



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Magnetyczne własności szeregu związków międzymetalicznych Ce_5MGe_2 i Ce_2M_3Ge , gdzie M jest metalem d-elektronowym

Author: Paweł Skornia

Citation style: Skornia Paweł. (2019). Magnetyczne własności szeregu związków międzymetalicznych Ce_5MGe_2 i Ce_2M_3Ge , gdzie M jest metalem d-elektronowym. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego, Wydział Matematyki,
Fizyki, Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Praca doktorska

**Magnetyczne własności szeregu
związków międzymetalicznych
 Ce_5MGe_2 i Ce_2M_3Ge , gdzie M jest
metalem d-elektronowym.**

Paweł Skornia

Promotor: **prof. dr hab. Andrzej Ślebarski,**
Instytut Fizyki UŚ, Katowice

Katowice, 2019

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy(-a) odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem(-am) osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem(-am) ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

Pdziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu prof. dr hab. Andrzejowi Ślebarskiemu za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej i za całą przekazaną mi przez te lata wiedzę. Poza tym jestem bardzo wdzięczny za jego cierpliwość, wyrozumiałość oraz krytyczne uwagi odnośnie moich badań.

Dziękuję całej grupie pracowników Zakładu Fizyki Ciała Stałego, profesorom i kolegom, za ich pomoc w przygotowaniu pomiarów i za dobre rady przy opracowaniu wyników. Pragnę podziękować Pani dr Joannie Klimontko za przygotowanie pomiarów XRD, dr Markowi Kulpa za pomoc przy wykonywaniu pomiarów XPS. Pragnę również podziękować dr Marcinowi Fijałkowskiemu za nieocenioną pomoc przy starannym przygotowaniu i wykonaniu pomiarów na magnetometrze PPMS, które są podstawą mojej pracy doktorskiej. W szczególności chciałbym podziękować dr hab. Jerzemu Gorausowi oraz dr hab. Józefowi Deniszczykowi za cenne uwagi oraz czas poświęcony obliczeniom struktury elektronowej, bez których ta praca byłaby znacznie uboższa.

Spis treści

Pdźiękowania	4
1 Wstęp	6
2 Cele pracy	7
3 Zagadnienia teoretyczne	8
3.1 Cer jako pierwiastek bazowy związków międzymetalicznych	9
3.2 Oddziaływania RKKY	10
3.3 Model Kondo	11
3.4 Model Andersona	15
3.5 Szkło spinowe	19
3.6 Techniki eksperymentalne	24
4 Analiza wyników	25
4.1 Dyfrakcja rentgenowska	25
4.2 Spektroskopia fotoelektronów	29
4.3 Pomiarы magnetyczne	42
4.4 Opis diagramu fazowego	53
4.5 Transport elektryczny	54
4.6 Ciepłо właściwe	57
5 Wnioski	60
Bibliografia	62
Spis rysunków	67
Spis tabel	71
Wykaz opublikowanych prac	72
Załącznik	74

1 Wstęp

Związki międzymetaliczne na bazie ceru wciąż zwracają uwagę nowymi zjawiskami charakterystycznymi dla ciężkich fermionów, efektu Kondo, sieci Kondo czy fluktuującej wartościowości. Te własności fizyczne są związane z niestabilnością pasma $4f$ oraz hybrydyzacją zlokalizowanych stanów elektronowych $4f$ i pasmem przewodnictwa (stany $5d$ i $6s$). Stan podstawowy cerowych związków międzymetalicznych jest silnie związany z rywalizacją pomiędzy oddziaływaniem Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) i oddziaływaniem Kondo. Oddziaływanie RKKY zmierza do dalekozasięgowego uporządkowania zlokalizowanych momentów ziemi rzadkiej, natomiast oddziaływanie Kondo dąży do ich wygaszenia. Najbardziej fascynujące zjawiska występują, kiedy energie obu oddziaływań są porównywalne. Taki stan jest nazywany kwantowym stanem krytycznym i charakteryzuje się obecnością kwantowego punktu krytycznego z silnymi fluktuacjami funkcji falowych.

Celem tej pracy jest zbadanie uporządkowania magnetycznego w szeregach związków międzymetalicznych Ce_5MGe_2 i Ce_2Rh_3Ge , gdzie $M = Ru, Rh, Pd, Ag$ oraz wykazanie jaki jest wpływ metalu M na stopień hybrydyzacji elektronów $4f$ ze stanami przewodnictwa, na własności magnetyczne, cieplne i transport elektryczny w tych układach.

Nasze badania strukturalne pokazały, że związki z grupy Ce_5MGe_2 wykazują dimorfizm/polimorfizm strukturalny. Większość związków krystalizuje głównie w strukturze typu Y_2HfS_5 o symetrii $Pnma$ ale z niewielką domieszką wydzielenia ok 1 – 8% struktury Mn_5Si_3 (grupa przestrzenna $P6_3mcm$). Wpływ drugiej fazy o stechiometrii 5:1:2 nie ma jednak wpływu na magnetyczny stan podstawowy fazy głównej. Komplementarne badania związków Ce_5MGe_2 obejmujące strukturę pasmową, własności magnetyczne, transport elektryczny oraz ciepło właściwe wykazały złożoną strukturę magnetyczną, oraz przemiany magnetyczne indukowane polem magnetycznym. Wykazano, że nieporządek strukturalny jest przyczyną obecności fazy szkła spinowego, która współistnieje z fazą ferromagnetyczną. Na tej podstawie utworzono diagramy fazowe dla każdego zbadanego związku.

Związki typu Ce_5MGe_2 badane były do tej pory wyłącznie pod kątem określenia ich struktury krystalograficznej. W pracy prezentuję pierwsze wyniki badań

ich własności fizycznych. Kompleksowe badania pozwoliły na wykazanie mieszanej wartościowości Ce w tych układach, co jest przyczyną ich złożonej struktury magnetycznej. Na podstawie pomiarów XPS i obliczeń struktury elektronowej wykazano, że mieszana wartościowość ceru w Ce_5MGe_2 ma charakter statyczny, natomiast niemagnetyczny związek Ce_2Rh_3Ge wykazuje silne, dynamiczne fluktuacje wartościowości. W pracy zbadano też wpływ nieporządku atomowego w podsięci Ag/Ge na magnetyczny stan podstawowy Ce_5MGe_2 . Dla układu Ce_5AgGe_2 przeanalizowano wpływ różnych obsadzeń pozycji $6g$ zajętych przez atomy Ag na właściwości fizyczne tego związku. Prezentowane w pracy wyniki uzasadniają istotny wpływ struktury elektronowej metalu M , jak również nieporządku atomowego na magnetyzm Ce_5MGe_2 .

2 Cele pracy

Niniejsza praca koncentruje się na badaniach podstawowych własności fizycznych szeregów związków Ce_5MGe_2 , gdzie $M = Ru, Rh, Pd, Ag$, by na ich podstawie określić wpływ rodzaju metalu M na stopień hybrydyzacji pasma $4f$ z pasmem przewodnictwa oraz na magnetyzm tych związków. Związki te znane do dziś były wyłącznie z badań strukturalnych.

Pierwszym etapem pracy było otrzymanie próbek Ce_5MGe_2 z wykorzystaniem metody topienia w piecu łukowym. Próbki były następnie umieszczone w rurkach kwarcowych, w atmosferze ochronnej i wygrzewane w celu ujednoczenia ich struktury.

W drugim etapie próbki zostały poddane kompleksowym badaniom w celu określenia struktury krystalograficznej, struktury elektronowej, ciepła właściwego i oporności elektrycznej. Struktura krystaliczna była badana za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze PANpalitical Empyrean, który jest wyposażony w źródło $Cu K\alpha$. Struktura elektronowa została otrzymana za pomocą spektroskopii fotoelektronów XPS w temperaturze pokojowej na spektrometrze Physical Electronic PHI 5700/600, stosując monochromowane promieniowanie elektromagnetyczne $Al K\alpha_1$. Ważnym uzupełnieniem pomiarów XPS są obliczenia struktury elektronowej związków międzymetalicznych wykonane przy użyciu metod FLPO (Full-Potential

Local-Orbital approach) i FP-LAPW (Full-Potential Linearised Augmented-Plane Wave). Metody te wykorzystują kod Wien2K oparty o DFT (Density Functional Theory). Pomiar magnetyczny był wykonywany przy użyciu dwóch magnetometrów: Quantum Design PPMS (Physical Properties Measurement System) i MPMS XL7 (Magnetic Property Measurement System). Pierwszy magnetometr posłużył do pomiaru podatności ac dla wybranych wartości prądu i izoterm magnetycznych w wybranych temperaturach i w polach do 9 T. Na drugim magnetometrze była mierzona podatność dc w trybie FC (Field Cooling) i ZFC (Zero Field Cooling) oraz izotermy namagnesowania w zakresie pól do 7 T. Opór i ciepło właściwe zostały zbadane za pomocą magnetometru PPMS w zakresie od 0.4 K do 300 K przy różnych wartościach zewnętrznego pola magnetycznego.

W kolejnym etapie została przeprowadzona analiza wyników. Dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) były analizowane przy użyciu programów Maud i Fullprof, wykorzystujących metodę Rietvelde z kształtem linii dyfrakcji pseudo-Voigta. Widma walencyjne XPS zostały porównane z gęstością stanów (DOS) obliczoną w celu określenia wkładu poszczególnych stanów elektronowych w paśmie walencyjnym. Na tym etapie zostały zbadane efekty korelacji elektronów d i f w paśmie przewodnictwa, zostały obliczone wartości momentów magnetycznych dla atomów ceru w pozycjach nierównoważnych w komórce elementarnej, gęstość stanów na poziomie Fermiego i namagnesowanie. Analiza linii rdzeniowych $Ce 3d$ i $4d$ XPS pozwoliła na określenie korelacji elektronów d i f w paśmie przewodnictwa w oparciu o teorię Gunnarssona - Schönhammera i określenie stopnia hybrydyzacji pasma $4f$ z pasmem przewodnictwa. Wyniki badań podatności magnetycznej ac i dc , namagnesowania, oporności właściwej i ciepła właściwego pozwoliły określić przejścia fazowe w zależności od temperatury i wartości zewnętrznego pola magnetycznego.

3 Zagadnienia teoretyczne

Ten podrozdział zawiera opis zagadnień niezbędnych dla realizacji i zrozumienia głównych celów niniejszej pracy doktorskiej. Tymi pojęciami są zjawiska fizyczne zachodzące w badanych związkach, modele teoretyczne opisujące te zjawiska, a także opis aparatury badawczej, użytej do charakteryzacji otrzymanych związków

pod względem ich struktury krystalicznej, struktury elektronowej, własności elektrycznych, cieplnych oraz magnetycznych.

3.1 Cer jako pierwiastek bazowy związków międzymetalicznych

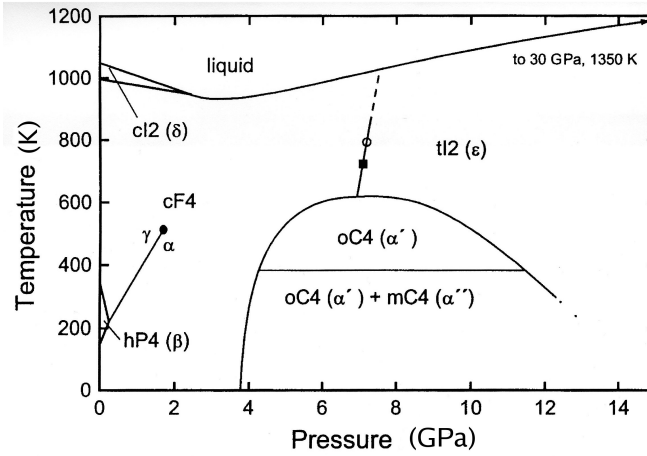
Obiektem badań poniższej pracy były potrójne związki międzymetaliczne ceru, germanu oraz metali przejściowych: ruten, rod, pallad oraz srebro. Cer jest pierwiastkiem należącym do grupy lantanowców. Własności fizyczne wszystkich lantanowców (ziem rzadkich) wynikają z częściowo zapełnionej powłoki $4f$ z momentem magnetycznym $\mu = g_J J \mu_B$, gdzie $\mu_B = e\hbar/2m$ to magneton Bohra, g_J to czynnik Landego a J to całkowity moment orbitalny wynikający z sprzężenia Russella-Saundersa (spin-orbita). Efektywny moment magnetyczny wyraża wzór [1]:

$$\mu_{eff} = \mu_B g_J [J(J + 1)]^{1/2}. \quad (1)$$

Dla atomu ceru konfiguracja elektronowa jest następująca: $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$. W temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym Ce posiada stabilną fazę krystalograficzną fcc (faza α), która jednak traci stabilność poniżej 273K . Faza ta odznacza się efektywnym momentem magnetycznym $2.54\mu_B$ odpowiadającym stanowi Ce^{3+} , oraz promieniem atomowym 1.82 \AA [2]. Pełny diagram fazowy zaprezentowano na Rys.1.

Cer może znajdować się w dwóch stanach, trójwartościowym Ce^{3+} , który jest magnetyczny oraz czterowartościowym Ce^{4+} , który jest niemagnetyczny. Ta niestabilność walencyjności jest spowodowana słabym ekranowaniem elektronów na powłoce $4f$, co w konsekwencji prowadzi do hybrydyzacji elektronów $4f$ z elektronami przewodnictwa. Takie zachowanie elektronów walencyjnych jest przyczyną występowania zjawisk ciężkofermionowych, fluktuującej wartościowości, mieszanej wartościowości i efektu Kondo [2, 3, 4].

W przypadku gdy w różnych pozycjach atomowych struktury krystalicznej preferowana jest konfiguracja Ce^{3+} lub Ce^{4+} to mamy do czynienia ze stanem mieszanej wartościowości (mieszanina jonów Ce^{3+} i Ce^{4+}). W przypadku, w którym obie konfiguracje dla danej pozycji krystalograficznej mają porównywalne prawdopodobieństwo i jony oscylują między obiema konfiguracjami, występuje dynamiczny stan fluktuującej wartościowości Ce .



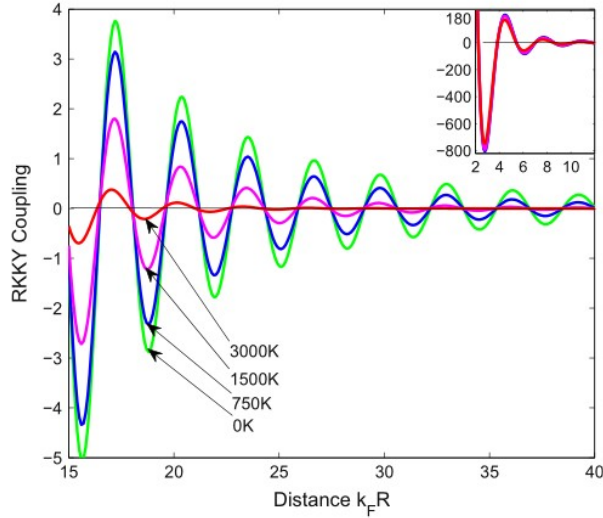
Rysunek 1: Diagram fazowy ceru [5].

3.2 Oddziaływania RKKY

Bezpośrednie oddziaływanie wymienne pomiędzy elektronami $4f$ ziem rzadkich (R) w sieci krystalicznej jest zanedbywalne ze względu na brak przekrywania się orbitali $4f$. Częściowo zajęte powłoki $4f$ -elektronowe ekranowane są od wpływu sąsiednich jonów przez elektrony zewnętrznych powłok $5s$ i $5p$. Zwykle w metalach ziem rzadkich odległości pomiędzy jonami R są duże w porównaniu z promieniem radialnego rozkładu ładunku powłoki $4f$. Oddziaływania magnetyczne pomiędzy jonami ziem rzadkich mają więc charakter oddziaływań pośrednich poprzez spolaryzowane elektrony przewodnictwa. Mechanizm oddziaływań pośrednich znany jest jako oddziaływania RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [6, 7, 8]. Do opisu zjawiska istotne są dwa oddziaływania: 1) oddziaływanie typu Heisenberga na węźle ziemi rzadkiej pomiędzy spinem \vec{S}_i i spinem elektronu przewodnictwa \vec{s} , opisane hamiltonianem: $H = -J\vec{S}_i \cdot \vec{s}$, oraz 2) oddziaływanie pośrednie pomiędzy spinami \vec{S}_i i \vec{S}_j różnych jonów R poprzez funkcję polaryzacyjną. Hamiltonian oddziaływania RKKY można zapisać następująco:

$$H_{RKKY} = - \sum_{i,j} J_{RKKY}(R_{i,j}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2)$$

gdzie \vec{S}_i i \vec{S}_j odpowiadają momentowi i -tego i j -tego spinu elektronów $4f$, $R_{i,j} = |R_i - R_j|$ jest odległością między jonami, a J_{RKKY} jest całką wymiany oddziaływania



Rysunek 2: Oddziaływanie RKKY w funkcji odległości $k_F R$. Rysunek obrazuje zmianę oddziaływania przy wzroście temperatury. Uzupełnienie w prawym górnym rogu przedstawia sprzężenie dla niewielkich odległości $k_F R$, gdzie zależność temperaturowa jest zanedbywalna [9].

między spinami f i s [10, 11]. W najprostrzym przypadku, elektronów prawie swobodnych i sferycznej powierzchni Fermiego o promieniu k_F , całka wymiany J_{RKKY} w sposób oscylacyjny zmienia się z odległością $R_{i,j}$:

$$J_{RKKY}(R_{i,j}) \sim \frac{\sin(2k_F R_{i,j}) - 2k_F R_{i,j} \cos(2k_F R_{i,j})}{(k_F R_{i,j})^4} \quad (3)$$

Oddziaływanie RKKY prowadzi do uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu zarówno ferromagnetycznego jak i antyferromagnetycznego w zależności od odległości $R_{i,j}$ między jonami [11]. Oscylacje polaryzacji spinu elektronów w funkcji odległości przedstawia Rys.2.

3.3 Model Kondo

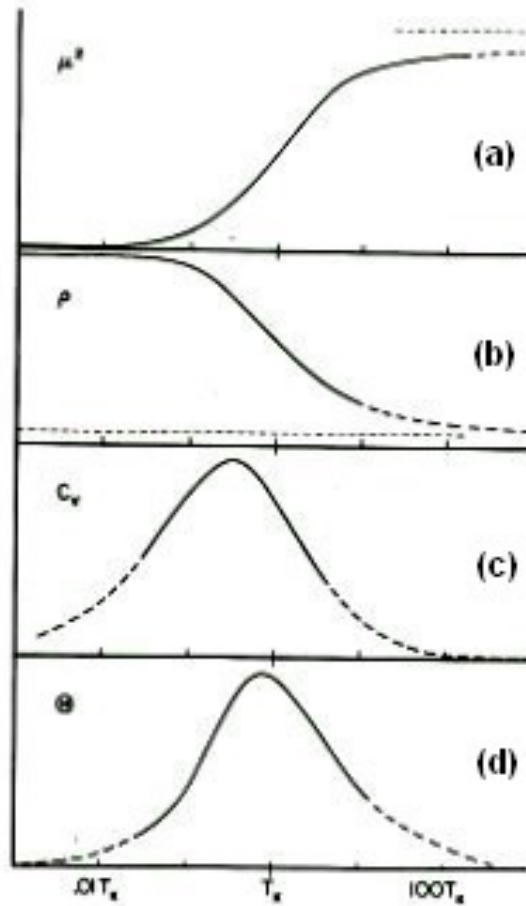
W układach f -elektronowych na bazie ceru konkurencyjny do oddziaływań RKKY jest efekt Kondo. Efekt polega na rozpraszaniu elektronów przewodnictwa na mo-

mentach magnetycznych domieszki, a oddziaływanie ma charakter wymienny i opisane jest hamiltonianem Heisenberga: $H = -JS_i^z \cdot \vec{s}$. Konsekwencją oddziaływań wymiennych na węzle domieszki jest logarytmiczny wzrost oporności $\rho_K \sim -\ln T$ dla $T \rightarrow 0$ [12].

Dla prostego metalu (*Ag, Au*) oporność w zakresie niskich temperatur opisana jest zależnością $\rho_{ph} \sim T^5$ zgodnie z teorią Blocha i Grüneisena [13]. Tego typu zachowanie wynika z oddziaływania elektron-fonon. W zakresie bardzo niskich temperatur kolejnym przyczynkiem do oporu elektrycznego są korelacje elektronowe, charakteryzujące kwantowe ciecze Fermiego. Z oddziaływań elektron-elektron wynika zależność $\rho_{e-e} \sim T^2$. Takie wyobrażenie skorelowanego gazu elektronowego zaproponował L. Landau [14]. Zgodnie z regułą Matthiessena oporność w niskich temperaturach jest sumą wszystkich przyczynków w procesie rozprożeń, również oporności resztkowej ρ_0 :

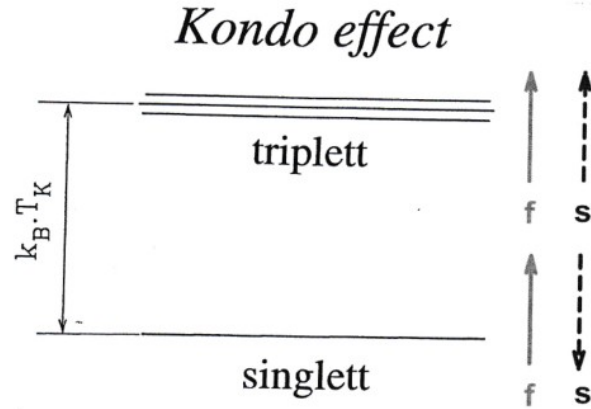
$$\rho = \rho_0 + \alpha T^2 + \beta T^5 + \rho_K. \quad (4)$$

W przypadku gdy metal niemagnetyczny zawiera magnetyczne domieszki metali *3d* bądź *4f* elektronowych, poniżej pewnej charakterystycznej temperatury T_K następuje logarytmiczny wzrost oporu $\rho_K \sim -\ln T$ wraz ze spadkiem temperatury [12]. T_K jest temperaturą graniczną pomiędzy normalnym zachowaniem $\rho \sim T^5$ dla temperatur niższych od temperatury Debye'a ($T < \Theta_D$) i zachowaniem Kondo $\rho \sim -\ln T$. Złożenie tych dwóch oddziaływań prowadzi do pojawienia się temperatury T_{min} , charakteryzującej się minimum oporności. Temperatura Kondo zależy od efektu hybrydyzacji stanów *f* i pasma przewodnictwa na węzle ziemi rzadkiej i od sprzężenia *J*; $k_B T_K = \frac{W}{2} \exp(\frac{-1}{2JN(\epsilon_F)})$ gdzie *W* to szerokość pasma elektronowego, a $N(\epsilon_F)$ jest gęstością stanów na poziomie Fermiego [15, 16]. Temperatura Kondo T_K jest temperaturą graniczną między zachowaniem lokalnego (śwobodnego) momentu w wysokich temperaturach, a zachowaniem w niskich temperaturach, w których spin jest silnie skorelowany z elektronami przewodnictwa. Teoretyczny model wyjaśniający ten mechanizm podał Kondo. Model ten opisuje oddziaływanie elektronów niemagnetycznego metalu z dyspersją ϵ_k i zlokalizowanym momentem μ domieszki. Typowe anomalie wielkości termodynamicznych dla efektu Kondo w pobliżu T_K pokazano na Rys.3.



