

Figure 2. Weight percentage of retained austenite for laser weld.

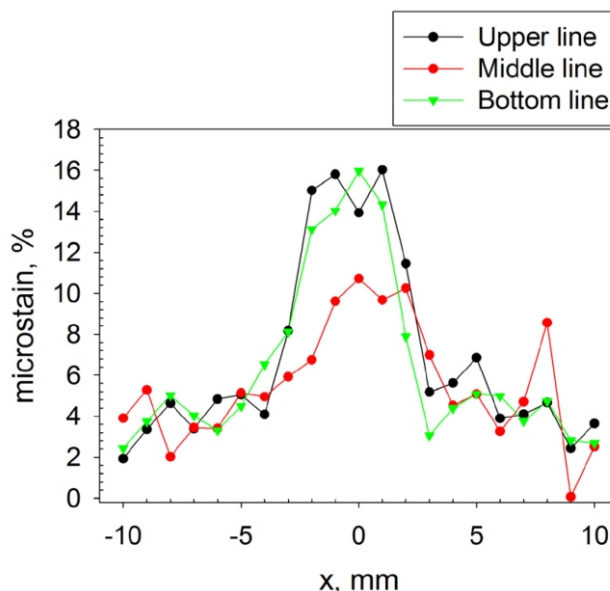


Figure 3. Microstrain for laser weld.

Measurements were carried out at the CANAM infrastructure of the NPI ASCR Řež supported through MŠMT project No. LM2011019 and Czech Science Foundation GAČR through the project No. 14-36566G entitled as Multidisciplinary Research Centre for Advanced Materials. The authors thank to Doc. Němeček for supplying the

laser weld. This work was supported by the Student Grant Competition CTU in Prague grant No. SGS16/245/OHK4/3T/14.

Session II

S5

Damage of Crystal Structure of Galenites by Radiation ^{210}Pb

POŠKOZENÍ KRystalOVÉ STRUKTURY GALENITŮ RADIOAKTIVNÍM ZÁŘENÍM ^{210}Pb

M. Čurda^{1,2}, V. Goliáš¹, M. Klementová³, L. Strnad⁴, Z. Matěj⁵, R. Škoda⁶

¹Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2

²Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

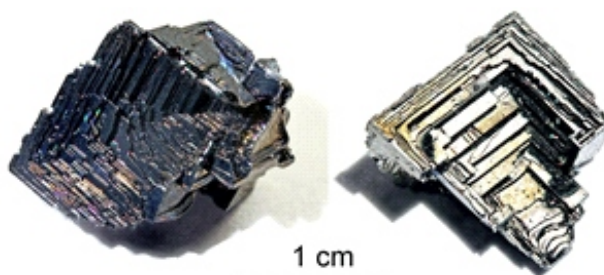
³Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, 250 68 Husinec-Řež

⁴Laboratoře geologických ústavů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2

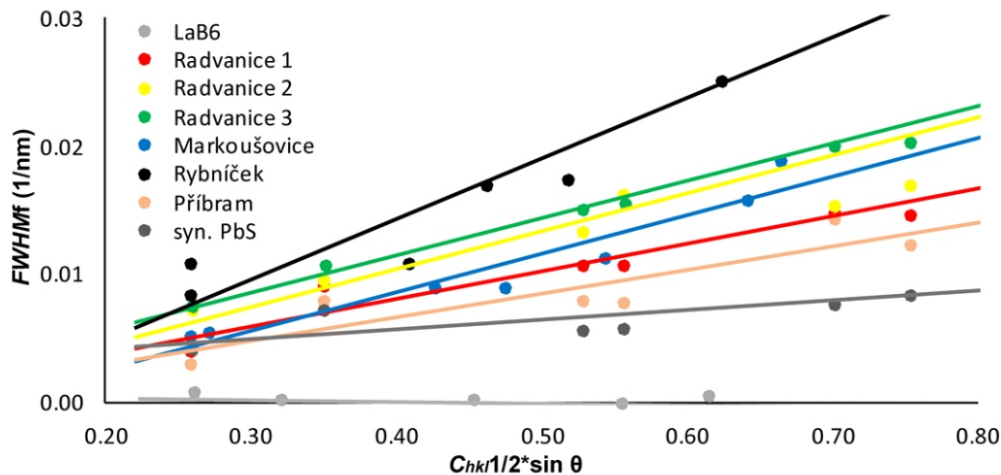
⁵Katedra fyziky kondenzovaných látek, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

