

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Petr Doležal

## **Důsledky působení hydrostatického tlaku na strukturní skok v sloučeninách RTAl**

Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jiří Prchal, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FOF

Praha 2013

Na tomto místě velice děkuji vedoucímu mé práce panu RNDr. Jiřímu Prchalovi, Ph.D. za obětavou odbornou pomoc, za trpělivost a cenné rady při zpracování této bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat panu RNDr. Jiřímu Pospíšilovi, Ph.D. za pomoc při přípravě vzorku a paní Mgr. Marii Kratochvílové za pomoc při měření na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 29.7.2013

Petr Doležal

Název práce: Důsledky působení hydrostatického tlaku na strukturní skok v sloučeninách RTAl

Autor: Petr Doležal

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jiří Prchal, PhD., Katedra fyziky kondenzovaných látek

Abstrakt: Předkládaná práce se zabývá důsledky působení hydrostatického tlaku na strukturní přechod ve sloučenině GdNiAl (strukturní typ ZrNiAl), které nebyly doposud studovány. Tato strukturní transformace spočívá v existenci zakázaných hodnot poměru mřížových parametrů  $c/a$ , jež sloučenina v tomto strukturním typu nedokáže dosáhnout a upřednostňuje skokovou změnu parametrů  $c$  a  $a$ . K rozpoznání strukturního přechodu bylo použito měrného elektrického odporu a jeho anomálního chování v oblasti tohoto přechodu. Výsledky jsou doplněny měřením měrného elektrického odporu za atmosférického tlaku. Měření na polykrystalickém vzorku ukázala náznak anomálního chování popisující vývoj teploty strukturního přechodu v závislosti na tlaku. U vzorku, který neprošel ještě strukturní transformací, se teplota strukturního přechodu se zvyšujícím tlakem snižuje, upřednostňujíc stav s poměrem  $c/a$  pod zakázaným pásem, což je důsledek větší citlivosti mřížového parametru  $c$ . Dalším opakováním měření na témže vzorku je ale pozorovaný trend opačný. Výsledkem práce je fázový diagram strukturního přechodu, který po doplnění budoucím měřením na monokrystalickém vzorku může pomoci toto objevené anomální chování vysvětlit.

Klíčová slova: GdNiAl, strukturní nespojitost, fázový diagram, hydrostatický tlak

Title: Consequences of applying the hydrostatic pressure on the structural jump in RTAl compounds

Author: Petr Doležal

Department: Department of Condensed Matter Physics

Supervisor: RNDr. Jiří Prechal, PhD., Department of Condensed Matter Physics

Abstract: This bachelor thesis investigates the effects of hydrostatic pressure on structural transition in GdNiAl compound (ZrNiAl-type of structure), which have not been studied yet. This structural transformation represents an existence of a range of forbidden values of the lattice parameters ratio  $c/a$ , which cannot be adopted by compounds crystallizing in this type of structure. It prefers rather a step-like change of the parameters  $a$  and  $c$ . An anomalous behavior of resistivity, which appears in the area of the transition, was used for the structural transition determination. The results are accompanied by measurements of electrical resistivity at ambient pressure. Measurements on a polycrystalline sample suggested an anomalous behavior depicting the pressure dependence of the structural transition temperature. The pressure evolution of the structural transition temperature of a virgin sample is decreasing, being a consequence of higher sensitivity of the lattice constant  $c$ . Repeating the same experiment on the same piece of sample – i.e. sample with the transition history – provided opposite trend. Main result of this thesis is the phase diagram of structural transition, which can support an explanation of this abnormal behavior, in connection with further planned measurement on a monocrystalline sample.

Keywords: GdNiAl, structural discontinuity, phase diagram, hydrostatic pressure

# Obsah

<b>1 Úvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Teorie</b> .....	<b>2</b>
2.1 Elektrický odpor v experimentu .....	2
2.1.1 Matthiessenovo pravidlo .....	2
2.1.2 Základní typy rozptylu elektronů .....	2
2.2 Tlak a kontinuum .....	4
2.2.1 Tenzor napětí .....	4
2.2.2 Hydrostatický tlak .....	5
2.3 Teorie difrakce .....	5
2.3.1 Kinematická teorie difrakce .....	5
<b>3 Experimentální metody</b> .....	<b>8</b>
3.1 Příprava vzorku .....	8
3.1.1 Jednoblouková pec .....	8
3.1.2 Tříoblouková pec .....	8
3.1.3 Czochralského metoda .....	9
3.2 Charakterizace vzorku .....	9
3.2.1 Prášková difrakce .....	9
3.2.2 Laueho metoda .....	10
3.2.3 Skenovací elektronový mikroskop SEM.....	10
3.3 Měřicí metody .....	11
3.3.1 Čtyřbodová metoda měření elektrického odporu .....	11
3.3.2 Metoda měření tlaku .....	11
3.3.3 Tlaková cela .....	12
<b>4 Předchozí výsledky</b> .....	<b>14</b>
<b>5 Postup</b> .....	<b>17</b>
5.1 Měření odporu za normálního tlaku .....	18
5.2 Měření odporu v tlakové cele .....	18
<b>6 Výsledky</b> .....	<b>19</b>
6.1 Charakterizace vzorku .....	19
6.2 Měření za atmosférického tlaku .....	20
6.3 Tlaková měření .....	21
<b>7 Diskuse</b> .....	<b>27</b>
<b>8 Závěr</b> .....	<b>29</b>
<b>Seznam použité literatury</b> .....	<b>30</b>

# 1 Úvod

Sloučeniny RTX, kde R značí prvek vzácných zemin, T tranzitivní kov a X p-kov, jsou již dobře prozkoumanou oblastí fyziky z hlediska magnetismu. Tyto látky krystalizují většinou ve struktuře odpovídající typu TiNiSi a nebo ZrNiAl [1]. Právě pro mnoho látek krystalizujících ve struktuře ZrNiAl se během výzkumu magnetismu objevila nespojitost ve vývoji strukturních parametrů [1-7]. Látky sice nemění typ struktury, ale skokem se mění mřížové parametry  $a$  a  $c$ . V této hexagonální struktuře typu ZrNiAl dochází ke skoku mřížového parametru  $c$ , který je současně doprovázen skokovým zmenšením mřížového parametru  $a$ . Změna objemu je přitom minimální 0,12 % [2] a v některých látkách dokonce nulová [1]. Při hlubším studiu se ukázalo, že vypočte-li se podíl parametrů  $c/a$  před a po strukturním přechodu, tak nikdy tyto poměry neleží v pásu 0,565 až 0,575. Tento pás je nazýván zakázaným pásem a je určující pro celou rodinu sloučenin RTAl krystalizujících ve struktuře ZrNiAl [1]. Předchozí popisovaný výzkum zahrnoval i sloučeniny typu  $RNi_{1-x}Cu_xAl$ . Ke strukturnímu přechodu nedochází jen se změnou teploty, ale právě v například uvedené sérii sloučenin s procentuálním chemickým zastoupením dvou tranzitivních kovů [1].

Vliv hydrostatického tlaku na polohu strukturního přechodu však zatím nebyl podrobněji studován. V současnosti probíhá výzkum sloučeniny TbNiAl [8], kde hydrostatický tlak způsobuje pokles této kritické teploty.

Předmětem této práce je studium vlivu hydrostatického tlaku na sloučeninu GdNiAl, vytvoření fázového diagramu a porovnání s fázovým diagramem pro TbNiAl, který je zatím jedinou sloučeninou z tohoto hlediska studovanou za vysokých tlaků, a jejíž strukturní chování je sloučenině GdNiAl velmi podobné.

Ke studiu teploty strukturního skoku je použito nepřímého určení jeho pozice, a to s využitím anomálního chování měrného elektrického odporu v oblasti strukturního fázového přechodu. Tato anomálie je dobře popsána v člancích [2; 4; 5]. Jako přímé metody, které lze v tlakové cele použít, je měření roztažnosti pomocí tenzometru, to ovšem předpokládá úspěšnou přípravu monokrystalického vzorku, aby bylo možné měřit roztažnost čistě v určitých krystalografických směrech.

Práce je strukturována do osmi kapitol:

Po tomto Úvodu následuje dále Teorie, kde jsou shrnuty nejdůležitější teoretické okruhy týkající se studované problematiky. Kapitola Experimentální metody popisuje přípravu a charakterizaci vzorku a měřicí techniky, které jsou v této práci využity. V kapitole Postup jsou vysvětleny jednotlivé kroky, na základě nichž vznikaly výsledky této práce, které jsou uvedeny v kapitole Výsledky. Naměřená data jsou diskutována v kapitole Diskuse. Závěrečnou kapitolou je Závěr, který shrnuje nejdůležitější výsledky práce.

## 2 Teorie

### 2.1 Elektrický odpor v experimentu

Jedním z výsledků Drudeho modelu, který pracuje s Fermiho plynem volných elektronů, je následující vztah pro měrnou elektrickou vodivost [9]:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (2.1)$$

kde  $n$  je počet elektronů v jednotce objemu,  $e$  je náboj elektronu,  $m$  je hmotnost elektronu a  $\tau$  je relaxační doba (střední doba mezi srážkami elektronů). Měrný elektrický odpor  $\rho$  je pak převrácenou hodnotou vodivosti.

#### 2.1.1 Matthiessenovo pravidlo

Relaxační doba je obecně závislá na vlnovém vektoru, ale budeme předpokládat, že na něm nezávisí. Dalším předpokladem je, že v kovu existuje více příčin, které jsou navíc navzájem nezávislé a vedou k rozptylu vodivostních elektronů, což se projeví jako elektrický odpor. Elektrický odpor je větší, čím větší je četnost srážek, respektive čím kratší je relaxační doba. Díky dvěma výše uvedeným předpokladům je výsledná četnost srážek aditivní. Pro četnosti platí následující vztah [9]:

$$\frac{1}{\tau_{celk}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n}. \quad (2.2)$$

Pro celkový měrný odpor lze psát:

$$\rho_{celk} = \rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_n. \quad (2.3)$$

Tento vztah se označuje jako Matthiessenovo pravidlo, které platí jen za výše uvedených podmínek, a tudíž neplatí pro všechny materiály, ale platí například pro kovové materiály.

#### 2.1.2 Základní typy rozptylu elektronů

Mezi základní typy rozptylu elektronů budu uvažovat: rozptyl na nečistotách, rozptyl na fononech, rozptyl na magnonech, tedy aditivní příspěvky odporu.

Měrný elektrický odpor  $\rho_0$  je způsoben nedokonalostmi krystalové mříže – poruchami (bodovými, čárovými) a nečistotami materiálu, které se změnou teploty obecně nepřibývají. Tento druh příspěvku je teplotně nezávislý.

Měrný odpor  $\rho_{phonon}$  je způsoben rozptylem elektronů vlivem kmitů mříže a je teplotně závislý podle následujícího vztahu [10]:

$$\rho_{fonon}(T) = 4R_{\Theta} \left( \frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (2.4)$$



kde  $R_{\Theta}$  je konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $\Theta$  je Debyeova teplota. V nízkých teplotách je jeho závislost úměrná  $T^5$ , a v limitě pro vysoké teploty je jeho závislost úměrná  $T$ .

Další příspěvek k odporu je  $\rho_{spd}$ , který se vyskytuje u látek v paramagnetickém stavu, je teplotně nezávislý a je dán následujícím vztahem [10]:

$$\rho_{spd} \approx \frac{3\pi^2 m^*}{he^2 E_f} |\bar{J}_{ext}|^2 (g-1)^2 J(J+1), \quad (2.5)$$

kde  $m^*$  je efektivní hmotnost vodivostních elektronů,  $g$  je Landého g-faktor,  $h$  je Planckova konstanta,  $e$  je elementární náboj,  $E_f$  je energie Fermiho plochy,  $|\bar{J}_{ext}|$  je konstanta dána výměnnou interakcí a  $J$  je celkový moment hybnosti.

Po přechodu do feromagnetického stavu přejde příspěvek odporu  $\rho_{spd}$  na příspěvek  $\rho_{mag}$ , který je teplotně závislý a je dán vztahem [10]:

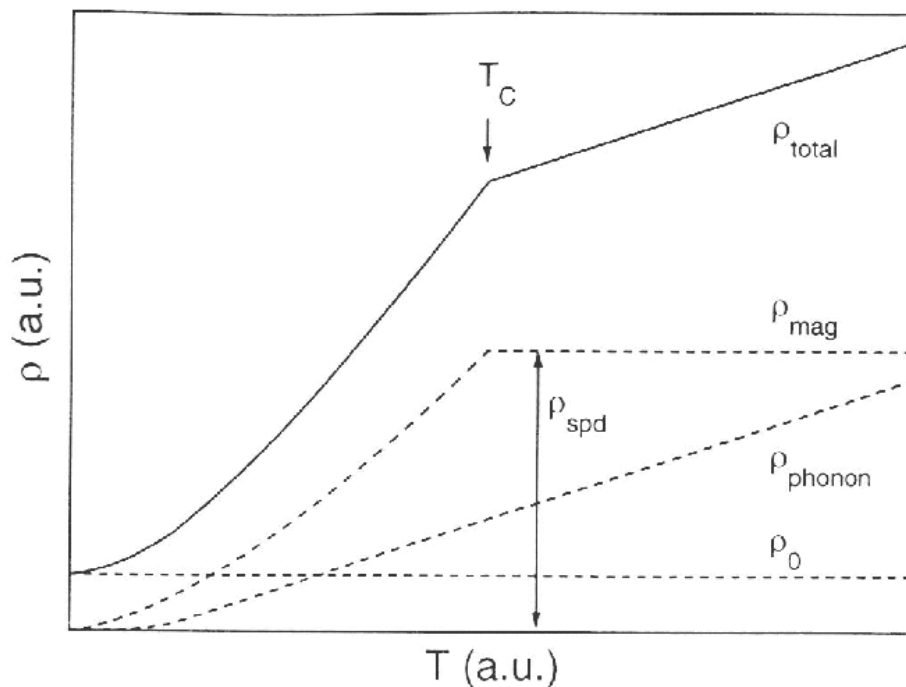
$$\rho_{mag}(T) = AT^2 + ET \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta}\right) e^{-\frac{\Delta}{T}}, \quad (2.6)$$

kde  $A$ ,  $E$ ,  $\Delta$  jsou konstanty.

