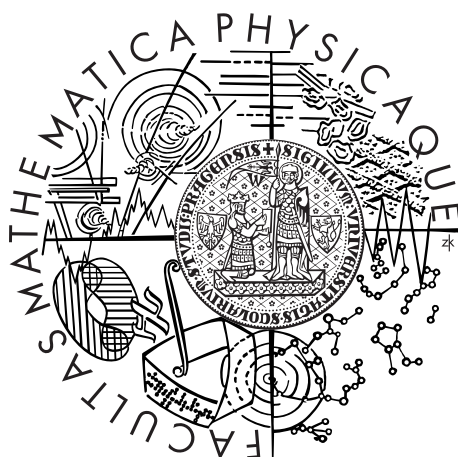


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## DIPLOMOVÁ PRÁCE



Petr Doležal

## Strukturní změny v intermetalických sloučeninách

Katedra fyziky kondenzovaných látek

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FKSM

Praha 2015

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé práce panu RNDr. Jiřímu Prchalovi, Ph.D. a konzultantovi panu RNDr. Milanu Klicperovi za obětavou odbornou pomoc, za trpělivost a cenné rady při zpracování této diplomové práce. Také bych chtěl poděkovat Dr. Dominiku Kriegnerovi a Mgr. Zdeňku Matějovi, Ph.D. za pomoc při měření nízkoteplotní práškové rentgenové difrakce. V neposlední řadě panu doc. Mgr. Pavlu Javorskému, Dr. za vyjádřený názor a komentáře.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) 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 7.5.2015

Podpis autora: Doležal

Název práce: Strukturní změny v intermetalických sloučeninách

Autor: Petr Doležal

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jiří Prchal, Ph.D., Katedra fyziky kondenzovaných látek

Abstrakt: Předkládaná práce se zabývá studiem strukturního přechodu v intermetalických sloučeninách  $(\text{Ce,La})\text{Pd}_2(\text{Al,Ga})_2$  pomocí práškové rentgenové difrakce za různých teplot a pomocí objemových měření. Výsledky práškové difrakce v pokojové teplotě potvrdily u sloučenin výskyt strukturního typu  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  (prostorová grupa  $P4/nmm$ ). Všechny sloučeniny v nízkých teplotách přechází do struktury s nižší symetrií, kterou lze popsat pomocí ortorombické grupy  $Cmma$ . Typ strukturní transformace odpovídá přechodu prvního druhu. Strukturní přechod se neodehrává při jedné teplotě, ale v teplotním intervalu  $\sim 20\text{ K}$ , v němž spolu jednotlivé fáze koexistují a postupně přechází jedna v druhou. Působením hydrostatického tlaku se strukturní přechod posouvá do vyšších teplot. Ačkoliv jsou nízkoteplotní struktury stejného typu, liší se diskontinuitou v mřížových parametrech, která je větší u sloučenin obsahujících Ga než u sloučenin s Al, což vede k odlišné anomálii v měrném elektrickém odporu. Aplikací hydrostatického tlaku  $> 0,6\text{ GPa}$  na sloučeninu  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  vede k tlakem indukované změně nízkoteplotní struktury. Strukturní přechod lze také pozorovat jako anomálii v datech z objemových měření (měrná tepelná kapacita, magnetizace, elektrický odpor).

Klíčová slova: strukturní fázový přechod, fázový diagram, hydrostatický tlak

Title: Structural changes in intermetallic compounds

Author: Petr Doležal

Department: Department of Condensed Matter Physics

Supervisor: RNDr. Jiří Prchal, Ph.D., Department of Condensed Matter Physics

Abstract: This diploma thesis is focused on the study of the structural phase transitions in intermetallic compounds  $\text{LaPd}_2(\text{Al,Ga})_2$  by low-temperature x-ray powder diffraction and macroscopic measurements on single crystals. The results obtained from powder diffraction at room temperature confirm that the compounds crystallize in tetragonal  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  structure type (space group  $P4/nmm$ ). At low temperature all the compounds undergo the same structural phase transition by lowering the symmetry to the orthorhombic space group  $Cmma$ . Although the structural transformation is of first order, the transition is not-manifested in step-like change of the phase at a certain temperature, but occurs in a broader temperature interval. In this interval the different phases coexist and transform gradually from high- to low-temperature phase. After application of hydrostatic pressure the structural transition is shifted to higher temperatures. Despite that the low temperature structures are of the same type, there is a difference between compounds containing Ga and Al in the discontinuity of the lattice parameters resulting in a distinct anomaly in electrical resistivity. In pressures  $> 0.6$  GPa this characteristic anomaly on single crystalline  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  is changed, indicating a pressure-induced change of the low-temperature phase. The structural anomaly can be also observed in the data of bulk measurements.

Keywords: structural discontinuity, phase diagram, hydrostatic pressure

# Obsah

Úvod	3
<b>1 Teorie</b>	<b>4</b>
1.1 Popis periodické 3D struktury	4
1.2 Teorie difrakce	4
1.2.1 Kinematická teorie difrakce	5
1.2.2 Difrakce na práškovém vzorku	6
1.3 Magnetismus	7
1.3.1 Paramagnetismus	7
1.3.2 Magnetická uspořádání	8
1.4 Fázové přechody	9
1.4.1 Fázové přechody prvního druhu	10
1.4.2 Fázové přechody druhého druhu	10
1.5 Měrný elektrický odpor intermetalických sloučenin	10
1.5.1 Matthiessenovo pravidlo	11
1.5.2 Rozptyl elektronů - příspěvky k elektrickému odporu	11
1.6 Měrná tepelná kapacita	12
1.6.1 Příspěvky k měrné tepelné kapacitě	13
1.7 Tlakové působení	14
1.7.1 Tenzor napětí	14
1.7.2 Hydrostatický tlak	14
<b>2 Experimentální metody</b>	<b>16</b>
2.1 Příprava vzorku	16
2.1.1 Jednoblouková pec	16
2.1.2 Czochralského metoda a tříoblouková pec	16
2.2 Charakterizace vzorku	17
2.2.1 Laueho metoda	17
2.2.2 Rentgenová energiově disperzní analýza	18
2.3 Měřicí metody	19
2.3.1 Prášková difrakce	19
2.3.2 Měření měrného elektrického odporu – čtyřbodová metoda	19
2.3.3 Uspořádání a provedení tlakového experimentu	20
2.3.4 Měření měrné tepelné kapacity	22
2.3.5 Měření magnetizace	23
<b>3 Předchozí výsledky</b>	<b>24</b>
3.1 Strukturní vlastnosti $RT_2X_2$ sloučenin	24
3.2 (Ce, La)Pd <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> sloučeniny	26
3.3 (Ce, La)Pd <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> sloučeniny	26
3.4 (Ce, La)Pd <sub>2</sub> Al <sub>2-x</sub> Ga <sub>x</sub> sloučeniny	27

<b>4</b>	<b>Experimentální výsledky</b>	<b>29</b>
4.1	Příprava vzorků . . . . .	29
4.2	Měření objemových vlastností . . . . .	31
4.2.1	CePd <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> monokrystal . . . . .	31
4.2.2	CePd <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> polykrystal . . . . .	40
4.3	Mikroskopická měření - prášková rentgenová difrakce . . . . .	42
4.3.1	Nízkoteplotní struktura rodičovských sloučenin . . . . .	42
4.3.2	Měření nízkoteplotní práškové rentgenové difrakce . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Diskuze</b>	<b>54</b>
5.1	Strukturní transformace ve sloučenině LaPd <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> . . . . .	54
5.2	Strukturní transformace ve sloučenině LaPd <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> . . . . .	55
5.3	Monokrystal CePd <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> . . . . .	55
5.4	Vzdálenosti atomů . . . . .	57
	<b>Závěr</b>	<b>59</b>
	<b>Seznam použité literatury</b>	<b>60</b>
	<b>Seznam tabulek</b>	<b>64</b>
	<b>Přílohy</b>	<b>65</b>

# Úvod

Rodina intermetalických sloučenin  $CeT_2X_2$  je ve fyzice kondenzovaných látek studována již řadu let a vykazuje mnoho zajímavých fyzikálních vlastností. Zmíníme například těžkofermionové chování, supravodivost a Kondův jev. Vyjma těchto fyzikálních vlastností můžeme v této rodině sloučenin nalézt i sloučeninu ( $CePd_2Al_2$ ) vykazující zvýšenou elektron-fononovou interakci, takzvané vibronové stavy. Přítomnost této interakce se projevuje ovlivněním bodové symetrie iontů vzácných zemin, což vede k sejmutí degenerace krystalopolních hladin. Tento jev lze přímo pozorovat při neelastickém rozptylu elektronů, kdy je pozorován jiný počet maxim, než který odpovídá krystalovému poli bez této interakce. Znalost nízkoteplotní struktury je nezbytným předpokladem ke studiu této fyzikální vlastnosti, a to zejména, když sloučenina  $CePd_2Al_2$  prochází v nízkých teplotách strukturní transformací, která není v rodině sloučenin  $CeT_2X_2$  výjimečná.

Sloučeniny z této rodiny krystalizují ve dvou základních tetragonálních strukturních typech  $ThCr_2Si_2$  a  $CaBe_2Ge_2$ . Právě strukturní typ  $CaBe_2Ge_2$ , ke kterému patří i výše zmíněná sloučenina  $CePd_2Al_2$ , často vykazuje strukturní nestabilitu, a to jak za nízké, tak za pokojové teploty.

Předkládaná práce se zabývá studiem strukturních přechodů ve sloučeninách  $CePd_2Al_2$ ,  $CePd_2Ga_2$  a jejich nemagnetických lantanových analogů, které jsou s nimi izostrukturní. V práci je využito ke studiu strukturního přechodu jak objemových měření (tepelné kapacity, magnetizace, transportních vlastností, transportních vlastností za působení hydrostatického tlaku), tak mikroskopických (nízkoteplotní rentgenové difrakce). Díky charakteristické anomálii v měrném elektrickém odporu, která je projevem strukturního přechodu, můžeme nepřímo studovat vliv hydrostatického tlaku na fázové rozhraní. Dále jsou v práci studovány fyzikální vlastnosti sloučeniny  $CePd_2Al_2$  na monokrystalickém vzorku. Tato sloučenina byla dosud zkoumána pouze na polykrystalických vzorcích.

Práce je členěna do sedmi kapitol. Po tomto Úvodu následuje Teorie, kde jsou zmíněny nezbytné pojmy a jsou vyjádřeny fyzikální principy měřených veličin a jejich důsledky. Dále následují Experimentální metody, kde je popsáno, jakým způsobem jednotlivá měření probíhají. Kapitola Předchozí výsledky pak shrnuje dosavadní znalosti z literatury. Naměřené výsledky jednotlivých měření jsou uvedeny v kapitole Experimentální výsledky. Zhodnocení naměřených dat je provedeno v Diskusi a kapitola Závěr poté shrnuje hlavní výsledky práce.



# 1. Teorie

## 1.1 Popis periodické 3D struktury

Krystalická pevná látka je složena z atomů, jejichž pohyb je omezen na malé místo v prostoru, a proto ji lze popsat jako trojdimenzionální periodické uspořádání. Toto uspořádání má podstatný vliv na fyzikální vlastnosti. Strukturální charakterizace látky tedy tvoří jakýsi základ pro další studium fyzikálních vlastností. Zabývejme se proto nejprve popisem této trojdimenzionální periodické struktury.

Symetrie periodicky uspořádaných struktur je popsána pomocí 230 prostorových grup [1]. Ideální krystal lze popsat takovými prostorovými grupami, jejichž všechny operace symetrie lze v krystalu nalézt. K popisu struktury je pak z těchto grup volena ta nejsymetričtější grupa (s největším počtem prvků symetrie). 230 prostorových grup lze následně rozdělit podle bodových prvků symetrie do 32 krystalových tříd, které lze dále rozdělit podle minimálních prvků symetrie do 7 krystalových systémů. Ke každé prostorové grupě je zvolen konvenční krystalografický systém os a jejich společný počátek, dohromady pak definují základní buňku. Volba tohoto systému může být v principu libovolná. Jednu konkrétní strukturu lze většinou popsat vícero prostorovými grupami (cílem je ale najít tu nejsymetričtější), pokaždé však s jinou základní buňkou. Proto například pojem ortorombická distorze je dobře definován pouze v případě udání základní buňky, vůči které se uvažuje.

Během strukturálních fázových přechodů většinou nedochází k úplnému přeuspořádání atomů, ale pouze k porušení některých prvků symetrie. Z tohoto důvodu je vhodné hledat mezi strukturami před přechodem a po fázovém přechodu vztah grupa-podgrupa. Za účelem přehlednosti je pak dobré užít k popisu struktury před přechodem a po přechodu příslušnou podgrupou, která umožňuje popsat obě struktury.

## 1.2 Teorie difrakce

Rentgenové záření dopadající na pevnou látku interaguje s elektronovým obalem atomů a dochází k jeho rozptylu. V případě Thomsonova elastického rozptylu, který je převážně koherentní, mohou rozptýlené fotony spolu interferovat. Naopak v případě Comptonova neelastického rozptylu je v podstatě interference nemožná. Difrakci je tedy možné pozorovat jen v případě koherentního záření. Existují dvě teorie popisující difrakci - kinematická a dynamická. Kinematické teorie dobře vystihuje difrakci na nepřiliš dokonalých krystalech, kde je difraktující objem menší než extinkční délka, předpoklady a platnost této teorie jsou rozebrány níže. Naopak dynamická teorie lépe vystihuje difrakci na dokonalých krystalech, kde uvažuje interakci dopadajícího a difraktovaného svazku. Vzhledem k tomu, že většina reálných krystalů je dostatečně nedokonalá, stačí v našem případě k dobrému popisu kinematická teorie.

### 1.2.1 Kinematická teorie difrakce

Kinematická teorie vychází ze dvou základních předpokladů. Zanedbává interakci dopadajícího a difraktovaného svazku a také předpokládá, že procházející svazek není nijak ovlivněn rozptylem. Podmínkou platnosti je právě malý difraktující objem, menší než extinkční délka [2].

Fyzikální veličinou, kterou můžeme detekovat v místě  $\vec{R}$  je intenzita elektromagnetického záření  $I(\vec{R}) = E(\vec{R})E^*(\vec{R})$ . Zabývejme se proto elektrickou intenzitou  $E(\vec{R})$ .

Rozptyl na samotném atomu lze s využitím Fraunhoferovy aproximace vyjádřit [3]:

$$E(\vec{R}) \sim r_{el} \frac{e^{iKR}}{R} \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}_s - \vec{k}_0)\vec{r}} d\vec{r}, \quad (1.1)$$

kde  $K$  značí velikost vlnového vektoru  $\vec{k}_s$  difraktované vlny,  $\vec{k}_0$  je vlnový vektor dopadající vlny a  $V$  je objem atomu. Integrál v 1.1 se nazývá atomový rozptylový faktor. Rozdíl difraktovaného a dopadajícího vektoru označme  $\vec{Q} = \vec{k}_s - \vec{k}_0$ .

U ideálního krystalu předpokládáme, že ho lze vytvořit pomocí periodického opakování základní buňky, která je volena tak, aby měla stejnou symetrii jako celá mříž. Nábojová hustota krystalu je potom [3]:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{\vec{R} \in \Omega} \rho_c(\vec{r} - \vec{R}) = \sum_{\vec{R} \in E^3} \Omega(\vec{R}) \rho_c(\vec{r} - \vec{R}), \quad (1.2)$$

kde  $\Omega$  je tvarová funkce krystalu (rovná 0 mimo krystal a 1 uvnitř krystalu),  $\rho_c$  je elektronová hustota atomů příslušejících jedné základní buňce. Po matematických úpravách s využitím Fourierovy transformace, lze hledanou elektrickou intenzitu vyjádřit [3]:

$$E(\vec{R}) = \frac{A}{V_c} \int_{E^3} \rho_c(\vec{r}) e^{-i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r} \sum_{\vec{g} \in E^{3*}} \Omega^{FT}(\vec{Q} - \vec{g}) = \frac{A}{V_c} F(\vec{Q}) G(\vec{Q}), \quad (1.3)$$

kde  $F(\vec{Q})$  označuje strukturní faktor (jedná se o Fourierovu transformaci elektronové hustoty atomů příslušejících jedné základní buňce),  $G(\vec{Q})$  označuje geometrický faktor (jedná se o sumu Fourierových transformací tvarové funkce krystalu),  $\vec{g}$  je vektor reciproké mříže,  $V_c$  je objem základní buňky a  $A$  je konstanta:

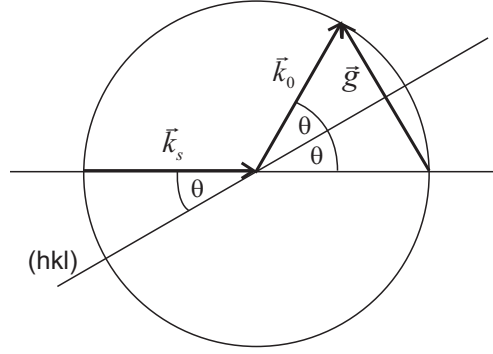
$$A = -E_0 C r_{el} \frac{e^{iKR}}{R}, \quad (1.4)$$

kde  $E_0$  je velikost elektrické intenzity dopadajícího záření,  $C$  je polarizační faktor,  $r_{el}$  klasický poloměr elektronu.

Tvar difrakčních maxim pak určuje převážně geometrický faktor, který je užší než strukturní, a v případě ideálního nekonečného krystalu se jedná o delta funkci. Difrakční maxima tedy pozorujeme v bodech  $\vec{Q} = \vec{g}$ , odkud z jednoduché geometrické úvahy, viz obrázek 1.1, vyplývá Braggova rovnice:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad (1.5)$$

kde  $d_{hkl}$  je mezivrstevná vzdálenost rovin v příslušné osnově,  $\theta$  je úhel, který svírá dopadající paprsek s osnovou difraktujících rovin a  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího, a podle kinematické teorie, i difraktovaného záření.



Obrázek 1.1: Ilustrace Braggova zákona.

## 1.2.2 Difrakce na práškovém vzorku

Měřit přesně intenzitu v difrakčních maximech je poměrně obtížné, a navíc i těžko realizovatelné díky divergenci primárního svazku, nedokonalostem mříže a konečným rozměrům krystalu, a proto se používá veličina integrální intenzita. Ta reprezentuje celkový signál registrovaný detektorem od difrakce hkl. V případě práškové difrakce však předpokládáme, že máme krystalické částice o stejném objemu, které jsou náhodně orientovány. Pro registrovaný signál od difrakce hkl detektorem ve vzdálenosti  $R$  od vzorku a se šterbinou o délce  $l$  (šířka se předpokládá, že je dostatečně široká, aby se do ní vešel celý profil difrakce hkl) lze odvodit následující vztah [2]:

$$\frac{P}{I_0} = \underbrace{\frac{p_{hkl}l}{8\pi R \sin \theta}}_A \underbrace{|F_{hkl}|^2 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c^2}}_B \underbrace{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}}_a \underbrace{\frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}}_b, \quad (1.6)$$

kde  $p_{hkl}$  je faktor četnosti roviny hkl, tedy počet symetricky ekvivalentních rovin,  $V$  je objem práškového vzorku,  $V_c$  objem základní buňky,  $e$  je náboj elektronu,  $m$  jeho hmotnost,  $c$  rychlost světla,  $\epsilon_0$  permitivita vakua.

Stručně popišme význam jednotlivých činitelů. Činitel  $B$  odpovídá signálu, který bychom registrovali v případě monokrystalického vzorku. Činitel  $a$  označuje polarizační faktor odpovídající nepolarizovanému záření. Činitel  $b$  je Lorentzův faktor. Činitel  $A$  zohledňuje, že se jedná právě o práškový vzorek. Zahrnuje jednak počet krystalitů orientovaných tak, že splňují difrakční podmínku, zároveň zohledňuje jejich četnost a také to, jaká část signálu dopadá do detektoru.

Šířka difrakčních maxim je dána velikostí krystalitů práškového vzorku. Obecně lze předpokládat, že čím menší je velikost krystalitu, tím více se odlišuje od ideálního předpokladu nekonečného krystalu, a tedy měřený profil bude mít větší pološířku oproti ideální delta funkci. Velikost krystalitů není jediný efekt, který rozšiřuje difrakční profily. Také mikroskopické napětí, které způsobí jistý rozptyl hodnot mřížového parametru, vede k rozšíření difrakčního profilu. Rozlišení těchto dvou příspěvků je i přes různou závislost na difrakčním úhlu komplikováno konvolucí těchto dvou jevů, a navíc rozšířením způsobeným instrumentálním difrakčním profilem, jak je diskutováno v [2].

## 1.3 Magnetismus

Vznik a existenci magnetických momentů uvnitř látky na atomární úrovni popisuje a vysvětluje kvantová teorie. Za určitých podmínek může uvnitř látky vzniknout magnetické uspořádání, magnetická struktura. Magnetický stav látky lze studovat pomocí závislosti magnetizace  $\vec{M}$  na vnějších parametrech - například teplota  $T$ , vnější magnetické pole  $\vec{H}$ , tlak  $P$ ... Magnetizace je definována jako magnetický moment příslušející jednotkovému objemu látky. Odezvu velikosti magnetizace na velikost vnějšího magnetického pole charakterizuje zase susceptibilita, definována následujícím vztahem [4]:

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (1.7)$$

Magnetický moment atomu ( $m$ ) je závislý na uspořádání jeho elektronového obalu a je určen celkovým momentem hybnosti  $J$  [4]:

$$m = -g\mu_B J, \quad (1.8)$$

kde  $g$  je Landého  $g$ -faktor,  $\mu_B$  je Bohrov magneton. Kvantový stav elektronu v obalu atomu je určen kvantovými čísly a celkový moment hybnosti pak pravidly pro skládání spinového a orbitálního momentu hybnosti. Základní stav elektronové slupky atomu popisují empiricky stanovená Hundova pravidla [4].

Podle znaménka susceptibility rozlišujeme látky paramagnetické s kladnou susceptibilitou a látky diamagnetické se záporným znaménkem susceptibility.

V této práci se budeme zabývat ternárními sloučeninami s Cérovým atomem, který patří mezi ionty vzácných zemin, jejichž magnetický moment je určen podle zaplnění elektronové slupky 4f. Stav 4f jsou velmi dobře lokalizované u jader atomů a vlastnosti jednotlivých iontů jsou platné i ve sloučeninách s těmito ionty. Naopak u některých přechodných prvků např. Fe, Co, Ni je magnetismus spinového původu (orbitální moment v důsledku spinorbitální interakce zamrzá) [4]. S ohledem na téma práce se budeme dále zabývat pouze magnetismem prvků vzácných zemin.

### 1.3.1 Paramagnetismus

Paramagnetismus vychází z následující představy: Mějme  $N$  nezávislých magnetických iontů v objemu látky  $V$ , které se nachází v tepelné rovnováze v magnetickém poli  $H$ . Dále předpokládejme, že ionty jsou v základním stavu a jsou popsány celkovým momentem hybnosti  $J$ . Obsazení jednotlivých hladin příslušejících základnímu stavu atomu při dané teplotě je dáno Boltzmannovým rozdělením. Pro magnetizaci lze pak odvodit následující vztah [5]:

$$M = \frac{N}{V} g\mu_B J B_J(x) \quad \text{kde} \quad x = \frac{g\mu_B J H}{k_B T}, \quad (1.9)$$

kde  $B_J(x)$  je Brillouinova funkce viz [5]. Za podmínky, že  $g\mu_B H \ll k_B T$ , lze odvodit z 1.9 vztah pro susceptibilitu [5]:

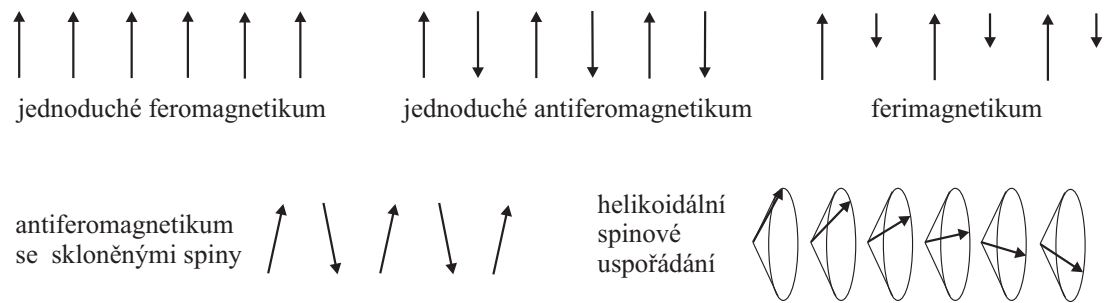
$$\chi = \frac{N}{V} \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{N}{V} \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (1.10)$$

kde  $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$  je efektivní moment,  $C$  označuje Curieovu konstantu a vztah 1.10 se nazývá Curieův zákon.

Ačkoliv je vztah odvozen za předpokladu, že se iont nachází v základním stavu, tak energetické hladiny iontu uvnitř krystalu jsou ovlivněny svým nejbližším okolím, které je charakterizováno bodovou symetrií Wyckoffovy polohy. Vnější elektrické pole (krystalové pole) pak snímá degeneraci jednotlivých hladin daných základním stavem iontu, což se projeví na teplotní závislosti susceptibility a vede k odchylkám od závislosti dané vztahem 1.10.

### 1.3.2 Magnetická uspořádání

Magnetické momenty v látce na sebe působí takzvaným výměnným polem. Toto pole se snaží srovnat momenty stejným směrem do energeticky výhodnější konfigurace, a vytvořit tak uspořádaný magnetický stav. Opačný efekt na momenty má tepelný pohyb. Za dostatečně vysokých teplot je tedy látka v paramagnetickém stavu (viz předchozí kapitola), a během chlazení může v určité teplotě dojít ke vzniku magnetického uspořádání. Magnetické uspořádání se v některých případech projeví přítomností magnetického momentu látky i bez působení vnějšího pole. Takovýto moment se nazývá spontánní [4]. Na obrázku 1.2 jsou schematicky znázorněny některé spinové konfigurace.



Obrázek 1.2: Spinové konfigurace, převzato z [4].

Teplotní závislost susceptibility s uvažováním výměnných interakcí popisuje Curie-Weissův zákon vyjádřený vztahem [4]:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta_P)}, \quad \text{pro } T > T_c, \text{ nebo } T_N \quad (1.11)$$

kde  $\theta_P$  je paramagnetická Curieova teplota, která vznikla jako důsledek výměnného pole,  $C$  je konstanta, viz vztah 1.10 a  $T_c, T_N$ , značí teplotu uspořádání (u antiferomagnetu Néelovu teplotu).

Pro feromagnetické uspořádání bývá paramagnetická Curieova teplota kladná a v případě čistého feromagnetického uspořádání i totožná s teplotou uspořádání  $T_c$ . V případě antiferomagnetu bývá znaménko paramagnetické Curieovy teploty záporné. Ačkoliv znaménko této konstanty je charakteristické pro typ uspořádání, odráží stále jen povahu interakcí v paramagnetickém stavu a není tak jednoznačným důkazem o typu uspořádání.

Obrázek 1.3 kvalitativně znázorňuje teplotní chování susceptibility pro výše diskutovaná magnetická uspořádání.



### 1.4.1 Fázové přechody prvního druhu

U fázového přechodu prvního druhu jsou nespojitě první derivace Gibbsova potenciálu  $G$  [6]:

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad (1.15)$$

kde  $T$  je teplota,  $P$  tlak,  $S$  entropie a  $V$  objem.

Objem fáze těsně před přechodem a těsně po přechodu vykazuje diskontinuitu, což platí i pro entropii, a proto se během přechodu spotřebovává latentní teplo  $\Delta Q = T\Delta S$ . Díky latentnímu teplu mohou fáze v bodě fázového přechodu (dané teplotě a tlaku) koexistovat. Koexistence však není možná v teplotním intervalu. K takovéto koexistenci může docházet u více složkových systémů.

Vývoj křivky fázové rovnováhy v  $P(T)$  diagramu popisuje Clausius-Clapeyronova rovnice [6]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T\Delta v}, \quad (1.16)$$

kde  $q$  značí latentní teplo jednoho molu látky a je kladné, pokud se pohlcuje, nebo záporné, pokud dochází k jeho uvolňování,  $\Delta v$  značí velikost diskontinuity v molárním objemu fází.

