Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Untersuchung physikalischer Eigenschaften von korrelierten Käfigverbindungen

Ausgeführt am
INSTITUT FÜR FESTKÖRPERPHYSIK
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT WIEN

unter der Anleitung von
UNIV. PROF. DIPL.-ING. DR. RER. NAT. SILKE BÜHLER-PASCHEN

durch
Hannes Heinrich Winkler
Blumengasse 58/3
1170 Wien

Wien, am ....

Danksagung

Der Abschluss dieser Diplomarbeit bietet eine wunderbare Gelegenheit jenen Menschen einen Dank auszusprechen, die mich in meinem bisherigen Leben bzw. bei der Durchführung dieser Diplomarbeit unterstützten.

Den größten Dank möchte ich an meine Eltern richten, die mein Interesse an Bildung stets gefördert haben und mir eine sehr schöne Kindheit, Schul- und Studienzeit ermöglichten. Meinen Bruder, der ebenfalls ein Studium an der TU Wien absolvierte, möchte ich vor allem für die Unterstützung während der gemeinsamen Jahre in Wien danken. Meiner Freundin, die mir immer unterstützend und motivierend zur Seite steht, möchte ich hiermit einen besonders großen Dank aussprechen.

Im Laufe der Diplomarbeit erhielt ich die Möglichkeit eine Forschungsreise zum „Department of Physics“ an der „University of Johannesburg“ zu unternehmen. Während des Aufenthaltes konnte ich unter der Leitung von Prof. Andre M. Strydom Messungen an meinen Proben durchführen. Hiermit möchte ich mich für den sehr schönen Aufenthalt bei Prof. Andre M. Strydom und seiner Arbeitsgruppe bedanken.

Ein Dank gebührt auch Prof. Silke Bühler-Paschen für die Betreuung der Diplomarbeit und für das Ermöglichen der Forschungsreise. Abschließend möchte ich auch allen Mitarbeitern des Instituts für Festkörperphysik der TU Wien, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen, einen Dank für unsere Zusammenarbeit aussprechen.

Abstract

Correlated cage compounds are promising candidates as thermoelectric applicants. Additionally, this class of materials showed various exotic physical properties and therefore made them subject to intense study in condensed matter physics. In this master thesis results on two cage compounds investigated is presented.

$Ce_3Pd_{20}Si_6$ displays two consecutive phase transitions. It is supposed that the higher one at 0.5 K originates from a ferroquadrupolar ordering at the 8*c*-site and the lower transition at 0.31 K from an antiferromagnetic one of the 4*a*-sublattice. In order to separate the physical properties of each Ce-sublattice samples of $Ce_{3-x}Lu_xPd_{20}Si_6$ (x = 1, 2) and $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$ (y = 0.33, 0.67, 1, 2) were prepared. The influence of various annealing times, the lattice parameters, the homogeneity, resistivity, magnetization and specific heat on these samples has been investigated.

The Lu-substitution causes a dramatic reduction of the unit-cell volume. However, the volume reduction doesn't lead to an (expected) increase of hybridization strength which should manifests in a shift of the resistivity maximum to higher temperatures. The data rather points to a delicate interplay of Kondo effect and change of the electronic density of states at the Fermi surface due to Lu-substitution. Results also show that disorder is induced. This suggests that Lu doesn't primary occupies a certain Ce lattice site (assumed was 8*c*-site).

Substitution Ce by La increases the unit-cell volume. Subsequently increasing La-concentration leads to a gradual decrease of the Kondo maximum in resistivity. A shift of the Néel-temperature to higher temperatures because of that has not been observed. Performed analyses on $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$ with $y \leq 1$ show promising properties for further investigations to learn much more about $Ce_3Pd_{20}Si_6$.

$CeRu_4Sn_6$ crystallizes in a tetragonal structure (space group $I\bar{4}2m$). Lattice parameters are such that the structure can be approximated by a quasi-cubic cell (deviation of 0.2 %). The compound has been classified as Kondo-Insulator. Due to its quasi-cubic cell structure $CeRu_4Sn_6$ is an interesting candidate to study the relation between hybridization and the development of the energy gap. Within the scope of this work, magnetization and specific heat experiments on oriented single crystals are conducted. A clear magnetic anisotropy in the quasi-cubic directions has been determined.

Kurzfassung

In dieser Diplomarbeit wurden physikalische Eigenschaften von korrelierten Käfigverbindungen ($Ce_{3-x}RE_xPd_{20}Si_6$-Poly- (RE = La, Lu) und $CeRu_4Sn_6$-Einkristalle) untersucht. Käfigverbindungen sind aussichtsreiche Kandidaten für den Einsatz als thermoelektrische Materialien und zeigen Tieftemperatureigenschaften, die für die Grundlagenforschung von großem Interesse sind.

$Ce_3Pd_{20}Si_6$ zeigt z. B. einen quadrupolaren und einen antiferromagnetischen Übergang bei Temperaturen unterhalb von 1 K. Vermutet wird, dass die jeweilige Ordnung durch jeweils ein Ce-Untergitter hervorgerufen wird. Um das physikalische Verhalten der beiden Untergitter zu separieren, wurden $Ce_{3-x}Lu_xPd_{20}Si_6$ (x = 1, 2) und $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$ (y = 0,33, 0,67, 1, 2) hergestellt. Die Auswirkung unterschiedlicher Temperzeiten, der Gitterparameter, die Phasenreinheit, der elektrische Widerstand, die Magnetisierung und die spezifische Wärme wurden bestimmt.

Die Lu-Substitution führt zu einem drastisch reduzierten Einheitsvolumen. Dies bewirkt jedoch nicht eine Verstärkung des Kondo-Effekts (Maximum im Widerstand). Die Daten deuten vielmehr auf ein diffiziles Zusammenspiel zwischen der Zustandsdichte an der Fermikante infolge der Lu-Substitution und der Kondo-Wechselwirkung hin. Zudem weisen die Ergebnisse auf eine erhöhte Unordnung hin, was bedeuten könnte, dass sich die Lu-Atome nicht auf einen der beiden Ce-Plätze bevorzugt anordnen.

Die La-Substitution hingegen vergrößert das Einheitszellenvolumen. Die Erhöhung der La-Konzentration in $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$ führt zu einer sukzessiven Abnahme des Kondo-Maximums im Widerstand. Eine daraus folgende Zunahme der Néel-Temperatur konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Messungen an $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$ mit $y \leq 1$ zeigen ähnliches Verhalten wie $Ce_3Pd_{20}Si_6$ und könnten mit weiterführenden Messungen durch den Vergleich mit $Ce_3Pd_{20}Si_6$ sehr interessante Ergebnisse liefern.

Die tetragonale $CeRu_4Sn_6$-Einheitszelle (EZ) kann durch eine quasi-kubische EZ mit einer Abweichung von 0,2 % angenähert werden. Des Weiteren ist $CeRu_4Sn_6$ als Kondo-Isolator klassifiziert und könnte viele Informationen über die Hybridisierungsabhängigkeit der Entstehung von Energielücken liefern. In dieser Arbeit wurden Magnetisierungsmessungen und Messungen der spezifischen Wärme an ausgerichteten Einkristallen (in quasi-kubischen Richtungen orientiert) durchgeführt. Es konnte eine Anisotropie in den quasi-kubischen Raumrichtungen festgestellt werden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **3**

2.1 Physikalische Eigenschaften . . . 3

2.1.1 Elektrischer Widerstand . . . 3

2.1.2 Magnetische Eigenschaften . . . 7

2.1.3 Spezifische Wärme . . . 11

2.1.4 Kondo-Effekt . . . 14

2.1.5 RKKY-Wechselwirkung . . . 15

2.1.6 Kristallfeldeffekte . . . 17

2.2 Theorien zu experimentellen Techniken . . . 18

2.2.1 Bragg'sche Gleichung und Laue-Theorie der Beugung . . . 18

2.2.2 Laue-Verfahren . . . 19

2.3 Materialklassen . . . 20

2.3.1 Schwere-Fermionen-Systeme . . . 20

2.3.2 Kondo-Isolatoren und Kondo-Metalle . . . 21

2.3.3 Käfigverbindungen . . . 22

3 Experimentelle Ausstattung **24**

3.1 Probenpräparation . . . 24

3.1.1 Waagen . . . 24

3.1.2 Glove Box . . . 24

3.1.3 RF-Induktionsofen . . . 24

3.2 Röntgenbeugung . . . 26

3.2.1 Laue-Anlage . . . 26

3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie . . . 26

3.3 EDX-Analyse . . . 27

3.4 PPMS (Physical Properties Measurement System) . . . 28

3.4.1 Elektrischer Widerstand (TU Wien) . . . 28

3.4.2 Spezifische Wärme (TU Wien) . . . 28

3.4.3 Magnetisierung (TU Wien) . . . 28

3.4.4 Spezifische Wärme (University of Johannesburg) 29
3.5 SQUID-Magnetometrie (Superconducting Quantum Interference Device) 29

4 $Ce_{3-x}RE_xPd_{20}Si_6$ (RE = La, Lu) 31
4.1 Einleitung 31
4.2 Motivation 32
4.3 Präparation 33
4.4 Messungen und Auswertung 37
4.4.1 Kristallographische Untersuchungen 37
4.4.2 EDX-Messungen 40
4.4.3 Elektrischer Widerstand 43
4.4.4 Magnetisierung 49
4.4.5 Spezifische Wärme 56
4.5 Zusammenfassung und Ausblick 63

5 $CeRu_4Sn_6$ 67
5.1 Einleitung 67
5.2 Motivation 67
5.3 Kristallstruktur 69
5.4 Ausrichtung des Einkristalls 69
5.5 Messungen und Auswertung 74
5.5.1 Spezifische Wärme 74
5.5.2 Magnetisierung 77
5.6 Zusammenfassung und Ausblick 85

Literatur 87

A FullProf-Datei (*.pcr) 90

B Übersicht der durchgeführten Messungen 92

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit wurden physikalische Eigenschaften von $Ce_{3-x}RE_xPd_{20}Si_6$-Poly- (RE = La, Lu) und $CeRu_4Sn_6$-Einkristallen untersucht. Beide Verbindungen gehören zur Materialklasse der korrelierten Käfigverbindungen (siehe Kap. 2.3.3).
Korrelierte Käfigverbindungen sind aussichtsreiche Kandidaten für den Einsatz als thermoelektrische Materialien, die einerseits zur Kühlung und andererseits zur Energiegewinnung aus ungenutzter Abwärme herangezogen werden können. Als Beispiel könnte durch Umwandlung der Abwärme von Motoren in elektrischen Strom die Energieeffizient bedeutend erhöht werden. Die Anforderungen an ein thermoelektrisches Material sind neben den technischen Voraussetzungen (Lebensdauer, Produktion, etc.) auch physikalische, welche durch den Gütefaktor beschrieben werden. Diese physikalischen Anforderungen sind ein hoher Seebeck-Koeffizient, eine hohe elektrische und eine niedrige thermische Leitfähigkeit. Um genau diese Eigenschaften eines Materials zu erhalten, bieten korrelierte Käfigverbindungen eine interessante Möglichkeit. Bisherige Untersuchungen von Käfigverbindungen zeigen eine sehr starke Variation der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Symmetrie und des elementaren Aufbaus der einzelnen „Käfige“. Dieses Verhalten lässt noch viele Fragen unbeantwortet und bedarf noch weitreichender Grundlagenforschung.
Die Ce-Atome von $Ce_3Pd_{20}Si_6$ besetzen zwei unterschiedliche Gitterplätze in der Einheitszelle. In $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ führt dies zu einem unterschiedlichen Verhalten der beiden Untergitter (pro Platz wird jeweils ein Untergitter gebildet) [1]. In $Ce_3Pd_{20}Si_6$, welches mit $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ vergleichbare Phasenübergänge zeigt, könnte man auf dieselben Einflüsse der Untergitter schließen. Für diese vereinfachte Sichtweise fehlt jedoch eine mikroskopische Bestätigung. In dieser Arbeit wurde durch den Austausch von Ce-Atomen mit RE-Elementen (La oder Lu), welche eingebaut in der Verbindung kein lokalisiertes Elektron besitzen, untersucht, welche physikalischen Eigenschaften welchem Untergitter zugeordnet werden können. Des Weiteren führt der Einbau von Fremdatomen in $Ce_3Pd_{20}Si_6$ zu einem chemischen Druck, dessen Auswirkungen ebenfalls untersucht wurden.
$CeRu_4Sn_6$ ist aufgrund der besonderen tetragonalen Gitterstruktur und der Klassifizierung als

Kondo-Isolator von wissenschaftlichem Interesse. Die Gitterparameter der tetragonalen Einheitszelle ermöglichen eine Approximation des Gitters mit einer quasi-kubischen Einheitszelle (Abweichung 0,2 %). Die spezifische Wärme und Magnetisierung von $CeRu_4Sn_6$-Einkristallen wurden im Magnetfeld entlang der quasi-kubischen Raumrichtungen gemessen und auf anisotropes Verhalten untersucht.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die in der weiteren Arbeit benötigt werden, vorgestellt. Eine umfassende Erklärung der beschreibenden Modelle und physikalischen Theorien ist in dieser Kürze nicht möglich und es wird daher mehrmals auf fortführende bzw. umfassendere Literatur verwiesen. Vektoren werden in den folgenden Herleitungen fett gedruckt dargestellt.

2.1 Physikalische Eigenschaften

2.1.1 Elektrischer Widerstand

Die verwendeten Unterlagen für dieses Kapitel sind [2, 3, 4].

Zeitliche Entwicklung der Modelle bzgl. der Elektronenstruktur

Im Jahre 1900 entwickelte P. Drude eine klassische Theorie der elektrischen Leitung und der Wärmeleitung in Metallen, indem er die kinetische Theorie der idealen Gase auf Metalle übertrug und die Elektronen als „Elektronengas“ betrachtete. Man muss hierbei erwähnen, dass das Elektron erst drei Jahre zuvor entdeckt wurde und noch keine präzise Vorstellung des inneren Aufbaus von Metallen vorhanden war. Die Annahmen im Drude-Modell sind die Abspaltung von Valenzelektronen, die an den positiven Ionenrümpfen gestreut werden, keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung (freies Elektronengas) und das Stöße mit den Ionenrümpfen jenen harter Kugeln entsprechen. Die Ergebnisse konnten durch Zufall das Wiedemann-Franz-Gesetz bei Raumtemperatur und die elektrische Leitfähigkeit einiger Metalle gut beschreiben, versagten jedoch vollkommen bei weiteren Eigenschaften wie z.B. beim Elektronenanteil zur spezifischen Wärme.

Durch die Einführung der Quantenmechanik wurde der Weg für eine quantenmechanische Beschreibung der Elektronen im Festkörper geebnet. Das Drude-Modell wurde durch A. Sommerfeld unter Einbeziehung der Fermi-Dirac-Verteilung und des Pauli-Prinzips auf quantenmechanische Beine gestellt. Weitere Grundannahmen involvieren keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen und dass das durch die Atome hervorgerufene Potential als Kastenpotential angenähert wird. In diesem Kastenpotential wird die Schrödingergleichung wechselwirkungsfreier Elektronen gelöst und man erhält daraus die Eigenzustände der Elektronen. Durch dieses Modell werden der Elektronenanteil zur spezifischen Wärme, die thermische und elektrische Leitfähigkeit und die Pauli-Suszeptibilität sehr gut beschrieben. Der Hall-Koeffizient einiger Metalle und die komplizierten Formen der Fermifläche können unter anderen durch das Sommerfeld-Modell nicht beschrieben werden.
Ein großer Schritt zur Lösung noch offener Fragen wurde durch die Annahme eines periodischen Potenzials hervorgerufen, welches durch die Gitteratome im Kristall gebildet wird. Durch das Anwenden des Bloch'schen Theorems werden die Eigenzustände des freien harmonischen Oszillators zu modellierten ebenen Wellen verändert. Das Ergebnis sind Elektronen, deren Eigenzustände sogenannte Bloch-Wellen sind, die ebenfalls eine Periodizität im idealen Gitter aufweisen. Je nach Stärke des Potentials erhält man nun diskrete „Bänder", in denen sich die Elektronenzustände befinden. Dadurch ist die Frage der elektrischen Leitung durch die Lage der Fermienergie gelöst (Isolator und Halbleiter) und auch der Hall-Koeffizient mit unterschiedlichen Vorzeichen kann damit beschrieben werden. Es gibt eine Reihe von Verfahren zur Berechnung von Bandstrukturen, welche in [2] angeführt sind.
In den bisher genannten Modellen wurde die Coloumb-Wechselwirkung (Coloumb-WW) zwischen den Elektronen, welche in der Größenordnung deren kinetischer Energie liegt, vernachlässigt. Warum díe Annahme freier Elektronen trotzdem zu brauchbaren Ergebnissen führt, wird durch die Landau'sche Theorie der Fermi-Flüssigkeit (LFF-Theorie) aus dem Jahre 1956 erklärt. Die LFF-Theorie diente ursprünglich zur Beschreibung von He^3. Die LFF-Theorie kann jedoch grundsätzlich zur Beschreibung aller fermionischen Systeme herangezogen werden und gilt derzeit als eine der bedeutendsten Theorien der Festkörperphysik.

Theoretische Behandlung

Mit der Annahme von wechselwirkungsfreien Elektronen und einem ideal periodischen Potential würden die Elektronen mit Bloch-Wellen als Eigenzuständen völlig widerstandslos durch das Metall wandern und somit Supraleitung hervorrufen. Dies ist nicht der Fall, da Abweichung von der Gitterperiodizität (Gitterfehlstellen, Phononen, Magnonen, Korngrenzen, ...) und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zu einem elektrischen Widerstand führen. Hier ist noch zu erwähnen, dass nicht nur Elektronen für den Ladungstransport verantwortlich sind,

sondern auch „Löcher“ (positive Ladung und positive effektive Masse), die in Halbleitern eine entscheidende Rolle spielen. Diese „Löcher“ sind keine neuen Teilchen, sondern sind fehlende Elektronen in nahezu vollgefüllten Bändern, welche ebenfalls zu den Transportphänomenen in einem Metall beitragen.
Die Grundlage des elektrischen Transports ist das Ohm'sche Gesetz (Gl. 2.1). $\mathbf{j}$ beschreibt den elektrischen Strom, σ_{ij} ist der elektrische Leitfähigkeitstensor und $\mathbf{E}$ das angelegte elektrische Feld. Gleichung 2.2 beschreibt ebenfalls $\mathbf{j}$, wobei n die Anzahl der Ladungsträger, e die Elementarladung und $\mathbf{v}$ die Teilchengeschwindigkeit (Annahme: alle Teilchen dasselbe $\mathbf{v}$) ist.

$$j_i = \sigma_{ij} E_j \tag{2.1}$$

$$j_i = -nev_i \tag{2.2}$$

Legt man nun das semiklassische Modell zugrunde, führt Näherungen ein (nicht immer angeführt, Details siehe [2]) und betrachtet nur ein nichtvollgefülltes Band (volle Bänder tragen nicht zum Strom bei), können folgende Berechnungen angestellt werden. Der Ladungstransport wird durch ein äußeres elektrisches Feld hervorgerufen und durch innere Streuprozesse gehemmt. Diese gegeneinander wirkenden Prozesse bestimmen den elektrischen Widerstand und werden durch die Boltzmanngleichung (Gl. 2.3) beschrieben, welche sich auf die Verteilungsfunktion f im $\mathbf{k}$-Raum bezieht. f wird durch äußere Einflüsse (z.B. elektrisches Feld, Temperaturgradient) bzgl. der Gleichgewichtsverteilung verändert.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v}\nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}\right)\nabla_{\mathbf{k}} f + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} \tag{2.3}$$

Der erste Term stellt den Diffusionsterm dar, der zweite den der äußeren Kraft und der dritte beschreibt den Anteil der durch Stöße hervorgerufen wird. Da dieser Term durch teilweise nicht analytisch lösbare Integralgleichungen bestimmt wird, werden Näherungen für diesen Term herangezogen. Im stationären homogenen Fall (keine Diffusion), mit einer Relaxationszeitnäherung und unter Einwirkung eines elektrischen Feldes kann die elektrische Leitfähigkeit berechnet werden. Die Fermikugel wird durch obige Annahmen aus ihrer Gleichgewichtsposition verschoben (Gl. 2.4), wobei τ eine Zeitkonstante ist, die die Relaxationszeit beschreibt.

$$f(\mathbf{k}) \simeq f_0\left(\mathbf{k} + \frac{e}{\hbar}\tau(\mathbf{k})\mathbf{E}\right) \tag{2.4}$$

Um in weiterer Folge die elektrische Leitfähigkeit zu berechnen, kann man nun laut Gl. 2.1 n durch die hergeleitete Verteilungsfunktion ersetzen (Gl. 2.5).

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{1.BZ} \mathbf{v}\,(\mathbf{k})\, f(\mathbf{k}) d^3k \tag{2.5}$$

Der Spezialfall freier Elektronen führt auf eine nahezu idente Formel für die elektrische Leitfähigkeit (Gl. 2.6), wie jene, die aus dem Drude-Modell hervorging. Die eingehenden Parameter sind im Drude-Modell nicht genau spezifiziert, was beim semiklassischen Modell nicht der Fall ist. σ ist die Leitfähigkeit, n ist die Gesamtelektronenzahl, die hier nur durch die Integration in Erscheinung tritt, τ ist die Relaxationszeit an der Fermikante und m^* die effektive Masse (von Bandkrümmung abhängig).

$$\sigma = \frac{n\mathrm{e}^2 \tau(E_{F)}}{m^*} \tag{2.6}$$

Die Streuung bzw. der Stoß der Ladungselektronen wurde als Ursache für den elektrischen Widerstand festgestellt. Sind die Streuvorgänge untereinander nicht gekoppelt, so können sie mithilfe der Matthiesen-Regel zusammengefasst werden und führen zu einem Gesamtwiderstand ρ (Gl. 2.7).

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \propto \frac{1}{\tau} \Rightarrow \rho(T) = \rho_{St} + \rho_{Ph}(T) + \rho_{Kondo}(T) + \ldots \tag{2.7}$$

Der Beitrag ρ_{St}, hervorgerufen durch räumlich und zeitlich konstante Abweichungen der Gitterperiodizität wie z.B. Gitterfehlstellen, Versetzungen, Korngrenzen und dgl., ist temperaturunabhängig.
Der phononische Anteil $\rho_{Ph}(T)$ wird durch das Bloch-Grüneisen-Gesetz beschrieben. Im Tieftemperaturbereich ist die Abhängigkeit proportional zu T^5 und geht im Hochtemperaturbereich in eine lineare T-Abhängigkeit über.
Die Elektron-Elektron-Streuung $\rho_{El-El}(T)$ ist proportional zu T^2 und dieses Verhalten ist nur im Tieftemperaturbereich gültig. Es folgt aus der Fermi-Flüssigkeits-Theorie, die nur für tiefe T gilt. Der Grund liegt in der Streuwahrscheinlichkeit, die proportional zu $(k_B T/E_F)^2$ ist und daher nur sehr gering zum Gesamtwiderstand ρ beiträgt. Eine Ausnahme stellen Schwere-Fermionen-Systeme dar, die eine stark erhöhte effektive Masse (reduzierte Fermienergie) aufweisen und daher merklich zum Widerstand im Tieftemperaturbereich beitragen.
Ein wichtiger Beitrag bei den untersuchten Materialien wurde durch den Kondo-Effekt (siehe Kap. 2.1.4) hervorgerufen. $\rho_{Kondo}(T)$ liefert einen Beitrag von $-ln(T)$ zum elektrischen Widerstand, jedoch nur über einen gewissen Bereich, in dem die Streuzentren (magnetische Momente der lokalisierten Elektronen) noch nicht durch Leitungselektronen abgeschirmt werden. Weitere Details dazu sind in Kap. 2.1.4 nachzulesen.

2.1.2 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten der untersuchten Proben ist durch lokalisierte magnetische Momente, der Wechselwirkung mit den Leitungselektronen und durch die Leitungselektronen selbst bestimmt. Auch Kopplungen der magnetischen Momente, die zu einer geordneten Ausrichtung führen, spielen eine wesentliche Rolle. Das folgende Kapitel sollte einen kleinen Einblick liefern [3, 5].

Lokalisierte Momente

Der Gesamtdrehimpuls eines Atoms bzw. Ions wird zum Großteil durch die Elektronen in den nicht abgeschlossenen Schalen bestimmt, da sich die Elektronen in abgeschlossene Schalen gegenseitig in deren paramagnetischen Effekt aufheben. Für das in dieser Arbeit vorkommende Ce-Atom stimmt der Gesamtdrehimpuls sehr gut mit der Annahme der Russel-Saunders-Kopplung und der Beachtung der Hund'schen Regeln zur Bestimmung des Gesamtdrehimpulses überein. Der Hamiltonoperator für lokalisierte Momente in einem Magnetfeld ist

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{Z} \left(\frac{[\hat{\mathbf{p}}_i + e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_i)]^2}{2m_e} + \hat{V}_i \right) + g\mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \tag{2.8}$$

wobei der erste Term den Hamiltonoperator ohne Magnetfeld jedoch mit kanonischem Impuls $(\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))$ darstellt und der zweite Term die Wechselwirkung des Spins $\mathbf{S}$ mit dem äußeren Magnetfeld $\mathbf{H}$. Die Eichung des Vektorpotenzials $\mathbf{A}$ erfolgt durch

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{H} \times \mathbf{r}}{2}. \tag{2.9}$$

Die Summation über i beinhaltet alle Elektronen, g ist der Landé-Faktor (g_0 jener des Elektrons) und μ_B das Bohr'sche Magneton. Durch Umformung erhält man

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{Z} \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + \hat{V}_i \right) + \mu_B \left(\hat{\mathbf{L}} + g_0 \hat{\mathbf{S}} \right) \cdot \mathbf{H} + \frac{\mathrm{e}^2}{8m_e} \sum_{i=1}^{Z} \left(\mathbf{H} \times \hat{\mathbf{r}}_i \right)^2 . \tag{2.10}$$

Der erste Term in Gl. 2.10 beschreibt den Hamiltonoperator ohne Einwirkung eines Magnetfeldes. Der zweite Term ist meist der dominierende Term (10^4 - 10^5 mal größer als der dritte) und wird paramagnetischer Term genannt. Der dritte Term ist für das diamagnetische Verhalten verantwortlich und wird daher diamagnetischer Term genannt. In weiterer Folge wird nur der zweite Term besprochen.

Ein wichtiger Parameter ist die magnetische Suszeptibilität

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}\,, \tag{2.11}$$

wobei $\mathbf{M}$ die Magnetisierung und $\mathbf{H}$ die magnetische Feldstärke ist. χ_{ij} beschreibt die Antwort des Materials („Response"-Funktion) auf ein angelegtes äußeres magnetisches Feld.

Die in Kap. 4 und 5 verwendete Definition $\chi = M_i/H_i = M/H$ ist mit jener in Gl. 2.11 nur dann identisch, wenn $M = \chi H$ gilt. Diese Voraussetzung ist jedoch in den seltensten Fällen gegeben. Diese lineare Relation zur Beschreibung der Suszeptibilität ist jedoch die gebräuchlichste Form.

Die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Feld $\mathbf{H}$ und dem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}$ ist gegeben durch

$$\Delta\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{H} = g\mu_B\mathbf{H}\hat{\mathbf{J}}_z \tag{2.12}$$

mit

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_B g(JLS)\hat{\mathbf{J}} = -\mu_B\left(\hat{\mathbf{L}} + g_0\hat{\mathbf{S}}\right), \tag{2.13}$$

wobei $\hat{\mathbf{S}}$, $\hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{J}}$ der Spin-, Bahn- und Gesamtdrehimpuls, μ_B das Bohr'sche Magneton und $g(JLS)$ und g_0 die jeweiligen Landé-Faktoren sind.

Um zur endgültigen Magnetisierung des Festkörpers zu gelangen, werden nun folgende Ansätze durchgeführt. Man nimmt an, dass nur ein $(2J+1)$-fach entartetes Niveau von Zuständen (vor Anlegen eines Magnetfeldes) thermische besetzt ist und dass dieses im magnetischen Feld durch den normalen Zeeman-Effekt, der linear vom Feld abhängt (Gl. 2.12), in $(2J+1)$ Zustandsenergien aufspaltet. Diese Energieniveaus werden thermisch gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt. Daraus kann die Zustandssumme ermittelt und der Erwartungswert der magnetischen Quantenzahl $\langle m_j\rangle$ bestimmt werden. Dieser bestimmt die makroskopische Magnetisierung

$$M = ng_J\mu_B\langle m_J\rangle = M_s B_J(y) \tag{2.14}$$

mit

$$M_s = ng_J\mu_B J, \tag{2.15}$$

und wird mithilfe der Brillouin-Funktion

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J}\coth\frac{y}{2J} \tag{2.16}$$

mit

$$y = g_J\mu_B JB/k_BT \tag{2.17}$$

beschrieben. Die genaue Herleitung kann in [2] und [5] nachgelesen werden.

In Gleichung 2.14 ist der Zusammenhang von M und der Brillouin-Funktion beschrieben und Gleichung 2.15 definiert die Sättigungsmagnetisierung M_s. Für kleine y, was außer in Grenzfällen (sehr hohe magnetische Induktion B und tiefe Temperaturen T) immer der Fall ist, kann die Brillouin-Funktion nach der Maclaurin-Entwicklung des *coth* entwickelt werden. Dies führt mit der Näherung

$$H \gg M \;\Rightarrow\; B = \mu_0(H + M) \approx \mu_0 H \tag{2.18}$$

zum Curie-Gesetz

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \tag{2.19}$$

mit

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}. \tag{2.20}$$

g_J ist der Landé-Faktor, C ist die Curie-Konstante und μ_0 ist die magnetische Feldkonstante.

In Festkörpern existieren jedoch geordnete magnetische Zustände, die die obige Herleitung nicht beschreiben kann. Um geordnete Strukturen zu erklären, führte P. Weiss im Jahre 1907 ein Molekularfeld ein, dessen Ursprung er nicht erklären konnte. 30 Jahre später wurde das sehr große magnetische Feld mit einem Wert von $\approx 10^3$ T durch Heisenberg als Austauschwechselwirkung erkannt, dessen Ursprung die Coloumb-Wechselwirkung ist. Mit Einbeziehung des Molekularfeldes $\mathbf{B}_{mf}$ verändert sich der feldabhängige Hamiltomoperator zu

$$\hat{\mathcal{H}} = g\mu_B \sum_{i=1} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{B}_{mf}) \tag{2.21}$$

mit

$$\mathbf{B}_{mf} = \lambda M, \tag{2.22}$$

wobei λ die Molekularfeldkonstante ist.

Dies führt zu einem geänderten y, wenn man es mit Gl. 2.17 vergleicht. Man erhält zwei Gleichungen, die simultan gelöst werden müssen. Bei ferromagnetischem Verhalten gilt die obige Erklärung für das gesamte Gitter. Bei antiferromagnetischem Verhalten nimmt man zwei Subgitter an, die jeweils ferromagnetisch aber entgegen gerichtet ordnen. Das Molekularfeld verschiebt die paramagnetische Abhängigkeit der Materialien und dem wird durch Hinzunahme eines zusätzlichen Terms im Nenner des Curie-Gesetzes Rechnung getragen. Die entstehende Formel

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \tag{2.23}$$

wird Curie-Weiss-Gesetz genannt und besteht aus der Curie-Konstante C, der Temperatur T und der Weiss-Temperatur Θ.

Θ ist bei einer positiven Austauschwechselwirkung, die zu ferromagnetischer Ordnung führt,

positiv. Bei einer negativen Austauschwechselwirkung (antiferromagnetische Ordnung) erhält man ein negatives Θ. Die Übergangstemperatur zu ferromagnetischer (antiferromagnetischer) Ordnung wird als Curie-Temperatur T_C (Néel-Temperatur T_N) bezeichnet.

Leitungselektronen

Auch itinerante Elektronen tragen zur magnetischen Suszeptibilität χ bei. Jedoch ist diese bei Raumtemperatur um einige hundert mal kleiner als jene der lokalisierten Momente. Der Magnetismus der Leitungselektronen ist mit der Vernachlässigung der Wechselwirkungen (WW) zwischen den Elektronen und der Vernachlässigung der veränderten Bahnbewegung infolge der Reaktion auf das äußere Feld folgend berechenbar.
Leitungselektronen wechselwirken durch ihren Spin S mit dem angelegten Magnetfeld über Beziehung 2.12. Daraus folgt, dass die Energie eines jeden elektrischen Niveaus um $\pm\mu_B H$ verschoben wird, je nachdem ob S parallel (+) oder antiparallel (-) zu H orientiert ist. Bei Annahme eines freien Elektronengases führt dies auf die in Abb. 2.1 dargestellte Besetzung der Elektronenzustände.

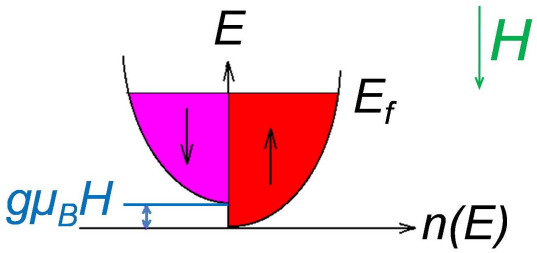

Abbildung 2.1: Gezeigt ist die Zustandsdichte $n(E)$ der Elektronen in Abhängigkeit der Energie E und die Energieverschiebung $g\mu_B H$ zwischen den Spin-up- ($\uparrow$) und Spin-down-Elektronen ($\downarrow$) infolge eines äußeren Magnetfeldes H. Die Zustände sind bis zur Fermienergie E_f besetzt [3].

Aus der resultierenden Magnetisierung

$$M = -\mu_B(n_+ - n_-) \tag{2.24}$$

folgt mit obigen Annahmen die Pauli-Suszeptibilität

$$\chi_{Pauli} = \mu_0 \mu_B^2 n(E_f). \tag{2.25}$$

μ_B ist das Bohr'sche Magneton, n_+ (n_-) beschreibt die Anzahl der Spin-up (Spin-down) Elektronen, μ_0 ist die magnetische Feldkonstante und $n(E_f)$ die Zustandsdichte an der Fermikante.

Beachtet man die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials erhält man die temperaturabhängige Stoner-Suszeptibilität

$$\chi_{St} = \chi_{Pauli} \left(1 \pm aT^2 + ...\right), \tag{2.26}$$

deren Vorfaktor a von der 1. und 2. Ableitung der Zustandsdichte an der Fermikante abhängt. Der diamagnetische Beitrag der Leitungselektronen (Landau'scher Diamagnetismus) beträgt $-\chi_{Pauli}/3$. Die spontane Ordnung der Leitungselektronen wird durch das Stoner-Wohlfarth-Modell näher beschrieben.

