



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Untersuchung der Kondo-Wechselwirkung in Cer 3d-Metall Siliciden

ausgeführt am

Institut für Festkörperphysik

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Herwig Michor

durch

Martin Hadwig

Bruckhaufner Hauptstrasse 2

A-1210 Wien

Wien, am 7. April 2015

1. Kurzfassung

Vielteilchenwechselwirkungen von Elektronen wie der Kondo-Effekt sind ein wichtiges Gebiet der Festkörperphysik, das auch hinsichtlich technologischer Anwendungen an Bedeutung zunimmt, da Kondo-Wechselwirkungen unter anderem zu ausgeprägten thermoelektrischen Effekten führen. In der vorliegenden Arbeit werden Kondo-Wechselwirkungen und deren Wechselspiel mit itinerantem Magnetismus untersucht. Als Materialklasse wurden hierfür intermetallische Selten-Erd-Verbindungen vom Strukturtyp RT_9X_4 (mit R ...Selten-Erd Element, T ...Übergangsmetall, X ...Element der dritten und vierten Hauptgruppe) ausgewählt. Diese Verbindungen erlauben eine Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften durch Variation ihrer Zusammensetzung. Drei polykristalline Mischkristallserien $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$, $CeNi_{9-x}Cu_xSi_4$ und $CeCo_{13-x}Si_x$ wurden durch ein induktives Schmelzverfahren präpariert und durch Röntgen-Pulver-Diffraktometrie sowie Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse charakterisiert. Die Untersuchung der Wechselwirkungen wurde anhand Wärmekapazitäts-, Magnetisierungs- und Transportmessungen mit besonderem Augenmerk auf thermoelektrische Eigenschaften durchgeführt. Ausgehend von der ternären Verbindung $CeNi_9Si_4$, deren Kondo-Verhalten gut mit dem Coqblin-Schrieffer-Modell beschrieben wird, wurde durch verschiedene Substitutionen die Veränderung des Kondo-Verhaltens untersucht. Bei der Mischkristallreihe $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ wurde bei einer magnetischen Verdünnung, ein Wechselspiel von inkohärentem und kohärentem Streuverhalten beobachtet. Die Variation der d-Elektronenzahl in $CeNi_{9-x}Cu_xSi_4$ zeigte eine Reduktion der charakteristischen Kondo-Energie durch Ni/Cu-Substitution. Zwei unterschiedliche Wechselwirkungsbeiträge konnten in der Mischkristallreihe $CeCo_{13-x}Si_x$ durch Co/Si-Substitution festgestellt werden. Ausgehend vom paramagnetischen $CeCo_9Si_4$, das zwischenvalentes Verhalten der Ce-4f Elektronen zeigt, wird bei Si-Anreicherung ein paramagnetischen Grundzustand erhalten, wohingegen bei Co-Anreicherung eine Überlagerung eines ferromagnetischen Grundzustandes der 3d-Elektronen mit zwischenvalentem Verhalten der 4f-Zustände beobachtet wird.

2. Abstract

Many particle interactions of electrons as e.g. the Kondo effect are key topics in solid state physics with growing importance with respect to technical applications since Kondo correlations provoke, among others, pronounced thermoelectric effects. In this work Kondo interactions and their interaction with itinerant magnetism is investigated. Rare earth intermetallic compounds with structure-type RT_9X_4 (with R ... rare earth element, T ... transition metal, X ... element of the third and fourth main group) were selected for this study. Through variation of their composition a tuning of the physical properties is achieved. Three polycrystalline solid solution series $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$, $CeNi_{9-x}Cu_xSi_4$ and $CeCo_{13-x}Si_x$ were prepared via inductive melting and characterised with x-ray powder diffraction and electron micro-probe analysis. For the investigation of electronic interactions measurements of the heat capacity, magnetisation and transport properties with a detailed view on thermoelectric features were performed. Starting from the ternary compound $CeNi_9Si_4$ where the Kondo behaviour is well described by the Coqblin-Schrieffer model, the effect of various substitutions was investigated. Magnetic dilution in the polycrystalline solid solution series $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ reveals an interplay of coherent and incoherent scattering mechanisms. The variation of the number of d-electrons in $CeNi_{9-x}Cu_xSi_4$ via Ni/Cu substitution results in a reduction of the characteristic Kondo energy. Two different interaction mechanisms were observed in $CeCo_{13-x}Si_x$ upon Co/Si substitution. Starting from $CeCo_9Si_4$ which shows intermediate valence behavior of the Ce-4f electrons, a paramagnetic ground state is preserved when increasing the Si content, while on the other hand a surplus of Co provokes a ferromagnetic ground state of the 3d electrons in co-existence with intermediate valence behaviour of the 4f-state.

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzfassung	I
2. Abstract	II
3. Einleitung	1
4. Theoretische Grundlagen	2
4.1. Magnetismus lokaler und itineranter Momente	2
4.1.1. Paramagnetismus lokalisierter Momente	2
4.1.2. Leitungsbandmagnetismus	4
4.2. Kondo-Effekt	6
4.2.1. Kondo-Gitter	6
4.2.2. Landau Fermi Flüssigkeit	7
4.3. Thermodynamische Potentiale	8
4.3.1. Zustandsgrößen	9
4.3.2. Antwortfunktionen	10
4.4. Spezifische Wärme	11
4.5. Elektrischer Widerstand	13
4.6. Thermoelektrizität	15
5. Experimentelle Methoden	17
5.1. Probenpräparation	17
5.1.1. Schmelzvorgang	17
5.1.2. Wärmenachbehandlung	17
5.2. Röntgendiffraktion und Elektronenmikroskopie	19
5.2.1. Röntgendiffraktometrie	19
5.2.2. Elektronenmikroskopie	20
5.3. Magnetisierung	20
5.4. Spezifische Wärme	21
5.5. Elektrischer Widerstand	21
5.6. Thermokraft	22
6. Gemeinsame Struktureigenschaften	23
7. $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ Ergebnisse und Diskussion	24
7.1. Kristallographische Ergebnisse	24
7.2. Ergebnisse der Widerstandsmessungen	26
7.3. Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen	28
7.4. Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen	31
7.5. Ergebnisse der Thermokraftmessungen	33

7.6. Zusammenfassung	35
8. CeNi_{9-x}Cu_xSi₄ Ergebnisse und Diskussion	36
8.1. Mikrosondenmessungen und Röntgendiffraktion	36
8.2. Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen	40
8.3. Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen	41
8.4. Ergebnisse der Transportmessungen	42
8.5. Zusammenfassung	44
9. CeCo_{13-x}Si_x Ergebnisse und Diskussion	45
9.1. Phasenanalyse und Ergebnisse der Röntgendiffraktion	45
9.2. Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen	48
9.3. Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen	49
9.4. Ergebnisse der Transportmessungen	51
9.5. Zusammenfassung	53
10. Zusammenfassung	54
A. Ce_{1-x}La_xNi₉Si₄ Weitere Ergebnisse der Messungen	55
B. CeCo_{13-x}Si_x Weitere Ergebnisse der Messungen	60
C. CeNi_{9-x}Cu_xSi₄ Weitere Ergebnisse der Messungen	61
D. Probenübersicht	63
E. Danksagung	64
F. Literaturverzeichnis	68

3. Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften der Seltenen Erden in intermetallischen Verbindungen sind durch eine Reihe von technologisch wichtigen Anwendungen, ein aktuelles Gebiet der Grundlagenforschung. Seltene Erden sind durch ihre ungepaarten und stark lokalisierten f-Elektronen charakterisiert. Diese führen einerseits zu stark lokalisierten magnetischen Momenten und andererseits zu einer sehr schwachen direkten Wechselwirkung untereinander. Im Gegensatz zu den Seltenen Erden haben die d-Elektronen der Übergangsmetalle eine große räumliche Ausdehnung, die zu einer Überlappung der benachbarten d-Orbitale führt. Werden die Seltenen Erden Cer oder Ytterbium in ein solches System mit stark delokalisierten d-Leitungselektronen eingebaut, kommt es zu einer Reihe von möglichen Wechselwirkungen. Ein besonderes Verhalten wurden erstmals im Jahr 1964 von Kondo mit dem nach ihm benannten Kondo-Modell bzw. der Kondo-Wechselwirkung beschrieben. Für ein besseres Verständnis der direkten und indirekten Austauschwechselwirkung werden vorwiegend Systeme betrachtet, bei der eine der beiden Wechselwirkungen sehr klein ist und daher vernachlässigt werden kann. Hierfür ist der Atomabstand der Seltenen Erden und Übergangsmetalle zueinander, von entscheidender Bedeutung. Die vorliegende Arbeit widmet sich der grundlegenden Betrachtung der verschiedenen Wechselwirkungen der ternären Cer-basierten 1-9-4 Mischkristallreihen $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$, $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ und $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$.

Jede der drei Mischkristallreihen wirft eine interessante individuelle Fragestellung auf.

- Welchen Einfluss hat eine magnetische Verdünnung? In der Mischkristallserie $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ wird das magnetische Ce durch das unmagnetische La substituiert.
- Welchen Einfluss hat die Substitution der Übergangsmetalle untereinander? In der Mischkristallserie $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ wird Ni durch Cu substituiert, d.h. es wird die d-Elektronenzahl erhöht und damit das d-Band befüllt.
- Wie wirkt sich die Substitution eines p-Elements mit einem Übergangsmetall aus? In der Mischkristallserie $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ wird das Si-Untergitter durch Co substituiert und umgekehrt.

Die folgende Arbeit befasst sich mit der Präparation, der Charakterisierung und der Wechselwirkungen der Mischkristallserien. Zu deren Bestimmung werden Messungen von elektrischem Widerstand, spezifischer Wärme, Magnetisierung und Thermokraft herangezogen und im Vergleich mit bereits publizierten Daten gleicher bzw. ähnlicher Systeme diskutiert.

4. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden kurz die wichtigsten Grundlagen, die als Basis dieser Diplomarbeit dienen, aus folgenden Lehrbüchern [1], [2], [3], [4], [5] und Quellen [6], [7], [8], [9], [10], [11] zusammengefasst. Die verschiedenen möglichen Wechselwirkungen der quasi-freien Valenzelektronen der Seltenen Erden bestimmen viele wichtige Eigenschaften eines Festkörpers. Für das Verständnis dieser Festkörperphysik sind daher Theorien, die das Verhalten der Elektronen beschreiben von großer Bedeutung. Begonnen wird mit einer kurzen Diskussion des Magnetismus in Metallen, die im Anschluss zu einer Charakterisierung der Wechselwirkungen in intermetallischen Cer Verbindungen im Rahmen des Kondo-Modells führt. Diese Charakterisierung wird in Bezug auf die besondere Rolle des Cer, in den Cer basierten 3d-Metall Siliciden geführt. Danach folgt ein kurzer Exkurs über die thermodynamischen Potenziale, um im Anschluss die Messgrößen spezifische Wärme, elektrischer Widerstand und Thermokraft, mit den dazugehörigen theoretischen Modellen zusammenzufassen.

4.1. Magnetismus lokaler und itineranter Momente

Der Ursprung des Magnetismus der Stoffe liegt im magnetischen Dipol-Moment der einzelnen Atome, genauer dem Spin der Elektronen und deren Bahndrehimpulse.

4.1.1. Paramagnetismus lokalisierter Momente

Paramagnetische Stoffe mit lokalisierten Valenzelektronen (Atome mit nur teilweise gefüllten Schalen) besitzen permanente ungeordnete magnetische Momente, die in einem äußeren Magnetfeld ausgerichtet werden können. Die Drehimpulsquantenzahlen S , L und J ergeben sich nach den Hund'schen Regeln. Ein Atom mit einer Gesamtdrehimpulsquantenzahl $J = |L + S|$ bzw. $J = |L - S|$ der teilweise gefüllten Schalen hat beim Anlegen eines Magnetfeldes $2J+1$ entartete Energieniveaus. Für die Magnetisierung von N Atomen in einem Volumen V gilt [2]:

$$M = \frac{N}{V} g \mu_B J B_J(x) \quad (4.1)$$

mit x

4. Theoretische Grundlagen

$$x = \frac{g\mu_B JH}{k_B T} \quad (4.2)$$

dem Lande-Faktor g

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.3)$$

und der Brillouin-Funktion $B_J(x)$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (4.4)$$

mit der Voraussetzung $\mu_B H \ll k_B T$ kann die Brillouin-Funktion zu

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x + O(x^3) \quad (4.5)$$

angenähert werden.

Mit dieser Näherung kann die paramagnetische Suszeptibilität gebundener Elektronen ohne magnetischer Austauschkopplung mit Gleichung 4.5 durch das Curie-Gesetz beschrieben werden:

$$\chi(T) = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \Rightarrow \chi(T) = \frac{N \mu_0 \mu_{eff}^2}{V 3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (4.6)$$

wobei C die Curie-Konstante darstellt:

$$C = \frac{N \mu_0 \mu_{eff}^2}{V 3k_B}. \quad (4.7)$$

Im Fall von Paramagnetismus lokaler magnetischer Momente mit Austauschkopplung der Molekularfeldnäherung, der Kondowechselwirkung, gilt für hohe Temperaturen $T_K \ll T$ mit dem Curie-Weiss Gesetz eine modifizierte Temperaturabhängigkeit:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (4.8)$$

Die paramagnetische Curie-Temperatur Θ ist ein Maß für die Stärke der Kopplung der magnetischen Momente bzw. für die Kondo-Temperatur des Systems.

Selten Erd Momente Die chemischen Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems werden als Lanthanoide oder Seltene Erden genannt. Die identische $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ Elektronenkonfigurationen der Seltenen Erden unterscheiden sich nur durch die Anzahl der

4. Theoretische Grundlagen

Elektronen in der 4f Unterschale. Die chemischen Eigenschaften, welche auf Ihren Valenzelektronen beruhen (Sie liegen energetisch sehr dicht beieinander), sind daher fast identisch. Die nur teilweise gefüllte und stark lokalisierte 4f-Schale trägt ein magnetisches Moment. Das Auffüllen der 4f-Schale führt zuerst zu einem Anwachsen der Spins von $S = 0$ für La bis auf $S = 7/2$ bei Gd (zur Hälfte gefüllte 4f-Schale) und anschließend in 1/2 Schritten zu einer Abnahme auf $S = 0$ bei Lu. Bahndrehimpuls L und Spin S koppeln bei den leichten Selten-Erdmetallen (La bis Eu) im Grundzustand ($J = L - S$) antiparallel und bei den schweren Seltenen Erdmetallen (Gd bis Lu) addieren sie sich ($J = L + S$) (Russel-Saunders-Kopplung). Aus Suszeptibilitätsmessungen folgt, dass die effektiven magnetischen Momente in der paramagnetischen Phase der Seltenen Erden (mit Ausnahme von Eu und Yb) sehr guter Näherung mit den berechneten Werten für 3^+ -Ionen übereinstimmen. Daraus kann man folgern, dass die 5d- und 6s-Valenzelektronen in den Metallen nicht an den Atomen lokalisiert bleiben, sondern sich als Leitungselektronen quasi-frei durch den Kristall bewegen [6]. Hervorgerufen durch die Abschirmung der 4f-Schale durch die weiter außen gelegenen 5s und 5p Elektronen. Es ist daher sinnvoll, die Seltenen Erden als ein Gitter von 3^+ -Ionen mit stark lokalisierten Momenten zu betrachten, welche in einem „See“ von Leitungselektronen schwimmen. Die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Elektronen ist stark lokalisiert und die maximale radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt bei $r=0.26\text{Å}$ [12]. Der Radius der 4f-Schale beträgt ca. 0.35Å , der interatomare Abstand in den Metallen liegt bei ca. 3.5Å . Aus diesem Grund ist die Austauschkonstante für den direkten f-f-Austausch, die durch das Überlappen der 4f-Wellenfunktion bestimmt wird, vernachlässigbar. Von entscheidender Bedeutung für den Magnetismus der Seltenen Erden ist die Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den lokalisierten 4f-Elektronen (RKKY-Wechselwirkung). Für die theoretische Beschreibung von Schwer-Fermionen-Systemen der Ce-Verbindungen bedeutet das, dass der $4f^1$ Grundzustand durch den Gesamtdrehimpuls $J=5/2$ charakterisiert ist wobei das nächst höhere Energieniveau mit $J=7/2$ weit darüber liegt. Folgende drei zueinander in Konkurrenz stehende Effekte der magnetischen Korrelationen bei den Cer-basierten Schwer-Fermionen-Systemen sind für die Vielzahl der unterschiedlichen Grundzustände verantwortlich.

- **Direkte Austauschwechselwirkung** zwischen lokalisierten 4f-Elektronen und Leitungselektronen (Kondo-Wechselwirkung).
- **Indirekte Austauschwechselwirkung** zwischen lokalisierten 4f-Elektronen, die zu einer weitreichenden magnetischen Ordnung führt (RKKY-Wechselwirkung).
- **Kristallfeldeffekte** verursacht durch die umgebenden Liganden des Cer-Atoms.

4.1.2. Leitungsbandmagnetismus

Die Leitungselektronen in Metallen können nur teilweise zum Paramagnetismus beitragen, da eine Ausrichtung aller Elektronenspins im Magnetfeld aufgrund des Pauli-Verbots energetisch ungünstig ist. Nur ein kleiner Anteil der Elektronen kann im Magnetfeld ausgerichtet werden. Unter Berücksichtigung der Fermi-Dirac Verteilung und der Zustandsdichte kann die Suszeptibilität freier Leitungselektronen unter der Voraussetzung $k_B T \ll E_F$,

4. Theoretische Grundlagen

angegeben werden:

$$\chi_{Pauli} = \mu_B^2 \mu_0 N(E_F). \quad (4.9)$$

In Metallen gibt es zusätzlich einen von der Zustandsdichte an der Fermi-Kante abhängigen Diamagnetismus der Leitungselektronen, der in der Regel aber vom paramagnetischen Spinbeitrag der Leitungselektronen überkompensiert wird:

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3}\chi_{Pauli} = -\frac{1}{3}\mu_B^2 \mu_0 N(E_F). \quad (4.10)$$

Für die Gesamtsuszeptibilität eines freien Fermi-Gases gilt:

$$\chi_{gesamt} = \chi_{Pauli} + \chi_{Landau} = \frac{2}{3}\mu_B^2 \mu_0 N(E_F). \quad (4.11)$$

Die magnetischen Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle werden im Festkörper fast ausschließlich durch ihre d-Valenzelektronen bestimmt. Im Gegensatz zu den 4f- haben die 3d-Wellenfunktionen eine große räumliche Ausdehnung mit der Folge, dass die Orbitale benachbarter Atome überlappen. Es bilden sich 3d Bänder. Die Elektronen, welche die magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle bestimmen, sind delokalisiert. Die 3d-Schale ist starken lokalen elektrischen Feldern durch benachbarte Ionen, den sogenannten Kristallfeldern, ausgesetzt. Anders als bei den 4f-Metallen führt dies zur Auslöschung des Bahndrehimpulses. Die Zustände lassen sich nicht mehr durch den Gesamtdrehimpulsoperator J beschreiben. Im Kristall ist der Bahndrehimpuls L keine Konstante der Bewegung mehr und die L_z Komponente ergibt gemittelt Null. Dieser Effekt wird als „Löschung des Bahndrehimpulses“ bezeichnet. Mit dem „Stoner Modell des itineranten Ferromagnetismus“, kann das magnetische Spinmoment eines Festkörpers beschrieben werden. Die Austauschwechselwirkung führt zu einer Aufspaltung des 3d-Bandes in Spin \uparrow und Spin \downarrow Bänder. In ferromagnetischen Metallen ist das sogenannte Majoritätsband (Spin \downarrow) gegenüber dem Minoritätsband (Spin \uparrow) auf einem relativ verschobenen (niedrigeren) Energieniveau. Eine spontane Aufspaltung des 3d-Bandes in zwei Teilbänder mit Spin up und down erfolgt dann, wenn der Energiegewinn durch die Austauschwechselwirkung I den Aufwand an kinetischer Energie zur Umbesetzung der Teilbänder übersteigt. Dies wird durch eine hohe Zustandsdichte $N(E_F)$ der Elektronen an der Fermikante begünstigt. In diesem Fall genügt eine kleine Änderung der kinetischen Energien, um eine Vielzahl von Elektronen umzubesetzen. Das Stoner Kriterium teilt Übergangsmetalle und deren Verbindungen in zwei Gruppen auf:

- Pauli-Paramagnete, für die gilt: $I \cdot N(E_F) < 1$
- Itinerante Band-Ferromagnete, für die gilt: $I \cdot N(E_F) > 1$

Bei den 3d-Übergangsmetallen Fe, Ni und Co ist das Stoner-Kriterium erfüllt. Unterhalb einer kritischen Temperatur kommt es zu einer spontanen Ausrichtung der magnetischen

Momente. Es handelt sich um Ferromagnete mit paralleler Ausrichtung der magnetischen Momente. Selbst wenn das Stoner-Kriterium wie z.B. bei Pd nicht erfüllt ist, führen die elektronischen Wechselwirkungen zu einer leichteren Magnetisierbarkeit des Materials. Diese sogenannte Stoner-Verstärkung der Suszeptibilität, wird mit dem Faktor $1/(1 - I \cdot N(E_F))$ berücksichtigt.