### 1.4.2 Fázové přechody druhého druhu

Fázové přechodu druhého druhu mají spojité i první derivace Gibbsova potenciálu, ale vykazují nespojitost jeho druhých derivací [6]:

$$\Delta C_P = -T \Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad \Delta\gamma = \frac{1}{V} \Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial P}\right) \quad (1.17)$$

$$\Delta K = -\frac{1}{V} \Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T,$$

kde  $\Delta C_P$  je diskontinuita tepelné kapacity,  $\Delta\gamma$  diskontinuita izobarické teplotní roztažnosti a  $\Delta K$  diskontinuita izotermické kompresibility.

Křivka fázové rovnováhy v  $P(T)$  diagramu je popsána Ehrenfestovými rovnicemi [6]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_P}{Tv\Delta\gamma} \quad (1.18)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\gamma}{\Delta K}. \quad (1.19)$$

## 1.5 Měrný elektrický odpor intermetalických sloučenin

Měrný elektrický odpor  $\rho$  je definován jako převrácená hodnota měrné elektrické vodivosti  $\sigma$ , která vystupuje jako konstanta úměrnosti v Ohmově zákonu [4]:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (1.20)$$

kde  $\vec{j}$  značí hustotu elektrického proudu,  $\vec{E}$  elektrickou intenzitu. Uvážíme-li model volných elektronů (Fermiho plyn), na které působí vnější elektrické pole, můžeme elektrickou vodivost vyjádřit [4]:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (1.21)$$

kde  $n$  je počet elektronů v jednotce objemu,  $\tau$  relaxační doba (střední doba mezi srážkami elektronů),  $e$  náboj elektronu a  $m$  jeho hmotnost.

### 1.5.1 Matthiessenovo pravidlo

U kovů přispívá k rozptylu elektronů více mechanismů s vlastními relaxačními dobami  $\tau_i$ . Elektrický odpor je větší, čím větší je četnost srážek, respektive čím kratší je relaxační doba, proto výsledná relaxační doba  $\tau$  je dána [4]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n}, \quad (1.22)$$

a pro výsledný elektrický odpor pak platí následující vztah označovaný jako Matthiessenovo pravidlo [4]:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_n. \quad (1.23)$$

Vztah 1.23 byl odvozen za předpokladu, že relaxační doby  $\tau_i$  nejsou závislé na vlnovém vektoru  $k$ , tedy že  $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau}$  a navíc, že jednotlivé rozptylující mechanismy se neovlivňují. Obecně nemusejí být tyto podmínky splněny. Příspěvky k elektrickému odporu pak nejsou jednoduše aditivní a Matthiessenovo pravidlo v těchto případech neplatí.

### 1.5.2 Rozptyl elektronů - příspěvky k elektrickému odporu

Mezi hlavní příspěvky elektrického odporu patří rozptyl elektronů na nečistotách a rozptyl elektronů na kmitech mříže. Tyto příspěvky pak mají odlišné teplotní závislosti, což umožňuje jejich oddělení a následně fyzikální interpretaci.

Rozptyl elektronů způsobený nedokonalostmi krystalové mříže je tvořen nečistotami materiálu a také jejími poruchami (bodové, čárové). Většinou je koncentrace těchto rozptylových center na teplotě nezávislá, a tedy i příspěvek  $\rho_0$  od těchto center k celkovému odporu je teplotně nezávislý.

Rozptyl elektronů způsobený kmity mříže je teplotně závislý a jeho příspěvek k celkovému odporu je analyticky vyjádřen Bloch - Grüneisenovým vztahem [7]:

$$\rho_{fonon}(T) = K \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (1.24)$$

kde  $K$  je konstanta pro daný materiál a  $\Theta_D$  je Debyeova teplota. Pro vysoké teploty je  $\rho_{fonon} \sim T$  a v nízkých teplotách  $\rho_{fonon} \sim T^5$ .

Mezi další příspěvky patří například Coulombický elektron-elektronový rozptyl s teplotní závislostí v nízkých teplotách[7]:

$$\rho_{e-e}(T) = AT^2, \quad (1.25)$$

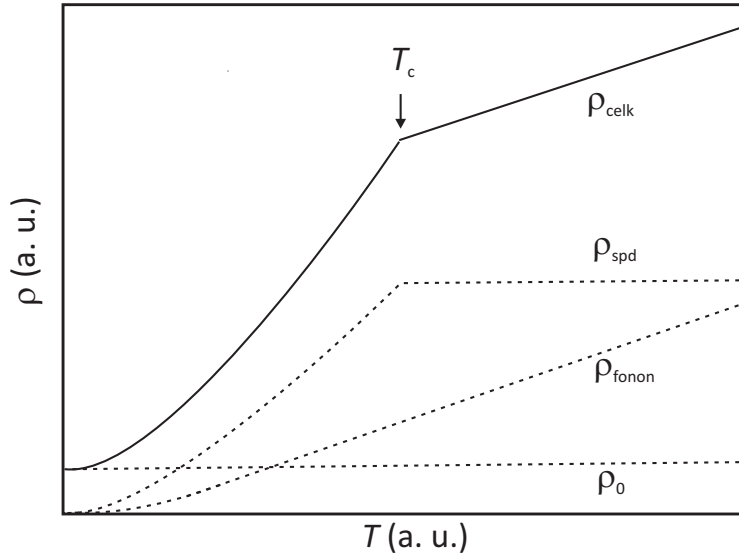


kde  $A$  je konstanta charakteristická pro daný materiál, která je přímo úměrná kvadrátu hustoty stavů na Fermiho mezi.

Z teplotní závislosti elektrického odporu lze také rozpoznat, zda se látka nachází v uspořádaném magnetickém stavu, či v paramagnetické oblasti (díky výměnné interakci vodivostních elektronů s lokalizovanými momenty). Tento příspěvek k elektrickému odporu  $\rho_{spd}$  je v paramagnetické oblasti teplotně nezávislý, a lze pro něj odvodit vztah[8]:

$$\rho_{spd} = \frac{3\pi^2 N m^*}{h e^2 E_f} G^2 (g - 1)^2 J(J + 1) \quad T > T_c, \quad (1.26)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $e$  náboj elektronu,  $E_f$  Fermiho energie,  $m^*$  efektivní hmotnost elektronu,  $N$  počet atomu v jednotkovém objemu,  $g$  je Landého  $g$ -factor,  $G$  značí velikost výměnné interakce a  $J$  celkový magnetický moment. Pod teplotou uspořádání je již tento příspěvek  $\rho_{spd}$  teplotně závislý a s klesající teplotou rychle klesá. Jeho přesná závislost však záleží na typu magnetického uspořádání. Kvalitativně je tato závislost znázorněna v obrázku 1.4.



Obrázek 1.4: Schématické znázornění příspěvků elektrického odporu [9].

Výsledný elektrický odpor pak za podmínky platnosti vztahu 1.23 můžeme vyjádřit:

$$\rho_{celk} = \rho_0 + \rho_{fonon} + \rho_{e-e} + \rho_{spd}. \quad (1.27)$$

## 1.6 Měrná tepelná kapacita

Měrná tepelná kapacita (zjednodušeně nazývána měrné teplo) je obecně definována [6]:

$$C_L = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_L, \quad (1.28)$$

kde  $Q$  je teplo,  $T$  teplota,  $L$  značí proces, během kterého je teplo dodáváno. Udává tedy množství tepla, které je třeba dodat látce, aby se její teplota zvýšila o jeden

stupeň. Většinou se v praxi jedná o izobarické ohřívání  $P$  nebo o izochorické ohřívání  $V$ . Rozdíl mezi těmito měrnými tepley popisuje vztah [6]:

$$C_P - C_V = \frac{VT\gamma^2}{K}, \quad (1.29)$$

kde proměnné mají stejný význam jako v kapitole 1.4. Tento rozdíl je v nízkých teplotách pro většinu reálných látek velmi malý. Například pro Cu je  $\frac{(C_P - C_V)}{C_P}$  při 300 K 2,73 %, 100 K 0,49 % a 4 K 0,00 % [10].

### 1.6.1 Příspěvky k měrné tepelné kapacitě

Měrná tepelná kapacita krystalové mřížky je způsobena jejími oscilačními módy a je závislá pouze na frekvenci oscilačních módů  $\omega$  a na jejich obsazení. K popisu se používá Einsteinův a Debyeův model. Einsteinův model předpokládá, že frekvence je nezávislá na  $\vec{k}$  vektoru z první Brillouinovy zóny. Tato aproximace je výstižná pro optické větve. Naopak Debyeův model předpokládá lineární závislost na  $\vec{k}$  vektoru až do určité frekvence, což odpovídá Debyeově teplotě  $\Theta$ . Tento model se spíše hodí pro aproximaci akustických větví fononového spektra. V nízkých teplotách jsou obsazeny převážně akustické větve, a proto budeme nadále uvažovat jen Debyeův model. Měrnou tepelnou kapacitu poté vyjádřit [4]:

$$C_V^{fonon} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{kde} \quad x_D = \frac{\Theta}{T}, \quad (1.30)$$

kde  $T$  je termodynamická teplota,  $N$  je počet atomů ve vzorku a  $k_B$  je Boltzmannova konstanta. V nízkých teplotách je  $C_V^{fonon} \sim T^3$ .

Dalším příspěvkem je elektronový příspěvek  $C_V^{el}$  [10]:

$$C_V^{el} = \frac{1}{3}\pi^2 g(E_F) k_B^2 T = \gamma T, \quad (1.31)$$

kde  $g(E_F)$  je hustota stavů na Fermiho mezi.

K měrné tepelné kapacitě přispívá i magnetické uspořádání látky. V paramagnetické oblasti je to Schottkyho příspěvek [10]:

$$C_V^{Schottky} = R \frac{\sum_i x_i^2 e^{-x_i}}{\sum_i e^{-x_i}} - \frac{(\sum_i x_i e^{-x_i})^2}{(\sum_i e^{-x_i})^2} \quad \text{kde} \quad x_i = \frac{E_i}{k_B T}, \quad (1.32)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $E_i$  značí energii hladin multipletu v krystalovém poli. Pod teplotou uspořádání lze odvodit pro feromagnet vztah [10]:

$$C_V^{mag} = AT^{\frac{3}{2}}, \quad (1.33)$$

kde  $A$  je konstanta. Pro antiferomagnet [10]:

$$C_V^{mag} = BT^3, \quad (1.34)$$

kde  $B$  je konstanta.

Na závěr ještě zmiňme vztah pro entropii. Využijme vztahů 1.15 a 1.17 a zpětnou integrací dostáváme:

$$S(T_S) = \int_0^{T_S} \frac{C_p}{T} dT + S_0, \quad (1.35)$$

kde konstanta  $S_0$  zahrnuje také případ, kdy dochází k fázovému přechodu, během něhož se uvolňuje, či spotřebovává latentní teplo.

## 1.7 Tlakové působení

K popisu tlakového působení využijeme matematického modelu kontinua [11], který umožňuje vyjádřit, jak se daná látka mění při působení vnějších sil. Model kontinua předpokládá spojitost látky oproti skutečnému diskrétnímu uspořádání, proto fyzikální veličiny v každém bodě kontinua odpovídají jakési střední hodnotě.

Kontinuum pracuje s obecným pojmem napětí  $T$ , které je definováno vztahem [11]:

$$T = \frac{F}{S}, \quad (1.36)$$

kde  $F$  značí sílu působící v daném bodě kolmo na plochu o velikosti  $S$ , jejíž orientaci lze charakterizovat normálovým vektorem. Podle vzájemné orientace působící síly a plochy rozeznáváme různé druhy napětí: čistý tah, čistý smyk, čistý tlak, obecné tahové napětí a obecné tlakové napětí.

### 1.7.1 Tenzor napětí

Stav napětí v určitém bodě kontinua lze vyjádřit pomocí symetrického tenzoru druhého řádu, který je přiřazen každému bodu v kontinuu. Jeho složky jsou jednotlivé složky napěťových sil  ${}^1\vec{T}$ ,  ${}^2\vec{T}$ ,  ${}^3\vec{T}$ , které působí na plochy kolmé ke kartézským osám, ale směr působících sil je obecně různý. Za podmínky rovnováhy kontinua lze odvodit vztah pro napětí na obecně orientovanou plochu s normálovým vektorem  $\vec{\nu} = (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$  [11]:

$$\nu\vec{T} = {}^1\vec{T}\nu_1 + {}^2\vec{T}\nu_2 + {}^3\vec{T}\nu_3. \quad (1.37)$$

Tento vztah lze pak přepsat do tvaru [11]:

$$\nu\vec{T}_i = \sigma_{ji}\nu_j \quad \text{kde} \quad \sigma_{ji} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}, \quad (1.38)$$

kde  $\sigma_{ji}$  je tenzor napětí. Pokud má tenzor pouze diagonální členy (normálové složky), určují tyto složky čisté tahy, či čisté tlaky.

### 1.7.2 Hydrostatický tlak

V ideální kapalině je v libovolném bodě napětí na všech rovinách, které prochází tímto bodem, stejné. To vylučuje existenci smykových napětí a vztah 1.38 přechází na:

$$\sigma_{ij} = -\delta_{ij}p \quad p \geq 0. \quad (1.39)$$

Jaký bude tlak uvnitř této kapaliny po působení vnější síly, ukazuje rovnice rovnováhy kontinua (již po dosazení z 1.39) [11]:

$$-\frac{\partial p}{\partial x_i} + G_i = 0, \quad (1.40)$$

kde  $G$  značí objemovou sílu. Uvážíme-li, že ideální kapalina je nestlačitelná, má tedy konstantní hustotu  $\rho$ , pak řešením této rovnice v tíhovém poli podél osy  $z$  je:

$$p = \rho gz + c, \quad (1.41)$$

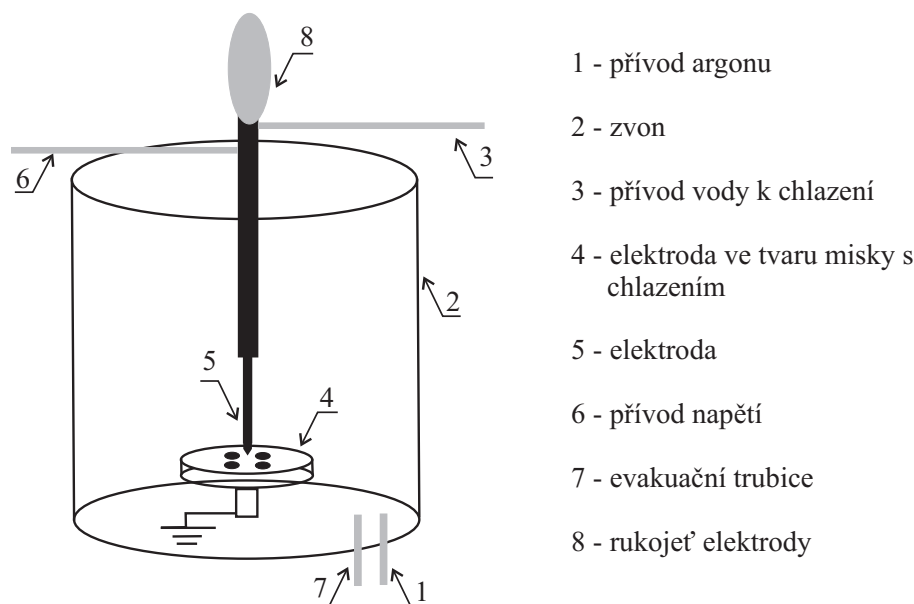
kde  $c$  je konstanta dána okrajovou podmínkou (například působení vnější síly) a  $g$  je tíhové zrychlení. Z tohoto vztahu je vidět, že působení vnější síly nevytváří uvnitř objemu v rovnovážném stavu kapaliny žádný gradient tlaku. Gradient tlaku vytváří pouze objemová síla a v případě, že je její velikost zanedbatelná vůči působení vnější síly, je v celém objemu kapaliny stejný tlak, což vyjadřuje také Pascalův zákon.

## 2. Experimentální metody

### 2.1 Příprava vzorku

#### 2.1.1 Jednooblouková pec

Jednooblouková pec slouží k přípravě polykrystalických materiálů. Její schéma je uvedeno na obrázku 2.1. Zdrojem tepla je obloukový výboj mezi elektrodami, které se nacházejí uvnitř pece. Jedna z elektrod má miskovitý tvar, který umožňuje umístění naváženého materiálu. Tato elektroda je tvořena z mědi a je chlazena protékající vodou na pokojovou teplotu, čímž je zabráněno tomu, aby byla výbojem natavena. Druhá elektroda je ve tvaru hrotu z wolframu a je spojená s rukojetí, která umožňuje manipulaci během tavby. Aby se zabránilo nežádoucí oxidaci taveného materiálu, jsou elektrody umístěny pod zvonem. Vnitřní prostor je nejprve evakuován, a poté napuštěn inertním plynem, v našem případě argonem (čistoty 6N), který umožní vznik obloukového výboje.



Obrázek 2.1: Jednooblouková pec.

Těžší prvky v navážce umísťujeme navrch a naopak lehčí pod ně, aby po natavení docházelo k lepšímu promísení. V blízkosti misticčky, díky gradientu teploty, nemusí být tavenina dobře homogenizována, a proto je dobré taveninu po ochlazení (pecku) otočit, znovu přetavit a tento postup několikrát opakovat.

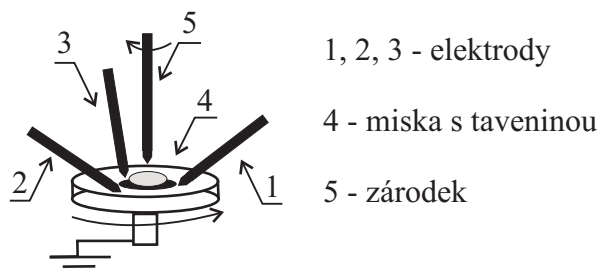
#### 2.1.2 Czochralského metoda a tříoblouková pec

Czochralského metoda slouží k přípravě monokrystalických materiálů. Jde o růst monokrystalu, který je vytahován z taveniny. Celý proces probíhá následujícím způsobem:

V blízkosti rotující misticčky jsou symetricky rozmístěné elektrody. Na misticce je tavenina, která je díky otáčení rovnoměrně zahřívána obloukovým výbojem mezi taveninou a elektrodami. Ze shora je k tavenině přiblížen zárodek, který

umožňuje rotaci v opačném smyslu než mistička s taveninou a vertikální řízený pohyb. Jako zárodek se může použít buď monokrystal taveného materiálu a v případě, že není dostupný, tak se používá wolframová tyčinka, která je vhodná díky své vysoké teplotě tání  $t_t = 3387\text{ °C}$  [12]. Čím je větší rozdíl mezi teplotou tání taveniny a zárodku, tím je menší pravděpodobnost, že dojde ke kontaminaci taveniny materiálem elektrody. Následuje ponoření zárodku do taveniny, které by mělo být dostatečně pomalé, aby nedošlo k náhlému zatuhnutí taveniny novým odvodem tepla přes zárodek. Po stabilizaci je zapnuta rotace zárodku, a poté také pohyb vzhůru. Rychlost tažení závisí vždy na materiálu. Po ustálení podmínek roste v ideálním případě ingot s konstantním průměrem. Průměr lze ovlivnit pomocí teploty taveniny, která je řízena proudem procházejícím elektrodami. Abychom dosáhli propagace jednoho zrna je ingot co nejvíce zúžen, a poté opět rozšířen, vzniká tzv. krček. Pravděpodobnost, že dojde k propagaci jednoho zrna se zvyšuje tím, čím je krček užší a delší. Krček lze během růstu několikrát opakovat, abychom zvýšili pravděpodobnost, že připravíme monokrystalický materiál. Růst je ukončován pomalým zúžením ingotu, až dojde k jeho oddělení od taveniny, čímž se sníží pravděpodobnost, že materiál bude porušen díky náhlému vzniku teplotního rozdílu.

Tříoblouková pec je konstruována pro Czochralského metodu. Její základní schéma je stejné jako u jednoobloukové pece, liší se pouze počtem a uspořádáním elektrod a umístěním zárodku. Toto uspořádání vyplývá z popisu Czochralského metody v předchozím odstavci a je znázorněno na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Tříoblouková pec.

## 2.2 Charakterizace vzorku

Mezi experimentální metody, které byly použity k charakterizaci vzorku, patří rentgenová prášková difrakce, Laueho metoda a rentgenová energiově disperzní analýza (EDX). Studium struktury pomocí rentgenové práškové difrakce bylo předmětem hlavního studia, a proto je popis difraktometru zařazen do následujícího pododdílu 2.3.

### 2.2.1 Laueho metoda

Laueho metodu lze použít k určení orientace monokrystalického vzorku a také ke kontrole, zda je vzorek opravdu monokrystalický. Metoda využívá spojitého rentgenového záření, a proto se v difrakční podmínce najednou ocitne více rovin. Tato

metoda může být konstruována na detekci procházejícího difraktovaného rentgenového záření, a nebo na detekci zpětných difrakcí. Na KFKL je v současnosti dostupná metoda na zpětnou detekci difrakčních maxim (detekční rovina kolmá na primární svazek je umístěna mezi zdrojem záření a krystalem), a proto následující popis zohledňuje pouze tuto metodu.

V Laueho difrakci mají velký význam difrakce, které přísluší stejné zóně. Roviny, patřící do téže zóny, mají své normálové vektory v jedné rovině (všechny průsečnice dvou rovin zóny jsou rovnoběžné). Směry difrakčních maxim od rovin jedné zóny leží v detekční rovině na hyperbole nebo na přímce, pokud prochází středem.

Bodová grupa vzniklého difrakčního obrazce patří jedné z deseti Laueho grup. Jedné Laueho grupě náleží více bodových grup, a proto nelze ze symetrie lauegramu určit bodovou grupu krystalu, ale naopak je možné při známé bodové grupě krystalu zjistit jeho orientaci vůči primárnímu svazku.

Kvalitu monokrystalu a přítomnost více zrn lze poznat ze znásobení reflexí. V případě polykrystalu pozorujeme kroužky, podobně jako u práškové Debye-Scherrerovy metody.

Měření probíhalo na zařízení Laue X ray Imaging System 20041209 SY Issue 8. Rentgenové záření je snímáno CCD kamerou s rozlišením 1220 x 1800 pixelů. Zdrojem je vzduchem chlazená rentgenka (300  $\mu$ A, 40 kV).

## 2.2.2 Rentgenová energiově disperzní analýza

Rentgenová energiově disperzní analýza (EDX z anglického Energy-dispersive X-ray spectroscopy) je prováděna pomocí elektronového mikroskopu (SEM). V našem případě se jedná o TESCAN typ Mira I LMH, který se skládá z následujících částí: zdroj elektronů, fokusační a rastrovací optiky, detektorů signálu a zobrazovací techniky.

Jako zdroj elektronů slouží Schottkyho katoda, z níž jsou emitovány elektrony, které následně dopadají na povrch vzorku. Vzorek musí být vodivý a uzemněný, aby nedocházelo k jeho nabíjení. Pomocí detekce pružně odražených elektronů získáváme informaci o struktuře povrchu a také o jeho složení, protože intenzita pružně odražených elektronů závisí na atomovém čísle daného prvku. U těžkých prvků je větší, a proto se tato místa jeví světlejší. Naopak místa, kde převládají lehčí prvky, se zobrazují tmavší.

Nepružně rozptýlené elektrony excitují elektronový obal atomů, jehož zpětnou deexcitací vzniká charakteristické záření. Na základě energiové analýzy tohoto záření můžeme určit chemické složení daného místa. Vzorky pro tuto analýzu by měly být rovinné s hladkým povrchem.

Jak plyne z předchozího popisu, EDX analýza nám poskytuje pouze lokální informaci o chemickém složení. Prášková metoda má naopak objemový charakter, ale její nevýhodou je detekční limit, který se pohybuje okolo 3-5 %.

## 2.3 Měřicí metody

### 2.3.1 Prášková difrakce

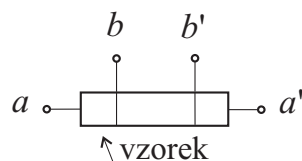
Prášková difrakce umožňuje stanovit mřížové parametry u látek, u nichž je známá krystalografická struktura, a detekovat, zda ve vzorku není přítomna cizí fáze. Určení, o jakou fázi se poté jedná, může být komplikované, obzvláště, je-li obsah cizí fáze na hranici detekčního limitu.

Prášková difrakce byla prováděna na difraktometru D500-HR-4K v Bragg-Brentanově geometrii, kdy byl prováděn symetrický  $\omega - 2\theta$  záznam. Měřená intenzita byla snímána pomocí pozičně citlivého detektoru (PSD) - Mythen. Vzorek je umístěn v evakuované komoře v kryostatu od firmy ColdEdge na měděné kostičce, která je připevněna na chlazený palec pomocí india, aby se dosáhlo co nejlepšího tepelného kontaktu. Palec je chlazen uzavřeným heliovým okruhem, Closed Cycle.

Vzorek musí být na měděném držáku dostatečně fixován, protože dochází k částečnému přenosu vibrací způsobených kompresorem, jinak by mohlo dojít k jeho uvolnění, případně sesypání. Během měření by se měnil difraktující objem, a tedy měřená intenzita, viz vztah 1.6. Na měděný držák je proto nanášena tenká vrstvička speciálního vakuového tuku (Apiezonu typ N), který je velmi dobře tepelně vodivý v požadovaném oboru hodnot. Následně je nanášena vrstva práškového vzorku, která je nakonec fixována lakem na vlasy, který nedifraktuje.

### 2.3.2 Měření měrného elektrického odporu – čtyřbodová metoda

Zapojení pomocí čtyřbodové metody je určeno pro měření elektrického odporu vzorků, jejichž odpor je menší než odpor přívodních vodičů. Schéma zapojení je znázorněno na obrázku 2.3. Vnější kontakty  $a$  a  $a'$  jsou proudové kontakty. Vnitřní kontakty  $b$  a  $b'$  označují napěťové kontakty. Měření napětí na vnitřních kontaktech umožňuje eliminovat odpor přívodních vodičů a také jejich přechodový odpor. Odpor vzorku je ve srovnání s odporem voltmetru zanedbatelný, a proto v paralelně připojeném voltmetru bude protékat zanedbatelný proud. Toto zapojení umožňuje měřit přesně rozdíl potenciálů na vzorku a proud protékající vzorkem. Ze změřených hodnot je následně vypočten elektrický odpor. Největší nejistotu měření ve výpočtu měrného elektrického odporu vnáší určení vzdálenosti napěťových kontaktů a také předpoklad, že proud je homogenní v celém průřezu vzorku. Tento předpoklad může být porušen díky přítomnosti velkých krystalických zrn v materiálu, případně makroskopickými prasklinkami uvnitř materiálu, které nemusejí být na jeho povrchu viditelné. Tuto skutečnost je třeba mít na zřeteli, pokud vzorek prochází nějakou strukturální fázovou transformací.

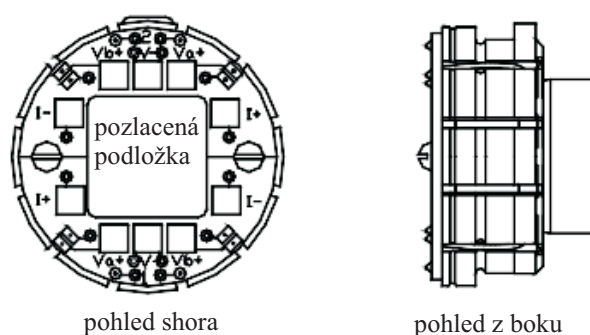


Obrázek 2.3: Čtyřbodová metoda - schéma zapojení.



Teplotní závislost elektrického odporu byla měřena pomocí zařízení Physical Property Measurement System (PPMS) od firmy Quantum Design v uspořádání pro měření transportních vlastností. Toto zařízení je instalováno ve společné laboratoři pro magnetická studia ([www.mtl.eu](http://www.mtl.eu)), jejíž činnost zajišťuje KFKL na MFF UK.