Výsledný odpor je podle vztahu (2.3) dán vztahem:

$$\rho_{celk} = \rho_0 + \rho_{fonon} + \rho_{spd} + \rho_{mag} \quad (2.7)$$

a kvalitativně jsou jeho příspěvky znázorněny na Obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Závislost měrného odporu v experimentu, převzato z [10]

## 2.2 Tlak a kontinuum

Kontinuum představuje, viz [11], matematický model, který popisuje, jak se daná látka mění při působení vnějších sil při nejrůznějších mechanických dějích. To, že se jedná se o spojité prostředí, je sice v rozporu s diskrétní strukturou látek, ale přesto lze tento model a popis dobře použít za předpokladu, že fyzikální veličiny přiřazené každému bodu kontinua jsou jakousi střední hodnotou nejlépe odpovídající pro diskrétní případ.

Jelikož je tlak speciálním případem napětí, proto se nejprve zmíním o tenzoru napětí, a až poté o tlaku a hydrostatickém tlaku. Rozeznáváme tyto druhy napětí: čistý tah, čistý smyk, čistý tlak, obecné tahové napětí, obecné tlakové napětí. Velikost napětí  $T$  je definována následujícím vztahem [11]:

$$T = \frac{F}{S}, \quad (2.8)$$

kde  $F$  je síla působící kolmo k povrchu v daném bodě a  $S$  je plocha, na kterou síla působí.

### 2.2.1 Tenzor napětí

K libovolnému bodu kontinua je přiřazen symetrický tenzor druhého řádu, který popisuje stav napětí v daném bodě, jak je uvedeno v [11]. Pro popis je nutné si zvolit předem systém (např. kartézský), vůči kterému budou mít složky tenzoru napětí dané velikosti. Složky tenzoru napětí jsou složky napětíových sil  $\overset{1}{T}$ ,  $\overset{2}{T}$ ,  $\overset{3}{T}$ , které působí na plochy kolmé ke kartézským osám, nemusí ale s nimi být rovnoběžné. Při odvození se používá čtyřstěnu, jenž má některé ze stran rovnoběžné s těmito plochami. Limitním přechodem k nulovému objemu čtyřstěnu za podmínky jeho rovnováhy dospějeme ke vztahu [11]:

$$\overset{v}{T} = \overset{1}{T} v_1 + \overset{2}{T} v_2 + \overset{3}{T} v_3. \quad (2.7)$$

Ten udává napětíovou sílu na obecně orientované ploše s normálovým vektorem  $\vec{v} = (v_1, v_2, v_3)$  v určitém bodě kontinua, do kterého přešel čtyřstěn limitním přechodem. Vztah (2.7) lze zapsat ve tvaru [11]:

$$\overset{v}{T}_i = \sigma_{ji} v_j \quad \text{kde} \quad \sigma_{ji} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

kde  $\sigma_{ji}$  je tenzor napětí. Předpokládejme, že mnohostěn je v rovnováze, a tedy výsledný moment vnějších sil musí být nulový, což vede na podmínku symetričnosti tenzoru napětí [11]:

$$\sigma_{ji} = \sigma_{ij}. \quad (2.9)$$

Vztah (2.8) je splněn pro tři navzájem kolmé osy. Pokud se tyto osy shodují s kartézskými souřadnicemi, pak má tenzor napětí pouze diagonální členy, které ur-

čují čisté tahy nebo čisté tlaky (tzv. normálové složky napětí). Ostatní složky tenzoru napětí (smykové napětí) budou pak nulové.

## 2.2.2 Hydrostatický tlak

Pro ideální kapalinu platí, že v libovolném bodě je napětí na všech rovinách procházejících tímto bodem stejné. Jedná se tedy o čistý hydrostatický tlak. V ideální kapalině neexistují smyková napětí. Pro složky tenzoru napětí platí podle [11] následující vztah:

$$\sigma_{ij} = -\delta_{ij} p, \quad \text{kde} \quad p \geq 0. \quad (2.10)$$

Působíme-li na kapalinu vnějšími silami, může se vždy jednat jen o tlakové působení. Dokonalá kapalina je charakterizována taktéž svojí nestlačitelností, tedy stálou hustotou za působení vnějších sil.

Uvažme rovnici pro rovnováhu kontinua [11]:

$$\frac{\delta \sigma_{ij}}{\delta x_i} + G_i = 0, \quad (2.11)$$

kde  $G_i$  je objemová síla. Pro ideální kapalinu o hustotě  $\rho$  v gravitačním poli ve směru osy  $z$  je  $\vec{G} = \rho \cdot (0, 0, g)$ , kde  $g$  je tíhové zrychlení. Po dosazení ze vztahu (2.10) do vztahu (2.11) dostávám rovnici:

$$\text{grad } p = \rho \cdot (0, 0, g). \quad (2.12)$$

Její řešení je:

$$p = \rho g z + c. \quad (2.13)$$

Z řešení je zřejmé, že je-li kapalina v rovnováze a dojde ke zvýšení tlaku v nějakém bodě kapaliny a opětovnému ustavení rovnováhy, je tlak v kapalině ve všech bodech větší o stejnou hodnotu, což je znění Pascalova zákona.

## 2.3 Teorie difrakce

Základem difrakce je rozptyl rentgenového záření na elektronech v atomových orbitalech. Rozlišujeme dva druhy difrakce: dynamickou a kinematickou. Dynamická teorie zohledňuje interakci dopadající a difraktované vlny. Kinematická teorie tuto interakci zanedbává a v reálném případě vlivem nedokonalostí krystalických látek je možné toto zanedbání provést. To je důvod, proč se budeme zabývat pouze kinematickou teorií rozptylu.

### 2.3.1 Kinematická teorie difrakce

Jak bylo zmíněno výše, kinematická teorie zanedbává interakci dopadající a difraktované vlny, dále zanedbává lom na povrchu krystalu. Elektromagnetická vlna se šíří krystalem stejně rychle jako ve vakuu, tedy má stejnou vlnovou délku, viz [12]. Jedná se proto o koherentní rozptyl.

Měřitelnou veličinou je pouze intenzita  $I$ , která je dána vztahem:

$$I(\vec{R}) = E(\vec{R})E^*(\vec{R}). \quad (2.14)$$

Potřebujeme proto vyjádřit elektrickou intenzitu  $\vec{E}$  v místě  $\vec{R}$ , kde měříme.

Nejprve se ale budeme zabývat atomovým rozptylovým faktorem. Představíme si, že nábojová elektronová hustota je rozložena kolem atomu a popsána funkcí  $\rho$ . Na tento atom dopadá rovinná elektromagnetická vlna a každý objemový element je potom zdrojem kulové vlny. V místě  $\vec{R}$ , kde měříme elektrickou intenzitu, dochází ke skládání těchto vln. Elektrická intenzita je úměrná následujícímu vztahu [13]:

$$E(\vec{R}) \approx \int_V \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} + K|\vec{R} - \vec{r}|)} d\vec{r}, \quad (2.15)$$

kde  $V$  je objem atomu,  $\vec{k}_0$  je vlnový vektor dopadající vlny a  $K$  je velikost vlnového vektoru. Po provedení Fraunhoferovy aproximace dostáváme [13]:

$$E(\vec{R}, \vec{k}_s(\vec{R})) = \text{const.} \frac{e^{iK|\vec{R}|}}{|\vec{R}|} \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}_s - \vec{k}_0)\vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.16)$$

kde  $\vec{k}_s$  je vlnový vektor difraktované vlny. Integrál ve vztahu (2.16) se označuje jako atomový rozptylový faktor  $f(\vec{k}_s - \vec{k}_0)$ .

Nyní vyjádříme elektrickou intenzitu  $\vec{E}(\vec{R})$  od celého krystalu. U rozptylu na krystalu je situace podobná jako u atomu. Využijeme proto vztahu (2.16). Pouze nábojovou elektronovou hustotu změníme. Vyjádříme ji pomocí Fourierova rozvoje, což bude výhodné vzhledem k periodicitě krystalu, a tedy i nábojové hustoty [13]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \frac{1}{V} S_b e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad \text{kde} \quad S_b = \int_{\text{elem. buňka}} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{g}\vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.17)$$

kde  $S_b$  je strukturní faktor. Využijeme odvozeného vztahu pro atomový rozptylový faktor vztah (2.16), do kterého dosadíme ze vztahu (2.17) a dostáváme pro elektrickou intenzitu vztah [13]:

$$E(\vec{R}, \vec{k}_s(\vec{R})) \approx \frac{A(\vec{R})}{V} \int \Omega(\vec{r}) \sum_{\vec{g}} S_b e^{i\vec{g}\vec{r}} e^{-i(\vec{k}_s - \vec{k}_0)\vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.18)$$

kde  $A(\vec{R})$  je faktor závisující na  $|\vec{R}|$ ,  $\Omega(\vec{r})$  je tvarová funkce krystalu rovna 1 a mimo krystal rovna 0. Po prohození integrálu a sumace můžeme zavést geometrický faktor  $S_q$  [13]:

$$S_q(\vec{g} - (\vec{k}_s - \vec{k}_0)) = \int \Omega(\vec{r}) e^{i\vec{r}(\vec{g} - (\vec{k}_s - \vec{k}_0))} \quad (2.19)$$

Elektrickou intenzitu od celého krystalu lze pak zapsat v jednoduchém tvaru [13]:

$$E(\vec{R}, \vec{k}_s(\vec{R})) \approx \frac{A(\vec{R})}{V} \sum_{\vec{g}} S_b(\vec{g}) S_q(\vec{g} - (\vec{k}_s - \vec{k}_0)), \quad (2.20)$$

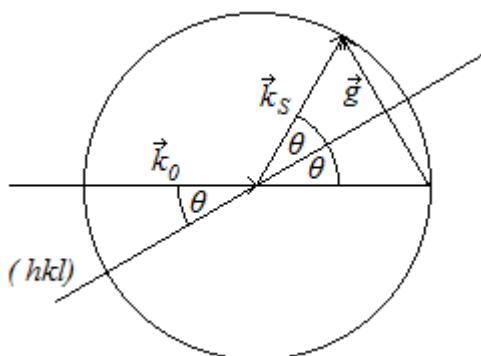
kde  $\vec{g}$  je reciprokový vektor. Z vlastností Fourierovy transformace vyplývá, že maxima geometrického faktoru je nabýváno, pokud platí [13]:

$$\vec{k}_s - \vec{k}_0 = \vec{g}, \quad (2.21)$$

což s uvážením geometrie na Obrázku (2.2) (vztahu velikosti reciprokého vektoru a vzdálenosti rovin) je jen jiná podoba Braggova zákona:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad (2.22)$$

kde  $\theta$  je úhel, který svírá dopadající parsek s osnovou difraktujících rovin,  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího záření a  $d_{hkl}$  je vzdálenost rovin v osnově difraktujících rovin. Braggův zákon udává podmínky, které musí být splněny pro difrakci.



Obrázek 2.2: Ilustrace Braggova zákona

Vyjádření strukturního faktoru  $S_b$  vztah (2.17) lze ještě přepsat s uvážením, že nábojová elektronová hustota v daném místě elementární buňky je dána superpozicí nábojových hustot od  $s$  atomů v elementární buňce, pomocí atomového rozptylového faktoru [12]:

$$S_b(\vec{g}) = \sum_{j=1}^s f_j(\vec{g}) e^{-i\vec{g}\vec{r}_j}, \quad (2.23)$$

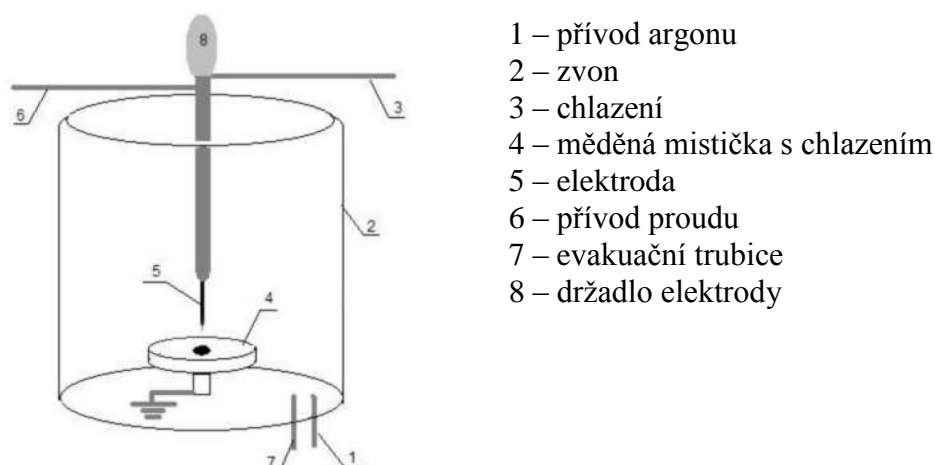
kde  $\vec{r}_j$  je polohový vektor atomů v elementární buňce.

## 3 Experimentální metody

### 3.1 Příprava vzorku

#### 3.1.1 Jednooblouková pec

K přípravě polykrystalických slitin kovů lze použít jednoobloukovou pec. Schéma je znázorněno na Obrázku 3.1. Uvnitř pece jsou dvě elektrody, mezi kterými je po odčerpání prostoru pece a napuštění ochranné Ar atmosféry zažehnut obloukový výboj. Tento výboj slouží jako zdroj tepla k roztavení připravených prvků. Jedna elektroda je pevná a má tvar mističky, druhá elektroda má tvar hrotu a je ručně ovladatelná, což umožňuje řídit tavbu. Aby nedošlo k přichycení taveniny k mističce (první elektroda), je tato elektroda chlazena vnitřním okruhem chladicí vody na pokojovou teplotu.