4.2. Kondo-Effekt

Der Kondo-Effekt [13] beschreibt das anomale Verhalten des elektrischen Widerstands in Metallen mit magnetischen Störstellen. Bei tiefen Temperaturen wird bei hochleitfähigen Metallen, die eine geringe Menge magnetischer Verunreinigungen aufweisen, ein Minimum des elektrischen Widerstandes und damit eine Abweichung vom normalen Temperaturverhalten beobachtet. 1964 konnte Kondo durch Störungsrechnung höherer Ordnung zeigen, dass es einen $-\ln(T/T_K)$ proportionalen Beitrag zum elektrischen Widerstand bei tiefen Temperaturen gibt. Die Ursache für den nach ihm benannten Kondo-Effekt ist eine Streuung der Leitungselektronen an den magnetischen Momenten einer Verunreinigung im nichtmagnetischen Wirtsgitter innerhalb des Metalls. Der Heisenberg Operator in Gleichung 4.2 beschreibt mit dem Austauschintegral J die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Spins $\vec{\sigma}$ der Leitungselektronen und den Spins \vec{S} der Verunreinigungen. Für Kondosysteme ist dieses Austauschintegral negativ da nur eine Kopplung antiparalleler Spins zu einer Energieabsenkung führt:

$$H = -2J(\vec{r})\vec{\sigma}\vec{S}. \quad (4.12)$$

Der Ursprung solcher Streuprozesse liegt zunächst in der Wechselwirkung des Spins eines Leitungselektrons mit einem lokalisierten magnetischen Moment mit umgekehrtem Spin, wodurch die Spins des Bandelektrons und des lokalisierten Moments „umklappen“ und damit austauschen. Danach tritt das lokalisierte Moment in gleicher Weise mit einem zweiten Leitungselektron in Wechselwirkung, wodurch es wieder seinen ursprünglichen Spin erhält. Auf diese Weise bleibt nach diesem kombinierten Streuprozess der Spin des lokalisierten Moments unverändert, während die beiden Leitungselektronen ihren Spin ausgetauscht haben [6]. Durch diese Spin-Flip-Prozesse entsteht eine spinpolarisierte Wolke (die sogenannte Kondo-Wolke) aus Leitungselektronen, die das lokalisierte Moment abschirmt. Im Gegensatz zur Berechnung von Kondo, die eine logarithmische Divergenz des Widerstandes vorhersagt, zeigt das Experiment jedoch eine Sättigung des Widerstandes für Temperaturen $T \ll T_K$. Erst mit Hilfe des Bethe Ansatz konnte von Tsvelick und Wiegmann die exakte Lösung des Kondoproblems über den gesamten Temperaturbereich beschrieben werden [14].

4.2.1. Kondo-Gitter

Kommt es durch lokale magnetische Momente in einem Kristallgitter zu einer regelmäßigen Überlappung von Kondo-Wolken (Bloch-artiger Zustand), so spricht man von einem Kondo-Gitter. Voraussetzung für die Ausbildung eines Kondo-Gitters sind miteinander nicht wechselwirkende lokalisierte Momente die eine schwache Hybridisierung

4. Theoretische Grundlagen

mit den Leitungsbandelektronen zeigen. Diese lokale Wechselwirkung muss stärker sein als die indirekte RKKY-Austauschwechselwirkung, sodass ein paramagnetischer Kondo-Gittergrundzustand ermöglicht wird. Diese schwache Hybridisierung wird hauptsächlich bei Cer und Ytterbium beobachtet. Bei den 3d-Elementen, die durch die große räumliche Ausdehnung der 3d-Orbitale überlappen kommt es in der Regel zu keiner Ausbildung eines Kondogitters. Unter der Voraussetzung, dass keine magnetische Ordnung durch indirekte Wechselwirkungen auftritt, ist es möglich ein Kondo-Gitter aus 4f-Elementen zu erhalten. Die Elektronenwolken, die die magnetischen Momente umgeben und diese abschirmen, besitzen jedoch eine deutlich größere Ausdehnung. Dadurch können diese Wolken unterhalb einer sogenannten Kohärenztemperatur T_{coh} überlappen und wechselwirken (bei hohen Temperaturen dominiert die Streuung der Elektronen an den Phononen). Unterhalb einer charakteristischen Temperatur ist aufgrund der Spin-Wechselwirkung die Streuung der Elektronen an den magnetischen Atomen stärker. Durch die periodische Anordnung können diese überlappenden Wolken ein eigenes schmales Energieband mit sehr großen effektiven Quasiteilchenmassen bilden. Es entstehen mit Bloch-Wellen vergleichbare Zustände mit kohärenter Streuung. Dies führt zu einer Abnahme des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen mit einem proportionalen Verhalten von T^2 .

Für unterschiedliche theoretische oder phänomenologische Zugänge wurde die Kondotemperatur unterschiedlich definiert. Daher wird das Konzept der Kondotemperatur T_K durch weitere charakteristische Temperaturen T^* erweitert. Zwischen T_K und T^* gibt es bis heute keine exakt definierten Zusammenhänge.

4.2.2. Landau Fermi Flüssigkeit

Schwer Fermionen Systeme können im einfachsten Fall als eine periodische Anordnung wechselwirkungsfreier magnetischer Ionen (u.a. Vernachlässigung der Kristallfeldaufspaltungen, Coulomb-Wechselwirkung, ...) in einem Elektronengas beschrieben werden, dem Sommerfeld-Modell des freien Elektronengases. Landau hat das Modell des freien Elektronengases um eine quantitative Beschreibung der Vielteilchen-Wechselwirkungen erweitert, zur sogenannten Fermi-Flüssigkeit. Die quantenmechanischen Zustände der freien Elektronen und deren Wechselwirkungen, können von sogenannten Quasiteilchen übernommen werden. In der Form einer eins zu eins Korrespondenz zwischen Quasiteilchen und freien Elektronen werden alle Wechselwirkungen nur mit einer erhöhten effektiven Masse m_e berücksichtigt. Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Modells ist das Konzept der adiabatischen Kontinuität, die besagt, dass die Streuzeit der Quasiteilchen untereinander lang genug sein muss, damit die Eigenzustände des nichtwechselwirkenden Systems kontinuierlich in Eigenzustände des wechselwirkenden Systems übergehen können. Das ist nahe der Fermi-Fläche für $T \rightarrow 0$ gegeben, da die Streuzeiten hier divergieren. Bei höheren Temperaturen bzw. weiter von der Fermifläche entfernt, wächst die Streurrate mit T^2 und die Quasiteilchen zerfallen bereits bevor die Wechselwirkung übernommen wurde. Das Landau-Modell der Fermi-Flüssigkeit ist daher nur bei tiefen Temperaturen und für niederenergetische Anregungen gültig. Mit Hilfe dieser Theorie ist es daher möglich, das Verhalten stark korrelierter Elektronensysteme bei tiefen Temperaturen nur anhand der effektiven Masse m_e , quantitativ zu beschreiben. Viele Selten-Erdverbindungen weisen oberhalb einer charakteristischen Temperatur T_{coh} lokale magnetischer Momente auf und können

4. Theoretische Grundlagen

daher unterhalb von T_{coh} mit Hilfe der effektiven Masse m_e , der Fermi Flüssigkeitstheorie gut beschrieben werden.

Das Wilson Verhältnis

Wenn das 4f-Niveau sehr nahe an der Fermi-Energie E_F liegt, kommt es bei tiefen Temperaturen zwischen den Leitungsbandelektronen und 4f-Elektronen zu einer leichten Hybridisierung. Das führt zu einer starken Erhöhung der Zustandsdichte der Fermi-Energie und damit zu einer Erhöhung des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme. Im Modell der freien Elektronen gilt für den Sommerfeldkoeffizienten eine Proportionalität zu $\gamma \propto m_e$ und die erhöhte Zustandsdichte wird in Form einer erhöhten effektiven Masse beschrieben. Bei den Schwer Fermionensystemen sind die spezifische Wärme C/T und die magnetische Suszeptibilität χ bei tiefen Temperaturen nahezu temperaturunabhängig. Dieser Zusammenhang wird über das dimensionslose Wilson-Verhältnis [15] ausgedrückt:

$$R_W = \frac{\chi_0}{\gamma} \frac{\pi^2 k_B^2}{\mu_0 \mu_{eff}^2}. \quad (4.13)$$

Für magnetische Schwer-Fermionen-Systeme mit einem teilgefüllten d-Band ist $R_W \approx 1$ und für nichtmagnetische Systeme mit einem gefüllten d-Band ist $R_W \approx 0.56 - 0.75$ [16].

4.3. Thermodynamische Potentiale

In der klassischen Mechanik lässt sich der Zustand eines mikroskopischen Teilchens durch die Schrödinger Gleichung beschreiben. Bei zwischenmolekularen Wechselwirkungen von makroskopischen Systemen mit einer großen Teilchenzahl $N \approx 10^{23}$, stößt die klassische Mechanik an ihre Grenzen. Eine Bestimmung von Ort und Impuls aller einzelnen Teilchen ist nicht mehr möglich. Aus diesem Grund führt man in der Thermodynamik eine statistische Beschreibung eines Systems anhand von makroskopischen Parametern ein, die konsistent mit der mikroskopischen physikalischen Gesetzen ist. Die rein phänomenologischen und makroskopischen Betrachtungsweise der Thermodynamik, liefert für eine unendliche Anzahl an Teilchen exakte physikalische Beschreibungen. Dabei geht die exakte mikroskopische Information von Ort und Impuls eines einzelnen Teilchens verloren. Die eingeführten makroskopischen Parameter sind statistische Mittelwerte, deren Amplitude der Fluktuationen in der Größenordnung $\approx \frac{1}{\sqrt{N}}$ unterworfen sind. Die klassische Mechanik sowie die Thermodynamik, beschreiben dieselben Phänomene und müssen daher miteinander zusammen hängen. Diese Verknüpfung findet über das sogenannte „thermodynamischen Potential“ statt. Thermodynamische Potentiale sind Zustandsfunktionen, die das Gleichgewicht thermodynamischer Systemen mit Hilfe einiger weniger makroskopischer Parameter beschreiben. Wie der Name sagt, hängen diese Potentiale nur von dem durch diese Parameter definierten Zustand ab, aber nicht davon, auf welchem Weg dieser erreicht wurde. Jedes der thermodynamischen Potentiale ist eine Funktion eines bestimmten Satzes von unabhängigen Variablen, bzw. entspricht umgekehrt jeder Wahl von manipulierbaren makroskopischen Parametern ein bestimmtes thermodynamisches Potential.

4. Theoretische Grundlagen

extensive Größe	intensive Größe
Volumen V	Druck p
Entropie S	Temperatur T
Teilchenzahl N	chemisches Potential μ
Magnetisierung \vec{M}	Magnetfeld \vec{H}
elektrische Ladung q	elektrostatistisches Potential Φ

Tabelle 4.1.: Zueinander konjugierte extensive und intensive Zustandsgrößen

4.3.1. Zustandsgrößen

Für eine geeignete Definition der Zustandsgrößen ist eine genaue Festlegung der Wechselwirkung eines Systems mit seiner Umgebung nötig. Thermodynamische Systeme werden in drei verschiedene Gruppen unterteilt [5]:

- **isolierte Systeme:** Das System ist in sich geschlossen und wechselwirkt nicht mit seiner Umgebung. Die makroskopischen Parameter Energie E als auch die Teilchenzahl N bleiben konstant. Die einzige Zustandsgröße für so ein System ist das Volumen V .
- **geschlossene Systeme:** Nur ein Energieaustausch ist erlaubt. Die Zahl der Teilchen bleibt konstant. Wenn ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, lässt sich ein von der Temperatur und der Umgebung des Systems abhängiger Mittelwert der Energie $\langle E \rangle$ angeben. Die Zustandsgrößen sind hier Volumen V , Temperatur T und Teilchenzahl N .
- **offene Systeme:** Teilchen und Energieaustausch sind möglich. Bei einem Gleichgewichtszustand können die Mittelwerte für Energie $\langle E \rangle$ und die Teilchenzahl $\langle N \rangle$ angegeben werden. Eine Charakterisierung offener Systeme erfolgt über die Temperatur T und des chemischen Potentials μ .

Die bereits erwähnten Größen zur Beschreibung der Systeme können in zwei Gruppen unterteilt werden:

- **extensive Größen:** Additive Größen die proportional zur Menge an Materie und somit abhängig von der Systemgröße sind.
- **intensive Größen:** Sind unabhängig von der Systemgröße.

Extensive und intensive Größen bilden zueinander konjugierte Paare, die in Tabelle 4.1 aufgelistet sind. Bei der Änderung eines äußeren Parameters wird am bzw. vom System Arbeit δW verrichtet und eine Wärmemenge δQ abgegeben bzw. aufgenommen.

- **Die innere Energie U :** Die innere Energie besteht aus der thermischen Energie - beruhend auf der ungerichteten Bewegung der Moleküle (Kinetische Energie, Rota-

4. Theoretische Grundlagen

tionsenergie, Schwingungsenergie), der chemischen Bindungsenergie und der Potentiellen Energie der Atomkerne. Hinzu kommen Wechselwirkungen mit elektrischen und magnetischen Dipolen. Sie nimmt ungefähr proportional zur Temperatur des Systems zu und ist am absoluten Nullpunkt gleich der Nullpunktenergie.

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (4.14)$$

- **Die Enthalpie H:** Ist ein Maß für die Energie eines thermodynamischen Systems. Die Enthalpie ist die Legendre-Transformierte der inneren Energie bezüglich des Volumens.

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (4.15)$$

- **Die freie Energie F:** Ist die Energie, die man benötigt, um ein System zu generieren, das bei definierter Temperatur T im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht.

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (4.16)$$

- **Die freie Enthalpie bzw. das Gibbs Potential G:** Ist die Legendre-Transformation der Enthalpie nach der Entropie und dient zur Beschreibung offener Systeme.

$$dG = -SdT + pdV + \mu dN \quad (4.17)$$

- **Das großkanonische Potential J:** Wird für irreversible Prozesse offener Systeme verwendet.

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (4.18)$$

4.3.2. Antwortfunktionen

Thermodynamische Antwortfunktionen beschreiben die Änderung eines Systems bei Veränderung einer Zustandsgröße. Sie sind die zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren natürlichen Variablen. Diese Größen sind experimentell gut zugänglich. Einige wesentliche Antwortfunktionen [2] sind:

- Wärmekapazität bei konstantem Volumen V (c_v) bzw. Druck P (c_p)

4. Theoretische Grundlagen

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad \text{bzw.} \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (4.19)$$

Für magnetische Systeme können die Antwortfunktionen wie folgt angegeben werden:

- Volumsausdehnung bei konstantem Druck P (α_p)

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) \quad (4.20)$$

- isotherme (χ_T) bzw. adiabatische (χ_S) Suszeptibilität

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H_m} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H_m^2} \right)_T \quad \text{bzw.} \quad \chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H_m} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial H_m^2} \right)_S \quad (4.21)$$

Auf die für diese Diplomarbeit wichtigsten thermischen und magnetischen Antwortfunktionen wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

4.4. Spezifische Wärme

Die in 4.20 definierte spezifische Wärme beschreibt das Energieaufnahmevermögen eines Körpers in Abhängigkeit der Temperatur. Unmittelbar aus dem temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärme folgt die thermodynamische Grundgröße Entropie. Im Experiment wird der Zusammenhang zwischen der aufgenommenen Wärmemenge eines Stoffes ΔQ und der damit verbundenen Temperaturerhöhung ΔT gemessen,

$$\Delta Q = C_x \cdot \Delta T = m_c \cdot \Delta T \Rightarrow C_x = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T}. \quad (4.22)$$

Die spezifische Wärme C eines Festkörpers ist die Summe mehrerer Beiträge. Der Wärmekapazitäten der Elektronen C_{el} , Phononen C_{ph} , der Kerne C_{nuc} und dem magnetischen Beitrag C_{magn} des betrachteten Systems:

$$C = C_{el} + C_{ph} + C_{magn} + C_{nuc}. \quad (4.23)$$

Für eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Beiträge sei auf Literatur zu Grundlagen der Festkörperphysik verwiesen

4. Theoretische Grundlagen

Die spezifische Wärme c_p einfacher Metalle kann bei tiefen Temperaturen für $T \rightarrow 0$ mit:

$$c_p = \gamma T + \beta T^3 + \frac{\delta}{T^2}, \quad (4.24)$$

nach Weickert [17] gut beschrieben werden. Wobei der erste Term mit der Sommerfeldkonstante γ den elektronischen, der zweite den phononischen und der dritte eine Näherung des nuklearen Anteils an der spezifischen Wärme beschreibt.

