

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Martin Jesenič

**Změny krystalové mříže v sloučeninách s
iontovými vazbami**

Katedra fyziky kondenzovaných látek

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

Studijní program: Fyzika (B0533A110001)

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou 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 má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Rád bych poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce doc. RNDr. Jiřímu Prchalovi, Ph.D. za odborné rady, věcné připomínky a vstřícnost při měření, konzultacích a vypracování bakalářské práce.

Název práce: Změny krystalové mřížky v sloučeninách s iontovými vazbami

Autor: Martin Jesenič

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek

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

Abstrakt: Tato práce se zabývá specifickým příkladem Zintlovy fáze EuZn_2P_2 při aplikaci vysokého tlaku pomocí takzvané "Diamond Anvil Cell" (DAC). Za pomoci této cely jsme byli schopni dosáhnout tlaků až 9,1 GPa a stanovit vývoj krystalografických parametrů. V tomto tlakovém rozsahu si EuZn_2P_2 zachovává svou trigonální strukturu. Dalším zjištěním je, že kompresibilita mřížkového parametru a podél Eu-Eu vazeb je o něco nižší než kompresibilita druhého mřížkového parametru c . Jedná se o opačný trend nežli byl pozorován v jiném materiálu z této rodiny UCu_2P_2 , kde je bazální rovina naopak stlačitelnější.

Klíčová slova: iontová vazba, intermetalikum, polokov, krystalová anizotropie, rentgenová difrakce, vysoký tlak

Title: Crystal lattice changes in compounds with ionic bonds

Author: Martin Jesenič

Department: Department of Condensed Matter Physics

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

Abstract: This thesis reports on the investigation of the crystallographic behaviour of a specific example of a Zintl phase EuZn_2P_2 under high pressure applied by a Diamond anvil cell (DAC). Utilizing this cell, we were able to reach pressures up to 9,1 GPa and confirm that in this pressure range, EuZn_2P_2 keeps its trigonal structure. We also found that the compressibility of the cell parameter a in the direction of Eu-Eu bonds is slightly lower than that of the cell parameter c . Comparison with another compound from this family UCu_2P_2 shows difference because in the U-based compound, the basal plane is rather more compressible.

Keywords: ionic bond, intermetallic compound, semimetal, crystal anisotropy, x-ray diffraction, high pressure

Obsah

Úvod	6
1 Teorie	7
1.1 Difrakce	7
1.2 Bulk modulus	8
2 Experimentální metody	9
2.1 Tlakové experimenty	9
2.2 Rentgenová měření	10
3 Výsledky a diskuse	14
3.1 Statistická analýza	14
3.2 Eliminace vlivu dalších fází	14
3.3 Tlakový vývoj krystalografických parametrů	15
3.4 Obtížnost měření v nízkých tlacích	15
3.5 Porovnání s podobnými materiály	16
Závěr	25
Literatura	26
Seznam obrázků	28

Úvod

Takzvané Zintlovy fáze představují skupinu materiálů s iontovými vazbami mezi elektropozitivními kationty (donory elektronů) a aniontovými skupinami kovalentně svázaných atomů s uzavřenými valenčními slupkami. Tyto látky představují systémy na pomezí sloučenin s kovalentními vazbami (typicky izolátory) a sloučenin s kovovými vazbami (kovy). Často jsou jejich výsledné vlastnosti na pomezí chování kovů a izolátorů vyplývající z úzkého polovodičového zakázaného pásu, což představuje možnost měnit fyzikální vlastnosti právě ovlivněním tohoto pásu. V případě, že je materiál Zintlovy fáze založen na prvku s neuzavřenou d- nebo f-elektronovou slupkou, představují tyto sloučeniny vysoce zajímavý systém z hlediska magnetismu, například magnetokalorického jevu.[1] V případě anizotropního typu krystalové mřížky se navíc objevují různé typy chování v různých směrech.

Konkrétním příkladem Zintlovy fáze je sloučenina EuZn_2P_2 , kde je za magnetismus zodpovědný prvek europium. Specifikem europia je krom neuzavřené f-elektronové slupky také možnost změny magnetického stavu (magnetický - nemagnetický) v důsledku změny valence z Eu^{2+} do Eu^{3+} . EuZn_2P_2 je sloučenina krystalizující v trigonálním typu krystalové mřížky typu CaAl_2Si_2 , uspořádává se antiferomagneticky pod Néelovou teplotou $T_N = 23$ K.[2] V rámci bazálních rovin jsou přitom magnetické momenty uspořádány feromagneticky, přičemž mezirovinná výměnná interakce je antiferomagnetická. Absence vodivostních elektronů a jejich excitace do vodivostního pásu ve vyšších teplotách představuje zmíněné polovodivé chování. Uspořádání magnetických momentů v nízkých teplotách tedy nemůže být způsobeno výměnou interakcí typu RKKY, která je typická pro 4f-elektronové magnetické systémy. V práci [3] je interakce zodpovědná za magnetický pořádek popsána jako supervýměna zprostředkovaná ionty fosforu. Novější studium [4] poodhalilo magnetickou strukturu s momenty feromagneticky uspořádanými v bazální rovině, nicméně odkloněné od krystalografického směru c . Tam byl též pozorován jev tzv. "Colossal magnetoresistance", v důsledku feromagnetických korelací. Tyto vlastnosti činí EuZn_2P_2 zajímavým materiálem, kterým se dále zabýval tým z několika spolupracujících pracovišť včetně naší laboratoře.

V rámci zkoumání tohoto materiálu v laboratořích MGML [5] byla dříve provedena měření fyzikálních vlastností (el. odporu, magnetizace) v nízkých teplotách a vysokých tlacích a byla zjištěna řada zajímavých změn (zvýšení T_N , změna do polokovového chování), které jsou popsány v nejnovějším článku.[6] Tlak sám o sobě není přímo vypovídajícím parametrem ohledně změn provedených v daném materiálu ve smyslu příčiny pozorovaných jevů. Ty je možné charakterizovat ve světle změn meziatomových vzdáleností a krystalografických parametrů. Proto je určení vlivu tlaku na stav krystalové mřížky doplněním scházející informace propojující hydrostatický tlak a elektronové vlastnosti (magnetické interakce a jejich anizotropie, energetické schéma elektronových hladin, v případě iontových sloučenin též například ionicita vazeb). Právě proměření závislosti mřížkových parametrů na zvyšujícím se tlaku bylo cílem této práce.

1 Teorie

1.1 Difrakce

K difrakci dochází při dopadu elektromagnetického záření na nějakou překážku. Tou může být obecně například štěrbinu, difrakční mřížka atp. My se budeme zabývat pouze difrakcí na krystalové mřížce pevné látky, jejíž mřížková konstanta se zpravidla pohybuje v řádech angstromů ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), proto je vhodné použití právě záření z oblasti rentgenového oboru elektromagnetického záření. Při dopadu záření na krystalovou strukturu dochází k jeho rozptýlení na jednotlivých bodech mřížky. Těmi většinou bývají jednotlivé atomy, přesněji elektronové obaly jednotlivých atomů. Vlny rozptýlené na různých bodech struktury spolu následně v různých směrech interferují. Píky interferenčních maxim nastávají v případě, že dojde ke konstruktivní interferenci rozptýlených paprsků. Ty můžeme najít pomocí Braggovy rovnice, která má tvar

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

kde n je řád interference, v případě difrakce je vždy roven jedné, λ je vlnová délka dopadajícího záření, d je vzdálenost rovin ve zkoumaném systému difraktujících rovin a θ je difrakční úhel dopadajícího záření vůči rovině povrchu vzorku.[7]

V krystalech máme několik skupin rovin popsanych Millerovými indexy, které určují, jak daná skupina rovin protíná základní krystalickou buňku. Tyto indexy (hkl) určíme tak, že se podíváme na průsečíky dané roviny s krystalografickými osami přímé mříže a zjistíme na kolik dílů tyto osy dělí. Skupina rovin označená Millerovými indexy (hkl) tedy dělí osu \mathbf{a} na h dílů, osu \mathbf{b} na k dílů a osu \mathbf{c} na l dílů. Na difrakčním záznamu, neboli závislosti intenzity difraktovaných paprsků na difrakčním úhlu 2θ , odpovídá každé skupině rovin nějaký difrakční pík.

Pro interpretaci difraktovaných záznamů je také dobré zavést takzvanou reciprokou mříž. Tato mříž se nachází v reciprokém prostoru a je Fourierovou transformací přímé (reálné) mříže. Každé skupině rovin popsané Millerovými indexy (hkl) přísluší v reciprokém prostoru bod vzdálený $1/d_{hkl}$ od počátku reciprokého prostoru ve směru normály k dané rovině v přímé mříži. Vzdálenost d_{hkl} je mezera mezi rovinami popsanyými příslušnými Millerovými indexy (hkl).

V tomto prostoru je možno analyzovat difrakci pomocí Laueho podmínek, které popisují, kdy dochází k difrakci záření. Dají se vyjádřit rovnicí

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= h\lambda \\ \mathbf{b}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= k\lambda \\ \mathbf{c}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= l\lambda \end{aligned} \quad (1.2)$$

kde \mathbf{s}_0 je jednotkový vektor ve směru dopadajícího záření, \mathbf{s} je jednotkový vektor ve směru difraktovaného záření, \mathbf{a} , \mathbf{b} a \mathbf{c} jsou vektory ve směru jednotlivých krystalografických os a velikostí buňky v daném směru, h , k , l jsou jednotlivé Millerovy indexy a λ je vlnová délka dopadajícího záření. Délky a , b , c základní buňky se nazývají mřížové parametry. Tyto rovnice jsou splněny právě tehdy, když

je rozdíl vektoru dopadajícího a difraktovaného záření roven některému mřížovému vektoru reciproké mříže, čímž bude zajištěna konstruktivní interference.

