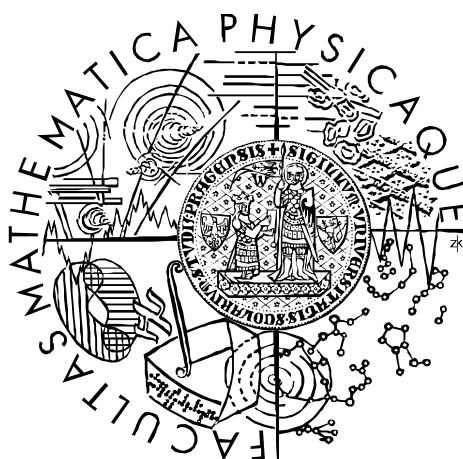


**Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Studium podmínek krystalizace vybraných intermetalických sloučenin

2008

Karla Procházková

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Karla Procházková

Studium podmínek krystalizace vybraných intermetalických sloučenin

Katedra fyziky kondenzovaných látek a materiálů

Vedoucí bakalářské práce: Doc.RNDr.Pavel Svoboda, CSc.

Studijní program: Fyzika, Obecná fyzika

2008

Na tomto místě bych ráda poděkovala lidem, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Lidem, kteří byli ochotní mi vždy se vším pomoci a poradit.

Hlavní poděkování patří především vedoucímu mé práce Doc.RNDr.Pavlu Svobodovi Csc., který mi vždy se vším ochotně pomohl, poradil, zapůjčil literaturu a hlavně příjemně vysvětlil vše co bylo potřeba. Provedl mě přes přípravu vzorků a strávil se mnou při jejich přípravě mnoho času, za což jsem mu velmi vděčná.

Dále pak mé poděkování patří také RNDr.Stanislavu Danišovi, který mi pomohl se vším, co se týče rentgenografie a vyhodnocování struktur vzorků.

Paní RNDr.Evě Šantavé, Csc. děkuji za pomoc s měřením měrných tepel vzorků.

Panu Doc.RNDr.Radomíru Kuželovi Csc.děkuji za zasvěcení do práce s mikrometou.

Za technickou podporu bych ráda poděkovala panu Janu Matlákovi.

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

V Praze dne 23.5.2008

Karla Procházková

Obsah

1 Úvod	9
2 Úvod do problematiky	10
2.1 Polykrystalické a monokrystalické látky.....	10
2.2 Intermetalika, kovy vzácných zemin a jejich sloučeniny.....	11
2.3 Struktura látek.....	11
2.4 Teoretické základy difrakce.....	13
2.5 Měrná tepla látek.....	15
3 Dosavadní stav problematiky	18
3.1 Struktura a další vlastnosti sloučenin RNi_5 a jejich modifikací.....	18
4 Cíle práce	19
5 Metody zkoumání struktury a měrných tepel vzorku	20
5.1 Metody práškové difrakce.....	20
5.2 Vyhodnocování difraktogramu.....	21
5.3 Laueho metoda.....	22
5.4 Měření měrných tepel – PPMS.....	25
6 Příprava vzorků	27
6.1 Příprava polykrystalického vzorku $PrNi_4Si$	27
6.2 Czochralského metoda tažení krystalu.....	28
7 Vlastní měření a výsledky	31
7.1 Zjištění struktury polykrystalu $PrNi_4Si$	31
7.2 Měření měrných tepel vzorku $PrNi_4Si$	32
7.3 Nemagnetický analog $LaNi_4Si$	34
7.4 Monokrystal $PrNi_4Si$	36
8 Závěr a diskuse	38
Literatura	39

Název práce: **Studium podmínek krystalizace vybraných intermetalických sloučenin**

Autor: Karla Procházková

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek a materiálů

Vedoucí bakalářské práce: Doc.RNDr.Pavel Svoboda, CSc.

e-mail vedoucího: svoboda@mag.mff.cuni.cz

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá podmínkami růstu krystalu intermetalické sloučeniny PrNi_4Si . Kromě přípravy monokrystalu byl připraven i polykrystalický vzorek látky a jeho nemagnetický analog, byla zjištěna jejich struktura, měrná tepla a popsány experimentální metody k výzkumu použité. Pomocí rentgenové difrakce bylo zjištěno, že sloučenina PrNi_4Si nekrystalizuje stejně jako sloučenina PrNi_5 v hexagonální soustavě typu CaCu_5 , ale v soustavě orthorhombické (prostorová grupa Cmmm). Měrná tepla byla měřena v teplotním oboru 2-300K. Naměřené hodnoty byly analyzovány a výsledné měrné teplo bylo vyjádřeno jako suma příspěvku fononového, elektronového a magnetického. Byl připraven monokrystalický vzorek a byly zkoumány podmínky jeho krystalizace.

Title: **Study of crystallization conditions of selected intermetallic compounds**

Author: Karla Procházková

Department: Department of condensed matter physics

Supervisor: Doc.RNDr.Pavel Svoboda, CSc.

Supervisor's e-mail address: svoboda@mag.mff.cuni.cz

Abstract:

In this bachelor work conditions of crystal growth of intermetallic compound PrNi_4Si have been studied. Also polycrystalline sample of PrNi_4Si and its non-magnetic analogue have been prepared. The structure and specific heat of these compounds have been measured and experimental methods which were used for research were described. The X-ray study did not confirm the expected CaCu_5 -type structure. Instead of this, the orthorhombic structure with the space group Cmmm was found. The zero-field specific heat was measured in the temperature range 2-300 K. The data were analyzed using the sum of the phonon, electronic, and magnetic contributions to specific heat, respectively. Monocrystalic sample has been prepared and its crystallization conditions have been studied.

1 Úvod

Některé vlastnosti pevných látek (jako strukturu, měrná tepla...) lze zkoumat na polykrystalických vzorcích. Jejich příprava není příliš technologicky náročná, avšak nelze pomocí nich zjistit všechny vlastnosti dané látky.

Anizotropie (závislost fyzikálních vlastností látky na směru ve kterém jsou měřeny) látky je dána její krystalovou strukturou. Abychom mohli anizotropní vlastnosti (magnetické, transportní...) zkoumat, je třeba připravit monokrystal. Příprava monokrystalu je technologicky náročný proces, na kterém závisí úspěch dalších měření. Pro každou sloučeninu je třeba nastavit specifické podmínky a během růstu krystalu dle dané situace měnit nastavení.

Intermetalické sloučeniny, jsou sloučeniny sestávající ze 2 a více různých kovů, jejichž vlastnosti se liší od vlastností látek, ze kterých se skládají. Tyto sloučeniny jsou předmětem zkoumání již mnoho let, pro jejich zajímavé vlastnosti. Jedná se například o látky supravodivé, zubní amalgámy, permanentní magnety, látky s uspořádanou strukturou při vysokých teplotách, apod.

Mým předmětem výzkumu byly intermetalické sloučeniny s příměsí vzácné zeminy. Zkoumala jsem sloučeninu PrNi_4Si . Připravila jsem polykrystalický i monokrystalický vzorek a zjišťovala jeho strukturu a magnetické vlastnosti. Již dříve byla zkoumána sloučenina PrNi_5 a další sloučeniny RENi_5 (*RE*-rare earth, kovy vzácných zemin), které krystalizují v hexagonální soustavě. Mnou zkoumaný vzorek se substitucí křemíku za jeden nikl, však ještě zkoumán v době mého měření nebyl. Ve své práci prezentuji výsledky měření struktury a magnetických vlastností PrNi_4Si , spolu s výsledky pro jeho nemagnetický analog LaNi_4Si .

2 Úvod do probematiky

2.1 Polykrystalické a monokrystalické látky

Většina látek, které se v přírodě nacházejí jsou látky krystalické, protože pravidelné uspořádání je energeticky výhodnější. Tyto látky se vyznačují uspořádanou strukturou na velkou vzdálenost. Pokud je tato struktura pravidelná pro celou látku, jedná se o monokrystal (např. diamant, sůl). Pokud je struktura pravidelná jen v rámci jednotlivých zrn (o rozměrech desítek μm až několik mm), přičemž vzájemné natočení zrn je již nahodilé, pak jde o látku polykrystalickou. Mezi polykrystaly se řadí skoro všechny známé kovy.

Polykrystalické látky vznikají při zchlazení taveniny, kdy každé místo ztuhne nezávisle na ostatních a vytvoří se lokální krystalická zrna. Mezi zrny jsou hranice, na kterých se mění směrové vlastnosti látky.

Kovové monokrystalické látky jsou v přírodě dosti vzácné a většina jich vzniká v laboratorních podmínkách při kontrolovaném procesu.

Pomocí monokrystalů lze analyzovat látky se složitou strukturou či nízkou symetrií, zkoumat jejich anizotropní vlastnosti, superstrukturu a další vlastnosti. Příprava monokrystalů je technologicky náročná a na přípravě kvalitního monokrystalu pak závisí úspěch dalších měření. Pro některé látky nelze monokrystal dokonce ani připravit.

Mnoho vlastností dané látky lze však zkoumat i na polykrystalických vzorcích, jejichž příprava je jednodušší a rychlejší, než výroba monokrystalu. Pro zkoumání fázového složení látky, velikosti a orientaci zrn či pro měření napětí látek je polykrystalický vzorek nenahraditelný^[1].

Polykrystalický vzorek má však mnoho omezení. Pomocí polykrystalického vzorku nelze zkoumat anizotropní vlastnosti látek. Stejně tak nelze zjistit, zda se v látce nachází více jedinců. Naopak pomocí monokrystalu jsme schopni určit vzájemnou orientaci reciprokových mřížek těchto jedinců a zkoumat orientaci jejich srůstu. Stejně tak, pokud 2 rovinám odpovídá reflexe dvou blízkých úhlů, tak na jednorozměrném difraktogramu z práškové difrakce nelze přesně určit polohu reflexí, ale na třírozměrném obrazu z difrakce na monokrystalu jsme jejich přesnou polohu schopni zjistit. Prášková metoda přináší i další omezení. V jejím záznamu lze rozlišit maximálně 100 linií, kdy je každá linie superpozicí difrakcí od všech ekvivalentních i neekvivalentních rovin. Kvalitní monokrystal je proto pro zkoumání vlastností dané látky nepostradatelný.

2.2 Intermetalika, kovy vzácných zemin a jejich sloučeniny

Intermetalika

Intermetalika neboli intermetalické sloučeniny jsou pevné látky obsahující 2 či více kovových složek a případně i 1 či více složek nekovových. Zájem o tyto sloučeniny sahá až do daleké minulosti, kdy byly vyrobeny první slitiny s nízkou teplotou tání, vyznačující se velkou tvrdostí. Intermetalika byla oblíbená pro svůj lesk (bronz, zrcadla) a barvu (Cu_2Sb) a používána jako dekorační materiál. Ve 20. století byly zkoumány jejich další vlastnosti jako fázová stabilita, elektrochemické, chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti, zvláště pak se zaměřením na výzkum vlastností magnetických a supravodivých. První aplikace magnetických vlastností intermetalik byla ve videorekordérech, kde se sloučenina Sendust používala na magnetických hlavách. Dalšími uplatněními intermetalik jsou zubní amalgámy, slitiny s tvarovou pamětí a samozřejmě supravodivé materiály. Pro svou křehkost nebyly z počátku používány jako strukturní

materiály, ale díky své tvrdosti a stabilitě při vysokých teplotách byly v 50. až 60. letech znovu zkoumány a používány na elektrické topné články. V 70. letech byly vyvinuty i strukturní materiály na bázi Ti_3Al ^[2].

Základy teorie intermetalik položil až v roce 1955 Hume-Rothery^[3]. Roku 1967 Schulze^[4] rozdělil intermetalika do 4 skupin: Zintlovy fáze, Hume-Rotherovy fáze, Lavesovy fáze a Kurňakovovy fáze. Mezi kovy se řadí jednak čisté kovy (Al, Ga, In...) a dále pak metaloidy (Si, Ge...).

Kovy vzácných zemin

Jako kovy vzácných zemin je označováno 16 prvků z periodické tabulky prvků. Patří mezi ně lanthanoidy (prvky mezi lanthanem a lutetiem, s atomovými čísly 57 až 71) a dále pak ytrium (Z=39) a scandium (Z=21). Všechny tyto prvky se vyskytují na Zemi. Název kovy vzácných zemin vznikl podle minerálů, ze kterých byly prvky izolovány, což jsou netypické minerály. Samy prvky se však na Zemi běžně vyskytují. Například neodýmium se na Zemi vyskytuje více než zlato a cer je 26. nejvíce zastoupený prvek na Zemi. Kovy vzácných zemin dělíme na lehké (lanthan-europium, Z=57 až 63) a těžké (gadolinium-lutetium, Z=64 až 71).

Praseodym

Název praseodymu (Z=59) pochází z řeckého slova *prasios* (zelený) a *didymos* (dvojče). Praseodym byl objeven, když v roce 1885 Carl Auer von Welsbach separoval didymium ve dva prvky-praseodym a neodým. Praseodym byl používán k barvení skla, k výrobě „Heliotického“ skla a největší komerční úspěch měla jeho žluto-oranžová forma používaná jako barvivo keramiky. Byl používán také v kombinaci s lanthanem a cerem. Praseodym (*obr.1*) se nachází v zemské kůře (9,5 ppm) a v minerálech vzácných hornin (monazit, bastnasit). Jedná se o měkký, stříbřitý, tvárný a kujný kov, který je více odolný vůči oxidaci než Eu, La, Ce a Ne.



Obr.1 Praseodym

Elektronová konfigurace praseodymu je: $[Xe] 4f^3 6s^2$. Jeho teplota tání je 1208K, teplota varu 3793K. Měrné teplo při 25°C je 27,2 J.mol⁻¹.K⁻¹. Praseodym krystalizuje v hexagonální soustavě^[5].

