jest konieczna do osiągnięcia wewnętrznej równowagi termicznej przez próbkę, jest większa w porównaniu z czasem pomiaru, wówczas wyniki pomiarowe ciepła właściwego będą zaniżone. Taka sytuacja może mieć miejsce wówczas, gdy kontakt termiczny pomiędzy próbką a platformą, do której jest ona przymocowana, będzie słaby. W związku

z powyższym, do otrzymania dokładnego pomiaru ciepła właściwego o wysokiej precyzji ważne jest, by próbki używane do pomiarów charakteryzowały się szybkim czasem uzyskania równowagi termicznej. Aby to osiągnąć tzn. skrócić czas uzyskania równowagi termicznej, tak przygotowuje się próbki, by posiadały kształt zbliżony do mocno sprasowanego walca.

Zasadniczo możliwości pomiarowe, jakie zapewniała aparatura pomiarowa nie ograniczały zakresu pomiarowego temperatury. Jednakże techniki relaksacyjne są tradycyjnie stosowane do pomiarów poniżej 100 K, gdyż czasy relaksacji są relatywnie krótkie poniżej tej temperatury. W naszym przypadku pomiary prowadzono w zakresie od 2 K do temperatury pokojowej, a błąd pomiarowy temperatury był stały w całym zakresie temperatury pomiarowej.

3.6.2. Wyznaczanie ciepła właściwego.

Wyróżniamy dwie metody analiz pomiarowych. Pierwsza, a zarazem podstawowa metoda zakłada, że mierzona próbka oraz platforma do której jest ona przymocowana, mają idealny kontakt termiczny i ich temperatury w trakcie pomiaru są takie same. W tym prostym modelu zależność temperatury T platformy w funkcji czasu wyrażamy następująco :

$$C_{\text{tot}} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t) \quad (3.17)$$

gdzie :

C_{tot} - całkowite ciepło właściwe próbki oraz platformy, K_w - przewodność cieplna przewodów podtrzymujących, T_b - temperatura otoczenia próbki (rezewuaru cieplnego), $P(t)$ - ciepło wynikające z mocy grzejnej. Moc grzejna $P(t)$ jest równa P_0 w trakcie cyklu podgrzewania, natomiast w czasie cyklu chłodzenia wynosi zero. Oprogramowanie zastosowane do tego modelu mierzy adendę i generalnie używane było do pomiaru większości roztworów stałych, prezentowanych w niniejszej pracy. W sytuacji, kiedy kontakt termiczny pomiędzy próbka a platformą nie jest dostatecznie dobry, wówczas komputer za pomocą odpowiedniego oprogramowanie korzysta z drugiego modelu. W modelu tym uwzględnia się fakt, że temperatura próbki i platformy są różne. Model ten stymuluje efekt przepływu ciepła pomiędzy próbka a platformą oraz pomiędzy platformą i rezerwuarem ciepła. Poniższe równania wyrażają te zależności :

$$C_{\text{platform}} \frac{dT_p}{dt} = P(t) - K_w (T_p(t) - T_b) + K_g (T_s(t) - T_p(t)) \quad (3.18)$$

$$C_{\text{próbka}} \frac{dT_s}{dt} = -K_g (T_s(t) - T_p(t)) \quad (3.19)$$

gdzie :

C_{platform} - ciepło właściwe platformy, $C_{\text{próbka}}$ - ciepło właściwe próbki, K_g - przewodnictwo cieplne substancji mocującej. Odpowiednie temperatury platformy oraz próbki wyrażone zostały jako $T_p(t)$ oraz $T_s(t)$.

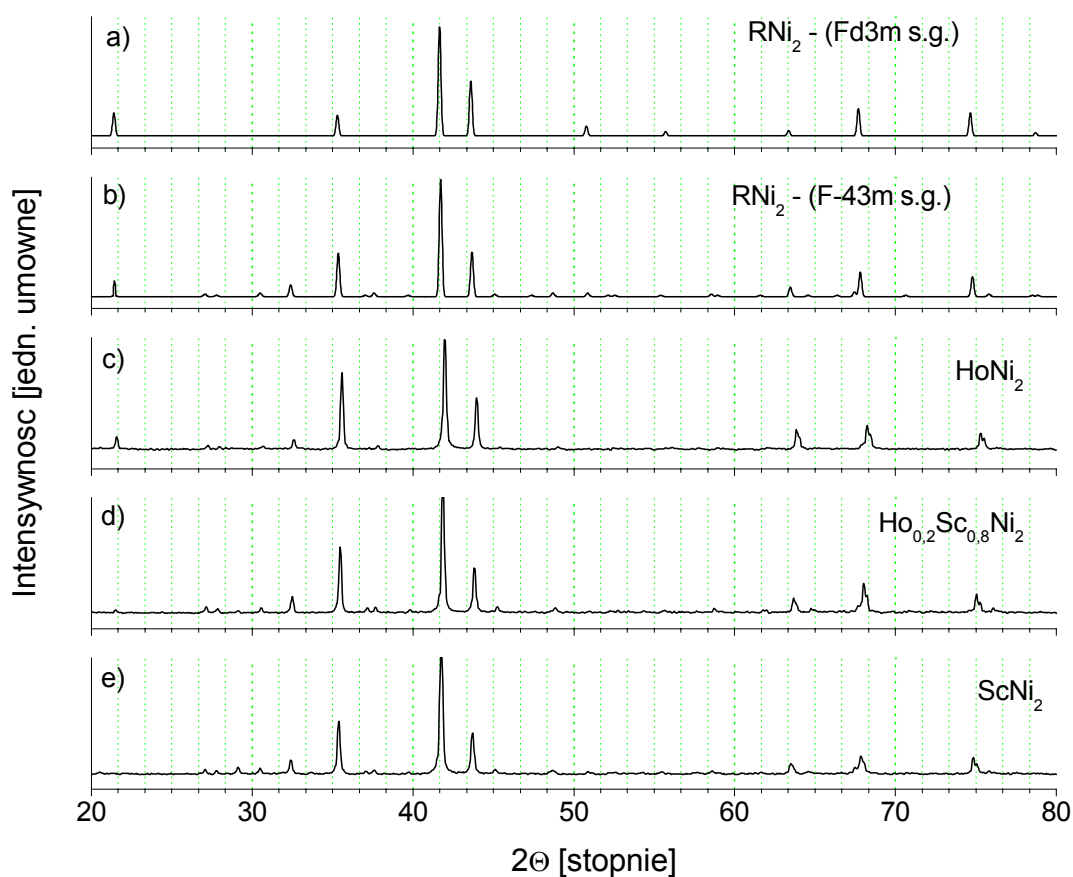
4. Wyniki doświadczeń

4.1. Roztwory stałe $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$

4.1.1. Analizy rentgenowskie

Głównym celem analiz rentgenowskich było określenie czy wszystkie roztwory krystalizują w tym samym typie krystalograficznym, analiza zmian parametrów sieciowych ich komórek elementarnych oraz kontrola składu fazowego.

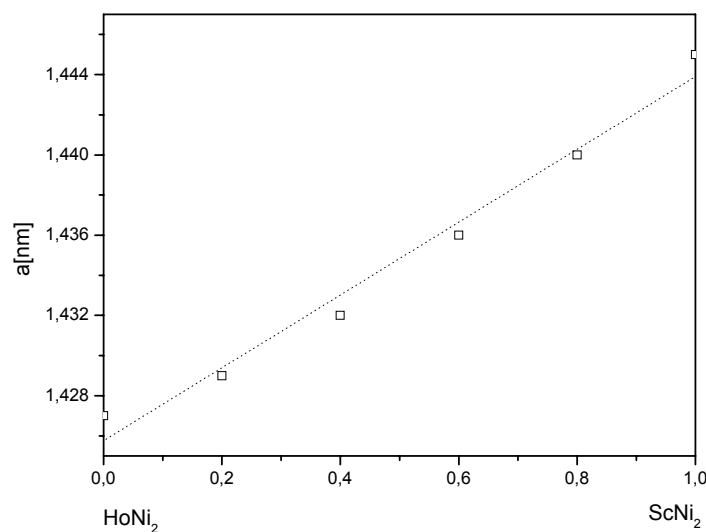
Aby ułatwić analizy na rys. 4.1 umieszczono teoretyczne dyfraktogramy dwóch typów struktur krystalograficznych RNi_2 ; regularna C15 (grupa przestrzenna Fd3m) - rys. 4.1a oraz nadstruktura C15 (grupa przestrzenna $\overline{\text{F}}43\text{m}$) - rys. 4.1b, zakładając, że ich stała sieciowa ma



Rys. 4.1. Teoretyczne obrazy dyfrakcyjne dla regularnej struktury C15 (a), nadstruktury C15 (b) oraz otrzymane eksperymentalne dla polikrystalicznych próbek HoNi_2 , $\text{Ho}_{0,2}\text{Sc}_{0,8}\text{Ni}_2$ oraz ScNi_2 (c-e).

wartość pośrednią pomiędzy wartościami stałych sieciowych dla HoNi_2 i ScNi_2 . Pozostałe obrazy dyfrakcyjne odnoszą się do składników wyjściowych roztworów stałych tj. HoNi_2 i ScNi_2 oraz jednego z roztworów stałych $\text{Ho}_{0,2}\text{Sc}_{0,8}\text{Ni}_2$.

Porównując otrzymane obrazy dyfrakcyjne dla prezentowanych próbek z dyfraktogramem dla grupy przestrzennej $Fd\bar{3}m$ widać, że wszystkie one wykazują dodatkowe refleksy. Tym refleksom można łatwo przypisać indeksy przy założeniu, że komórka elementarna jest zdublowana we wszystkich kierunkach w przestrzeni tworząc nadstrukturę. Opierając się



Rys. 4.2. Przebieg stałych sieciowych roztworów $\text{HoNi}_2\text{-ScNi}_2$ jako funkcja składu roztworu.

o dane literaturowe przytoczone w rozdziale 2.1, dokładny opis pozycji atomowych można uzyskać dla tego typu nadstruktury w grupie przestrzennej $F\bar{4}3m$, co rzeczywiście można potwierdzić mając na uwadze obraz dyfrakcyjny tejże nadstruktury (rys. 4.1b). W obliczeniach stałych sieciowych brano pod uwagę zazwyczaj 11 refleksów z zakresu kąтового 2θ o następujących wskaźnikach hkl : 222; 440; 333; 620; 622; 444; 800; 991; 844; 666; 880, których pozycje odpowiadały refleksom należącym do nadstruktury regularnej fazy Lavesa C15 (grupa przestrzenna $F\bar{4}3m$).

Wyniki obliczeń stałych sieciowych dla poszczególnych próbek są średnią arytmetyczną ze stałych sieciowych uzyskanych z 11 refleksów. Na rysunku 4.2 przedstawiono przebieg stałych sieciowych w zależności od składu roztworu. Jak widać, stałe sieciowe roztworów stałych $\text{HoNi}_2\text{-ScNi}_2$ wykazują nieznaczne odchylenia ujemne od liniowego przebiegu w całym zakresie składów. Stała sieciowa roztworu wyjściowego HoNi_2 wynosi 1,427 nm, co pozostaje w dobrej zgodności z wielkością stałej podanej przez Latroche (1,4259 nm) [3]. Natomiast stała sieciowa dla ScNi_2 równa się 1,445 nm. Zastępowanie magnetycznego holmu niemagnetycznym skandem prowadzi do wzrostu wartości stałej sieciowej.

4.1.2. Pomiary magnetyczne

Charakterystyka magnetycznych właściwości roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$, gdzie $0 \leq x \leq 1$ przedstawiona została w tabeli 4.1. Roztwory stałe, w których zawartość skandu jest mniejsza bądź równa 60 %, charakteryzują się ferromagnetycznym uporządkowaniem z relatywnie niską temperaturą uporządkowania magnetycznego T_c , co sugeruje istnienie uporządkowania tylko w podsieci holmu.

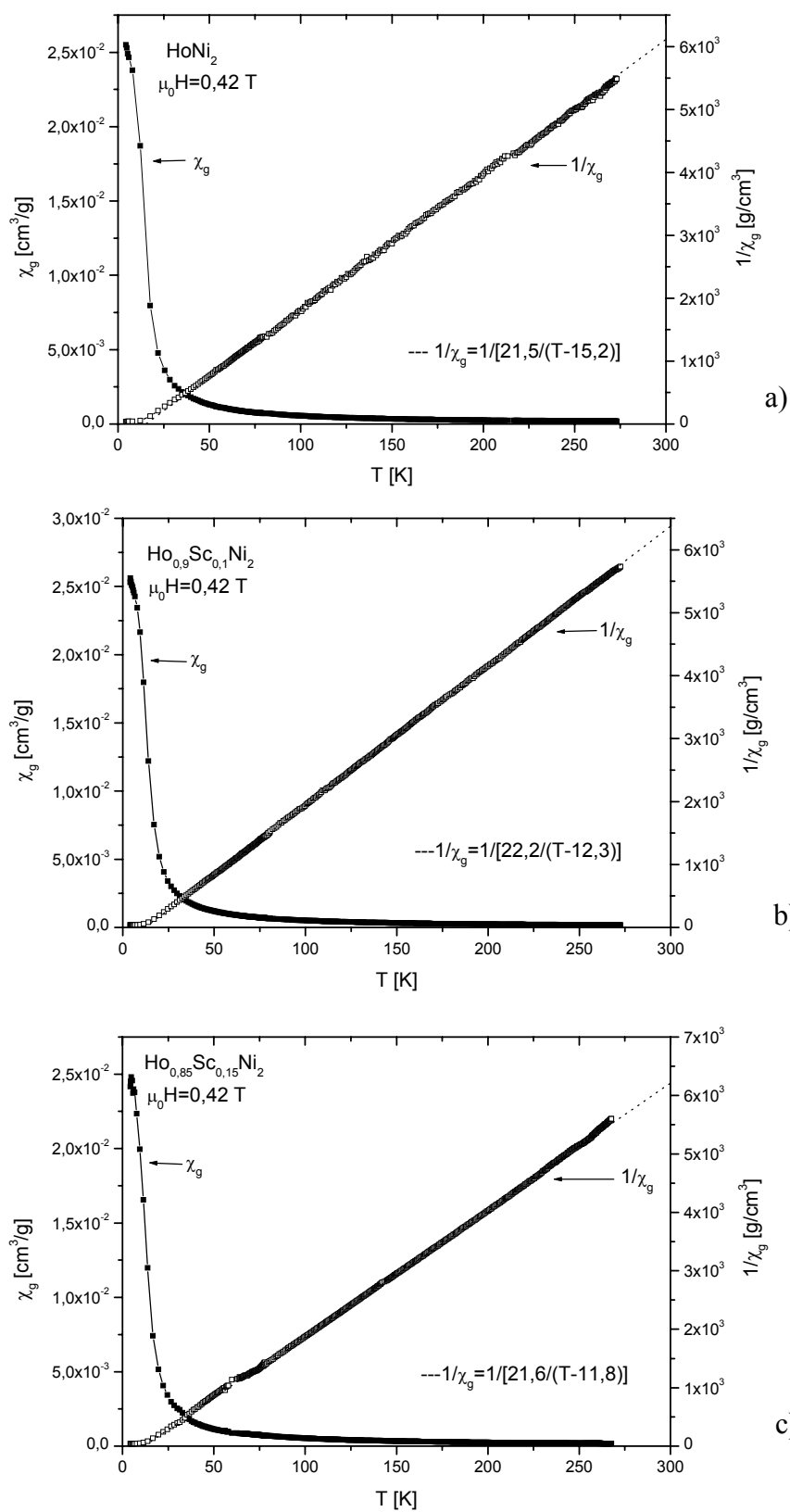
Tabela 4.1. Podstawowe parametry magnetyczne roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$

związek	$\mu_s [\mu_B/\text{f.u.}]$	$\mu_s [\mu_B/\text{Ho}]$	$\mu_{\text{eff}} [\mu_B/\text{Ho}]$	$\theta_p [\text{K}]$	$T_c [\text{K}]$
HoNi_2	10,6	10,6	10,3	15,2	17,6
$\text{Ho}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{Ni}_2$	9,0	10,0	10,4	12,3	12,5
$\text{Ho}_{0,85}\text{Sc}_{0,15}\text{Ni}_2$	8,8	10,3	10,8	11,8	12,0
$\text{Ho}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Ni}_2$	8,5	10,7	10,5	11,3	11,8
$\text{Ho}_{0,6}\text{Sc}_{0,4}\text{Ni}_2$	5,9	9,8	10,7	7,4	8,8
$\text{Ho}_{0,4}\text{Sc}_{0,6}\text{Ni}_2$	3,6	9,1	10,5	5,4	6,5
$\text{Ho}_{0,2}\text{Sc}_{0,8}\text{Ni}_2$	1,4	7,1	10,7	0,4	-
ScNi_2	Paramagnetyk Pauliego, $\chi_g = 5,71 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ w $T = 300 \text{ K}$				

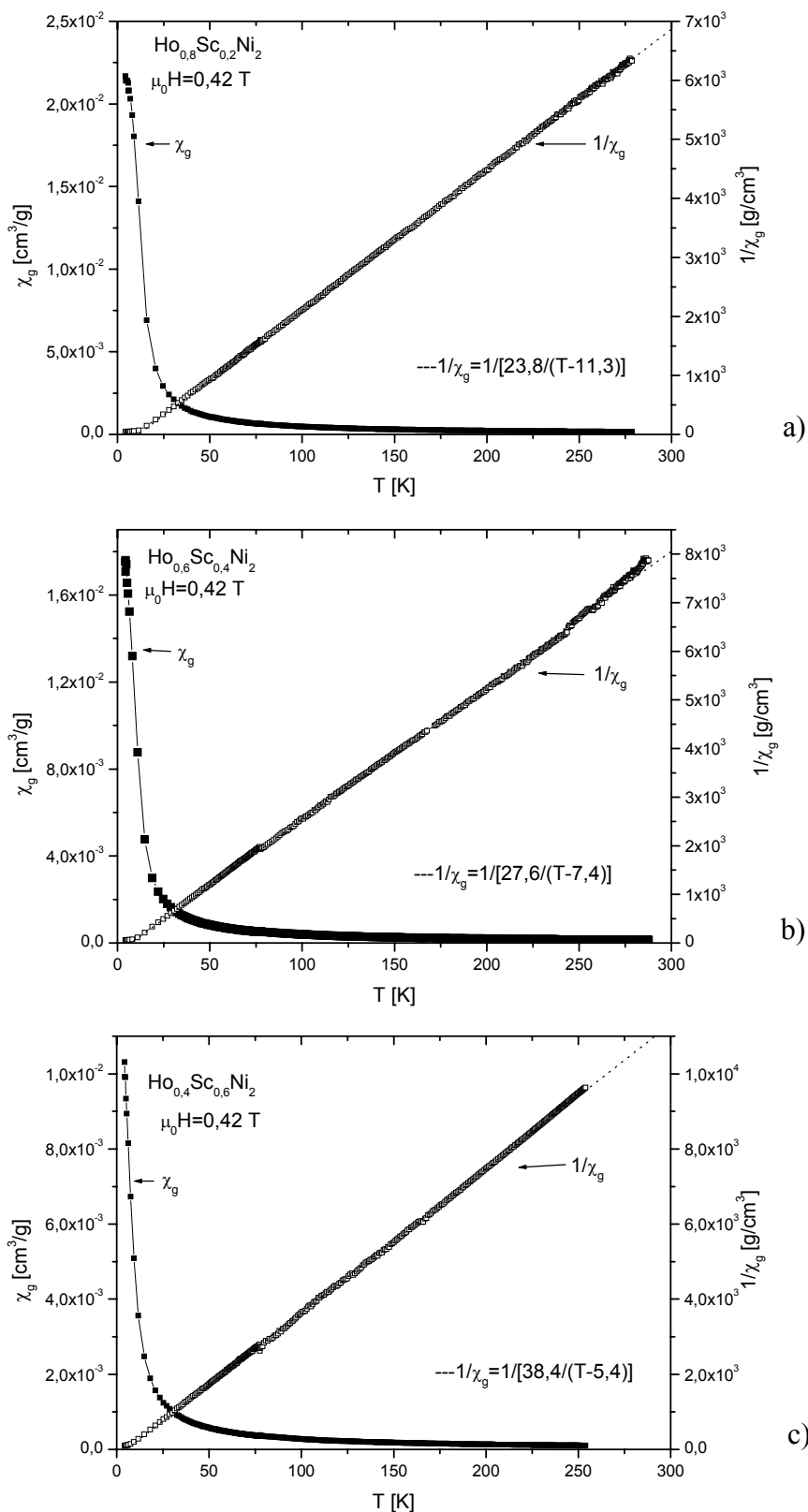
Temperaturowe zależności podatności magnetycznej oraz jej odwrotności, mierzone w zakresie temperaturowym od 4,2 K do 290 K, dla poszczególnych roztworów stałych oraz dla związków wyjściowych (ScNi_2 oraz HoNi_2) pokazane są na rys. 4.3-4.5. Jak widać, w miarę wzrostu zawartości skandu podatność ma coraz to mniejsze wartości. Dla próbki o składzie $\text{Ho}_{0,2}\text{Sc}_{0,8}\text{Ni}_2$ stwierdzono już niewielką zależność podatności magnetycznej od natężenia pola magnetycznego. Natomiast w przypadku związku ScNi_2 stwierdzono, że jest on typowym paramagnetykiem Pauliego, a jego podatność magnetyczna w temperaturze pokojowej wynosi $5,71 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$. Odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla wszystkich próbek, z wyjątkiem ScNi_2 , spełnia prawo Curie-Weissa :

$$\frac{1}{\chi(T)} = \frac{1}{C/(T - \theta_p)} \quad (4.1)$$

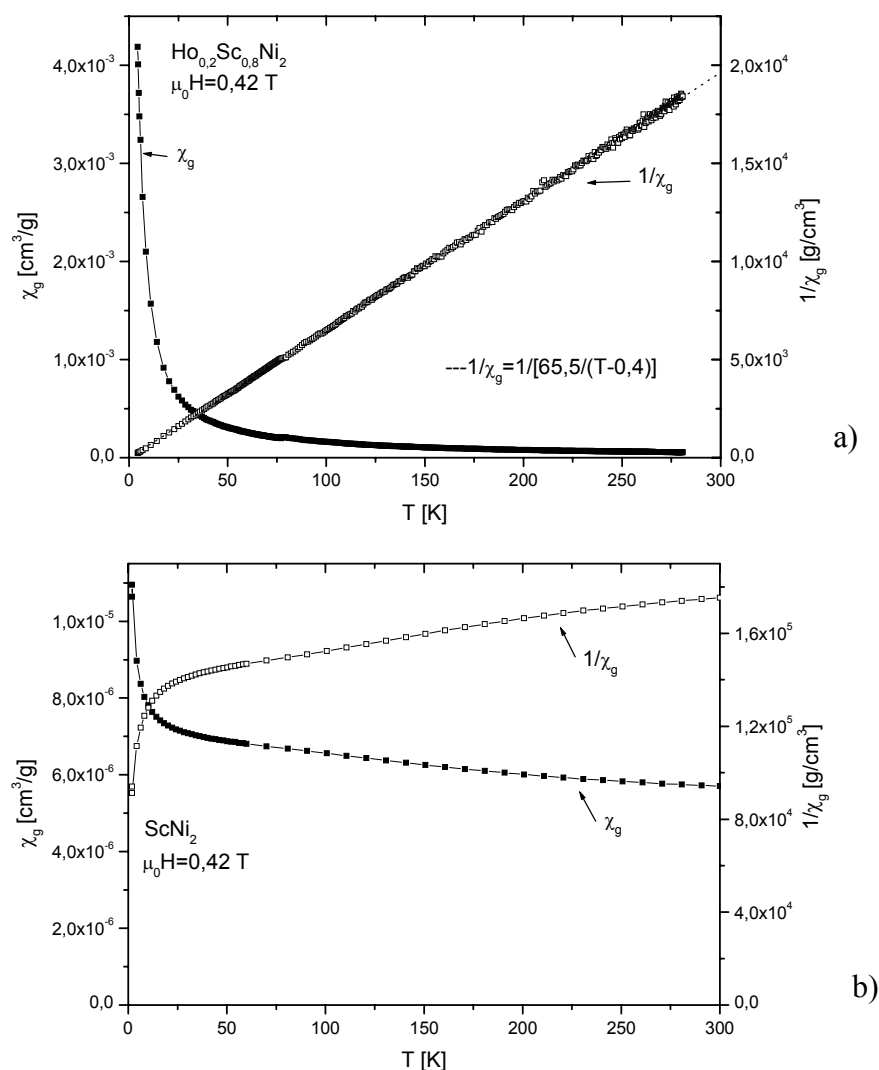
gdzie C jest tzw. stałą Curie, θ_p - tzw. stałą Weissa lub paramagnetyczną temperaturą Curie. Zgodnie z tym prawem, z prostoliniowego przebiegu funkcji $1/\chi_g = f(T)$ od temperatury nieco wyższej niż temperatura zaniku uporządkowania magnetycznego do temperatury około 300 K,



Rys. 4.3. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ dla HoNi_2 (a), $\text{Ho}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{Ni}_2$ (b) oraz $\text{Ho}_{0,85}\text{Sc}_{0,15}\text{Ni}_2$ (c).



Rys. 4.4. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42$ T dla $\text{Ho}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Ni}_2$ (a), $\text{Ho}_{0,6}\text{Sc}_{0,4}\text{Ni}_2$ (b) oraz $\text{Ho}_{0,4}\text{Sc}_{0,6}\text{Ni}_2$ (c).



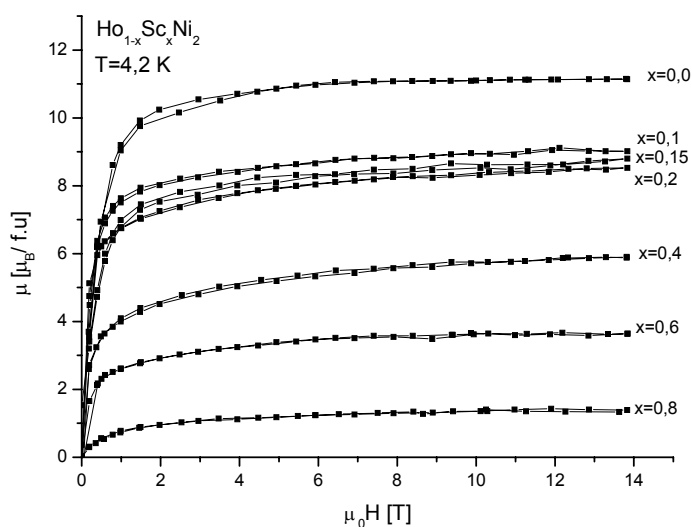
Rys. 4.5. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42$ T dla $\text{Ho}_{0,2}\text{Sc}_{0,8}\text{Ni}_2$ (a) oraz ScNi_2 (b).

zostały oszacowane wartości paramagnetycznych temperatur Curie θ_p oraz efektywne momenty magnetyczne μ_{eff} dla poszczególnych próbek. Temperatury zaniku (powstawania) ferromagnetycznych T_c uporządkowań oszacowane zostały jako temperatury, dla których pojawia się maksimum na krzywych $\partial\chi(T)/\partial T$ jako funkcji T .

Temperatura Curie dla związku wyjściowego HoNi_2 wynosi $17,6$ K, a w przypadku roztworów stałych jej wartość zaczyna maleć wraz ze wzrostem zawartości Sc osiągając wielkość równą $6,5$ K dla próbki o składzie $\text{Ho}_{0,4}\text{Sc}_{0,6}\text{Ni}_2$ (tabela 4.1). Wartości paramagne-

tycznych temperatur Curie obniżają się wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego skandu i dla próbki o składzie $\text{Ho}_{0,2}\text{Sc}_{0,8}\text{Ni}_2$ osiągnięta zostaje krytyczna wartość równa 0,4 K. Wartości efektywnego momentu paramagnetycznego w przeliczeniu na atom Ho fluktuują w pobliżu wartości wyliczonej teoretycznie, wynoszącej $\mu_{\text{eff}}^{\text{Ho}} = 10,6 \mu_{\text{B}}$.