Tato podmínka se dá vyjádřit zkráceně také vztahem:

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl} \quad (1.3)$$

kde vektory \mathbf{k} a \mathbf{k}_0 jsou vektory difraktovaného a incidentního záření a \mathbf{G}_{hkl} je reciproký mřížový vektor odpovídající Millerovým indexům (hkl) . [7]

1.2 Bulk modulus

V tlakových studiích je Bulk modulus velice důležitá a užitečná veličina popisující elasticitu krystalové mříže. Udává, jak velký klade materiál odpor vůči rovnoměrnému stlačování. Je definovaný rovnicí:

$$B = -V(dp/dV)_T \quad (1.4)$$

kde B je Bulk modulus, V je objem stlačovaného materiálu a p je aplikovaný tlak. Dolní index T nám říká, že tlak aplikujeme za konstantní teploty. Jedná se tedy o vyjádření toho, jak velký tlak je potřeba aplikovat pro jednotkovou změnu objemu daného systému. Odpovídá převrácené hodnotě stlačitelnosti, jež vypovídá, jak moc se objem látky zmenší při aplikaci tlaku. [8] Bulk modulus je typicky vyšší pro pevné látky, například diamant má Bulk modulus $B = 443$ GPa. [9] Naopak tekutiny a plyny mají Bulk modulus menší, např. voda má $B = 2,2$ GPa. [10] Nás bude především zajímat takzvaná Murnaghanova rovnice, která popisuje vztah mezi objemem látky a aplikovaným tlakem. Tato rovnice má tvar

$$V = V_0(1 + B'p/B_0)^{-1/B'} \quad (1.5)$$

V této rovnici je V_0 objem v normálním tlaku, p je aplikovaný tlak, B_0 je Bulk modulus a B' je jeho první derivace. Tato rovnice vychází s předpokladu, že Bulk modulus je lineárně závislý na tlaku. [11] Tato rovnice byla později zdokonalena v práci F. Birche, která se na počest obou jmenuje Birch-Murnaghanova rovnice. [12] V naší práci stačí nicméně používat aproximaci danou Murnaghanovu rovnicí, která je s naší přesností měření dostatečná.

2 Experimentální metody

2.1 Tlakové experimenty

V tlakových experimentech je strukturní analýza zcela zásadní, neboť materiály mohou mít podstatně jiné vlastnosti v různých tlacích. Pro získání vysokých tlaků může být použito různých zařízení, z nichž nás zajímá především tzv. "Diamond Anvil Cell"(dále jen DAC), kterou jsme používali ke zvyšování tlaku v našem experimentu.

Diamanty jsou zde zvoleny pro svou tvrdost, která nám umožňuje dosažení vysokých tlaků, aniž by došlo k jejich poškození. DAC funguje na principu aplikování tlaku pomocí vybroušených protilehlých ploch dvou diamantů (tzv. "culetů"), které působí na velmi malou plochu o průměru maximálně stovek mikrometrů. Mezi culety diamantů je umístěn plíšek ("gasket") a v tomto plíšku je vyvrtán otvor ("pin hole"), který vymezuje prostor pro vzorek a zároveň plní funkci těsnění. Tím, že působíme na takto malou plochu jsme schopni dosáhnout velmi vysokých tlaků aplikací dostupně velké síly. Tento tlak je aplikovaný jen na malé množství vzorku, který je tedy třeba nejmenno nadrtit pro zachování podmínky pro práškovou rentgenovou difrakci a dostatečné statistiky rovnoměrných orientací jednotlivých zrn vzorku. Při detailnějším vnímání podmínek uvnitř tlakového prostoru je dobré si uvědomit, že rozložení tlaku na vzorek není rovnoměrné, ale je zde tlakový gradient v radiálním směru od osy protilehlých diamantů, kdy tlak je nejvyšší ve středu culetu a s rostoucí vzdáleností od středu se tento tlak snižuje.[13] Tyto tlakové cely nám umožňují detailní studium fázových přeměn materiálů pod velkým tlakem, nebo změny elektronových vlastností.

V našem experimentu jsme používali Diacell® Bragg-Mini DAC celu od firmy Almax easyLab.[14] Jak cela vypadá můžeme vidět na obrázku 2.1. Tato konkrétní DAC je dimenzována pro tlaky až 20 GPa.

Materiálem gasketu byla ocel, průměr vývrtu byl 0,15 mm, culet našeho diamantu je průměru 0,5 mm. Malé množství krystalu jsme nejmenno nadrtili a část nadrceného vzorku jsme umístili do vyvrtaného otvoru v gasketu. Kromě vzorku bylo třeba přidat ještě kousek rubínu plnicího roli manometru (viz níže) a celý objem byl pak vyplněn tlakovým výměnným mediem – konkrétně olej Daphne 7373.[15] Podstatou výměnného media je zajištění hydrostatických podmínek, tj. rovnoměrná distribuce tlaku v celém vzorkovém objemu.

Tlak jsme zvyšovali pomocí utahování 3 šroubů s velmi jemným závitem. Přesnost zajišťující planparalelní geometrii protilehlých culetů je udržována pomocí třech pilířků. Bylo důležité přitahovat pilířky rovnoměrně, abychom co nejvíce předešli nežádoucím efektům vyplývajících z nerovnoměrného rozložení tlaku na gasket a v něm vyvrtanou díru. Negativním důsledkem nedodržení této podmínky by mohlo být předčasné ukončení experimentu kvůli posunu vývrtu k okraji culetu, nebo dokonce prasknutí diamantu v důsledku vzniklých mechanických pnutí. Na prvním obrázku 2.2 vidíme, jak vypadá pin-hole na začátku experimentu. Můžeme si všimnout, že je stále poměrně daleko od okrajů culetu. Na druhém obrázku je vidět stav pin-hole ke konci experimentu. Všimněme si, že se nachází již velmi blízko okraji culetu.

Toto posouvání je způsobeno dříve zmíněným radiálním tlakovým gradientem

a faktem, že gasket je při zvyšování tlaku plasticky deformován. Výsledkem je zvětšování v gasketu vyvrtaného otvoru při rostoucím tlaku a jeho posun k nejbližšímu okraji. Proto je také důležité mít vyvrtaný otvor co nejvíce středu culetu.

Tlak aplikovaný na vzorek jsme určovali tím, že jsme do tlakového prostoru společně se vzorkem umístili i několik rubínů (Al_2O_3), pro něž je vývoj spektra s tlakem známý. Z měření spektra rubínu pomocí spektrometru a polohy hlavního píku jsme tedy schopni určit, jaký tlak na rubín, a tedy i na vzorek, působí.

2.2 Rentgenová měření

Tlakovou celou jsme vložili do difraktometru Rigaku Rapid II [16], kde zdrojem záření je molybdenová RTG lampa vyzařující fotony s vlnovou délkou $\lambda_1 = 0,70932 \text{ \AA}$ a $\lambda_2 = 0,71361 \text{ \AA}$ a detektor je plošný, válcového tvaru. Svazek záření jsme usměřňovali pomocí kolimátoru zajišťujícího definovanou RTG stopu o průměru $100 \mu\text{m}$. Celé zařízení i s vloženou celou můžeme vidět na obrázku 2.3. Vlnové délky záření emitovaného Molybdenem je možné najít v [17]. Hodnoty v tomto článku bylo třeba převést z elektronvoltů na naši hledanou vlnovou délku v Angstromech. Pro převod jsme použili rovnici:

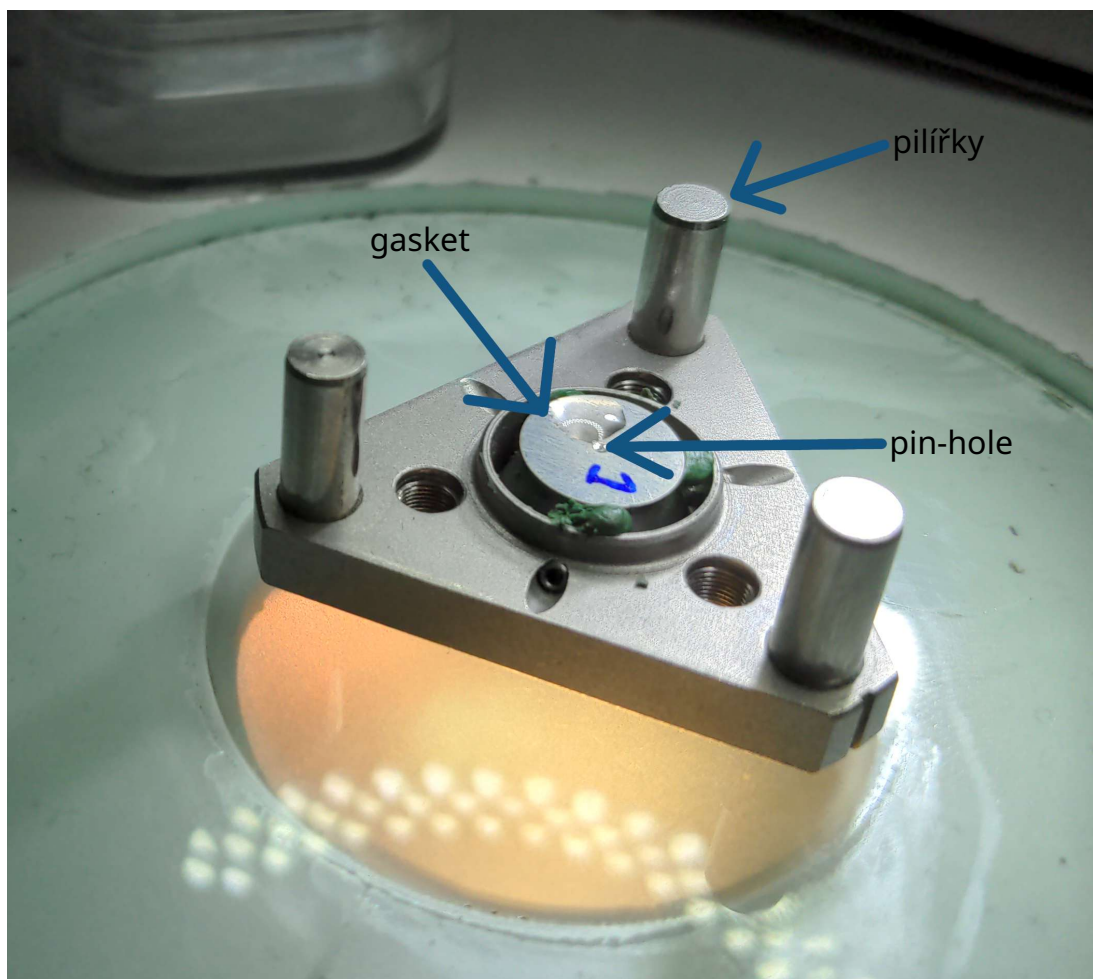
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

která se pro případ energie fotonů v elektronvoltech zjednoduší na:

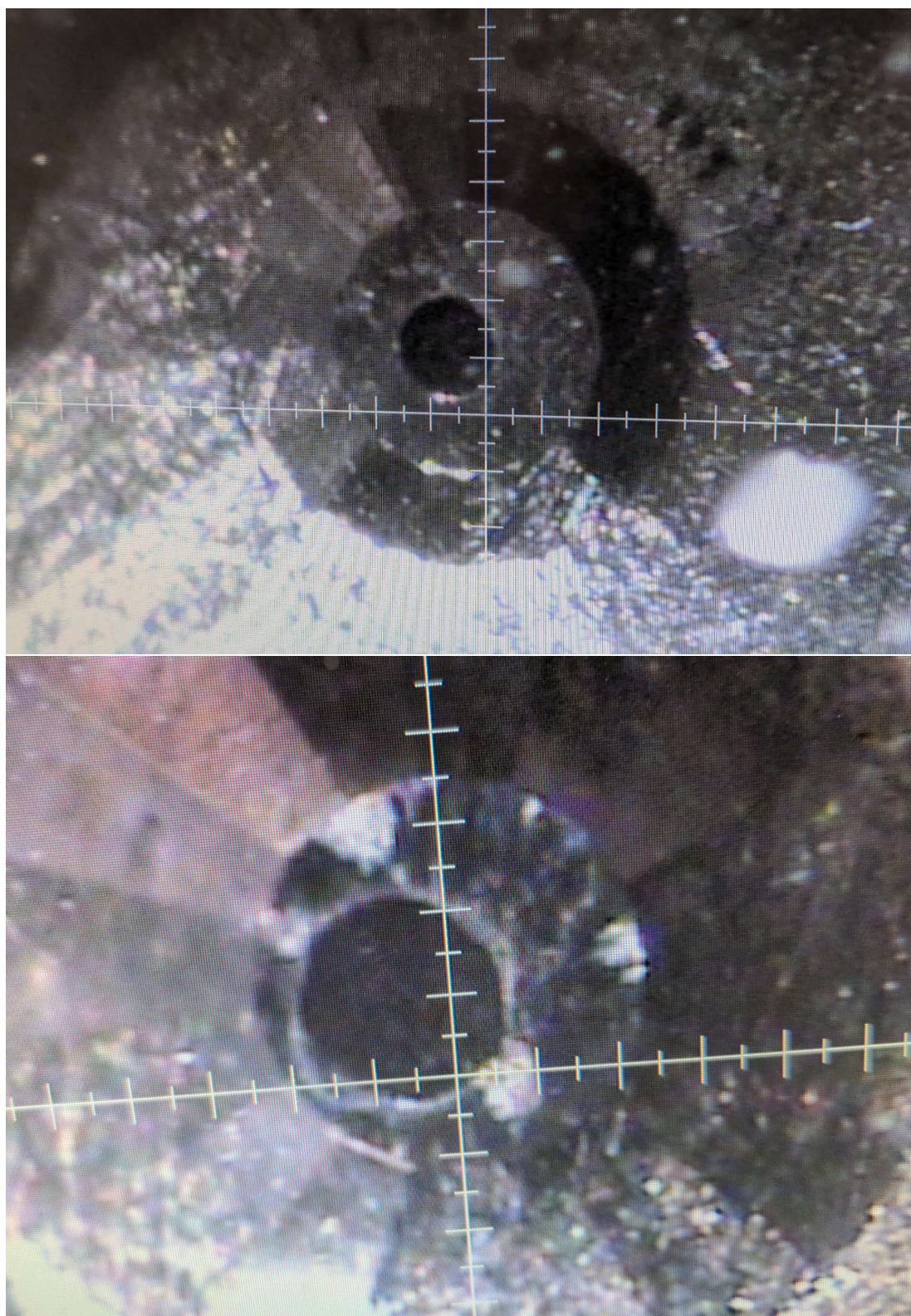
$$E(\text{eV}) = \frac{1,2398}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (2.2)$$

Po ozáření vzorku byl záznam z detektoru načten a jeho vyhodnocením jsme mohli stanovit polohu píků pro difrakční úhel 2θ mezi 5° a 35° pro každý difraktogram při daném tlaku. Tento rozsah úhlů byl zvolen proto, že obsahuje všechny zásadní píky v difraktogramu našeho materiálu. Zároveň touto volbou maxiálně eliminujeme přímé, nedifraktované záření, které se může vyskytovat na malých úhlech, a jak se ukáže při vyhodnocování záznamů, také touto volbou vyřazujeme píky například diamantu na vysokých úhlech.

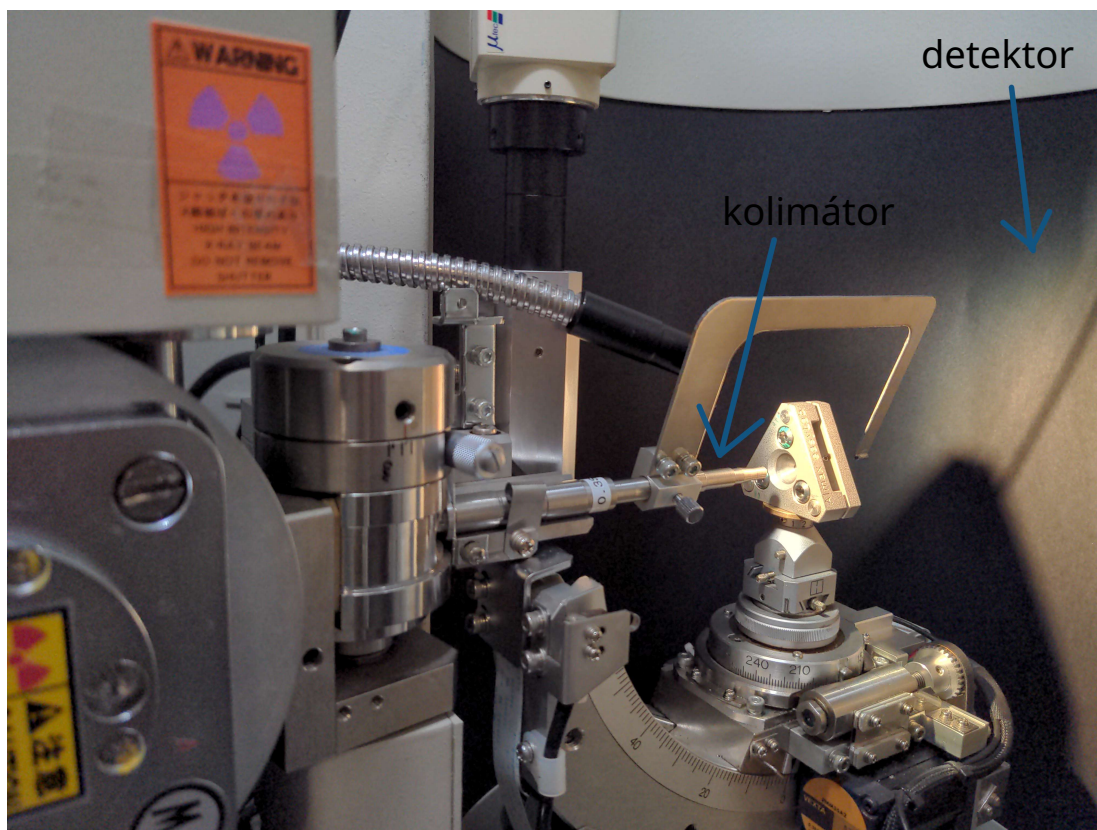
Z měření spektra rubínu pomocí spektroskopu a polohy jeho hlavního píku jsme tedy schopni určit, jaký tlak na rubín, a tedy i na vzorek působí. Získaný záznam obsahuje difrakční kroužky, vypovídající o závislosti intenzity difrakčních maxim na difrakčním úhlu, tj. úhlu vůči přímému směru. Tento systém kružnic jsme následně pomocí softwaru převedli na závislost intenzity difraktovaného záření na difrakčním úhlu 2θ . Získaný záznam jsme poté vyhodnocovali pomocí programu FullProf, což je standardní program pro provádění Rietveldovy analýzy takto získaných difrakčních záznamů.[18][19] Uvedená metoda spočívá ve výpočtu difraktogramu z nastaveného modelu krystalové struktury. Takto vypočtený difrakční záznam je porovnán se změřenými daty a z toho vypočteny parametry popisující míru shody (Braggův R-faktor a Chi^2). Variací parametrů krystalové struktury program minimalizuje tyto faktory a tím je získán model struktury, nejlépe odpovídající reálně změřeným difrakčním datům - v rámci vypřesňovaných parametrů.



Obrázek 2.1 Námí používaná DAC s popisky.



Obrázek 2.2 Ukázka toho, jak se pin-hole s rostoucím tlakem zvětšuje.



Obrázek 2.3 Na tomto obrázku vidíme, jak vypadá celá experimentální sestava.

3 Výsledky a diskuse

3.1 Statistická analýza

Kvalitu fitu jsme při Rietveldově analýze určovali primárně hodnotami Braggova R-faktoru a χ^2 , které jsme se snažili minimalizovat. χ^2 udává míru odlišnosti celkového fitu od našeho modelu, zatímco Braggův R faktor měří, jak moc se od našeho modelu liší intenzity jednotlivých difrakčních píků.