⁶Ústav geologických věd, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno
michalcurda@centrum.cz

Studované vzorky novotvořených galenitů pocházejí z hořících hald po těžbě černého uhlí a uranu z Radvanic, Markoušovic a Rybníčku (okres Trutnov). Haldový materiál zde obsahoval velké množství uhelného materiálu obohaceného o uran. Při hoření haldového materiálu se Pb, včetně jeho izotopu ^{210}Pb , dostává do unikajících plynů. Při následné desublimaci a krystalizaci galenitů vstupuje do jejich krystalových struktur. Radioaktivita studovaných galenitů je tak způsobena přítomností izotopu ^{210}Pb , jeho dceřinými rozpadovými produkty (^{210}Bi a ^{210}Po) a sekundárními jadernými efekty způsobenými vysokou beta



Obrázek 1. Kostrovité krystaly galenitu z Radvanic.



Obrázek 2. Williamson-Hallův graf zobrazující míru napětí v krystalových strukturách studovaných galenitů.

aktivitou dceřiného ^{210}Bi s relativně velmi „tvrdou“ energií ($E_{\text{max}} = 1.162 \text{ MeV}$). Pro studium poškození krystalové struktury galenitu vlivem radioaktivního záření bylo použito práškové rentgenové difrakce (PXR) a transmisní elektronové mikroskopie (HRTEM). Jako srovnávací materiál byl použit syntetický galenit a přírodní galenit z Příbrami-Březových hor.

Rozšíření rentgenových difrakčních profilů ve studovaných vzorcích galenitů vypovídá o silné anizotropii, tedy silné hkl závislosti. Tato závislost byla již dříve v galenitech pozorována [1]. Z tohoto důvodu byl pro studium strukturní mikro-deformace použit modifikovaný Williamson-Hallův graf. Rozšíření difrakčních linií způsobené defekty mřížky je citlivé na vzájemnou orientaci hkl difrakčního vektoru a dislokačních linií, stejně jako na charakter deformačních polí a může být silně ovlivněno krystalovou elastickou anizotropií. V práškové RTG difrakci to lze popsat „dislokačním orientačním faktorem“ C_{hkl} [1]. Pro kubické materiály je faktor C_{hkl} jednoduchou funkcí kubického invariantu hkl :

$$C_{hkl} = C_{h00} (1 + q_{hkl}), \text{ kde } q_{hkl} = \frac{h^2 k^2 + l^2 k^2 + h^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (1)$$

Parametry C_{h00} a q mohou být považovány za materiálové konstanty charakterizující typ dislokací (hranové nebo šroubové) a aktivní dislokační skluzové systémy. Pro mnoho materiálů je konstanta C_{h00} pro hranové a šroubové dislokace velmi podobná, zatímco parametr q se významně liší. Nejběžnější skluzové systémy pro fcc materiály jsou $\{111\} 110$, nicméně pro galenity byly popsány jako neaktivnější skluzové systémy $\{100\} 110$ [2]. Výpočet založený na obecné teorii udává hodnoty $q = 1$ pro šroubové dislokace 110 a $q = 4,3$ pro hranové dislokace $\{100\} 110$ [3]. Parametr q byl proto optimalizován tak, aby získal nejlepší lineární korelaci v modifikovaném Williamson-Hall grafu za předpokladu, že bude v intervalu $\langle 1, 0, 4, 3 \rangle$. V našem případě vyšší q dává silnější hkl -anizotropii. Z modifikovaného Williamson-Hallova grafu je patrné, že velikost částic nemá na rozšíření difrakčních linií takový vliv, jako napětí v krystalové mřížce (Obrázek 2).