Rysunek 3: Typowe zachowanie poszczególnych wielkości termodynamicznych pod wpływem efektu Kondo. Pierwszy panel przedstawia moment magnetyczny $\mu^2 = (3k_B T)\chi$, drugi przedstawia oporność ρ , kolejny ciepło właściwe C_v , a ostatni entropię Θ [17].

Wadą modelu Kondo jest osobliwość członu $-\ln T$ w $T = 0$. Eksperyment wykazał, że oporność dla $T \ll T_K$ nie spełnia zależności $\rho_K \sim -\ln T$ i ρ_K wykazuje brak zależności od T (nasylenie) jak to pokazano na Rys.3(b). Teoretyczny model Suhla, Nagoaki, Hamanna [18, 19, 20, 21] wyjaśnił tę rozbieżność pomiędzy teorią Kondo a doświadczeniem. Teoria Suhla, Nagoaki, Hamanna opisuje oporność do-



Rysunek 4: Efekt Kondo. Formowanie się singletowego stanu podstawowego w efekcie Kondo. Magnetyczny stan trypletowy, oraz niemagnetyczny stan singletowy [22].

mieszki ρ_K , bez uwzględnienia udziału rozprożeń na fononach:

$$\rho_K = \frac{1}{2}\rho_0 \left[1 - \frac{\ln(T/T_K)}{(\ln^2(T/T_K) + S(S+1)\Pi^2)^{1/2}} \right] \quad (5)$$

gdzie $\rho_0 = \frac{2\Pi c}{ne^2 k_F}$ jest maksymalną wartością oporności w $T = 0$, a c jest koncentracją domieszki. Abrikosov [23] wyjaśnił, że logarytmiczna rozbieżność oporu pojawia się nie w $T = 0$ ale w $T = T_K$. W T_K występuje silne sprzężenie domieszki z elektronami przewodnictwa, a efektem sprzężenia jest niemagnetyczny stan singletowy domieszki (Rys.4) w odległości $k_B T_K$ poniżej stanu trypletowego (magnetycznego). Efekt znany jest jako rezonans Abrikosova-Suhla (rezonans Kondo) i prowadzi do uformowania się wąskiego piku gęstości stanów elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego.

Singlet Kondo składa się z jednego elektronu $4f$ oraz jednego elektronu przewodnictwa o przeciwnie skierowanym spinem, a jego całkowity moment magnetyczny jest równy zero. Sprzężenie między elektronami jest słabe w wysokich temperaturach i staje się silniejsze w niskich. Typowym zjawiskiem związanym z efektem Kondo jest logarytmiczna zależność temperaturowa oporu elektrycznego i kompensacja momentu magnetycznego domieszki przez pasmo przewodnictwa Rys.3. Przy odpowiednio wysokiej koncentracji, domieszki tworzą własną podsić

w sieci niemagnetycznego metalu, zwaną siecią Kondo, którą opisuje periodyczny model Andersona w rozdziale 3.4.

W przypadku magnetycznych sieci Kondo oddziaływanie RKKY dominuje nad oddziaływaniem Kondo i układ w zakresie temperatur $T < T_{RKKY}$ jest uporządkowany magnetycznie. Natomiast, kiedy oddziaływanie Kondo jest dominujące, układ charakteryzuje niemagnetyczny stan cieczy Fermiego. Temperatura uporządkowania magnetycznego T_{RKKY} i temperatura Kondo T_K zależą od wartości J i od gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(\epsilon_F)$ następująco:

$$k_B T_{RKKY} \sim |JN(\epsilon_F)|^2, \quad (6)$$

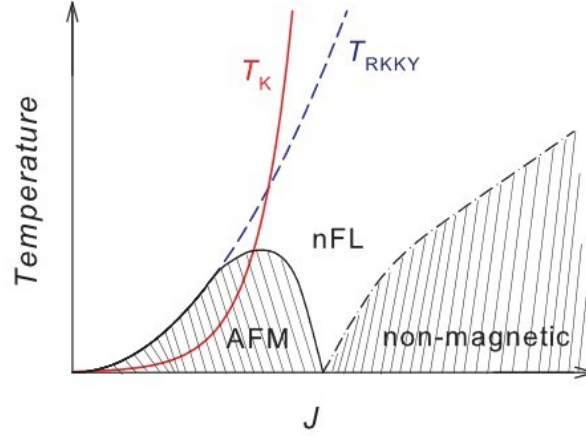
$$k_B T_K \sim \exp\left(-\frac{1}{|JN(\epsilon_F)|}\right), \quad (7)$$

gdzie J jest sprzężeniem pomiędzy spinami \vec{S} i \vec{s} na węźle ziemi rzadkiej. Z jednej strony wzrost całki wymiany prowadzi do dalekozasięgowego uporządkowania momentów magnetycznych, a z drugiej momenty magnetyczne podlegają coraz silniejszej hybrydyzacji, która delokalizuje poziom $4f$ i przeciwstawia się efektowi uporządkowania. W zakresie małych wartości $|JN(\epsilon_F)|$ dominujące jest oddziaływanie RKKY, a dla dużych wartości $|JN(\epsilon_F)|$ dominujący jest efekt Kondo. Wzajemne relacje między oddziaływaniami RKKY i Kondo przedstawia diagram Doniach'a [24] (Rys.5).

Punkt, w którym energie $k_B T_{RKKY}$ i $k_B T_K$ są równoważne nazywamy kwantowym punktem krytycznym (QCP). Ponieważ $|JN(\epsilon_F)| \sim P$ [25], eksperymentalnie QCP można osiągnąć pod zewnętrznym ciśnieniem. Klasycznym przykładem diagramu $T - P$ z QCP jest układ $CeIn_3$ [26]. Silne fluktuacje kwantowe obecne w QCP ($T = 0$) determinują nowe zachowania cieczy fermionów. Dobry opis rozbieżnych zachowań podatności $\chi(T)$ i ciepła właściwego $C(T)$ dla $T \rightarrow 0$ daje teoretyczny model Millisa [27] oraz model Moriya i Takimoto [28].

3.4 Model Andersona

Anomalie typu rozpraszania Kondo lub fluktuującej wartościowości dobrze opisuje model Andersona dla domieszki magnetycznej metalu d - lub f -elektronowego.



Rysunek 5: Diagram Doniach'a zależności oddziaływań RKKY (T_{RKKY}) i Kondo (T_K) od stałej wymiany J . Dominacja oddziaływania RKKY indukuje stan antyferromagnetyczny (AFM) a dominacja efektu Kondo indukuje niemagnetyczny stan cieczy Fermiego. Stan nielandauowskiej cieczy Fermiego (NFL) można osiągnąć poprzez wzrost ciśnienia $|JN(\epsilon_F)| \sim P$ [25].

Hamiltonian Andersona ma postać: [16]:

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k,\sigma} + \sum_{\sigma} E_0 n_{f\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \sum_{k,\sigma} V_{fk} f_{\sigma}^{\dagger} c_{k,\sigma} + V_{kf} c_{k,\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} \quad (8)$$

gdzie operator $c_{k,\sigma}$ reprezentuje operator anihilacji elektronu przewodnictwa zdefiniowanego przez wektor falowy k oraz spin σ , f_{σ} reprezentuje operator anihilacji elektronu z pasma f o spinie σ , $c_{k,\sigma}^{\dagger}$ oraz f_{σ}^{\dagger} i odpowiadają operatorom kreacji, $n_{k,\sigma}$ i $n_{f,\sigma}$ odpowiadają liczbie elektronów przewodnictwa i w pasmie f , V_{kf} jest macieżą hybrydyzacji (energiją hybrydyzacji). Pierwsze wyrażenie tego hamiltonianu opisuje energię ϵ_k elektronów w paśmie przewodnictwa, zdefiniowaną względem energii Fermiego ϵ_F . Drugie wyrażenie opisuje energię E_0 zlokalizowanych elektronów $4f$ domieszki ziemi rzadkiej, zdefiniowaną względem energii Fermiego. Trzeci wyraz dotyczy oddziaływania kulombowskiego na węzle ziemi rzadkiej (lub metalu przejściowego). Czwarty wyraz hamiltonianu opisuje hybrydyzację między pasmami $4f$ i przewodnictwa, prowadzącą do poszerzenia zlokalizowanego pasma

4*f*. Niezerowe prawdopodobieństwo przeskoku elektronów między pasmami przewodnictwa i 4*f*, istniejące dzięki hybrydyzacji, wyjaśnia występowanie niecałkowitej walencyjności w związkach ceru [16, 29].

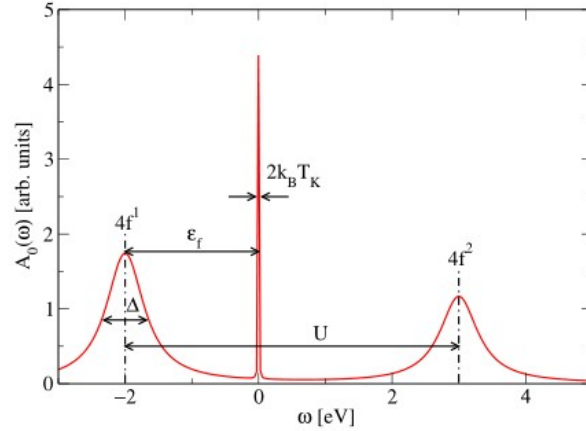
Kolejnym podejściem opisującym efekt koherentnego rozpraszania Kondo dla periodycznej sieci domieszek, jest periodyczny model Andersona. Może on być zapisany w postaci hamiltonianu [30, 31, 32]:

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k,\sigma} + \sum_{\sigma} E_0 n_{f\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \sum_{k,\sigma} V_{fk} e^{ik \cdot R_i} f_{\sigma}^{\dagger} c_{k,\sigma} + V_{kf} e^{-ik \cdot R_i} c_{k,\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} \quad (9)$$

gdzie macieź hybrydyzacji V_{fk} jest dodatkowo pomnożona przez czynnik fazowy $e^{ik \cdot R_i}$, a R_i wektorem opisującym położenie węzła.

W przypadku gdy $V_{fk} = 0$, hamiltonian Andersona jednej domieszki można dokładnie rozwiązać i wyliczyć elektronową gęstość stanów $\rho(\omega)$. Linia odpowiadająca pojedynczo obsadzonej powłoce 4*f* jest zlokalizowana na poziomie ϵ_f poniżej poziomu Fermiego, co jest równe energii potrzebnej na obsadzenie pojedynczym elektronem tej powłoki. Jeśli założy się niezerową macieź V , hamiltonian nie jest już dokładnie rozwiązywalny. Pojedynczo i podwójnie zjmowane stany poziomu 4*f* zostaną poszerzone o wartość energii hybrydyzacji $\Delta_{fc} = \pi V^2 N(\epsilon_f)$ gdzie $N(\epsilon_f)$ to gęstość stanów na poziomie Fermiego [16]. Poszerzenie poziomu f jest zademonstrowane na Rys.6.

Stosunek energii hybrydyzacji Δ_{fc} i energii wiązania niezaburzonego poziomu 4*f*, E_0 , definiuje, w którym z trzech stanów skorelowanych znajdzie się układ. Dla przypadku $\Delta_{fc} \ll E_0$ powłoka 4*f* jest stabilna a prawdopodobieństwo przeskoku elektronu jest zaniedbywalne, stąd hybrydyzacja stanów zlokalizowanych ze zde-lokalizowanymi praktycznie nie występuje. Zlokalizowane momenty magnetyczne porządkują się w wyniku oddziaływania RKKY. Wartościowość jonów magnetycznych jest liczbą całkowitą, a podatność spełnia prawo Curie–Weissa. Gdy $\Delta_{fc} \leq E_0$ mamy do czynienia z efektem Kondo. Jest to przypadek, w którym hybrydyzacja jest już wystarczająco duża, mimo że powłoki elektronowe 4*f* są w dalszym ciągu zlokalizowane. W tym stanie wartość momentów magnetycznych domieszki jest bliska wartości wolnych jonów tej domieszki. W wysokich temperaturach nadal obowiązuje prawo Curie–Weissa, natomiast w zakresie niskich temperatur pojawia



Rysunek 6: Rozkład gęstości stanów f elektronowych dla Ce w obecności efektów hybrydyzacji pasm $4f$ z pasmem przewodnictwa. Na rysunku $A_0(\omega)$ Wyraża DOS. Linia pojedynczo obsadzonego stanu $4f^1$ poniżej poziomu Fermiego jest poszerzona o wartość $\Delta_{fc} = 2\pi N(\epsilon_F)V^2$. Odpychanie kulombowskie oddziela niezapełniony stan $4f^2$ od stanu $4f^1$ o energię U . Pik rezonansowy Kondo występuje przy poziomie Fermiego ϵ_F a jego szerokość połowkowa wynosi $k_B T_K$ [16].

się silny paramagnetyzm Pauliego. W przypadku $\Delta_{fc} > E_0$ występują niestabilności powłoki $4f$ (fluktuacja). W tym przypadku hybrydyzacja między stanami jest już tak silna, że wartościowość jonów magnetycznych znacząco odbiega od wartości całkowitej.

Dla cerowej sieci Kondo w wyniku efektu hybrydyzacji pasma $4f$ z pasmem przewodnictwa, rozkład gęstości stanów DOS w pobliżu energii Fermiego składa się z trzech maksimum, jak pokazano na Rys.6. Szeroki pik w DOS dla $E = E_0 < E_F$ wynika z przeskoku elektronu $4f$ do pasma przewodnictwa ($f^1 \rightarrow f^0$). Na poziomie Fermiego formuje się wąski pik DOS o szerokości $\Delta E = k_B T_K$ w wyniku rezonansu Abikoso-Suhla. Natomiast dla energii $E_0 > \epsilon_F$ tworzy się DOS w wyniku przejścia $f^1 \rightarrow f^2$. Powstały w wyniku hybrydyzacji Δ_{fc} rozkład gęstości stanów elektronowych jest mierzony eksperymentalnie metodą XPS [33].

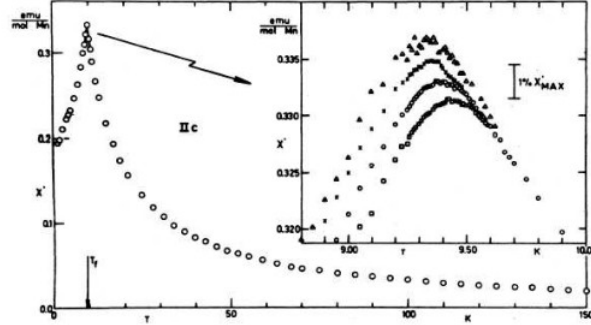
3.5 Szkło spinowe

Szkła szpinowe to materiały magnetyczne, w których atomy rozmieszczone są periodycznie w położeniach sieci krystalicznej, natomiast orientacje przestrzenne ich spinów (momentów magnetycznych) są przypadkowe. Najczęściej przyczyną powstania fazy szklistej są spiny oddziałujące poprzez RKKY, formujące trójkątną sieć, w której antyferromagnetyczne oddziaływania pomiędzy parami sąsiadujących jonów powodują efekt frustracji na jednym jonie. Poniżej temperatury T_f następuje zamrożenie uporządkowania z różną orientacją spinów w stanie frustracji. Dla szkieł spinowych charakterystyczne jest [34, 35]:

- zjawisko zamrożenia momentów magnetycznych poniżej temperatury T_f ,
- brak dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego,
- relaksacja czasowa namagnesowania, $M(T) = M_0 t^{-\alpha}$,
- zależność dynamicznej podatności χ_{ac} od częstotliwości przykładanego pola magnetycznego (prawo Vogela-Fulchera [36]).

Podatność magnetyczna dla większości materiałów magnetycznych zachowuje się zgodnie z prawem Curie-Weissa (C-W) powyżej temperatury Curie dla ferromagnetyków lub temperatury Néela dla antyferromagnetyków. Dla szkieł spinowych podatność wykazuje odstępstwo od prawa C-W nierzadko powyżej T_f , nawet w zakresie temperatur do $T = 5T_f$ [37, 38]. Podatność zmiennoprądowa poniżej temperatury T_f wykazuje zależność od częstotliwości pola magnetycznego. Maksimum części rzeczywistej podatności zmiennoprądowej χ'_{ac} występujące w temperaturze T_f , wraz ze wzrostem częstotliwości maleje i przesuwa się w stronę wyższych temperatur (Rys.7). To zjawisko jest związane z zależnością podatności z czasem relaksacji układu [34]. Dla układu, w którym występują różne czasy relaksacji $\tau_{min} < \tau < \tau_{max}$ wyrażone przez funkcję rozkładu $g(\tau)$, część rzeczywista χ' i urojona χ'' wyrażają się następująco [34]:

$$\chi'(\omega) = \chi_S + \int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} [\chi_T(\tau) - \chi_S(\tau)] \frac{g(\tau) d \ln \tau}{1 - \omega^2 \tau^2} \quad (10)$$



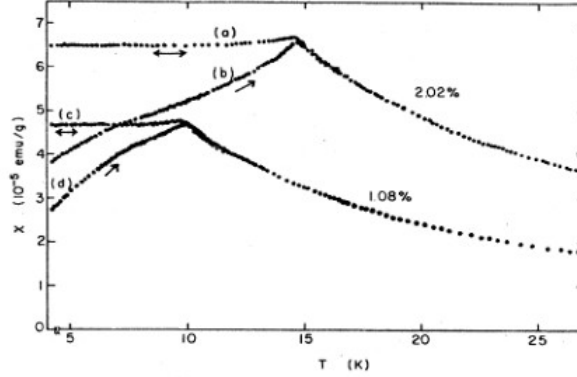
Rysunek 7: Część rzeczywista podatności magnetycznej $\chi(\omega)$ w funkcji temperatury z maksimum w temperaturze T_f . Uzupełnienie obrazuje zależność podatności oraz temperatury T_f od częstotliwości [39].

$$\chi''(\omega) = \int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} [\chi_T(\tau) - \chi_S(\tau)] \omega \tau \frac{g(\tau) d \ln \tau}{1 - \omega^2 \tau^2} \quad (11)$$

gdzie $\chi_T(\tau)$ i $\chi_S(\tau)$ to zależna od czasu podatność odpowiednio izotermiczna i adiabaticzna, τ_{min} oraz uśredniony dla układu czas relaksacji τ spełniają prawo Arrhenius'a: $\tau = \tau_0 \exp(E_0/k_B T)$, natomiast τ_{max} jest najczęściej opisywany przez prawo sformułowane przez Vogel'a i Fulcher'a: $\tau = \tau_0 \exp[E_0/k_B(T - T_0)]$ gdzie k_B to stała Boltzmana, E_0 to energia aktywacji, a $T_0 \approx T_f$ to parametry charakteryzujące układ [34, 35, 36, 40].

Kolejną cechą charakterystyczną układu szkła spinowego jest zależność podatności stałoprądowej dc od warunków początkowych. Podatność uzyskana dla układu schłodzonego w zewnętrznym polu magnetycznym (FC) jest większa niż dla układu schłodzonego bez zewnętrznego pola (ZFC). Przykładowe zachowanie podatności FC oraz ZFC pokazano na Rys.8. Ta zależność od warunków początkowych jest również widoczna w namagnesowaniu resztkowym, które jest wyższe dla FC, niż w przypadku ZFC.

W układach szkła spinowego, ciepło właściwe C_M posiada szerokie maksimum przy temperaturze przejścia T_f i dla $T < T_f$ wykazuje zależność temperaturową



Rysunek 8: Podatność związku $Cu : Mn$ w funkcji temperatury dla różnej koncentracji Mn . Krzywe (b) i (d) to pomiary podatności ZFC, natomiast krzywe (a) i (c) to pomiary podatności FC [41].

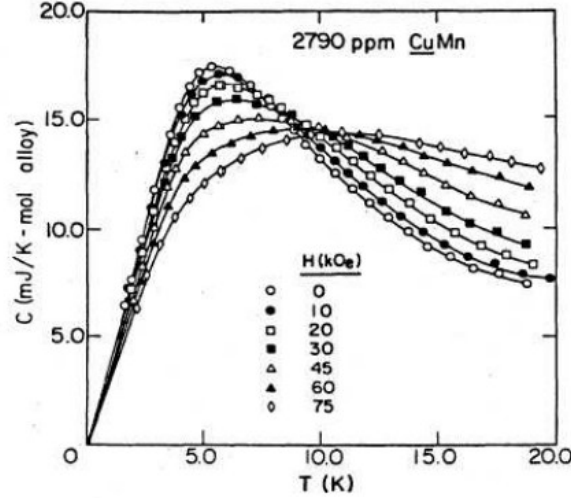
$C_M = c_1 T + c_2 T^2$ gdzie c_1 i c_2 to stałe, lub zależność $T^{3/2}$. O ile niektóre aspekty wyników eksperymentalnych są zgodne z przewidywaniami teorii średniego pola, to zachowanie ciepła właściwego przy T_f jest z tą teorią sprzeczne. Teoria przewiduje występowanie osobliwości przy temperaturze zamarzania, co nie jest obserwowane eksperymentalnie [34, 42]. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego pik ciepła właściwego poszerza się i maleje, oraz przesuwają w stronę wyższych temperatur. Przykładem szkła spinowego jest $Cu : Mn$ (Rys.9). Zachowanie ciepła właściwego przy zmianie pola magnetycznego daje się opisać wyrażeniem [34]:

$$C_M \approx \frac{1}{T} \left[\frac{\delta C_M}{\delta H} \right]. \quad (12)$$

Poniżej przedstawiono dwa modele teoretyczne rozszerzonej teorii średniego pola dla szkła spinowego, która jest odpowiednia dla układów cechujących się dużym nieporządkiem z niejednorodnymi oddziaływaniami.

