

Specifični toplinski efekt $Y_{h_x}Y_1-x_{in}Cu_4$ sistema slitina

Puntijar, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2005

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:985925>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-10**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROF. FIZIKE

PETRA PUNTIJAR

Diplomski rad

SPECIFIČNI TOPLINSKI KAPACITET
 $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_4$ SISTEMA SLITINA

Voditelj diplomskog rada: dr.sc. Ivica Aviani

Ocjena diplomskog rada: izvrstan (5)

Povjerenstvo:

1. Miroslav Požek

2. Ivica Aviani

3. Gorjana Jerbić-Zorc

Datum polaganja: 30. lipnja 2005.

Zagreb, 2005

Mojim roditeljima

*Zahvaljujem dr.D. Starešiniću, dr.K. Biljaković i
dr.I. Avianiju na pomoći tijekom izrade diplomskog rada.*

SADRŽAJ

1	Uvod	1
2	Toplinski kapacitet	2
2.1.	Što je toplinski kapacitet	2
2.2.	Toplinski kapacitet kristalne rešetke: klasični pristup	4
3	Doprinosi toplinskom kapacitetu metala	5
3.1.	Fononski doprinos	5
3.2.	Elektronski doprinos	10
3.3.	Magnetski doprinos	13
4	Elementi s nepopunjenim orbitalama	15
4.1.	Lantanidi	15
4.2.	Iterbij	18

5	<i>Teški fermioni</i>	20
5.1.	<i>Kondo efekt</i>	20
5.2.	<i>Fluktuacije valencije</i>	22
5.3.	<i>$Yb_xY_{1-x}InCu_4$ sustav</i>	24
6	<i>Eksperimentalni dio</i>	27
6.1.	<i>Metode mjerenja toplinskog kapaciteta</i>	27
6.2.	<i>Eksperimentalni uređaj za mjerenja toplinskog kapaciteta</i>	29
6.3.	<i>Mjerenja</i>	33
7	<i>Diskusija</i>	37
8	<i>Unutarnja energija i toplinski kapacitet u nastavi fizike</i>	45
9	<i>Zaključak</i>	48
10	<i>Literatura</i>	49

1 UVOD

U zadnjih pedeset godina tehnologija dobivanja lantanida i aktinida, elemenata s magnetskim svojstvima, omogućila je intenzivnija istraživanja metala koji sadrže te elemente. Svojstva ovih sistema (Fisk et al. 1988) nastaju kao rezultat složenih međudjelovanja magnetskih iona s vodljivim elektronima (Kondo interakcije), njihovim međudjelovanjem Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida interakcijom (RKKY) te fluktuacijom njihove valencije. Ovi materijali se danas istražuju i zbog mogućnosti sinteze novih materijala sa svojstvima pogodnim za razne primjene. Na primjer, za termoelektrične uređaje visoke efikasnosti, senzore i sl..

Efektivna elektronska masa nekih slitina iterbija (Yb), cerija (Ce) i urana (U), dobivena iz mjerenja niskotemperaturne elektronske specifične topline i susceptibilnosti, stotine je puta veća od mase slobodnog elektrona. To novo stanje rezultat je jako koreliranog stanja elektrona.

Iterbij i europij trebaju vrlo malu energiju za popunjavanje 4f orbitale, pa pokazuju valentnu nestabilnost, a fluktuacije valencije drastično se odražavaju na njihova elektronska i magnetska svojstva.

Otkad je otkriven valentni fazni prijelaz u YbInCu₄ (Felner 1986.) ovaj spoj je postao predmetom mnogih znanstvenih istraživanja (Sarraf 1999.). To je dugi niz godina bio jedini spoj s valentnim prijelazom pri sobnom tlaku. YbInCu₄ ima valentni prijelaz na 40K pri čemu dolazi do redukcije valencije te pojave teškofermionskog stanja.

U visokotemperaturnoj fazi on je loš vodič koji pokazuje paramagnetska svojstva. Za magnetska svojstva odgovoran je ion Yb.

Potpuno razumijevanje ovog faznog prijelaza ne postoji ni danas. Ni sama visokotemperaturna faza dosad nije dovoljno istražena. Nije sasvim određeno niti kolika je Kondo temperatura u visokotemperaturnoj fazi (smatra se da je oko 20 K) kao ni utjecaj kristalnog polja na elektronska stanja Yb iona. Razlog tomu leži prvenstveno u tome što su ti efekti uočljivi tek na niskim temperaturama na kojima se uzorak nalazi u drugoj fazi.

Dopiranjem nemagnetskim itrijem (Y), temperatura faznog prijelaza se snižava. Spoj s 50% Y nema fazni prijelaz i do najnižih mjerenih temperatura je u visokotemperaturnoj fazi (Očko 2003.). To nam omogućava proučavanje magnetske faze ovog spoja na niskim temperaturama.

2 TOPLINSKI KAPACITET

Toplinski kapacitet tijela jednak je omjeru privedene topline ΔQ i promjene temperature ΔT

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.1)$$

tj. jednak je toplini potrebnoj da tijelu povisimo temperaturu za jedan stupanj. *Toplinski kapacitet je funkcija temperature*. Više o tome može se pročitati u poglavlju 8.

2.1. ŠTO JE TOPLINSKI KAPACITET

Zanima nas kako se tijelo zagrijava pri konstantnom tlaku ili volumenu. To ćemo odrediti preko *prvog zakona termodinamike*

$$dQ = dU + PdV \quad (2.2)$$

koji izriče da je *toplina oblik energije i da pri termodinamičkim procesima energija ostaje sačuvana tj. toplina koju dovodimo tijelu dijelom povećava njegovu unutarnju energiju dU , a dijelom vrši rad pdV* .

Bez utjecaja vanjskih polja, unutarnja energija određena je tlakom, volumenom i temperaturom.

Pri stalnom tlaku, unutarnju energiju možemo izraziti kao funkciju volumena i temperature pa (2.2) možemo napisati u obliku:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (2.3)$$

Dobivamo da je toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.4)$$

Ako je u procesu tlak konstantan, dobivamo:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.5)$$

Toplinski kapacitet je ekstenzivna termodinamička veličina. On je proporcionalan s količinom tvari.

Zato uvodimo *specifični toplinski kapacitet*.

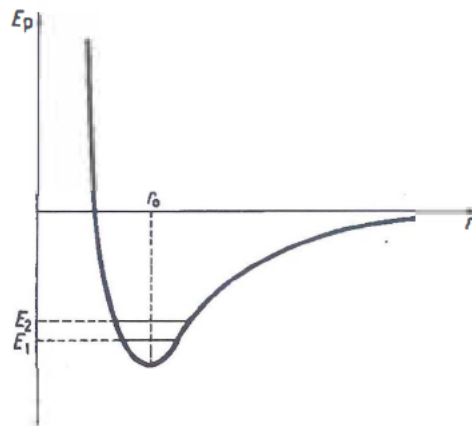
Označimo li masu tijela s m , dobivamo specifični toplinski kapacitet:

$$c_p = \frac{C_p}{m} \quad (2.6)$$

Specifični toplinski kapacitet je bitno svojstvo materijala, ovisi o građi, a ne o količini tvari.

2.2. TOPLINSKI KAPACITET KRISTALNE REŠETKE: KLASIČNI PRISTUP

U kristalima atomi titraju oko svojih ravnotežnih položaja. Dok su amplitude titranja male, titranje je harmoničko. Na slici 2.1. koja prikazuje krivulju potencijalne energije kao funkciju udaljenosti između atoma vidi se da je za male energije potencijal paraboličan tj. titranje je harmoničko.



Slika 2.1. Krivulja potencijalne energije kao funkcija udaljenosti između atoma (Šips 1991.)

Ako imamo kristal u kojem N atoma harmonično titra oko ravnotežnog položaja, titranje svakog od njih u prostoru možemo rastaviti na tri međusobno okomita smjera.

Prosječna energija klasičnog jednodimenzionalnog harmoničkog oscilatora određena je izrazom:

$$\overline{E} = k_B T \quad (2.7)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, a T temperatura. Svaki jednodimenzionalni harmonički oscilator ima tri stupnja slobode. Množeći prosječnu energiju harmoničkog oscilatora s ukupnim brojem stupnjeva slobode $3N$ svih oscilatora dobivamo unutarnju energiju sustava

$$U = 3N\overline{E} = 3Nk_B T \quad (2.8)$$

Derivacijom unutarnje energije po temperaturi (2.4.), dobivamo da je toplinski kapacitet

$$C_V = 3Nk_B \quad (2.9)$$

Ovaj rezultat su eksperimentalnim putem dobili *P.L. Dulong* i *A.T. Petit* (1819.)

3 DOPRINOSI TOPLINSKOM KAPACITETU METALA

Glavni doprinosi specifičnom toplinskom kapacitetu su elektronski i fononski doprinos. Osim ta dva doprinosa, u našem uzorku bitan je i magnetski doprinos koji se očituje kao Schottkyeva anomalija. U ovom poglavlju ćemo razmatrati ta tri doprinosa specifičnom toplinskom kapacitetu.

3.1. FONONSKI DOPRINOS

Titranje kristalne rešetke možemo opisati mnoštvom kvantno-mehaničkih harmoničkih oscilatora.

Energijski spektar linearnog harmoničkog oscilatora tada je:

$$E_n = \frac{\hbar\omega}{2} + n\hbar\omega \quad n = 0,1,2,\dots \quad (3.1)$$

Prvi član opisuje energiju osnovnog stanja, a drugi energiju pobuđenja.

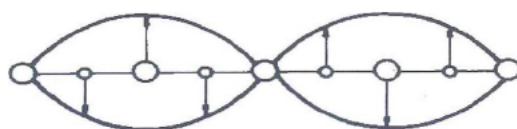
Prosječna energija pobuđenja harmoničkog oscilatora, s obzirom na osnovno stanje, jednaka je produktu prosječne vrijednosti kvantnog broja $n(\omega)$ i energijskog kvanta $\hbar\omega$:

$$\overline{E}_n(\omega) = \overline{n}(\omega)\hbar\omega \quad (3.2)$$

Ovaj izraz možemo interpretirati kao energiju $n(\omega)$ jednakih čestica od kojih svaka ima energiju $\hbar\omega$. Te čestice nazivamo *fononima*. Energija fonona je $\hbar\omega$, a njegov impuls $\hbar k$. Broj fonona na određenom energetskom nivou opisana je *Planckovom funkcijom*:

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (3.3)$$

Einsteinov model je dobra aproksimacija za opisivanje optičkog titranja. Zamislimo da u kristalu imamo atome različitih masa nabijene naboje istog iznosa, ali suprotnog predznaka. Pri titranju suprotnog naboja s pomakom u fazi mijenja se iznos električnog dipola. Električno polje elektromagnetskog vala razdvaja atome suprotnog naboja. Zato o tim titranjima ovisi permitivnost koja određuje optička svojstva sustava (*slika 3.1*). Frekvencija tih titranja slabo ovisi o valnom vektoru.



Slika 3.1. Prikaz optičkog titranja atoma u kristalu gdje su atomi različitih masa nabijeni naboje istog iznosa, ali suprotnog predznaka. Pri titranju suprotnog naboja s pomakom u fazi mijenja se iznos električnog dipola (Šips 1991.).

A. Einstein je pretpostavio da frekvencija titranja harmoničkog oscilatora ne ovisi o valnom vektoru.

Pri temperaturi T prosječna energija toplinskog pobuđenja harmoničkog oscilatora (3.2) frekvencije ω iznosi

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (3.4)$$

Pripisujući svim oscilatorima istu frekvenciju ω , za ukupnu unutarnju energiju pobuđenja (2.8) dobivamo:

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (3.5)$$

Derivacijom unutarnje energije po temperaturi, dobivamo toplinski kapacitet

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (3.6)$$

U graničnom području visokih temperatura tj. kada je $k_B T \gg \hbar\omega$, eksponencijalnu funkciju možemo razviti u red

$$e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = 1 - \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \dots \quad (3.7)$$

Za toplinski kapacitet dobivamo:

$$C_V = 3Nk_B \quad (3.8)$$

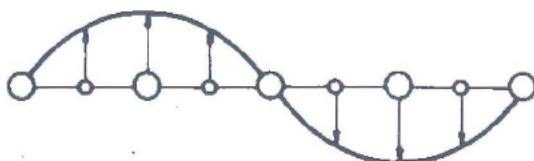
što odgovara Dulong-Petitovu pravilu (2.9).

U granici niskih temperatura tj. kada je $k_B T \ll \hbar\omega$, eksponencijalni član u nazivniku je mnogo veći od jedan. Tada je približno:

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (3.9)$$

Pri visokim temperaturama *Einsteinov model* je u skladu s *Dulong-Petitovim pravilom* prema kojem toplinski kapacitet kristala ne ovisi o temperaturi. Snižanjem temperature smanjuje se toplinski kapacitet i u granici apsolutne nule pada na nulu. To je u skladu s trećim zakonom termodinamike. Međutim, mjerenja pokazuju da je u blizini apsolutne nule toplinski kapacitet kristalne rešetke proporcionalan s trećom potencijom temperature, a Einsteinova teorija predviđa njegov eksponencijalni pad prema nuli.

Debyeov model je dobra aproksimacija za opisivanje akustičkih titranja. Zamislimo da imamo atome koji svi titraju približno istom frekvencijom. Titranjem atoma u fazi (slika 3.2.) rešetkom se prenose zvučni valovi, pa govorimo o akustičkom titranju.