Beiträge der Leitungsbandelektronen

Für die spezifische Wärme des freien Elektronengases gilt vereinfacht:

$$C_{el} = \frac{\partial E}{\partial T} = \int (E - E_F) N_E \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE, \quad (4.25)$$

mit der Zustandsdichte N_E für das freie Elektronengas und der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E, T)$. Für Temperaturen weit unter der Fermitemperatur ($T_F = E_F/k_B$) ändert sich die Verteilungsfunktion f nur in einem kleinen Intervall um E_F , sodass die Zustandsdichte näherungsweise konstant und gleich $N(E_F)$ ist. Zieht man $N(E) \approx N(E_F)$ vor das Integral und wertet dieses aus, ergibt sich ein linearer Zusammenhang für Temperaturen weit unter der Fermitemperatur:

$$C_{el} = \gamma T. \quad (4.26)$$

γ ist die sogenannte Sommerfeldkonstante. Für ein Mol ist die Sommerfeldkonstante:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F). \quad (4.27)$$

Um die Abweichungen der Bandstruktur in Metallen von der des freien Elektronengases zu berücksichtigen, muss die Elektronenmasse m in Gleichung 4.27 durch eine effektive Masse m_e der Elektronen am Fermineiveau ersetzt werden. Durch Vielteilchen-Wechselwirkungen (Elektron-Elektron, Elektron-Phonon) tritt noch eine zusätzliche Vergrößerung von γ auf, die durch den enhancement factor $1 + \lambda$ ausgedrückt wird. Dabei ist γ_e der Wert der Sommerfeldkonstante ohne Wechselwirkungen, die mit einer effektiven Masse m_e erhalten wird [8]:

$$\gamma = \gamma_b(1 + \lambda) \quad (4.28)$$

oder

$$m = m_e(1 + \lambda). \quad (4.29)$$

Bei Messungen wird die Sommerfeldkonstante durch eine lineare Extrapolation der Graphen für $T=0$, in den C_p/T versus T^2 -Diagrammen bestimmt.

4.5. Elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand ist eine temperaturabhängige Transportgröße die aus der Streuung der Leitungselektronen an verschiedenen Streuzentren folgt. Da die einzelnen Streuprozesse unter bestimmten Voraussetzungen unabhängig von einander angenommen werden können, kann der Gesamtwiderstand gemäß der Matthiessenschen Regel:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{e-e} + \rho_{magn}(T), \quad (4.30)$$

als Summe der einzelnen Beiträge beschrieben werden. Diese Beiträge sind der temperaturabhängige Restwiderstand ρ_0 , der durch Streuung an Phononen gegebene Widerstand ρ_{ph} , der Elektron-Elektron Streubeitrag ρ_{e-e} der die Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt und dem magnetischen Beitrag ρ_{magn} , wenn magnetische Momente im Festkörper als Streuzentren fungieren.

Der Restwiderstand ρ_0 ist temperaturunabhängig und wird durch Streuung der Leitungselektronen an Verunreinigungen und Gitterfehlstellen durch Fremdatome verursacht. Der Restwiderstand ist von der Probenqualität abhängig und mit dem Restwiderstandsverhältnis (Residual Resistance Ratio),

$$RRR \equiv \frac{\rho_{293K}}{\rho_{4.2K}}, \quad (4.31)$$

kann auf die Reinheit einer Probe geschlossen werden. Je größer das Verhältnis, desto weniger Störstellen weist das Material auf. Weiters folgt der Restwiderstand von Legierungen im einfachsten Fall der so genannten Nordheim-Regel:

$$\rho_0 = \rho_0 + c \cdot (x(1-x)). \quad (4.32)$$

Diese beschreibt das proportionale Verhalten für die Konzentrationsänderung in Verbindungen. Mit x für die Konzentration einer der beiden Elemente und der Konstanten c .

Der Beitrag der Elektron-Phononwechselwirkung zum elektrischen Widerstand kann mit dem sogenannten Bloch-Grüneisen Gesetz beschrieben werden. Dabei wird im Debye-Modell der optische Zweig der Dispersionsrelation vernachlässigt und nur ein isotropes Phononensystem, in einer Kontinuumsnäherung betrachtet:

$$\rho_{ph}(T) = 4\Re\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}, \quad (4.33)$$

mit der Debye Temperatur Θ_D , $z = (\hbar\Omega)/(k_B T)$ und der temperaturunabhängigen Konstanten \Re die proportional zur Größe der Elektron-Phonon Wechselwirkung ist.

Bei sehr niedrigen und sehr hohen Temperaturen vereinfacht sich Gleichung 4.33 zu

4. Theoretische Grundlagen

$$\rho_{ph}(T) \propto \begin{cases} T^5 & T \ll \Theta_D \\ T & T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (4.34)$$

Für den Elektron-Elektron Streubeitrag ρ_{e-e} wurde von Landau und Pomeranchuk [18] für tiefe Temperaturen folgender Zusammenhang gefunden:

$$\rho_{e-e} = A \cdot T^2. \quad (4.35)$$

Kadowaki und Woods [19] zeigten, dass für Übergangsmetalle und Schwer Fermionensysteme das empirische Verhältnis von Widerstand und spezifischer Wärme für die jeweilige Verbindung annähernd konstant ist. Die Verknüpfung des Koeffizienten A mit dem Sommerfeldkoeffizienten γ wird als Kadowaki-Woods-Verhältnis bezeichnet, wobei empirisch

$$R_{KW} = \frac{A}{\gamma^2} \approx 10^{-5} \mu\Omega K^2 mol^2 J^{-2}, \quad (4.36)$$

festgestellt wurde. Der vom Material abhängige Parameter A bewegt sich bei einfachen Metallen im Bereich von einigen $f\Omega/K^2$ während er bei Schwer-Fermionen-Systeme durch die vergrößerte effektive Masse der Ladungsträger, sich im Bereich von $n\Omega/K^2$ befindet [20]. Ein solches T^2 Verhalten ist charakteristisch für ein System mit Fermi-Flüssigkeitsverhalten.

Wenn nur paramagnetische Zustände betrachtet werden (ohne Kristallfeldaufspaltung und ohne diverse zusätzliche Wechselwirkungen) kann der magnetische Beitrag für den elektrischen Widerstand ρ_{magn} als temperaturunabhängige Konstante nach Gleichung 4.37 angegeben werden:

$$\rho_{magn} = \frac{3\pi N m_e}{2\hbar e^2 E_F} |\Gamma|^2 (g-1)^2 J(J+1), \quad (4.37)$$

mit N der Dichte der magnetischen Momente, der Fermi-Energie E_F und der Kopplungskonstanten Γ für die Austauschwechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und den lokalisierten Momenten. Dem Lande-Faktor g und dem de Gennes-Faktor $(g-1)^2 J(J+1)$ mit dem Gesamtdrehimpuls J .

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einschließlich des Kondo-Effekts kann nach Kondo [13] mit folgender Näherung beschrieben werden:

$$\rho_T = \rho_0 + AT^2 + C \ln \frac{\mu}{T} + BT^5, \quad (4.38)$$

mit A dem Koeffizienten für den Fermi-Flüssigkeitsterm, B dem Koeffizienten der Phononenstreuung, C dem Vorfaktor für den inkohärenten Streubeitrag und μ der charakteristischen Energie.

4.6. Thermoelektrizität

Als Seebeck-Effekt bezeichnet man das Entstehen einer elektrischen Spannung in einem elektrischen Leiter bei Anlegen eines Temperaturgradienten. Die Elektronen an den beiden Enden des Gradienten haben aufgrund verschiedener thermischer Anregungen unterschiedliche mittlere Energien. Kalte und warme Elektronen diffundieren unterschiedlich schnell durch den Leiter. Die von der energieabhängige Streurrate der Elektronen verursacht einen Netto-Elektronenstrom. Abhängig davon, ob die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit höherer Energie größer oder kleiner als die der Elektronen mit niedriger Energie ist, ist der resultierende Netto-Elektronenstrom dem Temperaturgradienten entgegen oder gleich gerichtet. [21]

Die Thermokraft (Thermoelektrische Kraft oder Seebeckkoeffizient) ist als Proportionalitätsfaktor S zwischen dem Temperaturgradienten ΔT und der im stationären Gleichgewicht resultierenden Thermospannung U definiert:

$$U = S \cdot \Delta T. \quad (4.39)$$

Der Seebeckkoeffizient S eines Metalls ist die Summe mehrerer Beiträge: dem durch die Elektronenbewegung verursachten Elektronenbeitrag S_e , dem durch Diffusion resultierenden Phononenbeitrag S_{ph} und dem durch die Wechselwirkung von Elektronen mit Magnonen hervorgerufenen Magnondrag S_{mag} , [6].

$$S = S_e + S_{ph} + S_{mag}. \quad (4.40)$$

Im Gegensatz zum elektrischen Widerstand ρ kann die Matthiessensche Regel in Gleichung 4.30 für den Seebeckkoeffizienten S nicht angewendet werden. Der Phononenbeitrag bzw. der Phononengradient verursacht aufgrund der Diffusion der Phononen einen Netto-Strom von Phononen entgegen dem Temperaturgradienten. Diese führt durch die Wechselwirkung von Phononen mit Elektronen zu einem weiteren Elektronenstrom, dem sogenannten Phonondrag. Dieser fließt entgegen dem Temperaturgradienten und verursacht den Beitrag zum Seebeckkoeffizienten S_{ph} . Der Magnondrag S_{mag} ergibt sich äquivalent zum Beitrag S_{ph} durch die Wechselwirkung der Elektronen mit Magnonen. In der Regel sind die drag-Effekte sehr gering (Effekte zweiter Ordnung) und können vernachlässigt werden. Daher kann folgende Näherung getroffen werden:

$$S \approx S_e. \quad (4.41)$$

Mit Hilfe der linearisierten Boltzmann-Gleichung kann der elektronische Teil der Thermokraft S_e mit Gleichung 4.42 ausgedrückt werden:

4. Theoretische Grundlagen

$$S_e = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln(N(\epsilon))}{\partial \epsilon} \right)_{E_F}. \quad (4.42)$$

Schwer-Fermionen-Systeme haben aufgrund der Kondowechselwirkung eine stark erhöhte Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Wie bei gewöhnlichen Metallen setzt sich die elektronische Thermokraft aus den Diffusionsanteilen, hervorgerufen durch Ladungsträger der Orbitale, zusammen. Im Fall von Schwer-Fermionen-Systemen durch eine Überlagerung der d-Orbitale mit einem Elektronendiffusionsbeitrag S_d und einem zusätzlichen Beitrag S_f der stark lokalisierten f-Orbitale:

$$S_e = S_d + S_f. \quad (4.43)$$

Da die S_d -Beiträge in der Regel um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als jene der S_f -Beiträge sind, kann näherungsweise folgende Annahme getroffen werden:

$$S_e \approx S_f. \quad (4.44)$$

Mit Hilfe mehrerer phänomenologischer Modelle kann der S_f -Beitrag der Thermokraft beschrieben werden. Für weitere Erläuterungen sei auf die Publikationen von Koterlyn [22], Freimuth [23] und Kowalczyk [24] verwiesen.

Ähnlich der Matthiessenschen Regel kann der elektronische Anteil der Thermokraft S_e bei mittleren und höheren Temperaturen als Summe der verschiedenen Streubeiträge ($S_{e,0}$ Elektron-Defekt, $S_{e,e}$ Elektron-Elektron, $S_{e,ph}$ Elektron-Phonon, $S_{e,mag}$ Elektron-Magnon) mit der Kohler-Regel,

$$S_e W_e = S_{e,0} W_{e,0} + S_{e,e} W_{e,e} + S_{e,ph} W_{e,ph} + S_{e,mag} W_{e,mag}, \quad (4.45)$$

beschrieben werden. Mit W_e dem thermischen Widerstandsbeitrag der Elektronen. Mit einer Näherung nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz [25], kann Gleichung 4.45 über die einzelnen Widerstandsbeiträge ausgedrückt werden:

$$S_e \rho = S_{e,0} \rho_0 + S_{e,e} \rho_e + S_{e,ph} \rho_{ph} + S_{e,mag} \rho_{mag}. \quad (4.46)$$

Für tiefe Temperaturen ($S/T = \text{konstant}$ für $T \rightarrow 0$) wurde von Behnia et al. [26] ein universeller Zusammenhang zwischen dem Seebeckkoeffizienten S und dem Sommerfeldkoeffizienten γ gefunden. Mit der Avogadro-Zahl N_A und der Elementarladung e :

$$q = \frac{S/T}{\gamma} N_A e \approx \pm 1. \quad (4.47)$$

5. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen der Probenherstellung und die verwendeten Meßmethoden zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dargestellt.

5.1. Probenpräparation

Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Verfahren zu Probenherstellung, gelten mit kleinen Variationen der Parameter Temperatur, Dauer der Wärmenachbehandlung und Anzahl der Schmelzvorgänge für alle hergestellten Mischkristalle. Bei allen Proben handelt es sich um polykristalline Metalle.

5.1.1. Schmelzvorgang

Die in Tabelle 5.1 gelisteten Ausgangselemente wurden in Luft bzw. die luftempfindlichen in einer Glovebox unter einer Argon Schutzatmosphäre abgewogen. Die Abwiegegenauigkeit beträgt in beiden Fällen $10^{-5}g$. Der eigentliche Schmelzvorgang wurde in einer wassergekühlten Kupferrinne durch HF-Induktion in einer Argon-Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt. Zuerst werden die einzelnen Stücke zu einem Ganzen geschmolzen und anschließend mehrere Minuten geglüht. Um möglichst homogene Proben zu erhalten, wurde der Schmelzprozess vier Mal wiederholt, wobei die Proben zwischendurch mehrfach gebrochen und gewendet wurden. Die Masse der Proben betrug 4-7g. Nach jedem Schmelzprozess wurde der Gewichtsverlust durch Abdampfen ermittelt. Der gesamte Gewichtsverlust lag bei allen Proben unter 0.1%.

5.1.2. Wärmenachbehandlung

Durch das Abkühlen der Probe kann es zu verschiedenen Effekten kommen, die ohne eines Tempervorgangs die Probenqualität und damit die Meßergebnisse negativ beeinflussen können. Es können drei verschiedene Gruppen von Effekten auftreten.

1) Gitterdefekte die Fehl-, Zwischen- oder Nichtbesetzung (Vakanzen) einzelner Gitterplätze, Stapelfehler, Versetzungen und Korngrenzen. Die in dieser Arbeit behandelten Pro-

5. Experimentelle Methoden

ben weisen alle die stabile tetragonale, verzerrte Variante der kubischen NaZn_{13} -Struktur mit der Raumgruppe $I4/mcm$ auf. Daher ist die Wahrscheinlichkeit von solchen Fehlbesetzungen sehr gering [7].

2) Inhomogene Zusammensetzung der Probe durch das Ausscheiden anderer Phasen unterhalb der Liquidusfläche (siehe Phasendiagramm) während des Abkühlens. Bis zum kompletten Erstarren der Probe können verschiedene stabile Fremdphasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung ausscheiden.

3) Volumseffekte, die bedingt durch die Volumsänderung während des Abkühlens zu Rissen und Hohlstellen in der Probe führen.

Um thermische Verspannungen durch Temperaturgradienten zu minimieren, wurde bei der Probenherstellung darauf geachtet, die Schmelze langsam abzukühlen. Das langsame Abkühlen wirkt sich zwar sehr positiv auf die Verringerung von Verspannungen aus, begünstigt aber durch die längere Abkühldauer die Bildung eventueller Fremdphasen. Um den Anteil an Fremdphasen deutlich zu reduzieren und eventuelle Gitterdefekte auszuheilen wurden die Proben nach der Herstellung getempert. Beim Tempern wird die Diffusion der Ionen innerhalb der Probe angeregt. Die ideale Temperatur liegt etwa 0.7-0.8 unter dem Schmelzpunkt des Bestandteils mit dem geringsten Schmelzpunkt. Die Proben werden dazu in eine Tantalfolie eingewickelt und in einem evakuierten Quarzrohr (10^{-6} mbar) geglüht. Die Tantalfolie wird als Getter für Sauerstoff und Stickstoff verwendet um diese Gase von der Probe fernzuhalten. Trotz des hohen Schmelzpunktes von etwa 3000°C kann eine Reaktion der Oberfläche mit der Probe nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Am Ende des Glühvorgangs wird die Probe rasch in Wasser abgekühlt um die Struktur zu erhalten und eine neuerliche Bildung von Inhomogenitäten zu unterbinden.

Während dieser Arbeit wurden erfolgreich die Probenserien $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ und $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ hergestellt. Der Großteil der Probenserie $\text{CeCo}_{9-x}\text{Si}_{4-x}$ wurde von Giovannini [27] in Wien hergestellt. Die Proben $\text{CeCo}_{8.5}\text{Si}_{4.5}$, $\text{CeCo}_{9.4}\text{Si}_{3.6}$ und $\text{CeCo}_{10}\text{Si}_3$ wurden als Ergänzung im Rahmen dieser Diplomarbeit hergestellt. In Tabelle 5.1 sind die Ausgangselemente und in Tabelle 5.2 die Herstellungs- und Wärmebehandlungsparameter der untersuchten Proben angeführt.

Element	Reinheit	Hersteller
Nickel (Ni)	99,999	Alfa Aesar
Silizium (Si)	99,9999	Alfa Aesar
Kupfer (Cu)	99,999	Johnson Matthey
Cer (Ce)	99,95	Ames Material Preparation
Lanthan (La)	99,99	Ames Material Preparation
Kobalt (Co)	99,999	Umicore

Tabelle 5.1.: Verwendete Elemente, deren Reinheit und Hersteller.

5. Experimentelle Methoden

Verbindung	Temperatur °C	Dauer Tage
CeCo _{8.70} Si _{4.30}	1050	7
CeCo _{8.90} Si _{4.10}	1050	7
CeCo _{8.98} Si _{4.02}	1050	7
CeCo _{9.00} Si _{4.00}	1050	7
CeCo _{9.02} Si _{3.98}	1050	7
CeCo _{9.05} Si _{3.95}	1050	7
CeCo _{9.10} Si _{3.90}	1050	7
CeCo _{8.50} Si _{4.50}	1040	12
CeCo _{9.40} Si _{3.60}	1040	12
CeCo _{10.00} Si _{3.00}	1040	12
CeNi _{8.50} Cu _{0.50} Si _{4.00} -1.Mal	750	10
CeNi _{8.00} Cu _{1.00} Si _{4.00} -1.Mal	750	10
CeNi _{7.50} Cu _{1.50} Si _{4.00} -1.Mal	750	10
CeNi _{8.50} Cu _{0.50} Si _{4.00} -2.Mal	880	14
CeNi _{8.00} Cu _{1.00} Si _{4.00} -2.Mal	880	14
CeNi _{7.50} Cu _{1.50} Si _{4.00} -2.Mal	880	14
CeNi _{8.50} Cu _{0.50} Si _{4.00} -3.Mal	900	7
CeNi _{8.00} Cu _{1.00} Si _{4.00} -3.Mal	900	7
CeNi _{7.50} Cu _{1.50} Si _{4.00} -3.Mal	900	7

Tabelle 5.2.: Temperaturen und Dauer der Wärmenachbehandlungen.

5.2. Röntgendiffraktion und Elektronenmikroskopie

5.2.1. Röntgendiffraktometrie

Zur Strukturanalyse der polykristallinen Proben, wurde ein Röntgendiffraktormeter D5000 der Firma Siemens verwendet. Dieses Gerät verfügt über eine Cu-Anode ($Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 1.54056\text{\AA}$), sowie einen sekundären Graphit-Monochromator und arbeitet nach dem Bragg-Bretano Verfahren. Bei diesem Verfahren werden die Beugungsreflexe und deren Intensitäten, die durch die monochromatische Röntgenstrahlung hervorgerufen werden, gemessen. Bei der Pulverdiffraktometrie wird ein Röntgenstrahl auf eine dünne Schicht der pulverisierten Probe gelenkt, die auf einer dünnen Trägerschicht (Glasplättchen) fixiert ist. Das mit einem Achatmörser hergestellte Pulver wird auf eine Korngröße von $32\mu\text{m}$ gesiebt und mit einer dünnen Vaselineschicht auf dem Glasplättchen fixiert. Durch die zufällige Orientierung der einzelnen Körner erhält man beim Durchlaufen der Winkel, die Braggreflexe aller möglichen Netzebenen des Kristalls. Das Glasplättchen ist fix eingebaut und die Röntgenquelle und der Analysator bewegen sich synchron über den abzutastenden Winkelbereich. Zur Untersuchung der Phasenbildung und Reinheit der Proben wurden Röntgenaufnahmen im Winkelbereich $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 120^{\circ}$, wobei alle 0.02° für eine Zeitdauer von 5s gemessen wurde, durchgeführt. Die aufgenommenen Diffraktogramme wurden anschließend mit der Simulation (PowderCell [28]) verglichen, siehe Abbildung 5.1. Leichte Abweichungen im Kleinwinkelbereich sind in der Regel auf ein Untergrundsignal zurückzuführen. Größere Abweichungen deuten auf Unreinheiten bzw.

einen Fremdphasenanteil hin.