2.1.3 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme C ist eine materialspezifische und temperaturabhängige Größe. Mit der ursprüngliche Definition beschreibt C jene Energie Q, die notwendig ist, um die Temperatur T von einem Kilogramm eines Stoffes um 1 K zu erhöhen. In den Kap. 4 und 5 wird die spezifischen Wärme C immer auf ein Mol eines Stoffes bezogen ($C_{mol} = C$). Im Allgemeinen besteht die Möglichkeit, C bei konstantem Druck (C_p) oder mit konstantem Volumen (C_V) zu messen. Bei Festkörpern wird immer unter konstantem Druck gemessen (anders nicht möglich). Der Unterschied zwischen C_V und C_p ist üblicherweise kleiner als $1/100\ C_V$. Nachfolgend sind Defintionen von C angegeben, die den Zusammenhang mit den thermodynamischen Potentialen veranschaulichen. Daraus folgt, dass wie χ auch C eine „Response"-Funktion ist und man damit Änderungen in der Zustandssumme Z detektieren kann. U steht für die innere Energie, S ist die Entropie, F ist die Freie Energie und G ist die Freie Enthalpie (Gibbs'sche Freie Energie).

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{2.27}$$

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{2.28}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{2.29}$$

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \tag{2.30}$$

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \tag{2.31}$$

Durch diese Zusammenhänge reagiert die spezifische Wärme auf eine energetische Umordnung und Anregungen von Zuständen, da die Zustandssumme die thermodynamischen Potentiale bestimmt. Einige Beiträge zur spezifischen Wärme C werden nun im restlichen Kapitel erläutert [3, 4, 6].

Gitterbeitrag

Das Kristallgitter kann zu harmonischen Schwingungen angeregt werden, wobei die Anzahl an Schwingungsmoden begrenzt ist. Das Phonon ist das quantenmechanische Analogon der Gitterschwingung und kann als Quasiteilchen einer kollektiven Anregung angesehen werden. Eine klassische Gitterschwingung mit großer Amplitude entspricht einer großen Anzahl an angeregten Phononen der gleichen Mode.
Die Zustandsdichte der Schwingungsmoden ist materialspezifisch und muss durch experimentelle Verfahren bestimmt werden. Eine theoretische Beschreibung dieser Zustandsdichte erfolgt für den einfachsten eindimensionalen Fall durch die Annahme einer linearen Kette (Massen, die via Federn verbunden sind) mit entsprechenden Randbedingungen. Als Ergebnis erhält man die Dispersionsrelation

$$\omega = \pm\sqrt{\frac{4K}{M}}\sin(\frac{1}{2}ka), \tag{2.32}$$

wobei K die Federkonstante, M die Masse, k die Wellenzahl und a der Abstand zwischen den Massen ist. Dieses eindimensionale Verfahren kann ohne weiteres auf drei Dimensionen und mit Einbeziehung unterschiedlicher Atome erweitert werden, solange die Rückstellkräfte proportional zur Auslenkung bleiben.
Um den Gitterbeitrag $C_{V,Ph}$ zu C jedoch theoretisch zu berechnen, müssen Näherungen bzgl. der Zustandsdichte durchgeführt werden. Der erste Vorschlag wurde von Einstein geliefert. Im Einstein-Modell wird angenommen, dass es eine einzige, für den Festkörper charakteristische, Frequenz (die sogenannte Einsteinfrequenz) gibt und die Zustandsdichte somit zu einer Deltafunktion wird. Dieses Modell versagt jedoch bei tiefen Temperaturen.
Darauf folgend entstand das Debye-Modell, welchem eine lineare Dispersionsrelation zu Grunde liegt. Da nur eine begrenzte Anzahl an Schwingungsmoden angeregt werden kann, erhält man in diesem Modell eine „cut-off“ Frequenz ω_D. Diese kann durch Multiplikation mit $\hbar$ als Energieform in ein $k_B\Theta_D$ umgerechnet werden. Die daraus folgende Temperatur Θ_D wird als Debye-Temperatur bezeichnet und spielt in der Theorie der Gitterschwingungen eine ähnliche Rolle wie die Fermi-Temperatur in der Theorie der Elektronen in Metallen. Das Ergebnis des Debye-Modells ist folgendes:

$$C_{V,Ph} = \frac{9k_BN}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}{\left(\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1\right)^2}\omega^2 d\omega, \tag{2.33}$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante, N die Anzahl der Atome, ω_D die Debye-Frequenz, $\hbar$ das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum, ω die Frequenz und T die Temperatur ist.
Im Tieftemperaturbereich mit $T \ll \Theta_D$ folgt für C die T^3-Abhängigkeit

$$C_{V,Ph} = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\omega_D}\right)^3 = 1944 \left(\frac{T}{\omega_D}\right)^3 = \beta T^3. \tag{2.34}$$

Im Hochtemperaturbereich mit $T \gg \Theta_D$ folgt für $C_{V,Ph}$ der konstante Betrag

$$C_{V,Ph} = 3R, \tag{2.35}$$

analog zum Dulong-Petit'schen Gesetz.

Elektronischer Beitrag

Der elektronische Beitrag freier Elektronen kann aus dem Sommerfeld-Modell (siehe Kap. 2.1.1) hergeleitet werden. Man benötigt die Zustandsdichte $D(E)$ der Elektronen und die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E,T)$, welche die Temperaturabhängigkeit beinhaltet. Die innere Energie U berechnet sich zu

$$U(T)_{El} = \int_0^\infty D(E) f(E,T) E dE. \tag{2.36}$$

Das Integral ist nicht mehr analytisch lösbar und wird mit Hilfe der Sommerfeld-Entwicklung berechnet. Der resultierende Beitrag C_{El} ergibt sich zu

$$C_{V,El} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} D(E_f) T = \gamma T, \tag{2.37}$$

variiert also linear mit der Temperatur.

Fermi-Flüssigkeits-Verhalten

Mit der Landau'schen Theorie der Fermi-Flüssigkeit lässt sich die Diskrepanz zwischen dem nichtwechselwirkenden Modell freier Elektronen und den tatsächlich wechselwirkenden Elektronen (Coloumb-Wechselwirkung in der Größenordnung der kinetischen Energie) erklären. Das Modell freier Elektronen lieferte sehr gute Ergebnisse und dies konnte durch die Landau'sche Theorie unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen auch erklärt werden. Auf die Herleitung

von $C_{V,FF}$ wird nicht näher eingegangen, sondern nur das Ergebnis präsentiert. Der Beitrag aufgrund des Fermi-Flüssigkeits-Verhaltens

$$C_{V,FF} = \left(\frac{m^*}{m}\right)\gamma T \tag{2.38}$$

gilt nur im Bereich tiefer Temperaturen. Hier beschreibt es auch stark wechselwirkende Elektronen ($m^* \gg m$) sehr gut.

Schottky-Beiträge

Schottky-Beiträge treten immer dann in C auf, wenn die Anregung diskreter Energieniveaus durch den Temperatureinfluss möglich ist. Vor allem Kristallfeldbeiträge sind in diesem Zusammenhang zu erwähnen, welche auch in dieser Arbeit eine bedeutende Rolle spielen. Der Beitrag zur Freien Energie F wird mit

$$F_{Schottky} = \frac{R\sum_{r=0}^{l}\Delta_r g_r \mathrm{e}^{\frac{-\Delta_r}{k_B T}}}{\sum_{r=0}^{l} g_r \mathrm{e}^{\frac{-\Delta_r}{k_B T}}} \tag{2.39}$$

beschrieben. g_r ist der Grad der Entartung des r-ten Energieniveaus, Δ_r beschreibt die Energiedifferenz zum Grundzustand, R ist die Gaskonstante und l die Anzahl der Niveaus.
Für ein System mit zwei Niveaus zeigt der Beitrag zu C die charakteristische Form mit exponentiellem Anstieg unterhalb ($T < T_{max}$) des Maximums bei $k_B T = 0.42\Delta$ und einem $1/T^2$-Verhalten oberhalb ($T > T_{max}$) des Maximums.

2.1.4 Kondo-Effekt

Der Kondo-Effekt [6, 7] wurde 1964 von J. Kondo erstmals theoretisch beschrieben. Experimentell hatte sich der Kondo-Effekt durch einen $-ln(T)$-Anstieg im elektrischen Widerstand gezeigt, welcher vorher nicht erklärt werden konnte. Kondo führte dieses Phänomen auf die Streuung von Leitungselektronen an (nicht miteinander wechselwirkenden) magnetischen Verunreinigungen (tragen lokalisierte Momente) im „Wirts"-Gitter zurück. Die Wechselwirkung (WW) zwischen den Leitungs- und lokalisierten Elektronen wird durch das Heisenberg'sche s-d-Modell

$$\hat{\mathcal{H}} = -J(\mathbf{r})\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{S}}, \tag{2.40}$$

wobei J das Austauschintegral, σ der Spin der Leitungselektronen und S jener der lokalisierten Elektronen der magnetischen Verunreinigungen ist, beschrieben. Die Bezeichnung als s-d-Modell stammt aus der ursprünglich untersuchten WW zwischen den Elektronen der s- und d-Orbitale. Dieses Modell ist jedoch keinesfalls nur auf diese Orbitale anwendbar. Kondo untersuchte nicht

nur Streuprozesse 1. Ordnung, sondern auch jene 2. Ordnung und kam zu einer temperaturabhängigen Streurate. Bei einer negativen Austauschwechselwirkung J erhielt er das unerwartete Ansteigen des Widerstandes bei sinkender Temperatur.
Die Herleitung der Ergebnisse erfolgt über die Einbeziehung der zweiten Born'schen Näherung und der Betrachtung der ersten Streuung in einen Zwischenzustand, wobei beide Elektronen ihre Spinrichtung verändern (Spin-Flip). Die zweite Streuung erfolgt durch einen Übergang des lokalisierten Elektrons in dessen Ausgangszustand und das Leitungselektron verändert seine Spinrichtung, muss jedoch nicht in den Ausgangszustand zurückgestreut werden. Dadurch erfolgt zwei Mal ein Spin-Flip-Prozess, dessen Ergebnis dem des Anfangszustandes in punkto Spinrichtungen gleicht. Der Term mit zweiter Born'scher Näherung enthält eine J^3-Abhängigkeit und es müssen zwei kohärente Streuungen untersucht werden, die dasselbe Endergebnis liefern. Durch eine unterschiedliche Wahrscheinlichkeit der beiden kohärenten Streuungen und durch Summation aller restlichen möglichen Konstellationen bzgl. Anfangs- und Endzustand ergibt sich schlussendlich ein zusätzlicher Term zum elektrischen Widerstand

$$\rho(T) = aT^5 + c_{imp}R_0 - c_{imp}R_1 \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right), \tag{2.41}$$

der proportional zu $J^3 \ln T$ ist. Dieser setzt sich des Weiteren aus der Konzentration der magnetischen Verunreinigungen c_{imp}, einer Kostanten R_1 und einem Cut-off Parameter D zusammen. Durch die Streuung von Leitungselektronen an den lokalisierten Elektronen kommt es zu einer gehäuften Anordnung von Leitungselektronen mit antiparallelem Spin um die Streuzentren. Diese Polarisationswolke nimmt mit sinkender Temperatur an Größe zu und führt zu einem vergrößerten Streuzentrum, welches den steigenden elektrischen Widerstand erklärt. Der erste Term in Gl. 2.41 beschreibt den Phononenanteil bei tiefen Temperaturen und der zweite den konstanten Verunreinigungsterm.
Dieses Modell beschreibt aber das Verhalten nicht zur vollen Zufriedenheit, da eine Divergenz bei $T \to 0$ aus obiger Gleichung hervorgeht. Experimentell wird ein Abflachen des Widerstandes für $T \ll T_K$ beobachtet und ein starkes Abschirmen der lokalisierten Elektronen durch die Leitungselektronen angenommen. Theoretisch lässt sich dies durch Korrekturen höherer Ordnung der Streuamplitude und durch die Annahme von WWen der Verunreinigungen mit deren Polarisationswolken untereinander erklären (Modell-Grundannahme nicht mehr erfüllt).
Die obigen Erklärungen beziehen sich auf sehr stark verdünnte Verunreinigungen in einem Metall (Kondo-Verunreinigungs-Modell, „Kondo impurity model").

2.1.5 RKKY-Wechselwirkung

Wenn die Anzahl an magnetischen Verunreinigungen steigt oder diese im gesamten Metall an Gitterplätzen geordnet eingebaut werden, können Wechselwirkungen (WWen) zwischen die-

sen nicht mehr vernachlässigt werden, da die Konzentration dieser Atome sehr hoch ist. Bei $4f$-Elementen ist die häufigste WW zwischen den magnetischen Verunreinigungen die RKKY(Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)-WW, wobei diese zwischen den lokalisierten Elektronen mithilfe der Leitungselektronen übertragen wird [6, 8]. Bei $4f$-Systemen haben die Wellenfunktionen eine geringe Reichweite und keinen Überlapp, sodass die WW indirekt erfolgen muss. Das magnetische Ion stört die Wellenfunktion der Leitungselektronen und das Leitungselektron wird dadurch polarisiert. Diese Polarisation zeigt in weiterer Folge einen oszillierenden Charakter und beeinflusst wiederum die lokalisierten Elektronen anderer Ionen. Dies führt zu einer abstandsabhängigen Ausrichtung in ferro- oder antiferromagnetischer Ordnung der Spins der lokalisierten Elektronen. Der Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_{ij}^{RKKY} \sim J^2 \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j F(2k_F R_{ij}) \tag{2.42}$$

besteht aus den Spins S der lokalisierten Elektronen, der Austauschwechselwirkung J und der Kittel-Funktion F, die vom Fermi-Wellenvektor k_F und vom Abstand R zwischen den Ionen abhängt.
Die Kittel-Funktion

$$F(x) = \frac{x\cos x - \sin x}{x^4} \tag{2.43}$$

ist in Abb. 2.2 dargestellt.

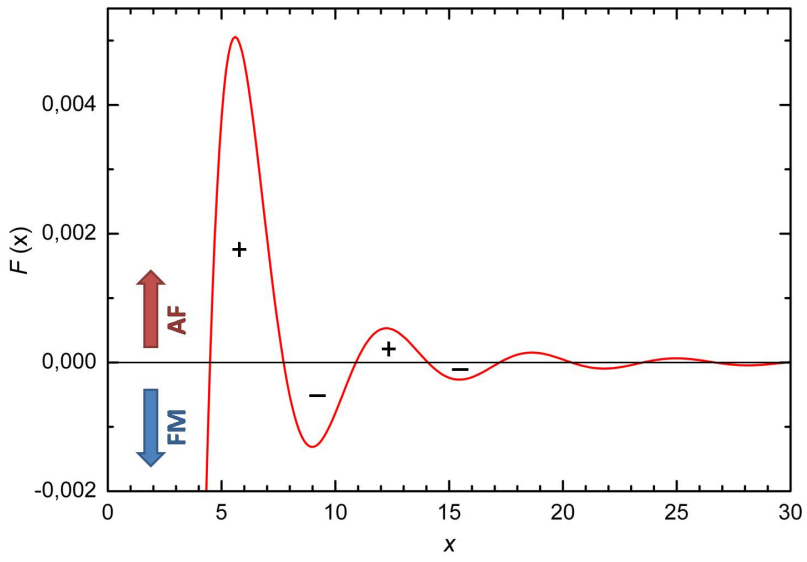

Abbildung 2.2: Darstellung der Kittel-Funktion F in Abhängigkeit des Abstandes x und der daraus folgenden antiferromagnetischen (AF) (ferromagnetischen (FM)) Ausrichtung der Spins der lokalisierten Elektronen bei positiven (negativen) Werten der F infolge der RKKY-Wechselwirkung.

Verbindungen, die einen geordneten Einbau von magnetischen Ionen in das Kristallgitter besitzen (z.B. $CeAl_2$), werden als Kondo-Gitter bezeichnet. Diese Systeme werden durch ein Modell von Doniach (1977) phänomenologisch beschrieben. In Kondo-Gittern stehen der Kondo-Effekt und die RKKY-WW in Konkurrenz zueinander. Deren Stärken in T_i hängen von der Austauschwechselwirkung J und der Zustandsdichte am Fermieniveau $N(E_F)$ ab und sind durch

$$T_K \propto \exp\left(-\frac{1}{|JN(E_F)|}\right) \tag{2.44}$$

$$T_{RKKY} \propto |JN(E_F)|^2 \tag{2.45}$$

gegeben. Durch diese Sachverhalte ergeben sich unterschiedlich dominierte Regionen in Abhängigkeit von $|JN(E_F)|$ (tiefes $|JN(E_F)|$: RKKY-WW, hohe $|JN(E_F)|$: Kondo-Effekt).

2.1.6 Kristallfeldeffekte

Kristallfeldeffekte [9] spielen bei den untersuchten Proben eine wesentliche Rolle. Sie werden durch die Ladungsumgebung um das Ion oder Atom mit dem lokalisierten magnetischen Moment hervorgerufen und ändern die Zustände und Energieniveaus im Vergleich zum freien Ion. Diese Verschiebungen beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des Materials. Da die Ladungsumgebung nicht exakt berechenbar ist, werden dazu verschiedene Modelle wie z.B. das Punktladungsmodell herangezogen. Im Folgenden soll eine kurze Herleitung der Vorgehensweise gegeben werden.
Infolge der Ladungsumgebung im Kristall erhält der Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ zur Beschreibung des magnetischen Ions einen zusätzlichen Term

$$\hat{\mathcal{H}}_{CEF} = -|e| \sum_{i=1}^{N} V_c(\mathbf{r}_i). \tag{2.46}$$

Dieser Term beinhaltet die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen i des magnetischen Ions mit dem durch die Umgebung hervorgerufenen Potential V_c. Das Potential am Punkt $\mathbf{r}$ wird mit

$$V_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} d^3R \tag{2.47}$$

berechnet, wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, ρ die Ladungsdichte und $\mathbf{R}$ ein räumlicher Vektor ist. Mit der Annahme, dass die $4f$-Wellenfunktionen nicht mit jenen der benachbarten Ionen überlappen, kann man den Nenner mittels Reihenentwicklung für $|r| < |R|$ umformen und mithilfe von Kugelflächenfunktionen ausdrücken. Diese Umformung vereinfacht in weiterer Folge den Rechenvorgang bzgl. der Punktsymmetrie des magnetischen Ions im Gitter. Durch

weitere Umformung und Zusammenfassung von einzelnen Faktoren erhält man die weitverbreitete Notation des Kristallfeldhamiltonoperators

$$\hat{\mathcal{H}}_{CEF} = \sum_{l,m} B_l^m \hat{O}_l^m. \tag{2.48}$$

Die $\hat{O}_l^m$ sind die Stevens-Operatoren, welche von den Drehimpulsoperatoren (z.B.$\hat{\mathbf{J}}_z$, $\hat{\mathbf{J}}^2$, usw.) abhängen. Die Stevens-Operatoren sind durch l und m bestimmt und sind unabhängig von der Ladungsverteilung. Diese steckt im Faktor B_l^m und kann nur durch Annahmen der Ladungsumgebung berechnet werden (z.B. Punktladungsmodell (PCM)), wobei einige der Faktoren aus physikalischen Messungen folgen. Durch die Punktsymmetrie der Ionen können viele Terme von $\hat{\mathcal{H}}_{CEF}$ weggelassen werden, sodass sich die Anzahl der Terme auf der rechten Seite für $4f$-Systeme zwischen 2 und 15 bewegt.
Die durch das Kristallfeld erhaltenen Eigenfunktionen, die die Eigenzustände des isolierten Ions teilweise mischen, werden als Γ_i-Zustände bezeichnet.
Für das in dieser Arbeit untersuchte $4f$-Element Cer ist die Aufspaltung infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung größer als jene durch das Kristallfeld. Die Zeeman-Aufspaltung führt im Vergleich zu den vorher genannten zur geringsten Aufspaltung der Energieniveaus der $4f$-Elektronen.

2.2 Theorien zu experimentellen Techniken

2.2.1 Bragg'sche Gleichung und Laue-Theorie der Beugung

Die Bragg-Gleichung [2] wurde 1913 von W.L. Bragg aufgestellt, der bei kristallinen Körpern charakteristische Intensitätsmuster der rückgestreuten Röntgenstrahlung feststellte. Diese Strahlungsmaxima (Bragg-Maxima) waren von der Wellenlänge und dem Einfallswinkel der einfallenden Röntgenstrahlung abhängig. Die Erklärung dafür bestand in den parallelen Atomebenen in einem Festkörper, deren Ebenenabstand mit d bezeichnet wurde. Um nun maximale Intensität zu erhalten, galt die Annahme der spiegelnden Reflexion der einfallenden Röntgenstrahlung an den Atomrümpfen der Ebenen und konstruktiver Interferenz der reflektierten Strahlen benachbarter Ebenen. Für den Einfallswinkel Θ ist der Unterschied des zurückgelegten Weges zwischen benachbarten parallelen Ebenen $2d\,sin\Theta$. Die Bedingung für konstruktive Interferenz fordert, dass der Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge $(n \cdot \lambda)$ sein muss (siehe Abb. 2.3). Daher lautet das Bragg'sche Gesetz

$$n\lambda = 2d_{hkl}\, sin\Theta_{hkl}. \tag{2.49}$$

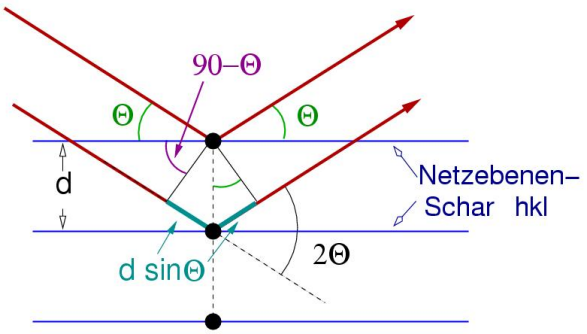

Abbildung 2.3: Geometrische Darstellung zur Erklärung der Bragg'schen Gleichung [10].

M. von Laue's [2] Ansatz unterscheidet sich von dem der Bragg'schen Herleitung darin, dass hier keine Zerlegung des Kristalles in eine Vielzahl von Gitterebenen erfolgt. Laue sieht den Aufbau eines Kristalles aus lauter kleinen Objekten (Gruppen von Atomen und Molekülen), die an bestimmten Punkten im Bravaisgitter sitzen und die einfallende Röntgenstrahlung in alle Richtungen streuen. Die scharfen Reflexionsmaxima erhält man in jene Richtungen, die als positive Interferenz aus den rückgestreuten Röntgenstrahlen sämtlicher Objekte entstehen. Vergleicht man nun die beiden Theorien für die durch Bragg spezifizierten Gitterebenen, so kann man die Äquivalenz der beiden Ansätze erkennen.

2.2.2 Laue-Verfahren

Das Laue-Verfahren (siehe Abb.5.3) [11] wird zur Bestimmung von Symmetrieeigenschaften und zur Ausrichtung von Einkristallen herangezogen. Ein Einkristall wird idealerweise mit weißer Röntgenstrahlung eines bestimmten Wellenlängenintervalls (z.B. Bremsstrahlung einer Röntgenröhre) bestrahlt. Die Intensität und das Auflösungsvermögen können durch den Innendurchmesser der runden Blende der Röntgenröhre variiert werden. In definiertem Abstand befindet sich der Einkristall, dessen Netzebenen nun unter verschiedenen Winkeln durch den polychromatischen Röntgenstrahl getroffen werden. Jene Wellenlängen, die der Bragg'schen Gleichung (siehe Kap.2.2.1) entsprechen, werden nun spiegelsymmetrisch gestreut. In bekanntem Abstand befindet sich ein planarer Detektor (Fotofilm oder elektronischer Röntgendetektor), welcher nun die Maxima (geringe Ausdehnung) der gestreuten Strahlung als Interferenzpunkte (Laue-Punkte) erfasst. Das Verfahren kann als Reflexions- oder Transmissionsverfahren durchgeführt werden, wobei der Unterschied in der detektierten gestreuten Strahlung liegt und deshalb nur von der Lage des Detektors abhängt (in Richtung Strahlungsquelle oder in Gegenrichtung). Die Anzahl von detektierbaren Laue-Punkten hängt vom Wellenlängenintervall ab, jedoch sollte dies

nicht allzu groß sein. Der Grund dafür liegt in der Anzahl der Bragg-Reflexe, die proportional zum Intervall ansteigen und das Beugungsbild ab einer gewissen Anzahl an Laue-Punkten unnötig verkomplizieren. Es können keine Netzebenenabstände und Gitterparameter bestimmt werden, da die Wellenlänge der gestreuten Strahlen nicht gemessen wird.

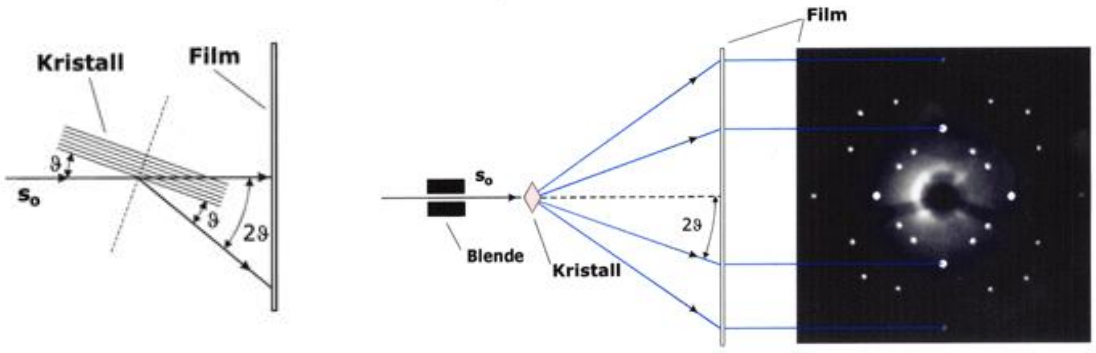

Abbildung 2.4: Im linken Bild ist die Bragg'sche Beziehung dargestellt und das rechte zeigt eine schematische Darstellung einer Transmissions-Laue-Anlage [12].

2.3 Materialklassen

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien können durch ihr physikalisches Verhalten speziellen Materialklassen zugeordnet werden. Eine Beschreibung und Charakterisierung dieser ist in den folgenden Unterkapiteln angeführt [4, 6, 13, 15].

2.3.1 Schwere-Fermionen-Systeme

Im Jahre 1975 wurde als erste Schwere-Fermionen-Verbindung $CeAl_3$ entdeckt [14]. Die wesentlichen experimentellen Ergebnisse waren: Die magnetische Suszeptibilität zeigt im Hochtemperaturbereich ein Curie-Weiss-Verhalten mit μ_{eff} eines freien Ce^{3+}-Ions. Die spezifische Wärme zeigt unterhalb von 150 mK einen linearen Anstieg ($C = \gamma T$) bzgl. der Temperatur. Der Sommerfeld-Koeffizient γ beträgt 1620 mJ/(mol K^2) und ist damit um drei Größenordnungen höher als jener von einfachen Metallen. Der elektrische Widerstand zeigt unterhalb von 100 mK zusätzlich zum konstanten Term ρ_0 eine quadratische Temperaturabhängigkeit ($\rho = \rho_0 + AT^2$), wobei A um sechs Größenordnungen höher ist als in einfachen Metallen. Die magnetische Suszeptibilität sättigt bei Temperaturen unterhalb von 100 mK bei einem Wert, der wiederum drei Größenordnungen über jenem einfacher Metalle liegt.
All dies deutet auf einen erhöhten Einfluss der Elektronen bzw. deren Stöße in den physikalischen Eigenschaften hin. Der Vergleich mit einfachen Metallen basierte auf den Grundlagen

der Sommerfeld-Theorie, welche freie Elektronen beschreibt. Die Coloumb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist aber von der Größenordnung deren kinetischer Energie und keineswegs vernachlässigbar. Die Antwort auf die Frage, warum das Sommerfeld-Modell trotzdem sehr gute Ergebnisse erzielt, wird durch die Landau'sche Theorie der Fermiflüssigkeit (LFF-Theorie) gegeben. Die LFF-Theorie beschreibt nicht die Elektronen, sondern ihnen ähnliche Quasiteilchen. Diese fermionischen Quasiteilchen unterscheiden sich gegenüber den Elektronen nur durch eine erhöhte Masse (effektive Masse), was in $CeAl_3$ festgestellt wurde (Elektronenmasse m um drei Größenordnung erhöht). Die Bezeichnung „Schwere Fermionen" basiert auf der stark erhöhten Masse dieser Quasiteilchen gegenüber jener der Elektronen.
Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl weiterer solcher Verbindungen gefunden, die die Erklärung durch die LFF-Theorie untermauern. Eine mikroskopische Theorie für Schwere-Fermionen-Systeme kann zwar aufgeschrieben (z.B. Anderson-Modell), nicht aber exakt gelöst werden. Die Ingredienzien sind klar: Alle Schwere-Fermionen-Systeme sind Metalle und haben Atome der Seltenen Erden oder Aktiniden mit unvollständig gefüllten $4f$- oder $5f$-Schalen an regulären Gitterplätzen eingebaut. Dies lässt auf ein Zusammenspiel zwischen den Leitungselektronen und den lokalisierten Elektronen der $4f$- oder $5f$-Schalen schließen.
Die Balance aus Kondo-Effekt und RKKY-WW entscheidet, welcher Grundzustand im Tieftemperaturbereich vorherrscht. Durch die Variation nicht-thermischer Parameter (z.B. Druck, Dotierung) kann man den Grundzustand maßgeblich beeinflussen und oft auch von einem magnetisch geordneten Grundzustand in einen paramagnetischen überführen. Bei $T = 0$ können beide Phasen durch einen quantenkritischen Punkt getrennt sein.

2.3.2 Kondo-Isolatoren und Kondo-Metalle

Ein grundlegendes Modell zur Beschreibung der WWen zwischen den lokalisierten Elektronen und den Leitungselektronen ist das periodische Anderson-Modell (PAM). Der Hamiltonopertator des PAM $\hat{\mathcal{H}}_{PAM}$ wird aus vier Termen zusammengesetzt. Der erste Term beschreibt das Leitungsband $\hat{\mathcal{H}}_d$, der zweite die lokalisierten f-Zustände $\hat{\mathcal{H}}_f$, der dritte die Coloumb-Abstoßung zwischen den Elektronen in den f-Zuständen $\hat{\mathcal{H}}_U$ und der vierte die Hybridisierung zwischen den Leitungselektronen und jenen der lokalisierten f-Elektronen $\hat{\mathcal{H}}_H$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{PAM} = \hat{\mathcal{H}}_d + \hat{\mathcal{H}}_f + \hat{\mathcal{H}}_U + \hat{\mathcal{H}}_H \tag{2.50}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_d = \sum_{\langle i,j\rangle\sigma} \frac{t}{\sqrt{D}} \hat{d}^+_{i\sigma}\hat{d}_{j\sigma} \tag{2.51}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_f = \sum_{i\sigma} \epsilon_{i\sigma}\hat{f}^+_{i\sigma}\hat{f}_{i\sigma} \tag{2.52}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_U = \frac{1}{2}U \sum_{i\sigma\sigma'(\sigma\neq\sigma')} \hat{f}^+_{i\sigma}\hat{f}_{i\sigma}\hat{f}^+_{i\sigma'}\hat{f}_{i\sigma'} \tag{2.53}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_H = \sum_{ij\sigma}(V_{ij\sigma}\hat{d}^+_{i\sigma}\hat{f}_{j\sigma} + h.c.). \tag{2.54}$$

Der erste Term besteht aus dem Hopping-Integral t, welches mit der räumlichen Dimension D skaliert ist und den Erzeugungsoperator (Vernichtungsoperatoren) der Bandelektronen $\hat{d}^+_{i\sigma}$ ($\hat{d}_{j\sigma}$). Die eckige Klammer bedeutet, das die Summe nur über die nächsten Nachbaratome (i bzw. j) gebildet werden sollte. σ beschreibt den Zustand der Elektronen. Die Bindungsenergie der lokalisierten f-Zustände wird durch die Einteilchenenergie $\epsilon_{i\sigma}$ und die Erzeugungsoperator (Vernichtungsoperatoren) der lokalisierten Elektronen $\hat{f}^+_{i\sigma}$ ($\hat{f}_{j\sigma}$) ausgedrückt. Der dritte Term enthält die Coloumb-Abstoßung zwischen zwei Elektronen am selben Gitterplatz U und der vierte das Hopping-Element zwischen lokalisierten Elektronen und Leitungselektronen $V_{ij\sigma}$. Der PAM-Hamiltonoperator ist nur in Grenzfällen exakt lösbar.
Der Grenzfall $U \to 0$ ist exakt lösbar und wird folgend besprochen. Die Hybridisierung führt auf eine Aufspaltung der Zustandsdichte in zwei Bänder, die von Quasiteilchen (gemischte Zustände von Leitungselektronen und lokalisierten Elektronen) gebildet werden. Wenn die Bindungsenergie der lokalisierten Elektronen innerhalb des ungestörten Bandes der Leitungselektronen liegt, wird eine indirekte Bandlücke gebildet. Jedes Band kann maximal die Anzahl von $2N$ Elektronen aufnehmen. Wenn diese Bänder genau halbgefüllt sind, tritt der nichtleitende Fall ein und man spricht von Kondo-Isolatoren.

2.3.3 Käfigverbindungen

Diese Bezeichnung beschreibt die Gitterstruktur von Verbindungen, in denen „Wirts"-Atome eine dreidimensionale Struktur mit großen Hohlräumen bilden. In diesen sitzen „Gast"-Atome, welche meistens nicht kovalent gebunden sind. Durch den vergleichsweise großen Abstand zu den nächsten Nachbarn wechselwirken die „Gast"-Atome nur schwach mit den sie umgebenden „Wirts"-Atomen. Aufgrund dieser Struktur können die „Gast"-Atome unabhängig von den „Wirts"-Atomen schwingen, wobei diese Schwingungen als „Rattling"-Moden bezeichnet werden und sich als Einstein-Moden in der spezifischen Wärme zeigen. Diese Schwingungsmoden gelten als starke Streuungszentren für die Gitterphononen des „Wirts"-Gitters und vermindern die thermisch Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit wird vergleichsweise wenig beeinflusst und daher sind diese Materialien vor allem als thermoelektrische Materialien von hohem Interesse.

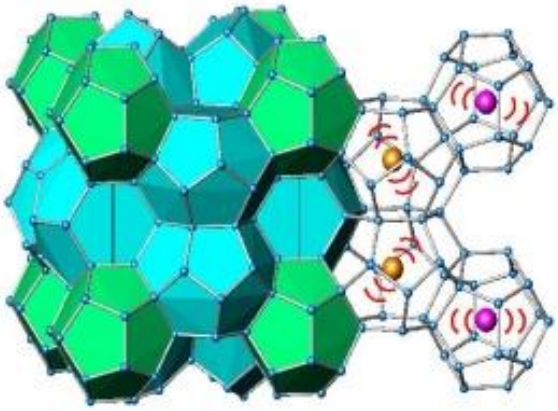

Abbildung 2.5: Darstellung des Gitters einer Typ-I-Klathratverbindung [16], welche eine Käfigverbindung ist.

Kapitel 3

Experimentelle Ausstattung

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Waagen

Die Bestimmung der Massen zur Probenherstellung und zur Durchführung physikalischer Messungen wurde mit verschiedenen Waagen am Institut durchgeführt, wobei die Standardabweichung der Messeinrichtungen maximal 0.01 mg betrug.