Nejnižší hodnoty napětí v krystalové struktuře lze pozorovat u syntetického galenitu, který by měl být v ideálním případě bez mikro-deformací. Odchylku od ideálního stavu syntetického galenitu lze odůvodnit způsobem syntézy galenitu, která byla ukončena rychlým zchlazením vzorku galenitu při vyjmutím z pece („quenching“). Strukturní data ukazují, že rozsah poškození krystalové struktury galenitů je závislý na době expozice radiačního záření. Nejvyšší míru deformace lze pozorovat u vzorku galenitu z Rybníčku, jehož stáří je okolo 50 let. Za tuto dobu absorboval dávku $6.11 \times 10^{11} \text{ /g}$. Nižší hodnoty vycházejí pro galenity z Radvanic (stáří galenitu je 16 let a absorbovaná dávka $4.34 \times 10^{11} \text{ /g}$). Nejnižší hodnoty vykazuje vzorek galenitu z Markoušovic (stáří galenitu je 8 let), který absorboval dávku $2.21 \times 10^{11} \text{ /g}$. Pomocí metody HRTEM bylo zjištěno, že tyto mikrodeformace jsou způsobeny převážně metamiktizací jejich struktury. V rámci jednoho makro-krystalu lze pozorovat tři stupně poškození: plně krystalické, polykrystalické a metamiktické. Vysvětlením různých stupňů poškození krystalové struktury v rámci jednoho vzorku by mohlo spočívat v heterogenním rozmístění ^{210}Pb v krystalové struktuře, případně lze uvažovat o migraci strukturních defektů a jejich koncentraci do izolovaných klastrů s nejvyšším poškozením [4, 5]. Zajímavý je výskyt sférických krystalických oblastí o velikosti několika nm v plně metamiktických stádiích. To lze vysvětlit rekrystalizací amorfního PbS. Podobné procesy byly pozorovány například u zirkonů, ZrSiO_4 [6].

1. T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, A. Jenkins, *Journal of Applied Crystallography*, **32**, (1999), 9920–1002.
2. C. Deeb, J. Castaing, P. Walter, P. Penhoud, P. Veysière, P. Martinetto, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35**, (2004), 2223–2228.
3. P. Klimánek, R. Kužel, *Journal of Applied Crystallography*, **21**, (1988), 59–66.
4. Y. Katoh, L. L. Snead, I. Szlufarska, W. J. Weber, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **13**, (2012), 143–152.
5. K. Yashuda, C. Kinoshita, S. Matsumura, A. I. Ryazanov, *Journal of Nuclear Materials*, **319**, (2003), 74–80.



6. R. C. Ewing, A. Meldrum, L. Wang, W. J. Weber, L. R. Corrales, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**, (2003), 387–425.

mobilization and geochemical cycles of potentially hazardous elements and organic compounds in burned coal heaps“.

Tato práce byla finančně podpořena z projektu Grantové agentury České republiky (GAČR 15-11674S) “A model of

S6

Preparation of $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{GaIn})$ Single Crystals by the Bridgman Method and in a Floating Zone PŘÍPRAVA $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{GaIn})$ MONOKRYSTALŮ BRIDGMANOVOU METODOU A V PLOVOUCÍ ZÓNĚ

Petr Cejpek¹, Václav Holý¹, Milan Dopita¹, Michal Vališka¹, Dominik Kriegner¹, Oleg Hezcko²

¹Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova, 121 16 Praha 2, Ke Karlovu 5

