

Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

Magnetyczne diagramy fazowe
niecentrosymetrycznych układów
 $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ – wpływ
elektronów $3d$ i $4f$

PRZEMYSŁAW SKOKOWSKI

Promotor: dr hab. Tomasz Toliński, prof. IFM PAN

Promotor pomocniczy: dr inż. Karol Synoradzki

POZNAŃ 2020

Mojej najcudowniejszej i najukochańszej żonie Dominice

Chciałbym bardzo podziękować mojemu promotorowi, prof. IFM PAN dr. hab. Tomaszowi Tolińskiemu za okazaną pomoc w wielu kwestiach, a także za zaufanie, tworzenie przyjaznej atmosfery w zespole oraz dołożenie wszelkich starań, aby niniejsza rozprawa miała jak najlepszą formę. Również jestem bardzo wdzięczny za miłe przyjęcie w Zakładzie Stopów Magnetycznych.

Bardzo serdecznie dziękuję promotorowi pomocniczemu dr. inż. Karolowi Synoradzkiemu za przekazanie wiedzy dotyczącej sprzętu i różnych technik pomiarowych, cierpliwość, inspirowanie nowymi pomysłami i życzliwość w trakcie współpracy. Dziękuję także za wykonanie pomiarów XRD w INTiBS PAN we Wrocławiu.

Składam podziękowania dr. inż. Mirosławowi Werwińskiemu z Zakładu Teorii Ciała Stałego IFM PAN za wykonanie i opisanie obliczeń teoretycznych. Również dziękuję prof. dr. hab. Grażynie Chełkowskiej oraz dr. hab. Annie Bajorek z Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach za pomiary XPS, prof. dr. Marianowi Reiffersowi i dr. Andrei Dżubinskiej z Uniwersytetu Pavla Jozefa Šafárika w Koszycach za pomiary oporu elektrycznego oraz dr. Stéphanowi Rolsowi z Instytutu Lauego-Langevina za pomoc przy pomiarach nieelastycznego rozpraszania neutronów.

Dziękuję także wszystkim pracownikom Zakładu Stopów Magnetycznych w IFM PAN za okazywaną pomoc w najróżniejszych sprawach.

Jestem również bardzo wdzięczny kolegom i koleżankom z IFM PAN z innych zakładów za ciekawe, pouczające i często zabawne rozmowy.

Oczywiście, bardzo też dziękuję mojej Żonie za wsparcie duchowe i pomoc językową w trakcie pisania rozprawy :)

Spis treści

1	Wprowadzenie	1
1.1	Wstęp	1
1.2	Cel pracy	2
1.3	Struktura rozprawy	4
2	Zagadnienia wprowadzające	5
2.1	Lantanowce	5
2.2	Oddziaływania RKKY i Kondo w związkach f –elektronowych .	7
2.3	Nielandauowska ciecz Fermiego	13
2.4	Krystaliczne pole elektryczne	15
2.5	Efekt magnetokaloryczny	16
3	Związki wyjściowe	19
3.1	Struktura krystaliczna typu BaNiSn_3	19
3.2	CeCoGe_3	22
3.3	CeFeGe_3	24
3.4	PrCoGe_3	26
4	Preparatyka i metodyka badań	29
4.1	Preparatyka	29

4.2	Dyfrakcja rentgenowska	30
4.3	Pomiary magnetyczne	31
4.4	Ciepło właściwe	32
4.5	Opór elektryczny	33
4.6	Efekt Seebecka	34
4.7	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	35
4.8	Obliczenia z pierwszych zasad	36
4.9	Nieelastyczne rozpraszanie neutronów	36
5	Układ $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	39
5.1	Struktura krystaliczna	39
5.2	Właściwości magnetyczne	42
5.3	Efekt magnetokaloryczny	51
5.4	Ciepło właściwe	52
5.5	Opór elektryczny	57
5.6	Efekt Seebecka	64
5.7	Struktura elektronowa – eksperymentalne wyniki XPS	65
5.8	Struktura elektronowa – obliczenia z pierwszych zasad	69
5.9	Nieelastyczne rozpraszanie neutronów	76
5.10	Diagram fazowy	82
6	Układ $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	85
6.1	Struktura krystaliczna	85
6.2	Właściwości magnetyczne	87
6.3	Efekt magnetokaloryczny	94
6.4	Ciepło właściwe	96
6.5	Opór elektryczny	98
6.6	Efekt Seebecka	102
6.7	Struktura elektronowa – eksperymentalne wyniki XPS	103
6.8	Struktura elektronowa – obliczenia z pierwszych zasad	108
6.9	Diagram fazowy	112

7 Wnioski i podsumowanie	119
Bibliografia	127
Spis rysunków	147
Spis tabel	155
Lista publikacji	157

1.1 Wstęp

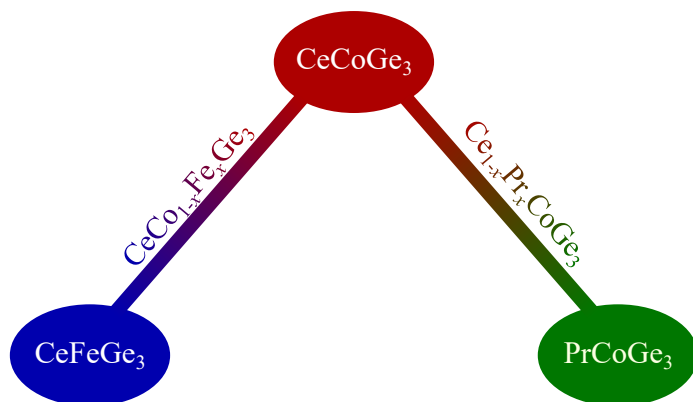
Wiele laboratoriów na całym świecie od kilkudziesięciu lat intensywnie bada zagadnienia dotyczące fizyki fazy skondensowanej. Szczególne zainteresowanie budzą właściwości fizyczne układów wykazujących silne korelacje elektronowe. Najczęściej są to związki i stopy metaliczne zawierające w swoim składzie pierwiastki $4f$ i $5f$ elektronowe, tj. lantanowce i aktynowce [1–4]. W dotychczasowych badaniach, najwięcej uwagi poświęca się materiałom na bazie ceru, iterbu i uranu. Wynika to z ich szczególnych konfiguracji elektronowych. Liczne interesujące efekty oraz zjawiska związane są z elektronami f . Elektrony f mogą być zlokalizowane, wpływając na pojawienie się uporządkowania magnetycznego, lub zdelokalizowane, oddziałując z elektronami przewodnictwa i tworząc wąskie pasmo ciężkich elektronów, tj. ciężkich fermionów. Występująca hybrydyzacja elektronów f i przewodnictwa prowadzi do pojawienia się takich zjawisk, jak fluktuująca walencyjność [5–7], stan ciężkofermionowy z zachowaniem Landaua cieczy Fermiego [8, 9] lub uporządkowaniem magnetycznym [10–13], występowanie kwantowego punktu krytycznego [11, 14–19] lub nadprzewodnictwo ciężkofermionowe [20–24]. Ze względu na potencjalne zastosowanie w technice i przemyśle, niekonwencjonalne nadprzewodnictwo i obecność lub brak kwantowego punktu krytycznego, a także jednoczesna obserwacja wpływu tych dwóch zjawisk na siebie jest przedmiotem rozmaitych badań. Z tego względu,

wiele badań naukowych dotyczy związków ze strukturą niecentrosymetryczną, która przyczynia się do pojawiania niezwykłych własności fizycznych, np. nadprzewodnictwa z parami Coopera typu spin-tryplet [2–4, 21–23].

Przy wykorzystaniu pola magnetycznego, ciśnienia hydrostatycznego, bądź poprzez modyfikację składu chemicznego możliwe jest znaczne manipulowanie właściwościami fizycznymi danych związków i stopów [1–4, 25–30]. Pozwala to na obserwację płynnych przejść między różnymi zjawiskami i efektami, jednakże nałożenie się kilku takich efektów dodatkowo komplikuje interpretację fizyczną. Stosując metodę modyfikacji składu chemicznego nie można również zaniedbać roli nieporządku strukturalnego, który ma znaczący wpływ na występowanie poszczególnych zjawisk fizycznych [31–35]. Przy nakładaniu się różnych efektów, niezbędne jest wykorzystanie wielu komplementarnych metod eksperymentalnych, wspartych obliczeniami teoretycznymi, w celu identyfikacji poszczególnych efektów fizycznych. Pomimo wieloletnich badań w dziedzinie fizyki fazy skondensowanej, które zaowocowały rozwojem technologii i nowymi, zaawansowanymi modelami teoretycznymi, nadal wiele kwestii pozostaje niewyjaśnionych. Dodatkowo, pojawiają się nowe, interesujące wyzwania, np. niezwykłe właściwości izolatorów i semimetali topologicznych [36–41].

1.2 Cel pracy

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu modyfikacji składu chemicznego na właściwości fizyczne związków CeCoGe_3 , CeFeGe_3 i PrCoGe_3 (każdy ze związków jest szczegółowo omówiony w rozdziale 3) w ramach dwóch serii roztworów stałych: $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. Oba układy są oparte na zasadzie tłumienia magnetyzmu związku wyjściowego CeCoGe_3 poprzez stopniową transformację do jednego z izostrukтурalnych paramagnetyków – CeFeGe_3 lub PrCoGe_3 . Schematycznie zostało to zilustrowane na rysunku 1.1. W wyniku podstawienia odpowiednio pierwiastków $3d$ (Fe za Co) i $4f$ (Pr za Ce), możliwe było ocenienie wpływu tych substytucji na oddziaływania RKKY i Kondo odpowiadające za występujący magnetyzm



Rysunek 1.1: Ilustracja przedstawiająca serie $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ w odniesieniu do związków wyjściowych.

i stan ciężkofermionowy w grupie związków $RT\text{Ge}_3$ (gdzie: R – ziemia rzadka, T – metal przejściowy) w strukturze krystalicznej typu BaNiSn_3 . Ze względu na przejścia typu antyferromagnetyk – ciężki fermion i antyferromagnetyk – paramagnetyk należało brać pod uwagę możliwość wystąpienia takich zjawisk, jak kwantowy punkt krytyczny, nadprzewodnictwo, formowanie się faz Griffithsa czy domieszkowy efekt Kondo. Dodatkowo, ze względu na nieizoelektronowy charakter podstawień, oprócz badań eksperymentalnych dotyczących głównie podstawowych właściwości fizycznych, niezbędne okazały się badania struktury elektronowej metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wsparte obliczeniami z pierwszych zasad, które pozwoliły uzupełnić interpretację uzyskanych wyników. Zasadniczym celem pracy było:

- w przypadku serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ wyznaczenie po raz pierwszy pełnego magnetycznego diagramu fazowego dla tego układu oraz określenie jego właściwości w obszarze bliskim ewentualnego kwantowego punktu krytycznego. Szczególnym wyzwaniem był fakt, że jest to transformacja izostrukturna, ale nieizoelektronowa,
- dla serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ obiekt badań stanowiła nowa, nieanalizowana wcześniej grupa stopów, a jej komplementarne badania mogą dostarczyć cennych informacji o oddziaływaniach magnetycznych w serii $R\text{CoGe}_3$.

1.3 Struktura rozprawy

Zwięzłe przedstawienie zagadnień teoretycznych i zjawisk fizycznych, których dotyczy tematyka rozprawy doktorskiej, zawarto w rozdziale 2. Struktura krystaliczna oraz właściwości fizyczne związków wyjściowych zostały omówione w rozdziale 3. W następnym rozdziale opisana została preparatyka badanych materiałów, metody badawcze oraz szczegóły techniczne wykonanych obliczeń teoretycznych. Przedmiotem badań są dwie serie stopów, które zostały omówione w dwóch osobnych rozdziałach: rozdział 5 dotyczy układu $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$, a rozdział 6 układu $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$.

Każdy z nich zaczyna się od przedstawienia idei, jaka towarzyszyła tworzeniu danej serii, następnie zaprezentowane zostają wyniki własne oraz krótkie podsumowanie danego układu. Ostatni rozdział, będący podsumowaniem rozprawy doktorskiej, opisuje wnioski skupiające się na zobrazowaniu sytuacji fizycznej dla grupy związków $RT\text{Ge}_3$, oraz $RT\text{Si}_3$ w oparciu o uzyskane wyniki dla obu serii i ich komplementarną analizę.

Uwagi

Wartości podatności magnetycznej zostały w niniejszej rozprawie przedstawione w jednostkach (emu/mol) ze względu na ich powszechne stosowanie w literaturze. Ze względu na notację w literaturze anglosaskiej, w celu większej przejrzystości jako symbol dziesiętny używana jest kropka, zamiast przecinka.

Zagadnienia wprowadzające

W niniejszym rozdziale krótko opisano podstawowe efekty i zjawiska występujące w układach z silnymi korelacjami elektronowymi, w zakresie istotnym dla późniejszej interpretacji wyników własnych. W rozdziałach 5 i 6, które prezentują uzyskane rezultaty, opis odpowiednich modeli, służących analizie wyników, jest bardziej rozbudowany.

2.1 Lantanowce

Jedną z dwóch grup pierwiastków z niezapełnionymi powłokami f jest grupa lantanowców (Ln), której nazwa pochodzi od pierwszego przedstawiciela tej grupy – lantanu (La). Zamiennie używa się również nazwy ziemie rzadkie (ang. *rare earths*) – wynika to z występowania pierwiastków lantanowców w postaci minerałów, które historycznie uważano za relatywnie rzadko występujące w środowisku naturalnym. Dla większości lantanowców konfigurację elektronową można zapisać jako $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, jednak dla lantanu, ceru (Ce), gadolinu (Gd) i lutetu (Lu) zawarty jest dodatkowo jeden elektron $5d$, co daje konfigurację $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$. Różnica w konfiguracjach elektronowych wyraża się w stopniu utlenienia $3+$, wówczas elektron $5d$ oddawany jest do pasma przewodnictwa. Daje to liniowy wzrost ilości elektronów $4f$ wraz ze wzrostem liczby atomowej dla jonów $3+$. Niektóre pierwiastki lantanowców

posiadają również stopień utlenienia $2+$ lub $4+$, co może powodować zmianę właściwości fizycznych, np. dla Ce^{4+} obserwowany jest diamagnetyzm, ze względu na brak elektronu f odpowiedzialnego za magnetyczne właściwości ceru [42]. Najczęściej badane są związki i stopy metaliczne zawierające cer i iterb (Yb). Wynika to z obecności jednego elektronu f w przypadku ceru lub jednej dziury w powłoce f w przypadku iterbu. Pozwala to na analizę wpływu pojedynczego elektronu lub dziury na rozmaite zjawiska fizyczne występujące w badanym materiale. Jako niemagnetyczny analog często wykorzystuje się związki z lantanem, które w wyniku braku elektronów f w strukturze elektronowej umożliwiają uzupełnienie obrazu ich wpływu na dane zjawisko lub efekt.

Elektrony z powłoki f w związkach międzymetalicznych mają kluczowy wpływ na właściwości fizyczne materiału. Pojawianie się różnych, wzbudzających zainteresowanie zjawisk fizycznych jest związane z oddziaływaniem elektronów f z pasmem przewodnictwa. Patrząc na skalę energetyczną, pasma f są znacznie węższe niż, np. pasma d . Jeśli wąskie pasmo f jest umieszczone w odpowiednim położeniu względem poziomu Fermiego E_F , można spodziewać się konkretnych właściwości. W przeciwieństwie do elektronów z powłoki d , które są zdelokalizowane, elektrony f mogą wykazywać dualizm stanu, tj. możliwe jest ich częściowe zlokalizowanie, jak i zdelokalizowanie. Takie zachowanie, nazywane hybrydyzacją, łączy elektron z atomem, jak również częściowo pozwala mu na oddziaływanie z pasmem przewodnictwa. Oceniając stopień hybrydyzacji, przy wykorzystaniu np. rentgenowskiej spektroskopii fotoemisyjnej, możemy się dowiedzieć w jakim stopniu elektrony f są związane z atomami.

Hybrydyzacja elektronu f z elektronami przewodnictwa może znacząco ograniczyć jego mobilność w paśmie. Taki elektron ma wówczas znacznie ograniczoną mobilność w paśmie. W celu opisanego tego efektu wykorzystuje się pojęcie kwazicząstki ciężkiego fermionu (ang. *heavy fermion*, HF) [43], która odpowiada elektronowi ze znacznie zwiększoną masą, oznaczoną jako masa efektywna m^* . Wartości m^* mogą być 10^3 razy większe od masy elektronu m_e ,

co w konsekwencji przekłada się na zmniejszoną ruchliwość rozpatrywanego elektronu. Jedną z najbardziej dostępnych, eksperymentalnych metod weryfikacji obecności stanu ciężkofermionowego jest wyznaczenie wartości współczynnika elektronowego ciepła właściwego γ , który liniowo zależy od masy efektywnej elektronu zgodnie z teorią Landaua cieczy Fermiego [44]:

$$\gamma = \frac{m^* k_F k_B^2}{3\hbar^2}, \quad (2.1)$$

gdzie: k_F – wektor Fermiego, k_B – stała Boltzmanna, \hbar – zredukowana stała Plancka.

Można jednak użyć metod, które bezpośrednio wyznaczają masę efektywną ciężkich fermionów poprzez mapowanie powierzchni Fermiego i struktury pasmowej, jak np. eksperyment de Haasa-van Alphen, kątowno-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna ARPES (ang. *angle-resolved photoemission spectroscopy*) lub fourierowska skaningowa spektroskopia tunelowa FT-STs (ang. *Fourier-transformed scanning tunneling spectroscopy*).

Występowanie silnych korelacji elektronowych może skutkować pojawianiem się różnych zjawisk, jak np. fluktuującej walencyjności, zachowania nie-landauowskiej cieczy Fermiego, kwantowego punktu krytycznego czy niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa. W celu jednoznacznego określenia występowania danego zjawiska należy wykonać wiele uzupełniających się eksperymentów.

2.2 Oddziaływania RKKY i Kondo w związkach f –elektronowych

W układach f –elektronowych rozpatruje się głównie dwa występujące oddziaływania. Pierwszym z nich jest dalekozasięgowe oddziaływanie wymienne RKKY (nazwa pochodzi od nazwisk Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [45–47]. Jest ono odpowiedzialne za uporządkowanie magnetyczne i występuje w przypadku lokalizacji elektronów na powłokach f . Źródłem oddziaływania RKKY jest wzajemna interakcja dwóch jonów magnetycznych za pośrednictwem elek-

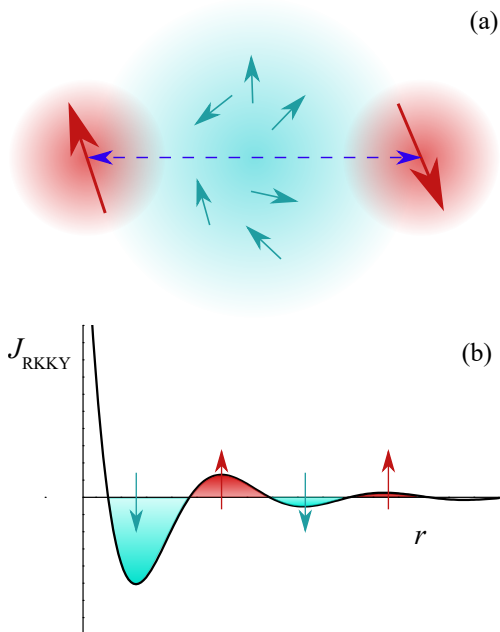
tronów przewodnictwa. Schematycznie sytuacja została przedstawiona na rysunku 2.1(a). W skali energetycznej oddziaływanie RKKY może zostać opisane zależnością:

$$T_{\text{RKKY}} \sim |J_{\text{RKKY}} N(E_F)|^2, \quad (2.2)$$

gdzie: J_{RKKY} – całka wymiany, $N(E_F)$ – gęstość stanów na poziomie Fermiego. Wzajemna orientacja momentów magnetycznych dwóch oddziałujących jonów zależy od znaku i wartości J_{RKKY} . Całka wymiany RKKY ma charakter oscylacyjny w funkcji odległości między oddziałującymi jonami, zatem zmiana stałych sieciowych w strukturze krystalicznej może wpływać na rodzaj występującego uporządkowania magnetycznego. Zobrazowane to zostało na rysunku 2.1(b).

W obecności hybrydyzacji elektronów f z pasmem przewodnictwa może pojawić się oddziaływanie Kondo. Powoduje ono ekranowanie momentu magnetycznego zlokalizowanego na konkretnym jonie przez elektrony przewodnictwa. Teoretyczny opis zjawiska przedstawił Jun Kondo [48], który bazując na modelu Andersona [49, 50] wyprowadził model przedstawiający wpływ elektronów przewodnictwa na domieszkę magnetyczną. Zasada działania ekranowania momentu magnetycznego jonu opiera się na tworzeniu niemagnetycznego stanu singletowego w związanym układzie jonu i elektronów przewodnictwa. Formowanie się singletu Kondo zostało przedstawione na rysunku 2.2(a).

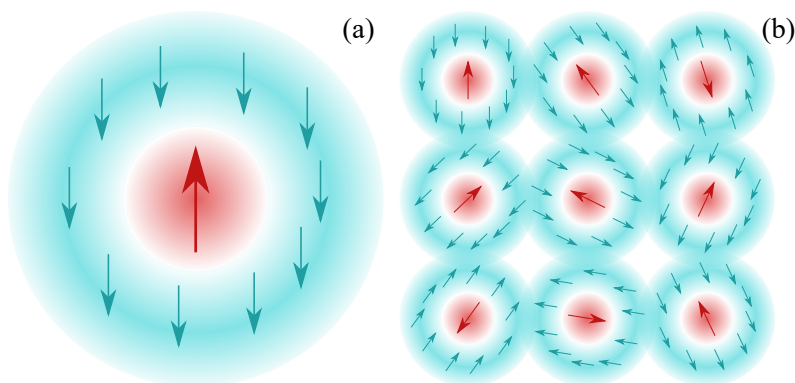
Ekranowanie momentów magnetycznych niewielkiej ilości domieszki magnetycznej (rzędu kilku %) w metalu niemagnetycznym jest obserwowane eksperymentalnie jako logarytmiczny wzrost oporu elektrycznego wraz z obniżeniem temperatury poniżej charakterystycznej temperatury Kondo T_K . Efekt ten nazywany jest domieszkowym efektem Kondo. Jego występowanie wynika z dużego prawdopodobieństwa rozpraszania elektronów przewodnictwa na jonach magnetycznych. Jeśli jednak ilość magnetycznych domieszek jest na tyle duża, że tworzą regularną sieć, to sytuacja ulega zmianie – jony magnetyczne tworzą uporządkowaną sieć. Wówczas, poniżej temperatury koherencji T_{coh} elektrony przewodnictwa zaczynają się poruszać po sieci rozpraszających do-



Rysunek 2.1: Schematyczna ilustracja przedstawiająca oddziaływanie RKKY. (a) Zlokalizowane elektrony f oddziałują ze sobą poprzez elektrony przewodnictwa. (b) Wartości całki wymiany J_{RKKY} w funkcji odległości pomiędzy dwoma oddziałującymi ze sobą jonami. Niebieskie strzałki wskazują obszary występowania ustawienia antyferromagnetycznego momentów magnetycznych, czerwone ustawienia ferromagnetycznego.

mieszek w formie fali Blocha. Można wtedy mówić o tzw. sieci Kondo. Rysunek 2.2(b) ilustruje schematycznie tworzenie się periodycznej sieci singletów Kondo. W oporze elektrycznym w najniższych temperaturach sieć Kondo wykazuje typową dla cieczy Fermiego zależność T^2 , co pozwala rozróżnić domieszkowy efekt Kondo od sieci Kondo. Ze względu na koherentny ruch elektronów przewodnictwa, ekranowanie momentu magnetycznego zostaje zredukowane. Z tego powodu, możliwe jest występowanie uporządkowania magnetycznego w układach sieci Kondo. Miarą oddziaływania Kondo w skali energetycznej jest temperatura Kondo, którą można wyrazić zależnością:

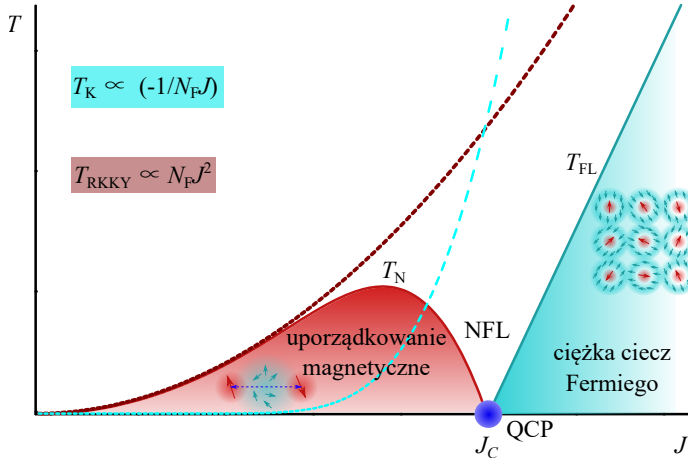
$$T_K \sim \exp(-1/JN(E_F)). \quad (2.3)$$



Rysunek 2.2: Schematyczna ilustracja formowania się singletów Kondo. (a) Zlokalizowany elektron f jest otoczony przez chmurę elektronów przewodnictwa z przeciwnym spinem. (b) Periodyczna sieć singletów Kondo formująca sieć Kondo.

Omówione powyżej oddziaływania mogą być przyrównane do siebie w skali energetycznej. Graficznie można je przedstawić w formie tzw. diagramu Doniacha [51]. Pomimo upływu wielu lat, diagram Doniacha często dobrze przybliża sytuację fizyczną. Pozwala również określić jakich właściwości fizycznych możemy oczekiwać przy odpowiednim sterowaniu parametrem kontrolnym δ , który w rzeczywistości odpowiada wartości $|JN(E_F)|$. Parametr δ jest zwykle w eksperymencie kontrolowany w oparciu o trzy czynniki: zewnętrzne pole magnetyczne, zewnętrzne ciśnienie hydrostatyczne oraz ciśnienia chemiczne, czyli zmianę składu chemicznego materiału. Jeśli wykreślimy różnicę oddziaływania RKKY i Kondo, to na diagramie Doniacha widoczne będą dwa główne obszary – z dominacją oddziaływania RKKY i z dominacją oddziaływania Kondo. W pierwszym z nich występuje uporządkowanie magnetyczne, które związane jest z małymi wartościami $|JN(E_F)|$ i małą hybrydyzacją elektronów f z pasmem przewodnictwa – są one zlokalizowane przy jonach, zatem magnetyzm z tego obszaru ma charakter zlokalizowany. Drugi z obszarów jest z reguły przypisywany paramagnetycznej, ciężkofermionowej sieci Kondo, którą można opisać za pomocą teorii Landaua cieczy Fermiego. Znajduje się on w rejonie znacznie większych wartości $|JN(E_F)|$, zatem hybrydyzacja jest znacząca. Jeśli dodatkowo zwiększymy hybrydyzację, możemy zaobserwować zjawisko fluktu-

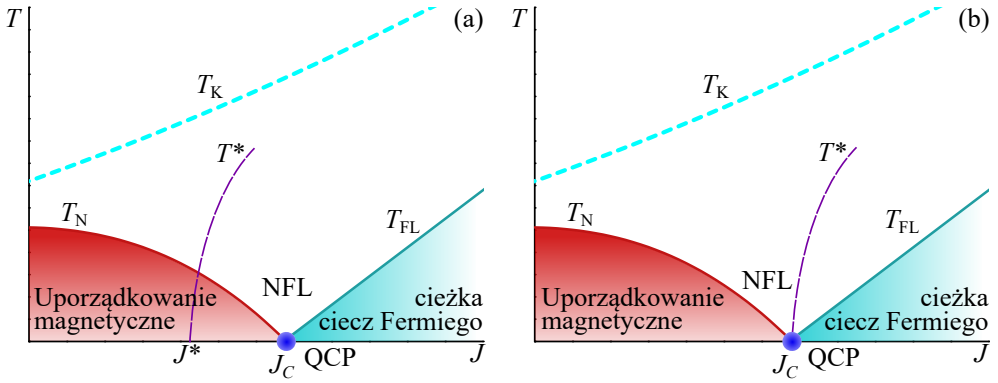
ujęcej walencyjności. Koncepcja diagramu Doniacha została przedstawiona na rysunku 2.3.



Rysunek 2.3: Diagram Doniacha dla układów ciężkofermionowych. w miejscu przecięcia się linii T_{RKKY} (czerwona) oraz T_K (niebieska) występuje kwantowy punkt krytyczny. w pobliżu QCP możliwe jest zaobserwowanie zachowania typu nielandauowskiej cieczy Fermiego (oznaczonej na rysunku jako NFL, ang. *non-Fermi liquid*).

Szczególnym miejscem na diagramie Doniacha jest obszar równej energii oddziaływania RKKY i Kondo. Wówczas przejście fazowe zachodzi w temperaturze 0 K. Punkt ten na diagramie nazywany jest kwantowym punktem krytycznym (ang. *quantum critical point*, QCP) [1–3, 18, 52]. Wraz z bardzo bliskim otoczeniem, jest to wyjątkowy obszar, w którym główną rolę odgrywają fluktuacje kwantowe związane z nieustannymi zmianami stanów. Występowanie kwantowego punktu krytycznego może przebiegać wg dwóch scenariuszów: konwencjonalnego z falą gęstości spinowej (ang. *spin-density wave*, SDW) i niekonwencjonalnego typu *Kondo breakdown*. W celu identyfikacji występującego scenariusza niezbędne jest określenie miejsca położenia granicy T^* rozdzielającej obszar występowania małej powierzchni Fermiego od obszaru z dużą powierzchnią Fermiego. Rekonstrukcja powierzchni Fermiego związana jest ze zniszczeniem zdelokalizowanych singletów Kondo. W przypadku konwencjonalnego scenariusza SDW granica T^* przecina linie temperatury uporządkowania

magnetycznego w skończonej temperaturze. Wówczas uporządkowanie antyferromagnetyczne ma charakter wędrowny jako fala gęstości spinowej. Takie zachowanie zostało zaobserwowane dla wielu związków, np. dla CeCu_2Si_2 [53, 54]. Niekonwencjonalny scenariusz typu *Kondo breakdown* występuje wtedy, kiedy granica T^* przecina dokładnie miejsce występowania kwantowego punktu krytycznego, w którym następuje rekonstrukcja powierzchni Fermiego. Oznacza to jednocześnie występowanie ciężkich fermionów i małej powierzchni Fermiego, która zazwyczaj powiększa się przy formowaniu singletów Kondo. Najbardziej znanym związkiem stanowiącym przykład takiego scenariusza kwantowego punktu krytycznego jest YbRh_2Si_2 [11, 16, 55–57]. Rozróżnienie obu scenariuszy QCP w koncepcji diagramu Doniacha zostało przedstawione na rysunku 2.4.



Rysunek 2.4: Scenariusze występowania kwantowego punktu krytycznego. (a) Scenariusz fali gęstości spinowej – granica rekonstrukcji powierzchni Fermiego T^* przechodzi przez obszar uporządkowania magnetycznego. (b) Scenariusz typu *Kondo breakdown* – granica rekonstrukcji powierzchni Fermiego T^* przecina QCP i rozdziela obszar z dominacją oddziaływania Kondo, który charakteryzuje się dużą powierzchnią Fermiego od obszaru z dominacją oddziaływania RKKY z małą powierzchnią Fermiego.

2.3 Nielandauowska ciecz Fermiego

Zachowanie związku metalicznego w stanie ciężkofermionowym może być opisane za pomocą teorii Landaua cieczy Fermiego (ang. *Fermi liquid*, FL) [58]. Landau w ramach swojej ogólnej teorii przedstawił zamiast morza oddziałujących ze sobą fermionów, kwazicząstki składające się ze słabo oddziałujących fermionów. Było to możliwe, dlatego że oddziaływanie pomiędzy fermionami zmniejsza ich ruchliwość, a tę można przedstawić w postaci zwiększonej masy efektywnej danej cząstki, np. elektronu. Zatem, masa efektywna kwazicząstki w pewien sposób określa siłę oddziaływania w morzu fermionów. W przypadku ciężkich fermionów masa efektywna kwazicząstek m^* odpowiada nie mniej niż $10^2 m_e$ [59, 60]. Teoria Landaua cieczy Fermiego bardzo dobrze opisuje właściwości fizyczne ciężkofermionowych sieci Kondo w niskich temperaturach, w których poniżej T_{coh} jest obecny stan koherentnego przemieszczania się elektronów. Podstawowe wzory zostały zebrane w tabeli 2.1 [61, 62].

W niektórych materiałach, w niskich temperaturach, występuje zachowanie typu nielandauowskiej cieczy Fermiego (ang. *non-Fermi liquid*, NFL) [61, 62]. Możemy je obserwować w pobliżu niestabilności magnetycznej. Pomimo że dokładny mechanizm, który odpowiada za takie zależności właściwości fizycznych nie jest poznany, w literaturze wyróżnia się kilka głównych źródeł powstawania takiego stanu [61, 62]:

- Sąsiedztwo kwantowego punktu krytycznego – opisany w ramach koncepcji diagramu Doniacha kwantowy punkt krytyczny powoduje, że pojawiają się kwantowe fluktuacje modyfikujące właściwości fizyczne.
- Fazy Griffithsa – gdy w układzie występuje znaczny nieporządek w pobliżu kwantowego punktu krytycznego, powstają skończonych rozmiarów klastry magnetyczne i paramagnetyczne. Jeżeli w fazie paramagnetycznej układu z QCP klastry magnetyczne są odpowiednio dużych rozmiarów, wówczas pojawia się pochodzący od nich dodatkowy wkład do właściwości fizycznych.
- Wielokanałowy efekt Kondo – polega na tym, że elektrony z różnych

kanalów, tj. np. z różnych pasm przewodnictwa, ekranują moment magnetyczny jonu. Powoduje to pojawienie się sprzężenia antyferromagnetycznego i w efekcie wypadkowego spinu w układzie jon – elektrony.

- Rozkład temperatury Kondo – w wyniku nieporządku domieszki magnetyczne są ekranowane lokalnie, generując dla każdego jonu inną temperaturę Kondo, wykazując ciągły rozkład temperatury Kondo.

Tabela 2.1: Porównanie poszczególnych zależności fizycznych występujących zgodnie z opisem teorii FL i odbiegającej od niej NFL.

$T \rightarrow 0$	FL	NFL
$\chi(T) \sim$	const	$1 - (T/T_0)^{1/2}$ lub $-\ln(T/T_0)$
$C_p/T(T) \sim$	$\gamma = \text{const}$	$-\ln(T/T_0)$ lub $T^{-1+\lambda}$, $\lambda \approx 0.7$
$\rho(T) \sim$	$\rho_0 + aT^2$	$\rho_0 + bT^\alpha$, $\alpha \approx 1 - 1.5$
$S/T(T) \sim$	const	$-\ln(T/T_0)$

Zależności temperaturowe dla poszczególnych właściwości fizycznych, które mogą się pojawić w obszarze NFL, zostały porównane z klasycznymi, opisanymi w ramach teorii FL w tabeli 2.1 [61, 62]. Zidentyfikowanie odpowiednich zależności w najniższych temperaturach może wskazać na źródło występowania zachowania NFL. Jednakże do jednoznacznego określenia, który ze scenariuszy jest najbardziej prawdopodobny niezbędne jest wykonanie komplementarnych badań eksperymentalnych w zakresie temperaturowym rzędu mK. Przy interpretacji wyników istotny jest również kontekst, w jakim układ został sprowadzony do danego stanu. W literaturze najczęściej spotyka się opis badań, w których układ zostaje sprowadzony do kwantowego punktu krytycznego za pomocą podstawienia chemicznego lub zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego.

2.4 Krystaliczne pole elektryczne

Poziomy energetyczne jonu znajdującego się w sieci krystalicznej mogą być rozszczepiane na skutek działania różnych oddziaływań: korelacji elektronowych, sprzężenia spin-orbita, oddziaływania z zewnętrznym polem elektrycznym/magnetycznym, a także oddziaływania elektrostatycznego z otoczeniem. Do opisu ostatniego z wymienionych oddziaływań stosuje się formalizm pola krystalicznego – jest to przybliżenie, które zostało opisane przy pomocy modelu ładunku punktowego [63]. Zakłada on rozpatrywanie jonu jako ładunku punktowego będącego w potencjale pola elektrycznego, pochodzącego od otaczających go sąsiadujących jonów. Pomimo tego, że opisywany model jest jedynie przybliżeniem umożliwia on scharakteryzowanie właściwości wielu materiałów. Hamiltonian opisujący pole krystaliczne można przedstawić jako:

$$\hat{H}_{\text{CEF}} = \sum_l \sum_{m=-l}^l B_l^m \hat{O}_l^m(\hat{J}), \quad (2.4)$$

gdzie: B_l^m – współczynniki pola krystalicznego, \hat{O}_l^m – operatory równoważne Stevensa [64]. Oprócz kluczowej roli liczb kwantowych l i m dla danego jonu, uwzględnia się również rodzaje symetrii w strukturze krystalicznej. To one ostatecznie wpływają na rozszczepienia stanów własnych jonów – ten sam jon magnetyczny w innej symetrii może mieć inny schemat rozszczepienia poziomów energetycznych.

Siła pola krystalicznego w stosunku do pozostałych oddziaływań wpływających na jon ma duże znaczenie w kontekście występowania różnych efektów. Możemy wyróżnić trzy przypadki [63]:

- Energia oddziaływania z polem krystalicznym jest słabsza od oddziaływania spin-orbita i korelacji wewnątrzatomowych. Stanowi źródło anizotropii magnetokrystalicznej, co wpływa na właściwości fizyczne w różnych kierunkach krystalograficznych, i odpowiada za wzbudzenia termiczne odpowiedzialne za anomalię Schottky’ego w cieple właściwym.
- Energia oddziaływania z polem krystalicznym jest silniejsza od energii

oddziaływania spin-orbita, ale słabsza od energii korelacji wewnątrzatomowych. W tym przypadku można zaobserwować takie zjawisko, jak wygaszanie orbitalnego momentu pędu.

- Energia oddziaływania z polem krystalicznym jest porównywalna do energii korelacji wewnątrzatomowych i dużo silniejsza od energii oddziaływania spin-orbita. Duża energia oddziaływania z polem krystalicznym może doprowadzić do zaburzenia pierwszej reguły Hunda. Prowadzi to do powstawania stanu średnio- lub niskospinowego, zamiast zgodnego z pierwszą regułą Hunda wysokospinowego.

Krystaliczne pole elektryczne (ang. *crystalline electric field*, CEF) wpływa na przebiegi temperaturowe takich wielkości, jak ciepło właściwe, opór elektryczny, podatność magnetyczna i wiele innych. Badanie tych właściwości fizycznych pozwala na oszacowanie poziomów CEF, jednakże jedną z najpewniejszych metod ich bezpośredniego wyznaczania jest eksperyment nieelastycznego rozpraszania neutronów.

2.5 Efekt magnetokaloryczny

Efekt magnetokaloryczny (ang. *magnetocaloric effect*, MCE) jest definiowany jako ogrzewanie lub ochładzanie materiału magnetycznego umieszczonego w zewnętrznym polu magnetycznym [65]. Efekt ten opiera się na zmienianiu entropii magnetycznej materiału poprzez działanie pola magnetycznego. W standardowym scenariuszu dla ferromagnetyka pole magnetyczne powoduje wzrost uporządkowania magnetycznego, a zatem zmniejszenie entropii magnetycznej. W warunkach adiabatycznych całkowita entropia układu pozostaje stała, więc pozostałe składowe entropii całkowitej, tj. entropia sieciowa i elektronowa, rosną podnosząc w ten sposób temperaturę materiału. Odbierając ciepło z układu, a następnie wyłączając pole magnetyczne, które zwiększa nieporządek magnetyczny i powoduje wzrost wartości entropii magnetycznej, można obniżyć temperaturę materiału. Największe zmiany entropii rejestruje się przy przejściach fazowych, zarówno pierwszego, jak i drugiego rodzaju [65, 66].

Efekt magnetokaloryczny znalazł zastosowanie w osiąganiu temperatur poniżej temperatury wrzenia ciekłego helu (klasyczne zastosowanie soli paramagnetycznych [67]), a w przypadku temperatur bliskich temperaturze pokojowej do budowy prototypowych chłodziarek [68]. Potencjalne magnetokaloryczne możliwości materiału charakteryzowane są przez dwa parametry: adiabatyczną zmianę temperatury ΔT_{ad} oraz izotermiczną zmianę entropii magnetycznej ΔS_M .

Zmiana entropii magnetycznej określa różnice pomiędzy wartościami entropii magnetycznej dla danego materiału przy różnych wartościach pola magnetycznego. Wykorzystując równania Maxwella można ją przedstawić w formie wzoru [69]:

$$\Delta S_M(T, \Delta H)_{\Delta H} = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2.5)$$

gdzie: H_i – wartość natężenia pola magnetycznego przed zmianą o ΔH , H_f – wartość natężenia pola magnetycznego po zmianie o ΔH .

Eksperymentalnie ΔS_M wyznacza się to poprzez pomiar izoterm namagnesowania w funkcji pola magnetycznego w temperaturach z zakresu otoczenia przejścia fazowego. Wówczas przybliża się równanie 2.5 do postaci:

$$\Delta S_M \approx \frac{\mu_0}{\Delta T} \left[\int_0^{H_{\text{max}}} M(T + \Delta T, H) dH - \int_0^{H_{\text{max}}} M(T, H) dH \right], \quad (2.6)$$

gdzie: H_{max} – wartość pola magnetycznego, dla którego wyznaczana jest ΔS_M , ΔT – krok temperaturowy pomiędzy zmierzonymi izotermami.

Parametr ΔT_{ad} wskazuje różnicę temperatur pomiędzy temperaturą materiału z różnymi wartościami przyłożonego pola magnetycznego. Adiabatyczną zmianę temperatury również za pomocą relacji Maxwella można opisać wzorem:

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, \Delta H)_{\Delta H} = -\mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{T}{C(T, H)} \times \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2.7)$$

gdzie: $C(T, H)$ – ciepło właściwe w danej temperaturze i polu magnetycznym. Pomiarzy izoterm namagnesowania i ciepła właściwego w temperaturach bliskiego otoczenia przejścia fazowego umożliwiają wyznaczenie adiabatycznej zmiany

temperatury za pomocą przybliżenia [70]:

$$\Delta T_{\text{ad}} \approx \frac{\mu_0}{\Delta T} \left[\int_0^{H_{\text{max}}} \left(\frac{T + \Delta T}{C_p(T + \Delta T, H)} \right) M(T + \Delta T, H) dH - \int_0^{H_{\text{max}}} \left(\frac{T}{C_p(T, H)} \right) M(T, H) dH \right]. \quad (2.8)$$

Alternatywnym sposobem wyznaczania ΔS_M i ΔT_{ad} jest wykorzystanie wyłącznie wyników z pomiarów ciepła właściwego. Należy jednak zaznaczyć, że eksperyment ten musi być zrealizowany w zakresie od najniższych temperatur, co wynika z granic całkowania przy wyznaczeniu entropii magnetycznej.

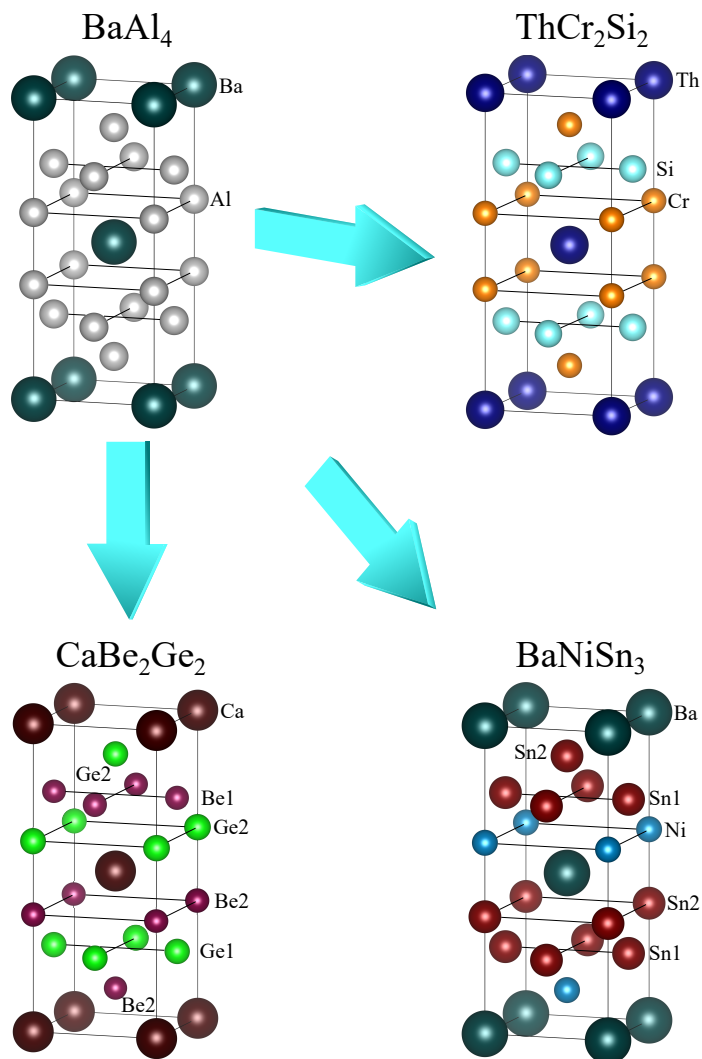
Poniższy rozdział poświęcono opisowi struktury krystalograficznej typu BaNiSn_3 , w której krystalizują wszystkie badane materiały. Następnie, w trzech osobnych podrozdziałach, zebrano dane literaturowe na temat właściwości fizycznych trzech związków wyjściowych, które stanowiły podstawę do stworzenia dwóch serii roztworów stałych.

3.1 Struktura krystaliczna typu BaNiSn_3

Cechą wspólną wszystkich badanych w tej pracy materiałów jest ich struktura krystalograficzna. Związki wyjściowe CeCoGe_3 , CeFeGe_3 i PrCoGe_3 należą do szerokiej grupy związków międzymetalicznych o ogólnym wzorze RTX_3 , gdzie: R – ziemia rzadka, T – metal przejściowy, X – Si, Ge, Al lub Ga. Tego typu związki w zależności od składu chemicznego mogą krystalizować w kilku różnych strukturach. W literaturze można znaleźć następujące przykłady:

- struktura heksagonalna $P6_3/mmc$, typu BaNiO_3 (np. CeCrGe_3 [71–73] i CeTiGe_3 [74, 75]),
- struktura rombową $Cmmm$, typu SmNiGe_3 (np. CeNiGe_3 [76, 77]),
- struktura tetragonalna $I4mm$, typu BaNiSn_3 (np. CeCoGe_3 , CeFeGe_3 i PrCoGe_3).

Rysunek 3.1 przedstawia strukturę krystaliczną BaAl_4 i jej pochodne. Niecentrosymetryczna struktura tetragonalna przestrzennie centrowana typu



Rysunek 3.1: Ilustracja struktury krystalicznej typu BaAl_4 (grupa przestrzenna $I4/mmm$) i jej pochodnych: ThCr_2Si_2 (grupa przestrzenna $I4/mmm$), CaBe_2Ge_2 (grupa przestrzenna $P4/nmm$) oraz BaNiSn_3 (grupa przestrzenna $I4mm$). Rysunki wykonano przy pomocy programu VESTA [78].