Vzorek je připevněn na speciální držák určený pro měření v PPMS, viz obrázek 2.4. Podložka je tvořena zlatou destičkou (jejíž rozměr je přibližně 1 x 1 cm), která zajišťuje dobrý tepelný kontakt. Samotný vzorek je pak připevněn pomocí tepelně vodivého lepidla GE. Kontakty jsou realizovány pomocí měděných drátků o průměru 25  $\mu\text{m}$ , které jsou ke vzorku připevněny stříbrnou pastou (koloidní roztok stříbra). K měření je použito střídavého proudu. Přesný popis měření je uveden v [13].



Obrázek 2.4: Držák pro měření elektrického odporu, převzato z [13].

### 2.3.3 Uspořádání a provedení tlakového experimentu

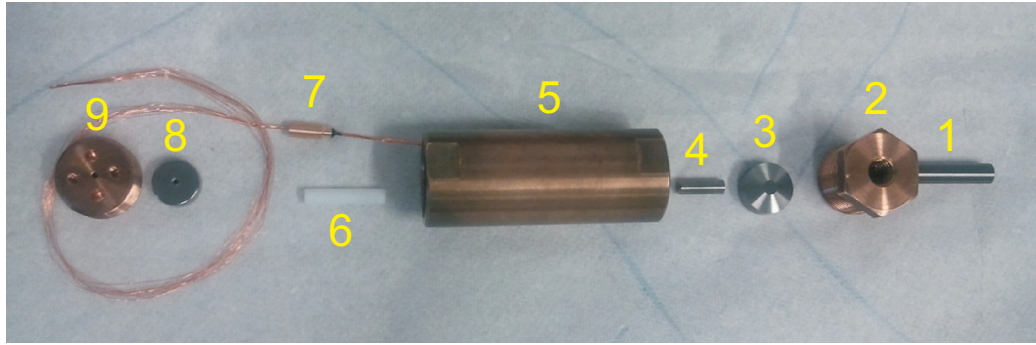
Vzorek byl vystaven hydrostatickému tlaku uvnitř dvouplášťové válcové cely s tlakovým výměnným médiem. Vnější plášť tvoří slitina mědi a berylia, která je dobře tepelně vodivá. Vnitřní plášť je ze slitiny niklu, chromu a hliníku. Tlaková cela byla vyrobena firmou C&T factory, na návrh Dr. Naky (NIMS Tsukuba). Maximální pracovní tlak je 3 GPa, ale maximální tlak, který by měla cela vydržet, se pohybuje okolo 4 GPa [14].

Jednotlivé části cely jsou znázorněny na obrázku 2.5 v pořadí, jak zapadají do sebe. Při tlakování je hydraulickým lisem vyvíjen tlak přes tlakovací váleček (1) na podporu pístu (3), která tlačí na píst (4) a ten na průchodku (7) s teflonovou čepičkou (6) obsahující výměnné médium. Průchodka je podepřena opět podporou (8). Po dosažení požadovaného tlaku je podpora pístu fixována utahovacím svorníkem (2).

Jako tlakové výměnné médium byl použit olej Daphne 7373, jehož detailní vlastnosti jsou popsány v [15] a [16]. Zmíňme proto jen jeho základní charakteristiku. Během chlazení olej zmenšuje svůj objem a dochází k poklesu tlaku. Olej tuhne při teplotě fázové transformace  $T_m$  v závislosti na tlaku  $p$ , která je popsána vztahem [15]:

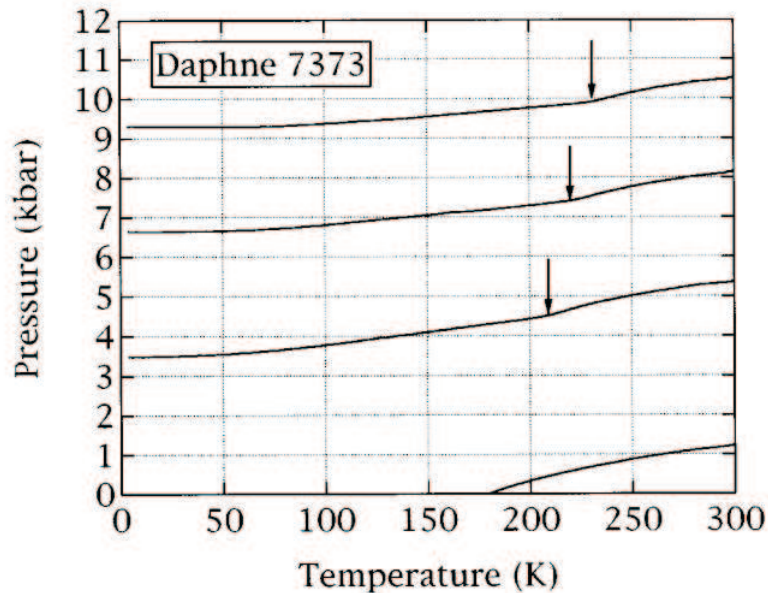
$$T_m(\text{K}) = 53p(\text{GPa}) + 180. \quad (2.1)$$

Po fázové transformaci je úbytek objemu (snížení tlaku) s teplotou menší, ale stále znatelný, viz obrázek 2.6.



Obrázek 2.5: Jednotlivé díly tlakové cely:

- |                                   |                            |
|-----------------------------------|----------------------------|
| 1 – tlakovací váleček             | 2 a 9 – utahovací svorníky |
| 3 a 8 – podpora průchodky a pístu | 4 – píst                   |
| 5 – plášť cely                    | 6 – teflonová čepička      |
| 7 – průchodka.                    |                            |



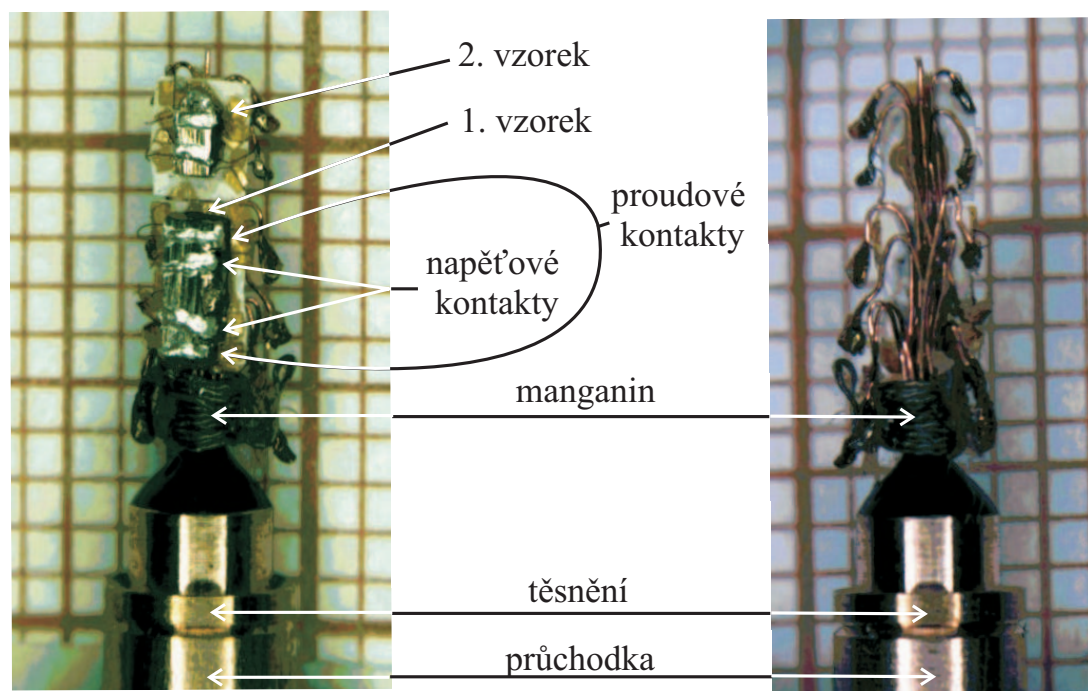
Obrázek 2.6: Tlak uvnitř tlakové cely v závislosti na teplotě při použití výměnného média Daphne 7373. Šipka znázorňuje ztuhnutí Daphne 7373 [16].

Dále můžeme pozorovat, že pokles tlaku mezi 1,8 K a 300 K se zmenšuje s rostoucím tlakem. Z obrázku 2.6 a vztahu 2.1 je také vidět, že se fázová transformace posouvá do vyšších teplot. Od tlaku 2,2 GPa je Daphne 7373 tuhé již za pokojové teploty, což způsobí, že po tlakování není již tlak hydrostatický, a podél osy cely vzniká určitý gradient tlaku, který vnáší do měření další nejistotu.

Tlak uvnitř tlakové cely je určen z odporu drátku manganinu. Manganin je slitina mědi 86 %, manganu 12 % a niklu 2 %. Obdobné chemické složení má i konstantan, ale v jiném poměru. Tlaková závislost odporu manganinu je vyjádřena následujícím vztahem [17]:

$$R(T, p) = R(T, 0)(1 + p\alpha(T)), \quad (2.2)$$

kde  $p$  je tlak a  $\alpha(T)$  je tlakový součinitel odporu manganinu, který je závislý na teplotě, a proto by tlakování mělo probíhat za stálé teploty. Manganin je třeba



Obrázek 2.7: Montáž vzorku na průchodku do tlakové cely.

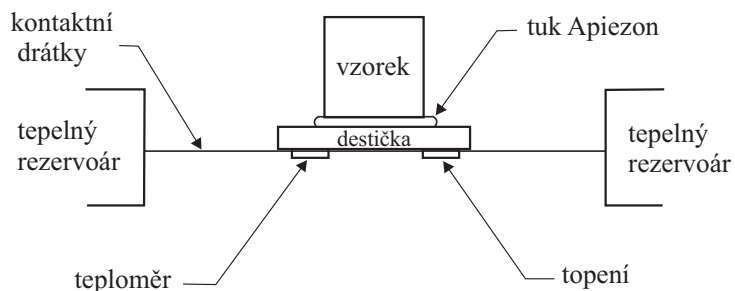
před použitím stabilizovat (umělé stárnutí), což se provádí žháním na  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 1 hodiny. Nejistotu v určení hodnoty tlaku u manganinu uvažují  $\pm 0,05\text{ GPa}$ .

Montáž vzorku na průchodce do tlakové cely je znázorněna na obrázku 2.7. Pracovní prostor, do kterého se musí prováděná montáž vejít, je válcového tvaru o průměru  $2,7\text{ mm}$  a délce  $7,5\text{ mm}$ . Tlakovou celou je možné s pomocí redukce připevnit na příslušný držák a použít k měření v kryostatu PPMS, kde k dobré tepelné výměně napomáhá plynné helium obtékající vzorek, v tomto případě tlakovou celou.

### 2.3.4 Měření měrné tepelné kapacity

Měrná tepelná kapacita byla měřena v PPMS v uspořádání určeném k měření měrné tepelné kapacity. K měření byla použita relaxační metoda. Vzorek je upevněn na speciálním držáku, viz obrázek 2.8 a okolní prostor je evakuován. Vzorek je uveden do teplotní rovnováhy s okolím, a poté je zahříván konstantním výkonem. Po ukončení ohřívání dochází skrze tenké drátky k odvodu tepla a vzorek se vrací k teplotní rovnováze s okolím. Teplota tedy exponenciálně klesá s určitou časovou konstantou. Pokud je ohřev vzorku dostatečně malý, lze na tomto teplotním intervalu považovat měrnou tepelnou kapacitu za konstantu. Software poté provádí fit časových závislostí teploty (ohřevu a zpětné ochlazení) a z nich určuje měrnou tepelnou kapacitu. Vzorek je na držák připevněn tukem Apiezonem, který je dobře tepelně vodivý. K zohlednění tepelného proudění mezi držákem a vzorkem používá software složitější model dvou časových konstant.

Použití této metody je problematické v případě fázových přechodů 1. druhu. Díky latentnímu teplu, které se během přechodu spotřebovává nebo uvolňuje, dochází v ideálním případě k zastavení růstu teploty i v případě, že je teplo dodáváno konstantním výkonem. Fit poté nemá v této oblasti žádný fyzikální



Obrázek 2.8: Experimentální uspořádání k měrné tepelné kapacitě relaxační metodou, převzato z [18].

význam [19]. Pro tento případ lze využít metody, kdy je teplotní pulz volen dostatečně veliký tak, aby fázová transformace byla přibližně v jeho prostředku. Závislost pak není fitována (měrnou tepelnou kapacitu nelze v tomto intervalu považovat za konstantní), ale software provádí logaritmickou derivaci, pomocí níž je měrná tepelná kapacita určena jako funkce teploty. Absolutní přesnost je horší než u standardní relaxační metody, ale umožňuje nám sledovat realistický tvar měrné tepelné kapacity i během fázových přechodů 1. druhu.

### 2.3.5 Měření magnetizace

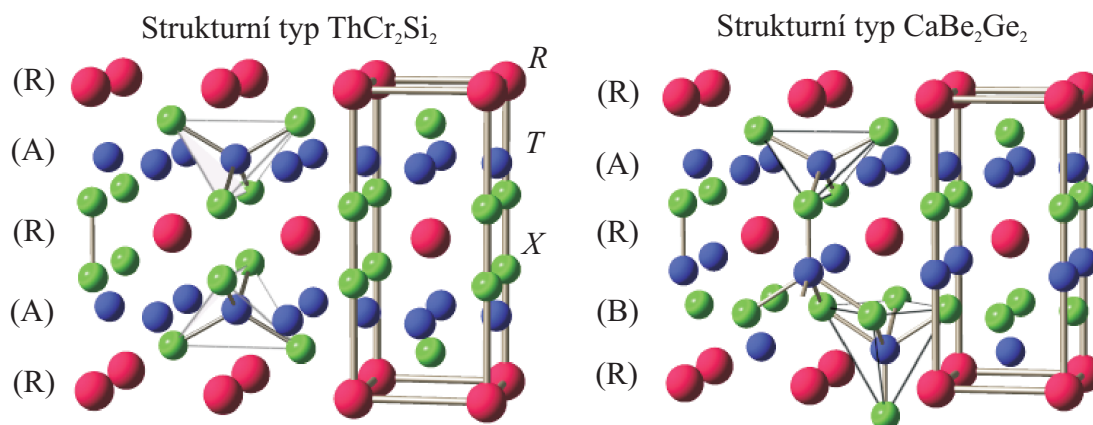
Magnetizace byla měřena pomocí vibračního magnetometru v PPMS. Měření probíhá následujícím způsobem: Vzorek osciluje v blízkosti detekční cívky, na které se díky časově proměnnému magnetickému toku, způsobeném oscilujícím vzorkem, indukuje napětí. Vzorek se nachází v gradientním magnetickém poli (gradientní cívky) a frekvence kmitů dosahuje 40 Hz s amplitudou 1-3 mm, což umožňuje detekovat změny v řádu  $10^{-9} \text{ Am}^2$  s rychlostí měření 1 Hz.

### 3. Předchozí výsledky

Sloučeniny s chemickým vzorcem typu  $RT_2X_2$ , kde  $R$  značí prvek vzácných zemin,  $T$  přechodný kov a  $X$  p-prvek, představují velkou skupinu intermetalických sloučenin, které vykazují zajímavé fyzikální vlastnosti a jsou studovány již řadu let. Například zmiňme těžkofermionové chování, Kondo efekt a supravodivost. Mezi nejznámější sloučeniny patří  $CeCu_2Si_2$  [20], která vyazuje těžkofermionové chování, a navíc i supravodivost. Vzhledem k tématu této práce se podrobně zabývejme strukturními vlastnostmi  $RT_2X_2$  sloučenin, a poté konkrétními předchozími výsledky na našich sloučeninách.

#### 3.1 Strukturní vlastnosti $RT_2X_2$ sloučenin

Naprostá většina sloučenin  $RT_2X_2$  krystalizuje ve dvou strukturních typech, a to  $ThCr_2Si_2$  a  $CaBe_2Ge_2$ , které obě patří do tetragonální krystalové soustavy. Strukturní typ  $ThCr_2Si_2$  lze popsat v prostorové grupě  $P4/nmm$  (129) a druhý strukturní typ  $CaBe_2Ge_2$  zase pomocí grupy  $I4/mmm$  (139). Přestože jsou struktury popsány odlišnými prostorovými grupami, mezi nimiž není ani vztah grupa–podgrupa, lze při vhodném posunutí počátku základní buňky u struktury  $CaBe_2Ge_2$  (počátek posunut do Wyckoffovy polohy 2c: 0, 0,5,  $z_R$ ) nalézt mezi strukturami určité podobnosti, viz obrázek 3.1. U struktury  $ThCr_2Si_2$  si lze představit, že je složena ze dvou vrstev (R) a (A). Vrstva (R) je tvořena atomy vzácných zemin a vrstva (A), která od sebe odděluje jednotlivé vrstvy (R), je tvořena koordinačním čtyřstěnem  $TX_4$ . Strukturní typ  $CaBe_2Ge_2$  můžeme zkonstruovat střídáním tří vrstev. (R) a (A) jsou totožné s předchozími a třetí (B) je tvořena koordinačními pyramidami  $TX_5$ . Obecně lze charakter struktury  $CaBe_2Ge_2$  považovat za více 3D než u struktury  $ThCr_2Si_2$ , a to díky silnější vazbě mezi p-prvky a přechodným kovem (vrstvami (A) (B)) [21, 22]. Dále se zaměříme již konkrétně na skupinu sloučenin  $CeT_2X_2$ .



Obrázek 3.1: Strukturní typy většiny sloučenin  $RT_2X_2$ . Vytvořeno v programu Balls&Sticks [23].

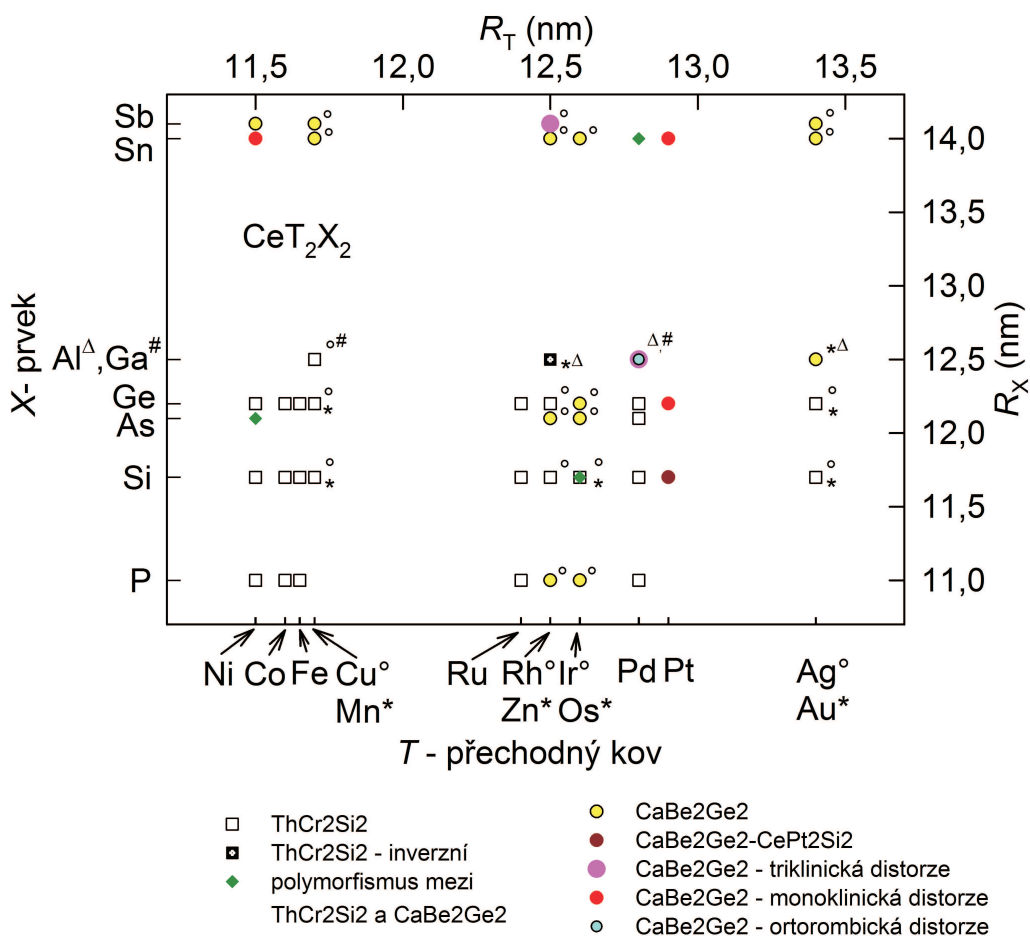
Studie, zabývající se strukturní stabilitou mezi těmito dvěma strukturními typy, byly prováděny v [24] a vyplývá z nich, že v nízkých teplotách by měl být

stabilnější strukturní typ  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Některé sloučeniny lze v závislosti na postupu připravit v obou strukturních typech, například  $\text{CeNi}_2\text{As}_2$  [25],  $\text{CePd}_2\text{Sn}_2$  [26, 27] nebo  $\text{CeIr}_2\text{Si}_2$  [28], pro kterou z nedávné teoretické studie plyne strukturní typ  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  jako stabilnější [29].

U strukturního typu  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  je velmi často pozorována nestabilita mříže, která se projevuje různými distorzemi. Uvedme proto některé distorze tohoto strukturního typu v rodině sloučenin  $\text{CeT}_2\text{X}_2$ : U  $\text{CeRh}_2\text{Sb}_2$  [30] je pozorována triklinická distorze mříže pod 250 K, u  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  [31] monoklinická pod 160 K. Sloučeniny  $\text{CePt}_2\text{Ge}_2$  [32] a  $\text{CePt}_2\text{Sn}_2$  [33, 34] mají strukturu s monoklinickou distorzí podle způsobu přípravy. Teoretické výpočty u sloučenin  $\text{CePt}_2\text{Sn}_2$  [35] a  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  [36] ukazují, že celková energie struktury s monoklinickou distorzí a struktury bez ní je srovnatelná, a navíc velmi závislá na drobných odchylkách ve stechiometrickém složení přechodného kovu. U  $\text{CePt}_2\text{Sn}_2$  je také zmiňována modulovaná struktura [34].

Z předchozích výsledků v literatuře můžeme usoudit, že struktura s distorzí je velmi blízká se strukturou bez distorze, a to hlavně z energetického hlediska. Navíc citlivá na odchylky od stechiometrického složení (přechodného kovu).

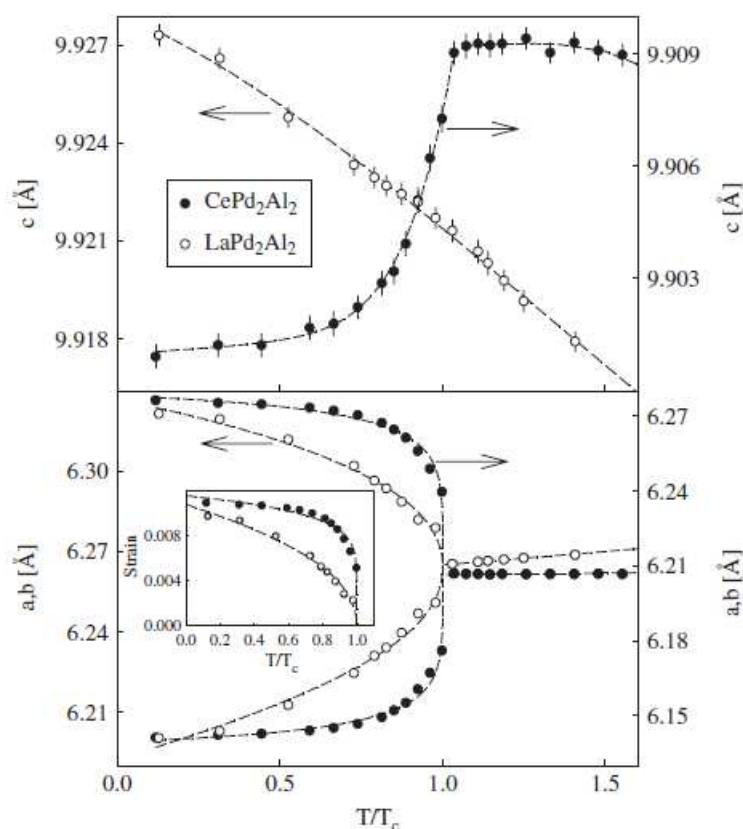
Strukturní situaci a stabilitu struktury  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  v rodině sloučenin  $\text{CeT}_2\text{X}_2$  shrnuje obrázek 3.2, kde jsou sloučeniny vyneseny v závislosti na kovalentním atomovém poloměru  $X$ -prvku a  $T$ -přechodného kovu.



Obrázek 3.2: Strukturní situace a stabilita sloučenin  $\text{CeT}_2\text{X}_2$ .

## 3.2 (Ce, La)Pd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> sloučeniny

Speciální pozornost věnujme sloučenině CePd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, která krystalizuje ve strukturním typu CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. U této sloučeniny byl pozorován strukturní přechod při 13,5 K do ortorombické struktury (*Cmma*), viz obrázek 3.3 a antiferomagnetický přechod v 2,6 K [37]. Velmi zajímavé je pozorování dodatečného maxima v neelastickém neutronovém rozptylu, které lze vysvětlit pomocí interakce 4f elektronů atomů Ce s kmity mříže, fonony. Tato elektron-fononová interakce byla například pozorována a teoreticky popsána u sloučeniny CeAl<sub>2</sub> [38]. Kmity mříže způsobí, že okolí atomu Ce neodpovídá bodové symetrii Wyckoffovy polohy [38]. Strukturní přechod je v [39] uveden jako bodový a spojitý, ke stanovení kritického chování je použito Landauovy teorie fázových přechodů druhého druhu.



Obrázek 3.3: Mřížové parametry  $a, b, c$  měřené pomocí neutronové práškové difrakce, převzato z [39].

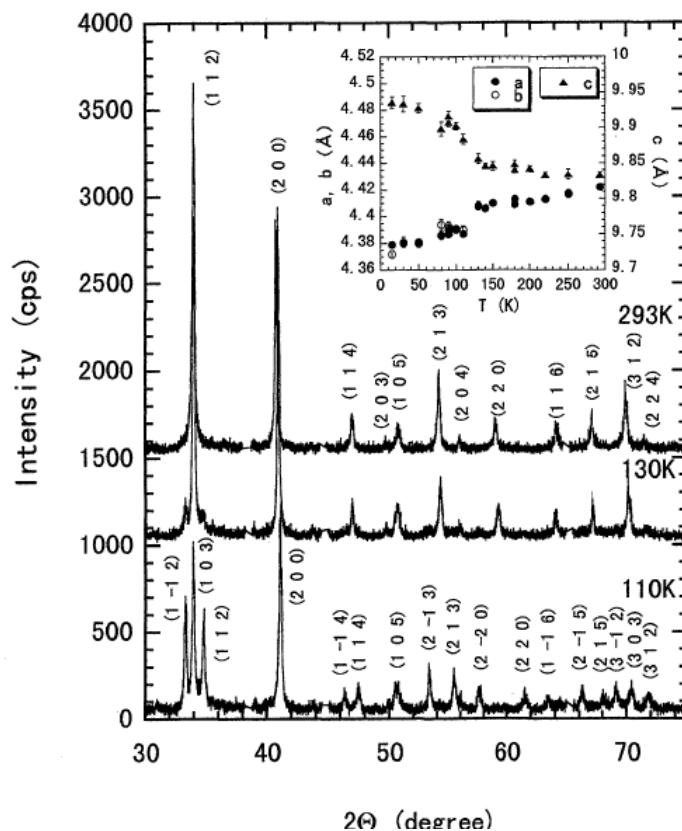
Spolu s CePd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> byl také studován její nemagnetický analog LaPd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, u něhož dochází ke stejnému strukturnímu přechodu v teplotě 91,5 K [39]. V nízkých teplotách 1,8 K můžeme u LaPd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> naopak pozorovat přechod supravodivý [40].