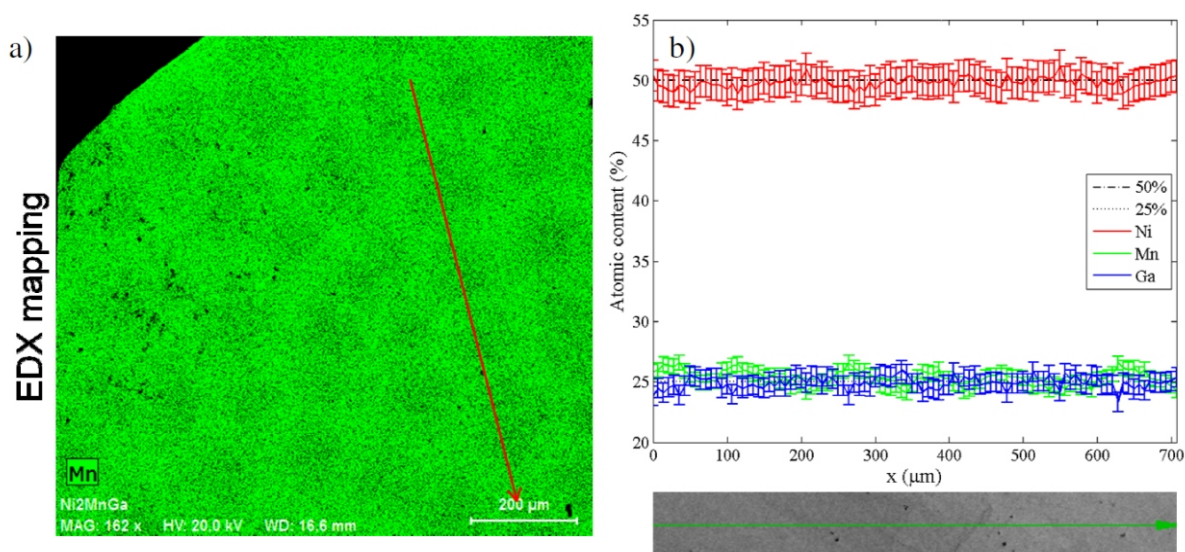
²Fyzikální ústav AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8

Slitiny s tvarovou pamětí jsou rodinou materiálů, které vykazují řadu strukturně závislých vlastností. Snadné namáhání těchto materiálů je umožněno magnetickou tvarovou pamětí a magneticky indukovanou reorientací (MIR). Potřebné magnetické pole často pouze < 1 T. Klíčovou rolí v pochopení těchto efektů hraje martensitická transformace a její studie je nezbytná pro budoucí aplikace.

Ni_2MnGa je dobrým modelovým systémem, ve kterém můžeme výše zmíněné efekty pozorovat. Příprava monokrystalických vzorků je nezbytná pro jejich budoucí charakterizaci, speciálně pomocí rentgenové difrakce [1]. Vlastnosti a chování Ni-Mn-Ga systémů lze snadno měnit díky změnám v kompozici, které nemusí být velké. Bylo například zjištěno, že změnou kompozice z 50:25:25 na 50:28:22 (Ni:Mn:Ga) jsme schopni posunout teplotu martensitické transformace o 100 K směrem nahoru [2]. Pečlivá příprava monokrystalických vzorků je tedy nezbytná, pokud chceme vzorky s homogenní kompozicí a mikrostrukturou a bude také hrát roli při budoucím dopování vzorků (například In namísto Ga).

V tomto příspěvku budeme srovnávat vzorky, které byly připraveny pomocí Bridgmanovy metody a metodou plovoucí zóny. Rychlosti růstu, při kterých byly obdrženy nejkvalitnější vzorky se liší o řád. V plovoucí zóně vyrostl nejkvalitnější vzorek při rychlosti 80 mm/h. Oproti Bridgmanově metodě, kde byla rychlost růstu 0.5 mm/h. Nejpodstatnějšími rysy připravených vzorků jsou trhliny ve vzorku z Bridgmanovy metody způsobené kontaminací boru z BN kelímku, kde byl vzorek uložen, a kompozitní nehomogenity vzorku z plovoucí zóny, které jsou ukázány na Obrázku 1.