BaNiSn_3 jest pochodną struktury centrosymetrycznej BaAl_4 (grupa przestrzenna $I4/mmm$), z której wywodzi się również centrysymetryczna struktura ty-

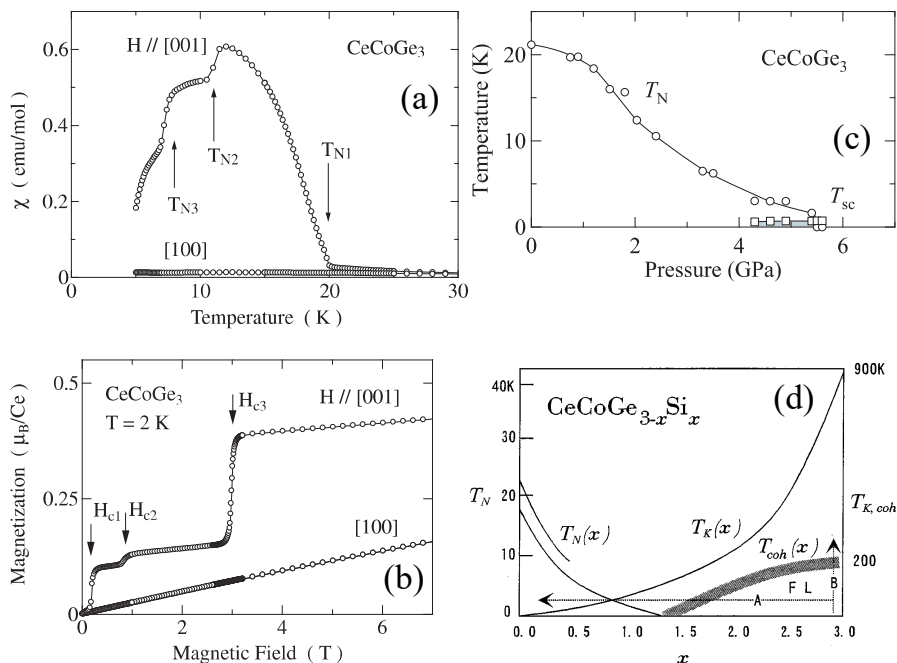
pu ThCr_2Si_2 (grupa przestrzenna $I4/mmm$) oraz niecentrosymetryczna typu CaBe_2Ge_2 (grupa przestrzenna $P4/nmm$). W strukturze BaNiSn_3 atomy Ba i Ni znajdują się w jednej pozycji $2a$, z kolei atomy Sn lokują się w dwóch pozycjach: $2a$ i $4b$. W zależności od wyboru atomu odniesienia, jeden pierwiastek w pozycji $2a$ ma położenie $(0, 0, 0)$, a dwa pozostałe pierwiastki w pozycji $2a$ są przemieszczone w kierunku osi z $(0, 0, z)$, podobnie jak Ge w pozycji $4b$, której położenie można zapisać jako $(0, 1/2, z)$. W formie warstwowej ułożenie atomów można uporządkować wg kolejności wymieniając od góry przy założeniu atomu odniesienia Ba w pozycji $2a$ $(0, 0, 0)$: warstwa 4 atomów Ba, 1 atom Sn z pozycji $4b$, warstwa 4 atomów Ni, 1 atom Ba, warstwa 4 atomów Sn z pozycji $4b$, 4 atomy Sn z pozycji $2a$, 1 atom Ni i warstwa 4 atomów Ba. Takie ułożenie warstw sprawia, że struktura nie wykazuje płaszczyzny odbicia oraz nie posiada dwukrotnej osi prostopadłej do osi z , zatem należy do grupy o symetrii $C4v$. Niecentrosymetryczność struktury krystalicznej jest kluczowa przy pojawianiu się niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa z parowaniem trypletowym, które po raz pierwszy zostało zaobserwowane dla związku CePt_3Si [21]. Zapoczątkowało to poszukiwania nadprzewodnictwa w innych strukturach niecentrosymetrycznych. Wśród związków międzymetalicznych o strukturze typu BaNiSn_3 zaobserwowano nadprzewodnictwo wyindukowane ciśnieniem w związkach CeIrSi_3 [23], CeIrGe_3 [79, 80], CeRhGe_3 [79, 81] CeRhSi_3 [22] i CeCoGe_3 [82].

W strukturze BaNiSn_3 krystalizuje duża grupa związków zawierających Ce, np. CeIrGe_3 [83, 84], CeIrSi_3 [85–87], CeCoSi_3 [88, 89], CeRhGe_3 [90, 91], CeRhSi_3 [86, 87, 92, 93], CeRuSi_3 [84, 94], CePtSi_3 [95, 96], CeOsSi_3 [97], CePdSi_3 [98], ale również związki zawierające inne ziemie rzadkie, np. EuCoGe_3 [99–102], GdCoSi_3 [103, 104] czy NdCoGe_3 [105]. Występują również cerowe związki z Al lub Ga, jak np. CeCuAl_3 [106–108], CeAuAl_3 [109–111] lub CeAuGa_3 [112].

3.2 CeCoGe₃

CeCoGe₃ jest jednym z najszerzej zbadanych związków krystalizujących w strukturze typu BaNiSn₃ ze względu na obecność kilku magnetycznych przejść fazowych i niekonwencjonalne nadprzewodnictwo. Wartość współczynnika elektronowego ciepła właściwego $\gamma = 32 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [113] wyznaczonego dla próbki monokrystalicznej powoduje, że związek CeCoGe₃ można zaliczyć do układów z umiarkowanymi korelacjami elektronowymi. Związek ten charakteryzuje się trzema magnetycznymi przejściami fazowymi, w temperaturach: $T_{N1} = 21 \text{ K}$, $T_{N2} = 12 \text{ K}$ i $T_{N3} = 8 \text{ K}$ (rysunek 3.2(a)). W zależności od kierunku przyłożonego pola, ze względu na anizotropię, wyznaczono paramagnetyczną temperaturę Curie równą -71 K w kierunku natężenia pola magnetycznego $H \parallel [100]$ oraz -29 K w kierunku $H \parallel [001]$. Efektywny moment magnetyczny pochodzi od ceru i jest bliski $2.50 \mu_B$, czyli teoretycznej wartości dla swobodnego jonu Ce^{3+} ($\mu_{\text{Ce}} = 2.54 \mu_B$). W temperaturze 2 K CeCoGe₃ wykazuje trzy przejścia metamagnetyczne: $\mu_0 H_{c1} = 0.19 \text{ T}$, $\mu_0 H_{c2} = 0.84 \text{ T}$ oraz $\mu_0 H_{c3} = 3.0 \text{ T}$ (rysunek 3.2(b)).

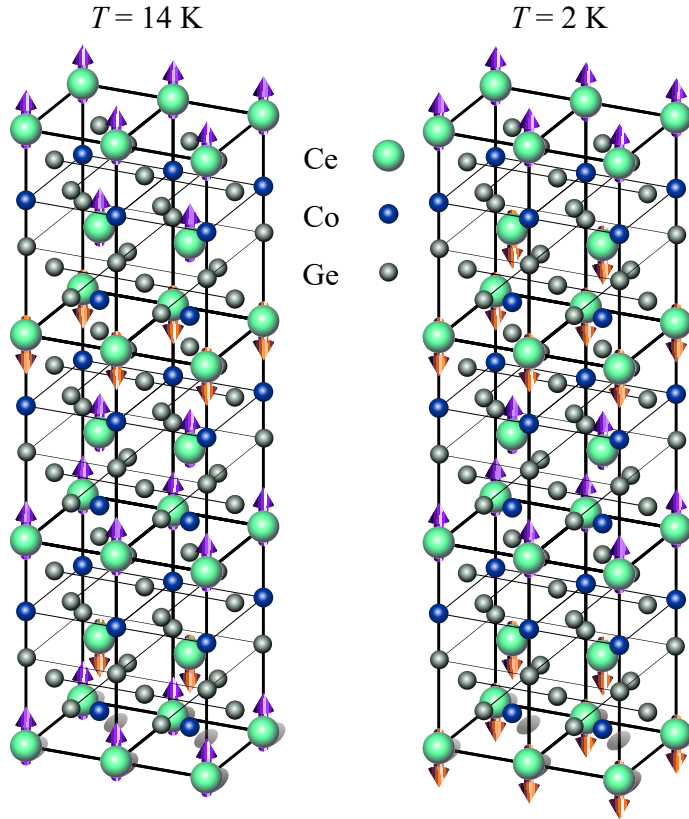
Struktura magnetyczna dla poszczególnych faz została ustalona na podstawie badań dyfrakcji neutronów monokrystalicznej próbki w pracy Smidmana i in. [115]. Dla temperatury 14 K , czyli fazy T_{N1} , występuje ferromagnetyczny wkład, który może zostać skompensowany ustawieniem momentów magnetycznych wg schematu: dwa momenty w górę, jeden w dół (rysunek 3.3). Bardziej skomplikowana sytuacja występuje dla fazy T_{N2} , w tym przypadku rozważanej w temperaturze 10 K , w której wkład ferromagnetyczny nie jest kompensowany ani ustawieniem momentów, ani zmianą globalnej fazy. Z tego względu, autorzy przedstawili ustawienie tylko dla połowy momentów magnetycznych na cerze w komórce podstawowej. Dla fazy T_{N3} , rozpatrywanej w temperaturze 2 K , przedstawione zostało ustawienie antyferromagnetyczne z dwoma momentami magnetycznymi skierowanymi w górę i dwoma skierowanymi w dół z przesunięciem fazy $\phi = \pi/4$ (rysunek 3.3). W pracy [115] przeprowadzono również analizę wyników nieelastycznego rozpraszania neutronów, która pozwoliła na wyznaczenie poziomów energetycznych CEF. Auto-



Rysunek 3.2: Rezultaty literaturowe dla związku CeCoGe_3 : (a) podatność magnetyczna w funkcji temperatury, (b) izotermy namagnesowania w funkcji pola magnetycznego, (c) diagram fazowy w funkcji ciśnienia oraz (d) diagram fazowy układu $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$. Zaczerpnięte z referencji: (a), (b) [113], (c) [79] oraz (d) [114].

rzy pokazali występowanie dwóch maksimów rozpraszania w funkcji transferu energii, wskazując pierwsze wzbudzenie jako dublet z energią 220 K (19 meV) i drugie wzbudzenie jako dublet o energii 320 K (27 meV). Przedstawiony schemat CEF posłużył do obliczenia momentu na cerze, który wyniósł w kierunku $\approx 1.01 \mu_B/\text{Ce}$. Ta wartość odbiega od wyznaczonej z dyfrakcji neutronów $0.405 \mu_B/\text{Ce}$ w temperaturze 2 K. Niższą wartość momentu autorzy tłumaczą występowaniem hybrydyzacji pomiędzy elektronami f zlokalizowanymi na cerze a elektronami przewodnictwa. Pod wpływem przyłożonego zewnętrznego ciśnienia $p_c = 5.5$ GPa związek CeCoGe_3 wykazuje nadprzewodnictwo z temperaturą krytyczną $T_c = 0.7$ K [82, 84] (rysunek 3.2(c)). Ciśnienie powoduje również pojawianie się dodatkowych przejść fazowych – zasugerowane jest występowanie występowanie nawet ośmiu faz magnetycznych [116]. Izoelektrono-

we podstawienie Si za Ge w układzie $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$ wykazało, że zachowanie typu NFL może w tej serii występować zarówno dzięki wpływowi formowania się faz Griffithsa dla $x = 1.2$, jak również przez występowanie QCP dla $x = 1.5$ [114, 117–119] (rysunek 3.2(d)).

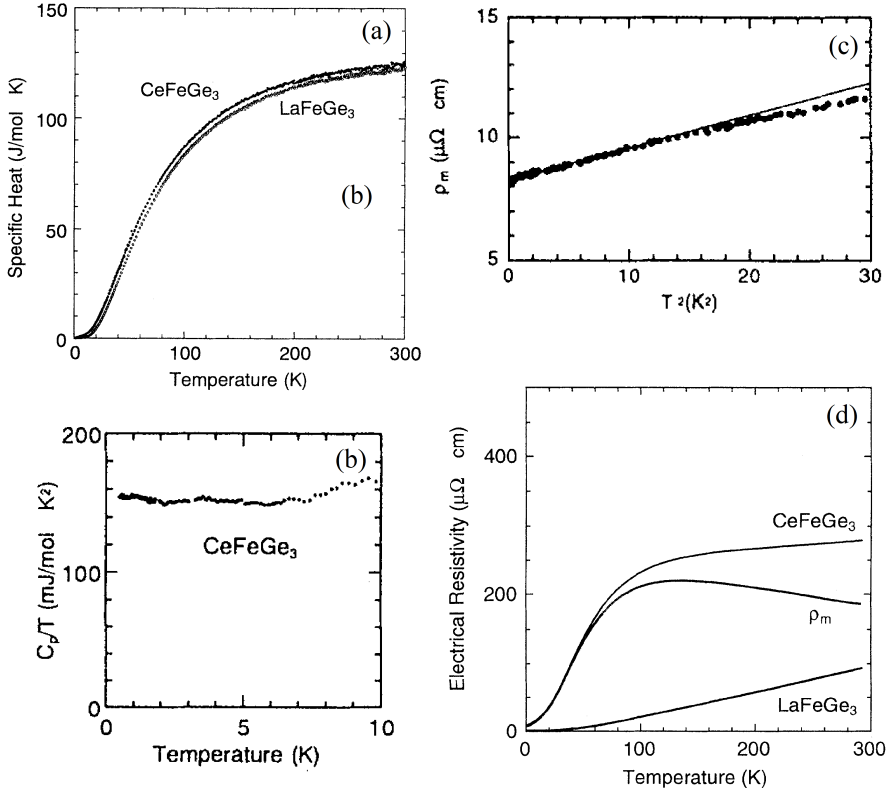


Rysunek 3.3: Struktura magnetyczna związku CeCoGe_3 w temperaturze 14 K (lewy panel) i 2 K (prawy panel). Odtworzone na podstawie referencji [115].

3.3 CeFeGe_3

Pomimo tego, że pierwsze doniesienia na temat CeFeGe_3 pojawiły się już w 1994 roku [120], nie opublikowano zbyt wielu prac dotyczących tego związku. Pomiary ciepła właściwego wykazały, że związek ten cechuje się współczynnikiem elektronowego ciepła właściwego o wartości $\gamma = 150 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$,

wskazując na stan ciężkofermionowy [9] (rysunki 3.4(a) i (b)). Na podstawie pomiarów magnetycznych wykazano, że CeFeGe_3 jest paramagnetykiem, w którym momenty magnetyczne, podobnie jak w przypadku CeCoGe_3 , zlokalizowane są na jonach Ce^{3+} . Zbadano również strukturę elektronową za pomocą obliczeń z pierwszych zasad [121].



Rysunek 3.4: Rezultaty literaturowe dla związku CeFeGe_3 : (a) ciepło właściwe w funkcji temperatury, (b) zależność C_p/T w funkcji temperatury (wyznaczenie współczynnika γ), (c) zależność ρ_{mag} w funkcji T^2 (wyznaczenie parametru ρ_0) oraz (d) opór elektryczny w funkcji temperatury. Zaczerpnięte z referencji [9].

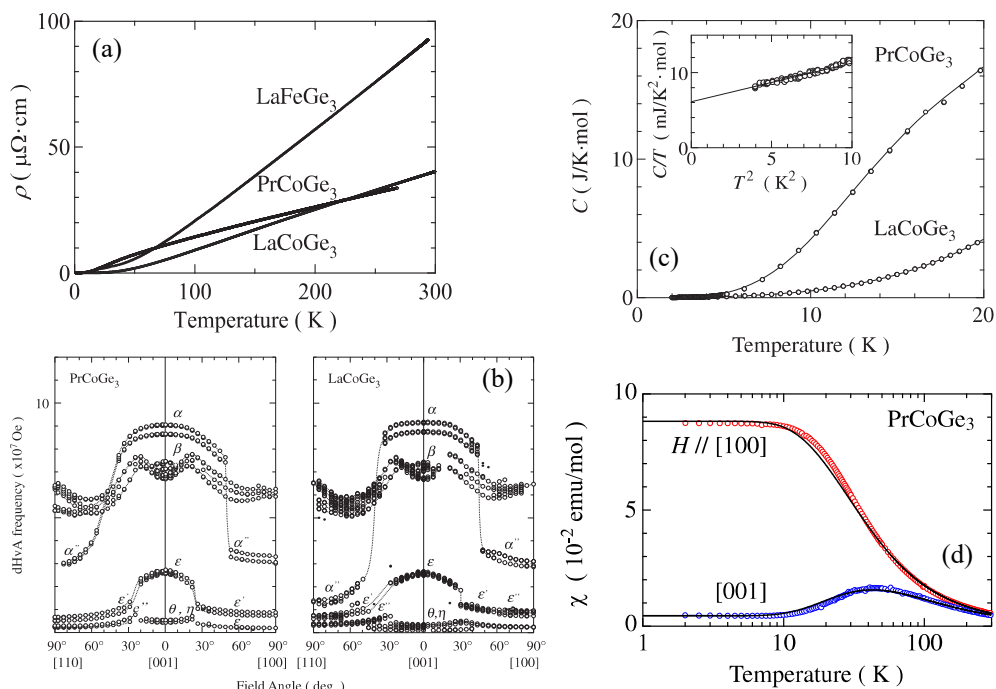
CeFeGe_3 jest przykładem związku międzymetalicznego, który spełnia założenia teorii Landaua cieczy Fermiego, co potwierdzone jest np. kwadratową zależnością oporu właściwego od temperatury w najniższych temperaturach (rysunek 3.4(c)). W oporze właściwym widoczny jest również wkład od CEF

lub od efektu Kondo, który przejawia się jako szeroki pik w temperaturze około 100 K (rysunek 3.4(d)). W rezultacie autorzy sugerowali wartość temperatury Kondo T_K powyżej 100 K [9]. Tak wysoka temperatura Kondo sytuuje ten związek po prawej stronie hipotetycznego QCP (w obszarze z dominacją oddziaływania Kondo) na diagramie Doniacha. Z tego względu CeFeGe_3 wydaje się być dobrym kandydatem do badań nad obecnością QCP w układzie z modyfikowanym składem chemicznym. W rezultacie podjęte były pierwsze badania układu $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$, gdzie w jedynym literaturowym doniesieniu autorzy sugerują występowanie NFL dla koncentracji Fe $x = 0.6$ [122]. Podobne badania przeprowadzono dla układu z podstawieniem Ru w miejsce Fe [123] wskazując na możliwość występowania QCP ze względu na negatywne ciśnienie chemiczne wywierane przez atomy Ru.

3.4 PrCoGe_3

Pierwsze doniesienie na temat związku PrCoGe_3 pojawiło się w roku 2008, w którym opisane zostały właściwości powierzchni Fermiego na podstawie eksperymentu de Haasa-van Alphen (dHvA) i obliczeń teoretycznych [124]. W tej pracy zawarte zostały również wyniki oporu właściwego do temperatury 30 mK, które potwierdziły paramagnetyczny stan związku PrCoGe_3 (rysunek 3.5(a)). Porównanie uzyskanych przez autorów wyników dla PrCoGe_3 z wynikami dla LaCoGe_3 wskazuje na identyczną topologię powierzchni Fermiego dla obu związków (rysunek 3.5(b)). Z tego względu autorzy wywnioskowali, że elektrony f prazeodymu są zlokalizowane i nie wpływają na topologię powierzchni Fermiego, a jedynie zwiększają masę cyklotronową, która jest dwa razy większa niż w przypadku LaCoGe_3 .

W pracy Méassona i in. [105] zostały zaprezentowane wyniki pomiaru podatności magnetycznej, krzywych magnesowania oraz ciepła właściwego dla monokryształu PrCoGe_3 . Wyznaczony współczynnik elektronowego ciepła właściwego $\gamma = 6.1 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ jest stosunkowo niski, typowy dla materiałów bez silnych korelacji elektronowych (rysunek 3.5(c)). W pomiarach magnetycz-



Rysunek 3.5: Rezultaty literaturowe dla związku PrCoGe₃: (a) opór elektryczny w funkcji temperatury, (b) porównanie zależności kątowej częstotliwości dHvA dla PrCoGe₃ i LaCoGe₃, (c) ciepło właściwe w funkcji temperatury oraz (d) podatność magnetyczna w funkcji temperatury. Zaczerpnięte z referencji: (a), (b) [124], (c), (d) [105].

nych widoczna jest znaczna anizotropia, co jest charakterystyczne dla całej grupy związków krystalizujących w strukturze typu BaNiSn₃ (rysunek 3.5(d)). W kierunku krystalicznym [100] wyznaczona paramagnetyczna temperatura Curie ma wartość dodatnią $\theta_p = 6.6$ K, a moment efektywny na jon Pr wynosi $\mu_{\text{eff}} = 3.60 \mu_B$. Z kolei w kierunku krystalograficznym [001] wartość paramagnetycznej temperatury Curie $\theta_p = -18$ K ma ujemny znak, a wartość momentu magnetycznego wynosi $\mu_{\text{eff}} = 3.50 \mu_B$. W obu przypadkach wyznaczone wartości momentów efektywnych są zbliżone do wartości teoretycznej swobodnego jonu Pr³⁺, który wynosi $\mu_{\text{Pr}} = 3.58 \mu_B$. W związku z tym, tak jak w przypadku dwóch pozostałych związków wyjściowych, moment efektywny pochodzi głównie od jonu ziemi rzadkiej. Widoczny jest również silny wpływ

singletowego stanu CEF, który przejawia się jako szeroki pik w okolicach zakresu temperatur 10 – 15 K oraz 30 – 40 K, widoczny zarówno w wynikach podatności magnetycznej, ciepła właściwego, jak i elektrycznego oporu właściwego. Na podstawie pomiarów magnetyzacji w wysokich polach magnetycznych i obliczeń schematów poziomów CEF. Autorzy wskazują przejścia na wzbudzone poziomy CEF dla wartości pól magnetycznych 50 T i 135 T w kierunku [001].

Preparatyka i metodyka badań

Próbki w formie polikrystalicznej, czyli zbiór losowo zorientowanych ziaren krystalicznych, można stosunkowo szybko i łatwo zsyntezować, co sprawia, że są najczęściej wybieraną formą do badań właściwości fizykochemicznych różnych związków. Dlatego też, w niniejszej rozprawie wszystkie pomiary zostały przeprowadzone na materiałach polikrystalicznych. Zastosowane metody pomiarowe opisano w sposób skrócony, odwołując się do podstawowych zasad fizycznych wykorzystywanych w tych metodach. Przedstawiono również procedury przygotowania próbek dedykowanych do określonego typu pomiarów fizycznych.

4.1 Preparatyka

Do wytworzenia materiału badawczego zostały wykorzystane dwie metody syntezy polikryształów: próbki z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ zostały przygotowane za pomocą metody topienia indukcyjnego, a materiały z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ za pomocą zarówno metody topienia w łuku elektrycznym, jak i topienia indukcyjnego. Do topienia łukowego wykorzystano komercyjnie dostępny piec Edmumnd Buhler MAM-1, a topienie indukcyjne przeprowadzono w piecu zbudowanym przez pracowników Zakładu Stopów Magnetycznych IFM PAN. Stechiometryczne naważki przygotowane były z pierwiastków o dużej czystości

(Ce – 99.9%, Pr – 99.9%, Co – 99.9%, Fe – 99.99% i Ge – 99.999%), a ich masy wyznaczono na wadze Radwag MXA 5/F z dokładnością 10^{-6} g. Procesy topienia w obu piecach odbywały się na chłodzonym wodą miedzanym tyglu w ochronnej atmosferze argonu w lekkim nadciśnieniu. Każda z próbek była wielokrotnie obracana, łamana i przetapiana w celu zapewnienia jak najlepszej jednorodności. W przypadku serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ pierwsze topienie próbek odbyło się w piecu indukcyjnym, co pozwoliło na dobre połączenie pierwiastków, jak np. kruchego germanu, a następnie wielokrotnie w piecu łukowym, co zapewniło lepszą jednorodność próbek. Ubytki masy po kolejnych procesach topienia były minimalne (rzędu kilku promili), z tego względu można założyć, że utrzymana została stechiometria próbek. W celu poprawienia jakości próbek zastosowany został proces wygrzewania. Materiał badawczy owijany był w folię tantalową i umieszczony w kwarcowych ampułach w warunkach próżniowych. Stopy z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ wygrzewano przez 5 dni w temperaturze 750°C , a materiały z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ przez 7 dni w 900°C . Próbkom nadawano rozmiary i kształt odpowiednie dla określonego typu pomiarów wykorzystując pilę drutową Unipress WS-22 i pilę tarczową z diamentowym ostrzem Buehler IsoMet Low Speed Saw. Bezpośrednio przed pomiarami materiały były poddawane obróbce mechanicznej (za pomocą papieru ściernego) w celu pozbycia się zanieczyszczeń na powierzchni.

4.2 Dyfrakcja rentgenowska

Pierwszą metodą pomiarową zastosowaną do charakteryzacji zsyntezowanych próbek była dyfrakcja rentgenowska (ang. *X-ray diffraction*, XRD). Wykorzystanie tego eksperymentu pozwoliło na określenie struktury krystalicznej, obecności pożądaných i niepożądanych faz, jak również na wyznaczenie parametrów sieciowych. Pomiary były wykonywane po procesie wygrzewania próbek. Wykorzystano metodę proszkową, która pozwala uzyskać informacje o jednorodności fazowej materiału w jego objętości ze względu na statystyczne zbieranie danych z dużej powierzchni. Pomiary zostały przeprowadzone

w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN na urządzeniu X'pert Pro PANalytical ze źródłem promieniowania Cu K α w temperaturze pokojowej. Dane były zbierane z zakresu kąta 2θ 20 – 90° z krokiem 0.025°. Do analizy danych oraz wyznaczenia parametrów sieciowych użyty został program FULLPROF [125] wykorzystujący metodę Rietvelda [126]. Materiał badawczy najpierw wycinany był z wewnętrznej części próbki, a następnie ręcznie rozarty w moździerzu agatowym do jednorodnego proszku.

4.3 Pomiary magnetyczne

Ze względu na czułość w wykrywaniu nawet niewielkich faz magnetycznych, pomiary magnetyczne były wykonywane zaraz po zbadaniu struktury krystalicznej. Umożliwiło to określenie występowania dodatkowych niewielkich udziałów innych faz, jak również pozwoliło scharakteryzować właściwości magnetyczne głównej fazy krystalicznej. Głównym zjawiskiem fizycznym, które wykorzystuje się do pomiarów magnetycznych jest prawo Faradaya:

$$\varepsilon_{ind} = -d\Phi_B/dt \quad (4.1)$$

mówiące, że zmienny strumień magnetyczny indukuje pojawienie się siły elektromotorycznej. Zmienny strumień magnetyczny w cewce odbiorczej układu pomiarowego można uzyskać dwoma metodami: poprzez zastosowanie zmiennego pola magnetycznego przy stałej pozycji próbki – metoda zmiennoprądowa oraz poprzez zmianę pozycji próbki w stałym polu magnetycznym – metoda stałoprądowa. Do pomiarów magnetycznych zawartych w niniejszej rozprawie wykorzystano metodę stałoprądową zastosowaną w magnetometrze vibracyjnym (ang. *vibrating sample magnetometer*, VSM) w systemie PPMS (ang. *Physical Properties Measurement System*) firmy Quantum Design z modulem VSM. Jako materiały badawcze wybierane były małe fragmenty wycięte ze środka przygotowanych próbek o wadze od kilku do kilkudziesięciu mg. Wykonane zostały pomiary w funkcji temperatury metodami *zero field cooling* (ZFC) oraz *field cooling* (FC). Pierwsza z nich (ZFC) polega na schłodzeniu

próbki do najniższej temperatury bez załączonego pola magnetycznego. Następnie włącza się pole magnetyczne o określonej stałej wartości. Wówczas zostaje uruchomiony pomiar magnetyzacji, a próbka jest podgrzewana w trakcie pomiaru do pożądanej temperatury maksymalnej. Metoda FC jest realizowana poprzez załączenie pola magnetycznego w temperaturze maksymalnej przed uruchomieniem pomiaru magnetyzacji. Po uruchomieniu eksperymentu, materiał badawczy jest chłodzony do najniższej zadanej temperatury. Pomiary wykonywane były w zakresie temperatur 2 – 300 K i przy różnych wartościach pola magnetycznego od 0.1 T do 9 T.

4.4 Ciepło właściwe

Pomiary ciepła właściwego pozwalają zaobserwować wiele różnych zjawisk, np. przejścia fazowe, czy związaną z CEF anomalię typu Schottky’ego. Identyfikacja poszczególnych zjawisk jest możliwa ze względu na zmianę ilości energii niezbędnej do ogrzania jednostki masy o jednostkę temperatury zmienia się przy różnego rodzaju przejściach fazowych i wzbudzeniach.

Eksperymenty zostały przeprowadzone na urządzeniu PPMS wyposażonym w moduł 6500. Kluczowym elementem podstawki pomiarowej (ang. *puck*) jest mała platforma zawieszona na cienkich drutach wolframowych. Zawieszenie platformy w powietrzu ma zapewnić odpowiednie warunki adiabatyczne. Na platformie, za pomocą smaru próżniowego Apiezon N, umieszczana jest próbka o kształcie zbliżonym do sześcianu i masie w zakresie 10 – 15 mg. Procedura pomiaru ciepła właściwego metodą relaksacyjną w ustalonej temperaturze przebiega w dwóch krokach: do próbki poprzez platformę przez pewien przedział czasu dostarczany jest impuls cieplny o określonej wartości, który powoduje chwilowe nagrzanie się materiału, następnie po identycznym przedziale czasu zostaje zmierzone oddane ciepło w trakcie chłodzenia próbki. W celu eliminacji niedoskonałości związanych z nieidealnym kontaktem termicznym między próbką a platformą pomiarową wykorzystuje się metodę *dwa tau*, która uwzględnia również wymianę energii z rezerwuarem ciepła. Pomiary zostały

przeprowadzone w zakresie temperatur 2 – 295 K oraz w zakresie 2 – 40 K z przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym do wartości 9 T. Odjęcie wartości ciepła właściwego Apiezonu było możliwe poprzez wykonanie pomiaru offsetowego, tzn. pomiaru z Apiezonem nałożonym na platformę, lecz bez materiału badawczego. Oprogramowanie urządzenia poprzez uwzględnienie tego wyniku odejmuje wartości ciepła wyznaczone dla samego smaru już przy pomiarze przymocowanej próbki. Ważne jest, aby próbka miała jak najbardziej gładką powierzchnię styku z platformą, w celu zapewnienia jak najlepszego kontaktu termicznego. Wszystkie pomiary ciepła właściwego były wykonywane w próżni rzędu 10^{-5} Torr.

4.5 Opór elektryczny

Pomiary zależności oporu elektrycznego od temperatury miały istotne znaczenie dla badań realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej. Dostarczają one informacji o przejściach fazowych, nieporządku strukturalnym, wpływie na transport elektronowy fononów lub wzbudzeń związanych z poziomami elektrycznego pola krystalicznego, a w przypadku niektórych zagadnień podjętych w rozprawie również o zachowaniach typu NFL. Przygotowanie pomiaru oporu elektrycznego wymaga wiele staranności. W celu eliminacji oporu elektrod pomiarowych w trakcie przeprowadzania badania stosuje się metodę czteropunktową pomiaru oporu elektrycznego. Do próbki mocowane są cztery elektrody, dwie zewnętrzne funkcjonują jako prądowe i odpowiadają za przepływ prądu, z kolei dwie wewnętrzne są elektrodami napięciowymi i odpowiadają wyłącznie za pomiar napięcia.

Próbki do pomiarów oporu właściwego były wycięte w formie prostopadłościanu. Opór właściwy ρ można wyznaczyć korzystając ze wzoru:

$$R_{el} = \rho l / W, \quad (4.2)$$

gdzie: l – odległość pomiędzy elektrodami napięciowymi, W – przekrój poprzeczny mierzonej próbki. Jako elektrody zastosowano posrebrzane miedziane druty mocowane do powierzchni próbek za pomocą pasty srebrnej. Pomiary

wykonane były na urządzeniu PPMS metodą stałoprądową w zakresie temperatur 2 – 300 K. Magnetoopór, czyli izotermicznie zmierzony opór elektryczny w funkcji pola magnetycznego został zbadany w zakresie pól 0–9 T dla zakresu temperatur 2 – 30 K i w konfiguracji prostopadłej, tzn. linie pola magnetycznego były skierowane prostopadle do kierunku przepływu prądu ($\vec{j} \perp \vec{H}$).

Dla stopów z koncentracją żelaza $x = 0.5, 0.6$ i 0.7 z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ wykonane zostały dodatkowe pomiary oporu elektrycznego z obniżoną temperaturą do 500 mK. Podczas eksperymentu zastosowano pola magnetyczne o wartościach do 9 T w konfiguracji prostopadłej. Badania przeprowadzono metodą zmiennoprądową na urządzeniu PPMS wyposażonym w chłodziarkę rozcieńczalnikową ^3He , znajdującym się w *Center for Progressive Materials of Technology and Innovation Park* Uniwersytetu Pavla Jozefa Šafárika w Koszycach.

4.6 Efekt Seebecka

Utworzenie złączy z różnych metali, w szczególności w obecności prądów elektrycznych w obwodzie wiąże się z występowaniem wielu efektów termoelektrycznych. Jednym z nich jest efekt Seebecka. Efekt ten polega na powstawaniu siły elektromotorycznej na skutek różnicy temperatur na dwóch złączach złożonych z różnych przewodników. Siłę termoelektryczną można zapisać jako:

$$S_{ab} = S_a - S_b = dV_{ab}/dT, \quad (4.3)$$

gdzie: S_a i S_b – współczynniki bezwzględne dla przewodnika a i b , V_{ab} – różnica potencjałów na złączach, T – różnica temperatur na złączach.

Pomiary efektu Seebecka były wykonane przy pomocy systemu PPMS z modułem TTO (ang. *thermal transport option*). Podobnie jak w przypadku oporu elektrycznego, również tutaj próbki miały kształt prostopadłościanu. Cztery połączane miedziane elektrody mocowane były do powierzchni próbki za pomocą specjalnej mieszanki pasty srebrnej i żywicy epoksydowej (silver epoxy). Jedna z elektrod była przymocowana do podstawki pomiarowej i słu-

żyła jako *cold foot*, czyli odnośnik do pomiaru różnicy temperatury pomiędzy dwoma końcami próbki. Na drugim końcu znajdowała się elektroda pełniąca funkcję grzejnika. Dwie wewnętrzne elektrody realizowały równocześnie dwie funkcje: pracowały jako termometry oraz jako elektrody napięciowe. Pomiar były przeprowadzone w zakresie temperatur 2–300 K. Ze względu na podwójną rolę elektrod (zewnętrzne elektrody pełnią również rolę elektrod prądowych) głowica pomiarowa opcji TTO pozwala na równoczesny (w danej temperaturze) pomiar trzech wielkości: współczynnika Seebecka, oporu elektrycznego i przewodnictwa cieplnego.

4.7 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Wiele zjawisk i efektów fizycznych ma swoje źródło we własnościach elektronowych. Z tego względu, zbadanie struktury elektronowej dostarcza cennych informacji. Przeprowadzenie odpowiednich analiz pozwala na dokładniejsze zrozumienie mechanizmów fizycznych zachodzących w danej strukturze krystalicznej, jak również ocenienie składu chemicznego i wiązań występujących w materiale.

Podstawową metodą eksperymentalną badania struktury elektronowej jest rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Zasada pomiarowa metody XPS opiera się na zjawisku fotoelektrycznym opisanym wzorem:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi, \quad (4.4)$$

gdzie: E_B – energia wiązania elektronu, $h\nu$ – energia fotonu padającego na powierzchnię próbki, E_K – energia kinetyczna wybitego elektronu, ϕ – praca wyjścia.

Znając energię promieniowania elektromagnetycznego, jak i pracę wyjścia, można wyznaczyć energię wiązania wybitego elektronu poprzez rejestrację jego energii kinetycznej. Eksperymenty zostały przeprowadzone dla próbek z obu serii przy pomocy spektrometru Physical Electronics PHI5700/660 z anodą

Al-K α znajdującego się w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Ze względu na powierzchniowy charakter techniki pomiarowej, sygnał zbierany był z wewnętrznej części materiału badawczego, który był przełamywany i oczyszczany mechanicznie w próżni rzędu 10^{-10} Torr, aby zapobiec utlenieniu powierzchni.

4.8 Obliczenia z pierwszych zasad

W celu pełniejszej interpretacji wyników eksperymentalnych przeprowadzone zostały obliczenia struktury elektronowej, wykonane przez dr. inż. Mirosława Werwińskiego z Zakładu Teorii Ciała Stałego IFM PAN. Dla serii CeCo $_{1-x}$ Fe $_x$ Ge $_3$ oraz Ce $_{1-x}$ Pr $_x$ CoGe $_3$ przeanalizowano próbki z koncentracją żelaza i prazeodymu $x = 0, 0.5$ i 1.0 z parametrami sieciowymi znanymi z eksperymentu XRD. Do obliczenia struktury elektronowej został użyty w pełni relatywistyczny tryb metody FPLO (ang. *full-potentia local-orbital*) [127] z wykorzystaniem uogólnionego przybliżenia gradientowego (ang. *generalized gradient approximation*, GGA) z potencjałem korelacyjno-wymiennym typu PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [128]. Zastosowano kod w wersji FPLO18.00-52 z siatką punktów k o rozmiarach $20 \times 20 \times 20$. Dla orbitali f atomów Ce potencjał korelacyjno-wymienny uzupełniony był o człon typu Hubbarda opisujący wewnątrzatomowe oddziaływania pomiędzy elektronami f , tzw. metoda LSDA+ U (ang. *local spin density approximation plus Hubbard U*). Obliczenia widm rentgenowskich pasma walencyjnego zostały wykonane w oparciu o gęstości stanów elektronowych (ang. *density of states*, DOS), wyznaczonych dla poszczególnych orbitali atomów, które zostały pomnożone przez odpowiednie dla danego pierwiastka współczynniki przekrojów poprzecznych na fotojonizację [129].

4.9 Nieelastyczne rozpraszanie neutronów

Neutrony są szeroko wykorzystywane w różnych technikach dyfrakcyjnych i spektroskopowych. Wynika to z właściwości neutronów, które pozwalają uży-

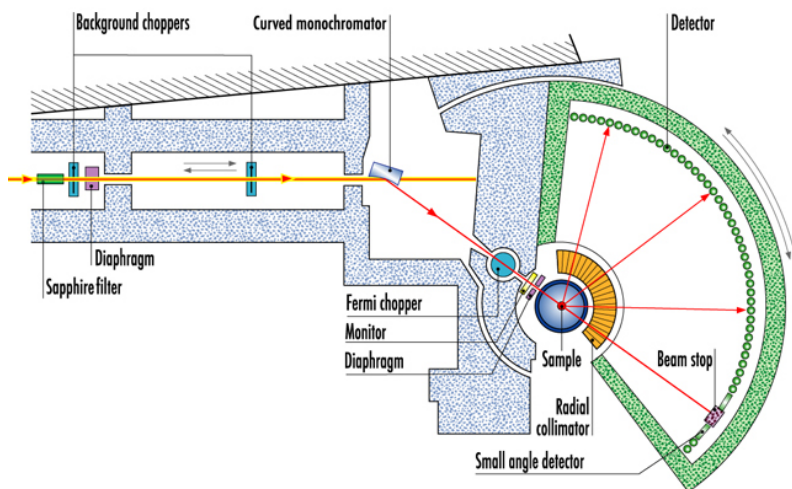
skać informacje niedostępne dla metod wykorzystujących np. promieniowanie elektromagnetyczne. Po pierwsze, neutrony mają częstotliwość fali de Broglie’a rzędu THz z długością fali rzędu kilku Å. To pozwala na badanie dynamiki procesów z rozdzielczością w czasie i przestrzeni, w przeciwieństwie do fal elektromagnetycznych. Po drugie, neutrony ze względu na brak ładunku mogą zbierać informacje z większych głębokości wnikania w materiał badawczy. Po trzecie, neutron posiada spin $1/2$ i moment magnetyczny równy $\mu_n = -1.913043 \mu_j$, dzięki czemu dochodzi do rozpraszania magnetycznego neutronów na niesparowanych elektronach. Korzystając z dyfrakcji neutronów można badać nie tylko strukturę krystaliczną, ale również strukturę magnetyczną materiału. W przypadku spektrometrii nieelastycznego rozpraszania możliwe jest zaobserwowanie również różnego typu wzbudzeń, takich jak np. fonony, magnony czy wzbudzenia CEF.

Eksperymenty nieelastycznego rozpraszania neutronów (ang. *inelastic neutron scattering*, INS) zostały przeprowadzone na urządzeniu IN4 *time-of-flight* w Instytucie Lauego-Langevina (ILL) w Grenoble przy użyciu długości fali padających neutronów 1.5 Å. Budowa urządzenia została przedstawiona na rysunku 4.1. Wstępna monochromatyczność wiązki jest uzyskiwana dzięki zastosowaniu dwóch obracających się w przeciwnych kierunkach chopperów. Następnie wiązka pada na monochromator pod kątem, który dla odpowiedniej długości fali jest zdefiniowany prawem Bragga. Monochromatyczna wiązka pada na tzw. *Fermi chopper*, który jest tutaj w formie rotującego kolimatora. Produkuje on impulsy wiązki neutronów i przepuszcza jedynie te, które są równoległe do szczelin wiązki. Impulsy neutronów padają na próbkę, a następnie na zestaw detektorów rozstawionych na półokręgu. Badając czas przelotu wiązki na drodze L od próbki do detektora ze wzoru:

$$E(t) = (m/2)(L/t)^2 \quad (4.5)$$

można wyznaczyć widmo energetyczne.

Dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ metodą nieelastycznego rozpraszania neutronów zostały zbadane próbki z koncentracją żelaza $x = 0$ i $x = 0.6$. Związek wyjściowy CeCoGe_3 posłużył do porównania otrzymanych rezultatów z wynikami



Rysunek 4.1: Schemat budowy układu IN4 w ILL Grenoble. Rysunek zaczerpnięty z referencji [130].

literaturowymi [115], a z kolei próbka z $x = 0.6$ została wybrana ze względu na wcześniejsze doniesienia o możliwości występowania NFL dla tej koncentracji Fe. Próbki o łącznej masie około 6 g zostały zawinięte w folię aluminiową. W celu wyznaczenia tła wykonano pomiary dla próbki referencyjnej wanadu. Chcąc określić wkład fononowy zmierzono odpowiedniki lantanowe próbek cerowych o składach LaCoGe_3 i $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$. Wstępna analiza, w szczególności odjęcie tła i wkładów aparaturowych została przeprowadzona z wykorzystaniem dedykowanego pakietu LAMP [131].

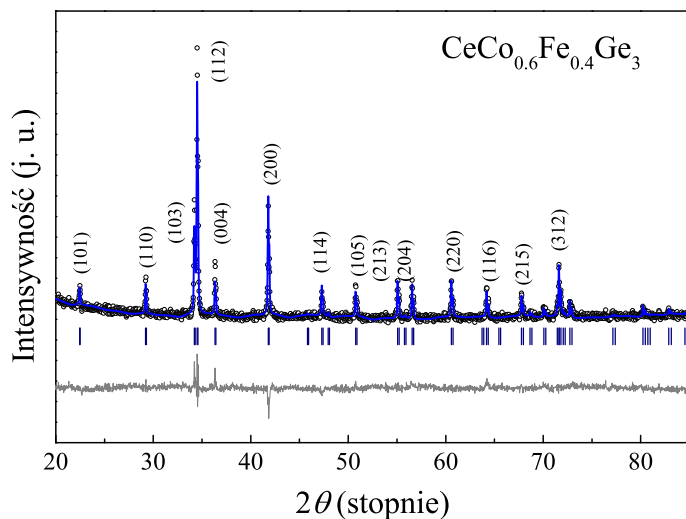
Układ $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$

W poniższym rozdziale zostały przedstawione rezultaty pomiarów właściwości fizycznych, w tym badań struktury elektronowej oraz eksperymentu nieelastycznego rozpraszania neutronów, dla układu $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Poszerzony został zakres podstawienia żelaza za kobalt w stosunku do wcześniejszego doniesienia de Medeirosa i in. na temat tej serii [122] – większość badań przeprowadzono na próbkach o koncentracji Fe $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ i 1.0 . Właściwości fizyczne dla zawartości żelaza $x = 0.5$ i 0.6 zostały rozpatrzone w kontekście występowania zachowania NFL. Odwołując się do koncepcji diagramu Doniacha, jako podsumowanie wyników przedstawiono magnetyczny diagram fazowy ilustrujący obszary występowania poszczególnych faz i zjawisk w całym zakresie koncentracji Fe.

5.1 Struktura krystaliczna

W celu zweryfikowania struktury krystalicznej badanych materiałów wykonano pomiary dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej zgodnie z opisem w podrozdziale 4.2. Pomiary przeprowadzono zaraz po procesie wygrzewania. Przykładowy dyfraktogram dla próbki z koncentracją żelaza $x = 0.4$ został zaprezentowany na rysunku 5.1 [132].

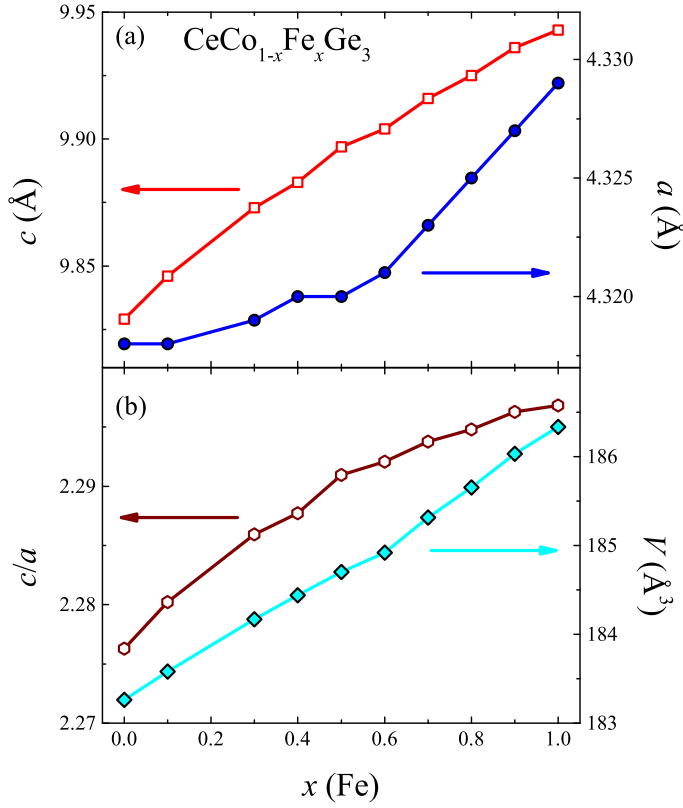
Widoczne niewielkie poszerzenie pików może wynikać z pojawienia się do-



Rysunek 5.1: Przykładowy dyfraktogram dla próbki $x = 0.4$. Szara linia przedstawia różnicę między uzyskanymi wynikami eksperymentalnymi a krzywą teoretyczną. Podłużne linie oznaczają położenia refleksów Bragga. W nawiasach nad głównymi refleksami zostały podane ich wskaźniki Millera.

datkowych naprężeń i/lub nieporządku, wynikających z podstawienia Fe za Co. Przeprowadzona analiza wykazała, że wszystkie badane materiały są jednofazowe (nie zaobserwowano dodatkowych refleksów pochodzących od innych faz) i krystalizują w tetragonalnej, przestrzennie centrowanej strukturze typu BaNiSn_3 (grupa przestrzenna $I4mm$, nr 107). W analizie dyfraktogramów metodą Rietfelda zostało założone, że żelazo wbudowuje się w komórce elementarnej jedynie na pozycji $2a$ (0,0,0). Otrzymane wyniki wyraźnie wskazują na udaną syntezę roztworów stałych. Rozbieżności intensywności poszczególnych maksimów względem modelu teoretycznego mogą być spowodowane teksturą proszkową powstałą w wyniku przygotowywania próbki do pomiaru. Wyznaczone wartości parametrów sieciowych a i c są przedstawione w tabeli 5.1 [132], jak i na rysunku 5.2 wraz z objętością komórki elementarnej V i współczynnikiem c/a [133].

Otrzymane wyniki dla związków wyjściowych są w dobrej zgodzie z danymi literaturowymi [9, 134]. Ze względu na bardzo zbliżone masy atomowe oraz pro-



Rysunek 5.2: Wartości parametrów sieciowych, objętości komórki elementarnej i współczynnika c/a dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

mienie jonowe i atomowe kobaltu i żelaza, zmiany parametrów sieciowych a i c oraz objętości V pomiędzy związkami wyjściowymi nie są większe niż 1.5%. Wartości parametru c i objętości V zachowują liniowy wzrost wraz ze wzrostem koncentracji Fe, czyli spełniają tzw. prawo Vegarda [135]. Dla parametru a , i w konsekwencji dla współczynnika c/a , widoczna jest zmiana nachylenia w okolicy $x = 0.6$. W wielu związkach z Ce taka zmiana w prawie Vegarda związana jest ze zmianą siły hybrydyzacji [136, 137]. Należy się spodziewać, że w istotny sposób wpłynie to na pozostałe właściwości fizyczne. Interesujące rezultaty uzyskano dla próbki z koncentracją $x = 0.1$. Wyznaczona wartość V dla tego materiału wpasowuje się w liniowy trend w funkcji x , jednak zmiana stałej a jest praktycznie znikoma, co kompensowane jest poprzez większą zmia-

nę stałej c . Taka sytuacja może być wynikiem zbyt małej koncentracji Fe, by obsadzić położenie Co w każdej możliwej komórce elementarnej. Prowadzi to również do różnych rozbieżności właściwości fizycznych w stosunku do innych próbek magnetycznych w tej serii.