2.3 Struktura látek

Již v 18.st. Haüy zjistil, že indexy směrů všech stěn krystalů jsou celá čísla, což lze vysvětlit tak, že krystal je 3D periodické seskupení atomů. Ideální krystal vznikne jako nekonečné opakování

identických strukturních jednotek v prostoru. Struktura ideálního krystalu je popsána pomocí mřížky a báze (skupiny atomů spojené s mřížkovým bodem).

Mřížka je soubor bodů, které spojuje operace translace

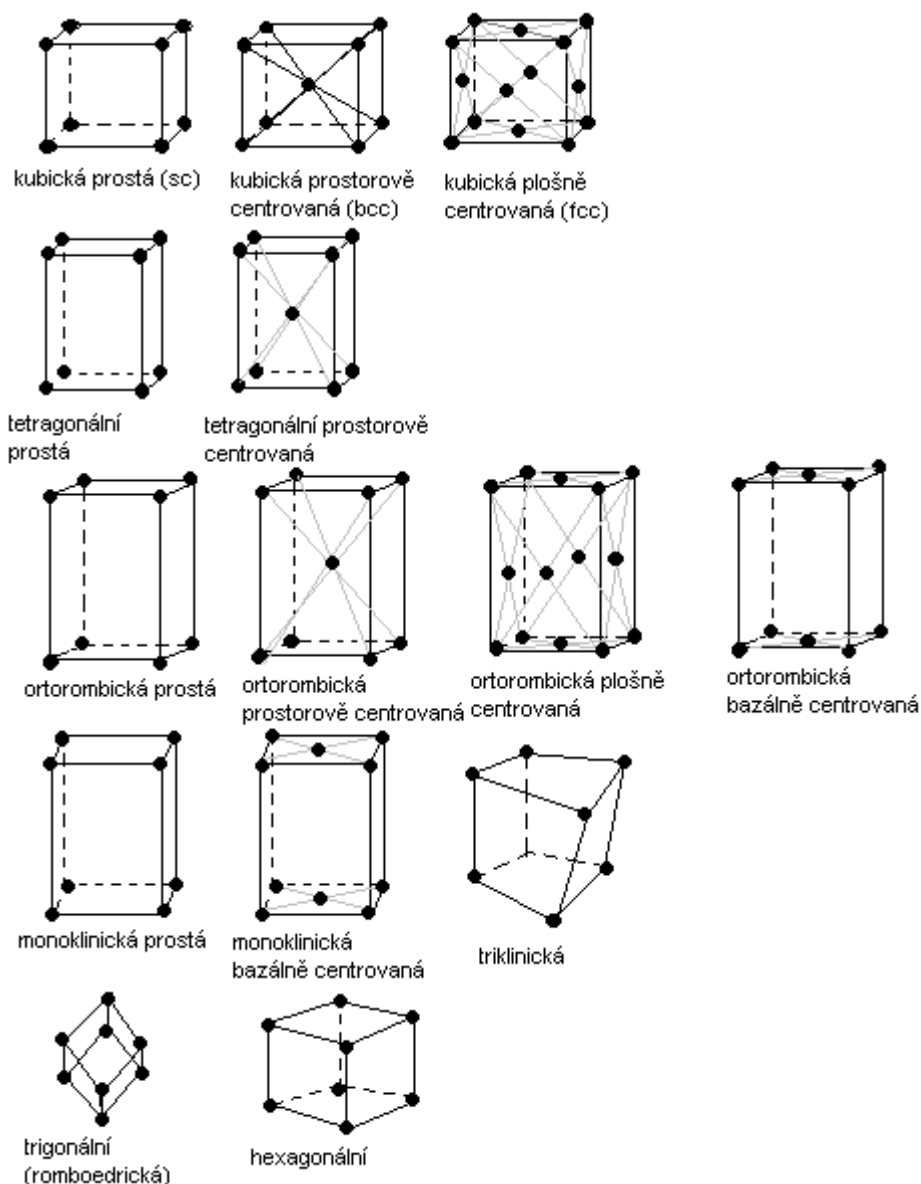
$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1)$$

(u, v, w - celá čísla, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ mřížové translační vektory)

Existuje 5 typů mřížek – primitivní (P), bazálně centrovaná (A, B, C), prostorově centrovaná (I), plošně centrovaná (F), romboedrická (R).

Krystalových soustav je 7 typů, které jsou popsány pomocí omezení na translační vektory $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ a na úhly α, β, γ , tedy omezeními na mřížové parametry (konstanty) (tab.1).

Spojením krystalových soustav a typů mřížek dostáváme 14 prostorových Bravaisových mřížek (obr.2)^[6].



Obr.2 Bravaisovy prostorové mřížky

Tabulka č.1: Krystalové soustavy

Krystalová soustava	Počet mřížek	Symbole mřížek	Minimální symetrie	Omezení na osy a úhly elementární buňky
triklinická	1	P	žádná	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklinická	2	P, C	jedna 2četná osa podél c	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
ortorombická	4	P, C, I, F	Tři 2četné osy podél a, b, c	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonální	2	P, I	Jedna 4četná osa podél c	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kubická	3	P, I, F	Čtyři 3četné osy podél tělesových úhlopříček	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonální	1	R	Jedna 6četná osa podél c	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
hexagonální	1	P	Jedna 3četná osa podél hexagonální buňky	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Indexy krystalových rovin

Orientaci každé krystalové roviny lze určit pomocí 3 bodů roviny, které neleží na jedné přímce. Orientaci vyjadřujeme pomocí 3 indexů h, k, l . Tyto indexy získáme tak, že nalezneme průsečíky s osami a, b, c a vyjádříme jejich hodnotu v násobcích mřížkových konstant. Z těchto hodnot uděláme převrácené hodnoty a ty poté upravíme na nejmenší nesoudělná celá čísla, která zachovávají původní poměr. Tato čísla jsou hledané indexy h, k, l , zapisují se v kulatých závorkách (hkl) a určují danou rovinu.

Směr v krystalu určují indexy $[uvw]$, což jsou nejmenší celá čísla, která zachovávají poměr složek vektoru určujícího daný směr^[6].

2.4 Teoretické základy difrakce

Při dopadu záření na látku dojde k rozkmitání elektronů s frekvencí odpovídající vlnové délce záření a tyto rozkmitané elektrony poté vyzařují sekundární rentgenové záření, které spolu interferuje. Tento jev interference sekundárního záření se nazývá difrakce. Jako reflexe se označují paprsky zesíleného záření.

K difrakci dochází ve chvíli, kdy jsou splněny podmínky vzájemné orientace krystalu a dopadajícího záření. Tyto podmínky vyjadřují Braggova rovnice a Laueho podmínky, což jsou nutné a postačující podmínky pro vznik reflexe. Matematicky jsou obě vyjádření ekvivalentní, ale na difrakci pohlíží z jiného pohledu^[7].

Braggova rovnice

Braggova rovnice bere difrakci jako odraz rentgenového záření na strukturních rovinách krystalu. Vyjádření Braggovy rovnice:

$$2 d_{hkl} \sin(\Theta) = n \lambda \quad (2)$$

(d_{hkl} - mezirovinná vzdálenost, Θ - difrakční úhel, n - celé číslo určující řád interference, λ - vlnová délka dopadajícího záření)

Pokud používáme monochromatické záření, lze ze známého Θ určit meziorovinné vzdálenosti d_{hkl} .

Laueho rovnice

Difrakce je zde brána jako ohyb záření na 3D mřížce. Paprsky o určité vlnové délce λ dopadají na řadu stejně vzdálených atomů pod úhlem α_0 . Každý z atomů vyzářuje sekundární záření a tato záření spolu vzájemně interferují. Dochází tak k vyhasínání a zesílení záření v určitých směrech. Směry se zesíleným zářením tvoří povrchy souosých kuželů, jejichž osu tvoří řada atomů, na nichž došlo k difrakci, a mají vrcholový úhel α . Kužely lze pak popsat rovnicí: $a(\cos(\alpha) - \cos(\alpha_0)) = h\lambda$. Vzhledem k tomu, že uvažujeme 3D strukturu, tak dostáváme 3 podmínky popisující periodicitu krystalu ve všech směrech. Když jsou tyto podmínky splněny zároveň, dochází k difrakci. Difraktovaný svazek se šíří směrem, kde se kužely protínají, proto má difraktované záření charakter svazku rovnoběžných paprsků. Laueho podmínky jsou:

$$\begin{aligned} a(\cos(\alpha) - \cos(\alpha_0)) &= h\lambda \\ b(\cos(\beta) - \cos(\beta_0)) &= k\lambda \\ c(\cos(\gamma) - \cos(\gamma_0)) &= l\lambda \end{aligned} \quad (3)$$

(h, k, l - Millerovy indexy násobené řádem difrakce, α, β, γ - vrcholové úhly difrakčních kuželů, $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ - úhly dopadajícího záření, a, b, c - velikosti vektoru charakterizující směr řady vektorů a vzdálenost k nim)

Reciproká mříž

Orientaci roviny určuje normálový vektor, přičemž k difrakci dochází, když na osnovu rovin dopadne paprsek pod úhlem Θ splňujícím Braggovu rovnici. Pokud zkonstruujeme ke každé osnově rovin v krystalu normálový vektor \vec{G} délky $1/d_{hkl}$, tak difrakční podmínka pak vypadá takto:

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \lambda \vec{G} \quad (4)$$

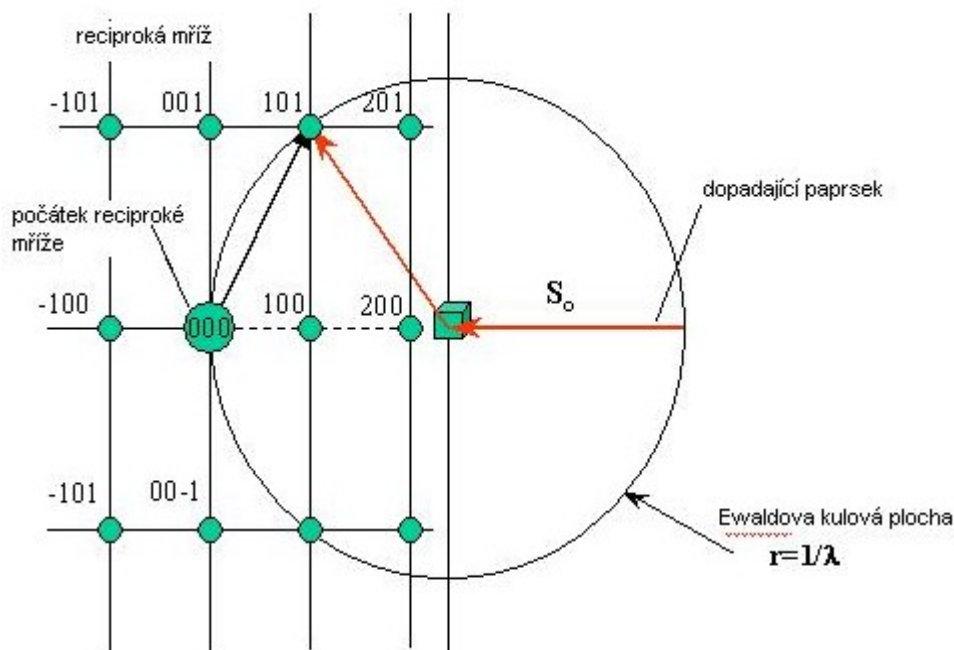
(\vec{s}, \vec{s}_0 -jednotkové vektory ve směru difraktovaného/dopadajícího záření)

Pokud difrakční vektory \vec{G} , které odpovídají osnovám všech rovin, umístíme do společného počátku, pak vrcholy vektorů \vec{G} budou v uzlech 3D periodické mřížky. Polohu každého tohoto vektoru lze popsat vektory $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$. Tyto vektory se označují jako reciproké vektory k vektorům $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ a tvoří reciprokou mřížku. Pro \vec{G} pak platí vztah:

$$\vec{G} = h * \vec{a}^* + k * \vec{b}^* + l * \vec{c}^* \quad (5)$$

Ewaldova konstrukce

Uvažujme kouli o poloměru $1/\lambda$, v jejímž středu je krystal, na nějž dopadá záření o vlnové délce λ . Vezměme za střed reciproké mříže bod, kde odražený paprsek od krystalu opouští kouli. Pak je mříž pevně svázána s krystalem a k difrakci dochází v bodech průsečíků koule s uzlovými body reciproké mříže(obr.3)^[7,8,9].



Obr.3 Ewaldova konstrukce

2.5 Měrná tepla

Úvod

Měrné (specifické) teplo je teplo potřebné k ohřátí jednoho gramu látky o jeden stupeň. Měříme izobarické měrné teplo (při stálém tlaku) a izochorické měrné teplo (při stálém objemu).

Měrné teplo je důležitou veličinou pro studium termodynamických vlastností dané látky. Ze studia měrných tepel lze určit kmity krystalové mříže, rozložení vodivostních elektronů, energetické hladiny v magnetických materiálech nebo fázové přechody. Při studiu pevných látek obvykle měříme izobarické měrné teplo, kdy tlak a teplotu volíme nezávislé termodynamické proměnné, neboť objem látek je velmi závislý na teplotě.