1. Oleg Hezcko, et al., Structure and microstructure of Ni-Mn-Ga single crystal exhibiting magnetic shape memory effect analysed by high resolution X-ray diffraction, *Acta Materialia* **115** (2016) 250-258.
2. Xiao Xu, et al., Magnetic properties and phase diagram of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ferromagnetic shape memory alloys, *Acta Materialia* **61** (2013) 6712-6723



Obrázek 1. Nehomogenity ve vzorku připravovaném v plovoucí zóně. a) mapování obsahu manganu pomocí EDX (plocha obrázku je kolmo na směr růstu) b) obsah všech prvků měřený podél červené šipky v obrázku 1a.

LOW TEMPERATURE DISTORTIONS IN HoCo₂

Jaroslav Valenta, Petr Doležal, Dominik Kriegner, Marie Kratochvílová, Jiří Prchal

Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

Binary compounds R-M (R – rare earth and M – 3d transition metal) are interesting due to interplay between the lanthanide 4f and 5d electrons and the transition-metal 3d electrons. It has already brought many application perspectives as hard permanent magnets, magnetocaloric cooling, sensors, magnetostrictive devices etc. The very important aspect is an understanding of the behavior of this interplay which is not fully understood yet. One example of not fully understood behavior are structure changes in RCo₂ at temperature of magnetic transitions. HoCo₂ belongs to the family of RCo₂ compounds which crystallize in the cubic MgCu₂-type Laves phase (space group $Fd\bar{3}m$). HoCo₂ single crystal orders magnetically at $T_C = 83$ K. Together with the ordering of the Ho magnetic moments at T_C also a metamagnetic transition occurs where the induced Co magnetic moments appear and orient antiparallel to the Ho ones [1]. The magnetic structure below T_C is ferrimagnetic with the easy axis along the crystallographic [100] direction [2,3]. At temperatures below this point a tetragonal distortion ($I4_1/amd$ space group) is present. The transition at T_C is first order type, similar to some other RCo₂ compounds – DyCo₂ and ErCo₂ [4,5].

Among other RCo₂'s the HoCo₂ compound (together with NdCo₂) is an exception while it possess another magnetic transition at the spin reorientation temperature $T_{SR} = 14$ K [2]. At T_{SR} the easy direction of magnetization changes from [100] to [110] crystallographic direction upon cooling [2, 3] and another crystallographic distortion occurs at this temperature. The crystallographic structure below T_{SR} is not clearly determined so far. The statements of the orthorhombic distortion below T_{SR} in various references are in agreement [2,6]. Nevertheless, the determination of a space group of the orthorhombic structure was not convincingly stated so far. According to the authors of the

Ref [6] the fits of the X-ray powder diffraction pattern provide nearly identical quality when refined using either the $Fddd$ or the $Imma$ space group [6]. The calculations of total energy prefer $Fddd$ space group which has a slightly smaller energy than the $Imma$ space group [6].

We were successful in growing of the HoCo₂ single crystal and subjected it to low temperature X-ray powder- and single-crystal diffraction study. We faced to the same problem with X-ray powder diffraction pattern of HoCo₂ to distinguish space groups $Fddd$ and $Imma$ as mentioned above. We have in addition performed the measurement of selected reflections of the single crystal at low temperatures around T_{SR} in order to determine the space group more reliably. The most significant observed splitting of the 555 reflection corresponds to the $Imma$ space group. The fact that for $Fddd$ space group the reflection 555 does not split allow us to exclude this possibility and state clearly that the orthorhombic $Imma$ space group is adopted in HoCo₂ below T_{SR} .

1. R. M. Moon, W. C. Koehler, J. Farrell, *J. Appl. Phys.*, **36**, (1965), 978.
2. E. Gratz, *Solid State Commun.*, **48**, (1983), 825.
3. D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire., *Phys. Rev. B*, **12**, (1975), 3878.
4. T. D. Cuong, N. H. Duc, P. E. Brommer, Z. Arnold, J. Kamarád, V. Sechovský, *J. Magn. Magn. Mat.*, **182**, (1998), 143.
5. S. Khmelevskiy, P. Mohn, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, (2000), 9453.
6. M. Mudryk, D. Paudyal, A. K. Pathak, V. K. Pacharsky, K. A. Gschneidner Jr., *J. Mater. Chem. C*, **4**, (2016), 4521.