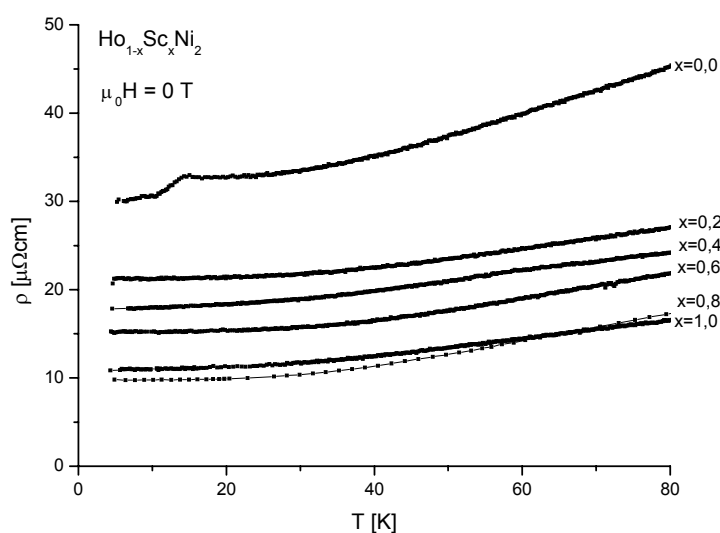
Krzywe z pomiarów namagnesowania, mierzone w temperaturze 4,2 K, dla próbek z różną zawartością skandu prezentowane są na rys. 4.6. Jak widać w przypadku wszystkich próbek nasycenie ich nie zostało osiągnięte w stosowanym maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym $\mu_0 H = 14 \text{ T}$. Wartości momentów nasycenia zostały wyliczone przy założeniu, że Sc oraz Ni są niemagnetyczne i nie wnoszą żadnego wkładu do całkowitego momentu magnetycznego w badanych próbkach. Wartości uzyskanych μ_s przeliczano więc na atom holmu z krzywych namagnesowania przy maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym $\mu_0 H = 14 \text{ T}$ przez ekstrapolacje do $\mu_0 H = 0$. Jak widać z tabeli 4.1 uzyskane wartości $\mu_s [\mu_{\text{B}}/\text{Ho}]$ są nieznacznie wyższe od wartości oczekiwanej dla czystego holmu ($\mu_s^{\text{Ho}} = 10 \mu_{\text{B}}, T \rightarrow 0 \text{ K}$), jedynie w przypadku związku wyjściowego HoNi_2 gdzie $\mu_s^{\text{Ho}} = 10,6 \mu_{\text{B}}$ oraz dwóch słabo rozcieńczonych roztworów tj. $\text{Ho}_{0,85}\text{Sc}_{0,15}\text{Ni}_2$; $\mu_s^{\text{Ho}} = 10,3 \mu_{\text{B}}$ oraz $\text{Ho}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Ni}_2$; $\mu_s^{\text{Ho}} = 10,7 \mu_{\text{B}}$. Być może pod wpływem silnego zewnętrznego pola magnetycznego następuje indukowanie reszkowego momentu magnetycznego na atomach Ni. Jednakże widoczna tendencja do obniżania wartości momentów nasycenia wraz ze wzrostem zawartości Sc sugeruje, że w roztworach tych elektrony f pochodzące od atomów Ho są podstawowym źródłem magnetyzmu w tych próbkach.



Rys. 4.6. Przebiegi krzywych namagnesowania jako funkcja zewnętrznego pola magnetycznego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ w $T = 4,2 \text{ K}$.

4.1.3. Pomiary elektryczne

Temperaturowe zależności oporu właściwego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$, gdzie $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ mierzone w zakresie temperaturowym od 4,2 K do 80 K pokazane są na rys. 4.7. Jak widać opór właściwy w przypadku wszystkich próbek obniża się monotonicznie wraz z obniżaniem temperatury. Zmiany w charakterze krzywych $\rho(T)$ świadczące o przejściu magnetycznym są widoczne jedynie w przypadku związku wyjściowego HoNi_2 . Przejście to jest związane z magnetycznym uporządkowaniem podsięci Ho. Charakterystyczna temperatura T_c oszacowana z tego maksimum wynosi ~ 17 K i jest zbliżona do wartości T_c oszacowanej z pomiarów magnetycznych. Dla pozostałych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ nie zaobserwowano znaczących zmian w charakterze krzywych $\rho(T)$ w mierzo-nym zakresie temperaturowym, które mogłyby świadczyć o istniejącym w tychże roztworach uporządkowaniach magnetycznych. Zastępowanie magnetycznego holmu niemagnetycznym skandem powoduje spadek oporu resztkowego, od wartości $30,2 \mu\Omega\text{cm}$ (HoNi_2) do $9,8 \mu\Omega\text{cm}$ dla $\text{Ho}_{0,2}\text{Sc}_{0,8}\text{Ni}_2$, natomiast dla ScNi_2 $\rho_{4,2\text{K}}$ równa się $10,9 \mu\Omega\text{cm}$. Zmiany wartości $\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$ dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ wzrastają wraz ze wzrostem zawartości Sc i dla związku wyjściowego ScNi_2 wartość ta wynosi 4,3.



Rys. 4.7. Przebiegi krzywych oporu właściwego w funkcji temperatury dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$.

Wzrost stosunku $\rho_{300K}/\rho_{4,2K}$ dla roztworów w których $Sc \geq 60\%$ świadczy o wzroście zanieczyszczeń spowodowanych domieszkowaniem Sc. Wartości oporu właściwego dla poszczególnych próbek zmierzone w temperaturze 4,2 K oraz w temperaturze pokojowej zostały zebrane w tabeli 4.2. W przypadku polikrystalicznych próbek wartości oporu właściwego zależą nie tylko od składu poszczególnych roztworów stałych, ale od ilości i jakości polikrystalicznych ziaren tworzących dany materiał i w celu pełniejszej analizy właściwości elektrycznych potrzebne jest wykonanie pomiarów na monokryształach.

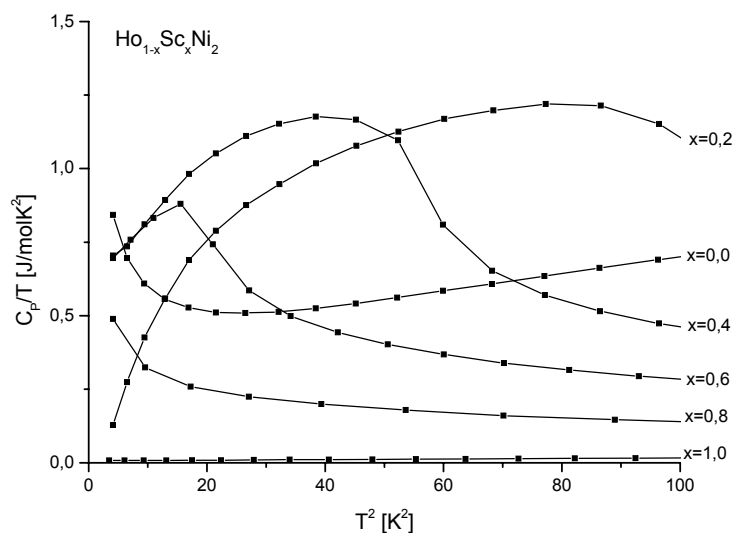
Tabela 4.2. Dane z pomiarów oporu właściwego dla roztworów stałych $Ho_{1-x}Sc_xNi_2$

$\rho[\mu\Omega cm]$	$HoNi_2$	$Ho_{0,8}Sc_{0,2}Ni_2$	$Ho_{0,6}Sc_{0,4}Ni_2$	$Ho_{0,4}Sc_{0,6}Ni_2$	$Ho_{0,2}Sc_{0,8}Ni_2$	$ScNi_2$
$\rho_{4,2K}$	30,2	20,7	17,8	15,3	9,8	10,9
ρ_{300K}	77,8	47,1	42,0	46,1	33,0	47,2
$\rho_{300K}/\rho_{4,2K}$	2,6	2,3	2,4	3,0	3,4	4,3

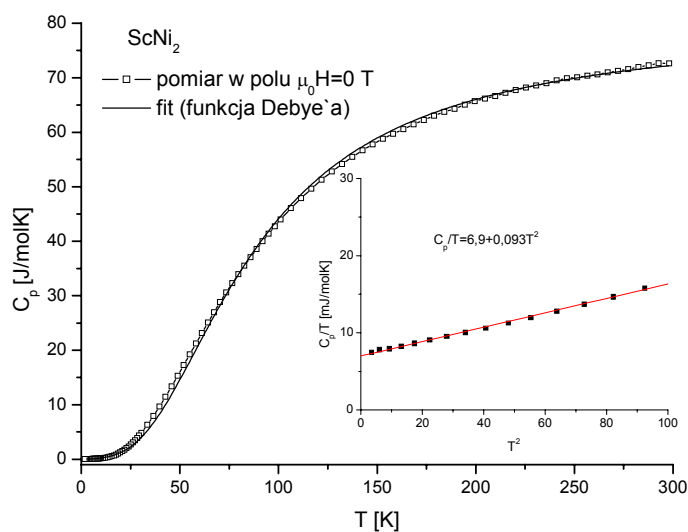
4.1.4. Ciepło właściwe

Jak już wspomniano w rozdziale 2.4, ciepło właściwe metali $C_p(T)$ w temperaturach znacznie niższych od temperatury Fermiego i niższych od temperatury Debye'a, można przedstawić jako sumę dwóch części składowych: elektronowej $C_{el}(T)$ i fononowej $C_{ph}(T)$. Jedną ze standardowych metod przy określeniu wkładu elektronowego i fononowego jest ocena współczynnika γ oraz ocena temperatury Debye'a. Jednakże w przypadku, kiedy mamy do czynienia z próbkami o relatywnie niskich temperaturach uporządkowania magnetycznego ocena tychże wielkości może okazać się niemożliwa z powodu istnienia dodatkowego wkładu do całkowitego ciepła właściwego jakim jest wkład magnetyczny. Zgodnie z relacją 2.14 i przy założeniu, że dla metali przy dostatecznie niskich temperaturach zależność C_p/T vs T^2 powinna mieć liniowy charakter i tym samym umożliwić ocenę współczynnika γ oraz Θ_D sporządzone zostały krzywe zmian C_p/T vs T^2 dla poszczególnych próbek (rys. 4.8). Jednakże dla roztworów stałych $Ho_{1-x}Sc_xNi_2$ przy dostatecznie niskich temperaturach ($T \leq 10$ K) jedynie w przypadku niemagnetycznego związku wyjściowego $ScNi_2$ otrzymano

liniową zależność, co widać dokładnie we wstawce rys. 4.9. Zależność taka świadczy o tym, że wartość ciepła właściwego w tym zakresie temperatury wynika tylko z istnienia elektronów przewodnictwa oraz drgań sieci.



Rys. 4.8. Przebiegi zależności C_p/T w funkcji T^2 dla poszczególnych roztworów stałych $Ho_{1-x}Sc_xNi_2$.



Rys. 4.9. Przebieg ciepła właściwego dla $ScNi_2$ w zerowym polu magnetycznym, oraz dofitowana funkcja Debye'a. Wstawka reprezentuje zależność C_p/T vs T^2 dla $T \leq 10$ K.

Przyjęto więc, że związek ten, po wcześniejszej renormalizacji, posłuży jak tzw. referencyjny do odseparowania części ciepła właściwego pochodzącego od elektronów przewodnictwa oraz drgań sieci $C_{el+ph}(T)$ od całkowitego ciepła właściwego $C_p(T)$ poszczególnych roztworów stałych $Ho_{1-x}Sc_xNi_2$. Natomiast w przypadku związku wyjściowego $HoNi_2$, opiera-

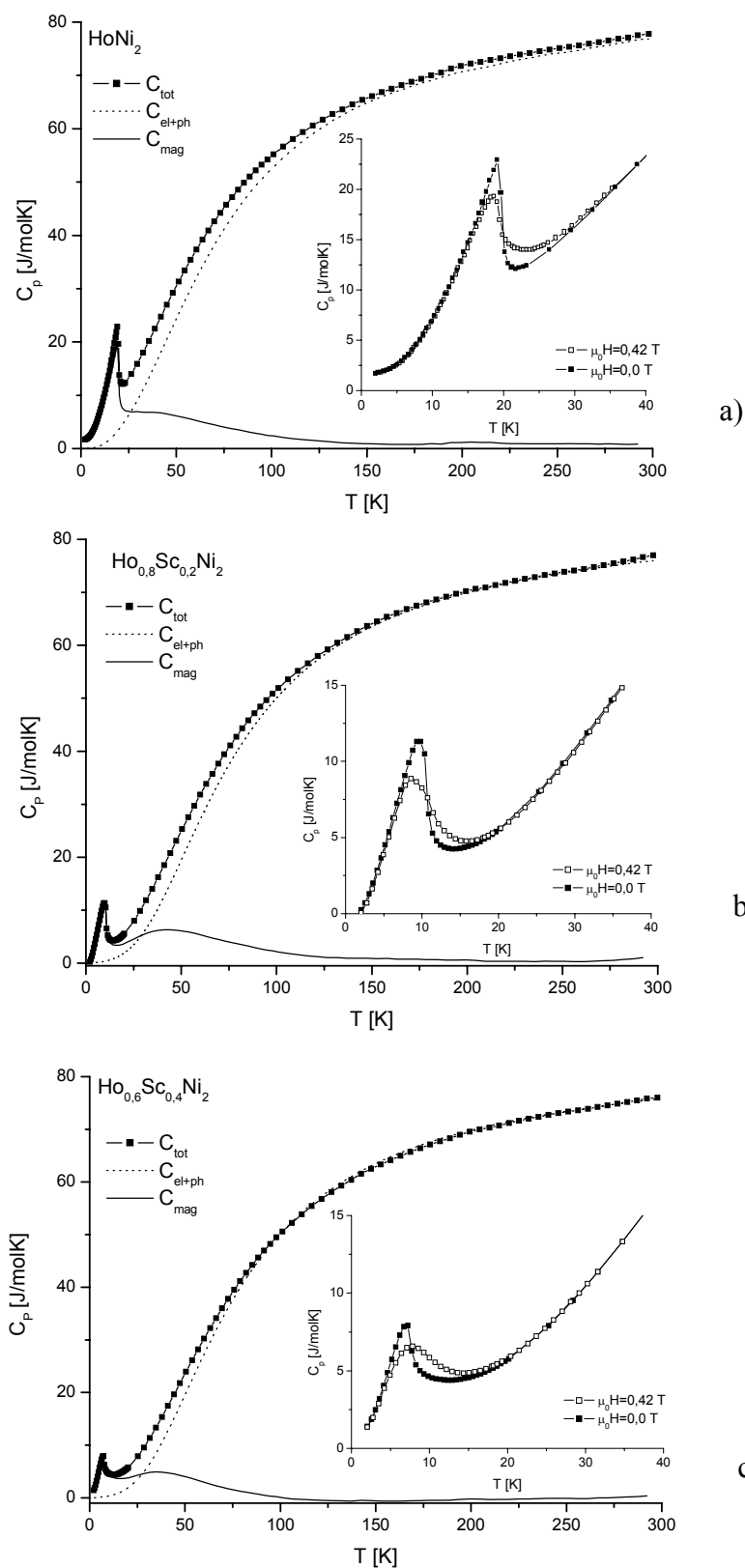
jąc się na wynikach przytoczonych w pracy [141], jako materiał referencyjny posłużył LuNi_2 . Ponadto dla związku ScNi_2 , została przeprowadzona liniowa ekstrapolacja krzywej C_p/T vs T^2 w niskotemperaturowym zakresie 1,8 - 4 K i otrzymano z niej wartość temperatury Debye'a równą 416 K oraz $\gamma = 7,22 \text{ mJ/molK}^2$. Co do otrzymanych wartości, można przyjąć opierając się na wynikach Yamady ($\gamma = 6,2 \text{ mJ/molK}^2$) [108], że uzyskana stała Sommerfelda jest poprawna, natomiast wartość temperatury Debye'a wydaje się być stosunkowo wysoka. W związku z tym postanowiono oszacować jeszcze raz jej wartość poprzez dopasowanie funkcji Debye'a do przebiegu krzywej eksperymentalnej $C_p(T)$ dla ScNi_2 (2 - 300 K) (rys. 4.9) [104]:

$$C_{\text{el+ph}}(T) = \gamma T + 9NR \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.2)$$

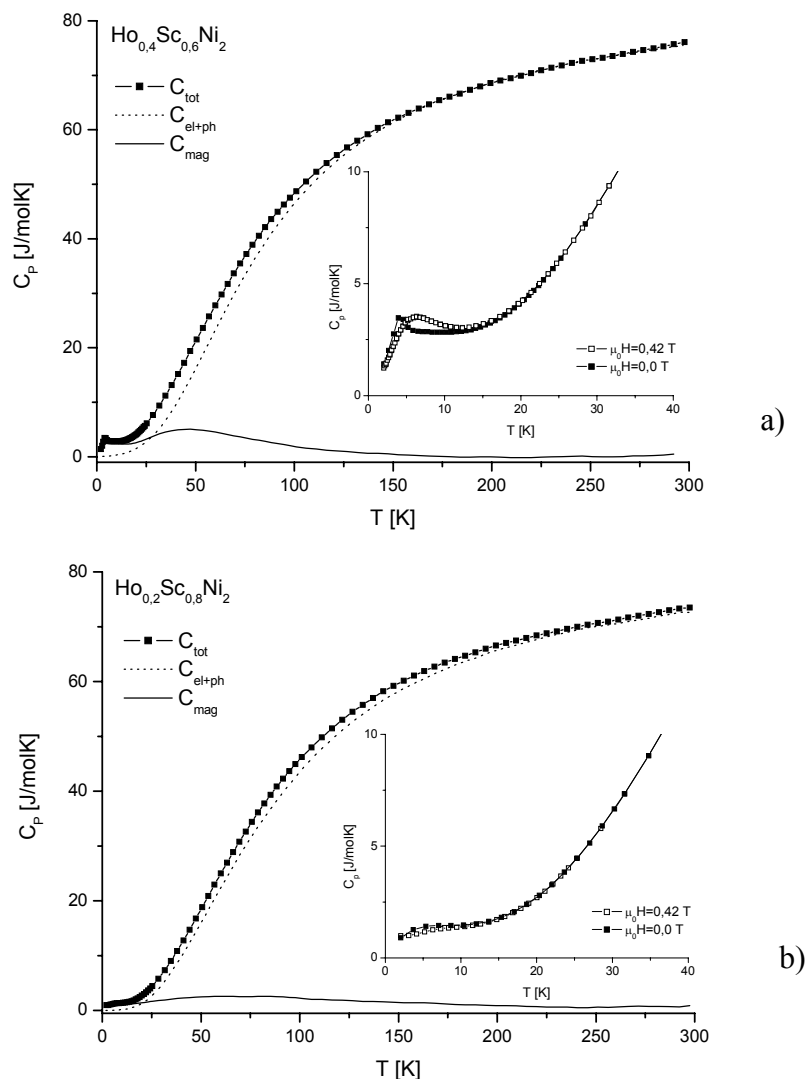
gdzie zgodnie z modelem Debye'a pierwszy człon w powyższym równaniu opisuje wkład elektronowy a drugi człon odpowiada za wkład fononowy; γ stała Sommerfelda, Θ_D temperatura Debye'a, $N = 3$ ilość atomów w cząsteczce, R stała gazowa.

Z przeprowadzonego dofitowania uzyskano wartość $\gamma = 7,8 \text{ mJ/molK}^2$ oraz bardziej wiarygodną wartość temperatury Debye'a równą 341 K, którą następnie użyto do wyliczeń temperatur Debye'a dla poszczególnych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ zgodnie z relacją 2.24 (rozdział 2.4), a wyniki zamieszczono w tabeli 4.3.

Na rys. 4.10 - 4.11 przedstawione zostały zależności C_p w funkcji temperatury wraz z krzywymi LuNi_2 jako związku referencyjnego $C_{\text{el+ph}}(T)$ dla HoNi_2 , ScNi_2 jako związku referencyjnego $C_{\text{el+ph}}(T)$ dla roztworów stałych oraz krzywe $C_{\text{mag}}(T)$ uzyskane po odjęciu $C_p(T) - C_{\text{el+ph}}(T)$ dla poszczególnych próbek z pomiarów przeprowadzonych w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym. Natomiast wewnątrz każdego rysunku 4.10 - 4.11 przedstawiono niskotemperaturowe zmiany $C_p(T)$, które uwidaczniają charakter krzywych zarówno w zerowym jak i zewnętrznym polu magnetycznym równym $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$. W pobliżu temperatur Curie pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego widoczne są zmiany charakteru tych krzywych i zmiany te dotyczą wszystkich roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$.



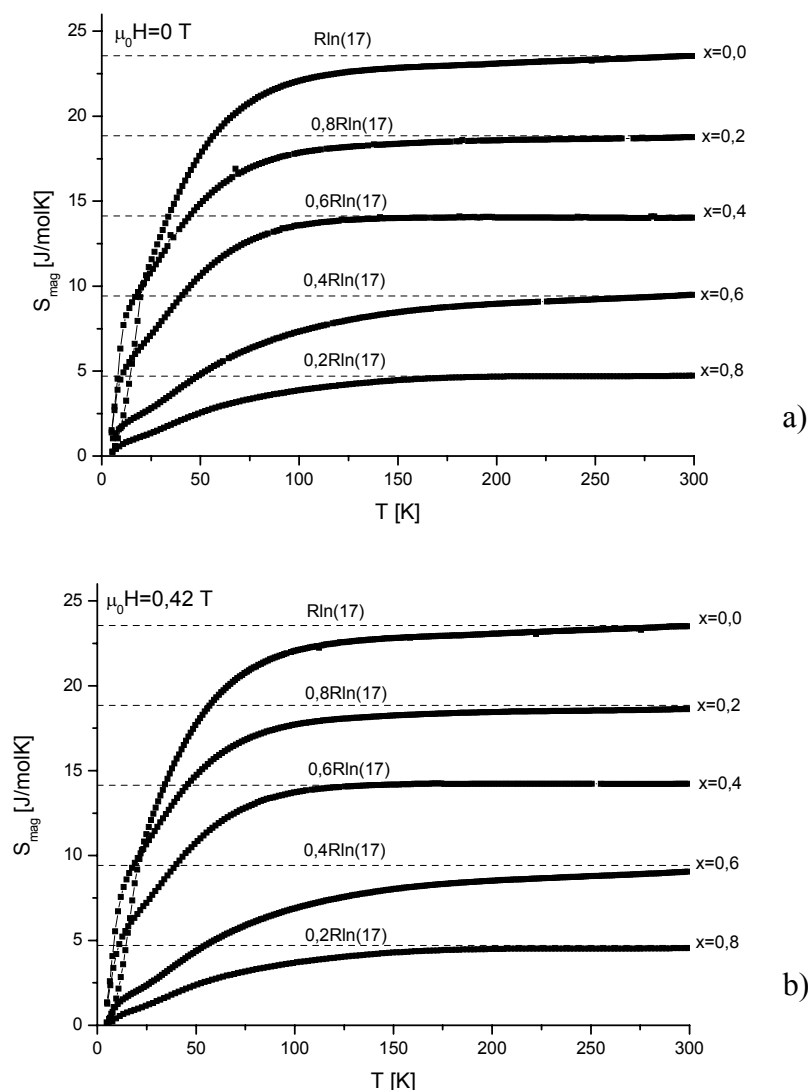
Rys. 4.10. Przebiegi zależności C_p w funkcji T dla HoNi_2 (a) oraz dla roztworów stałych $\text{Ho}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{Ni}_2$ (b) i $\text{Ho}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ni}_2$ (c). Wewnątrz przedstawiono niskotemperaturowe przebiegi $C_p(T)$ w polu $\mu_0 H = 0,42$ T oraz bez pola dla $T < 40$ K.



Rys. 4.11. Przebiegi zależności C_p w funkcji T dla roztworów stałych $\text{Ho}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{Ni}_2$ (a) i $\text{Ho}_{0.2}\text{Sc}_{0.8}\text{Ni}_2$ (b). Wewnątrz przedstawiono niskotemperaturowe przebiegi $C_p(T)$ w polu $\mu_0 H = 0,42$ T oraz bez pola dla $T < 40$ K.

Zewnętrzne pole magnetyczne ($\mu_0 H = 0,42$ T) w przypadku HoNi_2 oraz roztworów stałych $\text{Ho}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Ni}_2$ i $\text{Ho}_{0,6}\text{Sc}_{0,4}\text{Ni}_2$ powoduje spadek wartości C_p w punktach maksimum i dla HoNi_2 spadek ten wynosi około 7 J/molK, natomiast dla roztworów stałych wynosi odpowiednio ~ 5 J/molK i ~ 3 J/molK, oprócz tego widoczne jest nieznaczne rozciągnięcie i lekkie przesunięcie maksimum $C_p(T)$ w stronę wyższych temperatur dla roztworów $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ o składzie $x = 0,4$ oraz $0,6$. Dla najbardziej rozcieńczonego roztworu ($x = 0,8$) z tej serii nie

obserwuje się znaczących zmian w charakterze krzywych zarówno w polu magnetycznym jak i bez pola.

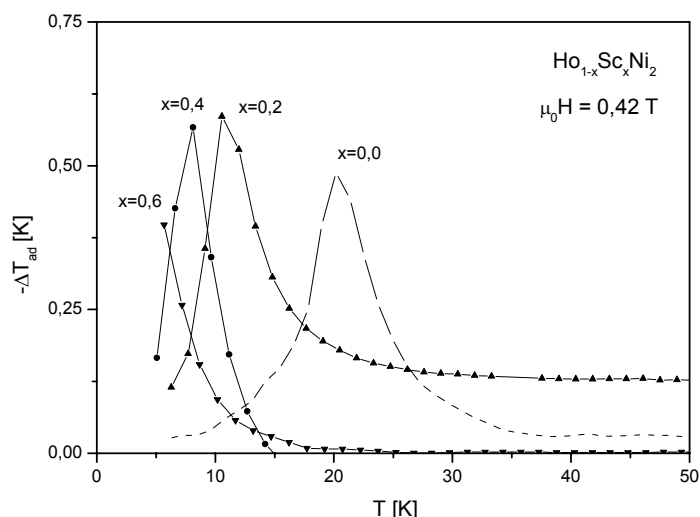


Rys. 4.12. Przebiegi zmian entropii magnetycznej w funkcji temperatury dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$, w zerowym polu magnetycznym (a) oraz w zewnętrznym polu $\mu_0 H = 0,42$ T (b). Linie przerywane określają $(1-x)R \ln(17)$ limit, $R = 8,314$ Jmol/K.

Ponadto w przypadku roztworów o wartości $x \geq 0,2$ na krzywych $C_{\text{mag}}(T)$ w pobliżu temperatury 45 K widać rozległe maksimum. Maksimum to pochodzi prawdopodobnie od ciepła Schottky'ego, które spowodowane jest rozszczepieniem przez pole krystaliczne stanu podstawowego atomu Ho^{3+} . Pole krystaliczne rozszczepia stan podstawowy 5I_8 na siedem podpoziomów, z tym, że pierwsze 4 podpoziomy Γ_5^1 , Γ_1^1 , Γ_4^1 oraz Γ_3^1 odseparowane są przerwą

energetyczną od pozostałych 3 podpoziomów Γ_5^2 , Γ_4^2 , Γ_3^2 przez co tylko te podpoziomy, które znajdują się najniżej, dają wkład do magnetycznej entropii [92]. Zmiany entropii magnetycznej sporządzono po scałkowaniu wyrażenia $C_{\text{mag}}(T)/T$ i zaprezentowano je na rys. 4.12a (pomiar w zerowym polu) oraz rys. 4.12b (pomiar w polu magnetycznym, $\mu_0 H = 0,42$ T). Jak widać z tych zależności, wartości S_{mag} dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$, ulegają pewnemu nasyceniu i osiągają wartość $S_{\text{max}} = R\ln(17)$ w temperaturach $T \geq 200$ K.

Efekt magnetokaloryczny dla poszczególnych próbek wyliczony został w oparciu o wzór sugerowany przez von Ranke [142]. Jak się okazało, w przypadku zewnętrznego pola magnetycznego rzędu 0,42 T, efekt ten w przypadku badanych próbek nie jest zbyt duży. Maksymalną wartość $-\Delta T_{\text{ad}} = 0,6$ K uzyskano dla roztworu $\text{Ho}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Ni}_2$ oraz dla $\text{Ho}_{0,6}\text{Sc}_{0,4}\text{Ni}_2$ w temperaturach odpowiednio ~ 10 K i $\sim 8,5$ K. Dla próbki $\text{Ho}_{0,4}\text{Sc}_{0,6}\text{Ni}_2$ war-



Rys. 4.13. Temperaturowe zależności $-\Delta T_{\text{ad}}$ dla $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6$) zmierzzone w $\mu_0 H = 0,42$ T.

tość $-\Delta T_{\text{ad}}$ wyniosła 0,4 K (dla $T = \sim 6$ K). Natomiast dla związku wyjściowego HoNi_2 $-\Delta T_{\text{ad}} = 0,5$ K w temperaturze około 20 K (rys. 4.13.). W tabeli 4.3 oprócz charakterystycznych temperatur Debye'a przedstawione zostały temperatury Curie i wartości $-\Delta T_{\text{ad}}$ dla poszczególnych próbek.

Tabela 4.3. Dane z pomiarów ciepła właściwego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$

	HoNi_2	$\text{Ho}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,6}\text{Sc}_{0,4}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,4}\text{Sc}_{0,6}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,2}\text{Sc}_{0,8}\text{Ni}_2$	ScNi_2
Θ_D [K]	283	270	284	300	318	341

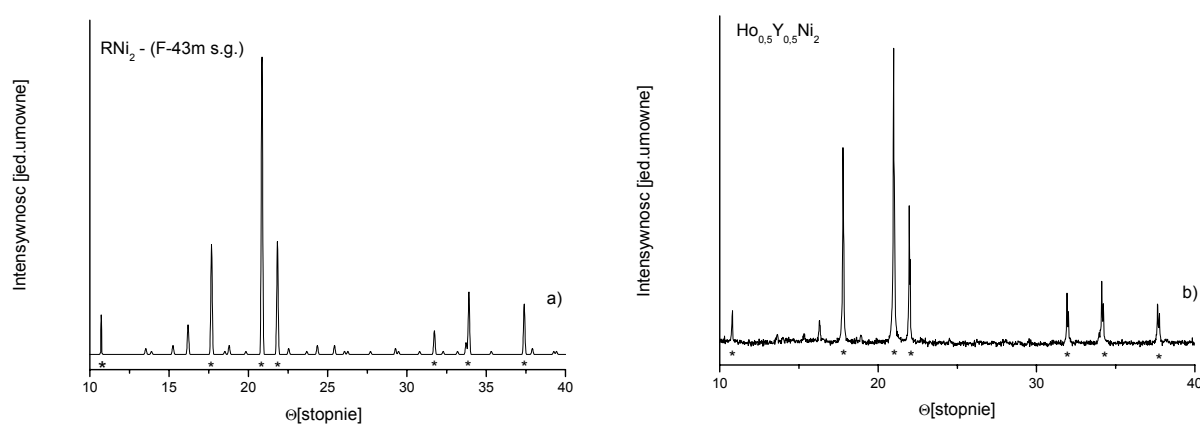
T_c [K]	18	10	7	4	-	-
$-\Delta T_{ad}$ [K]	0,5	0,6	0,6	0,4	-	-

4.2. Roztwory stałe $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$

4.2.1. Analizy rentgenowskie

Z analiz otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich dla polikrystalicznych związków wyjściowych HoNi_2 i YNi_2 oraz ich roztworów stałych określono przebieg stałych sieciowych a także typ struktur krystalograficznych w jakich krystalizują poszczególne próbki. W obliczeniach stałych sieciowych przyjęto takie same procedury, jak w przypadku wcześniej prezentowanego układu Ho-Sc-Ni , tzn. brano pod uwagę te same refleksy.