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (6)$$

Celkové měrné teplo

Celkové měrné teplo u kovových systémů se snažíme popsat jako součet jednotlivých aditivních příspěvků, neboť nás zajímá entropie příslušející pouze jednotlivým subsystémům. Každý z těchto subsystémů převažuje pouze v určitém teplotním oboru. První složkou je nukleární (jaderný) příspěvek C_n , který se uplatňuje v teplotách $< 0,5\text{K}$ a lze ho popsat jako $C_n \approx T^{-2}$, další složka, příspěvek volných (vodivostních) elektronů C_e , se projeví při teplotě $\sim 5\text{K}$, pro vyšší teploty se již projeví měrné teplo vibrací mříže-fononové měrné teplo C_{ph} a magnetické (Schottkyho) měrné teplo energetických hladin magnetického iontu v krystalovém poli C_{mag} . Mohou se projevit i další příspěvky - měrné teplo těžkých fermionů a magnonů či měrné teplo magnetických fázových přechodů^[10,11]. Celkové teplo C lze tedy vyjádřit jako součet výše uvedených složek:

$$C = C_n + C_{ph} + C_{mag} \quad (7)$$

Měrné teplo vodivostních elektronů

Toto měrné teplo odpovídá entropii vodivostních elektronů a je typické pro kovové materiály. Příspěvek se výrazněji projevuje při teplotách okolo 5K a lze ho popsat (pro teploty mnohem menší než Fermiho teplota T_F) pomocí Sommerfeldova modelu^[12] jako lineární závislost na teplotě:

$$C_e = 2n \frac{k_B^2}{E_F} T = \gamma T \quad (8)$$

(k_B - Boltzmanova konstanta, n - počet volných elektronů v jednotkovém objemu látky a E_F - energie na Fermiho hladině, γ - popisuje efektivní hmotnost elektronu v kovu)

Pro nemagnetické látky lze do teplot přibližně 15K popsat celkové měrné teplo jako součet elektronového a fononového měrného tepla:

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (9)$$

(γ lze získat ze závislosti C/T na T^2 jako extrapolovanou hodnotu pro $T=0$)

Magnetické (Schottkyho) měrné teplo

Tento příspěvek odpovídá obsazování excitovaných lokalizovaných stavů 4f elektronů (příslušejících iontu o celkovém momentu J), které jsou štěpeny krystalovým polem okolních iontů až na $2J+1$ hladin (záleží na symetrii problému). S rostoucí teplotou se energetické hladiny postupně obsazují. Vyjádříme-li energetický rozdíl i -té hladiny od nejnižší hladiny Δ_i pomocí absolutní teploty ($E = k_B T$), pak můžeme příspěvek k měrnému teplu vyjádřit pomocí Schottkyho vzorce:

$$C_{Sch} = \frac{R}{T^2} \left(\frac{\sum_{i=0}^n \Delta_i^2 e^{-\frac{\Delta_i}{T}}}{\sum_{i=0}^n e^{-\frac{\Delta_i}{T}}} - \left(\frac{\sum_{i=0}^n \Delta_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}}}{\sum_{i=0}^n e^{-\frac{\Delta_i}{T}}} \right)^2 \right) \quad (10)$$

Tento systém přispívá k celkové entropii pro n -hladinový systém ve vysokoteplotní limitě jako

$$S_{Sch} = R \ln n \quad (11)$$

(R - univerzální plynová konstanta).

Fononové měrné teplo

Fononové měrné teplo odpovídá teplotním kmitům mříže. Tepelné kmity mříže nelze popsat jen jako soubor nezávisle kmitajících atomů, jak je tomu v Einsteinově modelu^[12]. Kmity mříže jsou popisovány jako pohybující se vlny, jejichž energie je kvantována a jejichž vlastnosti odpovídají elektromagnetickému vlnění. Částice této tepelné vlny se nazývá fonon. Fonony se dělí v případě intermetalických sloučenin na akustické fonony (n modů) a optické fonony ($3n-3$ modů). Vliv tohoto příspěvku převažuje při pokojových teplotách nad ostatními složkami.

Pro měrné teplo platí několik základních pravidel. Pro nemagnetické látky v oblasti 1-20 K platí vztah $C = \gamma T + \beta T^3$. Vysokoteplotní limita pak splňuje Dulong-Petitův zákon $C = 3nR$. Pro nulovou teplotu musí být měrné teplo rovno 0. Aby bylo možné určit fononové měrné teplo, používá se u magnetických materiálů modelových hodnot naměřených pro odpovídající nemagnetický analog.

První z teorií popisující fononové měrné teplo vypracoval roku 1907 A. Einstein^[13]. Tato teorie předpokládala nezávislost kmitů atomů v mřížce na kmitech sousedních atomů,

ekvivalentnost vibračních modů a popis modů na základě modelu harmonického oscilátoru. Einsteinovo měrné teplo je vyjádřeno vztahem:

$$C_E = R \sum_{i=1}^{3n-3} x_{Ei}^2 \frac{\exp x_{Ei}}{(\exp x_{Ei} - 1)^2} , \quad (12)$$

kde $x_E = \frac{\Theta_E}{T}$ a $\Theta_E = \frac{h\nu}{k_B}$ je Einsteinova teplota příslušné optické větve.

Einsteinova teorie nedokáže popsat celkové fononové teplo, ale velmi dobře popisuje $3n-3$ optických fononových větví.

Druhou teorii vypracoval Debye. Jeho teorie již předpokládá vzájemnou závislost jednotlivých vibračních modů. Pevná látka je v tomto modelu považována za spojité elastické těleso, jehož energie spočívá v elastických stojatých vlnách^[12]. Debyeovo měrné teplo je vyjádřeno vztahem:

$$C_D = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx , \quad (12)$$

kde $x_D = \frac{\Theta_D}{T}$ a $\Theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k_B}$ je Debyeova charakteristická teplota příslušné akustické větve.

Debyeova teorie popisuje specifické teplo velmi dobře pro teploty do 100K i v nízkoteplotní oblasti u elementárních kovů. Chceme-li popisovat celkovou teplotní závislost i pro víceatomové sloučeniny při středních teplotách, užíváme Debyeův model pouze pro popis n akustických větví. Některé modely uvažují teplotně závislou Debyeovu teplotu, což však nemá fyzikální opodstatnění.

Kombinací Einsteinova modelu (pro optické větve) a Debyeova modelu (pro akustické větve), dostáváme mnohem přesnější popis měrných tepel intermetalik v teplotním oboru do 150K. Oba modely však předpokládají ideální harmonické kmity mříže. V reálné struktuře ale pro vysoké teploty dochází k narušení ideálního chování vlivem teplotní rozpínavosti krystalu. Proto je třeba uvažovat další korekce-anharmonický příspěvek k měrnému teplu^[10,11].

Anharmonicitá

Již zmíněným problémem předchozích modelů je zanedbání teplotní roztažnosti látek, čímž vzniká rozdíl mezi izobarickým a izochorickým měrným teplem a je nutno u izobarického měrného tepla zavést korekční člen. Tento člen, který je sice malý, ale nezanedbatelný při teplotách nad 200K, lze zavést jako: $\frac{1}{1-\alpha T}$, kde pro většinu intermetalik je $\alpha \sim 10^{-5} - 10^{-3} K^{-1}$.

Se započtením tohoto korekčního členu pak dostáváme výsledný vztah^[14,15] pro fononové molární měrné teplo:

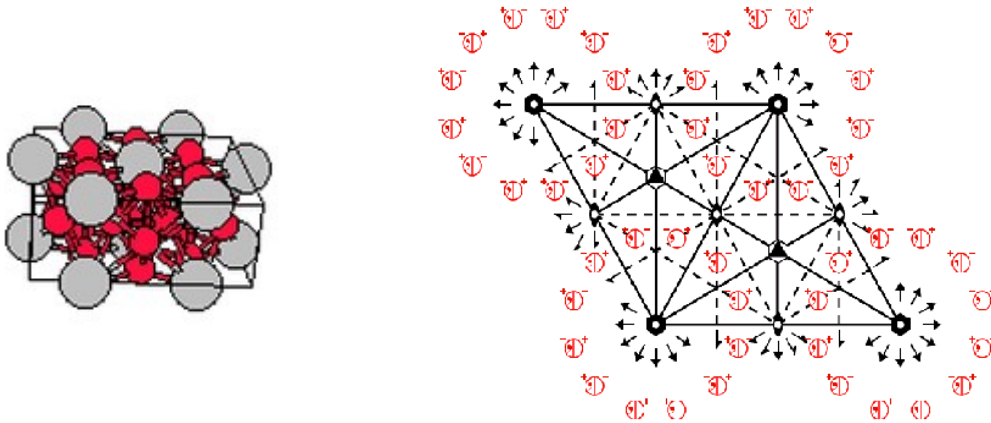
$$C = R \left(\frac{9}{1-\alpha_D T} \left(\frac{1}{x_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx + \sum_{i=1}^{3n-3} \frac{x_{Ei}^2 \exp x_{Ei}}{(1-\alpha_{Ei} T)(\exp x_{Ei} - 1)^2} \right) \quad (13)$$

Vzorec obsahuje jistá zjednodušení - pro víceatomové sloučeniny zavádí vícenásobné optické větve se společnou Einsteinovou teplotou a koeficientem anharmonicity. V rámci experimentální chyby však dostačuje.

3 Dosavadní stav problematiky

3.1 Struktura a další vlastnosti sloučenin RNi_5 a jejich modifikací

První systematické studie týkající se vlastností RCO_5 a RNi_5 začaly v roce 1959, když Wernick určil jejich strukturu jako hexagonální typu $CaCu_5$ ^[16]. Tyto látky krystalizují v prostorové grupě $P6/mmm$, Pearsonův symbol $hP6$ ^[17]. (obr.4)



Obr.4 Struktura $CaCu_5$

V roce 1962 provedl Nesbitt^[18] magnetické studie, které vedly k výsledku, že látky RCO_5 jsou feromagnetické a naopak u sloučenin RNi_5 mezi Ni ionty není feromagnetické uspořádání. Kromě $PrNi_5$ jsou však při nízkých teplotách sloučeniny RNi_5 feromagnetické, díky uspořádání magnetických momentů u R^{3+} prvků. Sloučenina $GdNi_5$ vykazuje feromagnetismus při nejvyšší teplotě (až 27K).

První monokrystal $PrNi_5$ byl připraven Andresem^[19] pro zkoumání magnetického chlazení. Jeho výsledky susceptibilitu byly v rozporu s předchozími fity Craiga^[21], který změřil měrná tepla a susceptibilitu $PrNi_5$, a proto provedli nové fity krystalového pole pomocí Hamiltoniánu na měrná tepla a susceptibilitu^[22]. V roce 1972 byla změřena měrná tepla pro další sloučeniny RNi_5 .

Látky $PrNi_5$ byly dále velmi intenzivně zkoumány v 80.letech díky jejich magnetokrystalické anizotropii. Teoretické hodnoty krystalového pole byly spočteny v 90.letech užívající ab initio metody^[23].

Specifická tepla RNi_5 byla v roce 2004 změřena, spočtena se započtením anharmonicity dle (13) a porovnána s teoretickými hodnotami krystalového pole^[24].

Sloučeniny RNi_5 jsou velmi intenzivně zkoumané pro své hydrosorpční a magnetokalorické aplikace^[25].

Ve sloučenině $PrNi_5$ je možné nahradit jeden nikl nějakým jiným kovem. V mém případě byl nahrazen jeden nikl křemíkem. Již dříve byly změřeny hodnoty pro modifikaci struktury záměnou jednoho niklu například za hliník^[26].

4 Cíle práce

Cílem mé práce bylo studium vybrané intermetalické sloučeniny PrNi_4Si . Nejdříve jsem musela připravit polykrystalický vzorek a u tohoto vzorku zjistit strukturu a měrná tepla.

Dalším z úkolů mé práce bylo připravit monokrystal dané sloučeniny a zkoumat podmínky jeho krystalizace. Monokrystal měl být vytažený Czochralského metodou. U připraveného monokrystalu ověřit, zda se skutečně jedná o monokrystalický vzorek.

Hlavním úkolem mé práce bylo seznámit se s různými experimentálními metodami při výzkumu struktury a magnetických vlastností látek, s metodami přípravy polykrystalu a hlavně s Czochralského metodou růstu krystalů.

4 Metody zkoumání struktury a magnetických vlastností vzorku

4.1 Metody práškové difrakce

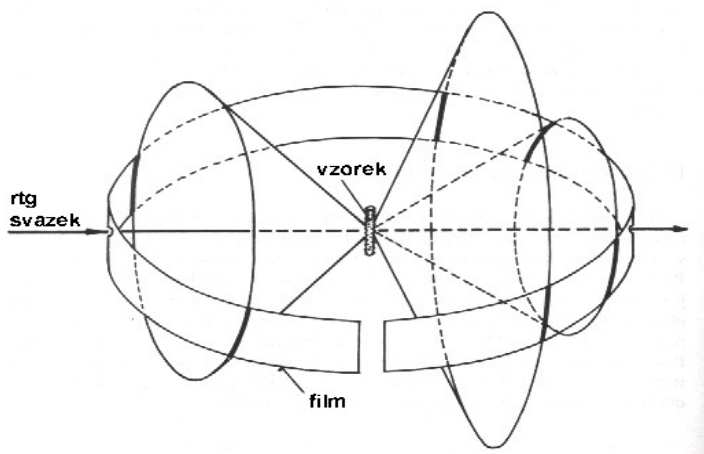
Debye-Scherrerova metoda práškové difrakce je princip zjištění mezirovinných vzdáleností látky z polykrystalického vzorku.

Na skleněnou tyčinku je nanesen jemný prášek, který získáme rozetřením kousku polykrystalu v Petriho misce. Jemný prášek se zrna o velikostech 10^{-5} - 10^{-7} m potřebujeme proto, abychom měli mnoho zrn s náhodnou orientací, a tedy větší pravděpodobnost, že některá zrna budou v difrakční poloze. Přístroj je konstruován tak, že paprsek (po průchodu kolimátorem) dopadá na krystal pod úhlem Θ a detektor registruje paprsky odrážející se od krystalu také pod úhlem Θ . Tak je možné docílit toho, že všechny paprsky dopadající na detektor splňují Braggovy podmínky. Vycentrováním vzorku do středu detektoru a jeho otáčením kolem osy docílíme toho, že bude více zrn v reflexní poloze.