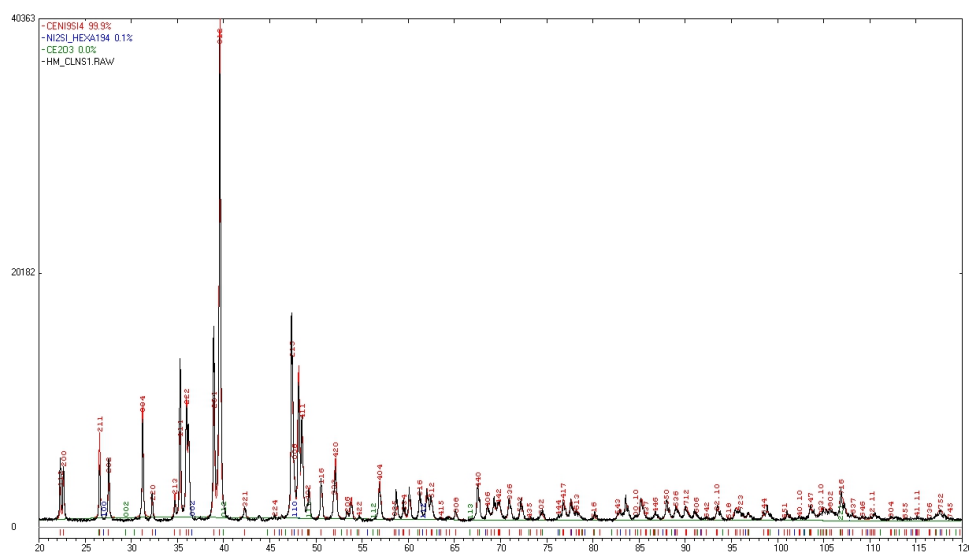


Abbildung 5.1.: Röntgendiffraktogramm von CeNi_9Si_4 , ausgewertet mit PowderCell. Vergleich der Röntgendiffraktionsaufnahme (schwarz) mit den simulierten Reflexionsdaten (rot).

5.2.2. Elektronenmikroskopie

Zur Überprüfung der homogenen Elementverteilung der Proben und einer quantitativen Abschätzung eventueller Anteile von Fremdphasen, wurde ein Raster-Elektronenmikroskop (REM) des Typs JSM-5040 mit einer Wolfram Kathode, der Firma Jeol [29] verwendet. Bei dieser Mikroskopiemethode tastet ein sehr fein gebündelter Elektronenstrahl die Probenoberfläche ab. Die durch die Primärelektronen hervorgerufenen Wechselwirkungen an der Probenoberfläche (Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen, Augerelektronen,...) werden mit einem Elektronen-Rückstreudetektor erfasst und zum Bildaufbau verwendet. Ein eingebautes energiedispersives Spektrometer (EDS) ermöglicht durch die bei der Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Probenatomen erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung, eine quantitative Elementanalyse. Zur Oberflächenanalyse wurden die Proben in der Mitte durchgesägt, in einen Probenträger mit Kunstharz eingegossen und die Oberfläche anschließend poliert. Nach dem Zufallsprinzip wurden über den gesamten Probenquerschnitt mehrere Punkt-, Linien- und Flächenmessungen, sowie eine Bestimmung der Zusammensetzung durchgeführt.

5.3. Magnetisierung

Die Messung der Magnetisierungsdaten (isotherme Magnetisierung M und temperaturabhängige Suszeptibilität χ) von 4.2 K bis Raumtemperatur wurden mit einem 6T RF-SQUID Magnetometer (superconducting quantum interference device) der Firma Cryo-

genic [30] und einem Quantum Design PPMS Vibrationsmagnetometer [31] durchgeführt. Dabei wird die statische Magnetisierung M der Probe in einem konstanten Magnetfeld H gemessen. Die Probe wird auf einen dünnen Quarzstab geklebt und dieser zur Entkopplung mechanischer Schwingungen auf einen frei beweglichen Probenträger montiert. Die Messung erfolgt in einem ^4He gekühlten VTI Behälter (Variable Temperature Insert) in dem Spule, Pickupsystem und die Squids angeordnet sind. Die Temperatur kann mittels zwei Heizer geregelt werden. Das Pickupsystem ist als Gradiometer zweiter Ordnung um die Probe angeordnet, um Streufelder mit Dipolmomenten oder magnetischen Momenten höherer Ordnung, sowie äußere Feldgradienten zu kompensieren. Mit einem Schrittmotor wird die Probe entlang der Achse von Gradiometer und Spule bewegt. Die dadurch verursachte Änderung des magnetischen Flusses wird mit Hilfe der entsprechenden Elektronik in ein Messsignal umgewandelt. Für eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise des SQUID Magnetometers wird auf die Dissertation von Holubar [32] verwiesen.

5.4. Spezifische Wärme

Eine der genauesten Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme ist die adiabatische Pulsheizmethode nach Nernst. Dabei wird einer adiabatisch befestigten Probe eine genau definierte Wärmemenge zugeführt. Aus der daraus resultierenden Temperaturerhöhung kann die spezifische Wärmekapazität bestimmt werden. Die Messung erfolgt in einem ^4He Badkryostaten. Um quasi adiabatische Verhältnisse zu gewährleisten, ist der gesamte untere Teil des Probenstabes als Vakuumzelle ausgeführt. Die Probe wird mit Vakuumfett (Apiezon N) auf die Oberfläche des Probenträgers (Saphirscheibe mit Heizer und Cernox-Thermometer), der mit Nylonfäden an dem Gestänge aufgehängt ist, montiert. Der Cernox-Probensensor erlaubt wegen seiner geringen Masse und seiner hohen Empfindlichkeit, eine sehr genaue Wärmekapazitätsmessung. Für eine ausführliche Beschreibung des Messaufbaues wird auf die Diplomarbeit von Leber [33] verwiesen.

5.5. Elektrischer Widerstand

Der temperaturabhängige elektrische Widerstand wurde von 2K bis Raumtemperatur mit einer AC-Vier-Punkt Messmethode bestimmt. Dabei werden vier federnd gelagerte Messspitzen (Au-Kontakte) die geometrisch in einer Reihe angeordnet sind, auf die Oberfläche einer balkenförmigen Probe gedrückt. Über die beiden äußeren Kontakte wird ein konstanter Strom angelegt und über die beiden inneren Kontakte der Potentialunterschied bzw. die elektrische Spannung gemessen. Das Abgreifen der Spannung an den inneren Kontakten liefert den Vorteil einer nahezu homogenen Stromdichte über den Messbereich, sodass Spannungsabfälle durch Leitungswiderstände reduziert und Messfehler vermieden werden. Der spezifische Widerstand ρ ergibt sich somit aus $\rho = A/l \cdot R$ mit der Länge l , der Querschnittsfläche A und dem Wechselstromwiderstand R . Bei diesem Messverfahren spielt die Probengeometrie eine sehr wichtige Rolle. Durch die beim Schmelzen bzw. Abkühlen entstandenen Risse und der relativ großen Toleranzen beim Zuschnitt der Pro-

ben mit einer Drahtsäge, variiert der Geometriefaktor von Probe zu Probe. Das führt zu einer Abweichung der gemessenen Absolutwerte. Der gemessene Widerstand ist mit Abweichungen von bis zu 20% höher als der Intrinsische. Es wurden Probenstücke mit ca. 10mm Länge und einem Querschnitt von 1mm^2 präpariert, in den Probenstab eingebaut und die Messung in einen konventionellen ^4He Kryostaten durchgeführt. Als Temperaturreferenz dient bei dieser Messung ein in Eiswasser getauchtes Thermoelement. Um die Genauigkeit der Absolutwerte zu erhöhen wurden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Probenstücken der selben Probe durchgeführt. Für eine ausführliche Beschreibung des Probenhalters und des Messaufbaues sei auf die Diplomarbeit von Berger [34] verwiesen.

5.6. Thermokraft

Die Thermokraft wurde in einem Bereich von 4 K bis Raumtemperatur mit einer AC-Vier-Punkt Messmethode (ähnlich dem elektrischen Widerstand) in einem VTI bestimmt. Eine stabförmige Probe von ca. 6 mm Länge wird jeweils an den Enden auf eine Heizplatten geklebt (mit G.E. Varnish) und mit einem Thermocouple (Constantan/Chromel) verbunden (gelötet). Dieser Messaufbau ermöglicht es mit zwei Heizern abwechselnd von beiden Richtungen einen Temperaturgradienten anzulegen und über zwei Thermocouples die Spannungen abzugreifen. Die gemessenen Spannungen werden dabei über beide Richtungen des Temperaturgradienten gemittelt. Die Proben temperatur wird bei $T \leq 30\text{K}$ mit einem Pt100 und bei $T \geq 30\text{K}$ mit einem Ge-Sensor gemessen. Mit den gemessenen Daten kann der Seebeckkoeffizient S mit Gleichung 5.6 bestimmt werden. S_A bzw. S_B sind die absolute Thermokraft und V_A bzw. V_B die dazugehörigen Spannungen des jeweiligen Thermocouple:

$$S = S_A - \frac{V_A}{V_A - V_B}(S_A - S_B) \quad (5.1)$$

Im Unterschied zur Widerstandsmessung ist eine exakte Probengeometrie nicht nötig. Die Probenform unterliegt nur der Einschränkung, dass diese zwei parallelen Flächen für die Befestigung an den Heizern und den Thermocouples aufweisen muss. Die Drähte der Thermocouples haben einen Einfluss (punktförmige Kühlung der Probe) auf die Temperaturmessung. Daher sollte darauf geachtet werden, dass die Thermocouples so an der Probe befestigt werden, dass die Drähte auch einen thermischen Kontakt zu den Heizern haben, um diesen Effekt zu minimieren. Durch das Kontaktieren der Probe mit Lötzinn welches sich nicht mehr vollständig entfernen lässt, ist das Probenstück nur eingeschränkt für weitere Messungen verwendbar. Daher wurde die Thermokraft der Probenstücke immer zuletzt gemessen. Für eine ausführliche Beschreibung des Probenhalters und des Messaufbaues wird auf die Dokumentation von Lackner [35] verwiesen.

6. Gemeinsame Struktureigenschaften

Die ternären und pseudo-ternären Systeme CeT_9Si_4 mit $T = \text{Ni}, \text{Co}$ und Cu kristallisieren alle in einer tetragonalen, verzerrten Variante der kubischen NaZn_{13} -Struktur mit der Raumgruppe $I4/mcm$, Nr. 140, wie CeNi_9Si_4 . In Abbildung 6.1 ist die Elementarzelle mit den Strukturparametern abgebildet. Während die Atome der Seltenen Erden ausschließlich die 4a Plätze und die Silizium Atome die 16l-Plätze besetzen, stehen den Nickel-, Kobalt- oder Kupferatomen die drei kristallographischen Plätze 16k, 16l und 4d zur Verfügung [36]. Für Kondo-Systeme außergewöhnlich ist in dieser Struktur der geringe Anteil der Seltenen Erden in der Einheitszelle von $\sim 7\%$ sowie der große Ce-Abstand von 5.64\AA [37]. Aufgrund dieser Tatsache kann davon ausgegangen werden, dass die direkte Wechselwirkung zwischen den benachbarten Ce-Atomen sehr schwach ist [38].

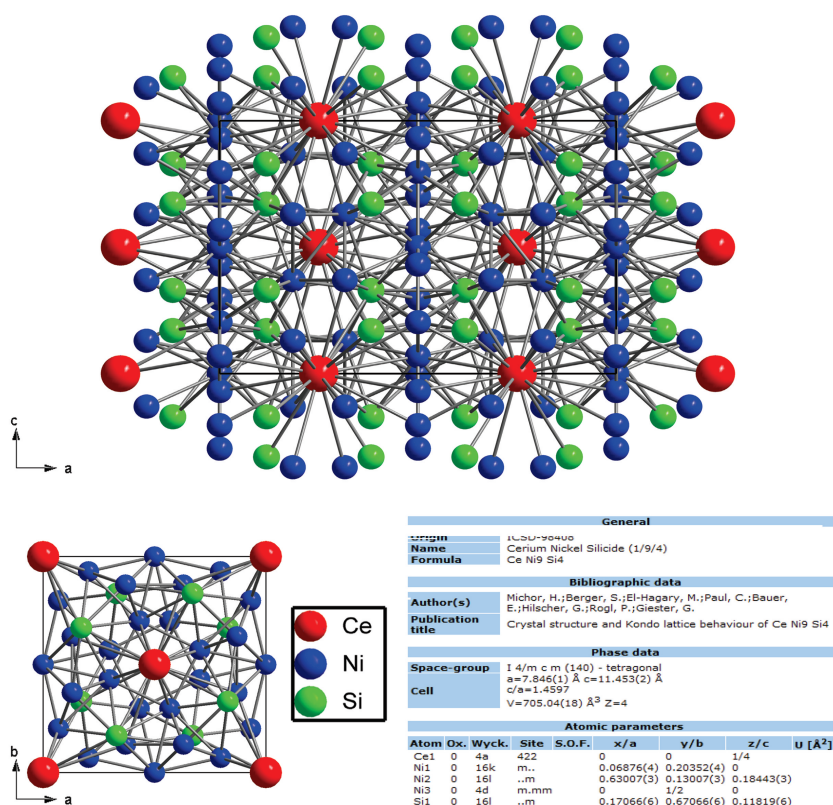


Abbildung 6.1.: Elementarzelle eines vollständig geordneten CeNi_9Si_4 Kristalls [39].

7. $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ Ergebnisse und Diskussion

Wird in einem Schwer-Fermionen-System mit Kondo-Gitter-Verhalten, das magnetische teilweise durch ein unmagnetisches Element ersetzt, erfolgt ein Übergang von einem Kondo-Gitter zu einem verdünnten Kondo-Gitter. Um das Verhalten eines solchen Systems genauer zu untersuchen, wurde bei der ternären Verbindung CeNi_9Si_4 das magnetische Ce-Untergitter sukzessiv mit dem nicht magnetischen Lanthan verdünnt. Die ternären CeNi_9Si_4 und LaNi_9Si_4 Verbindungen sind aufgrund zahlreicher Untersuchungen ein gutes Referenzmodell. Nach Michor et al. [36] lässt sich für CeNi_9Si_4 das Kondogitter-Verhalten gut mit dem Coqblin-Schrieffer Modell beschreiben. In diesem Teil der Diplomarbeit wurden die bereits vorliegenden Ergebnisse der Publikation „Single-ion Kondo behaviour of Ce in a novel Kondo lattice, CeNi_9Si_4 “ von Sengupta und Sampathkumaran [40], mit einer eigenen Probenserie untersucht. Es ist bekannt, dass die Proben der Ce-Mischkristallserien sehr leicht binäre Fremdphasen bilden. Diese können bei steigendem Anteil die Messergebnisse stark beeinflussen und zu Missinterpretationen führen. Daher wird im folgenden die Untersuchung der Mischkristallreihe $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$, überprüft und einige zusätzliche Untersuchungen wie jene der Thermokraft durchgeführt.

7.1. Kristallographische Ergebnisse

Die Röntgenuntersuchung der Probenserie zeigt eine gute Probenqualität hinsichtlich der Zusammensetzung und der Phasenreinheit. Alle Proben weisen präparationsbedingt einen sehr geringen binären Fremdphasenanteil von Ce-Oxid (Ce_2O_3) auf, der durch ein kurzes Vakuumschmelzen nicht vollkommen unterdrückt werden konnte. Einzig die Probe $\text{Ce}_{0.78}\text{La}_{0.22}\text{Ni}_9\text{Si}_4$ weist einen merkbaren Fremdphasenanteil auf und wurde für weitergehende Untersuchungen verworfen. Die gesamte Probenserie wurde mit einem 1% Ce-Überschuss eingewogen, in der Annahme, dass sich während der Schmelzvorgänge eine Ceroxidschicht an der Oberfläche bildet und sich dadurch die stöchiometrische Zusammensetzung ändert. Der direkte Vergleich der Mischkristallserie mit einer zweiten CeNi_9Si_4 Serie von Kadir [41], präpariert mit einem 2% Ce-Überschuss sowie einer weiteren Probe von Michor [36] ohne Ce-Überschuss zeigt, dass mit zunehmenden Ce-Überschuss der Fremdphasenanteil zunimmt. Es empfiehlt sich daher, zukünftige Probenserien ohne bzw. mit einem maximalen ca. 0.5% Ce-Überschuss einzuwiegen. Die einzelnen Röntgendiffraktogramme der Mischkristallserie werden in Anhang A gezeigt.

Die in Tabelle 7.1 angeführten Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe und der

7. $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ Ergebnisse und Diskussion

direkte Vergleich in Diagramm 7.1 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der aktuellen Daten mit jenen von Ref. [40]. Wie zu erwarten skalieren die Parameter aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von La und Ce ungefähr entlang einer linearen Regression, mit dem Ce-Gehalt. Der Gitterparameter c nimmt linear mit einem steigenden Ce-Gehalt zu, während umgekehrt der Gitterparameter a abnimmt. Ein solcher Trend wurde u.a. bereits bei der Untersuchung von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ [42] beobachtet und bestätigt die theoretischen Erwartungen. Das Volumen ändert sich wie zu erwarten nur geringfügig, da die Atomradien mit 185 pm für Ce und 195 pm für La, knapp aneinander liegen [43] und deren Anteil nur 7 at% in den Verbindungen ausmacht. Die Abweichung der Absolutwerte liegt im üblichen Bereich der für unterschiedliche Röntgen-Diffraktometer typischen Kalibrationsfehler von $\sim 10^{-4}$.

Verbindung	a [nm]	c [nm]	V [nm^3]	$\Delta V[\%]$ La	$\Delta V[\%]$ Ce
$CeNi_9Si_4$	0.78460	1.14530	0.70504	-	-
$LaNi_9Si_4$	0.78723	1.14807	0.71149	-	-
$Ce_{0.30}La_{0.70}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.78634	1.14617	0.70871	-0.393	0.518
$Ce_{0.60}La_{0.40}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.78525	1.14563	0.70642	-0.719	0.194
$Ce_{0.70}La_{0.30}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.78507	1.14541	0.70596	-0.785	0.129
$Ce_{0.78}La_{0.22}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.78466	1.14447	0.70464	-0.973	-0.057
$Ce_{0.85}La_{0.15}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.78468	1.14458	0.70474	-0.958	-0.043
$Ce_{0.90}La_{0.10}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.78473	1.14532	0.70529	-0.880	0.035
$Ce_{0.95}La_{0.05}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.78346	1.14490	0.70275	-1.244	-0.326

Tabelle 7.1.: Gitterparameter und Volumen der tetragonalen Einheitszellen.