Tabela 5.1: Wartości parametrów sieciowych dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

x (Fe)	a Å	c Å	x (Fe)	a (Å)	c (Å)
0.0	4.31831(5)	9.82940(17)	0.6	4.32128(5)	9.9034(2)
0.1	4.3182(2)	9.8456(12)	0.7	4.3237(3)	9.9161(14)
0.3	4.31922(5)	9.8725(2)	0.8	4.3253(3)	9.9246(12)
0.4	4.31976(5)	9.8838(2)	0.9	4.3276(3)	9.9362(13)
0.5	4.3201(3)	9.8969(12)	1.0	4.3291(2)	9.9433(11)

5.2 Właściwości magnetyczne

Pierwszym krokiem do opisu właściwości magnetycznych serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ było przeanalizowanie zależności podatności magnetycznej w funkcji temperatury [133]. Ze względu na widoczne wkłady ferri- i ferromagnetyczne w prezentowanych w dalszej części rozprawy wynikach, oznaczenia T_N są zastąpione przez T_i ($i = 1, 2, 3$), które obowiązują dla całej serii roztworów stałych. Z doniesienia literaturowego, dla związku wyjściowego CeCoGe_3 w formie monokryształu, zarejestrowano trzy przejścia fazowe w temperaturach $T_1 = 21$ K, $T_2 = 12$ K i $T_3 = 8$ K [113](patrz rysunek 3.2(a)). Na rysunku 5.3(a) widoczne jest przejście T_3 , które wcześniej nie było rejestrowane dla próbki polikrystalicznej [134], co dodatkowo potwierdza wysoką jakość otrzymanych próbek. Wszystkie trzy przejścia fazowe zaobserwowano dla próbek z koncentracją $x = 0.1$ i 0.3 (rysunki 5.3(b) i (c)), a dla $x = 0.4$ widoczne były przejścia T_1 i T_2 (rysunek 5.3(d)). Wraz ze wzrostem koncentracji żelaza można zauważyć tendencję przesuwania się

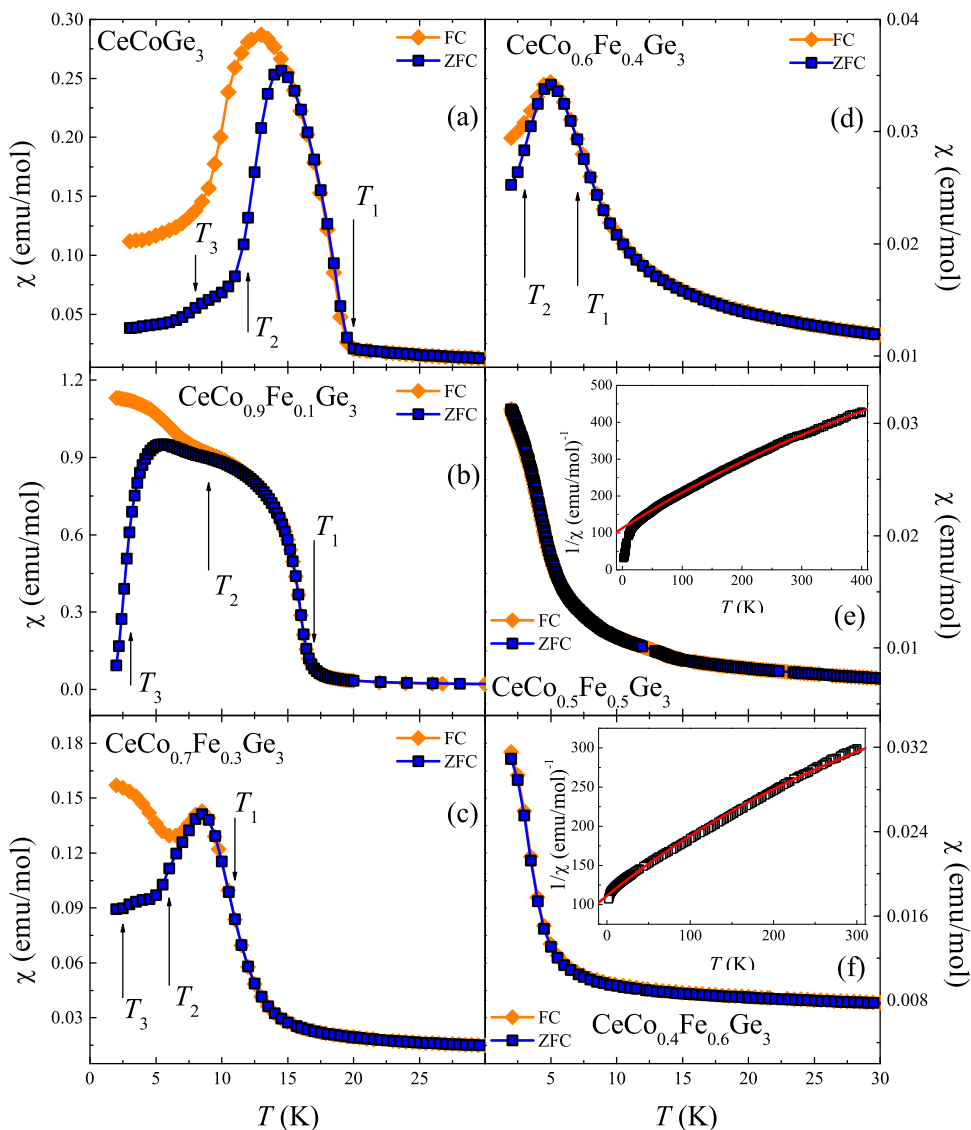
temperatur magnetycznych przejść fazowych w stronę niższych wartości. Temperatury przejść fazowych dla badanych materiałów wyznaczono na podstawie pierwszej pochodnej podatności magnetycznej po temperaturze $d\chi/dT$. Dla próbki z koncentracją $x = 0.1$ wyznaczono: $T_1 = 16$ K, $T_2 = 9$ K i $T_3 = 3$ K, dla $x = 0.3$: $T_1 = 11$ K, $T_2 = 6$ K i $T_3 = 2$ K, a dla $x = 0.4$: $T_1 = 7$ K i $T_2 = 3$ K. Warto zwrócić uwagę na wartości podatności magnetycznych dla poszczególnych materiałów. Szczególnym przypadkiem jest próbka z koncentracją $x = 0.1$, w której maksymalna wartość podatności magnetycznej jest czterokrotnie większa niż dla związku wyjściowego CeCoGe_3 . Takie anomalne zachowanie zaobserwowano dla trzech niezależnie zsyntezowanych próbek o tej stechiometrii. Może to sugerować wzmocnienie ukierunkowania momentów magnetycznych w jednym kierunku krystalograficznym. Ta obserwacja została omówiona w dalszej części rozdziału. Dla próbek z zawartością żelaza $x = 0.3$ i 0.4 wartości podatności magnetycznej znacznie maleją, poniżej wartości uzyskanych dla związku wyjściowego CeCoGe_3 . Dla $x = 0.4$ zmniejszenie wartości χ jest bardzo znaczące i porównywalne do wartości dla podatności magnetycznej dla próbek $x = 0.5$ i 0.6 (rysunki 5.3(e) i (f)), które w badanym zakresie temperatur nie wykazują jednoznacznych przejawów występowania przejść fazowych. Widoczne jest również znaczące rozszczepienie pomiędzy krzywymi ZFC i FC dla próbek z $x = 0.1$ i 0.3 . Dla materiału z koncentracją żelaza $x = 0.4$ ten efekt jest mniejszy, a dla próbek z $x = 0.5$ i 0.6 przebieg krzywych ZFC i FC pokrywa się w całym badanym zakresie temperatur.

Dla krzywych odwrotności podatności magnetycznej w funkcji temperatury, zostało wykonane dopasowanie zmodyfikowanym prawem Curie-Weissa za pomocą równania:

$$\chi(T) = \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B(T - \theta_p)} + \chi_0, \quad (5.1)$$

gdzie: N_A – liczba Avogadro, μ_{eff} – efektywny moment magnetyczny, k_B – stała Boltzmanna, θ_p – paramagnetyczna temperatura Curie, χ_0 – niezależny od temperatury wkład do podatności magnetycznej.

Dla wszystkich próbek wyznaczone wartości efektywnego momentu magnetycznego były w przybliżeniu równe $2.50 \mu_B$, zatem zbliżone do wartości teoretycz-



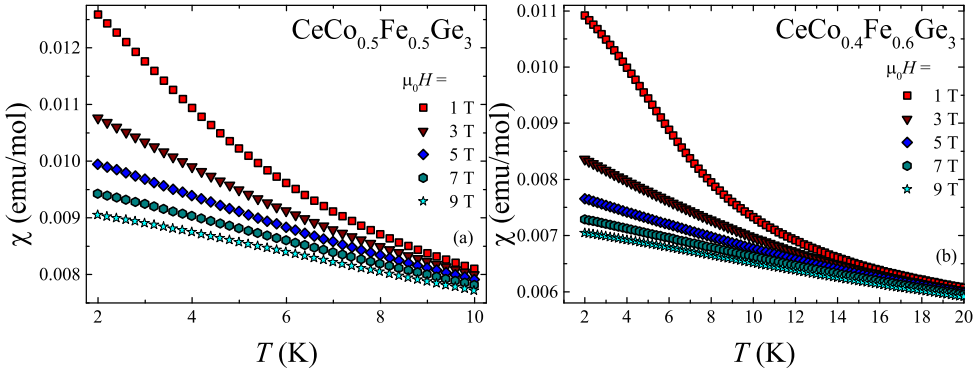
Rysunek 5.3: Zależności podatności magnetycznej od temperatury dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ zmierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0.1$ T. Strzałkami zaznaczono zarejestrowane przejścia fazowe. Wstawki w rysunkach (e) i (f) przedstawiają odwrotności podatności magnetycznej wykreślone w funkcji temperatury T i linie dopasowania prawem Curie-Weissa.

nej dla swobodnego jonu Ce^{3+} . Jest to zgodne z wynikami znanymi z literatury dla związków wyjściowych CeCoGe_3 [113, 134] i CeFeGe_3 [9], wobec tego można założyć, że wkład do efektywnego momentu magnetycznego od pierwiastków $3d$ jest zaniedbywalny również dla roztworów stałych. Paramagnetyczne temperatury Curie θ_p dla próbek z $x \leq 0.4$ są zbliżone do wartości -60 K. Odpowiada to wartości θ_p z wcześniejszego doniesienia literaturowego dla próbki polikrystalicznej związku CeCoGe_3 [134]. Tę obserwację możemy interpretować jako występowanie korelacji antyferromagnetycznych w tych materiałach. Dla stopu z koncentracją żelaza $x = 0.5$ widoczny jest skok w wartości θ_p do około -100 K, które utrzymują się dla wszystkich próbek z $x \geq 0.5$. W tym przypadku, wzrost wartości bezwzględnej θ_p można przypisać zwiększonej się sile oddziaływania Kondo.

Tabela 5.2: Dane otrzymane z dopasowania podatności magnetycznej prawem Curie-Weissa dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

x (Fe)	χ_0 (emu/mol)	μ_{eff} (μ_B)	θ_p (K)
0	0.000451(2)	2.542(2)	$-63.7(2)$
0.1	0.000604(4)	2.5359(10)	$-58.5(3)$
0.3	0.00431(17)	2.563(5)	$-56.9(6)$
0.4	0.00326(10)	2.5549(6)	$-65.9(4)$
0.5	0.000706(6)	2.5469(7)	$-99.6(3)$
0.6	0.00137(5)	2.5729(9)	$-108.7(6)$
0.7	0.00111(5)	2.539(3)	$-126.5(5)$
0.8	0.00113(8)	2.537(13)	$-133(3)$
0.9	0.00153(4)	2.538(5)	$-107.9(8)$
1.0	0.00542(2)	2.565(3)	$-147(2)$

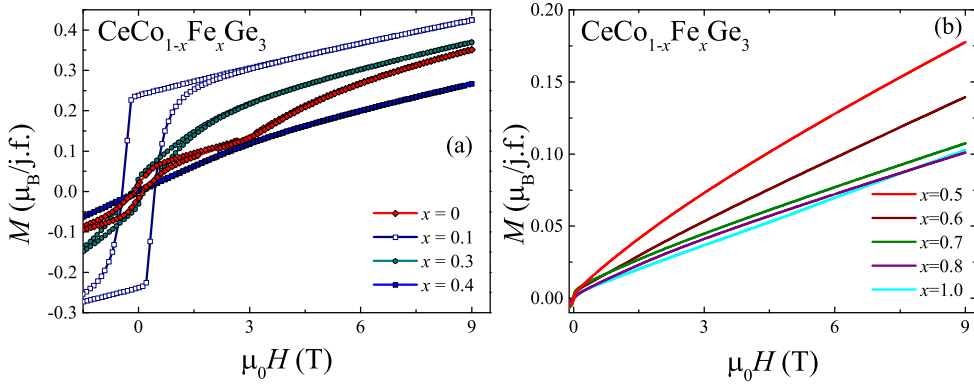
Pomiar podatności magnetycznej jest jedną z metod, pozwalających uzyskać informacje o obecności zachowań typu nielandauowskiej cieczy Fermiego.



Rysunek 5.4: Podatność magnetyczna w funkcji temperatury zmierzona w niskich temperaturach dla różnych wartości pola magnetycznego dla próbek $x = 0.5$ (a) oraz $x = 0.6$ (b).

W obszarze występowania NFL podatność magnetyczna powinna wykazywać zależność $\chi \sim 1 - (T/T_0)^{(1/2)}$ lub $\chi \sim \chi_0 - \ln(T/T_0)$ [62]. Dla próbek z koncentracją Fe $x = 0.5$ i 0.6 widoczny był wzrost wartości podatności wraz ze spadkiem temperatury, co mogło sugerować odstępstwo od typowego zachowania FL. Ze względu na to, że pole magnetyczne również może być traktowane jako parametr kontrolny δ modyfikujący położenie układu na diagramie Doniacha, dla tych dwóch próbek zostały przeprowadzone badania χ w funkcji temperatury dla pól magnetycznych o wartościach do 9 T. Na rysunku 5.4 przedstawiono krzywe podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla różnych wartości pola magnetycznego dla zawartości Fe $x = 0.5$ (a) i 0.6 (b) [133]. Z oceny jakościowej powyższych wykresów możemy zaobserwować, że wyższe wartości pola magnetycznego wygładzają przebieg krzywych. Najlepsze dopasowanie zależności pierwiastkowych dla $x = 0.5$ uzyskano dla pola równego 5 T, a dla $x = 0.6$ dla 3 T. Wynik ten może sugerować, że koncentracja krytyczna dla QCP ma wartość powyżej $x = 0.6$, ale mniej niż $x = 0.7$. Ciekawym wynikiem jest również zaobserwowana zmiana krzywizny dla najwyższych wartości pola magnetycznego. Oznacza to, że powyżej pewnej wartości $\mu_0 H$ badane materiały są wyprowadzane z obszaru NFL.

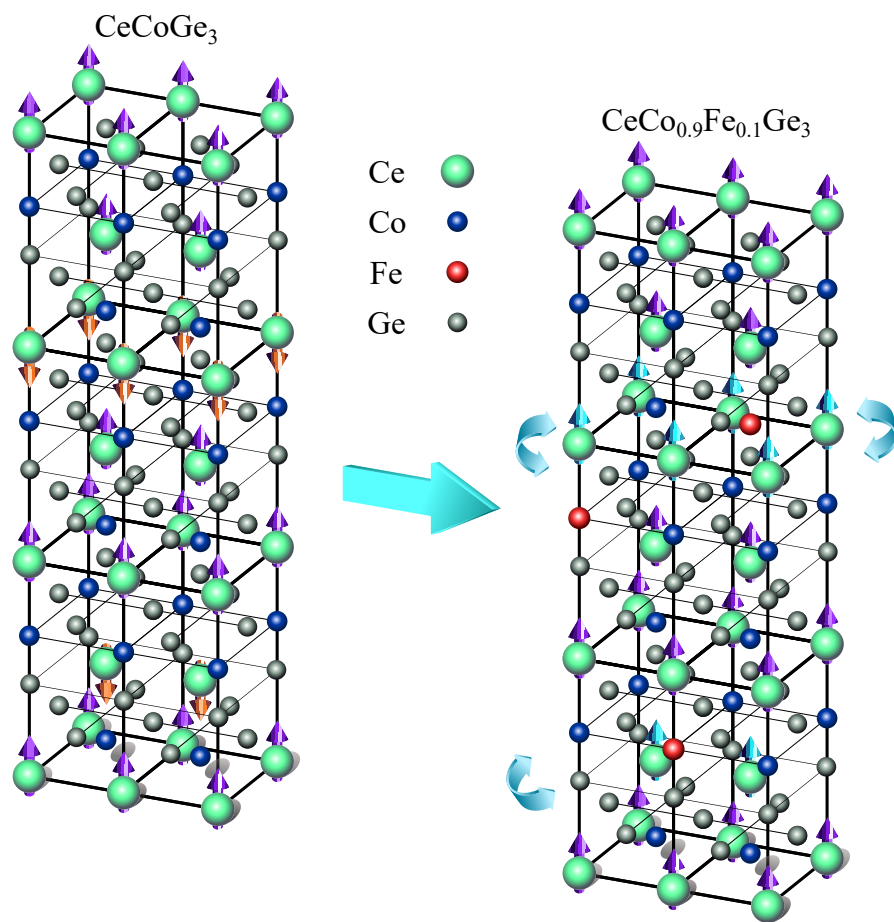
Kolejnym krokiem była analiza zależności namagnesowania od zewnętrzne-



Rysunek 5.5: Zależności namagnesowania od zewnętrznego pola magnetycznego dla próbek z $x = 0, 0.1, 0.3$ i 0.4 (a) oraz $x \geq 0.5$ (b) zmierzone w temperaturze 2 K

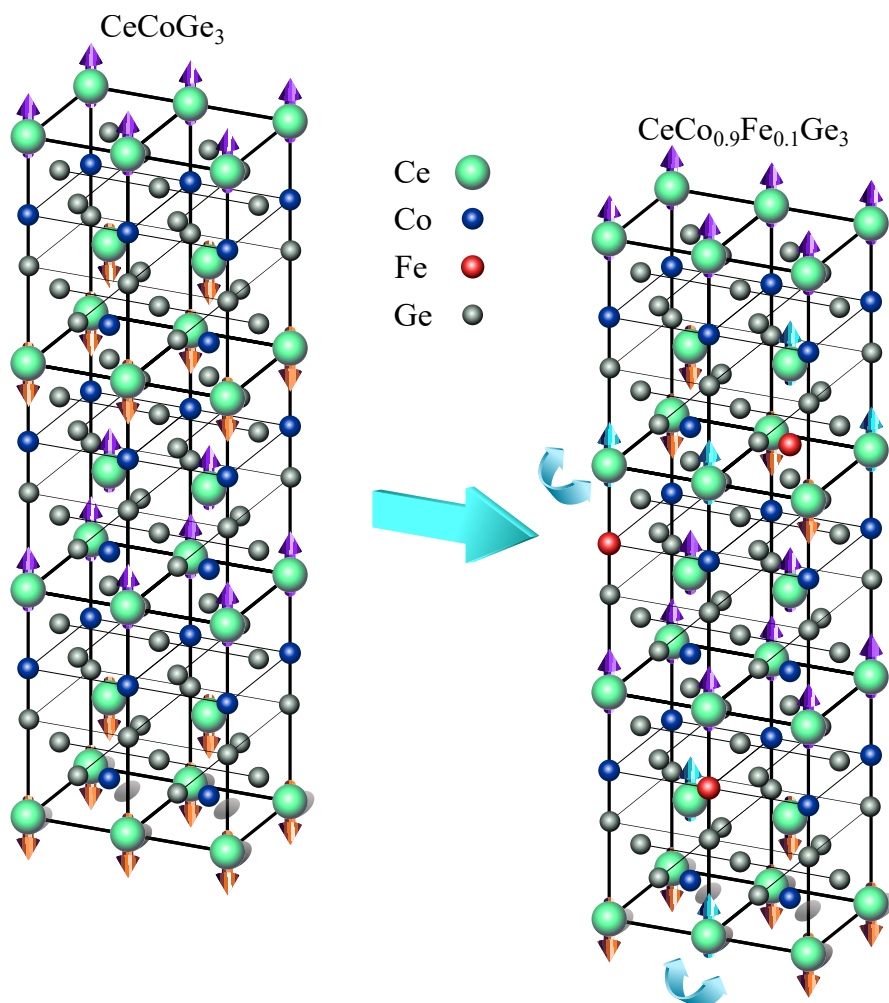
go pola magnetycznego zaprezentowanych na rysunkach 5.5(a) i (b) [133]. Podobnie jak w pracach [113, 134], związek wyjściowy CeCoGe_3 wykazuje przejście metamagnetyczne dla wartości pola magnetycznego 3 T. Pętla histerezy dla materiału z $x = 0.1$ poniżej 1.5 T przedstawia kształt typowy dla ferromagnetyka. Histereza jest również widoczna dla próbki z koncentracją Fe $x = 0.3$ i minimalnie dla $x = 0.4$. Pozostałe próbki z zawartością żelaza $x \geq 0.5$ (rysunek 5.5(b)) nie wykazują histerezy i można wnioskować, że mają charakter paramagnetyczny.

Szczegółnej uwagi wymaga sytuacja fizyczna jaka może zachodzić dla materiału z koncentracją $x = 0.1$. Ze względu na niewielką ilość podstawionego pierwiastka, tj. 10% żelaza, nie w każdej komórce elementarnej struktury krystalicznej znajduje się przynajmniej jeden jon żelaza. To powoduje pojawienie się nieporządku chemicznego, który bezpośrednio wpływa na magnetyzm przy udziale niecentrosymetryczności struktury krystalicznej. Rozpatrując lokowanie się jonu żelaza w miejsce jednego z jonów kobaltu w pozycji $2a$ można wnioskować, że dochodzi do osłabienia lokalnego oddziaływania RKKY wokół podstawionego jonu. Znając zależność w skali energetycznej $T_{\text{RKKY}} \sim J^2 N(E_F)$, osłabienie oddziaływania RKKY zachodzi bezpośrednio ze względu na to, że neutralny atom Fe ma jeden elektron mniej niż Co, a także posiada mniejszą



Rysunek 5.6: Schematyczna ilustracja przedstawiająca ustawienie momentów magnetycznych dla stopu z $x = 0.1$ w 14 K. Lewa część ilustracji odpowiada strukturze magnetycznej związku wyjściowego CeCoGe_3 , prawa stopu $\text{CeCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_3$.

gęstość stanów na poziomie Fermiego (Fe – 1.54/eV, Co – 1.72 /eV). Opierając się na ustawieniach momentów magnetycznych ustalonych w pomiarach dyfrakcji neutronowej [115], można rozważyć dwa główne przypadki. Pierwszy, odpowiadający fazie magnetycznej pomiędzy w zakresie temperatur $T_2 < T < T_1$, przedstawia strukturę magnetyczną, w której dwa momenty magnetyczne na cerze są skierowane w górę i jeden w dół. Sytuacja dla próbki z koncentracją $x = 0.1$ w tej strukturze magnetycznej jest porównana do przypadku związku



Rysunek 5.7: Schematyczna ilustracja przedstawiająca ustawienie momentów magnetycznych dla stopu z $x = 0.1$ w 2 K. Lewa część ilustracji odpowiada strukturze magnetycznej związku wyjściowego CeCoGe_3 , prawa stopu $\text{CeCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_3$.

wyjściowego CeCoGe_3 na rysunku 5.6 [133]. Pojedyncza domieszka żelaza osłabia oddziaływania pomiędzy magnetycznymi jonami ceru wokół swojego otoczenia. W skutek tego, orientacja momentów magnetycznych w pobliżu jonu żelaza jest indukowana przez sąsiedztwo z dobrze zorientowanymi momentami wokół jonów kobaltu. Ze względu na ferrimagnetyczny charakter tej struktury, przewaga momentów magnetycznych skierowanych w górę sprawia, że momenty

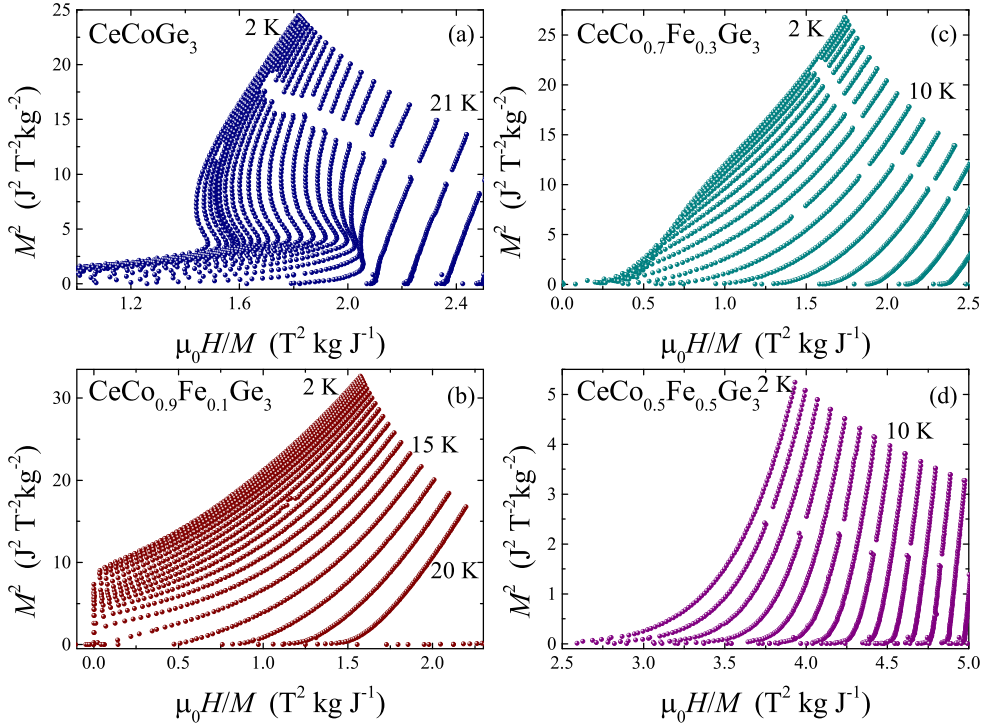
magnetyczne wokół otoczenia jonów żelaza również orientują się w górę. W ten sposób zmniejsza się wkład od momentów magnetycznych skierowanych w dół, powodując powstanie struktury ferromagnetycznej, a na którą wskazuje wzrost wartości podatności magnetycznej dla próbki z $x = 0.1$ w stosunku do związku wyjściowego CeCoGe_3 . Z kolei w drugim przypadku, czyli dla struktury magnetycznej w zakresie temperatur $T < T_3$, dwa momenty magnetyczne są skierowane w górę i dwa w dół [115]. Rozpatrzony przypadek tych samych ustawień jonów żelaza dla tej struktury magnetycznej dla próbki z zawartością żelaza $x = 0.1$ w porównaniu do CeCoGe_3 jest przedstawiony na rysunku 5.7 [133]. Lokalne zaburzenie oddziaływania RKKY wynikające z obecności jonów żelaza, przy uwzględnieniu nominalnego antyferromagnetycznego charakteru dla tej struktury magnetycznej, sprawia, że momenty magnetyczne wokół jonów żelaza nie są jednoznacznie zorientowane. Wynika to z bliskiego sąsiedztwa zarówno momentów magnetycznych skierowanych w górę, jak i w dół. Frustracja lub nieporządek magnetyczny, rozumiany jako zaburzenie kolektywności struktury magnetycznej, często mogą być zaobserwowane poprzez znaczne rozszczępienie krzywych ZFC i FC. W przypadku próbki z $x = 0.1$ dla obszaru temperaturowego poniżej T_3 widoczne jest duże rozszczępienie pomiędzy tymi krzywymi. Może to wskazywać na poprawność hipotetycznego scenariusza wpływu dodatku żelaza na orientację momentów magnetycznych w strukturze magnetycznej $T < T_3$.

Dodatkowo, można rozpatrzeć przypadek powstawania lokalnego podsystemu w strukturze krystalicznej jako stopu Co-Fe. Dla odpowiednich stechiometrii stopów Co-Fe obserwowane są maksima we właściwościach magnetycznych, jak również strukturalnych [138, 139]. Może to zatem wpływać zarówno na modyfikację magnetyzmu dla próbki z koncentracją $x = 0.1$, jak również na strukturę krystaliczną, dla której występuje nieliniowa w funkcji koncentracji Fe zmiana parametru sieciowego a (rysunek 5.2).

5.3 Efekt magnetokaloryczny

Na rysunku 5.8 [133] przedstawione zostały krzywe Arrotta dla materiałów z koncentracją żelaza $x = 0, 0.1, 0.3$ i 0.5 . Dla związku CeCoGe_3 (rysunek 5.8(a)) poniżej 21 K występuje ujemna krzywizna, co zgodnie z kryterium Banerjee [140], może świadczyć o tym, że przejście metamagnetyczne jest pierwszego rodzaju. W przypadku próbki z $x = 0.3$ (rysunek 5.8(c)) następuje przecięcie krzywych Arrotta poniżej 7 K. Sugeruje to występowanie przejścia magnetycznego pierwszego rodzaju, które nie wykazuje ujemnej krzywizny ze względu na wkład ferromagnetyczny. Dla próbek z koncentracją $x = 0.1$ (rysunek 5.8(b)) i 0.5 (rysunek 5.8(d)) nie są obserwowane przejścia metamagnetyczne. W przypadku stopu z $x = 0.1$ w pobliżu wartości $\mu_0 H/M = 0 \text{ T}^2 \text{ kg J}^{-1}$ można zauważyć skok wartości M^2 poniżej temperatury 15 K, wskazujący na ferromagnetyczny typ uporządkowania. Z kolei przez brak anomalii dla $x = 0.5$ można wnioskować, że magnetyczne przejście fazowe w temperaturze 3 K (patrz rysunek 5.9(d)) nie ma dużego wkładu do magnetyzmu materiału.

Wykresy izotermicznej zmiany entropii magnetycznej ΔS_M w funkcji temperatury dla próbek z zawartością Fe $x = 0, 0.1, 0.3$ i 0.5 zostały zaprezentowane na rysunku 5.9 [133]. Dla przejścia fazowego paramagnetyk – ferromagnetyk najczęściej obserwowane jest dodatnie maksimum w zmianie entropii magnetycznej [141]. Z kolei dla antyferromagnetycznej fazy temperatura przejścia fazowego odpowiada zwykle wartości przypadającej w połowie między minimum a maksimum zmiany entropii [141]. Dla związku wyjściowego CeCoGe_3 (rysunek 5.9(a)) można zaobserwować maksimum w 21 K dla wartości pola magnetycznego 3 T. Jest to przejaw występowania przejścia metamagnetycznego, które było widoczne również na wykresach pętli histerezy (rysunek 5.5). Dla fazy magnetycznej w zakresie temperatur $T < T_3$ zmiana entropii magnetycznej jest ujemna, co potwierdza dominujący wkład antyferromagnetyczny w najniższych temperaturach. Dla próbki z zawartością żelaza $x = 0.1$ (rysunek 5.9(b)) maksimum związane z przejściem fazowym w temperaturze $T_1 = 16 \text{ K}$ nie przesunęło się przy wzroście wartości pola magnetycznego, sugerując brak przejścia metamagnetycznego. Zostały również zidentyfikowane dwa pozostałe magne-

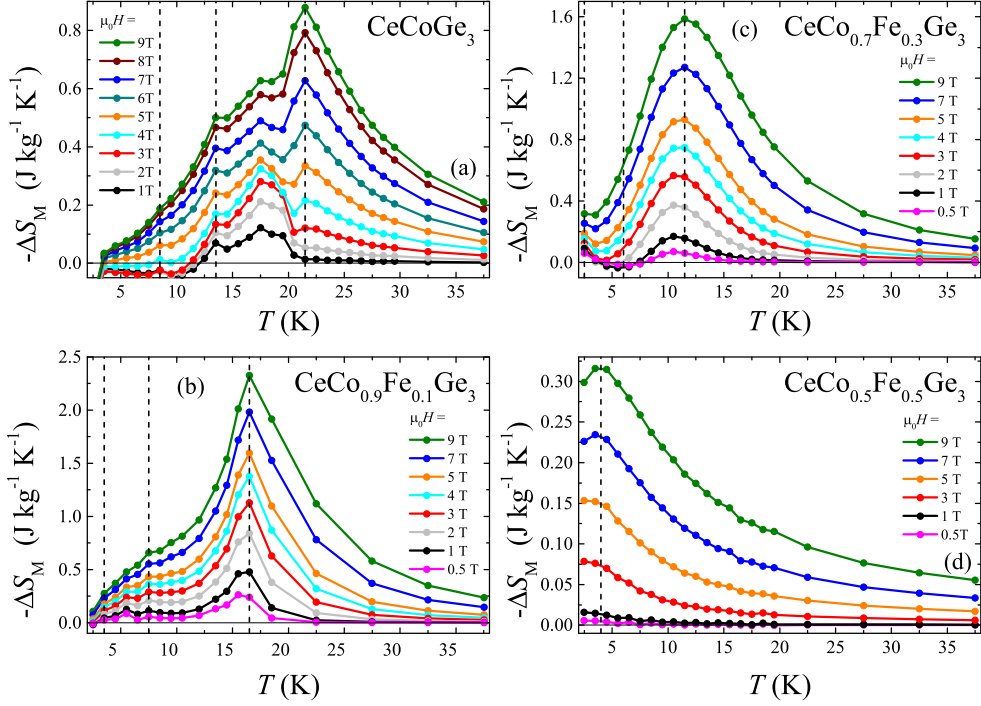


Rysunek 5.8: Krzywe Arrotta dla próbek z koncentracją $x = 0, 0.1, 0.3$ i 0.5 .

tyczne przejścia fazowe w temperaturach $T_2 = 8$ K i $T_3 = 3$ K występujące w zakresie dodatnich wartości $-\Delta S_M$. W przypadku materiału z koncentracją $x = 0.3$ (rysunek 5.9(c)) wyznaczone zostały przejścia fazowe $T_1 = 11$ K, $T_2 = 6$ K i $T_3 = 2$ K. Przy przejściu T_2 wartości $-\Delta S_M$ są ujemne, wskazując na udział antyferromagnetycznych oddziaływań. Wyniki dla próbki z Fe $x = 0.5$ przedstawione na rysunku 5.9(d) ujawniają dodatnie maksimum w temperaturze 3 K, pojawiające się wyraźnie dopiero po przyłożeniu pola magnetycznego. Może to być związane z występowaniem magnetycznego przejścia fazowego T_1 .

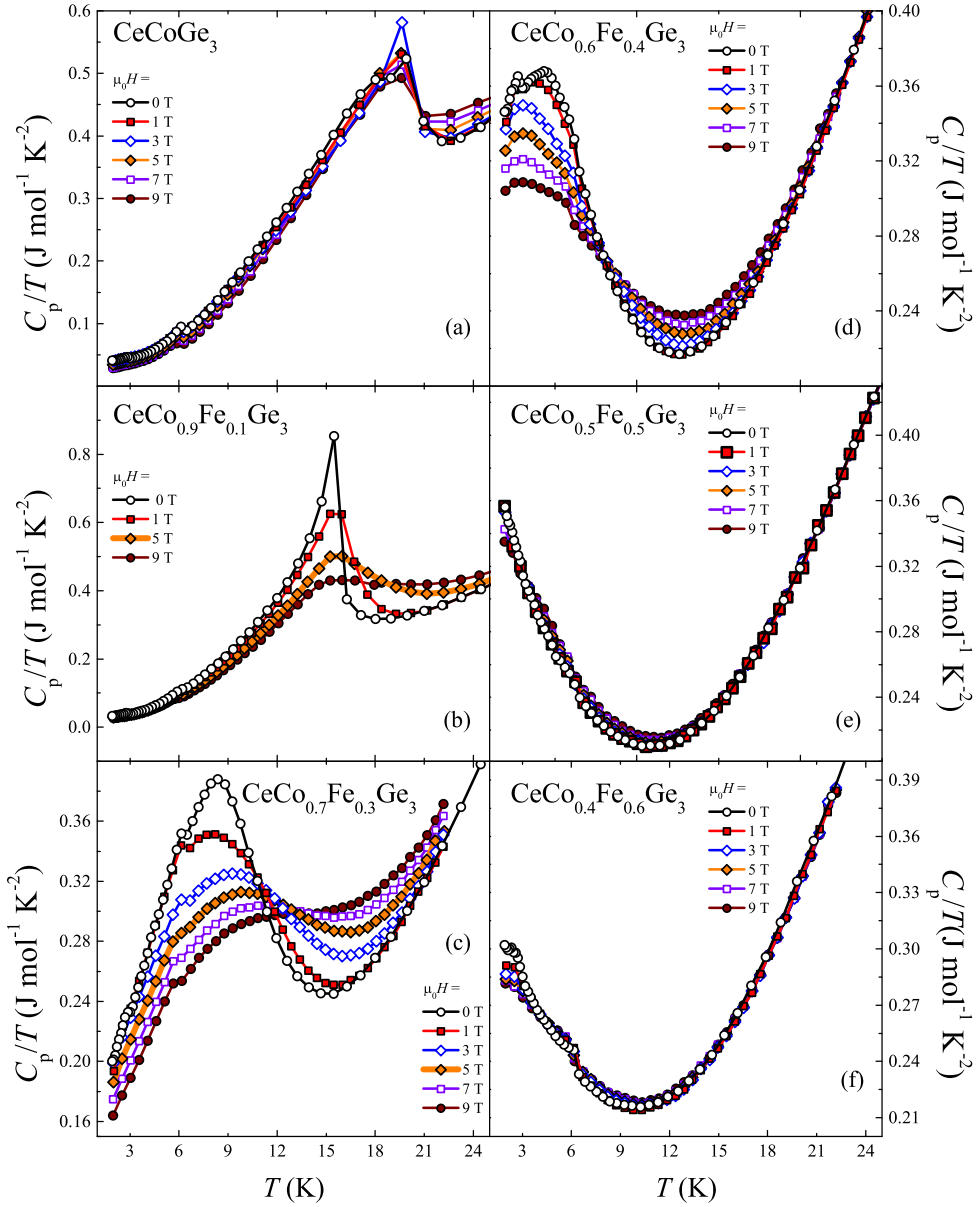
5.4 Ciepło właściwe

Zależności $C_p(T)/T$ w funkcji temperatury dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego w zakresie niskich temperatur zostały przedstawio-



Rysunek 5.9: Zmiana entropii magnetycznej ΔS_M w funkcji temperatury dla próbek $x = 0, 0.1, 0.3$ i 0.5 . Pionowe przerywane linie na wykresach przedstawiają temperatury magnetycznych przejść fazowych uzyskane w oparciu o wyniki z podatności magnetycznej.

ne na rysunku 5.10 [133]. W okolicach temperatury pokojowej wartości ciepła właściwego dla wszystkich badanych materiałów są bliskie wartościom limitu limitowi Dulonga-Petita, który wynosi $3nR$, gdzie: n – liczba moli, R – stała gazowa. W niskich temperaturach ($T < 25$ K) w zależności $C_p(T)/T$ obserwuje się szereg anomalii związanych z magnetycznymi właściwościami badanych materiałów. Dla związku wyjściowego CeCoGe_3 (rysunek 5.10(a)) zarejestrowano maksimum odpowiadające przejściu fazowemu T_1 w temperaturze 21 K [113, 134]. Widoczny jest wpływ pola magnetycznego, które wraz ze wzrostem natężenia nieznacznie przesunęło położenie maksimum w stronę niższych temperatur. Jest to obserwowane przy występowaniu antyferromagnetycznych korelacji w materiale. Przejście metamagnetyczne jest identyfikowa-



Rysunek 5.10: Wykresy zależności C_p/T od temperatury dla poszczególnych próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

ne jako wzrost wartości ciepła właściwego dla wartości pola magnetycznego 3 T. Próbką z koncentracją Fe $x = 0.1$ (rysunek 5.10(b)) wykazuje pierw-

sze przejście fazowe w temperaturze 16 K. Wzrost wartości natężenia pola magnetycznego działa w inny sposób niż w przypadku CeCoGe_3 – przesuwając maksimum związane z przejściem fazowym T_1 w stronę wyższych temperatur. Można to interpretować jako przejaw dominacji ferro- lub ferrimagnetycznego uporządkowania magnetycznego. Podobny wpływ pola magnetycznego można zaobserwować dla próbki z koncentracją $x = 0.3$ (rysunek 5.10(c)). Z kolei dla stopu z $x = 0.4$ (rysunek 5.10(d)), podobnie jak dla związku wyjściowego, pole magnetyczne kieruje maksimum w stronę niskich temperatur, zatem można wnioskować o zwiększeniu udziału oddziaływań antyferromagnetycznych dla tej zawartości Fe. Zmienność wpływu pola magnetycznego na pozycjonowanie maksimum związanego z przejściem fazowym T_1 dla poszczególnych koncentracji Fe może wiązać się z oscylacyjną naturą oddziaływania RKKY, wówczas badany układ jest na granicy między dodatnim i ujemnym obszarem całki wymiany tego oddziaływania. Dla próbek z zawartością żelaza $x = 0.3$ i 0.4 widoczne są wszystkie przejścia fazowe zaobserwowane przy badaniu podatności magnetycznej. Dla stopu z $x = 0.3$ wyznaczono temperatury przejść fazowych: $T_1 = 11$ K, $T_2 = 6$ K i $T_3 = 2$ K, a dla $x = 0.4$: $T_1 = 7$ K i $T_2 = 3$ K.

Dla próbek z koncentracją żelaza $x = 0.5$ i 0.6 (rysunki 5.10(e) i (f)) można zaobserwować wzrost wartości C_p/T wraz z obniżaniem temperatury. Wiedząc, że możliwe jest występowanie QCP dla koncentracji $x \approx 0.6$ zachowanie to może wskazywać na możliwość występowania obszaru NFL. Dla materiału z zawartością Fe $x = 0.6$ widoczny jest mały pik w okolicach 6 K odpowiadający prawdopodobnie niewielkiej ilości tlenku ceru. Dla pozostałych próbek jego obecność nie jest widoczna, co może wynikać z przesłonięcia jego wkładu przez występujące uporządkowanie magnetyczne dla dyskutowanych próbek. Podobnie jak w przypadku podatności magnetycznej dla próbek z koncentracją żelaza $x = 0.5$ i 0.6 przy wyższych wartościach pola magnetycznego, widoczna jest zmiana krzywizny C_p/T . Można to wyjaśnić w oparciu o trzy scenariusze. Po pierwsze, jako parametr kontrolny pole magnetyczne może wyprowadzić materiał ze stanu bliskiego QCP. Po drugie, poniżej temperatury 2 K dla obu próbek może występować przejście fazowe, które pole magnetyczne przesuwając w stro-

nę niskich temperatur i obniża wartości C_p/T . Po trzecie, zgodnie z modelem Andersona dla ciężkich fermionów elektronowy wkład do ciepła właściwego obniża się wraz ze wzrostem wartości pola magnetycznego [142, 143]. Dla próbki z $x = 0.6$ w okolicach 3 K można zauważyć nieznaczny pik. Zakładając, że koncentracja Fe jest zbliżona do koncentracji krytycznej, sytuację tę można uznać za przejaw występowania krótkozasięgowych oddziaływań magnetycznych, obserwowanego w pobliżu QCP lub przy występowaniu kwantowej fazy Griffithsa (ang. *quantum Griffiths phase*, QGP), która powstaje na skutek dużego nieporządku magnetycznego w pobliżu kwantowego punktu krytycznego.

Przy założeniu obecności stanu NFL można wyznaczyć współczynnik γ^* poprzez zastosowanie równania [62]:

$$(C_p(T))/T = \gamma^* - [1/T_0 - \ln(T/T_0)], \quad (5.2)$$

gdzie: T_0 – dla układów f – elektronowych można identyfikować jako temperaturę Kondo T_K w obszarze NFL [62].

Ze względu na wyraźne występowanie magnetyzmu dla próbek z $x \leq 0.4$, współczynnik γ^* został wyznaczony dla koncentracji $x \geq 0.5$. Dla materiałów z koncentracją $x \geq 0.8$, pomimo braku przejawów występowania zachowania NFL, zastosowanie równania 5.2 miało na celu wyznaczenie wartości parametru γ^* . Zaobserwowano zgodność uzyskanej wartości γ^* dla CeFeGe_3 z danymi z literatury [9]. Wyznaczone wartości γ^* są najwyższe dla próbki z Fe $x = 0.5$. Wskazywać to może na duży udział nieporządku i wzrost efektywnej masy ciężkich fermionów związany ze zbliżaniem się do QCP. Wyznaczone temperatury Kondo, zidentyfikowane jako wartości parametru T_0 , dla próbek z koncentracją $x = 0.5, 0.6$ i 0.7 wynosiły odpowiednio 10 K, 18 K i 38 K. Korzystając z wyznaczonych wartości γ^* można również oszacować T_K dla zakresu koncentracji $x \geq 0.5$ z zależności [144]:

$$T_K = 0.68R/(\gamma^*). \quad (5.3)$$

Wyniki zostały przedstawione w tabeli 5.3. Należy zauważyć, że dla $x = 0.5$ uzyskana wartość może być dyskusyjna, ze względu na możliwość występowania uporządkowania magnetycznego w temperaturze 3 K.

Tabela 5.3: Wartości współczynnika γ^* wyznaczone z równania 5.2 oraz wartości T_K wyznaczone z równania 5.3 dla próbek $x \geq 0.5$ z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

x (Fe)	T_K (K)	γ^* (mJ mol $^{-1}$ K $^{-2}$)
0.5	13.38(3)	422(5)
0.6	16.51(4)	342(4)
0.7	23.10(14)	245(4)
0.8	28.3(2)	199(3)
0.9	26.99(7)	209(2)
1.0	44.8(1.1)	126(3)

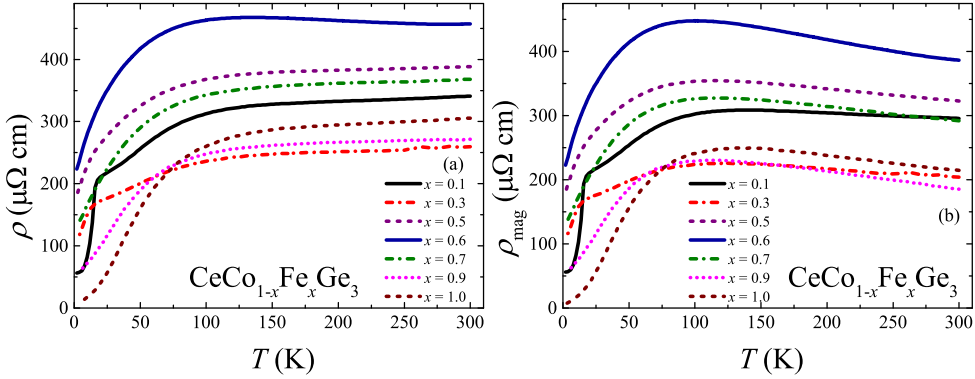
5.5 Opór elektryczny

Wyniki pomiarów oporu właściwego dla wszystkich próbek zostały zaprezentowane na rysunku 5.11(a) [133, 145]. Rezultaty przedstawiają metaliczny charakter zbadanego oporu właściwego dla wszystkich materiałów z tendencją do nasycenia, którego wartości maksymalne nie przekraczają $500 \mu\Omega \text{ cm}$. Podobnie jak w przypadku ciepła właściwego i podatności magnetycznej, opór właściwy ujawnia magnetyczne przejścia fazowe T_1 dla próbek z $x = 0.1$, 0.3 i 0.4 jako niewielkie zmiany nachylenia krzywych w niskich temperaturach. Dla wszystkich zbadanych materiałów widoczne jest szerokie maksimum oporu w okolicach 80 K.

W celu wyznaczenia części magnetycznej oporu właściwego posłużono się wynikami z literatury dla próbek polikrystalicznych związków LaCoGe_3 [134] i LaFeGe_3 [9], które traktowane są jako niemagnetyczne analogi. Krzywe z literatury zostały dopasowane wzorem Blocha-Gruneisena w celu wyznaczenia wkładu fononowego:

$$\rho(T) = \rho_0 + 4ET \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^x)}. \quad (5.4)$$

gdzie: E – stała oddziaływania elektron-fonon, Θ_D – temperatura Debye’a.



Rysunek 5.11: Zależności oporu właściwego ρ (a) i ρ_{mag} (b) od temperatury dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

Następnie, wyznaczenie magnetycznej części ρ_{mag} dla poszczególnych stechiometrii uzyskano poprzez odjęcie dopasowanych krzywych za pomocą wzoru:

$$\rho_{\text{mag}} [\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3](T) = \rho[\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3](T) - [\rho[\text{LaCoGe}_3](T)(1-x) - \rho_0 [\text{LaCoGe}_3](1-x) + \rho[\text{LaFeGe}_3](T)(x) - \rho_0 [\text{LaFeGe}_3](x)] \quad (5.5)$$

Uzyskane krzywe $\rho_{\text{mag}}(T)$ (rysunek 5.11(b)) w jeszcze większym stopniu uwiadcniają szerokie maksimum oporu w okolicach temperatury 80 K dla wszystkich próbek. Jest ono wynikiem wzbudzenia CEF i/lub wpływu efektu Kondo.