Obrázek 3.1: Schéma jednoobloukové pece, převzato z [14]

Obě elektrody se nachází pod zvonem, ve kterém je dosaženo co nejlepšího vakua. Poté se do prostoru pece napustí argon. K tomu vedou dva důvody. Jedním z nich je nutnost plynného média, které umožní elektrický výboj. Druhým důvodem je netečnost plynu zajišťující neoxidační prostředí během tavby.

Průběh tavby je následující: Na mističce je připravena navážka čistých prvků v hmotnostním poměru odpovídajícím výslednému atomárnímu poměru požadované sloučeniny (např. Gd:Ni:Al = 1:1:1). Po napuštění ochranné Ar atmosféry je zažehnut výboj. Po spojení prvků se tavba přeruší, aby nedocházelo k odparu některých z nich. Celý postup se opakuje několikrát kvůli homogenizaci vzorku. Vzorek je dobré pokaždé otočit, protože z jedné strany je v kontaktu s chlazenou elektrodou a nízká teplota by bránila správné homogenizaci.

#### 3.1.2 Tříoblouková pec

Tříoblouková pec slouží k přípravě monokrystalu Czochralského metodou.

Uvnitř pece jsou čtyři elektrody. První je tvaru mističky, opět chlazená vodou. Zbylé tři elektrody mají tvar hrotů směřujících ke středu mističky. Hroty jsou rozestoupené rovnoměrně kolem mističky po 120°. Všechny elektrody se nachází

pod zvonem, kde je nejprve vytvořeno co nejlepší vakuum a následně napuštěna ochranná atmosféra argonu, podobně jako v jednoobloukové peci. Jako výchozí materiál se používá většinou polykrystalický vzorek slitiny připravené v jednoobloukové peci. Po zažehnutí výboje se hroty nastaví do optimální vzdálenosti tak, aby zahřívaly rovnoměrně taveninu. Nad mističkou se nachází wolframový hrot, který je připevněn na šroubovici. Šroubovice umožňuje jednak rotaci kolem svislé osy, ale také pohyb nahoru a dolů. Elektrodoou ve tvaru mističky je taktéž možné rotovat, ze zkušenosti je vhodné rotovat mističkou v opačném směru než wolframovým hrotem. Všechny druhy pohybů se dají řídit a společně s protékajícím proudem elektrodami se řídí růst monokrystalu popsany Czochralského metodou.

### 3.1.3 Czochralského metoda

Czochralského metoda je jednou z metod přípravy monokrystalických vzorků. Do rotující taveniny na mističce je ponořen wolframový hrot. Místo hrotu lze použít monokrystalický zárodek dané sloučeniny. Jelikož většinou není k dispozici, používá se wolfram, který má vysokou teplotu tání  $t_f = 3387 \text{ °C}$  [15], kdy nehrozí natavení tohoto zárodku do taveniny výsledného vzorku. Po přichycení taveniny na wolframový zárodek se začíná se zárodkem pohybovat nahoru. Rychlost tažení a teplota taveniny, respektive její povrchové napětí pak určují, jestli se tažený objekt, v této chvíli zatím polykrystal, rozšiřuje či sužuje. Abychom získali s největší pravděpodobností monokrystal, je dobré zúžit co nejvíce průměr tak, aby se vytvořil krček a došlo k propagaci jednoho ze zrn polykrystalu. Poté opětovně zvětšujeme průměr a v ideálním případě již roste monokrystal (ingot). Ten postupně chladne nad taveninou. Pro zvýšení pravděpodobnosti lze postup opakovat a vytvořit více zúžení a rozšíření. Ukončení probíhá opětovně zúžením, až se krystal oddělí od taveniny.

## 3.2 Charakterizace vzorku

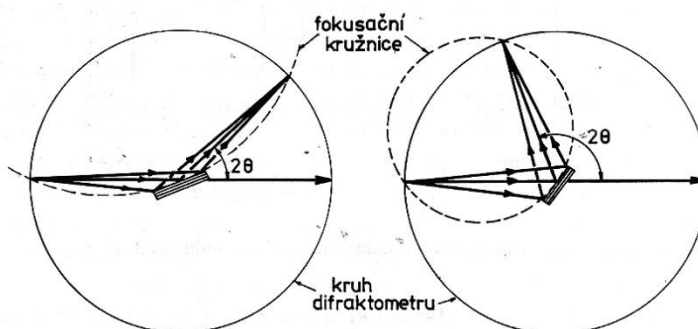
### 3.2.1 Prášková difrakce

Prášková difrakce slouží k charakterizaci polykrystalických nebo práškových vzorků a je jednoznačná pro daný typ struktury. Umožňuje rozeznat přítomnost cizí fáze ve vzorku a ověřit, zda experimentátor opravdu připravil žádaný vzorek.

Prášková difrakce byla provedena na difraktometru Bruker D8 Advance, instalovaném na KFKI, který pracuje s Braggovým-Brentanovým uspořádáním, popsaným v [12]. Geometrie je znázorněna na Obrázku 3.2. Difraktometr je sestaven tak, že v jeho středu je umístěn na podložním sklíčku rotující práškový vzorek, na který dopadá monochromatické rentgenové záření. V našem případě se jedná o měděnou anodu a z charakteristického spektra záření je vybrán dublet čar  $K_{\alpha_{1,2}}$  s vlnovými délkami  $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 0,1540562 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 0,1544390 \text{ nm}$  viz [15]. Rovina práškového vzorku svírá s dopadajícím zářením úhel  $\theta$ , který se postupně mění a detektor svírá s dopadajícím zářením úhel  $2\theta$ , čímž je zaručen symetrický Braggův případ pro difrakci, viz vztah (2.22). Jinými slovy – zdroj záření a detektor leží na takzvané fokusační kružnici, viz Obrázek 3.2. Dalším předpokladem je, že orientace práškových zrn je náhodná, a není preferován žádný krystalografický směr. Braggův zákon bude

splněn pro daný úhel pro difraktující roviny rovnoběžné s rovinou podložního sklíčka. Výsledný záznam je tedy závislost měřené intenzity na úhlu  $2\theta$ .

Analýza práškových dat je založena na porovnání naměřeného difraktogramu se spočteným, kde z polohy maxim, jejich tvaru a intenzity lze určit jak mřížové parametry, tak případně přítomnost jiné fáze v případě výskytu difrakčních maxim v jiných pozicích úhlu  $2\theta$ , nežli jsou spočtené z modelu struktury odpovídající studované látce. Touto metodou lze ovšem rozeznat podíly cizích fází od cca 3 % (v závislosti na difrakceschopnosti daného materiálu a jeho chemickém složení). Citlivější je poté mikrosonda (viz dále), ta ovšem poskytuje pouze lokální informaci. Pro simulaci práškových dat a vyhodnocení mřížových parametrů jsem použil program Fullprof [16].



Obrázek 3.2: Braggova-Brentanova geometrie, převzato z [12]

### 3.2.2 Laueho metoda

Laueho metoda slouží ke zjištění orientace krystalu vůči geometrickému systému přístroje a zároveň k stanovení symetrie krystalu. Nelze však určit bodovou grupu symetrie, natož prostorovou grupu symetrie, ale jen takzvanou Laueho grupu symetrie [12].

Oproti práškové difrakci je zde použito spojitého spektra rentgenového záření, a tedy Braggův zákon – vztah (2.22) je splněn pro více rovin najednou při jedné pevné orientaci krystalu. V našem případě byl film umístěn mezi zdroj záření a vzorek a byly snímány reflexe zpětně odražené. Na filmu jsou pak registrovány body od každé osnovy rovin, pro kterou je splněna difrakční podmínka. Roviny, jejichž normálové vektory leží v jedné rovině, se označují jako zóny. V našem uspořádání se body od jednotlivých rovin příslušející jedné zóně zobrazí jako hyperboly, a pokud hyperbola prochází středem snímku, stává se z ní přímka.

Lauegram může mít také podobu soustředných kružnic, poté se nejedná o monokrystalický vzorek, ale o polykrystal. Jelikož pokusy o přípravu monokrystalického vzorku nebyly úspěšné, neprováděl jsem orientaci krystalu. Metoda byla použita pouze ke zjištění úspěšnosti tažení krystalu, a proto se o metodách orientace krystalu do určitého směru nebudu více zmiňovat.

### 3.2.3 Skenovací elektronový mikroskop SEM

Skenovací elektronový mikroskop, dále jen SEM, je složen ze tří částí: zdroj elektronů, fokusační a rastrovací optika, detektory signálu a zobrazovací technika. Jako zdroje elektronů je (v našem případě se jedná o Elektronový mikroskop TESCAN typ Mira I LMH) použito Schottkyho katody [17]. Vzorky musí být elek-



tricky vodivé a uzemněné, aby dopadající výkon byl odváděn, jinak dochází ke zkreslení obrazu, a může dojít také k probití. Důležitý je rovněž povrch vzorku, který se pro dobré rozlišení leští diamantovými suspenzemi.

Po dopadu fokusovaných elektronů, tzv. primárních elektronů na vzorek, dojde převážně ke zpětnému odrazu elektronů, který je pružný. Dochází také k nepružnému odrazu a vzniku sekundárních elektronů. Zpětně odražené elektrony slouží ke zobrazení povrchu. Jejich počet je závislý na hodnotě atomového čísla prvků, což umožňuje sledovat kontrast oblastí s různými atomovými čísly.

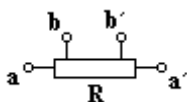
Dopadající primární elektrony na povrch vzorku se ale také chovají obdobně, jako elektrony dopadající na anodu rentgenky. Ovšem proud elektronů je o 6-7 řádů menší, viz [17]. Dojde ke vzniku rentgenového záření, které je charakteristické pro každý prvek, a které má čárové spektrum. Na základě toho je možné udělat chemickou analýzu, kterou provede již zabudovaný software. Zároveň podle intenzit čárových spekter lze určit poměrné zastoupení prvků v daném místě.

Zatímco prášková difrakce poskytuje informaci z celého objemu vzorku, který byl rozpráškován, bodová analýza, kterou je právě SEM, poskytuje lokální informaci o složení v daném místě. Kombinace obou metod vede k relativně dobrému obrazu o kvalitě připraveného vzorku.

### 3.3 Měřicí metody

#### 3.3.1 Čtyřbodová metoda měření elektrického odporu

Čtyřbodová metoda slouží k měření malých hodnot elektrického odporu. Schéma zapojení čtyřbodové metody je znázorněno na Obrázku 3.3. Vzorek, u něhož chceme určit měrný elektrický odpor, se upraví do tvaru trámku a opatří se čtyřmi kontakty. Vnější kontakty (a, a') slouží pro přívod proudu a vnitřní kontakty (b, b') jsou určeny ke snímání rozdílu elektrického potenciálu v důsledku tečení proudu skrz měřený odporový materiál. Toto zapojení je nezbytné kvůli tomu, že odpor měřeného vzorku je daleko menší než odpor přívodních vodičů a jejich přechodových odporů. Tím, že měříme napětí na vnitřních kontaktech, eliminujeme odpor přívodních vodičů. Paralelně zapojený multimetr (voltmetr) s velkým vnitřním odporem detekuje úbytek napětí na rezistoru R, kterým je zkoumaný vzorek. Proud protékající voltmetrem je ve srovnání s proudem ve vzorku zanedbatelný, a tedy odpor napěťových vodičů a jejich přechodový odpor se neprojeví.



Obrázek 3.3: Schéma pro čtyřbodovou metodu

#### 3.3.2 Metoda měření tlaku

Ke stanovení hydrostatického tlaku uvnitř cely se používá drátka ze slitiny manganinu. Slitina je tvořena z 86 % mědi, 12 % manganu a 2 % niklu, viz [15]. Stejně prvky obsahuje konstantan, pouze jejich poměr je jiný. Odpor manganinu je tlakově i teplotně závislý a tlakovou závislost lze popsat následujícím vztahem[18; 19]:

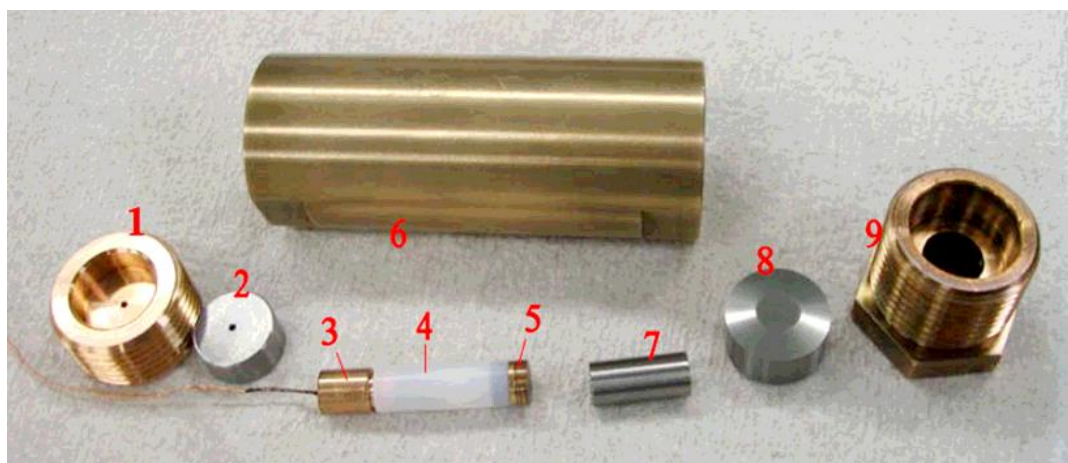
$$R(T, p) = R(T, 0)[1 + p\alpha(T)], \quad (3.1)$$

kde  $R$  je odpor manganinu,  $p$  je tlak a  $\alpha(T)$  je tlakový součinitel odporu manganinu. Manganin je též teplotně závislý, jak plyne ze vztahu (3.1), což je důležité mít na paměti při přetlakovávání, které by se mělo odehrávat vždy za stejné teploty. Velmi často se manganin teplotně upravuje, tzv. umělé stárnutí. Manganin se nechá zahřát na 400 °C po dobu 1 hodiny, čímž se stabilizuje a jeho odpor je za stejných podmínek stálý několik desítek let. Pro teplotně upravený manganin je  $\alpha(293) = 0,0245 \frac{1}{GPa}$ , viz [18]. Chyba v určení tlaku manganinem uvažují  $\pm 0,05 GPa$ .