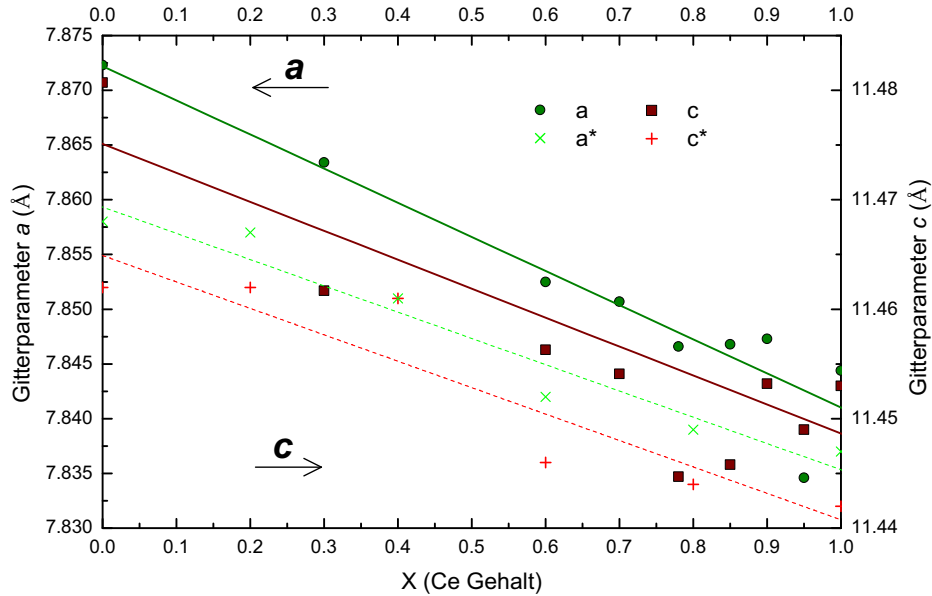


Abbildung 7.1.: Variation der Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ und der Serie(*) von Sengupta und Sampathkumaran [40]. Die Linien zeigen eine lineare Regression der Datenpunkte.

7.2. Ergebnisse der Widerstandsmessungen

Der temperaturabhängige elektrische Widerstand $\rho(T)$ der Mischkristallserie $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ ist in Abbildung 9.6 dargestellt. Die Absolutwerte des spezifischen Widerstandes wurden mit einem Geometriefaktor angepasst (Korrekturfaktor um $\leq 5\%$). Ein leichter aber doch bemerkenswerter „up-turn“ der Messkurven für $x = 0.7$ und $x = 0.4$ im Tieftemperaturbereich $\leq 20K$ wurde in ähnlicher Weise auch in den Messungen von Sengupta für $x=0.8$ und $x=0.4$ beobachtet. Es scheint sich hier um ein Zusammenspiel mehrerer Effekte zu handeln, die zu einem leicht inkohärenten Streuverhalten führen. Die Widerstandsverläufe skalieren wie erwartet grob mit dem Ce-Gehalt. Der Restwiderstand ρ_0 nimmt mit der Ce-Konzentration durch Inkohärenz zu, bis die Kohärenz des Beitrags ρ_{mag} bei $CeNi_9Si_4$ wieder hergestellt ist. Die Verläufe des Restwiderstandes und des Restwiderstandsverhältnisses als Funktion des Ce-Gehaltes sind in Anhang A.9 dargestellt. Das Kadowaki-Woods-Verhältnis A/γ^2 liegt für alle Proben im Bereich des für d-Bandmodelle theoretisch erwarteten Wertes $A/\gamma^2 \approx 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}(\text{molK/mJ})^2$. Sengupta beschreibt das Fermi-Flüssigkeitsverhalten der Widerstandskurven im Bereich $T \leq 30K$ mit einem reinen T^2 Verhalten. Dieses konnte nur sehr eingeschränkt reproduziert werden. Die Widerstandsdaten in Abbildung 7.3 wurden mit der Funktion $\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5$ gefittet.

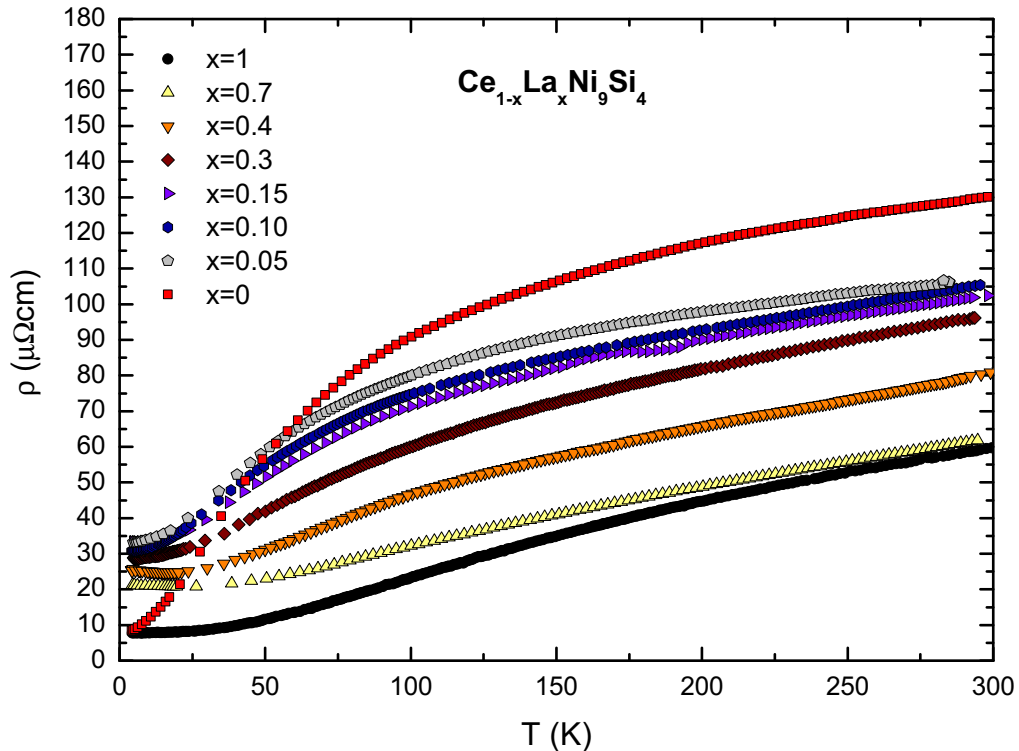


Abbildung 7.2.: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand ρ von $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ als Funktion von T .

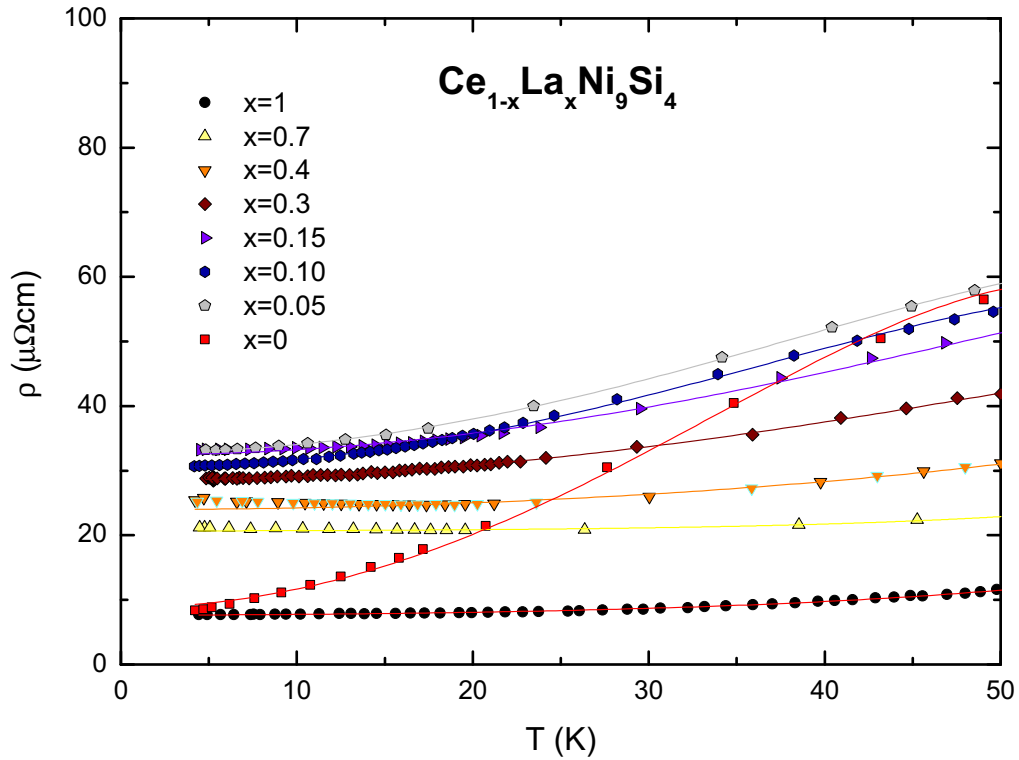


Abbildung 7.3.: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand ρ von $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ als Funktion von T . Die dünnen Linien entsprechen der Fit-Funktion $\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5$.

Verbindung	ρ_0 $m\Omega$	$A \cdot (10^{-5})$ $m\Omega\text{cm}K^2$	$B \cdot 10^{(-6)}$ $m\Omega\text{cm}K^2$	$A^* \cdot 10^{-5}$ $m\Omega\text{cm}K^2$
$LaNi_9Si_4$	0.0076	0.178	3.84	0.209
$Ce_{0.20}La_{0.80}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	-	-	-	0.213
$Ce_{0.30}La_{0.70}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.0206	0.264	1.74	-
$Ce_{0.40}La_{0.60}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	-	-	-	0.427
$Ce_{0.60}La_{0.40}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.0239	0.430	3.59	0.346
$Ce_{0.70}La_{0.30}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.0285	0.591	4.04	-
$Ce_{0.80}La_{0.20}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	-	-	-	0.701
$Ce_{0.85}La_{0.15}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.0304	0.848	7.27	-
$Ce_{0.90}La_{0.10}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.0327	1.328	2.68	-
$Ce_{0.95}La_{0.05}Ni_{9.00}Si_{4.00}$	0.0334	1.344	2.35	-
$CeNi_9Si_4$	0.0087	2.897	7.41	1.79

Tabelle 7.2.: Fitparameter aus $\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5$; (*) kennzeichnet die Literaturwerte von Sengupta und Sampathkumaran [40].

7.3. Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen

Die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten in Abbildung 7.4 und 7.6 zeigen, dass der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität mit der Ce-Konzentration skaliert. Die Form dieses magnetischen Anteils an der spezifischen Wärme hängt jedoch kaum von der Ce-Konzentration ab. Um die magnetischen Beiträge $\Delta C/T$ in Abbildung 7.6 zur spezifischen Wärme zu bestimmen, wurde der Beitrag der Phononen und Leitungselektronen von LaNi_9Si_4 abgezogen.

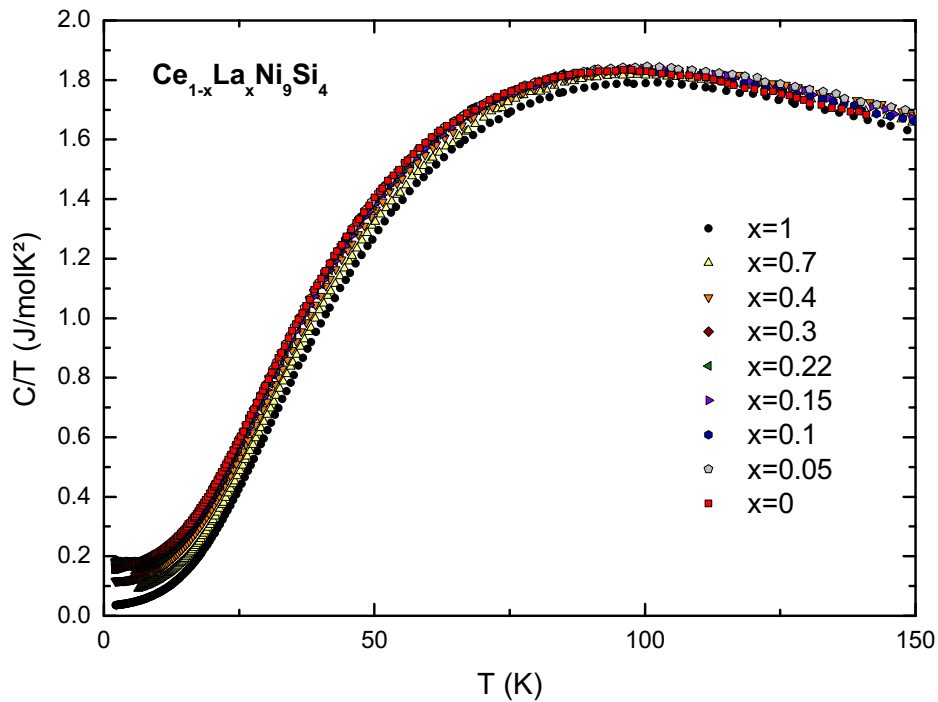


Abbildung 7.4.: Spezifische Wärme von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ aufgetragen als C/T als Funktion von T .

Die Sommerfeldkoeffizienten γ in Tabelle 7.3, wurden aus einem für $T=0$ extrapolierten Wert einer linearen Anpassung der Messdaten im Diagramm C/T vs. T^2 in Abbildung 7.6 im Tieftemperaturbereich zwischen 8 und 15 K ermittelt. Die Kondotemperatur T_0 wurde anhand des Coqblin-Schrieffer-Modells mit 6-facher Entartung $N = 6$, der Gaskonstanten R und der auf Ce normierten Sommerfeldkonstante $\gamma^+ = (\gamma - \gamma_{La})$ mit $T_0 = \frac{(N-1)\pi R}{6\gamma^+}$ bestimmt.

7. $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ Ergebnisse und Diskussion

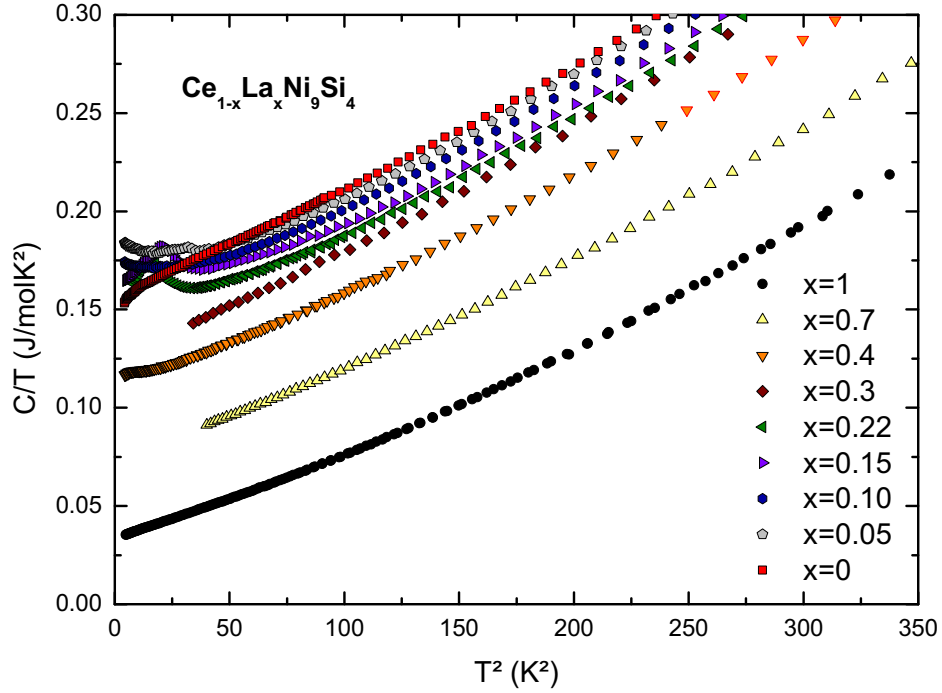


Abbildung 7.5.: Spezifische Wärme von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ aufgetragen als C/T als Funktion von T^2 .

Verbindung	γ $mJ/molK^2$	γ^* $mJ/molK^2$	γ^+ $mJ/Ce molK^2$	T_0 K	T_0^* K
LaNi_9Si_4	33	32	-	-	-
$\text{Ce}_{0.20}\text{La}_{0.80}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	-	76	-	-	127
$\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.70}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	72	-	130	167	-
$\text{Ce}_{0.40}\text{La}_{0.60}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	-	111	-	-	142
$\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	109	116	127	173	200
$\text{Ce}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	124	-	130	167	-
$\text{Ce}_{0.78}\text{La}_{0.22}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	129	-	123	176	-
$\text{Ce}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	-	156	-	-	181
$\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	135	-	120	181	-
$\text{Ce}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	138	-	117	186	-
$\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Ni}_9\text{Si}_{4.00}$	144	-	116	187	-
CeNi_9Si_4	155	179	-	140	190

Tabelle 7.3.: Sommerfeldkonstanten γ und Kondotemperaturen T_0 ermittelt mit dem Coqblin-Schrieffer-Modell; (*) kennzeichnet die Literaturwerte von Sengupta und Sampathkumaran [40].

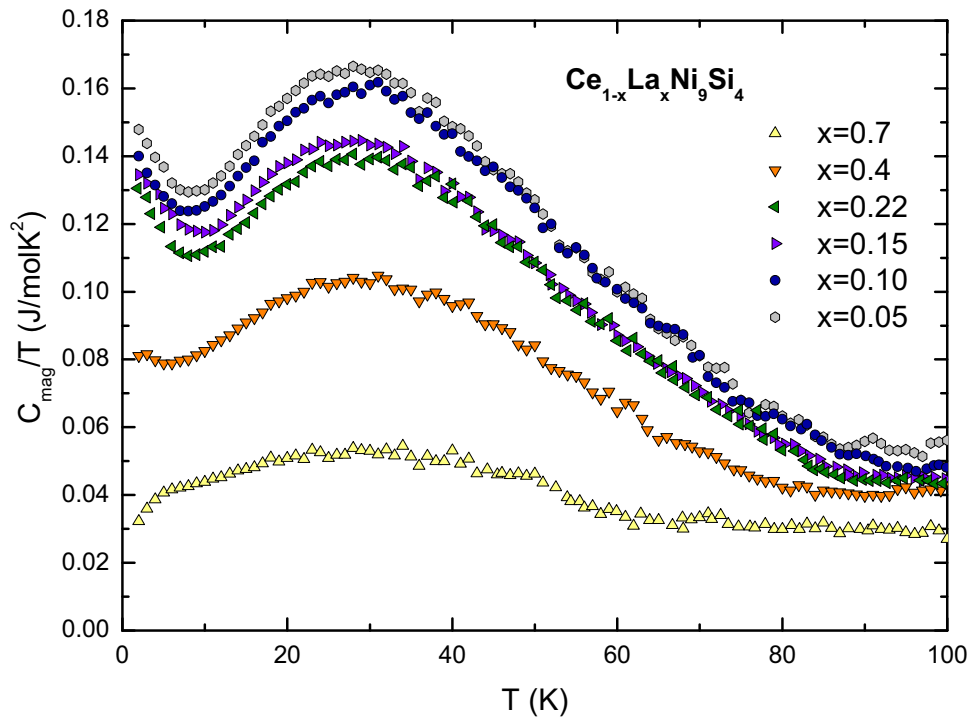


Abbildung 7.6.: Spezifische Wärme von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ mit abgezogenem La-Beitrag aufgetragen als C/T als Funktion von T .