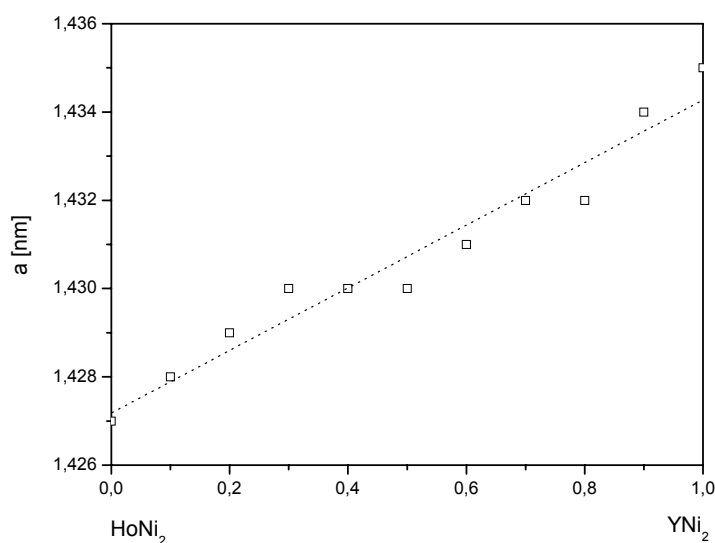
Na rysunku 4.14 przedstawiono dwa dyfraktogramy rentgenowskie, przy czym rys. 4.14a odnosi się do teoretycznego dyfraktogramu nadstruktury C15, natomiast rys. 4.14b do przykładowego roztworu stałego z serii $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ o składzie $x = 0,5$.



Rys. 4.14. Dyfraktogramy rentgenowskie; teoretyczny dla nadstruktury C15 (a), otrzymany eksperymentalnie dla $\text{Ho}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_2$ (b). Gwiazdki odnoszą się do pozycji refleksów należących do regularnej struktury C15.

W oparciu o dane literaturowe a także wcześniejszą analizę roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ stwierdzono, że w przypadku wszystkich roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ mamy także do czynienia z tworzeniem nadstruktury C15 i z dublowaniem komórki elementarnej, co potwierdza przytoczony obraz teoretyczny tejże nadstruktury. Gwiazdki, które zostały za-

mieszczące wewnątrz rys. 4.14a oraz rys. 4.14b odnoszą się do pozycji refleksów charakterystycznych dla regularnej fazy Lavesa C15. Jak jednak widać na przykładowym dyfraktogramie, sporządzonym dla roztworu stałego $\text{Ho}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_2$, charakteryzuje się on dodatkowymi refleksami, które należą do nadstruktury. Do wyliczenia stałych sieciowych dla poszczególnych próbek wzięto, podobnie jak miało to miejsce dla układu Ho-Sc-Ni, średnią arytmetyczną ze stałych sieciowych uzyskanych z 11 refleksów. W wyniku czego otrzymano wartości parametrów stałych sieciowych $2a$ równe odpowiednio 1,427 nm dla HoNi_2 i 1,435 nm dla YNi_2 . Wartości te są zbliżone do wartości przytoczonych w pracach [3,19], gdzie $a = 1,426$ nm i 1,435 nm odpowiednio dla HoNi_2 oraz dla YNi_2 . Dla pozostałych roztworów stałych stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości itru wzrasta wartość stałej sieciowej i zależność ta jest w przybliżeniu liniowa. Na rysunku 4.15 przedstawiono przebieg stałych sieciowych w zależności od składu roztworu.



Rys. 4.15. Przebieg stałych sieciowych roztworów HoNi_2 - YNi_2 jako funkcja składu roztworu.

4.2.2. Pomiary magnetyczne

Badania magnetyczne roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ obejmowały łącznie ze związkiem wyjściowym HoNi_2 dziesięć próbek. Wyniki badań dla tego układu umieszczone są w tabeli 4.4. Roztwory stałe, w których zawartość itru jest mniejsza bądź równa 60 %, charakteryzują się typowym ferromagnetycznym uporządkowaniem z relatywnie niską temperaturą upo-

rządkowania magnetycznego T_C , podobnie jak miało to miejsce w przypadku układu Ho-Sc-Ni.

Temperaturowe zależności podatności magnetycznej oraz jej odwrotności, mierzone w zakresie temperaturowym od 4,2 K do 290 K, dla poszczególnych roztworów stałych oraz dla związku wyjściowego YNi_2 pokazane są na rys. 4.16-4.18. Odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla wszystkich próbek spełnia prawo Curie-Weissa poza YNi_2 , który wykazuje właściwości zbliżone do typowego paramagnetyka Pauliego, a jego podatność magnetyczna w temperaturze pokojowej wynosi $4,29 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$. W oparciu o prawo Curie-Weissa zostały oszacowane wartości paramagnetycznych temperatur Curie θ_p oraz efektywne momenty magnetyczne μ_{eff} dla poszczególnych próbek (tabela 4.4).

Wartości paramagnetycznych temperatur Curie obniżają się wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego itru i już w przypadku roztworów stałych, w których $x \geq 0,8$ stają się ujemne. ($Ho_{0,2}Y_{0,8}Ni_2$; $\theta_p = -1,6 \text{ K}$, $Ho_{0,1}Y_{0,9}Ni_2$; $\theta_p = -6,3 \text{ K}$).

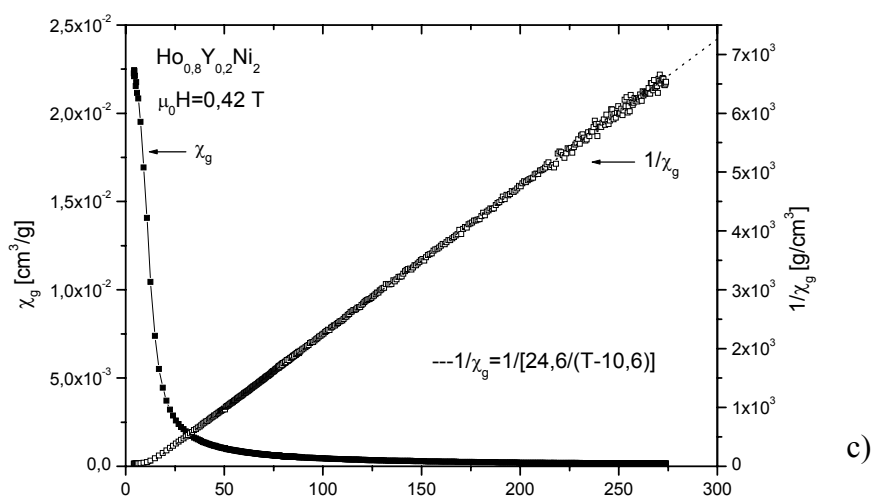
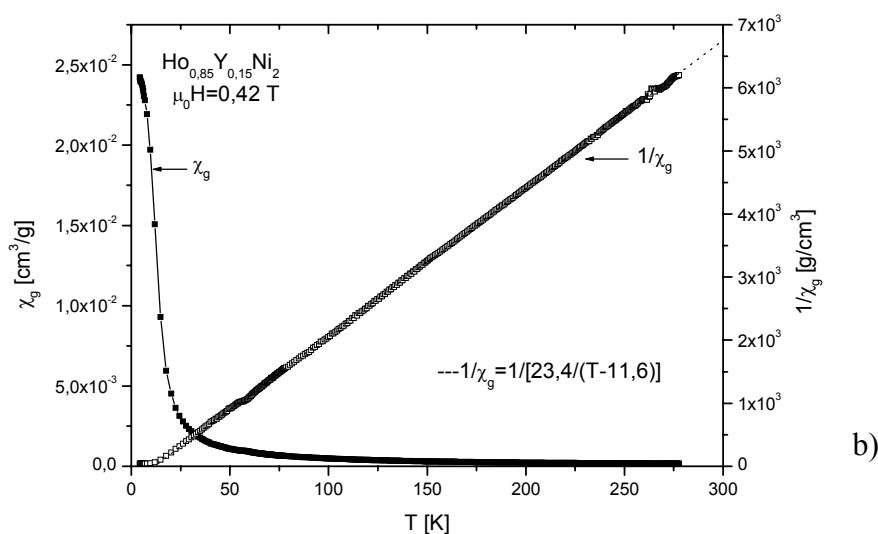
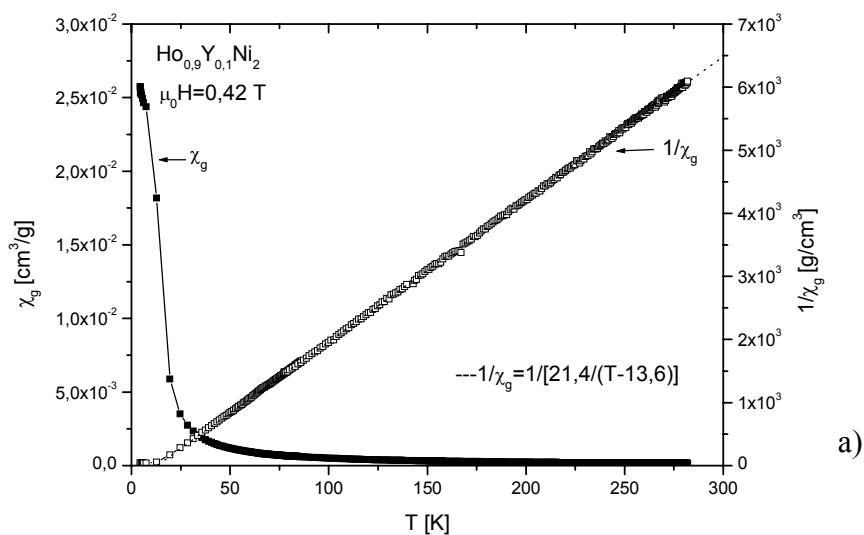
Wartość efektywnego momentu paramagnetycznego dla atomu Ho w czystym metalu zgodnie z założeniami teoretycznymi powinna wynosić $\mu_{\text{eff}}^{\text{Ho}} = 10,6 \mu_B$. Jak widać w tabeli 4.4, wartości tych momentów w przeliczeniu na atom Ho fluktuują w pobliżu tej wartości.

Tabela 4.4. Podstawowe parametry magnetyczne roztworów stałych $Ho_{1-x}Y_xNi_2$

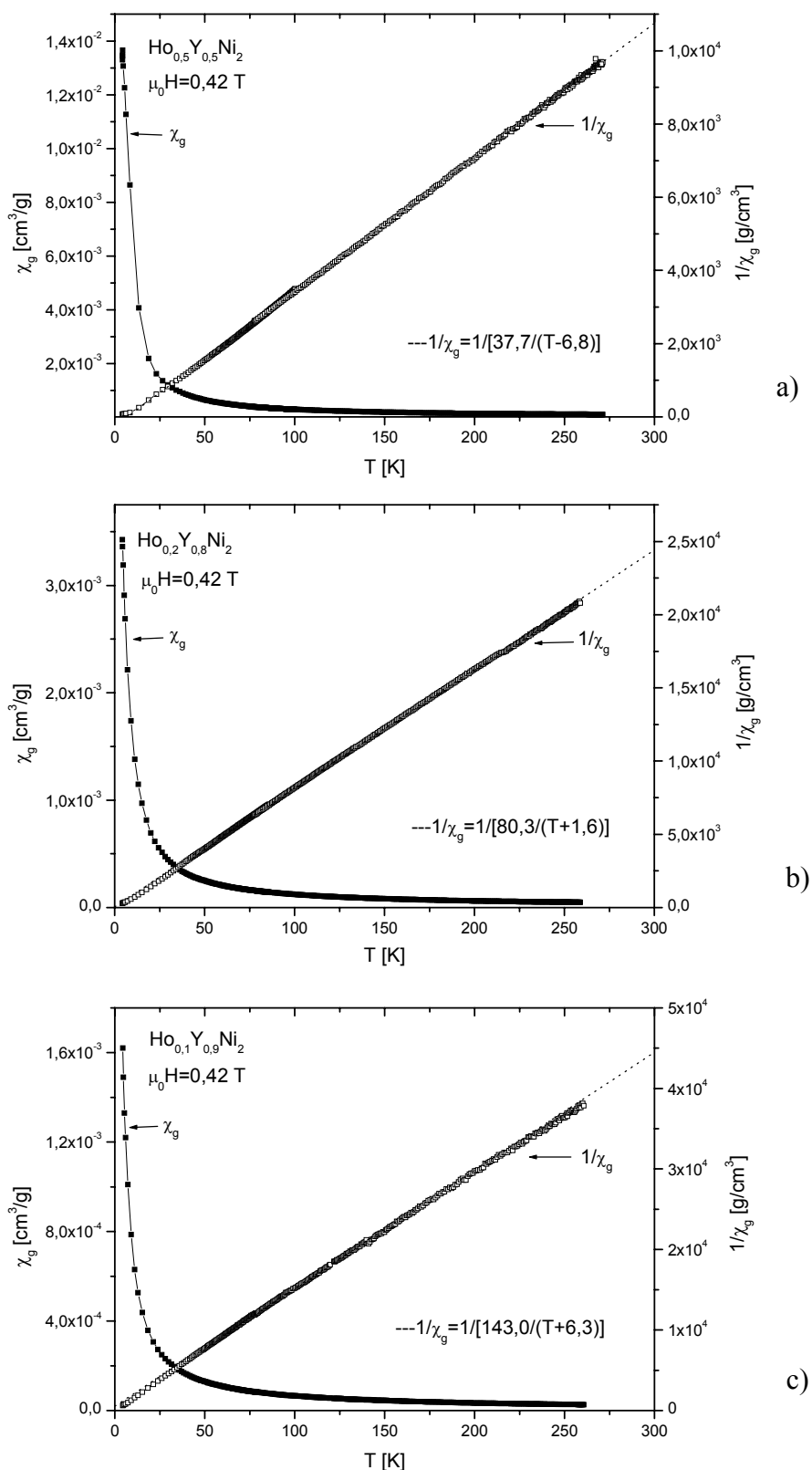
związek	$\mu_s [\mu_B/\text{f.u.}]$	$\mu_s [\mu_B/\text{Ho}]$	$\mu_{\text{eff}} [\mu_B/\text{Ho}]$	$\theta_p [\text{K}]$	$T_C [\text{K}]$
$Ho_{0,9}Y_{0,1}Ni_2$	9,0	10,0	10,7	13,6	14,2
$Ho_{0,85}Y_{0,15}Ni_2$	8,4	9,9	10,8	11,6	12,2
$Ho_{0,8}Y_{0,2}Ni_2$	7,6	9,5	10,3	10,6	10,2
$Ho_{0,7}Y_{0,3}Ni_2$	6,0	8,5	10,5	7,1	8,0
$Ho_{0,5}Y_{0,5}Ni_2$	4,5	9,0	10,4	6,8	6,5
$Ho_{0,4}Y_{0,6}Ni_2$	3,3	8,3	10,2	3,5	4,8
$Ho_{0,2}Y_{0,8}Ni_2$			10,5	-1,6	
$Ho_{0,1}Y_{0,9}Ni_2$			10,9	-6,3	
YNi_2	Paramagnetyk Pauliego, $\chi_g = 4,29 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ w $T = 300 \text{ K}$				

Temperatury Curie, wyliczone podobnie jak dla układu Ho-Sc-Ni, obniżają się wraz ze wzrostem zawartości magnetycznego rozcieńczalnika. Zastępowanie niemagnetycznym itrem magnetycznego holmu w roztworach $Ho_{1-x}Y_xNi_2$ prowadzi do stopniowego (liniowego) obniżania temperatur uporządkowania magnetycznego (od 17,6 K dla $HoNi_2$ do 4,8 K dla

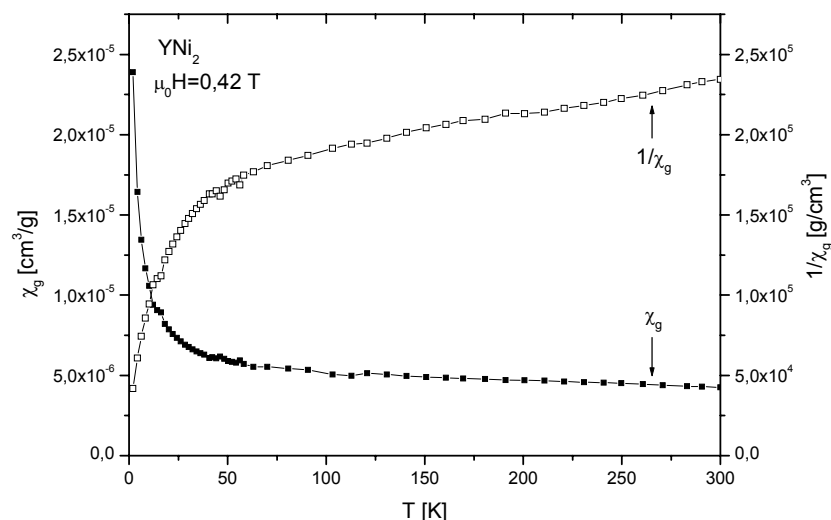
$\text{Ho}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{Ni}_2$). Dla roztworów, w których $x \geq 0,8$ w temperaturach powyżej 4,2 K nie zanotowano żadnych anomalii sugerujących istnienie uporządkowania magnetycznego. Może to oznaczać, że niskotemperaturowe przejścia magnetyczne zanikają dla krytycznej wartości Y wynoszącej 80 %.



Rys. 4.16. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42$ T dla $^{75}\text{Ho}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Ni}_2$ (a), $\text{Ho}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{Ni}_2$ (b) oraz $\text{Ho}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Ni}_2$ (c).

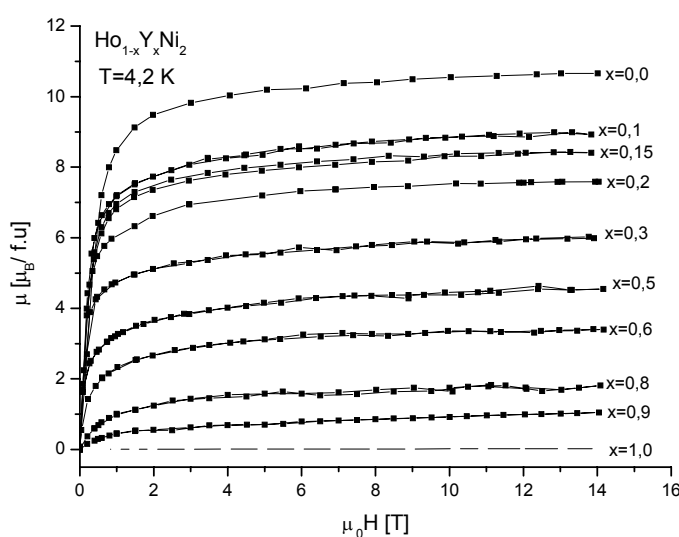


Rys. 4.17. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42$ T dla $\text{Ho}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_2$ (a), $\text{Ho}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Ni}_2$ (b) oraz $\text{Ho}_{0,1}\text{Y}_{0,9}\text{Ni}_2$ (c).



Rys. 4.18. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42$ T dla YNi_2 .

Krzywe z pomiarów namagnesowania, mierzone w temperaturze 4,2 K, dla próbek z różną zawartością itru prezentowane są na rys. 4.19. Jak widać w przypadku wszystkich próbek, podobnie jak dla układu Ho-Sc-Ni, nasylenie ich nie zostało osiągnięte w stosowanym zewnętrznym polu magnetycznym. Z krzywych namagnesowania przy maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym $\mu_0 H = 14$ T wyznaczano wartości momentów nasycenia μ_s i przeliczano je na atom holmu. Zakładano przy tym, że atomy itru oraz niklu są niemagne-

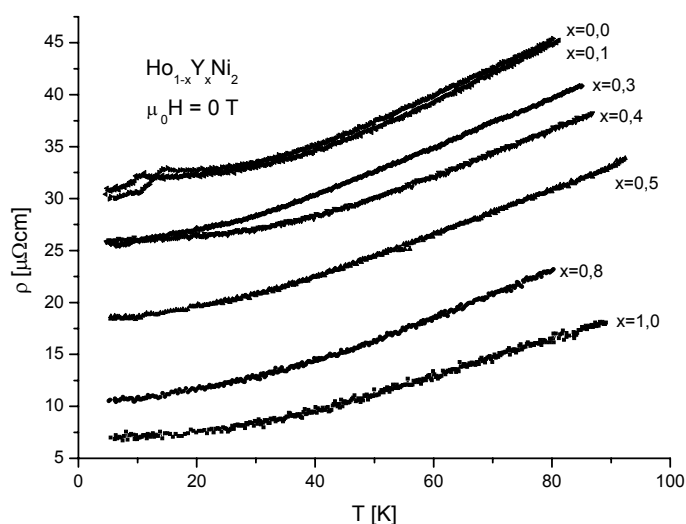


Rys. 4.19. Przebiegi krzywych namagnesowania jako funkcja zewnętrznego pola magnetycznego dla roztworów stałych $Ho_{1-x}Y_xNi_2$ w $T = 4,2$ K.

tyczne, w związku z czym nie wnoszą swojego wkładu do całkowitego momentu magnetycznego w roztworach stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$. Otrzymane wartości μ_s w przeliczeniu na atom Ho są nieznacznie niższe od oczekiwanych w przypadku czystego holmu ($\mu_s^{\text{Ho}} = 10 \mu_B, T \rightarrow 0 \text{ K}$). Widoczna tendencja do obniżania wartości momentów nasycenia (patrz druga kolumna w tabeli 4.4) wraz ze wzrostem zawartości itru sugeruje, że w roztworach tych to elektrony z pasma f pochodzące od atomów Ho są źródłem momentu magnetycznego w tych próbkach.

4.2.3. Pomiary elektryczne

Na rys. 4.20 przedstawione zostały temperaturowe zależności oporu właściwego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, gdzie $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,4; 0,5; 0,8; 1,0$ mierzone w zakresie temperaturowym od 4,2 K do 80 K.



Rys. 4.20. Przebiegi krzywych oporu właściwego w funkcji temperatury dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$.

Charakter prezentowanych krzywych $\rho(T)$ jest zbliżony do tego, jaki miał miejsce w przypadku poprzedniego układu Ho-Sc-Ni. Opór właściwy w przypadku wszystkich próbek obniża się monotonicznie wraz z obniżaniem temperatury. Zmiany w charakterze krzywych $\rho(T)$ świadczące o przejściu magnetycznym są widoczne jedynie w tych próbkach, w których zawartość holmu wynosi odpowiednio 100 i 90 %. Przejścia te są związane z magnetycznym uporządkowaniem podsięci holmu. Charakterystyczne temperatury T_c oszacowane z tych

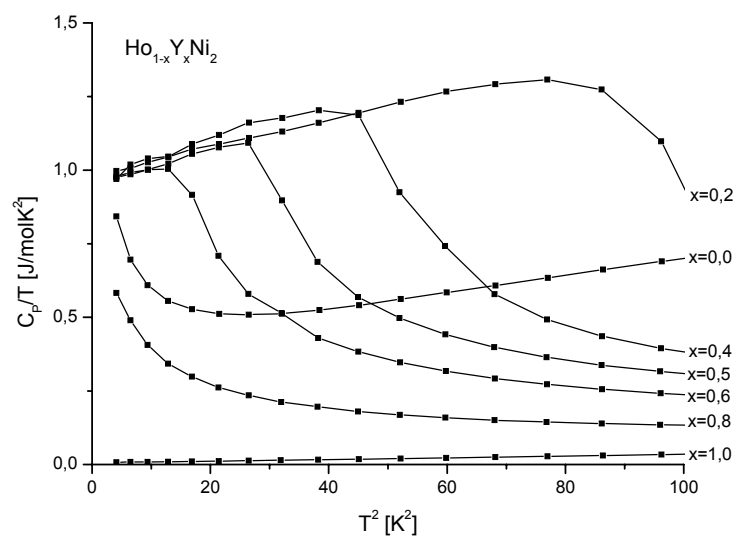
maksimum wynoszą odpowiednio dla $\text{HoNi}_2 \sim 17 \text{ K}$ i dla $\text{Ho}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Ni}_2 \sim 13 \text{ K}$ i są zbliżone do wartości T_c oszacowanych z pomiarów magnetycznych. Dla pozostałych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, w których $x \geq 0,3$ nie zaobserwowano znaczących zmian w charakterze krzywych $\rho(T)$ w mierzonym zakresie temperaturowym, które mogłyby świadczyć o wpływie istniejących w tychże roztworach uporządkowaniach magnetycznych na przebieg $\rho(T)$. Wartości oporu właściwego dla poszczególnych próbek zmierzone w temperaturze 4,2 K oraz w temperaturze pokojowej zostały zebrane w tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Dane z pomiarów oporu właściwego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$

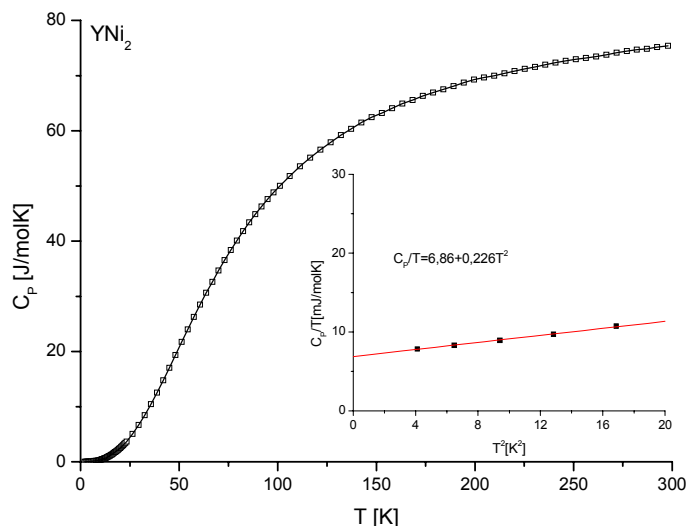
$\rho[\mu\Omega\text{cm}]$	$\text{Ho}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Ni}_2$	YNi_2
$\rho_{4,2\text{K}}$	30,4	25,7	25,8	18,7	10,7	6,8
$\rho_{300\text{K}}$	82,5	65,3	74,1	85,1	102,8	123,2
$\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$	2,7	2,5	2,9	4,6	9,6	18,1

4.2.4. Ciepło właściwe

Pomiarom ciepła właściwego w zerowym polu magnetycznym oraz $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ poddane zostały próbki z serii $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ o składzie $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0$. W celu wyznaczenia temperatury Debye'a oraz oceny współczynnika γ sporządzone zostały krzywe zależności C_p/T vs T^2 dla poszczególnych próbek (rys. 4.21).

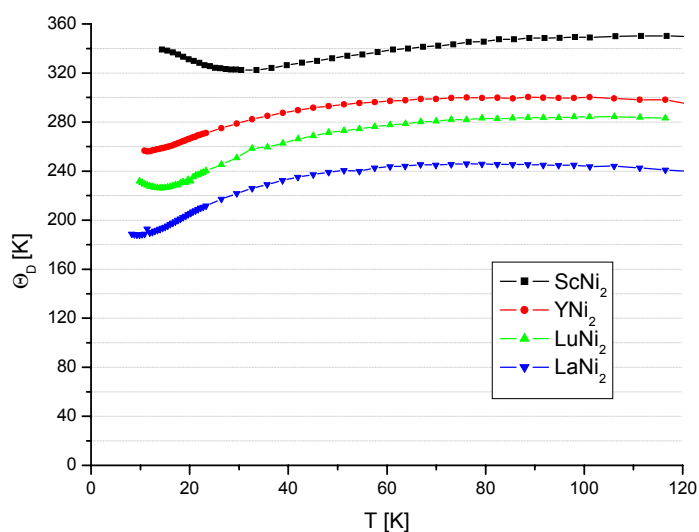


Rys. 4.21. Przebiegi zależności C_p/T w funkcji T^2 dla poszczególnych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$.