3.1.2 Glove Box

Die Glove Box (Abb.3.1) stellte im Laufe der Probenherstellung den notwendigen Arbeitsbereich unter Schutzatmosphäre für die Elemente Cer (Ce) und Lanthan (La) zur Verfügung. Wegen der starken Oxidation dieser Elemente an der natürlichen sauerstoffreichen Atmosphäre wurden sowohl die mechanische Bearbeitung und der Abwiegevorgang in der Glove Box durchgeführt.
Am Institut für Festkörperphysik der TU Wien steht für diese Zwecke eine Glove Box der Firma MBraun (Modell MB150GB-II) zur Verfügung.

3.1.3 RF-Induktionsofen

Zur Herstellung der polykristallinen Proben wurde ein RF-Induktionsofen (Abb.3.2) der Firma Hüttinger Elektronik GmbH verwendet. Die Schmelzsynthese erfolgt in einer wassergekühlten Kupferrinne, in der durch ein hochfrequentes Magnetfeld ein Wirbelstrom in der Probe induziert wird und dies zu einem Schmelzen der Probe führt. Der Schmelzvorgang findet in einer

Abbildung 3.1: Glove Box der Firma MBraun, Modell MB150GB-II.

Argon 5.0 Atmosphäre statt, welche durch Evakuieren auf 10^{-7} bar mittels einer Turbomolekularpumpe und darauf folgendem Fluten mit Argon 5.0 erreicht wird. Zur Verbesserung der Argonatmosphäre wurde dieser Vorgang mehrmals wiederholt. Um eine gleichmäßige Konzentration der einzelnen Elemente über den gesamten Bereich der erstarrten Probe zu gewährleisten, wurden die Proben in Stücke gebrochen, durchmischt in die Rinne gegeben und erneut verschmolzen.

Abbildung 3.2: RF-Induktionsofen der Firma Hüttinger Elektronik GmbH.

3.2 Röntgenbeugung

3.2.1 Laue-Anlage

Das Laue-Verfahren wird zur Untersuchung von Symmetrieeigenschaften von Einkristallen verwendet und wurde im Laufe dieser Arbeit zur Orientierung der $CeRu_4Sn_6$-Einkristalle herangezogen (siehe auch Kap. 2.2.2).
Die Messungen wurden an einer Laue-Anlage (Abb. 3.3) der Firma Siemens, Typ Kristalloflex 760, mit einer Hochspannung von 30 kV, einem Röhrenstrom von 30 mA, einer Belichtungszeit von 30 Minuten und einer Blende mit 0.8 mm Durchmesser durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm OrientExpress 3.4.

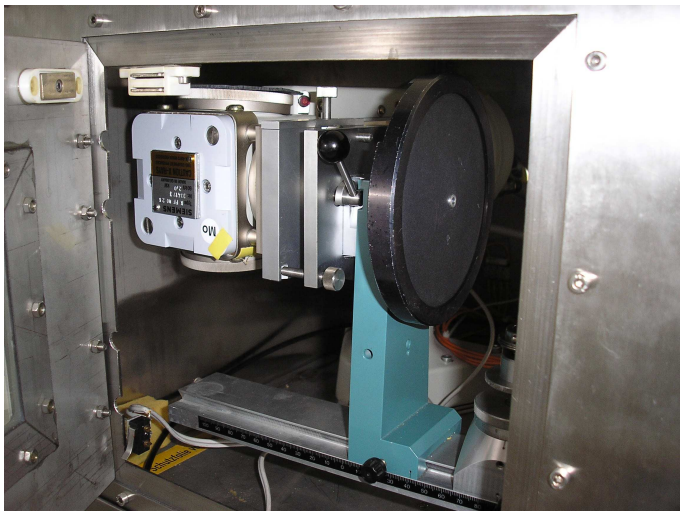

Abbildung 3.3: Laue-Anlage der Firma Siemens, Typ Kristalloflex 760.

3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Messmethode dient dazu, die kristallinen Phasen einer Probe qualitativ und quantitativ zu bestimmen (detailierte Besprechung siehe [17]).
Die Probe wird zu einem Pulver zermahlen und auf einen Probenhalter (Glasplättchen) aufgebracht. Während der Messung wird das Pulver mit monochromatischer Röntgenstrahlung unter variierenden Einfallswinkeln bestrahlt. Die reflektierte Strahlung (spiegelsymmetrischer Winkel) wird als Intensität in Abhängigkeit des Einfallwinkels gemessen. Aus diesen Ergebnissen und unter der Verwendung der Bragg-Gleichung (Gl. 2.49) können verschiedene Phasen und deren Anteil ermittelt werden.
Für diese Diplomarbeit wurde ein Röntgenpulverdiffraktometer (Abb.3.4) der Firma Siemens,

Modell D5000, in Bragg-Brentano-Geometrie mit Cu-K_α-Strahlung verwendet. Die Messung erfolgte mit einer Schrittgröße von 0,02°, einer Verweilzeit von 24 sec und mit Winkeln (2θ) zwischen 10° und 80°. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm FullProf 1.00 (Version Feb. 2007).

Abbildung 3.4: Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Siemens, Modell D5000.

3.3 EDX-Analyse

Mit diesem Verfahren ist es möglich, quantitative Aussagen über die in der Probe vorhandenen Elemente zu treffen. Die messungsrelevanten Prozesse in der Elektronenstruktur sind der Photoeffekt, der Auger-Effekt und Coster-Kronig-Übergänge. Diese Phänomene führen zu einer Emission charakteristischer Röntgenstrahlung (unterschiedliche Energieniveaus der Elektronenschalen der Elemente), die durch einen Detektor erfasst werden kann. Die Problemstellung bei der Bestimmung des Elementanteiles liegt in der oberflächennahen Untersuchungszone, der Absorption emittierter Strahlung aus tieferen Atomlagen (kann Zusammensetzung verfälschen) und der Abhängigkeit der Nachweisgrenze bzgl. der Elemente (erst ab Na detektierbar).

Die EDX-Analysen (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) wurden in einem Philips XL30/C7H38 Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt.

3.4 PPMS (Physical Properties Measurement System)

3.4.1 Elektrischer Widerstand (TU Wien)

Die Messungen des elektrischen Widerstandes wurden mit Hilfe des PPMS (siehe Abb.3.5) der Firma Quantum Design, Modell 6000, durchgeführt. Die verwendete Methode war die Standard-4-Punkt-Technik mit wechselndem Gleichstrom und wurde im Temperaturbereich von 2 bis 350 K durchgeführt. Die Probengeometrie ist stabförmig (ca. 0.6 x 0.8 x 4 mm), wobei die Verbindung Probe zu Probenplattform (Puck) mit Golddrähten (50 μm) ausgeführt wurde. Diese wurden mittels Punktschweißen und zusätzlich mit Silberleitkleber an der Probe fixiert. Die Verbindung der Golddrähte zu den Kontakten am Puck wurde mittels Lötstellen erreicht.

3.4.2 Spezifische Wärme (TU Wien)

Auch die Tieftemperaturmessung der spezifischen Wärme von $CeLa_2Pd_{20}Si_6$ fand mit einem He^3-Einsatz an dieser Anlage statt. Die Probe wurde an einem speziellen Puck mit Vakuumfett angebracht und hat geometrische Einschränkungen in der Grundfläche und Dicke (2 x 2 x 0.5 mm). Das verwendete Verfahren war die Heizpulsmethode. Es wurden bei jedem Temperaturschritt jeweils mind. zwei Messungen der spezifischen Wärme durchgeführt und zur Auswertung das arithmetische Mittel herangezogen.

3.4.3 Magnetisierung (TU Wien)

Die magnetischen Eigenschaften der $Ce_{2,67}La_{0,33}Pd_{20}Si_6$-Probe wurden ebenfalls mit dem PPMS am Institut für Festkörperphysik der TU Wien gemessen. Das PPMS wird dafür als VSM (Vibrating Sample Magnetometer) eingesetzt. Die Magnetisierung wurde sowohl bei Temperaturdurchläufen und konstantem Feld als auch bei Magnetfeldänderungen und konstanter Temperatur ermittelt.

3.4.4 Spezifische Wärme (University of Johannesburg)

Die Messungen der spezifischen Wärme in Johannesburg wurden teilweise unter der Leitung von A.M. Strydom ($RE_3Pd_{20}Si_6$-Proben über 2 K) und teilweise ($CeRu_4Sn_6$-Plättchen) von ihm selbst an der Universität von Johannesburg ebenfalls an einem PPMS (Abb.3.5) der Firma Quantum Design durchgeführt. Die Vorgehensweise war ident mit der im vorangehenden Unterkapitel beschriebenen.

Abbildung 3.5: PPMS der Firma Quantum Design in Johannesburg.

3.5 SQUID-Magnetometrie (Superconducting Quantum Interference Device)

Der Aufbau dieser Anlage (Abb.3.6) wurde von Thomas Holubar [18] im Rahmen seiner Dissertation im Jahre 1995 unter der Leitung von G. Hilscher durchgeführt. Mit dieser Anlage wurden die magnetischen Eigenschaften der Proben sowohl bei Temperaturdurchläufen und konstantem Feld als auch bei Magnetfeldänderungen und konstanter Temperatur gemessen. Die Messungen an dieser Anlage wurden von G. Hilscher durchgeführt.

Abbildung 3.6: Aufbau SQUID-Magnetometer mit Anlagen der Firmen Lake Shore und Cryogenic Ltd..

Kapitel 4

$Ce_{3-x}RE_xPd_{20}Si_6$ (RE = La, Lu)

4.1 Einleitung

$Ce_3Pd_{20}Si_6$ wird den stark korrelierten Käfigverbindungen zugeordnet und ist mit einem Sommerfeld-Koeffizienten $\gamma = 8$ J/mol-Ce K^2 bei 0,2 K eines der schwersten bisher bekannten Schwere-Fermionen-Systeme (SFSe) (siehe Kap. 2.3.1) [19]. Das ursprüngliche Interesse an stark korrelierten Käfigverbindungen lag an deren möglichem Einsatz als thermoelektrische Materialien [20], jedoch gelangten sie durch ihre sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften auch in den Fokus der Grundlagenforschung.
$Ce_3Pd_{20}Si_6$ wurde das erste Mal von Gribanov et al. [21] hergestellt und kristallisiert in einer $Cr_{23}C_6$-Struktur mit Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225). Die Einheitszelle ist kubisch (O_h-Symmetrie) und beinhaltet 116 Atome. Der Gitterparameter a ist 12,280 Å [19]. Die Ce-Atome besetzen zwei Gitterpositionen (Ce1 und Ce2) mit unterschiedlicher kubischer Punktsymmetrie und unterschiedlichem umgebenden „Käfig“ (siehe Abb. 4.1). Das Ce-Atom auf den 4a-Plätzen (Ce1) besitzt eine O_h-Symmetrie und der umgebende „Käfig“ wird aus 12 Pd- und 6 Si-Atomen gebildet. Die 8c-Plätze (Ce2) umgeben jeweils 16 Pd-Atome mit einer T_d-Symmetrie. Diese Struktur könnte zu einem separaten physikalischen Verhalten der beiden durch Ce1- bzw. Ce2-Atome gebildeten Untergitter führen. Die Grundzustände der Ce1- (Γ_7) und Ce2-Atome (Γ_8) sind unterschiedlich [22].
Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme (C_p) von $Ce_3Pd_{20}Si_6$ zeigen zwei aufeinanderfolgende Übergänge bei Temperaturen von T_L= 0,31 K und T_U= 0,5 K [23]. In $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ finden ebenfalls zwei Übergänge im Tieftemperaturbereich (T_L= 0,7 K und T_U= 1,2 K) statt [1]. Der tiefer liegende Übergang in der Ge-Verbindung ist ein antiferromagnetischer (AF), hervorgerufen durch das Ce1-Untergitter und der höhere Übergang entspricht einem ferroquadrupolaren (FQ) Übergang der Ce2-Atome [1]. Durch die Ähnlichkeit der Struktur und von C_p [23] der vorher genannten Verbindungen könnte man auf dieselben Übergänge in der Si-Verbindung schließen, jedoch fehlt hierzu noch eine tatsächliche experimentelle Bestätigung. Neutronenstreuexperimente an polykristallinen $Ce_3Pd_{20}Si_6$-Proben konnten keine magnetische

Ordnung unter den Übergangstemperaturen feststellen [24].
Ein magnetisches Feld verschiebt die Übergangstemperaturen in unterschiedliche Richtungen. T_L wird gesenkt und T_U wird zu höheren Temperaturen verschoben. Bei einem Feld von ca. 1 T verschwindet der Übergang bei T_L vollkommen und das System zeigt Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten. Dieses Verhalten steht in unmittelbarem Zusammenhang mit einem quantenkritischen Punkt (QCP) [25].

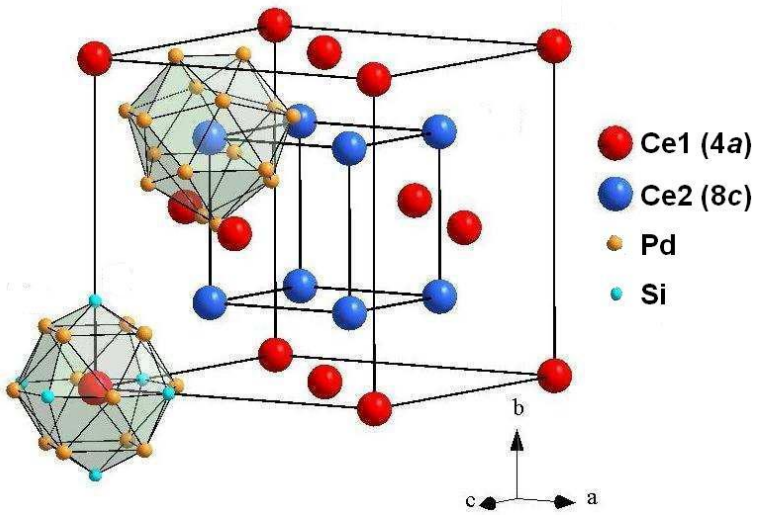

Abbildung 4.1: Vereinfachte Darstellung der kubischen Einheitszelle von $Ce_3Pd_{20}Si_6$. Vollständig eingezeichnet sind die Ce-Atome auf den Ce1-Positionen (rot, 4*a*-Plätze) und auf den Ce2-Positionen (blau, 8*c*-Plätze). Die umgebenden „Käfige“ aus Pd- (gelb) und Si-Atomen (cyan) sind jeweils nur für ein Ce-Atom pro Gitterplatz eingezeichnet.

4.2 Motivation

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde versucht, die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Ce-Untergitter zu bestimmen und somit eine positionsabhängige Zuordnung der physikalischen Phänomene zu erhalten. Des Weiteren wurde der Einfluss des chemischen Drucks auf das System untersucht.
Die Substitution von Cer (Ce) mit den Selten-Erd-Elementen (RE-Elementen) Lanthan (La) oder Lutetium (Lu) führt durch deren unterschiedliche Atomradien (Lu: 1,718 Å, Ce: 1,825 Å, La: 1,870 Å) [26] zu einem chemischen Druck (p). p beeinflusst die Wechselwirkung (WW) zwischen den lokalisierten 4f-Elektronen und den Leitungselektronen. Steigender Druck erhöht die Hybridisierung; die antiferromagnetische Ordnung wird vergleichsweise abgeschwächt. In [27] ist der Einfluss von p auf $Ce_3Pd_{20}Si_6$ dokumentiert. Durch den gezielten Einbau von Fremdatomen (La oder Lu) in $Ce_3Pd_{20}Si_6$ kann dieser Druck kontrolliert eingestellt werden. Der Einbau

von La erzeugt „negativen“ Druck und „positiver“ Druck wird durch den Lu-Einbau erreicht. La und Lu werden als 3^+-Ionen in das Gitter eingebaut und haben somit abgeschlossene Elektronenschalen. Durch das fehlende lokalisierte Elektron in der 4f-Schale (im Vergleich mit dem Ce^{3+}-Ion) findet keine Kondo-Streuung und keine magnetischen Ordnung statt. Daher lässt sich der Einfluss der lokalisierten Elektronen der Ce-Atome klar erkennen. Bei bevorzugter Anordnung der Ce-Atome auf einem der beiden Gitterplätze kann auf das Verhalten der Untergitter geschlossen werden.
Das Verhältnis der Anzahl von Ce1- zu den Ce2-Atomen beträgt 1:2. Daher wurden Verbindungen mit den Zusammensetzungen $Ce_{3-x}RE_xPd_{20}Si_6$ (RE= La, Lu; x = 1, 2) hergestellt und deren Eigenschaften bestimmt. Aufgrund von Messergebnissen dieser Proben wurden zwei weitere Verbindungen $Ce_{3-x}La_xPd_{20}Si_6$ (x = 0,33 und 0,67) hergestellt und deren physikalische Eigenschaften untersucht.

4.3 Präparation

Die Herstellung der polykristallinen Proben wurde in einem RF-Induktionsofen (siehe Kap. 3.1.3) durchgeführt. Die Ausgangselemente Ce, La und Lu hatten eine Reinheit von 99,95 - 99,99% und wurden vom Unternehmen Metal Rare Earth Ltd. geliefert. Die Reinheit von Pd betrug 99,95% und jene für Si lag bei 99,9999%. Ce und La wurden in der Glove-Box (siehe Kap. 3.1.2) gelagert, mechanische bearbeitet und eingewogen. Um die Reinheit von Ce und La zu erhöhen, wurden diese vor dem Einwiegevorgang als Reinmaterial im RF-Induktionsofen geschmolzen.
Die Endmasse der Verbindungen mit x = 1 und 2 betrug ca. 1g pro Probe. Von den Proben mit $x < 1$ wurden ca. 3g hergestellt. Die Elementmassen wurden für jede Probe separat eingewogen. Es wurden keine Verbindungen mit voller Besetzung des RE-Platzes mit nur einem RE-Element hergestellt. In den Tab. 4.1-4.2 sind die Daten bzgl. der Herstellung der einzelnen Proben angegeben.

Tabelle 4.1: Auflistung der Sollmassen, Einwaagen und der Abweichungen beim Einwiegevorgang der $Ce_2LuPd_{20}Si_6$-Probe (Probe 1), $CeLu_2Pd_{20}Si_6$- (Probe 2) und der $Ce_2LaPd_{20}Si_6$- (Probe 3). Des Weiteren sind die Molmassen der Proben, die Probenmassen nach Herstellung und der Verlust infolge der Herstellung angeführt.

$Ce_2LuPd_{20}Si_6$

Element	Molmasse Element (g/mol_{El})	Atome pro Formeleinheit	Sollmasse (mg)	Einwaage (mg)	Abweichung (%)
Ce	140,1160	2	102,60	103,24	0,63
Lu	174,9670	1	64,06	64,06	0,00
Pd	106,4200	20	779,24	779,24	0,00
Si	28,0855	6	61,70	61,95	0,41

Molmasse $m_{Pr1\ mol}$ = 2752,1120 g
Probenmasse nach Herstellung m_{Pr1} = 1006,46 mg
Verlust infolge Herstellung = 0,20%

$CeLu_2Pd_{20}Si_6$

Element	Molmasse Element (g/mol_{El})	Atome pro Formeleinheit	Sollmasse (mg)	Einwaage (mg)	Abweichung (%)
Ce	140,1160	1	51,73	52,32	1,41
Lu	174,9670	2	129,19	129,30	0,08
Pd	106,4200	20	785,79	785,79	0,00
Si	28,0855	6	62,21	62,41	0,32

Molmasse $m_{Pr2\ mol}$ = 2786,9630 g
Probenmasse nach Herstellung m_{Pr2} = 1028,16 mg
Verlust infolge Herstellung = 0,16%

$Ce_2LaPd_{20}Si_6$

Element	Molmasse Element (g/mol_{El})	Atome pro Formeleinheit	Sollmasse (mg)	Einwaage (mg)	Abweichung (%)
Ce	140,1160	2	105,08	105,00	-0,78
La	138,9055	1	52,09	52,62	1,02
Pd	106,4200	20	798,11	798,11	0,00
Si	28,0855	6	63,19	63,19	0,43

Molmasse $m_{Pr3\ mol}$ = 2716,0505 g
Probenmasse nach Herstellung m_{Pr3} = 1016,37 mg
Verlust infolge Herstellung = 0,28%

Tabelle 4.2: Auflistung der Sollmassen, Einwaagen und der Abweichungen beim Einwiegevorgang der $CeLa_2Pd_{20}Si_6$-Probe (Probe 4), $Ce_{2,33}La_{0,67}Pd_{20}Si_6$- (Probe 5) und der $Ce_{2,67}La_{0,33}Pd_{20}Si_6$-Probe (Probe 6). Des Weiteren sind die Molmassen der Proben, die Probenmassen nach Herstellung und der Verlust infolge der Herstellung angeführt.

$CeLa_2Pd_{20}Si_6$

Element	Molmasse Element (g/mol_{El})	Atome pro Formeleinheit	Sollmasse (mg)	Einwaage (mg)	Abweichung (%)
Ce	140,1160	1	53,15	52,90	-0,47
La	138,9055	2	105,39	106,36	0,93
Pd	106,4200	20	807,39	807,39	0,00
Si	28,0855	6	63,92	63,87	-0,08

Molmasse $m_{Pr4\ mol}$ = 2714,8400 g
Probenmasse nach Herstellung m_{Pr4} = 1028,72 mg
Verlust infolge Herstellung = 0,17%

$Ce_{2,33}La_{0,67}Pd_{20}Si_6$

Element	Molmasse Element (g/mol_{El})	Atome pro Formeleinheit	Sollmasse (mg)	Einwaage (mg)	Abweichung (%)
Ce	140,1160	2,33	373,16	377,23	1,09
La	138,9055	0,67	105,70	106,53	0,79
Pd	106,4200	20	2429,28	2429,28	0,00
Si	28,0855	6	192,34	194,27	1,01

Molmasse $m_{Pr5\ mol}$ = 2716,4540 g
Probenmasse nach Herstellung m_{Pr5} = 3085,87 mg
Verlust infolge Herstellung = 0,69%

$Ce_{2,67}La_{0,33}Pd_{20}Si_6$

Element	Molmasse Element (g/mol_{El})	Atome pro Formeleinheit	Sollmasse (mg)	Einwaage (mg)	Abweichung (%)
Ce	140,1160	2,67	439,54	440,89	0,31
La	138,9055	0,33	54,47	54,66	0,35
Pd	106,4200	20	2503,75	2503,75	0,00
Si	28,0855	6	198,23	198,96	0,36

Molmasse $m_{Pr6\ mol}$ = 2716,8575 g
Probenmasse nach Herstellung m_{Pr6} = 3181,21 mg
Verlust infolge Herstellung = 0,53%

Um in weiterer Folge die einzelnen Proben und deren Mischungsverhältnisse übersichtlicher und einfacher anzuschreiben, werden nun die Abkürzungen laut Tab. 4.3 verwendet.

Tabelle 4.3: Übersicht der verwendeten Abkürzungen der verschiedenen Proben.

Verbindung	Probennummer	Abkürzung
$Ce_2LuPd_{20}Si_6$	1	Ce2Lu
$CeLu_2Pd_{20}Si_6$	2	CeLu2
$Ce_2LaPd_{20}Si_6$	3	Ce2La
$CeLa_2Pd_{20}Si_6$	4	CeLa2
$Ce_{2,33}La_{0,67}Pd_{20}Si_6$	5	Ce23La07
$Ce_{2,67}La_{0,33}Pd_{20}Si_6$	6	Ce27La03
$Ce_3Pd_{20}Si_6$		Ce3
$La_3Pd_{20}Si_6$		La3
$Lu_3Pd_{20}Si_6$		Lu3

Die Abfolge des Zusammenschmelzens für die Herstellung der Verbindungen wurde für die Proben unterschiedlich durchgeführt und wird nun im folgenden Teil beschrieben.

Schmelzvorgänge

Probe 1 und 2; Ce2Lu und CeLu2:

- Schmelzen der gesamten Pd-, Si- und Lu-Menge gleichzeitig; auf das Pd wurde Si und Lu gelegt und dann in der Rinne geschmolzen
- zweiter Schmelzvorgang mit dem Ce-Anteil und Stück aus erstem Schmelzvorgang
- das erhaltene Stück gebrochen und wieder verschmolzen; die Randbereiche in die Mitte gelegt um gleichmäßige Zusammensetzung zu fördern; diesen Vorgang zweimal wiederholt

Probe 3 und 4; Ce2La und CeLa2:

- Ce-, La- und Pd-Stücke zusammen geschmolzen; Pd unten, RE-Elemente daraufgelegt
- Si-Stücke in zwei Schritten dazugeschmolzen; jeweils die Hälfte der gesamten Si-Menge
- dieses Stück dann gebrochen und mit den Rändern nach innen nochmals verschmolzen

Probe 5 und 6; Ce23La07 und Ce27La03:

- gesamte Menge an Ce, La und Pd und etwa ein Viertel der Menge an Si verschmolzen; Pd unten, RE-Elemente und Si daraufgelegt
- fehlende Si-Stücke und Stück aus erstem Schmelzvorgang zusammengeschmolzen
- dieses Stück dann in 3 Teile geteilt und bzgl. deren vorheriger Position vertauscht nochmals verschmolzen; diesen Vorgang dreimal durchgeführt

Nach der Herstellung der Proben 1 bis 4 wurde jede dieser in 3 Teile geteilt und jedes Teilstück einer unterschiedlichen Temperzeit unterworfen. Jeweils ein Stück wurde nicht getempert, eines 20 Tage (d) und das letzte 40 d, wobei die Tempertemperatur 800°C betrug. Die Proben 5 und 6 wurden 10 d lang bei 800°C getempert. Diese beiden Proben wurden später als $Ce_{3-x}La_xPd_{20}Si_6$ (x = 1, 2) hergestellt und der Einfluss des Temperns war bekannt. Die Temperdauer in Tagen wird in der Hochzahl angeführt.

4.4 Messungen und Auswertung

4.4.1 Kristallographische Untersuchungen

Nach der Herstellung und dem Tempern der Proben wurden diese in einem Röntgendiffraktometer (siehe Kap. 3.2.2) auf deren Phasenreinheit untersucht und der Gitterparameter bestimmt. Zur Untersuchung wurde ein Winkel von 2θ = 10° - 80° mit einem Schrittabstand von 0,02° und einer Verweilzeit von 24 Sekunden gewählt. Die Ermittlung der Gitterparameter und die Untersuchung bevorzugter Gitterplätze (Ce1 oder Ce2) durch Ce-Elemente erfolgte mittels dem Software-Paket FullProf 1.00 (Version Feb. 2007) unter Benützung der Rietveld-Methode (Startdatei siehe Anhang A). Die Form der Intensitätsmaxima wurde mit einer Pseudo-Voigt-Funktion gefittet. Die Phasenreinheit ($Fm\bar{3}m$) war bei allen Proben gegeben, wobei diese Methode eine Genauigkeit von 5% aufweist. Eine bevorzugte Besetzung der Gitterplätzen Ce1 oder Ce2 durch Ce-Elemente konnte nicht festgestellt werden. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tab. 4.4 angeführt.

Tabelle 4.4: Übersicht der mit der FullProf-Software berechneten Gitterparameter in Abhängigkeit der Temperdauer in Tagen (d). Die Werte für Ce3, Lu3 und La3 wurden aus der Literatur entnommen [19, 23, 28].

Verbindung	Gitterparameter in Abhängigkeit der Temperdauer in Tagen			
	0 d (Å)	10 d (Å)	20 d (Å)	40 d (Å)
$CeLu_2Pd_{20}Si_6$	12,173(2)		12,174(2)	12,174(2)
$Ce_2LuPd_{20}Si_6$	12,222(2)		12,222(2)	12,222(2)
$Ce_{2,67}La_{0,33}Pd_{20}Si_6$		12,275(2)		
$Ce_{2,33}La_{0,67}Pd_{20}Si_6$		12,278(2)		
$Ce_2LaPd_{20}Si_6$	12,283(2)		12,284(2)	12,283(2)
$CeLa_2Pd_{20}Si_6$	12,292(2)		12,292(2)	12,291(2)

Verbindung	Gitterparameter
$Lu_3Pd_{20}Si_6$	12,118
$Ce_3Pd_{20}Si_6$	12,280
$La_3Pd_{20}Si_6$	12,313

In Abb. 4.2 ist der Gitterparameter a in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Proben dargestellt. a verändert sich bei Substitution mit Lu linear, was im Einklang mit dem Vegard'schen Gesetz steht (siehe Abb. 4.2). Die Interpretation der Proben mit La-Substitution ist nicht eindeutig. Durch die Messung von a ohne Referenz ist eine Abweichung der ermittelten Werte von den tatsächlichen möglich. Es lässt sich ein linearer Verlauf der synthetisierten La-haltigen Proben erkennen, der jedoch nicht exakt zu den aus der Literatur entnommenen Werten passt (siehe Abb. 4.2). In [27] sind starke Abweichungen von a infolge von geringen Abweichungen der exakten $Ce_3Pd_{20}Si_6$-Zusammensetzung bei Einkristallen dokumentiert.

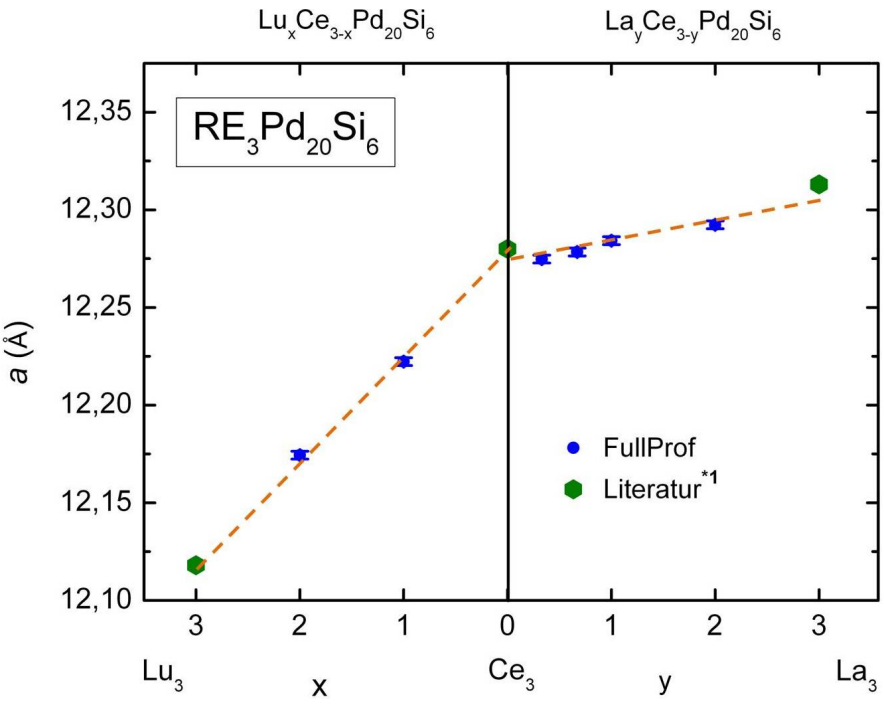

Abbildung 4.2: Darstellung des Gitterparameters a der 20 bzw. 10 d getemperten $RE_3Pd_{20}Si_6$-Proben in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung. Des Weiteren ist der Fehler von ± 0,002 Å eingezeichnet. Die orange gestrichelte Linie dient zur Hilfestellung bzgl. des Verlaufes der Änderung infolge Substitution. *1Die Werte von Lu3, Ce3 und La3 sind aus [19, 23, 28] entnommen.

Zur Veranschaulichung der Messdaten ist als Beispiel Abb. 4.3 gewählt, die das theoretische Ergebnis von Ce3 und die Messergebnisse von CeLu2[40] und CeLa2[40] zeigt. Die Intensitäten wurden auf das jeweilige Maximum über den gesamten Messbereich normiert. Die Abhängigkeiten von a (sichtbar durch Verschiebung der Intensitätsmaxima) und der Intensitätsmaxima bzgl. der Temperzeit waren sehr gering und die Ergebnisse der CeLa2-Proben sind als Beispiel in Abb. 4.4 dargestellt. In Abb. 4.5 werden die Messwerte und die Fitkurve der Ce27La03[10]-Probe gezeigt.

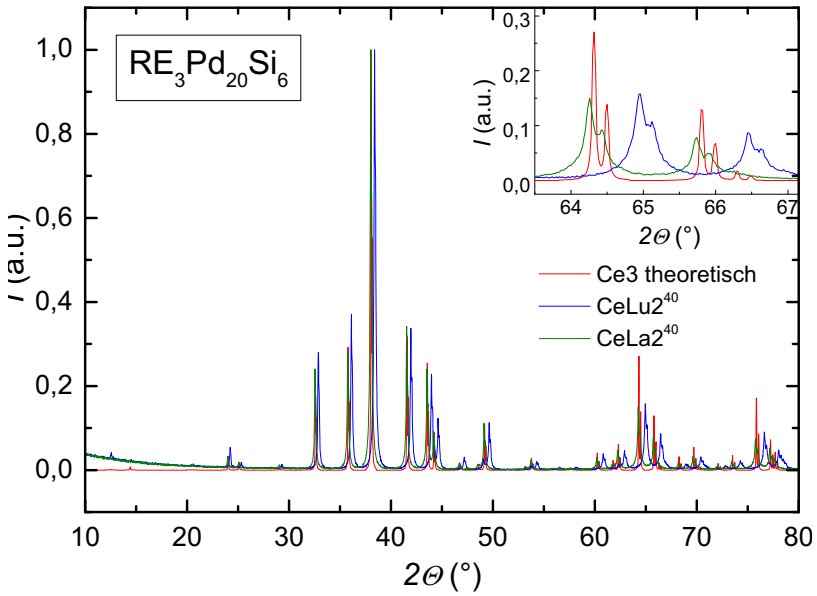

Abbildung 4.3: Intensitäten I der einzelnen Messungen (Ce3 theoretisch, $CeLu2_{40}$ und $CeLa2_{40}$) bzgl. dem Bragg-Winkel 2θ der Pulverdiffraktometriemessungen. Das Inset zeigt eine vergrößerte Darstellung in einem kleinen Winkelbereich.