Na obrázku 3.1 vidíme výstup programu FullProf. V grafu jsou vidět naměřená data a také fit, který jsme pomocí programu FullProf získali. Jsou v něm také modře vyneseny rozdíly mezi námi naměřenými hodnotami a spočteným modelem (fitem). Vidíme, že tento rozdíl je v tomto případě velmi malý. Dále přiblížíme cestu, která k takto dobré shodě vedla.

3.2 Eliminace vlivu dalších fází

V naší aparatuře se nachází kromě vzorku 3 další fáze, které přispívají do změřeného difraktogramu, jsou-li rovněž ozářeny rentgenovým svazkem. Jsou jimi ocel, ze které je vyrobený gasket, diamant, který je podstatou samotné tlakové cely a paprsek skrze něj musí procházet, a rubín, který se nachází v pin-hole společně se vzorkem, abychom mohli odečítat tlak uvnitř cely.

Strategicky jsme zvolili takovou šířku kolimátoru, která nám umožnila ozářit otvor v gasketu přesně tak, aby naměřený záznam neobsahoval vliv ocelového gasketu, který přispívá do difraktogramu nejvíce. Konkrétně jsme zvolili kolimátor o šířce 100 μm , což je o něco menší než šířka pin-hole, která byla 150 μm . Díky tomu bylo možné nastavit polohu DAC právě tak, aby paprsek nezasahoval gasket a třefoval se pouze do vyvrtaného otvoru. Správného nastavení se podařilo dosáhnout postupným vylepšováním jak posunu tak i natočení gasketu vůči stopě a směru dopadajícího paprsku. To se ukázalo být ještě snazší dosáhnout ve vyšších tlacích, jelikož pin-hole se při rostoucím tlaku ještě více rozšířil. V grafu 3.2 můžeme vidět, jak difraktogram vypadá, pokud špatně zvolíme úhel natočení vzorku ϕ . Vidíme, že zde má ocelový gasket vysoký pík na úhlu $2\theta \approx 20^\circ$. Na obrázku 3.3 můžeme vidět, jak se nám podařilo tento difrakční pík na úhlu $2\theta \approx 20^\circ$ pocházející od gasketu pečlivým nastavením polohy DAC minimalizovat.

Vlivu diamantu, přes který dopadající záření musí také projít, jsme se vyhnuli tak, že jsme úhlovou oblast obsahující píky od diamantu při odečítání dat z detektoru vyčlenili. Měřili jsme tedy pouze v oblasti do 35° přičemž píky diamantu jsou až ve větších úhlech 2θ . To můžeme vidět na obrázku 3.4. Na něm je červeně ohraničená oblast, přes kterou integrujeme a získáváme z ní výslednou závislost tlaku na úhlu 2θ . Vidíme, že píky diamantu se nachází mimo integrovanou oblast.

Odstranit vliv rubínu bylo nejtěžší, ale i to se nám nakonec podařilo. Rubín je oproti zbylým dvěma příspěvkům specifický tím, že se nachází uvnitř našeho vzorku v náhodné orientaci. Z toho důvodu budou jeho píky na difrakčním záznamu stále ve stejné vzdálenosti od středu, ale v různých natočeních. Na difrakčním záznamu ale byly tyto píky poměrně zřetelně vidět, což nám umožnilo zvolit způsob jejich eliminace. Tyto specifické oblasti jsme následně mohli manuálně ze záznamu odstranit. Pík rubínu můžeme vidět na stejném obrázku jako píky

diamantu, tedy 3.4 a na obrázku 3.5 vidíme, jak můžeme integrovat přes oblast, na které se pík od rubínu již nenachází. Porovnání záznamu s viditelným píkem rubínu a po jeho eliminaci je vidět na obrázku 3.6. Zde i přes horší kvalitu fotografie jasně vidíme, jak pík od rubínu téměř zmizí, pokud ho z integrace takto manuálně vyřadíme.

Toto se ovšem ukázalo jako obtížné vyřadit pro vyšší tlaky, kde rubín měl na záznamu více a více píků. Zkoušeli jsme tedy zahrnout fázi rubínu do Rietveldovy analýzy. To nicméně nevedlo ke zlepšení statistiky, a jak Braggův R-faktor tak χ^2 byly při jeho zahrnutí vyšší. Získané mřížkové a další parametry navíc zůstávaly v rámci chyby stále stejné i při zahrnutí rubínu. To bylo nejspíše způsobené tím, že ne všechny píky rubínu byly pozorovatelné (což je důsledek toho, že rubín byl ve formě monokrystalu a nikoli prášku jako náš vzorek) a model rubínu poté nešlo dobře na naše data nafitovat. Nakonec jsme se tedy rozhodli tyto píky co nejvíce potlačit a do Rietveldovy analýzy je následně také nezahrnovat, stejně jako gasket a diamant. Tím, že jsme nebyli nuceni tyto další fáze do analýzy zahrnovat, se nám práce velmi usnadnila.

3.3 Tlakový vývoj krystalografických parametrů

Víme, že krystal EuZn_2P_2 má při atmosférickém tlaku trigonální strukturu. Jedná se o trigonální strukturu odpovídající prostorové grupě $164 (P\bar{3}m1)$. [6] Tento typ struktury jsme použili jako model pro Rietveldovu analýzu, který se snažíme nafitovat na experimentálně získaná data. Pokud by se při zvyšování tlaku měnil typ krystalové struktury naší sloučeniny, poznali bychom to v náhlé změně difrakčního obrazce, zejména jiné sadě difrakčních maxim, mřížkových parametrů a objemu základní buňky.

Po provedení Rietveldovy analýzy jsme získali tlakovou závislost 2 mřížkových parametrů a a c , které jsou vyneseny v grafech 3.7 a 3.8. V grafu 3.9 máme také zanesen jejich podíl c/a . Ze získaných dat můžeme vyvodit, že krystal je méně stlačitelný ve směru mřížkového parametru a (tedy v bazální rovině), jelikož relativní změna tohoto parametru je s rostoucím tlakem menší, než v případě parametru c . Toto je jasně vidět v závislostech da/a a dc/c v grafu 3.10. Materiál je tedy měkký ve směru kolmém na vazby nejbližších sousedů Eu-Eu.

V grafu 3.11 můžeme vidět, jak se s rostoucím tlakem jednotlivé píky pozvolna posouvají do vyšších úhlů. To ukazuje na postupné zmenšování mřížkových parametrů. Zásadním poznatkem je, že v námi zkoumaném rozsahu tlaků nikde nedochází k žádnému náhlému skoku, který by znamenal změnu symetrie nebo změnu elastických vlastností. To naznačuje, že v měřeném rozsahu nedochází v materiálu k tlakem způsobenému fázovému přechodu.

3.4 Obtížnost měření v nízkých tlacích

Přestože jsme měření dvakrát opakovali, nebyli jsme schopni dobře určit tlaky pro hodnoty nižší než zhruba $P \approx 2$ GPa. Při měření s prvním gasketem se nám nepodařilo při aplikaci oleje plně odstranit vzduch. Ve vzorku jsme tedy měli i vzduchovou bublinku, která nám mohla ovlivnit měření spektra rubínu a tedy i odečítaný tlak. Pro nižší tlaky je z tohoto důvodu námi odečtený tlak vyšší než

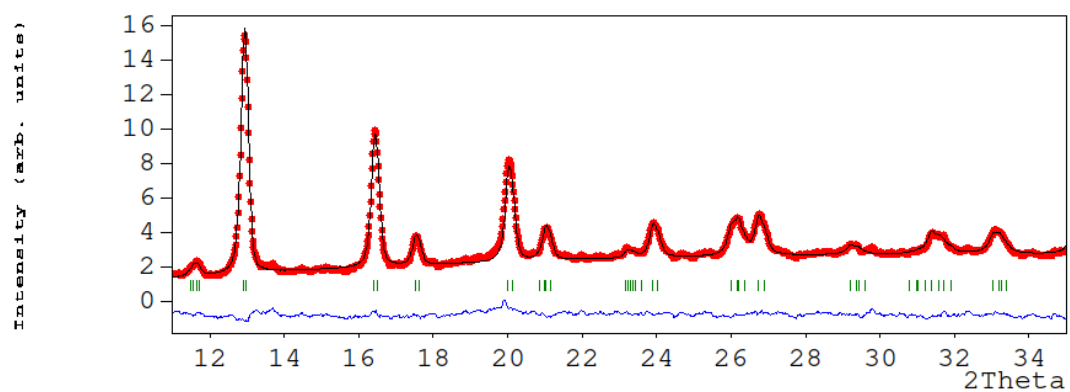
tlak skutečně aplikovaný. To je zřejmé například z toho, že i když jsme šrouby u pilířků ještě nezačali utahovat, odečítali jsme již tlak $P = 1$ GPa. V rámci druhého měření se nám podařilo zmenšit přítomnou vzduchovou bublinu, nicméně ani zde se nám jí bohužel nepodařilo plně eliminovat. Z tohoto důvodu mohou být chyby v tlacích pro tlaky $P < 2$ GPa velmi vysoké.

Získaná data pro objem základní buňky jsme také proložili fitem Murnaghanovy rovnice, který je vykreslený v grafu 3.12. Z fitu nám vychází bulk modulus $B = (50,7 \pm 9,2)$ GPa. Tato hodnota je o něco nižší než hodnoty napočítané teoretiky z našeho ústavu. Teoretické hodnoty jsou $B = 67$ GPa (napočítal doc. RNDr. Martin Diviš, CSc.) resp. $B = 64$ GPa (napočítal Ing. Dominik Legut, Ph.D.).