### 3.3.3 Tlaková cela

Hydrostatický tlak je realizován pomocí hydrostatické cely. Koncept tlakových cel je různý a hydrostatických podmínek je dosaženo v nejrůznějších typech tlakových cel [18]. Reprezentativním typem hydrostatické tlakové cely je cela válcovitého tvaru s pístem. Uvnitř cely se nachází výměnné médium, které vytváří hydrostatický tlak. Válcové cely mohou dosahovat tlaků až 5 GPa, přičemž pracovní „maximální“ tlak, aby nedocházelo k porušení cely, je 3 GPa.

K tlakovým experimentům jsem používal dvouplášťovou válcovou tlakovou celu. Vrchní plášť je vyroben ze slitiny beryllia a mědi, která zajišťuje potřebnou pevnost a zároveň dobrou tepelnou výměnu. Vnitřní plášť je tvořen ze slitiny niklu, chromu a hliníku. Tlaková cela byla vyrobena firmou C&T Factory, konkrétní návrh cely pochází od Dr. Naky (NIMS Tsukuba) [14]. Výměnné médium je uzavřeno v teflonové čepičce, jež dosedá na průchodku, kterou jsou do tlakového prostoru přivedeny kontakty. Na průchodce je poté přilepen samotný vzorek. Vnitřní prostor, který lze využít k tlakování, je válcovitého tvaru o výšce 1 cm a průměru 2,7 mm. Tlaková cela je znázorněna na Obrázku 3.4.



- |                            |                                   |
|----------------------------|-----------------------------------|
| 1 a 9 – utahovací svorníky | 2 a 8 – podpora průchodky a pístu |
| 3 – průchodka              | 4 – teflonová čepička             |
| 5 – měděné těsnění         | 6 – cela                          |
| 7 – píst                   |                                   |

Obrázek 3.4: Tlaková cela, převzato z [14]

Jako tlakové výměnné médium je používán olej Daphne 7373. Jeho vlastnosti jsou popsány v [20]. Daphne 7373 byl speciálně vyvinut pro použití v hydrostatických tlakových celách. Oproti jiným tlakovým médiím má tu výhodu, že nastane-li během měření fázová přeměna (olej ztuhne), tlak uvnitř cely přesto zůstává spojitou funkcí teploty. Během tuhnutí Daphne 7373 dochází ale k poklesu tlaku. Tento pokles je menší s rostoucím tlakem uvnitř cely. V pevné fázi dále dochází k poklesu tlaku s klesající teplotou. Tento pokles už není tak výrazný jako při fázovém přechodu. V této práci se pohybují v tlacích od 0 do 1 GPa. V tomto rozmezí jsem z dat v [20] sestavil Tabulku 3.1, která ukazuje tlak v cele při 300 K a tlak při 4,2 K a jeho rozdíl  $\Delta p$ , který je způsoben fázovým přechodem. Závislost teploty tuhnutí Daphne 7373  $T_m$  na tlaku  $p$  při 300 K je popsána následujícím vztahem [20]:

$$T_m [K] = 53p [GPa] + 180, \quad (3.1)$$

tedy při tlaku 0,13 GPa je bod tuhnutí 187 K, a protože k výraznému poklesu dochází během tuhnutí, je od této teploty v cele tlak jen 0,01 GPa.

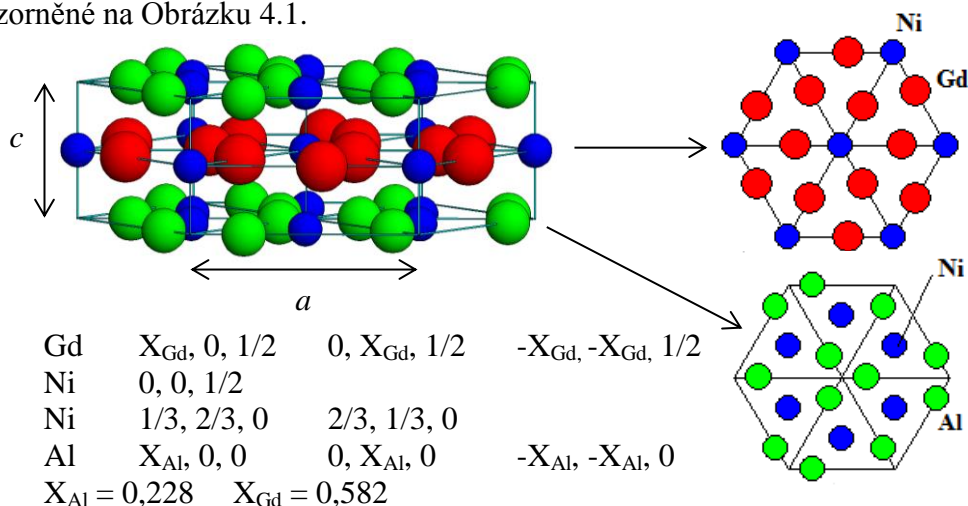
Tabulka 3.1: Vliv fázového přechodu Daphne 7373 na tlak uvnitř cely

$p$ (GPa) při 300 K	$p$ (GPa) při 4,2 K	$\Delta p$ (Gpa)
0,13	0,01	0,12
0,54	0,35	0,19
0,83	0,66	0,17
1,05	0,93	0,13

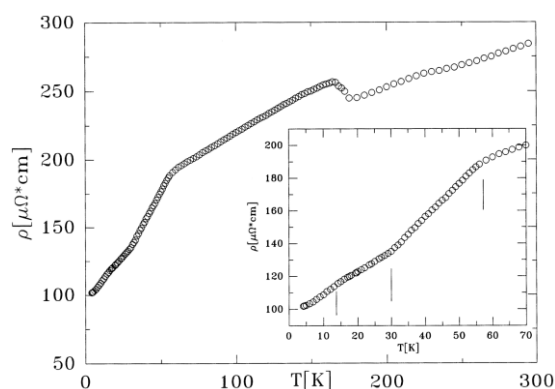
## 4 Předchozí výsledky

Studovaná sloučenina GdNiAl patří do skupiny látek, které byly zkoumány především pro jejich zajímavé magnetické chování. Magnetické vlastnosti byly prezentovány v [21]. V průběhu studia magnetismu na této skupině sloučenin byla zjištěna nespojitost ve vývoji mřížových parametrů, které jsou předmětem této práce. Zaměříme se proto zvláště na strukturální vlastnosti těchto látek.

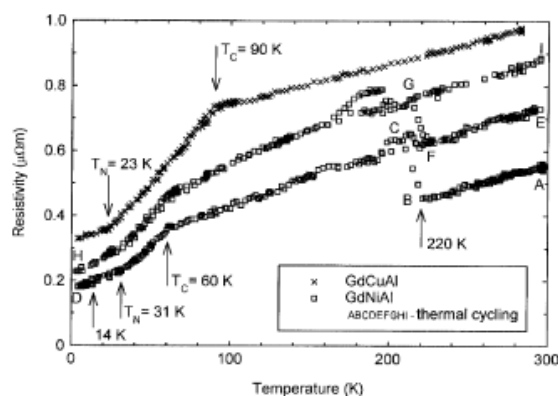
Sloučenina GdNiAl krystalizuje v hexagonální krystalové mříži typu ZrNiAl znázorněné na Obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Struktura ZrNiAl, převzato z [22]



Obrázek 4.2: Teplotní závislost elektrického odporu GdNiAl, převzato z [4]



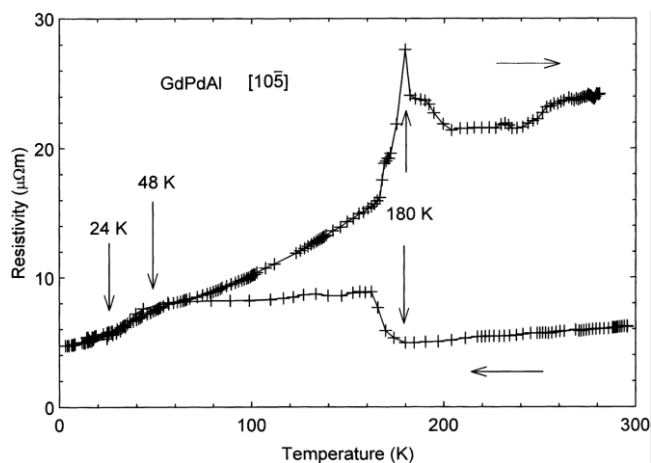
Obrázek 4.3: Teplotní závislost elektrického odporu GdNiAl s viditelným zvýšením odporu při každém cyklu, převzato z [2]

Strukturální anomálie v GdNiAl byla nejprve zkoumána v [4]. V tomto článku byl zkoumán polykrystalický vzorek. Byla proměřena teplotní závislost mřížových konstant, která ukazuje pro oba mřížové parametry skok při 205 K. Symetrie – krystalová struktura ale zůstává zachována. Dále byla měřena teplotní závislost měrného elektrického odporu (čtyřbodová metoda, stejnosměrný proud), která vykazovala anomální chování, spočívající v nárůstu odporu při 170 K Obrázek 4.2. Další fázové

přechody spojené s magnetickým uspořádáním byly pozorovány při teplotách 60 K (feromagnetické) a nepatrné změny při teplotách 30 K a 14 K. Mřížové konstanty při pokojové teplotě byly změřeny:  $a = 7,015 \text{ \AA}$  a  $c = 3,922 \text{ \AA}$ .

Další výzkum GdNiAl je popisován v [2], kde byl zkoumán monokrystalický vzorek. Uvedené mřížové parametry při pokojové teplotě  $a = 7,021 \text{ \AA}$   $c = 3,921 \text{ \AA}$  jsou celkem v dobrém souladu s daty na polykrystalickém vzorku. Nízko teplotní prášková difrakce ukazuje obdobný skok jako v [4], ale při jiné teplotě 220 K. Tento skok byl doprovázen poklesem objemu jen o 0,12 %. Opět bylo potvrzeno, že po strukturním přechodu zůstává zachována krystalická struktura typu ZrNiAl. Elektrický odpor byl měřen ve směru [0 0 1] (čtyřbodová metoda, stejnosměrný proud) a teplotní závislost měrného elektrického odporu vykazovala výrazný nárůst při teplotě 220 K, viz Obrázek 4.3. Bylo měřeno několik teplotních cyklů a nárůst odporu byl pozorován vždy při teplotě 220 K, avšak pouze při chlazení, při ohřívání nárůst odporu nebyl pozorován. Po několika cyklech se vzorek rozpadl. Nárůst odporu byl vysvětlen vznikem poruch krystalové mříže při strukturním přechodu. Dále bylo pozorováno feromagnetické uspořádání při 60 K a další magnetický přechod při 31 K a 14 K. Jako důsledek strukturního přechodu je uvedeno vyplnění Brillouinovy zóny poté, co se dostane do kontaktu s Fermiho plochou, což vede ke snížení hustoty stavů na Fermiho ploše.

Strukturní fázový přechod popisovaný výše se netýká pouze sloučeniny GdNiAl, ale byl pozorován například u sloučeniny GdPdAl, viz [3; 5]. Zde byl pozorován na monokrystalickém vzorku, teplotní prášková difrakce ukazuje opět skok při 180 K v mřížových parametrech GdPdAl, který krystalizuje v hexagonální struktuře typu ZrNiAl. Teplotní závislost měrného elektrického odporu opět vykazovala kromě magnetických uspořádání, taktéž anomální nárůst odporu při 180 K. Tato závislost je znázorněna na Obrázku 4.4, k nárůstu odporu dochází jak při chlazení, tak při ohřívání.