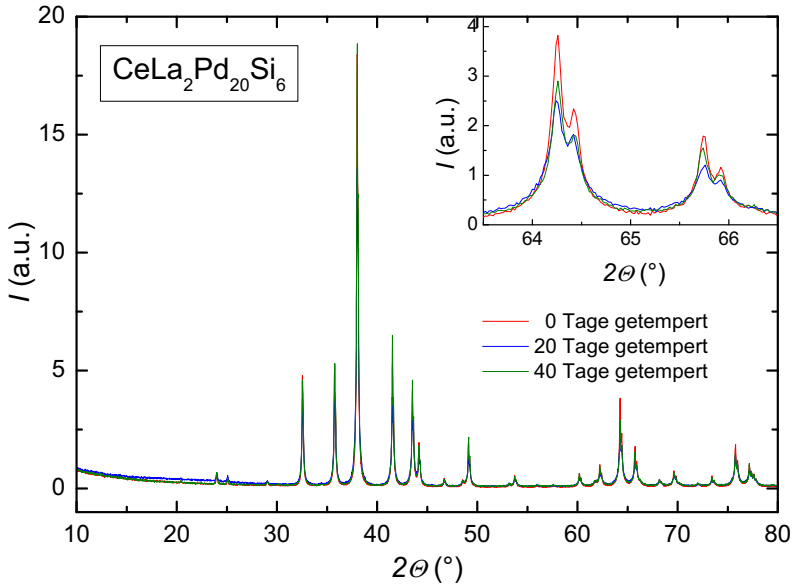

Abbildung 4.4: Intensitäten I der CeLa2 Proben mit unterschiedlicher Temperdauer bzgl. dem Bragg-Winkel 2θ der Pulverdiffraktometriemessungen. Das Inset zeigt eine vergrößerte Darstellung, wobei ersichtlich ist, dass die Intensitätsmaxima mit Ausnahme einer Skalierung der Peaks keine sichtbaren Abweichungen zeigen.

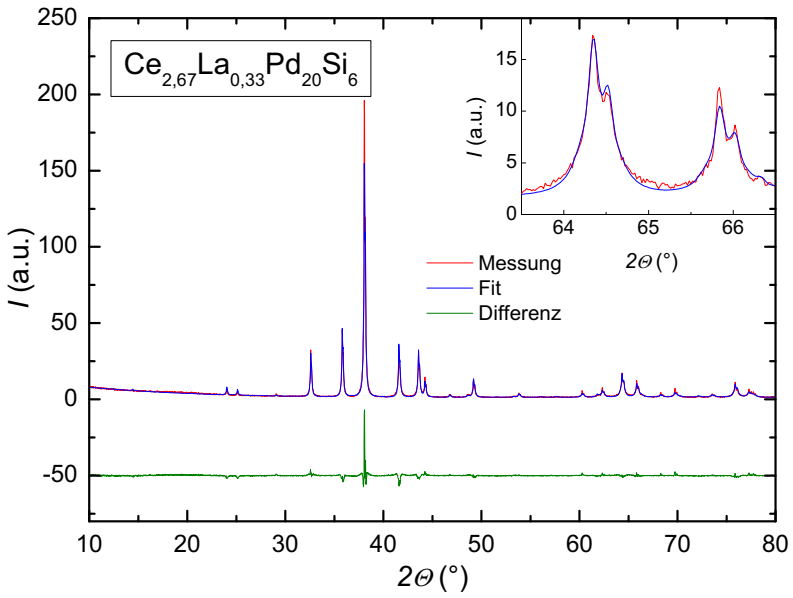

Abbildung 4.5: Intensitäten I der Messung Ce27La03[10] Probe und der dazugehörende Fit mit der FullProf-Software bzgl. dem Bragg-Winkel 2θ der Pulverdiffraktometriemessungen. Um -5000 Einheiten versetzt ist die Differenz zwischen der Messung und dem Fit aufgetragen. Das Inset zeigt eine vergrößerte Darstellung im Bereich von 65°.

4.4.2 EDX-Messungen

Zur weiteren Überprüfung der Phasenreinheit und zur Detektion der Zusammensetzung der Hauptphase wurden die CeLa2[0]-, Ce2La[0]- und Ce23La07[10]-Proben einer EDX-Messung im Rasterelektronenmikroskop (REM) unterzogen. Auf einem Bereich von 500 x 500 μm wurde eine Integralmessung durchgeführt, deren Messzeit 900 s betrug. Anschließend erfolgten danach 3 mal 2 Matrixmessungen im Bereich der Hauptphase und weitere Matrixmessungen in den Fremdphasen.

Die Messungen zeigen einen sehr geringen Anteil an unterschiedlichen Fremdphasen bei allen untersuchten Proben. Das Verhältnis und die Menge der RE-Elemente der Hauptphase ist bei allen Proben im Rahmen der erwarteten Zusammensetzung. Bzgl. der Elemente Pd und Si ist bei allen Proben ein Trend zu einem erhöhten Si-Anteil und einem verringerten Pd-Anteil zu erkennen, welcher vor allem bei Ce2La stärker ausgeprägt ist (Abweichung ca. 3,5 Atomprozent).

Zur Veranschaulichung der Phasenzusammensetzung sind in Abb. 4.6 und 4.7 jene Oberflächenaufnahmen der Ce2La[0]-Probe dargestellt, welche den vergleichsweise größten Anteil an Fremdphasen aufweisen. Eine Zusammenfassung der Messergebnisse ist in Tab. 4.5 angeführt.

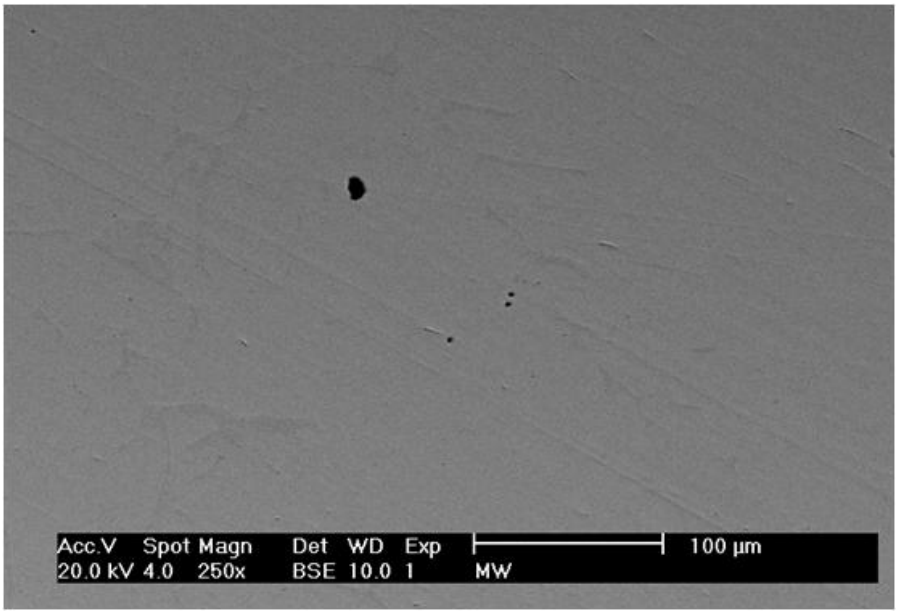

Abbildung 4.6: Darstellung einer REM-Aufnahme der Oberfläche (ca. 500 x 350 μm) von Ce2La^0. Man erkennt Fremdphasen (dunklere Färbung), die in der folgenden Abbildungen (siehe Abb. 4.7) vergrößert dargestellt sind.

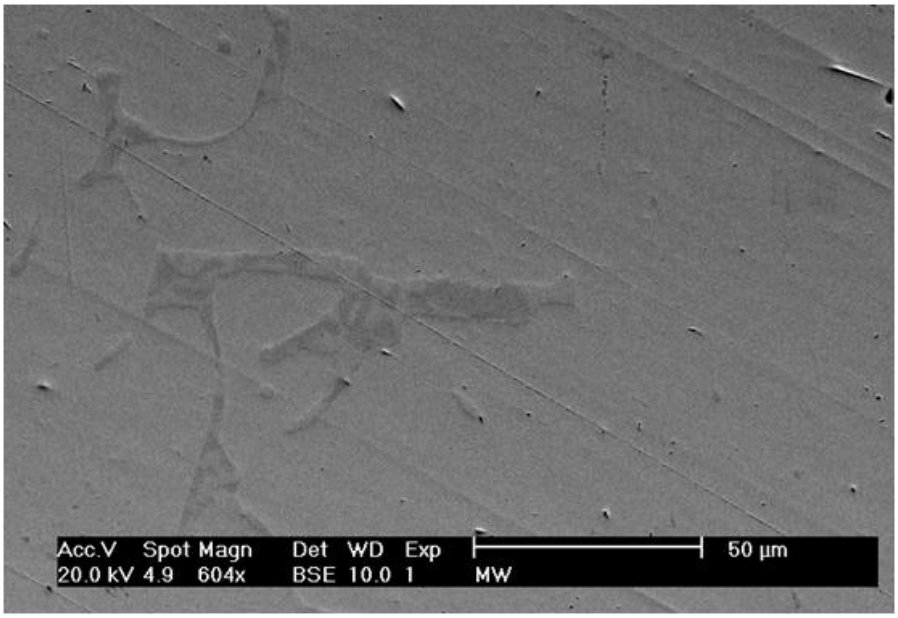

Abbildung 4.7: Darstellung einer REM-Aufnahme der Oberfläche (ca. 250 x 150 μm) von Ce2La^0. Man erkennt den Anteil der Fremdphasen an der dunklen Färbung.

Tabelle 4.5: Übersicht der ermittelten Zusammensetzung synthetisierter Proben aus EDX-Messungen (statistischer Fehler < 0,2 Atomprozent (At%)). Die Nominalwerte, die Ergebnisse der Integralmessung über einen Bereich von 500 x 500 μm und der Mittelwert (MW) der Matrixmessungen sind angegeben. Des Weiteren sind die Summe des Selten-Erd-Elementanteiles ($\sum$RE) jeder Messung und im letzten Teil die Werte für den Ce3-Polykristall aus [27] angeführt. Die Temperdauer in Tagen ist in der Hochzahl angegeben.

Verbindung	Element	Zusammensetzung		
		nominal Atomprozent (At%)	Integralmessung (At%)	MW Matrixmessung (At%)
$CeLa2^0$	Ce	3,4	3,6	3,6
	La	6,9	6,7	6,6
	Pd	69,0	67,7	67,8
	Si	20,7	22,0	22,1
	$\sum$ RE	10,3	10,3	10,1
$Ce2La^0$	Ce	6,9	6,6	6,7
	La	3,4	3,5	3,4
	Pd	69,0	65,6	65,9
	Si	20,7	24,3	24,0
	$\sum$ RE	10,3	10,1	10,1
$Ce23La07^{10}$	Ce	8,0	8,3	8,3
	La	2,3	2,7	2,6
	Pd	69,0	67,4	67,4
	Si	20,7	21,7	21,7
	$\sum$ RE	10,3	10,9	10,9
Ce3	Ce	10,3	10,1	
	Pd	69,0	67,7	
	Si	20,7	22,2	

4.4.3 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand (ρ) wurde mit einer Standard-4-Punkt-Technik, mit wechselndem Gleichstrom in einem PPMS (siehe Kap. 3.4) zwischen 2 und 350 K gemessen.

Einfluss des Temperns

In Abb. 4.8 wird der Tempereinfluss auf ρ für die Proben 1-4 gezeigt. Die untersuchten Probenstücke mit gleicher Zusammensetzung sind unterschiedliche Probenstücke eines Batches.

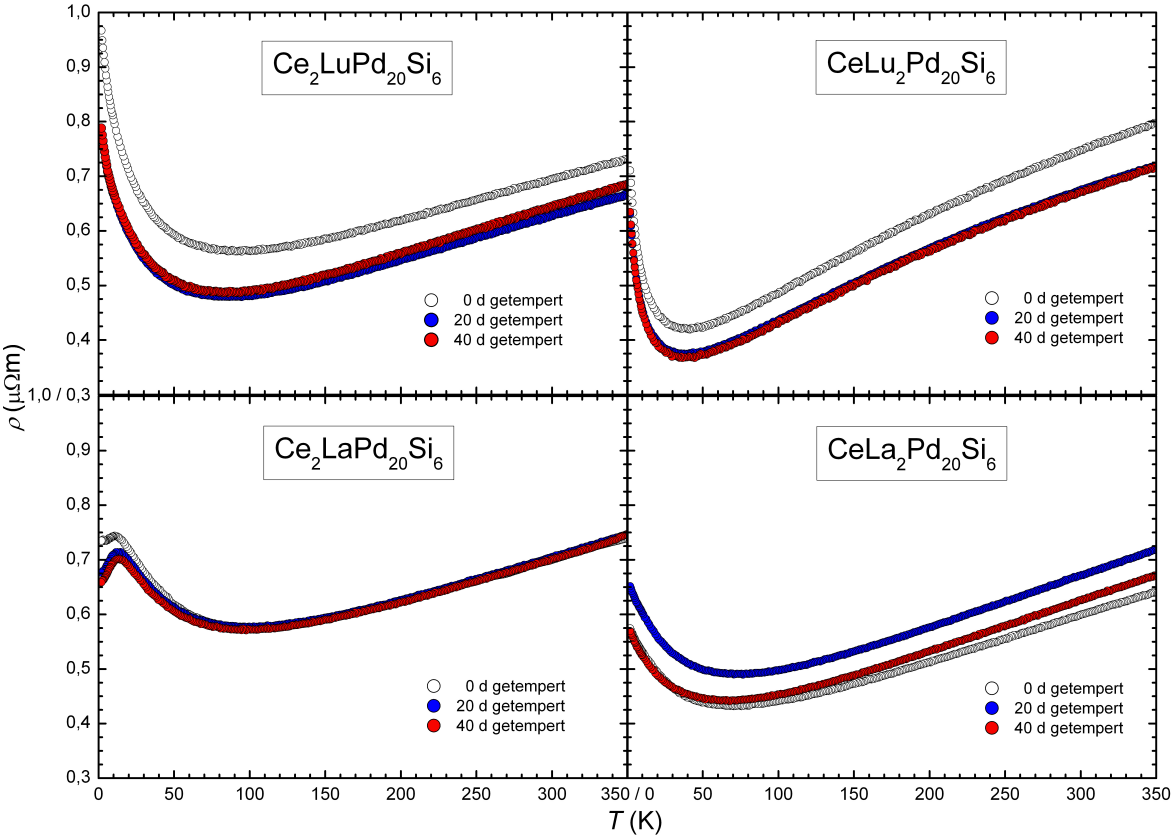

Abbildung 4.8: Elektrischer Widerstand ρ von Ce2Lu (links oben), CeLu2 (rechts oben), Ce2La (links unten) und CeLa2 (rechts unten) mit unterschiedlicher Temperzeit über der Temperatur T aufgetragen.

Bei den mit Lu substituierten Proben liegt ρ der ungetemperten Probe im gesamten Temperaturbereich deutlich über jenem der getemperten (siehe Abb. 4.8 oben oder 4.9). Die $Ce2La^0$-Probe hat im Vergleich zu $Ce2La^{20}$ und $Ce2La^{40}$ erst unter 50 K ein wesentlich erhöhtes ρ (siehe Abb. 4.8 links unten oder 4.9). $CeLa2^{20}$ zeigt ein höheres ρ als $CeLa2^0$ und $CeLa2^{40}$ und

deshalb wurde dasselbe Probenstück ein weiteres Mal mit neuen Kontakten gemessen. ρ änderte sich jedoch nicht und dies lässt auf einen Defekt, der innerhalb des CeLa2^{20}-Probenstückes liegt und einen konstanten Beitrag zu ρ liefert, schließen (siehe Abb. 4.8 rechts unten oder 4.9). Abbildung 4.9 zeigt die elektrischen Widerstandsdifferenzen $\Delta\rho$ zwischen der nicht (20 d lang) getemperten Probe und der 40 d lang getemperten Proben jeder einzelnen Zusammensetzung. Man erkennt eine Tendenz des Anstieges der Differenz bei Temperaturen unter 50 K, welche bei Ce2Lu^0 und Ce2La^0 stärker ausgeprägt ist. Dies könnte ein Hinweis auf eine geordnetere Struktur der magnetischen Streuungszentren (Ce-Atome) in den getemperten Proben sein.

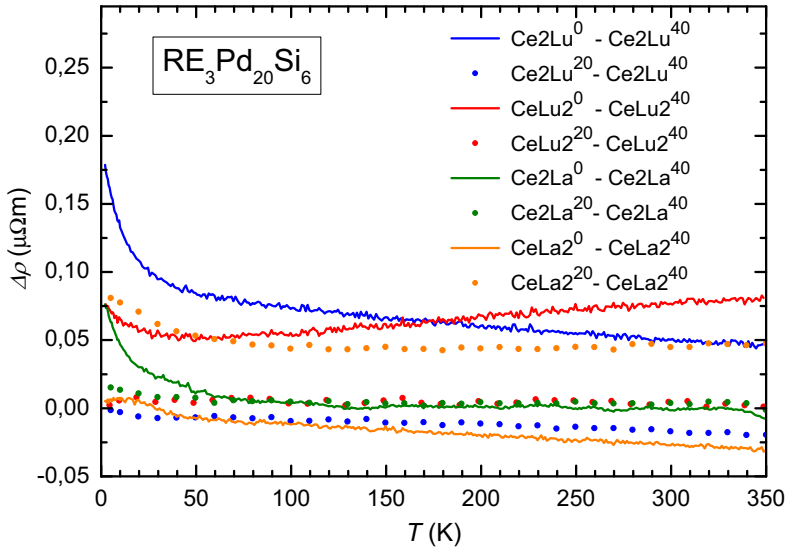

Abbildung 4.9: Differenz des elektrischen Widerstandes ρ zwischen der nicht (20 d lang) und der 40 d lang getemperten Proben der jeweiligen Zusammensetzungen über der Temperatur T aufgetragen.

Allgemeines Verhalten

Die weiteren Diskussionen bzw. die Darstellungen behandeln nur die 40 d bzw. 10 d lang getemperten Proben jeder Zusammensetzung. Die Daten von La3 und Lu3 wurden von A.M. Strydom zur Verfügung gestellt [23]. Messdaten von Ce3 wurden von J. Custers bereitgestellt [27].

Alle Ce-haltigen Proben haben ein Minimum in ρ. Der darauffolgende logarithmische Anstieg (-ln T) dürfte durch inkohärente Kondo-Streuung bedingt sein (siehe Kap. 2.1.4). Eine Übersicht aller relevanten Daten aus den ρ-Messungen ist in Tab. 4.6 angefügt.

In Abb. 4.10 ist der relative elektrische Widerstand ($\rho(T)/\rho_{300K}$) von Ce3, Ce2Lu, CeLu2 und Lu3 dargestellt. Die Widerstandsminima (ρ_{min} bei T_{min}) von Ce2Lu und CeLu2 sind im

Vergleich zu Ce3 dem Lu-Gehalt folgend zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Diese Verschiebung steht im Einklang mit dem Kondo-Modell [29], welches eine Änderung von T_{min} infolge Konzentrationsänderungen der Streuzentren beschreibt. Lu3 zeigt aufgrund fehlender magnetischer Streuzentren weder ein Minimum noch ein Maximum in ρ.
Der Volumseffekt durch den Einbau von Lu (positiver chemischer Druck) sollte T_{min} und in weiterer Folge die Temperatur des Widerstandsmaximums (T_{max}) zu höheren Temperaturen verschieben [30]. Dieser Effekt könnte durch die veränderte Streuzentrenkonzentration verschleiert werden.
Beide synthetisierten Proben (Ce2Lu und CeLu2) zeigen kein Maximum oberhalb von 2 K. Dieses könnte vollkommen fehlen oder unterhalb von 2 K liegen.

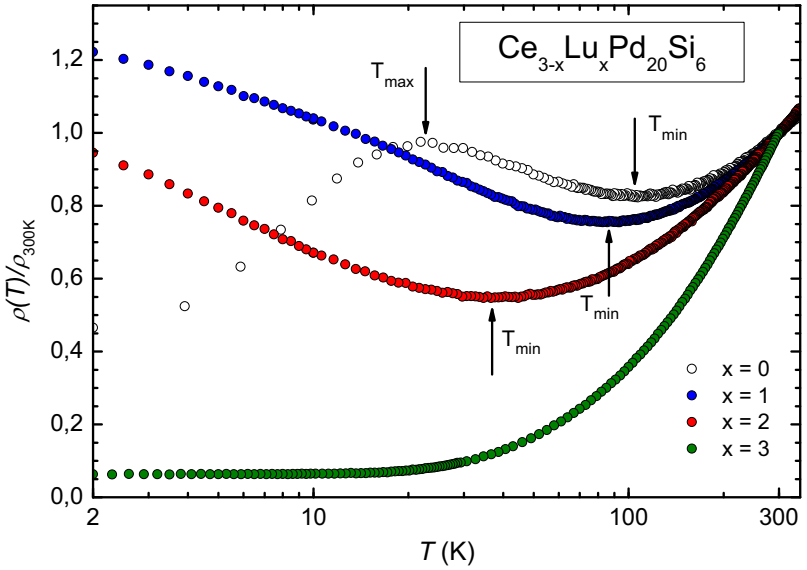

Abbildung 4.10: Relativer elektrischer Widerstand $\rho(T)/\rho_{300K}$ von einem Lu3-, CeLu2[40]-, Ce2Lu[40]- und $Ce_3Pd_{20}Si_6$-Polykristall über der logarithmischen Temperaturskala T aufgetragen. Die Minima und das Maximum sind mit Pfeilen markiert.

In Abb. 4.11 ist der relative elektrische Widerstand $\rho(T)/\rho_{300K}$ von Ce3, Ce2La, CeLa2 und La3 dargestellt. La3 zeigt wie Lu3 aufgrund fehlender magnetischer Streuzentren weder ein Minimum noch ein Maximum. T_{min} der Ce3-, Ce2La- und CeLa2-Proben sinkt mit steigendem La-Gehalt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem Kondo-Modell [29] und der Verschiebung von T_{min} infolge des negativen chemischen Drucks durch den La-Einbau [30] (siehe Abb. 4.13).
CeLa2 zeigt kein Widerstandmaximum (ρ_{max}) oberhalb von 2 K, was wieder auf ein fehlendes oder unterhalb von 2 K befindliches Maximum schließen lässt. Ce2La zeigt ein Maximum oberhalb von 2 K, nämlich bei ca. 14 K. Die Verschiebung von T_{max} zu tieferen Temperaturen

steht im Einklang mit dem Kondo-Modell und der Änderung von a infolge des La-Einbaus in das Gitter.

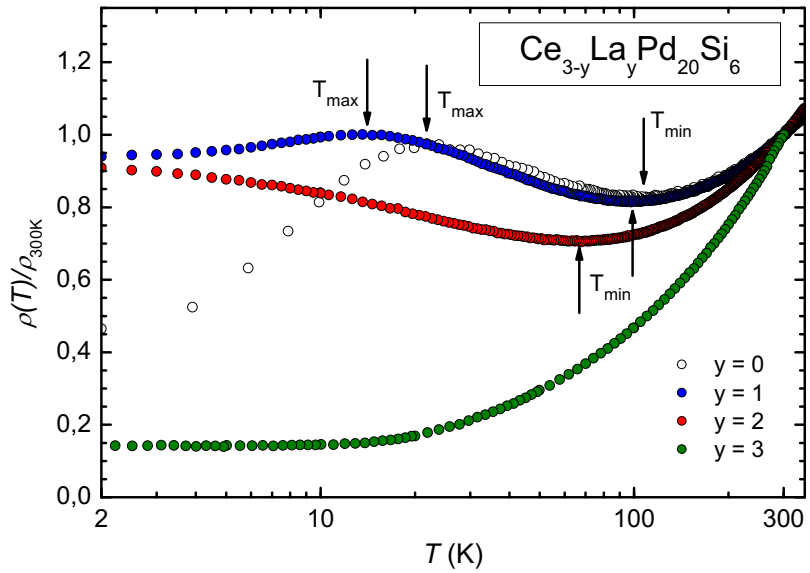

Abbildung 4.11: Relativer elektrischer Widerstand $\rho(T)/\rho_{300K}$ von einem La3-, CeLa2[40]-, Ce2La[40]- und $Ce_3Pd_{20}Si_6$-Polykristall über der logarithmischen Temperaturskala T aufgetragen. Die Minima und Maxima sind mit Pfeilen markiert.

Die Ergebnisse von Ce2La und CeLa2 deuten darauf hin, dass die Ce-Atome auf den Ce2($8c$)-Positionen die maßgeblichen Streuzentren für die kohärente Kondo-Streuung sind. Das Verhältnis von Ce2($8c$):Ce1($4a$)-Atomen in der Einheitszelle ist 2:1. Somit könnte man aus den ρ-Messungen von Ce2La schließen, dass das Ce2-Untergitter mit vollbesetzten Ce-Atomen für das Maximum im Widerstand verantwortlich ist. Bei bevorzugter Anordnung der Ce-Atome auf den Ce2-Gitterplätzen können diese Voraussetzung nur Ce2La und Ce2Lu liefern.
Um diese These zu überprüfen, wurden wie schon erwähnt zwei weitere Proben mit der Zusammensetzung $Ce_{3-z}La_zPd_{20}Si_6$ (z = 0,33 und 0,67) hergestellt und untersucht.
Abbildung 4.12 zeigt $\rho(T)/\rho_{300K}$ von Ce3, Ce27La03, Ce23La07 und Ce2La. All diese Proben zeigen jeweils ein Minimum und ein Maximum in ρ. Der Abfall von ρ nach T_{max} (siehe Abb. 4.12) ist bei Ce23La07 und Ce27La03 deutlich schwächer als jener von Ce3 und folgt der Konzentration an Ce-Atomen in den Verbindungen. Dies widerspricht der obigen These, dass ausschließlich die Ce2-Positionen für das kohärente Streuverhalten in Ce3 verantwortlich sein sollen. Für eine endgültige Klärung dieser Frage wären weitere Messungen (z.B: ρ, Magnetisierung, usw.) im Tieftemperaturbereich (unterhalb von 2 K) von Nöten. In Abb. 4.13 ist das Verhalten von T_{max} (links) und T_{min} (rechts) der mit La substituierten Proben dargestellt. T_{max} und T_{min} sinken tendenziell mit steigendem Gitterparameter (steigendem La-Gehalt).

Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem Kondo-Modell [29] und dem Volumseffekt [30]. Die Tendenzen von T_{max} und T_{min} können linear angenähert werden (siehe Abb. 4.13).

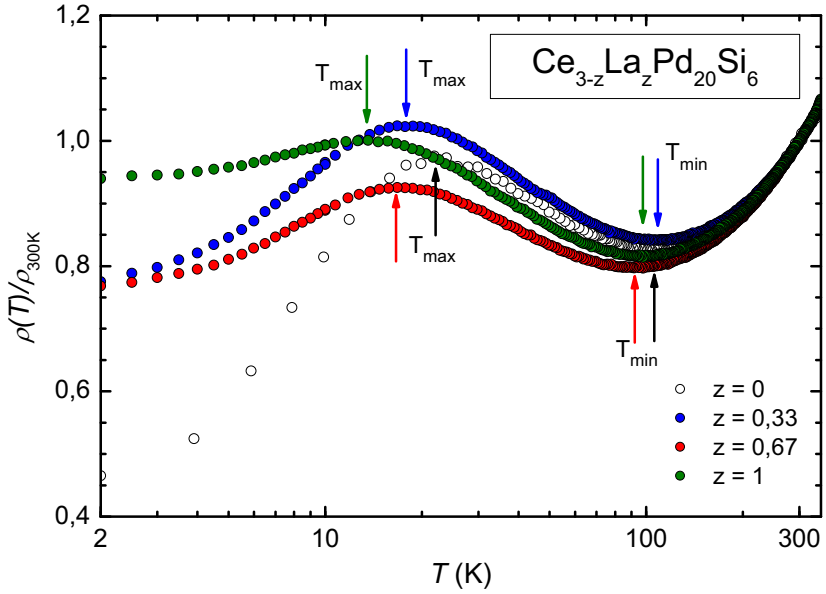

Abbildung 4.12: Relativer elektrischer Widerstand $\rho(T)/\rho_{300K}$ der polykristallinen Ce2La[40]-, Ce23La07[10]-, Ce27La03[10]- und Ce3-Proben über der logarithmischen Temperaturskala T aufgetragen. Die Minima und Maxima sind mit Pfeilen markiert, wobei die farbigen Pfeile zu der jeweiligen Punktfarbe gehören.

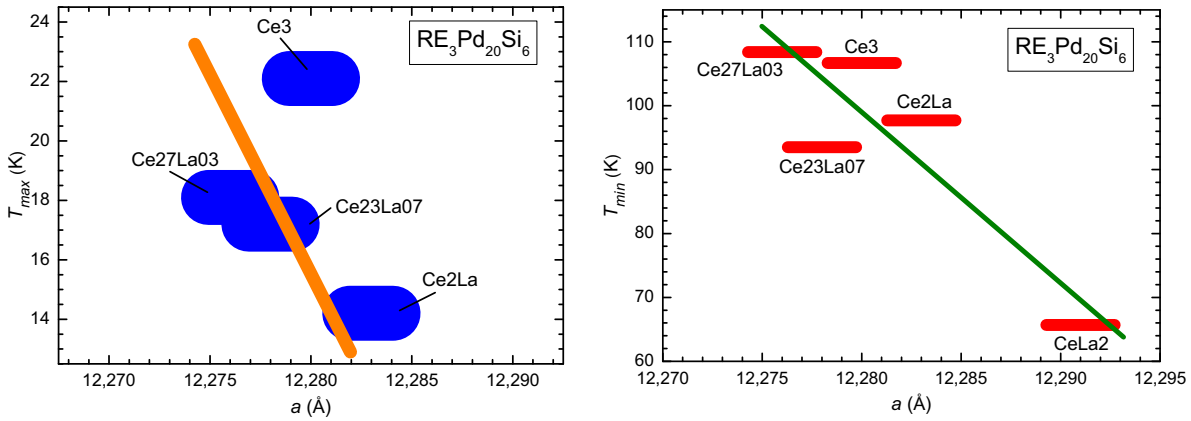

Abbildung 4.13: Die linke (rechte) Abbildung zeigt T_{max} (T_{min}) von ρ in Abhängigkeit des Gitterparameters a der mit La substituierten Proben. Die Größe der Datenpunkte entspricht deren Genauigkeit ($\pm$ 1 K, $\pm$ 0,002 Å). Zur Darstellung der Tendenzen von T_{max} und T_{min} sind Linien (orange, grün) eingezeichnet. Der Gitterparameter von Ce3 wurde aus [19] entnommen.

Ein Vergleich zwischen ρ der $Ce_{3-z}La_zPd_{20}Si_6$-Proben ($z \leq 1$) und ρ von Ce3-Poly- und Ce3-Einkristallen aus [27] ist in Abb. 4.14 dargestellt. Die Einkristalle (SC) aus [27] wurden mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt. Dies führte auf unterschiedliche Abweichungen gegenüber der nominellen Zusammensetzung, variierende Gitterparameter und eine unterschiedliche Anzahl an Fehlstellen im Gitter. ρ dieser SC wird durch geringe Abweichungen gegenüber der nominalen Ce3-Zusammensetzung stark beeinflusst. Aufgrund dieses Verhaltens bei SC ist das Ergebnis der ρ-Messung der Polykristalle dieser Arbeit durchaus unerwartet. Trotz einer starken Abweichung des Ce-Gehalts gegenüber Ce3 (minimale Abweichung ca. -11 % an Ce) zeigen die mit La substituierten Proben ein Maximum in ρ, welches der Übergang zu kohärenter Kondo-Streuung bewirkt. Die $Ce_{3-z}La_zPd_{20}Si_6$-Verbindungen mit $z \leq 1$ scheinen somit aussichtsreiche Kandidaten für weiterführende Untersuchungen im Zusammenhang mit den Eigenschaften von $Ce_3Pd_{20}Si_6$ zu sein.

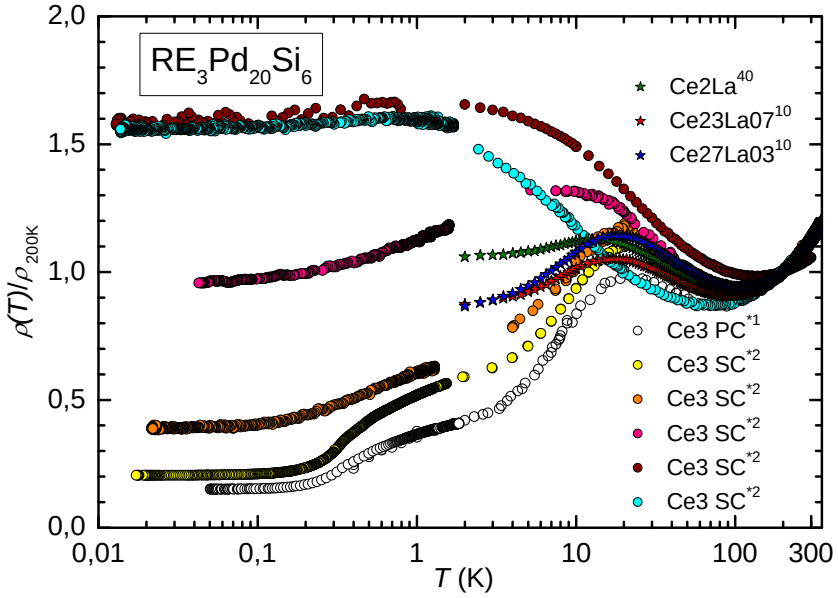

Abbildung 4.14: Relativer elektrischer Widerstand $\rho(T)/\rho_{200K}$ der polykristallinen Ce2La[40]-, Ce23La07[10]- und Ce27La03[10]-Probe über der logarithmischen Temperaturskala T aufgetragen. Zum Vergleich sind die $\rho(T)/\rho_{200K}$-Daten aus [27] von Ce3-Poly- und Ce3-Einkristallen eingezeichnet. *1 PC = Polykristall. *2 SC = Einkristall.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Widerstandsmessungen. Aufgelistet sind der Gitterparameter a, die spezifischen elektrischen Widerstände bei 300 und 2 K (ρ_{300K} und ρ_{2K}) und die Temperaturen der Widerstandsminima und -maxima (T_{min} und T_{max}). T_{min} und T_{max} besitzen eine Genauigkeit von ± 1 K. [*1]nicht verfügbar. [*2]Die Gitterparameter wurden aus [19, 23, 28] entnommen. [*3]Die Daten von La3 und Lu3 wurden von A.M. Strydom zur Verfügung gestellt [23].