Při natáčení jednoho zrna, které je v difrakční poloze, kolem osy tvořené dopadajícím paprskem, zůstanou roviny hkl v difrakční poloze a difraktované paprsky od tohoto zrna (stejně jako difraktované paprsky od všech zrn co jsou v difrakční poloze) se budou posouvat po ploše kužele s vrcholovým úhlem $4\Theta_{hkl}$ a s osou ve směru dopadajícího záření. Uvažujeme-li i další roviny, které splňují difrakční podmínky pro různá Θ , dostaneme soustavu kuželů se společnou osou a s vrcholovými úhly 4Θ , které odpovídají mezirovinným vzdálenostem d_{hkl} příslušných rovin hkl .

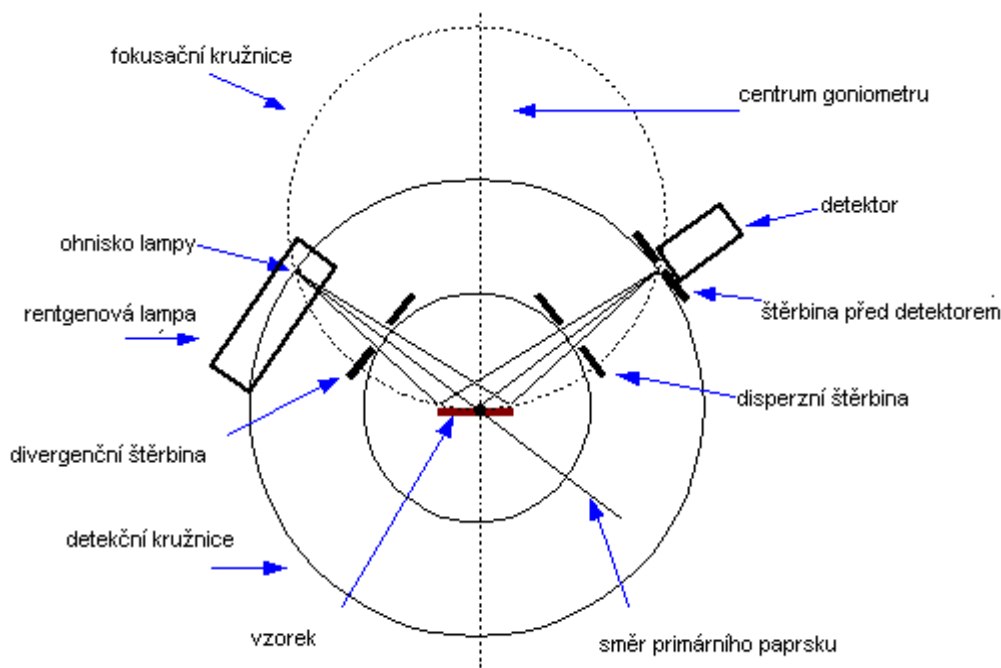
Pro práškový vzorek pozorujeme kružnice vymezující difrakční kužely, které vzniknou jako průsečnice kulových ploch (tvořících reciprokovou mříž) s Ewaldovou kulovou plochou. Kužely odpovídají soustavám symetricky ekvivalentních rovin. Lze pozorovat kužely dopředného a zpětného rozptylu.

Díky vhodně zvolenému průměru difrakční komory odpovídá naměřená vzdálenost v milimetrech úhlu 4Θ , nebo úhlu 2Θ . Ze vzdálenosti difrakčních linií a z jejich intenzit lze zjistit již mezirovinné vzdálenosti rovin d_{hkl} . V Debye-Scherrerově metodě obklopuje vzorek film (debeegram), na kterém jsou zaznamenány difrakční linie (obr.5).



Obr.5 Debye-Scherrerova metoda

Uspořádání používané v krystalografické laboratoři KFKL je založeno na Bragg-Brentanově uspořádání (obr.6), kdy je polykrystalický prášek nanesen na skleněné sklíčko (tečné k fokusační kružnici) v ose goniometru.



Obr.6 Bragg-Brentanovo parafokusační uspořádání

Vzorek se otáčí rychlostí Θ , přičemž bodový detektor se otáčí po kružnici kolem vzorku rychlostí 2Θ (symetrická difrakce). Poloměr fokusační kružnice se mění dle natočení vzorku kolem hlavní osy. Difraktované paprsky jsou fokusovány na kružnici, jejíž poloměr je roven vzdálenosti hlavní osy goniometru od ohniska rentgenové lampy. Dopadající rentgenové záření je monochromatické. Díky známé vlnové délce dopadajícího záření lze určit mezirovinné vzdálenosti. Vzhledem k tomu, že registrujeme difrakci na rovinách hkl splňující difrakční podmínku pro daná theta, dostáváme pro různá hkl informaci z různých zrn.

Výstupem měření je difraktogram, který zaznamenává závislost intenzity detekovaného záření na úhlu 2Θ . Na difraktogramu lze pozorovat peaky (maxima intenzit) odpovídající difrakčním liniím na debyeogramu. Difraktogram je v podstatě jednorozměrným řezem difrakčního obrazu.

Díky tomu, že potřebujeme získat monochromatické záření, snižujeme intenzitu dopadajícího záření, a proto se pro měření většinou užívá nejintenzivnějších složek spektra (dublet $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$) použité lampy. Tyto čáry jsou tak blízko u sebe, že dochází k rozštěpení difrakce pouze pro větší difrakční úhly (malé mezirovinné vzdálenosti). Pozorujeme-li rozštěpení, lze ho použít ke zpřesnění měření. Ostatní složky záření (i spojité záření) jsou potlačeny absorpčními filtry a monochromátorem. Při měřeních se používají hlavně Co, Cu a Mo rentgenové lampy. Nejčastěji používanou je Cu lampa ($K_{\alpha 1}$ -1,54.10⁻¹⁰m). Záření z lampy nesmí ve vzorku budít vlastní emisi rentgenového záření (zvyšuje pozadí). Krystaly s nízkou symetrií či velkou základní buňkou mají mnoho difrakčních linií, jejichž počet lze snížit použitím lampy s delší vlnovou délkou^[7,8,9].

4.2. Vyhodnocení difraktogramu

Z difraktogramu lze získat mnoho informací o dané látce. Důležité jsou hlavně dvě jeho charakteristiky - polohy peaků a jejich integrální intenzity. Z poloh peaků lze určit mřížové parametry, geometrii krystalické mříže a lze pomocí nich provést i fázovou analýzu. Z integrálních intenzit peaků lze zjistit strukturu krystalové mříže a symetrii krystalu. Kromě těchto základních

charakteristik lze z difrakčního záznamu určit pomocí FWHM - pološířky velikost koherentních difraktujících oblastí a poruchy krystalové mřížky. Tvarové parametry difraktogramu ukazují na rozdělení a typ poruch a určují velikost částic. Ze symetrie difrakčního obrazu pak lze určit symetrii krystalu na úrovni Laueho grup. 11 Laueho grup odpovídá 11 centrosymetrickým bodovým grupám. Difrakční obraz má však vždy střed symetrie a nelze tedy odlišit bodové grupy, které se liší pouze jeho přítomností.

Abychom byli schopni difrakční záznam správně zpracovat, je třeba provést nejdříve různé korekce a až poté určit hledané parametry. Je možné provádět přímou analýzu, nebo záznam aproximovat analytickými funkcemi.

Přímou analýzu používáme, když lze správně určit pozadí, což je ve chvíli, kdy je pozadí měřitelné na obou stranách profilu. Nejdříve je třeba separovat pozadí, což lze provést pomocí oblasti, kde lze aproximovat pozadí na obou stranách peaku stejnou analytickou funkcí. Poté je třeba provést korekci na dublet (tedy separovat čáru $K\alpha_2$, což lze za určitých podmínek provést pouze tak, že odečteme intenzity profilů ze strany menších úhlů) a korekci na různé úhlově závislé faktory. Pokud máme pouze málo pulzů, je potřeba záznam ještě vyhladit. Po provedení všech těchto korekcí, lze již určit parametry z definice, kdy integrální intenzitu zjistíme numerickou derivací a polohu a šířku peaku z 2. derivace.

Dochází-li k překrytí difrakčních profilů, používáme metodu druhou-approximací záznamu analytickými funkcemi. Překrytí nastává pro silně defektní materiály, jemné prášky či látky s nižší symetrií nebo velkou elementární buňkou. K aproximaci se používají Gaussova a Cauchyho funkce, které však postrádají tvarový faktor, a proto pro aproximaci záznamu z rentgenové difrakce je vhodnější spíše funkce Pearsonova, Voigtova (konvoluce Gaussovy a Cauchyho funkce) nebo pseudo-Voigtova (součet Gaussovy a Cauchyho funkce).

Důležité je určit co nejlépe polohu maxim (peaků). To lze provést pomocí grafického programu, proložením funkce v okolí maxima, proložením přímkami lineárními částmi úbočím a určením jejich průsečíku, spočtením polohy těžiště, nalezením nulové derivace, zjištěním polohy minima 2. derivace nebo z 1. parametru analytické funkce použité k fitaci.

Provedení indexace znamená, že difrakčním liniím přiřadíme difrakční indexy. Různému pořadí indexů odpovídají různé mezivzrostné vzdálenosti. U práškové metody zastupují difrakční indexy celý soubor ekvivalentních rovin.

Abychom byli schopni určit mřížové parametry je zapotřebí měřit nejméně tolik poloh difrakčních maxim, kolik má daná mříž nezávislých mřížových parametrů. Vhodné je měřit co nejvíce difrakcí s vyššími difrakčními úhly.

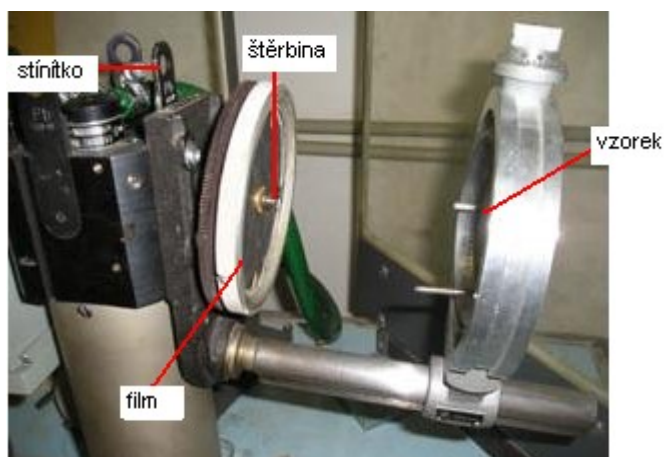
K vyhodnocování difraktogramu velmi pomáhají celosvětové databáze difrakčních a strukturních údajů (PDF-powder diffraction file). V těchto databázích jsou difraktogramy charakterizovány pomocí mezivzrostné vzdálenosti d_{hkl} , relativní intenzitou I/I_1 a difrakčními indexy hkl ^[7,8].

4.3 Laueho metoda

Metod zkoumání monokrystalů je několik. Patří mezi ně metoda otáčeného krystalu, Weissenbergova metoda, precesní metoda a Laueho metoda^[9]. Ve všech metodách dostáváme jako výsledek obraz reciproké mřížky. Tento obraz však může být zkolabovaný a zkreslený. Například při precesní metodě dostáváme obraz nezkolabovaný a nezkreslený, naopak u Laueho metody je obraz zkreslený a zkolabovaný. V krystalografické laboratoři KFKL se užívá při zkoumání struktury Laueho metoda na zpětný odraz. K tomuto účelu jsou zde umístěny 2 mikrometry – s Co a Cu lampou.

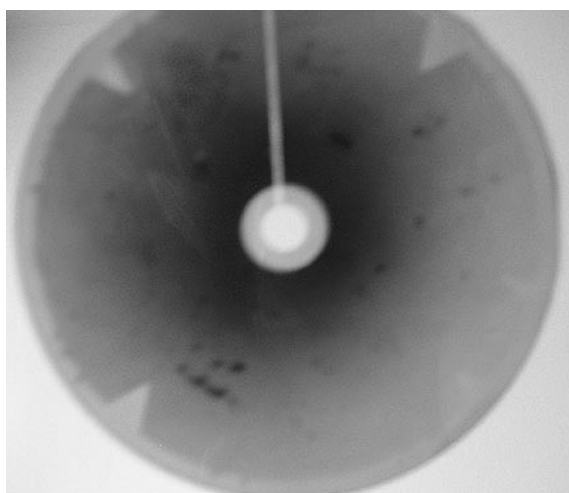
Pevně upevněný vzorek (stačí velikost okolo 1mm) je umístěn do svazku rentgenového záření se spojeným spektrem (obr.7). Zdroj záření je vybírán tak, aby měl široké spektrum (přibližně 0,2-2Å). Z tohoto spektra poté krystal difraktuje jen diskrétní hodnoty λ , které splňují Braggův

zákon (2) pro dané θ . Obraz je zachycen na fotografický film, nebo na imaging plate. Tento obraz se nazývá lauegram^[6].



Obr.7 Laueho metoda na zpětný odraz

U fotografického filmu je potřeba expoziční doba minimálně $\frac{3}{4}$ hodiny. Film je následně vyvolán ve fotografické komoře umístěné také v krystalografické laboratoři KFKL. Obraz z fotografického filmu mého vzorku PrNi_4Si (obr.8).



Obr.8 Pokusný lauegram vzorku PrNi_4Si na fotografickém filmu

Výstupem na filmu je, pokud se jedná skutečně o monokrystal, skupina skvrn umístěná na hyperbolách a odpovídajících symetrií krystalu (pokud má například krystal trojčetnou osu symetrie rovnoběžnou s dopadajícím svazkem, pak na lauegramu pozorujeme trojčetnou symetrii také).

Pomocí Laueho metody lze vyhodnotit, zda je zkoumaný vzorek monokrystal. Pokud je vzorek polykrystalický, dostaneme pouze souosé kružnice. Pokud se jedná o nedokonalý krystal, pak jsou skvrny na lauegramu velké a rozmazané. Jedná-li se o dokonalý monokrystal, je výstupem symetrická skupina bodů.