Obrázek 4.4: Teplotní závislost elektrického odporu GdPdAl, převzato z [5]

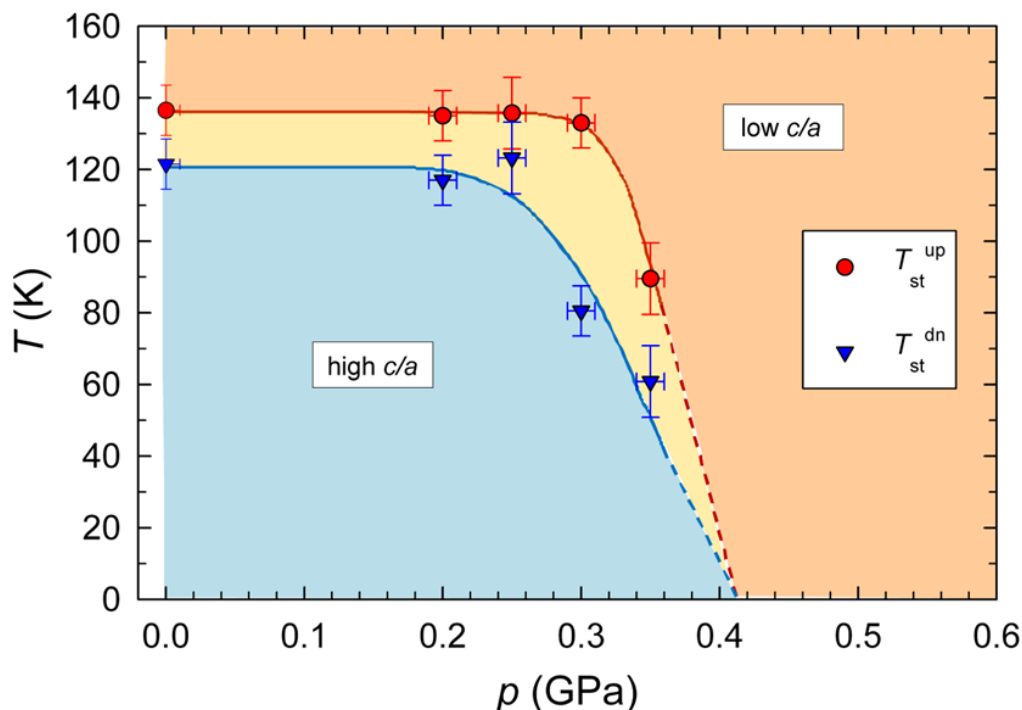
Strukturní přechod se neobjevuje pouze v závislosti na teplotě, ale jak plyne z [6], byl tento přechod pozorován i u sloučenin  $\text{ErNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ , kde se jedná o náhlou změnu mřížových parametrů v závislosti na substitučním parametru  $x$ . Jedná se opět o krystalickou strukturu ZrNiAl. Polykrystalické vzorky byly zkoumány pomocí práškové rentgenové difrakce i práškové neutronové difrakce. Skoková změna mřížových parametrů  $a$  a  $c$  byla pozorována pro  $0,5 < x < 0,6$  při pokojové teplotě. Strukturní přechod však není doprovázen žádnou skokovou změnou v objemu, tento následuje Vegardův zákon.

Obdobná situace se vyskytuje u sloučeniny  $\text{DyNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}$  [7]. Polykrystalické vzorky byly zkoumány rentgenovou difrakcí za pokojové teploty i nízkoteplotní práškovou neutronovou difrakcí. Opět se jedná o strukturu  $\text{ZrNiAl}$ . Skok v mřížových parametrech byl pozorován  $0,3 < x < 0,4$ .

V obecné rovině je strukturní skok zkoumán v [1] jako problematika sloučenin typu RTAl, které mají hexagonální krystalovou strukturu typu  $\text{ZrNiAl}$ . Směrodatným vodítkem je poměr  $\frac{c}{a}$  před a po strukturním přechodu. U všech sloučenin,

kde se tento přechod objevuje, se poměr  $\frac{c}{a}$  před přechodem a po přechodu nikdy nenachází v rozmezí hodnot 0,565 až 0,575. Tento pás je označen jako zakázaný a ukazuje se, že je určující pro hexagonální krystalové struktury typu  $\text{ZrNiAl}$ . Výše zmíněná úvaha je v článku podpořena teoretickým výpočtem celkové energie z prvních principů, jehož výsledky jsou v souladu s předpoklady na existenci dvou minim celkové energie, a následně k preferování jednoho z nich. Dále je zde diskutováno hysterezní chování strukturních přechodů, které může být potlačeno, pokud by materiály byly vysoké čistoty, což dokazují data např. z  $\text{GdNiAl}$  polykrystalického vzorku a monokrystalického vzorku. U monokrystalu je přechod ostřejší oproti polykrystalu. U žíhaných vzorků byl taktéž přechod ostřejší než u nežíhaných vzorků.

Tlaková závislost strukturního přechodu však nebyla zatím publikována. V současnosti je připraven k publikaci článek z tlakového experimentu na  $\text{TbNiAl}$  [8].  $\text{TbNiAl}$  je jedním z nejrepresentativnějších představitelů z rodiny hexagonálních látek typu RTAl, který vykazuje strukturní transformaci při cca 110 K. Z hlediska vlivu tlaku na zmíněný strukturní přechod bylo zjištěno, že s tlakem je upřednostněna fáze s poměrem  $c/a$  nad zakázanou zónou, a to tak, že při tlaku 0,5 GPa se  $\text{TbNiAl}$  již nachází v této strukturní variantě v celém teplotním oboru.



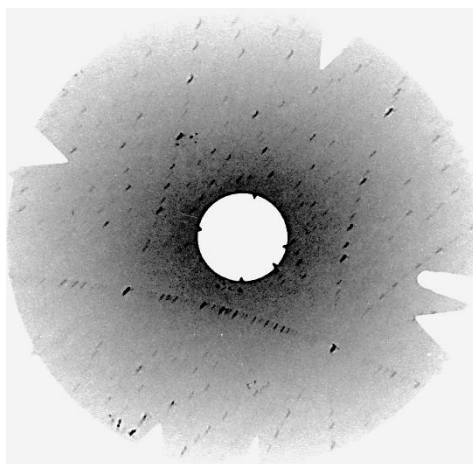
Obrázek 4.5: Tlakový diagram pro  $\text{TbNiAl}$  znázorňující vývoj teploty hranice mezi stavem pod a nad zakázanou oblastí poměru mřížových konstant  $c/a$ , převzato z [8]

## 5 Postup

Jelikož provedení práškové difrakce k přímé metodě zjištění mřížových parametrů není možné v dostupných celách KFKL (Katedra fyziky kondenzovaných látek), byla k určení teploty strukturního přechodu použita změna elektrického odporu v důsledku zhoršení kvality vzorku při strukturní transformaci, jak to uvádí např. [2], viz kap. 4 Předchozí výsledky. Jinou možností, jak změřit změnu mřížových parametrů, je použití tenzometru. Vzorek by měl být monokrystalický, aby bylo možné určit roztažnost podél daného krystalografického směru. Proto byl učiněn pokus připravit monokrystalický vzorek.

Monokrystal jsem připravoval v tříobloukové peci Czochralského metodou, viz kap. 3. Experimentální metody. Jako navážku jsem použil připravený polykrystalický vzorek připravený v jednoobloukové peci (pětkrát přetavený). U tohoto vzorku jsem provedl práškovou difrakci, a poté jsem přistoupil k samotné přípravě monokrystalu. Po přípravě byl změřen Lauegram, který ukázal, že se nejedná o monokrystal, ale o polykrystal. Z toho důvodu byl učiněn druhý pokus o přípravu monokrystalu, bohužel opět bez úspěchu. Snažil jsem se protáhnout krček a zúžit připravovaný krystal. Provedený Lauegram ukázal na jedné lomové ploše sice strukturu monokrystalu, viz Obrázek 5.1, ovšem z ostatních stran ukázal Lauegram typický snímek polykrystalu. Prvotní pokus o změření teplotní roztažnosti uvnitř tlakové cely alespoň na polykrystalu se také nezdařil, jelikož se při tlakování tenzometr zpříčil a v průchodce došlo k elektrickému svodu na kostru. Měřená data byla tímto způsobem značně ovlivněna a nemohou být použita. Z časových důvodů jsem se již nepokoušel připravit další monokrystal. Jako vzorek, na kterém budou prezentovány naměřené výsledky v tlaku, byla použita část polykrystalu z tříobloukové pece z druhého pokusu přípravy monokrystalu. Tyto vzorky vykazovaly lepší kvalitu než polykrystal připravený v jednoobloukové peci. Na těchto vzorcích byla provedena prášková difrakce a povrch byl zkoumán skenovacím elektronovým mikroskopem.

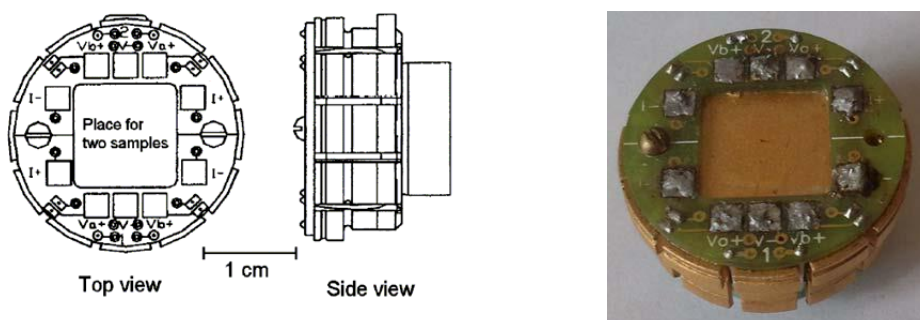
Vzorky byly připraveny z kovů o čistotě: Gd 3N, Ni 4N5, Al 6N.



Obrázek 5.1: Lauegram lomové plochy z druhého pokusu o přípravu monokrystalického GdNiAl

## 5.1 Měření odporu za normálního tlaku

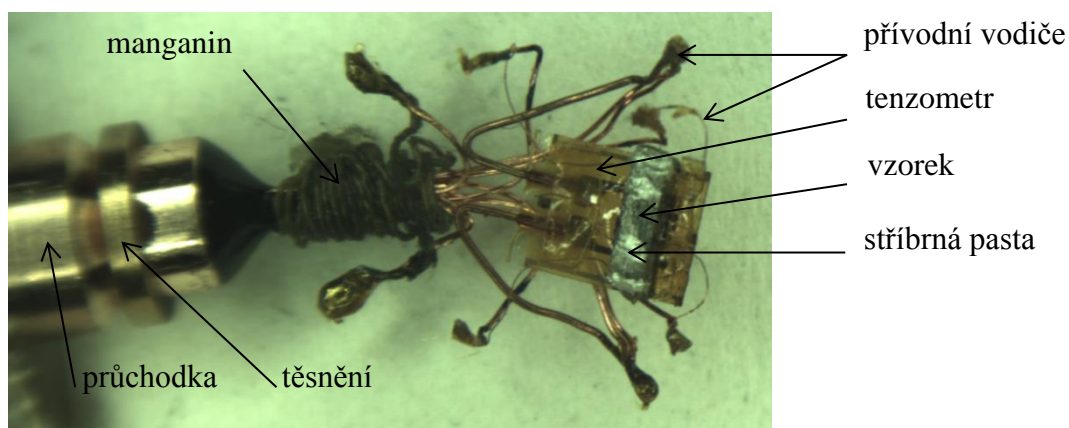
K měření se používá čtyřbodová metoda. Vzorek je upevněn na držák (puck), viz Obrázek 5.2, pomocí tepelně vodivého lepidla GE. Kontakty (měděný drát o průměru  $25\ \mu\text{m}$ ) jsou připevněny na vzorek vodivou stříbrnou pastou (kolooidní stříbro). K měření bylo použito střídavého proudu, napětí na vzorku bylo měřeno pomocí předzesilovače Lok-in (Stanford Research SR 830). Ke stanovení proudu se používá odporový standard  $56\ \Omega$ . Napětí na odporovém standardu je měřeno multimetrem Keithley 2002. K chlazení bylo použito přístroje s uzavřeným heliovým okruhem Closed Cycle (Janis Research), instalovaný na KFKL.



Obrázek 5.2: Puck pro měření elektrického odporu od firmy Quantum Design, převzato z [14]

## 5.2 Měření odporu v tlakové cele

Odlišnost oproti předchozímu popisu spočívá v tom, že místo pucku je do Closed Cycle umístěna tlaková cela. Jak bylo popsáno v kap. 3. Experimentální metody, vzorek je instalován na průchodku. Přívodní vodiče jsou izolované a samotné spojení se vzorkem je provedeno opět měděným drátem o průměru  $25\ \mu\text{m}$  pomocí vodivé stříbrné pasty. Takto připravená průchodka se vzorkem je znázorněna na Obrázku 5.3, kde pod vzorkem je nalepený tenzometr.



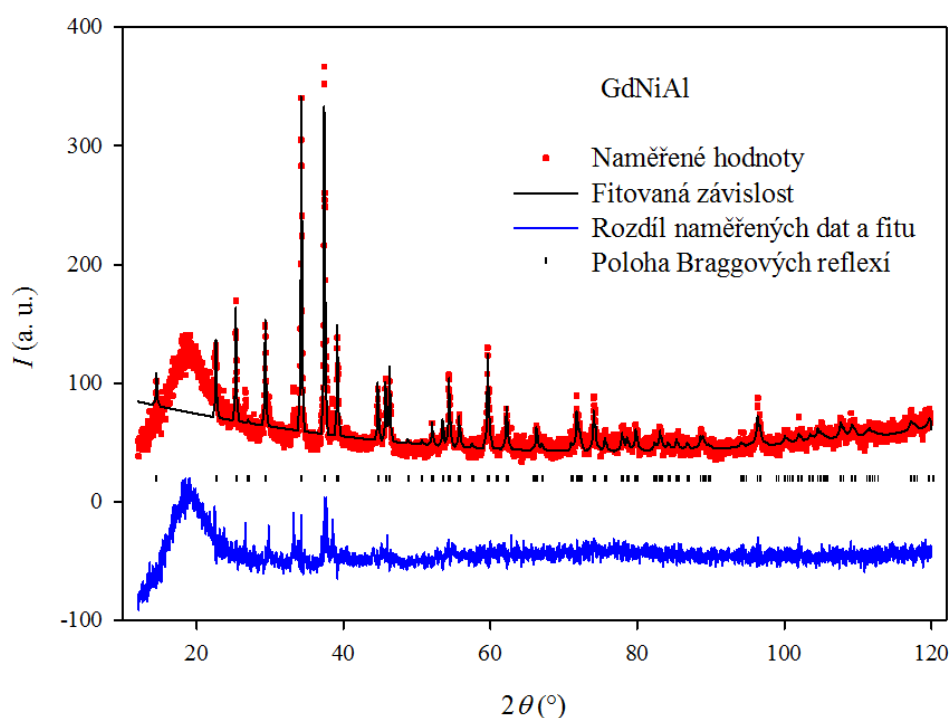
Obrázek 5.3: Průchodka s nainstalovaným vzorkem



## 6 Výsledky

### 6.1 Charakterizace vzorku

V Obrázku 6.1 je znázorněn difraktogram z rentgenové práškové difrakce spolu s fitovanou závislostí pro GdNiAl se strukturou ZrNiAl. Pro simulaci práškových dat a vyhodnocení mřížových parametrů jsem použil program Fullprof [16] využívající Rietveldovu vypřesňovací metodu [23].