Verbindung	Temperdauer (d)	a (Å)	ρ_{300K} ($\mu\Omega$cm)	ρ_{2K} ($\mu\Omega$cm)	$Tmin$ (K)	T_{max} (K)
$Lu_3Pd_{20}Si_6$	n.v.[*1]	12,118[*2]	54,8[*3]	3,5[*3]	-	-
$CeLu_2Pd_{20}Si_6$	40	12,173	67,4	63,3	38,7	-
$Ce_2LuPd_{20}Si_6$	40	12,222	63,7	78,8	86,2	-
$Ce_3Pd_{20}Si_6$	n.v.[*1]	12,280[*2]	61,6	25,5	106,7	22,1
$Ce_{2,67}La_{0,33}Pd_{20}Si_6$	10	12,276	72,5	56,2	108,4	18,1
$Ce_{2,33}La_{0,67}Pd_{20}Si_6$	10	12,278	70,9	54,5	93,5	17,2
$Ce_2LaPd_{20}Si_6$	40	12,283	70,4	66,7	97,7	14,2
$CeLa_2Pd_{20}Si_6$	40	12,291	62,6	57,2	65,7	-
$La_3Pd_{20}Si_6$	n.v.[*1]	12,313[*2]	52,1[*3]	7,4[*3]	-	-

4.4.4 Magnetisierung

Die Proben wurden entweder im PPMS (siehe Kap. 3.4), im SQUID-Magnetometer (siehe Kap. 3.5) von G. Hilscher oder an der University of Tokyo von Y. Shimura (Gruppe von T. Sakakibara) bei konstanten Feldern mit Temperaturdurchläufen oder bei konstanten Temperaturen mit variierenden Feldern gemessen.
Im Folgenden werden die einzelnen Messkurven der untersuchten Proben dargestellt. Um das effektive magnetische Moment (μ_{eff}) der einzelnen Proben zu bestimmen, wurde ein Curie-Weiss-Fit (C-W-Fit) (siehe Gl. 2.23) bei höchstem angelegtem Feld und im höchsten gemessenen Temperaturbereich durchgeführt. Eine Übersicht der ermittelten Werte befindet sich am Ende dieses Abschnittes (Tab. 4.7).
Die Ce2Lu[40]-Verbindung zeigt keinen magnetischen Übergang im Temperaturbereich von 2 bis 300 K (siehe Abb. 4.15 und 4.16). Das in Abb. 4.16 zwischen 300 und 250 K ermittelte μ_{eff} pro Ce-Atom von 2,5 μ_B stimmt mit jenem vom Ce^{3+}-Ion (2,54 μ_B) trotz der vereinfachenden Annahmen des C-W-Modells gut überein. Die Abweichungen vom C-W-Fit im tieferen Temperaturbereich (siehe Abb. 4.16) sind wahrscheinlich auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen.

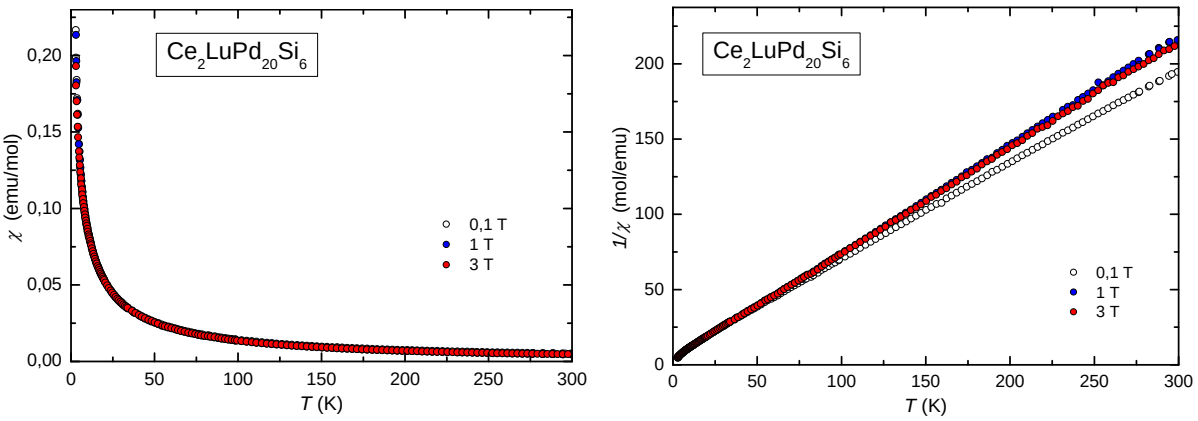

Abbildung 4.15: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität χ (links) und der inversen Suszeptibilität χ^{-1} (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur T der Ce2Lu[40]-Probe bei unterschiedlichen magnetischen Feldern.

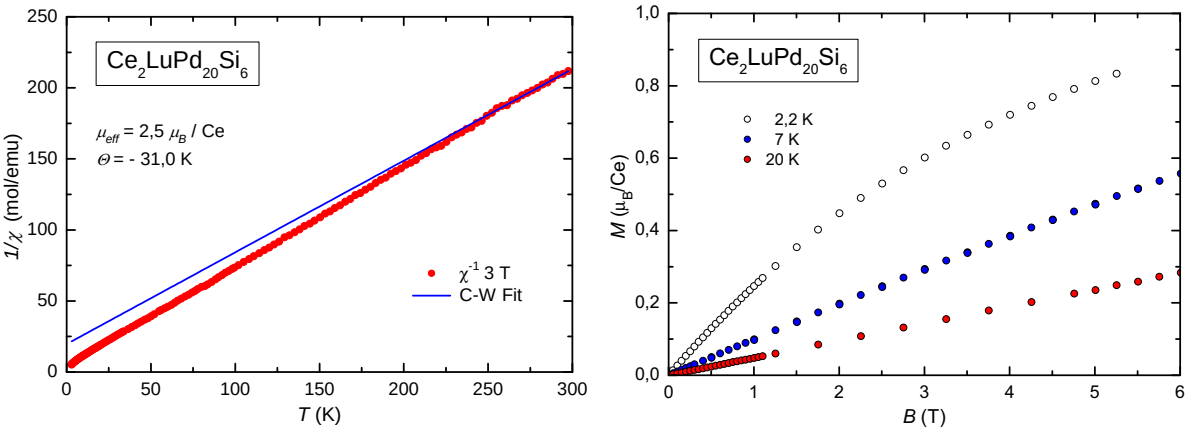

Abbildung 4.16: Die linke Darstellung zeigt den C-W-Fit an χ^{-1} von Ce2Lu[40] bei $B = 3$ T in Abhängigkeit der Temperatur T. Das ermittelte effektive magnetische Moment μ_{eff} und die Weiss-Temperatur Θ sind angegeben. Die Abweichungen sind wahrscheinlich auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen. Rechts ist die Magnetisierung M bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des magnetischen Feldes B aufgetragen.

Die CeLu2[40]-Probe zeigt ebenfalls keinen Phasenübergang oberhalb von 2 K (siehe Abb. 4.17). Der Hochtemperaturfit bei einem Feld von 1 T ergibt ein μ_{eff} von 2,1 μ_B pro Ce-Atom (siehe Abb. 4.18, links). Die Abweichung von μ_{eff} der Probe gegenüber dem Wert für freie Ce^{3+}-Ionen (2,54 μ_B) konnte nicht zufriedenstellend erklärt werden. Die positive Weiss-Temperatur Θ deutet auf eine ferromagnetische Wechselwirkung der lokalisierten Momente hin, welche in den Messungen bei konstanten tiefen Temperaturen und veränderlichem Magnetfeld allerdings nicht bestätigt werden. Im rechten Diagramm von Abb. 4.18 ist die Magnetisierung von CeLu2[40] bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit des magnetischen Feldes gezeigt.

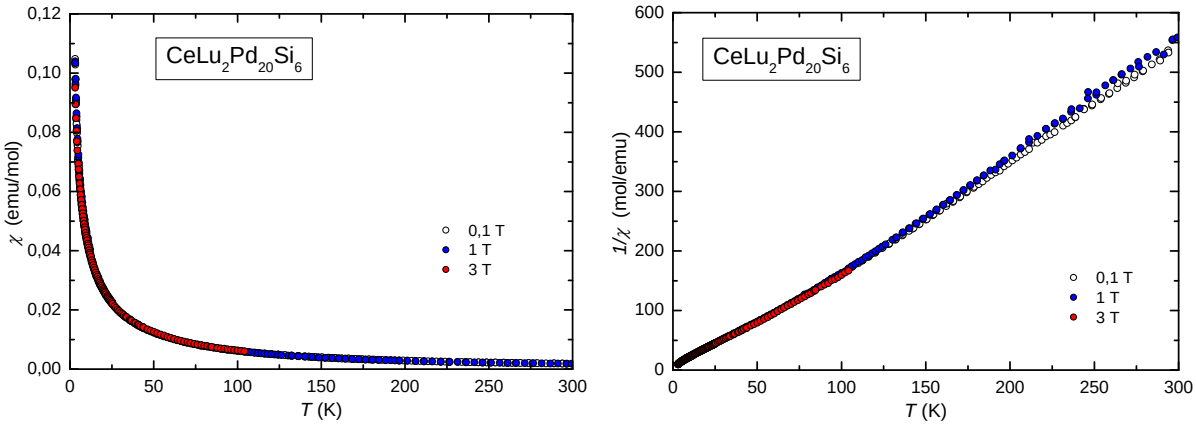

Abbildung 4.17: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität χ (links) und der inversen Suszeptibilität χ^{-1} (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur T der CeLu2^{40}-Probe bei unterschiedlichen magnetischen Feldern.

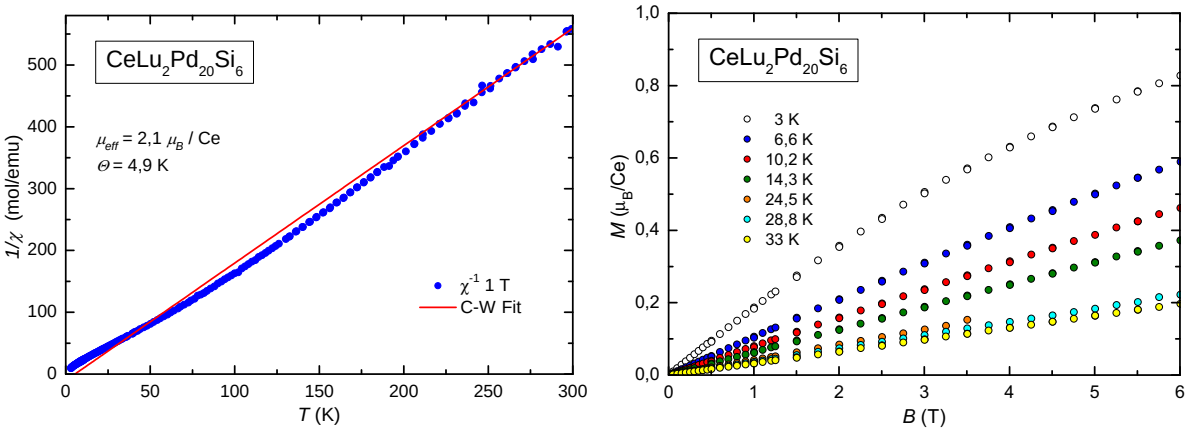

Abbildung 4.18: Links wird der C-W-Fit an χ^{-1} von CeLu2^{40} bei 1 T in Abhängigkeit der Temperatur T gezeigt. Das ermittelte effektive magnetische Moment μ_{eff} und die Weiss-Temperatur Θ sind angegeben. Die rechte Abbildung zeigt die Magnetisierung M bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des magnetischen Feldes B.

Die Ce2La-Verbindung stellte sich durch die ρ-Messungen der Proben 1-4 als jene mit der höchsten Ordnung in den zwei Untergittern der Ce-Atome heraus. Aus diesem Grund wurde das Tieftemperaturverhalten (< 2 K) dieser Probe gemessen. Insbesondere sollte geprüft werde, ob wie in der Ce3-Probe bei 0,31 K [23] ein magnetischer Übergang auftritt. Die Tieftemperaturmessungen der Ce2La^{40}-Probe wurden an der University of Tokyo von Y. Shimura (Gruppe von T. Sakakibara) durchgeführt. Für die Messungen oberhalb von 2 K stand daher nur die Ce2La^0-Probe zur Verfügung.
Die magnetischen Messungen zwischen 2 und 300 K von Ce2La^0 zeigen keinen Phasenübergang (siehe Abb. 4.19). Der C-W-Fit ergibt ein μ_{eff} pro Ce-Atom von 2,5 μ_B (siehe Abb. 4.20, links).

Die Tieftemperaturmessung (siehe Abb.4.21) fand im Bereich von 0,12 bis 1 K statt, wobei die Magnetisierung zuerst beim Aufwärmen (von 0,12 bis 1 K; rote Punkte in Abb. 4.21) und dann beim Abkühlen (von 1 bis 0,12 K; blaue Punkte in Abb. 4.21) bestimmt wurde. Es ist kein AF-Übergang im untersuchten Temperaturbereich ersichtlich. Es wird eine Hysterese beobachtet. Laut T. Sakakibara ist noch zu klären, ob dieser Effekt tatsächlich intrinsisch ist oder ein durch die Messtechnik bedingtes Artefakt. In der Aufwärmkurve scheint eine schwache Anomalie bei ca. 175 mK ersichtlich. Dieses Verhalten muss in weiteren Experimenten geklärt werden.
In [27] ist die Abhängigkeit der AF-Übergangstemperatur T_L bezüglich des Drucks und der Abweichung der Ce-Konzentration dargestellt. Darin sinkt T_L mit steigendem Druck. Bei gleichem Verhalten in Ce2La würde dies zu einem höheren T_L als in Ce3 führen, da es bei Ce2La zu einer Vergrößerung des Gitterparameters kommt („negativer“ Druck). Ebenfalls in [27] ist ein starker Einfluss des Ce-Gehaltes auf T_L bei Einkristallen dokumentiert, welcher bei einer Abweichung von -1,1 % vom nominellen Ce-Gehalt T_L unterhalb von 0,1 K absinken lässt. Mit einer „Abweichung“ von -33,3 % ist Ce2La weit von der idealen Ce3-Zusammensetzung entfernt.

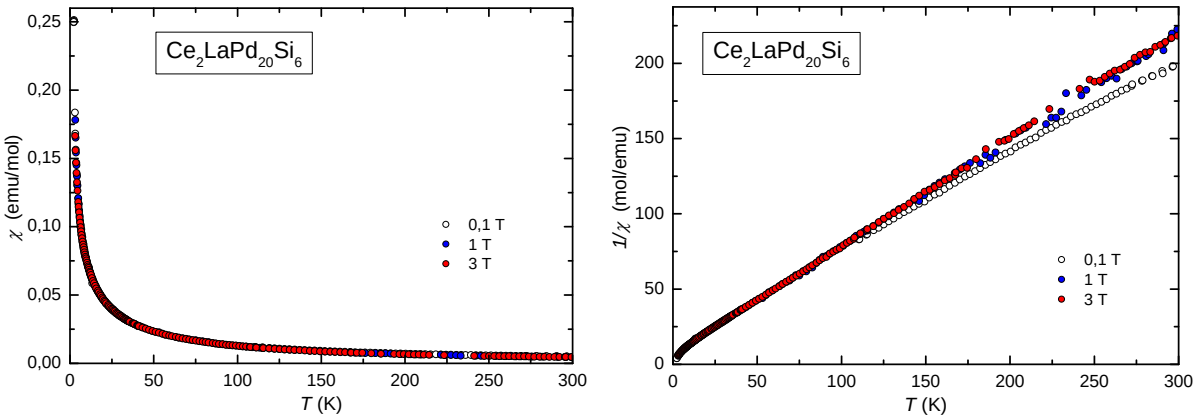

Abbildung 4.19: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität χ (links) und der inversen Suszeptibilität χ^{-1} (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur T der $Ce2La^0$-Probe bei unterschiedlichen magnetischen Feldern.

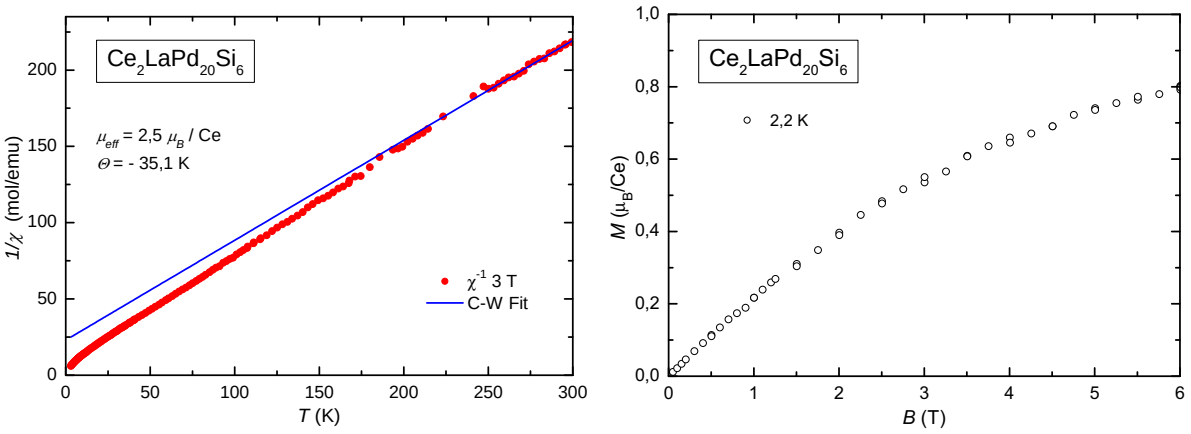

Abbildung 4.20: Die linke Darstellung zeigt die inverse magnetische Suszeptibilität χ^{-1} von Ce2La^0 bei 3 T mit dem C-W-Fit in Abhängigkeit der Temperatur T. In der rechten ist die Magnetisierung M bei 2,2 K in Abhängigkeit des magnetischen Feldes B aufgetragen.

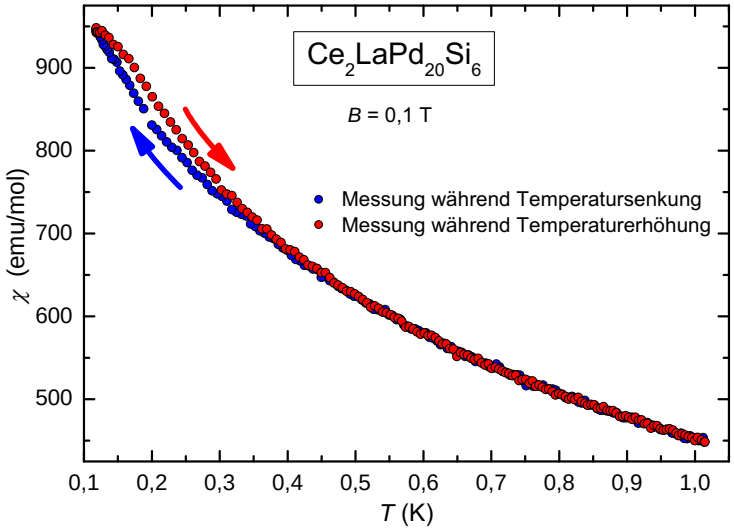

Abbildung 4.21: Magnetischen Suszeptibilität χ von Ce2La^{40} bei 0,1 T in Abhängigkeit der Temperatur T aufgetragen. Die Messwerte wurden während der Temperaturerhöhung (rote Punkte) und der folgenden Abkühlung (blaue Punkte) bestimmt. Ein magnetischer Übergang ist nicht eindeutig zu erkennen. Die Hysterese unterhalb von 0,4 K ist höchstwahrscheinlich nicht intrinsischer Natur. Die Messungen wurden an der University of Tokyo von Y. Shimura (Gruppe von T. Sakakibara) durchgeführt.

Die Magnetisierungsmessungen von CeLa2[40] im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K wurden ebenfalls an der University of Tokio von T. Sakakibara durchgeführt. Es wurde die Magnetisierung bei konstanten Feldern und variierender Temperatur untersucht. In diesen Messungen ist kein magnetischer Phasenübergang der CeLa2[40]-Probe ersichtlich (siehe Abb. 4.22). Der C-W-Fit (siehe Abb. 4.23) ergibt ein μ_{eff} pro Ce-Atom von 2,0 μ_B, welches um ca. 0,5 μ_B geringer als jenes vom freien Ce^{3+}-Ion ist. Die Abweichung ist wahrscheinlich auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen.

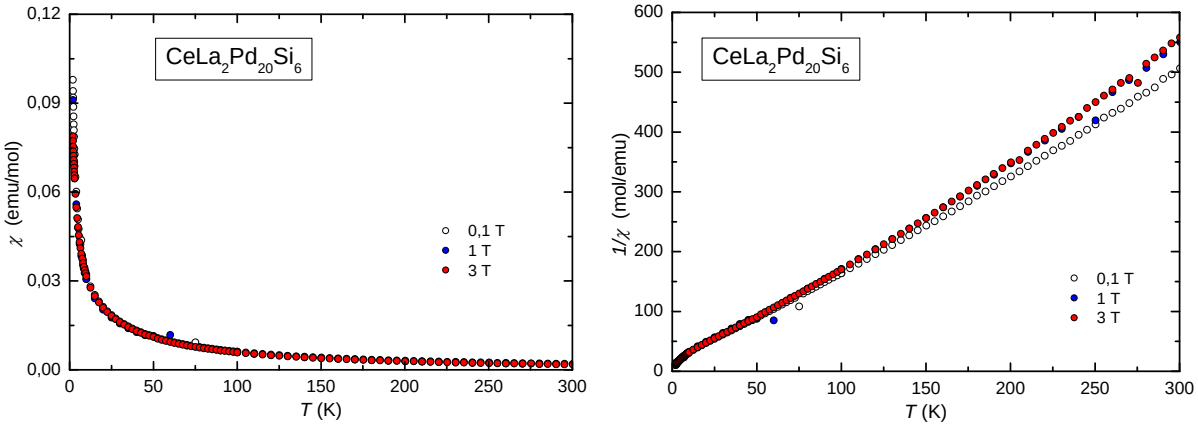

Abbildung 4.22: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität χ (links) und der inversen Suszeptibilität χ^{-1} (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur T der CeLa2[40]-Probe bei unterschiedlichen magnetischen Feldern.

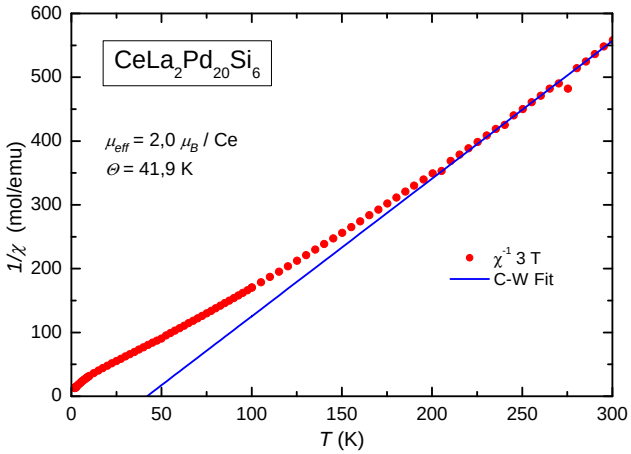

Abbildung 4.23: Darstellung der inversen magnetische Suszeptibilität χ^{-1} von CeLa2[40] bei 3 T mit dem C-W-Fit in Abhängigkeit der Temperatur T. Des Weiteren sind die aus dem C-W-Fit ermittelten Werte des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} und der Weiss-Temperatur Θ angegeben.

Die Ce27La03[10]-Probe zeigt keinen Phasenübergang im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K. In Abb. 4.24 sind χ (links) und χ^{-1} (rechts) der Ce27La03[10]-Probe bei verschiedenen Feldern dargestellt. Abbildung 4.25 zeigt den C-W-Fit an χ^{-1} (links) und die Magnetisierung M in Abhängigkeit des Feldes B (rechts). Der C-W-Fit ergibt ein μ_{eff} pro Ce-Atom von 2,4 μ_B und ein Θ von 0,1 K.

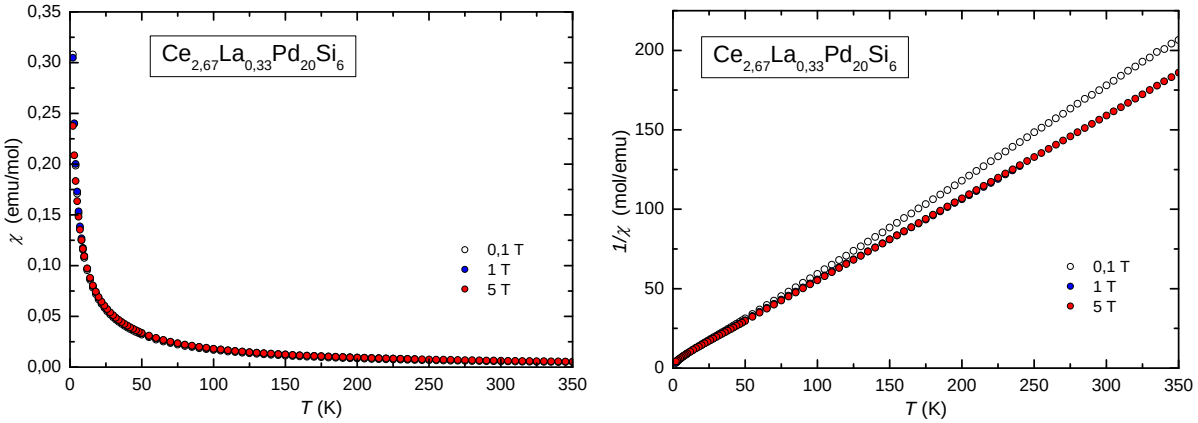

Abbildung 4.24: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität χ (links) und der inversen Suszeptibilität χ^{-1} (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur T der Ce27La03[10]-Probe bei unterschiedlichen magnetischen Feldern.

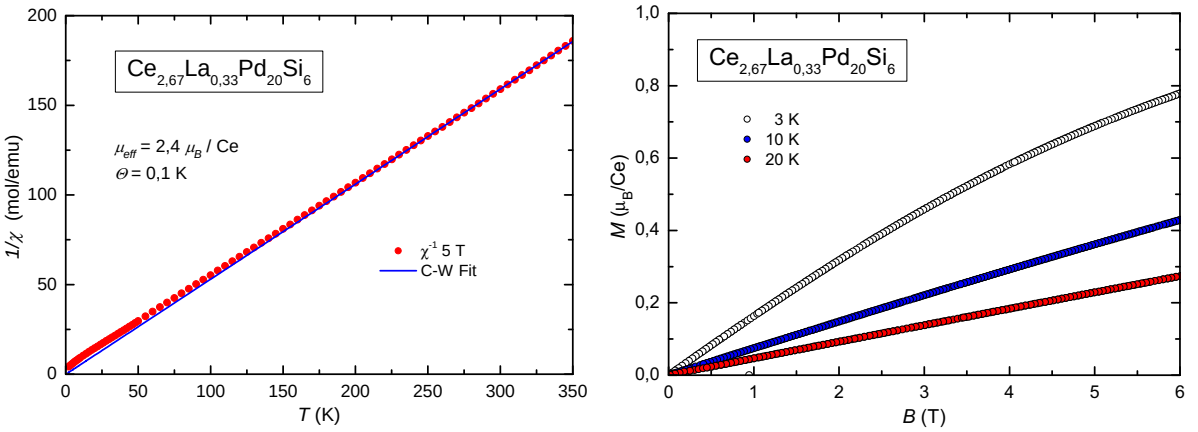

Abbildung 4.25: Links wird der C-W-Fit an χ^{-1} von Ce27La03[10] bei 5 T in Abhängigkeit der Temperatur T gezeigt. Das ermittelte effektive magnetische Moment μ_{eff} und die Weiss-Temperatur Θ sind angegeben. Die rechte Abbildung zeigt die Magnetisierung M bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des magnetischen Feldes B.

Tabelle 4.7 zeigt eine Zusammenfassung der durch C-W-Fits ermittelten Werte.

Tabelle 4.7: Übersicht der aus Curie-Weiss-Fits ermittelten Weiss-Temperaturen Θ, Curie-Konstanten C und effektiven magnetischen Momente μ_{eff} der untersuchten Proben. Der C-W-Fit wurde bei verschiedenen magnetischen Feldern im angegebenen Temperaturbereich durchgeführt.

Probe	Magnetfeld	Fitbereich		Weiss-Temp.	Curie-Konst.	eff. magn. Moment
	B	T_{min}	T_{max}	Θ	C	μ_{eff}
	(T)	(K)	(K)	(K)	(emu K/mol)	(μ_B/Ce-Atom)
Ce2Lu	0,1	250	300	-28,4	1,68	2,59
	1	250	300	-18,5	1,46	2,42
	3	250	300	-31,0	1,55	2,49
CeLu2	0,1	250	300	16,1	0,52	2,04
	1	250	300	4,9	0,53	2,05
Ce2La	0,1	250	300	-64,0	1,82	2,70
	1	250	300	-13,7	1,43	2,39
	3	250	300	-35,1	1,53	2,47
CeLa2	0,1	250	300	26,7	0,54	2,08
	1	250	300	38,0	0,48	1,95
	3	250	300	41,9	0,46	1,93
Ce27La03	0,1	250	350	-3,2	1,70	2,26
	5	250	350	0,1	1,89	2,38
	9	250	350	2,6	1,87	2,37

4.4.5 Spezifische Wärme

Die Messungen der spezifischen Wärme (C_p) der Ce2Lu[40]-, CeLu2[40]-, Ce2La[40]- und CeLa2[40]-Proben zwischen 2 und 300 K wurden an der University of Johannesburg unter der Leitung von A.M. Strydom durchgeführt. Am PPMS (siehe Kap. 3.4) des Instituts für Festkörperphysik der TU Wien wurde des Weiteren C_p der Ce2La[40]-Probe zwischen 0,35 und 18 K gemessen. C_p wurde jeweils mit einem angelegten Feld $B = 9$ T (bis 25 bzw. 40 K) und ohne angelegtes Feld bestimmt.

Die C_p-Daten von Ce3, La3, Lu3, $La_3Pd_{20}Ge_6$ und $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ wurden von A.M. Strydom zur Verfügung gestellt [23, 25, 27, 28].

In Abb. 4.26 ist jeweils eine Übersicht der C_p-Messung ($B = 0$ T) von Ce2Lu[40] (links oben), CeLu2[40] (rechts oben), Ce2La[40] (links unten) und CeLa2[40] (rechts unten) im Vergleich mit La3, Lu3 und Ce3 dargestellt.

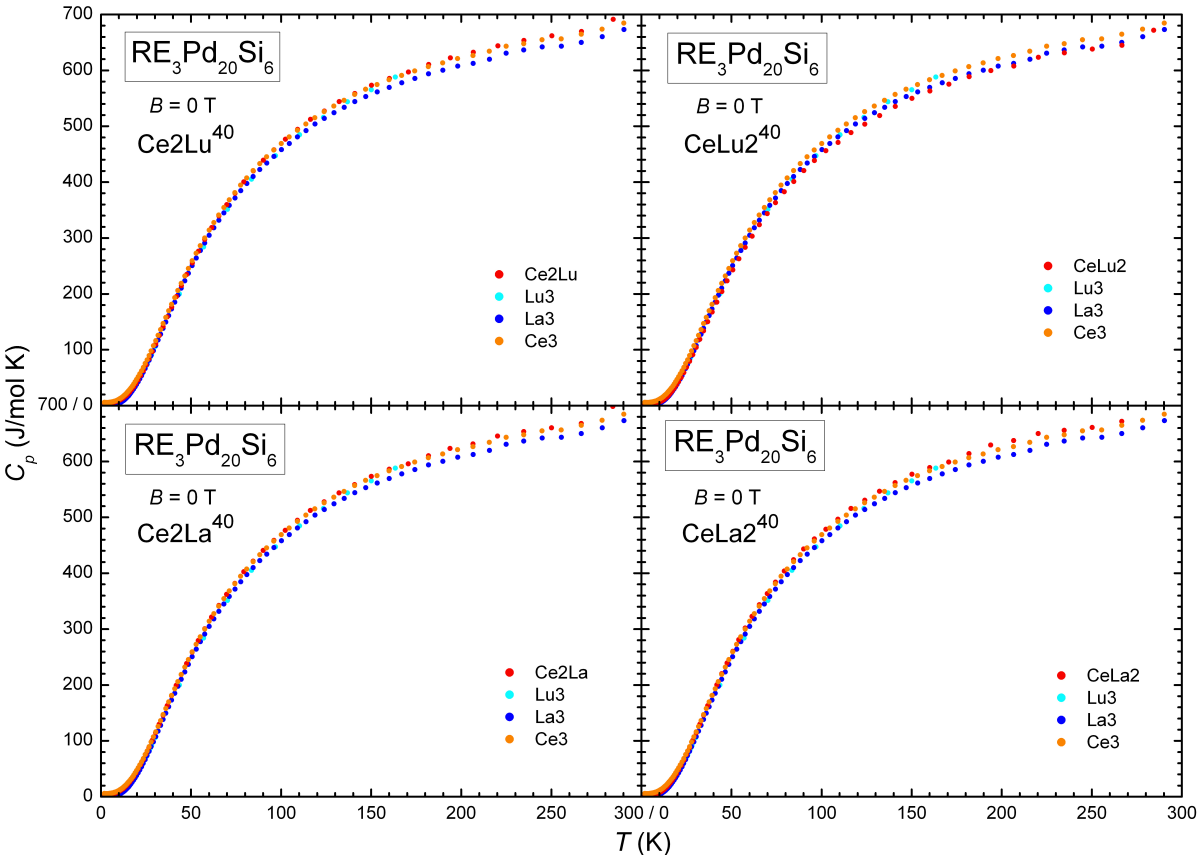

Abbildung 4.26: Darstellung der spezifischen Wärme C_p der $Ce2Lu^{40}$- (links oben), $CeLu2^{40}$- (rechts oben), $Ce2La^{40}$- (links unten) und $CeLa2^{40}$-Probe (rechts unten) in Abhängigkeit der Temperatur T ohne angelegtes Magnetfeld. Des Weiteren ist jeweils C_p von La3, Lu3 und Ce3 zum Vergleich eingezeichnet.

„Rattling"-Moden

In den $La_3Pd_{20}Ge_6$- und $Ce_3Pd_{20}Ge_6$-Verbindungen sind „Rattling"-Moden (siehe Kap. 2.3.3) vorhanden [31]. In $La_3Pd_{20}Si_6$ und $Ce_3Pd_{20}Si_6$ konnten in [31] keine „Rattling"-Moden detektiert werden. Um festzustellen, ob „Rattling"-Moden in den untersuchten Proben vorhanden sind, wurde jeweils C_p/T^3 der Proben in Abhängigkeit der Temperatur T aufgetragen (siehe Abb. 4.27).

„Rattling"-Moden zeigen sich als Einstein-Moden in der spezifischen Wärme. Jene Verbindungen, die kein Ce enthalten, zeigen jeweils ein Maximum zwischen 13 und 20 K (siehe Abb. 4.27). Bei jenen Verbindungen, die Ce enthalten, spielen die magnetischen Beiträge im Tieftemperaturbereich eine entscheidende Rolle und erschweren damit eine Aussage über eventuell vorhandene Einstein-Moden in C_p/T^3.