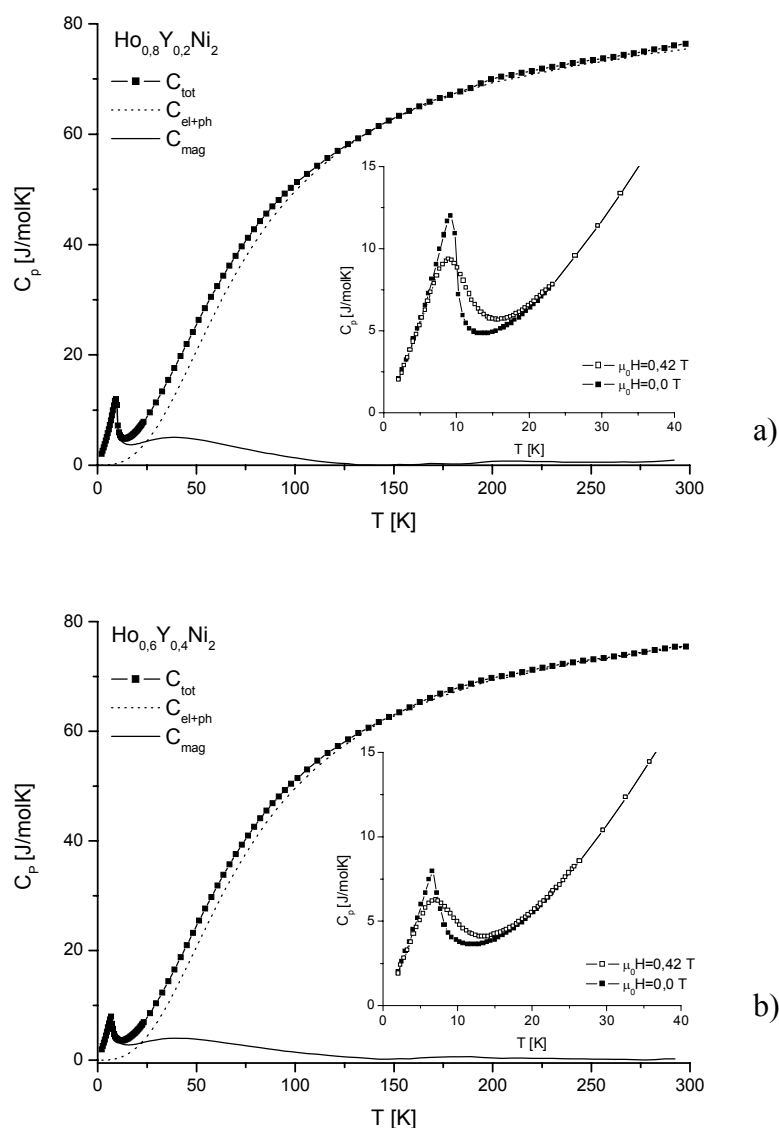
Rys. 4.22. Przebieg ciepła właściwego dla YNi_2 w polu magnetycznym $\mu_0 H = 7$ T (linia ciągła) oraz bez pola (\square). Wstawka reprezentuje zależność C_p/T vs T^2 poniżej $T = 4$ K.

Okazało się, że w tym zakresie temperaturowym ($T \leq 10$ K) przebieg krzywej C_p/T vs T^2 jedynie w przypadku związku wyjściowego YNi_2 ma liniowy charakter. Rys. 4.22 przedstawia zmiany wartości ciepła właściwego w funkcji temperatury dla YNi_2 w zerowym i równym 7 T zewnętrznym polu magnetycznym. Jak widać dla wartości $\mu_0 H = 0$ lub 7 T ciepło właściwe ma takie same wartości i jest praktycznie niezależne od pola magnetycznego. Wewnątrz rys 4.22 przedstawiono zależność zmian C_p/T vs T^2 dla $T \leq 4$ K wraz z przeprowadzoną ekstrapolacją, dzięki której oszacowano wartość współczynnika γ równą $6,86$ mJ/molK² oraz wartość temperatury Debye'a $\Theta_D = 295$ K. Otrzymane wartości są bardzo zbliżone do wartości otrzymanych przez Voiron [143] ($\gamma = 5,2$ mJ/molK², $\Theta_D = 291$ K) i nieznacznie się różnią od wartości otrzymanych przez Mori [105] ($\gamma = 6,0$ mJ/molK²,

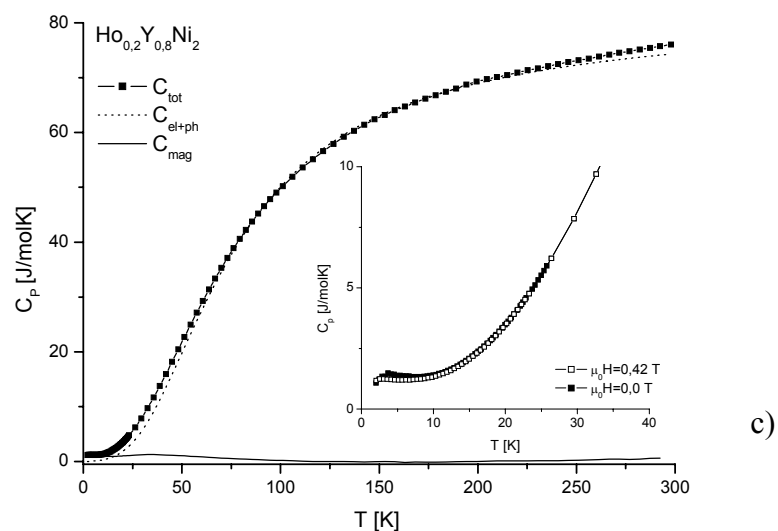
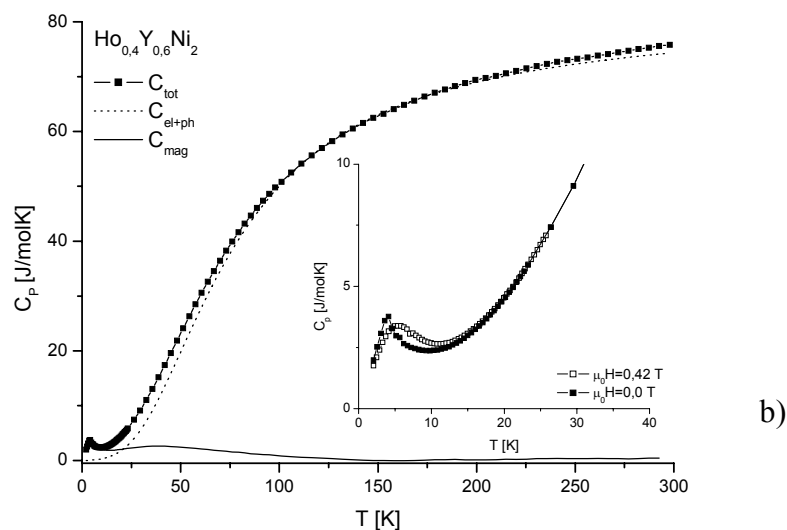
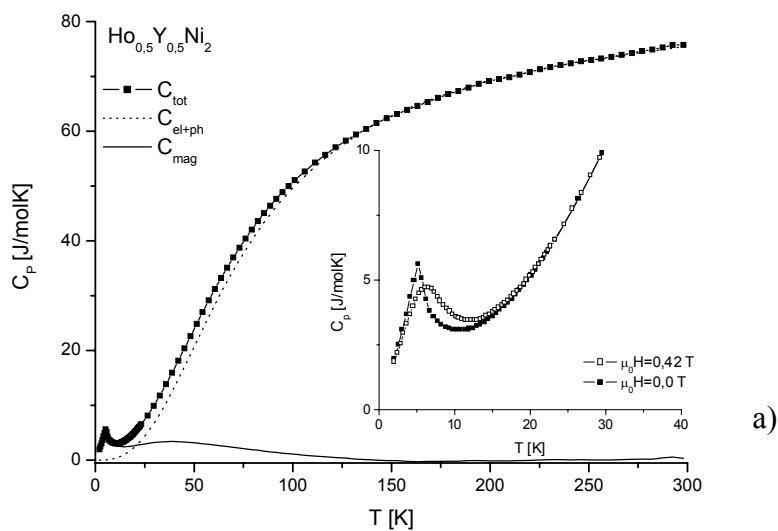


Rys. 4.23. Temperaturowa zależność temperatury Debye'a dla niemagnetycznych związków $ScNi_2$, YNi_2 , $LaNi_2$, $LuNi_2$.

$\Theta_D = 264$ K) oraz przez Blocha [144] ($\gamma = 5,2$ mJ/molK², $\Theta_D = 256$ K). Różnicę tą można wytłumaczyć tym, że poszczególne oszacowania prowadzone były w różnych zakresach temperaturowych, a wiadomo, że wartość temperatury Debye'a zmienia się wraz z temperaturą. Jako przykład takich zmian może służyć rys. 4.23, na którym przedstawiono zmiany Θ_D w funkcji temperatury dla niemagnetycznych związków użytych w tej pracy. Ponadto różnice w otrzymanej wartości temperatury Debye'a w porównaniu z przytoczonymi pracami mogą wynikać z różnych czystości badanych próbek, a także odmiennych technik pomiarowych.



Rys. 4.24. Przebiegi zależności C_p w funkcji T dla roztworów stałych $\text{Ho}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Ni}_2$ (a) oraz $\text{Ho}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_2$ (b). Wewnątrz przedstawiono niskotemperaturowe przebiegi $C_p(T)$ w polu $\mu_0 H = 0,42$ T oraz bez pola dla $T < 40$ K.



Rys. 4.25. Przebiegi zależności C_p w funkcji T dla roztworów stałych $\text{Ho}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ni}_2$ (a), $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Ni}_2$ (b) oraz $\text{Ho}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Ni}_2$ (c) Wewnątrz przedstawiono niskotemperaturowe przebiegi $C_p(T)$ w polu $\mu_0 H = 0,42$ T oraz bez pola dla $T < 40$ K.

Temperatury Debye'a dla badanych próbek zostały wyliczone zgodnie relacją 2.24 z rozdziału 2.4 i zebrane zostały w tabeli 4.6.

Na rys. 4.24-4.25 przedstawione zostały zależności C_p w funkcji temperatury dla poszczególnych próbek przeprowadzone w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym. Ponadto dla każdej próbki wyodrębniona została część magnetyczna, zgodnie z poniższą relacją:

$$C_{\text{mag}}(T) = C_p(T) - C_{\text{el+ph}}(T) \quad (4.3)$$

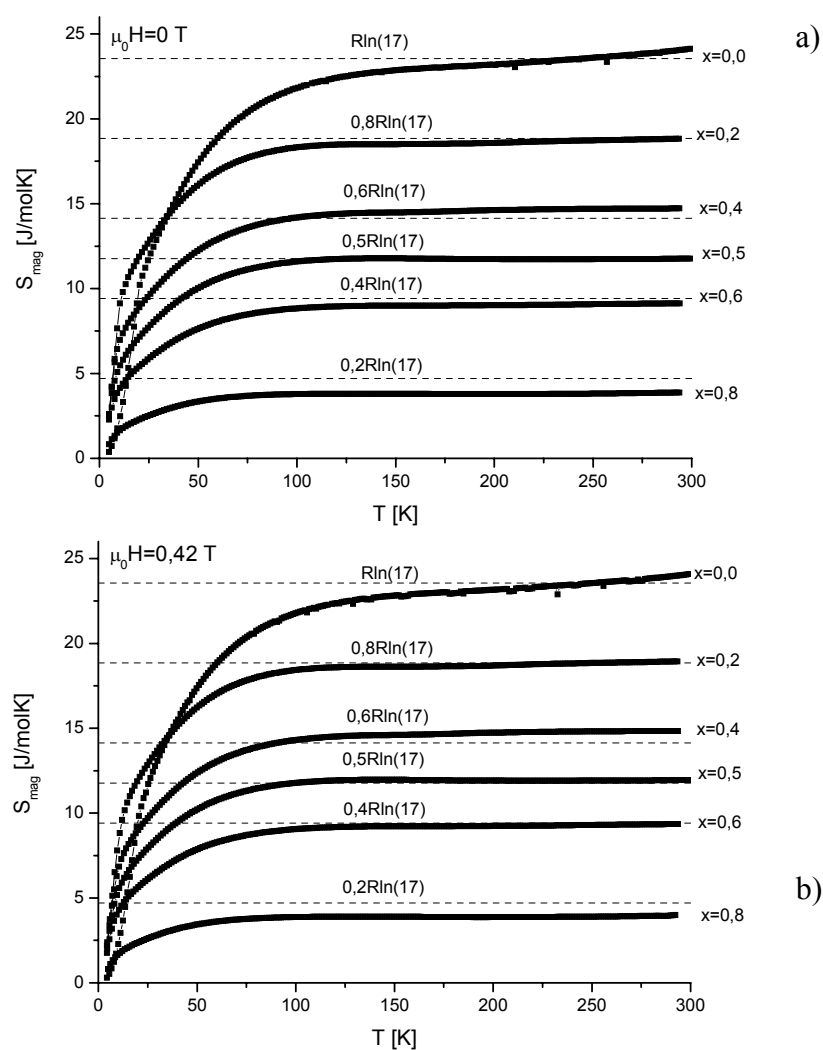
gdzie $C_{\text{el+ph}}(T)$ jest ciepłem właściwym niemagnetycznego związku YNi_2 po wcześniejszej renormalizacji, która została przeprowadzona przy uwzględnieniu różnic mas atomowych pomiędzy YNi_2 a poszczególnymi roztworami, zgodnie z [114]. Wewnątrz każdego z diagramów na rys. 4.24-4.25 we wstawkach przedstawiono niskotemperaturowe zmiany $C_p(T)$, które uwidaczniają charakter krzywych zarówno w zerowym jak i zewnętrznym polu magnetycznym równym $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$. W pobliżu temperatur Curie pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ mają miejsce zmiany charakteru tych krzywych. Zmiany te są widoczne dla wszystkich roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$. Pole magnetyczne zmniejsza wysokość maksimum $C_p(T)$ (wszystkie próbki) oraz przesuwa te maksimum w stronę wyższych temperatur, co widoczne jest wyraźne dopiero dla bardziej rozcieńczonych roztworów stałych ($x \geq 0,5$).

Tabela 4.6. Dane z pomiarów ciepła właściwego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$

	$\text{Ho}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Ni}_2$	YNi_2
Θ_D [K]	259	267	271	274	284	295
T_c [K]	9	7	5	4,5	-	-
$-\Delta T_{\text{ad}}$ [K]	0,6	0,5	0,5	-	-	-

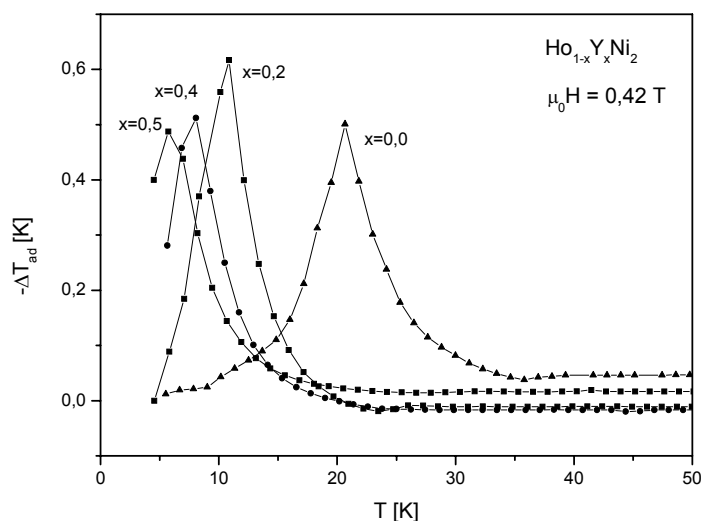
Na rys. 4.26a i 4.26b pokazano zmiany entropii magnetycznej w funkcji temperatury w zerowym (a) i zewnętrznym polu magnetycznym równym 0,42 T (b). Poszczególne krzywe sporządzono zgodnie z relacją 2.19 z rozdziału 2.4 i jak widać nie ma istotnych różnic pomiędzy krzywymi zmiany entropii magnetycznej wyliczonymi w zerowym jak i $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ zewnętrznym polu magnetycznym. Dopiero po odjęciu poszczególnych krzywych możemy

dopatrzyć się minimalnych różnic, które mają miejsce w pobliżu temperatur przejść magnetycznych. Krzywe te nie osiągają maksymalnych wartości zgodnych z przewidywaniami teoretycznymi $S_{\max} = R \ln(17)$ w temperaturach przejść magnetycznych, lecz dopiero w znacznie wyższych temperaturach następuje pewna ich stabilizacja. Fakt ten może być związany z pojawieniem się tzw. fluktuacji spinowej, która jest wynikiem silnego oddziaływania elektronów f z elektronami przewodnictwa. Opierając się o podstawy teoretyczne przedstawione w [145] należy przypuszczać, że gdy zbliżamy się do warunków wystąpienia uporządkowanego magnetyzmu, fluktuacje stają się dostatecznie duże z odpowiednio długim czasem życia umożliwiającym powstanie stabilnego momentu magnetycznego.



Rys. 4.26. Przebiegi zmian entropii w funkcji temperatury dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, w zerowym polu magnetycznym (a) oraz w zewnętrznym polu $\mu_0 H = 0,42$ T (b).

Efekt magnetokaloryczny został wyliczony na podstawie relacji sugerowanych przez von Ranke [142]. Temperaturowe zależności dla próbek z serii $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5$) zmierzone w maksymalnym zewnętrznym polu $0,42 \text{ T}$, przedstawione są na rys. 4.27. Niestety w tym przypadku także nie uzyskano znaczącego efektu magnetokalorycznego, dla roztworu $\text{Ho}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_2$ oraz dla $\text{Ho}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_2$ otrzymano $-\Delta T_{\text{ad}} = 0,5 \text{ K}$ w temperaturach odpowiednio $\sim 7 \text{ K}$ i $\sim 5 \text{ K}$. W przypadku roztworu stałego $\text{Ho}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Ni}_2$ maksymalna wartość $-\Delta T_{\text{ad}}(T)$ wyniosła $0,6 \text{ K}$ w temperaturze równej 11 K . W tabeli 4.6 oprócz charakterystycznych temperatur Debye'a przedstawione zostały temperatury Curie i wartości $-\Delta T_{\text{ad}}$ dla poszczególnych próbek.



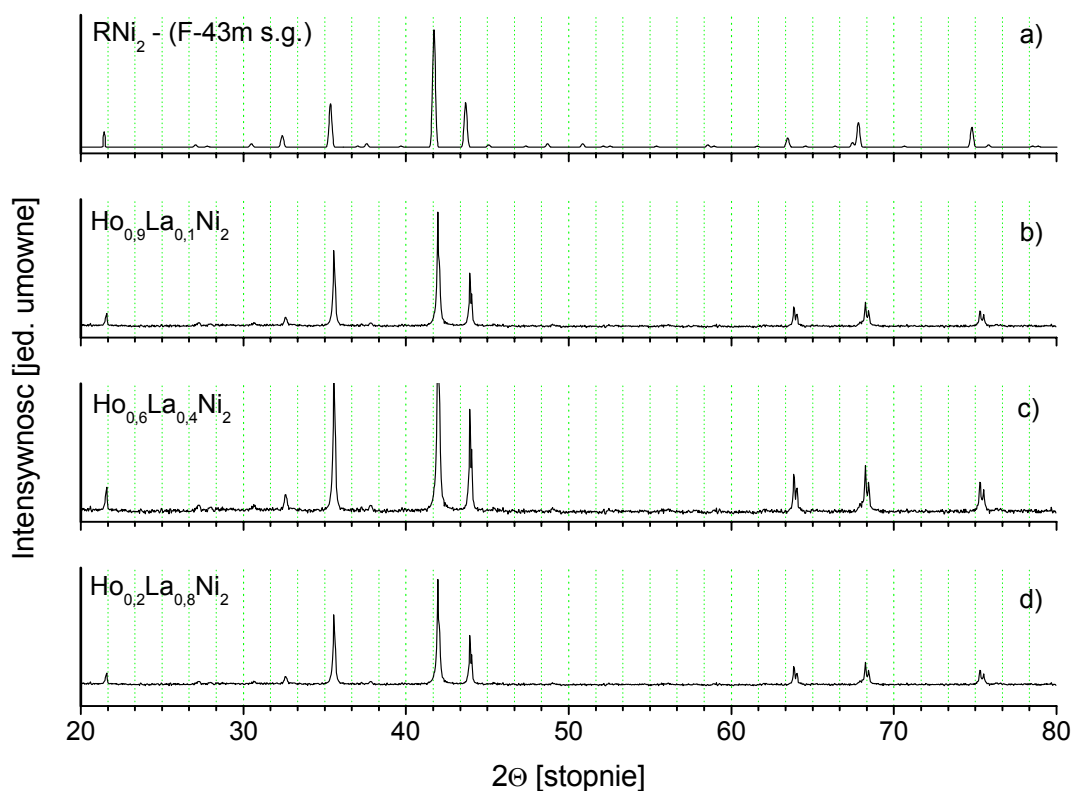
Rys. 4.27. Temperaturowe zależności $-\Delta T_{\text{ad}}$ dla $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5$) zmierzone w $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$.

4.3. Roztwory stałe $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$

4.3.1. Analizy rentgenowskie

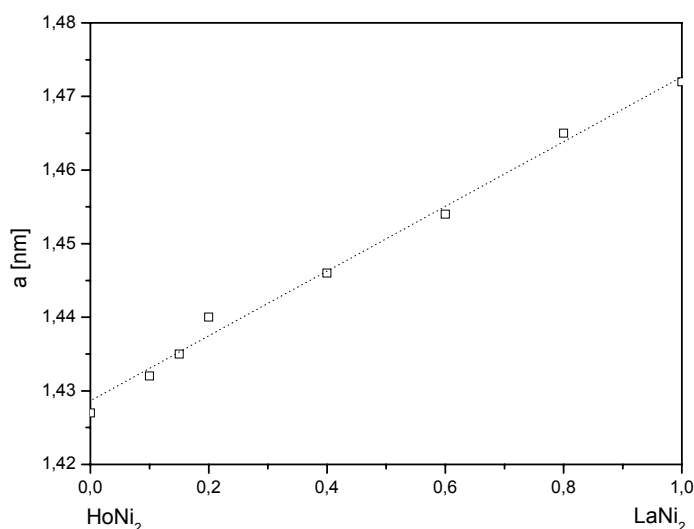
Analizy rentgenowskie przeprowadzone zostały w analogiczny sposób jak miało to miejsce dla wcześniejszych roztworów stałych i poddane nim zostały wszystkie próbki z serii $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ ($x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$). Głównym założeniem tych analiz było określenie typu struktur krystalograficznych w jakich krystalizują poszczególne roztwory stałe oraz jak zmieniają się parametry sieciowe ich komórek elementarnych, a także kontrola składu fazowego.

Na rys. 4.28 umieszczono przykładowe dyfraktogramy eksperymentalne dla trzech roztworów stałych $\text{Ho}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ni}_2$ (b), $\text{Ho}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ni}_2$ (c) oraz $\text{Ho}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ni}_2$ (d) oraz teoretyczny obraz dyfrakcyjny nadstruktury C15, której przypisana jest grupa przestrzenna $\bar{F}43m$ (a).



Rys. 4.28. Teoretyczny obraz dyfrakcyjny dla nadstruktury C15 (a) oraz eksperymentalne obrazy dyfrakcyjne dla roztworów $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ gdzie $x = 0,1$ (b), $0,4$ (c), $0,8$ (d).

Porównanie otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych dla zmierzonych roztworów stałych z dyfraktogramem teoretycznym nadstruktury C15 potwierdza, że próbki te, podobnie jak w przypadku serii $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ oraz $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, także krystalizują w tym typie krystalograficznym. Dodatkowe refleksy, które charakteryzują tworzenie się nadstruktury C15, można zindeksować przy założeniu, że następuje dublowanie komórki elementarnej we wszystkich kierunkach w przestrzeni. Po uśrednieniu wartości stałych sieciowych uzyskanych z 11 refleksów wyliczone zostały parametry stałych sieciowych dla poszczególnych próbek i stwierdzono, podobnie jak w przypadku poprzednich układów, że wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego podstawnika, w tym przypadku lantanu, wzrasta wartość stałej sieciowej, a zależność ta jest w przybliżeniu liniowa (rys. 4.29).



Rys. 4.29. Przebieg stałych sieciowych roztworów HoNi_2 - LaNi_2 jako funkcja składu roztworu.

4.3.2. Pomiary magnetyczne

Wyniki pomiarów magnetycznych zebrane zostały w tabeli 4.7. Na podstawie tych danych widać, że układ ten charakteryzuje się właściwościami zbliżonymi do zbadanych wcześniej układów. Badane roztwory stałe $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ o zawartości lantanu $x \leq 60\%$ są ferromagnetykami o stosunkowo niskiej temperaturze Curie T_c . Uporządkowanie ferromagnetyczne zanika, gdy zastąpienie holmu niemagnetycznym lantanem jest większe od 60%.

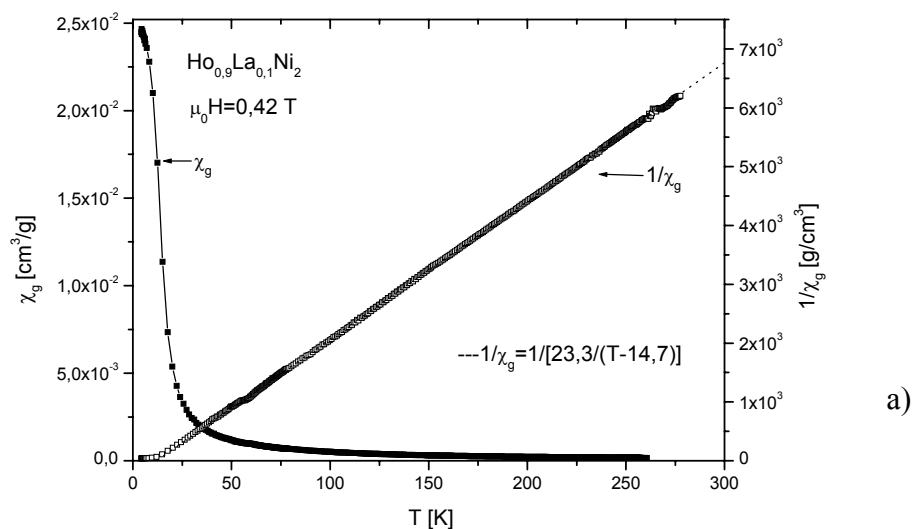
Na rysunkach 4.30-4.32 pokazane zostały przebiegi temperaturowych zależności podatności magnetycznej oraz jej odwrotności, mierzone w zakresie temperaturowym od 4,2 K do 290 K w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42$ T, dla poszczególnych roztworów stałych z tej serii tzn. dla $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ oraz dla niemagnetycznego związku wyjściowego

LaNi₂. Z zależności odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury $1/\chi_g(T)$ widać, że dla roztworów w skład których wchodzi co najmniej 20 % magnetycznego Ho, spełnione jest prawo Curie-Weissa, tzn. zależności $1/\chi_g(T)$ w zakresie temperaturowym 50-290 K jest w dosyć dobrym przybliżeniu liniową funkcją temperatury i może być opisana zgodnie z tym prawem. Oszacowane wartości paramagnetycznych temperatur Curie θ_p obniżają się monotonicznie wraz ze wzrostem zawartości lantanu i spadają do wartości ~ 1 K w Ho_{0,2}La_{0,8}Ni₂. Związek wyjściowy LaNi₂ zachowuje się niemal jak typowy paramagnetyk Pauliego, jednakże jego podatność magnetyczną cechuje pewna zależność od temperatury. Należy jednak podkreślić, że podatność magnetyczna osiąga wartość $2,91 \times 10^{-6}$ g/cm³ w temperaturze pokojowej, zbliżoną do tych samych wartości dla ScNi₂ oraz YNi₂.