Magnetyczna część oporu posłużyła do określenia występowania zachowania NFL. W celu dokładniejszej analizy możliwości rejestracji zachowania NFL dla próbek z koncentracją Fe $x = 0.5, 0.6$ i 0.7 zostały wykonane pomiary oporu elektrycznego z minimalną temperaturą 500 mK i wartościami zewnętrznego pola magnetycznego do 9 T. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 5.12(b, c, d). Dla materiału z $x = 0.5$ widoczna jest anomalia w 3 K, co sugeruje występowanie przejścia magnetycznego. Z tego względu, próbka ta nie była analizowana w kontekście NFL. W przypadku próbek z $x = 0.6$ i 0.7 ważną obserwacją jest brak widocznych śladów występowania uporządkowania magnetycznego w temperaturach $T \geq 500$ mK. Zgodnie z teorią Landaua cieczy Fermiego, dla związku wyjściowego CeFeGe_3 powinniśmy oczekiwać za-

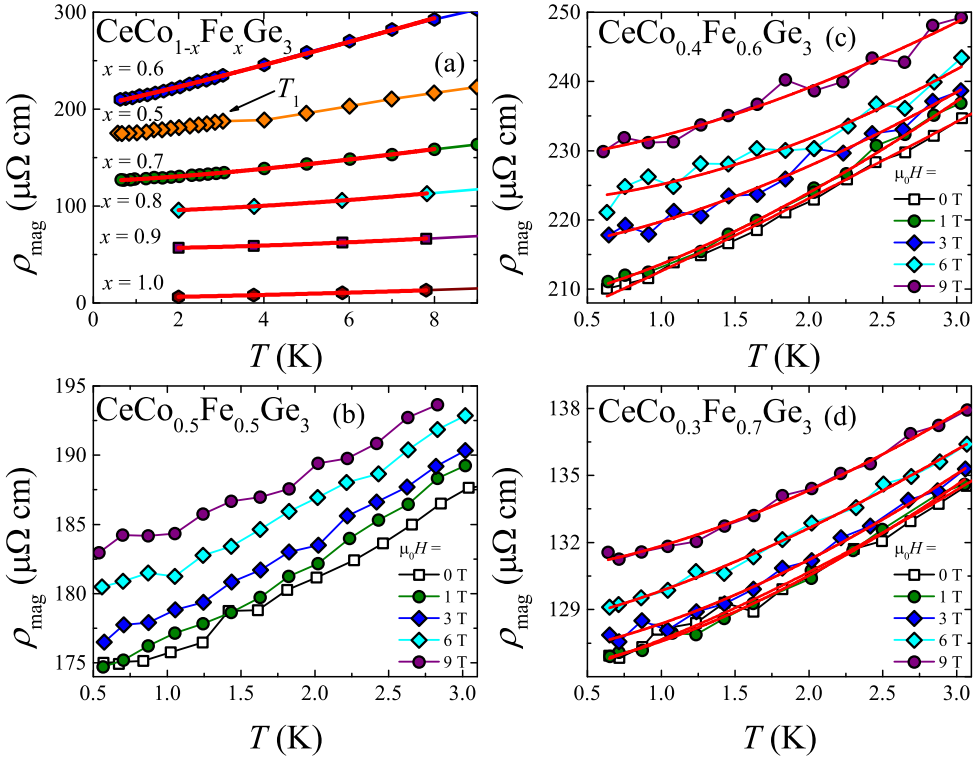
leżności $\rho_{\text{mag}}(T) \sim T^2$, a dla opisu odstępstwa od tej zależności ze względu na stan NFL, można zastosować zależność wykładniczą:

$$\rho_{\text{mag}}(T) = \rho_0 + AT^\alpha, \quad (5.6)$$

gdzie: ρ_0 – niezależny od temperatury opór reszkowy, a $\alpha \approx 1$ w pobliżu QCP [61, 62, 122, 146].

Wykorzystując powyższe równania dopasowano przebiegi oporu w najniższych temperaturach dla próbek z koncentracją $x \geq 0.6$. Opór reszkowy ρ_0 , jest ważnym parametrem mówiącym o niedoskonałościach struktury krystalicznej i nieporządku chemicznym. Dopasowanie równania 5.6 dla próbek z $x \geq 0.8$, które znajdują się poza obszarem zachowania NFL, pozwoliło oszacować wartość oporu reszkowego, a wartość współczynnika α określiła umiejscowienie danej koncentracji Fe między obszarami NFL i FL. Ze względu na występowanie magnetyzmu, wartości oporu reszkowego nie można było wyznaczyć dla materiałów z koncentracją żelaza $x \leq 0.5$. Wyniki zostały przedstawione w tabeli 5.4 i na rysunku 5.12(a). Dla materiałów z $x = 0.6$ i 0.7 w polu $\mu_0 H = 0$ T uzyskano współczynniki o wartościach $\alpha = 1.10$ i $\alpha = 1.37$. W tym kontekście, uzyskana wartość α dla koncentracji $x = 0.6$ wskazuje na obszar zachowania NFL, jednak lokalizacji QCP można oczekiwać dla koncentracji niewiele niższej niż 0.6 [122, 133, 145]. Równanie 5.6 zostało również dopasowane dla tych próbek przy różnych wartościach pola magnetycznego. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.5. Widoczna jest tendencja zwiększania wartości współczynnika α wraz ze wzrostem wartości pola magnetycznego dla obu koncentracji Fe. Wiedząc, że pole magnetyczne może służyć jako parametr kontrolny, wzrost wartości α może sugerować odchodzenie od obszaru QCP wraz ze wzrostem wartości pola magnetycznego. Dla stopów z zawartością żelaza $x = 0.8$ i 0.9 wartości $\alpha = 1.54$ i $\alpha = 1.72$ sugerują, że zwiększenie koncentracji Fe również powoduje wychodzenie z obszaru QCP. Uzyskana wartość $\alpha = 1.84$ dla związku wyjściowego CeFeGe_3 świadczy o dobrej zgodności z teorią cieczy Fermiego.

Analiza krzywych izotermicznych magnetooporu (ang. *magnetoresistance*, *MR*) może dostarczyć wielu ważnych informacji. Wartości *MR* wyznacza się



Rysunek 5.12: (a) Zależności magnetycznej części oporności elektrycznej od temperatury dopasowane równaniem 5.6 w najniższych temperaturach dla próbek z koncentracją $x \geq 0.6$. (b, c, d) Zależności magnetycznej części oporności elektrycznej od temperatury w różnych wartościach pola magnetycznego dla próbek z zawartością żelaza $x = 0.5$ (b), 0.6 (c) i 0.7 (d). Dla stopów $x = 0.6$ i 0.7 wyniki dla różnych wartości pola magnetycznego dopasowano zależnością potęgową 5.6.

z równania:

$$MR = [\rho(H, T) - \rho(0, T)] / \rho(0, T). \quad (5.7)$$

Na rysunku 5.13 zaprezentowano wyniki dla próbek z koncentracją $x = 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ i 0.7 [133, 145]. Rysunek 5.13(a) przedstawia krzywe izotermiczne oporu elektrycznego dla materiału z zawartością żelaza $x = 0.1$. Rezultaty w najniższych temperaturach pokazują niewielkie absolutne wartości MR , poniżej 2%, w formie szerokiego minimum. Taki kształt przy zachowaniu niewielkich wartości może być interpretowany jako przejaw frustracji

Tabela 5.4: Parametry dopasowania wyników magnetycznej części oporności elektrycznej równaniem 5.6 dla próbek $x \geq 0.6$.

x (Fe)	ρ_0 ($\mu\Omega$ cm)	α	A ($\mu\Omega$ cm K $^{-1}$)
0.6	203.4(6)	1.10(2)	9.2(5)
0.7	125.7(2)	1.37(3)	1.90(12)
0.8	90.7(4)	1.54(8)	0.87(13)
0.9	56.88(16)	1.72(6)	0.31(4)
1.0	7.5(3)	1.84(3)	0.141(14)

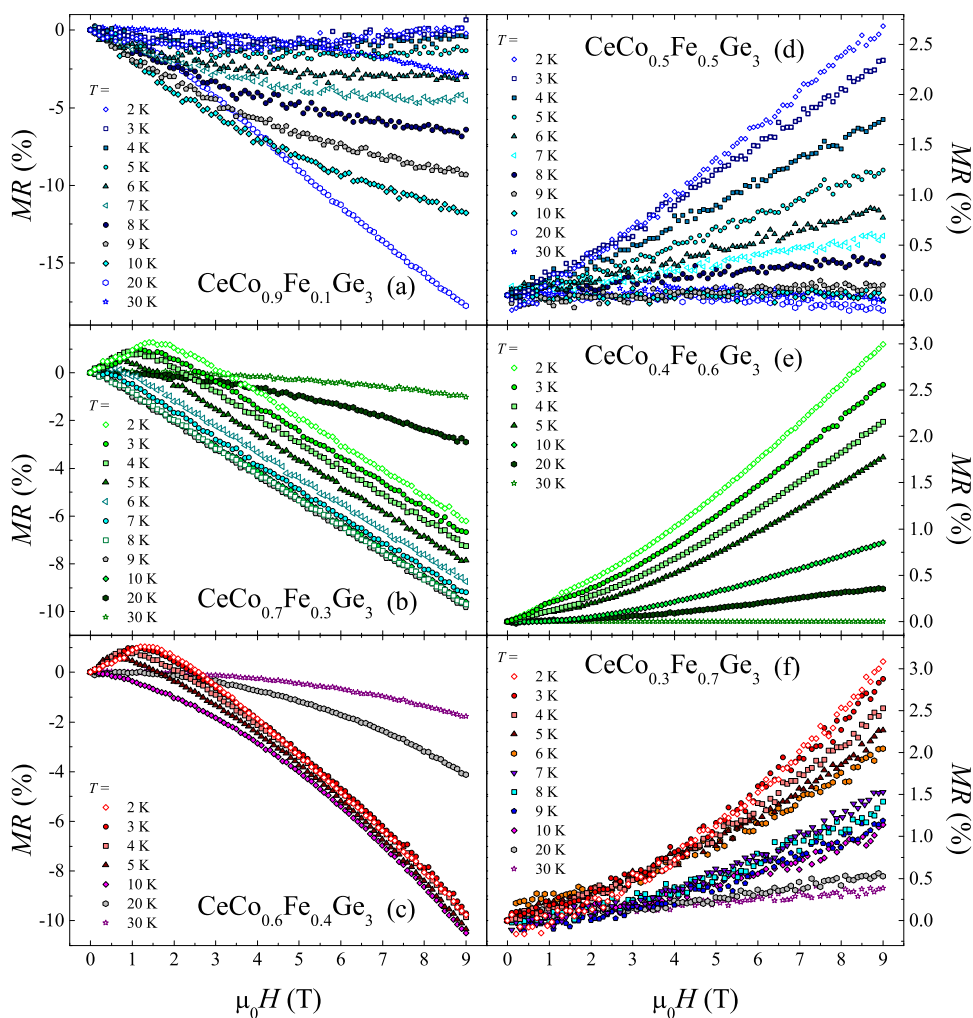
lub nieporządku magnetycznego w materiale [147]. Jest to zgodne z wynikami podatności magnetycznej, w których obserwowane jest znaczne rozszczepienie krzywych ZFC i FC. Powyżej temperatury 5 K następuje wzrost wartości bezwzględnej MR do 5%, osiągając maksymalnie 17.5% dla izotermy w 20 K. Kształt krzywych oraz ujemne wartości MR w przedziale temperatur 6 – 10 K sugerują zachowanie ferromagnetyczne. Dla izotermy zmierzonej w temperaturze 20 K krzywizna zmienia się z wypukłej na wklęsłą, co może zostać powiązane z zakresem temperaturowym powyżej przejścia fazowego $T_1 = 16$ K dla koncentracji $x = 0.1$. Krzywa izotermiczna dla 30 K prezentuje niewielkie wartości MR wynikające z paramagnetyzmu. Dla próbek z koncentracją Fe $x = 0.3$ i 0.4 zaobserwowano zauważalne zmiany magnetooporu w stosunku do $x = 0.1$. W najniższych temperaturach maksimum wartości widoczne jest w obszarze dodatniego magnetooporu dla pola magnetycznego o wartości 1.5 T dla obu materiałów. MR maleje aż do wartości ujemnych przy dalszym zwiększaniu wartości pola magnetycznego. Opisany kształt izoterm MR poniżej temperatury T_1 sugeruje występowanie antyferro- lub ferrimagnetycznego uporządkowania. Przejście do stanu paramagnetycznego przejawiające się zanikiem maksimum w obszarze dodatnich wartości MR , widoczne jest dla krzywych w temperaturach 20 i 30 K.

Dla stopu z zawartością Fe $x = 0.5$ izotermy MR wykazują dodatnie warto-

Tabela 5.5: Parametry dopasowania wyników magnetycznej części oporności elektrycznej równaniem 5.6 dla próbek $x = 0.6$ i 0.7 dla różnych wartości pola magnetycznego.

x (Fe)	ρ_0 ($\mu\Omega$ cm)	α	A ($\mu\Omega$ cm K $^{-1}$)
$\mu_0 H = 1$ T			
0.6	207.8(8)	1.48(9)	5.8(7)
0.7	126.2(2)	1.61(10)	1.42(18)
$\mu_0 H = 3$ T			
0.6	215.6(1.5)	1.6(2)	4.1(1.3)
0.7	126.9(3)	1.58(14)	1.4(3)
$\mu_0 H = 6$ T			
0.6	222.5(1.5)	1.8(4)	2.6(1.3)
0.7	128.2(3)	1.43(11)	1.7(3)
$\mu_0 H = 9$ T			
0.6	228.6(1.6)	1.6(3)	3.5(1.4)
0.7	130.7(2)	1.63(13)	1.19(19)

ści w całym badanym zakresie temperatur. Takie zachowanie krzywej magnetooporu znacząco różni się w porównaniu do krzywych uzyskanych dla materiałów z koncentracją żelaza $x = 0.1, 0.3$ i 0.4 . Odmienny typ magnetooporu sugeruje, że nastąpiła zmiana dominującego oddziaływania w badanym materiale, w tym przypadku z RKKY dla $x = 0.1, 0.3$ i 0.4 na Kondo dla $x \geq 0.5$. Można też założyć, że w badanym zakresie temperatur nie występuje dalekozasięgowe uporządkowanie magnetyczne, jednak nadal istnieje możliwość obecności krótkozasięgowych oddziaływań magnetycznych. Podobną zależność magnetooporu zauważono wcześniej dla związku CeIrIn $_5$, który pod wpływem zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego o wartości 2.41 GPa wykazywał zachowanie typu

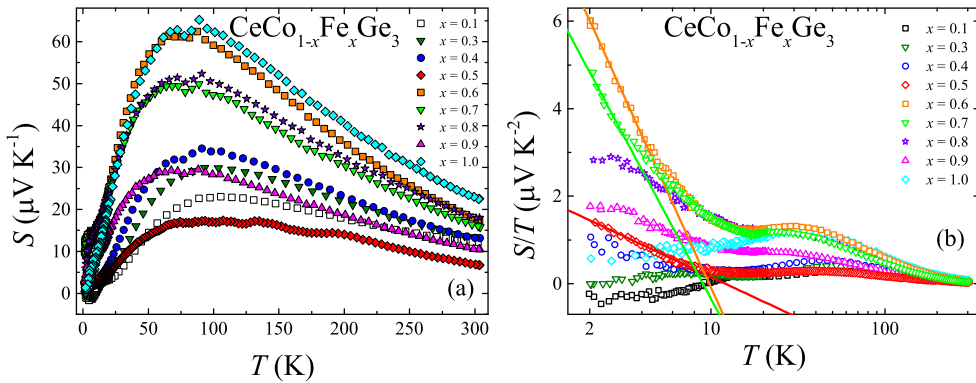


Rysunek 5.13: Izotermy magnetooporu w funkcji wartości pola magnetycznego dla poszczególnych stopów z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

NFL [148]. Może to wskazywać na lokalizację koncentracji $x = 0.5$ w obszarze NFL. Podobny kształt izoterm występuje dla koncentracji $x = 0.6$ i 0.7 . Ostatnia z tych próbek wykazuje dodatkowy paraboliczny kształt krzywych w najniższych temperaturach. W tym kontekście, może to wskazywać na oddalenie się od obszaru NFL, a jednocześnie zbliżenie się do ciężkofermionowego i metalicznego FL.

5.6 Efekt Seebecka

Na rysunku 5.14(a) przedstawiono wartości współczynnika Seebecka S w funkcji temperatury dla stopów z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Wszystkie zbadane próbki wykazywały szerokie maksimum w okolicach 70 K związane z CEF i/lub efektem Kondo, które również można było zaobserwować w wynikach oporu elektrycznego. Wartości maksymalne dla poszczególnych próbek nie zachowują się w sposób systematyczny w funkcji koncentracji Fe. Najwyższe wartości $S \approx 65 \mu\text{V/K}$ obserwowane były dla próbek z koncentracją Fe $x = 0.6$ i 1. Materiały z koncentracją $x \leq 0.4$ przejawiały anomalie związane z przejściami fazowymi. W porównaniu do wartości współczynnika Sebecka dla najlepszych materiałów termoelektrycznych [149–151], zbadane roztwory stałe charakteryzuje niska wartość powyższego współczynnika, a także, w efekcie, niewielkie wartości współczynnika dobroci ZT i termoelektrycznego współczynnika mocowego (ang. *power factor*, PF). W związku z powyższym można stwierdzić, że analizowane materiały nie znajdują zastosowania jako materiały termoelektryczne.



Rysunek 5.14: (a) Wartości współczynnika Seebecka S w funkcji temperatury dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. (b) Krzywe S/T w funkcji $\log T$ dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Linie ciągłe oznaczają dopasowania zależnością $S/T \sim \ln T/T_0$ dla stopów $x = 0.5, 0.6$ i 0.7 .

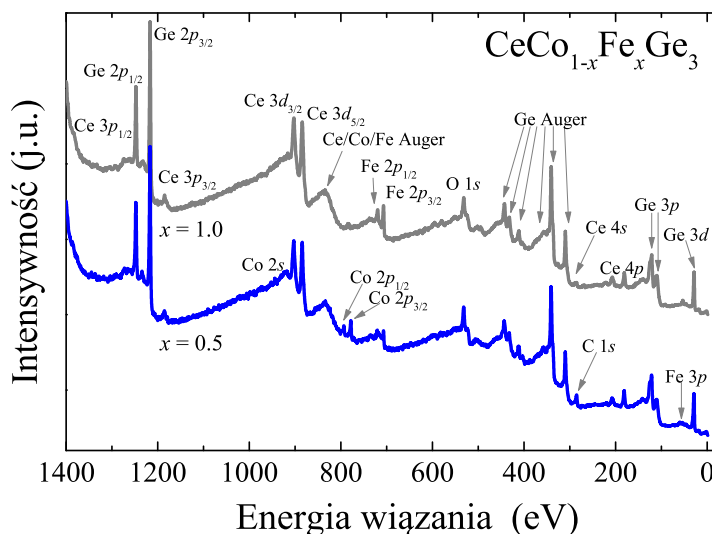
Wykreślając zależności S/T w funkcji $\log T$ (rysunek 5.14(b)) [133] możliwe

jest przeprowadzenie analizy jakościowej występowania obszarów z zachowaniem FL i NFL. W teorii Landaua cieczy Fermiego w najniższych temperaturach oczekuje się przebiegu $S/T = \text{const}$, z kolei dla nielandauowskiej cieczy Fermiego $S/T \sim -\ln(T/T_0)$ (patrz tabela 2.1 oraz [62]). Dla próbek z zawartością Fe $x = 0.5, 0.6$ i 0.7 widoczne są zależności logarytmiczne, które sugerują obszar występowania NFL. Z kolei dla materiału z $x = 0.8$ można uznać, że obserwowana jest stała wartość S/T w najniższych temperaturach, świadcząca o możliwości przybliżenia opisu właściwości fizycznych za pomocą teorii FL powyżej tej koncentracji [62].

5.7 Struktura elektronowa – eksperymentalne wyniki XPS

Struktura elektronowa dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$, która powstała w wyniku nieizoelektronowego podstawienia, ma istotne znaczenie przy rozpatrywaniu właściwości fizycznych poszczególnych stopów. W celu jej zbadania przeprowadzono eksperymenty XPS wsparte obliczeniami z pierwszych zasad. Niniejszy podrozdział przedstawia wyniki pomiarów i analizy widm eksperymentalnych XPS, natomiast część obliczeniowa została omówiona w podrozdziale 5.8. Na rysunku 5.15 zaprezentowano przykładowe widma uzyskane w ramach eksperymentu XPS dla zakresu energii wiązania $0 - 1400$ eV [132]. Wszystkie zaobserwowane piki zostały przypisane odpowiednim stanom elektronowym. Niewielkie intensywności pików o $1s$ i $C\ 1s$ wskazują na dobrą jakość próbek.

Przedziały energii wiązania, dla których występują charakterystyczne stany elektronowe poszczególnych pierwiastków zostały zbadane ponownie z większą dokładnością (mniejszy krok pomiarowy). Na rysunku 5.16(a) [132] zaprezentowano widma stanów $\text{Co}\ 2p$, w których widoczne są dwa piki (778 eV i 793 eV) związane z rozszczepieniem spin-orbita o energii 15 eV. Pomiedzy tymi pikami obserwowane są maksima Augera pochodzące od żelaza, znajdującego się we wszystkich składach badanych materiałów (poza $x = 0$). Na rysunku 5.16(b) [132] widoczne są piki $\text{Fe}\ 2p_{3/2}$ w 706.3 eV i $\text{Fe}\ 2p_{1/2}$ w 719.2 eV,

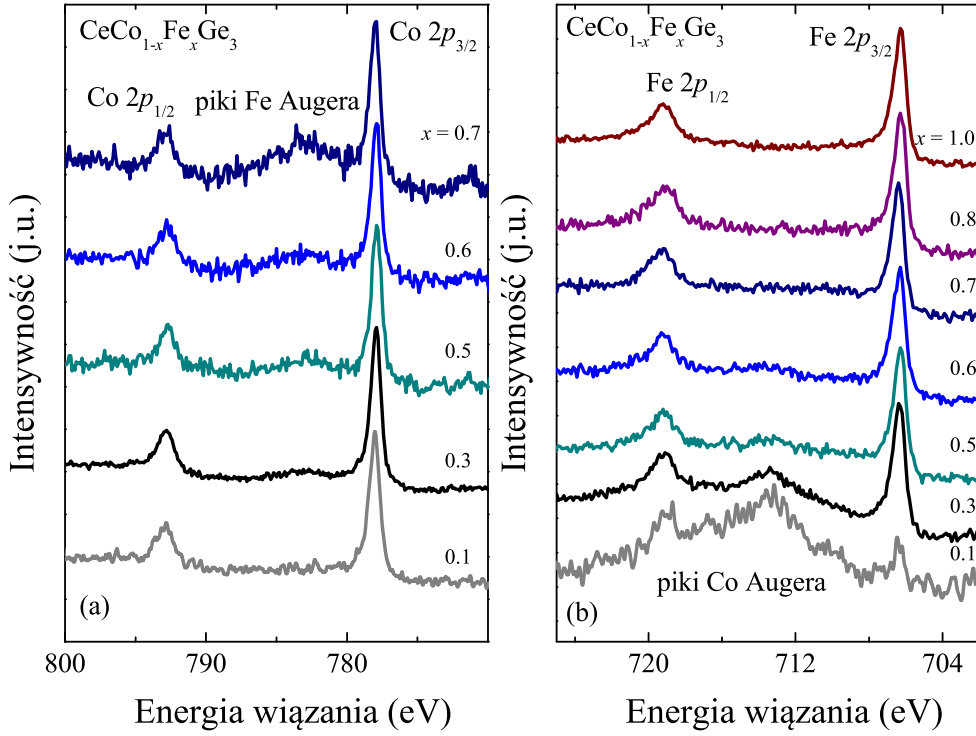


Rysunek 5.15: Widma XPS w zakresie energii wiązania 0 – 1400 eV dla próbek z koncentracją $x = 0.5$ i 1.0 .

jak również maksima Augera, w tym przypadku pochodzące od kobaltu. Nie zaobserwowano obecności dodatkowych pików, które wskazywałyby na transfer ładunku czy przesunięcie chemiczne [152]. Oznacza to, że walencyjność Co i Fe jest zbliżona do 0 (stan metaliczny), a nie do 2 [153].

Charakterystyczne widma dla stanów $2p$, $3p$ i $3d$ germanu zostały zaprezentowane na rysunkach 5.17(a, b) i 5.18 (a). Nie zaobserwowano zmian kształtu i intensywności pików wraz ze wzrostem koncentracji żelaza. Sugeruje to na brak wpływu podstawienia Fe za Co na stany germanu. Dodatkowo, w pobliżu pików Ge $3p$ widoczne jest maksimum Ce $4d$, które również zachowuje stały kształt i intensywność w całym zakresie zawartości Fe.

Określenie obsadzenia stanu $4f$ ceru może udzielić informacji o jego wpływie na właściwości fizyczne w badanych materiałach. Wyznaczenie walencyjności ceru opiera się na analizie widm Ce $3d$. Na rysunku 5.18(b) [132] przedstawione zostały widma Ce $3d$ dla wszystkich zbadanych próbek. Widoczny jest niewielki wkład satelity od stanu $4f^2$, z kolei nieznaczna część f^0 wskazuje na stan walencyjności 3. W celu uzyskania ilościowej informacji na temat walencyjności ceru, w oparciu o widma Ce $3d$, została przeprowadzana analiza



Rysunek 5.16: Widma Co 2p (a) i Fe 2p (b) dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

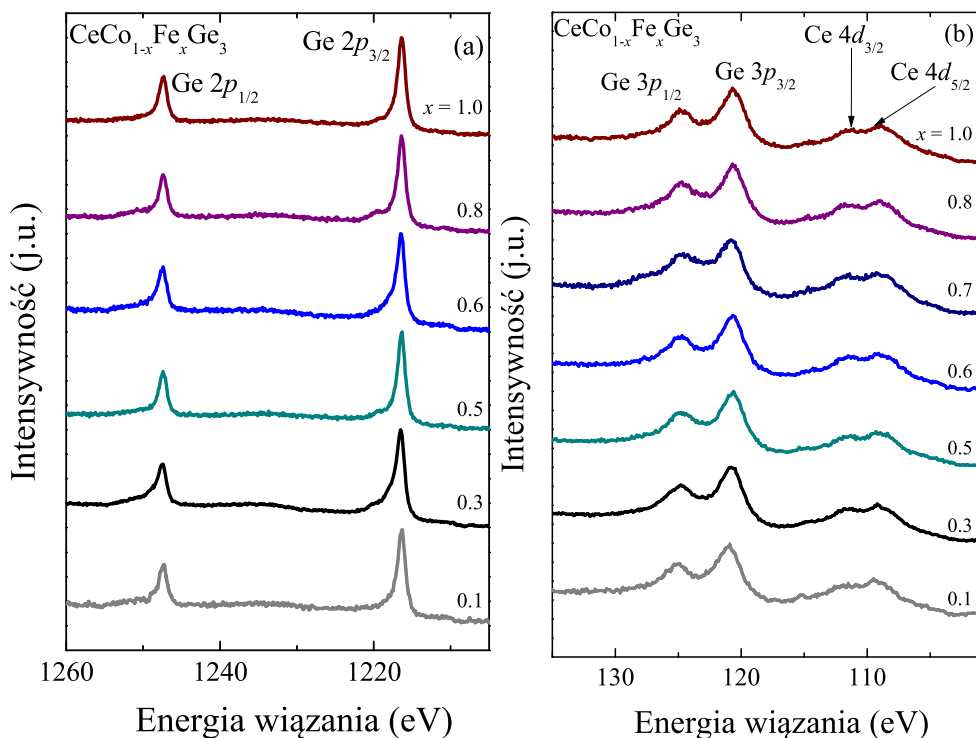
bazująca na modelu Gunnarssona-Schönhammera [154]. Na podstawie stosunku intensywności pików f^2 do f^1 opisanego wzorem:

$$r_2 = \frac{I(f^2)}{I(f^1) + I(f^2)} \quad (5.8)$$

można wyznaczyć współczynnik hybrydyzacji Δ . Z kolei z zależności intensywności:

$$r_0 = \frac{I(f^0)}{I(f^0) + I(f^1) + I(f^2)} \quad (5.9)$$

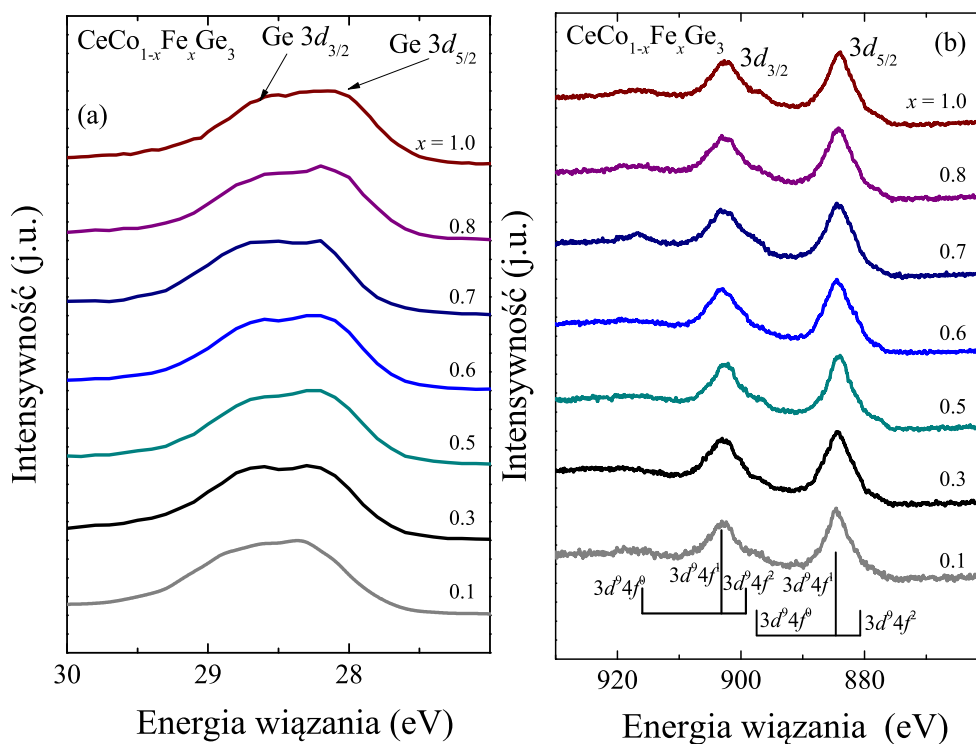
można oszacować obsadzenie stanu $4f$ oznaczone jako n_f . Wartość n_f zbliżona do 1 wskazuje na zlokalizowany stan Ce^{3+} , a z kolei $n_f < 0.9$ może być oznaką fluktuującej walencyjności. Przykładową analizę dla próbki z koncentracją Fe $x = 0.5$ przedstawiono na rysunku 5.19 [132]. Do oszacowania tła posłużono się modelem Shirleya [155]. Wartości n_f dla całego zakresu podstawienia Fe za Co są bliskie 1. Wskazuje to na walencyjność ceru bliską 3, w zgodno-



Rysunek 5.17: Widma Ge 2p (a) oraz Ge 3p i Ce 4d (b) dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

ści z wcześniejszym oszacowaniem na podstawie momentu efektywnego z prawa Curie-Weissa (patrz podrozdział 5.2). Dla materiałów magnetycznych, jak i ciężkofermionowych, oczekiwana jest walencyjność ceru bliska 3 [156–159]. Wartości hybrydyzacji Δ oscylują niesystematycznie między 30 a 70 meV.

Pasma walencyjne zbadanych próbek zostały przedstawione na rysunku 5.20 [132]. Główne piki znajdują w okolicach energii wiązania 0 oraz 4 eV i są związane głównie ze stanami Fe 3d, Co 3d, Ce $4f^1$ i $4f^0$. Szerokie maksimum w pobliżu poziomu Fermiego E_F można przypisać stanowi $4f^1$.

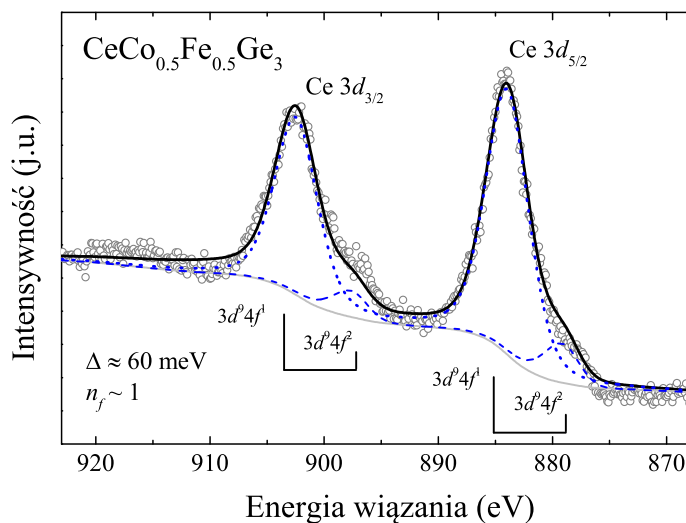


Rysunek 5.18: Widma Ge 3d (a) oraz Ce 3d (b) dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$.

5.8 Struktura elektronowa – obliczenia z pierwszych zasad

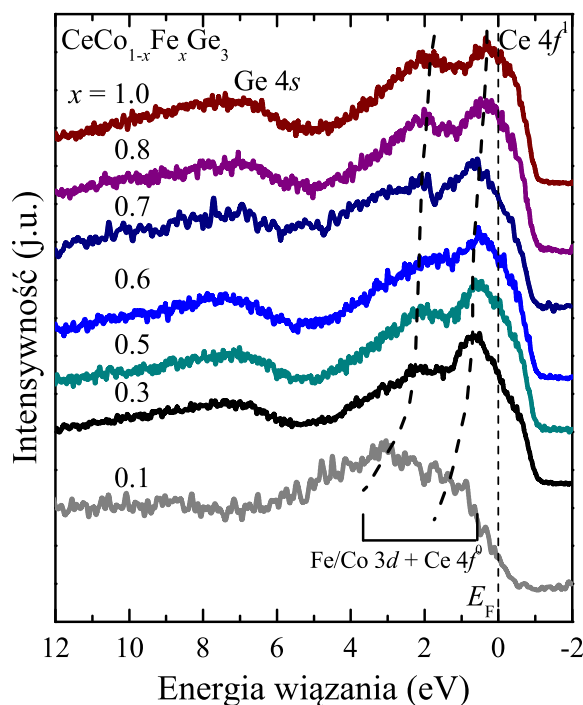
Celem wykonanych obliczeń było uzupełnienie informacji o strukturze elektronowej oraz poszerzenie interpretacji wyników eksperymentalnych XPS. Obliczenia zostały przeprowadzone dla dwóch związków wyjściowych CeCoGe_3 i CeFeGe_3 oraz dla stopu $\text{CeCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_3$. Wyniki zostały przedstawione w formie gęstości stanów i widm XPS.

Jako pierwsze analizie poddane zostały obliczone spektra XPS. Wpływ oddziaływań typu Hubbarda U na gęstości stanów elektronowych orbitali Ce $4f$ poniżej poziomu Fermiego E_F okazał się minimalny, z tego względu w dalszej części analizy widm XPS będzie rozpatrywany przypadek bez oddziaływań typu Hubbarda ($U = 0$ eV). Wyliczone wkłady od poszczególnych pierwiastków



Rysunek 5.19: Przykładowa analiza widma Ce 3d dla próbki z koncentracją Fe $x = 0.5$. Symbole oznaczają wyniki eksperymentalne, czarna ciągła linia przedstawia dopasowanie modelem Gunnarssona-Schönhammera, linie przerywane i kropkowane przedstawiają poszczególne wkłady pochodzące od stanów $4f^2$ i $4f^1$, szara ciągła linia reprezentuje tło otrzymane na podstawie modelu Shirleya.

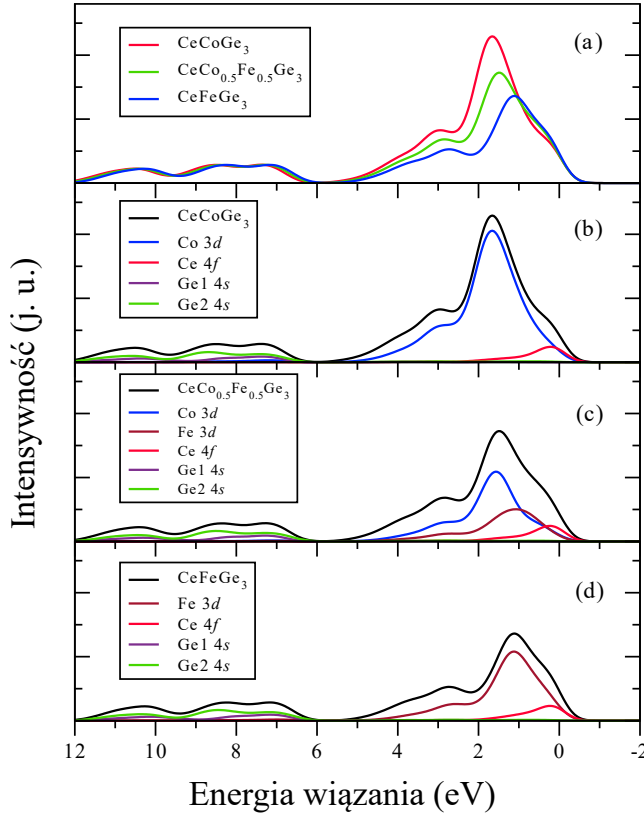
oraz całkowite widma XPS dla każdego z materiałów pokazane są na rysunku 5.21 [132]. Wraz ze wzrostem zawartości Fe widoczne jest przesunięcie głównego maksimum występującego w zakresie energii wiązania 1 – 2 eV w stronę poziomu Fermiego oraz obniżenie jego intensywności. Związane to jest zarówno ze zmniejszeniem obsadzenia stanu $3d$, wynikającym z mniejszej liczby elektronów dla Fe niż dla Co w neutralnym stanie (26 dla Fe, 27 dla Co), jak również ze znacznie mniejszym przekrojem czynnym na fotojonizację dla orbitalu Fe $3d$ w porównaniu do Co $3d$ (odpowiednio 0.0022 do 0.0037) [129]. Zestawiając otrzymane wyniki obliczeń z rezultatami eksperymentalnymi można stwierdzić, że położenia i intensywności maksimów w dużym stopniu są zgodne. Wyjątek stanowi obniżona w obliczeniach intensywność maksimum w okolicach 3 eV. W wynikach eksperymentalnych obszar ten może być przypisany do stanu $4f^0$, który jako stan wzbudzony nie jest poprawnie opisywany w standardowych obliczeniach z pierwszych zasad i pokrywa się z obszarem występowania piku Co



Rysunek 5.20: Pasma walencyjne dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Pogrubiona linia przerywana obrazuje przesunięcie pików 3d i jego satelity w stronę poziomu Fermiego w funkcji koncentracji Fe.

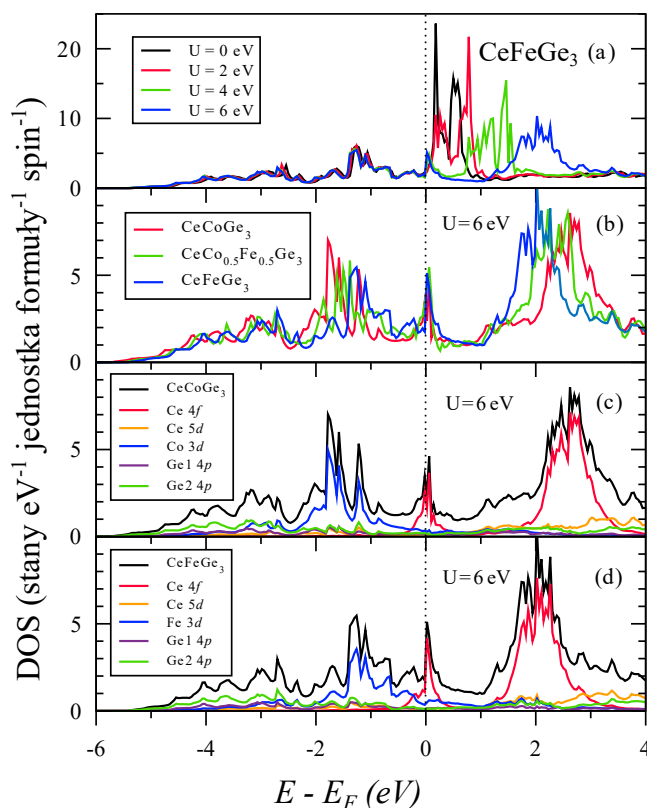
3d. W oparciu o obliczone wkłady od poszczególnych pierwiastków można zaobserwować, że maksima z zakresu energii wiązania 0–5 eV pochodzą głównie od stanów Co/Fe 3d i od Ce 4f, a szerokie maksimum w okolicy 8 eV od stanu Ge 4s.

Dodatkowych informacji dostarcza analiza obliczonych gęstości stanów, które były podstawą do wyznaczenia teoretycznych widm XPS. Dyskusja obejmuje zarówno zakres stanów obsadzonych poniżej poziomu Fermiego E_F , jak i stanów nieobsadzonych o energiach powyżej E_F , których pomiary i obliczenia widm XPS nie obejmowały. W pobliżu energii 0 eV występują piki Ce $4f_{5/2}$ i Ce $4f_{7/2}$ wynikające z rozszczepienia spin-orbita. Pojawienie się jednego z tych pików poniżej E_F jest zgodne z eksperymentem XPS, w którym taki wkład zaobserwowano w postaci maksimum (rysunek 5.20). Na rysunku 5.22(a) widocz-



Rysunek 5.21: Widma XPS pasma walencyjnego obliczone z uwzględnieniem potencjału PBE ($U = 0$ eV, $\delta = 0.3$ eV). (a) Porównanie wyników dla CeCoGe_3 , $\text{CeCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_3$ i CeFeGe_3 . (b, c, d) Najważniejsze wkłady od poszczególnych orbitali dla zbadanych materiałów.

ny jest wpływ dodatkowego wkładu związanego z oddziaływaniem typu Hubbard U , w wyniku którego wraz ze wzrostem U rośnie odległość pomiędzy obsadzonymi i nieobsadzonymi stanami $\text{Ce } 4f$ [132]. Podobny efekt był wcześniej opisany w pracach dotyczących obliczeń dla CeCoGe_3 i CeFeGe_3 [121, 160]. W przypadku zaprezentowanych w tej rozprawie obliczeń, wkład od U był rozpatrywany jedynie dla stanów $\text{Ce } 4f$, gdyż w przypadku stanów $3d$ od Fe i Co miał on niewielki wpływ na wynik i można było go pominąć. W oczywisty sposób otrzymane wyniki DOS na rysunku 5.22(b) [132] odzwierciedlają opisane wcześniej charakterystyki obliczonych widm XPS, jak np. przesunięcie



Rysunek 5.22: Obliczone gęstości stanów z uwzględnieniem parametru $U = 6$ eV. (a) Porównanie DOS dla różnych wartości U dla związku CeFeGe_3 . (b) Porównanie wyników dla CeCoGe_3 , $\text{CeCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_3$ i CeFeGe_3 . (c, d) Najważniejsze wkłady od poszczególnych orbitali do całkowitych DOS.

i zmniejszenie intensywności maksimum pasma $3d$. Dla każdego z rozważanych materiałów, w pobliżu poziomu Fermiego widoczny jest wkład orbitalu $\text{Ce } 4f$. Powyżej E_F jeden z pików $\text{Ce } 4f$ jest przesunięty w stronę wyższych energii wraz ze wzrostem koncentracji Fe. Na rysunkach 5.22(c) i (d) [132] zostały przedstawione najważniejsze wkłady do gęstości stanów pochodzące od poszczególnych orbitali. Pominięty został orbital $\text{Ge } 4s$, gdyż jego maksimum przypada poza prezentowanym zakresem energii. Występowanie hybrydyzacji między orbitalami $\text{Ce } 5d$, $\text{Ge } 4p$ i $\text{Co/Fe } 3d$ stwierdza się w oparciu o podobieństwo krzywych DOS poszczególnych stanów. Powyżej E_F główny wkład

wnoszą orbitale Ce $4f$, przy czym dla wyższych energii (przy granicy 4 eV) dominuje wkład Ce $5d$ i Ge $4p$. Bazując na wartości DOS na poziomie E_F można wyznaczyć teoretyczne wartości elektronowego współczynnika ciepła właściwego γ . Dla $U = 6$ eV wyliczono dla CeCoGe_3 $\gamma = 28.20 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ oraz dla CeFeGe_3 $\gamma = 13.91 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Wartości znane z literatury wynosiły odpowiednio $32 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [113] i $150 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [9]. Znaczące różnice w wartościach dla CeFeGe_3 wynikają z braku uwzględnienia w obliczeniach hybrydyzacji pomiędzy zlokalizowanymi elektronami f z elektronami przewodnictwa [160].

Wykonana została analiza transferu ładunku i obsadzeń poszczególnych orbitali. W tabeli 5.6 [132] przedstawiono uzyskane wartości ładunków wypadkowych dla poszczególnych pierwiastków, dla związków CeCoGe_3 i CeFeGe_3 z uwzględnieniem $U = 0$ i 6 eV. Dla obu materiałów w przypadku $U = 0$ eV uzyskane zostały wartości -1.16 ładunku wypadkowego na cerze. Ładunek z Ce jest przenoszony głównie na Ge w obu pozycjach w strukturze, ponieważ wypadkowe ładunki dla Co (0.18) i Fe (-0.01) wskazują na neutralny stan tych pierwiastków, w zgodzie z wynikami eksperymentalnymi XPS. Uwzględnienie wkładu $U = 6$ eV powoduje nieznaczne zwiększenie przenoszonego ładunku z Ce na Ge.

Tabela 5.6: Analiza transferu ładunku dla związków CeCoGe_3 i CeFeGe_3 obliczona dla $U = 0$ i 6 eV. Dla pozycji Ge(2) wartość wypadkowego ładunku jest mnożona dwukrotnie.

	CeCoGe_3	CeFeGe_3	CeCoGe_3	CeFeGe_3
	$U = 0$	$U = 0$	$U = 6$	$U = 6$
Ce	-1.16	-1.16	-1.23	-1.24
Co/Fe	0.18	-0.01	0.17	-0.03
Ge(1)	0.42	0.49	0.47	0.55
Ge(2)	0.28	0.34	0.30	0.36

W tabeli 5.7 przedstawione są obsadzenia poszczególnych orbitali dla wszystkich pozycji w strukturze krystalicznej dla wartości $U = 0$ i 6 eV [132].

Obsadzenia orbitali obu zbadanych związków są bardzo podobne. Różnice obsadzeń dla różnych wartości parametru U są niewielkie. W przypadku ceru dla $U = 0$ eV mamy konfigurację elektronową $5p^{5.84}6s^{0.19}5d^{1.46}6p^{0.13}4f^{1.15}$, a w neutralnym stanie podstawowym $4f^15d^16s^2$. Widoczne jest nieznaczne zmniejszenie obsadzenia orbitalu $5p$, niewielkie obsadzenie orbitali $6s$ i $6p$ oraz zwiększone obsadzenie $5d$ i $4f$. Można wnioskować, że ładunek wypadkowy dla Ce wynika z depopulacji orbitalu $6s$ na rzecz innych orbitali w danym związku.

Tabela 5.7: Analiza Mullikena [161] obsadzeń orbitali dla związków CeCoGe_3 i CeFeGe_3 wykonana dla $U = 0$ i 6 eV. Dane dla kilku prawie pustych orbitali nie są zaprezentowane, jednak były brane pod uwagę w trakcie wykonywania obliczeń.

	U	pozycja	5p	6s	5d	6p	4f
CeCoGe ₃	0	Ce	5.84	0.19	1.46	0.13	1.15
CeCoGe ₃	6	Ce	5.82	0.19	1.59	0.14	0.98
CeFeGe ₃	0	Ce	5.84	0.19	1.48	0.14	1.12
CeFeGe ₃	6	Ce	5.82	0.20	1.64	0.15	0.91
	U	pozycja	4s	3d	4d	4p	
CeCoGe ₃	0	Co	0.52	7.91	0.19	0.55	
CeCoGe ₃	6	Co	0.52	7.91	0.19	0.53	
CeFeGe ₃	0	Fe	0.48	6.90	0.17	0.40	
CeFeGe ₃	6	Fe	0.48	6.93	0.16	0.39	
	U	pozycja	4s	4p	4d		
CeCoGe ₃	0	Ge(1)	1.59	2.66	0.16		
CeCoGe ₃	6	Ge(1)	1.60	2.71	0.16		
CeFeGe ₃	0	Ge(1)	1.61	2.71	0.16		
CeFeGe ₃	6	Ge(1)	1.62	2.76	0.16		
	U	pozycja	4s	4p	4d		
CeCoGe ₃	0	Ge(2)	1.60	2.53	0.17		
CeCoGe ₃	6	Ge(2)	1.60	2.55	0.17		
CeFeGe ₃	0	Ge(2)	1.61	2.58	0.17		
CeFeGe ₃	6	Ge(2)	1.61	2.60	0.17		

Rozpatrując obsadzenia orbitali dla kobaltu i żelaza należy brać pod uwagę ich konfiguracje elektronowe w stanie podstawowym, $3d^74s^2$ dla Co oraz

$3d^6 4s^2$ dla Fe. Dla kobaltu przy $U = 0$ eV wyznaczona została konfiguracja $4s^{0.52} 3d^{7.91} 4d^{0.19} 4p^{0.55}$. Podobnie jak w przypadku ceru, orbital s ma mniejsze obsadzenie na rzecz zwiększonego obsadzenia $3d$ oraz orbitali $4p$ i $4d$. Identyczne zachowanie można zauważyć dla żelaza, z różnicą obsadzenia orbitalu $3d^{6.90}$, co powiązane jest ze strukturą atomu i jednym elektronem mniej dla neutralnego stanu w porównaniu do kobaltu.