Slika 3.2. Prikaz akustičkog titranja atoma gdje svi atomi titraju približno istom frekvencijom. Titranjem atoma u fazi rešetkom se prenose zvučni valovi (Šips 1991.).

Debyeov model zamjenjuje vibracijski spektar linearnom disperzijskom relacijom

$$\omega = kv \quad (3.10)$$

tj. kreće od pretpostavke da je iznos valnog vektora ($k=2\pi/\lambda$) proporcionalan s frekvencijom titranja. Faktor proporcionalnosti v jednak je brzini zvuka u kristalu.

Na visokim temperaturama, $T \gg \theta_D$, gdje je Debyeova temperatura θ_D ($k_B\theta_D = \hbar\omega_D = \hbar vk_D$), ovaj model daje graničnu vrijednost

$$C_V = 3Nk_B \quad (3.11)$$

što je zapravo Dulong-Petitovo pravilo.

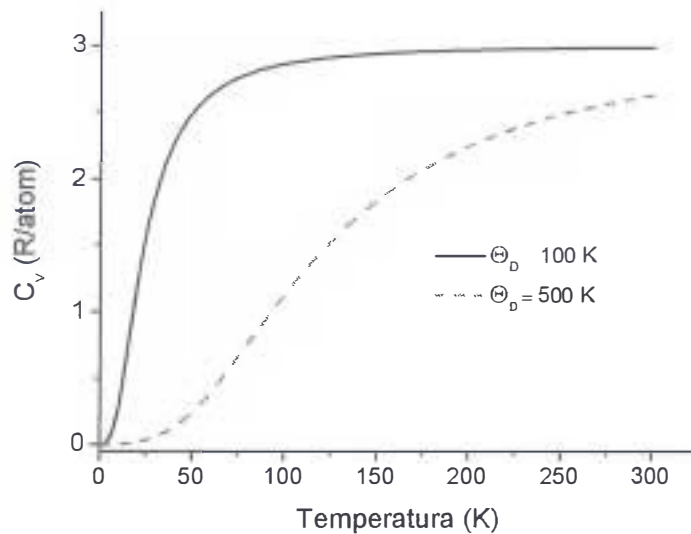
Pri temperaturama mnogo nižim od Debyeove temperature $T \ll \theta_D$ unutarnja energija približno iznosi

$$U = \frac{3\pi^4 Nk_B T}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (3.12)$$

Derivacijom unutarnje energije po temperaturi dobivamo za toplinski kapacitet:

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (3.13)$$

Pri niskim temperaturama toplinski kapacitet kristalne rešetke proporcionalan je s trećom potencijom temperature. Taj rezultat potvrđuju mjerenja kao što se vidi i na slici 3.3.



Slika 3.3. Prikaz Debyeovog doprinosa toplinskom kapacitetu kristalne rešetke za dvije različite Debyeve temperature. Pri niskim temperaturama toplinski kapacitet kristalne rešetke proporcionalan je s trećom potencijom temperature.

3.2. ELEKTRONSKI DOPRINOS

Svako kvantno stanje može prihvatiti samo jedan fermion pa će na apsolutnoj nuli fermioni popunjavati najniža dostupna stanja. Tu zakonitost opisuje *Paulijevo načelo*. Na svakom energetsom nivou mogu se popuniti samo dva stanja.

Elektroni imaju spin $s = \frac{1}{2}$, pa ta stanja mogu biti $s(\uparrow)$ i $s(\downarrow)$. Kvantni efekti rastu sniženjem temperature. Elektroni se u metalu ponašaju prema *Fermi – Diracovoj statistici* za koju je vjerojatnost zaposjedanja pojedinog nivoa dana izrazom:

$$\rho(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (3.15)$$

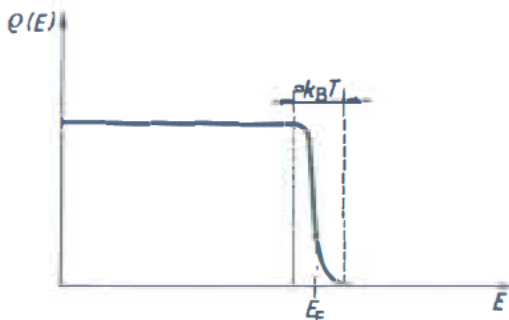
E_F je Fermijeva energija. Na apsolutnoj nuli Fermijevoj energiji odgovara maksimalna brzina elektrona:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e} \quad (3.14)$$

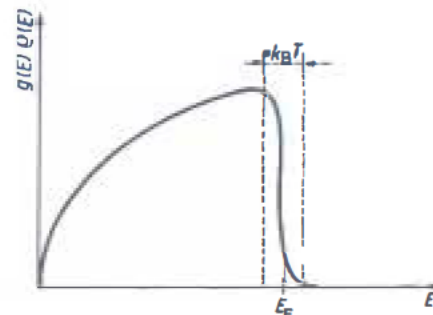
gdje je k_F Fermijev valni vektor, a m_e masa elektrona.

Pri svim temperaturama za koje su Fermijeve energije mnogo veće od termičke energije $T \ll E_F/k_B$, fermionski plin je *degeneriran*.

Na *slici 3.4.* i *slici 3.5.* (Šips 1991.) prikazane su $\rho(E)$ funkcija raspodjele i $g(E)\rho(E)$ gustoća zauzetih stanja u degeneriranom Fermijevu plinu.



Slika 3.4. Funkcija raspodjele u degeneriranom Fermijevu plinu



Slika 3.5. Gustoća zauzetih stanja u degeneriranom Fermijevu plinu

Samo mali postotak elektrona pridonosi toplinskom kapacitetu metala, i to u širini $k_B T$ oko Fermijeva nivoa, kao što je prikazano na slici.

Toplinski kapacitet elektronskog plina u metalima bitno ovisi o gustoći stanja, a proporcionalan je s temperaturom:

$$C_V = \frac{\pi^2 k_B^2 g(E_F)}{3} T = \gamma T \quad (3.16)$$

gdje je γ koeficijent proporcionalnosti

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2 g(E_F)}{3} \quad (3.17)$$

Elektronski doprinos se može odrediti iz niskotemperaturnog toplinskog kapaciteta, gdje je elektronski doprinos veći od fononskog. Toplinski kapacitet metala možemo napisati kao zbroj elektronskog i fononskog doprinosa.

Pri niskim temperaturama, $T \ll \theta_D$, toplinski kapacitet fonona je proporcionalan s trećom potencijom temperature pa slijedi:

$$C_V^{TOT} = \beta T^3 + \gamma T \quad (3.18)$$

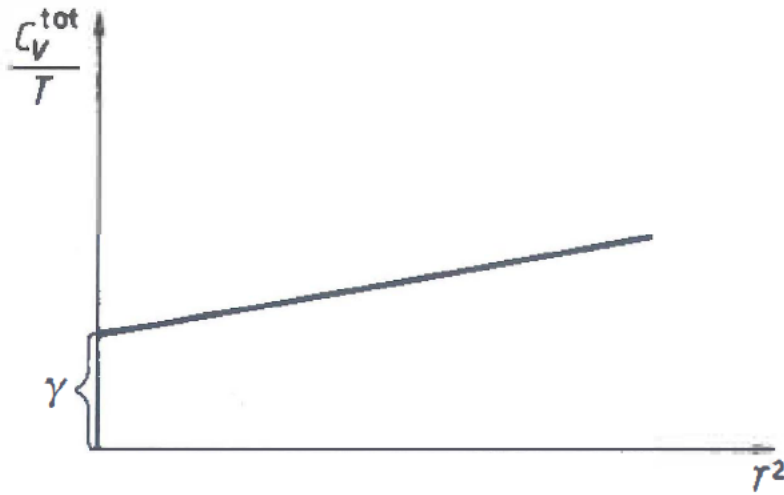
gdje je parametar

$$\beta = \frac{12\pi^4 N k_B}{5\theta^3} \quad (3.19)$$

Pri visokim temperaturama, $T \gg \theta_D$, toplinski kapacitet fonona jednak je $3Nk_B$ pa slijedi:

$$C_V^{TOT} = 3Nk_B + \gamma T \quad (3.20)$$

Što je temperatura niža, omjer elektronskog i fononskog doprinosa postaje veći.

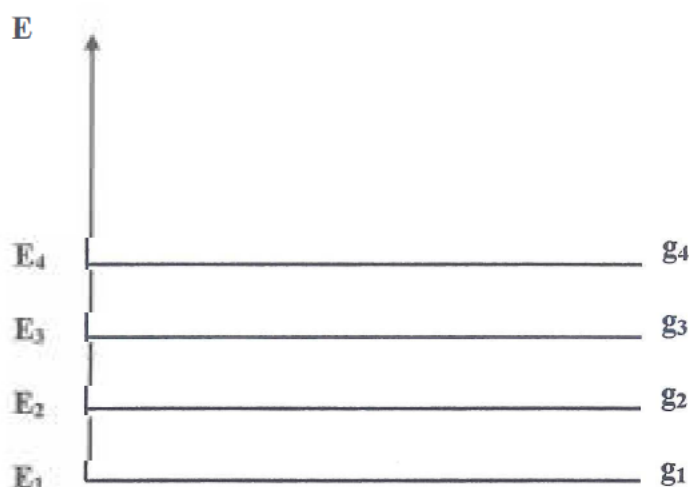


Slika 3.6. Prikaz ovisnosti C_V^{tot}/T o T^2 u metalima. Odsječak na osi y je elektronski doprinos γ dok je nagib pravca fononski doprinos β (Šips 1991.).

Na slici 3.6. je prikaz ovisnosti C_V^{tot}/T o T^2 u metalima na niskim temperaturama. Odsječak na osi y je elektronski doprinos γ , dok je nagib pravca fononski doprinos β .

3.3. MAGNETSKI DOPRINOS

Imamo sustav izgrađen od N jednakih čestica smještenih u energetske nivoe E_1, E_2, \dots . Broj kvantnih stanja u nekom nivou označavamo sa g_1, g_2, \dots (slika 3.7.)



Slika 3.7. Prikaz energetskih nivoa E_1, E_2, \dots . Broj kvantnih stanja u nekom nivou označavamo sa g_1, g_2, \dots . Doprinos energije i -tog nivoa dobije se tako da se E_i pomnoži s vjerojatnošću zaposjedanja i -tog nivoa.

Vjerojatnost zaposjedanja i -tog nivoa je omjer Boltzmannovog faktora za taj nivo i sume svih Boltzmannovih faktora.

Doprinos energije i -tog nivoa dobije se tako da se E_i pomnoži s vjerojatnošću zaposjedanja i -tog nivoa.

Prosječna energija je

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i g_i e^{-E_i / \tau}}{\sum_i g_i e^{-E_i / \tau}} \quad (3.21)$$

gdje je $\tau = k_B T$.

Ukupna energija sustava je

$$U = N \bar{E} \quad (3.22)$$

Ako imamo samo dva nivoa, za prosječnu energiju dobivamo:

$$\bar{E} = \frac{E_1 g_1 e^{-E_1/\tau} + E_2 g_2 e^{-E_2/\tau}}{g_1 e^{-E_1/\tau} + g_2 e^{-E_2/\tau}} \quad (3.23)$$

Neka je $E_1 = 0$ i $E_2 = E$. Slijedi da je prosječna energija

$$\bar{E} = \frac{E g_2 e^{-\frac{E}{\tau}}}{g_1 + g_2 e^{-\frac{E}{\tau}}} \quad (3.24)$$

Unutarnja energija sustava tada će biti jednaka umnošku broja nezavisnih čestica N i prosječne energije jedne čestice \bar{E}

$$U = N\bar{E} = \frac{N E g_2 e^{-\frac{E}{\tau}}}{g_1 + g_2 e^{-\frac{E}{\tau}}} \quad (3.25)$$

Toplinski kapacitet dobijemo kao derivaciju unutarnje energije po temperaturi. Za slučaj $g_1 = g_2$ dobivamo:

$$C_V = N k_B \left(\frac{E}{\tau} \right)^2 \frac{e^{-\frac{E}{\tau}}}{\left(e^{-\frac{E}{\tau}} + 1 \right)^2} \quad (3.26)$$

Za jedan mol tvari vrijedi $N = N_A$, gdje je N_A Avogadrova konstanta, pa u izrazu (3.26) stavljamo $N k_B = R$. Toplinski kapacitet ima maksimum s temperaturom vrijednosti. Taj maksimum nazivamo *Schottkyevom anomalijom*. On nam omogućava nalaženje energetske nivoa u čvrstim tvarima. U našem uzorku Yb ion može biti u različitim stanjima što daje anomaliju. Osim fononskog doprinosa u našem uzorku $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ očekujemo elektronski i magnetski doprinos specifičnom toplinskom kapacitetu. Magnetski doprinos je doprinos magnetskih stupnjeva slobode iona iterbija. O tome se može više pročitati u poglavlju 7.

4 ELEMENTI S NEPOPUNJENIM ORBITALAMA

U periodnom sustavu nalazimo elemente koji prvo popunjavaju vanjske orbitale, a zatim unutarne $3d$, $4f$ ili $5f$ orbitale. To su elementi s nepopunjenim orbitalama. Ovdje spadaju prijelazni metali koji nemaju popunjene $3d$ orbitale, aktinidi koji nemaju popunjene $5f$ orbitale i lantanidi koji nemaju popunjene $4f$ orbitale. Zbog nepopunjenih unutarnjih orbitala ti elementi imaju magnetska svojstva. U ovom poglavlju govorit ćemo o lantanidima.