Structural Changes in Intermetallic compounds (Ce,La)Pd₂(Al,Ga)₂

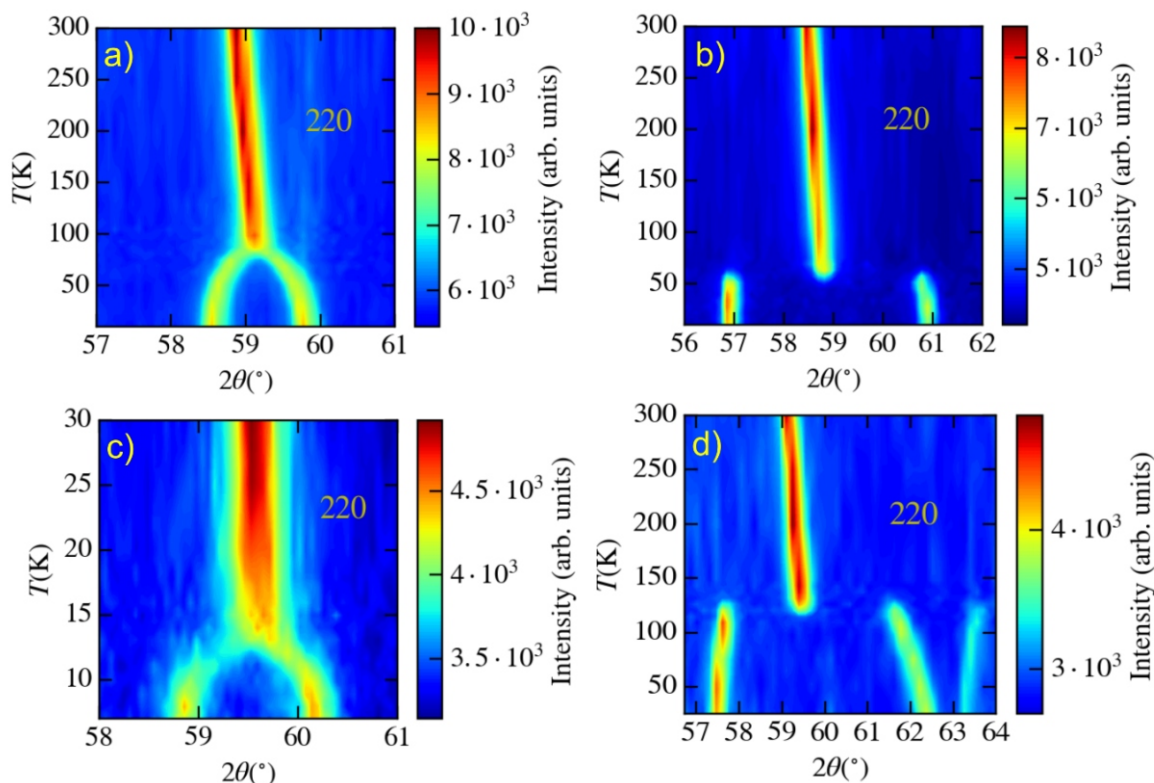
STRUKTURNÍ ZMĚNY V INTERMETALICKÝCH SLOUČENINÁCH (Ce,La)Pd₂(Al,Ga)₂

Petr Doležal, Milan Klicpera, Dominik Kriegner, Zdeněk Matěj, Jiří Prchal, Pavel Javorský

Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

(Ce,La)Pd₂Al_(1-x)Ga_x sloučeniny patří do široké skupiny intermetalických sloučenin RT₂X₂ (R – je prvek vzácných zemin, T – transitivní kov a X – p-prvek). Tyto sloučeniny obvykle krystalizují v jednom z následujících strukturních typů: ThCr₂Si₂ ($I4_1/mmm$ 139) a CaBe₂Ge₂ ($P4/nmm$ 129). Sloučeniny ze studovaná série (Ce,La)Pd₂Al_(1-x)Ga_x krystalizují za pokojové teploty ve druhém zmíněném typu

a v nízkých teplotách prochází strukturní transformací do struktury s nižší krystalovou symetrií. V případě (Ce,La)Pd₂Al₂ rodičovských sloučenin se jedná o strukturu popsanou v rámci ortorombické prostorové grupy $Cmme$ (67) [1], ale v případě druhého konce série (Ce,La)Pd₂Ga₂ je v literatuře zmiňována triklinická mřížka [2].