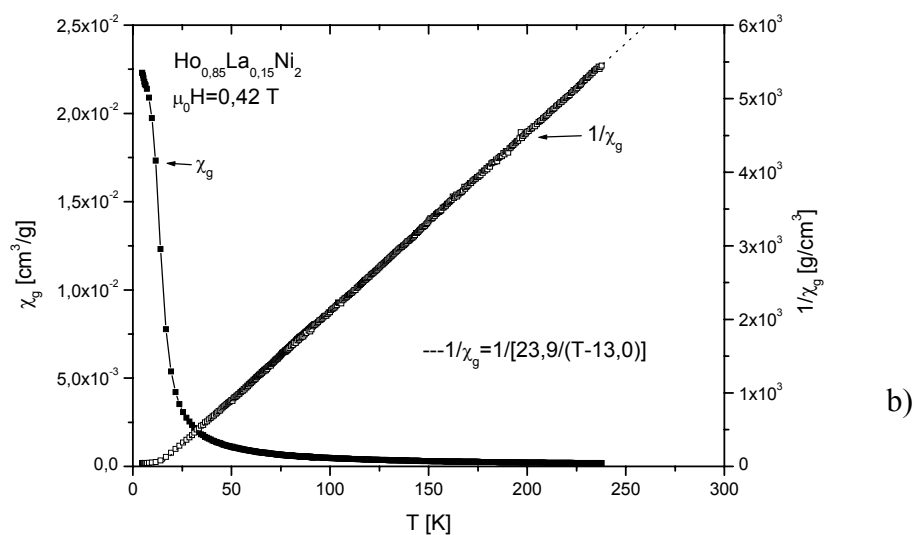
Tabela 4.7. Podstawowe parametry magnetyczne roztworów stałych Ho_{1-x}La_xNi₂

związek	$\mu_s [\mu_B/\text{f.u.}]$	$\mu_s [\mu_B/\text{Ho}]$	$\mu_{\text{eff}} [\mu_B/\text{Ho}]$	$\theta_p [\text{K}]$	$T_c [\text{K}]$
Ho _{0,9} La _{0,1} Ni ₂	9,9	11,1	10,4	14,7	15,1
Ho _{0,85} La _{0,15} Ni ₂	9,1	10,8	10,4	13,0	14,1
Ho _{0,8} La _{0,2} Ni ₂	6,9	8,7	10,0	11,6	11,6
Ho _{0,6} La _{0,4} Ni ₂	5,2	8,6	10,5	7,4	8,5
Ho _{0,4} La _{0,6} Ni ₂	3,5	8,7	9,6	4,1	5,1
Ho _{0,2} La _{0,8} Ni ₂	1,4	6,9	9,5	1,0	-
LaNi ₂	Paramagnetyk Pauliego, $\chi_g = 2,91 \times 10^{-6}$ g/cm ³ w T = 300 K				

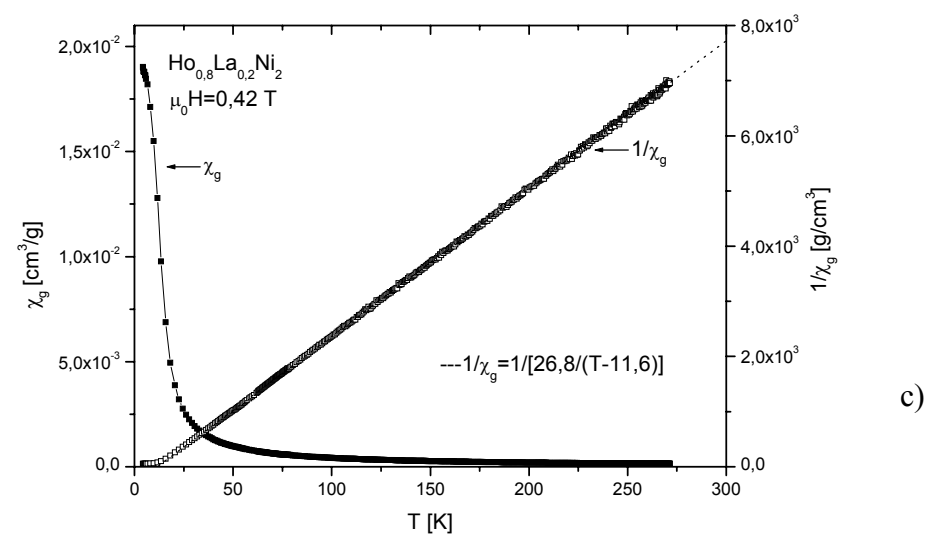
Wartości efektywnych paramagnetycznych momentów magnetycznych μ_{eff} , wyliczone w oparciu o doświadczalne stałe Curie uzyskane dla poszczególnych próbek i przeliczone na atom holmu, są zbliżone do wartości teoretycznej $\mu_{\text{eff}}^{\text{Ho}} = 10,6 \mu_B$. Jedynie w przypadku bardziej rozcieńczonych roztworów stałych wartości te są nieznacznie niższe i wynoszą odpowiednio $9,6 \mu_B/\text{Ho}$ dla Ho_{0,4}La_{0,6}Ni₂ oraz $9,5 \mu_B/\text{Ho}$ dla Ho_{0,2}La_{0,8}Ni₂. Wartości temperatur ferromagnetycznych uporządkowań magnetycznych dla poszczególnych próbek oszacowane zostały jako temperatury dla których pojawia się maksimum na krzywych $\partial\chi(T)/\partial T$ jako funkcji temperatury. Jak widać z danych przytoczonych w tabeli 4.7, analogicznie jak w przypadku poprzednich układów, w których Sc bądź Y zastępował Ho, tak i w przypadku użycia niemagnetycznego La jako rozcieńczalnika w układzie Ho_{1-x}La_xNi₂ mamy do czynienia ze stopniowym obniżaniem wartości T_c wraz ze wzrostem zawartości lantanu (Ho_{0,4}La_{0,6}Ni₂ - $T_c \sim 5,1$ K).



a)

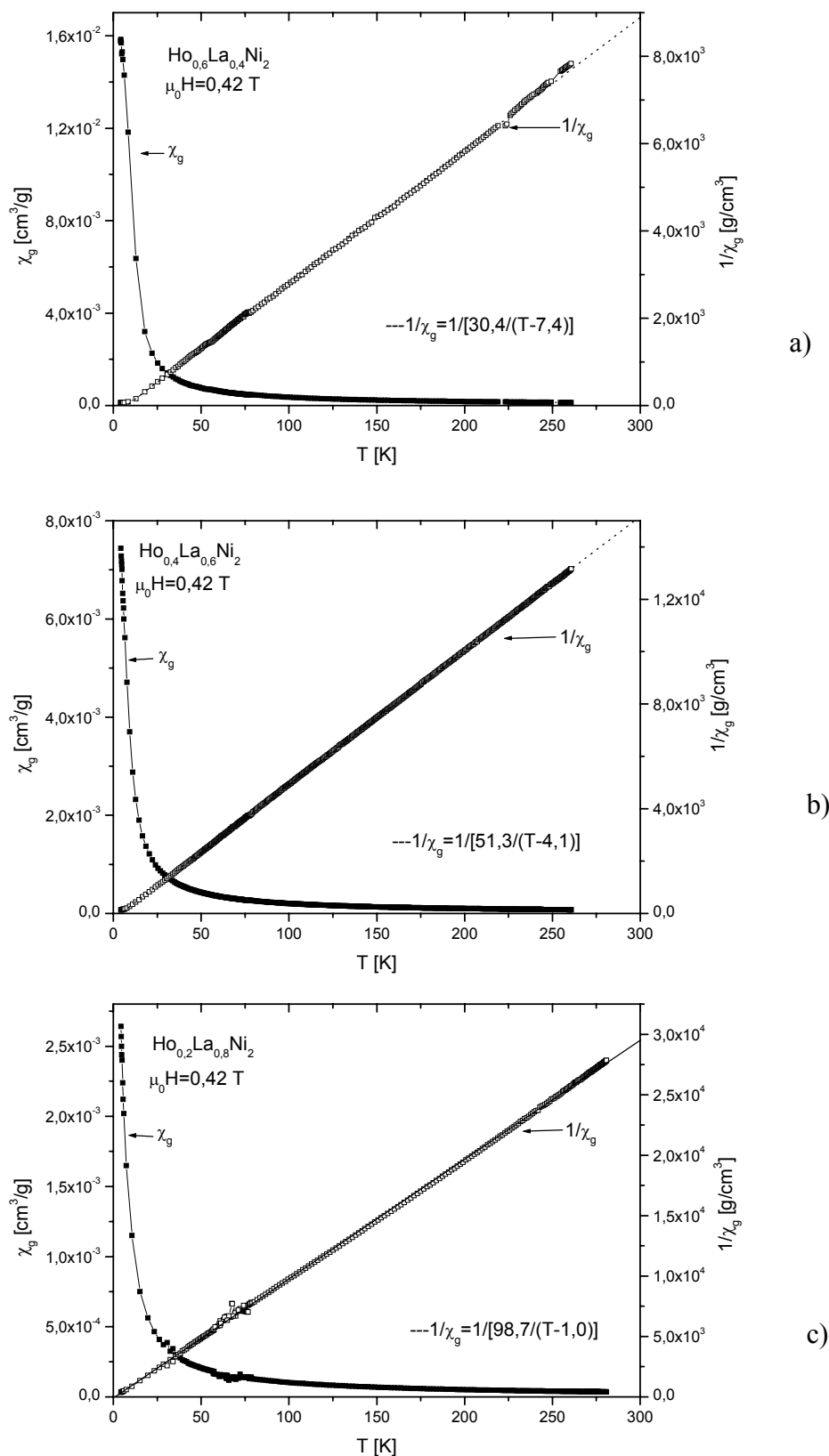


b)

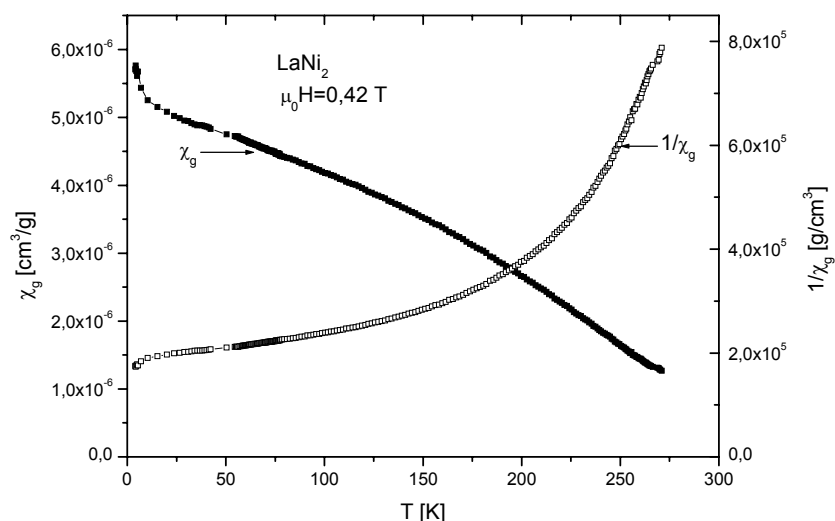


c)

Rys. 4.30. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ dla $\text{Ho}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ni}_2$ (a), $\text{Ho}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{Ni}_2$ (b) oraz $\text{Ho}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_2$ (c).



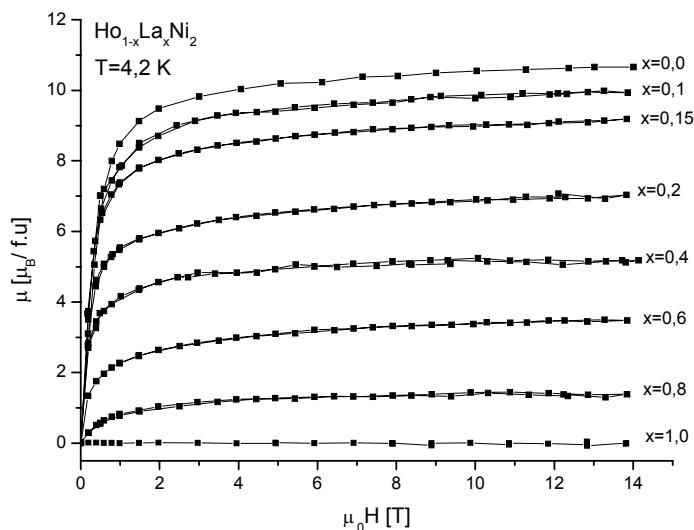
Rys. 4.31. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ dla $\text{Ho}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ni}_2$ (a), $\text{Ho}_{0,4}\text{La}_{0,6}\text{Ni}_2$ (b) oraz $\text{Ho}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ni}_2$ (c).



Rys. 4.32. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42$ T dla związku wyjściowego LaNi_2 .

Wpływ lantanu na oddziaływania wymienne pomiędzy atomami holmu jest porównywalny do wcześniejszych układów, gdzie zanik uporządkowania magnetycznego był widoczny w roztworach, w których zawartość rozcieńczalnika wynosiła także 80 %

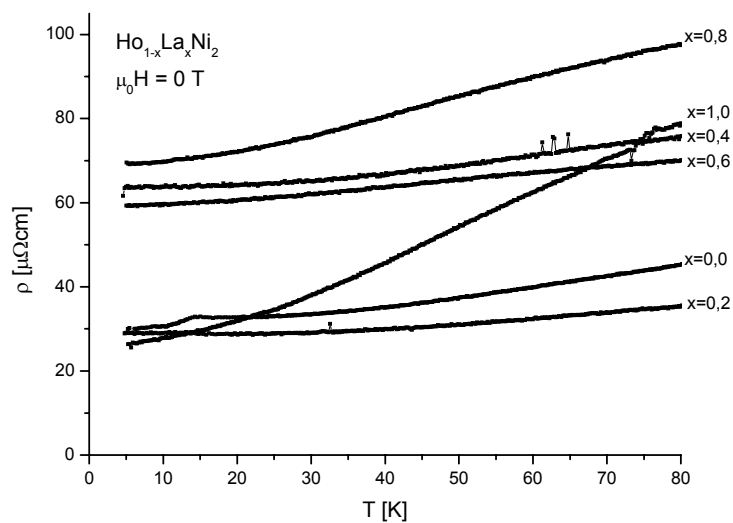
Krzywe namagnesowania, mierzone w temperaturze 4,2 K, dla próbek z różną zawartością lantanu prezentowane są na rys. 4.33. Jak widać, dla roztworów $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$, podobnie jak miało to miejsce we wcześniejszych układach, nasycenie ich nie zostało osiągnięte w stosowanym zewnętrznym maksymalnym $\mu_0 H = 14$ T polu magnetycznym. Wartości momentów nasycenia dla poszczególnych próbek zostały wyznaczone z krzywych przy maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym i przeliczono je na atom holmu. Przyjęto przy tym, że tylko atomy holmu wnoszą swój wkład do całkowitego momentu magnetycznego w tych roztworach. Okazało się, że dla słabo rozcieńczonych roztworów ($x = 0,1; 0,15$) otrzymane wartości $\mu_s [\mu_B/\text{Ho}]$ są nieznacznie wyższe niż można by się spodziewać gdyby to tylko czysty holm wnosił swój wkład magnetyczny do roztworu. Natomiast dla pozostałych roztworów $0,2 \leq x \leq 0,6$ wartości $\mu_s [\mu_B/\text{Ho}]$ znacznie odbiegają od przewidywanych i są o około $1,3 \mu_B/\text{Ho}$ niższe, a w przypadku $\text{Ho}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ni}_2$ o $3,1 \mu_B/\text{Ho}$.



Rys. 4.33. Przebiegi krzywych namagnesowania jako funkcja zewnętrznego pola magnetycznego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ w $T = 4,2$ K.

4.3.3. Pomiary elektryczne

Na rys. 4.34 pokazane są temperaturowe zależności oporu właściwego, mierzone w zakresie temperaturowym od 4,2 K do 80 K, dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$, gdzie $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ oraz 1,0. Z rysunku tego widać, że w tym zakresie temperaturowym najszybszy spadek (w porównaniu z mierzonymi próbkami) oporu właściwego jest widoczny dla związku wyjściowego LaNi_2 . Generalnie opór właściwy w przypadku wszystkich próbek obniża się monotonicznie wraz z obniżaniem temperatury co świadczy o tym, że przewodnictwo tych roztworów wykazuje typowy metaliczny charakter. Charakter krzywych $\rho(T)$ jest podobny do tego jaki był obserwowany dla wcześniejszych układów i nie zaobserwowano znaczących zmian w charakterze krzywych $\rho(T)$ w mierzonym zakresie temperaturowym, które mogłyby świadczyć o istniejącym w tychże roztworach uporządkowaniu magnetycznym. Wartości oporu właściwego dla poszczególnych próbek zmierzone w temperaturze 4,2 K oraz w temperaturze pokojowej zostały zebrane w tabeli 4.8. Wartość stosunku $\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$ dla roztworów $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ obniża się wraz ze wzrostem zawartości La; dla $\text{Ho}_{0,4}\text{La}_{0,6}\text{Ni}_2$ wynosi 1,5.



Rys. 4.34. Przebiegi krzywych oporu właściwego w funkcji temperatury dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$.

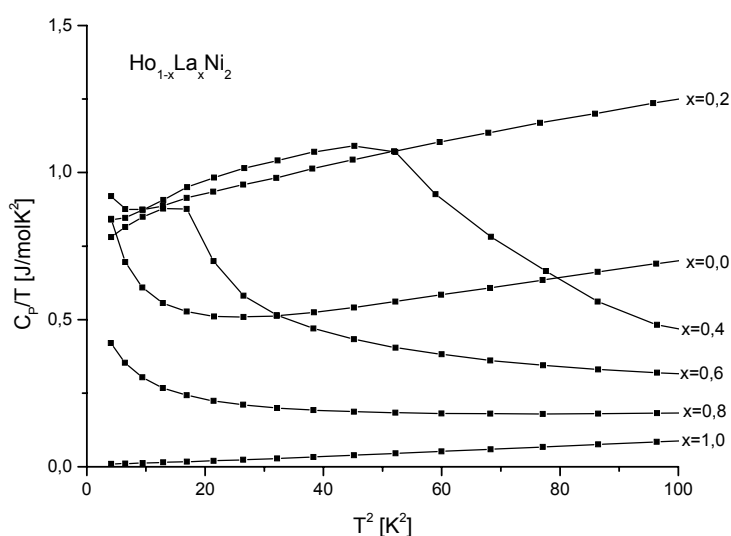
Jednakże przy zawartości La równej 80 % ta tendencja się zmienia i następuje wzrost, który w przypadku LaNi_2 wynosi 5,3. Wartość ta jest porównywalna do tej jaką uzyskano w przypadku jednego z wcześniejszych związków referencyjnych ($\text{ScNi}_2 \sim 4,3$).

Tabela 4.8. Dane z pomiarów oporu właściwego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$

$\rho[\mu\Omega\text{cm}]$	HoNi_2	$\text{Ho}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,4}\text{La}_{0,6}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ni}_2$	LaNi_2
$\rho_{4,2\text{K}}$	30,2	28,9	61,7	59,3	69,6	26,4
$\rho_{300\text{K}}$	77,8	66,0	127,3	89,9	137,5	141,0
$\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$	2,6	2,3	2,1	1,5	1,9	5,3

4.3.4. Ciepło właściwe

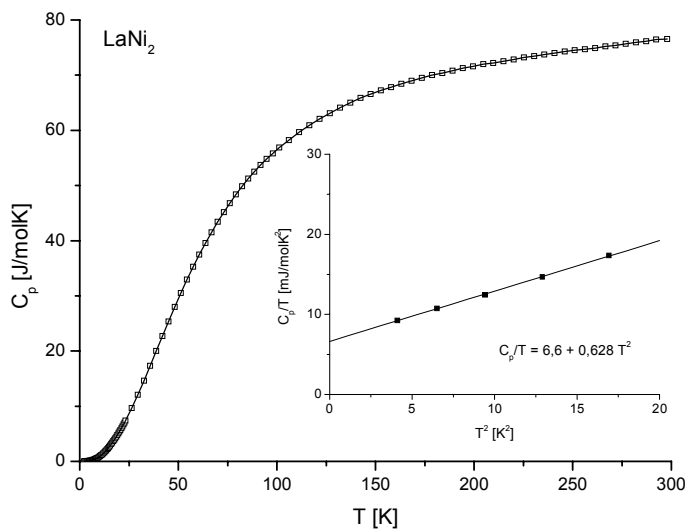
Podobnie jak miało to miejsce w przypadku poprzednich układów, $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ oraz $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, analizy pomiarów ciepła właściwego dla próbek $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ zaczęto od sprawdzenia czy przy dostatecznie niskich temperaturach zależność C_p/T vs T^2 dla poszczególnych próbek będzie miała liniowy charakter a tym samym umożliwi bezpośrednią ocenę współczynnika γ oraz Θ_D (rys. 4.35).



Rys. 4.35. Przebiegi zależności C_p/T w funkcji T^2 dla poszczególnych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$.

Jak widać z rysunku 4.35 dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ przy dostatecznie niskich temperaturach ($T \leq 10$ K), podobnie jak we wcześniejszych układach, jedynie niemagnetyczny związek wyjściowy LaNi_2 charakteryzuje się liniową zależnością, świadczącą, że w skład ciepła właściwego w tym zakresie temperatury wchodzi tylko elektrony przewodnictwa oraz drgania sieci. W związku z powyższym związek LaNi_2 miał posłużyć jako tzw. referencyjny do wydzielenia części magnetycznej $C_{\text{mag}}(T)$ z całkowitego ciepła właściwego $C_p(T)$ dla pozostałych roztworów stałych tego układu. Na rys. 4.36 przedstawiono krzywe zmian ciepła właściwego w funkcji temperatury dla LaNi_2 w zerowym i równym 7 T zewnętrznym polu magnetycznym i jak widać ciepło właściwe dla tego związku jest niezależne od pola magnetycznego. Wewnątrz rys. 4.36 przedstawiono zależność zmian C_p/T vs T^2 dla $T \leq 4$ K wraz z

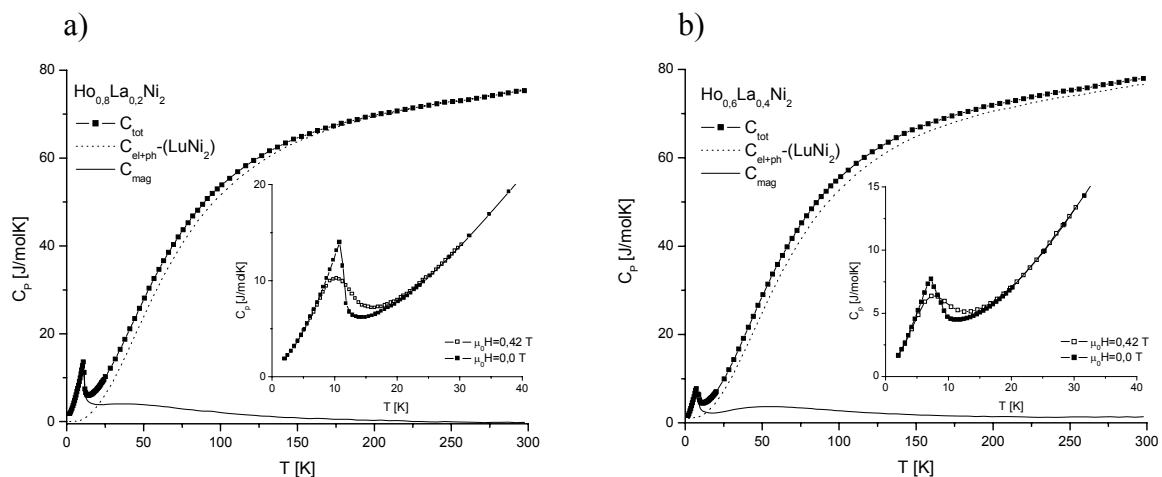
przeprowadzoną ekstrapolacją, dzięki której oszacowano wartość współczynnika γ równą



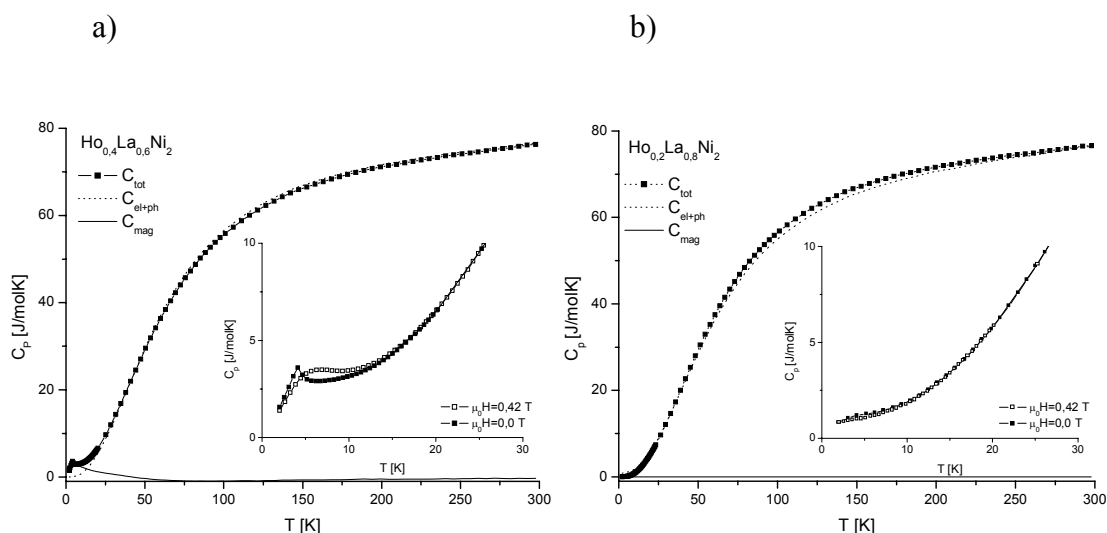
Rys. 4.36. Przebieg ciepła właściwego dla LaNi_2 w polu magnetycznym $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ (linia ciągła) oraz bez pola (\square). Wstawka reprezentuje zależność C_p/T vs T^2 poniżej $T = 4 \text{ K}$.

$6,6 \text{ mJ/molK}^2$ oraz wartość temperatury Debye'a $\Theta_D = 210 \text{ K}$.

Po przeprowadzeniu tzw. renormalizacji dla krzywej $C_p(T)$ związku LaNi_2 , a następnie odjęciu jej od poszczególnych krzywych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ celem uzyskania zależności $C_{\text{mag}}(T)$ okazało się, że w przypadku słabo rozcieńczonych próbek $x \leq 0,4$ uzyskujemy ujemne wartości $C_{\text{mag}}(T)$. W związku z tym faktem dla próbek o tym składzie jako referencyjny związek użyty został LuNi_2 w wyniku czego uzyskano pozytywne wartości $C_{\text{mag}}(T)$ (rys. 4.37a i 4.37b). Dla próbek o większej zawartości lantanu $x > 0,4$ jak materiał referencyjny użyty został LaNi_2 i wyniki te prezentowane są na rys. 4.38.



Rys. 4.37. Przebiegi zależności C_p w funkcji T dla roztworów stałych $\text{Ho}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_2$ (a) oraz $\text{Ho}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ni}_2$ (b), materiał referencyjny LuNi_2 . Wewnątrz przedstawiono niskotemperaturowe przebiegi $C_p(T)$ w polu $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ oraz bez pola dla $T < 40 \text{ K}$.

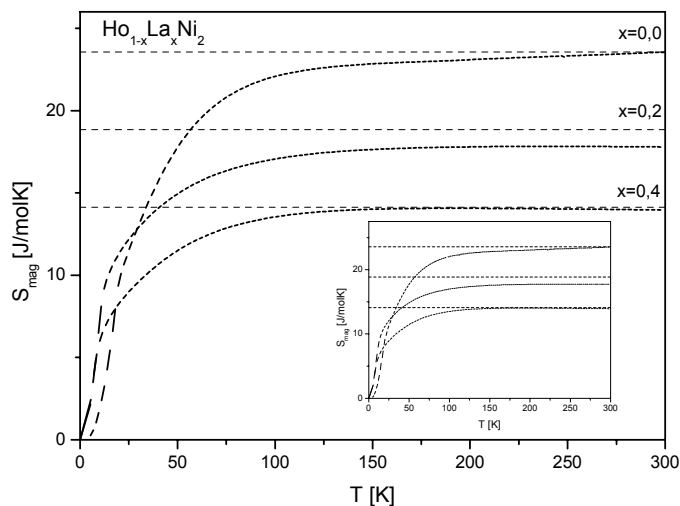


Rys. 4.38. Przebiegi zależności C_p w funkcji T dla roztworów stałych $\text{Ho}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ni}_2$ (a) oraz $\text{Ho}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ni}_2$ (b), materiał referencyjny LaNi_2 . Wewnątrz przedstawiono niskotemperaturowe przebiegi $C_p(T)$ w polu $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ oraz bez pola dla $T < 40 \text{ K}$.

Wewnątrz rysunków 4.37-4.38 znajdują się wstawki przedstawiające niskotemperaturowe zmiany $C_p(T)$, które uwidaczniają charakter krzywych zarówno w zerowym jak i zewnętrznym polu magnetycznym równym $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$. Maksima na krzywych $C_p(T)$ oraz $C_{\text{mag}}(T)$, którym odpowiadają anomalie typu λ odpowiedzialne za przejścia magnetyczne w tych próbkach widoczne są dla składów, w których zawartość lantanu jest mniejsza bądź równa 80 %. Z tym, że dla roztworu $\text{Ho}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ni}_2$ zmiany w charakterze krzywych zarówno $C_p(T)$ jak i $C_{\text{mag}}(T)$, świadczące o istnieniu w tym roztworze uporządkowania magnetycznego są bardzo małe i trudne do oszacowania. Dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$, gdzie $0,2 \leq x \leq 0,6$ pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ obserwujemy pewne zmiany w charakterze krzywych. Dla roztworu $\text{Ho}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_2$ następuje spadek wartości maksimum z 14 do 10 J/molK, natomiast dla roztworów w których $x = 0,4$ i $0,6$ wraz ze spadkiem wartości maksimum następuje ich przesunięcie w stronę wyższych temperatur. W zakresie paramagnetycznym nie zaobserwowano żadnych znaczących zmian poza stopniowym zanikiem udziału magnetycznego.

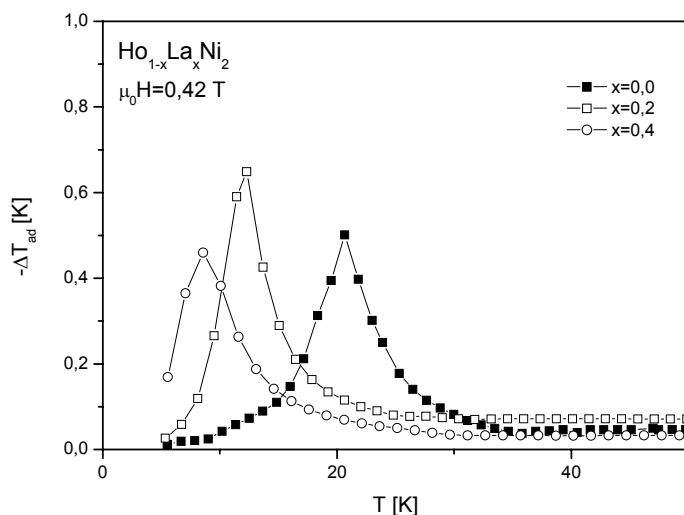
Na rys. 4.39 pokazano zmiany entropii magnetycznej w funkcji temperatury w zerowym i zewnętrznym polu magnetycznym równym 0,42 T (rysunek we wstawce). Poszczegól-

ne krzywe sporządzono po scałkowaniu wyrażenia $C_{\text{mag}}(T)/T$. Podobnie jak dla poprzednich układów krzywe te nie osiągają maksymalnych wartości zgodnych z przewidywaniami teoretycznymi $S_{\text{max}} = R\ln(17)$ w temperaturach przejść magnetycznych lecz w znacznie



Rys. 4.39. Przebiegi zmian entropii w funkcji temperatury dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$, w zerowym polu magnetycznym oraz w zewnętrznym polu $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ (wstawka).

wyższych temperaturach następuje pewna ich stabilizacja. Ponadto także nie obserwuje się znaczących różnic pomiędzy zmianami entropii $S_{\text{mag}}(T)$ mierzonymi w polu magnetycznym jak i bez pola. Minimalne różnice mają miejsce w temperaturach przejść magnetycznych.