7.4. Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen

Die Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität an der polykristallinen Mischkristallreihe Ce_{1-x}La_xNi₉Si₄ in Abbildung 7.7 zeigt einen für Kondoverhalten charakteristischen Verlauf. Im Bereich hoher Temperaturen findet man Curie-Weiss-artiges Verhalten mit einer linearen Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität, dargestellt in Abbildung 7.8. Aufgrund der Kondoabschirmung kommt es unterhalb einer charakteristischen Temperatur zu einer Abflachung der Suszeptibilität. Bei allen Proben durchläuft $\chi(T)$ bei tiefen Temperaturen ein Maximum bei $T \approx 40$ K. Um den Übergang von Kondo-Gitter zu Kondo-Impurity-Verhalten bzw. Einzelionen-Charakter näher zu untersuchen, wurden die Messwerte in Abbildung 7.7 und 7.8 mit $\chi_{Ce-mol} = [\chi(Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4) - \chi(LaNi_9Si_4)] \cdot \frac{1}{1-x}$ auf ein mol Ce hochgerechnet. Die Ergebnisse der Curie-Weiss Auswertung, die mit $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}$ im Temperaturbereich von 100-300 K gut beschrieben wird, sind in Tabelle 7.4 angeführt. Die Werte für χ_0 sind durchgehend leicht negativ und resultieren vermutlich aus einer Krümmung der inversen Suszeptibilität durch das kristallelektrische Feld. Die effektiven magnetischen Momente μ_{eff} zeigen im Vergleich zum theoretischen Wert eines freien Ce⁺³-Ions mit $\mu_{eff}=2.54 \mu_B f.u.^{-1}$ eine im Rahmen des Fehlers reduzierte Größe von $\mu_{eff}=2.2 - 2.4 \mu_B f.u.^{-1}$. Eine Ausnahme zeigt die Verbindung Ce_{0.3}La_{0.7}Ni₉Si₄ mit einem Wert von $\mu_{eff}=2.85 \mu_B f.u.^{-1}$. Die Messkurven skalieren alle mit der Ausnahme von Ce_{0.3}La_{0.7}Ni₉Si₄ mit einem geringen Off-set. Die charakteristische Temperatur ändert sich durch die magnetische Verdünnung kaum. Die deutliche Abweichung dieses Trends bei Ce_{0.3}La_{0.7}Ni₉Si₄ wurde auch bei Ce_{0.2}La_{0.8}Ni₉Si₄ von Sengupta und Sampathkumeran [40] beobachtet. Hier dürfte es sich um ein Wechselspiel komplexerer Effekte handeln, dessen Analyse eine gesonderte Untersuchung erfordern würde.

Verbindung	Θ_p K	μ_{eff} $\mu_B f.u.^{-1}$	χ_0 emu/Cemol	Θ_p^* K	μ_{eff}^* $\mu_B f.u.^{-1}$
Ce _{0.20} La _{0.80} Ni _{9.00} Si _{4.00}	-	-	-	-76	2.55
Ce _{0.30} La _{0.70} Ni _{9.00} Si _{4.00}	-121	2.85	-0.32·10 ⁻³	-	-
Ce _{0.40} La _{0.60} Ni _{9.00} Si _{4.00}	-	-	-	-99	2.50
Ce _{0.60} La _{0.40} Ni _{9.00} Si _{4.00}	-52	2.01	-1.46·10 ⁻³	-90	2.51
Ce _{0.70} La _{0.30} Ni _{9.00} Si _{4.00}	-69	2.23	-1.20·10 ⁻³	-	-
Ce _{0.80} La _{0.20} Ni _{9.00} Si _{4.00}	-	-	-	-84	2.51
Ce _{0.90} La _{0.10} Ni _{9.00} Si _{4.00}	-78	2.22	-1.11·10 ⁻³	-	-
Ce _{0.95} La _{0.05} Ni _{9.00} Si _{4.00}	-72	2.21	-0.93·10 ⁻³	-	-
CeNi ₉ Si ₄	-98	2.48	-0.79·10 ⁻³	-75	2.45

Tabelle 7.4.: Zusammenfassung der Suszeptibilitätsauswertung für die Mischkristallserie Ce_{1-x}La_xNi₉Si₄ mit der Curie-Weiss Fit-Funktion $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}$; (*) kennzeichnet die Literaturwerte von Sengupta und Sampathkumeran [40].

7. $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ Ergebnisse und Diskussion

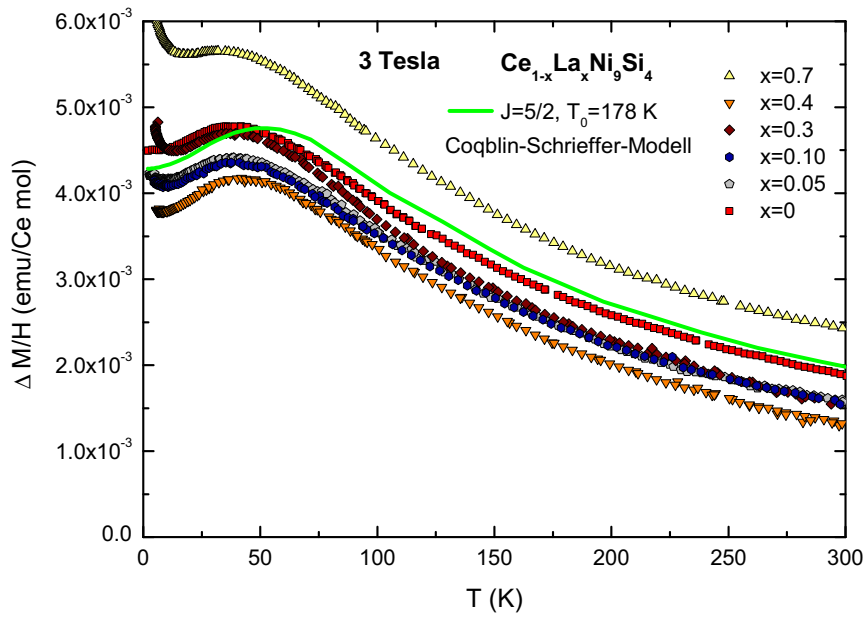


Abbildung 7.7.: Magnetische Suszeptibilität von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ aufgetragen als M/H als Funktion von T . Die grüne Linie entspricht dem Beitrag des Coqblin-Schrieffer-Modells für $J = 5/2$ und $T_0 = 178$ K [36].

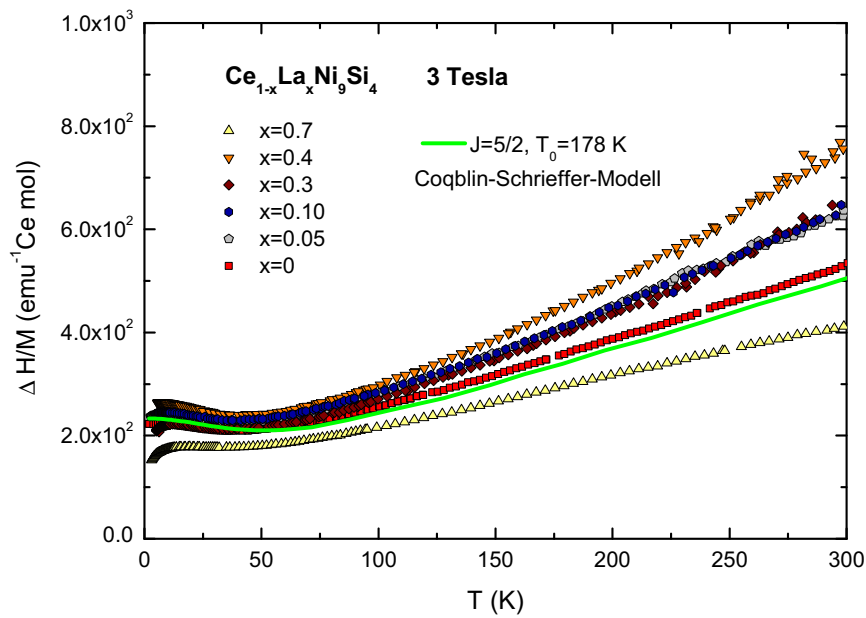


Abbildung 7.8.: Inverse magnetische Suszeptibilität $\Delta H/M$ von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ als Funktion von T .

7.5. Ergebnisse der Thermokraftmessungen

Die Thermokraft der pseudo-ternären Substitutionsreihe $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ in Abbildung 7.9 ist über den Temperaturbereich von 4 - 300 K aufgetragen. Die stark erhöhte Zustandsdichte an der Fermi-Kante aufgrund der Kondowechselwirkung führt zu einem Extremum in der Thermokraft. Dieses Maximum liegt bei allen Proben der Mischkristallreihe im Bereich zwischen 40-50 K. Wie für Ce-Verbindungen mit vernachlässigbarer RKKY-Wechselwirkung zu erwarten ist, nimmt die Thermokraft in Abbildung 7.9 über den gemessenen Temperaturbereich positive Werte an. Einzig die Probe mit reinem La ($x=1$), weist fast über den gesamten Temperaturbereich einen negativen Beitrag auf. Lediglich im Bereich von 24 - 51 K kommt es zu einem minimalen positiven Beitrag mit $S_{max} = 0.57\mu V/K$ bei 35.4 K. Weiters zeigt sich in Diagramm 7.10, dass S/T analog zum Sommerfeldkoeffizienten skaliert. Das für Kondosysteme vorhergesagte universelle Verhältnis zwischen Thermokraft ($S/T=\text{konstant}$ für $T \rightarrow 0$) und dem Sommerfeldkoeffizienten γ , $q = \frac{S/T}{\gamma} N_A e \approx 1$ kann für die Proben mit geringem Ce-Gehalt bestätigt werden. Für die Proben mit einem Ce-Gehalt ab 0.7 erhöht sich der Wert auf $q \approx 2$ und weicht von den empirischen Trends [26] um den Faktor 2 ab. Eine plausible Erklärung hierfür scheint die Abweichung vom Modell der Einzelbandstreuung zu einer Multibandstreuung. Der in Abbildung 7.9 dargestellte quantitative Analyse für $CeNi_9Si_4$ mit dem Anderson Lattice Model unter Berücksichtigung der Kohler-Regel nach Cox und Grewe [44], zeigt eine bessere Übereinstimmung für verdünnte Systeme als für das Reine.

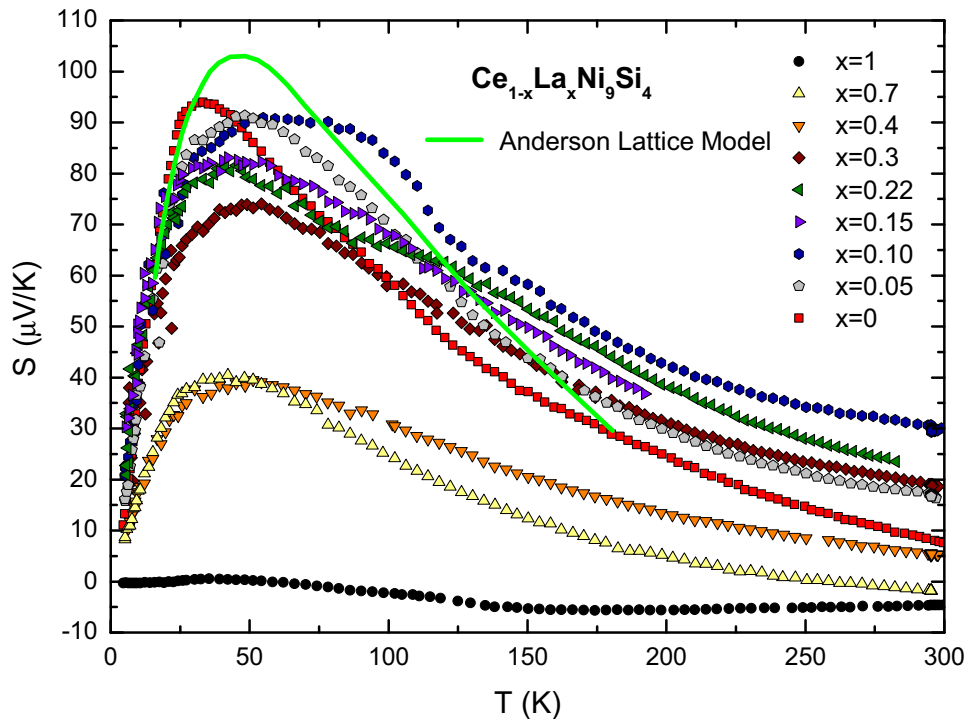


Abbildung 7.9.: Thermokraft S von $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ aufgetragen als Funktion von T .

7. $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ Ergebnisse und Diskussion

Gold [45] beschreibt eine Fit-Anpassung der Thermokraft von CeNi_9Si_4 mit Hilfe des Koterlyn-Modells [22],

$$S = A \cdot \frac{2\pi^2 k_B}{3|e|} \frac{TT_k}{(\pi^2/3)T^2 + (1 + \pi^2/N^2)T_K^2} + B \cdot T, \quad (7.1)$$

mit der Kreiszahl π , der Boltzmann-Konstante k_B , der Elementarladung e , der Kondo-Temperatur T_K und der effektiven Spin-Entartung des Grundzustands N , dem Skalierungsfaktor A und dem Faktor B zur Abschätzung des Diffusionsbeitrags der Elektronen. Dieses Modell setzt eine hohe Kondo-Temperatur T_K und eine hohe Spin-Entartung des Grundzustands voraus. Beide Voraussetzungen ($T_K \approx 80$ K [36] und $N=6$ für Ce-Verbindungen) sind für die Probenserie erfüllt. Mit dieser Funktion kann die Anpassung für CeNi_9Si_4 reproduziert werden. Alle anderen Proben dieser Serie können mit diesem Modell nicht zufriedenstellend beschrieben werden. Vermutlich liegt das daran, dass auch Aspekte wie Effekte der Kohler-Regel bei mittleren Temperaturen mit einer Zunahme der Interband Streuung wesentlich sind. Die Art der Bestimmung von T_K , ist offenbar für dieses Modell entscheidend. Die Bestimmung der Kondotemperatur nach dem Coqblin-Schrieffer Modell liefert für diese Fit-Anpassung kein zufriedenstellendes Ergebnis.

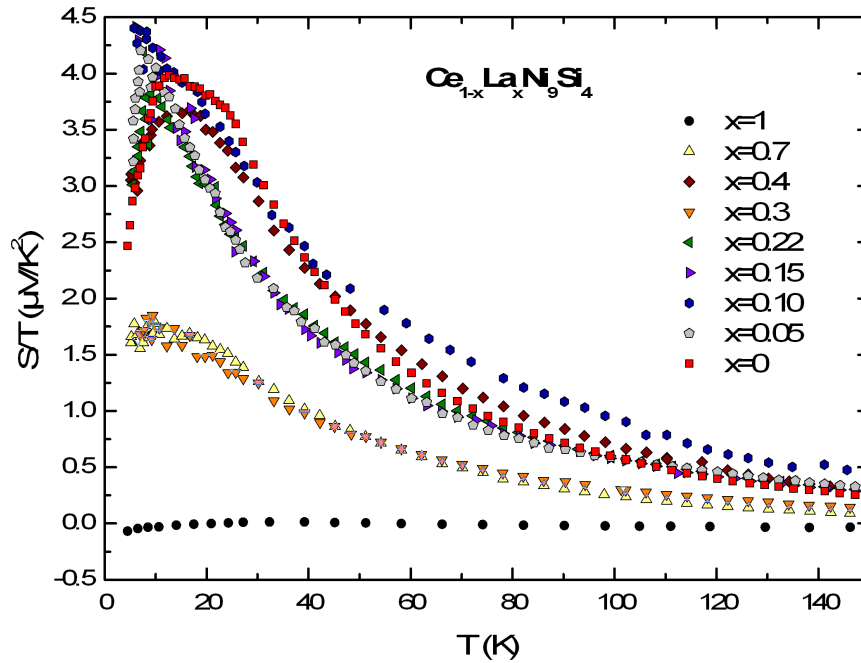


Abbildung 7.10.: Thermokraft aufgetragen als S/T von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ als Funktion der Temperatur.

7.6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die polykristallinen Proben einer Mischkristallreihe $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ mit Hilfe eines induktiven Schmelzverfahrens hergestellt und bezüglich ihrer kalorischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Das quasi-ternäre intermetallische System kristallisiert in einer tetragonalen, verzerrten Variante der kubischen NaZn_{13} -Struktur mit der Raumgruppe $I4/mcm$, Nr. 140, wie CeNi_9Si_4 . Die röntgenpulverdiffraktometrische Probenanalyse zeigt im Rahmen der Nachweisgrenze, präparationsbedingt einen sehr geringen binären Fremdphasenanteil von Ce-Oxid auf. Die Refinements ergeben für einen steigenden Cer-Gehalt eine lineare Zunahme des Gitterparameters c , während umgekehrt der Gitterparameter a abnimmt. Die Volumsänderung ist hierbei sehr gering. Die Auswertung des elektrischen Widerstands, der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität und der Thermokraft zeigen im wesentlichen ein skalieren der magnetischen Beiträge mit dem Ce-Gehalt. Eine deutliche Abweichung dieses Trends wurde bei $\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Ni}_9\text{Si}_4$ beobachtet. Hier dürfte es sich um einen komplexen Effekt handeln, der nicht im Detail bestimmt wurde. Bei der spezifischen Wärme hängt die charakteristische Kondoenergie kaum von der Ce-Konzentration ab. Auch bei den Suszeptibilitätsmessungen ändert sich die charakteristische Temperatur kaum. Die effektiven magnetischen Momente μ_{eff} zeigen im Vergleich zum theoretischen Wert eines freien Ce^{+3} -Ions mit $\mu_{eff}=2.54 \mu_B f.u.^{-1}$ eine etwas reduzierte Größe von $\mu_{eff}=2.2 - 2.4 \mu_B f.u.^{-1}$. Die tatsächliche Variation von T_0 aus den Daten der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität nach dem Coqblin-Schrieffer Modell ist geringer als von Sengupta und Sampathkumeran [40] beschrieben und stimmt gut mit den Magnetisierungs- und Transportmessungen überein. Die Anpassung der Thermokraft nach dem Anderson-Lattice-Modell zeigt eine bessere Übereinstimmung für magnetisch verdünnte Mischkristalle als für das unverdünnte Kondogitter.

Am Beginn der Untersuchung standen Zweifel an einigen Details einer Untersuchung von Sengupta und Sampathkumeran [40], welche eventuell durch Fremdphasen verursacht werden können. Letztendlich wurden fast alle dieser Details recht genau bestätigt und dürften ihre Ursache in intrinsischen Effekten wie dem Wechselspiel von kohärenten und inkohärenten Streumechanismen haben.

8. $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ Ergebnisse und Diskussion

In diesem Teil der Diplomarbeit wird untersucht, ob Ni/Cu-Substitution in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ Analogien hinsichtlich der Variation der Kondokopplungsstärke mit dem in der Literatur untersuchten System $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ zeigt. Als Referenz für die Untersuchung gilt die Arbeit „Evolution of quantum criticality in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ “ von Peyker et al. [46]. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Proben $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ mit $x = 0-4$ hergestellt und temperaturabhängige Messungen des elektrischen Widerstands ρ der spezifischen Wärme c_p , Magnetisierung χ und Thermokraft S durchgeführt.