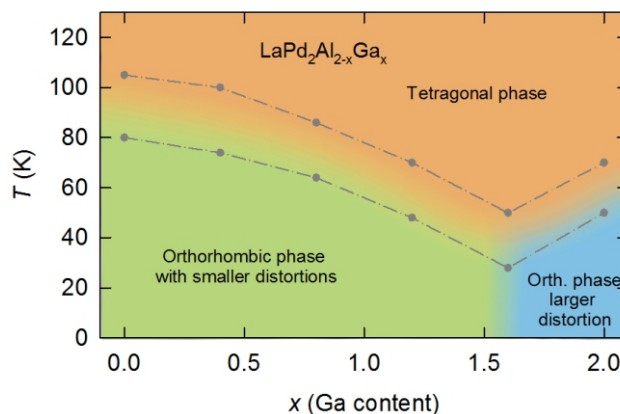


Obrázek 1. Teplotní závislost difrakce 220. a) Sloučenina LaPd_2Al_2 . b) Sloučenina LaPd_2Ga_2 . c) Sloučenina CePd_2Al_2 . d) Sloučenina CePd_2Ga_2 .

Prezentovaná studie se zaměřuje na výzkum strukturální transformace v celé sérii $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Al}_{(1-x)}\text{Ga}_x$ sloučenin pomocí rentgenové práškové difrakce za nízkých teplot a následně na konstrukci strukturálního fázového diagramu. $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Al}_{(2-x)}\text{Ga}_x$ sloučeniny patří do široké skupiny intermetalických sloučenin RT_2X_2 (R – je prvek vzácných zemin, T – transitivní kov a X – p-prvek). Tyto sloučeniny obvykle krystalizují v jednom z následujících strukturálních typů: ThCr_2Si_2 (I4/mmm 139) a CaBe_2Ge_2 (P4/nmm 129). Sloučeniny ze studované série $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Al}_{(2-x)}\text{Ga}_x$ krystalizují za pokojové teploty ve druhém zmíněném typu a v nízkých teplotách prochází strukturální transformací do struktury s nižší krystalovou symetrií. V případě $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Al}_2$ rodičovských sloučenin se jedná o strukturu popsanou v rámci ortorombické prostorové grupy Cmme (67) [1], ale v případě druhého konce série $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Ga}_2$ je v literatuře zmiňována triklinická mřížka [2].

Prezentovaná studie se zaměřuje na výzkum strukturální transformace v celé sérii $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Al}_{(2-x)}\text{Ga}_x$ sloučenin pomocí rentgenové práškové difrakce za nízkých teplot a následně na konstrukci strukturálního fázového diagramu. Porovnáním triklinické mřížky sloučenin $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Ga}_2$ a ortorombické struktury sloučenin $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Al}_2$ bylo zjištěno, že místo triklinické mřížky je možné použít k popisu (nízkoteplotní struktury sloučenin $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Ga}_2$) symetričtější grupu Cmme jako v případě opačného konce série.

Nízkoteplotní struktury rodičovských sloučenin jsou, co se symetrie týče, totožné. Podstatně se ale liší velikostí distorze při přechodu a průběhem přechodu, což je ilustrováno na obrázku 1. Odlišnost nízkoteplotních struktur je také patrná při substituci. Během substituce Al pomocí Ga dochází ke snižování teploty přechodu a velikosti distorze.