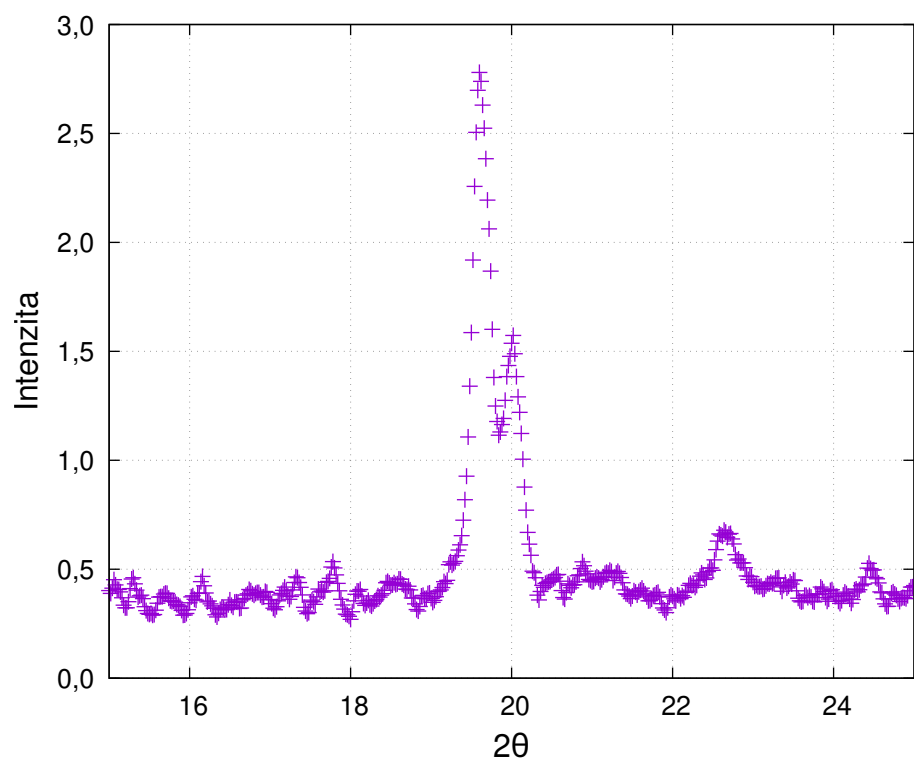
3.5 Porovnání s podobnými materiály

Jinou Zintlou fází, která je také zkoumána v naší laboratoři, je například UCu_2P_2 . Tato sloučenina má stejný typ struktury (typu CaAl_2Si_2) jako námi zkoumané EuZn_2P_2 . Jedná se tedy o vhodnou sloučeninu, se kterou naše výsledky porovnávat. V aktuální studii [20] lze zjistit Bulk modulus $B = 97$ GPa, což je méně než teoretické predikce pro UCu_2P_2 . I v našem případě vyšla hodnota Bulk modulu o něco nižší než teoretické hodnoty. Další podobností mezi oběma materiály je, že jejich kompresibilita je anizotropní a jsou tedy více stlačitelné podél jedné z krystalografických os, v našem případě ve směru kolmém na nejbližší sousedy Eu-Eu a v případě UCu_2P_2 ve směru vazeb U-U . Tento materiál byl měřený pomocí dvou DAC. Jednou z nich byla stejná cela, kterou jsme v našem experimentu používali také my a druhou byla DAC navržená v Tel Avivu, s pomocí které bylo možno změřit mřížové parametry až do tlaků kolem $p = 23$ GPa. V rozsahu, ve kterém jsme měřili my, nebyla nalezena změna struktury, stejně jako v našem materiálu, nicméně ve vyšších tlacích $p \approx 16$ GPa bylo u UCu_2P_2 experimentálně zjištěno, že zde ke změně strukturního typu dochází. Na to, abychom zjistili zda k podobné změně dochází v takto vysokých tlacích i u našeho materiálu, je nicméně třeba provést další výzkum, ve kterém bychom se mohli dostat do takto extrémních tlaků.

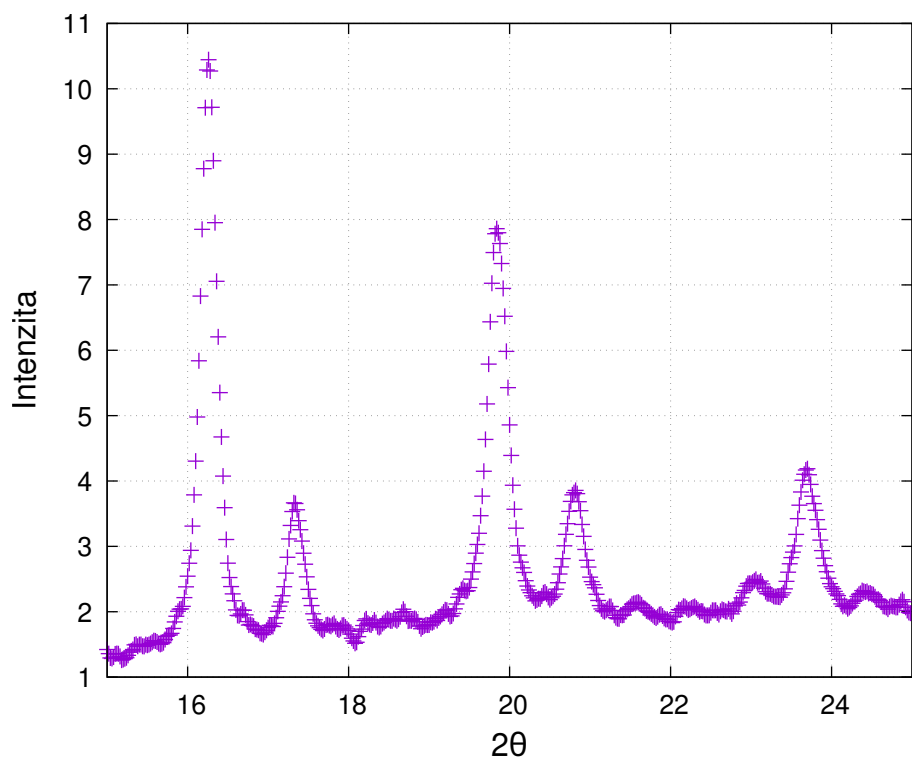
Dalším zajímavým materiálem, se kterým naše vzorky porovnáme je sloučenina $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$. Tato sloučenina byla také zkoumána v naší laboratoři a to v práci [21]. Tento materiál byl zkoumán na podobném tlakovém rozsahu jako náš vzorek, konkrétně do $P = 10$ GPa. Tento vzorek nicméně není Zintl fází, ale materiálem s potenciálem k takzvaným Shastry-Sutherlandovým frustracím. U tohoto materiálu nebyla zjištěna, podobně jako u našeho vzorku, změna struktury této krystalové sloučeniny. Tento materiál je také tužší než naše EuZn_2P_2 , konkrétně je bulk modulus tohoto materiálu $B = (116 \pm 13)$ GPa.



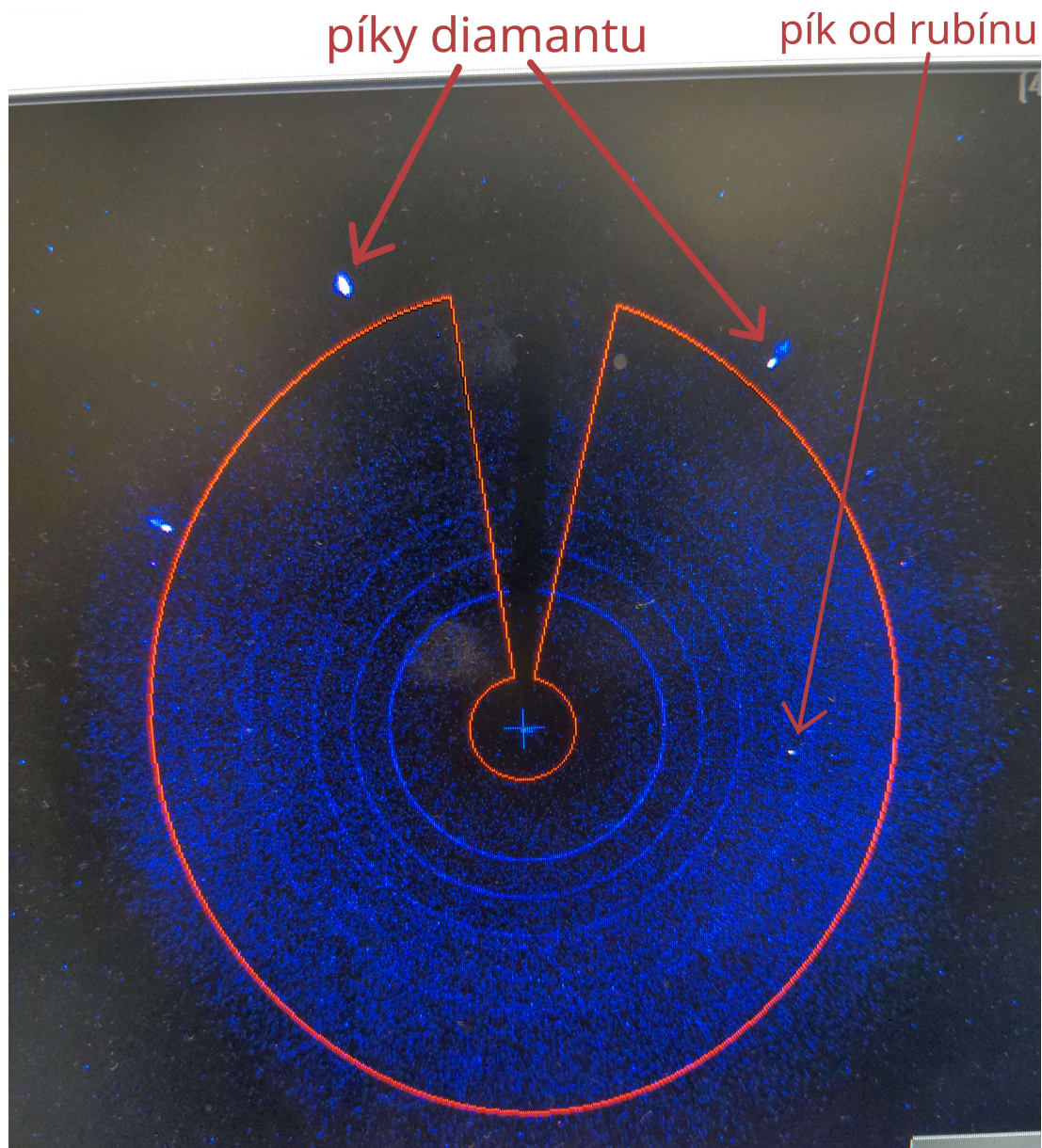
Obrázek 3.1 Ukázka grafu, který Fullprof dává jako výstup Rietveldovy analýzy.