## 3.3 (Ce, La)Pd<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub> sloučeniny

CePd<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub> je izostrukturní sloučeninou k CePd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, má antiferomagnetický přechod v 2,3 K [41]. Tato sloučenina prochází také strukturní transformací ve 125 K, viz obrázek 3.4. Nízkoteplotní struktura je popsána bez určení grupy vůči tetragonální základní buňce. Strukturní přechod je na základě měření měrné tepelné

kapacity určen jako strukturální přechod druhého druhu. Strukturální transformace je spojena s pozorovatelnou anomálií v teplotní závislosti elektrického odporu [41].

Isostrukturální nemagnetický analog  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  vykazuje strukturální transformaci při 62 K do stejné struktury jako  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  a při 1.9 K supravodivý přechod [41].



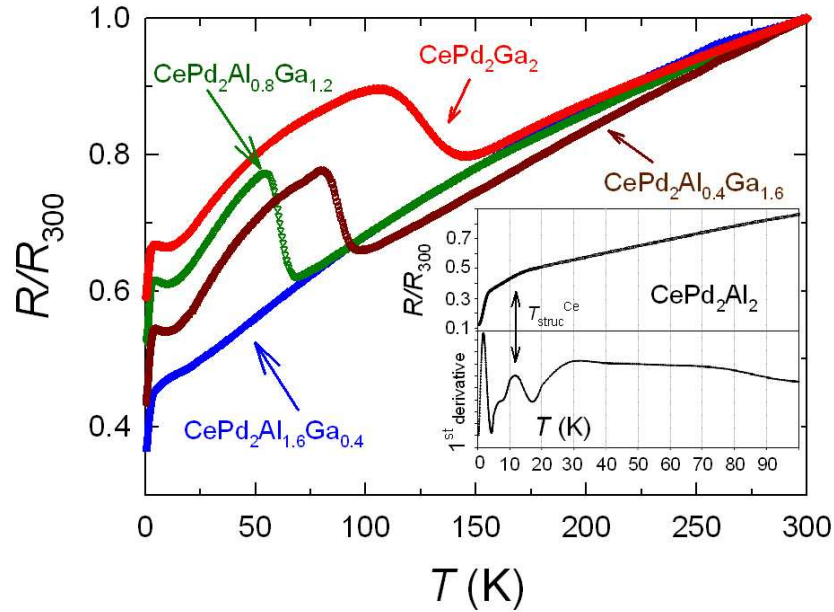
Obrázek 3.4: Mřížové parametry  $a, b, c$  pro sloučeninu  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  měřené pomocí rentgenové práškové difrakce, převzato z [41].

### 3.4 $(\text{Ce, La})\text{Pd}_2\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$ sloučeniny

Sloučeniny z Ce-série byly zkoumány na polykrystalických vzorcích pro tyto koncentrace  $x = 0; 0, 4; 0, 8; 1, 2; 1, 6; 2$  [37]. U všech sloučenin byl potvrzen antiferomagnetický základní stav. S rostoucí koncentrací Ga dochází k malému poklesu teploty antiferomagnetického přechodu. Strukturální přechod byl pozorován v teplotní závislosti měrného elektrického odporu jako anomálie. Zajímavé je, že dobře viditelná anomálie byla pozorována pouze u sloučenin s větším obsahem Ga, viz obrázek 3.5. Tato rozdílnost je v článku diskutována s ohledem na to, že může být způsobena rozdílným strukturálním přechodem u rodičovských sloučenin.

La-série byla zkoumána taktéž na polykrystalických materiálech ve stejných koncentracích jako Ce-série. V celé sérii byl pozorován supravodivý přechod [40]. Teplota supravodivého přechodu stoupá s rostoucí koncentrací Ga až k  $x = 1, 6$  K





Obrázek 3.5: Anomálie spojené se strukturálním přechodem v teplotní závislosti měrného elektrického odporu, převzato z [37].

(2,76 K), a pro rodičovskou sloučeninu LaPd<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub> pak dochází opět k mírnému poklesu. Tyto sloučeniny jsou zajímavé především odchylkami od závislostí předpovězených BCS teorií, přestože se jedná o materiály s centrosymetrickou strukturou, a BCS teorií by měli být dobře popsány.

Na závěr uvedme motivaci této práce, která plyne z předchozích výsledků. Strukturální stabilita (Ce, La)Pd<sub>2</sub>Al<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub> sloučenin a mechanismus, jakým strukturální transformace probíhá, nebyly zatím podrobně zkoumány. Přítomnost vibronového stavu ve sloučenině CePd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> činí tuto sloučeninu velice zajímavou. Samotné studium vibronových stavů pomocí neelastického rozptylu neutronů je předmětem disertační práce RNDr. Milana Klicpery. Jak bylo zmíněno výše, pro studium vibronových stavů, elektron-fononové interakce je detailní znalost nízkoteplotní struktury nezbytná, a proto je tato práce zaměřena převážně na výzkum strukturální stability sloučenin (Ce, La)Pd<sub>2</sub>Al<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>.

## 4. Experimentální výsledky

V této kapitole budou uvedeny převážně naměřené výsledky s komentářem. Podrobná diskuse pak bude uvedena v další kapitole.

### 4.1 Příprava vzorků

Polykrystalické vzorky v sérii (Ce, La)Pd<sub>2</sub>Al<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub> pro  $x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2$  byly připraveny v jednoobloukové peci, postup přípravy viz oddíl 2.1.1, z kovů o čistotě: Ce – 2N8, La – 4N, Pd – 3N5, Al – 6N, Ga – 7N. Význam těchto údajů je následující: čistota 3N5  $\equiv$  99,95 % atomů daného prvku. Ovšem jako nečistota v materiálu jsou chápány pouze kovy, a proto nečistoty od následujících prvků: H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Te, I, At, se nezapočítávají. Absolutní čistota je poté menší. Vzorky byly zabaleny do tantalové fólie a žíhány 10 dní při teplotě 850 °C v evakuované křemenné ampuli. Následně byly vzorky charakterizovány pomocí EDX, která ukázala, že jsou jednofázové. Podíl jednotlivých koncentrací je uveden v tabulkách 4.1 a 4.2. Uvedená chyba je převzata, jak ji uvádí software, který provádí vypřesnění intenzit jednotlivých maxim.

Tabulka 4.1: Výsledky EDX analýzy pro La-sérii sloučenin (hodnota 1 odpovídá 20 % atomového podílu).

stechiometrické složení navážky	La		Pd		Al		Ga	
	chyba		chyba		chyba		chyba	
LaPd <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	0,89	0,05	2,0	0,1	2,09	0,05		
LaPd <sub>2</sub> Al <sub>1,6</sub> Ga <sub>0,4</sub>	0,92	0,05	2,1	0,1	1,69	0,04	0,32	0,01
LaPd <sub>2</sub> Al <sub>1,2</sub> Ga <sub>0,8</sub>	0,85	0,05	2,3	0,1	1,33	0,03	0,54	0,02
LaPd <sub>2</sub> Al <sub>0,8</sub> Ga <sub>1,2</sub>	0,98	0,05	2,3	0,1	0,82	0,02	0,95	0,03
LaPd <sub>2</sub> Al <sub>0,4</sub> Ga <sub>1,6</sub>	1,01	0,05	2,2	0,1	0,43	0,01	1,34	0,04
LaPd <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	1,02	0,05	2,2	0,1			1,73	0,04

Tabulka 4.2: Výsledky EDX analýzy pro Ce-sérii sloučenin (hodnota 1 odpovídá 20 % atomového podílu).

stechiometrické složení navážky	Ce		Pd		Al		Ga	
	chyba		chyba		chyba		chyba	
CePd <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	0,88	0,06	2,0	0,1	2,11	0,05		
CePd <sub>2</sub> Al <sub>1,6</sub> Ga <sub>0,4</sub>	0,90	0,06	2,0	0,1	1,79	0,04	0,30	0,01
CePd <sub>2</sub> Al <sub>1,2</sub> Ga <sub>0,8</sub>	0,93	0,05	2,1	0,1	1,33	0,03	0,64	0,02
CePd <sub>2</sub> Al <sub>0,8</sub> Ga <sub>1,2</sub>	0,96	0,05	2,2	0,1	0,88	0,02	1,00	0,03
CePd <sub>2</sub> Al <sub>0,4</sub> Ga <sub>1,6</sub>	0,98	0,05	2,2	0,1	0,49	0,01	1,33	0,04
CePd <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	0,89	0,05	2,0	0,1			2,1	0,1

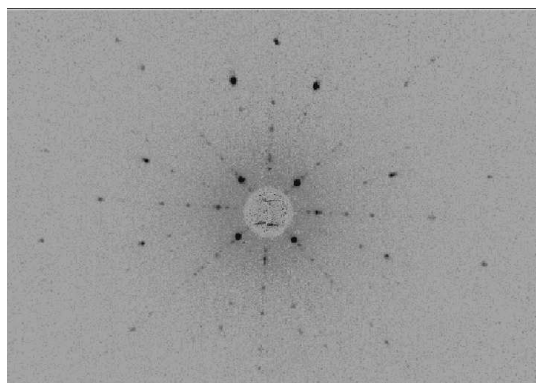
Jak můžeme vidět z tabulky 4.1, u většiny vzorků obsahujících Ga je výsledná koncentrace Ga o 4 – 6 % menší oproti nominální hodnotě, a naopak o toto procento je větší koncentrace Pd ve vzorcích. Ostatní zastoupení prvků je v rámci chyby v pořádku, či se jen drobně odchyluje. Odchytky od složení jsou pro Ce-sérii vzorků obdobné jako v případě La-série, viz tabulka 4.2. Systematicky menší obsah Ga je možné vysvětlit odparem, protože teplota tání Ga je velmi nízká: 29,78 °C [12]. Dalším vysvětlením může být chyba způsobená vypřesněním zejména u nízkých koncentrací, kde jsou jednotlivé intenzity ovlivněny volbou pozadí a měřená hodnota má pak větší nejistotu, než udává software.

Monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  byl připraven Czochralského metodou, viz oddíl 2.1.2. Výsledky energiově disperzní analýzy jsou uvedeny v tabulce 4.3 a v rámci chyby odpovídají stechiometrickému složení navážky.

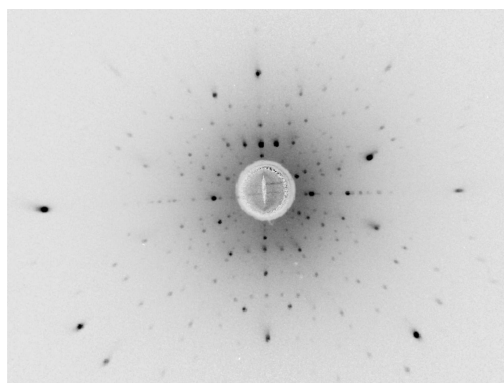
Tabulka 4.3: Výsledky EDX analýzy pro monokrystalický vzorek  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  (hodnota 1 odpovídá 20 % atomového podílu).

stechiometrické složení navážky	Ce		Pd		Al	
	chyba		chyba		chyba	
$\text{CePd}_2\text{Al}_2$	1,03	0,05	2,1	0,1	1,90	0,05

Že se jedná skutečně o monokrystalický materiál, bylo potvrzeno Laueho difrakcí (popis viz 2.2.1). Vzorek byl zkoumán ze všech stran, a vždy otočen o 180° pro kontrolu, zda se lauegram nemění, k čemuž nedocházelo. Ukázka lauegramů je na obrázcích 4.1 a 4.2, kde je vidět orientace podél krystalografického směru [001] a [100], tedy pro tetragonální látku pozorujeme čtyřčetnou a dvojčetnou symetrii lauegramu.



Obrázek 4.1: Lauegram podél směru [001], čtyřčetná symetrie.



Obrázek 4.2: Lauegram podél směru [100], dvojčetná symetrie.

Vzorky byly charakterizovány také pomocí rentgenové práškové difrakce, která odhalila u polykrystalických vzorků s větším obsahem Ga přítomnost malého množství cizí fáze. Podrobnosti jsou uvedeny v oddílu 4.3.2. V případě monokrystalu  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  nebyla žádná cizí fáze detekována.

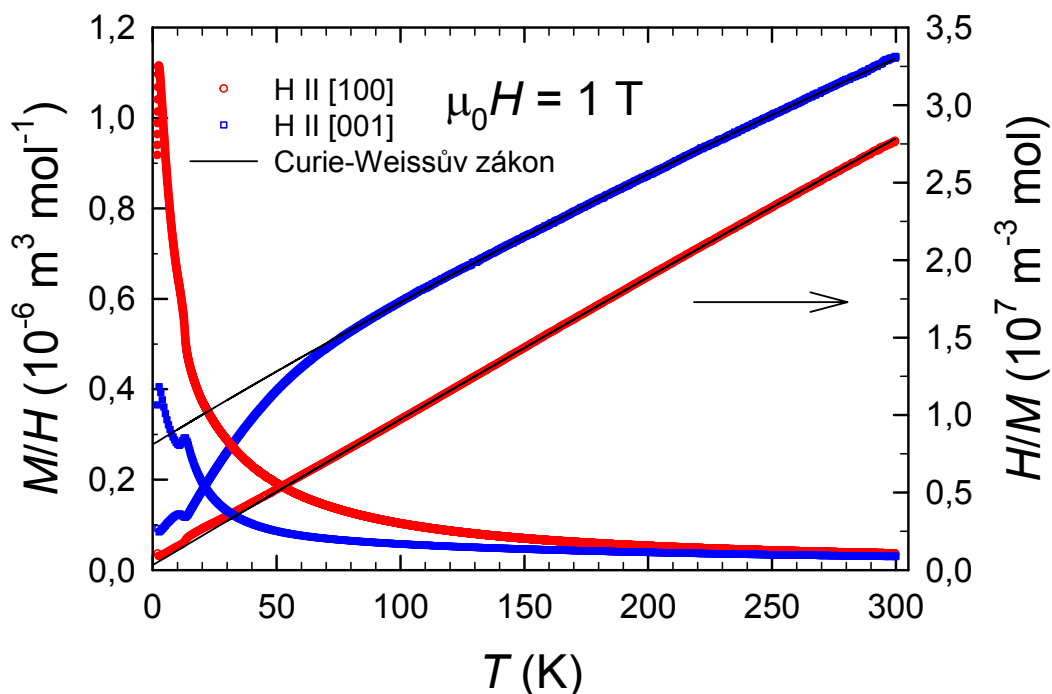
## 4.2 Měření objemových vlastností

V tomto oddílu budou popsány výsledky objemových měření, které byly prováděny na monokrystalickém vzorku  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  a polykrystalickém vzorku  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$ . Mikroskopická měření jsou uvedena v dalším oddílu.

### 4.2.1 $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ monokrystal

#### 4.2.1.1 Měření magnetizace

Magnetizace byla měřena na vzorku ( $\approx 5$  mg) ve tvaru trámečku podél směrů [001] a [100] vůči tetragonální základní buňce, postup viz 2.3.5. Teplotní závislost susceptibility měřená v poli 1 T je znázorněna na obrázku 4.3. Data jsou proložena Curie-Weissovou závislostí 1.11. S následujícími vypřesněnými parametry z intervalu 80 – 300 K, viz tabulka 4.4.

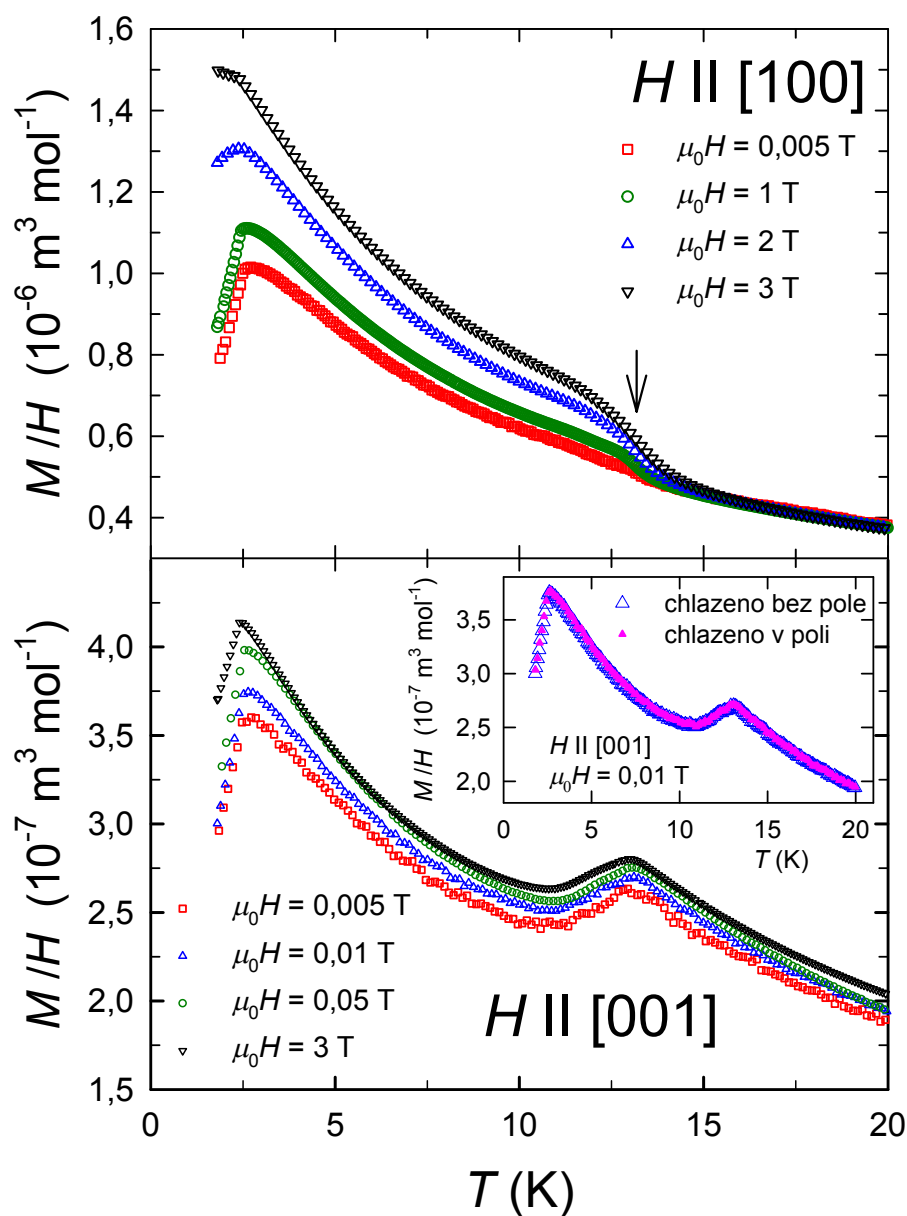


Obrázek 4.3: Teplotní závislost magnetické susceptibility pro monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  měřená v teplotním intervalu 1,8 - 300 K.

Tabulka 4.4: Vypřesněné parametry Curie-Weissova zákona.

směr	$\mu_{eff}$	$-\theta_A$ (K)
[100]	$2,59\mu_B$	-3,4
[001]	$2,45\mu_B$	-80

Hodnoty efektivního momentu jsou velmi blízké hodnotě pro iont  $\text{Ce}^{3+}$ , viz vztah 1.10,  $J = \frac{5}{2}$  a  $\mu_{eff} = 2,54\mu_B$ . Záporné hodnoty Curieovy teploty naznačují převládající typ antiferomagnetických interakcí v tomto oboru teplot, což je v sou-

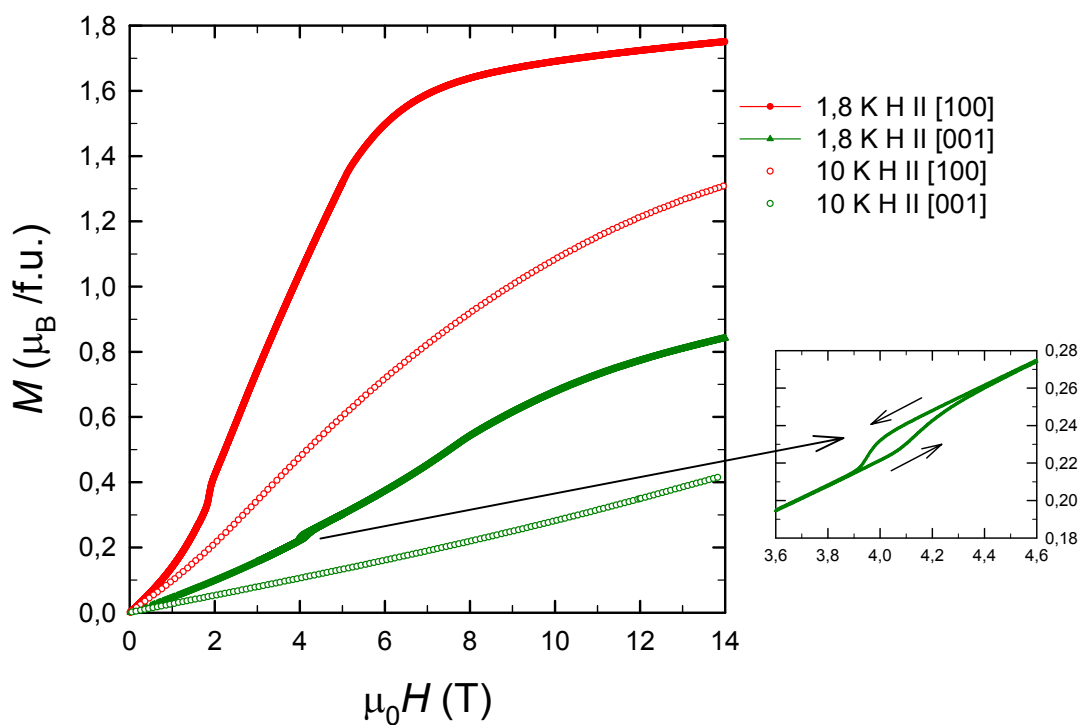


Obrázek 4.4: Teplotní závislost magnetické susceptibilitě pro monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  měřená v teplotním intervalu 1,8 - 20 K.

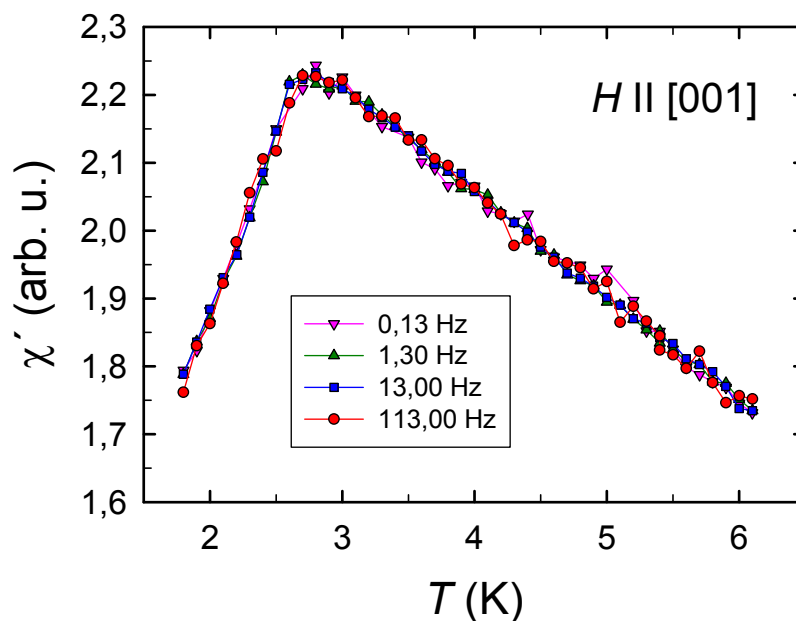
ladu s předchozími výsledky. Poměrně velká rozdílnost těchto hodnot podél krystalografických směrů odráží velkou anizotropii krystalového pole. Z obrázku 4.3 je také vidět, že snadná osa magnetizace leží v bazální rovině.

Antiferomagnetické uspořádání je dobře patrné na obrázku 4.4, kde bylo měřeno pro různá pole. Teplota uspořádání se pohybuje okolo 2,7(2) K (viz maximum v susceptibilitě) pro oba dva směry a není závislá na magnetickém poli do velikosti 3 T. Se vzrůstajícím polem se však mění její tvar, a jak můžeme pozorovat pro směr [100], stává se tato anomálie typickou spíše pro feromagnetické uspořádání, což dokládá také měření magnetizace, viz obrázek 4.5, kdy pro směr [100] ve 2 T dochází k metamagnetickému přechodu.

Na vloženém grafu v obrázku 4.4 pro směr [001] můžeme vidět, že měření



Obrázek 4.5: Polní závislost magnetizace pro monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ .



Obrázek 4.6: Teplotní závislost reálné části střídavé susceptibilitě pro monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ .

susceptibility není závislé na tom, zda vzorek již byl chlazen v magnetickém poli, či bez pole. Anomálii v okolí 13 K je možné na základě předchozích výsledků přiřadit strukturálnímu přechodu z tetragonální do ortorombické struktury. Dále je vidět, že anomálie se s polem neposouvá, pouze se rozšiřuje, viz směr [100].

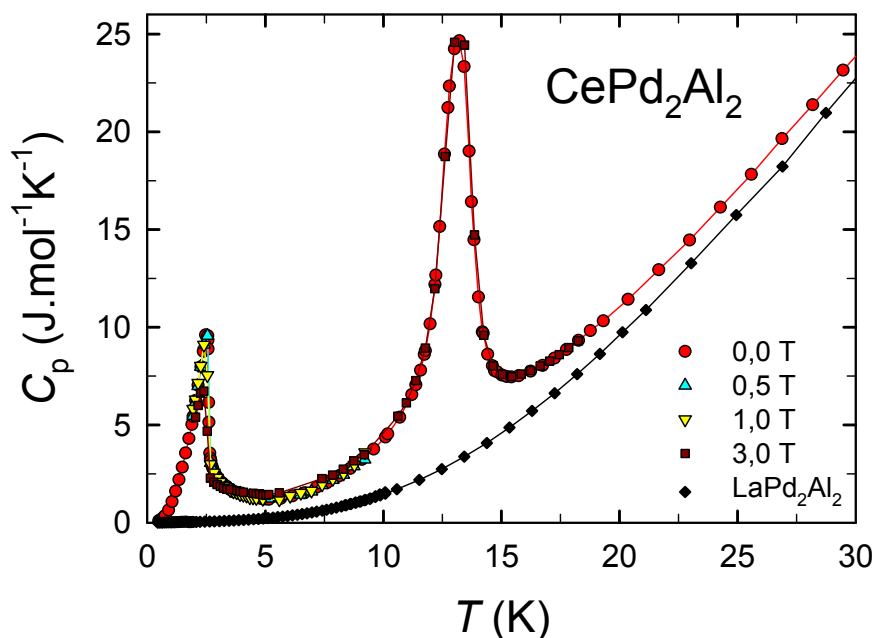
Ve směru [001] je dobře viditelné, že anomálie nemá čistě skokový charakter. Podrobná diskuse strukturního přechodu je provedena v kapitole 5.

Dalekodosahové magnetické uspořádání bylo potvrzeno měřením střídavé susceptibility, viz obrázek 4.6. Anomálie odpovídající antiferomagnetickému přechodu není závislá na frekvenci magnetického pole a je tvarem shodná se statickou susceptibilitou, viz obrázek 4.4.

Měření polní závislosti magnetizace je znázorněno na obrázku 4.5. Opět můžeme pozorovat rozdílnost mezi směry [100] a [001], která odráží silnou anizotropii. Poměrně velká hodnota saturované magnetizace ve směru [100]  $1,75 \mu_B$  ve 14 T naznačuje, že momenty pravděpodobně budou uspořádány v bazální rovině. Podél obou krystalografických směrů můžeme pozorovat metamagnetický přechod podél směru [100] okolo 2 T bez hysterézního chování. Naopak metamagnetický přechod podél směru [001] okolo 4 T vykazuje drobné hysterézní chování. Metamagnetický přechod byl také pozorován v předchozích výsledcích [37], ovšem jako širší anomálie. Magnetizace byla také měřena nad teplotou uspořádání v 10 K, kde vykazuje paramagnetické chování.