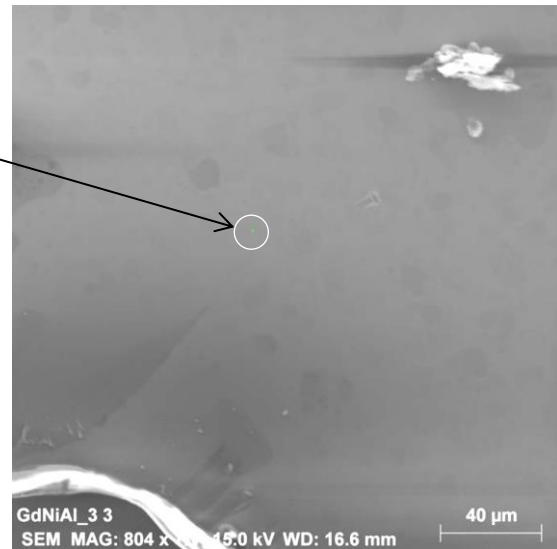
Obrázek 6.1: Záznam práškové difrakce

Fitovaná závislost se shoduje velmi dobře, až na slabé píky na difrakčních úhlech  $2\theta = 26,66^\circ$ ,  $2\theta = 33,20^\circ$ ,  $2\theta = 38,45^\circ$ , kde jsou náznaky možných dalších maxim, které neodpovídají výše popisované struktuře. Tyto polohy se nepodařilo určit, avšak jejich poloha v nízkých stupních se nevyskytuje u tohoto typu poprvé a v předchozích výzkumech neměla na měřená data vliv. Fitem určené mřížové parametry jsou  $a = (7,023 \pm 0,004) \text{ \AA}$ ,  $c = (3,923 \pm 0,003) \text{ \AA}$ ,  $X_{\text{Gd}} = (0,582 \pm 0,001) \text{ \AA}$ ,  $X_{\text{Al}} = (0,228 \pm 0,009) \text{ \AA}$ . Připravený vzorek odpovídá struktuře popisované v kapitole 4 Předchozí výsledky a mřížové parametry se v rámci chyby shodují s uvedenými parametry v [2].

Další metodou sloužící k charakterizaci byla mikrosonda (SEM). Na Obrázku 6.2 je znázorněna lesklá lomová plocha, kterou nebylo již nutné leštit. V kroužku je označeno místo, odkud pochází data uvedená v Tabulce 6.1. Je vidět, že poměr atomů je přibližně 1:1:1. Taktéž mapování celé plochy ukázalo rovnoměrné zastoupení bez přítomnosti cizí fáze. Na povrchu polykrystalického ingotu bylo pozorováno převážně čisté Gd, což ukazuje na přebytek Gd v tavenině. Povrch vzorku jsem proto vždy zbroutil.

prvek	procentuální zastoupení (%)
Gd	31,9 ± 1,9
Ni	33,8 ± 0,8
Al	34,3 ± 0,6

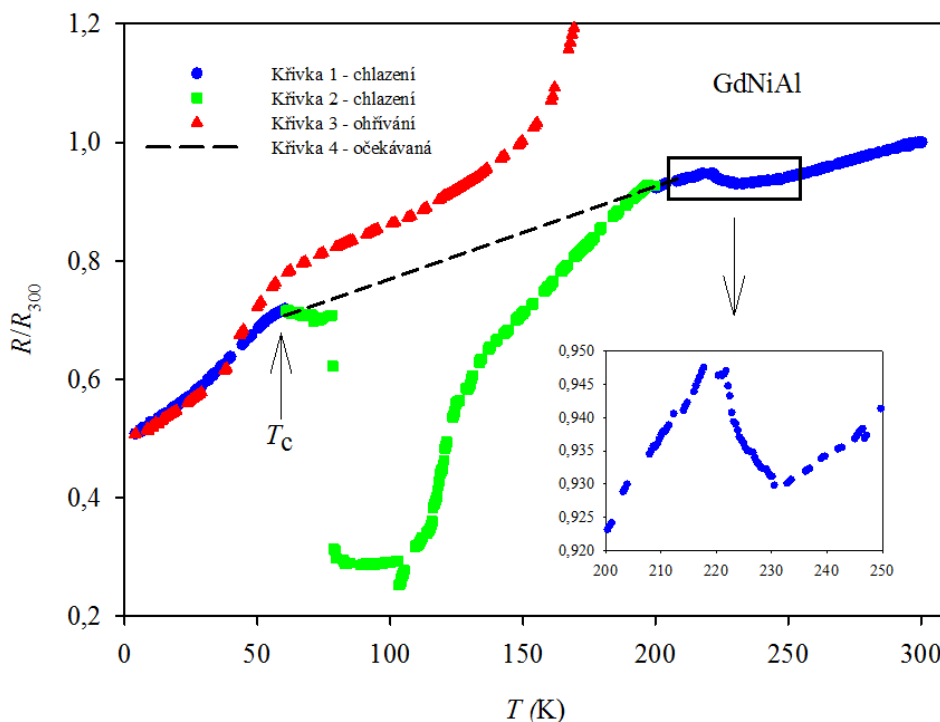
Tabulka 6.1: Atomární poměr atomů



Obrázek 6.2: Zkoumaný povrch vzorku

## 6.2 Měření za atmosférického tlaku

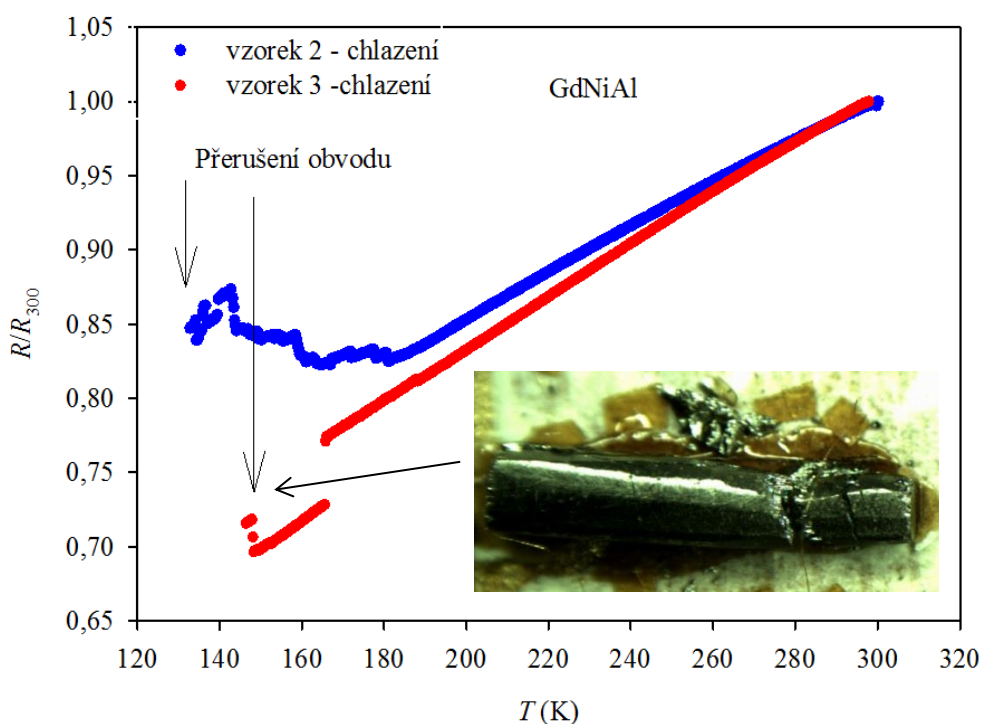
Měření za atmosférického tlaku proběhlo na třech vzorcích. Strukturální přechod je doprovázen poškozením vzorku, vznikem mikrotrhlin (viz kap. 4 Předchozí výsledky), přičemž může dojít k jeho úplnému rozpadu, což ukazují měřená data v následujících obrázcích. V obrázcích je vynášena relativní změna odporu, protože k rozpoznání strukturálního přechodu je dostačující.



Obrázek 6.3: Teplotní závislost relativního elektrického odporu za atmosférického tlaku pro vzorek 1.

Nejprve byl použit polykrystalický vzorek (vzorek 1), který byl připraven v jednoobloukové peci, tento vzorek byl poměrně drolivý. Na Obrázku 6.3 je znázorněna změna odporu při chlazení (Křivky 1 a 2) a změna odporu při ohřevu (Křivka 3). Křivka 1 odpovídá, až na anomálii (strukturní přechod), typické teplotní závislosti odporu pro GdNiAl a zvětšená část Křivky 1 ukazuje na oblast strukturního přechodu. Tvar nárůstu odporu vypadá analogicky jako v kap. 4 Předchozí výsledky. Křivka 2 ukazuje nedeterministické chování, které naznačuje značné poškození vzorku, a tedy Křivka 2 není vypovídající. Předpokládaný průběh místo Křivky 2 znázorňuje Křivka 4. Křivka 3 ukazuje změnu odporu při ohřevu, který přibližně od 40 K již není odpovídající (vlivem poškození vzorku) pro sloučeninu GdNiAl.

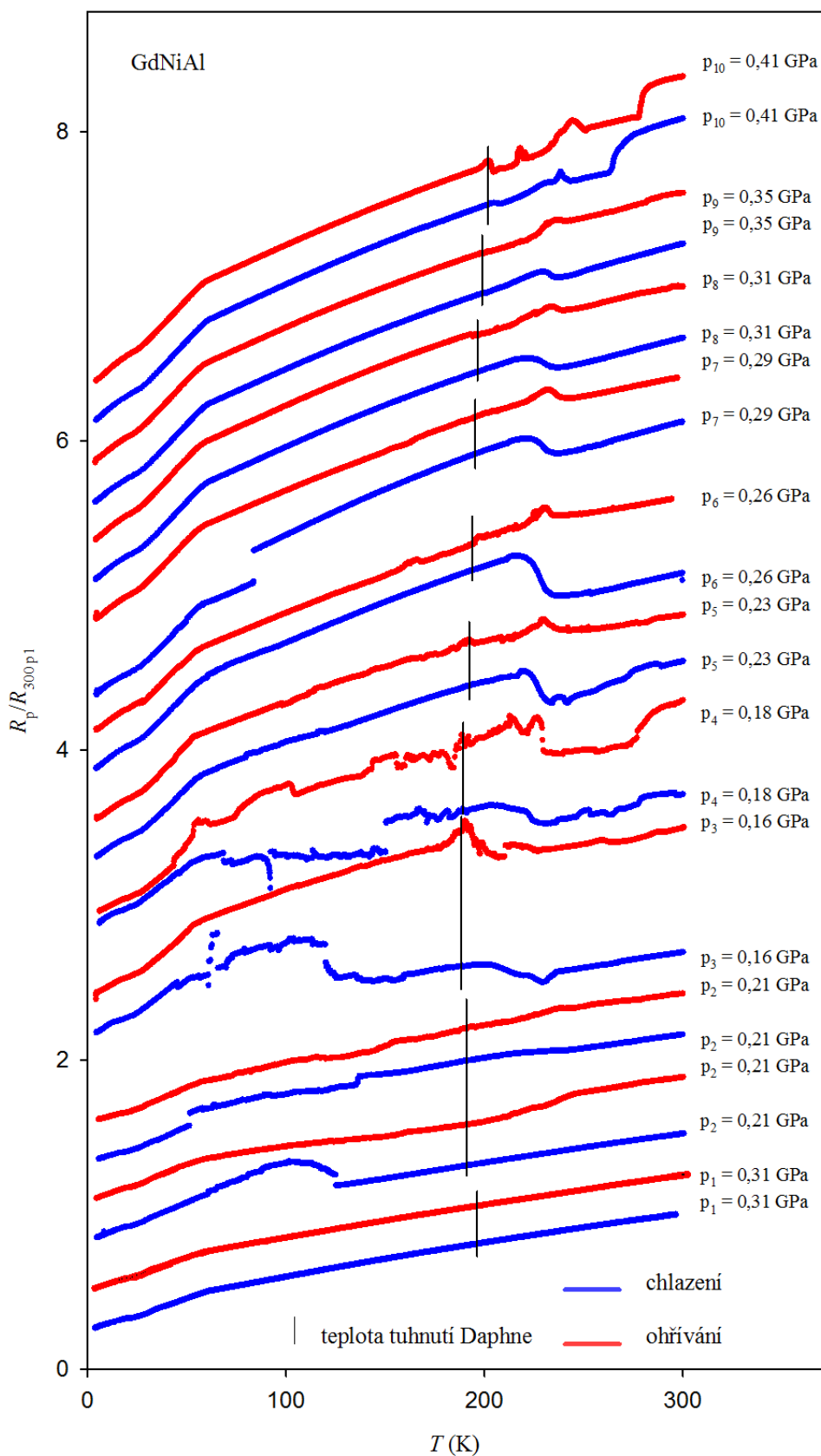
Měrný elektrický odpor za nulového tlaku byl také měřen na dvou vzorcích z druhého pokusu přípravy monokrystalu. Tyto vzorky byly daleko homogennější a méně drolivé. Měření jsou znázorněna na Obrázku 6.4. Situace je obdobná jako v předcházejícím odstavci. U vzorku 2 při 180 K dochází k nárůstu odporu a při teplotě 133 K se vzorek rozpadl, viz Obrázek 6.4, a byl přerušen obvod. U vzorku 3 dochází při 165 K k náhlému poklesu odporu, a pak je obvod při 146 K přerušen.



Obrázek 6.4: Teplotní závislost relativního elektrického odporu za atmosférického tlaku pro vzorek 2 a vzorek 3.