4.1. LANTANIDI

Lantanidi ili *rijetke zemlje* su dobili naziv prema elementu lantanu. Niz započinje s lantanom te se nastavlja sve do iterbijaja:

La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb

pri čemu lantan (La) ima potpuno praznu $4f$ orbitalu, dok iterbij (Yb) ima 14 elektrona u $4f$ ljuski kao što je prikazano u *Tablici 1*.

Elektroni u nekoj atomskoj ljusci zaposjedaju određene orbitale prema *Hundovim pravilima koja glase:*

1. Vrijednost ukupnog spina S je maksimalna koliko dozvoljava princip isključenja
2. Vrijednost orbitalnog angularnog momenta L je maksimalna i konzistentna s iznosom S
3. Vrijednost ukupnog angularnog momenta J jednaka je $L \mp S$

Zbog interakcije izmjene (kombinacija Coulombove interakcije i principa isključenja), energija elektrona istog spina je manja tj. prosječna potencijalna energija je manje pozitivna za paralelne spinove nego za antiparalelne. Prvo pravilo uključuje i princip isključenja koje spriječava da dva elektrona istog spina budu u istome kvantnom stanju.

Treće pravilo je posljedica spinsko-orbitalne interakcije: za pojedini elektron, energija je najniža kada je spin antiparalelan s orbitalnim angularnim momentom. Zbog principa isključenja, kada je ljuska više od pola puna, mjesto najniže energije ima spin paralelan s orbitalom.

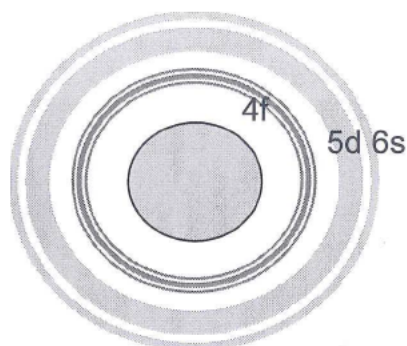
Naziv elementa	Simbol	Redni broj	Vjerojatna elek. konfiguracija
<i>Lantan</i>	<i>La</i>	57	$5d^1 6s^2$
<i>Cerij</i>	<i>Ce</i>	58	$4f^1 5d^1 6s^2$
<i>Praseodimij</i>	<i>Pr</i>	59	$4f^2 5d^1 6s^2$
<i>Neodimij</i>	<i>Nd</i>	60	$4f^3 5d^1 6s^2$
<i>Prometij</i>	<i>Pm</i>	61	$4f^4 5d^1 6s^2$
<i>Samarij</i>	<i>Sm</i>	62	$4f^5 5d^1 6s^2$
<i>Europij</i>	<i>Eu</i>	63	$4f^7 6s^2$
<i>Gadolinij</i>	<i>Gd</i>	64	$4f^7 5d^1 6s^2$
<i>Terbij</i>	<i>Tb</i>	65	$4f^8 5d^1 6s^2$
<i>Disprozij</i>	<i>Dy</i>	66	$4f^9 5d^1 6s^2$
<i>Holmij</i>	<i>Ho</i>	67	$4f^{10} 5d^1 6s^2$
<i>Erbij</i>	<i>Er</i>	68	$4f^{11} 5d^1 6s^2$
<i>Tulij</i>	<i>Tm</i>	69	$4f^{12} 5d^1 6s^2$
<i>Iterbij</i>	<i>Yb</i>	70	$4f^{14} 6s^2$

Tablica 1. Vjerojatne elektronske konfiguracije izoliranih atoma lantanida

Ioni lantanida imaju jako slična kemijska svojstva, dok im magnetska svojstva ovise o popunjenosti f ljuske (slika 4.1.).

Prvo im se puni peta i šesta ljuska s tri elektrona ($5d^1$ i $6s^2$), osim kod europija i iterbija, kod kojih u nekim situacijama mogu biti angažirana samo dva elektrona ($6s^2$). Kod njih valencija fluktuiraju između vrijednosti +2 i +3.

atom rijetkih zemalja



Slika 4.1. Shematski prikaz atoma rijetkih zemalja. Prvo im se puni peta i šesta ljuska s tri elektrona, a nakon toga se počinje puniti 4f ljuska

Nakon pete i šeste ljuske počinje se puniti 4f ljuska. Kod lantana, koji je prvi u grupi lantanida, 4f ljuska je prazna. Kod cerija postoji jedan elektron. Broj 4f elektrona se povećava kroz grupu sve do iterbija koji ima četrnaest elektrona u 4f ljusci.

Porastom rednog broja, odnosno naboja jezgre, unutar iste ljuske dolazi do smanjenja radijusa atoma. Smanjenje ionskih radijusa od lantana do iterbija naziva se *kontrakcija lantanida*.

Elementi koji u periodnom sustavu dolaze poslije lantanida imaju zbog lantanidne kontrakcije manji radijus nego što bi ga prema svome položaju u periodnom sustavu morali imati.

4.2. ITERBIJ

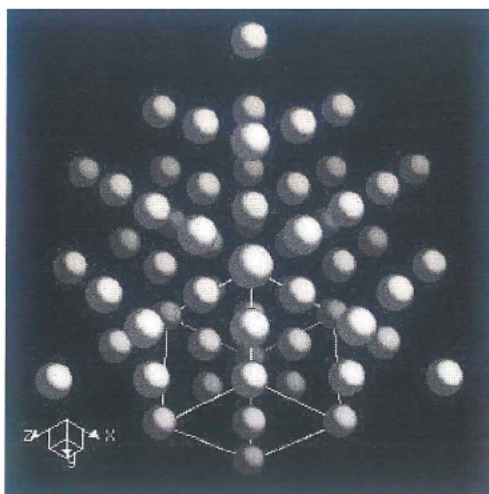
Iterbij se nalazi u periodnom sustavu na rednom broju 70. Otkrio ga je J. C. G. de Marignac 1878. godine, a 1907. g. Urbain ga je izdvojio u obliku dviju komponenti koje je nazvao neoytterbia i lutecia. Prvi su ga u elementarnom stanju dobili W. L. Klemm i Bonner.

Čisti metal iterbija srebrno je sive boje (slika 4.2.) i javlja se u dvije alotropske modifikacije.



Slika 4.2. Čisti metal iterbija je srebrno sive boje (Ref 15)

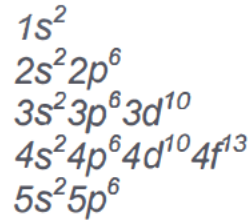
Pri sobnoj temperaturi, struktura iterbija je stabilna alfa-modifikacija kubične, plošno centrirane kristalne rešetke, a pri 798°C prelazi u beta-modifikaciju kubične, prostorno centrirane kristalne rešetke (slika 4.3.).



Slika 4.3. Kristalna rešetka iterbija. Pri sobnoj temperaturi je plošno centrirana, a pri 798°C prelazi u prostorno centriranu kristalnu rešetku (Ref 15)

Za razliku od ostalih lantanida kojima se prvo puni $5d^1$ i $6s^2$ ljuska, kod iterbija i europija su često angažirana samo dva elektrona $6s^2$. Do toga, dolazi zbog težnje da $4f$ -ljusku popune do kraja.

Elektronska konfiguracija iona iterbija (Yb^{+3}) s nepopunjenom f ljuskom je:



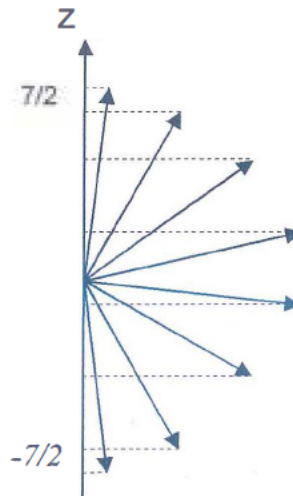
U sfernosimetričnom potencijalu izolirani ion s jednom $4f$ šupljinom ima osam degeneriranih nivoa.

To se može vidjeti iz Hundovog pravila.

$$J = L + S = 3 + \frac{1}{2} = \frac{7}{2}$$

$$N = (2J + 1) = 7 + 1 = 8$$

$N = 8$ je broj mogućih stanja elektronske valne funkcije $4f$ nivoa jednake energije (degenerirana su). Ukupni angularni moment iona Yb^{3+} iterbija je $J = 7/2$, kao što je prikazano na slici 4.4.



Slika 4.4. Prikaz mogućih projekcija (stanja) ukupnog angularnog momenta iona iterbija. Angularni moment iona Yb^{3+} iterbija je $J = 7/2$

5 Teški fermioni

Efektivna elektronska masa nekih slitina Yb, Ce i U, dobivena iz mjerenja niskotemperaturne elektronske specifične topline i susceptibilnosti, stotine je puta veća od mase slobodnog elektrona. To novo stanje rezultat je jako koreliranog stanja elektrona u kojem se formira vrpca teških fermiona (*Fisk et al. 1988.*). Ioni rijetkih zemalja s kraja ili oko sredine niza (Eu i Yb) trebaju vrlo malu energiju za popunjavanje $4f$ orbitale, pa pokazuju valentnu nestabilnost, a fluktuacije valencije drastično se odražavaju na njihova elektronska i magnetska svojstva.

Kod većine metalnih slitina lantanida energija $4f$ orbitale (E_f) nekoliko je eV iznad Fermijevog nivoa pa nema hibridizacije s vodljivom vrpcom. Magnetski momenti lokaliziranih $4f$ elektrona intereagiraju preko vodljivih elektrona tj. preko *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) interakcije* i mogu se urediti. Kod slitina kod kojih je E_f dovoljno blizu Fermijevog nivoa nastaje značajna hibridizacija f i vodljive vrpce, a rezultat je uska *Kondo rezonancija* na Fermijevom nivou odgovorna za visoku efektivnu elektronsku masu teških fermiona i mnoštvo pojava na niskim temperaturama.

5.1. KONDO EFEKT

Kao rezultat međudjelovanja $3d$ ili $4f$ elektrona i vodljivih elektrona na niskim temperaturama, nastaje *Kondo rezonancija* na Fermijevom nivou koja je odgovorna za visoku efektivnu elektronsku masu teških fermiona.

Na *slici 5.1.* prikazano je međudjelovanje iterbijeva iona s vodljivim elektronima. Manjom strelicom su označeni vodljivi elektroni tj. njihovi magnetski momenti. Većom strelicom označeni su magnetski momenti Yb iona. Yb ion međudjeluje s vodljivim elektronom interakcijom izmjene. Međudjelovanjem nastaje Kondo efekt. Zbog toga je magnetski moment u blizini Yb iona polariziran. Isto radi susjedni Yb ion s vodljivim elektronima. Zbog toga ta dva Yb iona međusobno intereagiraju preko vodljivih elektrona tzv. *RKKY interakcijom*.

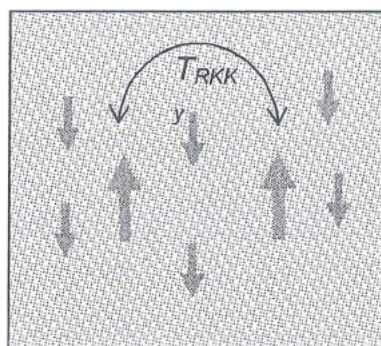
Ovisno o tome koja je od tih interakcija dominantna postoje dvije mogućnosti na niskim temperaturama.

Jakost ovih interakcija karakterizirana je karakterističnom temperaturom tj. temperaturom pri kojoj je energija interakcije jednaka termičkoj energiji. Temperatura T_K je Kondo temperatura, a T_{RKKY} temperatura karakteristična za *RKKY* interakciju.

Za $T_{RKKY} > T_K$ dolazi do magnetskog uređenja zasjenjenih Yb iona.

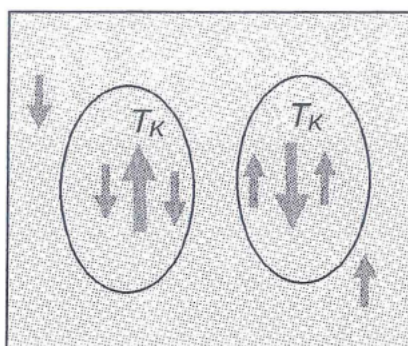
$$T_{RKKY} > T_K$$

$$T_{RKKY} < T_K$$



magnetsko uređenje $\mu = 0.01 \mu_B$

NFL
 $T_C = 0$



Fermijeva tekućina $m^* = 100 m_e$

Slika 5.1. Za $T_{RKKY} > T_K$ dolazi do magnetskog uređenja Yb iona, dok za $T_{RKKY} < T_K$ svaki od Yb iona se veže za nekoliko elektrona i postaje potpuno nemagnetski (Kondo efekt) (Aviani et al. 2003.)

Za $T_{RKKY} < T_K$ svaki će se od Yb iona vezati za nekoliko elektrona i postati potpuno nemagnetski (Kondo efekt).