#### 4.2.1.2 Měření měrné tepelné kapacity

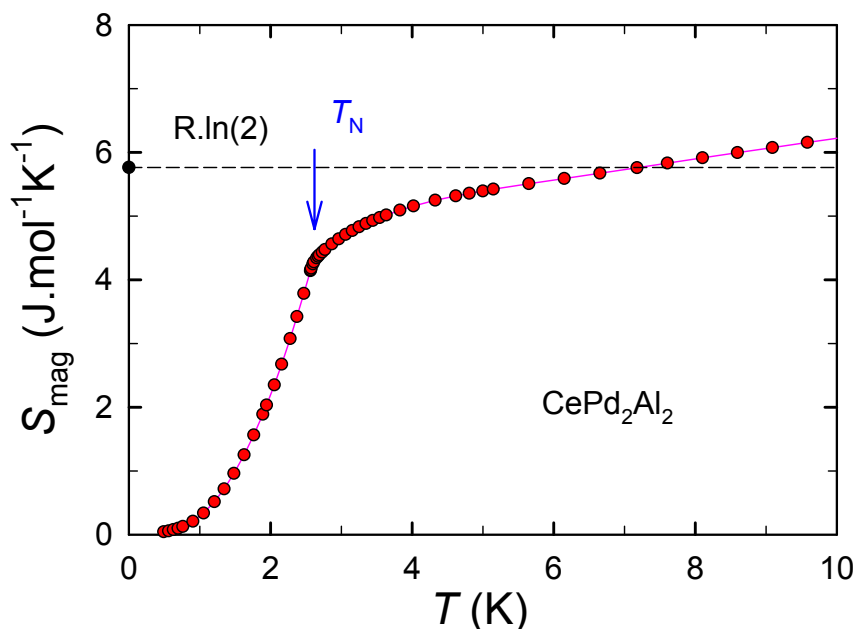
Měrná tepelná kapacita byla měřena relaxační metodou 2.3.4. Na obrázku 4.7 můžeme vidět teplotní závislost měrné tepelné kapacity pro monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  pro různá magnetická pole a pro polykrystal  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ . Skok v měrné tepelné kapacitě spojený s magnetickým uspořádáním můžeme pozorovat v blízkosti 2,7(1) K. Pozice přechodu byla určena jeho idealizací při zachování entropie na skokový



Obrázek 4.7: Teplotní závislost měrné tepelné kapacity v různých magnetických polích pro monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  a jeho nemagnetický analog  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ .

přechod, jak předpokládá teorie fázových přechodů druhého druhu. Vidíme, že přechod není ovlivněn vnějším polem do velikosti 1 T. V blízkosti 13 K pak můžeme

pozorovat anomálii, která svojí pozicí koresponduje se strukturním přechodem, jak vyplývá z předchozích výsledků. Z jejího tvaru není možné rozhodnout, o jaký typ přechodu se jedná, a proto je měření doplněno metodou s velkým teplotním pulzem, viz oddíl 2.3.4. Tyto výsledky jsou uvedeny níže.

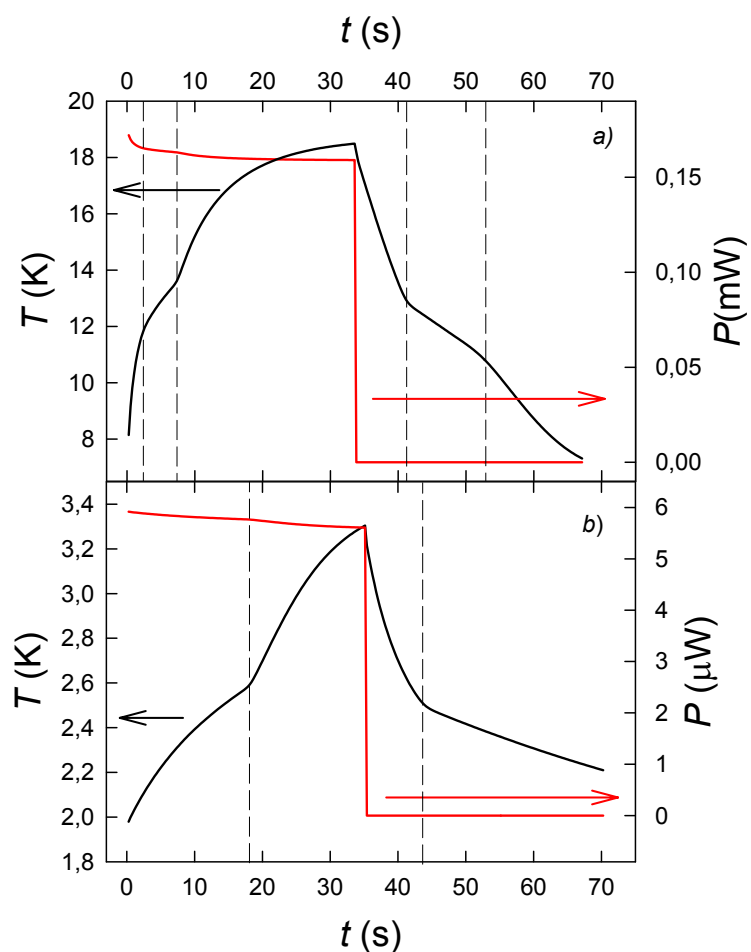


Obrázek 4.8: Teplotní magnetické entropie pro monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ .

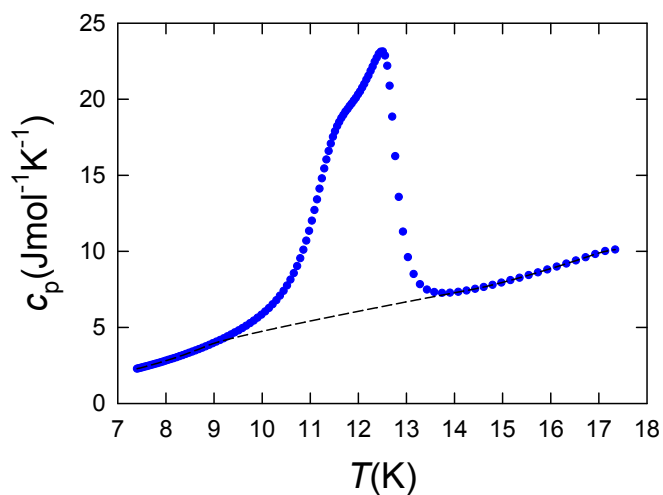
Měrná tepelná kapacita je složena z několika příspěvků, které jsou podrobně rozebrány v kapitole 1.6.1. K získání magnetického příspěvku je nutné odečíst elektronový příspěvek a příspěvek od mříže. Za tímto účelem bylo využito měření měrné tepelné kapacity na sloučenině  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  jako nemagnetického analogu.  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  prochází strukturní transformací okolo 91 K, viz předchozí výsledky, což tuto situaci komplikuje. Nicméně do 13 K a nad 91 K jsou obě struktury izostrukturní. Na obrázku 4.8 je znázorněna magnetická entropie, která vznikla integrací dat po odečtení La analogu, viz vztah 1.35. Můžeme pozorovat, že při teplotě uspořádání dosahuje magnetická entropie hodnoty  $4,4 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ , což je méně než hodnota  $R \ln(2)$ , která odpovídá základnímu dubletnímu stavu pro iont  $\text{Ce}^{3+}$ . Této hodnoty dosahuje entropie až v 7 K.

V oblasti magnetického i strukturního přechodu bylo použito také metody velkého teplotního pulzu, viz kapitola 2.3.4. Na obrázku 4.9 je znázorněna časová závislost teploty při zahřívání konstantním výkonem, a pak po vypnutí topného výkonu během návratu do teplotní rovnováhy. V případě magnetického přechodu vidíme při 2,7 K pouze skokovou změnu směrnice, což odpovídá tomu, že se během tohoto přechodu nespotebovává latentní teplo, pouze se skokově mění měrná tepelná kapacita. Naopak u strukturního přechodu okolo 13,5 K, můžeme pozorovat takovéto body dva a mezi nimi jakoby plato. V ideálním případě bychom mezi těmito body měli pozorovat konstantní závislost. To odpovídá době, po kterou se spotřebovává latentní teplo, a během této doby se teplota v ideálním případě nemění. Ve skutečnosti se ale fázová hranice ve vzorku šíří postupně a konečnou rychlostí. Z toho vyplývá, že pozorujeme místo konstantní závislosti,





Obrázek 4.9: Časová závislost teploty vzorku během zahřívání konstantním výkonem a chlazením pro monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ . Část a) označuje okolí strukturního přechodu, část b) okolí antiferomagnetického přechodu.



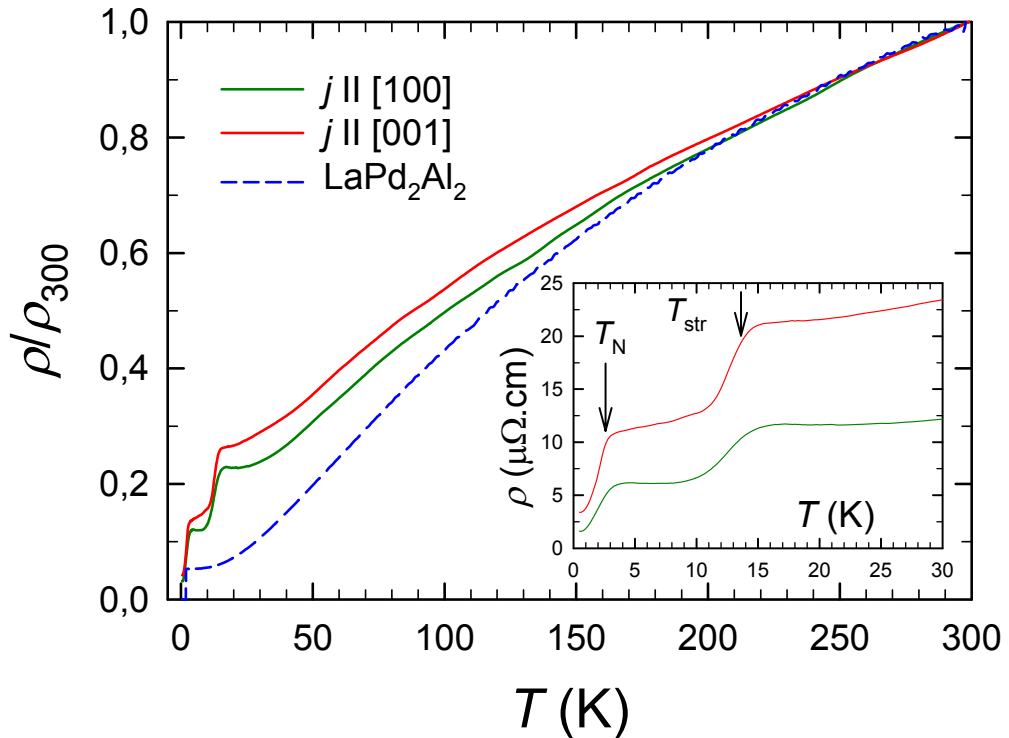
Obrázek 4.10: Teplotní závislost tepelné kapacity během strukturního přechodu pro  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  určena pomocí logaritmické derivace z teplotního pulzu, viz obrázek 4.9. Čárkovaná čára slouží k odhadu latentního tepla, plocha mezi křivkami.

závislost mírně rostoucí. Můžeme tedy shrnout, že během strukturního přechodu se spotřebovává latentní teplo a jedná se o přechod prvního druhu, a naopak u magnetického přechodu není přítomno latentní teplo, a jedná se o přechod druhého druhu.

Takto získaná data je možné vyhodnotit pomocí logaritmické derivace. Tepelná kapacita je pak znázorněna na obrázku 4.10. Je třeba zdůraznit, že absolutní hodnota měrné tepelné kapacity není opravena o příspěvky pocházejících od držáku a Apiezonu. Křivka má ale vypovídající tvar během fázové transformace, a lze z ní odečíst latentní teplo spojené se strukturním přechodem, což je plocha mezi křivkami, viz obrázek 4.10. Latentní teplo pak vychází přibližně  $q = 38 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ .

#### 4.2.1.3 Měření měrného elektrického odporu

Měření teplotní závislosti měrného elektrického odporu je uvedeno na obrázku 4.11. Měrný elektrický odpor byl změřen pro proud rovnoběžný s krystalografickými směry [100] a [001]. V obou směrech dochází k poklesu elektrického proudu s klesající teplotou přibližně do 40 K, kde dochází k jeho saturaci ke zbytkovému odporu. Tato saturace je přerušena nejprve poklesem elektrického odporu v blízkosti 13 K, což lze spojovat se strukturním přechodem, a pak také v okolí 2,6 K, kde nastává antiferomagnetický přechod. Zmínme, že strukturní přechod



Obrázek 4.11: Teplotní závislost relativního elektrického odporu monokrystalu  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  pro jednotlivé krystalografické směry a pro polykrystal  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ . Na vloženém grafu je znázorněna teplota antiferomagnetického  $T_N$  a strukturního  $T_{str}$  přechodu.

má sice skokový charakter, ale samotný skok se odehrává na intervalu 4 K. Pro

srovnání je zde ještě uvedeno měření na polykrystalu  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ , kde můžeme v 1,8 K pozorovat supravodivý přechod, jak plyne z předchozích výsledků. Stanovení hodnoty  $\frac{R_{300}}{R_0}$  je vlivem strukturní transformace komplikované, a proto uveďme poměry v charakteristických bodech: nad přechodem  $\frac{R_{300}}{R_{14}} = 4,8$ ; mezi strukturním a magnetickým přechodem  $\frac{R_{300}}{R_3} = 9,2$  a  $\frac{R_{300}}{R_{0,5}} = 31,7$ . Vysoké hodnoty naznačují, že krystal je dobré kvality.

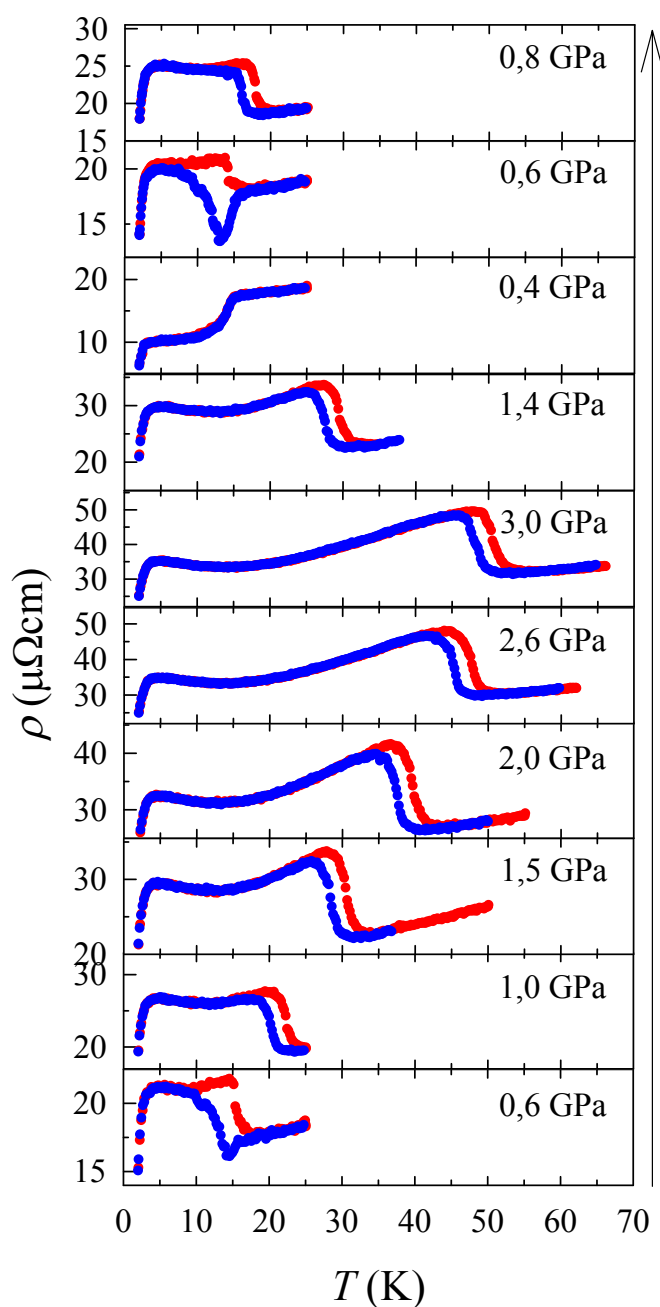
#### 4.2.1.4 Měření měrného elektrického odporu za působení hydrostatického tlaku

Díky anomálii v měrném elektrickém odporu okolo 13 K, která je projevem strukturního přechodu, můžeme sledovat vývoj strukturní fázové hranice za působení hydrostatického tlaku. Na obrázku 4.12 je znázorněna teplotní závislost měrného elektrického odporu ( $j \parallel [100]$ ) pro jednotlivé tlakové body. Tlakové body jsou seřazeny tak, jak probíhal tlakový experiment. První tlakový bod je 0,6 GPa. Zde můžeme pozorovat, že anomálie spojená se strukturním přechodem není úplně typická, jak bychom očekávali z měření bez působení hydrostatického tlaku, viz obrázek 4.11. U dalšího tlakového bodu 1,0 GPa se anomálie posunula do vyšší teploty a změnila tvar na nárůst elektrického odporu. Při aplikaci dalších tlakových bodů zůstává tvar anomálie stejný, dochází s rostoucím tlakem k jejímu posuvu do vyšších teplot až k tlaku 3,0 GPa. Poté byl tlak snížen nejprve na 1,4 GPa, kdy došlo pouze k očekávanému posunu strukturního přechodu zpět do nižších teplot, ale při dalším snížení tlaku na 0,4 GPa došlo ke změně anomálie na skokový pokles, jak bylo pozorováno v měření bez tlakového působení, viz 4.11. Při opětovném zvýšení tlaku na 0,6 GPa se anomálie jeví jako kombinace dvou anomálií. Nejprve začíná typicky jako přechod při měření bez působení tlaku, a poté končí jako anomálie typická pro tlakové body  $> 0,6$  GPa. Další zvýšení tlaku na 0,8 GPa vede opět k anomálii typické pro tlakové body  $> 0,6$  GPa. Teplota je měřena teploměrem, který není umístěn uvnitř cely, ani přímo na jejím povrchu, ale v její blízkosti. Nicméně dobré vyměně teploty mezi tlakovou celou a teploměrem napomáhá plynné helium přítomné mezi celou a teploměrem. Pro ujistění, že nebude docházet k velkému rozdílu teplot, byla rychlost změny teploty volena dostatečně pomalá -  $0,3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ . Pozorovaná hystereze mezi křivkou měřenou při chlazení a ohřevu, tedy nemůže být důsledkem rychlosti měření a se jedná o fyzikální vlastnost vzorku. Hysterezi vykazují přechody v tlakových bodech vyšších než 0,6 GPa, a naopak přechody pro nižší tlaky mají hysterezi zanedbatelnou.

Měření probíhalo i pro směr proudu  $j \parallel [001]$ , který se odlišuje pouze absolutní hodnotou odporu, ale průběhy závislostí jsou kvalitativně stejné.

Na obrázku 4.12 je také pozorovatelný antiferomagnetický přechod v okolí 2,6 GPa. Jeho kvantifikace ve vývoji s tlakem je obtížně proveditelná, protože jeho projev v elektrickém odporu závisí na tvaru odporové křivky, která je zejména v nízkých tlacích ovlivněna blízkostí strukturního přechodu. Odhadneme-li pozici tohoto přechodu v nejnižším a maximálním tlaku, činí rozdíl maximálně 0,7 K. Tlakovou závislost tohoto přechodu lze považovat za mírně rostoucí.

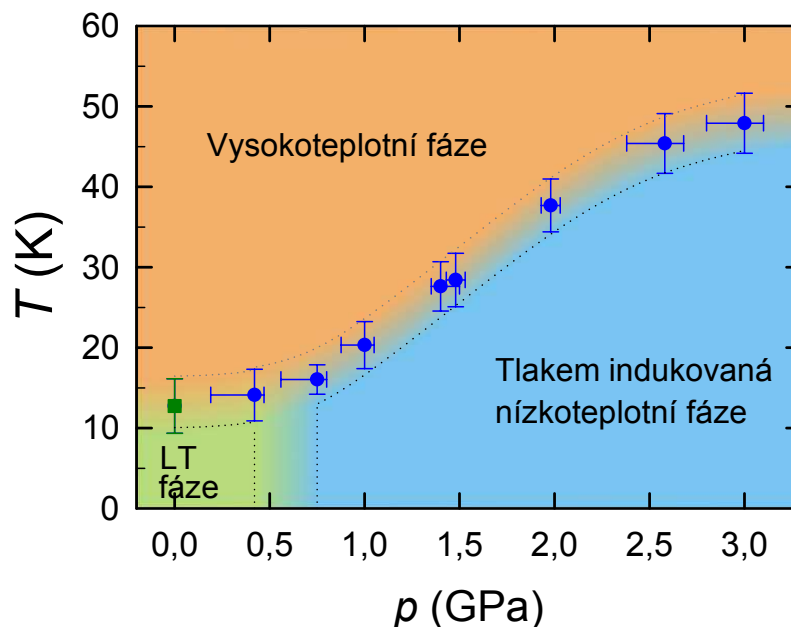
Obrázek 4.13 znázorňuje tlakový fázový diagram. Jako poloha strukturního přechodu byl zvolen inflexní bod. Chyby v teplotě pak odráží víceméně vzdálenost minima a maxima v anomálii (šířku přechodu). Tlakové body jsou v grafu vynes-



Obrázek 4.12: Teplotní závislost měrného elektrického odporu monokrystalu  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  pro jednotlivé tlakové body. Proud byl rovnoběžný se směrem [100]. Červená křivka znázorňuje měření při ohřevu a modrá při chlazení. Šipka označuje pořadí tlakových bodů.

ny s hodnotou tlaku určenou za pokojové teploty a nejsou opraveny o vývoj tlaku způsobený chlazením. Je to z toho důvodu, že přesná oprava není vždy jasná a navíc se v literatuře neuvádí, proto je tato nepřesnost zohledněna asymetrickými chybovými úsečkami. Pro nízké tlaky je tlak v nízké teplotě daleko menší než v pokojové a pro vyšší tlaky než 2,2 GPa probíhá tlakování při již ztuhlém, tlakovém mediu. Uvážíme-li, že pro tlaky 0,58 GPa a 0,61 GPa je anomálie kombinací

obou, a navíc výsledky jsou reprodukovatelné, je to známka, že se nacházíme na fázovém rozhraní. Bohužel možnost jemného nastavení tlaku není možná, a tedy přesný vývoj této hranice není zmapován, proto je tato oblast jen schematicky naznačena.



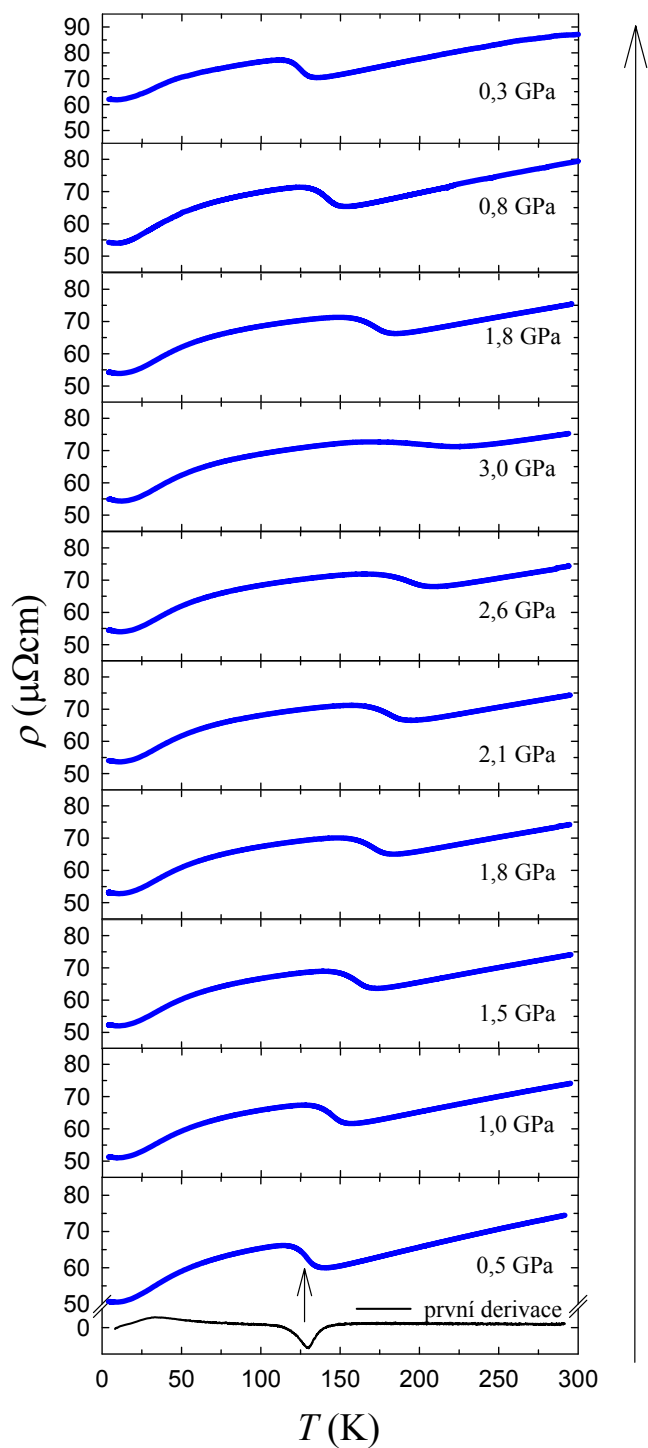
Obrázek 4.13: Tlakový fázový diagram pro monokrystal  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ . Tečkovaná čára naznačuje fázové rozhraní. Jednotlivé body jsou určeny z křivky měřené při ochlazování. Zelený bod značí měření bez tlakové cely.

## 4.2.2 $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$ polykrystal

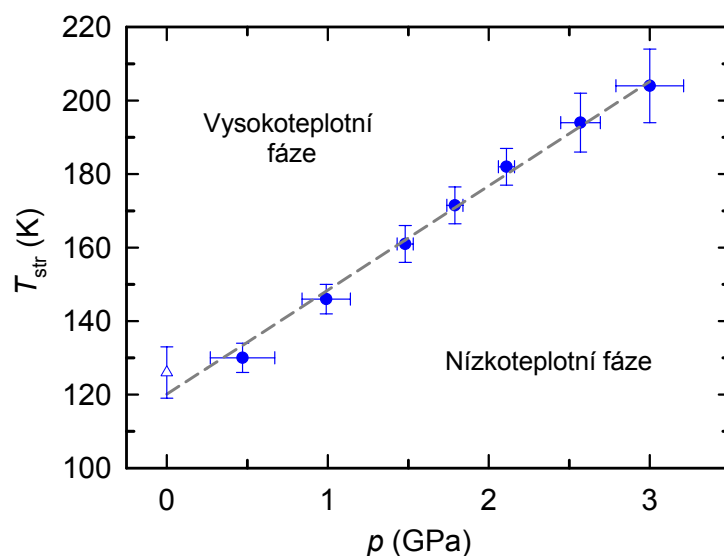
### 4.2.2.1 Měření měrného elektrického odporu za působení hydrostatického tlaku

Z předchozích výsledků vyplývá, že sloučenina  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  prochází strukturním přechodem ve 125 K. S touto fázovou transformací je spojena anomálie v elektrickém odporu, díky níž podobně jako u monokrystalu  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  můžeme sledovat vývoj fázového rozhraní za působení hydrostatického tlaku. Na obrázku 4.14 je znázorněna teplotní závislost měrného elektrického odporu pro jednotlivé tlakové body, které byly postupně aplikovány v pořadí směru šipky. Znázorněna je pouze křivka měřená při chlazení, protože křivky měřené při ohřevu nevykazují hysterezi. Z porovnání jednotlivých tlakových bodů je patrné, že se anomálie v teplotě rozšiřuje, a velikost skoku (vzdálenost lokálního minima a maxima) se zmenšuje s rostoucím tlakem. Při následném snižování hydrostatického tlaku nevykazuje materiál tlakovou hysterezi. V dolní části grafu je znázorněna první derivace, a šipka poté označuje inflexní bod.