8.1. Mikrosondenmessungen und Röntgendiffraktion

Die Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$, zeigt wie in Abbildung 8.1 dargestellt, bei allen Proben stark ausgeprägte Volumsdefekte in Form von Rissen. Eine grobe Abschätzung gemittelt über die Probenquerschnitte, ergibt eine Reduktion der effektiven Querschnittsfläche um etwa 10-15%.

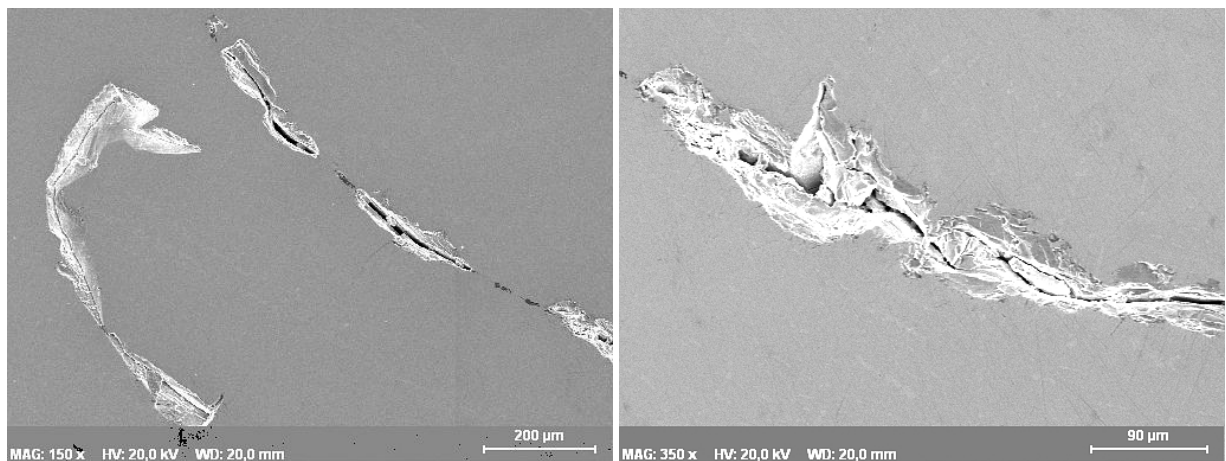


Abbildung 8.1.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{CeNi}_{8.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_4$ in der linken Abbildung und $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$ in der rechten Abbildung.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme in Abbildung 8.4 zeigt drei verschiedene Zonen über den Probenquerschnitt verteilt. Bei den hellen und dunklen Zonen handelt es sich durch inhomogene Elementverteilungen um unterschiedliche Konzentrationszonen.

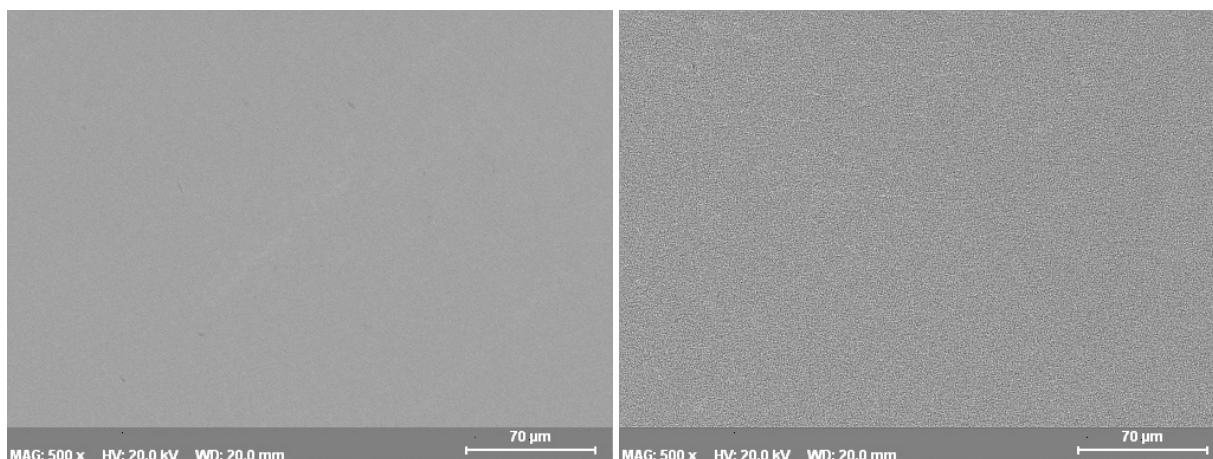


Abbildung 8.2.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$ in der linken Abbildung und $\text{CeNi}_{8.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_4$ in der rechten Abbildung.

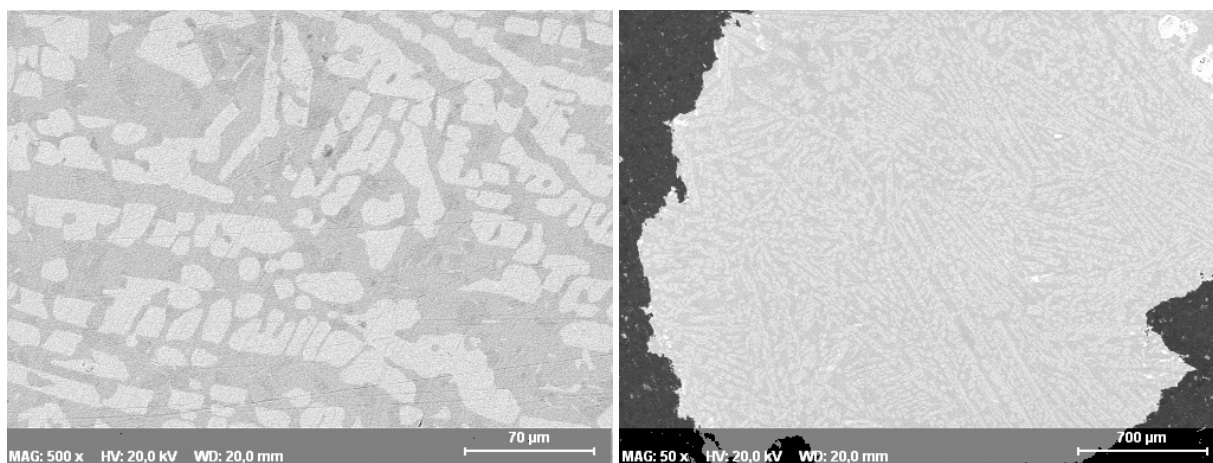


Abbildung 8.3.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{CeNi}_{7.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4$ in der linken Abbildung und $\text{CeNi}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ in der rechten Abbildung.

Bei den matt grauen Bereichen dürfte es sich um kleinräumige Abweichungen der Konzentration, die mit der vorhandenen Messgenauigkeit nicht nachgewiesen werden konnten, handeln. Die nominelle Zusammensetzung dieser und der dunklen Zonen in Abbildung 8.2 scheint ident zu sein. Hingegen bei $\text{CeNi}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ und $\text{CeNi}_{7.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4$ in Abbildung 8.3 gibt es zwischen den hellen und dunklen Bereichen einen großen Unterschied in der Zusammensetzung 8.4. Das legt nahe, dass mit einem steigenden Kupferanteil dieses Kupfer nicht mehr homogen gelöst wird. Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Diplomarbeit getätigten Untersuchungen weisen nicht auf die Existenz einer stabilen Phase von $\text{CeNi}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ und $\text{CeNi}_{7.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4$ hin. Ein Grenzfall scheint die Verbindung $\text{CeNi}_{8.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_4$ zu sein. Ein Vergleich der Gitterparameter a und c in Tabelle 8.1 zeigen einen Abfall bei $\text{CeNi}_{8.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_4$ gegenüber $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$, obwohl dieser bei einer homogenen Lösung des Kupfers ansteigen sollte [46]. Dies ist ein Indiz für ein geringfügiges Überschreiten der homogenen Lösung, welches sich durch eine Verkleinerung der Gitterparameter bzw. der Einheitszelle auswirkt. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen könnten temperaturabhängige Löslichkeitsprozesse sein, wodurch Cu bei tieferen Temperaturen auf einer sehr feinen Skala (sub- μm) ausgeschieden wird. Diese Vermutung bestätigt sich auch in den folgenden

8. CeNi_{9-x}Cu_xSi₄ Ergebnisse und Diskussion

Messungen des elektrischen Widerstandes, der Suszeptibilität, spezifischen Wärme und Thermokraft. Daher reduziert sich die weitere Analyse der Probenserie primär auf die Probe CeNi_{8,5}Cu_{0,5}Si₄ im Vergleich zu CeNi₉Si₄. Die Probe CeNi_{8,0}Cu_{1,0}Si₄ wird nur der Vollständigkeit halber, als Zusatzinformation gezeigt.

Verbindung	$a[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$
CeNi ₉ Si ₄	7.8460	11.4530
CeNi _{8,50} Cu _{0,50} Si _{4,00}	7.8541	11.5310
CeNi _{8,00} Cu _{1,00} Si _{4,00}	7.8514	11.5059
CeNi _{7,50} Cu _{1,50} Si _{4,00}	7.8441	11.4735

Tabelle 8.1.: Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe CeNi_{9-x}Cu_xSi₄.

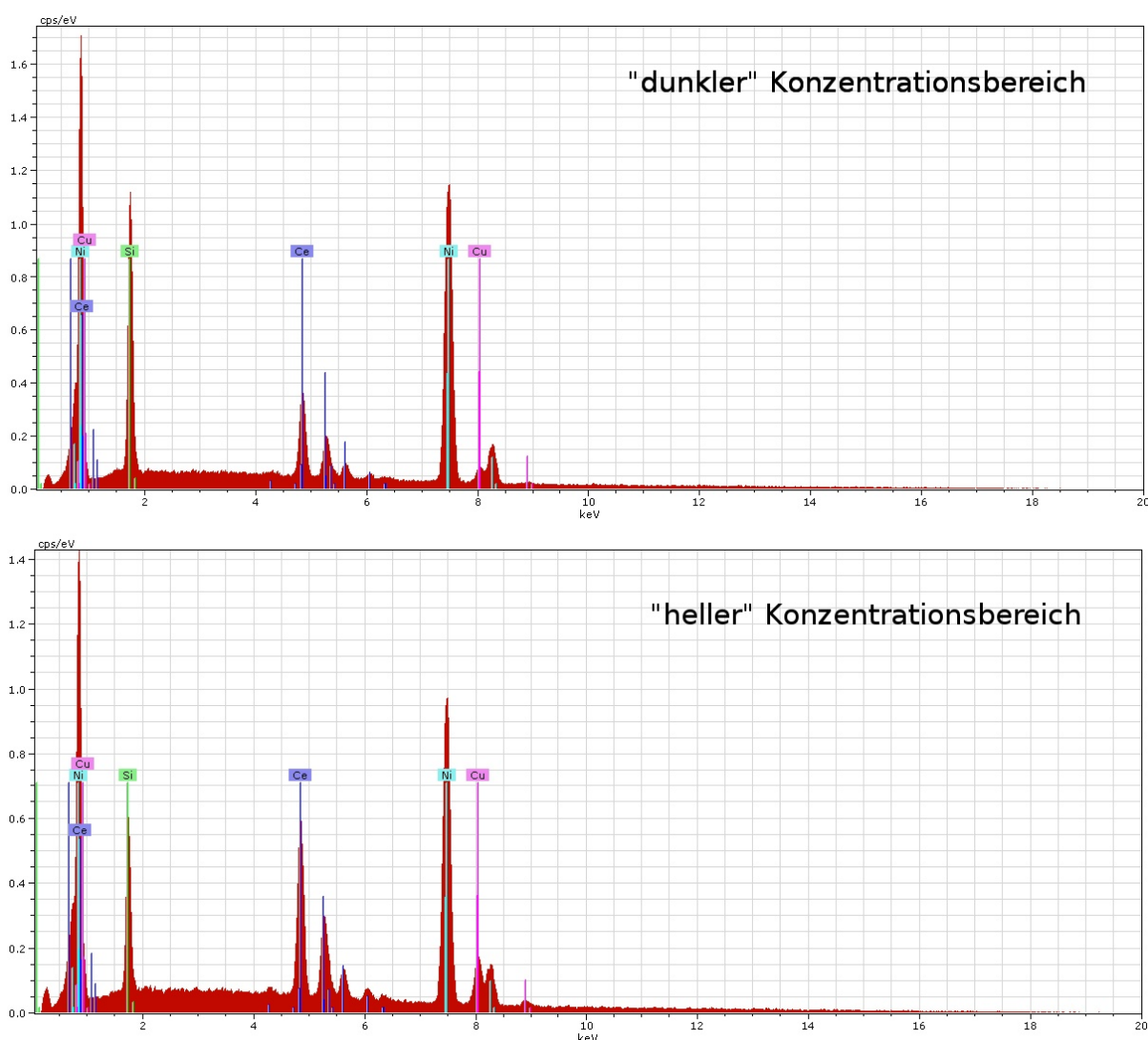


Abbildung 8.4.: Quantitative EDS-Analyse der zwei Konzentrationsbereiche von CeNi_{7,5}Cu_{1,5}Si₄.

8. $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ Ergebnisse und Diskussion

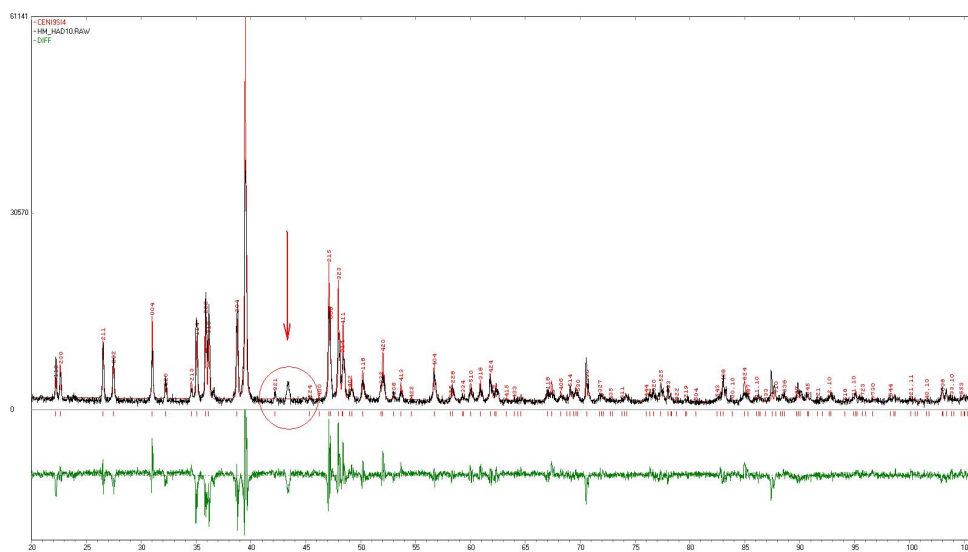


Abbildung 8.5.: Röntgendiffraktogramm von $\text{CeNi}_{7.50}\text{Cu}_{1.50}\text{Si}_4$ mit markierten Fremdreflexen.

8.2. Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen

Die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten in Abbildung 8.6 zeigen, dass der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität mit der Cu-Konzentration zunimmt. Die Sommerfeldkoeffizienten γ in Tabelle 7.3, wurden aus einem für $T=0$ extrapolierten Wert einer linearen Anpassung der Messdaten C/T vs. T^2 im Insert von Abbildung 8.6 im Tieftemperaturbereich zwischen 8 und 15 K ermittelt. Für CeNi_{8.5}Cu_{0.5}Si₄ zeigt sich mit $\gamma = 210$ J/molK² eine signifikante Erhöhung von knapp 35% gegenüber CeNi₉Si₄ mit $\gamma = 155$ J/molK². Die Kondotemperatur T_0 wurde anhand des Coqblin-Schrieffer Modells $T_0 = \frac{(N-1)\pi R}{6\gamma}$, mit 6-facher Entartung $N = 6$, der Gaskonstanten R und der Sommerfeldkonstante γ bestimmt. Die Erhöhung des Sommerfeldkoeffizienten spiegelt sich mit einer Abnahme der Kondotemperatur mit $T_0=104$ K bei CeNi_{8.5}Cu_{0.5}Si₄, im Vergleich zu $T_0 = 180$ K bei CeNi₉Si₄ mit $T_0 \propto 1/\gamma$ wieder.

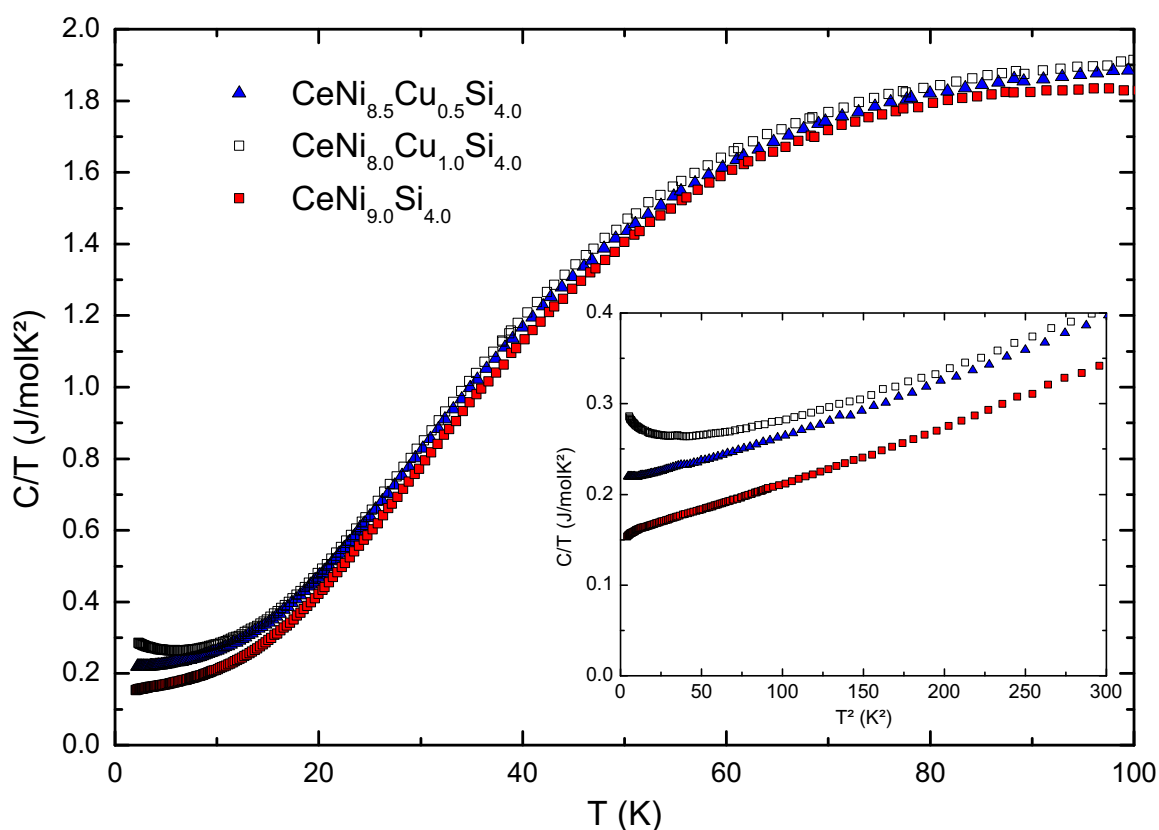


Abbildung 8.6.: Spezifische Wärme C/T von CeNi_{9-x}Cu_xSi₄ aufgetragen als Funktion von T und im Insert C/T als Funktion von T^2 .