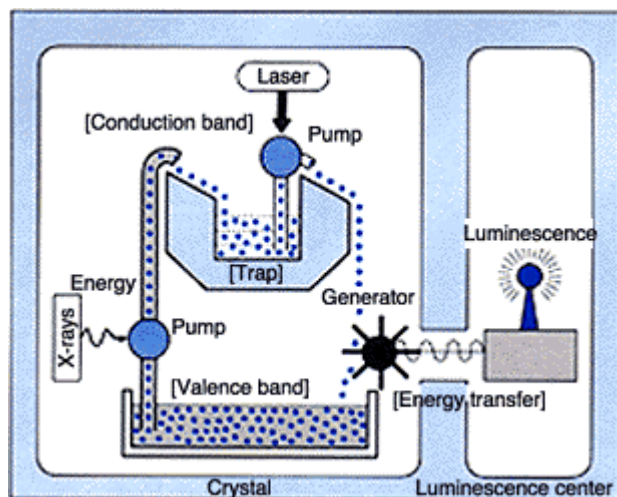
Hlavním užitím Laueho metody je orientace krystalu. Ta se provádí na goniometrické hlavice (obr.9), která umožňuje otáčení vzorku ve všech směrech.



Obr.9 Goniometrická hlavička

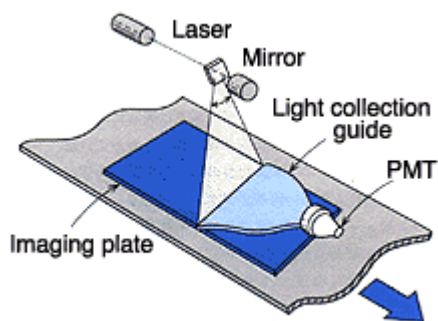
Imaging plates

Imaging plates byly vyvinuty pro komerční užití firmou Fuji v 80.letech^[26]. Jedná se o fólie potažené vrstvičkou speciálně upravené luminiscenční látky ($\text{BaFBr}\cdot\text{Eu}^{2+}$). Luminiscence propojuje fluorescenční (po ukončení stimulace radiací přestává látka vyzařovat světlo) a fosforescenční (látka dokáže vyzařovat světlo i chvíli poté, co je přerušena stimulace) vlastnosti. V 19.st. objevil Becquerel fotostimulační vlastnosti fosforu, kdy po první stimulaci jsou vybuzené elektrony uchyceny v ozářené látce až do té doby, než dojde k druhému ozáření (obr.10). Tato vlastnost byla znovu zkoumána až Japonci v 2.sv.válce pro výzkum možné detekce infračerveného záření. Imaging plates této vlastnosti některých látek využívají.



Obr.10 Princip luminescence u Imaging plates

Imaging plate jsou vyrobeny ze souboru malých krystalků ($d \sim 5 \mu\text{m}$) fotostimulační fosforové látky ($\text{BaFBr}\cdot\text{Eu}^{2+}$), které jsou podloženy polyesterovým filmem. Po expozici, která trvá maximálně 20 minut, je obraz přečten scannerem (obr.11), vyzářená energie je sebrána a poté převedena do elektrických signálů.



Obr.11 Princip čtení obrazu z Imaging plate

Imaging plates se vyznačují velkým dynamickým rozsahem, vysokou citlivostí a nízkým pozadím^[26]. Imaging plates lze znovu použít poté, co je latentní obraz vymazán bílým světlem. Na fólii lze provést až několik tisíc zápisů, jejich cena je však relativně vysoká.

4.4 Měření měrných tepel-PPMS

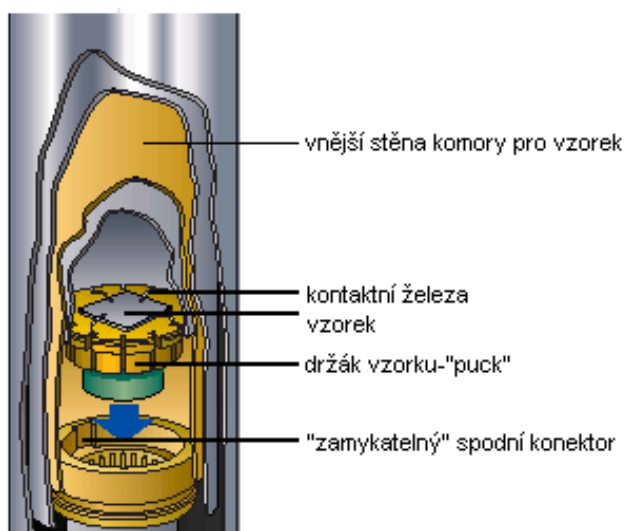
Abychom byli schopni vyhodnotit specifická tepla dané látky, je třeba znát jejich detailní teplotní závislost v magnetickém poli. K tomu slouží zařízení PPMS (Physical Property Measurement System), které provozuje KFKL MFF UK spolu s FÚ AV ČR.

PPMS je sofistikovaný systém, který umožňuje měnit teplotu v magnetickém poli. Proto je možné pomocí tohoto systému měřit magnetické a termodynamické veličiny v závislosti na teplotě a magnetickém poli. Teplota se mění v rozsahu 1,9-400K při rychlosti 0,01-6K/min.

U zařízení je možné měnit uspořádání dle potřeb daného experimentu. KFKL vlastní dvě aparatury PPMS – jednu se supravodivým magnetem 14T a druhou s magnetem 9T^[27].

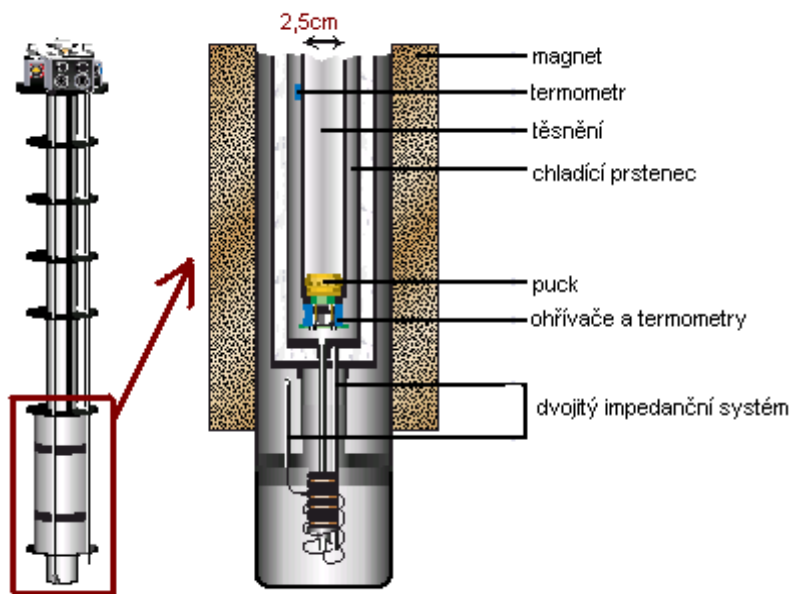
Experimenty probíhají za vysokého vakua 10^{-5} torr, které je popisováno pomocí „dvou-tau modelu“^[28].

Vzorek je přilepen pomocí vodivého lepidla na destičce, která je olověnými kontakty spojena s mikrokalorimetrem a topením. Vzorek je upevněn v držáku „puck“, který je dále napojen přímo na software, který celý experiment sleduje a vyhodnocuje. (obr.12) Měření je díky tomu naprosto automatizované.



Obr.12 PPMS - komora pro vzorek

Měření probíhají tzv.relaxační metodou. Ohřivači (topením) dostane vzorek tepelný puls, kdy je zahřát na jistou teplotu a poté se studuje jeho tepelná relaxace. Z ní pak již lze pomocí softwaru zjistit přímo měrné teplo látky při dané teplotě^[28].



Obr.13 PPMS – sonda

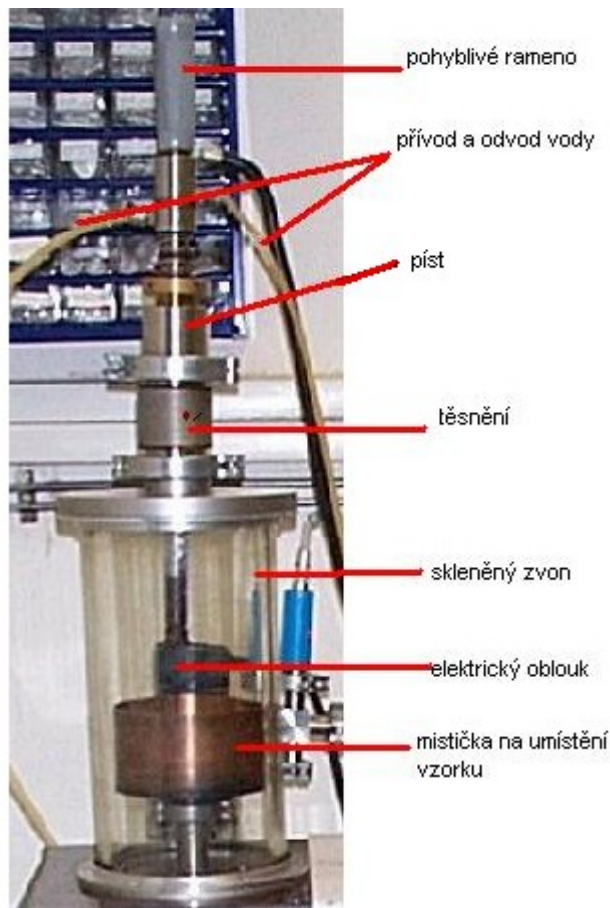


Obr.14 Puck

5 Příprava vzorků

5.1 Příprava polykrystalického vzorku PrNi₄Si

Polykrystalický vzorek lze připravit v jednoobloukové peci umístěné v laboratoři KFKL. (obr.15)



Obr.15 Jednooblouková pec

Do kovové misky chlazené vodou, vyrobené z výborně tepelně vodivého materiálu, je umístěn navážený materiál. Následně je skleněným poklopem a šrouby nádoba utěsněna a poté je vyčerpán vzduch pomocí turbomolekulární vývěvy. Při dosažení potřebného vakua (10^{-1} až 10^{-2} torr) a napuštění inertní argonové atmosféry je možné začít vzorek tavit při neustálém chlazení vodou. Při tavení je možné vzorek i několikrát otočit a znovu přetavit, aby se materiál dobře homogenizoval. V některých případech je nutné provést toto přetavování i několikrát s opětovným vyčištěním misky. Před vložením vzorku do misky je třeba misku vždy velmi dobře vyčistit od předchozích měření. Nedochozí sice k reakci taveného materiálu s miskou, ale k reakci s materiálem usazeným na misce by dojít mohlo.

Stochiometrickou navážku o požadované hmotnosti (z prvků Pr-3N5, Ni-4N a Si-5N) jsem vložila do mističky uprostřed zvonu a ztavila v argonové atmosféře dohromady. Při tavení jsem musela velmi opatrně zacházet s elektrickým obloukem pomocí ramene a pomalu ho ke vzorku přibližovat, aby se mohl celý ztavit dohromady a nedošlo k oddělení části taveniny. Po ztavení jsem obloukem zamířila vždy přímo do středu taveniny, aby mohlo dojít k dobré homogenizaci vzorku. Po zchlazení je vhodné vzorek ještě několikrát přetavit. Buď je možné jednoobloukovou pec celou

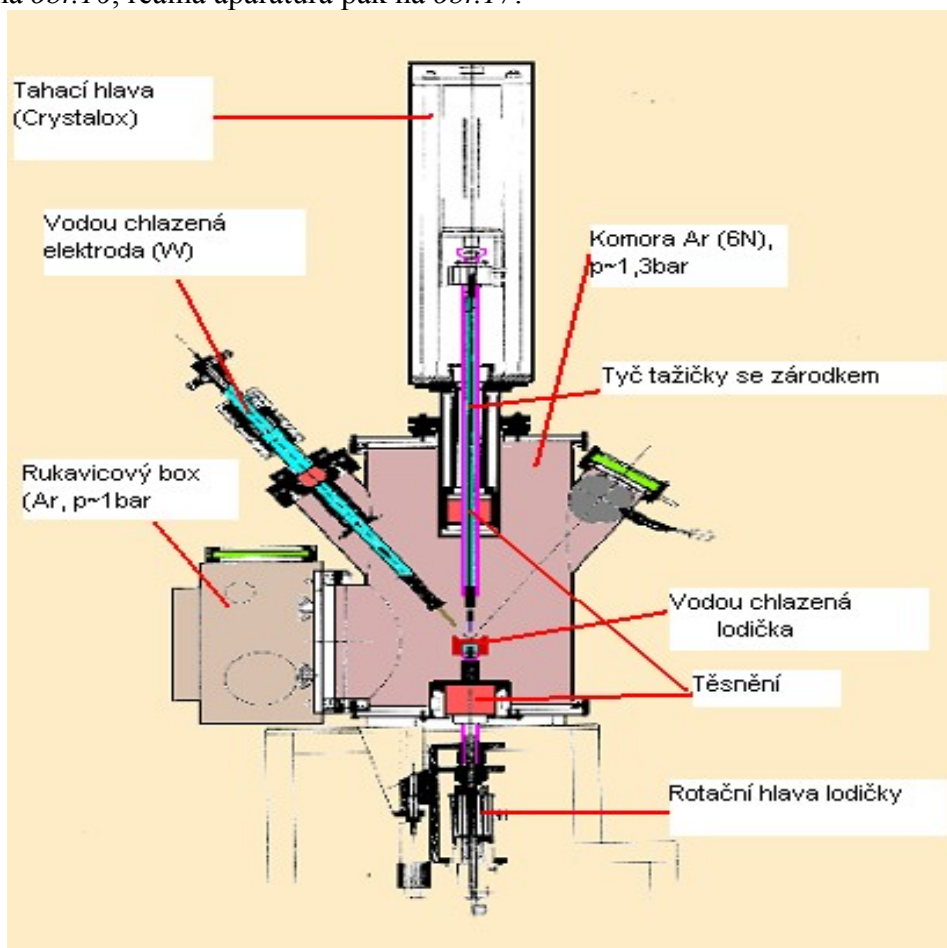
rozebrat, vyčistit a znovu vyčerpat vzduch, nebo přemístit ztavený vzorek pomocí ramene do vedlejší místičky a znovu přetavit. V následující tabulce jsou uvedeny hmotnosti jednotlivých navážek a jejich hmotnost po dalších přetaveních. Dva vzorky jsem připravovala pro ověření struktury zjištěné práškovou difrakcí.