Der Vergleich mit Ultraschallmessungen aus [31] zeigt, dass das vorhandene Maximum in C_p/T^3

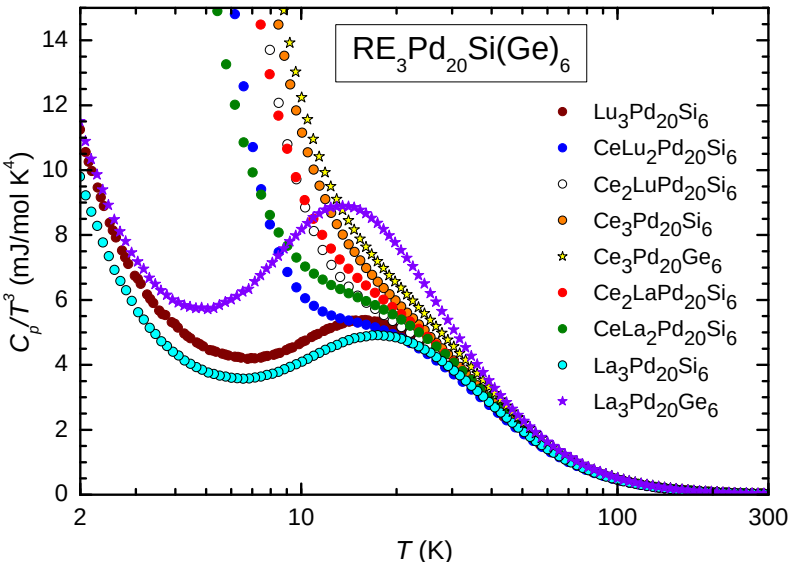

Abbildung 4.27: In dieser Darstellung ist die spezifische Wärme dividiert durch die dritte Potenz der Temperatur C_p/T^3 von Lu3, CeLu2[40], Ce2Lu[40], Ce3, Ce2La[40], CeLa2[40], La3, $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ und $La_3Pd_{20}Ge_6$ in Abhängigkeit der Temperatur T (logarithmische Skala) dargestellt. Die Daten von Lu3, Ce3, La3, $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ und $La_3Pd_{20}Ge_6$ wurden von A.M. Strydom zur Verfügung gestellt [23, 25, 27, 28].

von $La_3Pd_{20}Ge_6$ bei ca. 13 K (siehe Abb. 4.27) nicht durch die in [31] ermittelte Aktivierungsenergie der „Rattling"-Mode (Θ_{akt} = 197 K) erklärt werden kann. Die Abhängigkeit zwischen der Aktivierungsenergie (Θ_{akt}) und des Maximums in C_p (T_{max}) ist $\Theta_{akt} \approx 5T_{max}$. Die Aktivierungsenergie von $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ befindet sich lt. [31] bei 112 K. Aufgrund der zusätzlichen magnetischen Beiträge zu C_p wird das Maximum, welches durch die „Rattling"-Mode hervorgerufen wird, in den C_p-Daten verschleiert.

La3 und Lu3 zeigen im Vergleich zu $La_3Pd_{20}Ge_6$ ein abgeschwächtes und zu höheren Temperaturen hin verschobenes Maximum. In [31] wurde für La3 keine „Rattling"-Mode detektiert. Die Ursache für dieses Maximums müsste mit weiteren Messungen gefunden werden, wobei anzumerken ist, dass den Anstieg von ca. 100 K bis 30 K jede dargestellte Verbindung (Ge-Proben ein wenig erhöht) zeigt.

Die magnetischen Beiträge in den untersuchten Proben können ebenfalls eventuell vorhandene Maxima infolge vorhandener „Rattling"-Moden verschleiern. Weiterführende Messungen (z.B: Ultraschallmessungen, Bestimmung des magnetischen Beitrages) sind zur endgültigen Klärung unerlässlich.

Allgemeines Verhalten

In Abb. 4.28 ist der Einfluss eines externen Magnetfeldes B auf C_p der untersuchten Proben dargestellt. In allen Verbindungen ist eine Erhöhung von C_p unterhalb von ca. 20 K ersichtlich.

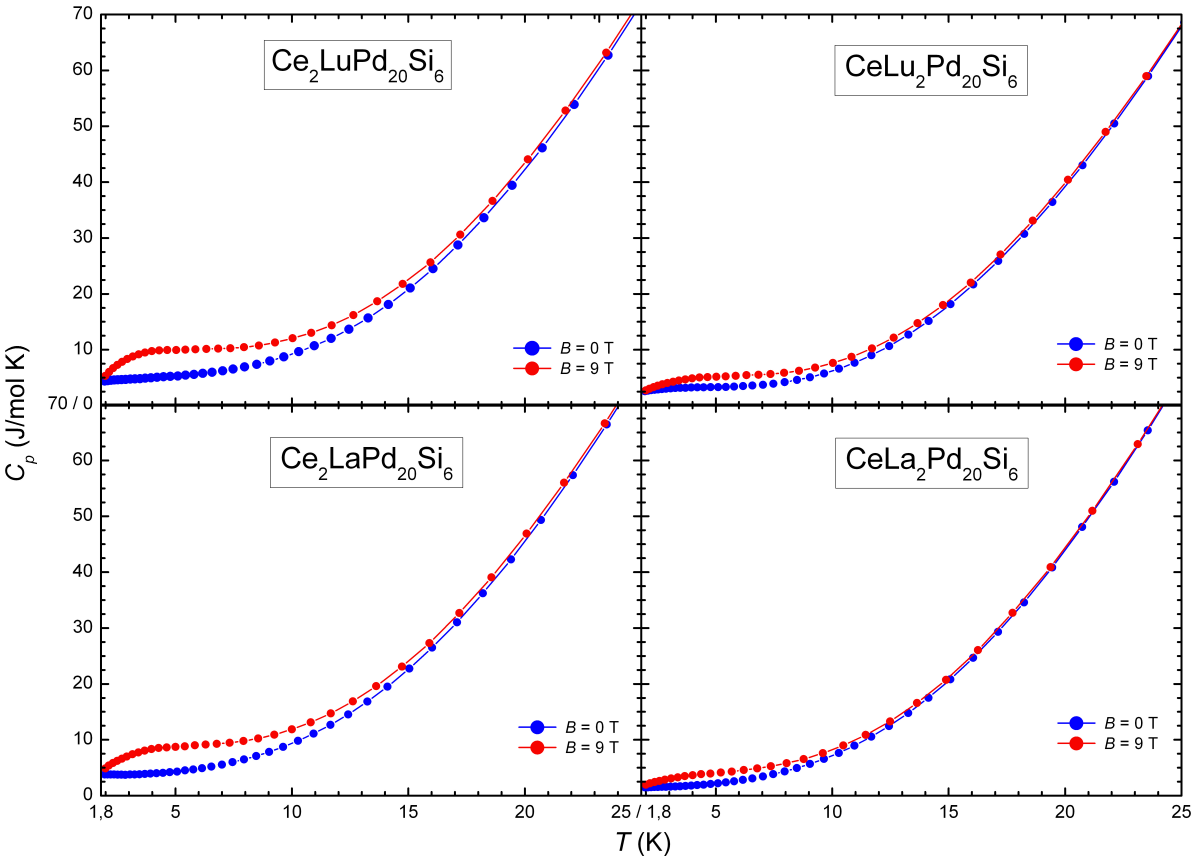

Abbildung 4.28: In dieser Darstellung sind die spezifischen Wärmen C_p der Proben Ce2Lu[40] (links oben), CeLu2[40] (rechts oben), Ce2La[40] (links unten) und CeLa2[40] (rechts unten) bei den magnetischen Feldern $B = 0$ und 9 T in Abhängigkeit der Temperatur T dargestellt.

Um einen Vergleich von C_p der hier untersuchten Proben zu erhalten, ist in Abb. 4.29 C_p ohne angelegtes B aller Proben im Temperaturbereich von 2 bis 15 K angeführt. Zusätzlich sind die Daten von Ce3, La3 und Lu3 eingezeichnet. In diesem Temperaturbereich ist der Einfluss von Kristallfeldeffekten und der Anzahl der Ce-Atome (mit lokalisiertem Elektron) auf C_p ersichtlich. Ein Vergleich der Ce2La- mit CeLa2-Probe und der Ce2Lu- mit CeLu2-Probe erfolgt später. Das Verhalten von den mit Lu substituierten Proben unterscheidet sich jedoch deutlich von jenem der mit La substituierten Proben.
In Abb. 4.30 ist der vorangehende Vergleich bei $B = 9$ T dargestellt. Durch das angelegte Ma-

gnetfeld dominieren im gezeigten Temperaturbereich die vom Magnetfeld abhängigen Anteile zu C_p. Dadurch haben die Kurven eine ähnliche Form und sind vor allem vom Ce-Gehalt der einzelnen Proben abhängig.

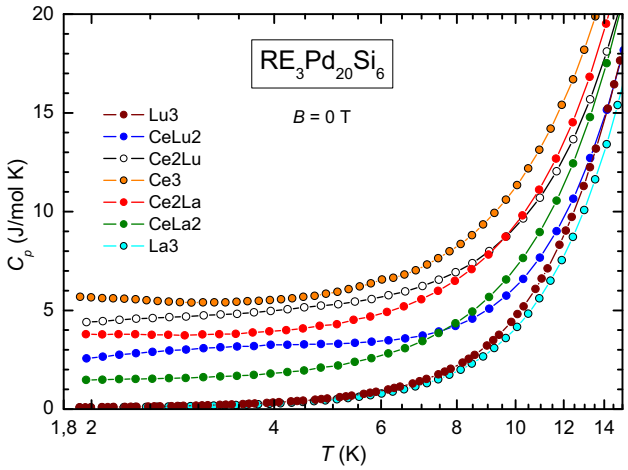

Abbildung 4.29: Gezeigt wird C_p von Lu3, CeLu2[40], Ce2Lu[40], Ce3, Ce2La[40], CeLa2[40] und La3 ohne angelegtes Magnetfeld B in Abhängigkeit der Temperatur T (logarithmische Skala). Die Daten der Lu3- und La3-Probe lassen den Vergleich mit einem äquivalenten System ohne lokalisierte magnetische Momente (durch Ce) und ohne Kristallfeldeinflüsse durchführen. Die Daten von Ce3, La3 und Lu3 wurden von A.M. Strydom zur Verfügung gestellt.

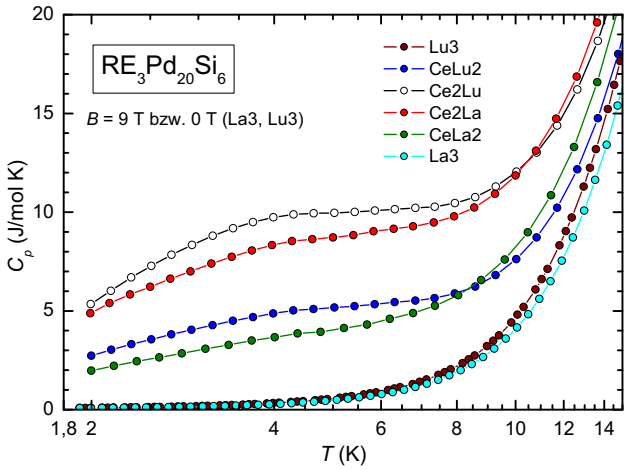

Abbildung 4.30: In dieser Darstellung wird C_p von Lu3, CeLu2[40], Ce2Lu[40], Ce2La[40], CeLa2[40] und La3 bei einem angelegtem Magnetfeld B = 9 T (Ausnahme: La3 und Lu3 mit B = 0 T) in Abhängigkeit der Temperatur T (logarithmische Skala) gezeigt. Die La3-Probe lässt den Vergleich mit einem äquivalenten System ohne lokalisierte magnetische Momente (durch Ce) und ohne Kristallfeldeinflüsse durchführen. Die Daten der La3-Probe wurden von A.M. Strydom zur Verfügung gestellt.

Der Einfluss der Anzahl der Ce-Atome auf C_p wird in Abb. 4.31 ohne B untersucht. Bei allen Messdaten wurde entweder C_p von La3 oder C_p von Lu3 abgezogen, um den Phononenanteil aus den Messdaten abzuziehen. Die erhaltene Differenz wurde durch die Anzahl der Ce-Atome dividiert und in Abhängigkeit von T aufgetragen.
Derselbe Vergleich wurde für $B = 9$ T durchgeführt und ist in Abb. 4.32 dargestellt. Die Daten für C_p der Ce3-Probe bei $B = 9$ T standen nicht zur Verfügung. Die Form der Kurven ist zwischen 2 und 4,5 K nahezu ident und zeigt einen starken Anstieg bis ca. 4,3 K.

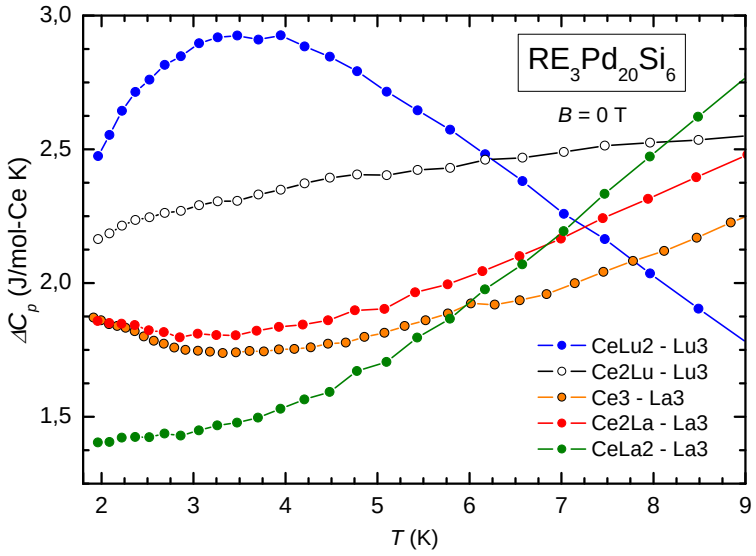

Abbildung 4.31: Dargestellt ist die Differenz der spezifischen Wärme ΔC_p zwischen der CeLu2[40]- (Ce2Lu[40]-, Ce3-, Ce2La[40]- und CeLa2[40]-Probe) und der Lu3-Probe (Lu3- bzw. La3-Probe) ohne angelegtes Magnetfeld B in Abhängigkeit der Temperatur T. Die Daten von Ce3, La3 und Lu3 wurden von A.M. Strydom zur Verfügung gestellt.

Aufgrund der Ähnlichkeit von ΔC_p der Ce2La[40]- und Ce3-Probe im Bereich von 2 K und deren ρ-Verhalten wurde C_p von Ce2La[40] auch bei tieferen Temperaturen untersucht. Die Messungen (< 18 K) fanden an einem PPMS (siehe Kap. 3.4) des Instituts für Festkörperphysik der TU Wien mit einem Helium3-Einsatz zwischen 0,35 und 18 K statt. Die Messergebnisse sind jedoch nur vorläufig, da noch keine Referenzmessungen mit standardisierten Proben stattfinden konnten. Um die erhaltenen Werte besser beurteilen zu können, wurde C_p bis 18 K gemessen und diese Daten wurden mit den Ergebnissen aus den vorangehenden Messungen oberhalb von 2 K (> 2 K) verglichen. In Abb. 4.33 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Übereinstimmung im überlappenden Temperaturbereich (2 - 18 K) ist zufriedenstellend.

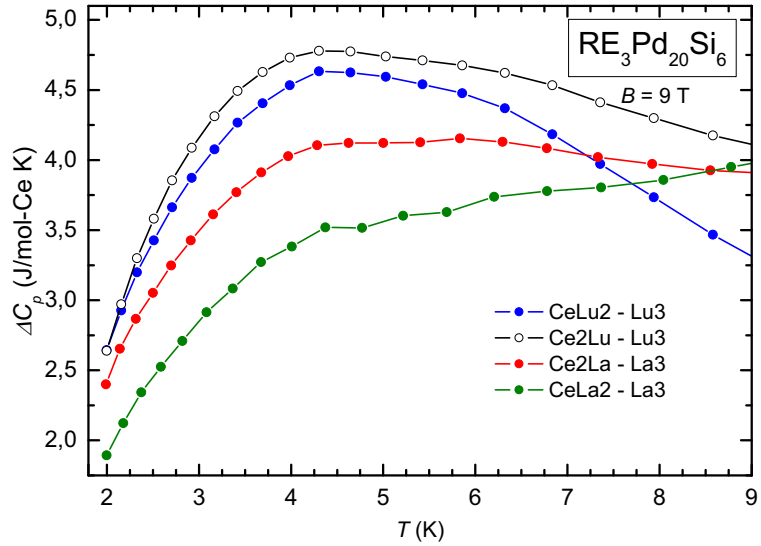

Abbildung 4.32: Die Darstellung zeigt die Differenz der spezifischen Wärme ΔC_p zwischen der CeLu2[40]-Probe (Ce2Lu[40]-, Ce2La[40]- und CeLa2[40]-Probe) bei einem angelegten Magnetfeld $B = 9$ T und der Lu3-Probe (Lu3- bzw. La3-Probe) bei $B = 0$ T in Abhängigkeit der Temperatur T. Die Form von ΔC_p ist zwischen 2 und 4,5 K bei allen Proben ähnlich.

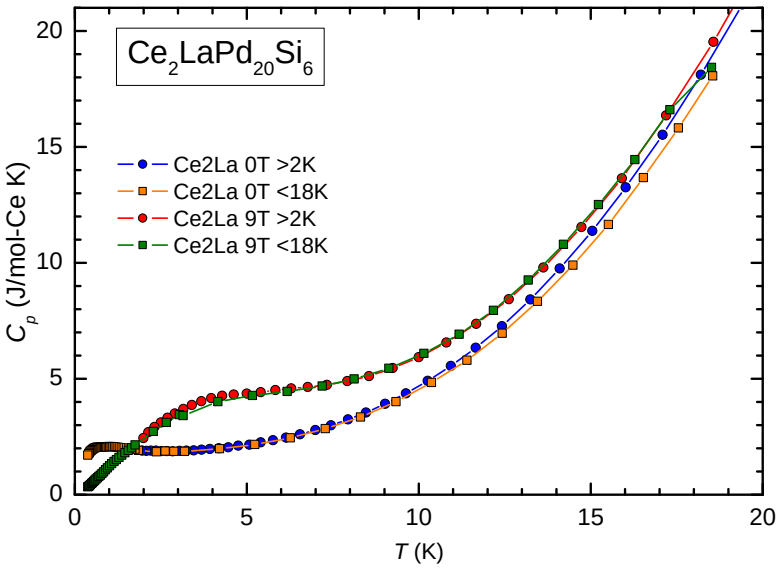

Abbildung 4.33: Dargestellt ist die spezifische Wärme C_p pro Ce-Atom der Ce2La[40]-Probe ohne und mit einem magnetischen Feld $B = 9$ T in Abhängigkeit der Temperatur T. Die Messungen < 18 K fanden am PPMS in Wien (vorläufige Ergebnisse) und jene < 2 K am PPMS in Johannesburg statt.

Wie in Kap. 4.1 erwähnt, sind die Übergänge der Ce3-Verbindung bei Temperaturen von T_L= 0,31 K und T_U= 0,5 K [23] von großem Interesse. Abbildung 4.34 zeigt eine Darstellung aus [27] inklusive der Ce2La[40]-Daten. In [27] wurden ein Polykristall (PC) und Einkristalle (SCe) mit verschiedenen Verfahren synthetisiert. Daraus folgten SCe mit leicht unterschiedlichen Abweichungen von der nominellen Zusammensetzung. Die C_p-Messungen ergaben einen starken Einfluss auf die Maxima von C_p/T (durch die Übergänge hervorgerufen) bei geringer Abweichung der nominellen Zusammensetzung (siehe Abb. 4.34). Die Maxima der SCe werden mit steigender Abweichung auch stärker abgeschwächt. Ce2La[40] zeigt trotz weit größerer Abweichung des Ce-Gehaltes vom nominellen des Ce3-System den Ansatz mind. eines Maximums in C_p/T.

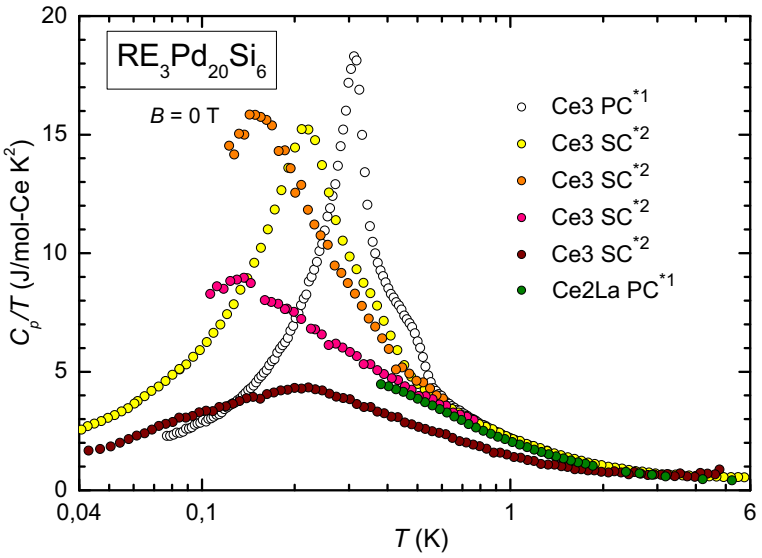

Abbildung 4.34: Diese Darstellung zeigt die spezifische Wärme dividiert durch die Temperatur C_p/T von Ce3-Poly- und Einkristallen aus [27] und einem Ce2La[40]-Polykristall in Abhängigkeit der Temperatur T ohne angelegtes Magnetfeld B. *1 PC = Polykristall. *2 SC = Einkristall.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Der elektrische Widerstand, die Magnetisierung und die spezifische Wärme von $Ce_{3-x}Lu_xPd_{20}Si_6$- (x = 1, 2) und $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$-Polykristallen (y = 0,33, 0,67, 1 und 2) wurden untersucht und mit Literaturdaten der Verbindungen mit reinem RE-Anteil (x, y = 0, 3) verglichen. Die Aufgabe bestand darin, den positionsabhängigen Einfluss der Ce-Atome, die in der Verbindung zwei Untergitter besetzen (Ce1 (4*a*) und Ce2 (8*c*)), auf das Verhalten des Kristalls zu bestimmen.

$Ce_{3-x}Lu_xPd_{20}Si_6$

Der Einbau von Lu in $Ce_{3-x}Lu_xPd_{20}Si_6$ (x = 1, 2) führt im Vergleich zu Ce3 [19] zu einer Volumsverminderung, die einem positiven chemischen Druck entspricht ($\Delta V/V$ = - 1,4 % (x = 1) und - 3,7 % (x = 2)).
Tempern der untersuchten Proben ergibt eine nahezu konstante Absenkung des elektrischen Widerstandes ρ über den gesamten Temperaturbereich (2 bis 350 K) und eine stärkere Absenkung von ρ der Ce2Lu-Probe unterhalb von 50 K (siehe Abb. 4.9). Die Verminderung des Widerstands wird ab einer Temperdauer von 20 Tagen erreicht. Die $\rho(T)$-Kurven der mit Lu substituierten Proben zeigen im Gegensatz zum Ce3-Polykristall kein Maximum oberhalb von 2 K (siehe Abb. 4.10) [27]. Für ein Kondo-Gitter erwartet man, dass positiver chemischer Druck das Maximum zu höheren Temperaturen verschiebt [30], eine geringere Ce-Konzentration jedoch zu tieferen Temperaturen [29]. Die Tatsache, dass in der La-Serie (siehe unten) bei gleicher Ce-Konzentration sehr wohl ein Maximum in $\rho(T)$ auftritt spricht allerdings eher für Unordnung (Teil des Ce auf 4*a*-, Teil auf 8*c*-Position). Bei der CeLu2-Probe kann das Fehlen des Maximums durch eine zu geringe Anzahl an Ce-Atomen im Gitter und/oder durch Unordnung erklärt werden.
Die Messungen der Magnetisierung zeigen keinen Phasenübergang zwischen 2 und 300 K (siehe Kap. 4.4.4). Die Curie-Weiss-Fits ergeben ein μ_{eff} pro Ce-Atom von 2,5 μ_B (2,1 μ_B) für x = 1 (2). Aufgrund der Ergebnisse aus den ρ-Daten (Unordnung der Ce-Atome) wurde eine Untersuchung der Phasenübergänge (im Ce3-Kristall bei T_L= 0,31 K und T_U= 0,5 K [23]) unter 2 K nicht durchgeführt.
In den Daten der spezifische Wärme (C_p, siehe Kap. 4.4.5) von $Ce_{3-x}Lu_xPd_{20}Si_6$ (x = 1, 2) können alleinig durch die in dieser Arbeit gemessenen Daten keine „Rattling"-Moden festgestellt werden. Weitere Messungen zur direkten Detektion von Anregungsenergien (z.B.: Ultraschallmessungen) und/oder zur Ermittlung des magnetischen Anteils zu C_p wären erforderlich. Mit der Separation des magnetischen Anteils könnte der Tieftemperaturbereich (unterhalb von 25 K) untersucht werden, da diese Anteile eventuell vorhandene „Rattling"-Moden verschleiern. Die magnetischen Beiträge zu C_p pro Ce-Atom für die mit Lu substituierten Proben sind nur bei einem angelegten Feld von 9 T ähnlich. Ohne Feld zeigen beide magnetischen Beiträge zu C_p pro Ce-Atom keine Ähnlichkeit miteinander und mit den Werten des Ce3-Polykristalls. Eine detailierte Untersuchung dieser Beiträge wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.
Aus den Daten von $Ce_{3-x}Lu_xPd_{20}Si_6$ (x = 1, 2) konnten keine Rückschlüsse auf den positionsabhängigen Einfluss der Ce-Atome auf die Eigenschaften von $Ce_3Pd_{20}Si_6$ gezogen werden. Die gemessenen Eigenschaften sind jedoch vor allem im Hinblick auf den Einfluss von chemischen Druck auf das Verhalten von $Ce_3Pd_{20}Si_6$ sehr interessant.

$Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$

Der Einbau von La in $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$ (y = 0,33, 0,67 1 und 2) führt zu geringer Volumsvergrößerung ($\Delta V/V$ = 0,1 % (y = 1) und 2,6 % (y = 2)) gegenüber dem Ce3-Polykristall [19].
Das Tempern führte in den mit La substituierten Proben (y = 1, 2) zu einer Verminderung des elektrischen Widerstandes unterhalb von 50 K (vor allem in Ce2La, siehe Abb. 4.9), wobei diese Absenkung nach einer Temperdauer von 20 Tagen erreicht wurde. Die CeLa2-Probe zeigt als einzige der $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$-Proben (y = 0,33, 0,67, 1 und 2) kein Maximum in ρ zwischen 2 und 350 K. Die Temperatur der Maxima T_{max} folgt den Auswirkungen des negativen chemischen Drucks [30] und der geringeren Anzahl an Ce-Atomen im Gitter [29] im Vergleich zu Ce3. Der Abfall des Widerstandes nach dem Maximum steigt mit steigender Ce-Konzentration (siehe Abb. 4.14). Bei bevorzugter Besetzung der Ce2-Position durch Ce-Atome sollte der Abfall nicht linear in der Konzentration sein.
In den $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$-Proben (y = 0,67, 1 und 2) sind im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K keine magnetischen Phasenübergänge vorhanden. Die Ce2La-Probe wurde auch im Tieftemperaturbereich (0,1 bis 1 K) untersucht. Der antiferromagnetische (AF) Übergang, welcher in Ce3 bei T_L= 0,31 K [23] stattfindet, sollte durch den negativen chemischen Druck zu höheren Temperaturen verschoben sein [27]. Im genannten Temperaturbereich ist wahrscheinlich kein AF-Übergang aber eine Anomalie in der Aufwärmphase vorhanden (siehe Abb. 4.21). Diese Anomalie wird noch genauer untersucht. Aufgrund des Fehlens eines AF-Überganges (wird noch näher untersucht) scheint daher die geringe Ce-Konzentration und/oder Unordnungseffekte zu überwiegen.
Aus den Daten der spezifischen Wärme von $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$-Proben (y = 1, 2) konnten keine „Rattling"-Moden separiert werden. Es sind, wie oben erwähnt, weitere Untersuchungen und/oder die Separation der magnetischen Beiträge von Nöten um weitere Aussagen bzgl. vorhandener „Rattling"-Moden zu treffen. Die magnetischen Beiträge pro Ce-Atom zu C_p der beiden Proben sind unterschiedlich. Nur die Ce2La-Probe zeigt ohne angelegtes magnetisches Feld ein vergleichbares Verhalten mit der Ce3-Probe (siehe Abb. 4.31). Daher wurde C_p der Ce2La-Probe auch bei tieferen Temperaturen ($>$ 0,35 K) gemessen. Der Vergleich von C_p/T mit Ce3-Poly- und Ce3-Einkristallen aus [27] ist in Abb. 4.34 dargestellt. Ce2La zeigt wie die Proben aus [27] einen Anstieg unterhalb von 2 K was zu einem Maximum bei tieferen Temperaturen führen dürfte. Dies muss aber experimentell noch mit Messungen bei tieferen Temperaturen belegt werden.
Die Messungen an $Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$ (y = 0,33, 0,67, 1 und 2) zeigen teilweise mit den mit verschiedenen Methoden hergestellten und in [27] untersuchten Einkristallen vergleichbares Verhalten. Vor allem die Verbindungen mit y $\leq$ 1 scheinen aussichtsreiche Kandidaten zu sein, um das Verhalten von $Ce_3Pd_{20}Si_6$ weiterführend untersuchen zu können. In [27] ist die Sensitivität der physikalischen Eigenschaften bzgl. geringen Abweichungen der Zusammensetzung bei Einkristallen dokumentiert. Die Abweichungen von der nominellen Zusammensetzung vom Ce-

Gehalt des Ce3-Kristalls sind bei den hier untersuchten Proben um vieles größer; der elektrische Widerstand und die spezifische Wärme sind jedoch durchaus mit jenen von Ce3-Einkristallen aus [27] vergleichbar.

Eine Zuordnung der physikalischen Eigenschaften zu den beiden Untergittern konnte durch diese Messungen nicht erfolgen, jedoch wurden die Weichen für weiterführende Messungen gelegt und potentielle Kandidaten ($Ce_{3-y}La_yPd_{20}Si_6$ mit $y \leq 1$ gefunden. Tieftemperaturmessungen der magnetischen Eigenschaften und C_p der dieser Verbindungen könnten weitere interessante Ergebnisse über den Zusammenhang der Unordnung der Ce-Atome und den physikalischen Eigenschaften von $Ce_3Pd_{20}Si_6$ bei nahezu identen Gitterparametern liefern. Auch andere Messmethoden wie z.B. NMR (sieht die verschiedenen Gitterplätze) könnten zu einer Festlegung der Gitterabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von $Ce_3Pd_{20}Si_6$ führen.

Kapitel 5

$CeRu_4Sn_6$

5.1 Einleitung

Die Verbindung $CeRu_4Sn_6$ gehört zur Gruppe der Käfigverbindungen (siehe Kap. 2.3.3), wobei sich das Ce-Atom in einem durch Ru- und Sn-Atome aufgebauten „Käfig“ befindet (siehe Abb. 5.1). Diese Struktur ist vor allem im Bereich der thermoelektrischen Materialien von wissenschaftlichem Interesse. Des Weiteren wurde $CeRu_4Sn_6$ als Kondo-Isolator (siehe Kap. 2.3.2) klassifiziert [34].
Die meisten Kondo-Isolatoren wie z.B. YbB_{12} oder SmB_6 besitzen eine kubische Einheitszelle. Ein paar Verbindungen (z.B. CeNiSn) sind aus orthorhombischen Einheitszellen aufgebaut und zeigen ein anisotropes Verhalten der Energielücke bzgl. der Richtung im k-Raum. Da die Energielücke in manchen Richtungen sogar verschwindet, werden die Verbindungen mit orthorhombischem Gitter als Kondo-Isolatoren bezeichnet. $CeRu_4Sn_6$ befindet sich mit einer tetragonalen Einheitszelle bzgl. der Gittersymmetrie zwischen diesen beiden Gruppen.
Die tetragonale (raumzentriert) Einheitszelle weist eine weitere interessante Eigenschaft auf. Die Diagonale der Grundfläche weicht nur um 0,2% von der Höhe der Zelle ab, sodass das Gitter mit einer quasi-kubischen (flächenzentriert) Einheitszelle approximiert werden kann (siehe Abb. 5.2).

5.2 Motivation

Wie oben erwähnt ist es möglich, die tetragonale Einheitszelle von $CeRu_4Sn_6$ durch eine kubische zu ersetzen (siehe Abb. 5.2). Die Abweichung von der Diagonalen c' der Grundfläche des tetragonalen Gitters gegenüber der Höhe c beträgt 0,2%. Dies führt dazu, dass das Gitter in der tetragonalen Darstellung und in der kubischen Approximation auf anisotrope Eigenschaften entlang der Hauptrichtungen untersucht werden kann.

Der benötigte Einkristall wurde von T. Nezu [8] im Laufe seiner Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik der TU Wien unter der Leitung von A. Prokofiev hergestellt und dessen physikalische Eigenschaften schon teilweise untersucht. In [8] wurde schon anisotropes Verhalten der Magnetisierung zwischen der c- und a-Richtung festgestellt.
Die Untersuchung auf anisotropes Verhalten wurde in dieser Arbeit weitergeführt. Der Fokus lag hierbei auf möglicher Anisotropie zwischen der c- und c'-Richtung. Es sollte festgestellt werden, ob eine Abweichung von 0,2 % der Gitterparameter der quasi-kubischen Zelle die physikalischen Eigenschaften in diesen Richtungen (signifikant) beeinflusst. Dazu wurden C_p (mit und ohne Magnetfeld B) und die magnetischen Eigenschaften in c- und c'-Richtung gemessen. Die Ausrichtung mit Hilfe der Laue-Anlage (siehe Kap. 2.2.2 und 3.2.1) wird durch die geometrischen Verhältnisse der Einheitszelle jedoch erheblich erschwert. Dies wird in Kap. 5.4 ausführlich erläutert.

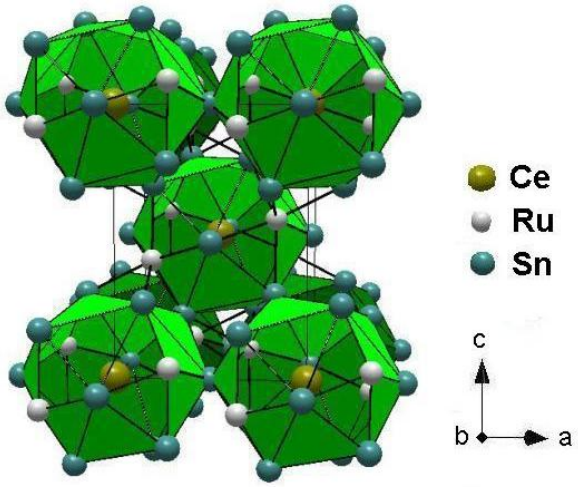

Abbildung 5.1: Darstellung des Gitters von $CeRu_4Sn_6$ mit den Ce-Atomen in den „Käfigen“, die von 4 Ru- und 12 Sn-Atomen gebildet werden (Koordinationszahl 16) [32].

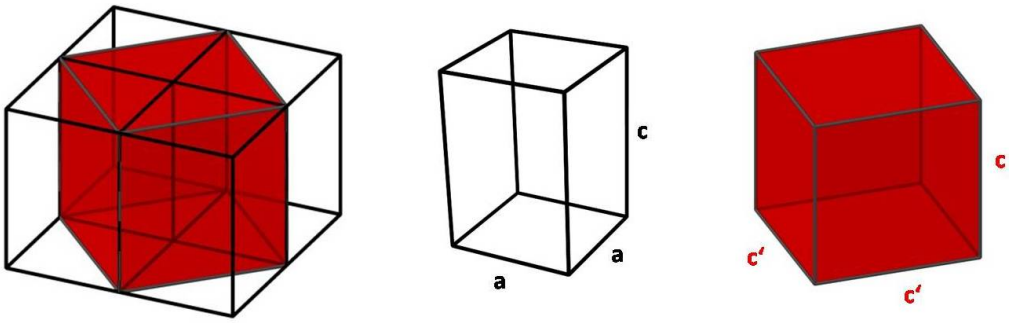

Abbildung 5.2: Darstellung der eingeschriebenen quasi-kubischen Zelle in das tetragonale Gitter (links). Tetragonale (Mitte) und quasi-kubische (rechts) Zelle sind zur Übersichtlichkeit einzeln dargestellt.