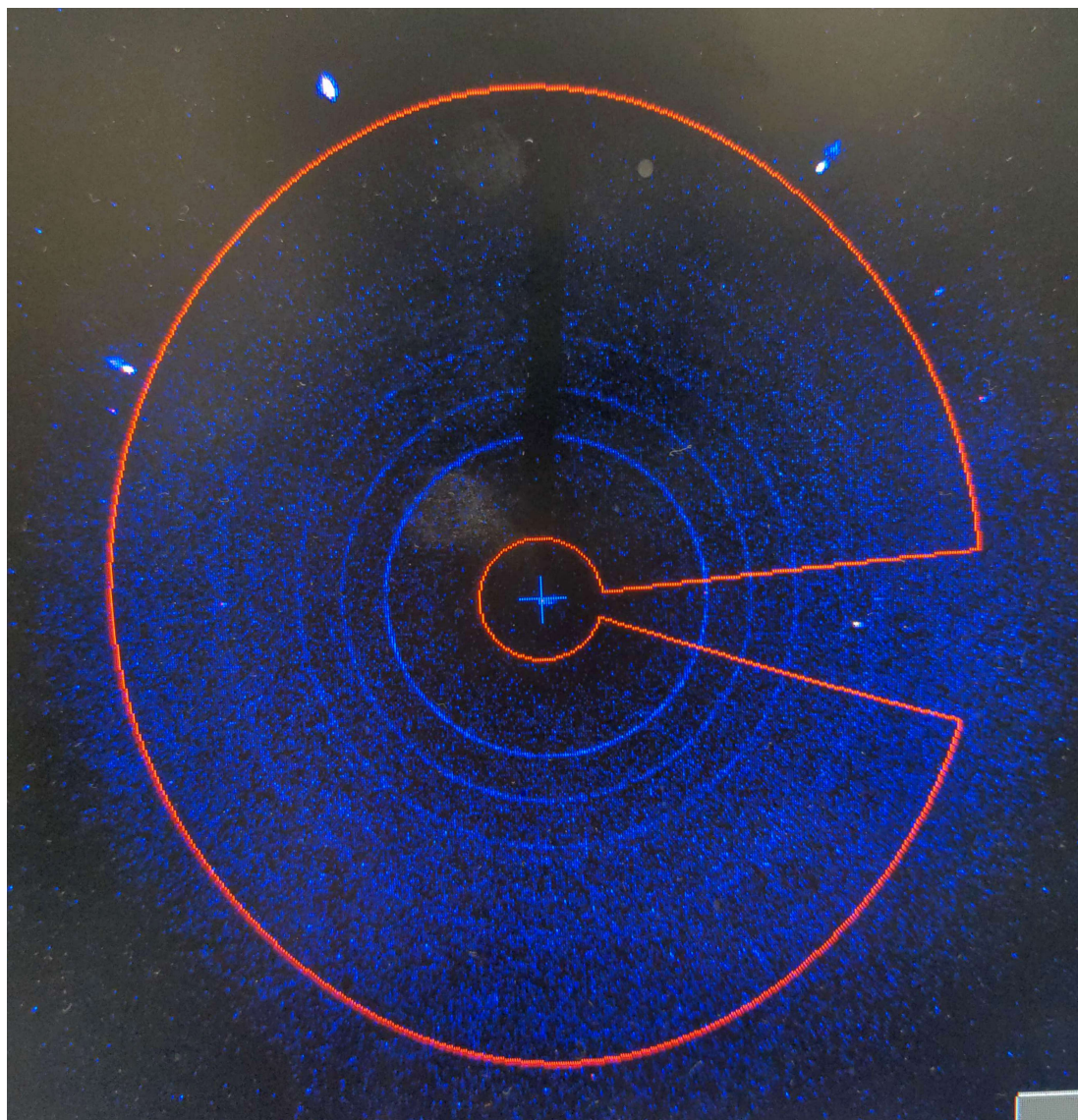
Obrázek 3.2 Ukázka špatné volby natočení ϕ našeho vzorku.



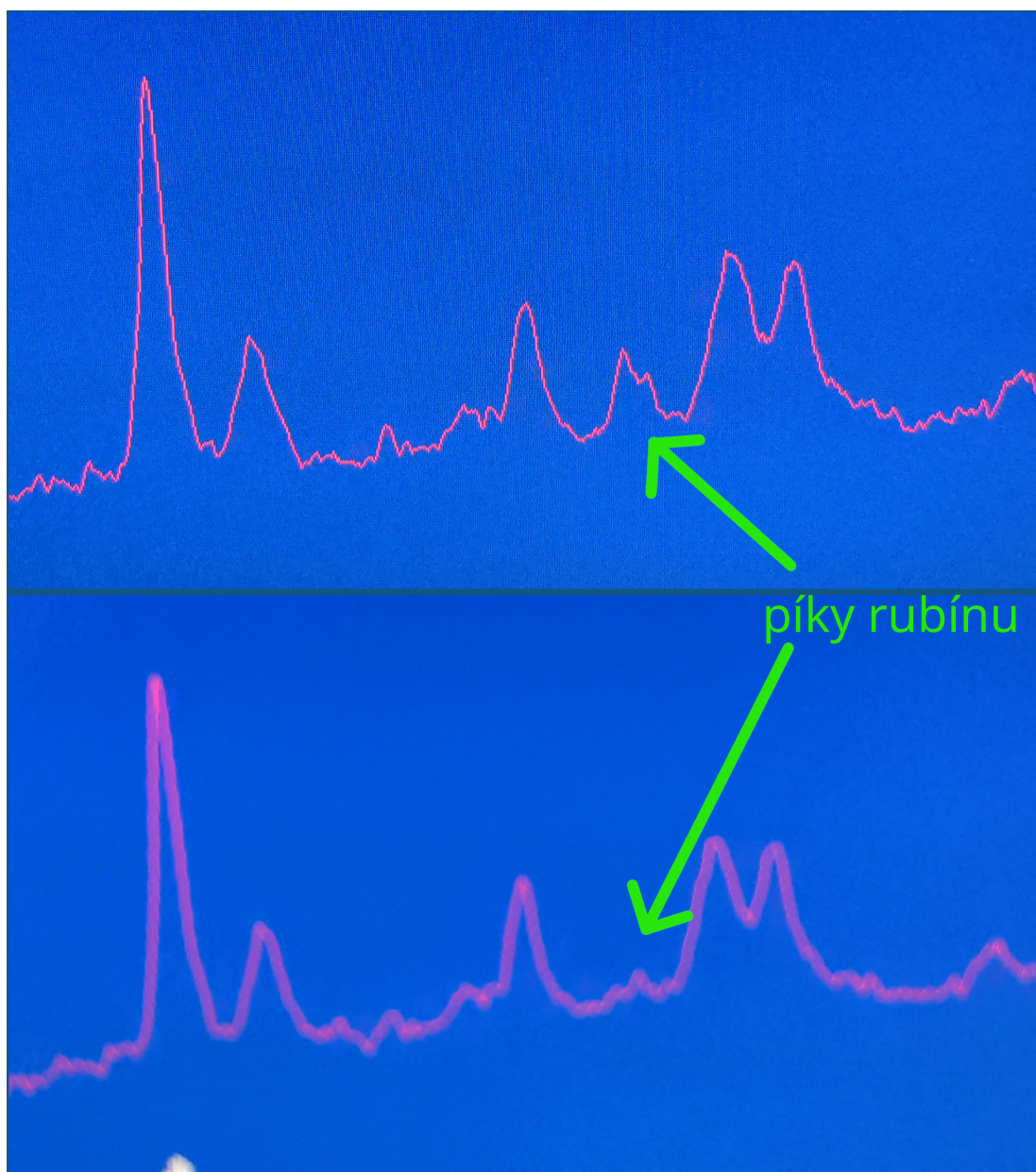
Obrázek 3.3 Ukázka volby natočení ϕ našeho vzorku, která minimalizuje nechtěný pík od gasketu.



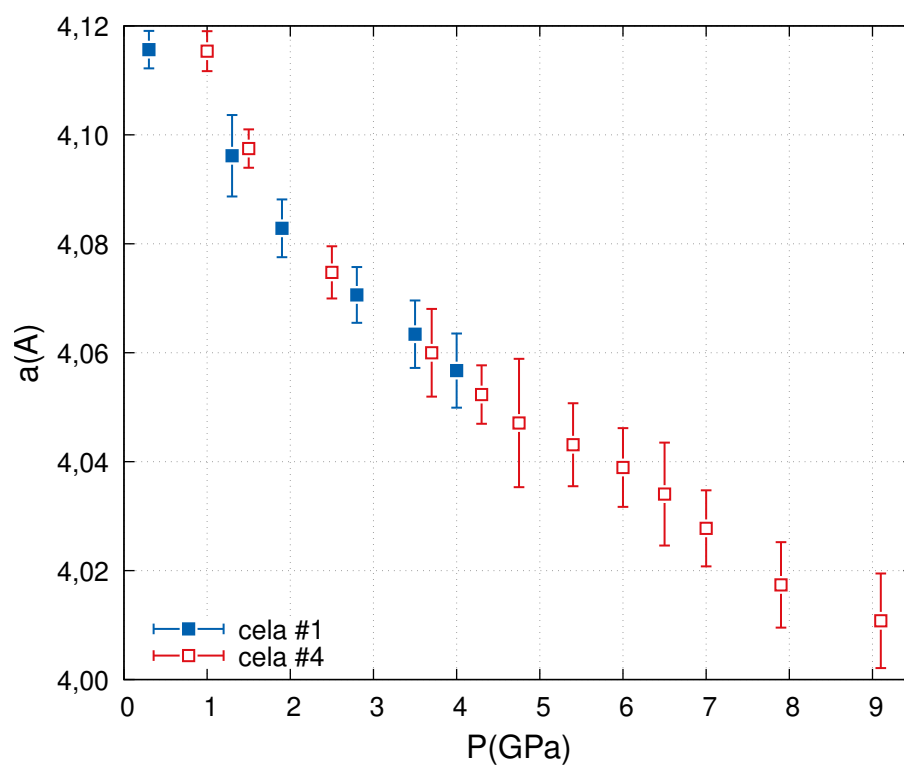
Obrázek 3.4 Ukázka výběru oblasti integrace intenzit se zřetelem na vyřazení píků od diamantů.