W modelu Edwardsa i Andersona szkło spinowe jest rozpatrywane jako układ nieregularnie rozmieszczonych jonów magnetycznych w skończonej sieci metalu niemagnetycznego, co opisuje współczynnik uporządkowania [43, 44]:

$$q_{EA} = \lim_{l \rightarrow \infty} \lim_{\tau \rightarrow \infty} N^{-1} \sum_i [S_i(t) S_i(t + \tau)] \quad (13)$$



Rysunek 9: Zależność wkładu magnetycznego do ciepła właściwego od temperatury związku CuMn z 2.79% zawartością Mn w różnych polach magnetycznych [45].

gdzie $[S_i(t)S_i(t+\tau)]$ oznacza średnią konfiguracyjną całego układu z nieporządkiem, a N to liczba jonów magnetycznych. Hamiltonian w tym modelu wygląda następująco [34, 43, 44, 46]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (14)$$

gdzie i oraz j to pozycje atomów, S_i oraz S_j to spiny Isinga które przyjmują wartości ± 1 , h to zewnętrzne pole magnetyczne, a J_{ij} to całka wymiany, którą cechuje pewien rozkład o prawdopodobieństwie $P(J_{ij})$. Najczęściej używa się rozkładu Gaussa [34, 46, 47]:

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta J)^2}} \exp\left\{-\frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2(\Delta J)^2}\right\} \quad (15)$$

gdzie J_0 to wartość średnia a ΔJ to odchylenie standardowe J_{ij} . Można także użyć rozkładu [34, 46]:

$$P(J_{ij}) = p\delta(J_{ij} - J) + (1 - p)\delta(J_{ij} + J) \quad (16)$$

gdzie J_{ij} może przyjmować wartość $+J$ z prawdopodobieństwem p lub $-J$ z prawdopodobieństwem $(1-p)$. Rozkłady te uniemożliwiają istnienie dalekozasięgowego

uporządkowania ferro- lub antyferro-magnetycznego. Uśredniona energia całego układu w tym modelu może być wyliczona na podstawie wyrażeniem [46, 47]:

$$F = -T[\log Tre^{-\beta H}] = -T \int \prod_{ij} dJ_{ij} P(J_{ij}) \log Tre^{-\beta H} \quad (17)$$

Ta postać jednakże nie jest łatwa do zastosowania z powodu trudności w obliczeniu średniej konfiguracyjnej wszystkich elementów układu $[\log Tre^{-\beta H}]$. Problem rozwiązano poprzez zastosowanie relacji [46]:

$$[\ln X^n] = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{[X^n] - 1}{n} \quad (18)$$

Po jej zastosowaniu można sformułować hamiltonian efektywny w postaci [34]:

$$H_{eff} = -T \ln \left[\int \prod_{ij} dJ_{ij} P(J_{ij}) e^{-\beta \sum_{ij} J_{ij} H} \right] \quad (19)$$

Inny model został zaproponowany przez Sherringtona i Kirikpatricka, którego założenia są podobne do modelu Edwardsa-Andersona, jednakże w tym modelu w przeciwieństwie do poprzedniego, układ jest nieskończony. Hamiltonian jest taki sam jak dla pierwszego modelu [34, 43, 46]. Całki wymiany dla każdej pary spinów w sieci są niezależne i podlegają identycznemu rozkładowi Gaussa [34, 46]:

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\Delta J} \left(\frac{N}{2\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-N(J_{ij} - J_0/N)^2 / 2(\Delta J)^2 \right] \quad (20)$$

Z tego modelu można wyliczyć między innymi podatność magnetyczną oraz ciepło właściwe [34]:

$$\chi = \frac{1}{T} (1 - q) \quad (21)$$

$$C = \frac{J^2}{2T^2} \quad (T > T_f) \quad (22)$$

Namagnesowanie wyraża się wzorami [34]:

$$M \approx \frac{H}{T} \left(1 - \frac{H^2}{3T^2} \frac{T^2 + 2T_f^2}{T^2 - T_f} \right) \quad (T > T_f) \quad (23)$$

$$M \approx \frac{H}{T_f} \left(1 - \frac{|H|}{\sqrt{2}T^2} \right) \quad (T = T_f) \quad (24)$$

3.6 Techniki eksperymentalne

W tym rozdziale będzie omówiony sposób wytwarzania próbek oraz techniki i przyrządy badawcze wykorzystane do scharakteryzowania otrzymanych próbek pod względem ich struktury krystalicznej, struktury elektronowej, własności magnetycznych, transportu elektrycznego i ciepła właściwego.

Preparatyka próbek. Polikrystaliczne próbki międzymetalicznych związków Ce_5MGe_2 gdzie $M = Ru, Rh, Pd, Ag$ oraz Ce_2Rh_3Ge otrzymano metodą topienia w piecu łukowym odpowiednich pierwiastków chemicznych o czystości lepszej niż 99.9% w odpowiednich proporcjach stechiometrycznych. Do zapewnienia wolnej od tlenu i innych zanieczyszczeń atmosfery, komora pieca łukowego była przepływkiwana kilkukrotnie czystym argonem. Przed topieniem pozostałości tlenu w komorze pieca usuwano przez topienie aluminium bądź tytanu, które pełniły rolę absorbentu tlenu. W celu ujednorodnienia struktury, próbki Ce_5MGe_2 były wygrzewane przez tydzień w temperaturze $870^\circ C$, natomiast próbkę związku Ce_2Rh_3Ge wygrzewano w temperaturze $800^\circ C$ przez jeden tydzień.

Dyfrakcja rentgenowska. Dla wszystkich związków międzymetalicznych wykonano dyfraktogramy rentgenowskie metodą proszkową na dyfraktometrze PANalytical Empyrean z lampą miedzianą $K\alpha$ (1.5418 \AA). Do analizy dyfraktogramów proszkowych użyto metody Rietvelda z wykorzystaniem programów MAUD i FULLPROF i dopasowaniem kształtu linii funkcją pseudo-Voigta. Dyfraktogramy były mierzone w przedziale kątów dyfrakcyjnych $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$.

Spektroskopia fotoelektronów. Widma XPS otrzymano przy użyciu spektrometru fotoemisyjnego PHI 5700/600 firmy Physical Electronics wykorzystując promieniowanie monochromatyczne $Al K\alpha_1$ o energii $1486,6 \text{ eV}$. Powierzchnia próbki badana była bezpośrednio po jej przełamaniu w próżni 10^{-6} Tora.

Pomiary magnetyczne. Pomiary magnetyczne wykonano przy użyciu magnetometru SQUID QD-MPMS-XL-7AC oraz wielofunkcyjnego układu PPMS firmy Quantum Design. Wszystkie pomiary wykonano w zakresie temperatur od 2 do 300K. Na magnetometrze SQUID wykonano pomiary namagnesowania w polach magnetycznych do 7 T oraz pomiary podatności stałoprądowej FC i ZFC. Na platformie PPMS wykonano pomiary podatności zmiennoprądowej *ac* stosując przystawkę ACMS.

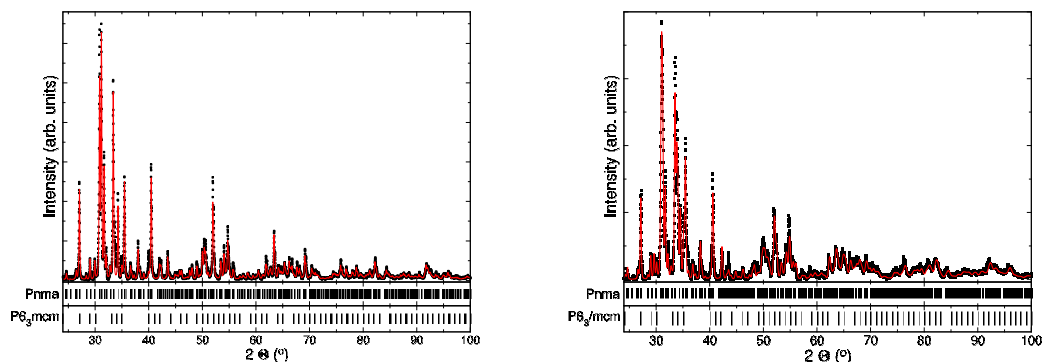
Transport elektryczny i ciepło właściwe. Oporność właściwą ρ dla wszystkich próbek zbadano metodą czterokontaktową z wykorzystaniem platformy PPMS firmy Quantum Design. Ciepło właściwe pomierzono przy użyciu PPMS z wykorzystaniem niskotemperaturowej przystawki Hel-3, która umożliwia pomiary w zakresie temperatur od 400 mK do 300 K. Pomiary oporności i ciepła właściwego wykonano w polach magnetycznych do 4 T.

4 Analiza wyników

4.1 Dyfrakcja rentgenowska

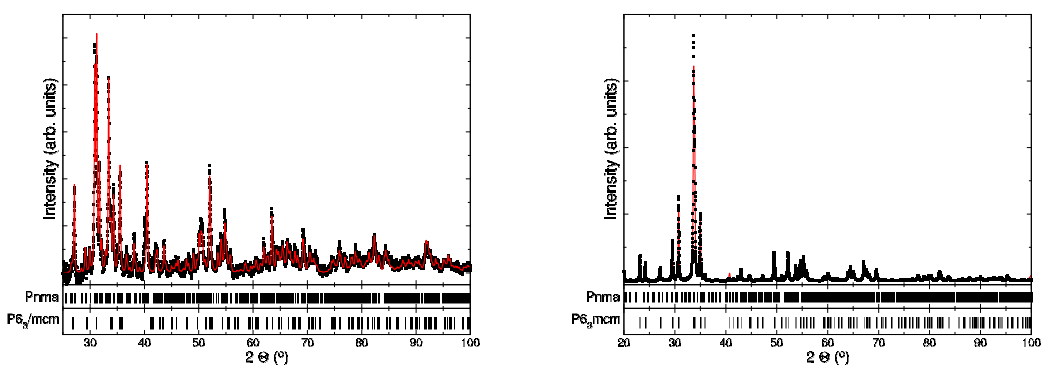
Na Rys.10 porównano dyfraktogramy dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 oraz Ce_5AgGe_2 , z widmami XRD obliczonymi metodą Rietfelda. Na rysunkach umieszczono też policzone widma XRD dla wydzielonych faz polimorficznych o strukturze rombowej typu Y_2HfS_5 (grupa przestrzenna $Pnma$) lub strukturze heksagonalnej typu Mn_5Si_3 (grupa przestrzenna $P6_3mcm$). Modele komórek elementarnych obu faz dla szeregu Ce_5MGe_2 zostały zaprezentowane na Rys.11. Miarą dopasowania dyfraktogramów jest funkcja $R_w = \left(\frac{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i y_i(obs)^2} \right)^{1/2} \times 100\%$, gdzie $y_i(obs)$ to eksperymentalne wartości natężeń, $y_i(calc)$ to obliczone natężenia linii XRD, a w_i to waga przypisana do i -tej obserwacji (zgodnie ze statystyką Poisson'a $w_i = 1/y_i$). Wyniki analizy fazowej oraz współczynniki Bragga R_w dla każdego związku przedstawiono w Tab.2, stałe sieciowe dla każdego związku zamieszczono w Tab.1, a pozycje atomowe dla Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 przedstawiono kolejno w Tab.3, Tab.4 i Tab.5.

Próbki bezpośrednio po wypiekanu w piecu łukowym charakteryzowały się dużą niejednorodnością i wielofazowością. Na drodze eksperymentalnej wykazano, że wygrzewanie próbek w temperaturze $870^\circ C$ spowodowało poprawę ich jakości, ujednorodnienie oraz uzyskanie odpowiedniej, dominującej fazy z niewielką domieszką od 1% do 8% wydzielonej fazy polimorficznej. Wykazano też, że dłuższy czas wygrzewania (dwa tygodnie) nie zmienia zauważalnie procentowej zawartości fazy wydzielonej. Nie zaobserwowano zmiany w procentowej zawartości wydzielonych faz pomiędzy jednym tygodniem a dwoma tygodniami wygrzewania.



(a) Ce_5RuGe_2

(b) Ce_5RhGe_2



(c) Ce_5PdGe_2

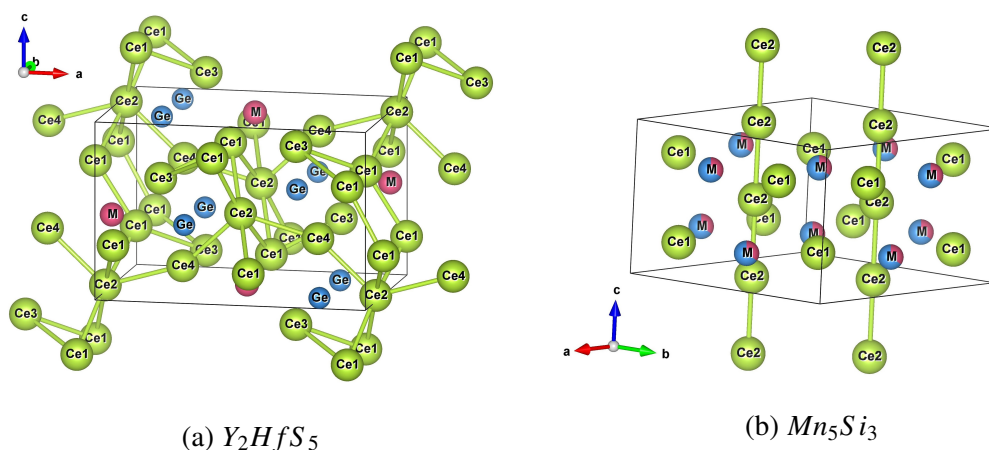
(d) Ce_5AgGe_2

Rysunek 10: Widma dyfrakcyjne (czarne punkty) i najlepsze dopasowanie widm XRD metodą Rietveld’a (czerona linia) dla związków Ce_5RuGe_2 (a), Ce_5RhGe_2 (b), Ce_5PdGe_2 (c) oraz Ce_5AgGe_2 (d). Poniżej widm przedstawiono linie pochodzące od struktury rombowej typu Y_2HfS_5 oraz linie od struktury heksagonalnej typu Mn_5Si_3 (wydzielona faza polimorficzna).

Wydzielonej fazy nie udało się wyeliminować, a jej niewielka ilość ma zanedbywalny wpływ na własności magnetyczne układu Ce_5MGe_2 . Nasza argumentacja jest następująca: polimorficzna faza Ce_5PdGe_2 o strukturze Mn_5Si_3 jest w zakresie temperatur $T > 4$ K paramagnetyczna [48]. Ze względu na bardzo podobne własności pozostałych układów Ce_5RuGe_2 i Ce_5RhGe_2 założono, że ich fazy poli-

Tablica 1: Stałe sieciowe dla związków z szeregu Ce_5MGe_2 o strukturze typu Y_2HfS_5 (grupa przestrzenna $Pnma$) i o strukturze polimorficznej typu Mn_5Si_3 (grupa przestrzenna $P6_3mcm$).

Compound	Y_2HfS_5			Mn_5Si_3	
	a	b	c	a	c
Ce_5RuGe_2	12.2756	8.9090	8.0253	8.8806	6.5846
Ce_5RhGe_2	12.3005	8.8850	7.9649	8.8389	6.5499
Ce_5PdGe_2	12.3420	8.9320	7.9850	8.8800	6.6800
Ce_5AgGe_2	12.5462	8.8497	8.3906	8.8780	6.5803



Rysunek 11: Komórki elementarne struktury Y_2HfS_5 i Mn_5Si_3 związków Ce_5MGe_2 .

morficzne są również paramagnetyczne w zakresie temperatur $T > 4$. W przypadku Ce_5AgGe_2 udział obcej fazy jest zaniedbywalny ($\leq 1\%$).

Zbadano także związek Ce_2Rh_3Ge o strukturze romboedrycznej typu $MgNi_3Si$ (symetria $R\bar{3}m$), którego parametry komórki elementarnej wynoszą $a = 5.58 \text{ \AA}$ i $c = 11.97 \text{ \AA}$. Widmo dyfrakcyjne otrzymane doświadczalnie oraz wyliczone pokazano na Rys.12. Analiza Rietvelda wykazała obecność 1.8 % fazy Ce_5RhGe_2 oraz 1.5 % fazy $CeRhGe$. Dla tych faz zostały określone parametry komórki elementarnej

Tablica 2: Procentowe zawartości zidentyfikowanych faz oraz współczynnik R_W dopasowania widma teoretycznego do eksperymentalnym.

Compound	Y_2HfS_5 [%]	Mn_5Si_3 [%]	R_W
Ce_5RuGe_2	92	8	1.68
Ce_5RhGe_2	93	7	1.65
Ce_5PdGe_2	96.5	3.5	1.18
Ce_5AgGe_2	1	99	1.82

Tablica 3: Pozycje Wyckoffa i wartości x , y , z dla jonów ceru, germanu i rutenu w związku Ce_5RuGe_2 o strukturze typu Y_2HfS_5 (grupa $Pnma$) i w strukturze typu Mn_5Si_3 (grupa $P6_3mcm$).

Atom	pozycja Wyckoffa	x	y	z
Y_2HfS_5				
$Ce1$	$8d$	0.0711	0.5270	0.3156
$Ce2$	$4c$	0	0.25	0.0345
$Ce3$	$4c$	0.2046	0.25	0.6463
$Ce4$	$4c$	0.2860	0.25	0.1590
$Ge1$	$4c$	0.0239	0.25	0.4318
$Ag1$	$8d$	0.3299	0.4977	0.4402
Mn_5Si_3				
$Ce1$	$6g$	0.2456	0	0.25
$Ce2$	$4d$	0.3333	0.6667	0
Ru/Ge	$6g$	0.6039	0	0.25

odpowiednio: $a = 12.34 \text{ \AA}$, $b = 8.93 \text{ \AA}$, $c = 7.98 \text{ \AA}$ oraz $a = 7.42 \text{ \AA}$, $b = 4.47 \text{ \AA}$, $c = 7.12 \text{ \AA}$, które dobrze się zgadzają z danymi literaturowymi [48, 49, 50, 51]. Dla układu Ce_2Rh_3Ge obie wydzielone fazy są uporządkowane magnetycznie a ich wkład został uwzględniony przy interpretacji wyników pomiarów magnetycznych.

Tablica 4: Pozycje Wyckoffa i wartości x , y , z jonów ceru, germanu i rodu dla związku Ce_5RhGe_2 o strukturze Y_2HfS_5 (grupa $Pnma$) i dla polimorficznej fazy o strukturze Mn_5Si_3 (grupa $P6_3mcm$).

Atom	pozycja Wyckoffa	x	y	z
Y_2HfS_5				
$Ce1$	$8d$	0.0690	0.5269	0.3085
$Ce2$	$4c$	0	0.25	0.0331
$Ce3$	$4c$	0.2126	0.25	0.6471
$Ce4$	$4c$	0.2823	0.25	0.1725
$Ge1$	$4c$	0.0219	0.25	0.4132
$Ag1$	$8d$	0.3394	0.4868	0.4343
Mn_5Si_3				
$Ce1$	$6g$	0.2428	0	0.25
$Ce2$	$4d$	0.3333	0.6667	0
Ru/Ge	$6g$	0.5951	0	0.25

4.2 Spektroskopia fotoelektronów

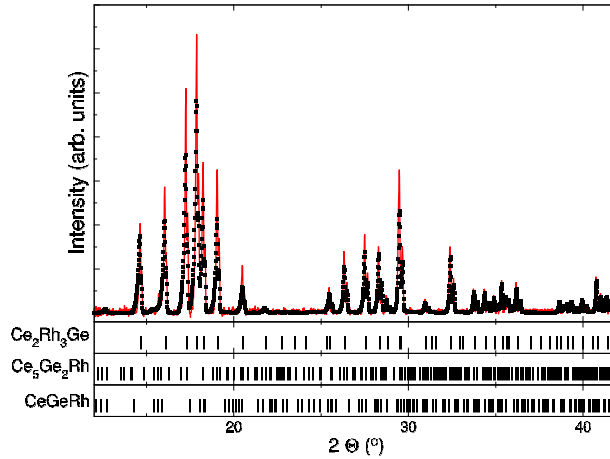
Na Rys.13 porównano pomierzone widma XPS pasm walencyjnych (VB) dla związków Ce_5RuGe_2 (a), Ce_5RhGe_2 (b) oraz Ce_5PdGe_2 (c) z obliczonymi całkowitymi gęstościami stanów elektronowych DOS (density of states). O kształcie każdego widma VB XPS decydują głównie stany elektronowe $4d$ metali przejściowych zlokalizowane przy 3-4 eV poniżej poziomu Fermiego ϵ_F , oraz stany Ge $4p$ ulokowane 7-8 eV poniżej ϵ_F . Natomiast o kształcie widma VB XPS w pobliżu poziomu Fermiego decydują stany $4f$ Ce . Linia XPS dla energii wiązania ~ 17 eV odpowiada stanom elektronowym $5p$ Ce . Dla Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 obliczenia LSDA wykonano bez uwzględnienia sprzężenia spin-orbita S-O. Sprzężenie S-O uwzględniono natomiast w obliczeniach pasm dla Ce_5RhGe_2 . Na Rys.13b widoczna jest dobra zgodność pomiędzy widmem Ce $5p$ XPS z rozszczepieniem spin-orbita ($5p_{3/2}$, $5p_{1/2}$) i obliczonymi pasmami z uwzględnieniem oddziaływania S-O. Panele a) i c) pokazują dobrą energetyczną zgodność linii Ce $5p$ XPS i DOS dla stanów Ce $5p$ bez

Tablica 5: Pozycje Wyckoffa i położenia x , y , z dla jonów ceru, germanu i paladu dla związku Ce_5PdGe_2 o strukturze typu Y_2HfS_5 (grupa przestrzenna $Pnma$) i dla wydzielonej fazy polimorficznej o strukturze typu Mn_5Si_3 (grupa przestrzenna $P6_3mcm$).

Atom	pozycja Wyckoffa	x	y	z
Y_2HfS_5				
$Ce1$	$8d$	0.0709	0.5249	0.3135
$Ce2$	$4c$	0.0021	0.25	0.0355
$Ce3$	$4c$	0.2062	0.25	0.6456
$Ce4$	$4c$	0.2877	0.25	0.1602
$Ge1$	$4c$	0.0219	0.25	0.4267
$Ag1$	$8d$	0.3273	0.5056	0.4375
Mn_5Si_3				
$Ce1$	$6g$	0.2443	0	0.25
$Ce2$	$4d$	0.3333	0.6667	0
Ru/Ge	$6g$	0.5950	0	0.25

uwzględnienia w obliczeniach sprzężenia S-O. W pracach [52, 53, 54] wykazano, że w przypadku dobrej zgodności pomiędzy widmami $Ce 5p$ XPS i obliczonymi, energia hybrydyzacji stanów d -elektronowych metalu M z pasmem przewodnictwa jest zaniedbywalna. To jest również przypadek zaobserwowany dla serii związków Ce_5MGe_2 .