5.3 Kristallstruktur

Das $CeRu_4Sn_6$-Gitter wird der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ (Nr.121) zugeordnet [32]. Die Verbindung bildet eine Käfigstruktur aus, wobei sich das Ce-„Gast"-Atom in einem „Käfig", bestehend aus 4 Ru- und 12 Sn-Atomen, befindet. Die Gitterparameter (a = 6,8810 Å, c = 9,7520 Å, c/a = 1,4172) wurden von G. Venturi et al. [33] erstmals bestimmt. In Tab. 5.1 sind die einzelnen Atompositionen angegeben [32] und Abb. 5.1 zeigt eine Einheitszelle mit Darstellung der „Käfigstruktur".

Tabelle 5.1: Parameter der $CeRu_4Sn_6$-Einheitszelle [32].

Element	Position	Wyckoff-Parameter	Besetzungszahl	Position in Einheitszelle		
				x (a)	y (a)	z (c)
Ce	Ce	2a	1,000	0,0000	0,0000	0,0000
Ru	Ru	8i	0,999	0,8294	0,8294	0,4211
Sn	Sn1	8i	0,995	0,8213	0,8213	0,7048
Sn	Sn2	4c	0,992	0,0000	0,5000	0,0000

5.4 Ausrichtung des Einkristalls

Die Ausrichtungen wurden an einer Laue-Anlage (siehe Kap. 3.2.1) des Instituts für Festkörperphysik der TU Wien und mit Hilfe der Software OrientExpress 3.4 vorgenommen. Um Verwechslungen in weiterer Folge zu vermeiden, werden die Miller-Indizes des tetragonalen Gitters verwendet.
Diese Ausrichtung wurde durch die erwähnten geometrischen Verhältnisse der Einheitszelle ($(c - c')/c' = 0{,}2\%$) bedeutend erschwert. Die Simulationen der Laue-Messungen (OrientExpress) in Richtung c' ([110], cyan) und c ([001], rot) sind in Abb. 5.3 dargestellt. Die Reflexionsmaxima werden übereinander dargestellt um einen Vergleich zu erhalten. Ein merkbarer Unterschied zeigt sich erst bei den außen liegenden Punkten, da der gering unterschiedliche Abstand der Atome (bzgl. den untersuchten Richtungen) erst bei großen Winkeln bedeutend wird. Auch der Vergleich zwischen der [100]- ([010]-) und der [$1\bar{1}\bar{2}$]-Richtung ([$1\bar{1}2$]-Richtung) zeigt das gleiche Verhalten, sodass auch eine Unterscheidung der zu c bzw. c' orthogonalen Richtungen ebenfalls erst bei größeren Abstand der Punkte vom Zentrum möglich ist. Durch die Anlagengeometrie und das Auflösungsvermögen der vorhandenen Laue-Anlage ist eine Unterscheidung der c- und c'-Richtung, die auf diesen außen liegenden Punkten beruht, nicht möglich.

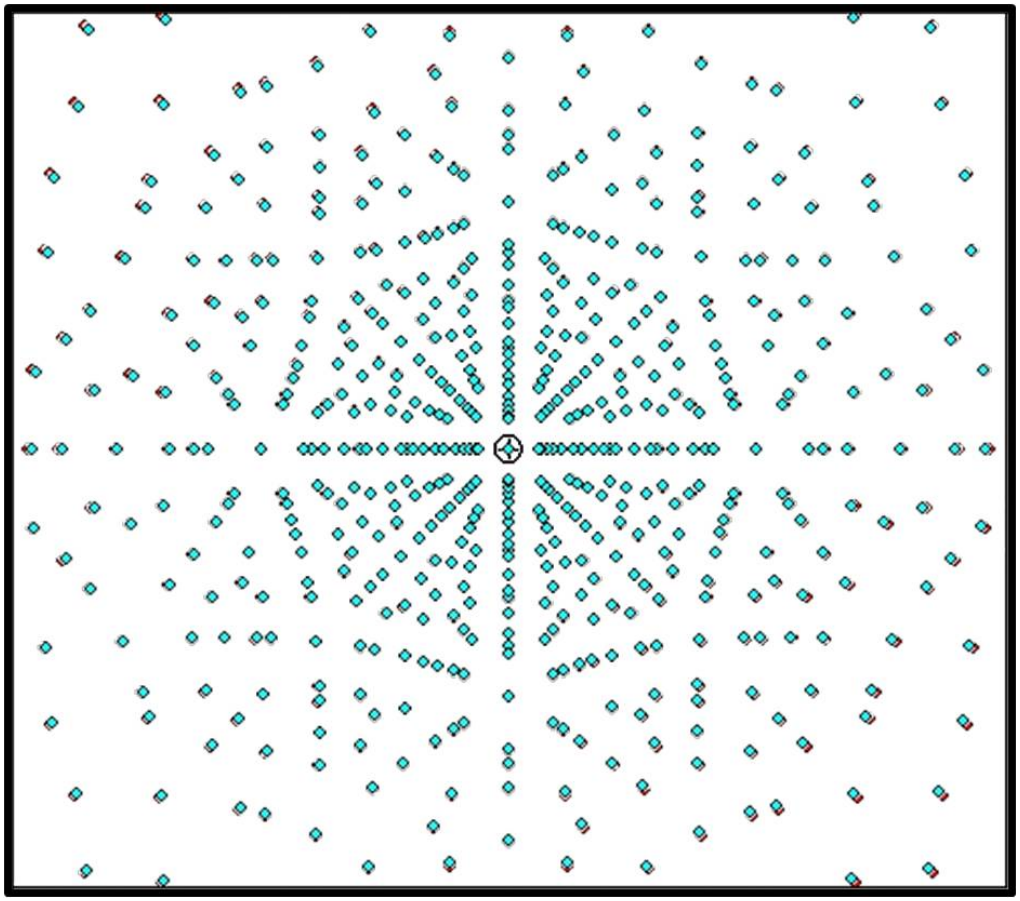

Abbildung 5.3: Simulierte Laue-Bilder (erstellt mit OrientExpress 3.4) in [110]- (cyan) und [001]-Richtung (rot). Zum Vergleich wurden die resultierenden Reflexionsmaxima übereinander gelegt, sodass die Verschiebung der Punkte der [001]- (rot) gegenüber der [110]-Richtung (cyan) ersichtlich wird.

Um trotz aller Schwierigkeiten zum erwünschten Ergebnis (Messungen entlang c und c') zu kommen, wurde nun folgende Methode gewählt. Zuerst wurde die Probe in Richtung c oder c' ausgerichtet, wobei gleichzeitig eine horizontale Ausrichtung einer weiteren c- oder c'-Richtung erfolgte ($\Delta\phi_z = 90°$, $\Delta\phi_x = \Delta\phi_y = 0°$). Eine Überprüfung der weiteren horizontalen Ausrichtung in c oder c' musste durch eine Messung erfolgen (90°-Drehung des Goniometers um die z-Achse), deren Begründung im Folgenden erklärt wird.
In Abb. 5.4 sind die simulierten Ergebnisse einer Ausrichtung in c- (linkes Bild) und c'-Richtung (rechtes Bild) mit Kennzeichnung der Symmetrieebenen dargestellt. Des Weiteren sind in Abb. 5.4 gelbe Kreise eingezeichnet, welche einen Teil jener Bereiche (zwischen den Symmetrieebenen sind asymmetrische Strukturen) markieren, die eine Unterscheidung zwischen den {100}- ({112}) und den {001}-Symmetrieebenen ({110}) ermöglichen. Am belichteten Fotofilm (siehe Abb. 5.5) sind diese asymmetrische Strukturen der Reflexionspunkte jedoch nicht klar ersichtlich. Daher ist eine weitere Messung mit einer 90°-Drehung des Goniometers um die z-Achse

(um horizontale Ausrichtung der beiden c- oder c'-Richtung zu gewährleisten) unerlässlich. Die dafür notwendige Unterscheidung zwischen den <100>- (<112>) und den <001>-Richtungen (<110>) ist eindeutig möglich (siehe Abb. 5.6).
Die Ausrichtung zweier c- oder c'-Richtungen in der horizontalen Ebene impliziert auch, dass die vertikale Richtung (normal auf die durch die vorher genannten Ausrichtungen aufgespannte Ebene) ebenfalls in c- oder c'-Richtung ausgerichtet ist.

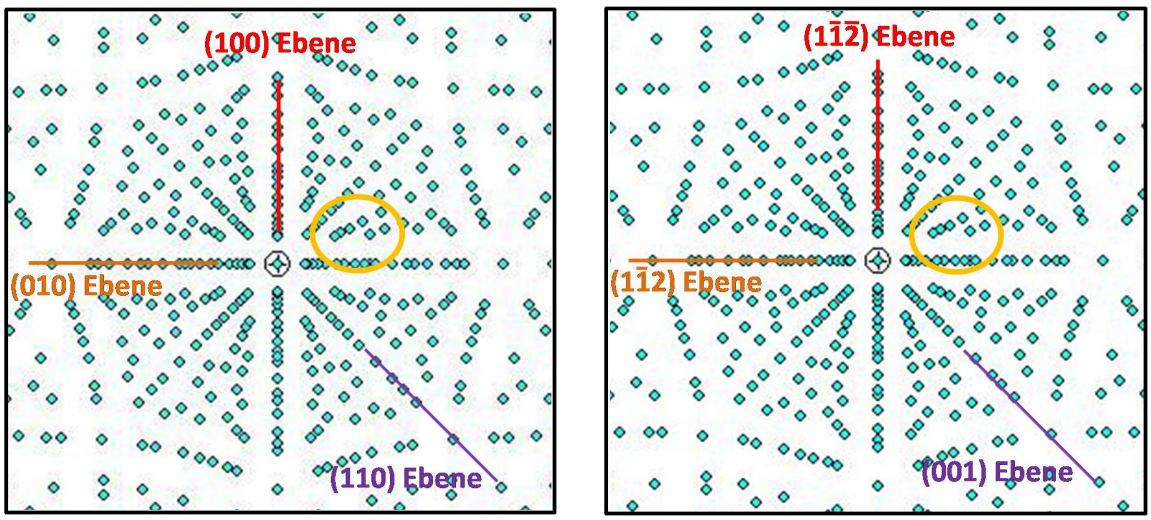

Abbildung 5.4: Simulierte Laue-Bilder (erstellt mit OrientExpress 3.4) in [001]- (links) und [110]-Richtung (rechts). Des Weiteren sind die kristallographisch ausgezeichneten Ebenen (Symmetrieebenen) eingezeichnet. In den gelben Kreisen sind die innersten Punkte jener asymmetrischen Strukturen gekennzeichnet, die das Unterscheidungskriterium zwischen den diagonalen ({110}, {001}) und den horizontalen bzw. vertikalen Symmetrieebenen ({100}, {112}) bilden. Da die Unterscheidung am belichteten Fotofilm (siehe Abb. 5.5) nicht möglich ist, muss die Verifizierung der Lage der Symmetrieebenen mit einer weiteren Messung erfolgen.

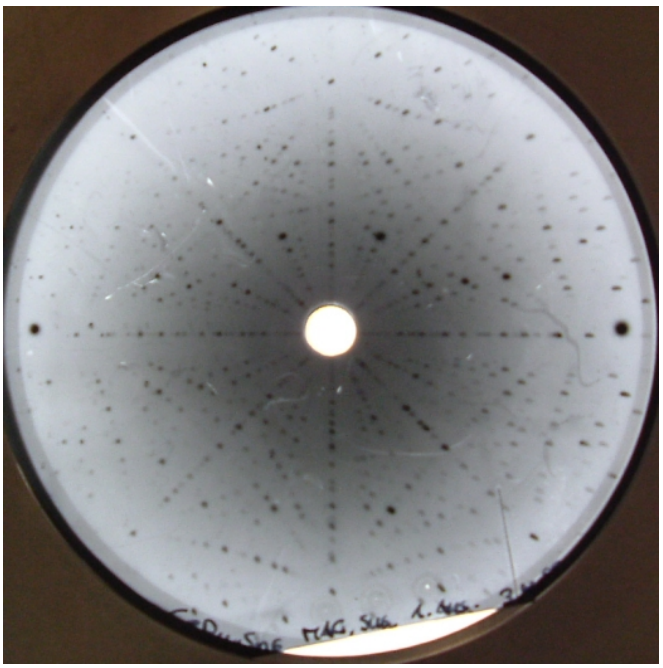

Abbildung 5.5: Belichteter Fotofilm einer Laue-Messung in Richtung [110] oder [001].

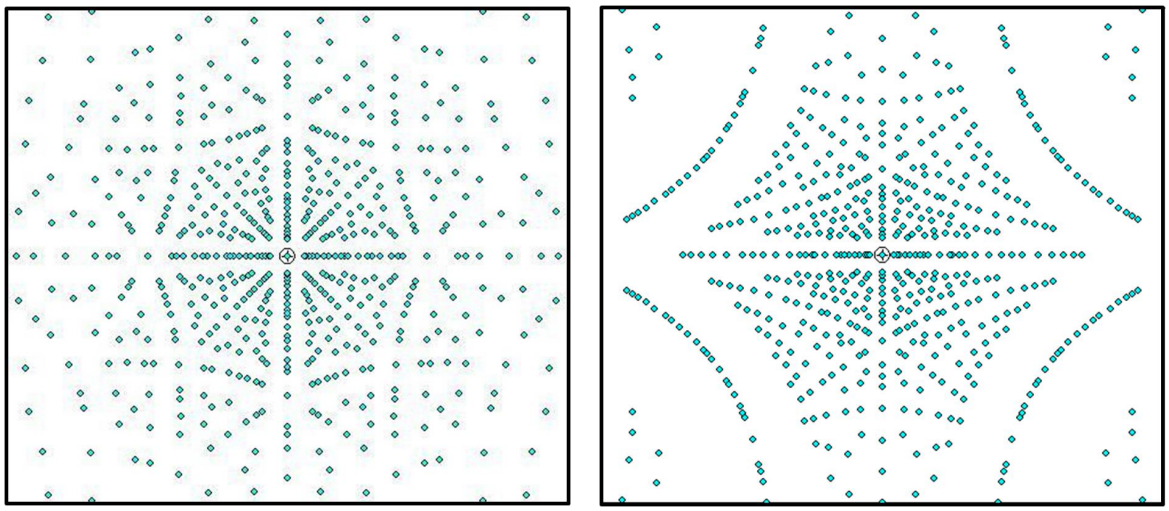

Abbildung 5.6: Simulierte Laue-Bilder (erstellt mit OrientExpress 3.4) in [001]- (links) und [100]-Richtung (rechts). Die [110]-Richtung ([$1\bar{1}\bar{2}$]-Richtung) weicht von der [001]-Richtung ([100]-Richtung) nur in den außen liegenden Punkten ab (für [110] und [001] siehe Abb. 5.3). Die eindeutige Unterscheidung zwischen den gezeigten Orientierungen ermöglicht die im Text besprochene horizontale Ausrichtung zweier c- oder c'-Richtungen.

Nun hat man ein orthogonales Dreibein ausgerichtet, welches aus c- oder c'-Richtungen des Kristalls besteht. Wenn man dieses Dreibein mit den Gegebenheiten des quasi-kubischen Gitters vergleicht (siehe Abb. 5.7), folgt daraus, dass eine Richtung in c und zwei Richtungen in c' weisen.
Das bedeutet, dass einzig das Messen von anisotropem Verhalten der physikalischen Eigenschaften in den c- und c'-Richtungen eine Festlegung der Richtungen ergeben würde. Die physikalischen Eigenschaften müssten infolgedessen in zwei Orientierungen ident (c'-Richtung) und in einer (c-Richtung) davon abweichend sein.

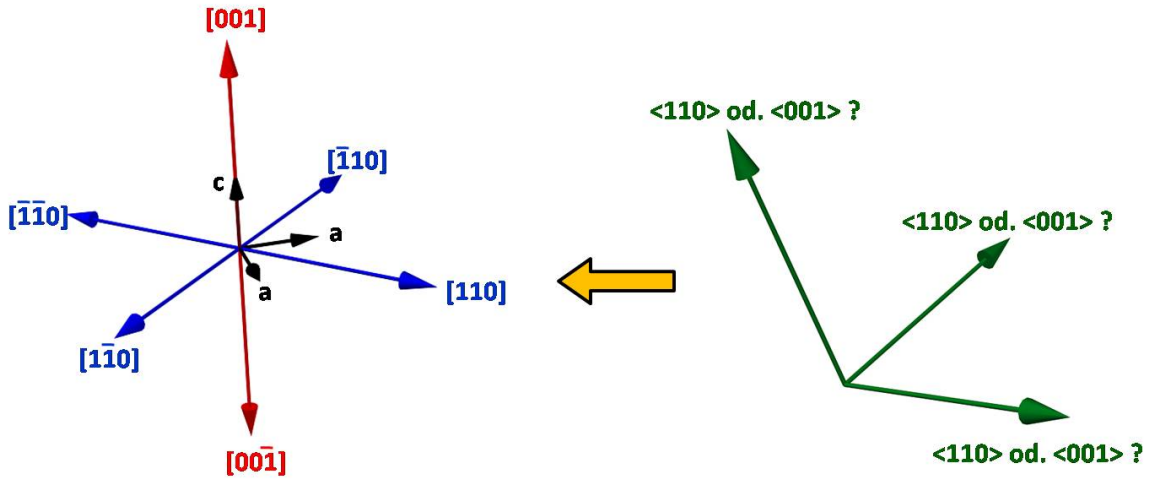

Abbildung 5.7: Graphische Darstellung zur Beschreibung der Ausrichtungsmethode. Links sind die Verhältnisse im quasi-kubischen Gitter dargestellt, rechts das mittels der Ausrichtung durch das Laue-Verfahren ermittelte orthogonale Dreibein. Die Folge ist, dass zwei Richtungen in c' und eine in c zeigen. Bei einem anisotropen Verhalten der beiden Richtungen müssten die physikalischen Eigenschaften in zwei Richtungen ident und in einer abweichend sein.

5.5 Messungen und Auswertung

5.5.1 Spezifische Wärme

Die Messungen der spezifische Wärme C_p wurden von A.M. Strydom an der University of Johannesburg an einem PPMS (siehe Kap. 3.4) der Firma Quantum Design durchgeführt. C_p wurde ohne angelegtes Magnetfeld und mit einem Magnetfeld $B = 5$ T in Richtung c bzw. c' im Temperaturbereich von 1,9 bis 30 K gemessen. Die Messungen wurden an drei orientierten Probenstücken aus dem gleichen Einkristall durchgeführt. Somit scheiden Inhomogenitäten als Ursache für Unterschiede in den C_p-Messungen aus. Dadurch können womöglich auftretende Abweichungen der einzelnen C_p-Messungen direkt auf eine Anisotropie zurückgeführt werden.

Probenvorbereitung

Bedingt durch die Messapparatur sollte die Probe eine Grundfläche mit Seitenlängen zwischen 1 und 2 mm und eine Höhe von ca. 0,3 - 0,5 mm aufweisen. Die Grundfläche sollte dabei normal zur c- oder c'-Richtung ausgerichtet sein, da die experimentelle Anordnung nur ein Magnetfeld senkrecht zur Oberfläche erlaubt. Diese experimentellen Anforderungen führten dazu, dass nicht an einem größeren ausgerichteten Kristall (ausgerichtet in zweimal c'- und einmal c-Richtung wie in Kap. 5.9 beschrieben) gemessen werden konnte. Stattdessen wurden aus dem orientierten Einkristall entsprechende Probenstücken herausgeschnitten (siehe Abb. 5.8).

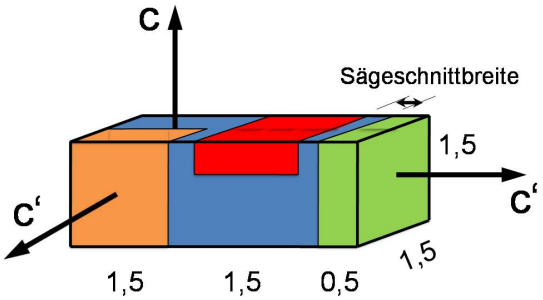

Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Separation der drei ausgerichteten Probenstücke (Grundfläche vom roten (orangen und grünen) Probenstück normal zur c-Richtung (c'-Richtung)) für die durchgeführten C_p-Messungen. Die Grundfläche der Probenstücke ist mit 1,5 x 1,5 mm und die Höhe mit 0,5 mm angenommen. Mit Hinzunahme der Schnittverluste ist somit ein Einkristall mit einer Größe von mind. 1,5 x 1,5 x 4 mm notwendig. Die Maße in der Darstellung sind in mm angegeben.

Für die gewählte Methode ist anfangs ein Einkristall mit einer Größe von mind. 1,5 x 1,5 x 4 mm notwendig, welcher in dieser Größe sehr schwer herzustellen ist. Für die C_p-Messungen wurde ein Einkristall verwendet, der von T. Nezu [8] und A. Prokofiev synthetisiert wurde. Es ist darauf hinzuweisen, dass das Probenmaterial sehr spröde ist und mit äußerster Vorsicht behandelt werden muss. In Abb. 5.9 sind als Beispiel zwei Probenstücke auf Millimeterpapier dargestellt. Im rechten Bild in Abb. 5.9 sieht man einen Bruch der Probe aufgrund der Sprödigkeit. Um weitere mechanische Belastung infolge der Bearbeitung zu vermeiden, wurden die Probenstücke nicht in quadratische Formen geschnitten.

Abbildung 5.9: Darstellung zweier Probenstücke (Ausrichtung Nummer 2 (links) und 3 (rechts)) auf Millimeterpapier für die C_p-Messung an der University of Johannesburg durch A.M. Strydom. Die Probe im rechten Bild ist im Laufe der Bearbeitung gebrochen. Die Grundfläche der Proben ist normal auf die c- oder c'-Richtung orientiert.

Messergebnisse

In Abb. 5.10 sind die Daten von C_p/T der C_p-Messung der drei Probenstücke (Ausrichtung Nr. 1 - 3) im Temperaturbereich von 1,9 bis 15 K dargestellt [34]. Darin sieht man ohne angelegtes Feld keine wesentlichen Unterschiede. Bei einem Magnetfeld von $B = 5$ T sieht man jedoch bei den Probenstücken 1 und 2 im Gegensatz zu Probenstück 3 einen Anstieg von C_p/T zu tieferen Temperaturen ab ca. 7 K. Dies bestätigt einerseits Anisotropie in den quasi-kubischen Raumrichtungen und führt auf die Zuordnung von c' zu den Ausrichtungen Nr.1 und 2 bzw. c zu Ausrichtung Nr. 3. Der Anstieg in c'-Richtung kann durch eine verringerte Energielücke infolge des angelegten Magnetfeldes verstanden werden. Dieser ist in c-Richtung nicht in dieser Form vorhanden, womit in dieser Richtung entweder diese Energielücke nicht existiert oder durch das Magnetfeld auf jeden Fall geringer beeinflusst wird. In Abb. 5.11 ist die relative Änderung von C_p im Magnetfeld (C_p (5T) - C_p (0T)) gegenüber C_p ohne Feld (C_p (0T)) dargestellt.

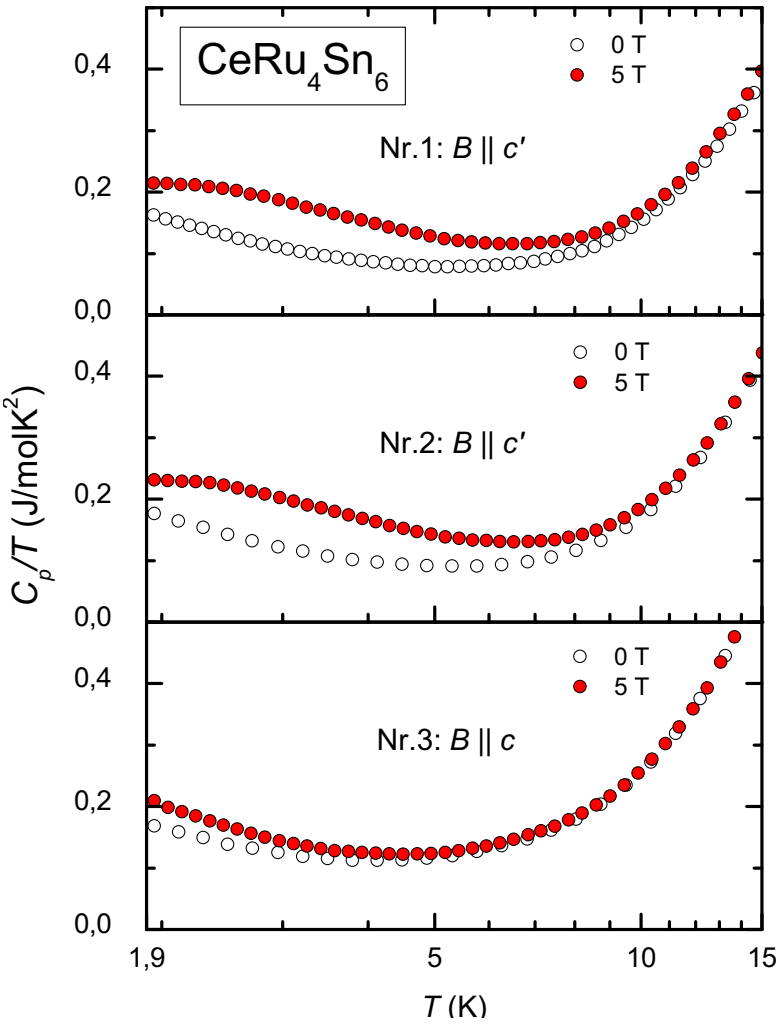

Abbildung 5.10: Diese Darstellung zeigt die spezifische Wärme C_p dividiert durch die Temperatur T der drei Probenstücke ohne Magnetfeld $B = 0$ T (weiß) und bei einem Magnetfeld von $B = 5$ T (rot) über der Temperatur T aufgetragen. Durch dasselbe Verhalten im Magnetfeld B kann man der Probe Nr.1 (oben) und 2 (Mitte) die c'- und Nr.3 (unten) die c-Orientierung zuordnen.

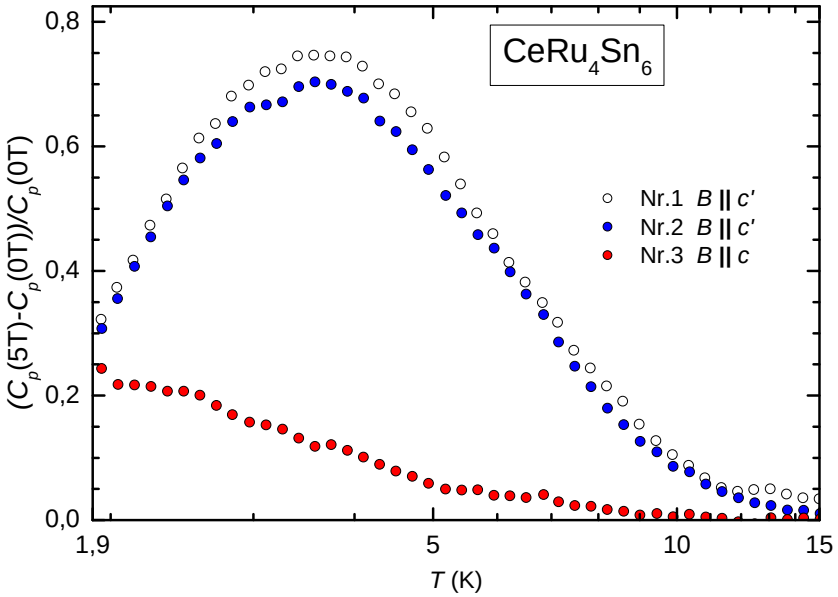

Abbildung 5.11: Relative Änderung der spezifischen Wärme infolge eines Magnetfeldes $B = 5$ T parallel zu den verschiedenen Ausrichtungen $(C_p(5\text{T})\text{-}C_p(0\text{T}))/C_p(0\text{T})$ über der Temperatur T aufgetragen. Der Unterschied zwischen $B||c$ und $B||c'$ ist klar ersichtlich.

5.5.2 Magnetisierung

Für die Messung der magnetischen Eigenschaften in den drei quasi-kubischen Raumrichtungen stand das in Abb. 5.12 dargestellte Probenstück (MProbe, $m = 23{,}92$ mg) zur Verfügung. Die Messungen wurden im SQUID-Magnetometer (sieh Kap. 3.5) durch G. Hilscher durchgeführt. Es wurden Magnetisierungsmessungen mit konstantem Magnetfeld (Temperatur variierend) und isotherme Magnetisierungsmessungen (Magnetfeld variierend) durchgeführt.

Abbildung 5.12: Darstellung der $CeRu_4Sn_6$-Probe (MProbe), mit der die magnetischen Messungen durchgeführt wurden. Die linke Abbildung zeigt die Probe am Goniometer und die rechte ein Foto des Einkristalls (ca. 2 x 1,5 mm Grundfläche und ca. 0,8 mm Höhe).

Die MProbe wurde zuerst in Richtung c oder c' orientiert und gemessen. Diese Messung wurde aufgrund eines technischen Defekts wiederholt. Die exakte Orientierung der Probe im Magnetfeld konnte im Gegensatz zur ersten Messung nicht wiederhergestellt werden. Eine Zuordnung der kristallographischen Richtungen kann, wie in Kap. 5.4 erwähnt, erst durch Messungen entlang der drei orthogonalen Richtungen getroffen werden. Die drei Ausrichtungen im Magnetfeld werden mit α, β und γ bezeichnet. Man erwartet, dass, wie bei den Messungen der spezifischen Wärme, zwei Orientierungen ein identes und eine Orientierung davon abweichendes Ergebnis liefern.
Abschließend wurde die Magnetisierung M auch entlang der tetragonalen a-Richtung gemessen.

Messergebnisse

In den Abb. 5.13 - 5.15 sind die Ergebnisse der Messungen der drei Orientierungen α ($B||\alpha$), β ($B||\beta$) und γ ($B||\gamma$) dargestellt. Zusätzlich wurde eine Messreihe für eine weitere Orientierung (Orientierung a, $B||a$) durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 5.16 zu sehen sind.
Die Abbildungen zeigen jeweils die Suszeptibilität χ und deren inverse χ^{-1} als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Magnetfeldern, sowie die isotherme Magnetisierung in Einheiten von μ_B/Ce als Funktion des angelegten Magnetfeldes.
Aus den Abb. 5.13 - 5.15 ist sofort erkennbar, dass die Ergebnisse der Orientierungen β und γ identisch sind. Daraus folgt, dass die Orientierung der Probe dieser beiden Messung entlang c' ($B||[110]$) war. Demzufolge ist die Messung mit Orientierung α jene mit $B||c$ ($B||[001]$).
Des Weitern decken die Messungen eine starke magnetische Anisotropie auf, welche schon aus den Daten der spezifischen Wärme vermutet wurde. Die temperaturabhängige Suszeptibilität entlang der c-Richtung ist um mehr als das Vierfache kleiner als jene für $B||c'$. Diese Beobachtung wird durch die Messdaten der isothermen Magnetisierung bestätigt. Das effektive magnetische Moment pro Ce-Atom verhält sich bei gegebenen Temperaturen und angelegten Feldern etwa wie $\frac{M^{||c'}}{M^{||c}} \approx 4$, wobei $M^{||c'}$ die Magnetisierung für $B||c'$ und $M^{||c}$ entsprechend $B||c$ ist. Das bedeutet, dass die c-Richtung in $CeRu_4Sn_6$ als „magnetisch harte“ und die c'-Richtung als „magnetische weiche“ Richtung angesehen werden kann. In der „magnetisch weichen“ Richtung lassen sich die Ce-Momente durch ein angelegtes Feld leicht ausrichten.
Damit ist auch die Abweichung zwischen den Messungen (Messung 1 und Messung 2 bei B = 0,1 T) der Orientierung α zu erklären. Eine leichte Abweichung der Ausrichtung entlang c führt im Magnetfeld zu einem zusätzlichen Beitrag der c'-Richtung zur Magnetisierung. In einem solchen Fall ist zu erwarten, dass die Fehlorientierung in c-Richtung zu einer erhöhten Magnetisierung führt. In diesem Sinne war der Kristall während Messung 1 wohl schlechter ausgerichtet als in der folgenden Messung 2.
Es sei noch zu erwähnen, dass ein Feld von 6 T nicht ausreichend ist, um zur Sättigungsma-

gnetisierung zu gelangen. Dies gilt sowohl für die c'-Richtung als auch für die c-Richtung. Die Messungen für $B||$a sind jenen von $B||c'$ (Orientierung β und γ) sehr ähnlich. Dies ist unter Berücksichtigung der vorhergehenden Diskussion nicht verwunderlich, da das Magnetfeld entlang der „magnetisch weichen“ Richtung angelegt wird.

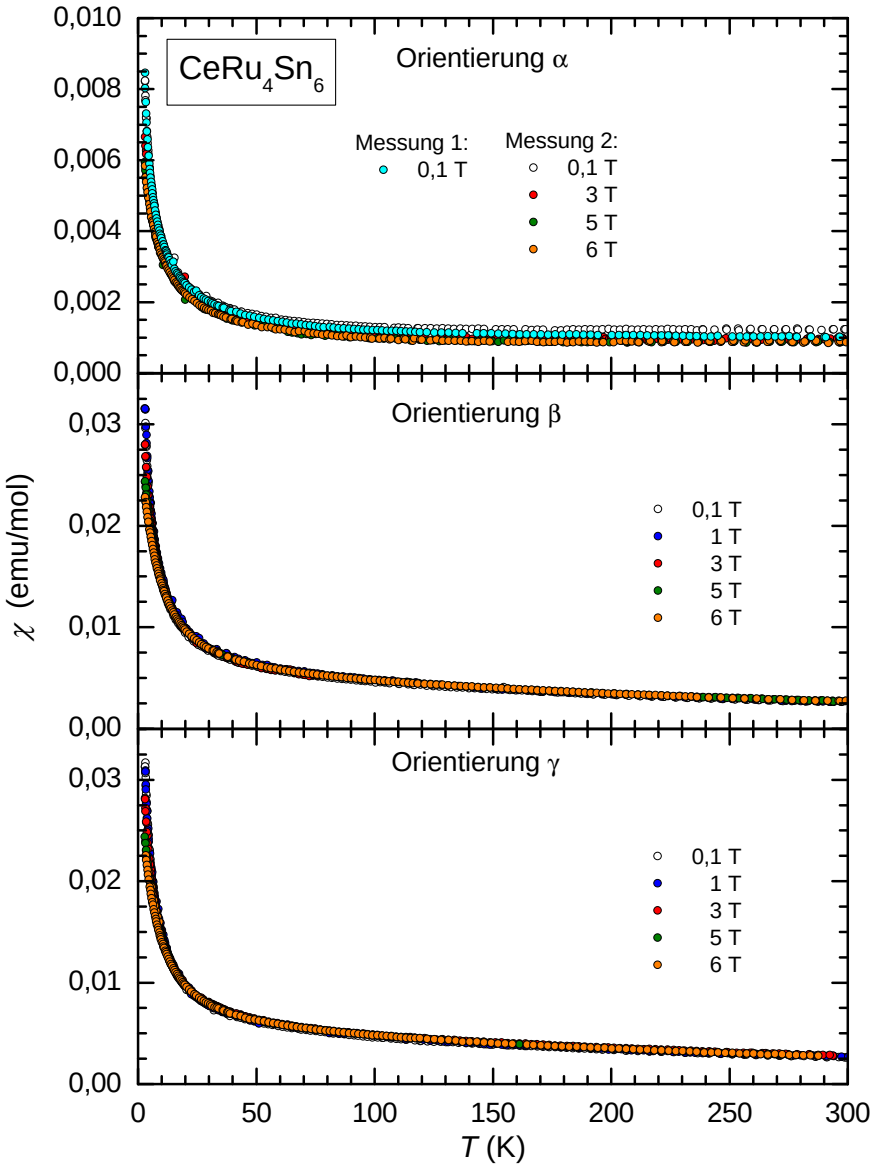

Abbildung 5.13: Diese Darstellung zeigt die Suszeptibilität χ in Abhängigkeit der Temperatur T der drei Orientierungen α, β und γ bei verschiedenen Magnetfeldern.