Tlakový fázový diagram sloučeniny  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  je znázorněn na obrázku 4.15. Teplota přechodu byla určena jako inflexní bod, viz výše. Tlaková závislost teploty přechodu je proložena lineární závislostí  $T_{str} = ap + b$  s parametry  $a = (28 \pm 1) \text{ K GPa}^{-1}$  a  $b = (120 \pm 2) \text{ K}$ .



Obrázek 4.14: Teplotní závislost měrného elektrického odporu polykrystalu  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  pro jednotlivé tlakové body. Modrá křivka znázorňuje měření při chlazení. Šipka podél grafu označuje pořadí tlakových bodů.



Obrázek 4.15: Tlakový fázový diagram polykrystalické sloučeniny  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$ . Čárkovaná čára označuje lineární regresi. Trojúhelníkový bod značí měření bez tlakové cely.

## 4.3 Mikroskopická měření - prášková rentgenová difrakce

### 4.3.1 Nízkoteplotní struktura rodičovských sloučenin

Z předchozích výsledků je nízkoteplotní struktura známa pouze u sloučeniny  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  a  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ . Popis struktury před přechodem je uveden v tabulce 4.5,

Tabulka 4.5: Vysokoteplotní struktura sloučenin  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$ ,  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ .  $R = \text{Ce, La}$ ,  $T = \text{Pd}$ ,  $X = \text{Al, Ga}$ .

strukturní typ: $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$		prostorová grupa: $P4/nmm$ (129)		
atom	multiplicita polohy	Wyckoffovy pozice	bodová symetrie	souřadnice (počátek 1)
$R$	2	$c$	$4mm$	$0, 0,5, z$ $0,5, 0, \bar{z}$
$T$	2	$c$	$4mm$	$0, 0,5, z$ $0,5, 0, \bar{z}$
$T$	2	$a$	$\bar{4}m2$	$0, 0, 0$ $0,5, 0,5, 0$
$X$	2	$c$	$4mm$	$0, 0,5, z$ $0,5, 0, \bar{z}$
$X$	2	$b$	$\bar{4}m2$	$0, 0, 0,5$ $0,5, 0,5, 0,5$
$a = b, \quad c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

po přechodu v tabulce 4.6. Vztah mezi grupami popisujícími tyto struktury je grupa-podgrupa, jak lze pro strukturní přechod očekávat, viz oddíl 1.1, proto při speciální volbě  $a = b$  lze pomocí podgrupy  $Cmma$  popsat také vysokoteplotní strukturu.

Tabulka 4.6: Nízkoteplotní struktura sloučenin  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ .  
 $R = \text{Ce, La}$ ,  $T = \text{Pd}$ ,  $X = \text{Al}$ .

prostorová grupa: <b><i>Cmma</i></b> (67)					
atom	multiplicita polohy	Wyckoffovy pozice	bodová symetrie	souřadnice	
$R$	4	$g$	$mm2$	$0, 0,25, z$	$0, 0,75, \bar{z}$
$T$	4	$g$	$mm2$	$0, 0,25, z$	$0, 0,75, \bar{z}$
$T$	4	$a$	$222$	$0,25, 0, 0$	$0,75, 0, 0$
$X$	4	$g$	$mm2$	$0, 0,25, z$	$0, 0,75, \bar{z}$
$T$	4	$b$	$222$	$0,25, 0, 0,5$	$0,75, 0, 0,5$
$a, b, c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					

Během strukturního přechodu dochází k rozrůznění parametrů  $a$  a  $b$ , jedná se tedy o ortorombickou distorzi mřížce vůči popisu struktury pomocí grupy *Cmma*.

V případě sloučenin  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  a  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  je známa pouze vysokoteplotní struktura, která je pro obě sloučeniny shodná, viz tabulka 4.5. Nízkoteplotní struktura je popsána vůči základní buňce popisující vysokoteplotní strukturu. Uveďme například mřížové parametry sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  v 15 K:

Tabulka 4.7: Mřížové parametry sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  v 15 K [41].

$a = 4,430\text{Å}$	$b = 4,425\text{Å}$	$c = 9,884\text{Å}$
$\alpha = 90,02^\circ$	$\beta = 89,97^\circ$	$\gamma = 93,37^\circ$

Abychom mohli provést porovnání nízkoteplotních struktur, je nezbytné popsat oba strukturní přechody vůči stejné základní buňce, proto se zabýváme vztahem základních buněk prostorových grup  $P4/nmm$  a *Cmma* za situace  $a = b$  (kdy grupa popisuje i vysokoteplotní fázi). Tento vztah je graficky znázorněn na obrázku 4.16. Oranžová základní buňka přísluší grupě *Cmma*, šedivá pak grupě  $P4/nmm$  počátek 1. Z obrázku je zřejmé, že mřížový parametr  $c$  je u obou popisů stejný, ale šedivá buňka je vůči oranžové otočena o  $45^\circ$ . Rozrůznění velikostí stran podstavy oranžové buňky vede ke změně úhlu  $\gamma$  v podstavě šedivé buňky. Objem oranžové buňky je dvakrát větší než objem šedivé. Během fázového přechodu do nízkoteplotní struktury je porušena symetrie vysokoteplotní struktury ve smyslu  $\gamma \neq 90^\circ$ . Nízkoteplotní strukturu rodičovských Al sloučenin lze tedy vůči základní buňce grupy  $P4/nmm$  popsat parametry, viz tabulka 4.8.

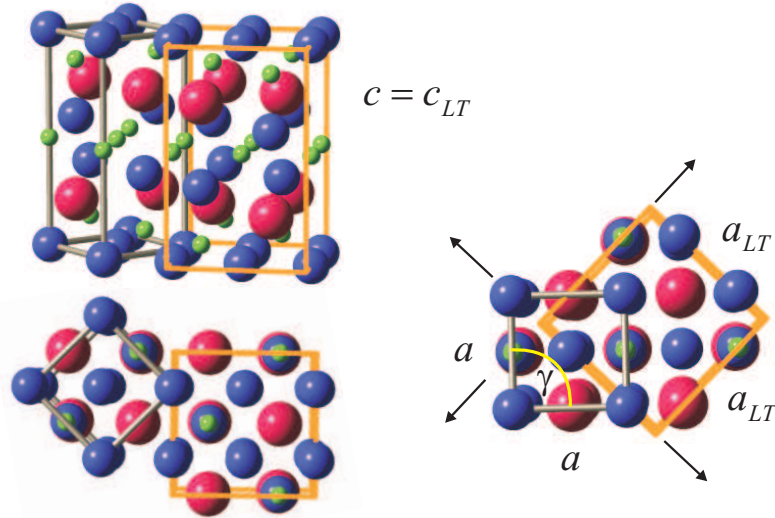
Tabulka 4.8: Nízkoteplotní struktura rodičovských Al sloučenin, popis vůči základní buňce grupy  $P4/nmm$ .

$a = b$	$c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$	$\gamma \neq 90^\circ$
---------	-----	-----------------------------	------------------------

Nyní už můžeme provést srovnání nízkoteplotních struktur rodičovských Ga a Al sloučenin.

Vidíme, že struktura se odlišuje v úhlech  $\alpha, \beta$  a rozdílem v parametrech  $a$  a  $b$ , přičemž odlišnost úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  od  $90^\circ$  je poměrně malá  $0,02^\circ$  a  $0,03^\circ$ . Pokud





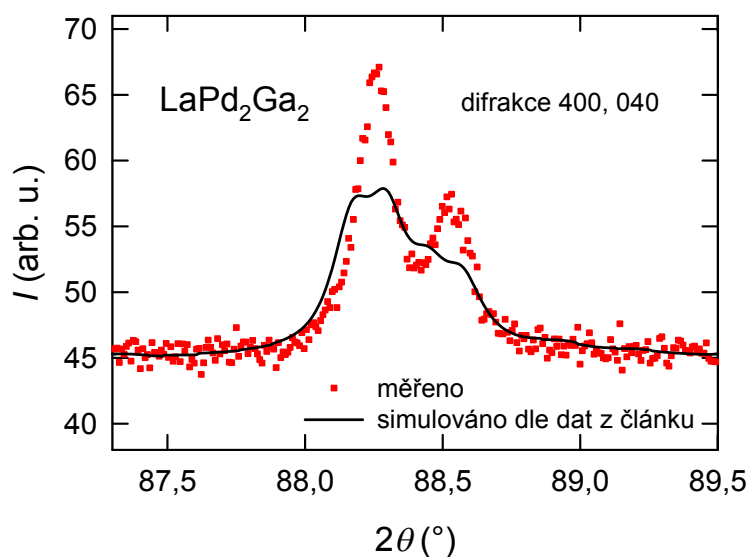
Obrázek 4.16: Vztah základních buněk prostorových grup  $P4/nmm$  a  $Cmma$  za situace  $a = b$  (kdy grupa popisuje i vysokoteplotní fázi). Vytvořeno v programu Balls&Sticks [23].

by tyto rozdíly od pravých úhlů ve struktuře skutečně existovaly, vedlo by to k rozšíření příslušných reflexí. K jak velkému rozšíření reflexí by to vedlo, můžeme odhadnout z Braggova zákona a vztahu pro mezirovinné vzdálenosti. Pro diferenciál difrakčního úhlu pak v prvním řádu dostáváme:  $\Delta 2\theta(^{\circ}) = \frac{2kl\lambda^2}{\sin(2\theta)bc}(\alpha(^{\circ}) - 90)$ . Poté pro následující parametry  $\alpha = 90,02^{\circ}$ ,  $\beta = 90^{\circ}$ ,  $\gamma = 90^{\circ}$ ,  $b = 4 \text{ \AA}$ ,  $c = 9 \text{ \AA}$  a  $2\theta = 143^{\circ}$  pro difrakci 435 dostáváme rozštěpení  $0,08^{\circ}$ . Parametry byly voleny tak, aby přibližně odpovídaly materiálu  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  a rozštěpení bylo co největší. Takto malé rozštěpení difrakce je obtížně měřitelné. V článku [41] nejsou uvedeny chyby u mřížových parametrů. Lze ale předpokládat, že tyto drobné odchylky od  $90^{\circ}$  vznikly pouze uvolněním těchto parametrů během vypřesnění práškového difraktogramu, a v rámci chyby je lze považovat za rovny  $90^{\circ}$ .

Další rozdíl se nachází v rozdílu mřížových parametrů  $a$  a  $b$ . Obdobně jako výše provedeme odhad rozštěpení difrakcí způsobených tímto rozdílem:

$\Delta 2\theta(^{\circ}) = \frac{90}{\pi} \frac{\lambda^2}{\sin(2\theta)} \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) (h^2 - k^2)$ . Dále zvolme takové difrakční maximum, aby rozštěpení bylo co největší, zároveň ale mělo ještě dostatečnou intenzitu a nepřekrývalo se s ostatními maximy. Proto jsem zvolil difrakci 400 a 040. Na obrázku 4.17 můžeme vidět naměřená data pro sloučeninu  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  a simulaci, která využívá data z článku [41] a zohledňuje měřený profil pro náš vzorek. Vidíme, že difrakce 400 a 040 splývají na měřeném záznamu, lze tedy parametry  $a$  a  $b$  považovat za stejné v kontrastu s měřením v literatuře.

Z předchozích úvah a měření vyplývá, že nízkoteplotní strukturu rodičovské sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  lze popsat stejnou prostorovou grupou jako nízkoteplotní strukturu rodičovské sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ . Tuto skutečnost dokládá i to, že měřené záznamy lze oindexovat pomocí této struktury, jak je ukázáno níže na obrázku 4.19.



Obrázek 4.17: Měřený a simulovaný záznam pro difrakce 400 a 040 s využitím dat z článku [41].

### 4.3.2 Měření nízkoteplotní práškové rentgenové difrakce

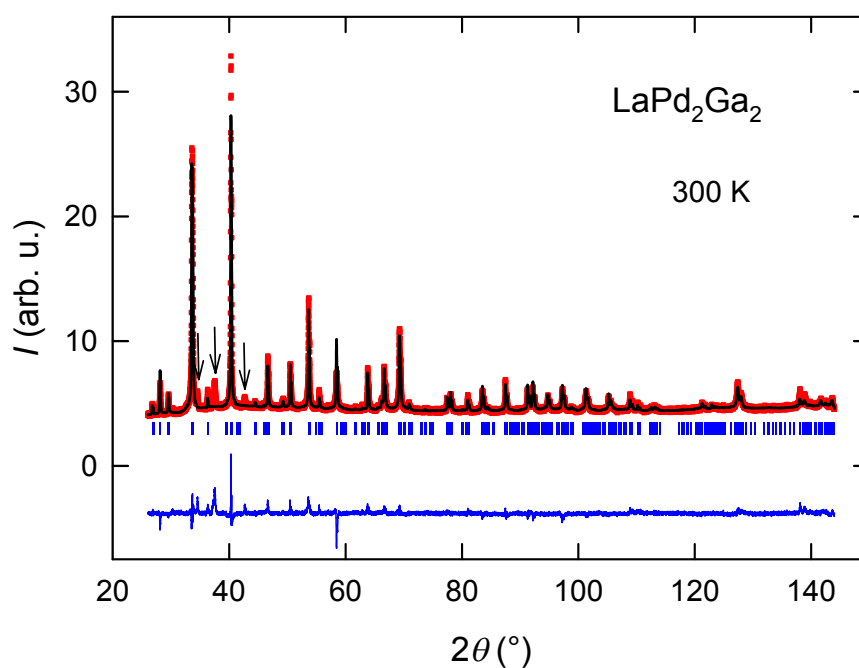
Měření bylo prováděno během ohřevu. Vzorek byl ochlazen na nejnižší teplotu, a poté byly měřeny jednotlivé teplotní záznamy. Záznamy byly vypřesněny pomocí programu FullProf [42]. Jelikož nebylo možné přesně nastavit vertikální vysunutí vzorku, byla hodnota parametru zohledňující tuto experimentální korekci větší, než je obvyklé. Navíc tato hodnota koreluje při vypřesňování s mřížovými parametry. Teplotní závislost parametru zohledňující vysunutí vzorku by měla být velmi malá. Při opakovaných měřeních na stejném materiálu a pro různě dlouhé záznamy (interval  $2\theta$ ) byl rozptyl hodnot mřížových parametrů větší, než jaký uvádí program pouze z vypřesnění. Při zohlednění těchto podmínek je experimentální chyba větší, než uváděná programem FullProf, což je zohledněno v následujících výsledcích. V této práci jde ale hlavně o kvalitativní vývoj mřížových parametrů během přechodu.

#### 4.3.2.1 LaPd<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>

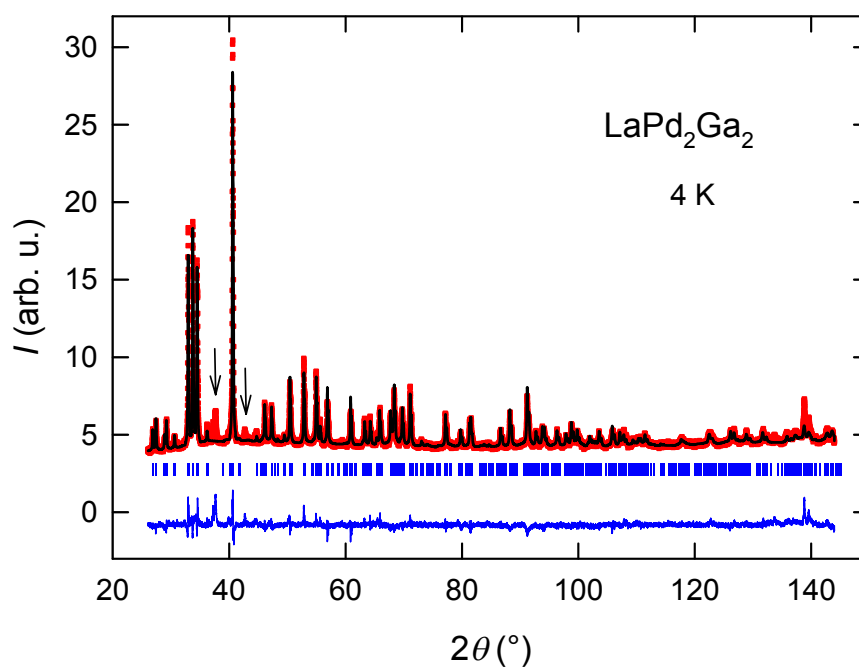
Na obrázku 4.18 je zobrazen práškový záznam měřený za pokojové teploty pro polykrystalický materiál LaPd<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>. Záznam byl vypřesněn pomocí strukturního typu CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Šipky znázorňují přítomnost malého množství cizí fáze, kterou se bohužel nepodařilo určit, protože jsou v záznamu od této fáze zřetelně pozorovatelná pouze tři difrakční maxima.

Na obrázku 4.19 je zobrazen práškový záznam měřený ve 4 K na stejné sloučenině. Záznam je vypřesněn pomocí struktury popsané v tabulce 4.6. Černé šipky znázorňují stejně jako u pokojové teploty cizí fázi.

Nyní se zaměříme podrobněji na oblast teplot v blízkosti fázového přechodu. Pro přehlednost vyberme difrakci 400 a 040 v nízkoteplotním popisu (základní buňka grupy *Cmma*) a difrakci 220 vůči vysokoteplotnímu popisu (základní buňka grupy *P4/nmm*). Během přechodu dochází k rozštěpení difrakce 220 na dvě: 400 a

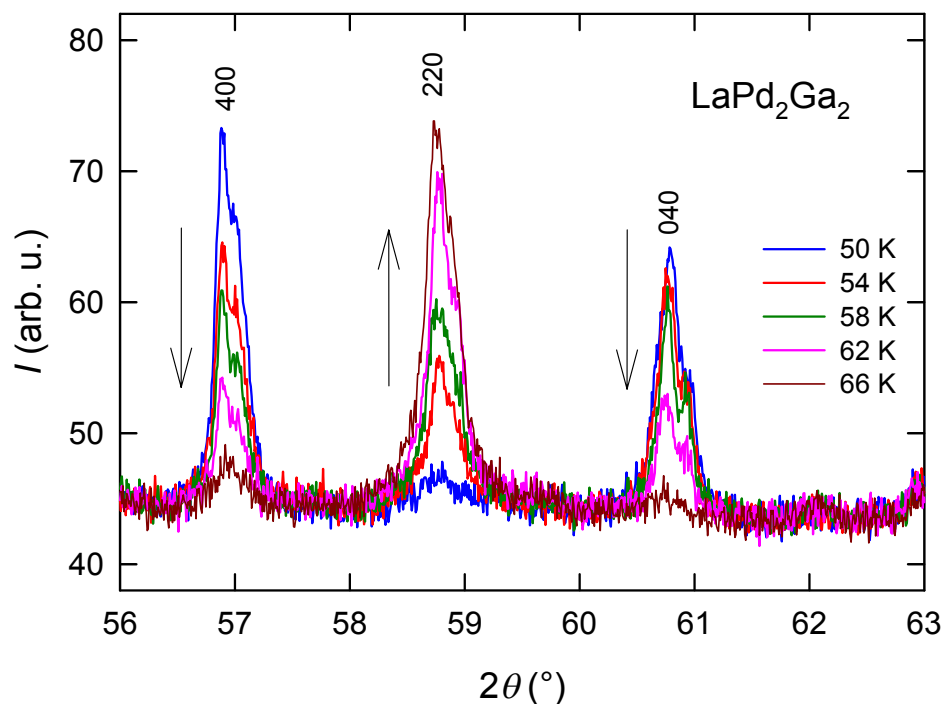


Obrázek 4.18: Záznam práškové difrakce na polykrystalu LaPd<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub> za pokojové teploty. Černá křivka značí simulovaný záznam, modrá rozdílovou křivku a modré úsečky znázorňují pozice difrakčních maxim. Další detaily jsou uvedeny v textu.



Obrázek 4.19: Záznam práškové difrakce na polykrystalu LaPd<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub> ve 4 K. Černá křivka značí simulovaný záznam, modrá rozdílovou křivku a modré úsečky znázorňují pozice difrakčních maxim. Další detaily jsou uvedeny v textu.

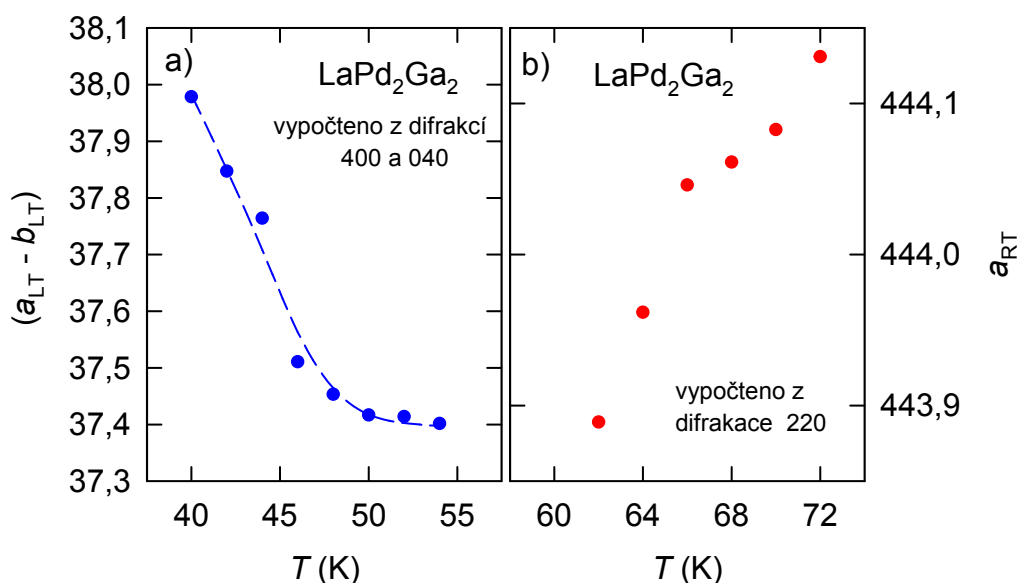
040. Tyto difrakce byly zvoleny tak, aby odrážely chování pouze v bazální rovině, zároveň aby rozštěpení difrakčních maxim způsobené přechodem bylo co největší, a aby se nepřekrývaly s jinými difrakčními maximy. Tato poslední podmínka není úplně splněna. V blízkosti difrakce 220 je i difrakce 314 (vůči nízkoteplotní struktuře), podobná situace je pro difrakce 040 a 134. Ovšem uvážíme-li teoreticky vypočtený poměr intenzit, v prvním případě 95,7 : 0,3 a v druhém 60,9 : 0,3, můžeme tyto difrakce zanedbat. Pro přehlednost nejsou v obrázku 4.20 zobrazeny.



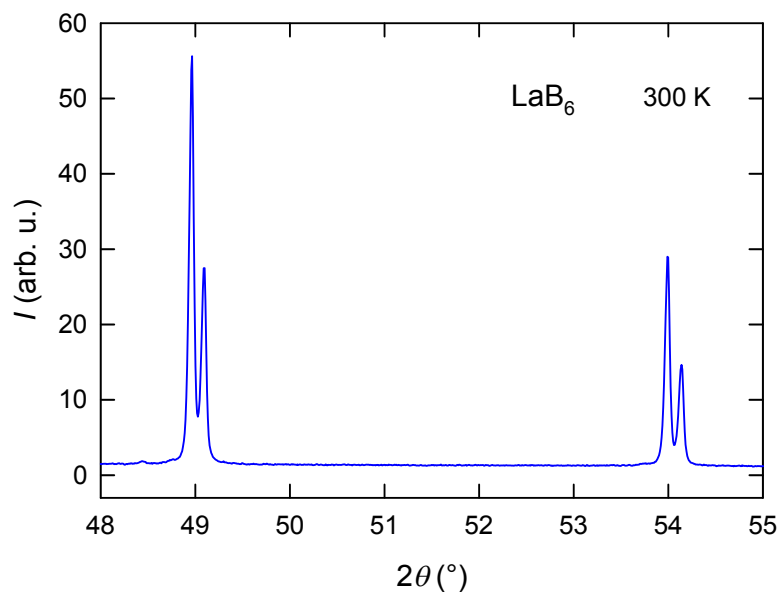
Obrázek 4.20: Teplotní vývoj difrakčních maxim 400, 040, 220 polykrystalu  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ . Šipky znázorňují vývoj velikostí těchto maxim při zvyšování teploty. Další detaily jsou uvedeny v textu.

Pokud by byl přechod skokový, měli bychom pozorovat, jak při jisté teplotě difrakce 220 zmizí, a místo ní se objeví dvě difrakční maxima 400 a 040. Na obrázku 4.20, ale vidíme, že difrakce 220 příslušející vysokoteplotní struktuře postupně roste, zatímco píky příslušející difracím od nízkoteplotní struktury postupně zanikají s rostoucí teplotou. Oblast koexistence vysokoteplotní a nízkoteplotní fáze je přibližně 20 K a to od 48 K do 70 K.

Vzájemná pozice difrací 400 a 040 nám s využitím Braggovy rovnice umožňuje spočítat rozdíl krystalografických parametrů  $a$  a  $b$ . Hodnota tohoto rozdílu není opravena o experimentální vlivy, jako je například vysunutí vzorku a další. V tento okamžik nám však nejde o přesné hodnoty, ale jen o kvalitativní chování, a proto na obrázku 4.21 nejsou v grafech uvedeny jednotky. Z obrázku 4.21 části a) můžeme vidět, že v oblasti, kde spolu začínají obě fáze koexistovat (přibližně 48 K), se stává závislost rozdílu konstantní. Obdobným způsobem můžeme sledovat chování difrakce 220 část b), která koresponduje s mřížovým parametrem  $a$  vysokoteplotní struktury. Ten však vykazuje naopak stále rostoucí charakter s rostoucí teplotou, viz obrázek.

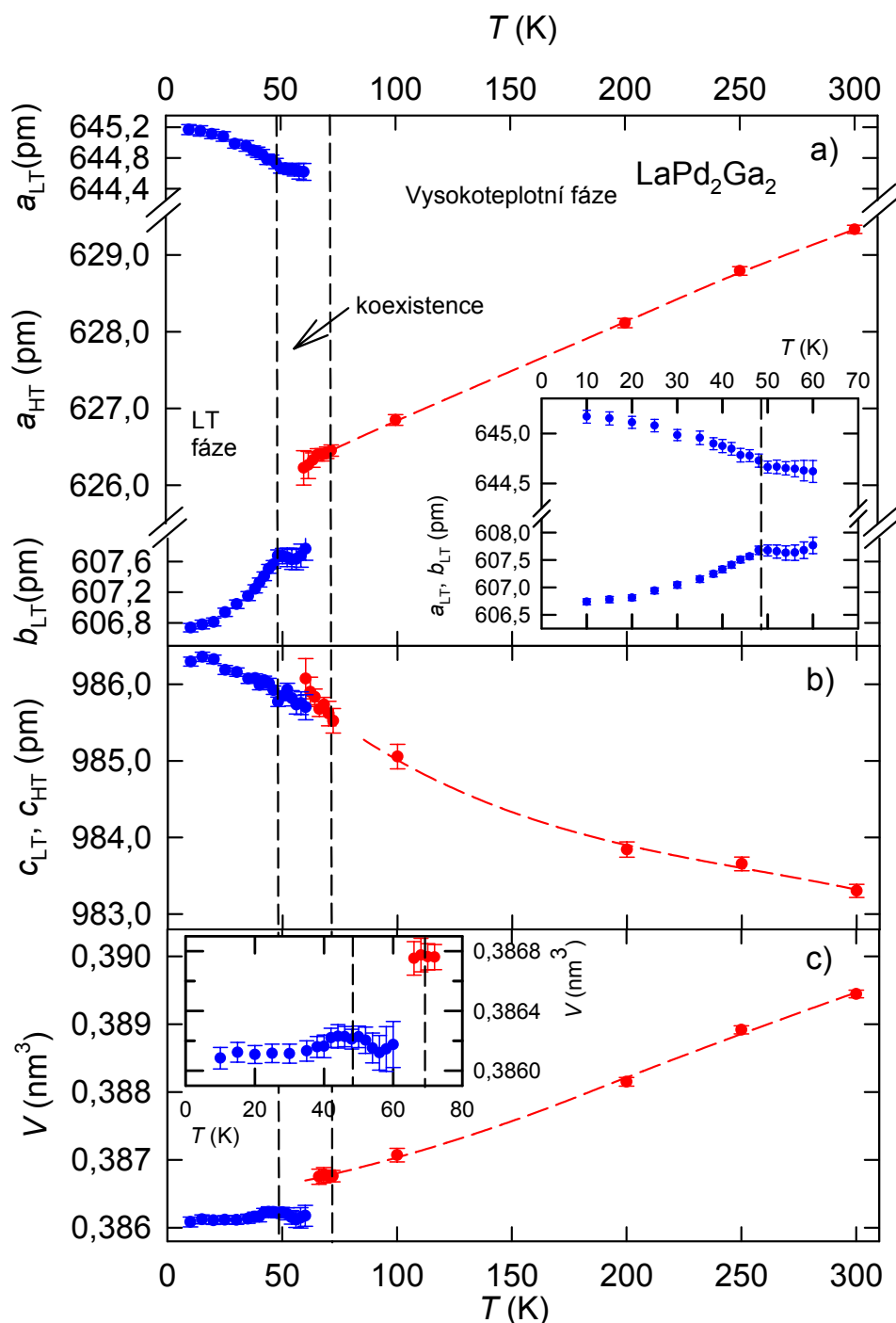


Obrázek 4.21: Část a) rozdíl mřížových parametrů  $a - b$  pod strukturálním přechodem, část b) mřížový parametr  $a$  nad strukturálním přechodem. Další detaily jsou uvedeny v textu.