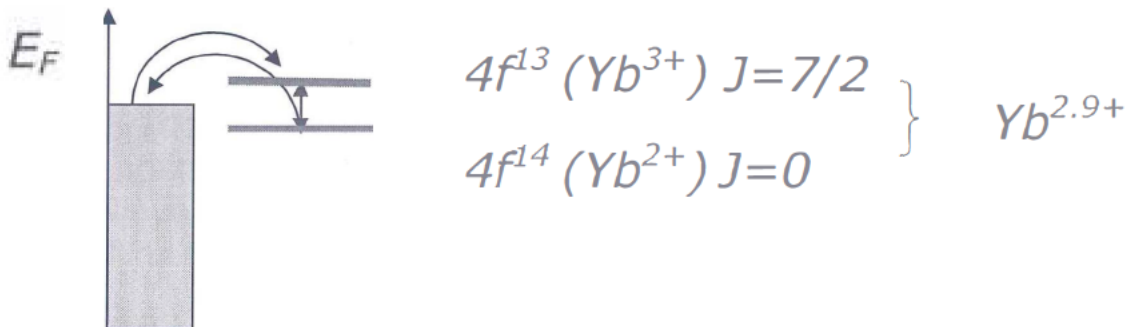
Ostatak elektrona koji nisu vezani su slobodni, ali imaju veliku efektivnu masu (teški fermioni).

5.2. FLUKTACIJE VALENCIJE I VALENTNI PRIJELAZ

Ioni rijetkih zemalja trebaju vrlo malu energiju za popunjavanje $4f$ orbitale, pa pokazuju valentnu nestabilnost, a fluktuacije valencije drastično se odražavaju na njihova elektronska i magnetska svojstva.

Fluktuacije valencije kod lantanida nastaju kada je energija f nivoa vrlo blizu Fermijevog nivoa. Hibridizacija tada dovodi do direktnog miješanja vodljivih i f elektrona. Uska f vrpca djeluje kao elektronski spremnik, a valencija lantanida u slitini poprima necjelobrojnu vrijednost. Popunjenost f vrpce, a time i valencija lantanida mijenja se s temperaturom, što bitno utječe na svojstva materijala.

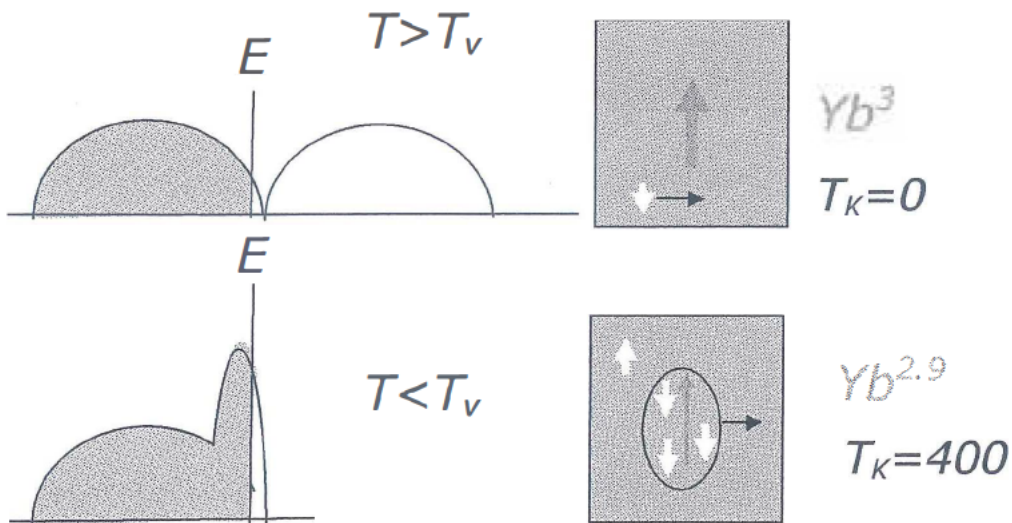
Vodljiva vrpca i Yb ion s dva bliska $4f$ energetska nivoa koji odgovaraju stanjima $4f^{13}$ i $4f^{14}$ prikazani su na slici 5.2. Energetski nivoi nalaze se blizu Fermijeva nivoa, pa šupljina relativno lako može preći na Fermijev nivo. Ako se to dogodi, kažemo da valencija fluktuiraju tj. mijenja se valencija elektrona. Prava valna funkcija je mješavina tih stanja (hibridizacija).



Slika 5.2. Prikaz Yb iona sa dva bliska $4f$ energetska nivoa i vodljive vrpce koji se nalaze u blizini Fermijeva nivoa. $4f$ šupljina relativno lako može preći na Fermijev nivo. Ako se to događa, kažemo da valencija fluktuiraju (Aviani et al. 2003.)

U našem slučaju, hibridna stanja sastoje se od vodljivih elektrona i $4f$ šupljine.

Na slici 5.3. je prikazana vodljiva vrpca u visokotemperaturnoj i u niskotemperaturnoj fazi. Visokotemperaturna faza prikazana je u prvom dijelu slike. Na mjestu Fermijeva nivoa gustoća stanja je mala i zato je on loš vodič. Vodljivih šupljina ima malo i zbog toga je Kondo temperatura mala, te Kondo efekt nije izražen.



Slika 5.3. Shematski prikaz vodljive vrpce u visokotemperaturnoj i u niskotemperaturnoj fazi. U prvom dijelu slike prikazana je visokotemperaturna faza. Na mjestu Fermijeve nivoa gustoća stanja je mala i zato je on loš vodič. U drugom dijelu slike na faznom prijelazu se promjeni valencija, te Yb uzorak postaje dobar vodič i dolazi do Kondo efekta (Aviani et al. 2003.)

Na faznom prijelazu se promjeni valencija Yb, te 10 -15% šupljina pređe u valentnu vrpcu, što vidimo u drugom dijelu slike. Zato uzorak postaje dobar vodič i dolazi do Kondo efekta. Šupljine se vežu za Yb ion i on postaje nemagnetski. Ujedno dolazi do rekonstrukcije vrpce. Na Fermijevoj nivou nastaje maksimum tj. Kondo rezonancija i s time efektivna masa vodljivih šupljina postaje velika.

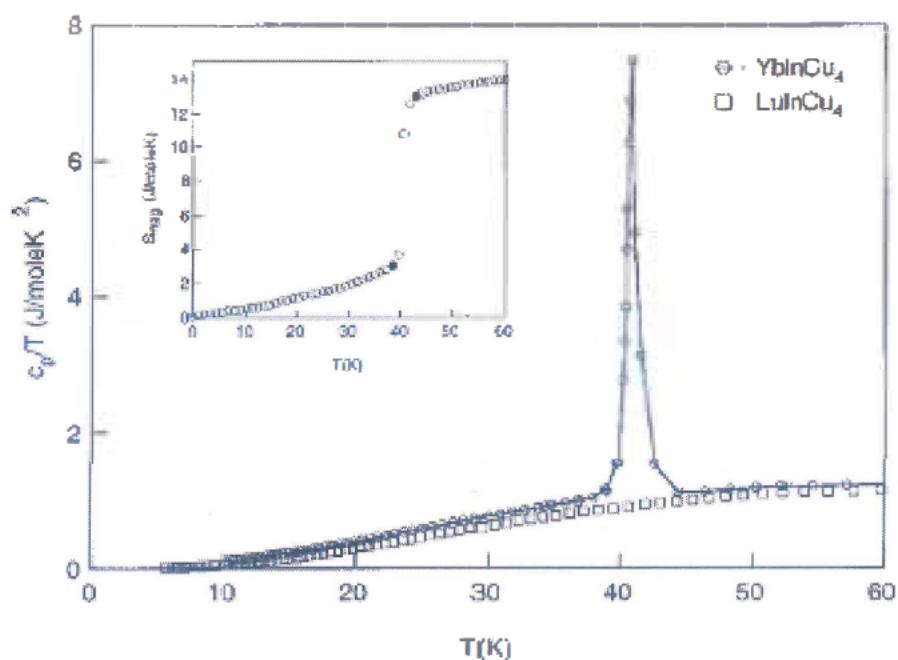
5.3. $Yb_{1-x}Y_xInCu_4$ SUSTAV

Na sobnoj temperaturi $YbInCu_4$ je loš vodič. Pokazuje magnetska svojstva. Struktura mu je kubična. Na 40K $YbInCu_4$ ima valentni fazni prijelaz iz lošeg vodiča u stanje dobrog metala. Na faznom prijelazu struktura mu ostaje ista (izostrukturnalni fazni prijelaz), stisne (kontrahira) se i postane nemagnetičan (Aviani et al. 1997.).

U niskotemperaturnoj fazi, $YbInCu_4$ je dobar vodič, ima veliku koncentraciju šupljina. Kondo veza je vrlo jaka, oko 400K, što uzrokuje jako vezanje Yb iona i elektrona pa je zbog toga to nemagnetsko stanje. To je pravi teški fermion.

U visokotemperaturnoj fazi $YbInCu_4$ je loš vodič, nalazi se u magnetskom stanju. Zbog malo šupljina, Kondo temperatura je mala, iznosi ispod 10K.

Na slici 5.4. je prikazan specifični toplinski kapacitet podijeljen s temperaturom magnetskog $YbInCu_4$ na faznom prijelazu i nemagnetskog $LuInCu_4$ (Sarrao et al. 1998).

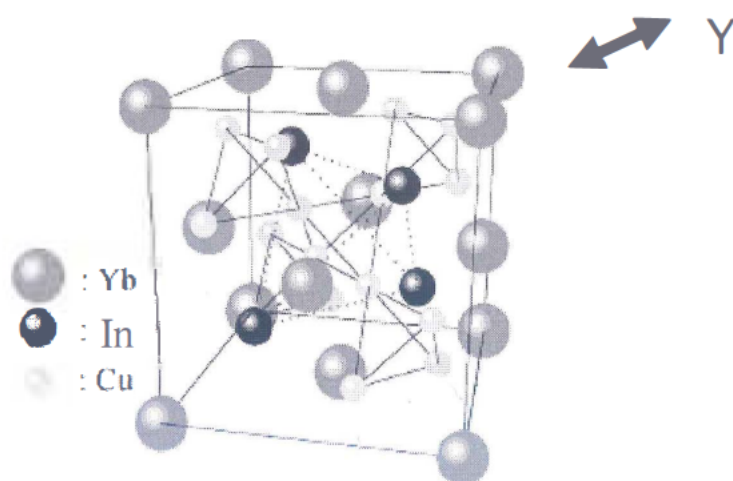


Slika 5.4. Usporedba specifičnog toplinskog kapaciteta magnetskog $YbInCu_4$ na faznom prijelazu i nemagnetskog $LuInCu_4$. Specifični toplinski kapacitet podijeljen je s temperaturom. Umetak pokazuje magnetski dio entropije (Sarrao et al. 1998.).

Magnetski doprinos specifičnom toplinskom kapacitetu je značajan, što se vidi na slici. Magnetski doprinos iona iterbija specifičnom toplinskom kapacitetu YbInCu_4 dobiven je usporedbom s podacima za LuInCu_4 . Magnetsku entropiju dobivamo integrirajući magnetski doprinos Yb, tj. razliku između podataka za YbInCu_4 i LuInCu_4 , što je prikazano na umetku. Vidimo da na faznom prijelazu nastaje skokovita promjena entropije u iznosu od 10 J/molK . Ta promjena nastaje zbog isčezavanja magnetske entropije na Fermijevu prijelazu.

U slobodnom ionu iterbija tj. kada se ion nalazi izvan kristala, elektronska šupljina ima osam stanja koja su za slobodni ion degenerirana (sva imaju istu energiju).

Kada ion iterbija stavimo u kristal $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_4$ koji ima kubičnu simetriju (*slika 5.5.*), osam degeneriranih nivoa se rascijepi na $4 + 2 + 2$ nivoa, tj. na kvartet i dva dubleta.

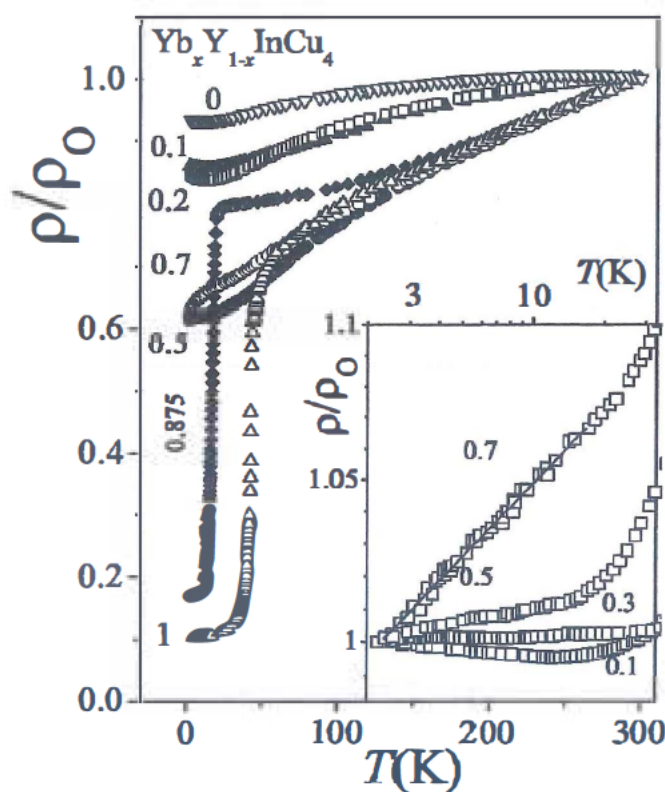


Slika 5.5. Prikaz kristalne strukture $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_4$

Na faznom prijelazu očito dolazi do zamrzavanja ovih magnetskih stupnjeva slobode iona Yb. Najgrublja procjena promjene entropije na prijelazu iznosi $R \ln(8) = 17 \text{ J/mol K}$.