Tabulka č.2: Navážka PrNi₄Si

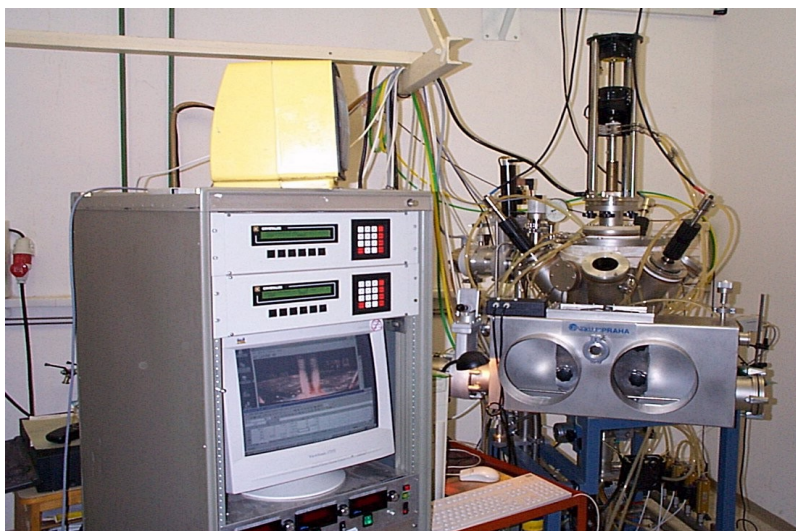
Vzorek	Pr [g]	Ni [g]	Si [g]	Celkem [g]	1.přetavení [g]	2.přetavení [g]	3.přetavení [g]
1.	0,4105(2)	0,6868(2)	0,0823(2)	1,1796(2)	1,1740(2)	-	1,707(2)
2.	1,7883(2)	2,9806(2)	0,3572(2)	5,1261(2)	-	5,0992(2)	-

5.2 Czochralského metoda tažení krystalu

Pro přípravu monokrystalu je již potřeba použít sofistikovanější zařízení, než při přípravě polykrystalického vzorku. Možností přípravy monokrystalu je několik. Jedná se například o Czochralského metodu, Brigmanova metodu, Stockbargerovu metodu, hydrotermální metodu, pěstování krystalů z roztoku či par a zonální tavení.. Mnou používaná metoda byla metoda Czochralského. V laboratořích KFKL je při tažení krystalu Czochralského metodou používána trojoblouková pec. Celá aparatura musí být při tažení neustále chlazena vodou. Aparatura je znázorněna na *obr.16*, reálná aparatura pak na *obr.17*.



Obr.16 Trojoblouková pec (triarc) (VAKUUM PRAHA)

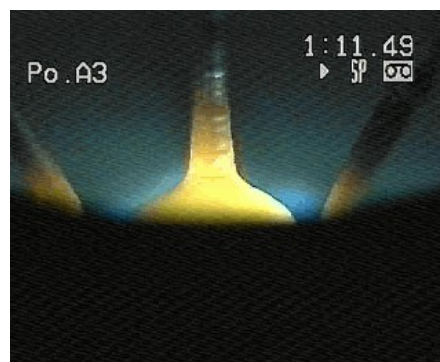


Obr.17 Triarc (laboratoř KFKL)

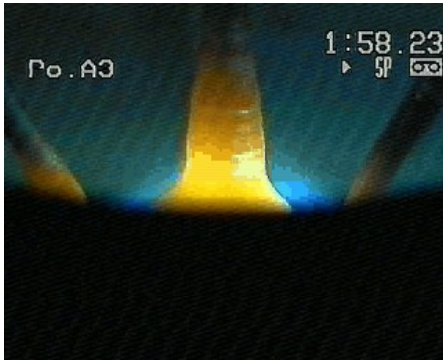
U aparatury je důležité inertní argonové prostředí, ve kterém celý experiment probíhá, neustálé chlazení vodou a dostatečné vakuum pro experiment. Při této metodě je na otočnou misku (vyrobené z materiálu, který nereaguje se vzorkem) vložen materiál a z celé aparatury je vyčerpán vzduch. Po dosažení dostatečného vakua (což trvá celý den) je možno přistoupit k tavení. Nejdříve je třeba pomocí 3 zapálených elektrod taveninu homogenizovat a co nejlépe vycentrovat. Elektrody by měly být nastaveny tak, aby mířily do dolní třetiny taveniny. Pokud by mířily výše, mohlo by dojít k přehřátí rozhraní a odtržení taženého krystalu od taveniny. Po dostatečné homogenizaci a roztavení krusty na povrchu taveniny je postupně zárodek ponořen do taveniny (obr.18). Po nastavení tažné rychlosti (obvyčejně do 10mm/h) a rychlosti rotace může započít tažení (obr.19). Rychlost tažení je třeba během celého procesu postupně regulovat, stejně jako proud na elektrodách. V závislosti na jejich nastavení vzniká tvar krystalu. Při celém měření je třeba hlavně sledovat rozhraní taveniny a taženého krystalu. Dle tvaru rozhraní měníme velikost proudů na elektrodách - začíná-li se rozhraní příliš zužovat, je třeba snížit proudy na elektrodách a snížit rychlost tažení. Když jsou zajištěny stabilní podmínky (obr.20), je možné započít zužování krystalu (na 0,6-2mm). Při dostatečném zúžení se podaří oddělit pouze jedno zrno z polykrystalu. Je třeba zúžení udržet po dostatečně dlouhou dobu a poté postupně začít zrno rozšiřovat. Pokud je proces úspěšný, táhneme již monokrystal. Po rozšíření již závisí na tom, jak velký vzorek je potřeba k následnému zpracování. V laboratoři KFKL je možné táhnout vzorky maximální velikosti 10cm. Pokud máme již krystal dostatečné délky, je třeba vzorek zakončit. Správného zakončení dosáhneme postupným zužováním vzorku (obr.21). Při příliš rychlém zúžení by mohl vzorek dvojčatit či by se mohl monokrystal při utržení lavinovitě rozpadat na zrna. Porucha rozpadu se šíří od místa utržení postupně vzhůru až do míst, kde není vzorek ještě dokonale prochládlý. Na správném zakončení krystalu tedy závisí úspěšnost celého experimentu.



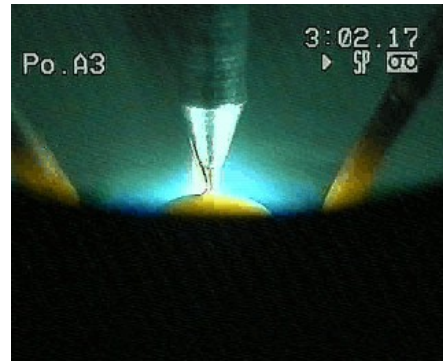
Obr.18 Ponoření zárodku do taveniny



Obr.19 Počáteční fáze růstu ingotu



Obr.20 Hlavní růst ingotu

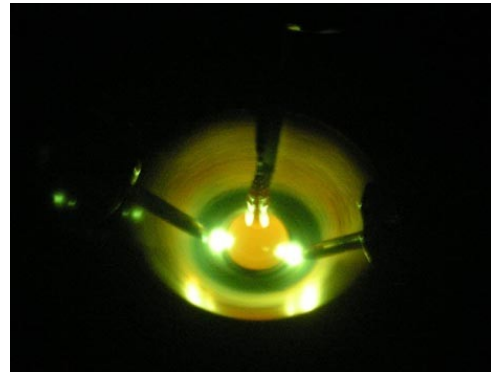


Obr.21 Zakončení ingotu

Stochiometrická navážka mnou taženého monokrystalu PrNi_4Si pro 1. a 2.vzorek je uvedena v tabulce č.3. Na obr.22 je vidět vzorek PrNi_4Si v peci v průběhu tažení.

Tabulka č.3: Navážka PrNi_4Si

Vzorek	Pr [g]	Ni [g]	Si [g]	Celkem [g]
1.	1,7883(2)	2,9806(2)	0,3572(2)	5,0992(2)
2.	1,9167(2)	3,1926(2)	0,3842(2)	5,4935(2)
3.	1,9208(2)	3,2005(2)	0,3850(2)	5,5063(2)

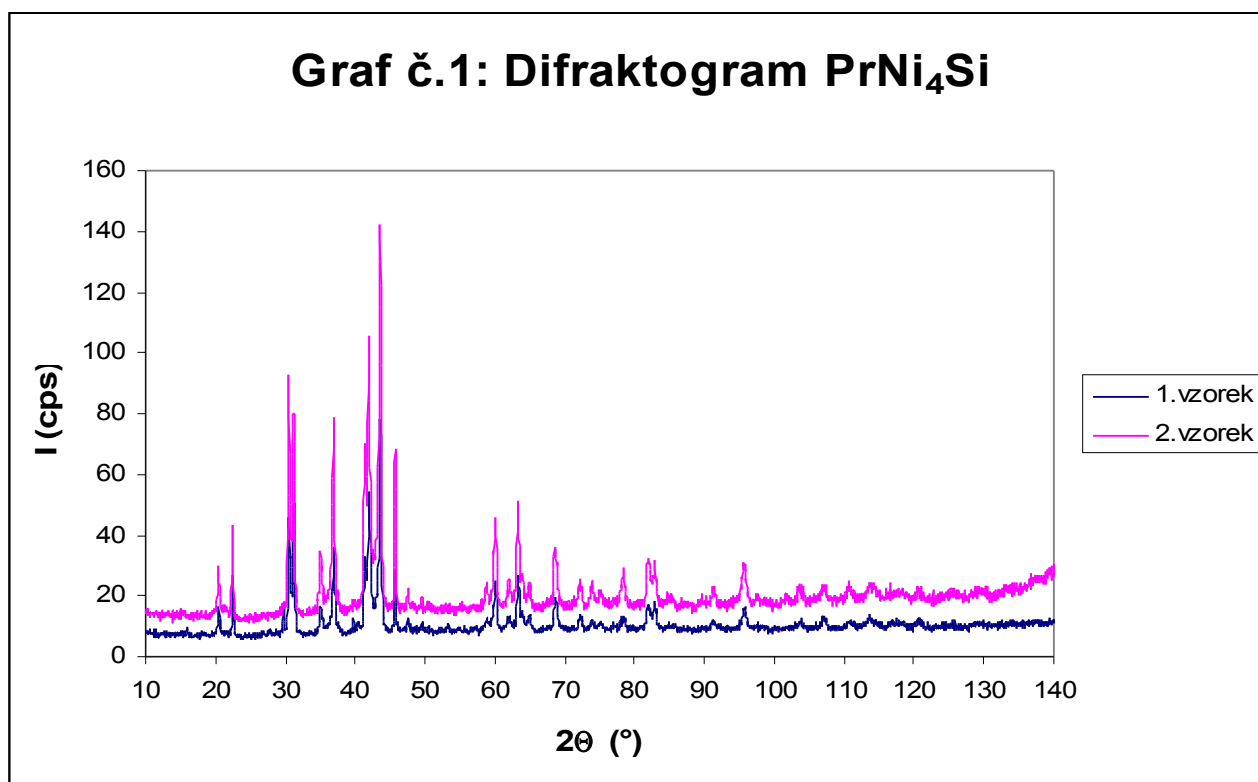


Obr.22 Krystal PrNi_4Si v průběhu tažení

6 Vlastní měření a výsledky

6.1 Zjištění struktury polykrystalu

Z polykrystalického vzorku je potřeba oddělit malou část, která je následně použita k práškové difrakci pro zjištění struktury látky. Pro oddělení části vzorku lze použít buď velké pákové kleště umístěné v laboratoři KFKL, nebo diamantovou pilu, která je umístěna tamtéž. Já jsem používala pákové kleště, neboť pro práškovou difrakci není třeba mít přesný tenký vzorek s rovnými plochami jako pro měrná tepla. Dále jsem část vzorku určenou pro difrakční analýzu rozetřela pod acetonovou atmosférou v Petriho misce na jemný prášek, nanasla na sklíčko a umístila do difraktometru. Z následně získaného difraktogramu bylo již možné určit strukturu sloučeniny. Předpokládali jsme, že struktura bude stejně jako u sloučeniny PrNi_5 hexagonální^[16], tedy typ CaCu_5 ^[17]. Pro tuto soustavu však nebylo možné difrakční peaky oindexovat-tedy určit indexy rovin odpovídajících jednotlivým pozorovaným difrakčním maximům. Difraktogram je znázorněn v grafu č.1 (1.vzorek, 2.vzorek).