Rys. 4.40. Temperaturowe zależności $-\Delta T_{\text{ad}}$ dla $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4$) zmierzone w $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$.

Efekt magnetokaloryczny został oszacowany na podstawie tych samych relacji jak w przypadku $\text{Ho}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ oraz $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$. Jak się okazało w przypadku zewnętrznego pola magnetycznego rzędu 0,42 T efekt ten w przypadku badanych próbek jest znikomy. Maksymalną wartość $-\Delta T_{\text{ad}} = 0,7 \text{ K}$ uzyskano dla próbki $\text{Ho}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_2$ w temperaturze około 12 K, dla roztworu stałego $\text{Ho}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ni}_2$, podobnie jak dla związku wyjściowego HoNi_2 efekt magneto-

kaloryczny wyniósł $-\Delta T_{ad} = 0,5$ K (rys. 4.40). Wszystkie dane uzyskane z pomiarów ciepła właściwego dla tej serii próbek zebrane zostały w tabeli 4.9, tzn. temperatury Debye'a, temperatury Curie oraz wartości $-\Delta T_{ad}$.

Tabela 4.9. Dane z pomiarów ciepła właściwego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$

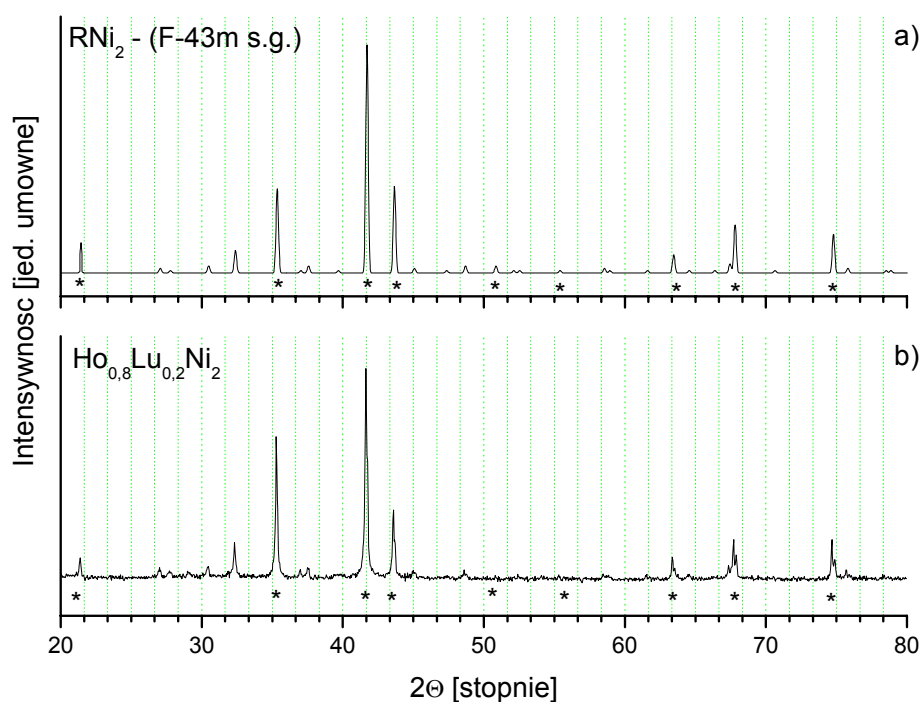
	HoNi_2	$\text{Ho}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,4}\text{La}_{0,6}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ni}_2$	LaNi_2
Θ_D [K]	283	285	288	291	293	210
T_C [K]	18	11	7	4	-	-
$-\Delta T_{ad}$ [K]	0,5	0,7	0,5	-	-	-

4.4. Roztwory stałe $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$

4.4.1. Analizy rentgenowskie

Podobnie jak w przypadku poprzednich roztworów stałych głównym celem analiz rentgenowskich było określenie czy wszystkie próbki krystalizują w tym samym typie krystalograficznym, jak zmieniają się parametry sieciowe ich komórek elementarnych oraz kontrola składu fazowego.

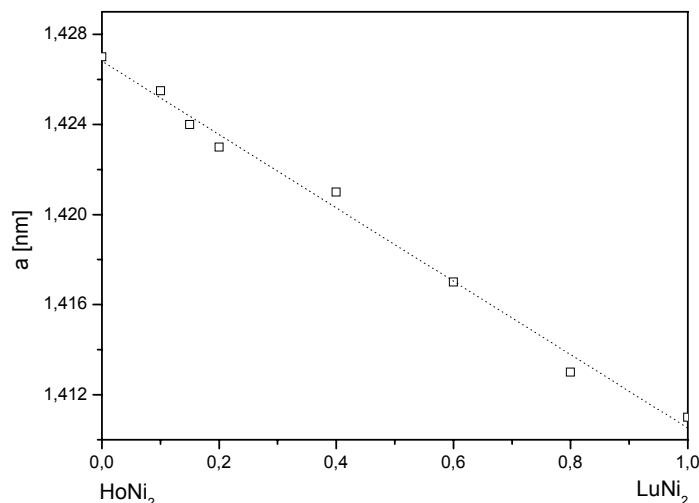
Analizom rentgenowskim poddane zostały wszystkie próbki z serii $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ o składzie odpowiednio 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 oraz 1,0. Na rys. 4.41a umieszczony został dyfraktogram teoretyczny nadstruktury regularnej struktur krystalograficznej RNi_2 - C15, należącej do grupy przestrzennej $F\bar{4}3m$. Ponadto na rysunku tym umieszczono gwiazdki, które odnoszą się do położenia refleksów należących do regularnej struktury C15 (grupa prze-



Rys. 4.41. Teoretyczny obraz dyfrakcyjny dla nadstruktury C15 (a) oraz otrzymany eksperymentalnie dla $\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2$ (b). (*) – określa pozycje refleksów należących do struktury regularnej C15.

strzenna $Fd\bar{3}m$). Na rys. 4.41b zamieszczono przykładowy dyfraktogram otrzymany eksperymentalnie dla roztworu $\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2$. Jak widać z obrazu dyfrakcyjnego dla próbki

$\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2$ charakteryzuje się on obecnością dodatkowych refleksów, które to nie są widoczne w przypadku idealnej struktury krystalograficznej C15, należącej do grupy przestrzennej $Fd\bar{3}m$. Jak już wcześniej zostało stwierdzone refleksom tym łatwo jest przypisać indeksy przy założeniu, że komórka elementarna jest zdublowana we wszystkich kierunkach w przestrzeni tworząc nadstrukturę, należąca do grupy przestrzennej $F\bar{4}3m$, co potwierdza obraz dyfrakcyjny tejże nadstruktury (rys. 4.41a). Pozostałe próbki z tej serii również charakteryzują się obecnością dodatkowych refleksów, które świadczą o tworzeniu się nadstruktury C15. Parametry stałych sieciowych zostały wyliczone zgodnie z metodami omawianymi dla wcześniejszych układów. Na ich podstawie otrzymano wartości parametrów stałych sieciowych $2a$ równe odpowiednio 1,427 nm dla HoNi_2 i 1,411 nm dla LuNi_2 .



Rys. 4.42. Przebieg stałych sieciowych roztworów HoNi_2 - LuNi_2 jako funkcja składu roztworu.

Dla pozostałych roztworów stałych w ten sam sposób wyliczone zostały parametry stałych sieciowych i stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego lutetu wartość stałej sieciowej maleje w przeciwieństwie do roztworów stałych wcześniejszych układów, gdzie mieliśmy do czynienia ze wzrostem wartości stałej sieciowej wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego podstawnika. Z rys. 4.42 widać, że zależność wartości stałej sieciowej od składu dla roztworów $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ podobnie jak dla poprzednich układów ma charakter w przybliżeniu liniowy.

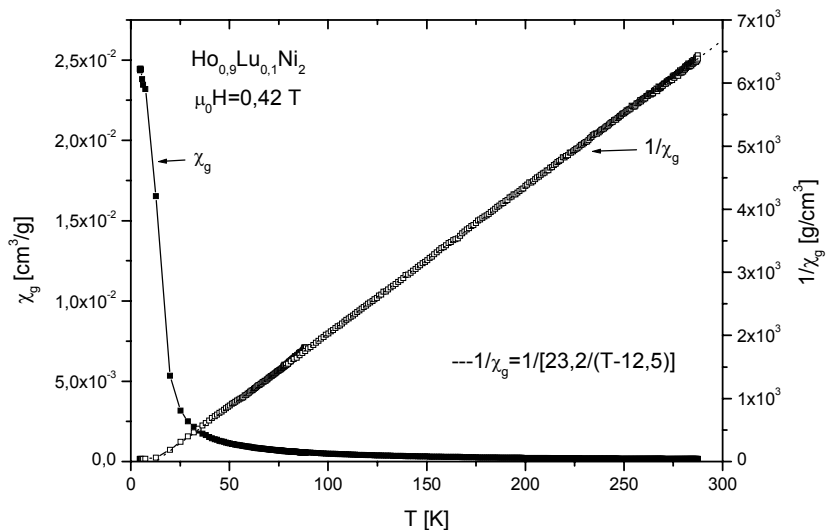
4.4.2. Pomiary magnetyczne

Charakterystyka właściwości magnetycznych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$, gdzie $0,1 \leq x \leq 1,0$ przedstawiona została w tabeli 4.10. W przeciwieństwie do roztworów z poprzednich układów, mamy tutaj do czynienia z bardziej łagodnym wpływem niemagnetycznego lutetu na właściwości magnetyczne HoNi_2 . Roztwory stałe, w których zawartość lutetu jest mniejsza bądź równa 80 %, charakteryzują się ferromagnetycznym uporządkowaniem z relatywnie niską temperaturą uporządkowania magnetycznego T_C , co sugeruje istnienie uporządkowania tylko w podsieci holmu.

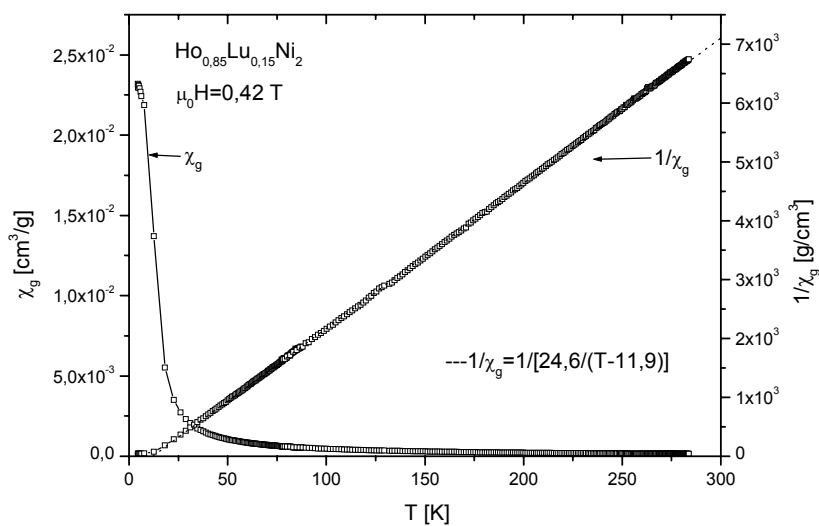
Na rys. 4.43-4.45 pokazane zostały temperaturowe zależności podatności magnetycznej oraz jej odwrotności, mierzone w zakresie temperaturowym od 4,2 K do 290 K, dla poszczególnych roztworów stałych oraz dla niemagnetycznego związku wyjściowego LuNi_2 . Z rysunków tych widać, że wszystkie badane próbki wykazują uporządkowanie magnetyczne poniżej temperatury 20 K poza związkiem LuNi_2 . Odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla wszystkich próbek jest liniową funkcją temperatury w zakresie od 50 K do 290 K i tym samym spełnia prawo Curie-Weissa poza LuNi_2 , który wykazuje właściwości zbliżone do typowego paramagnetyka Pauliego, a jego podatność magnetyczna w temperaturze pokojowej wynosi $2,77 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$. Wartość ta jest zbliżona do tej jaką uzyskano dla innego referencyjnego związku jakim był LaNi_2 ($2,91 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$). Zgodnie z prawem Curie-Weissa zostały oszacowane wartości paramagnetycznych temperatur Curie θ_p oraz efektywne momenty magnetyczne μ_{eff} dla poszczególnych próbek.

Tabela 4.10. Podstawowe parametry magnetyczne roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$

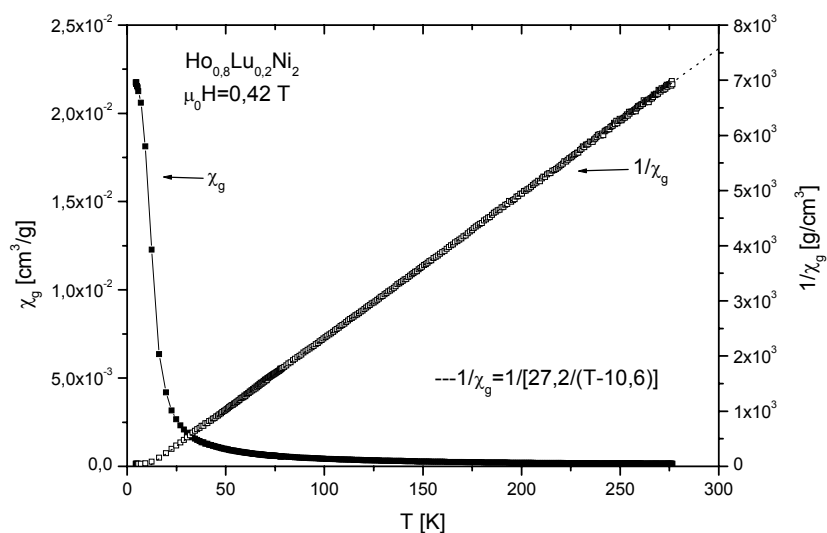
związek	$\mu_s [\mu_B/\text{f.u.}]$	$\mu_s [\mu_B/\text{Ho}]$	$\mu_{\text{eff}} [\mu_B/\text{Ho}]$	$\theta_p [\text{K}]$	$T_C [\text{K}]$
$\text{Ho}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Ni}_2$	9,2	10,2	10,5	12,5	13,7
$\text{Ho}_{0,85}\text{Lu}_{0,15}\text{Ni}_2$	8,7	10,2	10,5	11,9	12,4
$\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2$	8,5	10,7	10,5	10,6	12,0
$\text{Ho}_{0,6}\text{Lu}_{0,4}\text{Ni}_2$	5,5	9,1	10,5	7,4	8,7
$\text{Ho}_{0,4}\text{Lu}_{0,6}\text{Ni}_2$	4,0	9,9	10,4	5,2	7,6
$\text{Ho}_{0,2}\text{Lu}_{0,8}\text{Ni}_2$	2,0	9,9	10,5	0,5	5,0
LuNi_2	Paramagnetyk Pauliego, $\chi_g = 2,77 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ w $T = 300 \text{ K}$				



a)

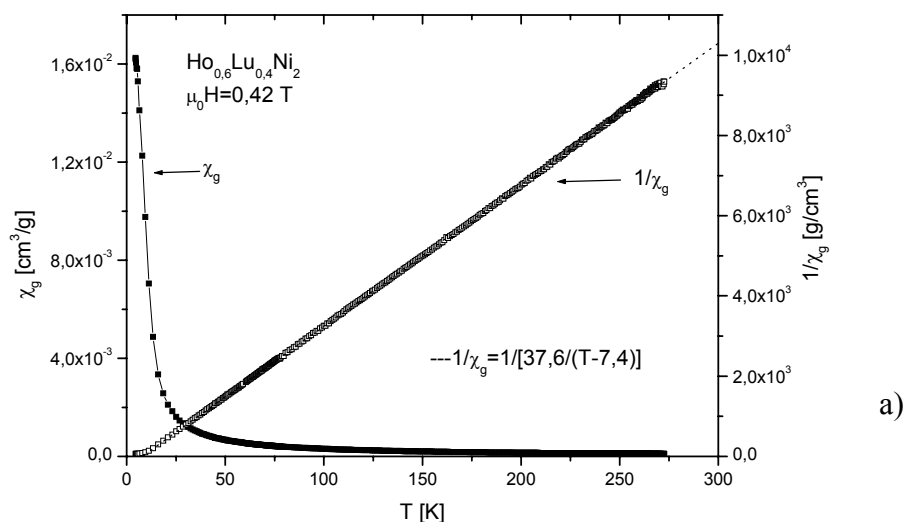


b)

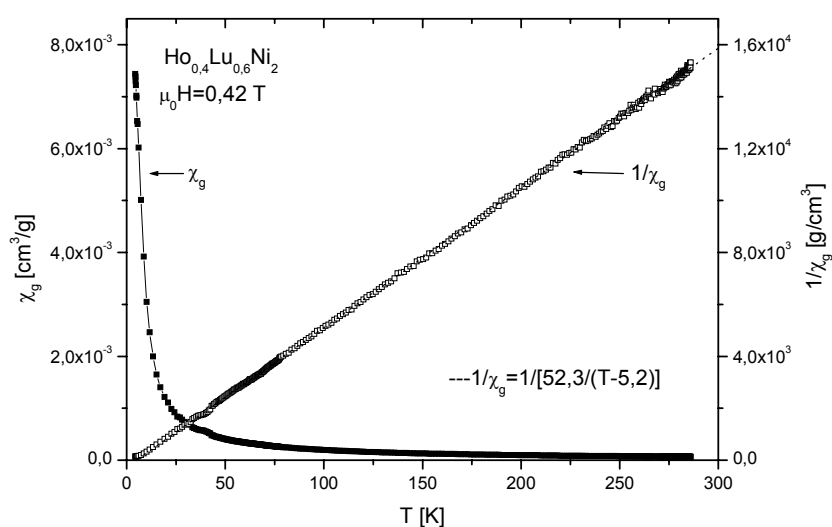


c)

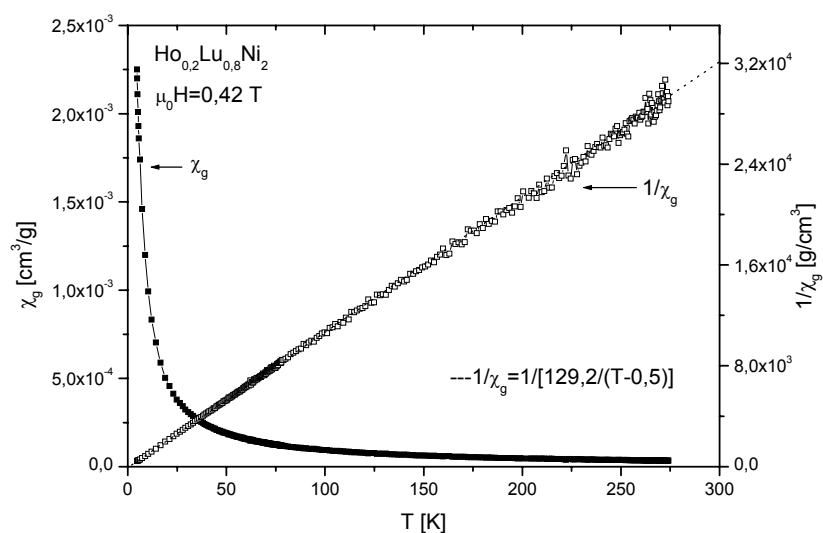
Rys. 4.43. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0.42 \text{ T}$ dla $\text{Ho}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Ni}_2$ (a), $\text{Ho}_{0.85}\text{Lu}_{0.15}\text{Ni}_2$ (b) oraz $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Ni}_2$ (c).



a)

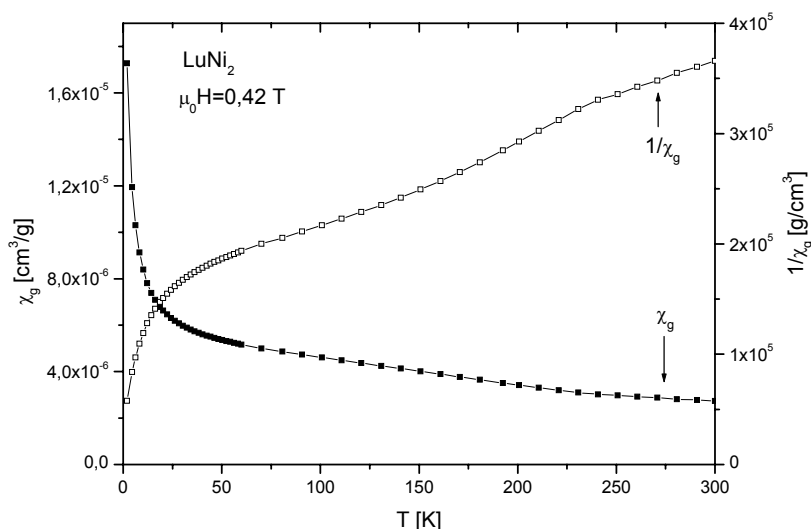


b)



c)

Rys. 4.44. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ dla $\text{Ho}_{0,6}\text{Lu}_{0,4}\text{Ni}_2$ (a), $\text{Ho}_{0,4}\text{Lu}_{0,6}\text{Ni}_2$ (b) oraz $\text{Ho}_{0,2}\text{Lu}_{0,8}\text{Ni}_2$ (c).



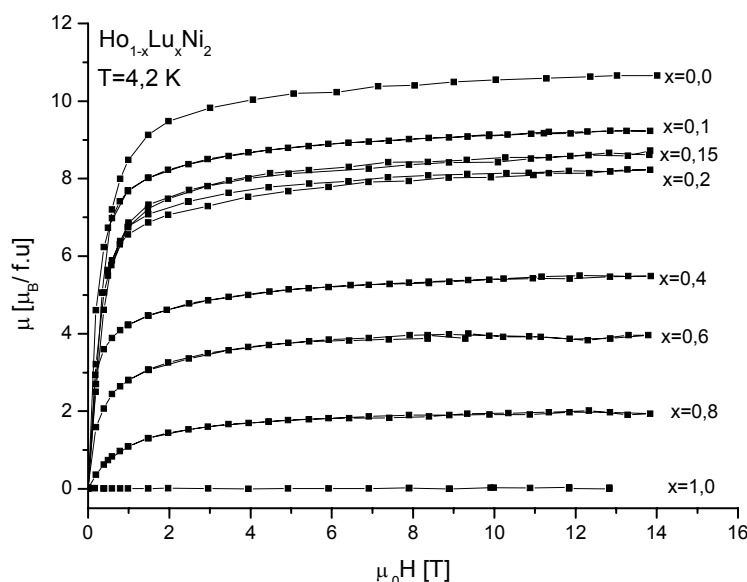
Rys. 4.45. Zmiany podatności magnetycznej χ_g oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi_g$ w funkcji temperatury mierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0,42$ T dla związku wyjściowego LuNi_2 .

Wartości paramagnetycznych temperatur Curie obniżają się wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego lutetu i dla roztworów stałych, w których $x = 0,8$ wartość θ_p spada do 0,5 K przy stałej Curie równej $C = 13,5 \text{ Kcm}^3/\text{g}$.

Wartości efektywnego momentu paramagnetycznego μ_{eff} dla poszczególnych próbek w przeliczeniu na atom holmu są nieznacznie niższe od wartości przewidywanej dla atomu Ho w czystym metalu w przeciwieństwie do próbek z serii Ho-Sc-Ni oraz Ho-Y-Ni, gdzie miała miejsce pewna ich fluktuacja.

Temperatury ferromagnetycznych uporządkowań magnetycznych (tabela 4.10) oszacowane zostały jako temperatury, dla których pojawia się maksimum na krzywych $\partial\chi(T)/\partial T$ jako funkcji T. Jak widać zastępowanie niemagnetycznym lutetem magnetycznego holmu w roztworach $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ prowadzi do stopniowego obniżania temperatur uporządkowania magnetycznego (od 17,6 K dla HoNi_2 do 5 K dla $\text{Ho}_{0,2}\text{Lu}_{0,8}\text{Ni}_2$). Warto zaznaczyć, że chociaż lutet wpływa na oddziaływania ferromagnetyczne pomiędzy atomami holmu to wpływ ten nie jest tak drastyczny jak miało to miejsce w poprzednich roztworach stałych, w których dla składów z $x \sim 0,8$ w temperaturach powyżej 4,2 K nie zanotowano żadnych anomalii sugerujących istnienie uporządkowania magnetycznego.

Na rys. 4.46 przedstawiono krzywe z pomiarów namagnesowania, mierzone w temperaturze 4,2 K, dla próbek z różną zawartością lutetu. Jak widać w przypadku wszystkich próbek nasycenie ich nie zostało osiągnięte w stosowanym zewnętrznym polu magnetycznym ($\mu_0 H_{\max} \rightarrow 14 \text{ T}$). Z krzywych namagnesowania przy maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym wyznaczano wartości momentów nasycenia i przeliczano je na atom holmu. Zakładano przy tym, że atomy lutetu oraz niklu są niemagnetyczne, w związku z czym nie wnoszą swojego wkładu do całkowitego momentu magnetycznego w badanych roztworach stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$. Otrzymane wartości μ_s w przeliczeniu na atom Ho dla roztworów o składzie $x \geq 0,4$ są nieznacznie niższe od oczekiwanych w przypadku czystego holmu ($\mu_s^{\text{Ho}} = 10\mu_B, T \rightarrow 0 \text{ K}$). Natomiast dla próbek o zawartości $x \leq 0,2$ wartości μ_s przewyższają tę wartość odpowiednio o $0,2\mu_B/\text{Ho}$ w przypadku $\text{Ho}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Ni}_2$ i $\text{Ho}_{0,85}\text{Lu}_{0,15}\text{Ni}_2$ oraz o $0,7\mu_B/\text{Ho}$ w $\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2$. Trzeba podkreślić, że w przypadku roztworu $\text{Ho}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Ni}_2$ uzyskano taką samą wartość momentu nasycenia i powyższy fakt świadczyć może o tym, że w przypadku słabo rozcieńczonych roztworów $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ mamy prawdopodobnie do czynienia z istnieniem resztkowego momentu magnetycznego, pochodzącego od atomów niklu, który jest indukowany pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego.

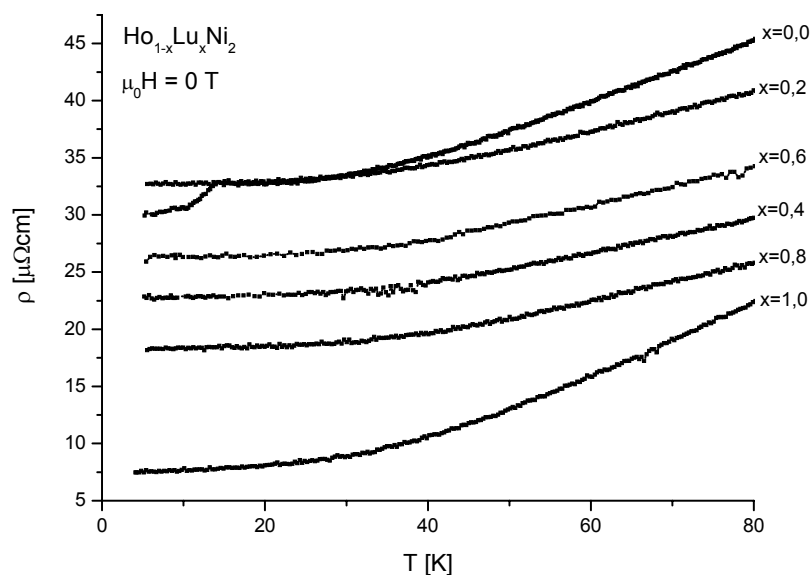


Rys. 4.46. Przebiegi krzywych namagnesowania jako funkcja zewnętrznego pola magnetycznego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ w $T = 4,2 \text{ K}$.

4.4.3. Pomiary elektryczne

Wyniki pomiarów oporu właściwego w funkcji temperatury dla polikrystalicznych związków wyjściowych HoNi_2 i LuNi_2 oraz ich roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$, gdzie $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ mierzone w zakresie temperaturowym od 4,2 K do 80 K pokazane są na rys. 4.47. Zmiany w charakterze krzywych $\rho(T)$ świadczące o przejściu magnetycznym widoczne są jedynie dla związku HoNi_2 , $T_c \sim 18$ K. Pozostałe próbki, w których zawartość niemagnetycznego podstawnika wynosiła $x \geq 20\%$ nie wykazywały żadnych zmian w charakterze krzywych $\rho(T)$ w mierzonym zakresie temperaturowym, które mogłyby świadczyć o wpływie istniejących w tychże roztworach uporządkowaniach magnetycznych. Z rys. 4.47 widać, że opór właściwy w przypadku wszystkich próbek obniża się monotonicznie wraz z obniżaniem temperatury, przy czym charakter krzywych $\rho(T)$ dla roztworów stałych różni się od charakteru krzywych dla związków wyjściowych. Wartość stosunku $\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$ dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ fluktuuje w granicach od 1,7 do 2,9, a dla LuNi_2 wynosi 10,9. W przypadku poprzednich układów wartość $\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$ dla związków wyjściowych ScNi_2 , YNi_2 oraz LaNi_2 wynosiły odpowiednio 4,3; 18,1 oraz 5,3. Różnice mogą wynikać z różnych czystości metalicznych składników wyjściowych, które zostały użyte do syntez poszczególnych roztworów stałych.

Wartości oporu właściwego dla poszczególnych próbek zmierzone w temperaturze 4,2 K oraz w temperaturze pokojowej zostały zebrane w tabeli 4.11. Jak widać nie ma prostej korelacji pomiędzy składem poszczególnych próbek a otrzymanymi wartościami oporu właściwego w odpowiednich temperaturach.