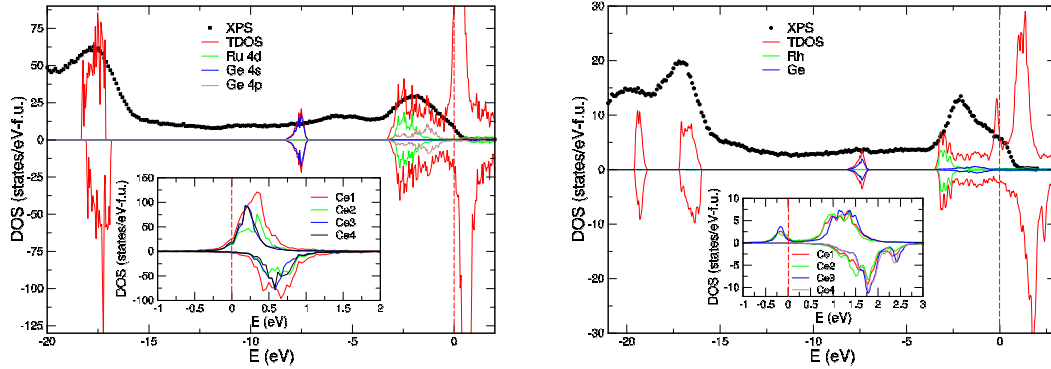
Na Rys.14 zamieszczono widmo VB XPS dla związku Ce_5AgGe_2 oraz policzone DOSy dla trzech różnych konfiguracji atomów Ag . Obliczenia *ab initio* okazały się dla Ce_5AgGe_2 trudne ze względu na złożoną strukturę układu o symetrii $P6_3/mcm$ oraz występowaniem przypadkowego rozkładu atomów Ag i Ge w podsieci $6g$. Wykazano, że struktura elektronowa Ce_5AgGe_2 oraz jego własności magnetyczne są silnie powiązane z konfiguracją atomów Ag w pozycjach $6g$. Fakt losowego ulokowania atomów germanu i srebra spowodował potrzebę ropatrzenia trzech niezależnych konfiguracji atomowych Ge/Ag spośród piętnastu możliwych. Grupa przestrzenna $P6_3/mcm$ została zredukowana do grupy przestrzennej $Amm2$



Rysunek 12: Widmo dyfrakcyjne (experyment, czarne punkty) i wyliczone (czarna linia) dla związku Ce_2Rh_3Ge . Zaznaczone są też linie pochodzące od struktur odpowiednio Ce_2Rh_3Ge , Ce_5RhGe_2 oraz $CeRhGe$.

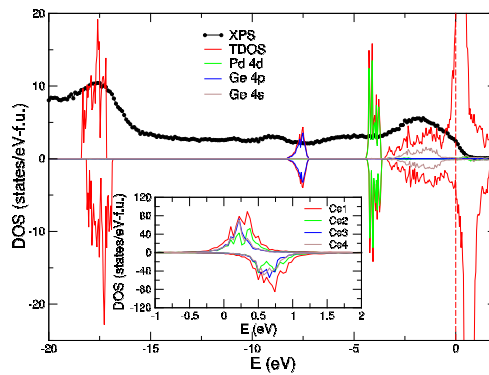
typu CYZ (Nr 38) dla pierwszej konfiguracji (Conf-1), gdzie odległość najbliższych sąsiadów wynosi $d_{Ag-Ag} = 3.7468\text{\AA}$, oraz do grupy $Ama2$ (Nr 40) dla Conf-2 ($d_{Ag-Ag} = 4.7027\text{\AA}$) i Conf-3 ($d_{Ag-Ag} = 4.8347\text{\AA}$). W każdej z tych konfiguracji atomy ceru mają różne otoczenie atomów Ge i Ag , co wpływa na stopień wypełnienia powłoki $4f$ Ce a więc i na mieszaną wartościowość atomów ceru. Zaobserwowano również, że kształt i energia maksimum rozkładu pasm $4f$ jest dla różnych jonów Ce różna, zależnie od przyjętej konfiguracji atomów Ag , co sugeruje różne oddziaływania wymiany między różnymi jonami Ce (Rys.15), a to jest przyczyną niejednorodności magnetycznych (szkło spinowe) w układzie Ce_5AgGe_2 . Efekt ten jest znany jako efekt niemagnetycznego nieporządku atowowego (NMAD) dla szkła spinowego [55].

Oszacowano stałe sprzężenia $J_{fc} = 2V_{fc}^2/|E_f - \epsilon_F|$ dla różnych jonów Ce we wszystkich trzech konfiguracjach strukturalnych na podstawie teorii Schrieffer-Wolfa [56]. Ponieważ energia hybrydyzacji $V_{fc} = [\Delta_{fc}\pi N(\epsilon_F)]^{1/2}$ zależy od wartości DOS na poziomie Fermiego, sprzężenie J_{fc} jest silnie zdeterminowane przez lokalne środowisko każdego jonu Ce .



(a) Ce_5RuGe_2

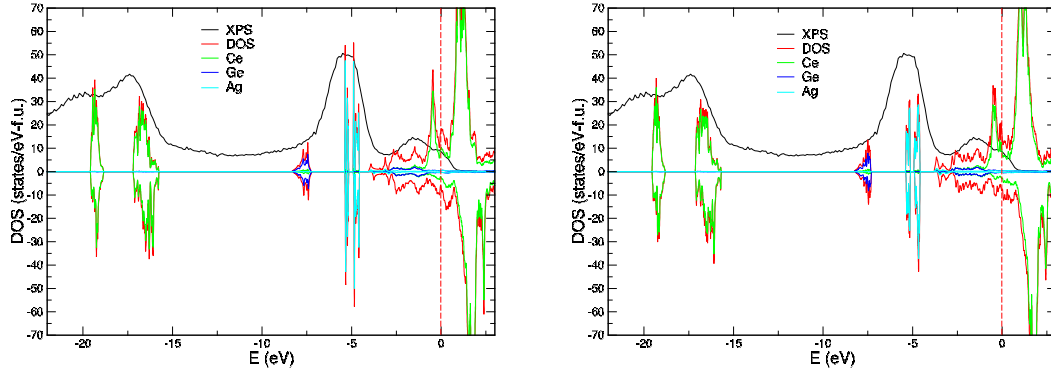
(b) Ce_5RhGe_2



(c) Ce_5PdGe_2

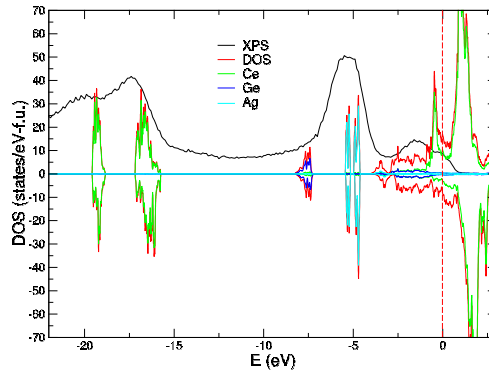
Rysunek 13: Pasma walencyjne widm XPS dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 oraz Ce_5PdGe_2 wraz z obliczoną całkowitą gęstością stanów elektronowych na formułę w przybliżeniu LSDA. Na rysunkach zamieszczono także częściowe gęstości stanów dla pierwiastka M oraz Ge . W insecie pokazano gęstości stanów $4f$ policzone dla różnych atomów Ce obsadzających nierównoważne pozycje $8d$ i $4c$ w komórce elementarnej.

(i) Dla konfiguracji atomowej Conf-1 obliczona wartość DOS $N(\epsilon_F) = 24.8$ stanów $(eV \text{ f.u.})^{-1}$ daje $V_{fc} = 53.1$ meV. Pozwoliło to oszacować stałą sprzężenia $J_{fc}^{(1)} \cong 11.3$ meV dla Ce1, Ce2 i Ce5, podczas gdy dla Ce3 i Ce4 $J_{fc}^{(2)} \cong 14.1$ meV. Silny efekt hybrydyzacji ($V_{fc} \sim 53$ meV) wskazuje na niestabilną konfigurację $4f$,



(a) VB Conf-1

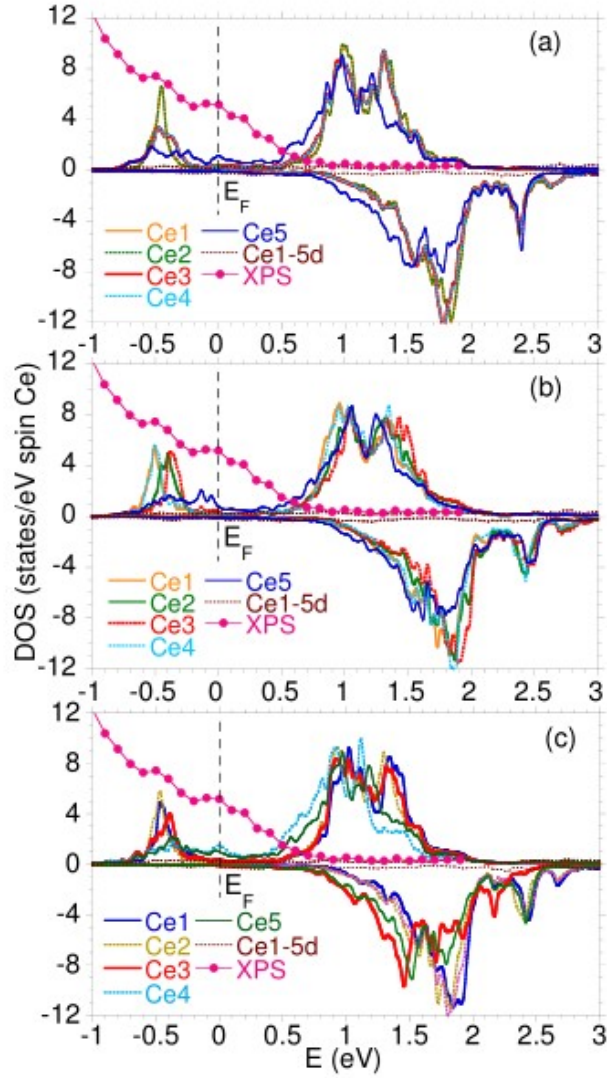
(b) VB Conf-2



(c) Conf-3

Rysunek 14: Pasma walencyjne widma XPS dla związku Ce_5AgGe_2 wraz z policzoną gęstością stanów elektronowych dla trzech różnych konfiguracji sąsiadujących atomów Ag.

podczas gdy wąski energetyczny rozkład stanów $4f$ sugeruje silne zlokalizowanie stanów f -elektronowych i silne oddziaływanie wymiany RKKY między jonami ceru, co wyklucza efekt fluktuacji wartościowości. Takie zróżnicowane własności generowane przez otoczenie jonu Ce będą determinować zarówno oddziaływania Kondo jak i RKKY. Jeśli efekt Kondo jest wyrażony temperaturą Kondo $k_B T_K = W/2 \exp(-1/|J_{fc} N(\epsilon_F)|)$, oszacowana wartość lokalnej temperatury Kondo $T_K \ll 1$ K dla wszystkich jonów Ce , przy założeniu, że $N(\epsilon_F) \sim 3.6$ stanów (atom eV) $^{-1}$.



Rysunek 15: Rozkłady f -elektronowe dla różnych atomów ceru przy (a) Conf-1, (b) Conf-2 i (c) Conf-3.

Podobnie, jeśli temperatura uporządkowania magnetycznego $T_{RKKY} \sim J_{fc}^2 N(\epsilon_F)$, można oczekiwać, że $T_{RKKY} \sim 0.5$ K dla oddziałujących jonów Ce z pasmami elektronów przewodnictwa.

(ii) Dla Conf-2 $N(\epsilon_F) = 11.1$ stanów $(\text{eV f.u.})^{-1}$. Dla tego przypadku oszaco-

wano energię $V_{fc} = 79.2$ meV oraz stałe sprzężenia: $J_{fc}^{(1)} \approx 25.1$ meV dla Ce1 i Ce4, $J_{fc}^{(2)} \approx 34.0$ meV dla Ce2, Ce3 i $J_{fc}^{(3)} \approx 90$ meV dla atomu Ce5. Oszacowano $T_{RKKY} \approx 1.8$ K, 3.2 K lub ~ 18 K odpowiednio, podczas gdy $T_K \ll 1$ K dla Ce1-Ce4 i $T_K \sim 5.5$ K dla Ce5.

(iii) Dla Conf-3 $N(\epsilon_F) = 12.4$ stanów (eV f.u.)⁻¹. Daje to energię hybrydyzacji $V_{fc} = 75.2$ meV i stałe sprzężenia: $J_{fc}^{(1)} \approx 24.6$ meV dla atomów Ce1, Ce2 i Ce3 oraz $J_{fc}^{(2)} \approx 37.8$ meV dla Ce4 i Ce5. Następnie, szacowano $T_{RKKY} \approx 2$ K lub 4 K, odpowiednio i $T_K \ll 1$ K dla wszystkich rozważanych atomów Ce1 - Ce5.

Aby oszacować prawdopodobieństwo utworzenia danej konfiguracji w komórce elementarnej Ce_5AgGe_2 wyliczono energie spójności wszystkich konfiguracji. Energie spójności E_c obliczone dla Conf-1, Conf-2 i Conf-3 są bardzo podobne. Różnica $\Delta E_c = |E_c(\text{Conf-2}) - E_c(\text{Conf-1})|$ i $\Delta E_c = |E_c(\text{Conf-3}) - E_c(\text{Conf-1})|$ jest w obydwu przypadkach równa ~ 5 meV / atom ($\equiv 60$ K / atom), co oznacza, że prawdopodobieństwo każdej konfiguracji w materiale jest podobne. Wydaje się więc, że różne stałe sprzężenia J_{fc} mogą prowadzić do utworzenia fazy szkła spinowego w obecności uporządkowania magnetycznego poniżej T_C (gdzie $T_C > T_f$).

Pomiary XPS i obliczenia struktury elektronowej FP-LAPW stanowią podstawę do interpretacji dalszych pomiarów transportu elektrycznego oraz własności magnetycznych. Obliczenia wykazały silnie magnetyczny stan podstawowy wszystkich związków z szeregu Ce_5MGe_2 . Obliczenia *ab initio* wykazały też, że dla Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 moment magnetyczny jonów ceru zależy od lokalnego otoczenia Ce i zajmowanej pozycji krystalograficznej. Także w układzie Ce_5AgGe_2 stopień lokalizacji stanów elektronowych 4*f* zależy od tego, którą pozycję krystalograficzną zajmuje atom Ce, niezależnie od rozpatrywanej konfiguracji. Natomiast dla układu Ce_5RhGe_2 momenty magnetyczne Ce są bardzo podobne i nie zależą od położenia Ce w pozycjach 8*d* lub 4*c*. Obliczone wartości momentów magnetycznych jonów ceru, metalu *M* i *Ge* dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 zostały przedstawione w Tab.6. Dla związku Ce_5AgGe_2 wartości momentów magnetycznych w konfiguracji Conf-1 zostały przedstawione w Tab.7, dla Conf-2 w Tab.8 a dla Conf-3 w Tab.9. Warto zauważyć (Rys.15), że atomy Ce w pozycjach 6*g* tworzą wąskie i dobrze zlokalizowane pasma elektronowe 4*f*, natomiast w przypadku Ce zajmującego pozycje 4*d*, stany te są bardziej zdelokalizowane. Powodem

Tablica 6: Wartości namagnesowania jonów ceru, germanu i metalu przejściowego M dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 i Ce_5PdGe_2 .

Ce_5MGe_2	$Ce1 [\mu_B]$	$Ce2 [\mu_B]$	$Ce3 [\mu_B]$	$Ce4 [\mu_B]$	$M [\mu_B]$	$Ge [\mu_B]$
Ce_5RuGe_2	0.652	0.758	0.671	0.815	-0.034	-0.047
Ce_5RhGe_2	0.859	0.822	0.877	0.886	-0.044	-0.025
Ce_5PdGe_2	0.807	0.859	0.764	0.845	0.031	-0.05

Tablica 7: Pozycje Wyckoffa dla jonów ceru, germanu i srebra, ich stopień obsadzenia n_f powłoki $4f$ oraz ich wartości namagnesowania dla konfiguracji Conf-1 związku Ce_5AgGe_2 .

Atom	pozycja Wyckoffa	wielokrotność	n_f	$m [\mu_B/at]$
$Ce1$	6g	1	1.026	1.035
$Ce2$	6g	1	1.026	1.035
$Ce3$	6g	2	1.023	1.052
$Ce4$	6g	2	1.022	1.052
$Ce5$	4d	4	0.991	0.967
$Ge1$	6g	2		-0.020
$Ge2$	6g	2		-0.020
$Ag1$	6g	1		0.027
$Ag2$	6g	1		0.027

tę jest silniejsza energia hybrydyzacji między pasmami $4f - 5d$. We wszystkich badanych układach, obliczone momenty magnetyczne jonów metalu M oraz Ge nie zależą od pozycji krystalograficznej, a ujemne wartości Ge sugerują diamagnetyczny wkład do namagnesowania badanych związków.

Hybrydyzacja między stanami $4f$ a stanami przewodnictwa, oraz stopień obsadzenia n_f powłoki $4f$ ceru mogą być oszacowane z rozkładu natężeń linii rdzeniowych XPS $3d$ i $4d$ Ce na podstawie teoretycznej metody Gunnarsson-Schönhammera (GS) [57, 58, 59, 60]. Linie rdzeniowe $Ce 3d$ XPS dla szeregu Ce_5MGe_2 pokazano na Rys.16, natomiast linie $Ce 4d$ XPS na Rys.17. W przypadku każdego związku

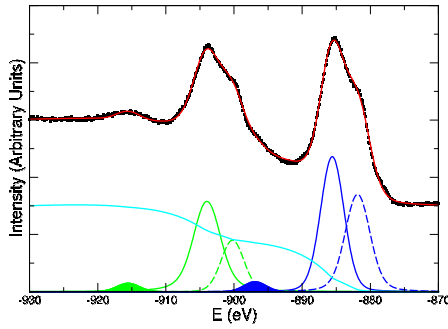
Tablica 8: Pozycje Wyckoffa dla jonów ceru, germanu i srebra, ich stopień obsadzenia n_f powłoki $4f$ oraz ich wartości namagesowania dla konfiguracji Conf-2 związku Ce_5AgGe_2 .

Atom	pozycja Wyckoffa	wielokrotność	n_f	m [μ_B/at]
<i>Ce1</i>	6g	2	1.026	1.047
<i>Ce2</i>	6g	2	1.017	1.043
<i>Ce3</i>	6g	1	1.020	1.054
<i>Ce4</i>	6g	1	1.033	1.055
<i>Ce5</i>	4d	4	1.002	0.976
<i>Ge1</i>	6g	2		-0.018
<i>Ge2</i>	6g	1		-0.013
<i>Ag3</i>	6g	1		-0.022
<i>Ag1</i>	6g	2		0.027

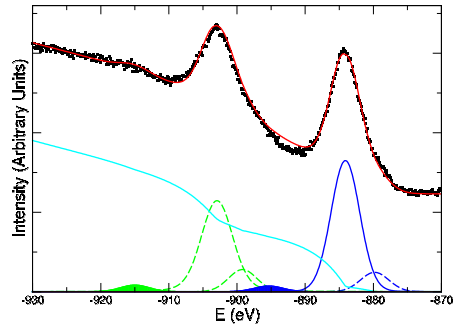
Tablica 9: Pozycje Wyckoffa dla jonów ceru, germanu i srebra, ich stopień obsadzenia n_f powłoki $4f$ oraz ich wartości namagesowania dla konfiguracji Conf-3 związku Ce_5AgGe_2 .

Atom	pozycja Wyckoffa	wielokrotność	n_f	m [μ_B/at]
<i>Ce1</i>	6g	2	1.023	1.080
<i>Ce2</i>	6g	2	1.015	1.053
<i>Ce3</i>	6g	2	1.021	1.069
<i>Ce4</i>	4d	2	0.976	0.991
<i>Ce5</i>	4d	2	0.991	0.993
<i>Ge1</i>	6g	2		-0.014
<i>Ge2</i>	6g	2		-0.019
<i>Ag1</i>	6g	2		0.038

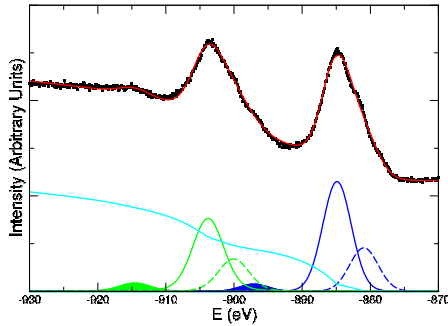
Ce_5MGe_2 , rozszczepienie spin-orbita między składowymi $3d_{5/2}^9 4f^1$ i $3d_{3/2}^9 4f^1$ wynosi $\Delta_{SO} \approx 18.6$ eV. Obecność dodatkowych, satelitarnych linii $3d^9 4f^2$ i $3d^9 4f^0$ w widmie *Ce* 3d XPS jest manifestacją hybrydyzacji między stanami $4f$ i przewod-



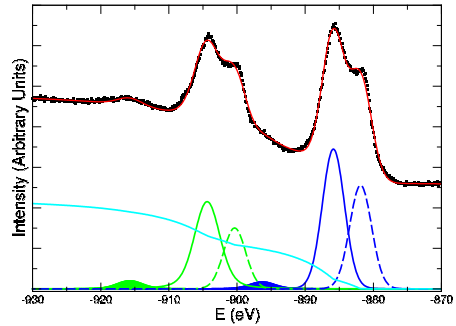
(a) Ce_5RuGe_2



(b) Ce_5RhGe_2



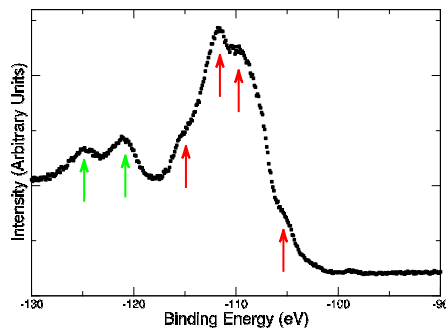
(c) Ce_5PdGe_2



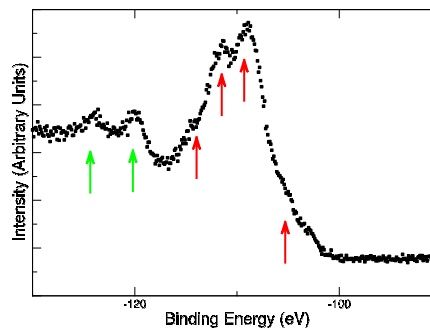
(d) Ce_5AgGe_2

Rysunek 16: Linie rdzeniowe Ce $3d$ widma XPS dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 oraz Ce_5AgGe_2 . Rysunki przedstawiają składowe $3d^9 4f^1$ (linie ciągłe), $3d^9 4f^2$ (linie przerywane) i $3d^9 4f^0$ (zapełnione pola) dla rozszczępienia spin-orbita. Czarne punkty przedstawiają dane eksperymentalne, czerwoną linią jest oznaczone dopasowanie widma teoretycznego, turkusową linią - tło, niebieski kolor reprezentuje składową $3d_{5/2}^9 4f^n$, zielony kolor - składową $3d_{3/2}^9 4f^n$, odpowiednio dla $n = 0, 1, 2$.