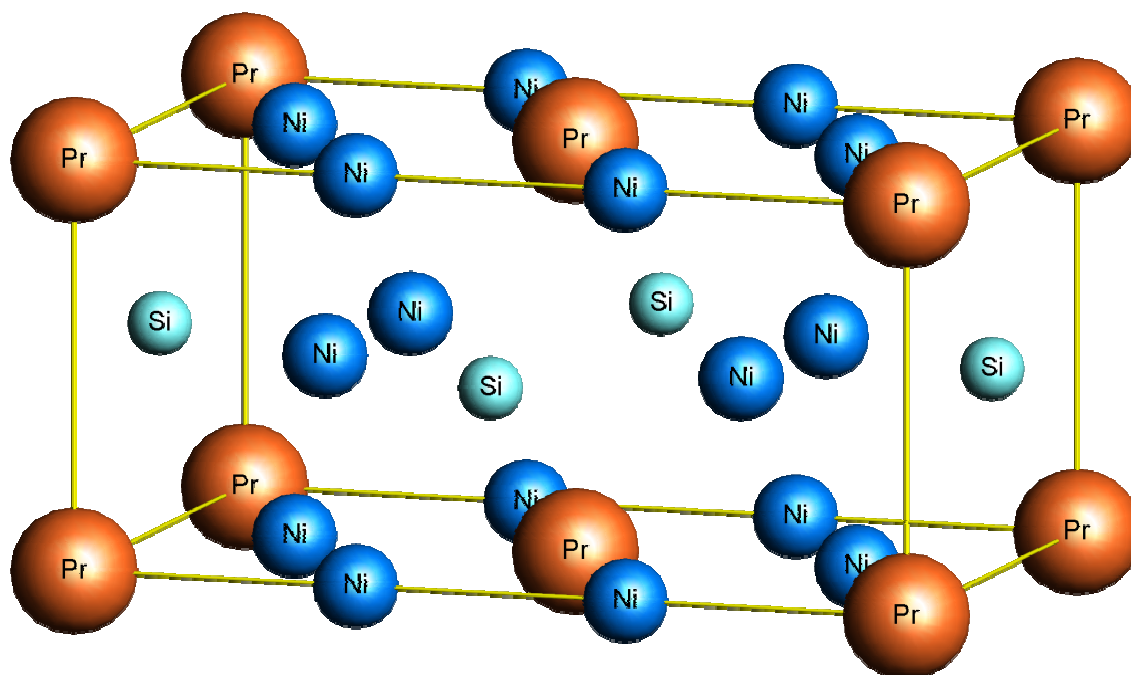


Graf č.1: Difraktogram 1.a 2. vzorku PrNi_4Si - Hodnoty pro oba vzorky se lehce odlišují svým pozadím, jinak si ale v difrakčních maximech velmi dobře odpovídají

Následně byl krystal oindexován v soustavě orthorhombické pomocí DicVol04^[28]. Prostorová grupa Cmmm byla určena pomocí difrakčních podmínek z oindexovaného difraktogramu. Zjištěná krystalická struktura je popsána v následující tabulce. Struktura zjištěná pomocí Le Bailovy procedury^[29] je znázorněna na obr.23.

Tabulka č.4: Struktura 1.vzorku PrNi₄Si

Prvek	Grupa symetrie	Mřížové parametry		
	Cmmm (65)	a=5,136(1).10 ⁻¹⁰ m	b=8,339(1).10 ⁻¹⁰ m	c=3,976(1).10 ⁻¹⁰ m
	Krystalografická poloha	Frakční souřadnice		
Pr	2a	0	0	0
Ni	4f	1/4	1/4	1/2
Ni	4i	0	0,338(2)	0
Si	2c	1/2	0	1/2



Obr.23 Struktura PrNi₄Si

Pro ověření těchto výsledků byl připraven ještě druhý polykrystalický vzorek a difrakce i indexování bylo provedeno znovu. Toto druhé měření bylo v naprosté shodě s prvním měřením.

6.2 Měření měrných tepel vzorku PrNi₄Si

Pro měření měrných tepel bylo použito přibližně 10mg polykrystalického vzorku PrNi₄Si. Měření bylo provedeno na PPMS aparatuře relaxační metodou popsanou výše pro teploty 2-300K. Nebylo pozorováno žádné magnetické uspořádání.

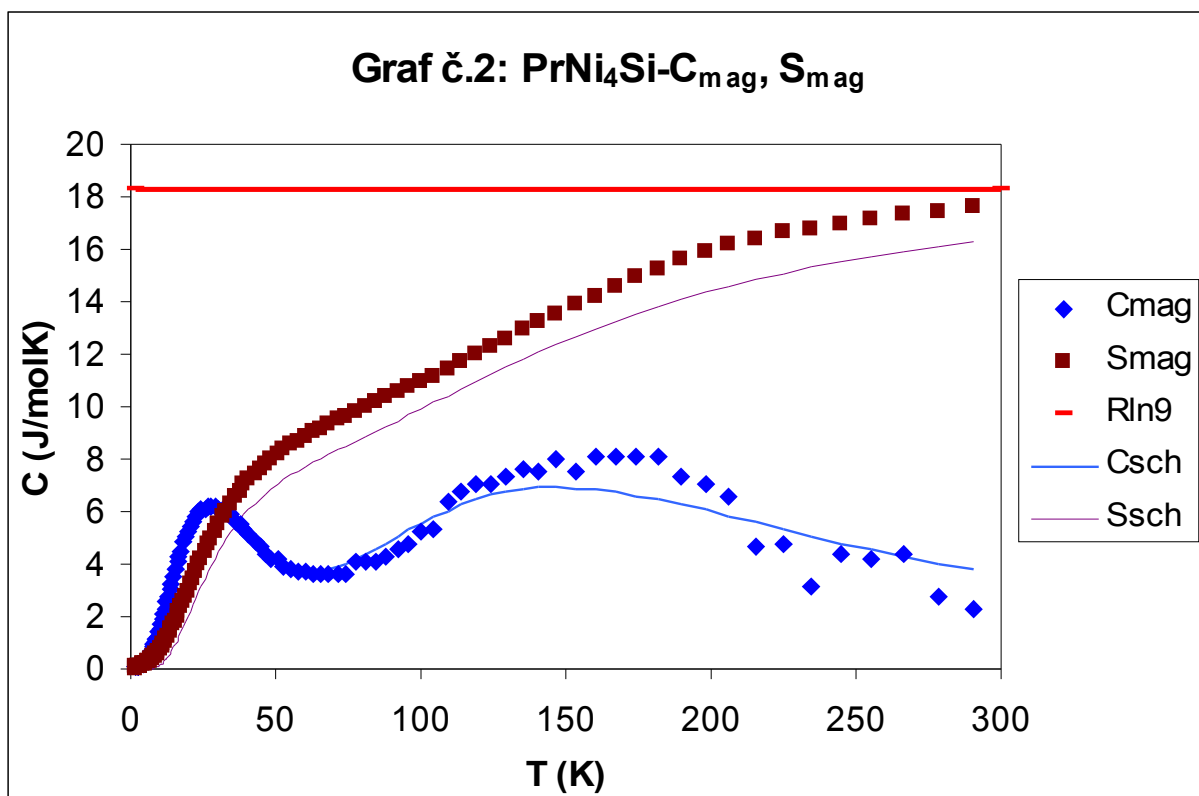
Nízkoteplotní měrná tepla byla spočtena jako součet příspěvků magnetického, elektronového a fononového. Pro příspěvek elektronů k měrnému teplu byl předpokládán vztah ve tvaru (8) a koeficient pro koeficient γ jsme dostali hodnotu: $\gamma=7\text{mJ}/(\text{mol K}^{-2})$. Pro výpočet fononového měrného tepla bylo užito postupu popsáno v kapitole 2.5. Spektrum PrNi₄Si sestává z 3 akustických a 15 optických větví. Celkové měrné teplo bylo počítáno podle vzorce (13) s korekcemi pro anharmonicitu, přičemž pro jednodušší výpočty byly některé optické větve sruženy do jedné degenerované. V tabulce č.5 jsou uvedeny nejlepší fitovací parametry.

Tabulka č.5: Fotonové měrné teplo PrNi₄Si (D-Debeyova větev, E-Einsteinova větev, n-stupeň degenerace)

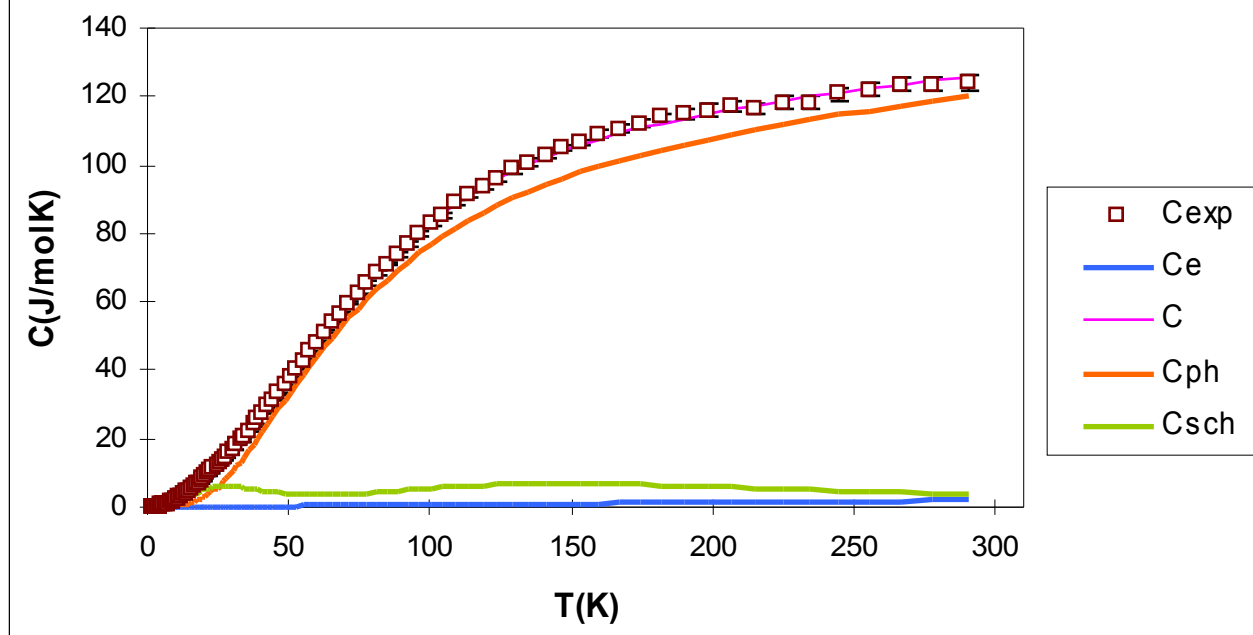
Větev	n	$\theta [K]$	$\alpha [10^{-4} \cdot K^{-1}]$
D	3	176±2	0,3±0,1
E1	5	187±2	0,7±0,2
E2	6	312±2	0,4±0,1
E3	2	965±5	0,4±0,1
E4	2	1850±10	0,2±0,1

V případě studovaného iontu Pr³⁺ dochází k rozštěpení základního stavu (³H₄) vlivem krystalového pole na 9 hladin. Abychom byli schopni získat magnetické specifické teplo i bez měření měrných tepel pro nemagnetický analog, byla z naměřených hodnot získána fitací data pro nemagnetický analog a poté již bylo možné použít Schottkyho formuli (10). Nejlepší fitování vedlo k hodnotám $\Delta_i = 61, 87, 441, 444, 452, 460, 461$ a 475 K. Tyto hodnoty však velmi závisí na parametrech použitých pro fit a chyba tak dosahuje až 10%. Proto je třeba provést přesnější výpočet pomocí hodnot pro nemagnetický analog.

Z magnetického měrného tepla byla vypočtená magnetická entropie S_{mag} . Entropie se v limitě blíží hodnotě $R \ln 9$, což je při pokojové teplotě maximum entropie pro 9-hladinový systém (11). Výsledky fitace pro magnetické měrné teplo a magnetickou část entropie jsou na grafu č.2, fitace fononového (C_{ph}), elektronového (C_e), Schotkyho (C_{sch}) a celkového měrného tepla (C) jsou znázorněny na grafu č.3.



Graf č.3: PrNi₄Si - Měrná tepla



6.3 Nemagnetický analog LaNi₄Si

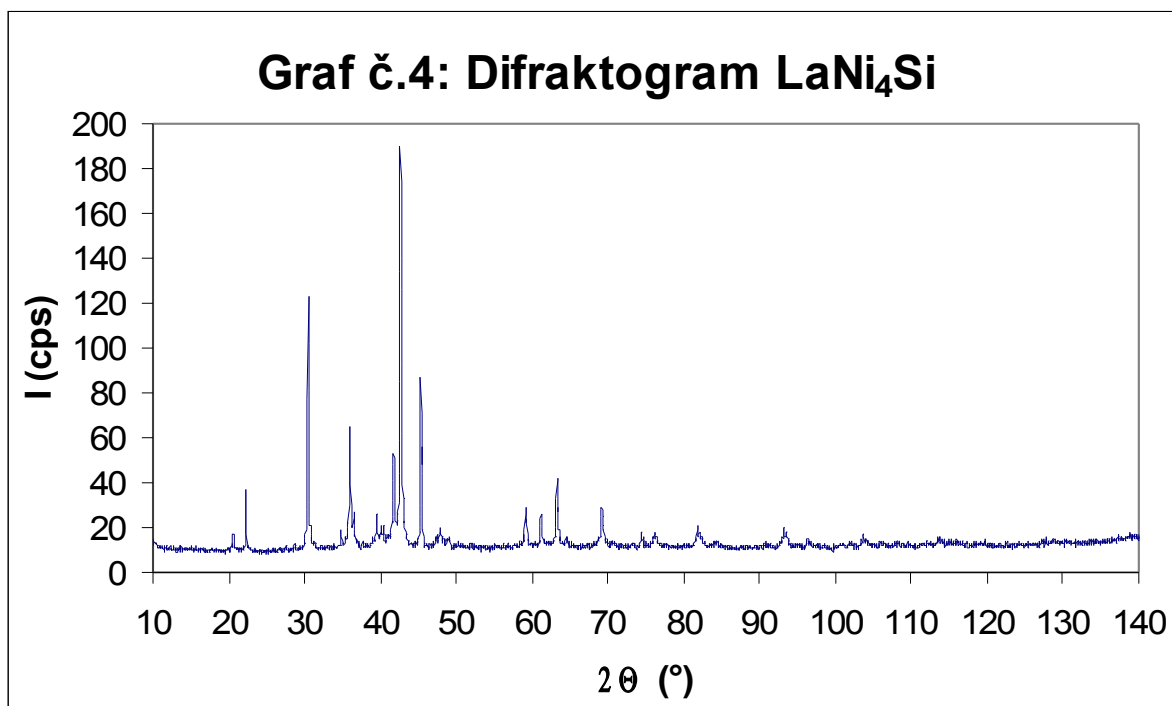
Polykrystalické vzorky LaNi₄Si jsem připravila v jednoobloukové peci a znovu několikrát přetavila.