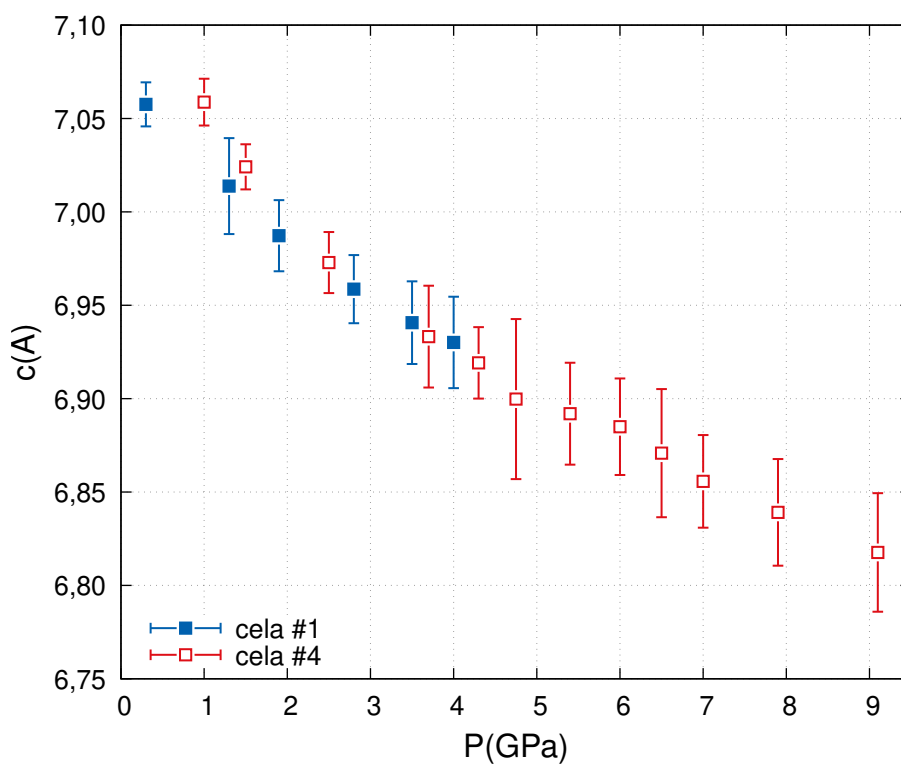
Obrázek 3.5 Ukázka výběru oblasti integrace intenzit se zřetelem na vyřazení nechtěného píku od rubínu.



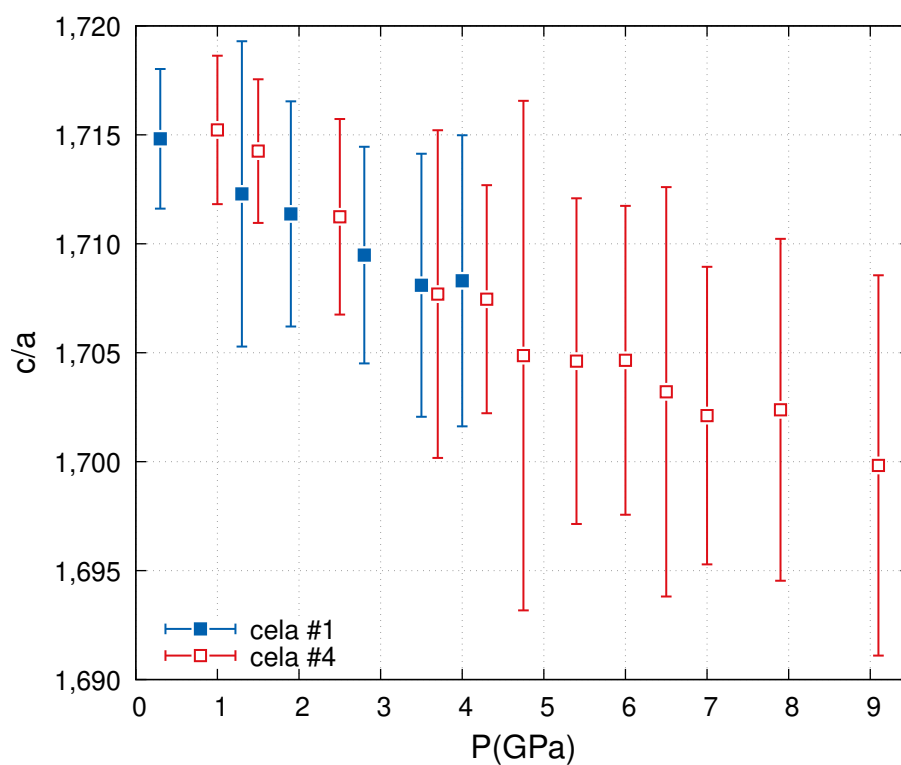
Obrázek 3.6 Difraktogramy před a po odstranění nechtěného píku od rubínu



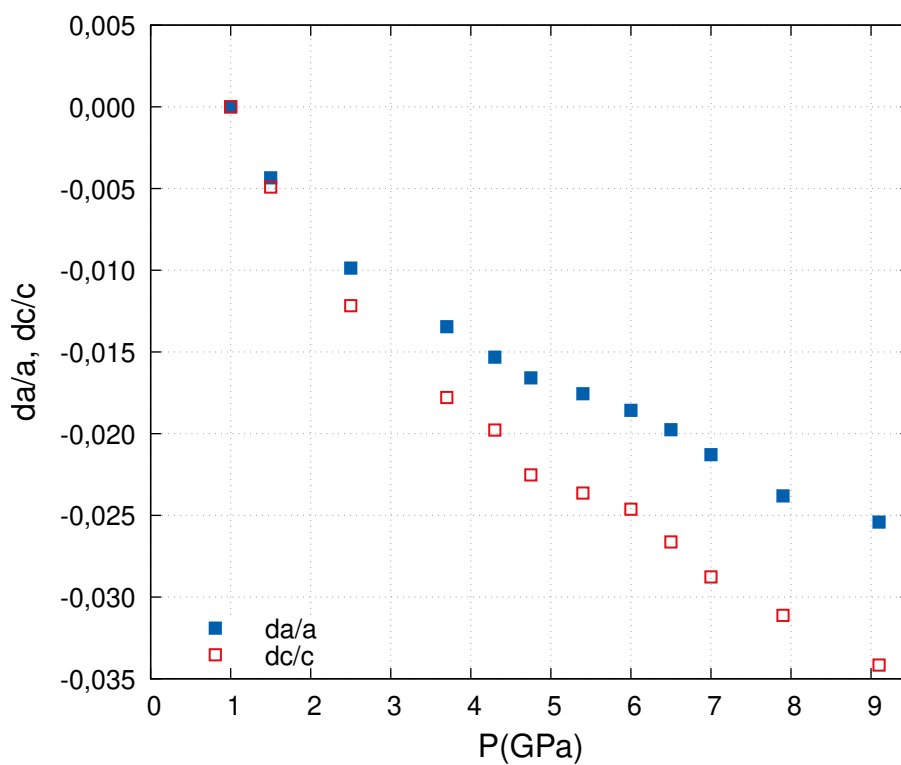
Obrázek 3.7 Závislost mřížkového parametru a na tlaku



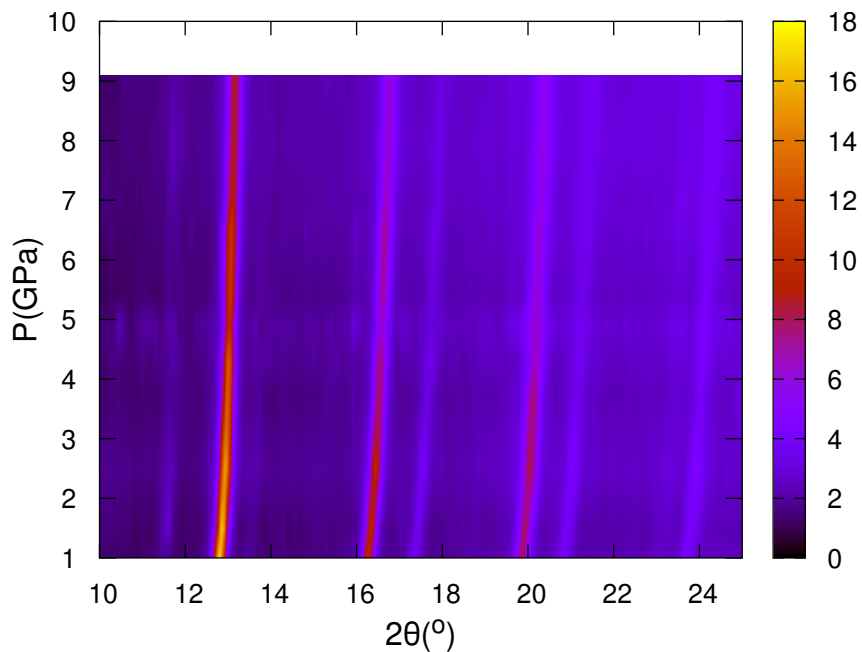
Obrázek 3.8 Závislost mřížkového parametru c na tlaku