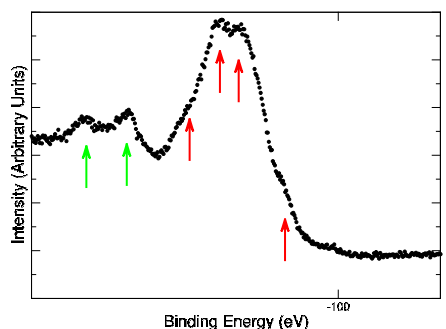
nictwa. Z proporcji natężeń $I(f)^2/[I(f^1) + I(f^2)]$ poszczególnych linii można wyznaczyć na bazie modelu GS energię hybrydyzacji $\Delta_{fc} = \pi V_{fc}^2 N(\epsilon_F)$. Dodatkowo obecność linii $3d^9 4f^0$ sugeruje występowanie mieszanej wartościowości atomów



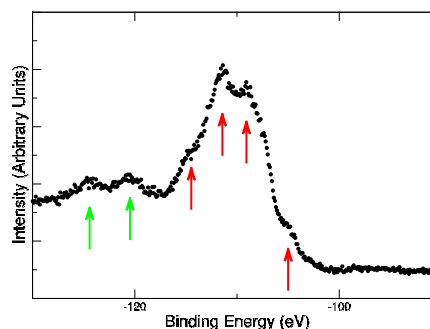
(a) Ce_5RuGe_2



(b) Ce_5RhGe_2



(c) Ce_5PdGe_2



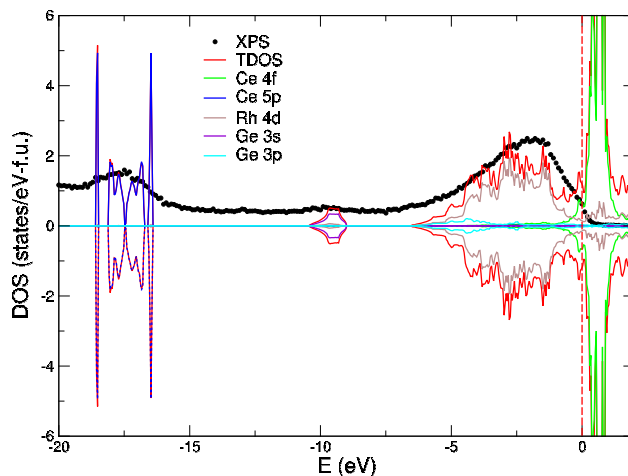
(d) Ce_5AgGe_2

Rysunek 17: Linie rdzeniowe 4d widma XPS dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 oraz Ce_5AgGe_2 . Czerwone strzałki wskazują charakterystyczne dla tych linii maksima, natomiast zielonymi strzałkami są oznaczone maksima, charakterystyczne dla konfiguracji atomu ceru $4d^94f^0$.

ceru. Stopień zapelnienia powłoki $4f$ wyznacza się ze wzoru $n_f = I(f^0)/[I(f^0) + I(f^1) + I(f^2)]$ dla linii reprezentujących stany $3d^94f^n$ w widmie XPS. Oszacowane wartości Δ_{fc} , V_{fc} , oraz n_f dla szeregu Ce_5MGe_2 zostały przedstawione w Tab.10. Mieszana wartościowość atomów ceru potwierdzają także linie rdzeniowe $Ce\ 4d$ XPS (Rys.17), które posiadają także dodatkowe maksima przy 120.7 i 124.8 eV, charakterystyczne dla stanu Ce^{4+} [58].

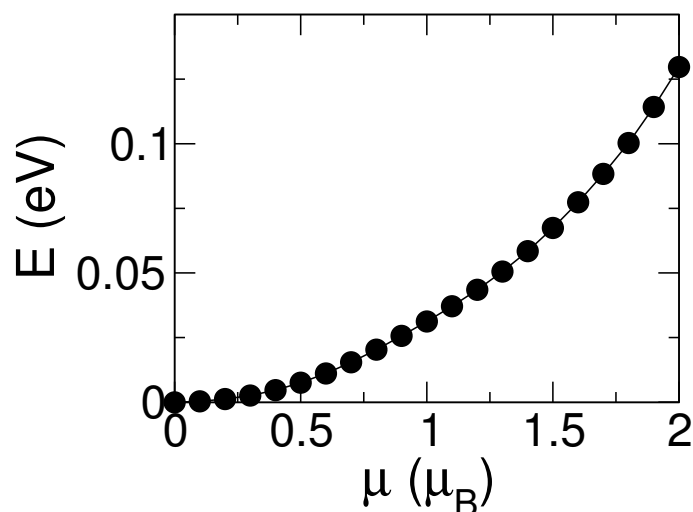
Tablica 10: Wartości energii hybrydyzacji, macierzy hybrydyzacji, ilości stanów na poziomie Fermiego oraz stopień okupacji powłoki 4*f* dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 .

Compund	Δ_{fc} [meV]	V_{fc} [meV]	$N(\epsilon_F)$	n_f
Ce_5RuGe_2	200	48	27.1	0.07
Ce_5RhGe_2	75	46	11.4	0.06
Ce_5PdGe_2	200	50	32	0.04



Rysunek 18: Pasmo walencyjne widma XPS dla związku Ce_2Rh_3Ge wraz z wyznaczoną teoretycznie DOS na formułę w przybliżeniu LSDA oraz częściowe DOS dla pierwiastka *M*, ceru i germanu.

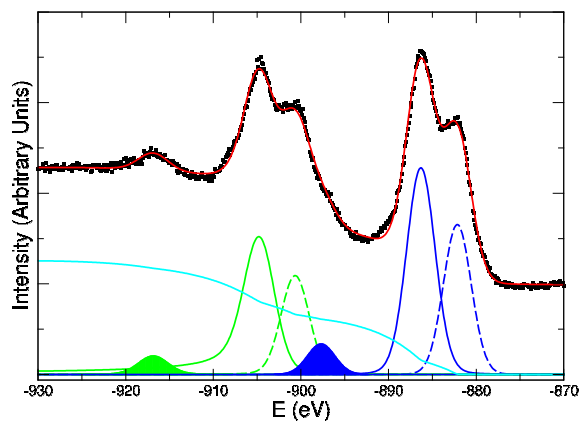
Widmo eksperymentalne XPS oraz obliczenia struktury elektronicznej dla związku Ce_2Rh_3Ge wykazały dla tego układu niemagnetyczny stan podstawowy. Na Rys.18 zaprezentowano uzyskane doświadczalnie widmo XPS VB oraz policzone DOSy. Największy wpływ w kształt pasma walencyjnego mają stany elektroniczne 4*d* rodu. Metodą FSM (fixed spin moment) wykazano też, że układ jest niemagnetyczny. Na Rys.19 najniższy stan energetyczny układu (stan stabilny) jest osiągnięty dla momentu magnetycznego $\mu = 0$. Świadczy to o stabilnym, niema-



Rysunek 19: Zależność energii wiązania policzonej dla kryształu Ce_2Rh_3Ge od momentu magnetycznego na komórkę elementarną przy podejściu FSM.

gnetycznym stanie podstawowym. W tym momencie warto wspomnieć, że związek Ce_2Rh_3Ge jest bardzo gęsto upakowany ($\rho \sim 10.23 g/cm^3$) w porównaniu do innych, znanych związków międzymetalicznych na bazie ceru. Jest niewiele lżejszy niż czysty perwiastek rod ($\rho \sim 12.45 g/cm^3$) co prowadzi do wniosku, że duża gęstość „strukturalna” jest związana z wysoką koncentracją atomów M a więc gęstym upakowaniem w komórce elementarnej o niskiej symetrii. Z dużym upakowaniem wiąże się duża gęstość elektronowa oraz duży stopień hybrydyzacji między pasmami. Dla takich układów stany f -elektronowe delokalizują się. Najmniejsza odległość między atomami ceru wynosi 2.92 \AA , co także wskazuje na dużą hybrydyzację.

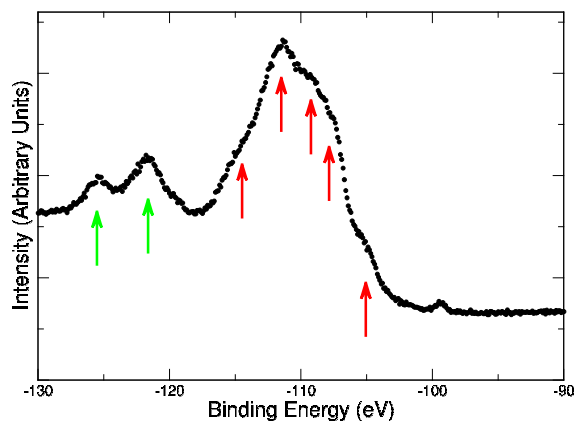
Rys.20 przedstawia dla Ce_2Rh_3Ge linie rdzeniowe $3d$ XPS ceru, na których zaznaczono linie $3d^9 4f^1$ po rozszczepieniu S-O na składowe $3d_{3/2}^9$ i $3d_{5/2}^9$. Podobnie pokazano rozszczepione linie dla konfiguracji $3d^9 4f^2$ i $3d^9 4f^0$ ($\Delta_{SO} = 18.6 \text{ eV}$). Dla linii $3d^9 4f^2$ wyznaczono energię hybrydyzacji $\Delta_{fc} \approx 200 \text{ meV}$, co jest przyczyną występowania fluktuującej wartościowości atomów ceru i niemagnetycznego stanu podstawowego. Obecność linii f^0 wskazuje na obecność jonów Ce^{4+} w tym związku. Stopień wypełnienia powłoki $4f^{1-\nu}$ ceru oszacowano na $n_f = 1 - \nu \sim 0.97$ co jest wartością typową dla ciężkich fermionów.



Rysunek 20: Linie rdzeniowe Ce $3d$ XPS dla Ce_2Rh_3Ge z efektem S-O. Na rysunku linią ciągłą oznaczono składowe $3d^9 4f^1$, linią przerywaną składowe $3d^9 4f^2$ a wypełnionym polem składowe $3d^9 4f^0$. Czarne punkty przedstawiają dane eksperymentalne, czerwoną linią oznaczono widmo teoretyczne, turkusową linią tło. Kolorem niebieskim oznaczono linie $3d_{5/2}^9 4f^n$ dla $n = 0, 1, 2$, kolorem zielonym oznaczono linie $3d_{3/2}^9 4f^n$ dla $n = 0, 1, 2$.

4.3 Pomiary magnetyczne

Wyniki pomiarów podatności magnetycznej ac , χ_{ac} w funkcji temperatury przedstawiono na Rys.22. Przebiegi $\chi_{ac}(T)$ są podobne dla wszystkich związków z serii Ce_5MGe_2 . Podatność χ_{ac} ma dwa maksima odpowiadające przemianom magnetycznym w T_C i T_f , a wartości T_C i T_f porównano w Tab.11. Maksimum w T_C jest widoczne zarówno dla składowej rzeczywistej χ' jak i urojonej χ'' podatności χ_{ac} , położenie tego maksimum nie zmienia się ze zmianą częstotliwości pola, natomiast jego amplituda maleje ze wzrostem częstotliwości. Charakter temperaturowy zmian tego maksimum sugeruje obecność przemiany typu ferro- bądź ferri-magnetycznej w T_C . Amplituda i położenie maksimum przy niższej temperaturze T_f zależy od częstotliwości, co wskazuje na obecność przemiany do fazy szkła spinowego (SG). Przejście to spełnia warunki prawa Vogel-Fulcher'a, opisane w rozdziale 3.5. Parametry ν_0 , E_0 , T_0 dla najlepszego dopasowania wyrażenia



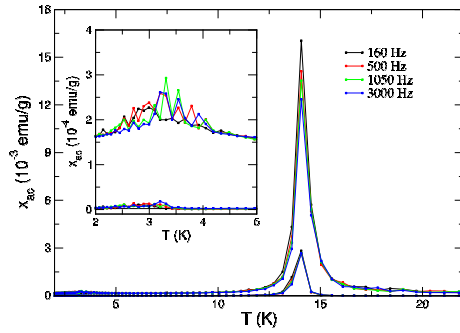
Rysunek 21: Widmo Ce $4d$ XPS dla Ce_2Rh_3Ge . Strzałkami czerwonymi oznaczono widoczne linie dla widma ($l = 2, 2l+1 = 5$). Strzałki zielone wskazują na obecność stanów $4d^9 4f^0$ [58].

Tablica 11: Temperatury T_f i T_C dla szeregu związków Ce_5MGe_2 wyznaczone z pomiarów podatności $\chi_{ac}(T)$.

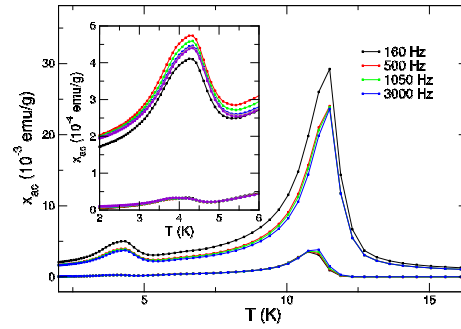
Compound	T_f [K]	T_C [K]
Ce_5RuGe_2	3.3	14.1
Ce_5RhGe_2	3.8	11.5
Ce_5PdGe_2	3.3	14
Ce_5AgGe_2	3.4	14.6

$\nu = \nu_0 \exp[-E_0/k_B(T_f - T_0)]$ są zestawione w Tab.12. Dla związku Ce_5AgGe_2 wartość χ' w $T = T_f$ jest znacznie większa w porównaniu z wartością χ' w T_C , czego nie zaobserwowano dla pozostałych związków. Ten efekt jest omawiany w rozdziale 4.2.

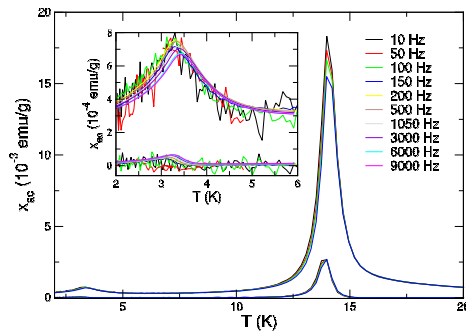
Na Rys.24 pokazano odwrotność podatności χ_{ZFC}^{-1} w funkcji temperatury pomierzonej w zakresie temperatur od 2 do 400 K w polu magnetycznym 500 Oe. Pokazano też (inset) wykresy podatności χ_{FC} i χ_{ZFC} w zakresie od 2 do 30 K. Podatność



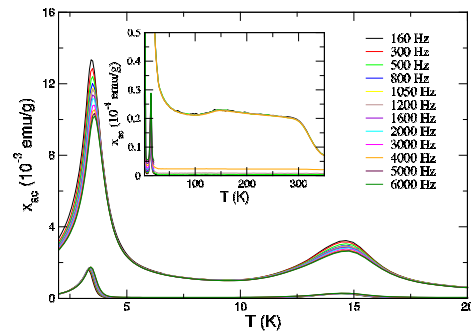
(a) Ce_5RuGe_2



(b) Ce_5RhGe_2



(c) Ce_5PdGe_2



(d) Ce_5AgGe_2

Rysunek 22: Wykresy temperaturowej zależności składowej rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności magnetycznej χ_{ac} , w funkcji temperatury, zmierzonych przy różnych częstotliwościach, dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 , Ce_5AgGe_2 .

dc w zakresie niskich temperatur wykazuje zachowanie charakterystyczne dla szkła spinowego z charakterystyczną rozbieżnością podatności FC i ZFC. Za wyjątkiem Ce_5RhGe_2 , podatność ZFC ma ujemną wartość w zakresie niskich temperatur $T < 5$ K. Sugeruje to zachowanie diamagnetyczne związków spowodowane obecnością diamagnetycznego germanu, dla którego policzony moment magnetyczny ma wartość ujemną. Dla związków Ce_2Rh_3Ge i Ce_2Pd_3Ge zależność temperaturowa $1/\chi_{ac}$

Tablica 12: Parametry dopasowania prawa Vogel-Fulcher'a związków Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 , Ce_5AgGe_2 .

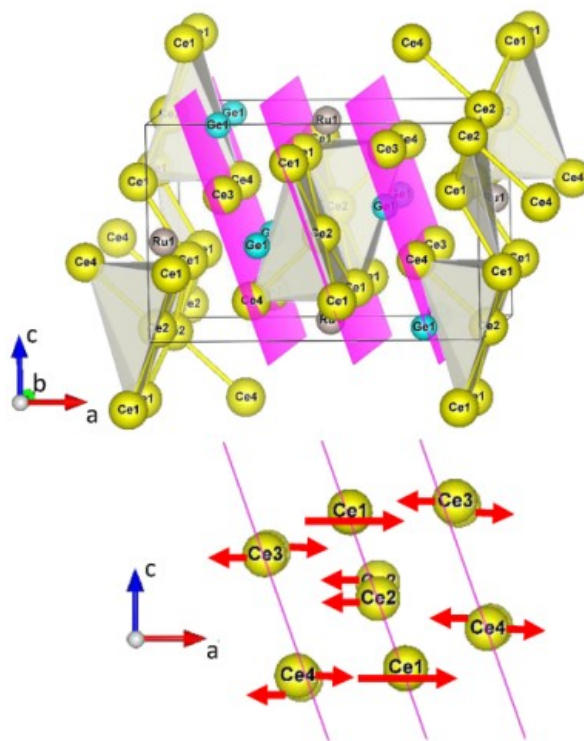
Związek	ν_0 [Hz]	E_0 [K]	T_0 [K]
Ce_5RhGe_2	10^{13}	27.1	4.4
Ce_5PdGe_2	10^{13}	17.8	2.8
Ce_5AgGe_2	10^{13}	16.2	2.3

jest dobrze opisana wyrażeniem (25) [61, 62, 63]

$$1/\chi = T/C + 1/\chi_0 - (\sigma T + m')/(T^2 - \theta' T + p). \quad (25)$$

Równanie (25) zostało wyprowadzone dla ferrimagnetyka z trzema podsieciami magnetycznymi jonów Ce [63], gdzie χ_0 , σ , m' , θ' i p są funkcjami stałych pola molekularnego. Do opisu danych eksperymentalnych założono: 1) antyferromagnetyczne sprzężenie podsieci $Ce1-Ce2$, $Ce2-Ce4$ i $Ce1-Ce3$ oraz 2) podobieństwo momentów magnetycznych jonów $Ce2$ i $Ce4$. Na Rys.23 wybrano płaszczyzny krystalograficzne (902), które odpowiadają takiemu założeniu antyferromagnetycznych podsieci dla różnych jonów ceru i obliczonych wartości ich momentów magnetycznych. To podejście jest także wsparte regułą empiryczną [64], według której do sprzężenia antyrównoległego atomów ceru wymagana jest odległość pomiędzy jonami Ce nie większa niż 3.7 Å. Na Rys.24a i 24c pokazano też dopasowania wyrażenia (25) do zmierzonej podatności $1/\chi(T)$ dla Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 , a parametry najlepszego dopasowania są zestawione w Tab.13. Opis zależności $1/\chi(T)$ dla Ce_2Rh_3Ge i Ce_2Pd_3Ge przy założeniu tylko dwóch podsieci magnetycznych nie jest opisem dobrym. Podobne próby opisu zależności $\chi(T)$ przy uzgodnieniu pola krystalicznego o niskiej symetrii z rozszczepieniem termu $J = 5/2$ na trzy dublety ceru również nie dały dobrego przybliżenia do danych eksperymentalnych [65, 66].

Ponieważ momenty magnetyczne jonów Ce dla układu Ce_5RhGe_2 są podobne i nie zależą od położenia w pozycjach $8d$ i $4c$, do opisu zależności $1/\chi_{dc}(T)$ nie brano pod uwagę wzoru (25). Jest to tym bardziej uzasadnione, że zależność $\chi_{dc}(T)$ dla $T > T_C$ jest typowa dla układu z flukwacją spinową (fluktuacje ładunkowe wykluczone).



Rysunek 23: Strukturę rombową typu Y_2HfS_5 z naniesionymi wielościanami pomiędzy sąsiadującymi jonami Ce i płaszczyznami jonów Ce (902) z pozycjami atomów Wyckoffa $8d$ dla $Ce1$, oraz $4c$ dla $Ce2$, $Ce3$ i $Ce4$. Dolny panel przedstawia strukturę rzutowaną na płaszczyznę XZ . Czerwonymi strzałkami oznaczono przypuszczalne orientacje momentów magnetycznych Ce .

Dla układu Ce_5AgGe_2 przebieg podatności $\chi_{dc}(T)$ dla zakresu temperatur $T_f < T < 300$ K jest podobny do przebiegu podatności dla związku Ce_5RhGe_2 . Także do opisu zależności $1/\chi_{dc}(T)$ dla związku Ce_5AgGe_2 nie zastosowano wzoru (25), mimo że momenty magnetyczne Ce są zależne od lokalnego otoczenia. Powodem jest struktura związku typu Mn_5Si_3 , w której nie jest możliwe wskazanie trzech podsieci jonów Ce oraz silne korelacje magnetyczne występujące w tym zakresie temperatur. Powyżej 300 K przebieg $1/\chi_{dc}(T)$ jest charakterystyczny dla paramagnetyka.

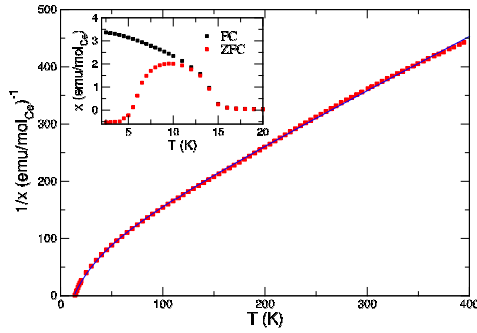
Na Rys.25 wykreślone są zależności namagnesowania M_T w funkcji pola ma-

Tablica 13: Parametry dopasowania wyrażenia (25).