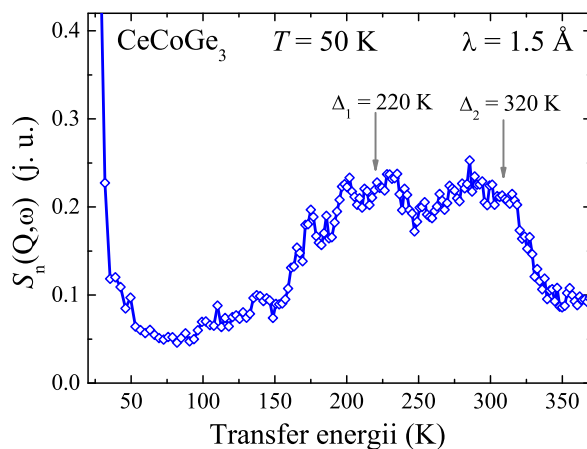
Wyliczone zostały obsadzenia orbitali dla germanu w dwóch pozycjach sieci krystalicznej $2a$ i $4b$, oznaczonych jako Ge(1) i Ge(2). Wyniki dla obu pozycji są bardzo podobne. Uzyskano konfigurację $4s^{1.59} 4p^{2.55} 4d^{0.16}$ dla Ge(1) i $U = 0$ eV. W porównaniu do neutralnego atomu z konfiguracją $3d^{10} 4s^2 4p^2$ widoczne jest pojawienie się dodatkowego obsadzenia na orbitalu $4p$ i zmniejszenie obsadzenia na orbitalu $4s$.

Biorąc pod uwagę zebrane wyniki można wyciągnąć ogólne wnioski na temat wiązań w związkach wyjściowych. Głównymi orbitalami, które biorą udział w tworzeniu się wiązań są Ce $5d$, Co/Fe $3d$ i Ge $4p$. Nadmiarowe obsadzenie tych orbitali pochodzi od zewnętrznych orbitali typu s poszczególnych pierwiastków – Ce $6s$, Co/Fe $4s$ i Ge $4s$.

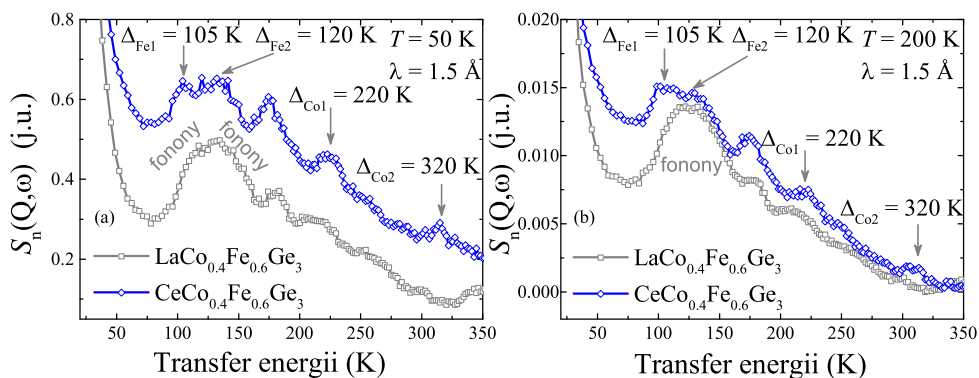
5.9 Nieelastyczne rozpraszanie neutronów

Jak podkreślono w podrozdziale 2.4 krystaliczne pole elektryczne może istotnie wpływać na właściwości fizyczne badanego materiału. Zwykle określenie schematu poziomów CEF wymaga weryfikacji w oparciu o więcej niż jedną metodę eksperymentalną. Nieelastyczne rozpraszanie neutronów pozwala na bezpośrednią obserwację wzbudzeń stanu podstawowego na wyższe poziomy CEF. W ramach realizowanych badań przeprowadzono eksperyment INS dla próbek z koncentracją Fe $x = 0$ i 0.6 . Rysunek 5.23 przedstawia wykres rozpraszania S_n w funkcji transferu energii w temperaturze 50 K, dla długości fali neutronów 1.5 \AA dla CeCoGe₃, po odjęciu wkładu fononowego wyznaczonego dla niemagnetycznego analogu LaCoGe₃. Widoczne są dwa szerokie piki przy energiach 220 i 320 K, które odpowiadają oszacowanym energiom dubletów

CEF z literatury [115].



Rysunek 5.23: Przekrój czynny na rozpraszanie neutronów w funkcji transferu energii zmierzony w temperaturze 50 K i dla długości fali neutronów 1.5 Å dla związku CeCoGe_3 po odjęciu widma zmierzonego dla analogu LaCoGe_3 .



Rysunek 5.24: Przekroje czynne na rozpraszanie neutronów w funkcji transferu energii zmierzone w temperaturze 50 K (a) i 200 K (b) oraz dla długości fali neutronów 1.5 Å dla stopu $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ i $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$.

W ramach badanej serii stopów metody INS użyto również dla składu $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ ze względu na możliwość występowania QCP dla tej koncentracji Fe. Jako analog posłużył przygotowany stop $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$. Na rysunku 5.24 przedstawiono wykresy rozpraszania neutronów w funkcji trans-

feru energii dla obu stopów w temperaturach 50 i 200 K oraz dla długości fali neutronów 1.5 Å. Przygotowana próbka odpowiednika lantanowego okazała się niezbyt dobrym analogiem – bezpośrednie odjęcie rozpraszania stopu lantanowego od cerowego skutkuje pojawieniem się ujemnych wartości. W obecnej sytuacji nie jest możliwe jednoznaczne wskazanie przyczyny takiego zachowania, jednak można przypuszczać, że pojawiają się różnice w widmie fononowym próbki lantanowej w stosunku do cerowej, związane z nieporządkiem chemicznym i stanem elektronowym pierwiastków 3d. Z tego względu możliwe jest zmodyfikowanie widma fononowego. Możliwe jest jednak przeanalizowanie wykresów w sposób jakościowy poprzez obserwację poszczególnych maksimów. Dla próbki $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ widoczne są niewielkie piki w energiach 220 K i 320 K. Są to wzbudzenia CEF, które zostały zaobserwowane dla związku CeCoGe_3 [115]. W okolicach 175 K widoczny jest niewielki pik zarówno dla próbki cerowej i lantanowej. Z tego względu, że pojawia się on w obu stopach można założyć, że nie pochodzi on od rozszczepienia CEF. W zakresie od 100 K do 150 K zaobserwowano szerokie maksimum dla obu materiałów. Widoczne są jednak różnice między tymi obszarami dla $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ i $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$. Po pierwsze, w przypadku stopu cerowego różnica w wartościach rozpraszania neutronów pomiędzy obszarami z zakresu transferu energii 50 – 100 K i szerokiego maksimum w 100 – 150 K, jest mniejsza niż dla materiału lantanowego. Zwiększenie wartości rozpraszania S_n w zakresie transferu energii 50 – 100 K dla próbki $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ może być spowodowane kwazi-elastycznym rozpraszaniem powiązanym z oddziaływaniem krótkozasięgowym. Dla niektórych materiałów może to wskazywać na zachowanie NFL w pobliżu QCP [14, 162–164]. Po drugie, dla stopu cerowego szerokie maksimum w obszarze transferu energii 100 – 150 K jest szersze niż dla materiału lantanowego i utrzymuje podobne wartości S_n w tym zakresie energii. Zaobserwowane wzbudzenia CEF związku CeCoGe_3 wskazują na występowanie osobnego rozszczepienia poziomów CEF ceru dla otoczenia Co jak i Fe. Zauważalna różnica między widmem próbki $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ a $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ w obszarze 100 – 110 K sugeruje, że przynajmniej jedno ze wzbudzeń CEF dla otoczenia Fe występuje w tym

obszarze transferu energii. Ze względu na ograniczoną rozróżnialność prawdopodobnych pików, w celu oszacowania energii poziomów CEF dla otoczenia Fe, wykorzystana została analiza ciepła właściwego Schottky'ego.

Do analizy anomalii Schottky'ego w cieple właściwym posłużono się wcześniej uzyskanym wynikiem dla materiału z koncentracją żelaza $x = 0.6$. Mając na uwadze problematyczność stopu $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ jako analogu, w celu oszacowania wkładu fononowego zostały wykonane pomiary ciepła właściwego dla związków LaCoGe_3 i LaFeGe_3 . Do uzyskania magnetycznej części ciepła właściwego posłużono się zależnością:

$$C_{\text{mag}} [\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3] (T) = C_{\text{p}} [\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3] (T) - C_{\text{p}} [\text{LaCoGe}_3] (T) (1 - x) - C_{\text{p}} [\text{LaFeGe}_3] (T) (x). \quad (5.10)$$

Wzór opisujący anomalię Schottky'ego w cieple właściwym przedstawia się następująco [165]:

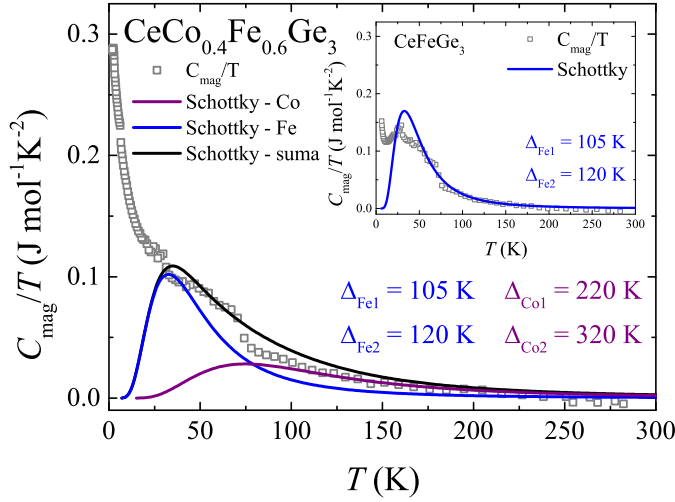
$$C_{\text{Schottky}} = \frac{R}{T^2} \left[\frac{\sum_{i=0}^{n-1} \Delta_i^2 e^{-\Delta_i/T}}{\sum_{i=0}^{n-1} e^{-\Delta_i/T}} - \left(\frac{\sum_{i=0}^{n-1} \Delta_i e^{-\Delta_i/T}}{\sum_{i=0}^{n-1} e^{-\Delta_i/T}} \right)^2 \right], \quad (5.11)$$

gdzie: n – liczba poziomów energetycznych, Δ_i – energia poszczególnych wzbudzonych stanów CEF.

W ramach dopasowania wyznaczono energie dwóch wzbudzonych dubletów, gdyż założono, że pierwszy dublet dla ceru nie jest wzbudzony i ma energię 0 K. Została użyta suma wkładów Schottky'ego z wagami odpowiadającymi stechiometrii dla otoczenia kobaltu i żelaza:

$$C_{\text{Schottky}} [\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3] = C_{\text{Schottky Co}} (1 - x) + C_{\text{Schottky Fe}} (x). \quad (5.12)$$

Najlepsze dopasowanie poziomów Δ_1 i Δ_2 uzyskano dla energii odpowiadającym 105 i 120 K. Jest to w zgodzie położeniem szerokiego maksimum rozpraszania neutronowego S_n dla próbki $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$. Dopasowania zostały zaprezentowane na rysunku 5.25. W celu weryfikacji, wykonano również dopasowania wkładu Schottky'ego dla związku CeFeGe_3 (wstawka rysunku 5.25). W rezultacie otrzymano 105 K i 120 K, potwierdzając w ten sposób prawidłowość wyznaczonych dla $x = 0.6$ poziomów rozszczepienia CEF dla otoczenia Fe.



Rysunek 5.25: Dopasowanie wkładu Schottky’ego ciepła właściwego dla próbki $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$. Wstawka prezentuje dopasowanie dla związku CeFeGe_3 .

Kolejną komplementarną metodą dostarczającą informacji o polu krystalicznym jest analiza odwrotności podatności magnetycznej. Podatność magnetyczną wyrażoną jako suma wkładów podatności Van Vlecka i Curie można przedstawić jako:

$$\chi_i = \frac{N_A (gJ\mu_B)^2}{Z k_B T} \left(\sum_{E_n=E_m} n, m |\langle n | J_i | m \rangle|^2 e^{-E_n/k_B T} + 2k_B T \sum_{E_n \neq E_m} n, m \frac{|\langle n | J_i | m \rangle|^2}{E_m - E_n} e^{-E_n/k_B T} \right), \quad (5.13)$$

gdzie: E_n – energie funkcji falowej, g_J – czynnik Landégo, Z – suma statystyczna, i – składowa orbitalnego momentu pędu.

Dopasowania zostały wykonane równaniem:

$$\chi^{-1} = (\chi_0 + \langle \chi_i^{-1} - \lambda_i \rangle^{-1})^{-1}, \quad (5.14)$$

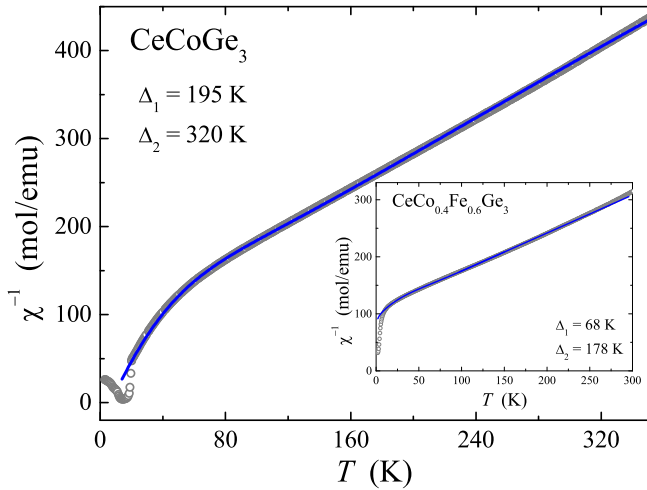
gdzie: λ_i – składowa parametru pola molekularnego, a nawias trójkątny oznacza uśrednienie po składowych.

Energie własne zostały obliczone za pomocą hamiltonianu CEF dla jonu Ce^{3+}

w strukturze tetragonalnej:

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_2^0 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4. \quad (5.15)$$

Wykonane dopasowanie dla CeCoGe_3 (rysunek 5.26) potwierdziło poprawność wyznaczonych poziomów CEF w trakcie pomiarów nieelastycznego rozpraszania neutronów. W przypadku stopu z koncentracją $x = 0.6$ (wstawka rysunku 5.26) zostały wyznaczone uśrednione wartości energii poziomów CEF bez rozróżnienia na odpowiednie wkłady od otoczenia Co i Fe. Uzyskano energie poziomów CEF odpowiednio 68 i 176 K. Biorąc pod uwagę większą koncentrację Fe od Co, otrzymane wartości można uznać za umiarkowanie zgodne z wynikami z analizy nieelastycznego rozpraszania neutronów i ciepła właściwego Schottky'ego. Przedstawiona analiza pozwoliła wyznaczyć nie tylko poziomy CEF, ale również parametry pola krystalicznego wynoszące: $B_2^0 = 7.9$ K, $B_4^0 = -0.9$ K i $B_4^4 = 0.57$ K dla CeCoGe_3 oraz $B_2^0 = -2.56$ K, $B_4^0 = 0.28$ K i $B_4^4 = -2.71$ K dla stopu z koncentracją Fe $x = 0.6$.

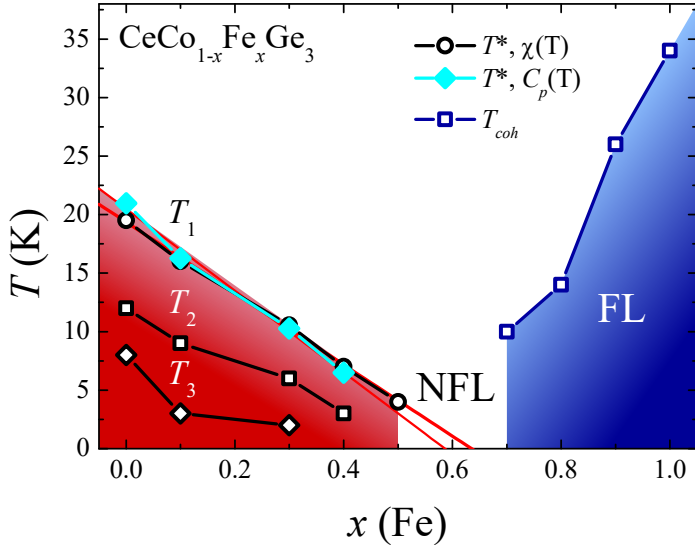


Rysunek 5.26: Dopasowanie odwrotności podatności magnetycznej modelem CEF dla związku CeCoGe_3 i dla stopu $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ (wstawka).

5.10 Diagram fazowy

Na podstawie wcześniej przedstawionych wyników skonstruowano magnetyczny diagram fazowy, który zaprezentowany jest na rysunku 5.27 [133]. Diagram wizualizuje zmianę właściwości fizycznych badanych materiałów w funkcji zmiany koncentracji Fe (x). Temperatury przejść fazowych T_1 , T_2 i T_3 były wyznaczone z pomiarów podatności magnetycznej, a dla T_1 dodatkowo z rezultatów ciepła właściwego. Obszar cieczy Fermiego został określony przez temperaturę koherencji T_{coh} , która określa graniczną temperaturę obowiązywania zależności $\rho(T) \sim T^2$. T_{coh} została określona dla próbek z koncentracją $x \geq 0.7$ metodą opisaną w pracy Ragela i in. [166]. Koncentracja krytyczna x_c , dla której można spodziewać się QCP została oszacowana z linowej ekstrapolacji wyników T_1 do 0 K. Dla podatności magnetycznej uzyskano $x_c = 0.65$, a dla ciepła właściwego $x_c = 0.58$. W przeciwieństwie do diagramu fazowego przedstawionego w pracy [133], znając wyniki z zakresu do 500 mK, obszar diagramu fazowego w okolicy koncentracji $x = 0.6$ został oznaczony jako NFL zamiast ATD (ang. *anomalous temperature dependence*). Zachowanie NFL jest związane z występowaniem QCP w tej serii stopów, jednakże nie można wykluczyć pojawienia się niewielkiego obszaru kwantowej fazy Griffithsa, a który jest widoczny w oszacowanych wartościach ρ_0 dla $x = 0.6$.

Ewolucja właściwości fizycznych przedstawiona jako magnetyczny diagram fazowy jest zgodna z wynikami eksperymentalnymi XPS i obliczeniami z pierwszych zasad. Można założyć, że przy niewielkich zmianach parametrów sieciowych i w efekcie nieznacznym ciśnieniu chemicznym, stopniowe przesunięcie stanów $3d$ w stronę poziomu Fermiego w kluczowy sposób ingeruje we właściwości poszczególnych stopów. Pomimo tego, że wyznaczone wartości obsadzenia stanów n_f były bliskie 1 dla wszystkich zbadanych próbek, co dobrze wpisuje się w charakter zlokalizowany magnetyzmu dla koncentracji $x \leq 0.4$, przyczyną tłumienia magnetyzmu może być pojawienie się niewielkiej hybrydyzacji pomiędzy stanami $3d$ i $4f$, która w nieznacznym stopniu zmniejsza wartość obsadzenia n_f . Zebrane wyniki, w szczególności zmiana charakteru magnetooporu oraz znaczny skok w wartościach parametrów θ_p i γ wskazują,



Rysunek 5.27: Magnetyczny diagram fazowy dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Czerwone linie przedstawiają liniową ekstrapolację do 0 K dla temperatury T_1 wyznaczonej z podatności magnetycznej i ciepła właściwego. Otrzymano koncentracje krytyczne $x_c = 0.65$ dla podatności magnetycznej i $x_c = 0.58$ dla ciepła właściwego.

że hybrydyzacja i pojawienie się singletów Kondo występuje już dla koncentracji $x = 0.5$. Wówczas, pojawiający się w układzie $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ kwantowy punkt krytyczny byłby typu fali gęstości spinowej (patrz rysunek 2.4(a)), gdyż singlety Kondo formują się jeszcze przed osiągnięciem QCP.

Z pomiarów magnetycznych i XPS wyraźnie wynika, że walencyjność Ce jest stabilna dla całej serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Z tego względu odstępstwo od prawa Vegarda dla parametrów sieciowych nie może być tłumaczone zmianą walencyjności jonu Ce, co obserwowano w innych układach [136, 137]. Odstępstwo od tego prawa może wynikać z wewnętrznego naprężenia, pojawienia się wakansów czy tworzenia się klastrów [167, 168].

Przedstawione w poprzednich podrozdziałach rezultaty i wnioski dostarczyły wielu informacji, zarówno o związkach wyjściowych, jak i o roztworach stałych z całej serii, np. ujawniając zachowanie typu NFL i występowanie QCP. Seria $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ prezentuje nakładanie się kilku zjawisk i efektów: uporządkowania magnetycznego, rozpraszania Kondo czy nieporządku chemicznego.

go. Ze względu na podstawianie Fe za Co, które mają bardzo zbliżone masy i rozmiary atomowe, obserwowane zachowania nie wynikają z ciśnienia chemicznego, a ze zmiany struktury elektronowej. Widoczny jest wpływ nieporządku chemicznego na właściwości fizyczne. W aspekcie struktury magnetycznej bardzo ważna jest niecentrosymetryczność struktury krystalicznej. Powoduje ona zmiany charakteru uporządkowania magnetycznego z antyferromagnetycznego na ferri- lub ferromagnetyczny, co jest wynikiem różnych obsadzeń pozycji $2a$ przez Co i Fe. Obliczenia teoretyczne przypisały zmiany struktury elektronowej przesunięciu stanów $3d$ w stronę poziomu Fermiego. Efekt ten należy powiązać z pojawieniem się niewielkiej hybrydyzacji pomiędzy stanami $3d$ i $4f$. Obliczenia pozwoliły również scharakteryzować wiązania występujące w strukturze krystalicznej dla wszystkich próbek. Finalnie, badania nieelastycznego rozpraszania neutronów ujawniły, że jon ceru inaczej się zachowuje w otoczeniu żelaza niż w otoczeniu kobaltu. Potwierdza to wcześniejsze rozważania wpływu podstawienia Fe za Co na strukturę magnetyczną, w której sąsiedztwo żelaza wpływa na lokalne osłabienie oddziaływania RKKY i w efekcie zmienia orientację momentów magnetycznych sąsiadujących jonów ceru. Następnym krokiem w badaniu nieizoelektronowego podstawienia w grupie związków $CeTGe_3$ byłoby sprawdzenie wpływu ciśnienia chemicznego na zmianę właściwości fizycznych w porównaniu do zmian spowodowanych poprzez manipulację strukturą elektronową. Można to zrealizować poprzez wytworzenie i zbadanie układów $CeRh_{1-x}Fe_xGe_3$ i $CeIr_{1-x}Fe_xGe_3$. Pierwiastki Rh i Ir mają znacznie większe masy i rozmiary niż Co, zatem ciśnienie chemiczne powstałe w skutek tego podstawienia powinno być również większe, a jednocześnie, podobnie jak w przypadku $CeCo_{1-x}Fe_xGe_3$, neutralne atomy Rh i Ir mają taką samą ilość elektronów $4d$ i $5d$ jak Co $3d$.

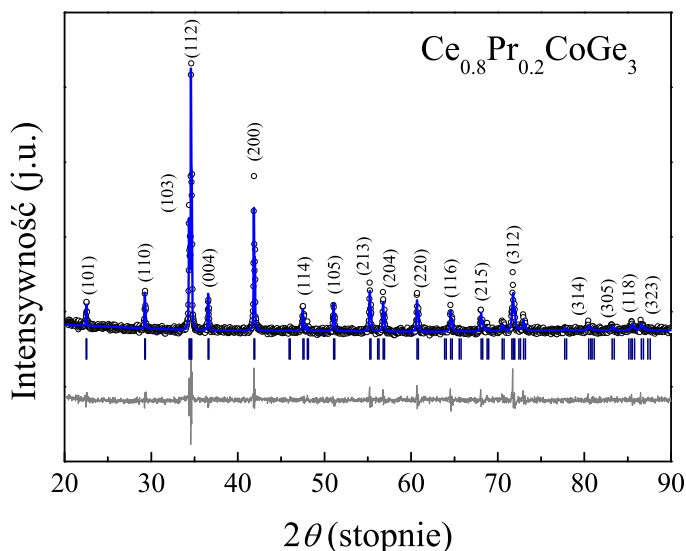
Układ $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$

W poniższym rozdziale zostały przedstawione rezultaty pomiarów właściwości fizycznych, w tym badań struktury elektronowej, dla układu $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. Podobnie jak w innych seriach stopów międzymetalicznych, w których pierwiastek magnetyczny ziemi rzadkiej podstawiany jest przez jego niemagnetyczny odpowiednik z rodziny skandowców [169–175], także tutaj analiza była skoncentrowana na obserwacji tłumienia magnetyzmu oraz osłabiania oddziaływania Kondo wraz ze wzrostem koncentracji prazeodymu. W trakcie opracowywania wyników brano pod uwagę możliwość występowania zachowania NFL związanego z fazami Griffithsa lub rozkładem temperatur Kondo. Uzyskane wyniki pozwoliły ocenić rolę elektronów f i ich hybrydyzacji w badanej strukturze krystalicznej. Omówione zostało również możliwe wyjaśnienie występowania paramagnetycznego stanu prazeodymu.

6.1 Struktura krystaliczna

Podobnie jak w przypadku serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ wszystkie zbadane próbki wykryły się jednofazowo w strukturze tetragonalnej typu BaNiSn_3 . Przykładowy dyfraktogram dla próbki z koncentracją $\text{Pr } x = 0.2$ zaprezentowano na rysunku 6.1. W przypadku serii stopów $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ założono wbudowywanie się prazeodymu w pozycję $2a$ ceru. Pomiary XRD wskazują na

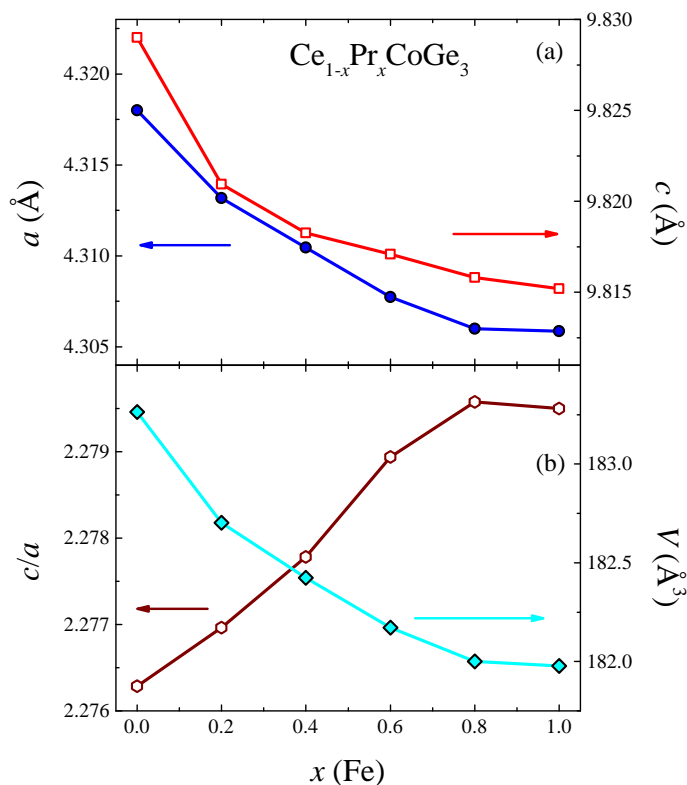
nieznaczne poszerzenie pików wynikające pośrednio z obecności dodatkowych naprężeń pojawiających się w skutek zastosowanego podstawienia. Widoczne obniżenia intensywności niektórych refleksów można przypisać do tekstury próbki.



Rysunek 6.1: Przykładowy dyfraktogram dla próbki $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$. Szara linia przedstawia różnicę między uzyskanymi wynikami eksperymentalnymi a krzywą teoretyczną. Podłużne linie oznaczają położenia refleksów Bragga. W nawiasach nad głównymi refleksami zostały podane ich wskaźniki Millera.

Parametry sieciowe a i c , stosunek c/a i objętość komórki elementarnej V zostały przedstawione w formie graficznej na rysunku 6.2 i w formie danych liczbowych w tabeli 6.1. Dla tej serii próbek mamy niewielkie zmiany parametrów w całym zakresie koncentracji prazeodymu, które nie przekraczają 1%. Zmiany parametrów sieciowych a i c w funkcji koncentracji można przybliżyć za pomocą dwóch linii z różnymi współczynnikami nachylenia, przy czym dla parametru sieciowego a zmiana nachylenia zachodzi dla koncentracji $x = 0.2$, a dla parametru sieciowego c dla $x = 0.8$. Nieregularne zmiany stałych sieciowych a i c dla $x = 0.2$ i 0.8 można, podobnie jak dla próbki z $x = 0.1$ z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$, przypisać niewielkiej koncentracji jednego z pierwiastków, co

wpływa na pojawienie się większego naprężenia tylko w jednej z płaszczyzn w komórce elementarnej.



Rysunek 6.2: Wartości parametrów sieciowych, objętości komórki elementarnej i współczynnika c/a dla serii $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$.

6.2 Właściwości magnetyczne

Na rysunku 6.3 przedstawione zostały wyniki podatności magnetycznej w zakresie niskich temperatur dla wybranych próbek z serii $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$. Podobnie jak dla układu $CeCo_{1-x}Fe_xGe_3$ [133] także tutaj, ze względu na niejednoznaczność typu uporządkowania magnetycznego dla poszczególnych przejść fazowych użyto ogólnej notacji T_i ($i = 1, 2, 3$). Krzywe ZFC i FC dla materiału koncentracją Pr $x = 0.2$ (rysunek 6.3(a)) uwiadcniają trzy przejścia

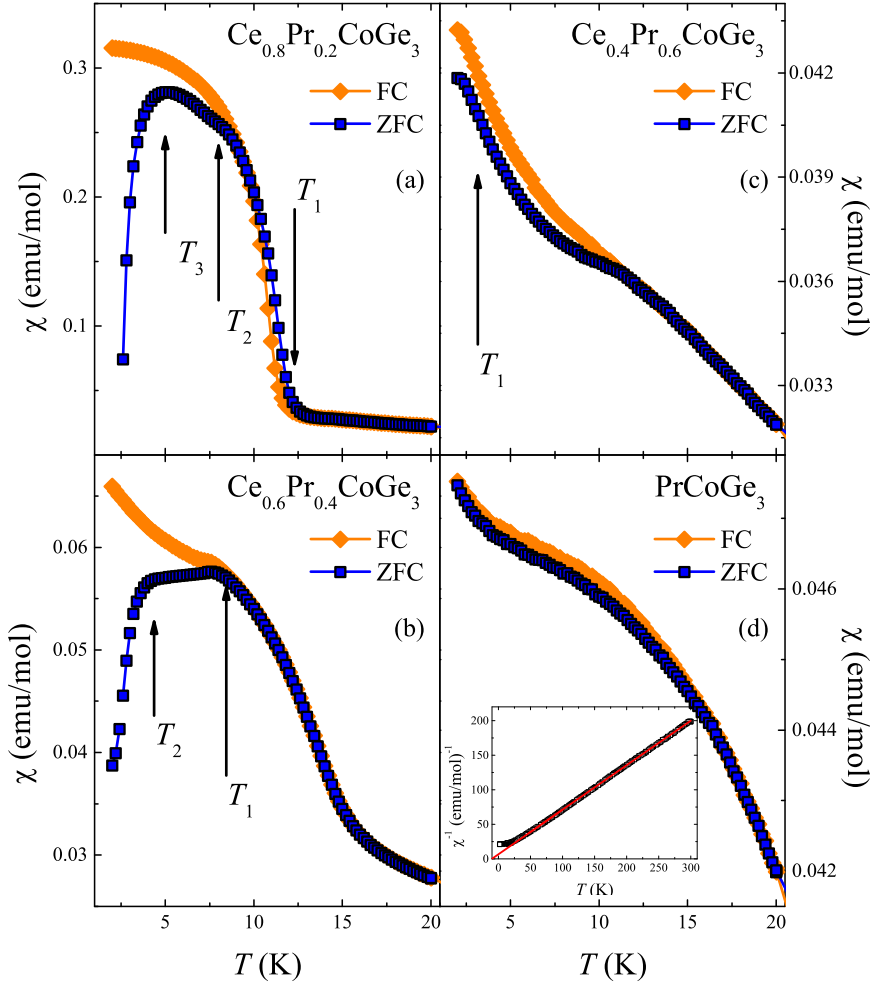
Tabela 6.1: Wartości parametrów sieciowych dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$.

x (Pr)	a (Å)	c (Å)
0.0	4.31831(5)	9.82940(17)
0.2	4.31317(9)	9.8211(4)
0.4	4.31045(11)	9.8183(5)
0.6	4.30774(18)	9.8171(9)
0.8	4.30598(12)	9.8158(6)
1.0	4.30585(9)	9.8152(4)

fazowe. Temperatury przejść fazowych są przesunięte w stronę niskich temperatur względem związku CeCoGe_3 . Wzrost koncentracji prazeodymu utrzymuje ten trend, co jest widoczne dla próbek z koncentracją $x = 0.4$ (rysunek 6.3(b)) i $x = 0.6$ (rysunek 6.3(c)). Do wyznaczenia temperatur T_1 , T_2 i T_3 posłużono się wykresami zależności $d\chi/dT$. Dla stopu z zawartością Pr $x = 0.2$ otrzymano temperatury przejść fazowych: $T_1 = 12$ K, $T_2 = 6$ K i $T_3 = 4$ K, dla $x = 0.4$: $T_1 = 7$ K i $T_2 = 4$ K, a dla $x = 0.6$: $T_1 = 2$ K. W przypadku próbek z zawartością Pr $x = 0.6$ anomalia w 2 K została zidentyfikowana jako przejście fazowe ze względu na niewielkie rozszczepienie krzywych ZFC i FC. Dla próbek z koncentracją prazeodymu $x = 0.4$, 0.6 i 1.0 widoczne jest szerokie maksimum $\chi(T)$ w zakresie temperatur 10 – 15 K, które w oparciu o literaturę [105] można przypisać efektom CEF od prazeodymu. Związek PrCoGe_3 nie wykazuje anomalii związanej z przejściem fazowym, a wzrost wartości podatności magnetycznej w najniższych temperaturach można zinterpretować, podobnie jak w przypadku związku CeFeGe_3 [9], jako nieskompensowany magnetyzm reszkowy pochodzący od atomów Pr. Rozbieżność krzywych ZFC i FC występuje dla stopów z koncentracją Pr $x = 0.2$, 0.4 i 0.6 . Jest to związane z nieporządkiem chemicznym, jak i magnetycznym, który ujawnia się w niskich temperaturach, i jest wywołany modyfikacją chemiczną zaburzającą kolektywność magnetyzmu. Znaczny wzrost wartości podatności magnetycznej na krzywej

FC dla $x = 0.2$ może wskazywać na wzmocnienie ferromagnetycznego wkładu. Uzyskane wartości maksymalne podatności magnetycznej dla tego materiału są porównywalne do wartości dla związku wyjściowego $CeCoGe_3$ (patrz rysunek 5.3(a)). Mając na uwadze stop $CeCo_{0.9}Fe_{0.1}Ge_3$ (patrz rysunek 5.3(b)) wzrost wkładu ferromagnetycznego może być identyfikowany jako efekt nieporządku magnetycznego w strukturze niecentrosymetrycznej. Z kolei, obniżenie wkładu ferromagnetycznego jest widoczne dla próbki z zawartością Pr $x = 0.4$ poprzez 5-krotny spadek wartości podatności magnetycznej w porównaniu do $x = 0.2$. Stop z koncentracją prazeodymu $x = 0.6$ wykazuje niewiele niższe wartości podatności magnetycznej niż próbka z $x = 0.4$. Wyższe wartości podatności magnetycznej dla związku wyjściowego $PrCoGe_3$ niż dla stopu z koncentracją $x = 0.6$ spowodowane są paramagnetycznym wkładem od Pr, którego moment efektywny dla jonu $3+$ ($\mu_{Pr} = 3.58 \mu_B$) jest większy niż dla Ce^{3+} ($\mu_{Ce} = 2.54 \mu_B$).

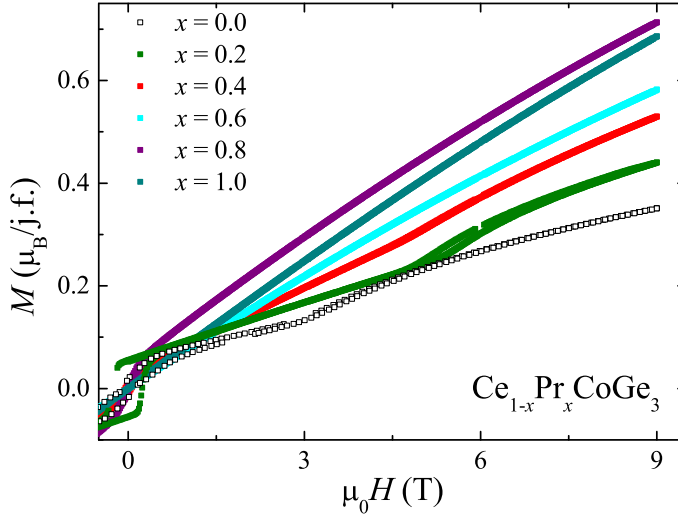
Pierwsze ćwiartki pętli histerezy dla wszystkich próbek zostały przedstawione na rysunku 6.4. Prostokątna pętla histerezy widoczna w otoczeniu małych wartości pola magnetycznego dla stopu z koncentracją Pr $x = 0.2$ świadczy o istotnym udziale składowej ferromagnetycznej. Zaobserwowano przejście metamagnetyczne dla zawartości prazeodymu $x = 0.2$ i 0.4 w polu magnetycznym o wartości 5 T, a więc wyższym niż 3 T dla związku wyjściowego $CeCoGe_3$. Może to wskazywać na zachowanie struktury magnetycznej $CeCoGe_3$. Przy założeniu, że oba pierwiastki ziemi rzadkiej mają walencyjność 3 (co jest potwierdzone w dalszych rezultatach), jon Pr^{3+} posiada 2 elektrony f związane z jonem, a cer jeden. Paramagnetyzm związku wyjściowego $PrCoGe_3$ sugeruje, że elektrony $4f$ prazeodymu nie oddziałują z pasmem przewodnictwa. Uwidoczniony zostaje zatem wpływ elektronu f ceru. W tej sytuacji podstawienie Pr-Ce powoduje mniejsze zmiany struktury magnetycznej niż miało to miejsce w przypadku podstawienia Fe-Co, co dodatkowo potwierdza utrwalenie się przejścia metamagnetycznego. Wprowadzenie Pr pełni rolę zaburzenia kolektywności struktury magnetycznej, zamiast zmieniać pośrednio oddziaływania pomiędzy jonami Ce (rysunki 6.5 i 6.6). Izotermy dla stopów z koncentracją



Rysunek 6.3: Zależności podatności magnetycznej od temperatury dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ zmierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0.1$ T. Strzałkami zaznaczono zarejestrowane przejścia fazowe. Wstawka na rysunku (d) przedstawia odwrotność podatności magnetycznej wykreśloną w funkcji temperatury i dopasowaną prawem Curie-Weissa.

$x \geq 0.6$ nie wykazują wyraźnej histerezy. Wyższą magnetyzację dla wartości pola magnetycznego 9 T dla stopu z $x = 0.8$ w porównaniu do PrCoGe_3 można wytłumaczyć tym, że dla związku końcowego PrCoGe_3 znika nieporządek, który jest istotny dla z zawartością Pr $x = 0.8$ i innych stopów zawierających

zarówno Ce jak i Pr.

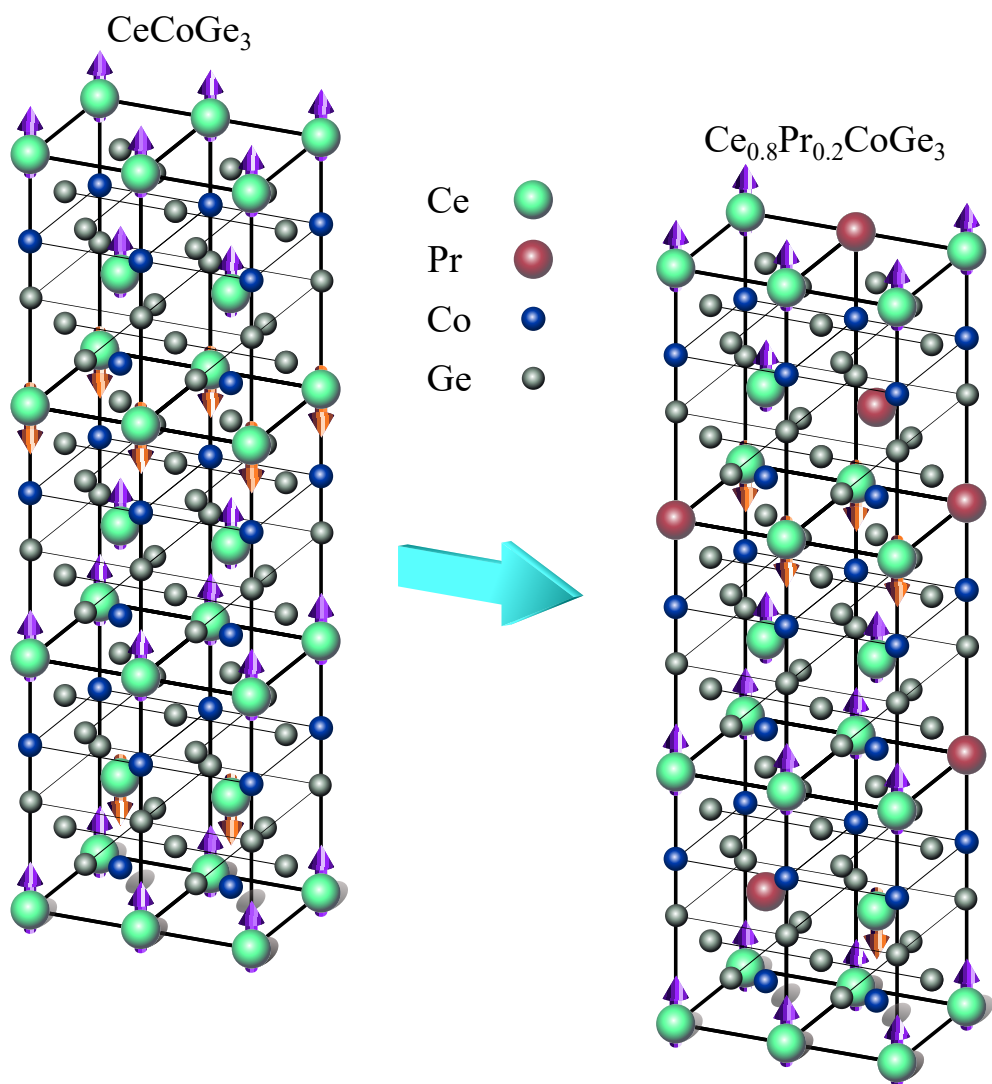


Rysunek 6.4: Zależności namagnesowania od zewnętrznego pola magnetycznego dla próbek z serii $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$ zmierzone w temperaturze 2 K.

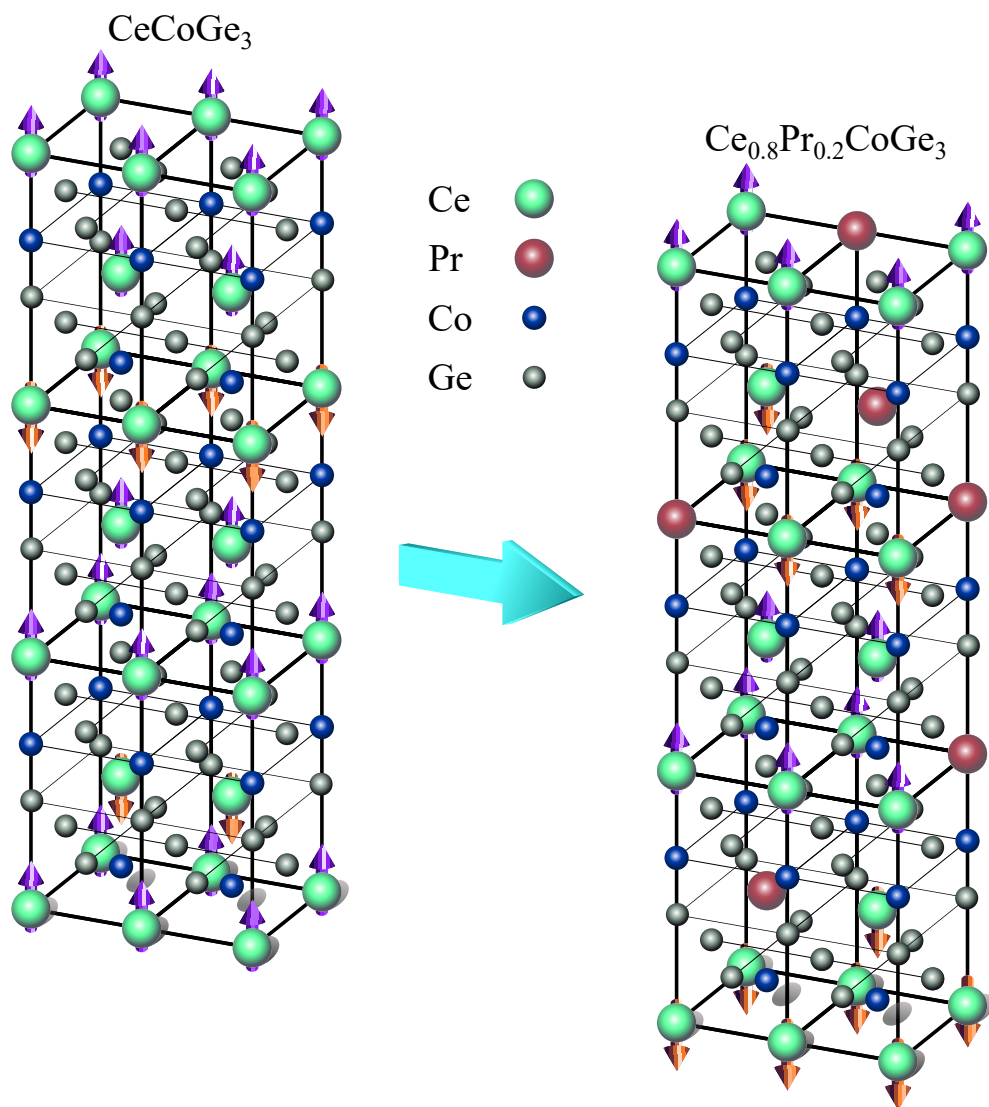
Dla wszystkich próbek zostało zastosowane prawo Curie-Weissa. Pozwoliło to na wyznaczenie wartości momentu efektywnego prazeodymu, a w konsekwencji określenie jego walencyjności. Założone zostało, że wkład od kobaltu jest zanedbywalny, zatem moment efektywny zależy od wkładów ceru i prazeodymu, którego suma zależna jest od stechiometrii stopu. W ramach obliczeń przyjęto, że wartość momentu efektywnego Ce jest stała dla całej serii i wynosi $\mu_{Ce} = 2.54 \mu_B$, tyle co wartość teoretyczna dla swobodnego jonu Ce^{3+} . Wyznaczony z dopasowań całkowity moment efektywny μ_{eff} posłużył do obliczenia momentu efektywnego μ_{Pr} przy użyciu wzoru[176]:

$$\mu_{eff}^2 = x \cdot \mu_{Pr}^2 + (1 - x) \cdot \mu_{Ce}^2. \quad (6.1)$$

Przykładowe dopasowanie prawa Curie-Weissa dla $PrCoGe_3$ zostało przedstawione we wstawce rysunku 6.3(d), a rezultaty dla wszystkich próbek zostały zestawione w tabeli 6.2. Moment efektywny μ_{Pr} , dla wszystkich próbek jest bliski wartości teoretycznej dla swobodnego jonu Pr^{3+} ($\mu_{Pr} = 3.58 \mu_B$). Paramagnetyczna temperatura Curie θ_p wykazuje spadek wartości wraz ze wzrostem



Rysunek 6.5: Schematyczna ilustracja przedstawiająca ustawienie momentów magnetycznych dla stopu z $x = 0.2$ w 14 K. Lewa część ilustracji odpowiada strukturze magnetycznej związku wyjściowego CeCoGe_3 , prawa stopu $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$. Jony prazeodymu (czerwone) wstawione w pozycje $2a$ ceru w strukturze magnetycznej (dwa momenty magnetyczne są skierowane w górę i jeden w dół) powodują wzrost wkładu ferromagnetycznego ze względu na możliwość obsadzenia położenia ceru z momentami magnetycznymi skierowanymi w dół, których jest mniej niż tych skierowanych w górę.



Rysunek 6.6: Schematyczna ilustracja przedstawiająca ustawienie momentów magnetycznych dla stopu z $x = 0.2$ w 2 K. Lewa część ilustracji odpowiada strukturze magnetycznej związku wyjściowego $CeCoGe_3$, prawa stopu $Ce_{0.8}Pr_{0.2}CoGe_3$. Jony prazeodymu (czerwone) wstawione w pozycje 2a ceru w strukturze magnetycznej (dwa momenty magnetyczne są skierowane w górę i dwa w dół) powodują wzrost nieporządku magnetycznego ze względu na równe prawdopodobieństwo obsadzenia położenia ceru z momentem magnetycznym skierowanym w górę, jak i w dół.

koncentracji Pr. Sugeruje to obniżenie siły oddziaływań antyferromagnetycznych, jak również oddziaływania Kondo, co prowadzi do paramagnetycznego stanu dla PrCoGe_3 .