Na slici 5.6. prikazana su mjerenja otpora $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_4$ za razne koncentracije x Y. Čisti YbInCu_4 ima fazni prijelaz na 40 K. Dopiranjem s oko 15 % itrija, dolazi do snižavanja temperature faznog prijelaza na oko 15 K. Daljnjim dopiranjem s itrijem, temperatura faznog prijelaza se sve više snižava.

Uzorak s preko 30% itrija, nema više faznog prijelaza i stalno je u visokotemperaturnoj fazi.



Slika 5.6. Prikaz mjerenja otpora za razne koncentracije $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_4$. Čisti YbInCu_4 ima fazni prijelaz na 40 K. Dopiranjem s 15 % itrija, dolazi do snižavanja temperature faznog prijelaza na oko 15 K. Uzorci s preko 30% itrija, nemaju više faznog prijelaza i stalno su u visokotemperaturnoj fazi (Očko et al. 2003.).

Uzorak $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$, s kojim smo radili nema fazni prijelaz i stalno je u visokotemperaturnoj fazi. Zato smo mogli proučavati magnetsku fazu, tj. prvenstveno magnetske stupnjeve slobode iona Yb, sve do najnižih temperatura.

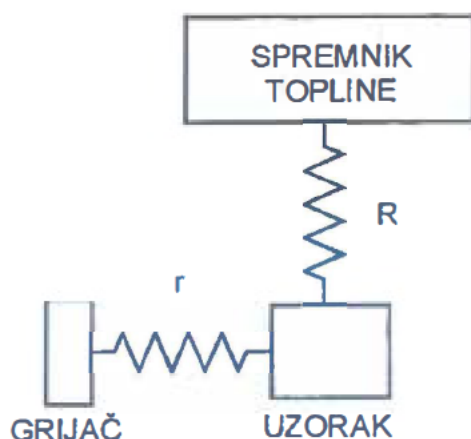
6 EKSPERIMENTALNI DIO

Postoji više metoda mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta. U ovom radu mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta radili smo pomoću relaksacijske metode koja se zasniva na dovođenju topline u obliku pravokutnog impulsa.

Uzorak se zagrije do zadanog maksimuma ΔT , nakon čega se počne eksponencijalno hladiti. Praćenjem promjene temperature uzorka, odredili smo toplinski kapacitet sistema.

6.1. METODE MJERENJA TOPLINSKOG KAPACITETA

Razlikujemo nekoliko vrsta metoda mjerenja toplinskog kapaciteta ovisno o toplinskoj vezi uzorka i spremnika, te načinu na koji je dovedena toplina. Na slici 6.1. je shematski prikaz postave uzorka. Spremnik topline je termičkim otporom R povezan s uzorkom. Grijač je povezan s uzorkom preko termičkog otpora r . Puštanjem struje kroz grijač, dovodimo toplinu uzorku.



Slika 6.1. Shematski prikaz postave uzorka

Adijabatska metoda je najpreciznija metoda mjerenja kod koje je uzorak termički izoliran od okoline $R \gg r$. Dovođenjem topline Q preko grijača povećava mu se temperatura za ΔT što se prati preko mjernih uređaja.

Vrijedi:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

No problem nastaje kod gubitka topline preko žica ili konvekcijom koja se teško izbjegava, te dolazi do većih gubitaka na manjim uzorcima. Problem je i hlađenje uzorka zbog velikog termičkog otpora R .

Relaksacijska kalorimetrija manje je precizna metoda mjerenja, ali zato mnogo jednostavnija za primjenu jer se dovođenjem toplinske veze između spremnika i uzorka skraćuje vrijeme stabilizacije temperature uzorka. Relaksacijska kalorimetrija dijeli se na AC i DC kalorimetriju.

AC (*eng. alternating current-izmjenična struja*) kalorimetrija zasniva se na dovođenju topline na uzorak u obliku izmjeničnog signala niske frekvencije (1-10Hz). Razlika u temperaturi između uzorka i spremnika detektira se *faznim pojačalom*.

Karakteristično vrijeme relaksacije temperature uzorka prema spremniku mora biti bitno manje od perioda zagrijavanja. Precizna mjerenja dobivaju se samo na uzorcima relativno velike toplinske vodljivosti.

DC (*eng. direct current-istosmjerna struja*) kalorimetrija zasniva se na dovođenju topline u obliku pravokutnog impulsa. Uzorak se zagrije do maksimuma, nakon čega se počne eksponencijalno hladiti. Uzorci ne trebaju biti velike toplinske vodljivosti kao kod AC kalorimetrije.

6.2. EKSPERIMENTALNI UREĐAJ ZA MJERENJE TOPLINSKOG KAPACITETA

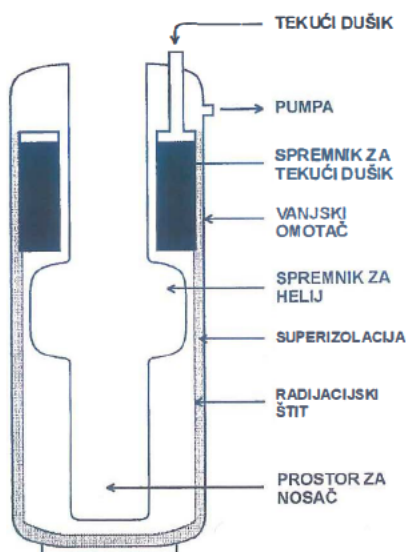
Eksperimentalni uređaj sastoji se od:

1. Kriostata
2. Kalorimetra
3. Vakuumskog sistema
4. Sklopa za kontrolu temperature
5. Sklopa za pobuđivanje uzorka
6. Računala

KRIOSTAT

Mjerenja fizikalnih svojstava na niskim temperaturama izvode se u kriostatu. Kriostat se sastoji od masivnih posuda za kriogene tekućine. U unutarnji prostor u koji se smješta kalorimetar, ulijeva se kriogena tekućina (*tekući N_2 i He*).

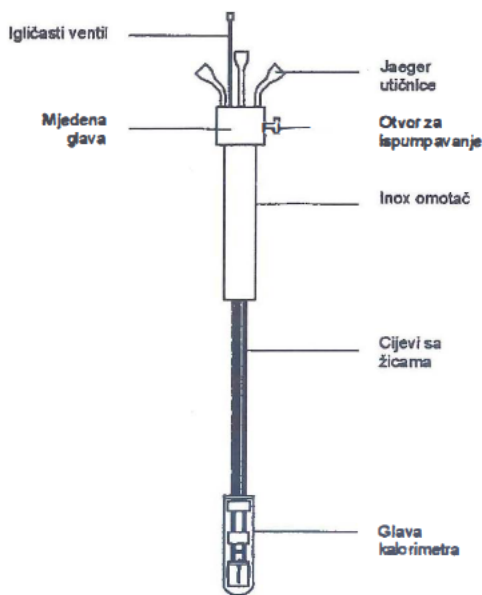
S vanjske strane nalazi se spremnik za tekući dušik na koji se termalizira radijacijski štit. Posljedica masivnosti kriostata (*slika 6.2.*) je razmjerno velika toplinska tromost kojom se osigurava stabilnost temperature toplinske kupke prilikom mjerenja.



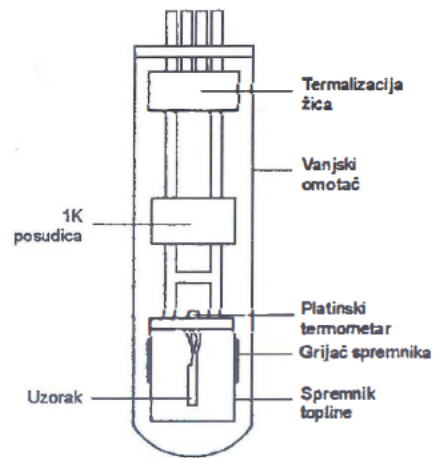
Slika 6.2. Pojednostavljeni prikaz kriostata

KALORIMETAR

Kalorimetar s uzorkom postavljen je u središnji dio kriostata. Kalorimetar (*slika 6.3.*) je izrađen od nehrđajućeg čelika zbog svoje relativno slabe toplinske vodljivosti i dobrih mehaničkih svojstava. Na vrhu cijevi se nalazi mjedena glava iz kojega izlaze utičnice preko kojih se elementi na glavi kalorimetra (*slika 6.4.*) spajaju s instrumentima.



Slika 6.3. Kalorimetar



Slika 6.4. Glava kalorimetra

Na dnu glave kalorimetra nalazi se bakreni poklopac koji služi kao spremnik topline. Na njega je namotan grijač od konstantana kojim se regulira temperatura spremnika. Platinskim termometrom na poklopcu mjeri se temperatura poklopca.

Uzorak se nalazi u unutrašnjosti spremnika topline i na taj način se smanjuje gubitak topline s uzorka.

VAKUUMSKI SISTEM

Oko nosača uzorka vođenjem kroz zrak potrebno je evakuirati prostor da se smanje gubitci topline. Zato se koristi *turbomolekularna pumpa*. Tlak se mjeri blizu glave turbomolekularne pumpe. Za kvalitetna mjerenja potrebno je doseći vakuum od barem $5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

SKLOP ZA STABILIZACIJU TEMPERATURE

Za dobru stabilizaciju moramo u što kraćem vremenu postići temperaturu koja je što bliža zadanoj. Temperatura spremnika mjeri se platinskim otpornikom koji je zaljepljen na poklopac toplinskog spremnika, a mijenja se grijačem od konstantanove žice.

Stabilizacija se izvodi pomoću tzv. *PID regulatora* (*eng. proportional integral-derivative*). Uloga PID-a je da povećava ili smanjuje snagu ovisno o tome da li je temperatura sistema manja ili veća od zadane. Integrator čini sustav manje osjetljivim na nagle promjene, a derivator regulira brzinu promjene.

TOPLINSKO POBUĐIVANJE UZORKA

Uzorak je postavljen u nosač uzorka na kojem se nalazi grijač. Uzorak se pobuđuje pravokutnim strujnim pulsevima pomoću grijača. Praćenjem promjene temperature uzorka određuje se toplinski kapacitet sistema.

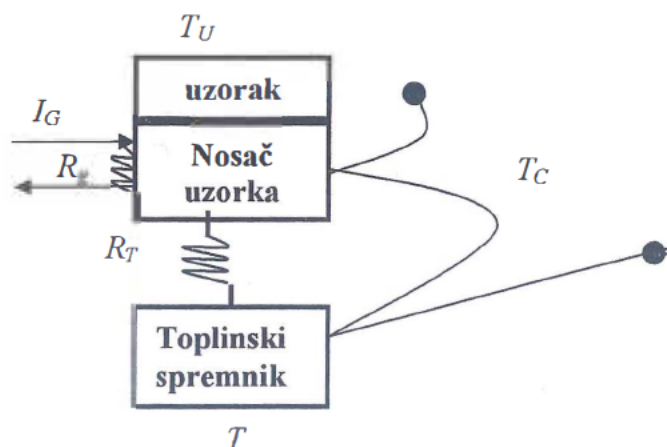
RAČUNALO

Računalo upravlja stabilizacijom temperature (PID) i prikuplja mjerne podatke. Nakon pokretanja programa, postavili smo početne parametre, poput temperatura raspona unutar kojeg smo željeli mjeriti razlike temperatura između pojedinih mjerenja, broja mjerenja na određenoj temperaturi. Zatim smo počeli mjeriti toplinski kapacitet, tako što smo puštali strujni puls kroz grijač na uzorak. Računalo je bilježilo temperaturu uzorka i temperaturu spremnika topline.

6.3. MJERENJA

Mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta smo radili pomoću relaksacijske metode koja se zasniva na dovođenju topline puštanjem struje kroz grijač uzorka.

Na slici 6.5. vidimo pojednostavljenu shemu uzorka povezanog s nosačem uzorka i termočlancima, gdje je I_g struja grijača, T_U temperatura uzorka, R_T termički otpor toplinskog spremnika na temperaturi T i uzorka na temperaturi T_U , R_g termički otpor između nosača uzorka na temperaturi T i uzorka na temperaturi T_U .