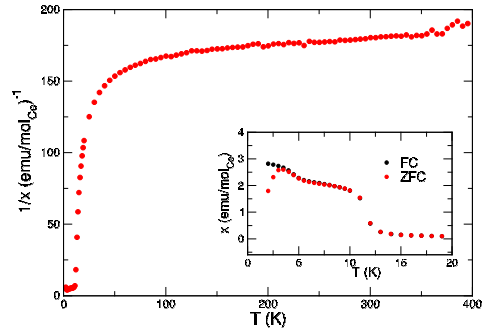
Związek	C	χ_0	σ	m'	θ'	p
Ce_5RuGe_2	1.27	5.98×10^{-3}	1.87×10^4	-2×10^6	6.34	1.1×10^4
Ce_5PdGe_2	3.51	5.12×10^{-3}	2.12×10^4	-2.3×10^6	10.74	1.1×10^4

gnetycznego dla serii Ce_5MGe_2 . Izotermy $M_T(B)$ w szerokim zakresie temperatur są dla Ce_5RuGe_2 (a) i Ce_5PdGe_2 (c) bardzo podobne. Na Rys.26 pokazano szczeguły $M_T(B)$ w zakresie temperatur $T < 30$ K. Panele (b) i (d) na Rys.25 pokazują podobne izotermy $M_T(B)$ dla Ce_5RhGe_2 i Ce_5AgGe_2 , które różnią się od izoterm dla Ce_5MGe_2 z $M = Ru, Pd$. Analiza izoterm namagnesowania $M_T(B)$ dla Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 bazuje na hipotetycznym modelu ferrimagnetycznego uporządkowania momentów magnetycznych różnych jonów Ce w płaszczyznach (902), [Rys.23, Tab.6]. W modelu przyjęto antyferromagnetyczne uporządkowanie kolinearnych momentów różnych jonów $Ce1, Ce2, Ce3, Ce4$ w kierunku osi a . Takie uporządkowanie daje moment magnetyczny $\mu \approx 0.8 \mu_B$ na formułę, co dobrze zgadza się z wartością momentu magnetycznego $\sim 1 \mu_B$ /formułę, jaką wyznaczono z izoterm namagnesowania $M_T(B)$ w $T = 2$ K w zakresie pól $B < 0.4$ T (Rys.26a i b). W polu $B = 0$ $M_T(B) \neq 0$ w zakresie temperatur $T < 5$ K. To zachowanie tłumaczymy obecnością magnetycznych klastrów, uporządkowanych w przyłożonym polu i obecności pola molekularnego klastrów-sasiadów. Podobne zachowanie obserwowano dla $CeCoGe_3$ [67]. W zakresie temperatur $T < T_C$ izotermy $M_T(B)$ wykazują zachowania typowe dla metamagnetyków w polu $B \sim 0.5$ T i w polu $B \sim 2$ T (Rys.26a i b).

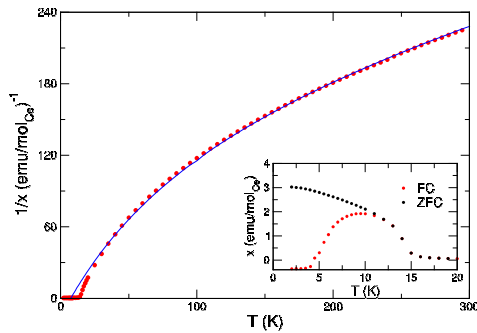
W małych polach $B \sim 0.5$ T metamagnetyczna przemiana typu spin-flip wymuszona jest polem pomiędzy dwiema ferrimagnetycznymi orientacjami momentów Ce . W wyniku częściowej reorientacji momentów namagnesowanie doznaje „skoku” wartości. Zjawisku spin-flip towarzyszy histereza namagnesowania z polem koercji $H_C \sim 0.8$ T w $T = 2$ K (Rys.25). W polach $H_m \sim 1.7$ T w $T = 2$ K zaobserwano drugie metamagnetyczne przejście typu spin-flop z histerezą ~ 0.4 K. W polach $H_l \sim 4$ T (Rys.26a i b) liniowy charakter zależności $M_T(B)$ typowy dla uporządkowania typu „canted” zanika i układ dla pól $B > \mu_0 H_l$ osiąga stan



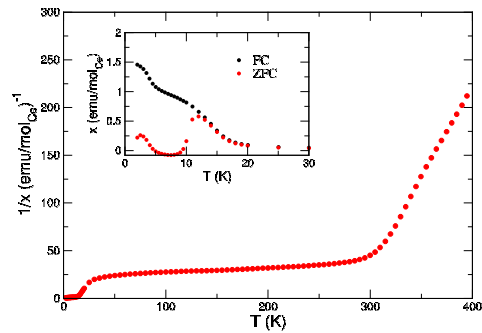
(a) Ce_5RuGe_2



(b) Ce_5RhGe_2



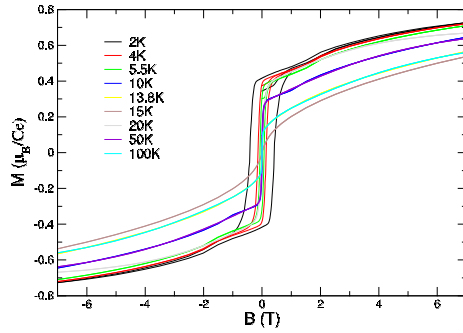
(c) Ce_5PdGe_2



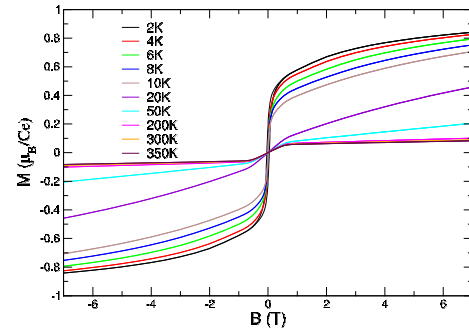
(d) Ce_5AgGe_2

Rysunek 24: Wykresy temperaturowej zależności odwóconej podatności magnetycznej $1/\chi_{dc}$ (czerwone punkty), dopasowane równania (25) (niebieska linia) dla Ce_5RuGe_2 (a) oraz Ce_5PdGe_2 (c). Panele (b) i (d) obrazują $1/\chi$ dla Ce_5RhGe_2 (b) oraz Ce_5AgGe_2 (d). Wstawki pokazują rozbieżność podatności FC i ZFC w zakresie temperatur $T < T_f$

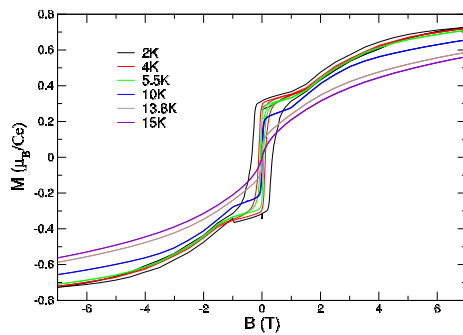
nasycenia z uporządkowanymi „ferromagnetycznie” momentami. Wartość nasyczonego momentu magnetycznego oszacowano z zależności $M(\frac{1}{B})$ dla $\frac{1}{B} \rightarrow 0$. Wartości pól H_C , H_m , H_l oraz momentów w stanie nasycenia zestawiono w Tab.14. W zakresie temperatur $T > T_C$ izotermy $M_T(B)$ są opisane funkcją Langevina: $L(x) = coth(x) - 1/x$, gdzie $x = \frac{\mu B}{k_B T}$, co potwierdza charakter paramagnetyczny



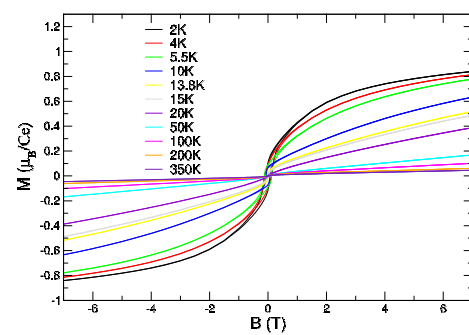
(a) Ce_5RuGe_2



(b) Ce_5RhGe_2



(c) Ce_5PdGe_2

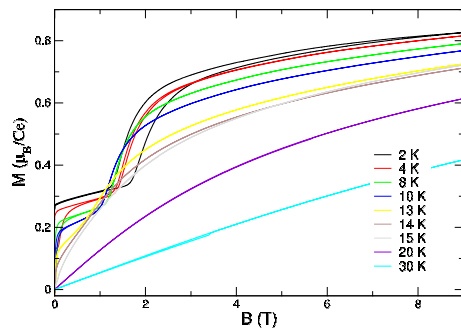


(d) Ce_5AgGe_2

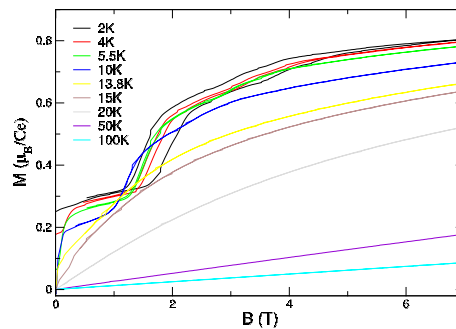
Rysunek 25: Izotermy namagnesowania M_T w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego $B = \mu_0 H$, zmierzone dla różnych temperatur w polach do 7 T.

Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 w tym zakresie temperatur.

Związków Ce_5RhGe_2 oraz Ce_5AgGe_2 wykazują inne zachowania $M_T(B)$ (Rys.26). Izotermy $M_T(B)$ nie pokazują przemian metamagnetycznych jakie zaobserwowano w polach $H \sim 0.5$ T i $H \sim 1.7$ T dla Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 . Zjawisko interpretujemy następująco: obliczenia *ab initio* wykazały dla obydwu związków bardzo podobne momenty magnetyczne dla różnych atomów ceru, stąd brak uporządkowania ferrimagnetycznego w zakresie małych pól. Związki te charakteryzuje słaby ferromagnetyzm, prawdopodobnie typu „canted”. W wysokich polach układ przechodzi



(a) Ce_5RuGe_2



(b) Ce_5PdGe_2

Rysunek 26: Namagnesowanie związków Ce_5RuGe_2 oraz Ce_5PdGe_2 w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego od 0 do 9 T zmierzone dla różnych temperatur. Niebieska ciągła linia reprezentuje funkcję Langevina dofitowaną do danych eksperymetalnych namagnesowania w 20 K dla fazy paramagnetycznej.

Tablica 14: Pole koercji H_C pętli histerezy, pole H_m przejścia typu spin-flop, pole krytyczne H_l liniowego zakresu magnetyzacji i momenty magnetyczne nasycenia M_S .

Związek	H_C [T]	H_m [T]	H_l [T]	M_S [μ_B/Ce]
Ce_5RuGe_2	~ 0.8	~ 1.7	~ 4	0.9
Ce_5RhGe_2				0.9
Ce_5PdGe_2	~ 0.7	~ 1.8	~ 4	0.83
Ce_5AgGe_2				0.95

do stanu nasycenia z równoległe uporządkowanymi momentami jonów Ce .

We wszystkich układach Ce_5MGe_2 zaobserwowano fazę szkła spinowego poniżej T_f , gdzie $T_f < T_C$. Obecność tej fazy powoduje, że szacowana wartość momentu magnetycznego dla Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 przy założonym modelu ferromagnetycznie uporządkowanych płaszczyzn Ce ($\mu \sim 0.8 \mu_B/\text{formułę}$), jest mniejsza od wartości namagnesowania $\sim 1.2 \mu_B/\text{formułę}$ wyznaczonej eksperymentalnie

w $T = 2$ K w polach do 2 T (Rys.26). Stan szkła spinowego - współistniejący z ferrimagnetycznym uporządkowaniem poniżej T_C , jest też udokumentowany w pomiarach ciepła właściwego i oporności elektrycznej (będzie dyskutowane). Na podstawie komplementarnych wyników zaproponowano dla podobnych układów Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 oraz Ce_5RhGe_2 diagramy fazowe (Rys.29).

Podatność magnetyczną dc dla Ce_2Rh_3Ge pomierzono w zakresie temperatur 2 - 400 K w polu 500 Oe (Rys.27). Na Rys.27 pokazano też detale dotyczące pomiaru podatności FC i ZFC, podatność mierzona z polem i bez pola nie wykazuje rozbierzości w zakresie niskich temperatur, co wyklucza niejednorodności magnetyczne próbki Ce_2Rh_3Ge typu szkła spinowego. Zależność $\chi(T)$ dla Ce_2Rh_3Ge nie spełnia prawa Curie-Weissa, natomiast jest bardzo dobrze opisywana przez model ICF (Inter Configuration Fluctuation) zaproponowany przez Sales'a i Wohleben'a [68]:

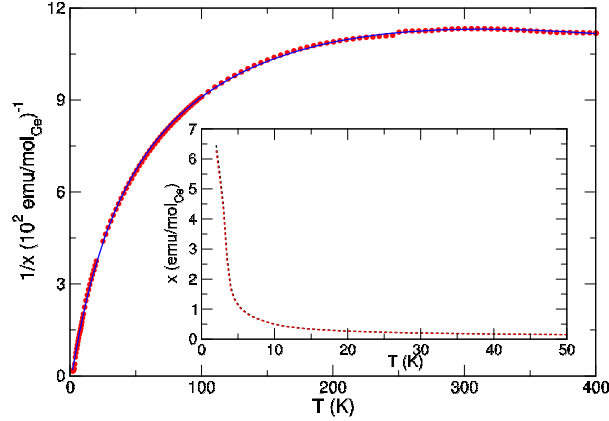
$$\chi = \chi_0 + \chi_{imp} + \chi_{ICF} \quad (26)$$

gdzie χ_0 to wkład od paramagnetyzmu Pauliego dla elektronów przewodnictwa, χ_{imp} to wkład typu Curie-Weissa od domieszek magnetycznych (jony Ce^{3+}), natomiast:

$$\chi_{ICF} = (1 - n) \frac{C}{T + T_{sf}} \left(1 - \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E_{ex}}{T + T_{sf}}\right) \left(6 + 8 \exp\left(-\frac{3000}{T + T_{sf}}\right)\right)} \right) \quad (27)$$

to wkład od podatności jonów $4f$ z uwzględnieniem wartościowości jonów Ce , opisywanej przez model ICF. W tym wyrażeniu n to liczba paramagnetycznych domieszek, C to stała Curie, T_{sf} to temperatura fluktuacji, E_{ex} energetyczna różnica między poziomami Ce : $4f^1$ i $4f^0$. Model ten, oprócz przeskoków elektronów między stanami $4f$, uwzględnia także istnienie multipletu z 6-krotnie zdegenerowanym poziomem $J = 5/2$ i 8-krotnie zdegenerowanym poziomem $J = 7/2$ o energii wzbudzenia do stanu $J = 7/2$ około 3000 K. Parametry najlepszego dopasowania to: $C = 0.807$ emu K/mol $_{Ce}$, $\chi_0 = 7.1 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-5}$ emu/mol $_{Ce}$, $n = 4.7 \times 10^{-2} \pm 1.7 \times 10^{-3}$, $\Theta = 1.2 \pm 0.2$ K, $T_{sf} = 183 \pm 15$ K i $E_{ex} = 2606 \pm 200$ K. Na podstawie uzyskanych parametrów fitowania oraz równania:

$$\nu = \frac{1}{1 + 6 \exp\left(-\frac{E_{ex}}{T + T_{sf}}\right)} \quad (28)$$



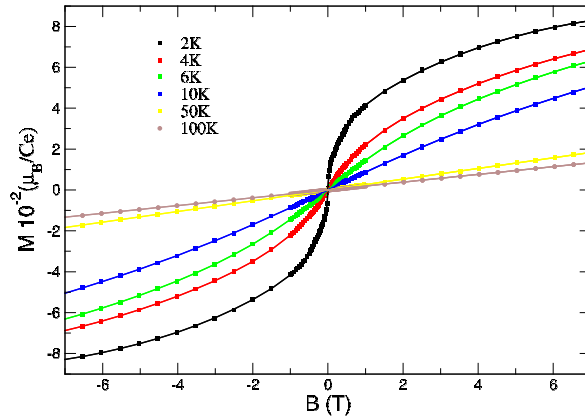
Rysunek 27: Ce_2Rh_3Ge : wykres temperaturowej zależności odwóconej podatności magnetycznej dc $1/\chi_{dc}$ (czerwone punkty). Niebieska linia przedstawia dofitowaną funkcję podatności ICF.

oszacowano stopień wypełnienia powłoki $4f^{1-\nu}$ dla $n_f = 0.97$ w $T = 300$ K.

Na Rys.28 wykreślono izotermy namagnesowania M_T w funkcji przykładanego pola dla różnych temperatur pomiaru. Izotermy $M_T(B)$ dobrze opisuje funkcja Brillouine'a. Najlepsze dopasowanie dla każdej izotermy użykano dla sumy trzech funkcji Brillouine'a co sugeruje obecność trzech faz magnetycznych w badanej próbce. Użyte funkcje Brillouine'a mają formę:

$$M = A_1 \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left(\frac{2J+1}{2J} BA_2 \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} BA_2 \right) \quad (29)$$

gdzie $A_1 = NgJ$, $A_2 = \frac{g\mu_B J}{k_B T}$, N jest liczbą atomów na jednostkę objętości, μ_B to magneton Bohra, J jest całkowitym momentem pędu, k_B jest stałą Boltzmana a B jest polem magnetycznym. Najlepsze dopasowanie izotermy w temperaturze 2 K dało parametry A_1 i A_2 , dla głównej fazy Ce_2Rh_3Ge oraz dwóch wydzielonych faz, odpowiednio: $A_1 = 0.98 \mu_B$, $6.3 \mu_B$ i $2.46 \mu_B$, $A_2 = 65.27 \text{ T}^{-1}$, 0.35 T^{-1} i 3.51 T^{-1} oraz $J = 5/2$. Nie stwierdzono histerezy w izotermach namagnesowania, co świadczy o tym, że sygnał $M_T(B)$ pochodzi od domieszek a nie od fazy magnetycznej. Ta uwaga została również potwierdzona przez fizyków z INTiBS [69]. Nasze wyniki oraz rezultaty w pracy [69] są sprzeczne z interpretacją A. Straydom'a [70],



Rysunek 28: Izotermy namagnesowania M_T dla Ce_2Rh_3Ge w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego $B = \mu_0 H$ zmierzone w różnych temperaturach.

który zależności $M_T(B)$ i obserwowanych koercji przypisuje słaby ferromagnetyzm układu Ce_2Rh_3Ge współistniejący z silną fluktuacją wartościowości Ce .

4.4 Opis diagramu fazowego

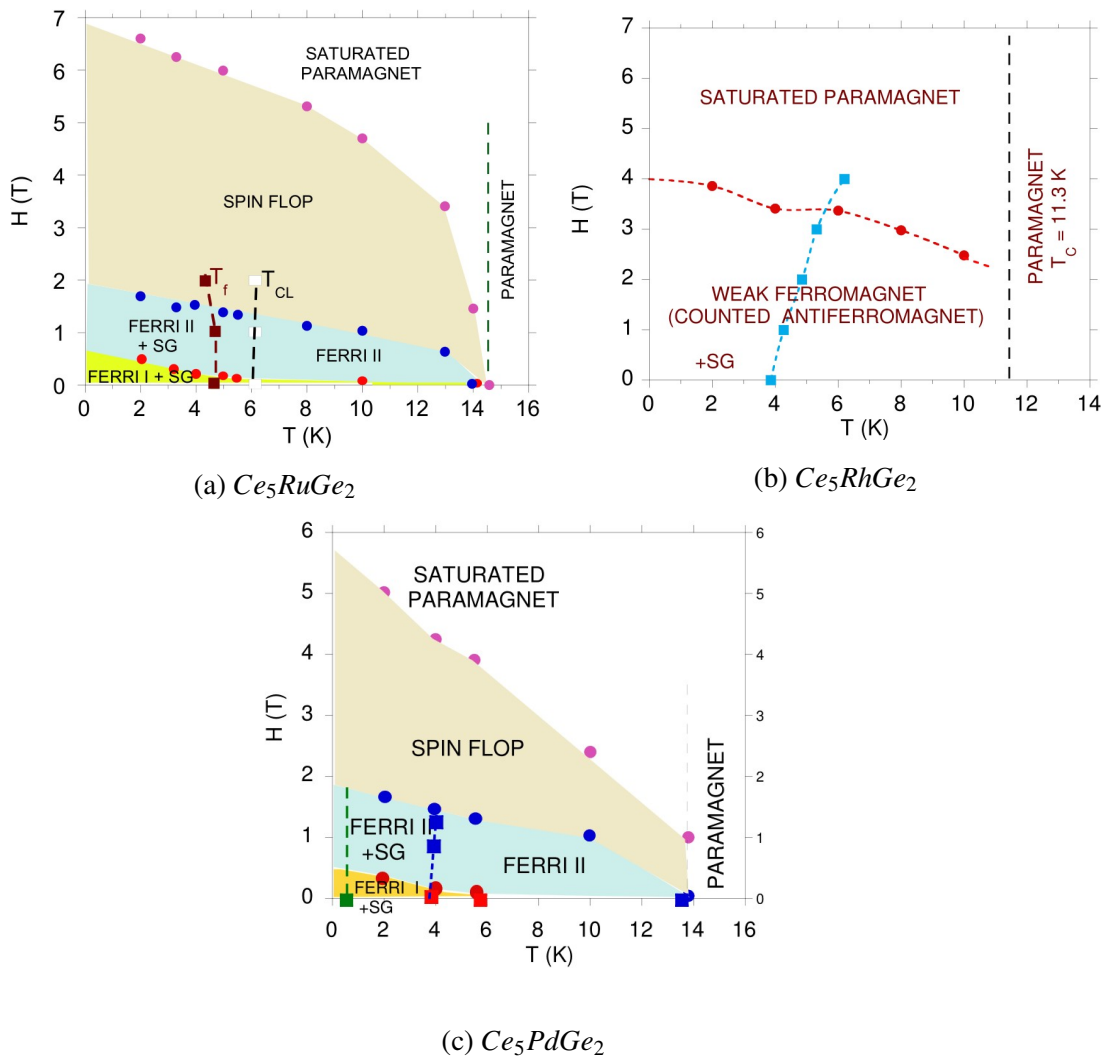
Kompleksowe badania podatności χ_{dc} i χ_{ac} , namagnesowania $M_T(B)$, oporności $\rho(T)$ i ciepła właściwego $C(T)$ pozwoliły na wykreślenie magnetycznych diagramów fazowych $H - T$ dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 i Ce_5PdGe_2 (Rys.29). Związki Ce_5RuGe_2 oraz Ce_5PdGe_2 wykazują bardzo złożoną strukturę magnetyczną, ze współistnieniem fazy szkła spinowego z uporządkowaniem antyferromagnetycznym typu „canted” oraz dwóch faz ferrimagnetycznych indukowanych zewnętrznym polem magnetycznym. W przypadku Ce_5RhGe_2 , strukturę magnetyczną tworzą jedynie współistniejące fazy szkła spinowego i fazy słabego ferromagnetyka typu „canted”.

