

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

Streszczenie

Układy wykazujące silne korelacje elektronowe są przedmiotem badań w wielu renomowanych ośrodkach naukowych. Do grupy tych materiałów zalicza się związki i stopy metaliczne zawierające pierwiastki lantanowców lub aktynowców. Hybrydyzacja elektronów f z elektronami przewodnictwa powoduje występowanie takich zjawisk jak: stan ciężkofermionowy, fluktuująca walencyjność, kwantowy punkt krytyczny czy nadprzewodnictwo ciężkofermionowe. Kluczową rolę w pojawianiu się konkretnych zjawisk fizycznych odgrywa konkurencja oddziaływania RKKY i Kondo. Energie tych oddziaływań mogą być kontrolowane poprzez zmianę ciśnienia hydrostatycznego, zewnętrznego pola magnetycznego lub poprzez modyfikację składu chemicznego.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu podstawienia pierwiastka $3d$ na właściwości fizyczne w układzie $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ oraz pierwiastka $4f$ w serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. Oba układy zostały utworzone na bazie dobrze znanego w literaturze związku antyferromagnetycznego CeCoGe_3 . Drugimi związkami wyjściowymi dla badanych serii są: CeFeGe_3 , charakteryzujący się stanem ciężkofermionowym oraz PrCoGe_3 , który jest paramagnetykiem z niewielką wartością elektronowego współczynnika ciepła właściwego γ . Wszystkie związki i stopy wykazały jednofazowość i wykryły w niecentrosymetrycznej strukturze tetragonalnej $I4mm$ typu BaNiSn_3 . Ze względu na podobną masę i promienie jonowe podstawianych pierwiastków wpływ ciśnienia chemicznego jest niewielki, natomiast zaobserwowane ewolucje właściwości fizycznych wynikają głównie ze zmian struktury elektronowej.

Polikrystaliczne próbki z obu serii zostały przygotowane przy wykorzystaniu pieca indukcyjnego oraz łukowego. W rozprawie zbadano następujące właściwości fizyczne otrzymanych materiałów: podatność magnetyczną, ciepło właściwe, opór elektryczny, magnetoopór oraz współczynnik Seebecka. Struktura krystaliczna została zweryfikowana poprzez wykorzystanie metody dyfrakcji rentgenowskiej. Informacje na temat struktury elektronowej zostały uzyskane z eksperymentu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) i uzupełnione obliczeniami z pierwszych za-

sad. Dla wybranych próbek z serii $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ wykonano także pomiary nieelastycznego rozpraszania neutronów.

Układ $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ wykazuje zanik uporządkowania magnetycznego wraz ze wzrostem koncentracji Fe, co potwierdziły pomiary podatności magnetycznej, ciepła właściwego, oporu elektrycznego, magnetooporu oraz współczynnika Seebecka. W zakresie koncentracji Fe $0.5 \leq x \leq 0.7$, w niskich temperaturach, wszystkie te metody eksperymentalne wskazały również na możliwość występowania zależności temperaturowych znanych dla nielandauowskiej cieczy Fermiego (ang. *non-Fermi liquid*, NFL). Pomiary oporu elektrycznego dla temperatury obniżanej nawet do 500 mK potwierdziły możliwość występowania kwantowego punktu krytycznego dla próbki o składzie zbliżonym do $\text{CeCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_3$. Przeprowadzone dla tego stopu pomiary nieelastycznego rozpraszania neutronów wykazały różne wartości rozszczepienia przez pole krystaliczne poziomów energetycznych stanu podstawowego jonów Ce w zależności od otoczenia bogatszego w Co lub Fe. Ta obserwacja może wyjaśniać zmienny charakter magnetyzmu dla koncentracji $x \leq 0.4$.

Dopasowanie prawem Curie-Weissa zależności podatności magnetycznej od temperatury oraz analiza pomiarów XPS wskazały na stabilny stopień utlenienia Ce^{3+} . Struktura elektronowa w pobliżu poziomu Fermiego ewoluuje wraz ze wzrostem koncentracji Fe. Obliczenia z pierwszych zasad ujawniły, że jest to związane z przesunięciem się stanów $3d$ w stronę poziomu Fermiego w miarę zwiększania zawartości Fe. Rozważając zaproponowany w rozprawie doktorskiej magnetyczny diagram fazowy układu $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ w kontekście diagramu Doniacha, możemy wnioskować, że wzrost zawartości Fe zwiększa wartości $|JN(E_F)|$ i dla konkretnej koncentracji możemy się spodziewać występowania kwantowego punktu krytycznego.

W przypadku serii $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ wraz ze wzrostem koncentracji Pr obserwuje się zarówno tłumienie magnetyzmu, jak i oddziaływania Kondo, zatem to podstawienie powoduje obniżenie wartości $|JN(E_F)|$. Nie zaobserwowano zachowania typu NFL. Struktura magnetyczna pochodząca od CeCoGe_3 pozostaje częściowo zachowana, co wskazuje na brak istotnego wpływu jonów Pr na

oddziaływania magnetyczne w badanych stopach. Podobnie jak we wcześniejszych doniesieniach literaturowych na temat związku PrCoGe_3 , także nasze pomiary XPS oraz obliczenia z pierwszych zasad wskazują na brak wkładu dwóch elektronów $\text{Pr } 4f$ do pasma przewodnictwa. W ten sposób w badaniach układu $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ uwidoczniła się rola hybrydyzacji elektronów f z pasmem przewodnictwa. Brak interaktywności elektronów $4f$ prazeodymu może wynikać ze znaczącego wpływu pola krystalicznego na właściwości fizyczne w zakresie temperatur 10 – 30 K.