Slika 6.5. Pojednostavljeni prikaz toplinskog pobuđivanja uzorka, gdje je I_g struja grijača, T_U temperatura uzorka, R_T termički otpor između nosača uzorka na temperaturi T i uzorka na temperaturi T_U , R_g termički otpor između nosača uzorka na temperaturi T i uzorka na temperaturi T_U

Uzorak se eksponencijalno zagrijava od temperature T prema temperaturi $T + \Delta T$ tako da vrijedi

$$T_U = T + \Delta T(1 - e^{-t/\tau}) \quad (6.1.)$$

Iz ove eksponencijalne ovisnosti možemo odrediti vremensku konstantu $\tau = R_T C$ i maksimalni porast temperature

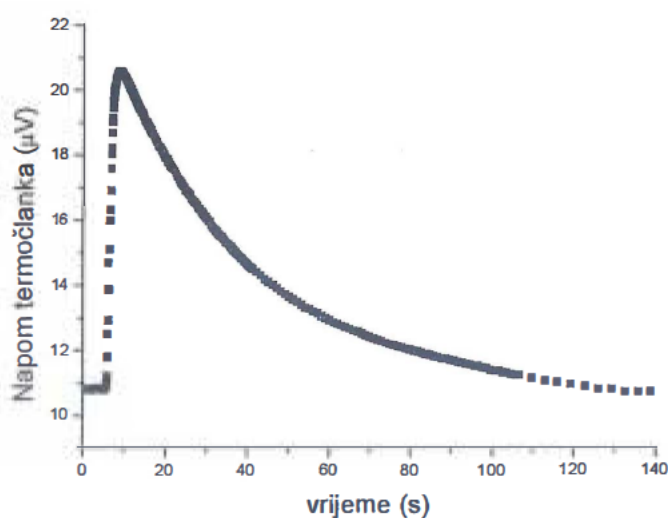
$$\Delta T = I_g^2 R_g R_T \quad (6.2.)$$

Kombiniranjem ova dva parametra možemo odrediti toplinski kapacitet C tj. toplinski kapacitet grijača i svih dodataka na uzorak. Metodu smo kombinirali s kvaziadijabatskom metodom koja se zasniva na dovođenju topline puštanjem struje kroz grijač uzorka u obliku kratkog pulsa.

Uzorak se tada brzo zagrije do maksimalne vrijednosti δT , nakon čega se počne eksponencijalno hladiti na temperaturu nosača T . Iz promjene temperature uzorka, određujemo toplinski kapacitet uzorka po formuli

$$C = I^2 \cdot R_G \cdot \frac{t}{\delta T} \quad (6.3)$$

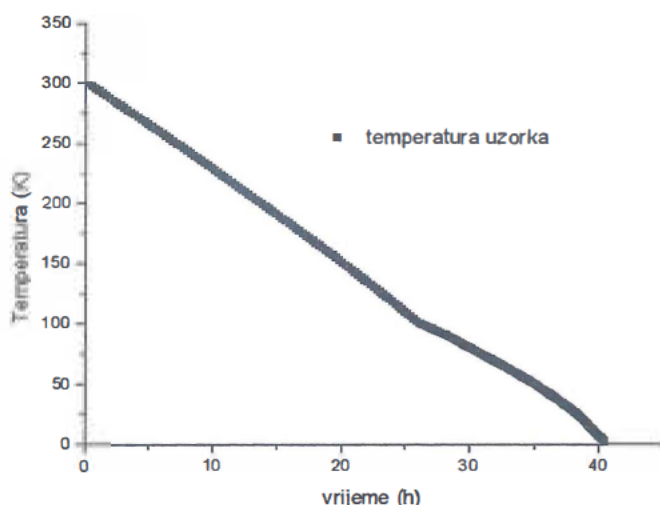
Na slici 6.6. je primjer takvog mjerenja.



Slika 6.6. Prikaz temperature uzorka, u odnosu na temperaturu nosača uzorka, kao funkcije vremena. Uzorak se brzo zagrije do zadanog maksimuma δT , nakon čega se počne eksponencijalno hladiti na temperaturu nosača T .

Prije nego što smo počeli izvoditi mjerenja, nosač smo dobro zatvorili. Zatim smo pomoću turbomolekularne pumpe oko nosača uzorka evakuirali prostor da se smanje gubitci topline vođenjem plina. Ostali su uglavnom gubici vođenjem žica i zračenjem u okolinu. Počeli smo puštati strujne pulseve kroz grijač i na uzorku mjerili promjenu temperature uzorka. Prilikom mjerenja toplinski spremnik se hladio brzinom od oko 8 K/h.

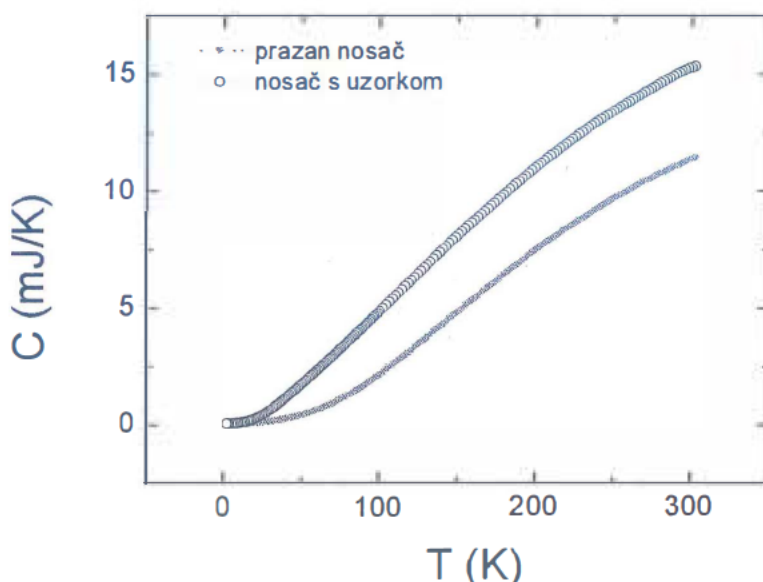
Na slici 6.7. vidimo kako se mijenjala temperatura uzorka za vrijeme mjerenja.



Slika 6.7. Vremenska ovisnost temperature uzorka za vrijeme mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta uzorka

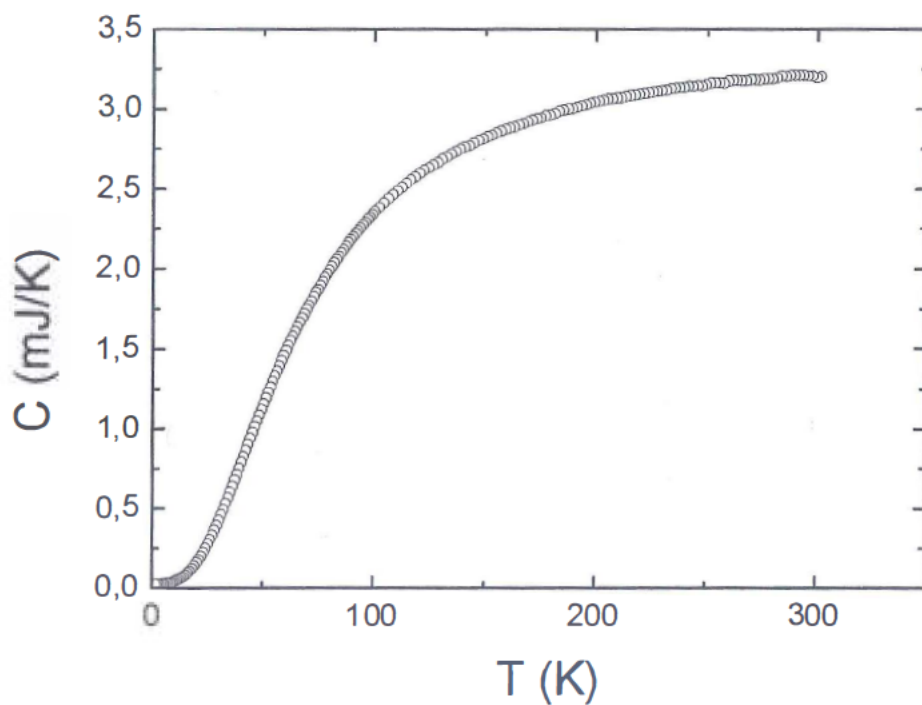
Temperaturni skok ΔT , koji je potreban za mjerenje specifičnog toplinskog kapaciteta, približno linearno se mijenjao od 5 K na sobnoj temperaturi do 50 mK na 2 K. Prvo smo napravili mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta s praznim nosačem uzorka, a zatim i mjerenja s uzorkom u uređaju.

Na slici 6.8. prikazani su rezultati mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta sa i bez uzorka u nosaču.



Slika 6.8. Rezultati mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta sa i bez uzorka u nosaču. Specifični toplinski kapacitet uzorka određen je iz razlike vrijednosti ovih dviju krivulja.

Mjerenja su rađena u temperaturnom intervalu od 2 K do 300 K. Specifični toplinski kapacitet uzorka je određen iz razlike vrijednosti ovih dviju krivulja. Prikaz mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ vidi se na slici 6.9.



Slika 6.9. Mjerenje toplinskog kapaciteta $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$

7 DISKUSIJA

Uzorak $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ imao je masu od 11,783 mg. Njegova molna masa je 449,765 g/mol.

Da bi usporedili mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ s rezultatima Debyeovog modela za jednoatomnu rešetku, izračunali smo specifični toplinski kapacitet po molu

$$C_p [\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] = \frac{C [\text{mJ} / \text{K}]}{n} \quad (6.4)$$

gdje je n broj molova.

Zatim smo ga podijelili s brojem atoma u molekuli (6 atoma)

$$C_p [\text{R} / \text{atom}] = \frac{C_p [\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]}{6R} \quad (6.5)$$

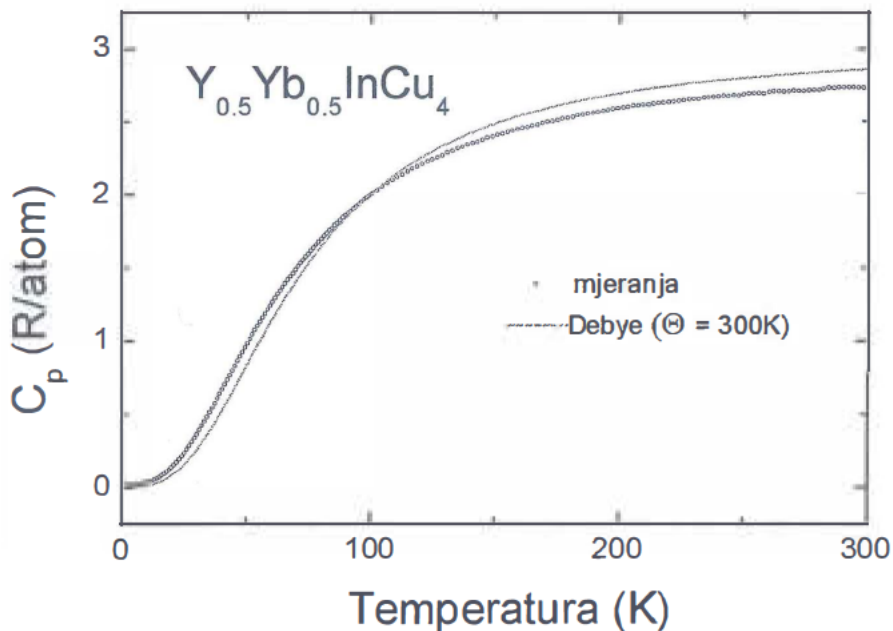
gdje je plinska konstanta $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Ova usporedba je gruba jer pretpostavlja da su svi atomi u molekuli našeg uzorka međusobno jednaki, ali znamo da nisu jer su različiti po masi.

Također, osim fononskog doprinosa u našem uzorku $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ očekujemo elektronski i magnetski doprinos specifičnom toplinskom kapacitetu.

Usporedba mjerenih i teorijskih vrijednosti za Debyeov model (2.9) prikazana je na slici 6.10.

Vidimo da već u najjednostavnijem opisu postizemo dobro slaganje u cijelom temperaturnom intervalu ako se uzme da je Debyeova temperatura $\theta_D = 300\text{K}$.



Slika 6.10. Usporedba grafa dobivenog iz mjerenih podataka i teorije. Već u najjednostavnijem opisu postižemo dobro slaganje u cijelom temperaturnom intervalu ako se uzme da je Debyeova temperatura $\theta_D < 300K$.

Na niskim temperaturama specifični toplinski kapacitet pada prema nuli s T^3 , kao što predviđa Debyeov model.

Pri visokim temperaturama specifični toplinski kapacitet teži konstantnoj vrijednosti koja je blizu Dulong-Petiteovoj vrijednosti od $3 R/atom$. Očito je da je fononski doprinos specifičnom toplinskom kapacitetu dominantan.

Magnetski doprinos je doprinos magnetskih stupnjeva slobode iona iterbija. On ima nepopunjenu $4f$ -orbitalu (13 elektrona i jednu elektronsku šupljinu). U slobodnom ionu iterbija, tj. kada se ion nalazi izvan kristala, ta elektronska šupljina ima 8 stanja koja su za slobodni ion degenerirana (sva imaju istu energiju).

Kada stavimo ion iterbija u kristal $Yb_xY_{1-x}InCu_4$, koji ima kubičnu simetriju, osam degeneriranih nivoa se rascijepi na $4 + 2 + 2$ nivoa tj. na kvartet i dva dubleta.

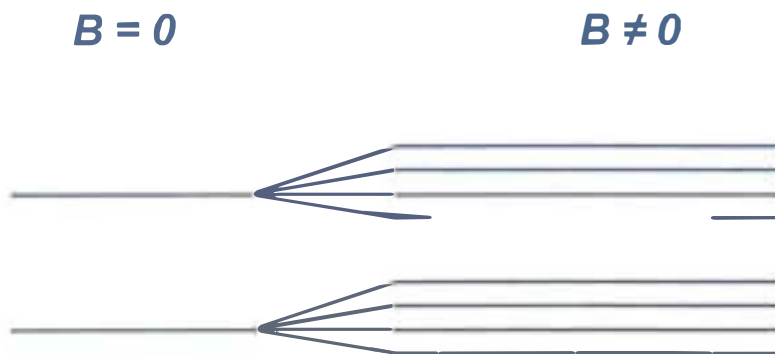
Osnovno stanje u našem uzorku je kvartet, a pobuđena stanja su bliski dubleti kao što je prikazano na slici 6.11.