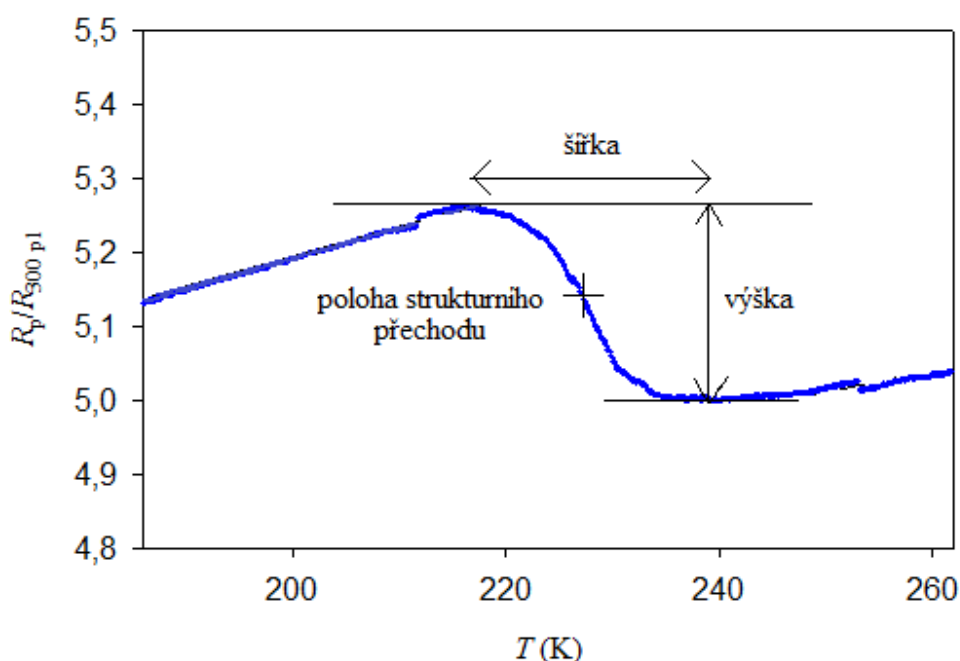
### 6.3 Tlaková měření

Na Obrázku 6.5 jsou znázorněny závislosti elektrického odporu při jednotlivých tlacích. Pro každý tlak znázorňuje modrá křivka odpor při chlazení a červená křivka odpor při ohřívání. Pro tlak  $p_2 = 0,21$  GPa byly změřeny dva cykly, a proto jsou v obrázku čtyři křivky pro tento tlak.



Obrázek 6.5: Teplotní závislost elektrického odporu při různých tlacích

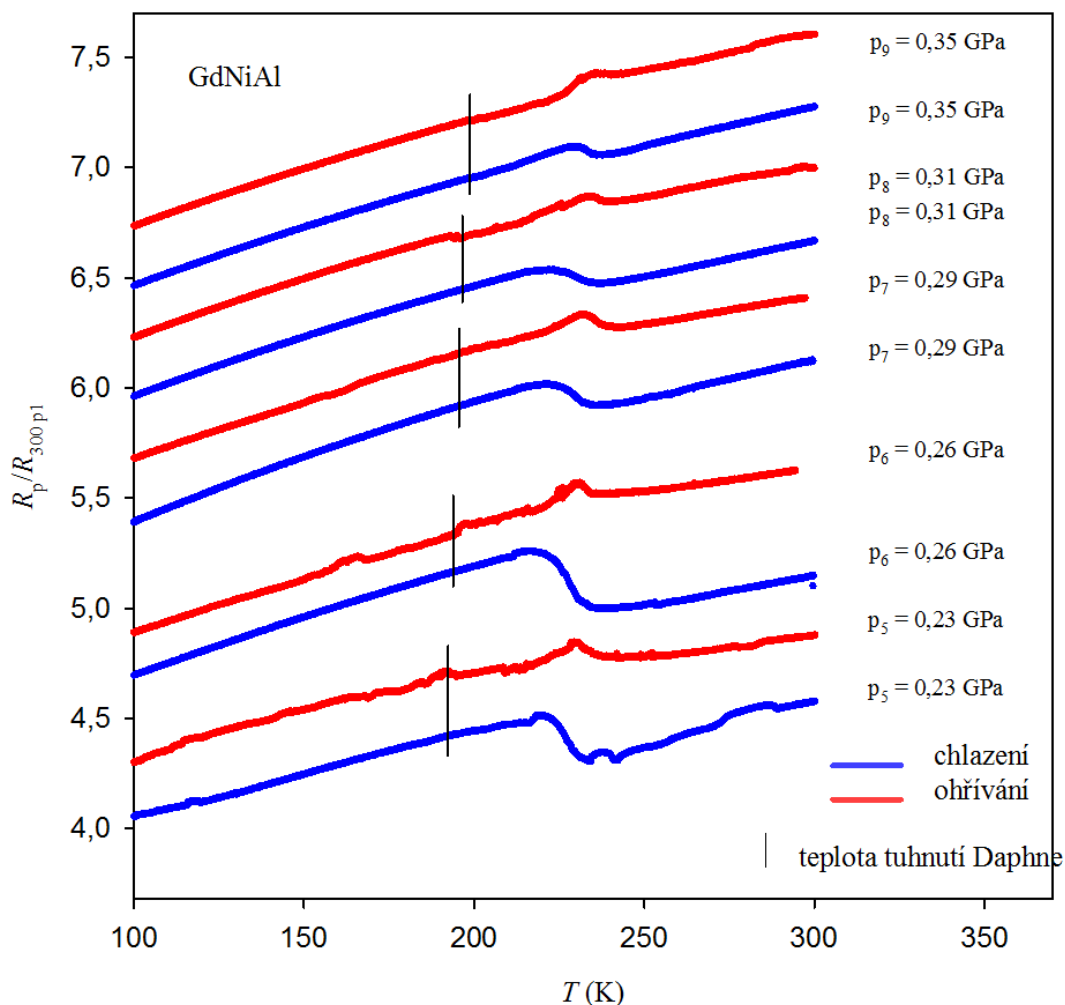
Jako v předchozí podkapitole není důležitá absolutní hodnota odporu, a proto jsem také zde vynesl relativní změnu odporu vůči hodnotě odporu za daného tlaku  $p_1$  při 300 K. Dále jsem pro přehlednost posunul jednotlivé křivky vždy o násobek konstanty 0,255, násobek konstanty odpovídá pořadí křivky ze zdola. Na Obrázku 6.5. je také znázorněna teplota (svíslá černá čára), při které dochází k tuhnutí výměnného oleje Daphne 7373, viz kap. 3.1 Měřící metody. Vliv fázového přechodu Daphne 7373 bude diskutován v Diskusi. V tlaku  $p_1$  nedochází ke strukturnímu přechodu, křivky jsou bez anomálního nárůstu odporu. Dobře jsou pozorovatelné magnetické přechody 60 K, 31 K. V tlaku  $p_2$  dochází k náhlému nárůstu odporu při 125 K, což lze považovat za začátek fázového strukturního přechodu, který končí při 103 K. Strukturní fázový přechod jsem na základě tohoto pozorování přiřadil ke 119 K. Chybu odhaduji na  $\pm 7$  K. V dalším cyklu při tomtéž tlaku se projevuje poškození vzorku, přesto je patrný náznak anomálie typické pro strukturní přechod, viz diskuse, při 228 K s odhadem chyby  $\pm 24$  K. To naznačuje, že strukturní přechod je ovlivněn tlakovou historií, a po absolvování „prvotního“ strukturního přechodu, se strukturní přechod přesouvá do vyšších teplot. Dalším snížením tlaku docházelo ke zhoršení kvality vzorku. Od tlaku  $p_5$  ukazuje měřená závislost typický, pro strukturní přechod anomální, nárůst odporu, který je pozorován i pro další vyšší tlaky. Bohužel při tlaku  $p_{10}$  a vyšší je tento přechod zakryt ve změnách odporu způsobených poškozením vzorku a nelze ho určit. Pro oblast tlaků  $p_5$  až  $p_9$  jsem odečetl polohu (polovýška), výšku a šířku (vzdálenost extrémů), odhadl chybu a sestavil fázový diagram, ve kterém je vynesena jak prvotní závislost teploty strukturních přechodů, tak druhotná závislost teploty strukturního přechodu na tlaku. Znázornění odečítaných parametrů je na Obrázku 6.6.



Obrázek 6.6: Odečítané parametry

Na Obrázku 6.7 je znázorněn detail z Obrázku 6.5 pro tlaky, které jsou použity pro fázový diagram. V detailu chybí pouze křivka  $p_2$ . V Tabulce 6.2 jsou odečtené hodnoty pro „druhotný“ strukturní přechod doplněné daty z článku [4] a v Tabulce 6.3 jsou odečtené hodnoty pro „prvotní“ strukturní přechod také doplněné daty z článku [4]. Fázový diagram je na Obrázku 6.8. Ke stanovení polohy strukturního přechodu

budu využívat pouze křivek odpovídajících chlazení, protože anomálie mají typický očekávaný průběh pro strukturální přechod jako u TbNiAl.



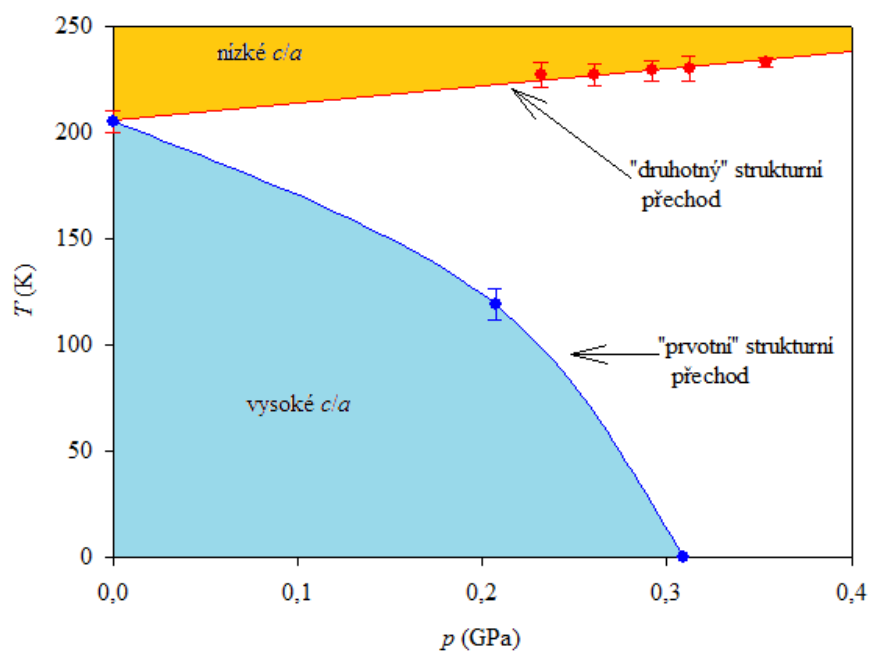
Obrázek 6.7: Teplotní závislost elektrického odporu při různých tlacích, detail.

tlak		poloha přechodu		výška přechodu		šířka přechodu	
$p$ (GPa)	$\sigma_p$ (GPa)	$T$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$R/R_{300}$	$\sigma_{R/R300}$	$T$ (K)	$\sigma_T$ (K)
0		205	10				
0,23	0,05	227	6	0,21	0,06	15	2
0,26	0,05	227	5	0,26	0,06	23	2
0,29	0,05	229	5	0,09	0,02	15	2
0,31	0,05	230	6	0,06	0,01	15	2
0,35	0,05	233	2	0,03	0,01	8	2

Tabulka 6.2: Souhrn parametrů „druhotného“ strukturálních přechodů po tlakové historii

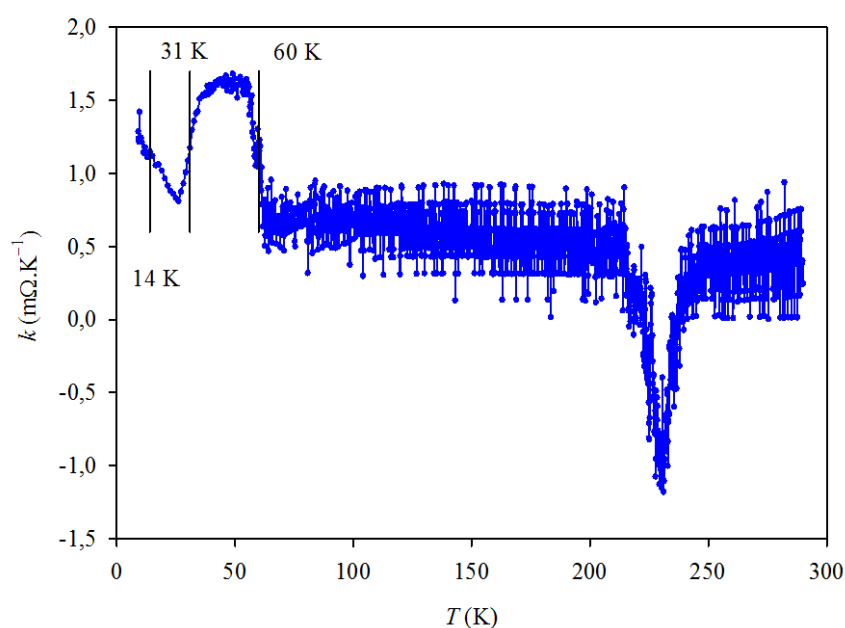
tlak		poloha přechodu		výška přechodu		šířka přechodu	
$p$ (GPa)	$\sigma_p$ (GPa)	$T$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$R/R_{300}$	$\sigma_{R/R_{300}}$	$T$ (K)	$\sigma_T$ (K)
0		205	10				
0,21	0,05	119	7	0,18	0,04	22	3
0,31	0,05	0					

Tabulka 6.3: Souhrn parametrů „druhotného“ strukturních přechodů po tlakové historii



Obrázek 6.8: Fázový diagram GdNiAl polykrystal

Abych zjistil, zda se s tlakem mění pozice magnetických přechodů, využil jsem numerickou derivaci, jejíž ukázkou pro tlak  $p_8$  uvádím na Obrázek 6.9



Obrázek 6.9: Numerická derivace křivky  $p_8 = 0,31$  GPa

Obrázek 6.9 ukazuje, že magnetické fázové přechody se s tlakem v tomto oboru hodnot nemění. Na obrázku je také vidět poloha strukturního fázového přechodu (230 K), což odpovídá odečítané poloze pro tlak  $p_9$ .