Rys. 4.47. Przebiegi krzywych oporu właściwego w funkcji temperatury dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$.

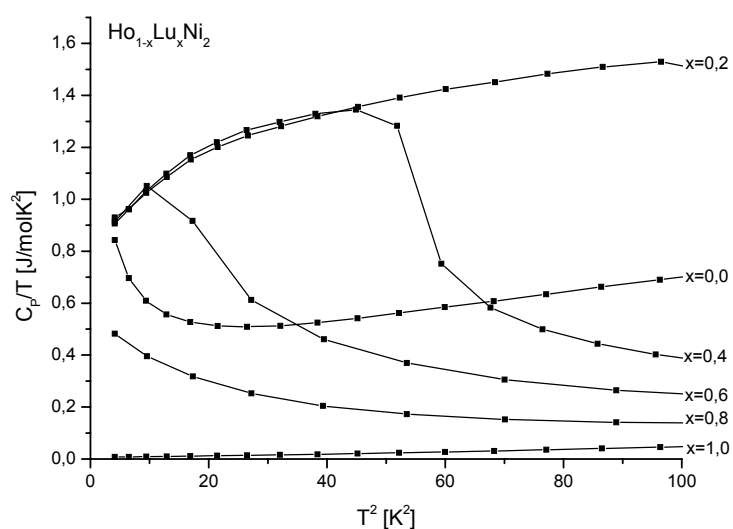
Jednakże trzeba mieć na uwadze, że $\rho(T)$ w próbkach polikrystalicznych cechuje nie tylko zależność związana ze składem, ale także zależność od jakości i ilości pojedynczych krystalitów tworzących próbkę.

Tabela 4.11. Dane z pomiarów oporu właściwego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$

$\rho[\mu\Omega\text{cm}]$	HoNi_2	$\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,6}\text{Lu}_{0,4}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,4}\text{Lu}_{0,6}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,2}\text{Lu}_{0,8}\text{Ni}_2$	LuNi_2
$\rho_{4,2\text{K}}$	30,2	32,7	22,8	26,1	18,2	7,5
$\rho_{300\text{K}}$	77,8	70,8	55,5	44,4	52,8	81,5
$\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$	2,6	2,2	2,4	1,7	2,9	10,9

4.4.4. Ciepło właściwe

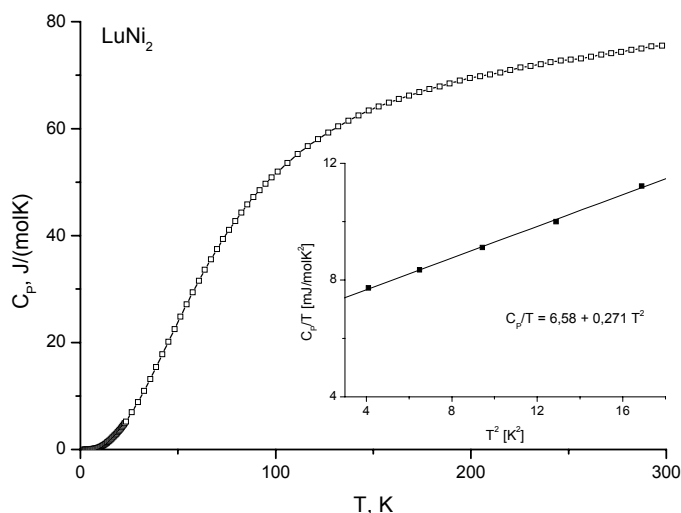
Podobnie jak miało to miejsce w przypadku poprzednich roztworów stałych, przy założeniu, że dla metali przy dostatecznie niskich temperaturach zależność C_p/T vs T^2 powinna mieć liniowy charakter i tym samym umożliwić ocenę współczynnika γ oraz Θ_D , sporządzone zostały krzywe zmian C_p/T vs T^2 dla poszczególnych próbek z serii $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ (rys. 4.48).



Rys. 4.48. Przebiegi zależności C_p/T w funkcji T^2 dla poszczególnych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$.

Dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ przy dostatecznie niskich temperaturach ($T \leq 10$ K) jedynie w przypadku niemagnetycznego związku wyjściowego LuNi_2 uzyskano

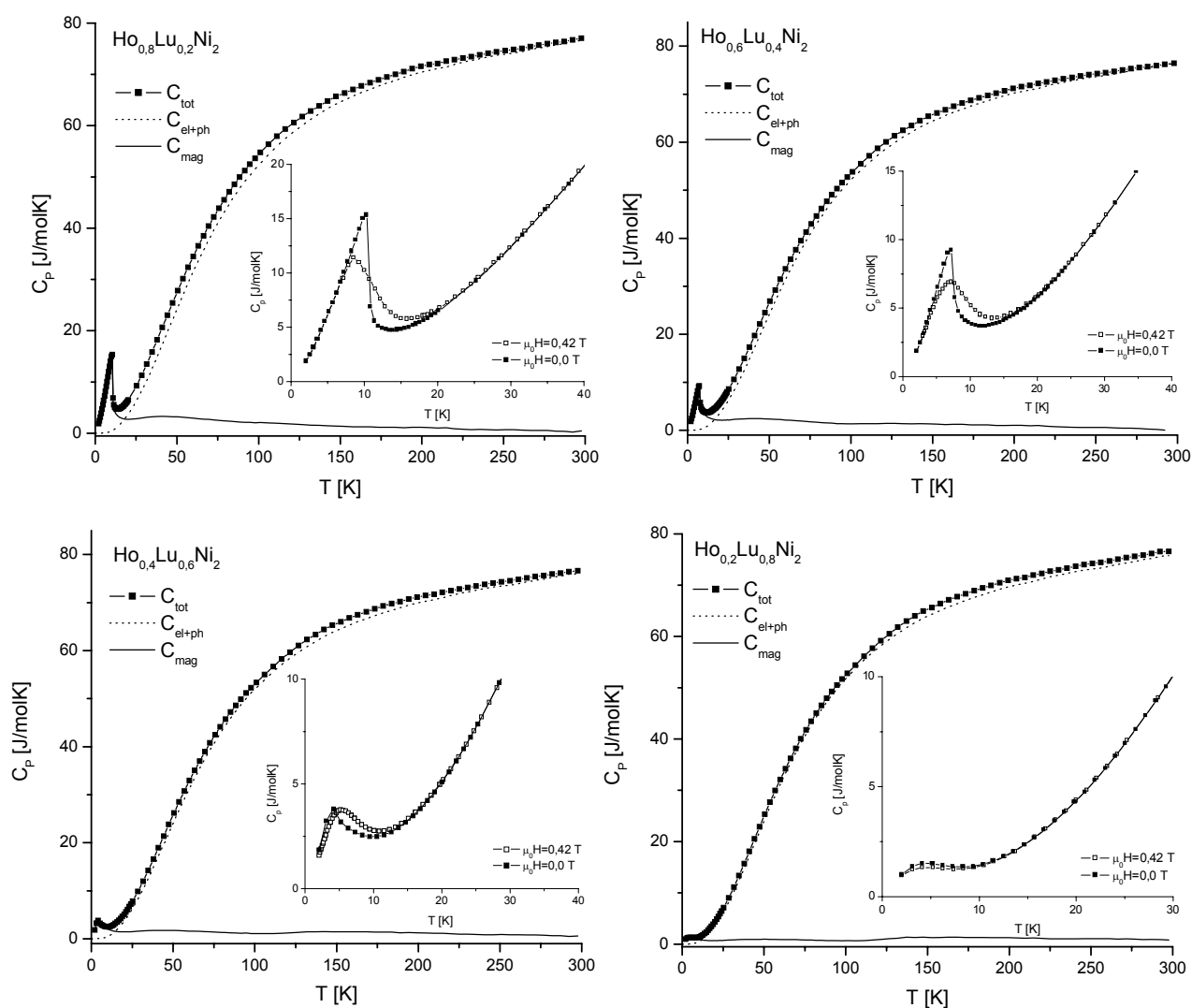
liniową zależność, co świadczy, że wartość ciepła właściwego dla tego związku w tym zakresie temperatury wynika tylko z istnienia elektronów przewodnictwa oraz drgań sieci. Celem oszacowania wkładu elektronowego i fononowego do całkowitego ciepła właściwego poszczególnych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ na rys. 4.49 przedstawiono krzywą pomiarową zmian ciepła właściwego w funkcji temperatury dla LuNi_2 w zerowym polu magnetycznym. Wewnątrz rys. 4.49 zaprezentowano zależność zmian C_p/T vs T^2 dla $T \leq 4$ K wraz z przeprowadzoną ekstrapolacją, dzięki której oszacowano wartość współczynnika γ równą $6,58 \text{ mJ/molK}^2$ oraz wartość temperatury Debye'a $\Theta_D = 278 \text{ K}$. Warto zaznaczyć, że otrzymana wartość współczynnika γ jest bardzo zbliżona do wartości otrzymanej przez Javorskiego ($\gamma = 6,4 \text{ mJ/molK}^2$) [109].



Rys. 4.49. Przebieg ciepła właściwego dla LuNi_2 w zerowym polu magnetycznym. Wstawka reprezentuje zależność C_p/T vs T^2 poniżej $T = 4$ K.

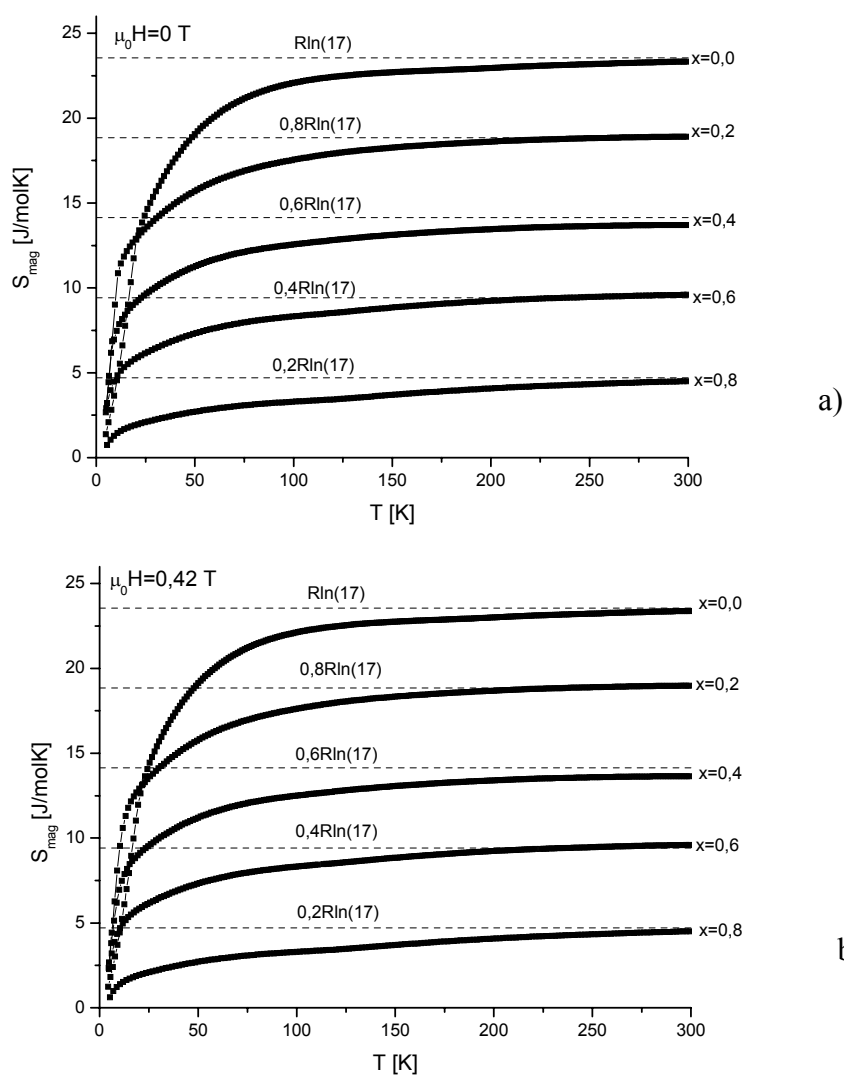
Dla pozostałych próbek temperaturowe zależności $C_p(T)$ zmierzone w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym, przedstawione zostały na rys. 4.50. Magnetyczny wkład $C_{\text{mag}}(T)$ do całkowitego ciepła właściwego wyodrębniony został podobnie jak w układzie $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, z tą różnicą, że $C_{\text{el+ph}}(T)$ stanowi ciepło właściwe niemagnetycznego związku LuNi_2 po wcześniejszej renormalizacji, która została przeprowadzona przy uwzględnieniu różnic mas atomowych pomiędzy LuNi_2 a poszczególnymi roztworami, zgodnie z [114]. Wewnątrz każdego diagramu na rys. 4.50 we wstawkach znajdują się niskotemperaturowe zmiany $C_p(T)$, które uwidaczniają charakter krzywych zarówno w zerowym jak i zewnętrznym

nym polu magnetycznym równym $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$. Maksima na krzywych $C_p(T)$ odpowiadające magnetycznym przejściom fazowym widoczne są dla wszystkich roztworów stałych. Z pomiarów przeprowadzonych w zewnętrznym polu magnetycznym wynika, że pole to powoduje wygładzanie oraz znaczny spadek wartości tych maksimów, szczególnie w przypadku roztworów w których zawartość Lu $\leq 40 \%$. Dla $\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2$ oraz $\text{Ho}_{0,6}\text{Lu}_{0,4}\text{Ni}_2$ spadek ten wyniósł około 5 J/molK , natomiast dla pozostałych próbek spadek ten był praktycznie niewidoczny. Ponadto bardziej rozcieńczone roztwory cechowały się tym, że ich maksima były przesunięte w stronę wyższych temperatur i tak np. dla $\text{Ho}_{0,4}\text{Lu}_{0,6}\text{Ni}_2$ przesunięcie to wyniosło około 2 K .



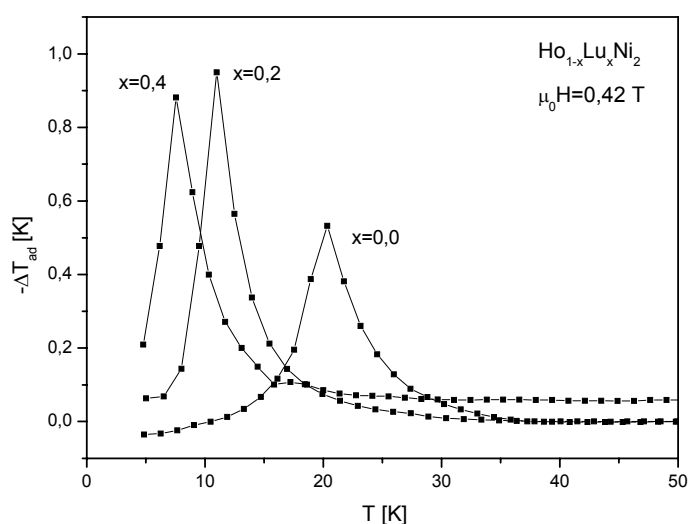
Rys. 4.50. Przebiegi zależności C_p w funkcji T dla poszczególnych roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$. Wewnątrz przedstawiono niskotemperaturowe przebiegi $C_p(T)$ w polu $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ oraz bez pola dla $T < 40 \text{ K}$.

Zmiany entropii magnetycznej w funkcji temperatury w zerowym i zewnętrznym polu magnetycznym równym 0,42 T pokazano odpowiednio na rys. 4.51a oraz 4.51b. Prezentowane na nich krzywe sporządzono w oparciu o relacje 2.19 rozdział 2.4. Wyliczenia pokazały, podobnie jak we wcześniejszych układach, że krzywe te nie osiągają maksymalnych wartości zgodnych z przewidywaniami teoretycznymi $S_{\max} = R\ln(17)$ w temperaturach przejść magnetycznych i dopiero w znacznie wyższych temperaturach następuje pewna ich stabilizacja.



Rys. 4.51. Przebiegi zmian entropii w funkcji temperatury dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$, w zerowym polu magnetycznym (a) oraz w zewnętrznym polu $\mu_0 H = 0,42$ T (b).

Efekt magnetokaloryczny oszacowano na podstawie relacji sugerowanych przez von Ranke [142]. Rysunek 4.52 prezentuje temperaturowe zależności $-\Delta T_{ad}(T)$ otrzymane dla roztworów $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ gdzie $x = 0,0; 0,2$ oraz $0,4$ uzyskane w zewnętrznym polu magnetycznym $0,42 \text{ T}$. Porównując otrzymane wyniki z wynikami odnoszącymi się do poprzednich roztworów uzyskane zmiany $-\Delta T_{ad}(T)$ dla poszczególnych roztworów stałych są nieznacznie większe i wynoszą odpowiednio dla $\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2 \sim 1,0 \text{ K}$ w $T = 12 \text{ K}$ oraz dla $\text{Ho}_{0,6}\text{Lu}_{0,4}\text{Ni}_2 \sim 0,9 \text{ K}$ w $T = 7,5 \text{ K}$. Mimo tych różnic, efekt ten także nie jest zadowalający, być może użycie wyższych zewnętrznych pól magnetycznych doprowadzi do uzyskania większych wartości $-\Delta T_{ad}(T)$.



Rys. 4.52. Temperaturowe zależności $-\Delta T_{ad}$ dla $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4$) zmierzone w $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$.

W tabeli 4.12 oprócz charakterystycznych temperatur Debye'a, które zostały wyliczone zgodnie z relacją 2.24 (rozdział 2.4) przedstawione zostały temperatury Curie i wartości $-\Delta T_{ad}$ dla poszczególnych próbek.

Tabela 4.12. Dane z pomiarów ciepła właściwego dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$

	HoNi_2	$\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,6}\text{Lu}_{0,4}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,4}\text{Lu}_{0,6}\text{Ni}_2$	$\text{Ho}_{0,2}\text{Lu}_{0,8}\text{Ni}_2$	LuNi_2
Θ_D [K]	283	282	281	280	279	278
T_C [K]	18	10	7	5	4	-
$-\Delta T_{ad}$ [K]	0,5	1,0	0,9	-	-	-

5. Wnioski

Głównym założeniem prezentowanej pracy było otrzymanie jednofazowych roztworów stałych, a następnie za pomocą analiz rentgenowskich określenie ich struktur krystalograficznych, wyznaczenie stałych sieciowych i przeprowadzenie obszernych badań nieznanych dotąd właściwości fizycznych uzyskanych roztworów stałych. Badania te miały na celu m.in. porównanie wpływu różnych magnetycznych rozcieńczalników na właściwości ferromagnetycznie uporządkowanych momentów magnetycznych holmu, a także miały być pomocne w określeniu najodpowiedniejszego magnetycznego rozcieńczalnika i najlepszej substancji referencyjnej dla HoNi_2 .

Poszczególne roztwory stałe otrzymywano metodą topienia wyjściowych składników w łuku elektrycznym w atmosferze argonu. Roztwory z serii Ho-Y-Ni uzyskano na drodze syntezy bezpośredniej, natomiast pozostałe układy wymagały przeprowadzenia syntezy pośredniej. Spośród otrzymanych związków wyjściowych na uwagę zasługuje ScNi_2 , o którym w przeciwieństwie do pozostałych jest bardzo mało wzmianek w literaturze, a jego właściwości fizyczne nie były znane.

Analizy rentgenowskie prowadzone w temperaturze pokojowej wykazały, że wszystkie badane próbki krystalizują w tym samym typie krystalograficznym, tworząc nadstrukturę, która jest pochodną regularnej fazy Lavesa C15 (grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$). We wszystkich przypadkach na dyfraktogramach rentgenowskich, poza refleksami należącymi do idealnej fazy Lavesa, widoczne są dodatkowe refleksy, którym to można przypisać indeksy, przy założeniu, że mamy do czynienia z dublowaniem komórki elementarnej we wszystkich kierunkach i tworzeniem nowej grupy przestrzennej $F\bar{4}3m$. Tworzenie nadstruktury jest związane prawdopodobnie z tym, że stosunek pomiędzy promieniami atomów, tworzących dany związek, jest większy niż dla idealnej fazy Lavesa, co oznacza, że komórka elementarna jest drastycznie naprężona i dopiero tworzenie wakansów w pozycjach 4a w powiększonej komórce pozwala na pewną relaksację. Z wyliczonych wartości stałych sieciowych dla poszczególnych układów okazuje się, że wraz ze wzrostem niemagnetycznego podstawnika w przypadku $\text{Ho}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_2$, gdzie $M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$, mamy do czynienia ze wzrostem wartości stałej sieciowej, przy czym dla roztworów z serii $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$ wzrost ten jest największy. Natomiast dla roztworów stałych z serii $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$, w przeciwieństwie do powyższych układów, obserwuje się spadek wartości stałej sieciowej wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego Lu. Jednakże w każdym przypadku zmiany stałych sieciowych w funkcji składu roztworów zach-

wują charakter zbliżony do liniowego. Odnosząc się do reguły Vegarda, można stwierdzić, że dla układów Ho-Y-Ni, Ho-La-Ni oraz Ho-Lu-Ni reguła ta jest zachowana. Wyjątek od tej reguły stanowi układ Ho-Sc-Ni, w którym to mamy do czynienia ze wzrostem wartości stałej sieciowej wraz ze wzrostem zawartości Sc. W modelu sztywnych kul (a takim modelem są też fazy Lavesa) można oczekiwać, że zastąpienie atomów Ho przez atomy Sc (o mniejszej średnicy), powinno skutkować zmniejszeniem rozmiarów komórki elementarnej. Model sztywnych kul, który w przypadku pojedynczych atomów lub też wielu związków binarnych przeważnie się sprawdza, w przypadku roztworów stałych Ho-Sc-Ni nie okazuje się być słuszny. Dane dotyczące promieni atomowych, stosunku pomiędzy tymi promieniami a także stałe sieciowe związków wyjściowych dla połączeń MNi_2 oraz $HoNi_2$ analizowanych w niniejszej pracy przedstawia tabela 5.1.

Tabela 5.1. Promienie atomowe (l.k. = 12) oraz jonowe (l.k. = 6) dla poszczególnych pierwiastków, wartości stosunków pomiędzy tymi promieniami oraz wartości stałych sieciowych dla połączeń MNi_2 oraz dla $HoNi_2$

pierwiastek		Sc	Y	La	Lu	Ho	Ni
promień	atomowy [nm]	0,164	0,18	0,187	0,172	0,174	0,124
	jonowy [nm]	0,081	0,093	0,116	0,085	0,089	0,06
związek		ScNi ₂	YNi ₂	LaNi ₂	LuNi ₂	HoNi ₂	
stosunek r_M/r_{Ni}	atomowy	1,32	1,45	1,51	1,39	1,40	
	jonowy	1,35	1,55	1,93	1,42	1,48	
stała sieciowa [nm]		1,445	1,435	1,472	1,411	1,427	

Z pomiarów podatności magnetycznej wyliczono wartość T_c dla związku wyjściowego $HoNi_2$ równą 17,6 K. Natomiast poszczególne związki wyjściowe, które posłużyły jako tzw. magnetyczne rozcieńczalniki dla tego związku, charakteryzują się właściwościami zbliżonymi do typowego paramagnetyka Pauliego, ich podatność magnetyczna jest niezależna od pola magnetycznego i nieznacznie zmienia się wraz z temperaturą, poza związkiem $LaNi_2$, gdzie zaobserwowano dość znaczną zależność χ_g od temperatury w mierzonym zakresie temperaturowym. Wartość podatności magnetycznej w temperaturze pokojowej dla poszczególnych rozcieńczalników wynosi odpowiednio ; $5,71 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ dla $ScNi_2$, $4,29 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ dla YNi_2 , $2,91 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ dla $LaNi_2$ oraz $2,77 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ dla $LuNi_2$.

Zastępowanie magnetycznego holmu niemagnetycznymi podstawnikami (M = Sc, Y, La, Lu), prowadzi do stopniowego obniżania temperatury uporządkowania magnetycznego

wraz ze wzrostem zawartości M we wszystkich układach. Jednak tylko w przypadku roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_2$ można oszacować wartość T_c , w mierzonym zakresie temperaturowym (4,2-290 K) dla składu, w którym zawartość Ho wynosi 20 %. Dla pozostałych układów możliwe jest oszacowanie wartości T_c dla składu, w którym zawartość Ho wynosi 40 %. Być może w przypadku tych układów dla bardziej rozcieńczonych roztworów stałych ($\text{Ho} < 40\%$), przejście magnetyczne ma miejsce w temperaturach niższych od 4,2 K, a świadczyć o tym mogą pomiary ciepła właściwego, w których to można zaobserwować pewne zmiany w charakterze krzywych $C_p(T)$ dla tychże składów w temperaturach niższych od 4,2 K. W związku z powyższym, dokładne określenie granicy perkolacji w poszczególnych układach jest niemożliwe. Można jedynie przypuszczać, że ma ona miejsce dla składów, w których zawartość magnetycznego holmu jest mniejsza od 10%.

Odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury, dla wszystkich roztworów stałych badanych w niniejszej pracy, spełnia prawo Curie-Weissa, co pozwala oszacować wartości paramagnetycznych temperatur Curie θ_p oraz efektywnych momentów magnetycznych μ_{eff} . W przypadku wszystkich układów, wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego podstawnika obserwuje się stopniowe obniżania wartości θ_p . Przy czym, dla układów Ho-Sc-Ni, Ho-La-Ni oraz Ho-Lu-Ni minimalne dodatnie wartości θ_p są widoczne dla roztworów, które zawierają 20 % holmu. Natomiast dla układu Ho-Y-Ni dla roztworów stałych o zawartości 20 % i 10 % Ho wartości θ_p są ujemne. Wartości efektywnych momentów magnetycznych, wyliczone w oparciu o doświadczalne stałe Curie uzyskane dla poszczególnych próbek i przeliczone na atom holmu, są zbliżone do wartości teoretycznej, wynoszącej $\mu_{\text{eff}}^{\text{Ho}} = 10,6\mu_B$. Wyjątkiem są jedynie roztwory stałe $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$, gdzie dla $x = 0,6; 0,2$ wartości te są niższe i wynoszą odpowiednio $9,6\mu_B/\text{Ho}$ oraz $9,5\mu_B/\text{Ho}$.

Pomiary namagnesowania pokazały, że w przypadku wszystkich próbek nasycenie ich nie jest osiągnięte w stosowanym maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym $\mu_0 H = 14\text{ T}$. Otrzymane wartości momentów nasycenia, w przeliczeniu na atom holmu dla związku wyjściowego HoNi_2 oraz dla słabo rozcieńczonych próbek ($x \leq 0,2$), są nieznacznie większe od wartości oczekiwanej w przypadku czystego holmu, natomiast dla próbek bardziej rozcieńczonych ($x \geq 0,6$) w układach Ho-Sc-Ni, Ho-Y-Ni oraz Ho-La-Ni wartości μ_s są niższe w odniesieniu do czystego Ho. Największe jednak odstępstwa są obserwowane dla roztworów z serii $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$, gdzie dla $x = 0,1$ oraz $x = 0,15$ wartości μ_s wynoszą odpowied-

nio $11,1 \mu_B/\text{Ho}$ oraz $10,8 \mu_B/\text{Ho}$, a dla pozostałych roztworów $0,2 \leq x \leq 0,6$ wartości $\mu_s [\mu_B/\text{Ho}]$ znacznie odbiegają od wartości przewidywanej i są o około $1,3 \mu_B/\text{Ho}$ niższe, a w przypadku $\text{Ho}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ni}_2$ o $3,1 \mu_B/\text{Ho}$.

Oдноśnie słabo rozcieńczonych roztworów można przypuszczać, że wpływ silnego pola magnetycznego powoduje indukowanie się resztkowego momentu magnetycznego na atomach niklu, co może być źródłem dodatkowego magnetyzmu w tych próbkach. Jednak ogólna tendencja do obniżania wartości momentów nasycenia wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznych podstawników sugeruje, że w badanych próbkach głównym źródłem magnetyzmu są elektrony f pochodzące od atomów Ho.

Pomiary magnetyczne pokazały, że w przypadku badanych roztworów stałych, wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego podstawnika mamy do czynienia ze stopniowym osłabianiem oddziaływań długozakresowych, przy czym najodpowiedniejszym, czyli najslabszym, diamagnetycznym rozcieńczalnikiem dla ferromagnetycznego związku HoNi_2 wydaje się być LuNi_2 . W przypadku roztworów stałych $\text{HoNi}_2\text{-MNi}_2$, gdzie $M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ zanik uporządkowania ferromagnetycznego jest widoczny dla stężenia M większego od 60 %, podczas gdy dla roztworów stałych $\text{HoNi}_2\text{-LuNi}_2$ uporządkowanie ferromagnetyczne jest obserwowane także dla roztworu $\text{Ho}_{0,2}\text{Lu}_{0,8}\text{Ni}_2$.