Slika 6.11. Degenerirani nivoi u kristalu $Yb_xY_{1-x}InCu_4$ shematski su prikazani bliskim nivoima. Kada stavimo ion iterbija u kristal $Yb_xY_{1-x}InCu_4$, koji ima kubičnu simetriju, osam degeneriranih nivoa se rascijepi na $4 + 2 + 2$ nivoa tj. na kvartet i dva dubleta.

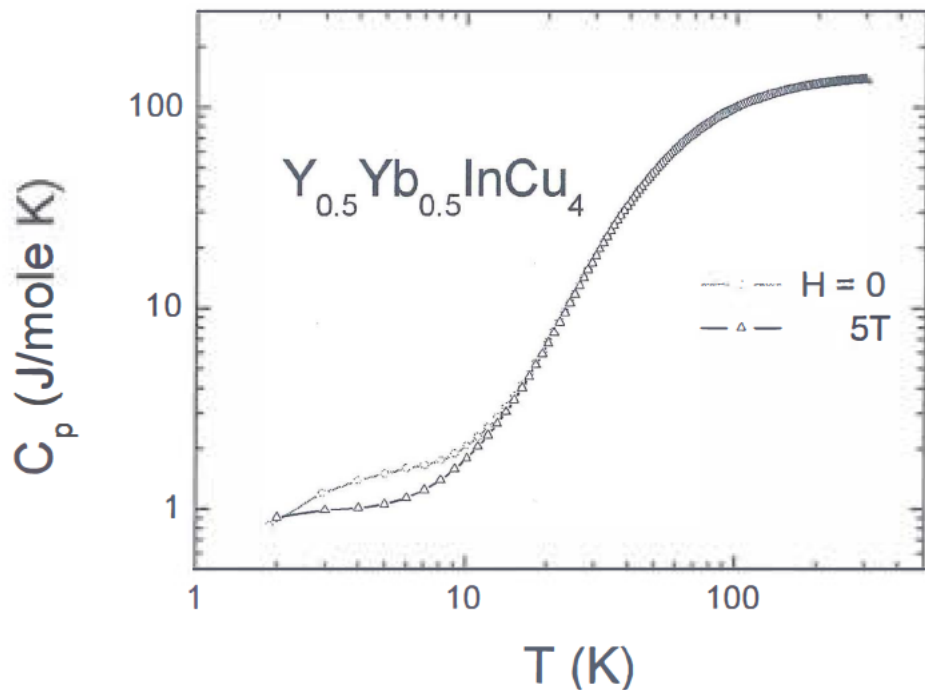
Energija procijepa iznosi 3.2 meV za prvi dublet i 3.6 meV za drugi (Severing et al.1990.), što izraženo u temperaturi, za prvi procijep iznosi otprilike 37 K. To znači da na tim temperaturama možemo očekivati popunjavanje viših energetske stanja Yb iona.

Međutim, kad uzorak stavimo u magnetsko polje, energetske se razlikuju kvantna stanja u kojima je magnetski moment Yb iona u smjeru magnetskog polja od onih sa suprotnim smjerom. Zbog toga dolazi do cijepanja energetskih nivoa na osam nivoa različite energije te preraspodjele zaposjednuća elektronske šupljine na nove energetske nivoe. Ovaj efekt zovemo Zeemanovim efektom, koji je na slici 6.12. prikazan za dva četverostruko degenerirana nivoa.



Slika 6.12. Kad uzorak stavimo u magnetsko polje dolazi do cijepanja energetskih nivoa na osam nivoa različite energije te preraspodjele zaposjednuća elektronske šupljine na nove energetske nivoe.

Da bi ispitili utjecaj Zeemanovog efekta, uzorak $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ smo stavili u magnetsko polje od 5 T. Ovo polje prouzročilo je promjenu specifičnog toplinskog kapaciteta na niskim temperaturama, što je vidljivo iz *slike 6.13*.

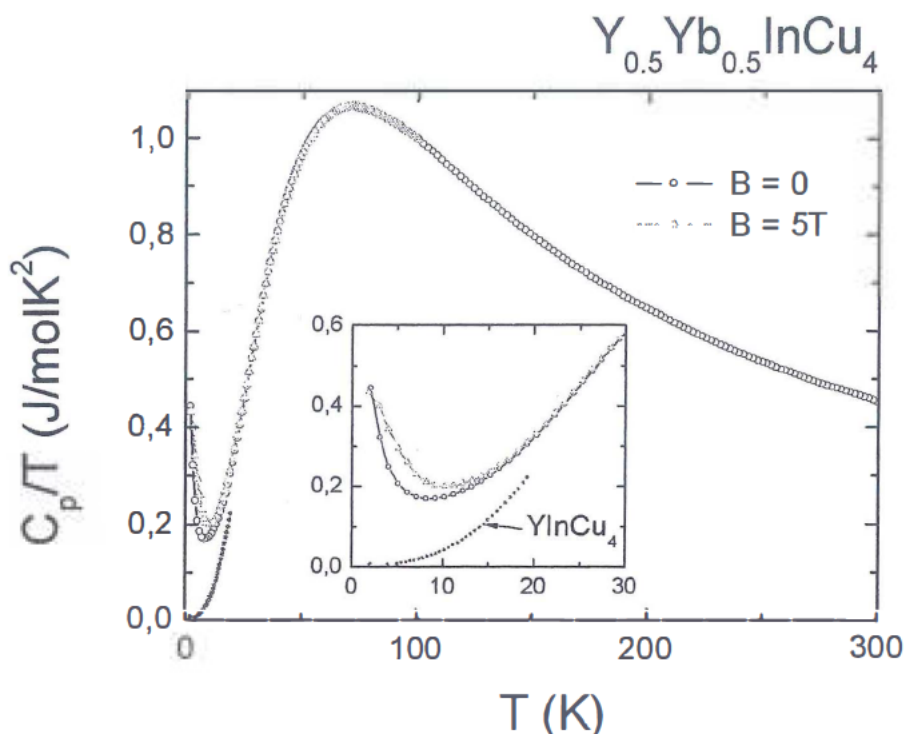


Slika 6.13. Mjerenje toplinskog kapaciteta uzorka $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ u magnetskom polju uspoređeno je s izmjerenim vrijednostima bez polja. Magnetski doprinos je značajan na niskim temperaturama.

Zaključujemo da je magnetski doprinos značajan na niskim temperaturama. Da bi smo odredili magnetski doprinos, moramo od izmjerenih vrijednosti oduzeti nemagnetski doprinos tj. doprinos fonona i elektrona.

Uzorak YInCu_4 nam je poslužio kao referentni uzorak jer nema Yb koji uzorku $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ daje magnetska svojstva. Zato magnetski doprinos iona Yb specifičnom toplinskom kapacitetu dobivamo ako mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta nemagnetskog YInCu_4 oduzmemo od specifičnog toplinskog kapaciteta $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$.

Na slici 6.14 . upotrijebili smo prikaz u kojem je specifični toplinski kapacitet podijeljen s temperaturom prikazan kao funkcija temperature.



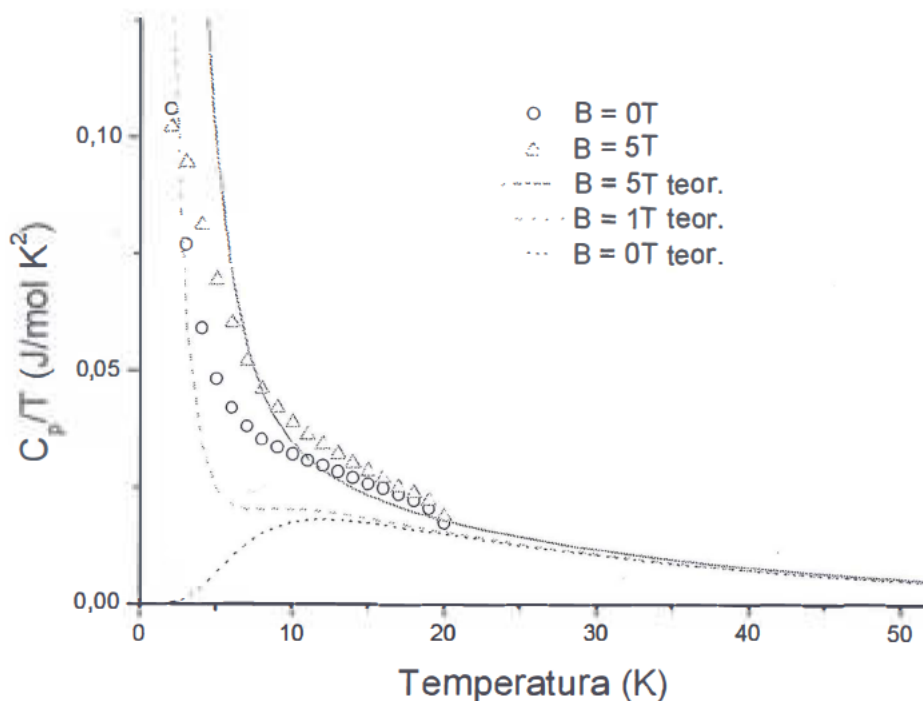
Slika 6.14. Specifični toplinski kapacitet $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ u magnetskom polju i bez magnetskog polja. Za usporedbu je prikazan specifični toplinski kapacitet nemagnetskog YInCu_4 . Umetak prikazuje niskotemperaturni dio (Nakamura et al. 1993.).

Na taj način dolaze do izražaja efekti na niskim temperaturama, a uz to integral ispod takve krivulje je entropija

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Umetak prikazuje samo niskotemperaturni dio krivulje. Punim krugom označen je nemagnetski doprinos tj. doprinos YInCu_4 .

Na slici 6.15. prikazan je magnetski doprinos specifičnom toplinskom kapacitetu $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ u magnetskom polju od 0 T i od 5 T, koji se dobije kao razlika između specifičnih toplinskih kapaciteta $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$. i YInCu_4 sa slike 6.14.



Slika 6.15. Usporedba mjerenja $Yb_{0.5}Y_{0.5}InCu_4$ u magnetskom polju (trokuti) i bez magnetskog polja (kružići) s teorijskim rezultatima. Linije predstavljaju teorijske rezultate za naš model s dva četverostruko degenerirana nivoa s procijepom od 3.2 meV.

Vidimo da je magnetski doprinos značajan na niskim temperaturama. Linije predstavljaju teorijske rezultate za naš pojednostavljeni model s dva četverostruko degenerirana nivoa s procijepom od 3.2 meV (vidi sliku 6.12).

Crna krivulja predstavlja naš teorijski rezultat (Schottkyevu anomaliju) za slučaj bez magnetskog polja (3.27).

Ovaj rezultat možemo tumačiti na sljedeći način:

Za $T \rightarrow 0$ K svi se atomi nalaze u osnovnom stanju, tj. šupljina se nalazi u osnovnom stanju koje je četverostruko degenerirano.

Entropija je tada

$$S = k_B \ln 4$$

jer imamo četiri stanja. Povišenjem temperature se ne otvaraju nikakva nova stanja pa je specifični toplinski kapacitet nula.

Za $T \rightarrow \infty$ dobivamo jednaku vjerojatnost zaposjedanja osnovnog i pobuđenih stanja (ekviparticipija). Ne otvaraju se nova stanja i specifični toplinski kapacitet je ponovo nula dok je entropija

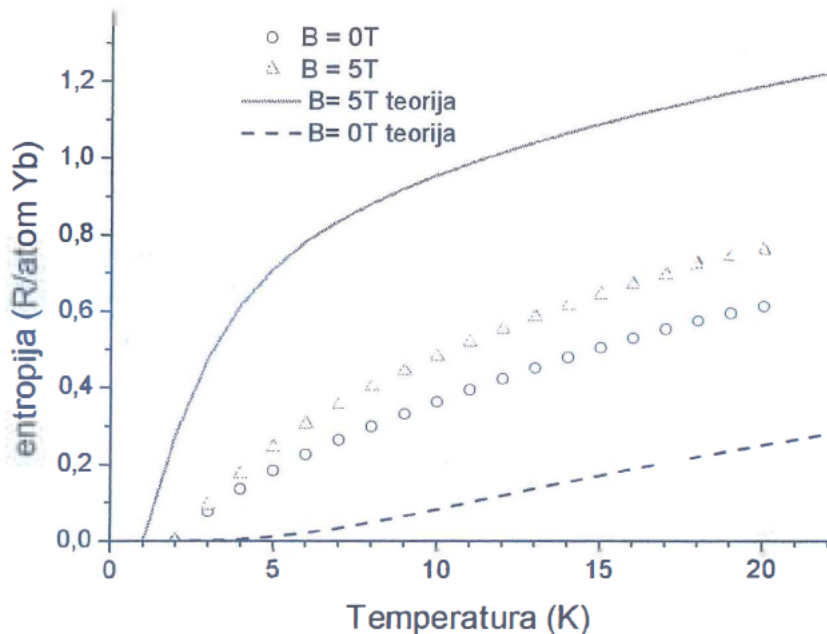
$$S = k_B \ln(4+4).$$

Specifični toplinski kapacitet je maksimalan na temperaturi reda veličine trećine procjepa.