Temperatury przejścia pomiędzy poszczególnymi fazami (oznaczone kolorowymi punktami) zostały określone z pomiarów namagnesowania $M(B)$, podatności stałoprądowej χ_{dc} i podatności zmiennoprądowej χ_{ac} , natomiast kwadraty w odpowiednim kolorze reprezentują temperatury przemian, określone z pomiarów ciepła

właściwego $C(T)$ i oporności $\rho(T)$. W zaproponowanych diagramach (Rys.29a, b i c) faza FERRI I reprezentuje hipotetyczny stan uporządkowania antyferromagnetycznego między podsieciami odpowiednio Ce1 i Ce2, Ce2 i Ce4 oraz Ce1 i Ce3, podczas gdy faza FERRI II jest fazą indukowaną polem magnetycznym z przejściami typu spin-flip. Czerwone punkty oznaczają przejście spin-flip między FERRI I i FERRI II. Poniżej temperatury T_f kolinearne fazy FERRI I i FERRI II współlistnieją z fazą szkła spinowego (SG). Temperatury przejścia T_f zostały oszacowane na podstawie pomiarów $C(T)$ i χ_{ac} i oznaczone brązowymi kwadratami. Pole magnetyczne większe niż ~ 1 T indukuje fazę spin-flop, która przechodzi w dużych polach do stanu nasyconego paramagnetyzmu, typowego dla metamagnetyków. Różowe punkty reprezentują najwyższą temperaturę T_l przy polu H_l dla obszaru liniowej zależności $M(H)$ pokazanej na Rys.26, natomiast niebieskie punkty reprezentują metamagnetyczne przejścia spin-flop. Czarne puste kwadraty reprezentują temperaturę T_{CL} szerokiego maksimum na wykresie $C(T)/T$ (Rys.31) w różnych polach magnetycznych. Zielony kwadrat reprezentuje obecność klastrów magnetycznych w związku Ce_5PdGe_2 poniżej temperatury 0.6 K (niewielkie maksimum w pomiarach $C(T)$ w tej temperaturze).

4.5 Transport elektryczny

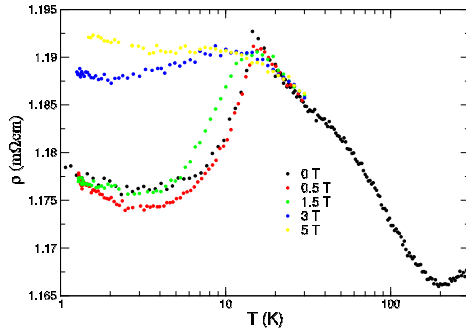
Przebieg zależności oporności ρ od temperatury w różnych polach magnetycznych pokazano dla szeregu związków Ce_2M_3Ge na Rys.30. Oporność dla związków Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 ma ujemny współczynnik temperaturowy oporu (TCR) $d\rho/dT < 0$ w zakresie temperatur $T_C < T < 200$ K co sugeruje istnienie układu o wysokim nieporządku atomowym [71, 72]. Dla temperatury T_C ρ ma maksimum, a poniżej T_C następuje spadek oporu aż do temperatury około 4-5 K. Wraz ze wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego, maksimum ρ przesuwa się w kierunku niższych temperatur, natomiast maksymalna wartość oporu maleje. Zachowanie to jest spowodowane oddziaływaniem RKKY, które porządkuje momenty magnetyczne tym samym redukuje rozpraszanie spowodowane nieporządkiem spinów. Dodatkowo, dla próbki Ce_5RuGe_2 zaobserwowano efekt dodatniej magnetooporności (MR) (Rys.30), który objawia się wzrostem oporu przy wzroście pola magnetycznego. Zjawisko to zachodzi mimo ferrimagnetycznego uporządkowania mo-



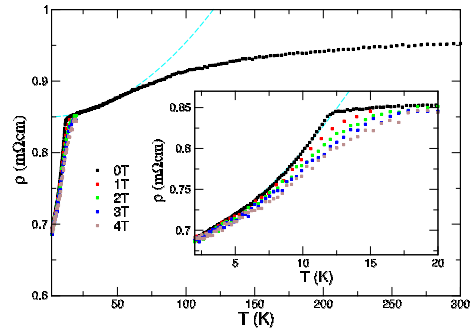
Rysunek 29: Magnetyczne diagramy fazowe związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 i Ce_5PdGe_2 . Opis rysunku w rozdziale 4.4.

mentów poniżej T_C i obecności szkła spinowego. Wyjaśnienie takiego zachowania oporu można przypisać niejednorodnościom magnetycznym w polu, np. reorientacja momentów magnetycznych pomiędzy fazami Ferri I i Ferri II (Rys.29). Drugim wyjaśnieniem może być obecność indukowanej polem pseudoprzerwy przy poziomie Fermiego dla pasma Ru 4d.

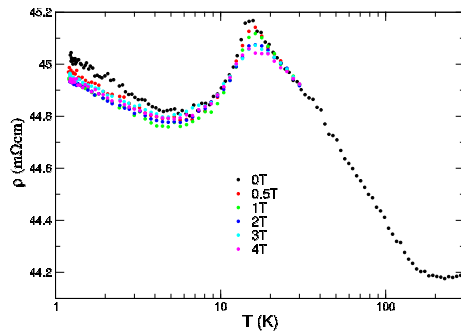
Poniżej minimum ρ w $T \sim 5$ K oporność ponownie rośnie jak $\rho = -\ln T$, co



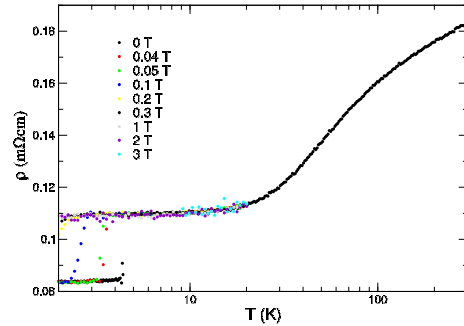
(a) Ce_5RuGe_2



(b) Ce_5RhGe_2



(c) Ce_5PdGe_2



(d) Ce_5AgGe_2

Rysunek 30: Oporność dla związków Ce_5MGe_2 zmierzona w różnych polach magnetycznych. Panel (a) i (c): dla $T_C < T < 70$ K $\rho \sim T^{3/2}$, panel (b): dla $T < T_C$ dopasowano funkcję (30) (jasnoniebieska linia).

jest zachowaniem charakterystycznym dla efektu Kondo. Jednakże obecność w zakresie temperatur $T < 5$ K zarówno fazy ferrmagnetycznej, fazy szkła spinowego i nieporządku atomowego może komplikować przyczynę efektu $\rho = -\ln T$.

Związki Ce_5RhGe_2 oraz Ce_5AgGe_2 także są układami o dużym stopniu nieporządkowania atomowego, co sugeruje ich dużą wartość oporności resztkowej, $\rho_0 \sim 0.65$ mΩcm oraz $\rho_0 \sim 0.085$ mΩcm, odpowiednio. Dla związku Ce_5RhGe_2 krzywa zależności oporności od temperatury, w przeciwieństwie do pozostałych układów

ma kształt metaliczny z obecnością fluktuacji spinu lub ładunku. Przeprowadzone obliczenia *ab initio* wykluczają fluktuacje wartościowości ceru, dlatego analiza oporności tego związku opiera się na efekcie fluktuacji spinu. Wpływ fluktuacji spinu na oporność opisuje teoria, którą zaproponowali Ueda i Moriya [73, 74]. Na bazie ich rozważań teoretycznych, wyniki eksperymentalne dla zakresu temperatur $T_C < T < 70$ K są dla Ce_5RhGe_2 dobrze opisane zależnością $T^{5/3}$ natomiast dla temperatur $T < T_C$ zależnością $\rho \sim T^2$. W zakresie temperatury $T < T_C$ opór dla Ce_5RhGe_2 jest dobrze opisany przez wyrażenie:

$$\rho = \rho_0 + \alpha T^2 + \beta T^5 + c \frac{T}{\Delta_m} \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta_m}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_m}{T}\right). \quad (30)$$

w którym ostatni człon opisuje wkład antyferromagnetyczny z przerwą energetyczną Δ_m w widmie magnonów [75], ρ_0 jest opornością resztkową, αT^2 opisuje efekt korelacji $e - e$, a βT^5 jest udziałem fononów w procesie rozproszeń. Dopasowanie pokazano w insecie Rys.30 i oznaczono jasnoniebieską przerywaną linią, a najlepsze dla tego dopasowania parametry to: $\rho_0 = 689.7 \mu\Omega\text{cm}$, $\alpha = 1.1 \text{ m}\Omega\text{cm}/\text{K}^2$, $\beta = 2.1 \times 10^5 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^5$, $c = 32 \mu\Omega\text{cm}$ i $\Delta_m \equiv \delta = 26.9$ K.

Zachowanie oporności Ce_5AgGe_2 jest nietypowe w pobliżu temperatury T_C . Dane pomiarowe nie wykazują żadnego maksimum w $\rho(T)$ dla T_C i powyżej, natomiast w niskich temperaturach przy $T = T_f = 4.38$ K wstępuje duży skok oporności $\Delta\rho \sim 0.03 \mu\Omega\text{cm}$, ale bez histerezy, z przesunięciem w stronę niskich temperatur w wyższych polach magnetycznych. Podobne przejście pierwszego rodzaju z nieciągłością $\rho(T)$ zostało przewidziane teoretycznie dla spinu Isinga w przypadku regularnej, magnetycznej sieci spinów w stanie sfrustrowanym z powodu różnych oddziaływań par spinów $J^{(1)}$ i $J^{(2)}$ [76]. Przejście pierwszego rodzaju zostało również eksperymentalnie udokumentowane dla związku $YbAgGe$ z bardzo podobnym przesunięciem temperatury przejścia, które oddziela dwie fazy antyferromagnetyczne [77].

4.6 Ciepło właściwe

Rys.31 przedstawia wykresy ciepła właściwego $C(T)/T$, natomiast w uzupełnieniach przedstawiono wykresy $C(T)$, zmierzone dla związków Ce_5MGe_2 w niskich

Tablica 15: Parametry najlepszego dopasowania funkcji (31).

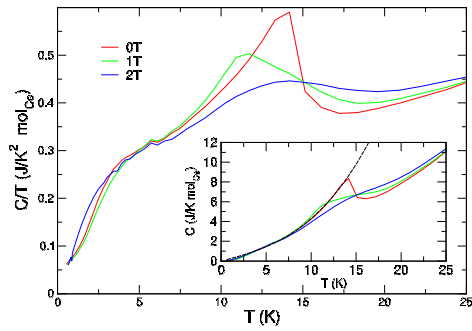
Compound	δ [K]	β [J/K ⁴ mol]	γ_0 [J/K ² mol]	A [J/mol K ^{2.5}]
<i>Ce₅RuGe₂</i>	16.2	2.0×10^{-3}	1.2	1.13
<i>Ce₅RhGe₂</i>	26	1.6×10^{-3}	1.31	1.52
<i>Ce₅PdGe₂</i>	36	6.0×10^{-3}	1.1	1.31

temperaturach przy różnych wartościach przyłożonego pola magnetycznego. Zachowanie $C(T)$ dla związków tego szeregu z wyjątkiem *Ce₅AgGe₂* jest bardzo podobne. Na wykresach $C(T)$ przy zerowym polu magnetycznym można zauważyć anomalię w kształcie litery λ w temperaturze T_C dla *Ce₅RuGe₂*, *Ce₅RhGe₂* i *Ce₅PdGe₂*, co jest manifestacją magnetycznego przejścia fazowego drugiego rodzaju. Anomalia typu λ nie występuje jednak dla związku *Ce₅AgGe₂* w $T_C = 14.6$ K. Wraz ze wzrostem przyłożonego pola, maksimum to przesuwa się w stronę wyższych temperatur, co sugeruje uporządkowanie ferrimagnetyczne [78]. Zależność $C(T)$ dla $T < T_C$ da się opisać wyrażeniem:

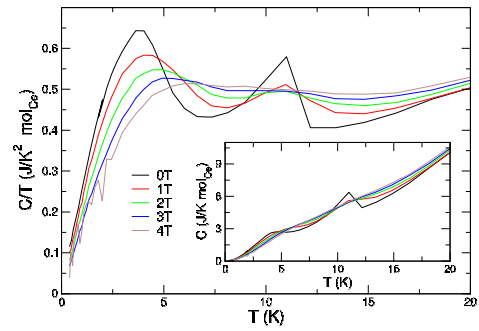
$$C(T) = \gamma_0 T + \beta T^3 + AT^3 \exp(-\delta/T) \quad (31)$$

które opisuje zachowanie ciepła właściwego dla układu anizotropowego z uporządkowaniem antyferromagnetycznym o przerwie δ w widmie magnonów. Ten opis możliwy jest dla *Ce₅RuGe₂*, *Ce₅RhGe₂* i *Ce₅PdGe₂*. Wartości współczynników najlepszego dopasowania zamieszczono w Tab.15. Współczynnik γ_0 wyraża wkład elektronów przewodnictwa do ciepła właściwego. Wykazano dużą rozbieżność pomiędzy współczynnikiem γ_0 określonym doświadczalnie i obliczonym $\gamma_0 = (\pi^2/3)k_B^2 N(\epsilon_F) = 0.1$ J/K²mol, co sugeruje, że w zakresie temperatur $T > T_C$ istnieje duży wkład od szkła spinowego, od efektu CEF oraz od nieporządku atomowego. Przy $T \sim 5.9$ K ciepło właściwe związków *Ce₅RuGe₂* i *Ce₅PdGe₂* wykazuje niewielkie maksimum niezależne od przyłożonego pola, które najprawdopodobniej obrazuje przejście do innej fazy ferrimagnetycznej (Ferri I \rightarrow Ferri II).

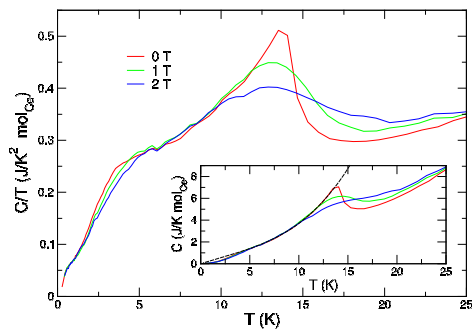
Ciepło właściwe wszystkich związków serii *Ce₅MGe₂* wykazuje w niskich temperaturach zachowanie charakterystyczne dla szkła spinowego, a mianowicie maksimum przy temperaturze T_f (Rys.31, Tab.16), które przesuwa się w stronę wyż-



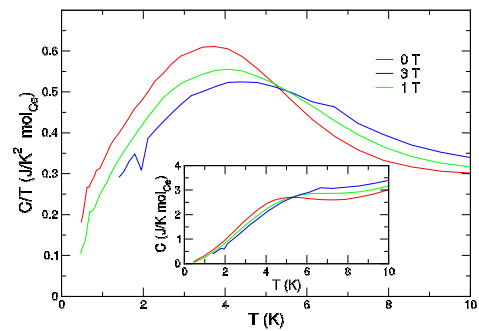
(a) Ce_5RuGe_2



(b) Ce_5RhGe_2



(c) Ce_5PdGe_2



(d) Ce_5AgGe_2

Rysunek 31: Ciepło właściwe związków Ce_5MGe_2 zmierzone w różnych polach magnetycznych.

szych temperatur ze wzrostem pola magnetycznego.

Na wykresie $C(T)/T$ dla Ce_5PdGe_2 dla $T \sim 0.6$ K zaobserwowano szerokie maksimum, które może być spowodowane reorientacją klastrów magnetycznych obecnych w najniższych temperaturach.

Tablica 16: Temperatury przejścia do fazy szkła spinowego.

Związek	T_f [K]
Ce_5RuGe_2	~ 4.7
Ce_5RhGe_2	~ 3.8
Ce_5PdGe_2	~ 3.5
Ce_5AgGe_2	~ 4.0

5 Wnioski

Związki typu Ce_5MGe_2 gdzie $M = Ru, Rh, Pd$ i Ag znane do dziś były wyłącznie z badań strukturalnych. Dane na temat ich struktury krystalicznej i polimorfizmu strukturalnego opublikowano w pracy [48].

Tematem mojej rozprawy doktorskiej było otrzymanie tych związków i kompleksowe badania ich struktury krystalicznej, elektronowej oraz własności magnetycznych, ciepła właściwego i transportu elektrycznego. Pod tym względem praca jest oryginalna, a wyniki nowe, nie publikowane przez innych do tej pory.

Dla szeregu związków Ce_5MGe_2 wykazałem:

1) współistnienie form szkła spinowego (T_f) z ferromagnetyczną fazą (T_C), gdzie $T_f < T_C$.

2) Dla układów Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 wykazałem istnienie ferrimagnetycznego uporządkowania pomiędzy różnymi jonami Ce . Faza ferrimagnetyczna powstaje w wyniku antyferromagnetycznego uporządkowania podsieci magnetycznych jonów Ce z różnymi momentami magnetycznymi. Model ferrimagnetycznego uporządkowania bazuje na obliczeniach DFT, które wykazały dla Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 różne momenty na jonach Ce , uwarunkowane ich różnymi pozycjami w kryształce i otoczeniem. Dla tych związków opracowałem digramy fazowe $H - T$.

3) Dla związków Ce_5RhGe_2 i Ce_5AgGe_2 obliczenia DFT wykazały podobne momenty magnetyczne jonów ceru, stąd brak jest ferrimagnetycznej fazy. Opracowałem diagram fazowy $H - T$ dla Ce_5RhGe_2 , dla układu Ce_5AgGe_2 diagram fazowy jest podobny.

4) Na podstawie kompleksowych badań ferromagnetycznych oraz obliczeń DFT

wykazałem też, że w układzie Ce_5AgGe_2 z silnie nieuporządkowaną siecią Ag/Ge w pozycjach 6g konfiguracja $Ag-Ag$ decyduje o właściwościach fizycznych Ce_5AgGe_2 .

5) Dla związków Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 wskazano na możliwość efektu rozprożeń typu Motta (Mott variable-range hopping).

6) Dla układu Ce_5RhGe_2 wykazałem obecność fluktuacji spinowych, które modyfikują oporność układu (dla $T < T_C$ $\rho \sim T^2$ i $\rho \sim T^{5/3}$ dla $T > T_C$).

7) Dane XPS (widm Ce 3d XPS) oraz obliczenia gęstości stanów pozwoliły oszacować z relacji Schrieffer'a-Wolf'a całki wymiany J_{fc} pomiędzy różnymi magnetycznymi jonami Ce i elektronami przewodnictwa. Oszacowałem temperatury oddziaływań T_{RKKY} i T_K , oraz wykazałem, że stan szkła spinowego wynika z różnych wartości J_{fc} . Przyczyną jest nieporządek atomowy w podsieci 6g (Ce_5AgGe_2) lub w podsieciach 4c i 8d (Ce_5MGe_2 , $M = Ru, Rh, Pd$).

8) Dla Ce_2Rh_3Ge wykazałem, że za efekt namagnesowania $M_T(B)$ w zakresie niskich temperatur odpowiedzialne są magnetyczne wydzielenia Ce_5RhGe_2 i $CeRhGe$, a układ Ce_2Rh_3Ge jest niemagnetyczny. Wcześniejsze badania (Falkowski i Strydom [70]) zasugerowały magnetyczny stan Ce_2Rh_3Ge z silną fluktuacją wartościowości Ce . Taka interpretacja wyników [70] jest niewłaściwa.

9) Stwierdzono, że wartość energii hybrydyzacji w badanych układach Ce_5MGe_2 i Ce_2Rh_3Ge ma istotne znaczenie zarówno na charakter magnetycznego uporządkowania i efekt Kondo, jak również na towarzyszące zjawiska powiązane z efektami pasmowymi.

10) W przypadku Ce_2Rh_3Ge duża energia hybrydyzacji jest przyczyną fluktuacji wartościowości i niemagnetycznego stanu podstawowego.

11) Dla Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 hybrydyzacja na węźle Ce jest przyczyną statycznej, mieszanej wartościowości jonów, co powoduje uformowanie się struktury ferrimagnetycznej. Ponadto, hybrydyzacja międzywęzłowa jest przyczyną powstania pseudoprzerwy przy poziomie Fermiego co prowadzi do efektu rozprożeń typu Motta.

12) Dla Ce_5RhGe_2 gęstość stanów $N(\epsilon_F)$ jest większa w porównaniu do wartości $N(\epsilon_F)$ dla Ce_5RuGe_2 i Ce_5PdGe_2 , co może być przyczyną fluktuacji spinowych w tym układzie.

13) Wykazano dla Ce_5MGe_2 , że energia $V_{fc} \approx 50 \pm 4$ meV dla związków z

$M = Ru, Rh, Pd$. Podobne wartości energii V_{fc} są przyczyną podobnych wartości temperatury T_C , niezależnie od pierwiastka M . Dla Ce_5AgGe_2 wartość V_{fc} uwarunkowana jest otoczeniem jonu Ce i różną konfiguracją $Ag - Ag$, co powoduje, że V_{fc} zmienia się od wartości ~ 50 mV do 75 mV dla różnych atomów Ce . To jest przyczyną szkła spinowego zamrożonych różnych par jonów $Ce - Ce$ poniżej T_f .

14) Związek Ce_2Rh_3Ge charakteryzuje się dużą wartością $V_{fc} \approx 100$ meV w efekcie występuje fluktuująca wartościowość Ce .