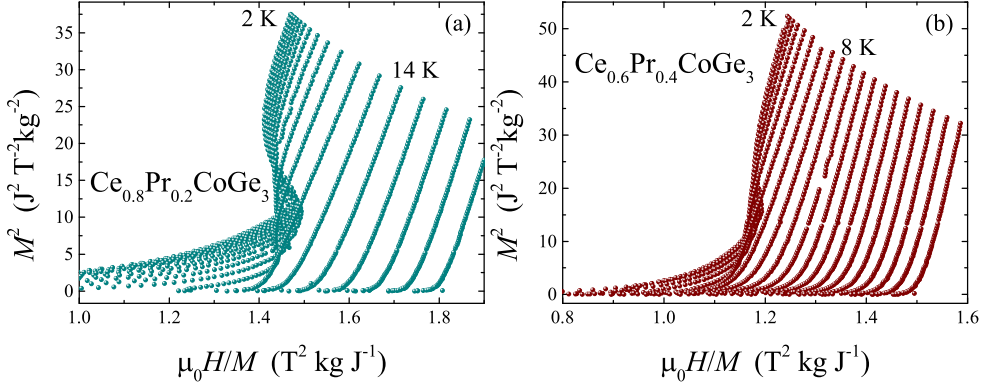
Tabela 6.2: Dane otrzymane z dopasowania prawa Curie-Weissa dla serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$.

x (Pr)	χ_0 (emu/mol)	μ_{eff} (μ_B)	θ_p (K)	μ_{Pr} (μ_B)
0.2	0.00033(2)	2.757(7)	-36.6(6)	3.493(7)
0.4	0.00012(5)	3.035(13)	-24.8(7)	3.653(13)
0.6	0.00043(2)	3.115(6)	-16.2(3)	3.445(6)
0.8	0.00401(4)	3.345(13)	-7.7(4)	3.517(13)
1.0	0.00002(1)	3.519(9)	-10.3(4)	3.519(9)

6.3 Efekt magnetokaloryczny

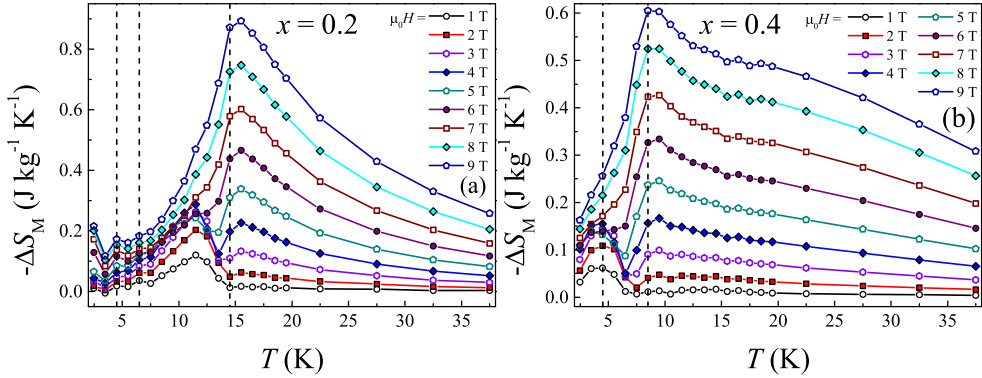
Krzywe Arrotta dla próbek $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$ i $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoGe}_3$ zostały przedstawione na rysunku 6.7. Dla obu materiałów widoczne są ujemne krzywizny, świadczące o przejściu magnetycznym pierwszego rodzaju, które pojawiają się w temperaturach poniżej magnetycznego przejścia fazowego T_1 (14 K dla $x = 0.2$, 8 K dla $x = 0.4$).

Wkład pola krystalicznego do podatności magnetycznej w zakresie temperatur 10 – 15 K zaburza wyznaczanie temperatur magnetycznych przejść fazowych. W celu ich komplementarnego określenia wyznaczony został efekt magnetokaloryczny. Obliczone w ramach MCE zmiany magnetycznej entropii ΔS_M w funkcji temperatury dla próbek $x = 0.2$ i 0.4 zostały przedstawione na rysunku 6.8. Dla obu materiałów widoczne jest przejście metamagnetyczne, podobne do zaobserwowanego dla CeCoGe_3 (patrz rysunek 5.5(a)). Zgodnie z wcześniejszym kryterium, maksimum dla 9 T odpowiada w tym przypadku temperaturze przejścia fazowego T_1 [133]. Dla próbki z zawartością prazeodymu



Rysunek 6.7: Krzywe Arrotta dla próbki $Ce_{0.8}Pr_{0.2}CoGe_3$ (a) oraz $Ce_{0.6}Pr_{0.4}CoGe_3$ (b).

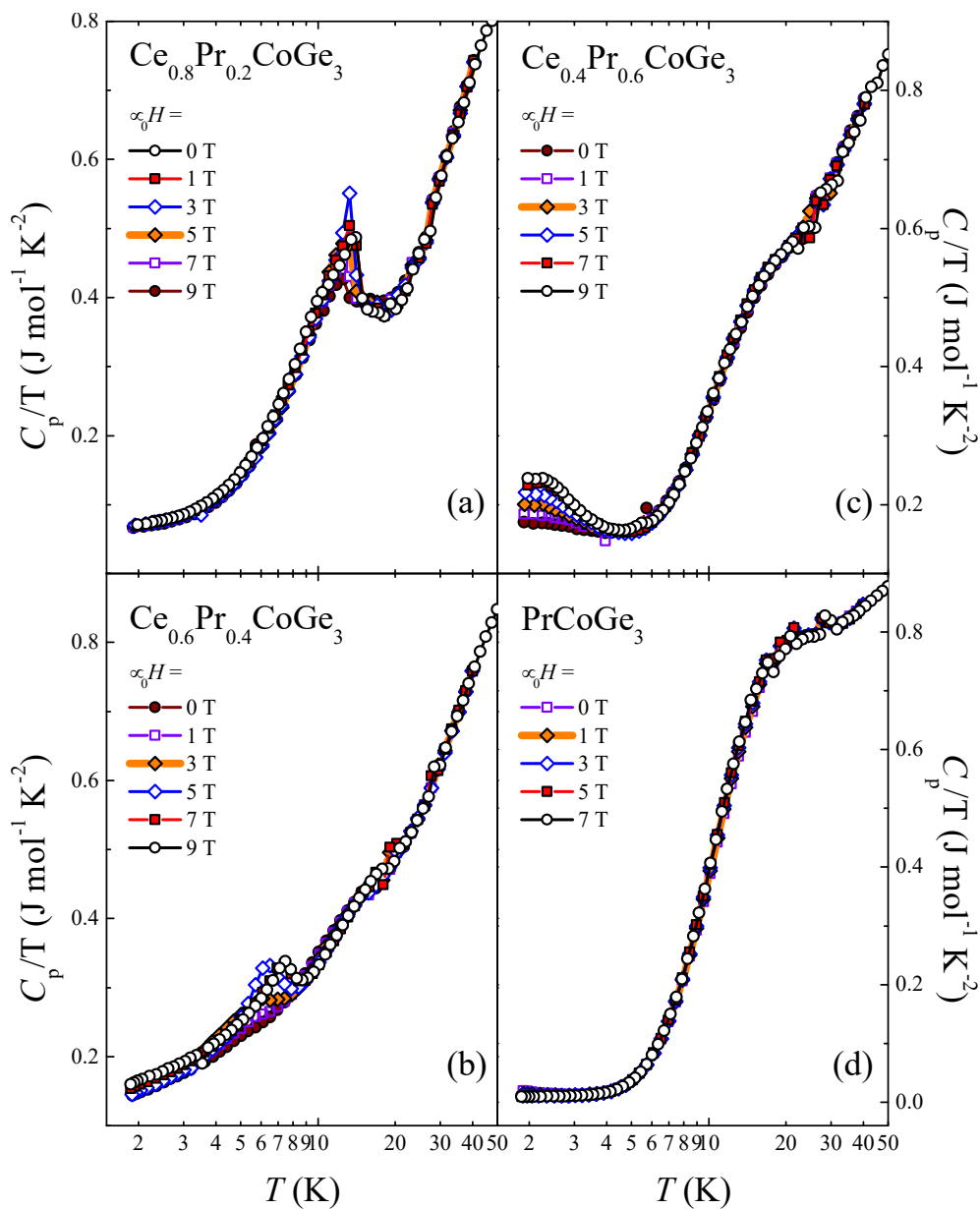
$x = 0.2$ dwa niewielkie maksima wskazują na dwa pozostałe przejścia fazowe, podobnie jak jedno maksimum dla $x = 0.4$. Wyznaczone zostały dla materiału z koncentracją Pr $x = 0.2$ temperatury przejść fazowych: $T_1 = 14.5$ K, $T_2 = 6.5$ K i $T_3 = 4.5$ K, a dla $x = 0.4$: $T_1 = 7.5$ K, $T_2 = 4.5$ K. Wyniki wykazują dobrą zgodność z rezultatami określonymi z pochodnych $d\chi/dT$.



Rysunek 6.8: Zmiana entropii magnetycznej ΔS_M w funkcji temperatury dla próbek $x = 0.2$ (a) i 0.4 (b). Pionowe przerywane linie na wykresach przedstawiają temperatury magnetycznych przejść fazowych.

6.4 Ciepło właściwe

Na rysunku 6.9 zostały przedstawione zależności C_p/T w funkcji logarytmu temperatury dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego, dla wybranych stopów z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. Wartości ciepła właściwego dla wszystkich próbek w temperaturze pokojowej są bliskie limitowi Dulonga-Petita (zakres temperatur nieprzedstawiony na rysunku 6.9). Można zaobserwować maksimum odpowiadające przejściu fazowemu T_1 dla próbek z koncentracją $x = 0.2$, 0.4 i 0.6 w temperaturach: $T_1 = 14$ K dla $x = 0.2$, $T_1 = 8$ K dla $x = 0.4$ i $T_1 = 2.2$ K dla $x = 0.6$. Zwiększanie wartości pola magnetycznego powoduje przesunięcie maksimum w stronę niskich temperatur dla tych materiałów. Sugeruje to występowanie korelacji antyferromagnetycznych wiążących się z uporządkowaniem ferrimagnetycznym lub antyferromagnetycznym. Biorąc pod uwagę widoczny wkład ferromagnetyczny w podatności magnetycznej dla próbki z $x = 0.2$, wpływ pola magnetycznego na maksimum w C_p/T powiązany jest ze strukturą ferrimagnetyczną. Przejście metamagnetyczne dla materiałów z koncentracją Pr $x = 0.2$ i 0.4 ujawnia się przez wzrost wartości maksymalnej C_p/T dla maksimum odpowiadającemu magnetycznemu przejściu fazowemu T_1 dla wartości pola magnetycznego 5 T. Wyniki dla związku wyjściowego PrCoGe_3 są podobne do tych znanych z literatury dla próbki monokrystalicznej [105]. Dla wszystkich materiałów widoczne jest szerokie maksimum w zakresie temperatur 10 – 20 K, którego udział zwiększa się wraz ze wzrostem koncentracji Pr. Podobny efekt był widoczny w przypadku pomiarów podatności magnetycznej i można go przypisać efektom CEF. Ze względu na anomalie związane z magnetycznymi przejściami fazowymi i przyczynkiem od CEF, nie jest możliwe wybranie odpowiedniego zakresu temperatur do poprawnego zastosowania formuły $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ [165] w celu oszacowania wartości elektronowego współczynnika ciepła właściwego γ . Można jednak prześledzić zachowanie wartości uzyskanej w najniższej zmierzonej temperaturze, tj. 2 K. Wartości γ_{2K} zostały podane w tabeli 6.2. Ze względu na obecność maksimum związanego z przejściem fazowym w pobliżu 2 K, próbka z koncentracją prazeodymu $x = 0.6$ nie jest rozpatrywana. Najwyższa wartość współczynnika γ_{2K}



Rysunek 6.9: Wykresy zależności C_p/T od $\log T$ dla poszczególnych próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$.

występuje dla stopu z zawartością prazeodymu $x = 0.4$, co można przypisać nieporządkowi chemicznemu, zamiast wzmocnieniu stanu ciężkofermionowego

ze względu na spodziewane obniżenie siły oddziaływania Kondo.

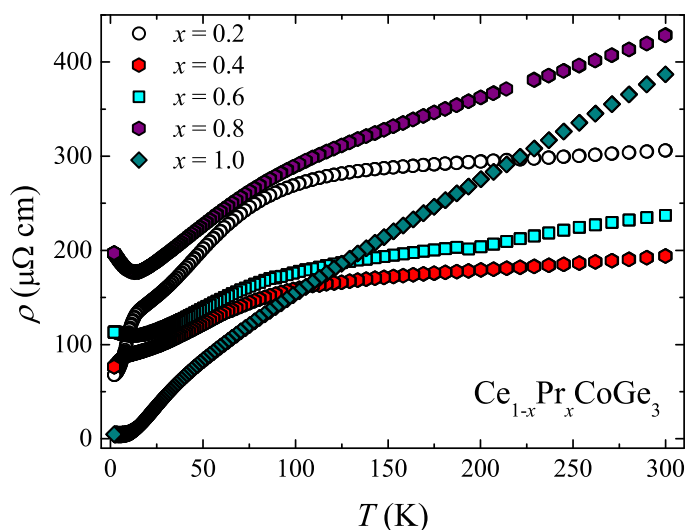
Tabela 6.3: Wartości γ_{2K} oraz ρ_{2K} dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$.

x (Pr)	γ_{2K} (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)	ρ_{2K} ($\mu\Omega$ cm)
0.2	71.1(5)	67.9(7)
0.4	159.6(9)	76.3(2)
0.6	-	113.1(2)
0.8	131.9(8)	197.1(7)
1.0	8.9(2)	4.7(2)

6.5 Opór elektryczny

Wyniki oporu właściwego w funkcji temperatury zmierzone dla wszystkich próbek zostały przedstawione na rysunku 6.10. Dla materiałów z koncentracją prazeodymu $x = 0.2, 0.4$ i 0.6 widoczne są maksima związane z magnetycznym przejściem fazowym T_1 . Zaobserwowane zostały szerokie maksima zidentyfikowane jako wkłady CEF ceru w okolicach 100 K i prazeodymu w okolicach 30 K. Wraz ze wzrostem koncentracji Pr coraz bardziej widoczny staje się jego wkład CEF. Dla stopu z koncentracją $x = 0.8$ widoczny jest wzrost wartości oporu właściwego w niskich temperaturach, który może być przypisany domieszkowemu efektowi Kondo. Biorąc pod uwagę niewielką koncentrację magnetycznych jonów ceru w otoczeniu paramagnetycznej i metalicznej struktury z dużą ilością prazeodymu, taki scenariusz jest prawdopodobny.

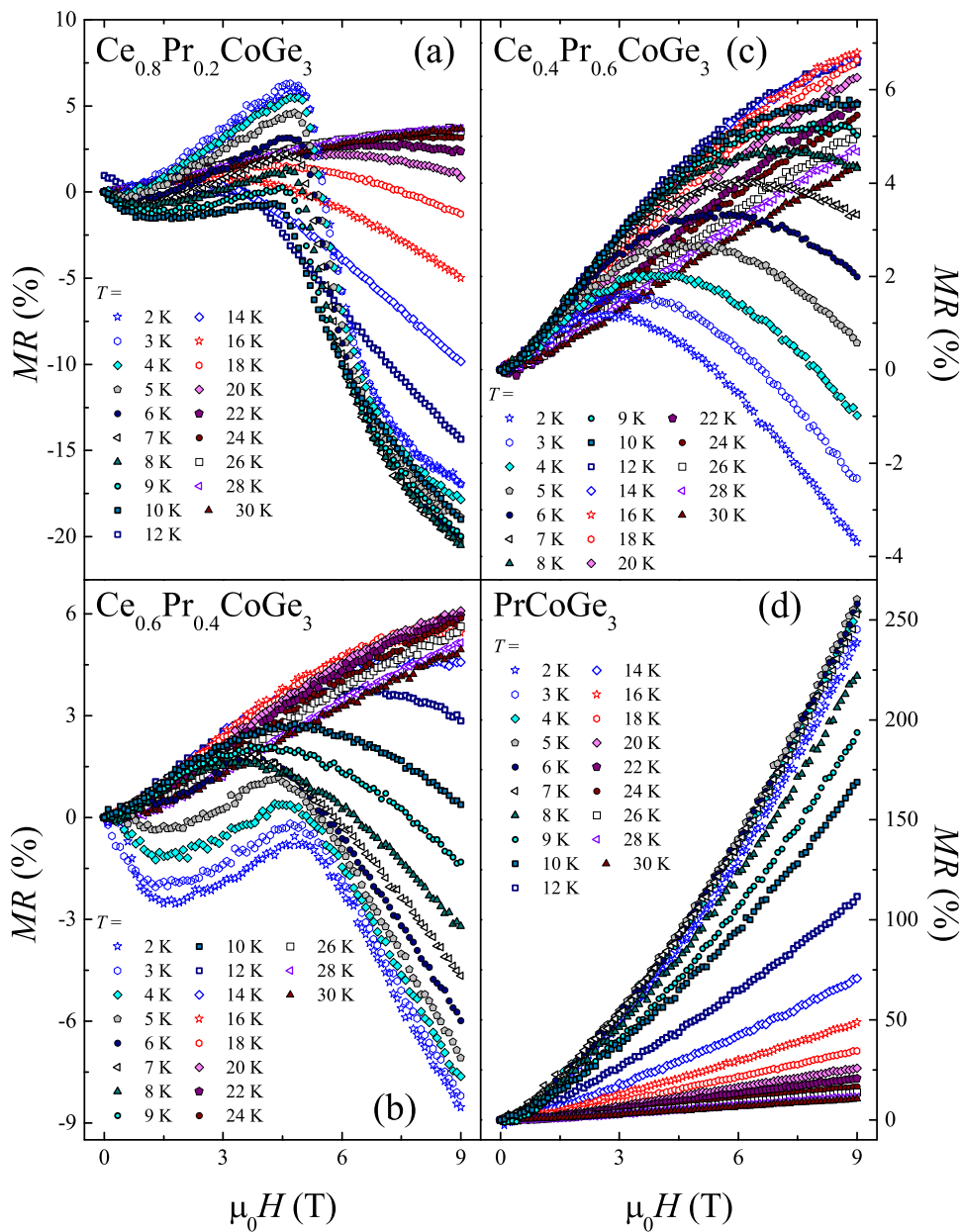
Ekstrapolacja oporu właściwego do temperatury 0 K w celu uzyskania wartości oporności resztkowej ρ_0 jest uniemożliwiona ze względu na występowanie anomalii związanych z magnetycznymi przejściami fazowymi, domieszkowym efektem Kondo i CEF dla Pr. Zamiast tego, podobnie jak w przypadku ciepła właściwego, posłużono się zmierzonymi w najniższej zarejestrowanej temperaturze wartościami ρ_{2K} . Wyniki zostały przedstawione w tabeli 6.2. Zwiększanie



Rysunek 6.10: Zależności oporu właściwego ρ od temperatury dla próbek z serii $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$.

zawartości Pr powoduje wzrost wartości ρ_{2K} dla stopów (wyłączając wynik dla $x = 0.8$ ze względu na domieszkowy efekt Kondo), co by świadczyło o rosnącym nieporządku chemicznym. Wartość ρ_{2K} dla związku $PrCoGe_3$ jest bardzo niewielka, potwierdzając zatem metaliczny charakter materiału. Wyznaczona wartość parametru $RRR = 81$ (ang. *residual resistivity ratio*) ujawnia dobrą jakość próbki. Dla stopów określenie wartości tego parametru nie jest miarodajne co do jakości próbki ze względu na duży wkład nieporządku chemicznego.

W celu scharakteryzowania wpływu pola magnetycznego na opór elektryczny zostały zmierzone izotermy oporu w funkcji pola magnetycznego, a rezultaty przeliczono na jednostki magnetooporu. Na rysunku 6.11 zostały przedstawione wyniki MR dla reprezentatywnych próbek. Dla stopu z koncentracją Pr $x = 0.2$ (rysunek 6.11(a)) w najniższych temperaturach widoczne jest przejście metamagnetyczne w 5 T jako maksimum w dodatnim zakresie MR przechodzące w obszar ujemnego MR w wyższych wartościach pola magnetycznego. Podobnie wygląda sytuacja dla próbki z zawartością prazeodymu $x = 0.4$ (rysunek 6.11(b)), jednak maksimum znajduje się w zakresie ujemnych wartości MR , co wskazuje na bardziej ferrimagnetyczny charakter uporządkowania



Rysunek 6.11: Izotermy magnetooporu w funkcji wartości pola magnetycznego dla poszczególnych materiałów z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$.

niż antyferromagnetyczny. Powyżej temperatur T_1 kształt krzywych dla obu próbek się zmienia i przedstawia szerokie maksimum, które przesunięte jest w stronę wyższych wartości pola magnetycznego wraz ze wzrostem temperatury, oraz zbliża się do przebiegu liniowego w najwyższych zbadanych temperaturach. W przypadku próbki z koncentracją $x = 0.6$ (rysunek 6.11(c)) taki kształt izoterm z maksimum przy dodatnich wartościach MR jest widoczny dla wszystkich temperatur. Wiedząc na podstawie literatury [177] o wkładzie CEF ujawniającym się w niskich temperaturach możemy taki przebieg MR przypisać wkładowi CEF. Zbliżenie do liniowego kształtu krzywych w wyższych temperaturach wskazuje na nasycenie wszystkich poziomów CEF, a to ujawnia metaliczny typ dodatniego MR . W przypadku próbek z $x = 0.2$ i 0.4 wkład CEF do MR nie był widoczny w najniższych temperaturach ze względu na dominujący przyczynnik związany z uporządkowaniem magnetycznym oraz mniejszą koncentracją Pr.

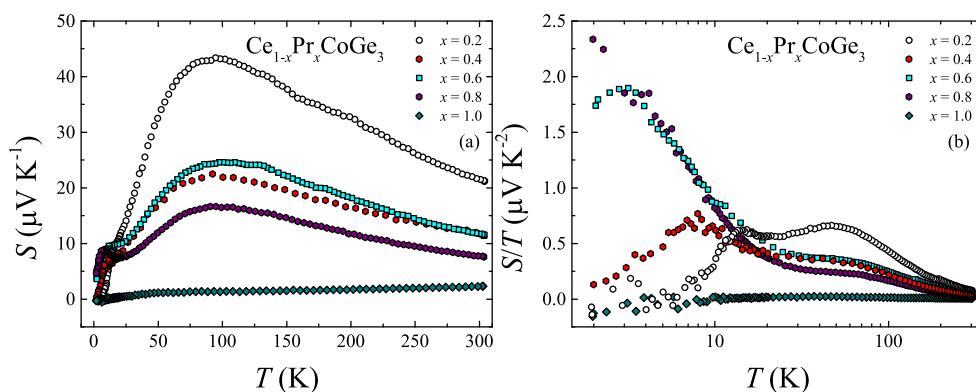
Interesującą zależność magnetooporu od pola magnetycznego wykazuje związek $PrCoGe_3$ przedstawiony na rysunku 6.11(d). W całym zakresie temperatur można zaobserwować kształt krzywych typowy dla metalicznego MR z wartościami zbliżonymi do 250% w 9 T dla izoterm zmierzonych w najniższych temperaturach. O ile metaliczny charakter magnetooporu był spodziewany dla tego materiału, to źródło wysokich wartości MR nie jest jednoznacznie znane. Patrząc na formułę obliczania jednostek MR (równanie 5.7) można by było przypisać wysokie wartości MR niskim wartościom oporu $\rho(0, T)$ dla tego związku. Ten argument można jednak odrzucić ze względu na podobne wielkości MR w temperaturze 30 K jak dla pozostałych próbek. Również przypadkowość obserwacji tego efektu neguje fakt, że wkład od CEF nie jest widoczny – spowodowane jest to stosunkowo niewielkim przyczynkiem do MR (rzędu kilku procent) w porównaniu do osiągniętych wartości MR w najwyższych polach magnetycznych. Gigantyczny magnetoopór dla związków między-metalicznych wyjaśniony był warstwową strukturą krystaliczną dla $Tb_2Ni_3Si_5$ i $Sm_2Ni_3Si_5$ [178]. Brak regularności obserwacji tego typu zachowania dla innych stopów i związków z tej struktury krystalicznej zaprzecza tej tezie. Z ko-

lei w przypadku PrNiGe_3 [179] autorzy sugerowali, że pole magnetyczne może wpływać na ruchliwość elektronów przewodnictwa. Odwołując się do literatury należy zauważyć, że wyniki MR dla LaCoGe_3 [180] są bardzo podobne do rezultatów dla PrCoGe_3 . Wiedząc, że topologia powierzchni Fermiego dla obu związków jest identyczna [124], takie samo zachowanie magnetooporu wskazuje na powiązanie tego efektu ze strukturą elektronową. Taki scenariusz może pośrednio potwierdzać możliwość wpływu pola magnetycznego na ruchliwość elektronów w tych paramagnetycznych materiałach.

6.6 Efekt Seebecka

Zależności współczynnika Seebecka S od temperatury zostały przedstawione na rysunku 6.12(a). Wszystkie próbki wykazują dodatnie wartości S w mierzonym zakresie temperatur. Szerokie maksimum w okolicach 80 K jest widoczne dla stopów z zawartością ceru i jego wartość maleje wraz ze wzrostem koncentracji prazeodymu. Jako źródło tego maksimum można wskazać wkład od CEF wraz z nałożonym przyczynkiem od efektu Kondo. W niskich temperaturach obserwowane są anomalie związane z magnetycznymi przejściami fazowymi dla stopów z zawartością prazeodymu $x = 0.2, 0.4$ i 0.6 , a dla $x = 0.8$ widoczna jest anomalia związaną z domieszkowym efektem Kondo. Dla związku wyjściowego PrCoGe_3 wartości S są małe, co można wyjaśnić mniejszą gęstością stanów na poziomach E_F dla Pr w porównaniu do stopów zawierających Ce. Przybliżony liniowy kształt krzywej może sugerować, że zgodnie z równaniem $S = AT + BT^3$, główny wkład do współczynnika Seebecka pochodzi od dyfuzji elektronów, przy zaniedbywalnej roli dryftu fononów. Dla PrCoGe_3 widoczny jest wkład od CEF prazeodymu w okolicach temperatury 40 K, którego dla stopów nie można zarejestrować ze względu na dominujący udział współczynnika Seebecka związanego z cerem.

Na rysunku 6.12(b) zostały pokazane zależności S/T w funkcji $\log T$ w celu uwidocznienia anomalii niskotemperaturowych. Dla próbek z wcześniej zarejestrowanymi magnetycznymi przejściami fazowymi można zaobserwować maxi-



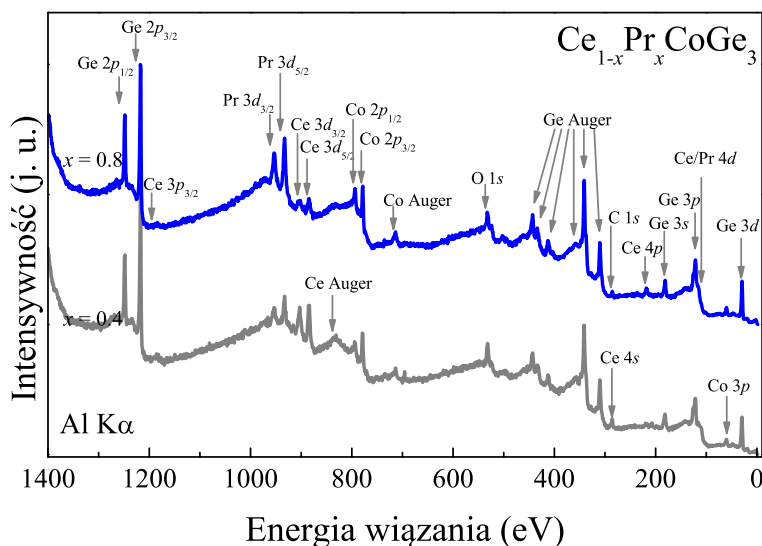
Rysunek 6.12: (a) Wartości współczynnika Seebecka S w funkcji temperatury dla próbek z serii $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$. (b) Krzywe S/T w funkcji $\log T$ dla materiałów z serii $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$.

ma odpowiadające temperaturze T_1 o wartościach 14 K ($x = 0.2$), 8 K ($x = 0.4$) i 3 K ($x = 0.6$). Dla próbki z koncentracją $x = 0.8$ widoczny jest wzrost S/T dla niskich temperatur. Zachowanie to jest wynikiem domieszkowego efektu Kondo. Związek $PrCoGe_3$ nie wykazuje anomalii w niskich temperaturach.

6.7 Struktura elektronowa – eksperymentalne wyniki XPS

Na rysunku 6.13 przedstawione są widma XPS w zakresie energii wiązania 0 – 1400 eV z zaznaczonymi głównymi stanami i liniami Augera dla dwóch reprezentatywnych próbek z koncentracją Pr $x = 0.4$ i 0.8 . We wszystkich zbadanych materiałach zaobserwowano tylko niewielki dodatek tlenu i węgla – świadczący o dobrej jakości przygotowanych próbek.

Najistotniejsze fragmenty widma zostały zmierzone z większą dokładnością (mniejszy krok pomiarowy). Rysunek 6.14(a) przedstawia obszar energii wiązania obejmujący piki Co 2p. Położenia Co 2p_{3/2} i Co 2p_{1/2} o energiach wiązań 778.3 eV i 793.4 eV są jednakowe dla wszystkich próbek. Podobnie jak w przypadku serii $CeCo_{1-x}Fe_xGe_3$ pozycje maksimów są bardzo zbliżone do

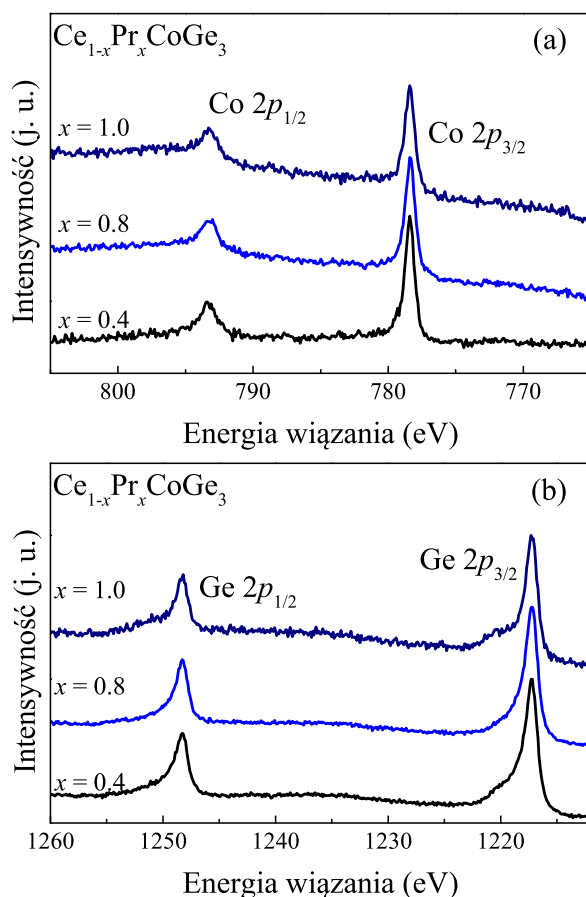


Rysunek 6.13: Widma XPS w zakresie energii wiązania 0 – 1400 eV dla próbek z koncentracją $x = 0.4$ i 0.8 z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$.

położeń dla czystego metalicznego kobaltu [152]. Nie są widoczne dodatkowe satelity, co wskazuje na brak transferu ładunku i tlenków kobaltu. Sugeruje to neutralny stan Co.

Na rysunku 6.14(b) przedstawiono widma Ge 2p dla przykładowych próbek. Zarejestrowano piki dla energii wiązań 1217.3 eV i 1248.3 eV odpowiadające stanom Ge $2p_{3/2}$ oraz Ge $2p_{1/2}$. Oprócz głównych maksimów widoczne są niewielkie satelity w wyższych energiach wiązań, które odpowiadają tlenkowi GeO_2 [181].

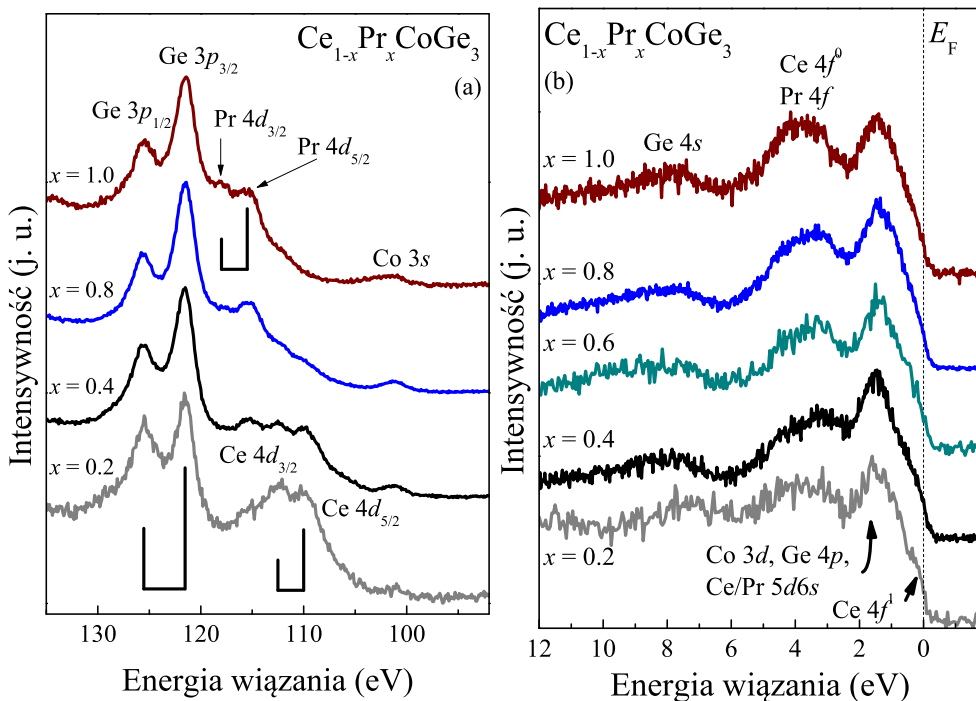
Rysunek 6.15(a) przedstawia zakres energii wiązań 90 – 140 eV, gdzie znajdują się trzy grupy rozszczepionych oddziaływaniem spin-orbita pików: Ce 4d, Pr 4d i Ge 3p. Pozycje poszczególnych maksimów odpowiadają literaturowym wartościom energii wiązań dla podobnych układów [158, 159, 182]. Intensywności maksimów Ge 3p dla wszystkich zbadanych materiałów pozostają bardzo podobne. W przypadku stanów Ce 4d i Pr 4d intensywności zmieniają się wraz ze stechiometrią badanych stopów. Ze względu na nakładanie się pików Ce 4d z Pr 4d i Ge 3p nie można przeprowadzić analizy ilościowej mającej na celu



Rysunek 6.14: Widma Co 2p (a) i Ge2p (b) dla próbek z serii $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$.

wyznaczenie walencyjności ceru i prazeodymu. Dla energii wiązania 101.0 eV widoczny jest pik dla stanu Co 3s.

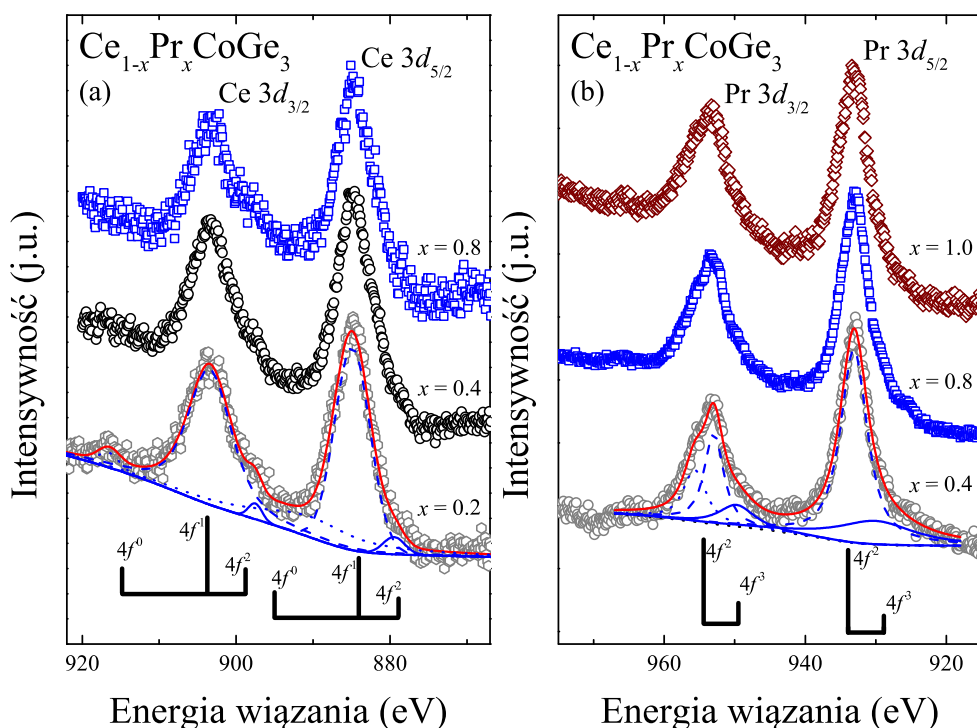
Stany 3d ceru i prazeodymu dla wybranych próbek z serii $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$ zostały przedstawione na rysunkach 6.16(a) i 6.16(b). Widoczne jest rozszczepienie spin-orbita dla obu stanów 3d. Zarejestrowane widma dla stanów Pr 3d są podobne do wcześniej zarejestrowanych widm dla czystego Pr i innych związków zawierających prazeodym [183–185]. Nie zostały zaobserwowane zmiany w położeniach maksimów i ich relatywnych intensywności dla obu pierwiastków wraz ze zmianą koncentracji x . W celu wyznaczenia walencyjności i oszacowania siły hybrydyzacji wykonana została analiza zgodna z modelem



Rysunek 6.15: (a) Widma $\text{Ge } 3p$, $\text{Pr } 4d$, $\text{Ce } 4d$ i $\text{Co } 3s$ dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. (b) Pasma walencyjne dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$.

Gunnarssona-Schönhammera [154] dla stanów $3d$ obu pierwiastków. Przykładowe dopasowanie dla widma $\text{Ce } 3d$ dla próbki $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$ zostało przedstawione na rysunku 6.16(a), a dla widma $\text{Pr } 3d$ dla próbki $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoGe}_3$ na rysunku 6.16(b). Do wyznaczenia tła użyto modelu Tougaard [186]. Wyznaczone niewielkie wartości współczynnika r_2 (równanie 5.8) sugerują nieznaczłą hybrydyzację stanów $\text{Ce } 4f^1$ i $\text{Pr } 4f^2$ z elektronami przewodnictwa. Słabo wykształcony pik $\text{Ce } 4f^0$ wskazuje na bliskie jedności obsadzenie orbitalu f . Do uzyskania najlepszych dopasowań niezbędne było rozpatrzenie w analizie dodatkowych pików. W przypadku Ce były to dwa maksima z położeniami w energiach wiązań 892 eV i 916 eV, a dla Pr jedno maksimum dla energii wiązania 955 eV. Dodatkowe piki mogą pochodzić od różnych wzbudzeń, np. plazmonów [187].

Widma XPS pasm walencyjnych z zakresu energii 0 – 12 eV dla wszyst-



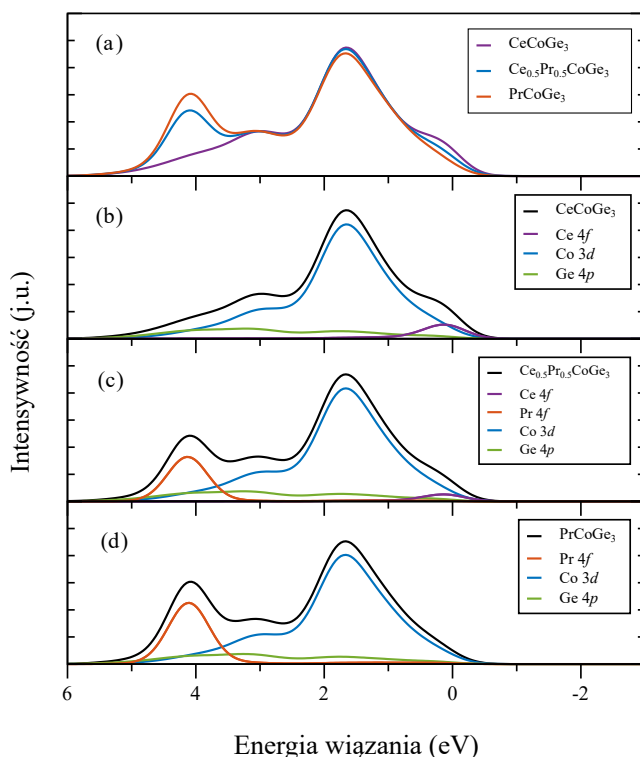
Rysunek 6.16: Widma Ce 3d (a) i Pr 3d (b) dla próbek z $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$. Przedstawiono przykładowe analizy dla materiałów $Ce_{0.8}Pr_{0.2}CoGe_3$ (a) oraz $Ce_{0.6}Pr_{0.4}CoGe_3$ (b).

kich próbek zostały przedstawione na rysunku 6.15(b). Można wyróżnić trzy główne struktury. Pierwsza z nich, będąca najbliższej poziomowi Fermiego składa się głównie ze stanów Pr, Ce ($5d$, $6s$), Co $3d$, Ge $4p$ i Ce $4f^1$. Pik w okolicach energii wiązań 4 eV pochodzi głównie od stanów Pr $4f$ i Ce $4f^0$ [188], z tego względu intensywność i położenie tego maksimum zmienia się wraz z koncentracją x . Wkład do struktury w 8 eV pochodzi głównie od stanu Ge $4s$ [132]. Poszerzenia wszystkich trzech pików można przypisać obecności niewielkiej hybrydyzacji pomiędzy elektronami przewodnictwa i elektronami $4f$.

6.8 Struktura elektronowa – obliczenia z pierwszych zasad

Obliczenia dla serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ wykonano dla trzech składów: CeCoGe_3 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoGe}_3$ oraz PrCoGe_3 . W przypadku stopów z prazeodymem wkład związany z oddziaływaniem Hubbarda U ma znaczący wpływ na otrzymane rezultaty w przeciwieństwie do serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ (patrz podrozdział 5.8). W celu zachowania spójności, na rysunku 6.17 zaprezentowane zostały wyniki widm XPS z wartością oddziaływania typu Hubbarda $U = 6$ eV również dla wyjściowego CeCoGe_3 . Obliczone widma dobrze odwzorowują położenia i intensywności poszczególnych maksimów zarejestrowanych w ramach eksperymentu XPS. Różnice w widmach wynikają z różniących się wkładów od stanów $\text{Ce } 4f$ i $\text{Pr } 4f$. Orbital $\text{Ce } 4f$ wykazuje najwyższe wartości intensywności w okolicach poziomu Fermiego. Z kolei wkład od stanu $\text{Pr } 4f$ wykazuje maksimum dla energii wiązania 4 eV. Jednocześnie przyczynek tego orbitalu do intensywności na poziomie Fermiego jest znikomy. Jest to zgodne z rezultatami pracy [124], które wskazywały na brak udziału orbitalu f w topologii powierzchni Fermiego.

Przeprowadzona została analiza transferu ładunku i obsadzeń poszczególnych orbitali, w ramach której porównano uzyskane wcześniej wyniki dla CeCoGe_3 (patrz podrozdział 5.8) z rezultatami dla PrCoGe_3 . W tabeli 6.4 przedstawiono obliczone wartości ładunku wypadkowego z uwzględnieniem $U = 6$ eV. Dla związku PrCoGe_3 otrzymano bardzo podobne wyniki jak dla CeCoGe_3 . Wartość ładunku wypadkowego na Co (0.19) sugeruje stan bliski neutralnego atomu. Ładunek wypadkowy na prazeodymie jest równy -1.23 i podobnie jak w przypadku ceru wskazuje to na jego przeniesienie na pozostałe atomy, które mają dodatnie wartości ładunku wypadkowego. Analiza obsadzeń Mullikena [161] dla PrCoGe_3 (tabela 6.5) sugeruje obsadzenia poszczególnych orbitali zbliżone do przypadku CeCoGe_3 . Jedyna znacząca różnica jest widoczna w obsadzeniu orbitalu $4f$ (0.98 dla CeCoGe_3 , 2.15 dla PrCoGe_3), co wynika z różnej liczby elektronów f dla tych pierwiastków. Uzyskane wartości wska-



Rysunek 6.17: Widma XPS pasma walencyjnego obliczone z uwzględnieniem potencjału PBE dla wartości $U = 6$ eV. (a) Porównanie wyników dla $CeCoGe_3$, $Ce_{0.5}Pr_{0.5}CoGe_3$ i $PrCoGe_3$. (b, c, d) Najważniejsze wkłady od poszczególnych orbitali dla zbadanych materiałów.

zują na stany $Ce 4f^1$ i $Pr 4f^2$. Wiązania chemiczne dla związków $PrCoGe_3$ i $CeCoGe_3$ powstają na skutek oddziaływania orbitali $Ce/Pr 5d$, $Co 3d$, $Ge 4p$ i $Ge 4s$.

W celu przeanalizowania właściwości magnetycznych badanych materiałów obliczenia z pierwszych zasad zostały rozszerzone o podejście spinowo-spolaryzowane. W ramach obliczeń rozpatrywany był uproszczony model kolinearnego ustawienia momentów magnetycznych na jonach $4f$ z magnetyzacją skierowaną w kierunku krystalograficznym $[001]$. Na rysunku 6.18 zaprezentowano wyniki spinowo-spolaryzowanych gęstości stanów z wybranymi wkładami poszczególnych orbitali ($Ce/Pr 4f$, $Co 3d$ i $Ge 4p$). Widoczna hybrydyzacja

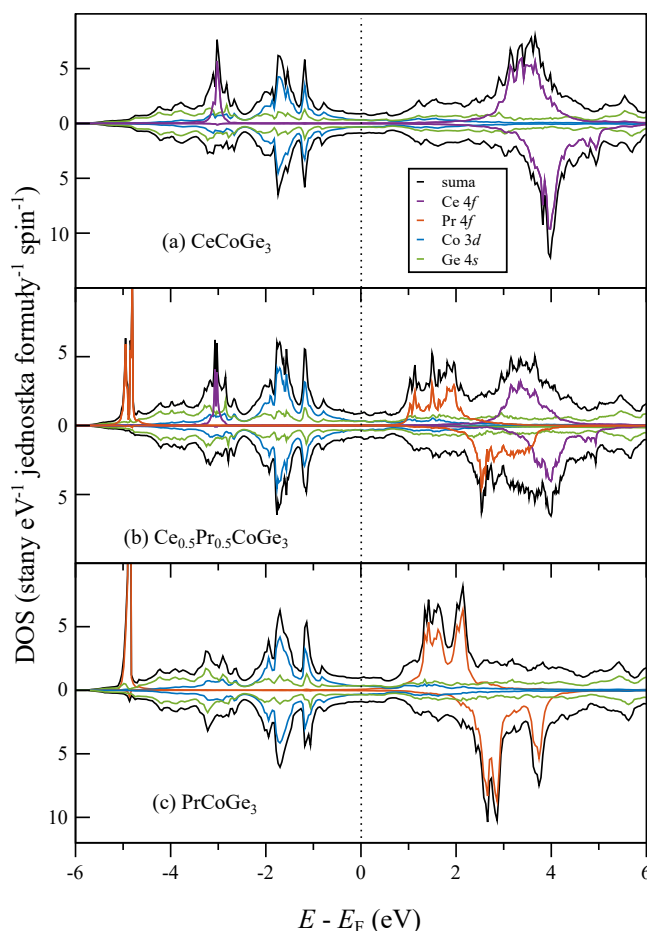
Tabela 6.4: Analiza transferu ładunku dla związków CeCoGe_3 i PrCoGe_3 obliczona dla $U = 6$ eV. Dla pozycji Ge(2) wartość wypadkowego ładunku jest mnożona dwukrotnie.

związek/pozycja	Ce/Pr	Co	Ge(1)	Ge(2)
CeCoGe_3	-1.23	0.17	0.47	0.30
PrCoGe_3	-1.16	0.18	0.43	0.27

Tabela 6.5: Analiza Mullikena obsadzeń orbitali dla związków CeCoGe_3 i PrCoGe_3 wykonana dla $U = 6$ eV. Dane dla kilku prawie pustych orbitali nie są zaprezentowane, jednak były brane pod uwagę w trakcie wykonywania obliczeń.

	pozycja	5p	6s	5d	6p	4f
CeCoGe_3	Ce	5.82	0.19	1.59	0.14	0.98
PrCoGe_3	Pr	5.73	0.25	1.50	0.22	2.15
	pozycja	4s	3d	4d	4p	
CeCoGe_3	Co	0.52	7.91	0.19	0.53	
PrCoGe_3	Co	0.52	7.92	0.19	0.54	
	pozycja	4s	4p	4d		
CeCoGe_3	Ge(1)	1.60	2.71	0.16		
PrCoGe_3	Ge(1)	1.59	2.53	0.17		
	pozycja	4s	4p	4d		
CeCoGe_3	Ge(2)	1.60	2.55	0.17		
PrCoGe_3	Ge(2)	1.60	2.53	0.17		

orbitali Co 3d i Ge 4p potwierdza ich udział w formowaniu wiązań. Sprzężenie spinowo-orbitalne rozszczepia stany $4f_{5/2}$ i $4f_{7/2}$ w skali niewidocznej na rysunku, a uwzględnienie oddziaływania typu Hubbarda $U = 6$ eV dodatkowo



Rysunek 6.18: Obliczone gęstości stanów dla $CeCoGe_3$, $Ce_{0.5}Pr_{0.5}CoGe_3$ i $PrCoGe_3$ z uwzględnieniem parametru $U = 6$ eV z polaryzacją spinową. Dla każdego z materiałów przedstawiono dla dwóch kanałów spinowych najważniejsze wkłady od poszczególnych orbitali do całkowitych DOS.

rozdziela te stany, lokując jeden pik nieco poniżej, a drugi powyżej poziomu Fermiego.