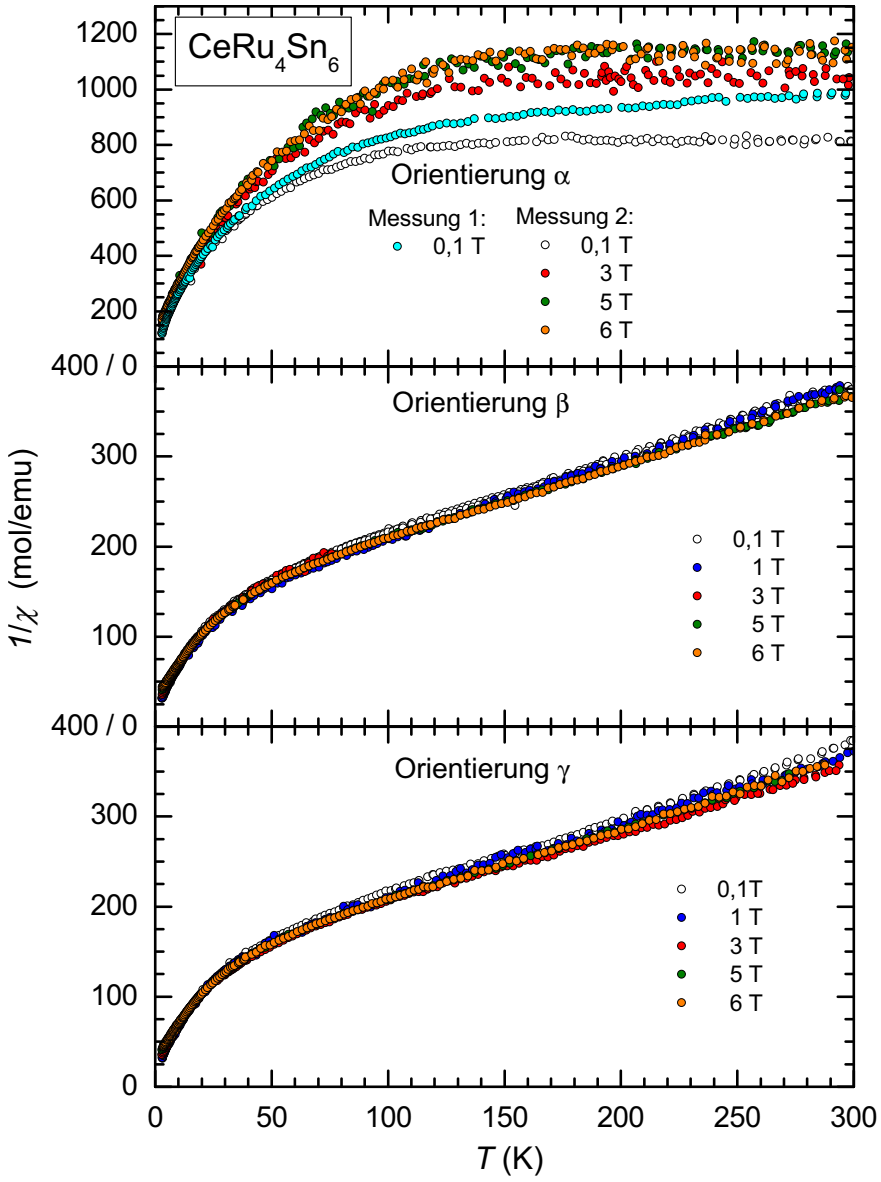

Abbildung 5.14: Diese Darstellung zeigt die inverse Suszeptibilität χ^{-1} in Abhängigkeit der Temperatur T der drei Orientierungen α, β und γ bei verschiedenen Magnetfeldern.

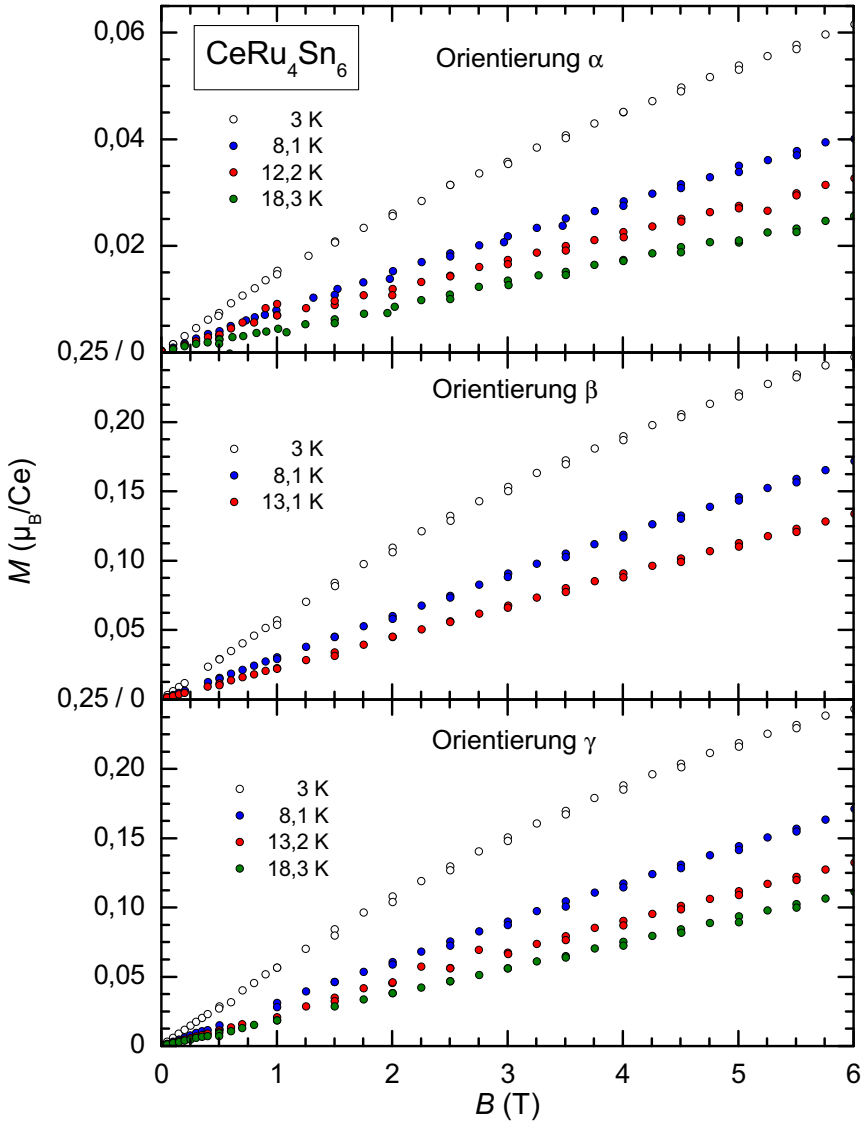

Abbildung 5.15: Diese Darstellung zeigt die Magnetisierung M in Abhängigkeit des Magnetfeldes B der drei Orientierungen α, β und γ bei verschiedenen Temperaturen.

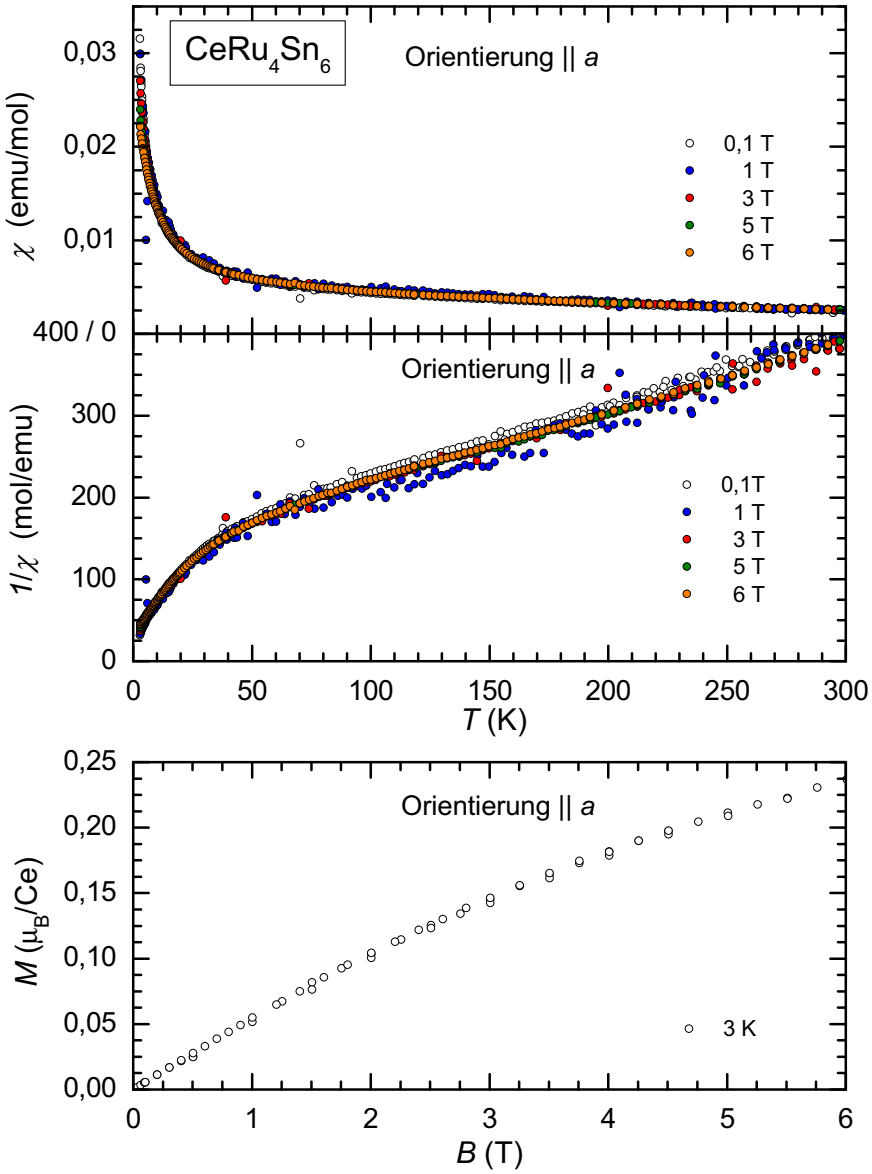

Abbildung 5.16: Die oberen Diagramme zeigen die Suszeptibilität χ und deren inverse χ^{-1} in Abhängigkeit der Temperatur T der Orientierung a ($B||a$) bei verschiedenen Magnetfeldern. Das untere Diagramm zeigt die Magnetisierung M in Abhängigkeit des Magnetfeldes B der Orientierung a bei verschiedenen Temperaturen.

Diskussion der Magnetisierungsmessungen

Eine Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften ist in den Abb. 5.17 und 5.18 dargestellt.
Abbildung 5.17 zeigt die inverse Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur für die drei unterschiedlichen Ausrichtungen ($B||c$, $B||c'$ und $B||a$). Die durchgezogene Linie stellt den jeweiligen Curie-Weiss-Fit (C-W-Fit) dar. Für $B||c'$ und $B||a$ erhält man entsprechend $\Theta^{||c'}$ = -139,6 K und $\Theta^{||a}$ = 141,3 K. Das effektive magnetische Moment ergibt sich zu $\mu_{eff}^{||c'} = \mu_{eff}^{||a}$ = 3,0 μ_B/Ce, welches höher als erwartet ist (Vergleich: freies Ce^{3+}-Ion: 2,54 μ_B). Die Beiträge der Leitungselektronen (χ_{Pauli}) und Kristallfeldeinflüsse wurden bei dem C-W-Fit nicht berücksichtigt.
Ein C-W-Fit für $B||c$ ist aufgrund des Verhaltens von χ im gemessenen Temperaturbereich nicht sinnvoll. Wegen dem geringen χ spielen möglicherweise diamagnetische Hintergrundbeiträge (z.B. Probenhalter) und eventuell Kristallfeldbeiträge eine entscheidende Rolle, weshalb kein linear mit der Temperatur steigender Bereich in den χ^{-1}-Daten beobachtet wurde.
Die aufgezeigte Anisotropie in der Magnetisierung ermöglicht aber eine Interpretation früherer Messergebnisse.
Abbildung 5.18 zeigt die inverse Suszeptibilität der Messungen an $CeRu_4Sn_6$ dieser Arbeit (Kreise), wobei B entlang der verschiedenen kristallographischen Richtungen angelegt wurde. Wie man erkennen kann, liegen die Daten von $B||c'$ und $B||a$ fast aufeinander. Das bedeutet, dass es in der tetragonalen aa-Ebene fast keine Anisotropie gibt.
Des Weiteren sind in Abb. 5.18 die Daten von T. Nezu [8] hinzugefügt (Sterne). Die Messwerte von $B||a$ stimmen sehr gut mit den Daten aus dieser Arbeit überein. Für $B||c$ (oder $B||c'$; in T. Nezu's Arbeit wird der Datensatz entlang c oder c' angegeben) weichen die Messwerte zwischen dieser und T. Nezu's Arbeit [8] jedoch ab.
Mit dem jetzigen Wissen kann man rückwirkend folgende Schlüsse ziehen. Die Messung von T. Nezu wurde quasi entlang $B||c$ durchgeführt. Der Zusatz „quasi“ soll darauf hindeuten, dass die Probe nicht perfekt mit $B||c$ eingebaut wurde. Deshalb wurde ein zusätzlicher Beitrag von $B||c'$ (oder $B||a$) gemessen, der die Suszeptibilität im Vergleich zur idealen Ausrichtung erhöht. Deswegen liegen die Messkurven (Messdaten $B||c$) dieser beiden Arbeiten nicht übereinander. Die veröffentlichten Messdaten des Polykristalls aus [35] (schwarze Linie) sind ebenfalls in der Abbildung eingefügt und stimmen hauptsächlich mit der Suszeptibilität der $B||c'$- und $B||a$-Messungen überein. Der Beitrag der Suszeptibilität von $B||c$ des Polykristalls ist zu gering und fällt vergleichsweise nicht ins Gewicht.

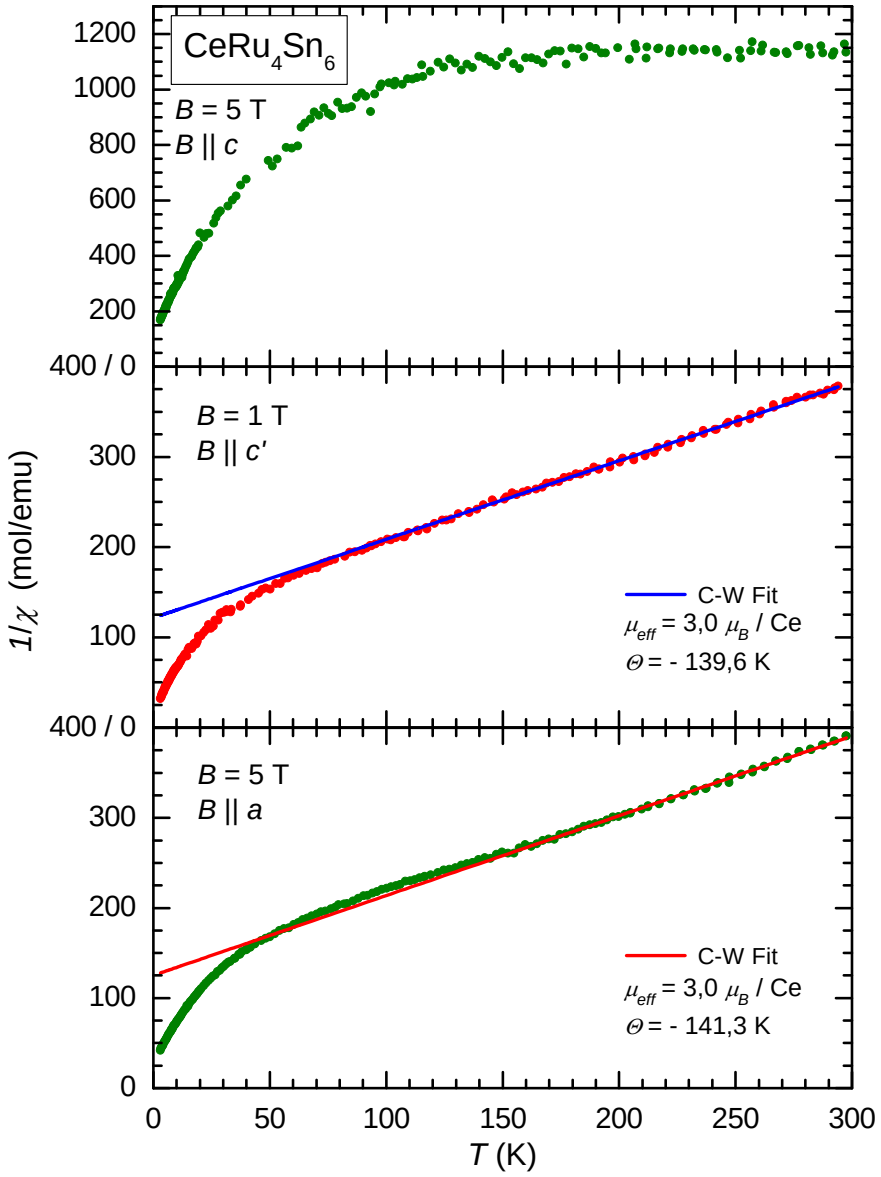

Abbildung 5.17: Die Darstellung zeigt die inverse Suszeptibilität χ^{-1} in Abhängigkeit der Temperatur T der Ausrichtungen $B||c$, $B||c'$ und $B||a$ bei verschiedenen Magnetfeldern. Des Weiteren sind der Curie-Weiss-Fit (C-W-Fit), das ermittelte effektive magnetische Moment μ_{eff} und die Weiss-Temperatur Θ angegeben.

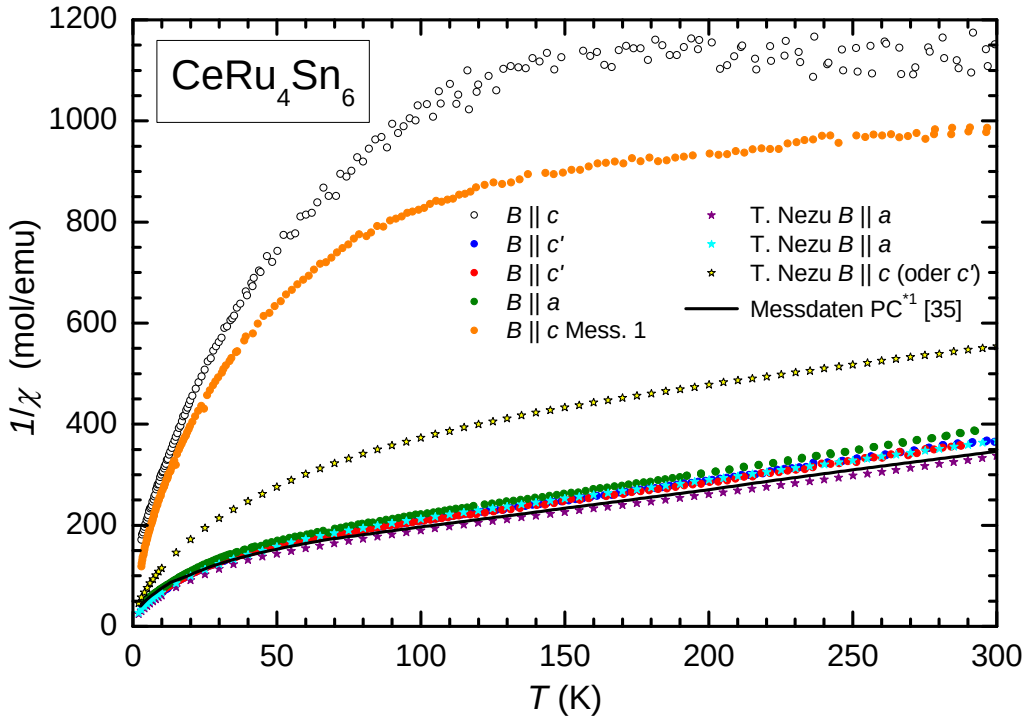

Abbildung 5.18: Die Darstellung zeigt die inverse Suszeptibilität χ^{-1} in Abhängigkeit der Temperatur T der Ausrichtungen $B||c$, $B||c'$ und $B||a$ bei verschiedenen Magnetfeldern. Die Daten von T.Nezu wurden aus [8] entnommen. ^{*1} PC = Polykristall.

5.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die spezifische Wärme und die Magnetisierung von $CeRu_4Sn_6$-Einkristallen wurden mittels Anlegen eines Magnetfeldes entlang den quasi-kubischen Raumrichtungen untersucht. Aufgrund der Gitterstruktur ist eine Ausrichtung der Einkristalle nicht trivial. Daher wurde die Ausrichtung mit der in Kap. 5.4 beschriebenen Methode durchgeführt. Beide physikalischen Eigenschaften zeigten anisotropes Verhalten in den quasi-kubischen Raumrichtungen.
Die spezifische Wärme zeigt bei Anlegen eines magnetischen Feldes $B = 5$ T entlang der quasi-kubischen Raumrichtungen anisotropes Verhalten (siehe Abb. 5.10 und 5.11). Die Anisotropie kann durch einen unterschiedlichen Einfluss des Magnetfeldes auf die Energielücken oder eine unterschiedliche Struktur der Zustandsdichte der Elektronen (fehlende Energielücke in einer Raumrichtung) in den untersuchten Raumrichtungen verstanden werden.
Die Magnetisierung von $CeRu_4Sn_6$ zeigt, dass die c-Richtung als einzige von den restlichen untersuchten Richtungen (c' und a) bedeutend abweicht (siehe Abb. 5.18). Die Messungen deuten auf einen möglichen Einfluss von Kristallfeldeffekten hin. Die Suszeptibilität zeigt jedoch in keiner untersuchten Richtung ein Maximum, welches z.B. an CeNiSn [36] und U_2Ru_2Sn [37] beobachtet wird. In einem Kondo-Isolator tritt das Maximum aufgrund thermischer Umbesetzung

in der elektronischen Zustandsdichte auf. Eine mögliche Erklärung für das fehlende Maximum ist, dass die Messung in c-Richtung von der tatsächlichen c-Orientierung im Bereich der möglichen Fehlertoleranz abweicht. Die Einflüsse der Magnetisierung der anderen Raumrichtungen könnten das Ergebnis der c-Richtung verschleiern.

Die Bestätigung der Anisotropie des $CeRu_4Sn_6$-Einkristalls in den quasi-kubischen Raumrichtungen steigert das Interesse zur weiteren Analyse dieser Verbindung. Vor allem der Einfluss des Kristallfeldes und Forschungen zur Ermittlung der Bandstrukturen könnten interessante Einblicke liefern und zum Verständnis der durch Hybridisierung hervorgerufenen Energielücken in stark korrelierten Elektronensystemen beitragen.

Literaturverzeichnis

[1] O. Suzuki, T. Horino, Y. Nemoto, T. Goto, A. Dönni, T. Komatsubara, and M. Ishikawa, Physica B 259-261, 334 (1999).

[2] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, Festkörperphysik, Oldenbourg.

[3] G. Hilscher, H. Michor, M. Reissner, Vorlesungsunterlagen Festkörper I, TU Wien (2007).

[4] S. Paschen, P. Mohn, Vorlesungsunterlagen Festkörper II, TU Wien (2007/08).

[5] Stephen Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press.

[6] S. Paschen, E. Bauer, Vorlesungsunterlagen Strongly Correlated Electron Systems, TU Wien (2008).

[7] J. Kondo, Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys, Progress of Theoretical Physics 32, 37-49 (1964).

[8] T. Nezu, Diplomarbeit, Herstellung und Charakterisierung von CeRu4Sn6-Einkristallen, TU Wien, (2008).

[9] E. Bauer, M. Rotter, World Scientific Review, Kapitel Magnetism of complex alloys: crystalline electric field effects.

[10] Universität Freiburg, http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Gif_bilder/Methoden_ac/bragg_vorlage_c.png.

[11] M. Mantler, P. Varga, Vorlesungsunterlagen Physikalische Analytik, TU Wien (2008).

[12] Universität Jena, http://www.physik.uni-jena.de/inst/xro/Lehre/ExphysikSS/.

[13] P. Riseborough, Advances in Physics 49, 3 (2000).

[14] K. Andres, J.E. Gräbner und H.R. Ott, Phys. Rev. Lett. 35, 1779 (1975).

[15] P. Schönenberg, Dissertation, Elektronischer Transport in Schwer-Fermion-Systemen, Universität Dortmund, (1993).

[16] Paschen et al., Phys. Rev. B 64 (2001) 214404.

[17] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. LoueÉrd und P. Scardie, J. Appl. Cryst. 32, 36-50 (1999).

[18] T. Holubar, Dissertation, 3-Achsen SQUID-Magnetometrie, TU Wien, (1995).

[19] N. Takeda, J. Kitagawa und M. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 387 (1995).

[20] S. Paschen, in *Thermoelectrics Handbook* (ed. D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, 2006), Chap. 15 (Thermoelectric aspects of strongly correlated electron systems).

[21] A.V. Gribanov, Y.D. Seropegin und O. J. Bodak, J. Alloys Compd. 204, L9 (1994).

[22] P. Deen et al., submitted to Phys. Rev. B (2009).

[23] A.M. Strydom, A. Pikul, F. Steglich and S. Paschen, J. Phys.: Conf. Series 51, 239 (2006).

[24] S. Paschen, S. Laumann, A. Prokofiev, A. M. Strydom, P. P. Deen, J. R. Stewart, K. Neumaier, A. Goukassov und J.-M. Mignot, Physica B 403, 1306 (2008).

[25] S. Paschen, M. Müller, J. Custers, M. Kriegisch, A. Prokofiev, G. Hilscher, W. Steiner, A. Pikul, F. Steglich und A.M. Strydom, J. Magn. Magn. Mater. 316, 90 (2007).

[26] H. Winkler, S. Laumann, J. Custers, A. Prokofiev und S. Paschen, Daten präsentiert auf QNCP Konferenz, Dresden, Deutschland (2009).

[27] A. Prokofiev, J. Custers, M. Kriegisch, S. Laumann, M. Müller, H. Sassik, R. Svagera, M. Waas, K. Neumaier, A.M. Strydom und S. Paschen, Phys. Rev. B 80, 235107 (2009).

[28] A.M. Strydom, J. Alloys Compd. 480, 150 (2009).

[29] A. C. Hewson, The Kondo Problem to Heavy Fermions (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).

[30] T. Hashiguchi, N. Takeda, J. Kitagawa, N. Wada, S. Takayanagi, M. Ishikawa und N. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 667 (2000).

[31] T. Watanabe, T. Yamaguchi, Y. Nemoto, T. Goto, N. Takeda, O. Suzuki, H. Kitazawa, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310, 280-282 (2007).

[32] R.Pöttgen, R.-d.Hoffmann, E.V.Sampathkumaran, I.Das, B.D.Mosel, R. Müllermann; Crystal Structure, Specific Heat and 119Sn Mössbauer Spectroskopiy of CeRu4Sn6: A Ternary Stannide with Condensed Distorted RuSn6 Octahedra 1997.

[33] G. Venturini, B. Chafik El Idrissi, J. Marêché und B. Malaman, Mater. Res. Bull. 25, 1541 (1990).

[34] S. Paschen, H. Winkler, T. Nezu, M. Kriegisch, J. Custers, A. Prokofiev und A. Strydom, Daten präsentiert auf der ICM09 Konferenz, Karlsruhe, Deutschland (2009).

[35] I. Das and E. V. Sampathkumaran, Phys. Rev. B 46, 4250 (1992).

[36] T. Takabata, F. Teshima, H. Fuji, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, Y. Yamaguchi und I. Sakurai, Phys. Rev. B 41, 9706 (1990).

[37] V. M. Tran, S. Paschen, A. Rabis, N. Senthikumaran, M. Bänitz, F. Steglich, P. de V. du Plesis und A.M. Strydom, Phys. Rev. B 67, 075111 (2003).

Anhang A

FullProf-Datei (*.pcr)

Die folgende pcr-Datei wurde für alle Fits der Intensitäten der Röntgenpulverdiffraktrometriemessungen als Ausgangsdatei verwendet. Die Elementmengen wurden für jede Probe adaptiert und die Hinzunahme von weiteren Parametern wurde nach der Vorgehensweise, die im Programm-Manual angegeben ist, durchgeführt.

```
COMM Created with Diamond (www.crystalimpact.com)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      3.820
! Files => DAT-file: HWMessung Probe3 24h,  PCR-file: re3pd20si6fest
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
   0  12   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
   0   0   1   0   2   0   4   0   0   1   0   1   1   0   0   0   0
!
! lambda1 Lambda2   Ratio  Bkpos   Wdt    Cthm    muR  AsyLim  Rpolarz ->Patt\# 1
 1.540598 1.544426 0.5000 25.000 20.0000 0.9100 0.0000  40.00    0.0000
!
!NCY  Eps  R\_at  R\_an  R\_pr  R\_gl   Thmin       Step       Thmax    PSD    Sent0
 66  0.01  1.00  1.00  1.00  1.00      10.0000   0.020000    80.0000   0.000   0.000
!
!
      3   !Number of refined parameters
!
!  Zero    Code    SyCos    Code   SySin    Code  Lambda     Code MORE ->Patt\# 1
  0.00000    0.0  0.00000    0.0  0.00000    0.0 0.000000    0.00   0
!   Background coefficients/codes  for Pattern\#  1
  165.87     -231.37      559.19     -783.75      456.12     -90.230
      21.000      31.000      41.000      51.000      61.000      71.000
!-------------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   1  ==> Current R\_Bragg for Pattern\#  1:     5.41
!-------------------------------------------------------------------------------
```

```
Created with Diamond (www.crystalimpact.com)
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth        ATZ    Nvk Npr More
   7   0   0 0.0 0.0 1.0   0   0   0   0   0      10107.960   0   5   0
!
F m -3 m                 <--Space group symbol
!Atom   Typ       X         Y         Z     Biso       Occ     In Fin N\_t Spc /Codes
Ce1    Ce      0.00000  0.00000  0.00000  0.00000   0.01389   0   0   0    0
0.00     0.00     0.00     0.00      0.00
Ce2    Ce      0.25000  0.25000  0.25000  0.00000   0.02778   0   0   0    0
0.00     0.00     0.00     0.00      0.00
La1    La      0.00000  0.00000  0.00000  0.00000   0.00694   0   0   0    0
0.00     0.00     0.00     0.00      0.00
La2    La      0.25000  0.25000  0.25000  0.00000   0.01389   0   0   0    0
0.00     0.00     0.00     0.00      0.00
Pd1    Pd      0.38390  0.38390  0.38390  0.00000   0.16667   0   0   0    0
0.00     0.00     0.00     0.00      0.00
Pd2    Pd      0.00000  0.17630  0.17630  0.00000   0.25000   0   0   0    0
0.00     0.00     0.00     0.00      0.00
Si1    Si      0.26360  0.00000  0.00000  0.00000   0.12500   0   0   0    0
0.00     0.00     0.00     0.00      0.00
!-------> Profile Parameters for Pattern \#  1
!  Scale        Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3   Strain-Model
 0.50361E-05   0.00000    0.00000  0.00000   0.00000   0.00000       0
    11.00000    0.000      0.000    0.000     0.000     0.000
!     U          V          W           X          Y        GauSiz   LorSiz Size-Model
 0.083571  -0.025645   0.011530   0.004954   0.000000   0.000000   0.000000    0
     0.000     0.000       0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!     a          b          c        alpha      beta       gamma      \#Cell Info
  12.28391835  12.28391835  12.28391835  90.000000  90.000000  90.000000
    21.00000       21.00000       21.00000   0.00000    0.00000    0.00000
!  Pref1    Pref2      Asy1     Asy2     Asy3     Asy4
  0.00000  0.00000   0.00000   0.00000  0.00000  0.00000
   0.000    0.000     0.000     0.000    0.000    0.000
!  2Th1/TOF1    2Th2/TOF2  Pattern \# 1
      10.000      80.000       1
```

Anhang B

Übersicht der durchgeführten Messungen

Nachfolgend ist in Tabelle B.1 eine Übersicht der durchgeführten Messungen mit den jeweiligen Proben dargestellt.

Tabelle B.1: Übersicht der durchgeführten Messungen an den $RE_3Pd_{20}Si_6$-Proben. Das „–"-Zeichen steht für nicht durchgeführte Messungen. [*1] von 0,4 bis 2 K vorläufige Ergebnisse des PPMS des Festkörperinstituts der TU Wien (Messung mit Eichprobe nicht durchgeführt, der überlappende Bereich (2 - 18 K) mit den Messungen in Johannesburg zeigt jedoch zufriedenstellende Messergebnisse).

Verbindung	Probennr.	elektr. Widerstand	Magnetisierung	spez. Wärme
$Ce_2LuPd_{20}Si_6$	1	2 - 350 K	2 - 300 K	2 - 300 K
$CeLu_2Pd_{20}Si_6$	2	2 - 350 K	2 - 300 K	2 - 300 K
$Ce_2LaPd_{20}Si_6$	3	2 - 350 K	2 - 300 K	0,4[*1] - 300 K
$CeLa_2Pd_{20}Si_6$	4	2 - 350 K	2 - 300 K	2 - 300 K
$Ce_{2,33}La_{0,67}Pd_{20}Si_6$	5	2 - 350 K	–	–
$Ce_{2,67}La_{0,33}Pd_{20}Si_6$	6	2 - 350 K	2 - 350 K	–