Obrázek 4.22: Rozlišovací funkce užívaného difraktometru D500.

Během strukturální transformace může docházet ke vzniku pnutí v materiálu, dvojčatění, vzniku vrstevných chyb. Pnutí způsobuje rozšíření difrakčních profilů a vrstevné chyby zase asymetrii. Skutečnost, že k některým těmto jevům nejspíše dochází, je patrná na obrázku 4.20, kde je vidět, že profil difrakčních maxim není ideální, viz srovnání s difrakčním profilem měřeném na standardu  $\text{LaB}_6$ , viz obrázek 4.22, na kterém můžeme vidět rozlišovací funkci difraktometru. Toto vede ke zhoršení shody simulovaného záznamu a měřených dat, a následně ke

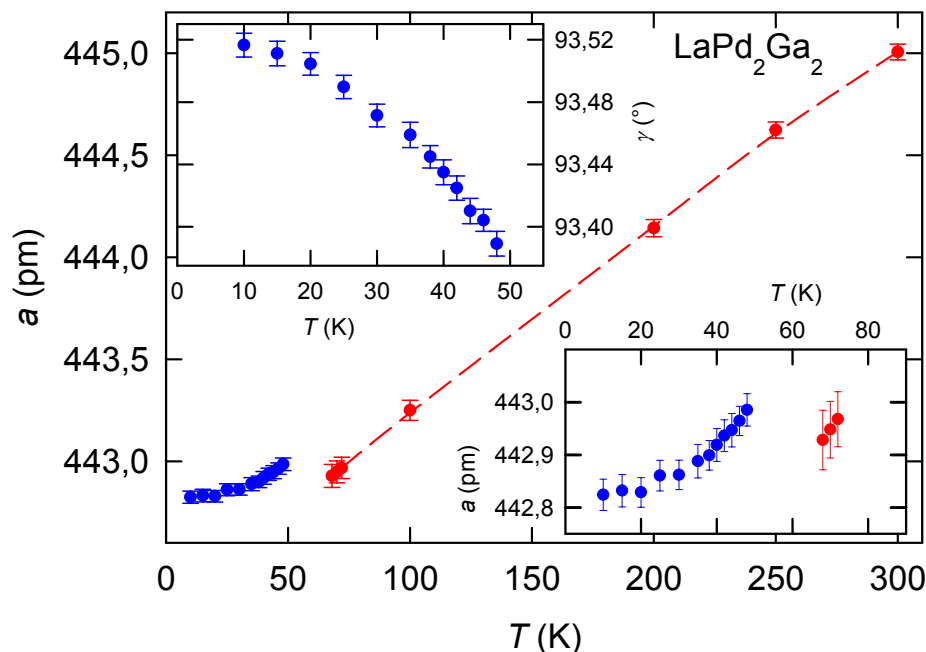


Obrázek 4.23: Teplotní vývoj mřížových parametrů polykrystalického materiálu  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  (popis pomocí základní buňky grupy  $Cmma$ ).

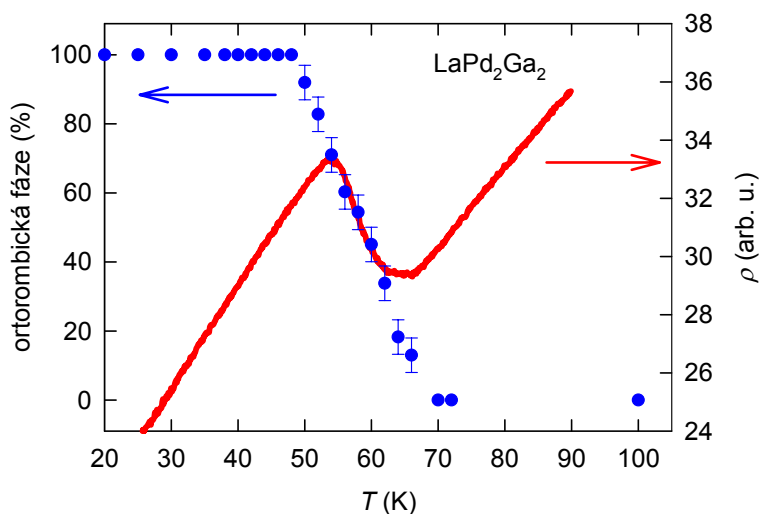
zvětšení chyby krystalografických parametrů v oblasti koexistence, viz. obrázek 4.23. Podrobné studium strukturních poruch, ke kterým dochází během strukturního přechodu, není předmětem této práce. Bylo by vhodné ho provádět na kvalitnějších (monokrystalických) materiálech.

Na obrázku 4.23 je znázorněn vývoj mřížových parametrů sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  a objemu základní buňky v celém měřeném teplotním oboru, popis je volen v grupě  $Cmma$  (tabulka 4.6). Můžeme pozorovat, že v oblasti koexistence se mřížové parametry  $a$  a  $b$  již moc nemění (což koresponduje s diskusí výše a obrázkem 4.21).

Nad fázovou transformací je závislost mřížového parametru  $a$  rostoucí a téměř lineární. Mřížový parametr  $c$  naopak s rostoucí teplotou klesá, a případná nespojitost tohoto parametru během fázového přechodu je velmi malá v rámci chyby. V části c) pak můžeme vidět vývoj objemu základní buňky, který klesá s klesající teplotou a během přechodu vykazuje nespojitost. Ve vysokoteplotní fázi je pokles



Obrázek 4.24: Teplotní vývoj mřížových parametrů v bazální rovině polykrystalického materiálu  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  (popis pomocí základní buňky grupy  $P4/nmm$  s uvolněným úhlem  $\gamma$ ).



Obrázek 4.25: Teplotní závislost měrného elektrického odporu v okolí strukturního přechodu (červená křivka) a teplotní závislost hmotnostní koncentrace nízkoteplotní fáze.

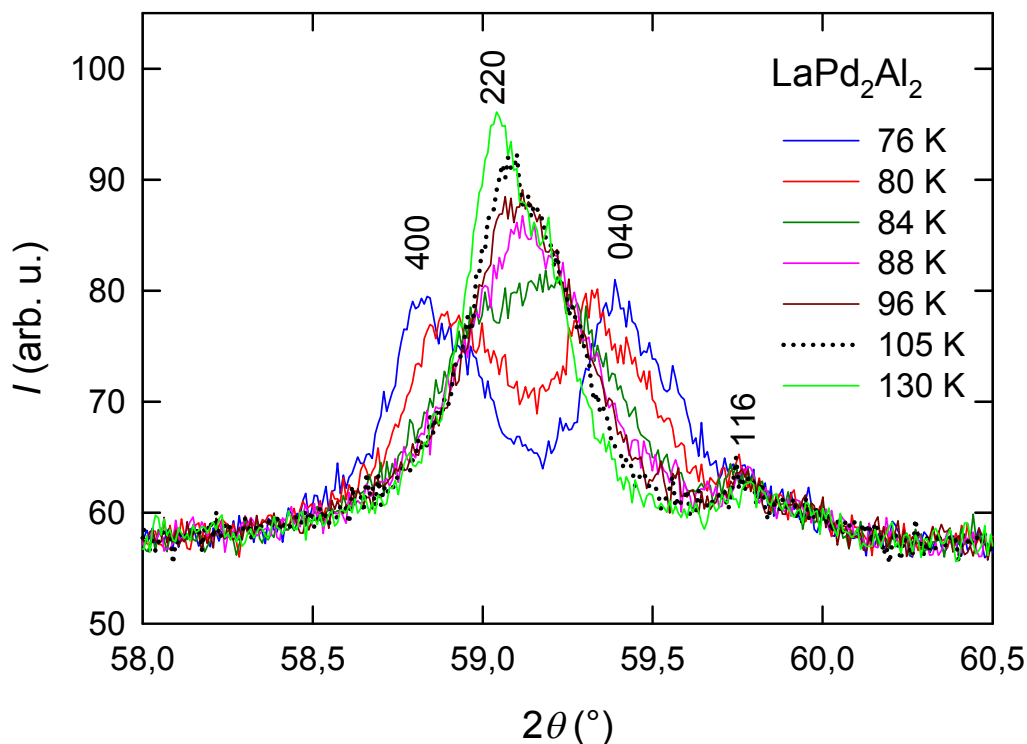
objemu rychlejší než v nízkoteplotní fázi.

K lepšímu náhledu, co se během strukturního přechodu odehrává v bazální rovině, je možné zvolit popis struktury vůči základní buňce vysokoteplotní struktury (grupy  $P4/nmm$ ), avšak s volným parametrem  $\gamma$ . Obrázek 4.24 zobrazuje v tomto popisu část a) obrázku 4.23, část b) obrázku 4.23 je shodná a objem základní buňky (část c)) se liší pouze o faktor 2. Na obrázku 4.24 vidíme, že parametr  $a$  klesá a během přechodu vykazuje nespojitost. Na vloženém grafu je ukázán teplotní vývoj úhlu  $\gamma$  v bazální rovině, pro přehlednost je zobrazena pouze oblast po přechodu, před přechodem je  $\gamma \equiv 90^\circ$ . Úhel  $\gamma$  se tedy během přechodu skokově mění z  $90^\circ$  na  $93,3^\circ$ , a dále během chlazení ještě roste o  $0,13^\circ$ .

Na závěr uvedme ještě teplotní závislost hmotnostní koncentrace nízkoteplotní fáze (určené pomocí programu Fullprof FullProf [42]) v porovnání s teplotní závislostí měrného elektrického odporu, viz obrázek 4.25. Z grafu je patrné, že anomálie elektrického odporu odpovídá strukturnímu přechodu, a že inflexní bod přibližně koresponduje s teplotou, kdy je podíl fází 50 % : 50 %.

#### 4.3.2.2 $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$

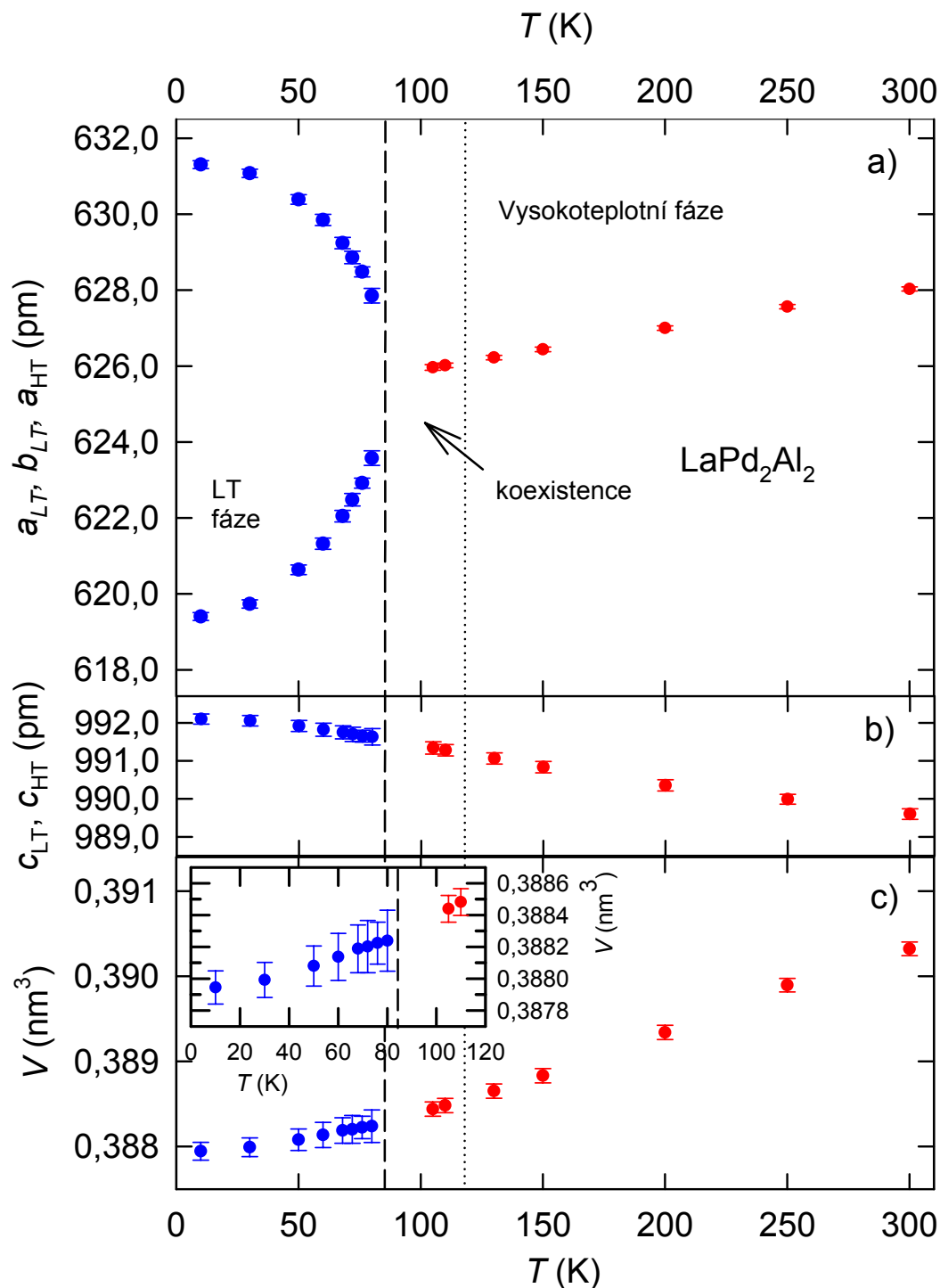
Vyhodnocení probíhalo obdobným způsobem jako v případě sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  (podrobnosti v oddílu 4.3.2.1). V případě tohoto materiálu prášková difrakce neodhalila přítomnost cizí fáze. Nízkoteplotní fáze obou rodičovských sloučenin jsou izostrukturní. Rozdílnost však spočívá ve velikosti rozštěpení difrakčních



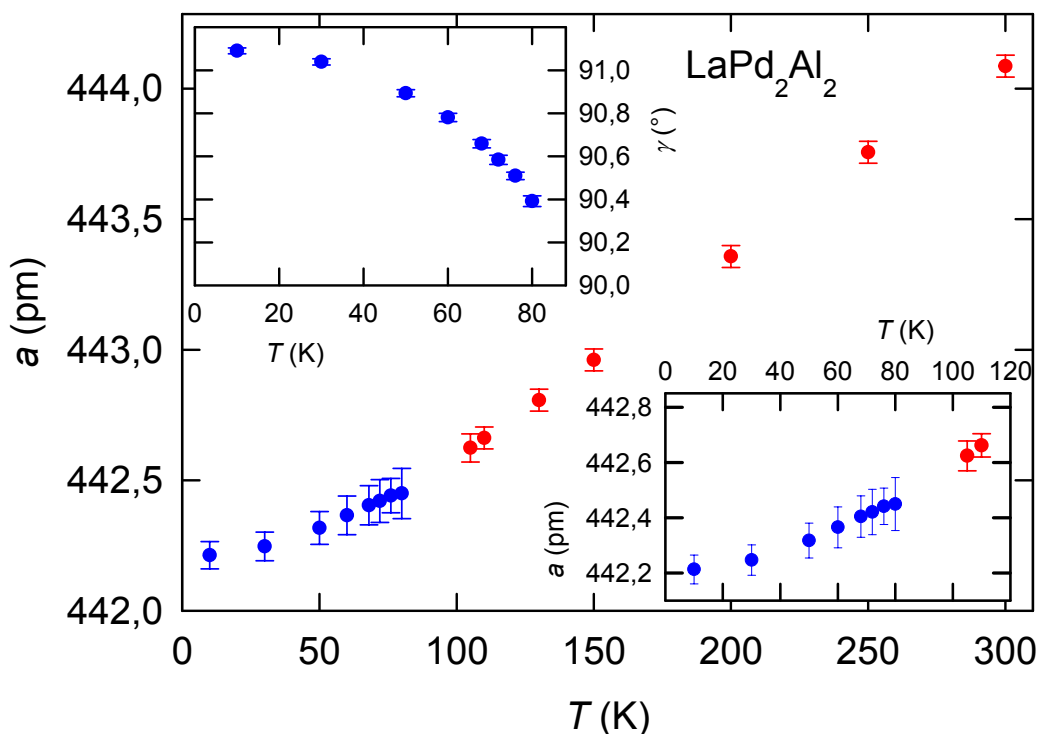
Obrázek 4.26: Teplotní vývoj difrakčních maxim 400, 040, 220. Difrakce 220 je vztažena k základní buňce grupy  $P4/nmm$  a difrakce 400, 040, 116 jsou vztaženy k základní buňce grupy  $Cmma$ . Další detaily jsou uvedeny v textu.



maxim při přechodu, které je daleko menší. Tato skutečnost brání přesnému stanovení intervalu koexistence fází (za předpokladu, že přechod probíhá obdobným způsobem jako u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ ). Z teplotního vývoje difrakcí 400 a 040, viz obrázek 4.26, však můžeme soudit, že způsob transformace je podobný: Difrakce 400 a 040 se k sobě přibližují až do teploty 84 K, poté se jejich pohyb zastaví a dochází k růstu difrakce 220, který je velmi pomalý a od 130 K je již jeho velikost konstantní.



Obrázek 4.27: Teplotní vývoj mřížových parametrů polykrystalického materiálu  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  (popis pomocí základní buňky grupy  $Cmma$ ).



Obrázek 4.28: Teplotní vývoj mřížových parametrů v bazální rovině polykrystalického materiálu  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  (popis pomocí základní buňky grupy  $P4/nmm$  s uvolněným úhlem  $\gamma$ ).

S přesností lze stanovit pouze počátek koexistence obou fází při 84 K (myšleno při ohřívání). Teplotu, kdy spolu fáze přestávají koexistovat, je obtížné určit. Jistým vodítkem je velikost difrakce 220, která by se při normálním teplotním vývoji měla s rostoucí teplotou snižovat, takže dokud roste, lze usuzovat, že spolu fáze koexistují. Problém však nastává v tom, že tento předpoklad platí jen za podmínky, že parametry difrakčních profilů jsou během přechodu stejné, což ale není s největší pravděpodobností splněno. Za této situace lze teplotu 130 K považovat za horní odhad konce koexistence fází.

Na obrázku 4.27 je znázorněn teplotní vývoj mřížových parametrů sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ , popis je volen vůči základní buňce grupy  $Cmma$  (tabulka 4.6). Čárkovaná čára označuje začátek koexistence fází, který lze rozumně stanovit, tečkovaná čára označuje pouze odhad konce koexistence fází, viz diskuze výše. Chování parametrů je obdobné jako u rodičovské sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ , jen diskontinuita v objemu je daleko menší – přibližně  $0,2 \text{ \AA}^3$ . Diskontinuita v parametru  $c$  je taktéž velmi malá. Pro úplnost uveďme popis vůči základní buňce grupy  $P4/nmm$ , viz obrázek 4.28. Zde je dobře vidět, že během přechodu se úhel  $\gamma$  skokově změní z  $90^\circ$  na  $90,4^\circ$ , během dalšího ochlazování ale ještě vzroste o  $0,7^\circ$ .

## 5. Diskuze

Shrňme nejprve výsledky nízkoteplotní rentgenové difrakce, a poté diskutujeme, jak se strukturní transformace projevuje v objemových měřeních.

### 5.1 Strukturní transformace ve sloučenině $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$

Teplotní závislost objemu u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  vykazuje nespojité chování během strukturního přechodu. Na základě této diskontinuity můžeme tento strukturní přechod označit jako přechod prvního druhu. Během přechodů prvního druhu se spotřebovává, či uvolňuje latentní teplo. Pokud je dodávání tepla dostatečně pozvolné (v závislosti na tepelné vodivosti vzorku), mělo by se toto teplo spotřebovávat a teplota vzorku by měla zůstat po určitý čas konstantní, než dojde opět k jejímu růstu. Z toho vyplývá, že jednotlivé fáze spolu při ohřevu po určitý čas koexistují, avšak při jedné konstantní teplotě. Na teplotní závislosti by se však přechod měl projevit jako skokový, případně může vykazovat hysterezi při ohřevu, či chlazení. Měření jednoho teplotního záznamu trvalo 2,5 h, což je dostatečný čas k tomu, aby se případná fázová hranice rozšířila do celého objemu. Během jednoho záznamu tedy můžeme pozorovat koexistenci fází. Námi pozorovaná koexistence se však odehrávala v nemalém teplotním intervalu (např. 20 K u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ ), nejedná se tedy o jeden přechod, nýbrž o sadu fázových přechodů prvního druhu. V současné době byl na KFKL proveden teoretický výpočet celkové energie obou fází (neuvažuje kmity mříže, tedy jakoby při „0 K“) a jako stabilnější vychází nízkoteplotní struktura, což koresponduje s měřením. Rozdíl celkové energie vysokoteplotní a nízkoteplotní fáze je jen velmi malý, například u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  je 240 K a u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  je 95 K, což odpovídá tomu, že se jedná pouze o malé porušení předchozí symetrie. A právě tento malý energetický rozdíl mezi strukturami může vést k tomu, že přechod je silněji ovlivněn nedokonalostmi mříže, jakou jsou vakance, intersticiální polohy a substituční poruchy, které mohou snadno vzniknout, protože tranzitivní kov a p-prvek obsazují stejné Wyckoffovy polohy. Tyto poruchy pak mohou vést ke vzniku teplotního intervalu, kde dochází ke strukturní transformaci podle lokálního mikroskopického složení.

Strukturní přechod se tedy v objemových měřeních nebude projevovat skokem, ale jistým intervalem teplot, po který budou měřené vlastnosti odpovídat poměrnému zastoupení vysokoteplotní a nízkoteplotní fáze. Toto je dobře pozorovatelné na obrázku 4.25. Za pozici přechodu lze považovat teplotu, během níž je zastoupení obou fází stejné. Tato teplota odpovídá v měření měrného elektrického odporu u této sloučeniny přibližně inflexnímu bodu. Obecně však není teplota přechodu z objemových měření dobře určitelná.

Námi naměřené výsledky a jejich interpretace však ne zcela nekorespondují s předchozí literaturou [41]. Zde byl strukturní přechod označen jako přechod druhého druhu a oblast teplotní koexistence nízkoteplotní a vysokoteplotní fáze nebyla zde diskutována ani zmíněna. Určená teplota přechodu nicméně spadá do intervalu koexistence fází určeného z našich měření. Dále je zde nízkoteplotní

struktura označena za triklinickou, a je popsána vůči základní buňce vysokoteplotní struktury, u které jsou uvolněny všechny mřížové parametry. Z našich měření však vyplývá, že tuto nízkoteplotní strukturu lze popsat, obdobně jako u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ , pomocí ortorombické grupy  $Cmma$ . Tedy vůči základní buňce vysokoteplotní struktury se nízkoteplotní struktura odlišuje pouze velikostí úhlu  $\gamma$  v bazální rovině,  $\gamma \neq 90^\circ$ .

## 5.2 Strukturální transformace ve sloučenině $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$

Přestože je nízkoteplotní struktura sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  stejná jako u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ , je diskontinuita mřížových parametrů a objemu velmi malá, menší než je chyba měření. Hlavní rozdíl nízkoteplotních fází spočívá ve velikosti diskontinuity úhlu  $\gamma$  během fázového přechodu. U  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  činí  $3,4^\circ$  a u  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  je pouze  $0,4^\circ$ . Naopak existence této předpokládané diskontinuity naznačuje, že i přes nemožnost stanovení přesné horní hranice koexistence fází a prokázání skokové změny objemu, je mechanismus přechodu u obou sloučenin stejný, a že i tento strukturální přechod je prvního druhu. Tuto tezi podporuje i přítomnost latentního tepla naměřeného během strukturálního přechodu u monokrystalu  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ , kde je skoková změna úhlu  $\gamma$  srovnatelná, viz předchozí literatura [39]. Ačkoliv měření nízkoteplotní neutronové difrakce bylo prováděno taktéž na polykrystalických vzorcích, je zde strukturální přechod interpretován jako bodový a mřížové parametry jako spojité, což naše měření nepotvrzují.

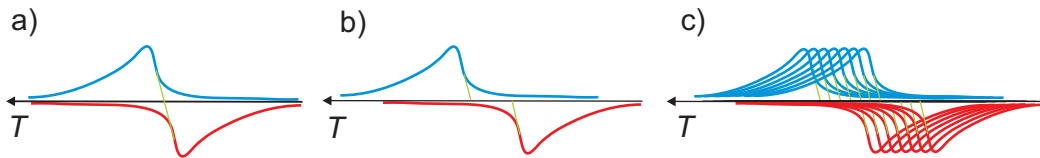
## 5.3 Monokrystal $\text{CePd}_2\text{Al}_2$

Měření teplotní závislosti susceptibility podél jednotlivých krystalografických směrů a v různých magnetických polích ukazuje na antiferomagnetické uspořádání až do 1 T. Ve větších polích ve směru [100] dochází ke změně z typického chování pro antiferomagnet na chování typické spíše pro feromagnetické uspořádání. Tato změna koresponduje s metamagnetickým přechodem pozorovaným podél tohoto přechodu na magnetizační křivce okolo 2 T, viz obrázek 4.5. Porušení (změnu), antiferomagnetického uspořádání naznačuje také drobná změna chování měrné tepelné kapacity v poli 3 T v okolí magnetického přechodu. Nezávislost střídavé susceptibility na frekvenci ukazuje, že magnetické uspořádání je dlouhodosahové. Magnetická entropie v teplotě magnetického přechodu je menší než předpokládaná hodnota  $R \ln 2$ . Toto lze chápat jako důsledek soutěže mezi výměnnou interakcí RKKY a Kondo interakcí, což by se mohlo projevit posunem magnetické entropie do vyšších teplot.

Strukturální přechod je pozorovaný na všech objemových měřeních, a to zcela zřetelně, oproti předchozím výsledkům v literatuře prováděných na polykrystalických materiálech. Přechod je sice ostrý, ale odehrává se přibližně na intervalu 3 K, který vzhledem k difrakčním experimentům můžeme chápat jako oblast koexistence obou fází. V případě magnetické susceptibility dochází k poklesu pro směr [001], a pro směr [100] zase k nárůstu susceptibility během přechodu. Působení magnetického pole do 3 T tuto pozici neovlivňuje. Z časové závislosti teploty při ohřívání konstantním výkonem bylo potvrzeno, že se jedná o přechod

prvního druhu. Anomálie v měrné tepelné kapacitě spojená se strukturním přechodem a měřená standardní metodou nemá poté realistický tvar. Realistický tvar odráží teprve křivka obdržena logaritmickou derivací, viz obrázek 4.10, na kterém je vidět, že maximum má vnitřní strukturu, kterou lze připsat koexistenci jednotlivých fází.