Uočavamo razliku između naših mjerenja i teorije na niskim temperaturama. Prema teoriji specifični toplinski kapacitet teži prema nuli, no naša mjerenja pokazuju divergenciju.

Rezultate mjerenja možemo dobro opisati teorijskom krivuljom ako izračunamo Schottkyevu anomaliju za malo polje. To je vidljivo sa slike gdje su prikazani teorijski rezultati polja od 1 T i od 5 T. Za to postoje dva objašnjenja: prvo da je osnovni nivo već rascijepan, tj. nije sasvim degeneriran, a drugo pojava Kondo efekta.

Krivulju možemo analizirati i tako da je integriramo kao funkciju temperature iz čega dobivamo promjenu entropije. To je prikazano na slici 6.16.



Slika 6.16. Usporedba entropije $Yb_{0.5}Y_{0.5}InCu_4$ mjerene sa i bez magnetskog polja s teorijom. Teorijski porast entropije za polje od 0 T prikazan je isprekidanom linijom.

U našem uzorku porast entropije s temperaturom je veći od onoga koji se očekuje od teorijskog za polje od 0 T. Primjenom polja od 5 T, entropija uzorka se povećava, ali je taj porast manji od teorijskog porasta na 5 T.

Teorijski porast entropije za polje od 0 T prikazan je iscrtkanom linijom. Ovaj porast odgovara popunjavanju pobuđenog kvarteta. U našem uzorku porast entropije s temperaturom (kružići) veći je od teorijskog za polje od 0 T, što je i vidljivo na slici. Očito je da osnovno stanje nije sasvim degenerirano, pa se na niskim temperaturama popunjavaju ti bliski nivoi.

Primjenom polja od 5 T, zbog uklanjanja degeneracije Zeemanovim efektom, entropija osnovnog stanja se bitno smanji. Porastom temperature dolazi do njenog snažnog porasta zbog popunjavanja bliskih nivoa osnovnog kvarteta. Međutim, taj porast je manji od teorijskog porasta za polje od 5T. To također ukazuje da su energetska stanja već rascijepana zbog nekog dodatnog efekta. Daljnji porast s temperaturom jednak je za sve krivulje, što znači da se daljnjim porastom temperature otvara otprilike jednak broj novih stanja. Ta nova stanja su stanja pobuđenog kvarteta.

8 *Unutarnja energija i toplinski kapacitet u nastavi fizike*

Već se u sedmom razredu uvodi pojam energije i topline. Cilj nastavnog sata je da učenici razlikuju što je unutarnja energija, a što toplina.

Problemsku situaciju otvaramo pokusom: istodobno otapanje kalij-permanganata u čaši s toplom i hladnom vodom. Oni uočavaju kako se kristalić brže otapa u vrućoj vodi, pri čemu se čestice boje brzo prošire cijelom tekućinom.

Što pokreće čestice boje tako da se one brzo šire tekućinom?

Iako ih ne vidimo pretpostavljamo su to molekule vode. Zahtijevamo da učenici usporede pojave u obje čaše: jednaka se pojava odvija i u čaši s hladnom vodom, ali mnogo sporije.

Da li je otapanje kalij-permanganata i brzo gibanje njegovih molekula u vezi s energijom koju imaju molekule vode?

Pojam „gibanje“ podsjetit će učenike na kinetičku energiju. Većina će ih izvesti zaključak da molekule vode, koje ne vidimo, ali vidimo njihov učinak, imaju *kinetičku energiju*. Tu spoznaju ćemo nadopuniti i time da osim kinetičke energije molekule vode imaju i *potencijalnu energiju* koja se očituje u njihovu međudjelovanju.

Nakon tog razmatranja jednostavno uvodimo pojam unutarnje energije:

Unutarnju energiju čine kinetička i potencijalna energija čestica tijela.

Unutarnja energija jednaka je zbroju kinetičke i potencijalne energije čestica u tijelu.

U kojoj čaši voda ima veću energiju?

Odgovor je jednostavan: zagrijana voda ima veću unutarnju energiju.

Da li se promjenila unutarnja energija vode u čaši?

Potrebno je pomoći u povezivanju pojedinih zaključaka, ali formiranje cijelovitog odgovora treba prepustiti učenicima: promjenom položaja čaše s vodom nije se promjenila njezina unutarnja energija. Dakle:

Unutarnja energija tijela ne ovisi o položaju tijela tj. o njegovoj potencijalnoj energiji.

Unutarnja energija tijela ne ovisi o gibanju tijela tj. o njegovoj kinetičkoj energiji.

Opisujemo misaoni pokus s dvije kocke, od kojih ćemo jednu zagrijati.

Ako stavimo te dvije kocke jednu pokraj druge, što će se dogoditi?

Učenici će na temelju iskustva komentirati da će se hladnija kocka zagrijati, a topla ohladiti.

Do kada će se hladnija kocka tako zagrijavati?

Učenici obrazlažu da će to trajati sve dok obje kocke ne postignu jednaku temperaturu. Unutarnja energija je prelazila s toplijeg tijela na hladnije dok se temperature tijela nisu izjednačile.

Nakon toga uvodimo pojam topline:

Unutarnju energiju koja s toplijeg tijela prelazi na hladnije tijelo, dok im se temperature ne izjednače nazivamo toplinom Q .

Unutarnju energiju tijela ne možemo mjeriti izravno. Da bi smo je odredili, moramo mjeriti temperaturu i masu tijela.

Iz svakodnevnog života učenici znaju da toplina koju primi tijelo pri zagrijavanju ovisi o masi tijela i temperaturi. Na primjer: na istom kuhalu zagrijavamo vodu mase 1kg i mase 2kg, sobne temperature, do određene jednake temperature. Možemo postaviti pitanje:

Kojem tijelu treba dovesti više topline?

Koje se tijelo dulje zagrijava?

Učenici će zaključiti da više topline treba dovesti vodi mase 2 kg i da će se ona dulje zagrijavati.

Želimo li postići veću temperaturnu razliku tj. zagrijati vodu do više temperature, također treba više topline tj. dulje zagrijavati.

Zaključujemo da **toplina Q** , koju tijelo prima pri zagrijavanju, **ovisi o masi tijela m i promjeni temperature ΔT tj. o razlici početne i konačne temperature $(T_2 - T_1)$.**

Uzeti ćemo kuhalo, termometar, posudu, vodu i uteg mase 1 kg. Promatrati ćemo vrijeme zagrijavanja vode za 10 K u tri slučaja. Prvo ćemo zagrijavati 1l vode, zatim 2l vode i na kraju 1l vode u koju je uronjen uteg od 1 kg željeza.

Što primjećujemo?

Vidimo da se u trećem slučaju posuda brže zagrijala nego u drugom iako smo u oba slučaja zagrijavali jednaku količinu mase. Zašto?

Pretpostavke učenika najčešće se odnose na gustoću tijela i unutarnju građu tvari. Naglasiti ćemo da je različita zagrijanost tijela vezana za unutarnju građu tvari, a to opisujemo **koeficijentom proporcionalnosti c** koji se zove **specifični toplinski kapacitet**. Povezujemo dosadašnje zaključke: budući da se može pokazati da dvostruko većoj masi treba dovesti dvostruko više topline, pa zatim trostruko većoj masi trostruko više topline, a to vrijedi i za ovisnost ΔT i Q , može se zaključiti da su te veličine razmjerne

$$Q \sim m$$

$$Q \sim \Delta T$$

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

$$Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$$

Slijedi da je specifični toplinski kapacitet c :

$$c = \frac{Q}{m \Delta T}$$

Raspraviti ćemo njegov fizikalni smisao i mjernu jedinicu **J/ (kg K)**: koeficijent c pokazuje koliko energije (topline) treba dovesti tijelu mase 1 kilogram da mu se temperatura poveća za 1 Kelvin ili Celzijev stupanj. Iz toga proizlazi i mjerna jedinica džul po kilogramu i Kelvinu.

9 ZAKLJUČAK

YbInCu_4 ima valentni prijelaz na 40K pri čemu dolazi do redukcije valencije iona Yb te pojave teškofermionskog stanja. U visokotemperaturnoj fazi on je loš vodič koji pokazuje paramagnetska svojstva. Za magnetska svojstva odgovoran je ion Yb. Dopiranjem nemagnetskim Y temperatura faznog prijelaza se snižava.

Uzorak $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ nema fazni prijelaz i stalno je u visokotemperaturnoj fazi. Zato smo mogli proučavati magnetsku fazu, tj. prvenstveno magnetske stupnjeve slobode iona Yb, do najnižih temperatura, što je osnovna ideja ovoga rada.

Mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta smo radili pomoću relaksacijske metode koja se zasniva na dovođenju topline puštanjem pulsa struje kroz grijač uzorka i praćenjem temperature kao funkcije vremena. Mjerenja smo radili u temperaturnom intervalu od 2 K do 300 K i u magnetskom polju od 0T i 5T.

Usporedbom mjerenih i teorijskih vrijednosti za Debyeov model vidjeli smo da na niskim temperaturama specifični toplinski kapacitet približno pada prema nuli s T^3 , kao što predviđa Debyeov model, ali na najnižim temperaturama vidljiva su odstupanja zbog magnetskog doprinosa. Pri visokim temperaturama specifični toplinski kapacitet teži konstantnoj vrijednosti koja je blizu Dulong-Petiteovoj vrijednosti od $3 R/atom$.

Da bi smo ispitali utjecaj Zeemanovog efekta, uzorak $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$ smo stavili u magnetsko polje od 5 T. Ovo polje prouzročilo je povećanje specifičnog toplinskog kapaciteta na niskim temperaturama.

Magnetski doprinos smo odredili tako da smo od izmjerenih vrijednosti oduzeli nemagnetski dio tj. doprinos fonona i elektrona. U tu svrhu, kao referentni uzorak, poslužio nam je YInCu_4 koji nema magnetskog Yb.

Magnetski doprinos iona Yb dobili smo oduzimanjem specifičnog toplinskog kapaciteta nemagnetskog YInCu_4 od specifičnog toplinskog kapaciteta $\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_4$. Našli smo da je magnetski doprinos značajan na niskim temperaturama.

Ovaj rezultat usporedili smo s jednostavnim teorijskim modelom za $4f$ nivoe iona Yb: dva kvarteta s procijepom of 3.2 meV. Postoji razlika između naših mjerenja i teorije na niskim temperaturama. Teorijski specifični toplinski kapacitet (Shottkyeva anomalija) teži prema nuli, no naša mjerenja pokazuju divergenciju.

Međutim, rezultate mjerenja možemo dobro opisati teorijskom krivuljom za malo magnetsko polje.

Za to postoje dva moguća objašnjenja

- i. osnovni nivo je već rascijepljen, tj. nije sasvim degeneriran
- ii. pojava Kondo efekta.

10 LITERATURA

1. C.Kittel, *Introduction to solid state physics*, New York [etc.] : John Wiley & Sons, 1971
2. Ashcroft/Mermin, *Solid state physics*, Saunders College Publishing, Horcourt Brace College Publishers, 1976
3. I.Supek, *Teorijska fizika i struktura materije II.dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1964.
4. C.Kittel, *Thermal physics*, second edition, WH Freeman, 1980.
5. V.Šips, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Školska knjiga Zagreb, 1991.
6. D.Starešinić (Dissertation), *Contriburion to the investigation of low energy excitions in quasi one-dimensional systems*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2000.
7. Fisk Z, Hess D W, Pethick C J, Pines D. Smith J L, Thompson J D & Willis J O. Heavy-electron metals: new highly correlated states of matter. *Science* **239**, 33. (1988.).
8. I.Aviani, M.Očko, Ž.Šimek, J.L.Sarrao: *Studija valentno-fluktuirajućeg $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_4$ sistema slitina*, 4.Znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, *Knjiga sažetaka*. Zagreb, 2003. 5
9. I. Aviani, M. Miljak, V. Zlatić, D. Finsterbusch, W. Assmus, B. Lüthi, *Magnetic properties of YbInCu_4* *Physica B.* 230, 275 (1997)
10. M. Očko, J.L. Sarrao, I. Aviani, Đ. Drobac, I. Živković, M. Prester, *Some anomalous properties of the $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_4$ alloy system*, *Phys. Rev. B* **68**, 075102 (2003)
11. M. Očko, J.L. Sarrao, N. Stubičar, I. Aviani, Ž. Šimek, M. Stubičar, *Microhardness of the $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_4$ alloy system: the influence of electronic structure on hardness*, *J. Phys: Cond. Matt.* **15**, 8719 (2003)

12. J.L. Sarrao, A.P. Ramirez, T.M. Darling, F. Freibert, A. Migliori, C.D. Immer, Z. Fisk, and Y. Uwatoko, *Thermodynamics of the first-order valence transition in YbInCu₄*, *Phys. Rev. B* **58**, 409 (1998).
13. H. Nakamura, K. Ito, A. Uenishi, H. Wada and M. Shiga, *Anomalous Transport and Thermal Properties of YInCu₄*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 1446, (1993)
14. A. Severing, E. Gratz, B. D. Rainford, and K. Yoshimura, *Physica B* **163**, 409 (1990).
15. www.webelements.com
16. J.L. Sarrao, *Physics of YbInCu₄ and related compounds*, *Physica B* **259-261**, 128 (1999)
17. I. Felner, I. Nowik, *Phys. Rev. B* **33** 617 (1986)