Literatura

- [1] A. H. Morrish, *Fizyczne Podstawy Magnetyzmu*, PWN, Warszawa 1970
- [2] J. M. Lawrence, P. S. Reiseborough, R. D. Parks, Rep. Prog. Phys. 44 (1981) 1
- [3] N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov, Adv. Phys. 33 (1984) 373
- [4] Z. Fisk, D. W. Hess, C. J. Pethick, D. Pines, J. L. Smith, J. D. Thompson, J. O. Willis, Science 239 (1988) 33
- [5] A. Schiwiek, F. Porsch, W. B. Holzapfel, An International Journal 22 (2002) 407
- [6] M. A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. 96 (1954) 99
- [7] T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 16 (1956) 45
- [8] K. Yosida, Phys. Rev. 106 (1957) 893
- [9] A. Kundu, S. Zhang, J. Magn. Magn. Matter. 393 (2015) 331
- [10] P. Coleman, *Heavy Fermions: Electrons at the Edge of Magnetism*, Part 2 of Volume 1. *Fundamentals and Theory in the book Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Edited by Helmut Kronmüller and Stuart Parkin, John Wiley & Sons, 2007

- [11] J. Keeling, Quantum Magnetism,
<https://www.st-andrews.ac.uk/jmjk/keeling/teaching/magnetism-notes.pdf>
- [12] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 32 (1964) 37
- [13] J. Bardeen, J. Appl. Phys. 11 (1940) 88
- [14] J. Spałek, *Wstęp do fizyki materii skondensowanej*, PWN, Warszawa 2015
- [15] A. Blandin, J. Friedel, J. Phys. Radium 20 (1959) 160
- [16] P. W. Anderson, Phys. Rev. 124 (1961) 41
- [17] M. D. Daybel, Magnetism, Vol. 5, ed. H. Suhl, Academic Press, New York, London 1973
- [18] H. Suhl, Physica 2 (1965) 39
- [19] Y. Nagoaka, Phys. Rev. B 138 (1965) A 1112
- [20] Y. Nagoaka, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 37 (1967) 13
- [21] D. R. Hamman, Phys. Rev 158 (1967) 570
- [22] E. Bauer, S. Bühlev-Paschen, A. Prokofiev, *Highly Correlated Electron Systems. The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Technische Universität Wien, Wien 2002, A script for lecture
- [23] A. A. Abrikosov, Physica 2 (1965) 5
- [24] S. Doniach, Physica B 91 (1977) 231
- [25] M. B. Maple, D. K. Wohlleben, in: *Magnetism and Magnetic Materials*, ed. C. D. Graham, Jr. and J. J. Rhyne, AIP Conf. Proc. No. 18, AIP, New York 1974, p. 447
- [26] N. D. Matkur, F. M. Grosche, S. R. Julian, J. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Hasleusmmer, G. G. Louzavish, Nature 394 (1993) 39
- [27] A. J. Millis, Phys. Rev. B 48 (1993) 7183

- [28] T. Moriya, T. Takimoto, J. Phys. Soc. Japan 64 (1995) 960
- [29] J. W. Lawrence, P. S. Risenborough, R. D. Parks, Rep. Prog. Phys. 44 (1981) 1
- [30] P. Fulde, *Routes to Heavy Fermions*, chapter in book: *Magnetism in Metals: A Symposium in Memory of Allan Mackintosh*, Edited by D. F. McMorrow, J. Jensen and H. M. Rønnow, Matematisk-fysiske Meddelelser 45, Copenhagen 1996
- [31] H. J. Leder, B. Mühlischlegel, Z. Phys. B: Condens. Matter 29 (1978) 341
- [32] R. Doradziński, J. Spalek, Phys. Rev. B 58 (1998) 3293
- [33] J. W. Allen, J. Magn. Magn. Mater. 47-48 (1985) 168
- [34] K. Binder, A. P. Young, *Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions*, Rev. Mod. Phys. 58 (1986) 801
- [35] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London 1993
- [36] H. Vogel, Phys. Z. 22 (1921) 645 G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. 8 (1925) 339
- [37] A. F. J. Morgownik, J. A. Mydosh, Phys. Rev. B 24 (1981) 5277
- [38] A. K. Majumdar, V. Oestreich, D. Weschenfelder, Solid State Commun. 45 (1983) 907
- [39] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B 23 (1981) 1384
- [40] W. M. Saslow, Phys. Rev. B 37 (1988) 676
- [41] S. Nagata, P. H. Keesom, and H. R. Harrison, Phys. Rev. B 19 (1979) 1633
- [42] J. A. Mydosh, J. Appl. Phys. 63 (1988) 5415

- [43] D. Sherrington (2007) Spin Glasses: A Perspective. In: eds. E. Bolthausen, A. Bovier, *Spin Glasses, Lecture Notes in Mathematics*, Volume 1900. Springer, Berlin, Heidelberg
- [44] D. L. Stein, C.M. Newman, *Spin Glasses: Old and New Complexity*, 20 Complex Systems Complex Systems Publications, Inc. 2011
- [45] G. E. Brodale, R. A. Fisher, W. E. Fogle, N. E. Phillips and J. van Curen, J. Magn. Magn. Matter. 31-34 (1983) 1331
- [46] H. Nishimori, *Statistical Physics of Spin Glasses and Information Processing: An Introduction*, Clarendon Press, Oxford 2001
- [47] S. F. Edwards and P. W. Anderson, J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975) 965
- [48] O. L. Sologub, P. S. Salamakha, C. Godart, J. Alloys Compds. 307 (2000) 31
- [49] M. Falkowski, A. M. Strydom, J. Phys. Condens. Matter 27 (2015) 395
- [50] W. Bażela, A. Zygmunt, A. Szytuła, E. Ressouche, J. Leciejewicz, W. Sikora, J. Alloys Comp. 243 (1996) 106
- [51] V. Svitlyk, W. Hermes, B. Chevalier, S.F. Matar, E. Gaudin, D. Voßwinkel, D. Chernyshov, R.D. Hohmann, R. Pöttgen, Solid State Sci. 21 (2013) 6
- [52] A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, Phys. Rev. B 91 (2015) 035101
- [53] D. Kaczorowski, A.P. Pikul, U. Burkhardt, M. Smidth, A. Ślebarski, A. Szajek, M. Werwiński, Yu. Grin, J. Phys. Condens. Matter 22 (2010) 215601
- [54] M. Werwiński, A. Szajek, A. Ślebarski, D. Kaczorowski, J. Alloys Compd. 647 (2015) 605
- [55] K. A. Gschneidner Jr, J. Tang, S. K. Dhar, and A. Goldman, 163 (1990) 507
- [56] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, Phys. Rev. 149 (1966) 491
- [57] O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Phys. Rev. B 28 (1983) 4315

- [58] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierrek, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Phys. Rev. B 27 (1983) 7330
- [59] A. Ślebarski, M. Radłowska, T. Zawada, M.B. Maple, M. A. Jeziński, A. Zygmunt, Phys. Rev. B 66 (2002) 104434
- [60] A. Ślebarski, T. Zawada, J. Spalek, A. Jeziński, Phys. Rev. B 70 (2004) 235112
- [61] A. H. Morrish, The Physical Principles of Magnetism, John Wiley and Sons, Inc., New York 1965
- [62] R. Pauthenet, Ann. Phys. (Paris) 3 (1958) 424
- [63] R. Aléonard, J.C. Barbier, J. Phys. 20 (1959) 378
- [64] J. G. Sereni, Rev. Bras. Fis. 21 (1991) 280
- [65] P. Skornia, J. Goraus, M. Fijałkowski, Andrzej Ślebarski, J. Alloys Compds. 767 (2018) 512
- [66] P. Skornia, J. Goraus, M. Fijałkowski, A. Ślebarski, J. Alloys Compds. 724 (2017) 222
- [67] V. K. Pecharsky, O. -B. Hyun, K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. B 47 (1993) 11839
- [68] B. C. Sales, D. K. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1240
- [69] D. Kaczorowski, A. V. Griбанov, S. F. Dunaev, J. Alloys Compds. 743 (2018) 594
- [70] M. Falkowski, A.M. Strydom, J. Phys. Condens. Matter 27 (2015) 395
- [71] J.H. Mooij, Phys. Stat. Sol. 17 (1973) 521
- [72] A. Ślebarski, J. Goraus, J. Deniszczuk, L. Skoczeń, J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) 10319

- [73] K. Ueda, T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. 39 (1975) 605
- [74] K. Ueda, *Effect of magnetic field on spin fluctuations in weakly ferromagnetic metals*, Solid State Commun. 19 (1976) 965
- [75] N. H. Anderson, *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems*, Plenum, New York, 1980
- [76] H. T. Diep, Y. Magnin, and D. T. Hoang, Acta Phys. Polon. A 121(5-6) 985 (2012).
- [77] P. G. Niklowitz, G. Knebel, J. Floquet, S. L. Bud'ko, and P. C. Confield, Phys. Rev. B 73(12) (2006) 125101
- [78] Y. Kawamoto, S. Yamashita, R. Yoshimoto, Y. Nakazawa, J.G. DaSilva, C. M. Kareis, J. S. Miller, J. Phys.:Condens. Matter 26 (2014) 016001

Spis rysunków

1	Diagram fazowy ceru [5].	10
2	Oddziaływanie RKKY w funkcji odległości $k_F R$. Rysunek obrazuje zmianę oddziaływania przy wzroście temperatury. Uzupełnienie w prawym górnym rogu przedstawia sprzężenie dla niewielkich odległości $k_F R$, gdzie zależność temperaturowa jest zaniedbywalna [9].	11
3	Typowe zachowanie poszczególnych wielkości termodynamicznych pod wpływem efektu Kondo. Pierwszy panel przedstawia moment magnetyczny $\mu^2 = (3k_B T)\chi$, drugi przedstawia oporność ρ , kolejny ciepło właściwe C_v , a ostatni termosilę Θ [17].	13
4	Efekt Kondo. Formowanie się singletowego stanu podstawowego w efekcie Kondo. Magnetyczny stan trypletowy, oraz niemagnetyczny stan singletowy [22].	14

5	Diagram Doniach'a zależności oddziaływań RKKY (T_{RKKY}) i Kondo (T_K) od stałej wymiany J . Dominacja oddziaływania RKKY indukuje stan antyferromagnetyczny (AFM) a dominacja efektu Kondo indukuje niemagnetyczny stan cieczy Fermiego. Stan nielandauowskiej cieczy Fermiego (NFL) można osiągnąć poprzez wzrost ciśnienia $ JN(\epsilon_F) \sim P$ [25].	16
6	Rozkład gęstości stanów f elektronowych dla Ce w obecności efektów hybrydyzacji pasm $4f$ z pasmem przewodnictwa. Na rysunku $A_0(\omega)$ Wyraża DOS. Linia pojedynczo obsadzonego stanu $4f^1$ poniżej poziomu Fermiego jest poszerzona o wartość $\Delta_{fc} = 2\pi N(\epsilon_F)V^2$. Odpychanie kulombowskie oddziela niezapełniony stan $4f^2$ od stanu $4f^1$ o energię U . Pik rezonansowy Kondo występuje przy poziomie Fermiego ϵ_F a jego szerokość połówkowa wynosi $k_B T_K$ [16].	18
7	Część rzeczywista podatności magnetycznej $\chi(\omega)$ w funkcji temperatury z maksimum w temperaturze T_f . Uzupelnienie obrazuje zależność podatności oraz temperatury T_f od częstotliwości [39].	20
8	Podatność związku $Cu : Mn$ w funkcji temperatury dla różnej koncentracji Mn. Krzywe (b) i (d) to pomiary podatności ZFC, natomiast krzywe (a) i (c) to pomiary podatności FC [41].	21
9	Zależność wkładu magnetycznego do ciepła właściwego od temperatury związku $CuMn$ z 2.79% zawartością Mn w różnych polach magnetycznych [45].	22
10	Widma dyfrakcyjne (czarne punkty) i najlepsze dopasowanie widm XRD metodą Rietveld'a (czerwona linia) dla związków Ce_5RuGe_2 (a), Ce_5RhGe_2 (b), Ce_5PdGe_2 (c) oraz Ce_5AgGe_2 (d). Poniżej widm przedstawiono linie pochodzące od struktury rombowej typu Y_2HfS_5 oraz linie od struktury heksagonalnej typu Mn_5Si_3 (wydzielona faza polimorficzna).	26
11	Komórki elementarne struktury Y_2HfS_5 i Mn_5Si_3 związków Ce_5MGe_2 . 27	
12	Widmo dyfrakcyjne (experyment, czarne punkty) i wyliczone (czerwona linia) dla związku Ce_2Rh_3Ge . Zaznaczone są też linie pochodzące od struktur odpowiednio Ce_2Rh_3Ge , Ce_5RhGe_2 oraz $CeRhGe$. 31	

13	Pasmo walencyjne widm XPS dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 oraz Ce_5PdGe_2 wraz z obliczoną całkowitą gęstością stanów elektronowych na formułę w przybliżeniu LSDA. Na rysunkach zamieszczono także częściowe gęstości stanów dla pierwiastka M oraz Ge . W insecie pokazano gęstości stanów $4f$ policzone dla różnych atomów Ce obsadzających nierównoważne pozycje $8d$ i $4c$ w komórce elementarnej.	32
14	Pasmo walencyjne widma XPS dla związku Ce_5AgGe_2 wraz z policzoną gęstością stanów elektronowych dla trzech różnych konfiguracji sąsiadujących atomów Ag	33
15	Rozkłady f -elektronowe dla różnych atomów ceru przy (a) Conf-1, (b) Conf-2 i (c) Conf-3.	34
16	Linie rdzeniowe Ce $3d$ widma XPS dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 oraz Ce_5AgGe_2 . Rysunki przedstawiają składowe $3d^9 4f^1$ (linie ciągłe), $3d^9 4f^2$ (linie przerywane) i $3d^9 4f^0$ (zapełnione pola) dla rozszczepienia spin-orbita. Czarne punkty przedstawiają dane eksperymentalne, czerwoną linią jest oznaczone dopasowanie widma teoretycznego, turkusową linią - tło, niebieski kolor reprezentuje składową $3d_{5/2}^9 4f^n$, zielony kolor - składową $3d_{3/2}^9 4f^n$, odpowiednio dla $n = 0, 1, 2$	38
17	Linie rdzeniowe $4d$ widma XPS dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 oraz Ce_5AgGe_2 . Czerwone strzałki wskazują charakterystyczne dla tych linii maksima, natomiast zielonymi strzałkami są oznaczone maksima, charakterystyczne dla konfiguracji atomu ceru $4d^9 4f^0$	39
18	Pasmo walencyjne widma XPS dla związku Ce_2Rh_3Ge wraz z wyznaczoną teoretycznie DOS na formułę w przybliżeniu LSDA oraz częściowe DOS dla pierwiastka M , ceru i germanu.	40
19	Zależność energii wiązania policzonej dla kryształu Ce_2Rh_3Ge od momentu magnetycznego na komórkę elementarną przy podejściu FSM.	41

20	Linie rdzeniowe <i>Ce 3d</i> XPS dla Ce_2Rh_3Ge z efektem S-O. Na rysunku linią ciągłą oznaczono składowe $3d^9 4f^1$, linią przerywaną składowe $3d^9 4f^2$ a zapelnionym polem składowe $3d^9 4f^0$. Czarne punkty przedstawiają dane eksperymentalne, czerwoną linią oznaczono widmo teoretyczne, turkusową linią tło. Kolorem niebieskim oznaczono linie $3d_{5/2}^9 4f^n$ dla $n = 0, 1, 2$, kolorem zielonym oznaczono linie $3d_{3/2}^9 4f^n$ dla $n = 0, 1, 2$ 42	42
21	Widmo <i>Ce 4d</i> XPS dla Ce_2Rh_3Ge . Strzałkami czerwonymi oznaczono widoczne linie dla widma ($l = 2, 2l+1 = 5$). Strzałki zielone wskazują na obecność stanów $4d^9 4f^0$ [58]. 43	43
22	Wykresy temperaturowej zależności składowej rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności magnetycznej χ_{ac} , w funkcji temperatury, zmierzonych przy różnych częstotliwościach, dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 , Ce_5AgGe_2 44	44
23	Strukturę rombową typu Y_2HfS_5 z naniesionymi wielościanami pomiędzy sąsiadującymi jonami <i>Ce</i> i płaszczyznami jonów <i>Ce</i> (902) z pozycjami atomów Wyckoffa $8d$ dla <i>Ce1</i> , oraz $4c$ dla <i>Ce2</i> , <i>Ce3</i> i <i>Ce4</i> . Dolny panel przedstawia strukturę rzutowaną na płaszczyznę XZ. Czerwonymi strzałkami oznaczono przypuszczalne orientacje momentów magnetycznych <i>Ce</i> 46	46
24	Wykresy temperaturowej zależności odwóconej podatności magnetycznej $1/\chi_{dc}$ (czerwone punkty), dopasowane równania (25) (niebieska linia) dla Ce_5RuGe_2 (a) oraz Ce_5PdGe_2 (c). Panele (b) i (d) obrazują $1/\chi$ dla Ce_5RhGe_2 (b) oraz Ce_5AgGe_2 (d). Wstawki pokazują rozbieżność podatności FC i ZFC w zakresie temperatur $T < T_f$ 48	48
25	Izotermy namagnesowania M_T w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego $B = \mu_0 H$, zmierzone dla różnych temperatur w polach do $7 T$ 49	49

26	Namagnesowanie związków Ce_5RuGe_2 oraz Ce_5PdGe_2 w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego od 0 do 9 T zmierzone dla różnych temperatur. Niebieska ciągła linia reprezentuje funkcję Langevina dofitowaną do danych experimentalnych namagnesowania w 20 K dla fazy paramagnetycznej.	50
27	Ce_2Rh_3Ge : wykres temperaturowej zależności odwóconej podatności magnetycznej $dc\ 1/\chi_{dc}$ (czerwone punkty). Niebieska linia przedstawia dofitowaną funkcję podatności ICF.	52
28	Izotermy namagnesowania M_T dla Ce_2Rh_3Ge w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego $B = \mu_0 H$ zmierzone w różnych temperaturach.	53
29	Magnetyczne diagramy fazowe związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 i Ce_5PdGe_2 . Opis rysunku w rozdziale 4.4.	55
30	Oporność dla związków Ce_5MGe_2 zmierzona w różnych polach magnetycznych. Panel (a) i (c): dla $T_C < T < 70\text{ K}$ $\rho \sim T^{3/2}$, panel (b): dla $T < T_C$ dopasowano funkcję (30) (jasnoniebieska linia).	56
31	Ciepło właściwe związków Ce_5MGe_2 zmierzone w różnych polach magnetycznych.	59

Spis tablic

1	Stałe sieciowe dla związków z szeregu Ce_5MGe_2 o strukturze typu Y_2HfS_5 (grupa przestrzenna $Pnma$) i o strukturze polimorficznej typu Mn_5Si_3 (grupa przestrzenna $P6_3mcm$).	27
2	Procentowe zawartości zidentyfikowanych faz oraz współczynnik R_W dopasowania widma teoretycznego do eksperymentalnym.	28
3	Pozycje Wyckoffa i wartości x, y, z dla jonów ceru, germanu i rutenu w związku Ce_5RuGe_2 o strukturze typu Y_2HfS_5 (grupa $Pnma$) i w strukturze typu Mn_5Si_3 (grupa $P6_3mcm$).	28
4	Pozycje Wyckoffa i wartości x, y, z jonów ceru, germanu i rodu dla związku Ce_5RhGe_2 o strukturze Y_2HfS_5 (grupa $Pnma$) i dla polimorficznej fazy o strukturze Mn_5Si_3 (grupa $P6_3mcm$).	29

5	Pozycje Wyckoffa i położenia x, y, z dla jonów ceru, germanu i paladu dla związku Ce_5PdGe_2 o strukturze typu Y_2HfS_5 (grupa przestrzenna $Pnma$) i dla wydzielonej fazy polimorficznej o strukturze typu Mn_5Si_3 (grupa przestrzenna $P6_3mcm$).	30
6	Wartości namagesowania jonów ceru, germanu i metalu przejściowego M dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 i Ce_5PdGe_2	36
7	Pozycje Wyckoffa dla jonów ceru, germanu i srebra, ich stopień obsadzenia n_f powłoki $4f$ oraz ich wartości namagesowania dla konfiguracji Conf-1 związku Ce_5AgGe_2	36
8	Pozycje Wyckoffa dla jonów ceru, germanu i srebra, ich stopień obsadzenia n_f powłoki $4f$ oraz ich wartości namagesowania dla konfiguracji Conf-2 związku Ce_5AgGe_2	37
9	Pozycje Wyckoffa dla jonów ceru, germanu i srebra, ich stopień obsadzenia n_f powłoki $4f$ oraz ich wartości namagesowania dla konfiguracji Conf-3 związku Ce_5AgGe_2	37
10	Wartości energii hybrydyzacji, macierzy hybrydyzacji, ilości stanów na poziomie Fermiego oraz stopeń okupacji powłoki $4f$ dla związków Ce_5RuGe_2 , Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2	40
11	Temperatury T_f i T_C dla szeregu związków Ce_5MGe_2 wyznaczone z pomiarów podatności $\chi_{ac}(T)$	43
12	Parametry dopasowania prawa Vogel-Fulcher'a związków Ce_5RhGe_2 , Ce_5PdGe_2 , Ce_5AgGe_2	45
13	Parametry dopasowania wyrażenia (25).	47
14	Pole koercji H_C pętli histerezy, pole H_m przejścia typu spin-flop, pole krytyczne H_l liniowego zakresu magnetyzacji i momenty magnetyczne nasycenia M_S	50
15	Parametry najlepszego dopasowania funkcji (31).	58
16	Temperatury przejścia do fazy szkła spinowego.	60

Wykaz opublikowanych prac

1. A. Bajorek, P. Skornia, K. Prusik, M. Wojtyniak, G. Chełkowska, *Study of morphology and magnetic properties of the HoNi₃ crystalline and ball – milled compound*, Materials Characterization 101 (2015) 58
2. Paweł Skornia, Jerzy Goraus, Janusz Koperski, Marcin Wojtyniak, Andrzej Ślebarski, *The impact of the magnetic impurity phases on the magnetic behavior in valence fluctuating compound Ce₂Rh₃Ge*, Intermetallics 85 (2017) 144
3. Paweł Skornia, Jerzy Goraus, Marcin Fijałkowski, Andrzej Ślebarski, *Electronic structure, magnetic, electric transport, and thermal properties of Ce₅PdGe₂*, J. Alloys Compds. 724 (2017) 222
4. Anna Bajorek, Krystian Prusik, Marcin Wojtyniak, Paweł Skornia, Nirina Randrianantoandro, Grażyna Chełkowska, *HoFe₃ magnetic nanopowders fabricated by high energy ball milling*, Intermetallics 126 (2017) 45
5. Paweł Skornia, Jerzy Goraus, Marcin Fijałkowski, Andrzej Ślebarski, *Electronic structure and magnetic properties of the magnetically ordered intermediate valent Ce₅RuGe₂*, J. Alloys Compds. 767 (2018) 512
6. Paweł Skornia, Józef Deniszczuk, Marcin Fijałkowski, Andrzej Ślebarski, *Magnetic and electrical transport properties of Ce₅RhGe₂*, J. Alloys Compds. 775 (2019) 524
7. Paweł Skornia, Józef Deniszczuk, Marcin Fijałkowski, Andrzej Ślebarski, *Coexistence of ferromagnetic-type order and cluster spin-glass like behavior in Ce₅AgGe₂*, praca wysłana do opublikowania

**Załącznik: Opublikowane prace tematycznie powiązane
z moją rozprawą doktorską**