Poniżej E_F znajduje się maksimum, które dla ceru obserwowane jest dla energii -3 eV, a dla prazeodymu dla energii -5 eV. Wskazuje to na zlokalizowanie tych stanów. W przypadku stopu $Ce_{0.5}Pr_{0.5}CoGe_3$ uzyskany DOS jest podobny do prostej kombinacji gęstości stanów obu związków wyjściowych.

Rozszczepienie dwóch kanałów spinowych jest proporcjonalne do spinowych momentów magnetycznych i rośnie wraz ze wzrostem koncentracji Pr.

Obliczone momenty magnetyczne zostały zaprezentowane w tabeli 6.6. Spinowe momenty magnetyczne są bliskie liczbom całkowitym, co związane jest z lokalizacją stanów $4f$. Orbitalne momenty magnetyczne w znaczący sposób redukują całkowity moment magnetyczny. Obliczony całkowity moment magnetyczny na cerze równy $0.39 \mu_B/\text{Ce}$ dla związku CeCoGe_3 wykazuje dobrą zgodność z uzyskaną wartością z eksperymentu dyfrakcji neutronów ($0.405 \mu_B/\text{Ce}$) [115]. Dla związku PrCoGe_3 wartość całkowitego momentu magnetycznego wynosi $0.6 \mu_B/\text{Pr}$. Wkłady magnetyczne od kobaltu i germanu są niewielkie i zaniedbywalne.

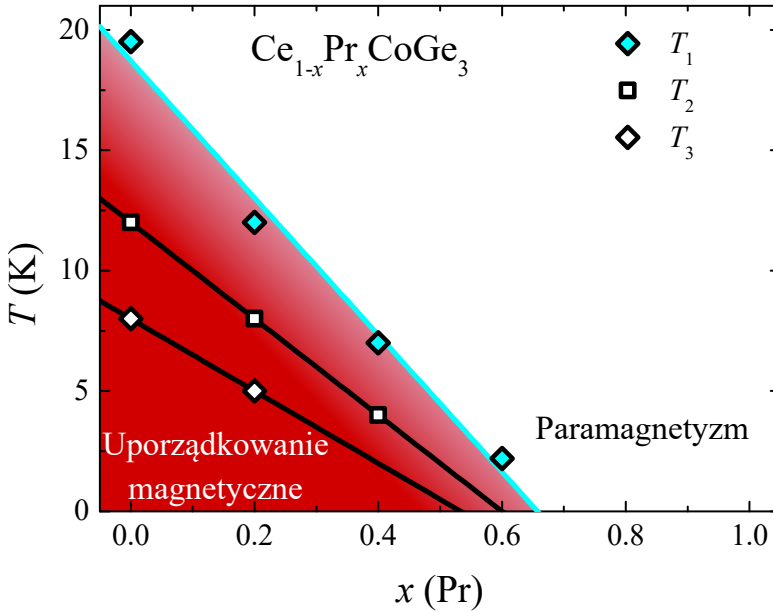
Tabela 6.6: Spinowy, orbitalny oraz całkowity moment magnetyczny (w jednostkach μ_B/atom) obliczony dla CeCoGe_3 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoGe}_3$ i PrCoGe_3 . Magnetyzacja nasycenia M_S (kA m^{-1}) została oszacowana na podstawie całkowitego momentu magnetycznego m i parametrów sieciowych z eksperymentu XRD.

	CeCoGe_3		$\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoGe}_3$		PrCoGe_3	
site	m_s	m_l	m_s	m_l	m_s	m_l
Ce	1.00	-0.56	1.00	-0.56	—	—
Pr	—	—	2.06	-1.36	2.07	-1.42
Co	-0.04	0.00	-0.05	0.01	-0.03	0.00
m	0.39		0.52		0.60	
M_S	39		53		61	

6.9 Diagram fazowy

Diagram fazowy przedstawiający ewolucję temperatur magnetycznych przejść fazowych w funkcji koncentracji prazeodymu przedstawiono na rysunku 6.19. Zaznaczone zostały temperatury wyznaczone za pomocą podatności magnetycznej, dla której wyniki pokrywają się również z uzyskanymi rezultatami dla efektu magnetokalorycznego, ciepła właściwego, oporu właściwe-

go i współczynnika Seebecka. Ze względu na zbliżony do liniowego charakter przebiegu temperatur w funkcji x , aby wyznaczyć koncentrację krytyczną x_c zastosowano ekstrapolację liniową. Uzyskano dla T_1 koncentrację $x_c = 0.66$, dla T_2 $x_c = 0.6$, a dla T_3 $x_c = 0.53$. Wzrost zawartości prazeodymu powoduje redukcję nie tylko energii oddziaływania RKKY, ale również oddziaływania Kondo. Rozpatrując badany układ $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$ w ramach koncepcji diagramu Doniacha można stwierdzić, że zwiększenie koncentracji Pr powoduje zmianę położenia temperatur przejść fazowych na diagramie, w kierunku niskich wartości $|JN(E_F)|$, gdzie oba oddziaływania mają niewielkie wartości energii. Zostało to poglądowo zilustrowane na rysunku 6.20. Diagram Donia-

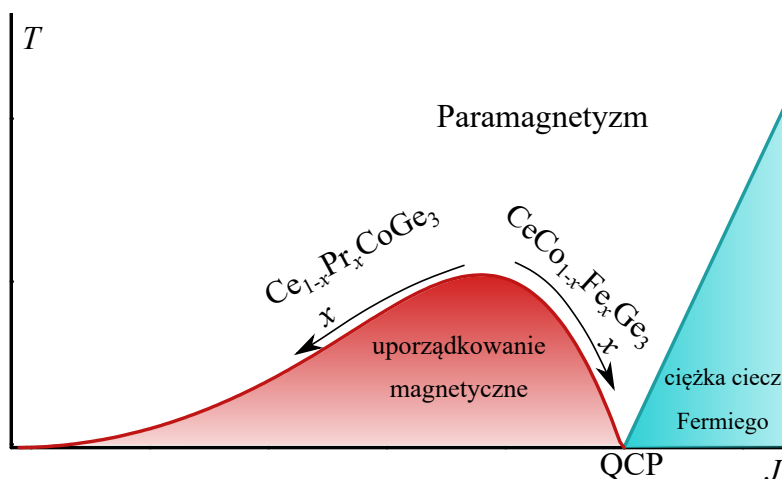


Rysunek 6.19: Magnetyczny diagram fazowy dla serii $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$. Ciągłe linie przedstawiają liniową ekstrapolację do 0 K dla trzech temperatur przejść fazowych. Wyznaczone koncentracje krytyczne to: dla $T_1 - x_{c1} = 0.66$, dla $T_2 - x_{c2} = 0.6$ oraz dla $T_3 - x_{c3} = 0.53$.

cha w tym układzie wskazuje na brak QCP. Pojawienie się zachowania typu NFL byłoby powiązane z nieporządkiem chemicznym i magnetycznym poprzez formowanie się faz Griffithsa lub rozkład temperatury Kondo, jednak te zja-

wiska nie zostały zaobserwowane dla zbadanych próbek. Redukcja energii oddziaływań RKKY i Kondo jest powiązana bezpośrednio ze zmniejszoną ilością magnetycznych atomów ceru w tej strukturze. Dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ podstawienie Fe za Co zmieniło sposób oddziaływania pomiędzy sąsiadującymi jonami ceru. W przypadku układu $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ podstawienie Pr za Ce nie zmienia lokalnie sposobu oddziaływania pomiędzy najbliższymi jonami Ce, na co wskazują niewielkie zmiany struktury magnetycznej w stosunku do związku wyjściowego CeCoGe_3 . Substytucja jednak znacząco zmienia rozkład pierwiastków ziemi rzadkiej w strukturze krystalicznej poprzez wbudowywanie się Pr w węzły $2a$ dla Ce. Obniżona zostaje kolektywność magnetyzmu, powodując zmniejszenie wartości podatności magnetycznej (dla $x \geq 0.4$) i przesunięcie temperatur przejść fazowych w stronę niższych temperatur wraz ze wzrostem koncentracji Pr. Uśrednione oddziaływanie RKKY zawiera wkłady od silniejszego oddziaływania pomiędzy bezpośrednio sąsiadującymi jonami Ce i dużo słabszego od jonów ceru rozdzielonych prazeodymem. Zatem, większa ilość prazeodymu wpływa bezpośrednio na osłabienie uśrednionego oddziaływania RKKY w układzie objętościowym próbki. W przypadku oddziaływania Kondo statystyka występowania Ce i Pr również ma kluczowy wpływ na jego energię. Ze względu na brak hybrydyzacji elektronów f prazeodymu z elektronami przewodnictwa, singlety Kondo tworzą jony ceru. Potwierdza to zaobserwowany w wynikach oporu właściwego, domieszkowy efekt Kondo dla próbki z koncentracją $x = 0.8$. Jony ceru, których jest stosunkowo niewiele, traktowane są jako domieszki magnetyczne w metalicznym otoczeniu, w którym przeważa ilościowo wbudowany prazeodym w pozycjach $2a$. Zatem, dla małych koncentracji prazeodymu dominuje uporządkowanie magnetyczne, a dla większych zawartości Pr tworzy się matryca, w której zredukowana ilość jonów Ce generuje domieszkowy efekt Kondo.

Ważnym aspektem w badaniu układu $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ jest również wyjaśnienie niemagnetycznego zachowania prazeodymu. Z literatury wiadomo, że topologia powierzchni Fermiego dla związków LaCoGe_3 i PrCoGe_3 jest identyczna [124]. Wiedząc, że zarówno lantan, jak i prazeodym w tych strukturach



Rysunek 6.20: Schematyczne przedstawienie wpływu zwiększania zawartości x na wartości $|JN(E_F)|$ w koncepcji diagramu Doniacha dla układów $CeCo_{1-x}Fe_xGe_3$ i $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$.

mają walencyjność 3, możemy przyjąć, że jony tych dwóch pierwiastków różnią się dwoma elektronami $4f$ występującymi w jonie prazeodymu (La^{3+} ma konfigurację elektronową $[Xe]$, a Pr^{3+} $[Xe]4f^2$), które przyczyniają się jedynie do zwiększonej masy cyklotronowej. Brak wpływu elektronów $4f$ na pasmo przewodnictwa sugeruje, że są związane z jonem, w efekcie niwelując ich hybrydyzację z elektronami przewodnictwa i wpływ na magnetyzm. Hipotetycznie można założyć, że taka sytuacja zachodzi, gdy te dwa elektrony f mają przeciwny spin. Oznaczałoby to, że pierwsza reguła Hunda, mówiąca o maksymalizacji spinu nie jest zachowana. Wówczas, jeden z elektronów nie obsadza innego stanu orbitalnego l_z tworząc stan niskospinowy. Takie zjawisko może zachodzić przy silnych oddziaływaniach z CEF, którego energia jest większa niż ta potrzebna do przejścia orbitalnego [189, 190]. W przypadku prazeodymu w badanej strukturze krystalicznej typu $BaNiSn_3$ wkład od CEF jest obserwowany w zakresie temperatur 10 – 20 K w podatności magnetycznej, cieple właściwym i magnetooporze, a w przedziale 30 – 40 K w oporze właściwym i współczynniku Seebecka. Zatem, widoczny jest wpływ CEF na właściwości fizyczne w niskich temperaturach, który może powodować pojawienie się stanu

niskospinowego dla Pr^{3+} i zarazem tłumaczyłby brak interakcji elektronów $4f$ z elektronami przewodnictwa.

Omówione w tym rozdziale wyniki pokazały stopniowe tłumienie magnetyzmu i oddziaływania Kondo w serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ wraz ze wzrostem koncentracji prazeodymu. Nie zostały zaobserwowane przejawy zachowania typu NFL. Struktura magnetyczna CeCoGe_3 jest częściowo zachowana, na co wskazuje przesunięte przejście metamagnetyczne do 5 T dla zbadanych stopów, widoczne w pomiarach histerezy namagnesowania oraz magnetooporu, a które dla związku wyjściowego CeCoGe_3 występuje dla wartości pola magnetycznego 3 T. Sugeruje to, że stopniowe podstawienie Pr za Ce nie zmienia oddziaływań pomiędzy najbliższymi sąsiadującymi jonami ceru, ale zaburza strukturę magnetyczną. Obniżenie energii oddziaływań RKKY i Kondo pochodzi od ich statystycznego uśrednienia w układzie objętościowym. Wynika to ze wzrostu koncentracji Pr powodującego zwiększenie ilości słabo oddziałujących ze sobą jonów ceru. Uwidoczniona jest rola hybrydyzacji elektronów f z elektronami przewodnictwa w tej strukturze – pomimo zmniejszenia wartości parametrów sieciowych dla PrCoGe_3 ($a = 4.30585 \text{ \AA}$, $c = 9.8152 \text{ \AA}$) w stosunku do LaCoGe_3 ($a = 4.3497 \text{ \AA}$, $c = 9.8679 \text{ \AA}$) [134] nie pojawia się magnetyzm. Zatem, za paramagnetyzm PrCoGe_3 nie odpowiada ciśnienie chemiczne, a właśnie brak hybrydyzacji elektronów f prazeodymu z elektronami przewodnictwa. Badania XPS oraz pomiary podatności magnetycznej wskazały na stabilną walencyjność 3 prazeodymu. Widoczny jest wkład CEF w niskich temperaturach dla wszystkich próbek, pochodzący od poziomów jonu Pr. Jako hipotetyczne wyjaśnienie braku oddziaływania elektronów $4f$ prazeodymu z pasme przewodnictwa można przedstawić scenariusz zaburzenia pierwszej reguły Hunda spowodowanej silnym oddziaływaniem CEF w niskich temperaturach, które w efekcie prowadzi do antyrównoległego ustawienia spinów dwóch elektronów $4f$ związanych z jonem Pr^{3+} . Niejasne jest też źródło gigantycznego magnetooporu dla związku wyjściowego PrCoGe_3 . Zgodnie z przedstawioną hipotezą należałoby zbadać wpływ pola magnetycznego na ruchliwość elektronów w tym materiale. W ramach dalszych badań nad wpływem elek-

tronów f na właściwości fizyczne w strukturze krystalicznej $BaNiSn_3$ można zaproponować zbadanie układów z wykorzystaniem magnetycznych związków $NdCoGe_3$ [105] oraz $EuCoGe_3$ [99–102], tworząc serie próbek $Ce_{1-x}Nd_xCoGe_3$ oraz $Ce_{1-x}Eu_xCoGe_3$. Zwiększona w ten sposób liczba hybrydujących elektronów f w przypadku Nd i Eu pozwoli ocenić ich wpływ na oddziaływania zarówno pomiędzy jonami ceru jak i $Ce-Nd$ i $Ce-Eu$.

Wnioski i podsumowanie

Podsumowanie właściwości fizycznych każdego z omówionych w ramach rozprawy układów, zostały przedstawione w podrozdziałach 5.10 i 6.9. Na ich podstawie można rozpatrzeć wpływ elektronów d i f w kontekście grupy germanków i krzemków związków RTX_3 w strukturze niecentrosymetrycznej $BaNiSn_3$. Warto również uwzględnić w rozważaniach dodatkowe czynniki wpływające na właściwości fizyczne, takie jak ciśnienie chemiczne czy nieporządek chemiczny.

Wpływ elektronów d – seria $CeCo_{1-x}Fe_xGe_3$

Podstawienie nieizoelektronowe żelaza za kobalt wpływa bezpośrednio na sposób oddziaływania między jonami ceru. Oba pierwiastki $3d$ mają tę samą walencyjność, zatem nie jest dokładany dodatkowy elektron do morza elektronów przewodnictwa. Jak wskazały badania INS, w tej strukturze krystalicznej żelazo i kobalt lokalnie inaczej oddziałują z cerem. Podstawienie powoduje zmiany w paśmie walencyjnym w pobliżu poziomu Fermiego, bezpośrednio zmieniając energie oddziaływania RKKY i Kondo zgodnie z zależnościami 2.2 i 2.3. W koncepcji diagramu Doniacha większa gęstość stanów na poziomie Fermiego skutkuje przeważającym oddziaływaniem Kondo nad RKKY. Wówczas, poprzez kontrolowanie $N(E_F)$ można obserwować tłumienie magnetyzmu, kwantowy punkt krytyczny oraz zachowanie ciężkofermionowe. W przypad-

ku serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ te wszystkie efekty są rejestrowane w miarę wzrostu koncentracji Fe. Zmiana właściwości fizycznych wraz ze wzrostem zawartości żelaza jest związana z ingerencją w strukturę elektronową – ciśnienie chemiczne jest bardzo niewielkie, gdyż zmiany parametrów sieciowych w zakresie podstawienia są minimalne.

Tabela 7.1: Dane dotyczące magnetyzmu, współczynnika γ oraz paramagnetycznej temperatury Curie θ_p dla grupy związków CeTGe_3 . Skrót PM (HF) oznacza paramagnetyzm z zachowaniem ciężkofermionowym.

metale przejściowe 3d			
	CeFeGe ₃ †	CeCoGe ₃ † [113]	-
magnetyzm	PM (HF)	$T_{N1} = 21 \text{ K}$	-
		$T_{N2} = 12 \text{ K}$	
		$T_{N3} = 8 \text{ K}$	
$\gamma \text{ (mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}\text{)}$	126	32	-
$\theta_p \text{ (K)}$	-147	-63	-
metale przejściowe 4d			
	-	CeRhGe ₃ [90]	-
magnetyzm	-	$T_{N1} = 14.6 \text{ K}$	-
		$T_{N2} = 10 \text{ K}$	
		$T_{N3} = 0.55 \text{ K}$	
$\gamma \text{ (mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}\text{)}$	-	40	-
$\theta_p \text{ (K)}$	-	-28	-
metale przejściowe 5d			
	-	CeIrGe ₃ [90]	CePtGe ₃ [191]
magnetyzm	-	$T_{N1} = 8.7 \text{ K}$	$T_{N1} = 3.7 \text{ K}$
		$T_{N2} = 4.7 \text{ K}$	$T_{N2} = 2.7 \text{ K}$
		$T_{N3} = 0.7 \text{ K}$	
$\gamma \text{ (mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}\text{)}$	-	80	155
$\theta_p \text{ (K)}$	-	-21	-1.8

† – rezultaty z rozprawy doktorskiej

Tabela 7.2: Dane dotyczące magnetyzmu, współczynnika γ oraz paramagnetycznej temperatury Curie θ_p dla grupy związków $CeTSi_3$. Skrót PM (FV) oznacza paramagnetyzm z fluktuującą walencyjnością.

metale przejściowe 3d			
	-	CeCoSi ₃ [192]	-
magnetyzm	-	PM (FV)	-
γ (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)	-	37	-
θ_p (K)	-	-840	-
metale przejściowe 4d			
	CeRuSi ₃ [97]	CeRhSi ₃ [90]	CePdSi ₃ [98]
			$T_1 = 4.85$ K
magnetyzm	PM (FV)	$T_N = 1.6$ K	$T_2 = 2.78$ K
			$T_3 = 2.30$ K
γ (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)	-	120	54.9
			$H \parallel [001] : -210$
θ_p (K)	-	-128	$H \parallel [100] : 10$
			$H \parallel [110] : 3$
metale przejściowe 5d			
	CeOsSi ₃ [97]	CeIrSi ₃ [90]	CePtSi ₃ [95]
		$T_{N1} = 8.7$ K	
magnetyzm	PM (FV)	$T_{N2} = 4.7$ K	$T_{N1} = 4.8$ K
		$T_{N3} = 0.7$ K	$T_{N2} = 2.4$ K
γ (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)	-	80	29
			$H \parallel [001] : -211$
θ_p (K)	-	-21	$H \parallel [100] : 12$

Można rozważyć bezpośredni wpływ elektronów d w grupie germanków $RTGe_3$ oraz krzemków $RTSi_3$ dla poszczególnych okresów pierwiastków metali przejściowych. Dane dotyczące temperatur przejść fazowych, współczynnika γ oraz paramagnetycznej temperatury Curie θ_p , zostały przedstawione w tabelach 7.1 i 7.2. W przypadku germanków, porównanie właściwości fizycznych

związków posiadających metale przejściowe z tego samego okresu, jest możliwe (poza CeCoGe_3 i CeFeGe_3) dla CeIrGe_3 oraz CePtGe_3 . Zebranie tych danych uwidacznia pewną zależność – związki z grupy żelaza (zawierające ruten i osm) wykazują dużą hybrydyzację i paramagnetyzm, z grupy kobaltu (rod i iryd) antyferromagnetyzm, a z kolei z grupy niklu (palad i platyna) wzmocnienie wkładu ferromagnetycznego. Oznaczałoby to wówczas, że ze względu na liczbę elektronów d faworyzowane są pewne zachowania fizyczne w strukturze krystalicznej BaNiSn_3 . W celu jednoznacznego wykazania takiej hipotezy niezbędne są badania struktury elektronowej dla tych związków.

Wpływ elektronów f – seria $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$

Podstawienie Pr za Ce powoduje tłumienie magnetyzmu ze względu na brak hybrydyzacji elektronów f prazeodymu z pasmem przewodnictwa. Potwierdza to kluczową rolę elektronów f na właściwości magnetyczne. Badania XPS oraz podatności magnetycznej wskazały na walencyjność 3 prazeodymu, co oznacza brak zmiany ilości elektronów przewodnictwa w ramach modyfikacji składu. Podstawienie nie zmienia sposobu oddziaływania pomiędzy jonami ceru, a tłumienie magnetyzmu wynika z mniejszej zawartości Ce.

W grupie związków $R\text{CoGe}_3$ krystalizują dwa związki: NdCoGe_3 i EuCoGe_3 . Pierwszy z nich wykazuje przejście $T_{N1} = 3.8$ K z walencyjnością 3, a drugi dwa przejścia $T_{N1} = 15.4$ K i $T_{N2} = 13.4$ K z walencyjnością 2. Można w ten sposób wnioskować, że hybrydyzacja elektronów f z elektronami przewodnictwa sprzyja pojawieniu się antyferromagnetyzmu w grupie $R\text{CoGe}_3$. Więcej szczegółów o wpływie większej ilości elektronów f niż w przypadku Ce można uzyskać poprzez zbadanie układów $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoGe}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoGe}_3$.

Ciśnienie chemiczne

Można rozważyć wpływ ciśnienia chemicznego na izoelektronowe związki z grupy CeTX_3 poprzez odniesienie do związku CeCoGe_3 . Dane parametrów sieciowych poszczególnych izoelektronowych związków zostały przedstawione w tabeli 7.3. Związki CeRhGe_3 i CeIrGe_3 wykazują obniżenie tempera-

tur przejść fazowych odpowiednio do 14 i 5 K. Może to sugerować, że wzrost negatywnego ciśnienia (wzrost wartości parametrów sieciowych) powoduje tłumienie magnetyzmu.

Tabela 7.3: Parametry sieciowe dla związków z grupy CeTGe_3 i CeTSi_3 ($T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$).

	CeCoSi_3	CeRhSi_3	CeIrSi_3	CeCoGe_3 †	CeRhGe_3	CeIrGe_3
	[192]	[192]	[192]		[192]	[192]
a (Å)	4.135	4.269	4.252	4.31831	4.402	4.409
c (Å)	9.567	9.738	9.715	9.82940	9.993	10.032

† – rezultaty z rozprawy doktorskiej

Podobne zachowanie jest obserwowane dla wzrostu dodatniego ciśnienia chemicznego (spadek wartości parametrów sieciowych) – ważnym przykładem jest seria $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$. Przechodząc od związku CeCoGe_3 do CeCoSi_3 z fluktuującą walencyjnością dla koncentracji $x = 1.5$ obserwuje się QCP. Z kolei zwiększenie stałych sieciowych względem CeCoSi_3 (zmniejszanie dodatniego ciśnienia chemicznego względem CeCoGe_3) w związkach CeRhSi_3 i CeIrSi_3 powoduje pojawienie się uporządkowania antyferromagnetycznego w temperaturach 1.7 i 8.7 K. Patrząc z perspektywy CeCoGe_3 , zarówno ujemne, jak i dodatnie ciśnienie chemiczne powoduje tłumienie magnetyzmu.

Nieporządek strukturalny i magnetyczny

W przypadku obu serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ dla niewielkiej zawartości podstawionego pierwiastka (dla Fe $x = 0.1$, dla Pr $x = 0.2$) widoczne jest wzmocnienie wkładu ferromagnetycznego. Niskie koncentracje innego pierwiastka w strukturach magnetycznych związku wyjściowego CeCoGe_3 powodują zaburzenia tych struktur. Należy pamiętać o niecentrosymetryczności struktury krystalicznej – zmniejszona symetria w obrębie pojedynczej komórki elementarnej sprawia, że niewielka ilość podstawionego pierwiastka lokalnie

wpływa na orientację momentów magnetycznych na cerze. Dla obu układów efekt modyfikacji struktury krystalicznej jest jednak inny – podstawienie Fe za Co zmienia sposób oddziaływania, natomiast podstawienie Pr za Ce zaburza kolektywność struktury magnetycznej. Z tego względu, pętla histerezy w temperaturze 2 K dla próbki $\text{CeCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_3$ wykazuje ferromagnetyczny charakter, a dla materiału $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$ ferrimagnetyczny. Utrzymanie ferromagnetycznego wkładu pomimo antyferromagnetycznej struktury magnetycznej typu dwa momenty magnetyczne skierowane w górę i dwa w dół, może być związane z faworyzowaniem ferromagnetycznego ustawienia związanego z niecentrosymetrycznością struktury, jak również z pojawieniem się na skutek podstawienia dodatkowych naprężeń w płaszczyźnie a lub c (patrz rozdziały 5.1 i 6.1).

Z kolei dla obu serii przy koncentracji $x \approx 0.5 - 0.6$ wyznaczone wartości ρ_0 i ρ_{2K} wskazują największy nieporządek strukturalny. Dla układu $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ współczynnik γ^* wykazuje największe wartości dla koncentracji $x = 0.6$, co może wskazywać na wzrost efektywnej masy elektronów w pobliżu obszaru NFL i QCP. W przypadku serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ ten efekt również jest widoczny poprzez zwiększone wartości γ_{2K} , jednak jest on znacznie mniejszy niż dla $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i można go przypisać jedynie nieporządkowi chemicznemu.

Podsumowanie i propozycja przyszłych badań

Podsumowując, przedstawione wyniki dla układów $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ wykazały sposób w jaki podstawienia pierwiastka $3d$ i $4f$ wpływają na właściwości fizyczne tych serii. Oprócz modyfikacji struktury elektronowej i hybrydyzacji elektronów f ważnymi czynnikami są również nieporządek chemiczny i niecentrosymetryczność struktury krystalicznej. W badanych układach ciśnienie chemiczne nie odgrywa istotnej roli.

Jako przyszłe badania związane z podjętą tematyką można zaproponować:

- dokładniejsze zbadanie obszaru niewielkich zawartości podstawianego

pierwiastka w celu jednoznacznego określenia źródła wzmocnienia ferromagnetycznego wkładu,

- zidentyfikowanie koncentracji krytycznej dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ w zakresie $x \approx 0.6$ oraz zbadanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na właściwości próbki $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$,
- zweryfikowanie możliwości występowania obszaru NFL w układzie $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ poprzez syntezę i zbadanie właściwości fizycznych wielu koncentracji w zakresie $0.6 < x < 0.8$,
- wyznaczenie poziomów CEF oraz określenie ich wpływu na właściwości fizyczne dla związku PrCoGe_3 ,
- scharakteryzowanie wpływu ciśnienia chemicznego przy udziale nieizoelektronowego podstawienia w układach $\text{CeRh}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ oraz $\text{CeIr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$,
- ocenienie wpływu ilości hybrydujących elektronów f na właściwości fizyczne w grupie $R\text{CoGe}_3$ poprzez zbadanie układów $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoGe}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoGe}_3$.

Bibliografia

- [1] S. Wirth, F. Steglich, Exploring heavy fermions from macroscopic to microscopic length scales, *Nat. Rev. Materials* 1 (2016) 16051. doi:10.1038/natrevmats.2016.51.
- [2] Z. Weng, M. Smidman, L. Jiao, X. Lu, H. Yuan, Multiple quantum phase transitions and superconductivity in Ce-based heavy fermions, *Rep. Prog. Phys.* 79 (2016) 094503. doi:10.1088/0034-4885/79/9/094503.
- [3] F. Steglich, S. Wirth, Foundations of heavy-fermion superconductivity: lattice Kondo effect and Mott physics, *Rep. Prog. Phys.* 79 (2016) 084502. doi:10.1088/0034-4885/79/8/084502.
- [4] M. Smidman, M. Salamon, H. Yuan, D. Agterberg, Superconductivity and spin-orbit coupling in non-centrosymmetric materials: a review, *Rep. Prog. Phys.* 80 (2017) 036501. doi:10.1088/1361-6633/80/3/036501.
- [5] C. Varma, Mixed-valence compounds, *Rev. Mod. Phys.* 48 (1976) 219. doi:10.1103/RevModPhys.48.219.
- [6] A. T. Holmes, D. Jaccard, K. Miyake, Signatures of valence fluctuations in CeCu_2Si_2 under high pressure, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 024508. doi:10.1103/PhysRevB.69.024508.
- [7] P. Skornia, J. Goraus, J. Koperski, M. Wojtyniak, A. Ślebarski, The impact of the magnetic impurity phases on the magnetic behavior in valence fluctuating compound $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$, *Intermetallics* 85 (2017) 144–148. doi:10.1016/j.intermet.2017.01.014.

- [8] C. Bredl, F. Steglich, K. Schotte, Specific heat of concentrated kondo systems:(La, Ce)Al₂ and CeAl₂, Z. Phys. B Con. Mat. 29 (1978) 327–340. doi:10.1007/BF01324030.
- [9] H. Yamamoto, M. Ishikawa, K. Hasegawa, J. Sakurai, CeFeGe₃: A concentrated Kondo compound with a stable valency and high Kondo temperature, Phys. Rev. B 52 (1995) 10136. doi:10.1103/PhysRevB.52.10136.
- [10] R. K  chler, P. Gegenwart, K. Heuser, E.-W. Scheidt, G. Stewart, F. Steglich, Grüneisen Ratio Divergence at the Quantum Critical Point in CeCu_{6-x}Ag_x, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 096402. doi:10.1103/PhysRevLett.93.096402.
- [11] P. Gegenwart, Q. Si, F. Steglich, Quantum criticality in heavy-fermion metals, Nat. Phys. 4 (2008) 186. doi:10.1038/nphys892.
- [12] M. Yokoyama, N. Oyama, H. Amitsuka, S. Oinuma, I. Kawasaki, K. Tenny, M. Matsuura, K. Hirota, T. Sato, Change of antiferromagnetic structure near a quantum critical point in CeRh_{1-x}Co_xIn₅, Phys. Rev. B 77 (2008) 224501. doi:10.1103/PhysRevB.77.224501.
- [13] L. Poudel, C. de la Cruz, E. Payzant, A. F. May, M. Koehler, V. Garlea, A. Taylor, D. Parker, H. Cao, M. McGuire, et al., Structural and magnetic phase transitions in CeCu_{6-x}T_x (T = Ag, Pd), Phys. Rev. B 92 (2015) 214421. doi:10.1103/PhysRevB.92.214421.
- [14] O. Stockert, H. v. Löhneysen, A. Rosch, N. Pyka, M. Loewenhaupt, Two-Dimensional Fluctuations at the Quantum-Critical Point of CeCu_{6-x}Au_x, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5627–5630. doi:10.1103/PhysRevLett.80.5627.
- [15] P. Gegenwart, J. Custers, C. Geibel, K. Neumaier, T. Tayama, K. Tenny, O. Trovarelli, F. Steglich, Magnetic-field induced quantum critical point in YbRh₂Si₂, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 056402. doi:10.1103/PhysRevLett.89.056402.
- [16] J. Custers, P. Gegenwart, H. Wilhelm, K. Neumaier, Y. Tokiwa, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, C. P  pin, P. Coleman, The break-up of heavy electrons at a quantum critical point, Nature 424 (2003) 524–527. doi:10.1038/nature01774.
- [17] J. Paglione, M. Tanatar, D. Hawthorn, E. Boaknin, R. Hill, F. Ronning, M. Sutherland, L. Taillefer, C. Petrovic, P. Canfield, Field-induced

- quantum critical point in CeCoIn_5 , *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 246405. doi:10.1103/PhysRevLett.91.246405.
- [18] P. Coleman, A. J. Schofield, Quantum criticality, *Nature* 433 (2005) 226. doi:10.1038/nature03279.
- [19] P. Gegenwart, T. Westerkamp, C. Krellner, Y. Tokiwa, S. Paschen, C. Geibel, F. Steglich, E. Abrahams, Q. Si, Multiple energy scales at a quantum critical point, *Science* 315 (2007) 969–971. doi:10.1126/science.1136020.
- [20] H. Yuan, F. Grosche, M. Deppe, C. Geibel, G. Sparn, F. Steglich, Observation of two distinct superconducting phases in CeCu_2Si_2 , *Science* 302 (2003) 2104–2107. doi:10.1126/science.1091648.
- [21] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, C. Paul, E. Scheidt, A. Gribanov, Y. Seropegin, H. Noël, M. Sigrist, P. Rogl, Heavy fermion superconductivity and magnetic order in noncentrosymmetric CePt_3Si , *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 027003. doi:10.1103/PhysRevLett.92.027003.
- [22] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki, T. Terashima, Pressure-induced superconductivity in noncentrosymmetric heavy-fermion CeRhSi_3 , *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 247004. doi:10.1103/PhysRevLett.95.247004.
- [23] I. Sugitani, Y. Okuda, H. Shishido, T. Yamada, A. Thamizhavel, E. Yamamoto, T. D. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, R. Settai, et al., Pressure-induced heavy-fermion superconductivity in antiferromagnet CeIrSi_3 without inversion symmetry, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75 (2006) 043703–043703. doi:10.1143/jpsj.75.043703.
- [24] M. Kenzelmann, T. Strässle, C. Niedermayer, M. Sigrist, B. Padmanabhan, M. Zolliker, A. Bianchi, R. Movshovich, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, et al., Coupled superconducting and magnetic order in CeCoIn_5 , *Science* 321 (2008) 1652–1654. doi:10.1126/science.1161818.
- [25] H. Hegger, C. Petrovic, E. Moshopoulou, M. Hundley, J. Sarrao, Z. Fisk, J. Thompson, Pressure-induced superconductivity in quasi-2D CeRhIn_5 , *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4986. doi:10.1103/PhysRevLett.84.4986.
- [26] M. Ohashi, G. Oomi, S. Koiwai, M. Hedo, Y. Uwatoko, Fermi-liquid instability of CeRh_2Si_2 near a pressure-induced quantum phase transition, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 144428. doi:10.1103/PhysRevB.68.144428.

-
- [27] K. Kim, N. Harrison, M. Jaime, G. Boebinger, J. Mydosh, Magnetic-Field-Induced Quantum Critical Point and Competing Order Parameters in URu_2Si_2 , *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 256401. doi:10.1103/PhysRevLett.91.256401.
- [28] O. Stockert, M. Enderle, H. v. Löhneysen, Magnetic fluctuations at a field-induced quantum phase transition, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 237203. doi:10.1103/PhysRevLett.99.237203.
- [29] P. Sun, F. Steglich, Nernst effect: Evidence of local Kondo scattering in heavy fermions, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 216408. doi:10.1103/PhysRevLett.110.216408.
- [30] F. Lévy, I. Sheikin, B. Grenier, A. D. Huxley, Magnetic field-induced superconductivity in the ferromagnet URhGe , *Science* 309 (2005) 1343–1346. doi:10.1126/science.1115498.
- [31] O. Bernal, D. MacLaughlin, H. Lukefahr, B. Andraka, Copper NMR and thermodynamics of $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$: evidence for Kondo disorder, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 2023. doi:10.1103/PhysRevLett.75.2023.
- [32] E. Miranda, V. Dobrosavljević, G. Kotliar, Disorder-driven non-Fermi-liquid behavior in Kondo alloys, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 290. doi:10.1103/PhysRevLett.78.290.
- [33] A. C. Neto, G. Castilla, B. Jones, Non-Fermi liquid behavior and Griffiths phase in f -electron compounds, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 3531. doi:10.1103/PhysRevLett.81.3531.
- [34] C. Magen, P. Algarabel, L. Morellon, J. Araújo, C. Ritter, M. Ibarra, A. Pereira, J. Sousa, Observation of a Griffiths-like phase in the magnetocaloric compound $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 167201. doi:10.1103/PhysRevLett.96.167201.
- [35] S. Ubaid-Kassis, T. Vojta, A. Schroeder, Quantum Griffiths phase in the weak itinerant ferromagnetic alloy $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x$, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 066402. doi:10.1103/PhysRevLett.104.066402.
- [36] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, S. Y. Savrasov, Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 205101. doi:10.1103/PhysRevB.83.205101.
- [37] B. Yan, S.-C. Zhang, Topological materials, *Rep. Prog. Phys.* 75 (2012) 096501. doi:10.1088/0034-4885/75/9/096501.

- [38] M. Neupane, I. Belopolski, M. M. Hosen, D. S. Sanchez, R. Sankar, M. Szlawaska, S.-Y. Xu, K. Dimitri, N. Dhakal, P. Maldonado, et al., Observation of topological nodal fermion semimetal phase in ZrSiS, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 201104. doi:10.1103/PhysRevB.93.201104.
- [39] O. Pavlosiuk, D. Kaczorowski, X. Fabreges, A. Gukasov, P. Wiśniewski, Antiferromagnetism and superconductivity in the half-Heusler semimetal HoPdBi, *Sci. Rep.* 6 (2016) 18797. doi:10.1038/srep18797.
- [40] O. Pavlosiuk, M. Kleinert, P. Swatek, D. Kaczorowski, P. Wiśniewski, Fermi surface topology and magnetotransport in semimetallic LuSb, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10. doi:10.1038/s41598-017-12792-8.
- [41] B. Yan, C. Felser, Topological materials: Weyl semimetals, *Annu. Rev. Condens. Ma. P.* 8 (2017) 337–354. doi:10.1146/annurev-conmatphys-031016-025458.
- [42] W. Brzyska, Lantanowce i aktynowce, WNT, 1996.
- [43] A. C. Hewson, The Kondo problem to heavy fermions, Vol. 2, Cambridge university press, 1997.
- [44] A. Abrikosov, I. Khalatnikov, The theory of a Fermi liquid (the properties of liquid ^3He at low temperatures), *Rep. Prog. Phys.* 22 (1959) 329. doi:10.1088/0034-4885/22/1/310.
- [45] M. A. Ruderman, C. Kittel, Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99. doi:10.1103/PhysRev.96.99.
- [46] T. Kasuya, A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on Zener's model, *Prog. Theor. Phys.* 16 (1956) 45–57. doi:10.1143/PTP.16.45.
- [47] K. Yosida, Magnetic properties of Cu-Mn alloys, *Phys. Rev.* 106 (1957) 893. doi:10.1103/PhysRev.106.893.
- [48] J. Kondo, Resistance minimum in dilute magnetic alloys, *Prog. Theor. Phys.* 32 (1964) 37–49. doi:10.1143/PTP.32.37.
- [49] P. W. Anderson, Localized magnetic states in metals, *Phys. Rev.* 124 (1961) 41. doi:10.1103/PhysRev.124.41.
- [50] J. R. Schrieffer, P. A. Wolff, Relation between the Anderson and Kondo hamiltonians, *Phys. Rev.* 149 (1966) 491. doi:10.1103/PhysRev.149.491.

-
- [51] S. Doniach, The Kondo lattice and weak antiferromagnetism, *Physica B+ C* 91 (1977) 231–234. doi:10.1016/0378-4363(77)90190-5.
- [52] J. A. Hertz, Quantum critical phenomena, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 1165. doi:10.1103/PhysRevB.14.1165.
- [53] P. Gegenwart, C. Langhammer, C. Geibel, R. Helfrich, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich, R. Horn, L. Donnevert, A. Link, et al., Breakup of heavy fermions on the brink of “phase A” in CeCu_2Si_2 , *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1501. doi:10.1103/PhysRevLett.81.1501.
- [54] O. Stockert, E. Faulhaber, G. Zwirgagl, N. Stüßer, H. Jeevan, M. Deppe, R. Borth, R. Kückler, M. Loewenhaupt, C. Geibel, et al., Nature of the A phase in CeCu_2Si_2 , *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 136401. doi:10.1103/PhysRevLett.92.136401.
- [55] A. Schröder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, H. Löhneysen, E. Bucher, R. Ramazashvili, P. Coleman, Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals, *Nature* 407 (2000) 351–355. doi:10.1038/35030039.
- [56] T. Park, V. Sidorov, F. Ronning, J.-X. Zhu, Y. Tokiwa, H. Lee, E. Bauer, R. Movshovich, J. Sarrao, J. Thompson, Isotropic quantum scattering and unconventional superconductivity, *Nature* 456 (2008) 366–368. doi:10.1038/nature07431.
- [57] S. Friedemann, T. Westerkamp, M. Brando, N. Oeschler, S. Wirth, P. Gegenwart, C. Krellner, C. Geibel, F. Steglich, Detaching the antiferromagnetic quantum critical point from the Fermi-surface reconstruction in YbRh_2Si_2 , *Nature Phys.* 5 (2009) 465–469. doi:10.1038/nphys1299.
- [58] L. Landau, The theory of a Fermi liquid, *Sov. Phys. JETP* 3 (1957) 920.
- [59] F. Steglich, J. Aarts, C. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CeCu_2Si_2 , *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1892. doi:10.1103/PhysRevLett.43.1892.
- [60] S. G. Stewart, Heavy-fermion systems, *Rev. Mod. Phys.* 56 (1984) 755. doi:10.1103/RevModPhys.56.755.
- [61] G. Stewart, Non-Fermi-liquid behavior in *d*- and *f*-electron metals, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 797. doi:10.1103/RevModPhys.73.797.

- [62] M. B. Maple, R. E. Baumbach, N. P. Butch, J. J. Hamlin, M. Janoschek, Non-Fermi liquid regimes and superconductivity in the low temperature phase diagrams of strongly correlated d - and f -electron materials, *J. Low Temp. Phys.* 161 (2010) 4–54. doi:10.1007/s10909-010-0212-5.
- [63] A. Szewczyk, H. Szymczak, R. Puźniak, A. Wiśniewski, *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.
- [64] K. Stevens, Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 209. doi:10.1088/0370-1298/65/3/308.
- [65] A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications*, CRC Press, 2003.
- [66] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr, Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494. doi:10.1103/PhysRevLett.78.4494.
- [67] T. Greytak, R. Johnson, D. Paulson, J. Wheatley, Heat flow in the extraordinary phases of liquid ^3He , *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973) 452. doi:10.1103/PhysRevLett.31.452.
- [68] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr, Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 44–56. doi:10.1016/S0304-8853(99)00397-2.
- [69] K. A. Gschneidner Jr, V. Pecharsky, A. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1479. doi:10.1088/0034-4885/68/6/R04.
- [70] T. Toliński, K. Synoradzki, Specific heat and magnetocaloric effect of the Mn_5Ge_3 ferromagnet, *Intermetallics* 47 (2014) 1–5. doi:10.1016/j.intermet.2013.12.005.
- [71] D. Das, T. Gruner, H. Pfau, U. Paramanik, U. Burkhardt, C. Geibel, Z. Hossain, Heavy fermion and kondo lattice behavior in the itinerant ferromagnet CeCrGe_3 , *J. Phys.: Condens. Mat.* 26 (2014) 106001. doi:10.1088/0953-8984/26/10/106001.
- [72] D. Das, S. Nandi, I. da Silva, D. Adroja, Z. Hossain, Neutron diffraction study on heavy-fermion compound CeCrGe_3 , *Phys. Rev. B* 94 (2016) 174415. doi:10.1103/PhysRevB.94.174415.

- [73] K. Synoradzki, D. Das, A. Frackowiak, D. Szymański, P. Skokowski, D. Kaczorowski, Study on magnetocaloric and thermoelectric application potential of ferromagnetic compound CeCrGe_3 , *J. Appl. Phys* 126 (2019) 075114. doi:10.1063/1.5107450.
- [74] P. Manfrinetti, S. Dhar, R. Kulkarni, A. Morozkin, Crystal structure and the magnetic properties of CeTiGe_3 , *Solid State Commun.* 135 (2005) 444–448. doi:10.1016/j.ssc.2005.05.026.
- [75] U. S. Kaluarachchi, V. Taufour, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, Quantum tricritical point in the temperature-pressure-magnetic field phase diagram of CeTiGe_3 , *Phys. Rev. B* 97 (2018) 045139. doi:10.1103/PhysRevB.97.045139.
- [76] A. Pikul, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Czopnik, H. Michor, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl, Y. Grin, Kondo behavior in antiferromagnetic CeNiGe_3 , *Phys. Rev. B* 67 (2003) 224417. doi:10.1103/PhysRevB.67.224417.
- [77] M. Nakashima, K. Tabata, A. Thamizhavel, T. Kobayashi, M. Hedo, Y. Uwatoko, K. Shimizu, R. Settai, Y. -Onuki, High-pressure effect on the electronic state in CeNiGe_3 : Pressure-induced superconductivity, *J. Phys.: Condens. Mat.* 16 (2004) L255. doi:10.1088/0953-8984/16/20/L01.
- [78] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Cryst.* 41 (2008) 653–658. doi:10.1107/S0021889808012016.
- [79] T. Kawai, M. Nakashima, Y. Okuda, H. Shishido, T. Shimoda, T. D. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, M. Hedo, Y. Uwatoko, et al., Pressure Effect of Electronic States in Antiferromagnets CeTX_3 (T : Transition Metal, X : Si and Ge), *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 (Suppl. A) (2007) 166–167. doi:10.1143/jpsj.77.064716.
- [80] F. Honda, I. Bonalde, K. Shimizu, S. Yoshiuchi, Y. Hirose, T. Nakamura, R. Settai, Y. -Onuki, Pressure-induced superconductivity and large upper critical field in the noncentrosymmetric antiferromagnet CeIrGe_3 , *Phys. Rev. B* 81 (2010) 140507. doi:10.1103/PhysRevB.81.140507.
- [81] H. Wang, J. Guo, E. D. Bauer, V. A. Sidorov, H. Zhao, J. Zhang, Y. Zhou, Z. Wang, S. Cai, K. Yang, et al., Superconductivity in pressurized CeRhGe_3 and related noncentrosymmetric compounds, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 064514. doi:10.1103/PhysRevB.97.064514.

- [82] R. Settai, I. Sugitani, Y. Okuda, A. Thamizhavel, M. Nakashima, Y. -Onuki, H. Harima, Pressure-induced superconductivity in CeCoGe_3 without inversion symmetry, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 844–846. doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.717.
- [83] Y. Okuda, I. Sugitani, H. Shishido, T. Yamada, A. Thamizhavel, E. Yamamoto, T. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, R. Settai, et al., Magnetic and superconducting properties of CeIrSi_3 and CeIrGe_3 without inversion symmetry, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 563–565. doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.151.
- [84] T. Kawai, H. Muranaka, M.-A. Measson, T. Shimoda, Y. Doi, T. D. Matsuda, Y. Haga, G. Knebel, G. Lapertot, D. Aoki, et al., Magnetic and superconducting properties of CeTX_3 (T : transition metal and X : Si and Ge) with non-centrosymmetric crystal structure, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) 064716–064716. doi:10.1143/JPSJ.77.064716.
- [85] R. Settai, Y. Miyauchi, T. Takeuchi, F. Lévy, I. Sheikin, Y. Onuki, Huge upper critical field and electronic instability in pressure-induced superconductor CeIrSi_3 without inversion symmetry in the crystal structure, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) 073705–073705. doi:10.1143/jpsj.77.073705.
- [86] Y. Tada, N. Kawakami, S. Fujimoto, Colossal enhancement of upper critical fields in noncentrosymmetric heavy fermion superconductors near quantum criticality: CeRhSi_3 and CeIrSi_3 , *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 267006. doi:10.1103/PhysRevLett.101.267006.
- [87] Y. Tada, N. Kawakami, S. Fujimoto, Spin fluctuations and superconductivity in noncentrosymmetric heavy fermion systems CeRhSi_3 and CeIrSi_3 , *Phys. Rev. B* 81 (2010) 104506. doi:10.1103/PhysRevB.81.104506.
- [88] T. Shimoda, Y. Okuda, Y. Takeda, Y. Ida, Y. Miyauchi, T. Kawai, T. Fujie, I. Sugitani, A. Thamizhavel, T. Matsuda, et al., Magnetic and electronic properties in CeTSi_3 and CeTGe_3 (T : transition metal), *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 308–309. doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.055.
- [89] H. Iida, Y. Kadota, M. Kogure, T. Sugawara, H. Aoki, N. Kimura, Fermi Surface Properties and Antisymmetric Spin–Orbit Coupling in Noncentrosymmetric CeCoSi_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.* 80 (2011) 083701. doi:10.1143/JPSJ.80.083701.