## 7 Diskuse

Jak ukazují výsledky charakterizace vzorku, byl připraven vzorek GdNiAl krystalizující v hexagonální struktuře typu ZrNiAl, bez přítomnosti cizí fáze, kterou jsem nepozoroval ani v datech z práškové difrakce ani v měření z SEM. Mřížové parametry se v rámci chyby shodují s mřížovými parametry publikovanými v [2].

Předchozí výsledky ukazují polohu fázového přechodu pro polykrystal GdNiAl při 250 K [4] a pro monokrystal GdNiAl 220 K [2]. Tyto polohy přechodů jsou určené přímo rentgenovou práškovou difrakcí. Porovnáme-li tyto hodnoty s anomálním nárůstem odporu během měření měrného elektrického odporu (jakožto metody nepřímé) zjistíme, že v případě monokrystalu se polohy určení přechodu shodují. Naproti tomu v případě polykrystalu [4] (v článku má vzorek za sebou několik cyklů, takže „prvotní“ přechod není znám) se tyto polohy úplně neshodují, k anomálnímu nárůstu dochází až v oblasti kolem 170 K a v očekávané oblasti 205 K je jen nepatrný náznak. Toto si vysvětlují tím, že polykrystalický vzorek, díky své nedokonalosti ve struktuře, je delší dobu odolný k projevu strukturní transformace ve změně odporu, což také ukazují měření za atmosférického tlaku na našich vzorcích. Se zvyšující se kvalitou polykrystalického vzorku, viz Obrázky 6.3 a 6.4, je projev strukturního přechodu ostřejší a většinou je spojen s rozpadem vzorku a přerušením elektrického obvodu. Toto pozorování je podobné pozorování na monokrystalu [2], kde byly pozorovány opravdu ostré přechody vykazující teplotní hysterezi. Anomální nárůst odporu je jednoznačnou informací o strukturním přechodu, ale pro polykrystal je jeho poloha částečně zkrslena.

Strukturní přechod v závislosti na tlaku byl zkoumán zatím jen na TbNiAl [8] a z této analogie jsem v měřených datech vyhledal anomálie obdobného tvaru. A proto jsem pro zpracování fázového diagramu vybral křivky  $p_5$  až  $p_9$  a křivku  $p_2$ . Křivka  $p_2$  ukazuje „prvotní“ strukturní přechod, který nastává v oblasti  $(119 \pm 7)$  K. Toto je v souladu s měřením provedeným na TbNiAl, kde vlivem tlaku dochází také k posunu strukturního přechodu do nižších teplot, viz Obrázek 4.5, až nízkoteplotní fáze zaniká. Křivka  $p_1$  dokazuje, že při tlaku 0,31 GPa strukturní přechod nenastal a u GdNiAl již došlo k zániku fáze s vysokým  $c/a$ . GdNiAl se chová citlivěji, viz fázový diagram na Obrázku 6.8, než jemu nejbližší materiál TbNiAl Obrázek 4.5. Zánik fáze s vysokým  $c/a$  si lze jednoduše vysvětlit. Tlak má největší vliv na velikost strukturního parametru  $c$ , který určuje vzdálenost mezi bazálními vrstvami, naopak na směr  $a$  bude vliv tlaku menší. Navíc velikost  $c$  se při strukturním přechodu chová anomálně (skokově se zvětšuje), a tedy bude citlivá na tlak, který bude působit proti této změně, což povede ke snížení teploty strukturního přechodu a následnému úplnému vymizení. Zajímavostí je, že tímto přechodem se narušila struktura vzorku (nárůst odporu) a při stejném tlaku 0,21 GPa v opakovaném cyklu chlazení již významný nárůst odporu v teplotě kolem 119 K nebyl pozorován. Naopak se objevuje v oblasti  $(128 \pm 24)$  K stagnace měrného elektrického odporu, která způsobuje jeho mírný nárůst. Ve vyšších tlacích ( $p_5$  až  $p_9$ ) jsou v tomto okolí pozorovány typické nárůsty odporu, které mají se zvyšujícím se tlakem tendenci se posouvat do vyšších teplot. Bohužel při vyšších tlacích se projevuje vliv porušení vzorku. Určení strukturního přechodu v této oblasti by vedlo ke zkreslujícím závěrům. To je důvod, proč je fázový diagram (Obrázek 6.8) „druhotného“ strukturního přechodu tvořen jen 5 body v tak úzkém rozsahu tlaků, čímž se pohybuje na hranici rozlišení. Chybu v určení tlaku odhaduji na 0,05 GPa. Bylo by důležité opakovaně proměřit širší roz-

sah tlaků. Toto anomální chování („druhotný“ strukturní přechod) u GdNiAl nemá analog ve sloučenině TbNiAl, nebo nebyl zatím pozorován. Tyto poznatky vedou k závěru o nutnosti rozlišení „prvotního“ a „druhotného“ strukturního přechodu. Fázový diagram pro „prvotní“ strukturní přechod by se musel provádět pro každý tlak s novým vzorkem, což je extrémně časově náročné, a proto jsem nemohl tímto způsobem měření provést. Prvotní fázový diagram je typově stejný jako u TbNiAl pouze k potlačení fáze s vysokým  $c/a$  dochází už v nižších tlacích.

Dalším nepřímo zjistitelným parametrem, který má velký vliv na vývoj tlaku uvnitř tlakové cely při chlazení či ohřívání, je fázový přechod (tuhnutí) výměnného tlakového média Daphne 7373. Teplota tuhnutí v závislosti na tlaku je popsána vztahem (3.1). V Obrázku 6.5 je pro dané tlaky vynesena tato poloha svislou čarou. Všimneme si tentokrát křivek patřící ohřívání. Je na nich dobře patrné, že od této teploty, kdy Daphne 7373 přejde do tekutého stavu, se na křivkách projeví zhoršení kvality měřeného elektrického odporu. To se projevuje drobnými anomáliemi, viz například křivky  $p_5, p_6, p_8$ .

Přesnost určení tlaku je dána jednak přesností měření pomocí manganinu  $\pm 0,05$  GPa (je třeba dbát, aby přetlakování probíhalo vždy za stejné teploty, protože odpor manganinu je poměrně hodně teplotně závislý, viz Metody měření tlaku), ale také poklesem tlaku v cele se snižováním teploty, kdy k největšímu poklesu dochází právě při tuhnutí Daphne 7373. Rozdíl tlaku při 300 K a 5 K je pro některé nižší tlaky až 0,17 GPa. V našem případě však docházelo k strukturnímu přechodu vždy před tuhnutím Daphne 7373, s výjimkou „prvotního“ přechodu, a proto takto způsobená systematická chyba v určení tlaku není tak veliká. Na základě [20] ji odhaduji na 0,05 GPa. Jedná se o chybu systematickou (ale ne vždy nutně stejně velkou), a proto jsem v celé práci uváděl hodnoty tlaků při 300 K, aby byly výsledky přehledné, a pouze s chybou v určení tlaku manganinem. Pro přesné výsledky je však nutno tuto opravu provést.

Provedená numerická derivace ukazuje nejen polohu strukturního fázového přechodu 230 K, ale také polohy magnetických fázových přechodů, které jsou i při tlaku 0,31 GPa na stejných pozicích.

## 8 Závěr

V této práci jsem se zabýval vlivem hydrostatického tlaku na strukturní přechod ve sloučeninách RTAl, kde jsem se konkrétně zaměřil na GdNiAl. Cílem práce bylo vytvoření fázového diagramu a srovnání s fázovým diagramem pro TbNiAl, materiál jemu podobný.

Nejprve jsem se pokusil dvakrát (z časových důvodů) o přípravu monokrystalu, bohužel neúspěšně. Nicméně druhý pokus již na jedné z lomových ploch ukazoval strukturu monokrystalu, což jsem ověřil Laueho metodou. Nebylo však možné z něho vyříznout monokrystalický vzorek. Je to ale dobrý předpoklad, že příprava monokrystalu je proveditelná, jak je popsáno v [2].

K určení polohy strukturního přechodu jsem využíval měrného elektrického odporu a jeho anomálního nárůstu při strukturním přechodu, jedná se o nepřímou metodu.

Měření za atmosférického tlaku ukázala odchylku polohy strukturního přechodu od polohy strukturního přechodu stanovené práškovou difrakcí v literatuře.

Tlakové experimenty ukázaly anomální chování polohy strukturního přechodu v závislosti na tom, zda již materiál ve své historii prodělal strukturní přechod, či ne. V sestaveném fázovém diagramu je proto nezbytné rozlišovat „prvotní“ a „druhotné“ strukturní přechody.

Prvotní strukturní přechod byl pozorován za tlaku 0,207 GPa při teplotě  $(119 \pm 7)$  K. Fázová hranice odpovídající prvotnímu strukturnímu přechodu (Obrázek 6.8) je obdobná jako u materiálu TbNiAl (Obrázek 4.5). Je způsobena větší tlakovou citlivostí mřížového parametru  $c$  oproti mřížovému parametru  $a$ . K vytvoření fázového diagramu pro „prvotní“ strukturní přechod by musel být na každý tlak instalován nový vzorek.

Druhotné strukturní přechody vykazují naopak zvyšování teploty strukturního přechodu s rostoucím tlakem. Tato závislost je znázorněna ve fázovém diagramu na Obrázku 6.8. Tento fakt je nečekaný a přináší další otázky stran chování těchto materiálů ve vysokých tlacích. Vlivem porušení vzorku nebylo možné změřit delší interval tlaků, a proto je měřená nejspíše lineární závislost v této oblasti na hranici s experimentální chybou.

Příprava monokrystalu a následné měření roztažnosti tenzometrem, tedy přímé měření změny mřížových parametrů vzorku, může poskytnout daleko přesnější fázový diagram a pomoci vysvětlit anomální chování „druhotného“ přechodu, který nebyl u nejbližší podobné sloučeniny TbNiAl pozorován.

## Seznam použité literatury

- [1] J. Prchal, P. Javorský, J. Ruzs, F de Boer, M. Diviš, H. Kitazawa, A. Dönni, S. Daniš, V. Sechovský, *Physical Review B*, 77 (2008) 134106.
- [2] J. Jarosz, E. Talik, T. Mydlarz, J. Kusz, H. Böhm, A. Winiarski, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 208 (2000) 169-180.
- [3] J. Kusz, H. Böhm, E. Talik, M. Skutecka, J. Deniszczyk, *Journal of Alloys and Compounds*, 348 (2003) 65-71.
- [4] F. Merlo, S. Cirafici, F. Canepa, *Journal of Alloys and Compounds*, 266 (1998) 22-25.
- [5] E. Talik, M. Skutecka, J. Kusz, H. Böhm, J. Jarosz, T. Mydlarz, A. Winiarski, *Journal of Alloys and Compounds*, 325 (2001) 42-49.
- [6] J. Prchal, P. Javorský, V. Sechovský, M. Dopita, O. Isnard, K. Jurek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 283 (2004) 34-45.
- [7] J. Prchal, P. Javorský, S. Daniš, K. Turek, J. Dlouhý, *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol.54 (2004) D315-D318.
- [8] J. Kaštil et al., *Journal of Alloys and Compounds*, podáno k publikaci.
- [9] Ch. Kittel, *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha, 1985.
- [10] V. Sechovský, M. Diviš, J. Prchal: *Magnetické vlastnosti pevných látek*, prezentace k přednášce.
- [11] A. Havránek, *Klasická mechanika II. - Kontinuum*, Karolinum, Praha, 2003.
- [12] V. Valvoda, M. Polcarová, P. Lukáč, *Základy strukturní analýzy*, Karolinum, Praha, 1992.
- [13] V. Holý, *Úvod do fyziky pevných látek*, prezentace k přednášce.
- [14] J. Valenta, *Vliv vnějšího tlaku na magnetické chování materiálu*, bakalářská práce, MFF UK, Praha, 2011
- [15] J. Brož, V. Roskovec, M. Valouch, *Fyzikální a matematické tabulky*, SNTL, Praha, 1980.
- [16] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica Review B*, 192 (1993) 55
- [17] Studijní text, *Využití rentgenové energiově disperzní analýzy v materiálovém výzkumu*, Fyzikální praktikum IV MFF UK, URL:<<http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/>> [cit. 22.7.2013]

- [18] M. I. Eremets, *High Pressure Experimental methods*, Oxford University Press, New York, 1996.
- [19] Z. Arnold, *High pressure in basis and material science*, materiály k přednášce Fyzika ve vysokých tlacích
- [20] K. Yokogawa, K. Murata, H. Yoshino, S. Aoyama, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46 No. 6A (2007) 3636-3639.
- [21] P. Javorský, N.C. Tuan, M. Diviš, L. Havela, P. Svoboda, V. Sechovský, G. Hilscher, *J. Magn. Magn. Mater.* 1139 (1995) 140-144.
- [22] M. Rusňák, J. Prchal, P. Javorský, S. Daniš, H. Kitazawa, F. R. de Boer, J. Ruz, *Isostructural phase transition in compounds with hexagonal ZrNiAl-type of structure*, konferenční přednáška ISPMA11 2008
- [23] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, 2 (1969) 65.