Tabulka č.6: Navážka LaNi₄Si

Vzorek	La [g]	Ni [g]	Si [g]	Celkem [g]	2.přetavení [g]	4.přetavení [g]
1.	0,3759(2)	0,7398(2)	0,0885(2)	1,1942(2)	1,1879(2)	-
2.	0,3855(2)	0,6510(2)	0,0776(2)	1,1141(2)	-	1.0877(2)

Byly připraveny 2 vzorky, protože u prvního polykrystalického vzorku byly u práškové difrakce pozorovány dvě fáze - orthorhombická i hexagonální a bylo zapotřebí toto měření ověřit. U druhého vzorku byly dvě fáze pozorovány taktéž.

Abychom mohli určit, která z fází je vysokoteplotní a která nízkoteplotní, byl vzorek zataven do vakua a žhán ve vysokoteplotní peci při teplotě 800K po dobu 5 dní. Potom byl ze vzorku znovu oddělen kousek pro práškovou difrakci. Výsledky jsou znázorněny v grafu č.4 a v tabulce č.7. Vzorek krystalizuje v hexagonální struktuře, typ CaCu₅ (stejně jako PrNi₅). Orthorhombická fáze je tedy vysokoteplotní.



Tabulka č.7: Struktura LaNi₄Si (přežíhaného vzorku)

Prvek	Grupa symetrie	Mřížové parametry		
	P6/mmm	a=5,003(1).10 ⁻¹⁰ m	b=5,003(1).10 ⁻¹⁰ m	c=4,003(1).10 ⁻¹⁰ m
	Krystalografická poloha	Frakční souřadnice		
La	1a	0	0	0
Ni	2c	1/3	2/3	0
Ni	3g	1/2	0	1/2
Si	3g	1/2	0	1/2

Pro měření měrných tepel bylo použito přibližně 10mg polykrystalického vzorku LaNi₄Si. Měření bylo provedeno na PPMS aparatuře relaxační metodou popsanou výše pro teploty 2-300K.

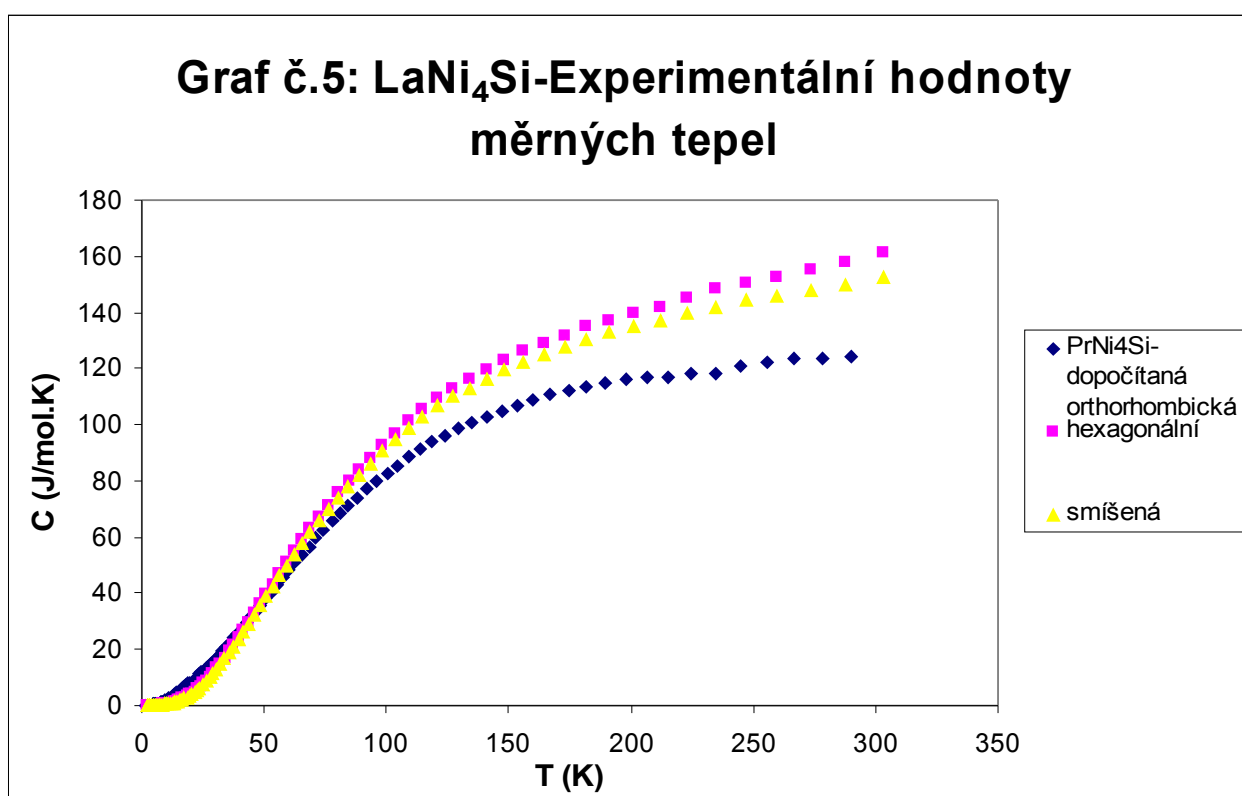
Z naměřených hodnot byla vypočítána měrná tepla odpovídající přežíhanému vzorku s hexagonální strukturou.

Pro příspěvek elektronů k měrnému teplu byl předpokládán vztah ve tvaru (8) a koeficient pro koeficient γ jsme dostali hodnotu: $\gamma=(12,0\pm 0,3)mJ/(mol K^{-2})$. Pro výpočet fononového měrného tepla bylo užito postupu popsaného v kapitole 2.5. Spektrum LaNi₄Si sestává z 3 akustických a 15 optických větví. Celkové měrné teplo bylo počítáno podle vzorce (13) s korekcemi pro anharmonicitu, přičemž pro jednodušší výpočty byly některé optické větve sduženy do jedné degenerované. V tabulce č.8 jsou uvedeny nejlepší fitovací parametry získané pomocí simplexové metody.

Tabulka č.8: Fotonové měrné teplo LaNi_4Si (D-Debeyova větev, E-Einsteinova větev, n-stupeň degenerace)

Větev	n	$\theta [K]$	$\alpha [10^{-4} \cdot K^{-1}]$
D	3	164,2±0,4	1,06±0,02
E1	2	154±1	0,81±0,02
E2	3	215±2	1,56±0,04
E3	5	255±2	4,6±0,2
E4	5	402±4	5,5±0,1

Následně je možné tyto hodnoty odečíst od celkového měrného tepla odpovídajícímu vzorku s oběma fázemi (orthorhombickou i hexagonální, jejichž poměr ve vzorku známe) a získat tak hodnoty pro orthorhombickou fázi (jednofázový vzorek s orthorhombickou fází se nám zatím bohužel nepodařilo připravit).



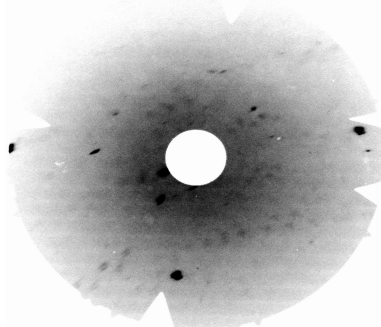
6.4 Monokrystal PrNi_4Si

Poté, co ukončíme tažení monokrystalu Czochralského metodou (popsané v kap.6.2) je třeba ověřit, zda se skutečně jedná o monokrystal. K tomu se v krystalografické laboratoři KFKL používá Laueho metoda popsaná v kapitole 5.3. Používala jsem jak filmů, tak imaging plates. Bohužel u prvních dvou vzorků se nejednalo o monokrystal (lauegram na obr.8). Ve vzorcích se nacházela pouze drobná monokrystalická zrna, která se mi však nepodařilo oddělit. Až u třetího vzorku (obr.24) se již podařilo vytáhnout monokrystal. Pilotní lauegram k ověření zda se jedná skutečně o

monokrystalický vzorek je na obr.25. Problematická příprava monokrystalu PrNi_4Si je nejspíše dána slabou nekongruentností vzorku. Monokrystalický vzorek bude předmětem mého dalšího zkoumání.



Obr.24 Krystal PrNi_4Si získaný Czochralského metodou



Obr.25 Ukázka lauegramu 3.vzorku PrNi_4Si pro pilotní ověření

7 Závěr a diskuse

Cílem mé práce bylo zkoumání vlastností intermetalické sloučeniny PrNi_4Si . Jedná se o modifikaci struktury PrNi_5 , která byla zkoumána již dříve a u které bylo zjištěno, že krystalizuje v hexagonální soustavě. U svého vzorku se substitucí křemíku za jeden nikl jsem zjistila u polykrystalického vzorku orthorhombickou strukturu (*tab.4, obr.25*). Pravděpodobně je tato změna ve struktuře způsobena tím, že atom křemíku je mnohem větší než atom niklu a po substituci dochází k celkové modifikaci struktury. Kromě struktury jsem u vzorku zkoumala i jeho měrná tepla. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č.5. Tato data jsou však zatížena chybou asi 10%, díky tomu, že se nepodařilo připravit jednofázový nemagnetický analog.

Kromě vzorků PrNi_4Si byl připraven i nemagnetický analog LaNi_4Si . U tohoto vzorku byly zjištěny 2 fáze (orthorhombická a hexagonální). Po zatavení vzorku do vakua a přežhání ve vysokoteplotní peci byla u vzorku nalezena struktura hexagonální (*tab.7, typ PrNi_5*). Pro přežháný i nepřežháný vzorek byla změřena také měrná tepla (*tab.8*).

Polykrystalické vzorky jsem připravovala v jednoobloukové peci podle postupu popsaného v kapitole 6.1.

Kromě přípravy polykrystalických vzorků, zkoumání jejich struktury a jejich měrných tepel bylo mým hlavním úkolem připravit monokrystal sloučeniny PrNi_4Si a zkoumat podmínky jeho krystalizace. Tažení monokrystalu probíhalo podle postupu popsaného v kapitole 6.2. Látka je však pravděpodobně trochu nekongruentní, tudíž se podařilo monokrystalický vzorek připravit až na několikátý pokus. Jeho orientace, zjištění struktury a změření dalších vlastností bude předmětem mého dalšího výzkumu.

Dosavadní výsledky byly publikovány na konferenci CSMAG'07 (13th Czech and Slovak Conference on Magnetism) v Košicích v roce 2007 .

Literatura

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction
- [2] A.Ulichová: Intermetalika a uspořádané fáze v konstrukčních materiálech (Bakalářská práce), Masarykova univerzita, Brno, 2006
- [3] W.Hume-Rothery: *Electrons, atoms, metals and alloys*, The Louis Cassier Co.Ltd, 1955
- [4] G.E.R Schulze: *Metallphysik*, Akademik-Verlog, Berlin, 1967
- [5] <http://periodic.laui.gov/elements/59.html>
- [6] Ch. Kittel: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha, 1985
- [7] http://skripta.dictor.net/obecna_min/o.php
- [8] <http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/kfes/vyuka/lp>
- [9] <http://www.xray.cz/kryst>
- [10] RnDr.Pavel Svoboda, Csc.: Monokrystaly intermetalik lanthanoidů a uranu (Habilitační práce), MFF UK, Praha, 2003
- [11] P. Svoboda.: Komplexní přístup k analýze nízkotepotního měrného tepla (kalorimetrický seminář), MFF UK, Praha, 2006
- [12] A.Beiser: Úvod do moderní fyziky, Academia, Praha, 1975
- [13] A.Einstein: Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der Spezifischen Wärmer, Annalen der Physic 22 (1907)
- [14] P. Svoboda et al., Phys.Rev. B 63 (2001), 212408
- [15] C.A.Martin, J.Phys: Condens.Matter 3 (1991), 5967
- [16] H.Wernick, S.Geller, Acta Cryst. 12 (1959), 662
- [17] http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/d2_d.html
- [18] E.A.Nesbitt, H.J.Williams, J.H.Wernick, R.C.Sherwood, J.Appl.Phys. 33 (1962), 1674
- [19] K.Andres, E.Bucher, J.Appl.Phys. 42 (1971), 1522
- [20] K.Andres, P.H.Schmidt, S.Darack, In Proceedings of the 20th Conference on Magnetism and Magnetic materials, San Francisco, Calif-1974, AIP Proc.No. 24 (AIP, New York, 1975), Phys Rev.B 19 (1979), 5475
- [21] R.S.Craig, S.G.Sankar, N.Marzouk, V.U.S.Rao, W.E.Wallace, E.Segal, J.Phys.Chem.Solids 33 (1972), 2267
- [22] N.Marzouk, R.S.Craig, W.E.Wallace, J.Phys.Chem.Solids 34 (1973), 15-21
- [23] P.Novák, J.Kuriplach, Phys.Rev.B 50 (1994), 2085
- [24] P.Svoboda, J.Vejpravová, T.H.Kim-Ngan and F.Kaysel, J. Magn. Magn. Matter. 272-276 (2003), 595
- [25] P.C.M.Gubbens et al., Phys.Rev.B 39 (1989), 12548
- [26] P.Svoboda, J.Vejpravová, S.Daniš, M.Mihalik: Specific heat of RNi₄Al intermetallic compounds, Phys.B: Phys.Cond.Matter 378 (2006), 1107-1108
- [27] http://www.fujifilm.com/products/life_science/si_imgplate/img_plate.html
- [28] A.Boultif, D.Louer, J.Appl.Crystallogr.37 (2004), 724
- [29] A.Le Bail, H.Duroy, J.L.Fourquet, Mater.Res.Bull.23 (1988),447