- [90] Y. Muro, D. Eom, N. Takeda, M. Ishikawa, Contrasting Kondo-Lattice Behavior in CeTSi_3 and CeTGe_3 ($T = \text{Rh}$ and Ir), *J. Phys. Soc. Jpn.* 67 (1998) 3601–3604. doi:10.1143/JPSJ.67.3601.
- [91] A. Hillier, D. Adroja, P. Manuel, V. Anand, J. Taylor, K. McEwen, B. Rainford, M. Koza, Muon spin relaxation and neutron scattering investigations of the noncentrosymmetric heavy-fermion antiferromagnet CeRhGe_3 , *Phys. Rev. B* 85 (2012) 134405. doi:10.1103/PhysRevB.85.134405.
- [92] N. Kimura, K. Ito, H. Aoki, S. Uji, T. Terashima, Extremely high upper critical magnetic field of the noncentrosymmetric heavy fermion superconductor CeRhSi_3 , *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 197001. doi:10.1103/PhysRevLett.98.197001.
- [93] N. Egetenmeyer, J. Gavilano, A. Maisuradze, S. Gerber, D. MacLaughlin, G. Seyfarth, D. Andreica, A. Desilets-Benoit, A. Bianchi, C. Baines, et al., Direct observation of the quantum critical point in heavy fermion CeRhSi_3 , *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 177204. doi:10.1103/PhysRevLett.108.177204.
- [94] M. Smidman, D. Adroja, E. Goremychkin, M. Lees, D. Paul, G. Balakrishnan, Evidence for a hybridization gap in noncentrosymmetric CeRuSi_3 , *Phys. Rev. B* 91 (2015) 064419. doi:10.1103/PhysRevB.91.064419.
- [95] T. Kawai, Y. Okuda, H. Shishido, A. Thamizhavel, T. D. Matsuda, Y. Haga, M. Nakashima, T. Takeuchi, M. Hedo, Y. Uwatoko, et al., Magnetic and electrical properties in CePtSi_3 without inversion symmetry in the crystal structure, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 (2007) 014710–014710. doi:10.1143/jpsj.76.014710.
- [96] D. Ueta, M. Yoshida, Y. Ikeda, Y. Liu, T. Hong, T. Masuda, H. Yoshizawa, Magnetic structure of a non-centrosymmetric CePtSi_3 , *AIP Advances* 8 (2018) 115006. doi:10.1063/1.5042736.
- [97] P. Haen, P. Lejay, B. Chevalier, B. Lloret, J. Etourneau, M. Sera, Low-temperature magnetic and electrical properties of the new ternary silicides LaMSi_3 and CeMSi_3 with $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}, \text{Os}$, *J. Less-Common. Met.* 110 (1985) 321–325. doi:10.1016/0022-5088(85)90339-X.
- [98] D. Ueta, Y. Ikeda, H. Yoshizawa, Weak ferromagnetism and multiple metamagnetic transitions in the non-centrosymmetric tetragonal compound CePdSi_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.* 85 (2016) 104703. doi:10.7566/JPSJ.85.104703.

- [99] O. Bednarchuk, D. Kaczorowski, Low-temperature physical properties of single-crystalline EuCoGe_3 and EuRhGe_3 , *Acta Phys. Pol. A* 127 (2015) 418–420. doi:10.12693/APhysPolA.127.418.
- [100] O. Bednarchuk, A. Gagor, D. Kaczorowski, Synthesis, crystal structure and physical properties of EuTGe_3 ($T = \text{Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt}$) single crystals, *J. Alloy. Compd.* 622 (2015) 432–439. doi:10.1016/j.jallcom.2014.10.087.
- [101] M. Kakihana, H. Akamine, K. Tomori, K. Nishimura, A. Teruya, A. Nakamura, F. Honda, D. Aoki, M. Nakashima, Y. Amako, et al., Superconducting, Fermi surface, and magnetic properties in SrTGe_3 and EuTGe_3 (T : Transition metal) with the Rashba-type tetragonal structure, *J. Alloy. Compd.* 694 (2017) 439–451. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.287.
- [102] Y. Utsumi, D. Kasinathan, P. Swatek, O. Bednarchuk, D. Kaczorowski, J. M. Ablett, J.-P. Rueff, Bulk electronic structure of non-centrosymmetric EuTGe_3 ($T = \text{Co, Ni, Rh, Ir}$) studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 115155. doi:10.1103/PhysRevB.97.115155.
- [103] F. Mulder, R. Thiel, K. Buschow, ^{155}Gd Mössbauer effect in several BaNiSn_3 -type compounds, *J. Alloy. Compd.* 216 (1994) 95–98. doi:10.1016/0925-8388(94)91048-0.
- [104] J. Hong, J. Kim, K. Lee, N. Lee, K. Jang, J.-G. Park, Y. Kwon, Non-Fermi-liquid behaviors in $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoSi}_3$, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 292–294. doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.048.
- [105] M.-a. Méasson, H. Muranaka, T. Kawai, Y. Ota, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, T. Takeuchi, K. Shimizu, F. Honda, et al., Magnetic properties of $R\text{CoGe}_3$ (R : Ce, Pr, and Nd) and strong anisotropy of the upper critical field in non-centrosymmetric compound CeCoGe_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 124713. doi:10.1143/JPSJ.78.124713.
- [106] M. Klicpera, P. Javorský, P. Čermák, A. Rudajevová, S. Daniš, T. Brunátová, I. Císařová, Crystal structure and its stability in CeCuAl_3 single crystal, *Intermetallics* 46 (2014) 126–130. doi:10.1016/j.intermet.2013.11.004.
- [107] M. Klicpera, P. Javorský, P. Čermák, A. Schneidewind, B. Ouladdiaf, M. Diviš, Neutron scattering study of magnetic order in single-crystalline

- CeCuAl₃, Phys. Rev. B 91 (2015) 224419. doi:10.1103/PhysRevB.91.224419.
- [108] D. Adroja, A. del Moral, C. de la Fuente, A. Fraile, E. Goremychkin, J. Taylor, A. Hillier, F. Fernandez-Alonso, Vibron Quasibound State in the Noncentrosymmetric Tetragonal Heavy-Fermion Compound CeCuAl₃, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 216402. doi:10.1103/PhysRevLett.108.216402.
- [109] H. Sugawara, S. Saha, T. Matsuda, Y. Aoki, H. Sato, J. Gavilano, H. Ott, Magnetic and transport properties in CeAuAl₃ single crystal, Physica B 259 (1999) 16–17. doi:10.1016/S0921-4526(98)00814-X.
- [110] D. Adroja, C. de la Fuente, A. Fraile, A. Hillier, A. Daoud-Aladine, W. Kockelmann, J. Taylor, M. Koza, E. Burzurí, F. Luis, et al., Muon spin rotation and neutron scattering study of the noncentrosymmetric tetragonal compound CeAuAl₃, Phys. Rev. B 91 (2015) 134425. doi:10.1103/PhysRevB.91.134425.
- [111] C. Franz, A. Senyshyn, A. Regnat, C. Duvinage, R. Schönmann, A. Bauer, Y. Prots, L. Akselrud, V. Hlukhyy, V. Baran, et al., Single crystal growth of CeTAl₃ ($T = \text{Cu, Ag, Au, Pd and Pt}$), J. Alloy. Compd. 688 (2016) 978–986. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.071.
- [112] S. Mock, C. Pfeleiderer, H. v. Löhneysen, Low-Temperature Properties of CeTAl₃ ($T = \text{Au, Cu, Pt}$) and CeAuGa₃, J. Low Temp. Phys. 115 (1999) 1–14. doi:10.1023/A:1021838628126.
- [113] A. Thamizhavel, T. Takeuchi, T. D Matsuda, Y. Haga, K. Sugiyama, R. Settai, Y. -Onuki, Unique magnetic phases in an antiferromagnet CeCoGe₃, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 1858–1864. doi:10.1143/JPSJ.74.1858.
- [114] K. Kanai, T. Terashima, D. Eom, M. Ishikawa, S. Shin, Observation of the coherence transition into a collective dense kondo state by resonant inverse photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B 60 (1999) R9900. doi:10.1103/PhysRevB.60.R9900.
- [115] M. Smidman, D. Adroja, A. Hillier, L. Chapon, J. Taylor, V. Anand, R. P. Singh, M. Lees, E. Goremychkin, M. Koza, et al., Neutron scattering and muon spin relaxation measurements of the noncentrosymmetric antiferromagnet CeCoGe₃, Phys. Rev. B 88 (2013) 134416. doi:10.1103/PhysRevB.88.134416.

-
- [116] M. Mizoo, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, Low pressure phase diagram of CeCoGe_3 , *J. Phys.: Conf. Ser.* 273 (2011) 012009. doi:10.1088/1742-6596/273/1/012009.
- [117] M. A. Continentino, S. N. de Medeiros, M. Orlando, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovitch, Anisotropic quantum critical behavior in $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 012404. doi:10.1103/PhysRevB.64.012404.
- [118] V. Krishnamurthy, K. Nagamine, I. Watanabe, K. Nishiyama, S. Ohira, M. Ishikawa, D. Eom, T. Ishikawa, T. Briere, Non-Fermi-Liquid Spin Dynamics in $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$ for $x = 1.2$ and 1.5 , *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 046402. doi:10.1103/PhysRevLett.88.046402.
- [119] J. Larrea J, J. Teyssier, H. Rønnow, K.-A. Lorenzer, S. Paschen, High pressure electrical resistivity and specific heat of the heavy fermion compound $\text{CeCoGe}_{2.2}\text{Si}_{0.8}$: Part of Special Issue on Quantum Criticality and Novel Phases, *Phys. Status Solidi B* 250 (2013) 511–514. doi:10.1002/pssb.201200761.
- [120] H. Yamamoto, H. Sawa, M. Ishikawa, A new nonmagnetic heavy-electron compound, CeFeGe_3 , *Phys. Lett. A* 196 (1994) 83–86. doi:10.1016/0375-9601(94)91048-0.
- [121] E. Chigo-Anota, A. Flores-Riveros, J. Rivas-Silva, LSDA+U approximation-based analysis of the electronic structure of CeFeGe_3 , *Int. J. Mod. Phys. B* 20 (2006) 287–301. doi:10.1142/S0217979206033243.
- [122] S. De Medeiros, S. Bud'ko, M. Fontes, M. Continentino, E. Baggio-Saitovitch, Phase diagram of $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Ge}_3$: from complex magnetic ordering to a non-magnetic Fermi liquid, *J. Magn. Magn. Mater.* 226 (2001) 152–154. doi:10.1016/S0304-8853(00)00653-3.
- [123] X.-B. Xia, B. Shen, M. Smidman, Y. Chen, H. Lee, H.-Q. Yuan, Tuning the Heavy Fermion State of CeFeGe_3 by Ru Doping, *Chinese Phys. Lett.* 35 (2018) 067102. doi:10.1088/0256-307X/35/6/067102.
- [124] T. Kawai, H. Muranaka, T. Endo, N. D. Dung, Y. Doi, S. Ikeda, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Harima, R. Settai, et al., Split Fermi surface properties of LaTGe_3 (T : transition metal) and PrCoGe_3 with the non-centrosymmetric crystal structure, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) 064717–064717. doi:10.1143/jpsj.77.064717.

- [125] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* 192 (1993) 55–69. doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [126] H. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S00218898690006558.
- [127] K. Koepernik, H. Eschrig, Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1743. doi:10.1103/PhysRevB.59.1743.
- [128] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [129] J. Yeh, I. Lindau, Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$, *Atom. Data Nucl. Data* 32 (1985) 1–155. doi:10.1016/0092-640X(85)90016-6.
- [130] Schemat budowy układu IN4 w ILL Grenoble, <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/in4c/description/instrument-layout/>.
- [131] D. Richard, M. Ferrand, G. Kearley, Analysis and visualisation of neutron-scattering data, *J. Neutron Res.* 4 (1996) 33–39. doi:10.1080/10238169608200065.
- [132] P. Skokowski, K. Synoradzki, M. Werwiński, A. Bajorek, G. Chelkowska, T. Toliński, Electronic structure of $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ studied by X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculations, *J. Alloy. Compd.* 787 (2019) 744–750. doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.056.
- [133] P. Skokowski, K. Synoradzki, T. Toliński, Comprehensive studies of the transformation between antiferromagnetic CeCoGe_3 and heavy fermion CeFeGe_3 compounds, *J. Alloy. Compd.* 810 (2019) 151850. doi:10.1016/j.jallcom.2019.151850.
- [134] V. Pecharsky, O.-B. Hyun, K. Gschneidner Jr, Unusual magnetic properties of the heavy-fermion compound CeCoGe_3 , *Phys. Rev. B* 47 (1993) 11839. doi:10.1103/PhysRevB.47.11839.
- [135] L. Vegard, Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome, *Z. Phys.* 5 (1921) 17–26. doi:10.1007/BF01349680.

-
- [136] G. Liang, M. Croft, Ce-valence instability in the antiferromagnetic and ferromagnetic host series $\text{CeMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 361. doi:10.1103/PhysRevB.40.361.
- [137] T. Toliński, K. Synoradzki, M. Koterlyn, G. Koterlyn, R. Yasnitskii, Competing energy scales in the compounds $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_2(\text{Si}_2)$, *J. Alloy. Compd.* 580 (2013) 512–516. doi:10.1016/j.jallcom.2013.06.080.
- [138] D. Bardos, Mean magnetic moments in bcc Fe–Co alloys, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1371–1372. doi:10.1063/1.1657673.
- [139] K. Schwarz, D. R. Salahub, Band theory for the magnetic moment in the bcc Fe–Co alloy, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 3427. doi:10.1103/PhysRevB.25.3427.
- [140] B. Banerjee, On a generalised approach to first and second order magnetic transitions, *Phys. Lett.* 12 (1964) 16–17. doi:10.1016/0031-9163(64)91158-8.
- [141] T. Toliński, M. Falkowski, K. Synoradzki, A. Hoser, N. Stüßer, Magnetocaloric effect in the ferromagnetic GdNi_4M ($M = \text{Al}, \text{Si}$) and antiferromagnetic NdNiAl_4 compounds, *J. Alloy. Compd.* 523 (2012) 43–48. doi:10.1016/j.jallcom.2012.01.156.
- [142] J. W. Kim, J. Callaway, D. Chen, Magnetic-field dependence of the specific heat of a heavy-fermion system, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2890. doi:10.1103/PhysRevB.47.2890.
- [143] T. Toliński, A. Kowalczyk, M. Reiffers, E. Gažo, M. Zapotokova, J. Kovač, G. Chełkowska, XPS and thermomagnetic characterization of the CeNi_4Cr compound, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1121–1124. doi:10.1016/j.jmmm.2008.10.025.
- [144] N. Andrei, K. Furuya, J. Lowenstein, Solution of the Kondo problem, *Rev. Mod. Phys.* 55 (1983) 331. doi:10.1103/RevModPhys.55.331.
- [145] P. Skokowski, K. Synoradzki, T. Toliński, Magnetoresistance of the $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ alloys, *Acta Phys. Pol. A* 10 (2017) 1000–1002. doi:10.12693/APhysPolA.131.1000.
- [146] D. Gnida, Electronic Griffiths phase and quantum interference in disordered heavy-fermion systems, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 081112. doi:10.1103/PhysRevB.97.081112.

- [147] A. Nigam, S. Roy, G. Chandra, Ferromagnetic-to-antiferromagnetic transition in UCu_2Ge_2 : Magnetoresistance study, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 1127. doi:10.1103/PhysRevB.49.1127.
- [148] Y. Nakajima, H. Shishido, H. Nakai, T. Shibauchi, M. Hedo, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, R. Settai, Y. Onuki, H. Kontani, et al., Magneto-transport properties governed by antiferromagnetic fluctuations in the heavy-fermion superconductor CeIrIn_5 , *Phys. Rev. B* 77 (2008) 214504. doi:10.1103/PhysRevB.77.214504.
- [149] C. Gayner, K. K. Kar, Recent advances in thermoelectric materials, *Prog. Mater. Sci.* 83 (2016) 330–382. doi:10.1016/j.pmatsci.2016.07.002.
- [150] T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J. P. Heremans, J. G. Snyder, X. Zhao, Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1605884. doi:10.1002/adma.201605884.
- [151] G. Tan, L.-D. Zhao, M. G. Kanatzidis, Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 12123–12149. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00255.
- [152] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [153] J. A. McLeod, A. Buling, R. Green, T. Boyko, N. Skorikov, E. Kurmaev, M. Neumann, L. Finkelstein, N. Ni, A. Thaler, et al., Effect of $3d$ doping on the electronic structure of BaFe_2As_2 , *J. Phys.: Condens. Mat.* 24 (2012) 215501. doi:10.1088/0953-8984/24/21/215501.
- [154] O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Electron spectroscopies for Ce compounds in the impurity model, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 4315. doi:10.1103/PhysRevB.28.4315.
- [155] D. Shirley, Sensitivity factors in the determination of elements by X-ray photoelectron spectroscopy, *Phys Rev B* 5 (1975) 4709–4716.
- [156] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, Kondo-insulating state in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ as a function of carrier number, *Physica B* 404 (2009) 2969–2971. doi:10.1016/j.physb.2009.07.019.

- [157] T. Toliński, G. Chełkowska, M. Falkowski, A. Kowalczyk, X-ray photoemission and magnetometric studies of valence changes in $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Ga}$, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 1678–1681. doi:10.1016/j.jmmm.2011.01.036.
- [158] K. Synoradzki, T. Toliński, G. Chełkowska, A. Bajorek, M. Zapotoková, M. Reiffers, A. Hoser, X-ray photoemission, calorimetric, and electrical transport properties of $\text{CeCu}_4\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}$, *J. Alloy. Compd.* 601 (2014) 43–49. doi:10.1016/j.jallcom.2014.02.117.
- [159] T. Toliński, K. Synoradzki, A. Bajorek, G. Chełkowska, M. Koterlyn, G. Koterlyn, R. Yasnitskii, Influence of chemical composition on the X-ray photoemission, thermopower, specific heat, and magnetic properties of $\text{CeNi}_2(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$, *Appl. Phys. A* 123 (2017) 408. doi:10.1007/s00339-017-1017-z.
- [160] T. Jeong, Electronic structure and magnetism of CeCoGe_3 , *Solid State Commun.* 141 (2007) 316–319. doi:10.1016/j.ssc.2006.11.018.
- [161] R. S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833–1840. doi:10.1063/1.1740588.
- [162] V. Hinkov, D. Haug, B. Fauqué, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, C. Bernhard, C. Lin, B. Keimer, Electronic liquid crystal state in the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$, *Science* 319 (2008) 597–600. doi:10.1126/science.1152309.
- [163] J. Arndt, O. Stockert, K. Schmalzl, E. Faulhaber, H. S. Jeevan, C. Geibel, W. Schmidt, M. Loewenhaupt, F. Steglich, Spin fluctuations in normal state CeCu_2Si_2 on approaching the quantum critical point, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 246401. doi:10.1103/PhysRevLett.106.246401.
- [164] M. A. McGuire, V. O. Garlea, Short-and long-range magnetic order in LaMnAsO , *Phys. Rev. B* 93 (2016) 054404. doi:10.1103/PhysRevB.93.054404.
- [165] A. Tari, The specific heat of matter at low temperatures, Imperial Coll., 2003.
- [166] F. C. Ragel, P. d. V. du Plessis, Transition from dense Kondo to the intermediate-valence regime in the $\text{Ce}(\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Si}_2$ alloys, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 2647. doi:10.1088/0953-8984/16/15/016.

- [167] K. Gschneidner Jr, G. Vineyard, Departures from Vegard's law, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 3444–3450. doi:10.1063/1.1702427.
- [168] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, Vegard's law, *Phys. Rev. A* 43 (1991) 3161. doi:10.1103/PhysRevA.43.3161.
- [169] E. Sampathkumaran, I. Das, Magnetic behaviour of the alloys $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{FeGe}_3$, *Physica B* 223 (1996) 310–312. doi:10.1016/0921-4526(96)00108-1.
- [170] A. Ślebarski, W. Głogowski, A. Jezierski, J. Deniszczuk, A. Czopnik, A. Zygmunt, Electronic structure and magnetic properties of CePdSb and $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{PdSb}$, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 184429. doi:10.1103/PhysRevB.70.184429.
- [171] M. Falkowski, A. Kowalczyk, T. Toliński, Heat capacity of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$ Kondo alloys, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 6135–6138. doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.165.
- [172] A. Kowalczyk, M. Falkowski, T. Toliński, Specific heat of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_4$ compounds, *Intermetallics* 19 (2011) 970–973. doi:10.1016/j.intermet.2011.02.019.
- [173] A. P. Pikul, U. Stockert, A. Steppke, T. Cichorek, S. Hartmann, N. Caroca-Canales, N. Oeschler, M. Brando, C. Geibel, F. Steglich, Single-ion Kondo scaling of the coherent Fermi liquid regime in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2\text{Ge}_2$, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 066405. doi:10.1103/PhysRevLett.108.066405.
- [174] A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, Electronic structure and low-temperature study of the $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 075123. doi:10.1103/PhysRevB.90.075123.
- [175] A. K. Bashir, M. B. T. Tchokonté, D. Britz, B. Sondezi, A. M. Strydom, D. Kaczorowski, Electrical and thermal transport properties of the alloy system $(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x)\text{Cu}_4\text{In}$, *J. Phys. Conf. Ser.* 592 (2015) 012004. doi:10.1088/1742-6596/592/1/012004.
- [176] T. Toliński, K. Synoradzki, Spin-glass behavior in $\text{CeCu}_x\text{Ni}_{4-x}\text{Mn}$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ni}_4\text{Mn}$ compounds, *Intermetallics* 19 (2011) 62–67. doi:10.1016/j.intermet.2010.09.007.
- [177] C. Rotundu, K. Ingersent, B. Andraka, Crystalline electric field contribution to the magnetoresistance of $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 104504. doi:10.1103/PhysRevB.75.104504.

- [178] C. Mazumdar, A. Nigam, R. Nagarajan, C. Godart, L. Gupta, B. Padalia, G. Chandra, R. Vijayaraghavan, Positive giant magnetoresistance in antiferromagnetic $RE_2Ni_3Si_5$ ($RE = Tb, Sm, Nd$), Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 3647–3649. doi:10.1063/1.115758.
- [179] V. Anand, Z. Hossain, C. Geibel, Magnetic and transport properties of $PrTGe_3$ ($T = Ni, Rh$), Solid State Commun. 146 (2008) 335–339. doi:10.1016/j.ssc.2008.02.023.
- [180] A. Das, A. Nigam, Resistivity and magnetoresistance studies on $RCoGe_3$ ($R = La, Ce$) compounds, J. Phys.: Condens. Mat. 12 (2000) 1315. doi:10.1088/0953-8984/12/7/314.
- [181] A. Ohta, T. Fujioka, H. Murakami, S. Higashi, S. Miyazaki, X-ray photoelectron spectroscopy study of interfacial reactions between metal and ultrathin Ge oxide, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (10S) (2011) 10PE01. doi:10.1143/JJAP.50.10PE01.
- [182] Y. Baer, R. Hauger, C. Zürcher, M. Campagna, G. Wertheim, X-ray photoemission study of Ce-pnictides, Phys. Rev. B 18 (1978) 4433. doi:10.1103/PhysRevB.18.4433.
- [183] S. Lütkehoff, M. Neumann, A. Ślebarski, 3d and 4d X-ray-photoelectron spectra of Pr under gradual oxidation, Phys. Rev. B 52 (1995) 13808. doi:10.1103/PhysRevB.52.13808.
- [184] A. Ślebarski, M. Neumann, S. Mähl, Electronic structure of Pr in $PdPr_{0.014}$, Phys. Rev. B 51 (1995) 11113. doi:10.1103/PhysRevB.51.11113.
- [185] A. Ślebarski, A. Jezierski, A. Zygmunt, M. Neumann, S. Mähl, G. Borstel, The crystallographic, magnetic and electronic properties of RM_2X_2 ($R = La, Ce, Pr$; $M = Cu, Ni$; $X = Sn, Sb$), J. Magn. Magn. Mater. 159 (1996) 179–191. doi:10.1016/0304-8853(95)00645-1.
- [186] S. Tougaard, P. Sigmund, Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids, Phys. Rev. B 25 (1982) 4452. doi:10.1103/PhysRevB.25.4452.
- [187] A. Yamasaki, S. Imada, A. Sekiyama, M. Tsunekawa, C. Dallera, L. Braticovich, T.-L. Lee, H. Sugawara, H. Sato, R. Settai, et al., Bulk-sensitive photoemission spectroscopy for heavy-fermion Pr compounds using hard X-ray, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 2045–2051. doi:10.1143/JPSJ.74.2045.

-
- [188] B. Penc, D. Kaczorowski, A. Szytuła, A. Winiarski, A. Zarzycki, Magnetic properties and electronic structure of $R_3T_4X_4$ compounds ($R = \text{Pr, Nd}$; $T = \text{Cu, Ag}$; $X = \text{Ge, Sn}$), *Intermetallics* 15 (2007) 1489–1496. doi:10.1016/j.intermet.2007.05.010.
- [189] L. V. Pourovskii, P. Hansmann, M. Ferrero, A. Georges, Theoretical prediction and spectroscopic fingerprints of an orbital transition in CeCu_2Si_2 , *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 106407. doi:10.1103/PhysRevLett.112.106407.
- [190] J.-P. Rueff, J. Ablett, F. Strigari, M. Deppe, M. Haverkort, L. Tjeng, A. Severing, Absence of orbital rotation in superconducting CeCu_2Ge_2 , *Phys. Rev. B* 91 (2015) 201108. doi:10.1103/PhysRevB.91.201108.
- [191] M. Feig, M. Nicklas, M. Bobnar, W. Schnelle, U. Schwarz, A. Leithe-Jasper, C. Hennig, R. Gumeniuk, Superconductivity and magnetism in noncentrosymmetric LaPtGe_3 and CePtGe_3 , *Phys. Rev. B* 98 (2018) 184516. doi:10.1103/PhysRevB.98.184516.
- [192] D. Eom, M. Ishikawa, J. Kitagawa, N. Takeda, Suppression of Antiferromagnetism by Kondo Effect and Quantum Critical Behavior in $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 3$), *J. Phys. Soc. Jpn.* 67 (1998) 2495–2500. doi:10.1143/JPSJ.67.2495.

Spis rysunków

- 1.1 Ilustracja przedstawiająca serie $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ w odniesieniu do związków wyjściowych. . . . 3
- 2.1 Schematyczna ilustracja przedstawiająca oddziaływanie RKKY. (a) Zlokalizowane elektrony f oddziałują ze sobą poprzez elektrony przewodnictwa. (b) Wartości całki wymiany J_{RKKY} w funkcji odległości pomiędzy dwoma oddziałującymi ze sobą jonami. Niebieskie strzałki wskazują obszary występowania ustawienia antyferromagnetycznego momentów magnetycznych, czerwone ustawienia ferromagnetycznego. 9
- 2.2 Schematyczna ilustracja formowania się singletów Kondo. (a) Zlokalizowany elektron f jest otoczony przez chmurę elektronów przewodnictwa z przeciwnym spinem. (b) Periodyczna sieć singletów Kondo formująca sieć Kondo. 10
- 2.3 Diagram Doniacha dla układów ciężkofermionowych. w miejscu przecięcia się linii T_{RKKY} (czerwona) oraz T_{K} (niebieska) występuje kwantowy punkt krytyczny. w pobliżu QCP możliwe jest zaobserwowanie zachowania typu nielandauowskiej cieczy Fermiego (oznaczonej na rysunku jako NFL, ang. *non-Fermi liquid*). 11

2.4	Scenariusze występowania kwantowego punktu krytycznego. (a) Scenariusz fali gęstości spinowej – granica rekonstrukcji powierzchni Fermiego T^* przechodzi przez obszar uporządkowania magnetycznego. (b) Scenariusz typu <i>Kondo breakdown</i> – granica rekonstrukcji powierzchni Fermiego T^* przecina QCP i rozdziela obszar z dominacją oddziaływania Kondo, który charakteryzuje się dużą powierzchnią Fermiego od obszaru z dominacją oddziaływania RKKY z małą powierzchnią Fermiego.	12
3.1	Ilustracja struktury krystalicznej typu BaAl_4 (grupa przestrzenna $I4/mmm$) i jej pochodnych: ThCr_2Si_2 (grupa przestrzenna $I4/mmm$), CaBe_2Ge_2 (grupa przestrzenna $P4/nmm$) oraz BaNiSn_3 (grupa przestrzenna $I4mm$). Rysunki wykonano przy pomocy programu VESTA [78].	20
3.2	Rezultaty literaturowe dla związku CeCoGe_3 : (a) podatność magnetyczna w funkcji temperatury, (b) izotermy namagnesowania w funkcji pola magnetycznego, (c) diagram fazowy w funkcji ciśnienia oraz (d) diagram fazowy układu $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$. Zaczepnięte z referencji: (a), (b) [113], (c) [79] oraz (d) [114]. . .	23
3.3	Struktura magnetyczna związku CeCoGe_3 w temperaturze 14 K (lewy panel) i 2 K (prawy panel). Odtworzone na podstawie referencji [115].	24
3.4	Rezultaty literaturowe dla związku CeFeGe_3 : (a) ciepło właściwe w funkcji temperatury, (b) zależność C_p/T w funkcji temperatury (wyznaczenie współczynnika γ), (c) zależność ρ_{mag} w funkcji T^2 (wyznaczenie parametru ρ_0) oraz (d) opór elektryczny w funkcji temperatury. Zaczepnięte z referencji [9].	25
3.5	Rezultaty literaturowe dla związku PrCoGe_3 : (a) opór elektryczny w funkcji temperatury, (b) porównanie zależności kątowej częstotliwości dHvA dla PrCoGe_3 i LaCoGe_3 , (c) ciepło właściwe w funkcji temperatury oraz (d) podatność magnetyczna w funkcji temperatury. Zaczepnięte z referencji: (a), (b) [124], (c), (d) [105].	27
4.1	Schemat budowy układu IN4 w ILL Grenoble. Rysunek zaczepnięty z referencji [130].	38

5.1	Przykładowy dyfraktogram dla próbki $x = 0.4$. Szara linia przedstawia różnicę między uzyskanymi wynikami eksperymentalnymi a krzywą teoretyczną. Podłużne linie oznaczają położenia refleksów Bragga. W nawiasach nad głównymi refleksami zostały podane ich wskaźniki Millera.	40
5.2	Wartości parametrów sieciowych, objętości komórki elementarnej i współczynnika c/a dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	41
5.3	Zależności podatności magnetycznej od temperatury dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ zmierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0.1$ T. Strzałkami zaznaczono zarejestrowane przejścia fazowe. Wstawki w rysunkach (e) i (f) przedstawiają odwrotności podatności magnetycznej wykreślone w funkcji temperatury T i linie dopasowania prawem Curie-Weissa.	44
5.4	Podatność magnetyczna w funkcji temperatury zmierzona w niskich temperaturach dla różnych wartości pola magnetycznego dla próbki $x = 0.5$ (a) oraz $x = 0.6$ (b).	46
5.5	Zależności namagnesowania od zewnętrznego pola magnetycznego dla próbek z $x = 0, 0.1, 0.3$ i 0.4 (a) oraz $x \geq 0.5$ (b) zmierzone w temperaturze 2 K	47
5.6	Schematyczna ilustracja przedstawiająca ustawienie momentów magnetycznych dla stopu z $x = 0.1$ w 14 K. Lewa część ilustracji odpowiada strukturze magnetycznej związku wyjściowego CeCoGe_3 , prawa stopu $\text{CeCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_3$	48
5.7	Schematyczna ilustracja przedstawiająca ustawienie momentów magnetycznych dla stopu z $x = 0.1$ w 2 K. Lewa część ilustracji odpowiada strukturze magnetycznej związku wyjściowego CeCoGe_3 , prawa stopu $\text{CeCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_3$	49
5.8	Krzywe Arrotta dla próbek z koncentracją $x = 0, 0.1, 0.3$ i 0.5	52
5.9	Zmiana entropii magnetycznej ΔS_M w funkcji temperatury dla próbek $x = 0, 0.1, 0.3$ i 0.5 . Pionowe przerywane linie na wykresach przedstawiają temperatury magnetycznych przejść fazowych uzyskane w oparciu o wyniki z podatności magnetycznej.	53
5.10	Wykresy zależności C_p/T od temperatury dla poszczególnych próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	54
5.11	Zależności oporu właściwego ρ (a) i ρ_{mag} (b) od temperatury dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	58

5.12	(a) Zależności magnetycznej części oporności elektrycznej od temperatury dopasowane równaniem 5.6 w najniższych temperaturach dla próbek z koncentracją $x \geq 0.6$. (b, c, d) Zależności magnetycznej części oporności elektrycznej od temperatury w różnych wartościach pola magnetycznego dla próbek z zawartością żelaza $x = 0.5$ (b), 0.6 (c) i 0.7 (d). Dla stopów $x = 0.6$ i 0.7 wyniki dla różnych wartości pola magnetycznego dopasowano zależnością potęgową 5.6.	60
5.13	Izotermy magnetooporu w funkcji wartości pola magnetycznego dla poszczególnych stopów z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	63
5.14	(a) Wartości współczynnika Seebecka S w funkcji temperatury dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. (b) Krzywe S/T w funkcji $\log T$ dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Linie ciągłe oznaczają dopasowania zależnością $S/T \sim \ln T/T_0$ dla stopów $x = 0.5, 0.6$ i 0.7	64
5.15	Widma XPS w zakresie energii wiązania $0 - 1400$ eV dla próbek z koncentracją $x = 0.5$ i 1.0	66
5.16	Widma Co $2p$ (a) i Fe $2p$ (b) dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	67
5.17	Widma Ge $2p$ (a) oraz Ge $3p$ i Ce $4d$ (b) dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	68
5.18	Widma Ge $3d$ (a) oraz Ce $3d$ (b) dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	69
5.19	Przykładowa analiza widma Ce $3d$ dla próbki z koncentracją Fe $x = 0.5$. Symbole oznaczają wyniki eksperymentalne, czarna ciągła linia przedstawia dopasowanie modelem Gunnarssona-Schönhammera, linie przerywane i kropkowane przedstawiają poszczególne wkłady pochodzące od stanów $4f^2$ i $4f^1$, szara ciągła linia reprezentuje tło otrzymane na podstawie modelu Shirleya.	70
5.20	Pasma walencyjne dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Pogrubiona linia przerywana obrazuje przesunięcie pików $3d$ i jego satelity w stronę poziomu Fermiego w funkcji koncentracji Fe.	71
5.21	Widma XPS pasma walencyjnego obliczone z uwzględnieniem potencjału PBE ($U = 0$ eV, $\delta = 0.3$ eV). (a) Porównanie wyników dla CeCoGe_3 , $\text{CeCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_3$ i CeFeGe_3 . (b, c, d) Najważniejsze wkłady od poszczególnych orbitali dla zbadanych materiałów.	72

5.22	Obliczone gęstości stanów z uwzględnieniem parametru $U = 6$ eV. (a) Porównanie DOS dla różnych wartości U dla związku CeFeGe_3 . (b) Porównanie wyników dla CeCoGe_3 , $\text{CeCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_3$ i CeFeGe_3 . (c, d) Najważniejsze wkłady od poszczególnych orbitali do całkowitych DOS.	73
5.23	Przekrój czynny na rozpraszanie neutronów w funkcji transferu energii zmierzony w temperaturze 50 K i dla długości fali neutronów 1.5 \AA dla związku CeCoGe_3 po odjęciu widma zmierzonego dla analogu LaCoGe_3	77
5.24	Przekroje czynne na rozpraszanie neutronów w funkcji transferu energii zmierzone w temperaturze 50 K (a) i 200 K (b) oraz dla długości fali neutronów 1.5 \AA dla stopu $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ i $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$	77
5.25	Dopasowanie wkładu Schottky'ego ciepła właściwego dla próbki $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$. Wstawka prezentuje dopasowanie dla związku CeFeGe_3	80
5.26	Dopasowanie odwrotności podatności magnetycznej modelem CEF dla związku CeCoGe_3 i dla stopu $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$ (wstawka).	81
5.27	Magnetyczny diagram fazowy dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Czerwone linie przedstawiają liniową ekstrapolację do 0 K dla temperatury T_1 wyznaczonej z podatności magnetycznej i ciepła właściwego. Otrzymano koncentracje krytyczne $x_c = 0.65$ dla podatności magnetycznej i $x_c = 0.58$ dla ciepła właściwego. . .	83
6.1	Przykładowy dyfraktogram dla próbki $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$. Szara linia przedstawia różnicę między uzyskanymi wynikami eksperymentalnymi a krzywą teoretyczną. Podłużne linie oznaczają położenia refleksów Bragga. W nawiasach nad głównymi refleksami zostały podane ich wskaźniki Millera.	86
6.2	Wartości parametrów sieciowych, objętości komórki elementarnej i współczynnika c/a dla serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	87
6.3	Zależności podatności magnetycznej od temperatury dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ zmierzone w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$. Strzałkami zaznaczono zarejestrowane przejścia fazowe. Wstawka na rysunku (d) przedstawia odwrotność podatności magnetycznej wykreśloną w funkcji temperatury i dopasowaną prawem Curie-Weissa.	90
6.4	Zależności namagnesowania od zewnętrznego pola magnetycznego dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ zmierzone w temperaturze 2 K.	91

6.5	Schematyczna ilustracja przedstawiająca ustawienie momentów magnetycznych dla stopu z $x = 0.2$ w 14 K. Lewa część ilustracji odpowiada strukturze magnetycznej związku wyjściowego CeCoGe_3 , prawa stopu $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$. Jony prazeodymu (czerwone) wstawione w pozycje $2a$ ceru w strukturze magnetycznej (dwa momenty magnetyczne są skierowane w górę i jeden w dół) powodują wzrost wkładu ferromagnetycznego ze względu na możliwość obsadzenia położeń ceru z momentami magnetycznymi skierowanymi w dół, których jest mniej niż tych skierowanych w górę.	92
6.6	Schematyczna ilustracja przedstawiająca ustawienie momentów magnetycznych dla stopu z $x = 0.2$ w 2 K. Lewa część ilustracji odpowiada strukturze magnetycznej związku wyjściowego CeCoGe_3 , prawa stopu $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$. Jony prazeodymu (czerwone) wstawione w pozycje $2a$ ceru w strukturze magnetycznej (dwa momenty magnetyczne są skierowane w górę i dwa w dół) powodują wzrost nieporządku magnetycznego ze względu na równe prawdopodobieństwo obsadzenia położenia ceru z momentem magnetycznym skierowanym w górę, jak i w dół.	93
6.7	Krzywe Arrotta dla próbki $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$ (a) oraz $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoGe}_3$ (b).	95
6.8	Zmiana entropii magnetycznej ΔS_M w funkcji temperatury dla próbek $x = 0.2$ (a) i 0.4 (b). Pionowe przerywane linie na wykresach przedstawiają temperatury magnetycznych przejść fazowych.	95
6.9	Wykresy zależności C_p/T od $\log T$ dla poszczególnych próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	97
6.10	Zależności oporu właściwego ρ od temperatury dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	99
6.11	Izotermy magnetooporu w funkcji wartości pola magnetycznego dla poszczególnych materiałów z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	100
6.12	(a) Wartości współczynnika Seebecka S w funkcji temperatury dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. (b) Krzywe S/T w funkcji $\log T$ dla materiałów z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	103
6.13	Widma XPS w zakresie energii wiązania $0 - 1400$ eV dla próbek z koncentracją $x = 0.4$ i 0.8 z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	104
6.14	Widma $\text{Co } 2p$ (a) i $\text{Ge } 2p$ (b) dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	105
6.15	(a) Widma $\text{Ge } 3p$, $\text{Pr } 4d$, $\text{Ce } 4d$ i $\text{Co } 3s$ dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. (b) Pasma walencyjne dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	106

- 6.16 Widma Ce 3*d* (a) i Pr 3*d* (b) dla próbek z $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. Przedstawiono przykładowe analizy dla materiałów $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoGe}_3$ (a) oraz $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoGe}_3$ (b). 107
- 6.17 Widma XPS pasma walencyjnego obliczone z uwzględnieniem potencjału PBE dla wartości $U = 6$ eV. (a) Porównanie wyników dla CeCoGe_3 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoGe}_3$ i PrCoGe_3 . (b, c, d) Najważniejsze wkłady od poszczególnych orbitali dla zbadanych materiałów. 109
- 6.18 Obliczone gęstości stanów dla CeCoGe_3 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoGe}_3$ i PrCoGe_3 z uwzględnieniem parametru $U = 6$ eV z polaryzacją spinową. Dla każdego z materiałów przedstawiono dla dwóch kanałów spinowych najważniejsze wkłady od poszczególnych orbitali do całkowitych DOS. 111
- 6.19 Magnetyczny diagram fazowy dla serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. Ciągłe linie przedstawiają liniową ekstrapolację do 0 K dla trzech temperatur przejść fazowych. Wyznaczone koncentracje krytyczne to: dla $T_1 - x_{c1} = 0.66$, dla $T_2 - x_{c2} = 0.6$ oraz dla $T_3 - x_{c3} = 0.53$. 113
- 6.20 Schematyczne przedstawienie wpływu zwiększania zawartości x na wartości $|JN(E_F)|$ w koncepcji diagramu Doniacha dla układów $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ 115

Spis tabel

2.1	Porównanie poszczególnych zależności fizycznych występujących zgodnie z opisem teorii FL i odbiegającej od niej NFL.	14
5.1	Wartości parametrów sieciowych dla próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	42
5.2	Dane otrzymane z dopasowania podatności magnetycznej prawem Curie-Weissa dla serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	45
5.3	Wartości współczynnika γ^* wyznaczone z równania 5.2 oraz wartości T_K wyznaczone z równania 5.3 dla próbek $x \geq 0.5$ z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$	57
5.4	Parametry dopasowania wyników magnetycznej części oporności elektrycznej równaniem 5.6 dla próbek $x \geq 0.6$	61
5.5	Parametry dopasowania wyników magnetycznej części oporności elektrycznej równaniem 5.6 dla próbek $x = 0.6$ i 0.7 dla różnych wartości pola magnetycznego.	62
5.6	Analiza transferu ładunku dla związków CeCoGe_3 i CeFeGe_3 obliczona dla $U = 0$ i 6 eV. Dla pozycji Ge(2) wartość wypadkowego ładunku jest mnożona dwukrotnie.	74
5.7	Analiza Mullikena [161] obsadzeń orbitali dla związków CeCoGe_3 i CeFeGe_3 wykonana dla $U = 0$ i 6 eV. Dane dla kilku prawie pustych orbitali nie są zaprezentowane, jednak były brane pod uwagę w trakcie wykonywania obliczeń.	75
6.1	Wartości parametrów sieciowych dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	88

6.2	Dane otrzymane z dopasowania prawa Curie-Weissa dla serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	94
6.3	Wartości γ_{2K} oraz ρ_{2K} dla próbek z serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$	98
6.4	Analiza transferu ładunku dla związków CeCoGe_3 i PrCoGe_3 obliczona dla $U = 6$ eV. Dla pozycji Ge(2) wartość wypadkowego ładunku jest mnożona dwukrotnie.	110
6.5	Analiza Mullikena obsadzeń orbitali dla związków CeCoGe_3 i PrCoGe_3 wykonana dla $U = 6$ eV. Dane dla kilku prawie pustych orbitali nie są zaprezentowane, jednak były brane pod uwagę w trakcie wykonywania obliczeń.	110
6.6	Spinowy, orbitalny oraz całkowity moment magnetyczny (w jednostkach μ_B/atom) obliczony dla CeCoGe_3 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoGe}_3$ i PrCoGe_3 . Magnetyzacja nasycenia M_S (kA m^{-1}) została oszacowana na podstawie całkowitego momentu magnetycznego m i parametrów sieciowych z eksperymentu XRD.	112
7.1	Dane dotyczące magnetyzmu, współczynnika γ oraz paramagnetycznej temperatury Curie θ_p dla grupy związków CeTGe_3 . Skrót PM (HF) oznacza paramagnetyzm z zachowaniem ciężkofermionowym.	120
7.2	Dane dotyczące magnetyzmu, współczynnika γ oraz paramagnetycznej temperatury Curie θ_p dla grupy związków CeTSi_3 . Skrót PM (FV) oznacza paramagnetyzm z fluktuującą walencyjnością.	121
7.3	Parametry sieciowe dla związków z grupy CeTGe_3 i CeTSi_3 ($T = \text{Co, Rh, Ir}$).	123

Lista publikacji związanych z tematyką doktoratu

- [1] **P. Skokowski**, K. Synoradzki, T. Toliński, Magnetoresistance of the $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ alloys, *Acta Phys. Pol. A* 10 (2017) 1000–1002. doi:10.12693/APhysPolA.131.1000.
- [2] **P. Skokowski**, K. Synoradzki, M. Werwiński, A. Bajorek, G. Chełkowska, T. Toliński, Electronic structure of $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ studied by X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculations, *J. Alloy. Compd.* 787 (2019) 744–750. doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.056.
- [3] **P. Skokowski**, K. Synoradzki, T. Toliński, Comprehensive studies of the transformation between antiferromagnetic CeCoGe_3 and heavy fermion CeFeGe_3 compounds, *J. Alloy. Compd.* 810 (2019) 151850. doi:10.1016/j.jallcom.2019.151850.
- [4] **P. Skokowski**, K. Synoradzki, M. Werwiński, A. Bajorek, G. Chełkowska, T. Toliński, Investigation of physical properties of the $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ system, Praca przygotowana do wysłania do czasopisma i umieszczona na arXiv:2003.13131.
- [5] **P. Skokowski**, K. Synoradzki, M. Reiffers, A. Dzubinska, Ł. Gondek, S. Rols, T. Toliński, $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ – crystal electric field effects and fine tuning around critical substitution, Praca przygotowana do wysłania do czasopisma i umieszczona na arXiv:2003.13056.

Pozostałe publikacje

- [1] K. Synoradzki, K. Ciesielski, I. Veremchuk, H. Borrmann, **P. Skokowski**, D. Szymański, Y. Grin, D. Kaczorowski, Thermal and Electronic Transport Properties of the Half-Heusler Phase ScNiSb, *Materials* 12 (2019) 1723. doi:10.3390/MA12101723.
- [2] D. Kwiatek, M. Kubicki, **P. Skokowski**, J. Gruszczyńska, S. Lis, Z. Hnatejko, Five subsequent new pyridine carboxamides and their complexes with *d*-electron ions. Synthesis, spectroscopic characterization and magnetic properties, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 669–681. doi:10.1016/j.molstruc.2018.10.083.
- [3] I. Wolańska, K. Synoradzki, K. Ciesielski, K. Załęski, **P. Skokowski**, D. Kaczorowski, Enhanced thermoelectric power factor of half-Heusler solid solution $\text{Sc}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSb}$ prepared by high-pressure high-temperature sintering method, *Mater. Chem. Phys.* 227 (2019) 29–35. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.01.056.
- [4] K. Synoradzki, D. Das, A. Frąckowiak, D. Szymański, **P. Skokowski**, D. Kaczorowski, Study on magnetocaloric and thermoelectric application potential of ferromagnetic compound CeCrGe_3 , *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 075114. doi:10.1063/1.5107450.
- [5] Z. S. Piskula, **P. Skokowski**, T. Toliński, M. Zieliński, P. Kirszensztejn, W. Nowicki, Structure, magnetic and catalytic properties of $\text{SiO}_2\text{-}M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$) nanocomposites and their syntheses by a modified sol-gel method, *Mater. Chem. Phys.* 235 (2019) 121731. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121731.

-
- [6] K. Synoradzki, P. Nowotny, **P. Skokowski**, T. Toliński, Magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}, \text{Ge})_4$ based alloys and composites, *J. Rare Earth.* 37 (2019) 1218–1223. doi:10.1016/j.jre.2019.02.008.
- [7] **P. Skokowski**, A. Marczyńska, S. Pacanowski, T. Toliński, M. Wachowiak, B. Szymański, L. Smardz, et al., X-ray photoelectron and resistivity studies of the Pd-covered Ce thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 499 (2020) 166283. doi:10.1016/j.jmmm.2019.166283.
- [8] V. Tran, **P. Skokowski**, M. Sahakyan, A. Szytuła, Specific heat, thermal conductivity, electron transport and electronic band properties of CeNi_9In_2 , *J. Solid State Chem.* (2020) 121135doi:10.1016/j.jssc.2019.121135.