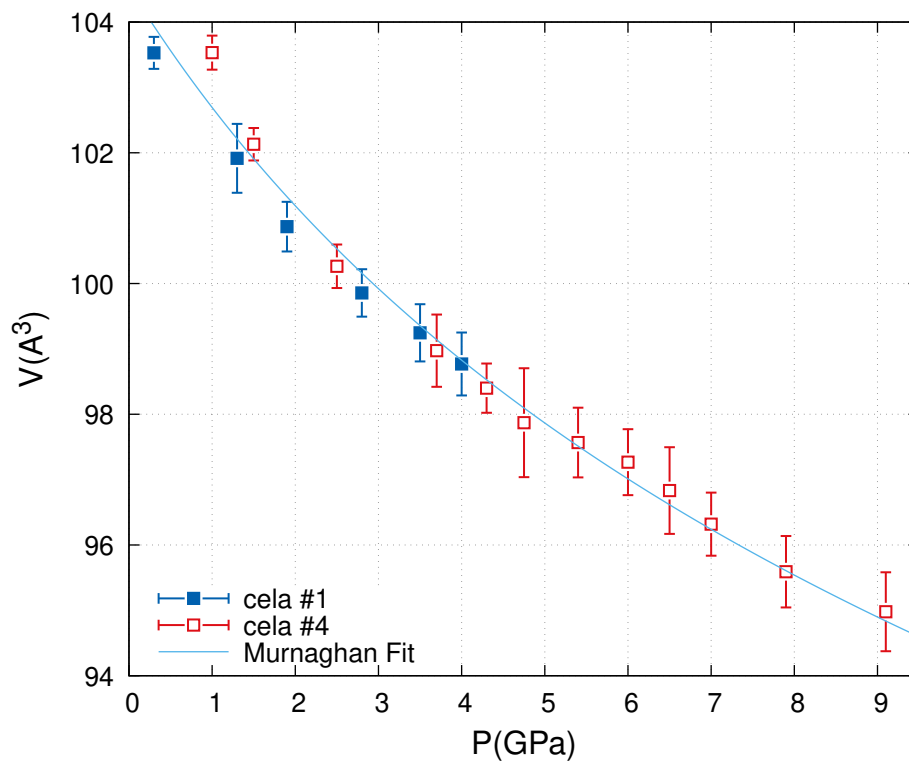
Obrázek 3.9 Závislost poměru mezi c a a na tlaku



Obrázek 3.10 Graf závislosti da/a a dc/c .



Obrázek 3.11 V tomto grafu vidíme, jak se s rostoucím tlakem difrakční píky posouvají do vyšších úhlů v oblasti 10° - 25°



Obrázek 3.12 Závislost objemu jedné buňky krystalu na tlaku. Výsledná závislost je proložena fitem Murnaghanovy rovnice

Závěr

V rámci této práce jsme studovali vývoj krystalové mřížky materiálu EuZn_2P_2 , z rodiny tzv. Zintlových fází, do vysokých hydrostatických tlaků.

V našem experimentu jsme pracovali s tlakovou celou diamantového typu (DAC), která byla dimenzovaná do 20 GPa. V našem experimentu jsme se byli schopni dostat jen do 9,1 GPa, což není neobvyklý stav vzhledem k této vysokotlaké technice. U vyšších tlaků jsme již byli omezeni nebezpečným přibližováním vyvrtané pin-hole k okraji culetu a při dalším zvyšování tlaku by mohlo dojít k prasknutí diamantu. Jako další oblast výzkumu je tedy možné provádět experimenty s DAC, které jsou dimenzované do ještě vyšších tlaků a s gasketem z jiného materiálu než z oceli, která se poměrně hodně deformuje.

Experimentálně jsme stanovili vývoj mřížkových parametrů. V rozsahu tlaků do 9,1 GPa jsme nezaznamenali změnu typu krystalové mřížky jako u jiných podobných materiálů. Objem základní buňky se vyvíjí hladce a nedochází tedy ke změnám v termodynamických vlastnostech materiálu. Samotné mřížkové parametry a a c se vyvíjely spojitě.

Podstatným aspektem našeho zjištění je fakt, že v EuZn_2P_2 se mřížkový parametr a mění pomaleji než parametr c . To znamená vyšší tuhost tohoto materiálu v rámci bazální roviny a tedy podél Eu-Eu vazeb. Také jsme pomocí fitování Murnaghanovy rovnice na závislost objemu na tlaku našli hodnotu Bulk modulu, která je $B = (50,7 \pm 9,2)$ GPa. Tato hodnota je mírně nižší než hodnota vypočítaná z prvních principů teoretickými fyziky z naší katedry, nicméně řádově srovnatelná jak s teoretickými hodnotami, tak se známými hodnotami dalších Zintlových fází.

Pro ověření těchto zjištění ale bude potřeba další výzkum, zejména pak výzkum vývoje mřížkových parametrů ve vysokých tlacích, které jsou až za hranicí námi dosažených hodnot.

Pokud by se ale v dalším výzkumu ukázalo, že EuZn_2P_2 je takto stabilní i ve vyšších tlacích, mohlo by to prokázat stabilitu Eu^{2+} iontu. Je zřejmé, že nakonec pro velmi vysoké tlaky převáží Eu^{3+} s daleko nižším atomovým objemem, což by ale znamenalo změnu strukturního typu ve fázovém přechodu 1. druhu.

Literatura

1. KAUZLARICH, Susan M. Zintl Phases: From Curiosities to Impactful Materials. *Chemistry of Materials*. 2023, roč. 35, č. 18, s. 7355–7362. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c01874.
2. BERRY, T. et al. A-type antiferromagnetic order in the Zintl-phase insulator EuZn_2P_2 . *Phys. Rev. B*. 2022, roč. 106, s. 054420. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevB.106.054420.
3. SINGH, K. et al. Superexchange interaction in insulating EuZn_2P_2 . *Physical Review B*. 2023, roč. 108. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevB.108.054402.
4. KREBBER, S. et al. Colossal magnetoresistance in EuZn_2P_2 and its electronic and magnetic structure. *Phys. Rev. B*. 2023, roč. 108, s. 045116. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevB.108.045116.
5. *Materials Growth & Measurement Laboratory*. [B.r.]. Dostupné také z: <https://mgml.eu>. cit. 2024-05-08.
6. RYBICKY, D. et al. *Ambient and high pressure studies of structural, electronic and magnetic properties of EuZn_2P_2 single crystal*. 2024. *Phys. Rev. B*, nevydané.
7. VALVODA V. a Polcarová, M. *Základy strukturní analýzy*. Praha: Karolinum, 1992. První vydání. ISBN 80-7066-648-x.
8. NAVE, R. *Bulk Elastic Properties*. Georgia State University, HyperPhysics, [b.r.]. Dostupné také z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/permot3.html>. cit. 2024-05-08.
9. KITTEL, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8. vyd. Wiley, 2004. ISBN 0-471-41526-X.
10. WALKER, J. et al. *Fundamentals of physics*. Hoboken: Wiley, 2014. Tenth edition, extended. ISBN 978-1-118-23061-9.
11. MURNAGHAN, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1944, roč. 30, č. 9, s. 244–247. Dostupné z DOI: 10.1073/pnas.30.9.244.
12. BIRCH, Francis. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys. Rev.* 1947, roč. 71, s. 809–824. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRev.71.809.
13. EREMETS, M. I. *High Pressure Experimental Methods*. Oxford, New York: Oxford University Press, 1996. Oxford science publications. ISBN 0-19-856269-1.
14. *Diacell® Bragg-Mini*. Almax EasyLab, [b.r.]. Dostupné také z: <https://almax-easylab.com/product/diacell-bragg-mini/>. cit. 2024-05-08.
15. MURATA, Keizo; YOSHINO, Harukazu; YADAV, Hari Om; HONDA, Yoshiaki; SHIRAKAWA, Naoki. Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium, Daphne 7373. *Review of Scientific Instruments*. 1997, roč. 68, č. 6, s. 2490–2493. ISSN 0034-6748. Dostupné z DOI: 10.1063/1.1148145.

16. *Rigaku R-axis Rapid diffractometer*. Materials Growth & Measurement Laboratory, [b.r.]. Dostupné také z: <https://mgml.eu/laboratories/instruments/rigaku>. cit. 2024-05-09.
17. MENDENHALL, M. et al. The Molybdenum K-shell X-ray Emission Spectrum. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2019, roč. 52. Dostupné z DOI: 10.1088/1361-6455/ab45d6.
18. RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. *Fullprof Suite*. 2023. Jan2023. Dostupné také z: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
19. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, Juan. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*. 1993, roč. 192, č. 1, s. 55–69. ISSN 0921-4526. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
20. BUTURLIM, V. et al. *Uranium ferromagnetism approaching ambient temperatures: UCu₂P₂*. 2024. nevydané.
21. KRAL, P. et al. *Structural and magnetic properties of Yb₂Pt₂Pb in multi-extreme conditions*. 2024. nevydané.

Seznam obrázků

2.1	Námi používaná DAC s popisky.	11
2.2	Ukázka toho, jak se pin-hole s rostoucím tlakem zvětšuje.	12
2.3	Na tomto obrázku vidíme, jak vypadá celá experimentální sestava.	13
3.1	Ukázka grafu, který Fullprof dává jako výstup Rietveldovy analýzy.	17
3.2	Ukázka špatné volby natočení ϕ našeho vzorku.	17
3.3	Ukázka volby natočení ϕ našeho vzorku, která minimalizuje nechtěný pík od gasketu.	18
3.4	Ukázka výběru oblasti integrace intenzit se zřetelem na vyřazení píků od diamantů.	19
3.5	Ukázka výběru oblasti integrace intenzit se zřetelem na vyřazení nechtěného píku od rubínu.	20
3.6	Difraktogramy před a po odstranění nechtěného píku od rubínu	21
3.7	Závislost mřížkového parametru a na tlaku	22
3.8	Závislost mřížkového parametru c na tlaku	22
3.9	Závislost poměru mezi c a a na tlaku	23
3.10	Graf závislosti da/a a dc/c	23
3.11	V tomto grafu vidíme, jak se s rostoucím tlakem difrakční píky posouvají do vyšších úhlů v oblasti 10° - 25°	24
3.12	Závislost objemu jedné buňky krystalu na tlaku. Výsledná závislost je proložena fitem Murnaghanovy rovnice	24