Opór właściwy w przypadku wszystkich badanych próbek mierzony w zakresie temperaturowym od 4,2 K do 80 K, obniża się monotonicznie wraz z obniżaniem temperatury. Zmiany w charakterze krzywych $\rho(T)$, świadczące o przejściach magnetycznych widoczne są jedynie dla związku wyjściowego HoNi_2 oraz dla jednego z roztworów stałych, tj. $\text{Ho}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Ni}_2$. Charakterystyczne temperatury T_c , oszacowane z położenia maksimum $\rho(T)$ dla tych próbek wynoszą odpowiednio 17 K dla HoNi_2 oraz 13 K dla $\text{Ho}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Ni}_2$. Dla pozostałych próbek nie widać znaczących zmian w charakterze krzywych $\rho(T)$ w mierzonym zakresie temperaturowym, które mogłyby świadczyć o wpływie istniejących w tychże roztworach uporządkowaniach magnetycznych na przebiegi $\rho(T)$. Być może, w bardzo słabo rozcieńczonych roztworach ($x \leq 0,1$), także i dla innych układów tj. Ho-Sc-Ni, Ho-La-Ni czy Ho-Lu-Ni na krzywych $\rho(T)$ możliwa byłaby obserwacja wpływu uporządkowania magnetycznego na przebieg $\rho(T)$. Spośród wszystkich układów jedynie dla Ho-Sc-Ni oraz Ho-Y-Ni obserwuje się wzrost wartości stosunku $\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$ wraz ze wzrostem zawartości niemagnetycznego podstawnika. Z analiz przebiegu $\rho(T)$ dla pozostałych układów widać, że nie ma prostej korelacji pomiędzy składem a otrzymanymi wartościami oporu właściwego w odpo-

wiednich temperaturach. Można to tłumaczyć tym, że zależność $\rho(T)$ dla próbek polikrystalicznych charakteryzuje się nie tylko zależnością związaną ze składem, ale także zależy od jakości i ilości pojedynczych krystalitów tworzących próbkę. W celu pełniejszej analizy właściwości elektrycznych, uzasadnionym wydaje się być wykonanie pomiarów na monokrystalach.

Pomiary ciepła właściwego potwierdzają, że w przypadku wszystkich rozcieńczalników, wraz ze wzrostem ich zawartości w poszczególnych roztworach stałych mamy do czynienia z obniżaniem temperatury uporządkowania magnetycznego. Oszacowane wartości temperatur Curie dla poszczególnych próbek są zbliżone do tych, jakie uzyskano z pomiarów magnetycznych. W przypadku najbardziej rozcieńczonych roztworów stałych, w których zawartość Ho $\leq 20\%$ na krzywych $C_p(T)$ w przeciwieństwie do pomiarów magnetycznych, widać nieznaczne zmiany w charakterze krzywych, które mogą świadczyć o istniejącym w tychże roztworach stałych uporządkowaniu magnetycznym. Jednak oszacowanie wartości T_c z tak niewielkiego maksimum jest stosunkowo trudne i obarczone byłoby dużym błędem. Ostatecznie dla układów Ho-Sc-Ni, Ho-Y-Ni oraz Ho-La-Ni z maksimum na krzywych zależności $C_p(T)$ wyznaczono wartości T_c dla maksymalnej zawartości Ho wynoszącej 40%. Natomiast w przypadku układu Ho-Lu-Ni oszacowanie wartości T_c możliwe jest także dla roztworu zawierającego 20% holmu. W przypadku wszystkich niemagnetycznych związków wyjściowych, z przebiegu zależności C_p/T vs T^2 otrzymano z niskotemperaturowego zakresu ($T < 10$ K) liniową zależność, co umożliwia oszacowanie wartości γ oraz temperatury Debye'a, a także pozwala na użycie tych związków jako tzw. materiałów referencyjnych dla poszczególnych roztworów stałych, celem wydzielenia części $C_{el+ph}(T)$ (patrz tabela 5.2). Jedyny wyjątek stanowi ScNi₂, gdzie wartości Θ_D oraz γ oszacowano przy użyciu funkcji Debye'a.

Tabela 5.2. Wartości γ oraz Θ_D dla niemagnetycznych związków wyjściowych otrzymane z niskotemperaturowych zależności $C_p/T(T^2)$

związek	ScNi ₂ (*)	YNi ₂	LaNi ₂	LuNi ₂
γ [mJ/molK]	7,8	6,9	6,6	6,6
Θ_D [K]	341	295	210	278

(*)dla ScNi₂ wartości oszacowano przy użyciu funkcji Debye'a.

Jednakże dla układu $\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$, odseparowanie części $C_{\text{el+ph}}(T)$ od całkowitego ciepła właściwego przy użyciu LaNi_2 dla próbek, gdzie $x \geq 0,4$ prowadzi do uzyskania ujemnych wartości $C_{\text{mag}}(T)$. Trudności związane z użyciem lantanu jako materiału referencyjnego dla magnetycznie uporządkowanych związków były widoczne także w pracy Bouviera [114] oraz Mori [105]. W związku z powyższym, dla roztworów tych, jako związek referencyjny użyty został LuNi_2 , co pozwoliło na otrzymanie pozytywnych wartości $C_{\text{mag}}(T)$. Związek ten posłużył także do oddzielenia $C_{\text{el+ph}}(T)$ w przypadku związku wyjściowego HoNi_2 i w odniesieniu do niego wyliczono wartość temperatury Debye'a dla HoNi_2 równą 283 K.

Próby wyznaczenia efektu magnetokalorycznego dla badanych próbek nie przyniosły obiecujących rezultatów. Jedynie dla HoNi_2 oraz dla słabo rozcieńczonych roztworów można zaobserwować pewne zmiany w zależnościach $-\Delta T_{\text{ad}}(T)$. Maksymalne wartości przy $\Delta H = 0,42 \text{ T}$ uzyskano dla roztworów ; $\text{Ho}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Ni}_2$ ($-\Delta T_{\text{ad}} = 1 \text{ K}$), $\text{Ho}_{0,6}\text{Lu}_{0,4}\text{Ni}_2$ ($-\Delta T_{\text{ad}} = 0,9 \text{ K}$). Wartości te nie są jednak zbyt wysokie, być może użycie silniejszych pól magnetycznych pozwoli uzyskać większe wartości.

Pomiary ciepła właściwego potwierdziły, że w przypadku związku HoNi_2 , najodpowiedniejszym materiałem referencyjnym jest LuNi_2 , co jest prawdopodobnie związane z nieznaną różnicą pomiędzy atomami Ho oraz Lu w odniesieniu do ich promieni atomowych oraz masy atomowej.

6. Zakończenie

W zakończeniu przedstawiono krótkie podsumowanie najistotniejszych wyników uzyskanych w prezentowanej pracy.

- a) Zbadano nieznanne dotąd właściwości fizyczne ScNi_2 : magnetyczne, elektryczne oraz cieplne.
- b) Po raz pierwszy przeprowadzona została synteza roztworów stałych o składzie $\text{Ho}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_2$, gdzie $M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$.
- c) Dla wszystkich próbek roztworów stałych stwierdzono istnienie nadstruktury regularnej fazy Lavesa C15.
- d) Określone zostały podstawowe właściwości fizyczne roztworów stałych: magnetyczne, elektryczne, cieplne.
- e) Ustalono, że granicą istnienia oddziaływań ferromagnetycznych dla roztworów stałych $\text{Ho}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_2$, gdzie $M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ jest $x \geq 40\%$, natomiast dla $M = \text{Lu}$ $x \geq 20\%$.
- f) Znaleziono podstawowe parametry magnetyczne: T_C , θ_p , μ_{eff} , μ_s .
- g) Potwierdzono, że źródłem silnych oddziaływań magnetycznych jest podsieć Ho.
- h) Znaleziono przesłanki o istnieniu indukowanego momentu magnetycznego na atomach niklu.
- i) Ustalono, że przewodnictwo elektryczne dla wszystkich badanych roztworów ma metaliczny charakter.
- j) Oszacowano wartości temperatur Debye'a Θ_D oraz współczynników γ .
- k) Wyodrębniono wkład magnetyczny $C_{\text{mag}}(T)$ oraz wkład elektronowo fononowy $C_{\text{el+ph}}(T)$ z ogólnego ciepła właściwego $C_p(T)$ dla poszczególnych roztworów.
- l) Związek LuNi_2 został uznany za najlepszy magnetyczny rozcieńczalnik i najlepszą substancją referencyjną dla HoNi_2 .
- m) Związek wyjściowy LaNi_2 w przeciwieństwie do pozostałych magnetycznych rozcieńczalników, które charakteryzowały się właściwościami zbliżonymi do typowego paramagnetyka Pauliego, wykazywał znaczną zależność χ_g od temperatury w mierzonym zakresie temperaturowym. Jest to prawdopodobnie jedna z przyczyn, iż LaNi_2 nie powinien być stosowany zarówno jako rozcieńczalnik jak i substancja referencyjna.

- n) Określono, że efekt magnetokaloryczny w przypadku powyższych roztworów w stosowanym zewnętrznym polu magnetycznym równym $\mu_0 H = 0,42 \text{ T}$ jest niewielki.

7. Literatura

- [1] A. Furrer, O. Vogt; *Physica B* 102 (1980) 157
- [2] T.Palewski, T.Mydlarz; *Physica B* 155 (1989) 245
- [3] M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan; *Z. Phys. Chem.* 179 (1993) 261
- [4] K.H.J. Buschow; *Ferromagnetic Materials*, Edited by E.P. Wohlfarth, Vol.1. North Holland, Amsterdam (1980)
- [5] R. Malik, P.L. Paulose, E.V. Sampathkumaran, S. Patil, V.Nagarajan; *Phys. Rev. B* 55 (1997) 8369
- [6] M. Mizumaki, K. Yano, I. Umehara, F. Ishikawa, K. Sato, N. Sakai, T. Muro; *Phys. Rev. B* 67 (2003) 132404
- [7] M.R. Ibarra, A.Del Moral, J.S. Abell; *J. Phys. Chem. Solids.* 45(7) (1984) 789
- [8] W.E. Wallace, E. Segal; *Rare Earth Intermetallics*, Edited by A.M. Alper, J.L. Margrave, A.S. Nowick, Academic Press, New York (1973)
- [9] W. Trzebiatowski; *Struktura metali*, PWN, Warszawa (1953)
- [10] O.D. McMasters, K.A. Gschneider; *Nucl. Metall.Ser.10* (1964) 93
- [11] R.C. Mansey, G.V. Raynor, I.R. Harris; *J. Less-Common Met.* 14 (1968) 329
- [12] E. Burzo, J.Laforest; *Int. J. Magn.* 3 (1972) 171
- [13] A.S. Markosyan; *Fiz. Tverd. Tela* 23 (1981) 1153
- [14] M.R. Ibarra, A. Del Moral; *Proc. Int. Conf. Magnetism of Rare-Earths and Actinides*, Bucharest, Romania 1 (1983) 92
- [15] A. Ślebarski; *J. Less-Common Met.* 141 (1988) L1
- [16] A.V. Klimenko, J. Seuntjens, L.L Miller, B.J. Beaudry, R.A. Jacobson, K.A. Gschneider; *J. Less-Common Met.* 144 (1988) 133
- [17] V. Paul-Boncour, C. Lartigue, A. Percheron-Guegan, J.C. Achard, J. Pannetier; *J. Less-Common Met.* 143 (1988) 301
- [18] A.F. Deutz, R.B. Helmholtz, A.C. Moleman, D.B. de Mooij, K.H.J. Buschow; *J. Less-Common Met.* 153 (1989) 259
- [19] M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, J.C.Achard; *J. Less-Common Met.* 161 (1990) L27
- [20] E. Gratz, A. Kottar, A. Lindbaum, M. Mantler, M. Latroche, V. Paul-Boncour, M. Acet, Cl. Barner, W.B. Holzapfel, V. Pacheco, K. Yvon; *J. Phys. Condens. Matter* 8 (1996) 8351

- [21] E. Gratz, E. Goremychkin, M. Latroche, G. Hilscher, M. Rotter, H. Müller, A. Lindbaum, H. Michor, V. Paul-Boncour, T. Fernandez-Diaz; *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 7893
- [22] R.P. Elliot; *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*, McGraw-Hill Book (1965)
- [23] K.H.J. Buschow, W.A.J.J. Velge; *J. Less Common Met.* 13 (1967) 11
- [24] J. M. Moreau, E. Parthé, D. Paccard; *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 747
- [25] W. Adams, J.M. Moreau, E. Parthé, J. Schweizer; *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 2697
- [26] E. Parthé, J.M. Moreau; *J. Less Common Met.* 53 (1977) 1
- [27] A.K. Grover, B.R. Coles, B.V.B. Sarkissian, H.E.N. Stone; *J. Less Common Met.* 86 (1982) 602
- [28] W.G. Moffatt; *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Genium Publ. Co., New York (1984)
- [29] R. Ballou, D. Gignoux, R. Lemaire, R. Mendia-Monterroso, J. Schweizer; *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57 (1986) 499
- [30] R. Ballou, D. Gignoux, R. Lemaire, J. Schweizer; *Acta Phys. Pol.* A71 (1987) 25
- [31] D. Gignoux, R. Lemaire, R. Mendia-Monterroso, J.M. Moreau, J. Schweizer; *Physica B* 130 (1985) 376
- [32] R. Ballou; Thesis, Univ. Grenoble (1987)
- [33] R.E.M. Monterroso; Thesis, Univ. Grenoble (1984)
- [34] J.H.N. Van Vucht, K.H.J. Buschow; *J. Less Common Met.* 46 (1976) 133
- [35] D.T. Cromer, A.C. Larson; *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 855
- [36] R. Lemaire; *Cobalt* 32 (1966) 132
- [37] Y. Khan; *Phys. Status Solidi (a)* 23 (1974) 425
- [38] Y. Khan; *Z. Metallkd.* 65 (1974) 489
- [39] S. Parviainen, S. Jaakkola; *EPS Conf. Abstr.* 1A (1975) 33
- [40] R.S. Perkins, S. Strässler; *Phys. Rev. B* 15 (1977) 477
- [41] H.R. Kirchmayer; *Z. Kristallogr* 124 (1967) 152
- [42] W.B. Pearson; *J. Less Common Met.* 96 (1984) 145
- [43] N. Okamoto, H. Nagai, H. Yoshie, A. Tsujimura, T. Hihara; *J. Magn. Magn. Mater.* 70 (1987) 299
- [44] H.R. Kirchmayer; *Z. Ange. Phys.* 27 (1969) 18
- [45] R.E. Watson, L.M. Bennet, M. Melamud; *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 3136
- [46] O.S. Zarechnyuk, P.I. Kripyakerich; *Kristallografiya* 12 (1967) 512
- [47] H. Yamada, K. Ohira; *J. Phys. Soc. Jpn.* 52 (1983) 3646

- [48] T.T.M. Palstra, J.A. Mydosh, G.J. Nieuwenhuys, A.M. Van der Kraan, K.H.J. Buschow; *J. Magn. Magn. Mater.* 36 (1983) 290
- [49] T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, K.H.J. Buschow; *J. Appl. Phys.* 55 (1989) 2367
- [50] T.T.M. Palstra, H.C.C. Werij, J.A. Mydosh, F.R. De Boer, K.H.J. Buschow; *Phys. F* 14 (1984) 1961
- [51] T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, K.H.J. Buschow; *Phys. Rev. B* 31 (1985) 4622
- [52] D. Givord, F. Givord, R. Lemaire; *J. De Physique Colloq.* 32 (1971) C1-668
- [53] T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara, H. Mitamura, K. Fukamichi, K. Murata; *J. Appl. Phys.* 76 (10) (1994) 6682
- [54] E.A. Skrabek, W.E. Wallace; *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1356
- [55] J. Farrell, W.E. Wallace; *Inorg. Chem.* 5 (1966) 105
- [56] H.R. Kirchmayer, E. Burzo, in: H.P.J. Wijn (Ed.), *Landolt-Börnstein, New Series III/19d2*, Berlin (1990)
- [57] M.A. Ruderman, C. Kittel; *Phys. Rev.* 96 (1954) 99
- [58] K.N.R. Taylor, M.I. Darby; *Physics of Rare Earth solids*, London (1972)
- [59] P.G. De Gennes; *Acad. Sci.* 247 (1958) 1963
- [60] P.G. De Gennes; *J. Phys. (Paris)* 23 (1962) 501
- [61] D. Gignoux, D. Schmitt; *J. Magn. Magn. Mater.* 100 (1991) 99
- [62] I.A. Campbell; *J. Phys. F: Metal. Phys.* 2 (1972) L47
- [63] E. Burzo; *Int. J. Magn.* 3 (1972) 161
- [64] D. Bloch, F. Chaisse, F. Givord, J. Voiron, E. Burzo; *J. Phys. (Paris)* 32 (1971) C1-659
- [65] E. Burzo, F. Domsa; *Phys. Status Solidi (b)* 51 (1972) K89
- [66] F. Givord, J.S. Shah, C.R. Hebd. Séan; *Acad. Sci. Paris B* 274 (1972) 923
- [67] R. Lemaire; *Cobalt* 33 (1966) 201
- [68] G. Petrich, L.R. Mossbauer; *Phys. Lett.* 26A (1968) 403
- [69] J. Voiron; Thesis, University of Grenoble (1973)
- [70] W. Steiner, E. Gratz, H. Ortbauer, H.W. Camen; *J. Phys.* F8 (1978) 1525
- [71] J.J.M. Franse, T.D. Hien, N.H.K. Ngan, N.H. Duc; *J. Magn. Magn. Mater.* 39 (1983) 275
- [72] K. Yoshimura, S. Hirowasa, Y. Nakamura; *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 2120
- [73] W. Fülling, K. Moeller, R. Vogel; *Z. Metallk.* 34 (1942) 254
- [74] K.H.J. Buschow; *J. Less Common Metals* 16(1968) 45

- [75] M.R. Ibarra, J.I. Arnaudas, P.A. Algarabel, A. Del Moral; *J. Magn. Magn. Mater.* 46 (1984) 167
- [76] A. Tari, R. Kuentzler; *J. Magn. Magn. Mater.* 53 (1986) 359
- [77] E. Burzo, D.P. Lazár; *Solid Stat Commun.* 18 (1976) 381
- [78] E.W. Pugh, B.R. Coles, A. Arrott, J.E. Goldman; *Phys. Rev.* 105 (1956) 814
- [79] J.S. Wollam, W.E. Wallace; *J. Phys. Chem. Solids* 13 (1960) 212
- [80] W.E. Wallace, T.V. Volkmann, R.S. Craig; *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970) 140
- [81] D. Gignoux, R. Lemaire, D. Paccard; *Phys. Lett.* 41A (1972) 187
- [82] I. Zoric, G.A. Thomas, R.D. Parks; *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973) 22
- [83] I. Nowik, B.D. Dunlap; *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 465
- [84] D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire; *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3878
- [85] D. Gignoux, F. Givord; *Solid Stat Commun.* 21 (1977) 499
- [86] D. Gignoux, F. Givord; *J. Magn. Magn. Mater.* 31-34 (1983) 217
- [87] A.S. Markosyan; *Fiz. Tverd. Tela.* 22 (1980) 3454
- [88] K.H. Mader, W.E. Wallace; *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1627
- [89] M.R. Ibarra, A. Del Moral, J.S. Abell; *J. Magn. Magn. Mater.* 46 (1984) 157
- [90] M.R. Ibarra, A. Del Moral; *J. Magn. Magn. Mater.* 83 (1990) 121
- [91] A.S. Markosyan; *Fiz. Metal. Metalloved.* 54 (1982) 1151
- [92] K.R. Lea, M.J.M. Leask, W.P. Wolf; *J. Phys. Chem. Solids* 33 (1962) 1381
- [93] K.W.H. Stevens; *Proc. Phys. Soc., London, Sect A* 65 (1952) 209
- [94] F.J.A.M. Greidanus, L.J. de Jongh, W.J. Huiskamp, A. Furrer, K.H.J. Buschow; *Physica B* 115 (1983) 137
- [95] E. Mühle, E.A. Goremychkin, I. Natkaniec; *J. Magn. Magn. Mater.* 81 (1989) 72
- [96] A. Castets, D. Gignoux, B. Hennion; *Phys. Rev. B* 25 (1982) 337
- [97] E.A. Goremychkin, I. Natkaniec, E. Mühle, O.D. Chistyakov; *J. Magn. Magn. Mater.* 81 (1989) 63
- [98] A.F. Deutz, H.B. Brom, C.D. Wentworth, W.J. Huiskamp, L.J. de Jongh, K.H.J. Buschow; *J. Magn. Magn. Mater.* 78 (1989) 176
- [99] E. Gratz, M.J. Zuckerman, in K.A. Gschneidner, L. Eyring (eds), *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam (1982) 117
- [100] T. Kasuya; *Progr. Theor. Phys.* 22 (1959) 227
- [101] I. Mannari; *Progr. Theor. Phys.* 22 (1959) 335
- [102] A. Ślebarski, J. Langen; *J. Less-Common Met.* 155 (1989) 141
- [103] J. Sakurai, Y. Tagawa, Y. Komura; *J. Magn. Magn. Mater.* 52 (1985) 205

- [104] E.S.R. Gopal, Specific Heats At Low Temperature, in : K. Mendelssohn, K.D. Timmerhaus (eds.), The International Cryogenics Monograph Series, Heywood Books, London (1966)
- [105] H. Mori, T. Satoh, H. Suzuki, T. Ohtsuka; *J. Phys. Soc. Japan* 51 (1982) 1785
- [106] H.H. Newmann, S. Nasu, R.S. Craig, N. Marzuk, W.E. Wallace; *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 2788
- [107] P.J. von Ranke, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneider; *Phys. Rev. B* 58, 18 (1998) 12110
- [108] H. Yamada, J. Inoue, M. Shimizu; *J. Phys.F: Met. Phys.*15 (1985) 169
- [109] P. Javorsky, G. Schaudy, T. Holubar, G. Hilscher; *Solid State Comm.* 91(3) (1994) 259
- [110] G.R. Stewart; *Ref. Sci. Instrum.* 54 (1983) 1
- [111] N. Hessel Andersen, H. Smith; *Phys. Rev. B* 19 (1979) 384
- [112] J.J. Melero, R. Burriel; *J. Magn. Magn. Mater.* 157/158 (1996) 651
- [113] J.J. Melero, R. Burriel, M.R. Ibarra; *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995)
- [114] M. Bouvier, P. Lethuillier, D. Schmitt; *Phys. Rev. B* 43 (1991) 13137
- [115] A. Takahashi, Y. Tokai, M. Sahashi, T. Hashimoto; *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 1023
- [116] J.A. Hoffman, A. Paskin, K.J. Tauer, R.J. Weiss; *J. Phys. Chem. Solids* 1 (1956) 45
- [117] A. Sahling, P. Frach, E. Hegenbarth; *Phys. Stat. Sol. (b)* 112 (1982) 243
- [118] M.A. Sa, J.B. Oliviera, J.M Machado de Silvia, I.R. Harris; *J. Less-Common Met.* 108 (1985) 263
- [119] O. Eriksson, L. Nordström, M.S.S. Brooks, B. Johansson; *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2523
- [120] E. Warburg; *Ann. Phys.* 13 (1881) 141
- [121] P. Debye; *Ann. Phys.* 81 (1926) 1154
- [122] W.F. Giaque; *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864
- [123] G.V. Brown; *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3673
- [124] X.Y Liu, J.A. Barclay, R.B. Gopal, M. Földeáki, R. Chahine, T.K. Bose, P.J. Schurer, J.L LaCombe; *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1630
- [125] X.Y Liu, J.A. Barclay, M. Földeáki, R.B. Gopal, , R. Chahine, T.K. Bose; *Adv. Cryog. Eng.* 42A (1997) 431
- [126] R.D. McMichael, R.D. Shull, L.J. Swartzendruber, L.H. Bennett; *J. Magn. Magn Mater.* 111 (1992) 29
- [127] L.H. Bennett, R.D. McMichael, L.J. Swartzendruber, R.D. Shull, R.D. Watson; *J. Magn. Magn Mater.* 104 (1992) 1094

- [128] R.D. Shull, Superconductivity and Its applications, edited by H.S. Kwok, D.T. Shaw, M.J. Naughton; AIP Conf. Proc. 273 AIP, New York (1993) 628
- [129] R.D. Shull, R.D. McMichael, J.J. Ritter; Nanostruct. Mater. 2 (1993) 205
- [130] Z.B. Guo, Y.W. Du, J.S. Zhu, H. Huang, W.P. Ding, D. Feng; Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1142
- [131] Y. Sun, X. Xu, Y. Zhang; J. Magn. Magn Mater. 219 (2000) 183
- [132] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner; Appl. Phys. Lett. 7 (1997) 3299
- [133] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner; Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4494
- [134] A.H. Morrish; The Physical Principles of Magnetism, Wiley, New York, (1965)
- [135] A.M. Tishin, K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky; Phys. Rev. B 59 (1999) 503
- [136] M.W. Zemansky; Heat and Thermodynamics, 5th edition, McGraw-Hill, NY, (1968)
- [137] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr.; Adv. Cryog. Eng. 42A (1997) 423
- [138] P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes, R.S. Sarthour; Phys. Rev. B 63 (2001) 184406
- [139] Г.Г. Девятых, Г.С. Бурханов; Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы, РАН, Москва „Наука” (1993)
- [140] T. Mydlarz; Praca Doktorska, „Własności magnetyczne roztworów stałych UV-UVI (V = P, As, VI = S, Se) w silnych polach magnetycznych i w niskich temperaturach”, Wrocław (1977)
- [141] T. Palewski, J. Ćwik, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, J. Klamut; Phys Metals and Metall. 99/1 (2005) S113
- [142] P.J.von Ranke, D.F. Grangeia, A. Caldas, N.A.de Oliveira; J. Apply. Phys. 93 (2003) 4055
- [143] J. Voiron, A. Berton, J. Chaussy; Phys. Lett. 50A (1974) 17
- [144] D. Bloch, D.L. Camphausen, J. Voiron, J. Ayasse, A. Berton, J. Chaussy; Compt. Rend. Acad. Sci. 275 (1972) 601
- [145] F.Garcia, M.R. Soares, A.Y. Takeuchi; J. Magn. Magn. Mater. 226-230 (2001).

8. Publikacje własne i prezentacje na konferencjach

Publikacje :

- ◆ J. Ćwik, T. Palewski, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, K. Nenkov : Some Physical Properties of ScNi₂. // *phys. stat. sol.(a)* **201/3** (2004) 445
- ◆ J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, N.V. Tristan, J. Warchulska, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov : Some physical properties of Y_xHo_{1-x}Ni₂ solid solutions. // *J. Alloys Comp.* **373/1-2**, (2004) 78
- ◆ J. Ćwik, T. Palewski, J. Klamut, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov : Heat capacity of the Lu_xHo_{1-x}Ni₂ solid solutions. // *Czech. J. Phys.* **54** (2004) D367
- ◆ J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, N. Kolchugina, H. Mäde : The effect of substitution of Lu for Ho on some physical properties of Lu_xHo_{1-x}Ni₂ solid solutions. // *Physica B* **358** (2005) 323
- ◆ J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, J. Klamut, H. Mäde : Specific heat of the Sc_xHo_{1-x}Ni₂ solid solutions. // *J. Magn. Magn. Mater.* 290-291 (2005) 651
- ◆ J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, J. Warchulska : The influence of Sc-substitution on some physical properties of Sc_xHo_{1-x}Ni₂ solid solutions. // *phys. stat. sol.(b)* **242/10** (2005) 1969
- ◆ J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, G.S. Burkhanov : Magnetic, electrical and thermodynamic properties of the La_xHo_{1-x}Ni₂ solid solutions. // *J. Alloys Comp.* **399/1-2** (2005) 7
- ◆ T. Palewski, J. Ćwik, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, J. Klamut : Magnetic properties and specific heat of MNi₂ compounds (M = Sc, Y, La, Lu, Ho). // *Phys. Metals and Metall.* **99/1** (2005) S113
- ◆ T. Palewski, N. V. Tristan, H. Drulis, J. Ćwik : Hydrogenation process of the Gd₃M (M = Ni or Co) intermetallic compound. // *J. Alloys Comp.* **404-406** (2005) 584
- ◆ J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov : Is LaNi₂ corresponding reference material for La_xHo_{1-x}Ni₂ solid solutions ? // *phys. stat. sol.(c)* (in print)
- ◆ T. Palewski, J. Ćwik, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, J. Warchulska : Influence of MNi₂ (M = Sc, Y, La, Lu) compounds on the ferromagnetism of HoNi₂-MNi₂ solid solutions. // *J. Magn. Magn. Mater.* (in print)

Konferencje :

- ◆ **J. Ćwik**, T. Palewski, J. Klamut, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov : Heat capacity of the $\text{Lu}_x\text{Ho}_{1-x}\text{Ni}_2$ solid solutions. // 12th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'04), 12-15 July 2004, Kosice, Slovakia.
- ◆ **T. Palewski**, J. Ćwik, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, J. Klamut : Magnetic properties and specific heat of MNi_2 compounds ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Ho}$). // 2nd Euro-Asian Symposium „Trends in Magnetism” (EASTMAG) 24-27 August 2004, Krasnoyarsk, Russia.
- ◆ J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, J. Klamut, **H. Mäde** : Specific heat of the $\text{Sc}_x\text{Ho}_{1-x}\text{Ni}_2$ solid solutions. // Joint European Magnetic Symposia (JEMS'04) 5-10 September 2004, Dresden, Germany.
- ◆ T. Palewski, N. V. Tristan, H. Drulis, **J. Ćwik** : Hydrogenation process of the Gd_3M ($M = \text{Ni}$ or Co) intermetallic compound. // International Symposium on Metal-Hydrogen Systems Fundamental and Applications, 5-10 September 2004, Cracow, Poland.
- ◆ **J. Ćwik**, T. Palewski, K. Nenkov : Is LaNi_2 corresponding reference material for $\text{La}_x\text{Ho}_{1-x}\text{Ni}_2$ solid solutions ? // The European Conference Physics of Magnetism'05, 24-27 June 2005 Poznań, Poland.
- ◆ **T. Palewski**, J. Ćwik, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, J. Warchulska : Influence of MNi_2 ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$) compounds on the ferromagnetism of $\text{HoNi}_2\text{-MNi}_2$ solid solutions. // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 25-30 June 2005, Moscow, Russia.

Wytłuszczonym drukiem zaznaczono osoby prezentujące.