Obrázek 2. Fázový digram sloučenin $\text{LaPd}_2\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$

Následně pak od určité koncentrace Ga dochází ke skokovému zvětšení distorze, jež velikostně odpovídá sloučeninám $(\text{Ce},\text{La})\text{Pd}_2\text{Ga}_2$. Dalším zvyšováním koncentrace Ga dochází k opětovnému růstu teploty strukturálního přechodu a dalšímu zvětšování distorze. Toto chování je ilustrováno na obrázku 2 pro případ La-série.

1. L.C. Chapon, E.A. Goremychkin, et al., *Physica B* 378-380, **819** (2006).
2. J. Kitagawa, M. Ishikawa, *Journal of the Physical Society of Japan*, 2380-2383, **68** (1999).

IN-SITU X-RAY DIFFRACTION ANNEALING STUDY ON AN ANTHRADITHIOPHENE DERIVATIVE

J. Rozbořil^{1,2}, K. Broch³, O. Bubnova³, C.-K. Yang³, H. Sirringhaus³, J. Novák^{1,2}

¹CEITEC, Masaryk University, Kamenice 5, 62500 Brno, Czech Republic

²Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 61137 Brno, Czech Republic

³Department of Physics, Cavendish Laboratory, JJ Thomson Avenue, Cambridge, CB3 0HE, UK
jj.rozboril@gmail.com, novak@physics.muni.cz

Organic semiconductors have been attracting great attention in last years due to its potential for application in new electronic devices. Organic semiconducting materials are often solution processable, easy tunable by molecular design and compatible with flexible and lightweight substrates. These properties of organic semiconductors are very advantageous and desirable for production of low cost, large scale, and flexible devices, such as solar cells.

Organic semiconductor molecules in crystals are usually bound by van der Waals forces, which are very weak and therefore allow for forming several different crystal-line phases (polymorphs). Resulting crystal structure may strongly depend on crystallization conditions like temperature, substrate and/or substrate treatment, solvent or post-growth treatment. Additionally, electronic properties such as carrier charge mobility corresponding to individual polymorphs may differ in orders of magnitude.

Solution processable small molecule organic semiconductor 5,11-bis(triethyl silylethynyl) anthradithiophene (TES-ADT) has been intensively studied for its high device performance and charge mobility up to $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1], however with a poor reproducibility. At least four different polymorphs of TES-ADT were described later [2, 3] and their molecular packing structure is still not fully described. It is very likely that six orders of magnitude wide range of carrier charge mobilities obtained from TES-ADT measurements originates from different polymorph content in samples.

In order to better understand the rich phase behavior of TES-ADT, we performed in situ specular X-ray reflectivity

and grazing incidence X-ray diffraction measurements during post-growth thermal annealing of TES-ADT thin film samples on glass substrate prepared at different conditions. We used evacuated annealing chamber mounted on a laboratory diffractometer equipped with a copper rotating anode.

We observed four phases described earlier in ref. [1] and determined its thermal expansion coefficients. We proved that all the phases may also coexist at room temperature. The β -phase appear at room temperature within an hour after all annealing processing. The γ -phase described in ref. [1] was obtained by annealing of amorphous phase, however, it was also observed during fast cooling of TES-ADT melt from 130 °C, where the γ -phase appears. We conclude that the relative abundance of individual polymorphs formed in the samples strongly depends on the thermal history of the sample.

1. M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C. C. Kuo, T. N. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 4986.
2. L. Yu, X. Li, E. Pavlica, F. P. V. Koch, G. Portale, I. da Silva, M. A. Loth, J. E. Anthony, P. Smith, G. Bratina, B. Ch. Kjellander, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, G. H. Gelinck, N. Stingelin, *Chem. Mater.*, **25** (9), (2013), 1823-1828.
3. J. Chen, M. Shao, K. Xiao, A. J. Rondinone, Y. Loo, P. R. C. Kent, B. G. Sumpter, D. Li, J. K. Keum, P. J. Diemer, J. E. Anthony, O. D. Jurchescu and J. Huang, *Nanoscale*, **6**, (2014), 449.