Teplotou fázových přechodů bývá označován nástup anomálie v měrné tepelné kapacitě. Všimneme-li si nástupu přechodu při ohřevu a při chlazení, viz obrázek 4.9 a), vidíme, že přechod při chlazení začíná dříve než při ohřevu, což je překvapující. To, že se jedná skutečně o vlastnost vzorku, dokládá měření na obrázku 4.9 b), kde je zobrazen přechod druhého druhu, který by se měl odehrávat při jedné teplotě. Pozorujeme však, že při chlazení je o něco níže než při ohřevu. Toto je způsobeno pravděpodobně tím, že teploměr je sice v blízkosti vzorku, ale může při chlazení ukazovat teplotu již o trochu nižší než má vzorek. Experimentální vliv má tedy opačný charakter, než který pozorujeme u strukturního přechodu. Tuto anomální hysterezi u strukturního přechodu lze vysvětlit opět intervalem koexistence fází: Představíme-li si, že přechod je složen z několika strukturních přechodů, viz ilustrace 5.1, neporovnáváme pak počátky stejného přechodu, ale dvou „různých“ přechodů na začátku a na konci intervalu koexistence. Na první pohled se tak hystereze může zdát anomální.



Obrázek 5.1: Ilustrace pozice strukturního přechodu: a) bez hystereze, b) s hysterezí, c) několik strukturních přechodů v teplotním intervalu. Pozici přechodu (počátek) značí zelená čára.

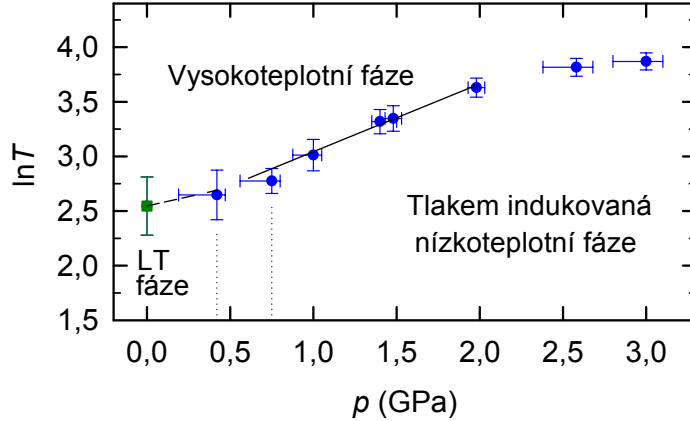
Anomálie v elektrickém odporu spojená se strukturním přechodem u monokrystalu  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  se projevuje jako náhlý pokles odporu, oproti polykrystalickému materiálu, kde nebyla pozice zřetelně pozorovatelná. Ačkoliv jsou nízkoteplotní struktury obou sloučenin izostrukturní (liší se jenom velikostí úhlu  $\gamma$  v bazální rovině), tak odpor nízkoteplotních fází se chová rozdílně. U sloučeniny  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  během přechodu klesá, a naopak u sloučeniny  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  narůstá, z čehož lze usuzovat, že závislost odporové křivky u nízkoteplotních fází není monotónní funkcí úhlu  $\gamma$ . Tvar anomálie v elektrickém odporu naznačuje, jak velká distorze v úhlu  $\gamma$  u materiálu je.

Právě anomálie v elektrickém odporu nám umožňuje sledovat vývoj fázové hranice za působení hydrostatického tlaku. Jelikož se jedná o fázový přechod prvního druhu, popisuje tlakovou závislost Clausis-Clapeyronova rovnice vztah 1.16. Z předpokladu, že jsou latentní teplo a diskontinuita v objemu fází nezávislé na tlaku, dostaneme integraci závislost:

$$\ln T = \frac{(\Delta v)}{q} p + h, \quad (5.1)$$

kde  $h$  značí bezrozměrnou konstantu. Na obrázku 5.2 je překreslen fázový tlakový diagram 4.13, kde místo hodnoty  $T$  je vynesena hodnota  $\ln T$ . Vidíme, že tento předpoklad v celém tlakovém rozsahu 0 – 3 GPa není splněn, navíc dochází ke

změně nízkoteplotní struktury. Odhadneme-li alespoň směrnicí pro tlak menší než 0,6 GPa, viz čárkovaná přímka, dostáváme  $\frac{q}{\Delta v} \simeq 2,9 \cdot 10^9 \text{ J m}^{-3}$ . Z této hodnoty při znalosti latentního tepla  $q = 38 \text{ J mol}^{-1}$  můžeme dopočítat změnu v objemu při fázovém přechodu, který činí  $\Delta v \simeq -0,1 \text{ \AA}^3$ . Srovnáme tuto hodnotu se sloučeninou  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ , která je podle předchozí literatury nízkoteplotní struktury  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  nejbližší. Pro  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  je horní odhad diskontinuity  $0,6 \text{ \AA}^3$ , což řádově souhlasí s hodnotou určenou na základě tlakového experimentu.



Obrázek 5.2: Tlakový fázový diagram. Černá křivka značí lineární regresii se směrnicí  $\frac{q}{\Delta v} \simeq (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ J m}^{-3}$  a absolutním členem  $h = (2,42 \pm 0,03)$ . Zelený bod pochází z měření bez tlakové cely. Další detaily jsou uvedeny v textu.

Na závěr ještě diskutujeme podobnost anomálie v odporu u  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  pro tlakové body větší jak 0,6 GPa s anomálií typickou pro sloučeniny s větším obsahem Ga. Z tlakového fázového diagramu pro  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  vyplývá, že nízkoteplotní struktura s větší diskontinuitou úhlu  $\gamma$  je tlakově stabilní až do 3 GPa. Naopak u sloučeniny s malou diskontinuitou úhlu  $\gamma$  tlak způsobuje změnu nízkoteplotní struktury. Tato neznámá struktura by ovšem mohla odpovídat struktuře s větší diskontinuitou úhlu  $\gamma$ , jak naznačuje podobná anomálie v elektrickém odporu, a také skutečnost, že objem základní buňky je pro tuto strukturu menší. Tlakové působení vede ke zmenšení objemu základní buňky, což by následně vedlo ke zvětšení diskontinuity úhlu  $\gamma$  v bazální rovině.

## 5.4 Vzdálenosti atomů

Meziatomové vzdálenosti menší než  $5 \text{ \AA}$  jsou uvedeny v tabulce 5.1 v Příloze. Vyjma obecného vyjádření vzdáleností atomů pomocí mřížových parametrů, jsou zde vypočteny vzdálenosti pro teploty 300 K, 10 K, a také nad a pod strukturním přechodem. V tabulce není pro přehlednost vynesena chyba, která se u vypřesněných mřížových parametrů pohybuje okolo  $4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  u parametru  $a$  a okolo  $1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  u parametru  $c$ . Z tabulky je vidět, že nejkratší vzdáleností je vzdálenost  $T - X$  přibližně  $2,4 - 2,5 \text{ \AA}$ , což odpovídá přibližně kovalentnímu poloměru atomů a naznačuje kovalentní vazbu mezi těmito prvky. Dále následují vazby  $T - T$ ,  $X - X$ , poté vzestupně  $R - T$ ,  $R - X$  a  $R - R$ .

Obecně vazby  $T-X$  závisí pouze na mřížovém parametru  $c$  a frakční souřadnici  $z$ . Změna mřížových parametrů  $a$  a  $c$  je během strukturního přechodu oproti změně úhlu  $\gamma$  poměrně malá. To naznačuje, že by se vzdálenosti nezávisající na tomto úhlu měly měnit také poměrně málo. Z tabulky 5.1 však vyplývá, že je tato změna srovnatelná se změnou u ostatních vazeb. Toto je nejspíše způsobeno tím, že vazby závisí na frakční souřadnici  $z$ , která v difrakčním záznamu ovlivňuje pouze intenzitu difrakčních maxim, a je na rozdíl od mřížových parametrů poměrně obtížné ji vyhodnotit s dostatečnou přesností. Navíc, pokud se maxima během fázového přechodu překrývají, jsou tyto hodnoty zatíženy značnou chybou a přesné vyčíslení změny meziatomových vzdáleností během přechodu je obtížné proveditelné. Nelze tedy jednoznačně potvrdit, že během přechodu dochází ke změně převážně jen meziatomových vzdáleností závislých na úhlu  $\gamma$ , ačkoliv by se to z energetického hlediska zdálo velmi pravděpodobné. Nejsilnější kovalentní vazby by byly strukturním přechodem nejméně ovlivněny.

# Závěr

V této práci jsem se zabýval strukturní transformací ve sloučeninách  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  a  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ . Nízkoteplotní rentgenová difrakce potvrdila u obou sloučenin, že vysokoteplotní fázi je strukturní typ  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  s prostorovou grupou  $P4/nmm$  a že nízkoteplotní fázi sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  lze popsat pomocí grupy  $Cmma$ . U sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  nebyla potvrzena nízkoteplotní triklinická struktura, ale naopak bylo zjištěno, že ji lze popsat pomocí stejné prostorové grupy  $Cmma$  jako u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ , a obě nízkoteplotní struktury jsou tedy izostrukturní. Během strukturního přechodu vykazují mřížové parametry obou sloučenin skokové chování, a právě velikost skoku mřížových parametrů obě struktury odlišuje. U sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  je daleko menší, než u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ . Nespojitost teplotní závislosti objemu základní buňky a přítomnost latentního tepla dokazuje, že se jedná o fázové přechody prvního druhu. Strukturní transformace se neodehrává při jedné teplotě, ale v poměrně širokém teplotním intervalu (u sloučeniny  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2 \sim 20 \text{ K}$ ), během něhož spolu vysokoteplotní a nízkoteplotní fáze koexistují. Tento interval koexistence lze vysvětlit poměrně malým rozdílem v celkových energiích nízkoteplotní a vysokoteplotní fáze a nedokonalostmi vzorku. Bylo také potvrzeno, že nejkratší meziatomovou vzdáleností je vzdálenost  $T - X$  2,4 – 2,5 Å, která naznačuje kovalentní vazbu mezi těmito prvky.

Anomálie v měrném elektrickém odporu spojená se strukturním přechodem vykazuje opačné chování pro sloučeniny s menší diskontinuitou v mřížových parametrech, než pro sloučeniny s větší diskontinuitou. Aplikací vnějšího hydrostatického tlaku se strukturní fázová transformace posouvá u obou sloučenin  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  a  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  do vyšších teplot a pro sloučeninu  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  dochází při tlaku 0,6 GPa ke změně nízkoteplotní struktury, nejspíše na strukturu s větší diskontinuitou mřížových parametrů ( $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Ga}_2$ ). Naopak struktura s větší diskontinuitou v mřížových parametrech,  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$ , je v tlaku stálá až do 3 GPa.

Měření magnetizace podél jednotlivých směrů na monokrystalickém vzorku  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  ukazuje na velkou anizotropii mezi směrem v rámci bazální roviny a směrem na ni kolmém. Snadná osa magnetizace leží v bazální rovině. Podél obou krystalografických směrů dochází k metamagnetickému přechodu ve směru  $[100]$  při 2 T a  $v[001]$  při 4 T. Antiferomagnetický přechod byl pozorován při 2,6 K. Měření střídavé magnetické susceptibility prokázalo magnetické uspořádání na dlouhou vzdálenost.



# Seznam použité literatury

- [1] HAHN, T. *International Tables for Crystallography: Volume A-Space-Group Symmetry*. Dordrecht: Springer, 2005. ISBN: 0-7923-6590-9
- [2] VALVODA, V., M. POLCAROVÁ, P. LUKÁČ. *Základy strukturní analýzy*. Praha: Karolinum, 1992. ISBN 80-7066-648-X
- [3] HOLÝ, V. *Kinematická difrakce*. prezentace k přednášce: Struktura látek a strukturní analýza, 2014.
- [4] KITTEL, Ch. *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha: Academia, 1985.
- [5] ASHCROFT, N. W., N. D. MERMIN. *Solid State Physics*. United States of America: Brooks Cole, 1976. ISBN: 0-03-083993-9
- [6] KVASNICA, J. *Termodynamika*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965.
- [7] BASS, J., W. P. PRATT a P. A. SCHROEDER. The temperature-dependent electrical resistivities of the alkali metals. *Reviews of Modern Physics*. 1990, **62**(3), 645-744. DOI 10.1103/RevModPhys.62.645
- [8] DEKKER, A. J. Electrical Resistivity of Metals and Alloys Containing Localized Magnetic Moments. *Journal of Applied Physics*. 1965, **36**(3), 906-912. DOI 10.1063/1.1714260
- [9] GRATZ, E., M. J. ZUCKERMANN. Transport Properties of Rare Earth Intermetallic compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1982, **29**, 181-191. DOI 10.1016/0304-8853(82)90238-4
- [10] GOPAL, E. S. R. *Specific Heats at Low Temperatures*. London: Heywood Books, 1966.
- [11] HAVRÁNEK, A. *Klasická mechanika II - Kontinuum*. Praha: Karolinum, 2003. ISBN 80-246-0627-5
- [12] BROŽ, J., V. Roskovec, M. Valouch. *Fyzikální a matematické tabulky*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1980.
- [13] QUANTUM DESIGN. *Physical Property Measurement System: AC Transport Option User's Manual*. Pharos – The Quantum Design Digital Library, 2003, [2015]. <http://www.qdusa.com/pharosindex/>. Díl: 1584-100, D-1.
- [14] FUJIWARA, N., T. MATSUMOTO, K. KOYAMA-NAKAZAWA, A. HISADA, Y. UWATOKO. Fabrication and efficiency evaluation of a hybrid NiCrAl pressure cell up to 4 GPa. *Review of Scientific Instruments*. 2007, **78**, 073905. DOI 10.1063/1.2757129
- [15] YOKOGAWA, K., M. MURATA, H. YOSHINO, S. AOYAMA. Solidification of high-pressure medium Daphne 7373. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2007, **46**(6A), 3636-3639. DOI 10.1143/JJAP.46.3636

- [16] MURATA, K., H. YOSHINO, Ho YADAV, Y. HONDA, N. SHIRAKAWA. Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium, Daphne 7373. *Review of Scientific Instruments*. 1997, **68**(6), 2490-2493. DOI 10.1063/1.1148145
- [17] EREMETS, M. I. *High Pressure Experimental methods*. New York: Oxford University Press, 1996. ISBN: 0-19-856269-1
- [18] QUANTUM DESIGN. *Physical Property Measurement System: Heat Capacity Option User's Manual*. Pharos – The Quantum Design Digital Library, 2004, [2015]. <http://www.qdusa.com/pharosindex/>. Df: 1085-150, H-1.
- [19] LASHLEY, J. C., M. F. HUNDLEY, A. MIGLIORI, J. L. SARRAO, P. G. PAGLIUSO, T. W. DARLING, M. JAIME, J. C. COOLEY, W. L. HULTS, L. MORALES, D. J. THOMA, J. L. SMITH, J. BOERIO-GOATES, B. F. WOODFIELD, G. R. STEWART, R. A. FISHER, N. E. PHILLIPS. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system. *Cryogenics*. 2003, **43**(6), 369-378. DOI 10.1016/S0011-2275(03)00092-4
- [20] STEGLICH, F., J. AARTS, C. D. BREDL, W. LIEKE, D. MESCHEDÉ, W. FRANZ, H. SCHÄFER. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *The American Physical Society*. 1979, **43**(25), 1892-1896. DOI 10.1103/PhysRevLett.43.1892
- [21] SHEIN, I. R. Stability, structural, elastic, and electronic properties of polymorphs of the superconducting disilicide YIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physica B*. 2011, **406**, 3525-3530. DOI 10.1016/j.physb.2011.04.046
- [22] JOHRENDT, D., C. FELSER, O. JEPSEN, O. K. ANDERSEN, A. MEWIS, J. ROUXEL. LMTO Band Structure Calculations of ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Type Transition Metal Compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 1997, **130**, 254-265. DOI 10.1006/jssc.1997.7300
- [23] OZAWA, T. C., S. J. KANG. Balls&Sticks: easy-to-use structure visualization and animation program. *Journal of Applied Crystallography*. 2004, **37**, 679. DOI 10.1107/S0021889804015456
- [24] ZHENG, C. Bonding and Dynamics of the ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> Type Main Group Solids: A Monte Carlo Simulation Study. *Journal of the American Chemical Society*. 1993, **115**, 1047-1051. DOI 10.1021/ja00056a032
- [25] GHADRAOUI, E. H. EL., J. Y. PIVAN, R. GUÉRIN, O. PENA, J. PADIOU, M. SERGENT. Polymorphism and Physical Properties of LnNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Compounds (Ln = La → Gd). *Materials Research Bulletin*. 1988, **23**, 1345-1354. DOI 10.1016/0025-5408(88)90123-7
- [26] SELSANE, M., N. LEBAIL, N. HAMD AOUI, J. P. KAPPLER, H. NOEL, J. C. ACHARD, C. GODART. Structural, Magnetic and Valence Properties of CeM<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (M = Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt). *Physica B*. 1990, **163**(1-3), 213-215. DOI 10.1016/0921-4526(90)90171-P

- [27] PLESSIS, P. de V. du, A. BARAN, T. GERMISHUYSE, R. P. GERS, C. ESTERHUYSE, J. L. van HEERDEN, P. J. van GREUNEN, A. M. STRYDOM. Annealing studies on the heavy-fermion materials  $CeM_2Sn_2$ . *Physica B*. 1993, **186-188**, 487-490. DOI 10.1016/0921-4526(93)90612-A
- [28] HIEBL, K., C. HORVATH, P. ROGL. Magnetic behaviour of ternary silicides  $CeT_2Si_2$  ( $T \equiv Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt$ ) and boron substitution in  $Ce\{Ru, Os\}_2Si_{2-x}B_x$ . *Journal of the Less Common Metals*. 1986, **117**, 375-383. DOI 10.1016/0022-5088(86)90063-9
- [29] MATAR, S. F., R. PÖTTGEN, B. CHEVALIER. Electronic structure and chemical bonding of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $CeIr_2Si_2$  intermediate valence compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012, **186**, 81-86. DOI 10.1016/j.jssc.2011.11.041
- [30] TAKABATAKE, T., T. TANAKA, Y. BANDO, H. FUJII, N. TAKEDA, M. ISHIKAWA, I. OGURO. Magnetic and structural transitions in  $CeRh_2Sb_2$ . *Physica B*. 1997, **230-232**, 223-225. DOI 10.1016/S0921-4526(96)00653-9
- [31] ŚLEBARKI, A., J. PIERRE, K. KACZMARSKA. Structural properties of  $CeNi_2Sn_2$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995, **140-144**, 893-894. DOI 10.1016/0304-8853(94)01413-2
- [32] MATHUR, N. D., C. D. FROST.  $CeIr_2Ge_2$ , a new heavy fermion compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994, **215**, 325-328. DOI 10.1016/0925-8388(94)90861-3
- [33] BEYERMANN, W. P., M. F. HUNDLEY, P. C. CANFIELD, J. D. THOMPSON, M. LATROCHE, C. GODART, M. SELSANE, Z. FISK, J. L. SMITH. Competing interactions in the heavy-electron antiferromagnets  $CeM_2Sn_2$  ( $M = Ni, Ir, Cu, Rh, Pd, \text{ and } Pt$ ). *Physical Review B*. 1991, **43**(16), 325-328. DOI 10.1103/PhysRevB.43.13130
- [34] LATROCHE, M., M. SELSANE, C. GODART, G. SCHIFFMACHER, J. D. THOMPSON, W. P. BEYERMANN. Structural distortion in  $RPt_2Sn_2$  compounds ( $R \equiv$  rare earths). *Journal of Alloys and Compounds*. 1992, **178**, 223-228. DOI 10.1016/0925-8388(92)90265-B
- [35] HUI-PING LIU, M. COLARIETI-TOSTI, A. BRODDEFALK, Y. ANDERSSON, E. D. LIDSTRÖM, O. ERIKSSON. On the structural polymorphism of  $CePt_2Sn_2$ : experiment and theory. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, **306**, 30-39. DOI 10.1016/S0925-8388(00)00768-4
- [36] JEZERSKI, A., A. ŚLEBARKI. Band structure of tetragonal and monoclinic  $CeNi_2Sn_2$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, **195**, 460-463. DOI 10.1016/S0304-8853(99)00157-2
- [37] KLICPERA, M., P. JAVORSKÝ, A. HOSER. Structural and electronic properties of  $RPd_2Al_{2-x}Ga_x$  ( $R = Ce$  and  $La$ ) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, **596**, 167-172. DOI 10.1016/j.physb.2006.01.300
- [38] THALMEIER, P., P. FULDE. Bound State between a Crystal-Field Excitation and a Phonon in  $CeAl_2$ . *Physical Review letters*. 1982, **49**, 1588-1591. DOI 10.1103/PhysRevLett.49.1588

- [39] CHAPON, L. C., E. A. GOREMYCHKIN, R. OSBORN, B. D. RAINFORD, S. SHORT. Magnetic and structural instabilities in  $\text{CePd}_2\text{Al}_2$  and  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ . *Physica B*. 2006, **378-380**, 819-820. DOI 10.1016/j.physb.2006.01.300
- [40] KLICPERA, M., J. PÁSZTOROVÁ, P. JAVORSKÝ. Superconductivity in  $\text{LaPd}_2\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$  compounds. *Superconductor Science and Technology*. 2014, **27**, 085001. DOI 10.1088/0953-2048/27/8/085001
- [41] KITAGAWA, J., M. ISHIKAWA. Magnetic Properties and Structural Phase Transition of  $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$  with  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -type Structure. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1999, **68**(7), 2380-2383. DOI 10.1143/JPSJ.68.2380
- [42] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*. 1993, **192**(1-2), 55-69. DOI 10.1016/0921-4526(93)90108-I

# Seznam tabulek

4.1	Výsledky EDX analýzy pro La-sérii sloučenin . . . . .	29
4.2	Výsledky EDX analýzy pro Ce-sérii sloučenin . . . . .	29
4.3	Výsledky EDX analýzy pro monokrystalický vzorek $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ . . .	30
4.4	Vypřesněné parametry Curie-Weissova zákona. . . . .	31
4.5	Vysokotep. stru. slouč. $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ , $\text{CePd}_2\text{Ga}_2$ , $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ , $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$	42
4.6	Nízkoteplotní struktura sloučenin $\text{CePd}_2\text{Al}_2$ , $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ . . . . .	43
4.7	Mřížové parametry sloučeniny $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ v 15 K . . . . .	43
4.8	Nízkoteplotní struktura rodičovských Al sloučenin . . . . .	43
5.1	Meziatom. vzdál. slouč. $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$ a $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$ při růz. teplotách .	66

# Přílohy

Příloha 1: Tabulka meziatomových vzdáleností rodičovských sloučenin  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  a  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  při různých teplotách.

Tabulka 5.1: Meziatomové vzdálenosti u rodičovských sloučenin  $\text{LaPd}_2\text{Al}_2$  a  $\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$  při různých teplotách. Detaily v textu.

		$\text{LaPd}_2\text{Al}_2$					$\text{LaPd}_2\text{Ga}_2$				
$d$		300 K	110 K	80 K	10 K	110 K – 80 K	300 K	72 K	48 K	10 K	72K – 48 K
$R - R$											
$a$		4,4409	4,4266	4,4245	4,4221	0,0021	4,4501	4,4295	4,42985	4,4282	-0,0004
$2a \sin\left(\frac{\gamma}{2}\right)$		6,2804	6,2602	6,2785	6,3130	-0,0184	6,2933	6,2642	6,44728	6,4517	-0,183
$2a \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right)$				6,2358	6,1940	0,0244			6,07676	6,0674	0,1875
$T - T$											
$a \sin\left(\frac{\gamma}{2}\right)$		3,1402	3,1301	3,1393	3,1565	-0,0092	3,1467	3,1321	3,22364	3,2258	-0,0915
$a \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right)$				3,1179	3,0970	0,0122			3,03838	3,0337	0,0937
$\sqrt{a^2 \sin^2\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (1 - 2z_T)^2 c^2}$		4,0081	3,9856	3,9753	3,9906	0,0103	4,0011	4,0027	4,0508	4,0584	-0,0481
$\sqrt{a^2 \cos^2\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (1 - 2z_T)^2 c^2}$				3,9584	3,9437	0,0272			3,9050	3,9074	0,0977
$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (z_T)^2 c^2}$		4,3174	4,3310	4,3442	4,3445	-0,0132	4,3011	4,2967	4,3143	4,3120	-0,0176
$a$		4,4409	4,4266	4,4245	4,4221	0,0021	4,4501	4,4295	4,4299	4,4282	-0,0004
$X - X$											
$a \sin\left(\frac{\gamma}{2}\right)$		3,1402	3,1301	3,1393	3,1565	-0,0092	3,1467	3,1321	3,2236	3,2258	-0,0915
$a \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right)$				3,1179	3,0970	0,0122			3,0384	3,0337	0,0937
$\sqrt{a^2 \sin^2\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (2z_X)^2 c^2}$		4,1070	4,1616	4,2195	4,3209	-0,0579	3,9370	3,9445	3,9814	4,0425	-0,0370
$\sqrt{a^2 \cos^2\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (2z_X)^2 c^2}$				4,2036	4,2776	-0,0420			3,8330	3,8909	0,1115
$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (0,5 - z_X)^2 c^2}$		4,2506	4,2133	4,1816	4,1273	0,0318	4,3462	4,3373	4,3643	4,3233	-0,0270
$a$		4,4409	4,4266	4,4245	4,4221	0,0021	4,4501	4,4295	4,4299	4,4282	-0,0004

pokračování tabulky 5.1 z předchozí strany:

		LaPd <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>					LaPd <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>				
<i>d</i>		300 K	110 K	80 K	10 K	110 K – 80 K	300 K	72 K	48 K	10 K	72K – 48 K
<i>R – T</i>											
	$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (1 - z_R)^2 c^2}$	3,3005	3,3290	3,3457	3,3572	-0,0167	3,2830	3,2797	3,3069	3,2945	-0,0273
	$\sqrt{a^2 \sin^2\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (z_R + z_T - 1)^2 c^2}$	3,3838	3,3653	3,3712	3,3817	-0,0059	3,3921	3,3772	3,4564	3,4634	-0,0792
	$\sqrt{a^2 \cos^2\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (z_R + z_T - 1)^2 c^2}$			3,3513	3,3262	0,0140			3,2842	3,2852	0,0930
	$(z_R - z_T)c$	3,7516	3,7034	3,6676	3,6550	0,0358	3,7381	3,7553	3,6998	3,7232	0,0555
<i>R – X</i>											
	$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (z_R - 0,5)^2 c^2}$	3,3483	3,3164	3,2997	3,2885	0,0167	3,3486	3,3468	3,3201	3,3334	0,0267
	$\sqrt{a^2 \sin^2\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (1 - z_R - z_X)^2 c^2}$	3,3334	3,3229	3,3265	3,3269	-0,0036	3,3789	3,3614	3,4711	3,4493	-0,1098
	$\sqrt{a^2 \cos^2\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (1 - z_R - z_X)^2 c^2}$			3,3063	3,2705	0,0166			3,2998	3,2703	0,0616
	$(1 - z_R + z_X)c$	3,7653	3,8579	3,9196	4,0016	-0,0618	3,5970	3,6177	3,6239	3,6578	-0,0062
<i>T – X</i>											
	$(z_T - z_X)c$	2,3791	2,3515	2,3290	2,2644	0,0225	2,4979	2,4832	2,5340	2,4820	-0,0509
	$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (z_X)^2 c^2}$	2,5850	2,6036	2,6232	2,6581	-0,0196	2,5200	2,5184	2,5042	2,5271	0,0142
	$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (0,5 - z_T)^2 c^2}$	2,5459	2,5339	2,5261	2,5257	0,0078	2,5451	2,5412	2,5318	2,5335	0,0094
	$0,5c$	4,9480	4,9564	4,9582	4,9605	-0,0017	4,9165	4,9281	4,9289	4,9315	-0,0008
	$\sqrt{a^2 + (z_T - z_X)^2 c^2}$	5,0380	5,0124	5,0001	4,9681	0,0124	5,1032	5,0780	5,1034	5,0764	-0,0254