8.3. Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen

Die Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität in Abbildung 8.7 zeigt eine Abschwächung der Kondowechselwirkung im Verlauf für CeNi_{8.5}Cu_{0.5}Si₄ im Vergleich zu CeNi₉Si₄. Durch die Cu Substitution steigt die Dominanz des magnetischen Untergitters das ein deutliches Abschwächen des Kondoverhaltens zur Folge hat. Die Ergebnisse der Curie-Weiss Auswertung, die mit $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}$ im Temperaturbereich von 100-300 K gut beschrieben wird, sind in Tabelle 7.4 angeführt. Die Werte für χ_0 sind durchgehend leicht negativ und resultieren vermutlich aus einer Krümmung der inversen Suszeptibilität, dargestellt in Anhang C.3, durch das kristallelektrische Feld. Die effektiven magnetischen Momente μ_{eff} liegen nahe dem theoretischen Wert eines freien Ce⁺³-Ions mit $\mu_{eff}=2.54 \mu_B f.u.^{-1}$ bei $\mu_{eff}=2.48$ bzw. $2.62 \mu_B f.u.^{-1}$. Die nach dem Coqblin-Schrieffer-Modell ermittelten Kondotemperaturen betragen für CeNi₉Si₄ $T_0 = 178$ K und bei CeNi_{8.5}Cu_{0.5}Si₄ $T_0=130$ K.

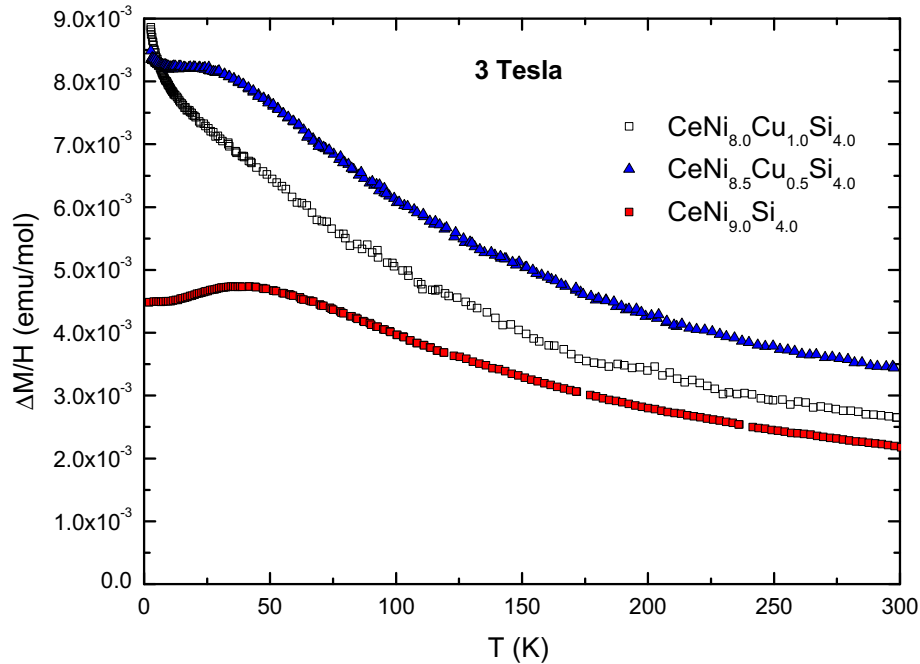


Abbildung 8.7.: Magnetische Suszeptibilität χ von CeNi_{9-x}Cu_xSi₄ als Funktion von T .

Verbindung	Θ_p K	μ_{eff} $\mu_B f.u.^{-1}$	χ_0 emu/mol
CeNi _{8.5} Cu _{0.5} Si ₄	-59	2.62	$-0.99 \cdot 10^{-3}$
CeNi ₉ Si ₄	-98	2.48	$-0.79 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 8.2.: Zusammenfassung der Suszeptibilitätsauswertung für die Proben CeNi₉Si₄ und CeNi_{8.5}Cu_{0.5}Si₄ mit der Curie-Weiss Fit-Funktion $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}$.

8.4. Ergebnisse der Transportmessungen

Der temperaturabhängige elektrische Widerstand ρ für CeNi_{8,0}Cu_{1,0}Si₄ und CeNi_{8,5}Cu_{0,5}Si₄ dargestellt in Abbildung 8.8 wurde von 4 bis 300 K gemessen. Durch den Zuschnitt der Proben abweichenden Geometriefaktor skalieren die Absolutwerte des spezifischen Widerstandes mit Abweichungen von etwa 5%. Durch die beim Schmelzen bzw. Abkühlen entstandenen Volumeneffekte bzw. Inhomogenitäten, variiert der Geometriefaktor von Probe zu Probe. Der gemessene Widerstand ist dadurch scheinbar höher als der Reale. Über den gesamten Messbereich sind keine Anomalien durch magnetischer Ordnung erkennbar. In diesem konkreten Fall erkennt man bei CeNi_{8,5}Cu_{0,5}Si₄ in den Messgrößen keinen Hinweis auf einen Kondo-Effekt, da im entsprechenden Temperaturbereich die Potentialstreuung durch Unordnung dominiert. Offensichtlich ist eine starke Widerstandsabnahme schon durch eine geringe Cu-Substitution. Der Widerstand bei Raumtemperatur ist mit $\rho = 52 \mu\Omega\text{cm}$ ungewöhnlich klein. Das Restwiderstandsverhältnis von CeNi_{8,5}Cu_{0,5}Si₄ beträgt $\text{RRR} = 1.1$.

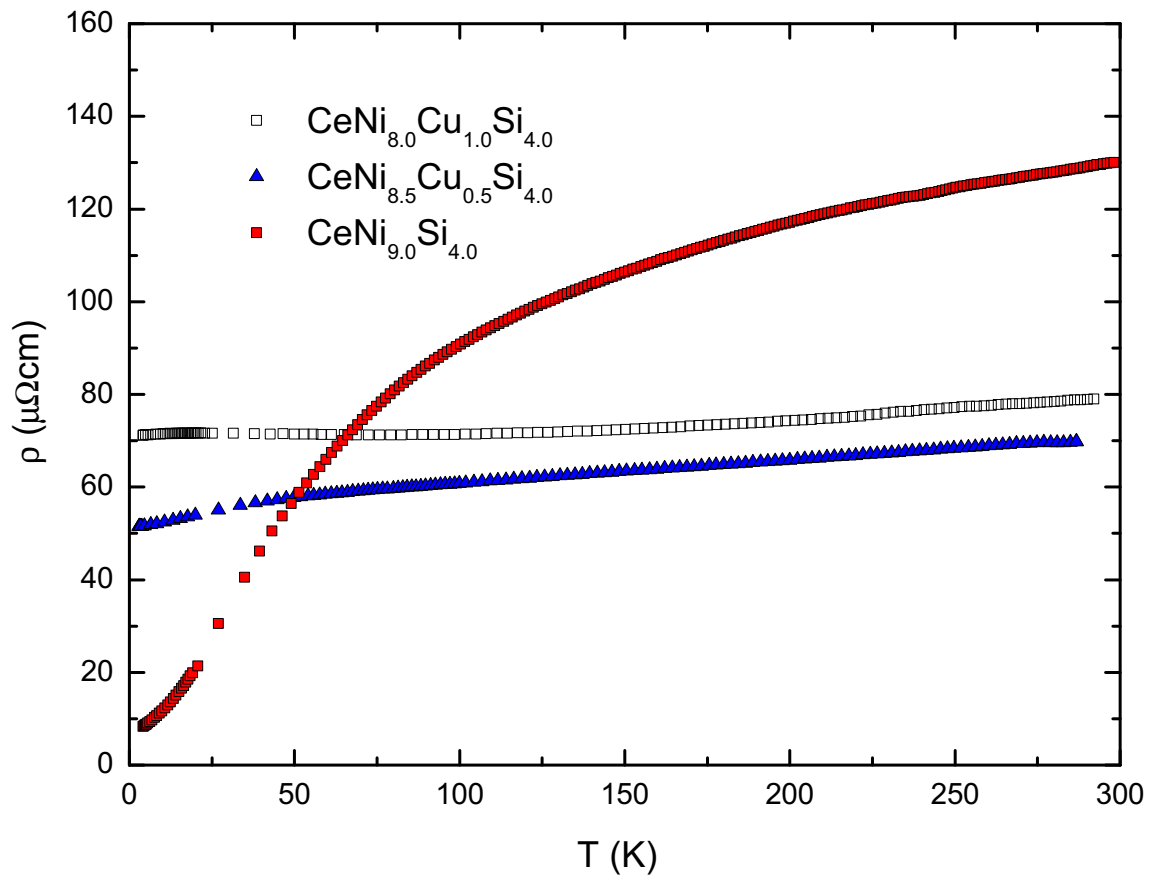


Abbildung 8.8.: Spezifischer Widerstand ρ von CeNi_{9-x}Cu_xSi₄ als Funktion von T .

8. $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ Ergebnisse und Diskussion

Die Thermokraft von $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$ im Vergleich zu CeNi_9Si_4 ist in Abbildung 8.9 über einen Temperaturbereich von 4 - 300 K aufgetragen. Durch die Cu-Substitution sinkt das Maximum der Thermokraft $S=94\mu\text{V}/\text{K}$ bei CeNi_9Si_4 auf $S=28\mu\text{V}/\text{K}$ bei $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$ und es verschiebt sich von 30 K auf 50 K. Wesentlich ist hierbei die starke Zunahme von Potentialstreuung durch die Ni/Cu-Unordnung, wodurch gemäß der Kohler-Regel der relative Beitrag durch die Kondostreuung abnimmt. Ein einfaches Skalieren des Maximums mit der nach dem Coqblin-Schrieffer Modell ermittelten Kondo-Temperatur mit der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität ist hier nicht gegeben.

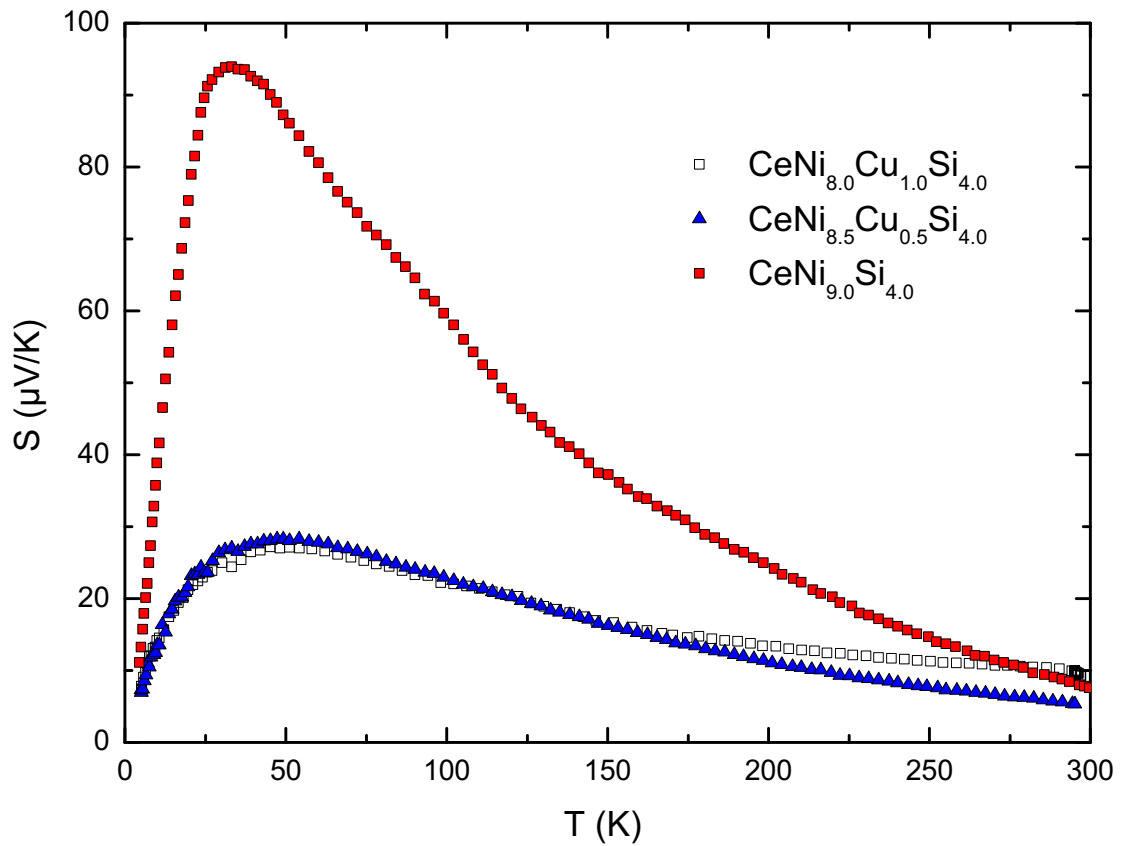


Abbildung 8.9.: Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft S von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$.

8.5. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt der Diplomarbeit wurden die polykristallinen Proben der Mischkristallreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ mit Hilfe eines induktiven Schmelzverfahrens hergestellt und bezüglich der Phasenbildung und ihrer kalorischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Die Auswertung der rasterelektronischen und röntgenpulverdiffraktometrischen Probenanalyse weisen nicht auf die Existenz einer stabilen Phase von $\text{CeNi}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ und $\text{CeNi}_{7.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4$ hin. Bei $\text{CeNi}_{8.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_4$ zeigt sich ein geringfügiges Überschreiten der homogenen Lösung. Daher wurden nur die Messdaten von $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$ im Vergleich zu CeNi_9Si_4 eingehend bezüglich der elektronischen Eigenschaften untersucht. Bei den Messungen der spezifischen Wärme zeigt sich eine signifikante Erhöhung des Sommerfeldkoeffizienten bei $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$ um 35% gegenüber CeNi_9Si_4 . Eine solche Erhöhung des magnetischen Beitrags wird auch bei der magnetischen Suszeptibilität festgestellt. Das effektive magnetische Moment erhöht sich jedoch nur geringfügig. Ein Vergleich der Messdaten aus der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität mit den Transportmessungen zeigt eine Inkonsistenz, die mit einer starken Änderung der Transportphänomene durch dominante Potentialstreuung in Zusammenhang gebracht werden kann. Es zeigt sich eine Absenkung der charakteristischen Kondoenergie durch Ni/Cu-Substitution, wie sie auch im System $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ beobachtet wurde.

9. $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ Ergebnisse und Diskussion

Reines Cobalt ist ein starker 3d Ferromagnet. Durch Einbau in intermetallische Verbindungen wie CeCo_9Si_4 verschiebt sich die Position des Fermi Niveaus relativ zum d-Band und es verändert sich auch dessen Breite. Es wurden bereits mehrere ternäre und pseudoternäre 1-9-4 Verbindungen u.a. GdCo_9Si_4 [47], YCo_9Si_4 [48] und LaCo_9Si_4 [49] bezüglich ihrer Phasenbildung und der physikalischen Eigenschaften untersucht. Bei diesen Untersuchungen stellte sich bei LaCo_9Si_4 ein Spinfluktuationsverhalten heraus, bei dem das Stonerkriterium für Ferromagnetismus gerade nicht mehr erfüllt ist. Bei YCo_9Si_4 zeigte sich das Auftreten eines schwachen, itineranten Ferromagnetismus und bei GdCo_9Si_4 Ferrimagnetismus. In diesem Teil der Diplomarbeit wird eine weitere interessante Mischkristallreihe $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ auf die Auswirkung des 3d-4f Wechselspiels auf den 3d Magnetismus genauer untersucht.

Die Untersuchung der $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ Mischkristallserie wurde im Rahmen einer Kooperation mit M. Giovannini [27] vom „Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale“, der Universität Genua durchgeführt. Von ihm wurden ein Großteil der Proben präpariert und deren Röntgenanalyse durchgeführt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden weitere Proben hergestellt und Messungen des elektrischen Widerstands ρ der spezifischen Wärme c_p , Magnetisierung χ und Thermokraft S durchgeführt.

9.1. Phasenanalyse und Ergebnisse der Röntgendiffraktion

Die EDX-Analyse in Tabelle 9.2 ergab eine gute Probenqualität hinsichtlich der Zusammensetzung und der Phasenreinheit für einen Bereich von Zusammensetzungen $3.6 \leq x \leq 4.3$. Präparationsbedingt steigt mit größer werdender Off-Stöchiometrie der Fremdphasenanteil der einzelnen Proben. Dieser ist bei den betreffenden Proben jedoch sehr gering. In Tabelle 9.1 sind die Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe angeführt und der direkte Vergleich mit Diagramm 9.1 zeigt, dass der Gitterparameter c linear mit einem steigenden Cobalt Gehalt abnimmt, während umgekehrt der Gitterparameter a zunimmt. Erwartungsgemäß stimmt dieser Trend gut mit den vorausgegangenen Publikationen der Systeme GdCo_9Si_4 [47] und LaCo_9Si_4 [49] überein.

9. CeCo_{13-x}Si_x Ergebnisse und Diskussion

Verbindung	a [nm]	c [nm]	V [nm ³]
CeNi ₉ Si ₄	0.78460	1.14530	0.70504
CeCo _{9.10} Si _{3.90}	0.77992	1.15111	0.700192
CeCo _{9.05} Si _{3.95}	0.78000	1.15084	0.700171
CeCo _{9.02} Si _{3.98}	0.77984	1.15120	0.700103
CeCo _{9.00} Si _{4.00}	0.77987	1.15125	0.700187
CeCo _{8.98} Si _{4.02}	0.77925	1.15149	0.700148
CeCo _{8.90} Si _{4.10}	0.77956	1.15170	0.699904
CeCo _{8.70} Si _{4.30}	0.77946	1.15263	0.700289

Tabelle 9.1.: Gitterparameter und Volumen der tetragonalen Einheitszellen der Probenreihe CeCo_{13-x}Si_x [27].

x	Phase analysis	Phase composition (at% Ce-Co-Si)	Comments
3.0	CeCo _{13-x} Si _x Co ₁₇ Ce ₂ s.s. CeCo _{11-x} Si _x	7-67-26 8-74-18	
3.6	CeCo _{13-x} Si _x Co ₁₇ Ce ₂ s.s.	7-66-27 12-71-17	Majority phase
3.9	CeCo _{13-x} Si _x Co ₁₇ Ce ₂	7-64-29 12-71-17	Traces
3.98	CeCo _{13-x} Si _x	7-63-30	
4.00	CeCo _{13-x} Si _x	7-63-30	
4.02	CeCo _{13-x} Si _x	7-63-30	
4.10	CeCo _{13-x} Si _x CeCo ₂ Si ₂	7-62-31 20-39-41	
4.30	CeCo _{13-x} Si _x CeCo ₂ Si ₂	7-61-32 20-39-41	
4.50	CeCo _{13-x} Si _x CeCo ₂ Si ₂ Co ₂ Si	7-60-33 20-39-41 0-65-35	Majority phase
4.70	CeCo _{13-x} Si _x CeCo ₂ Si ₂ Co ₂ Si	7-59-34 20-39-41 0-65-35	Majority phase
5.00	CeCo _{13-x} Si _x CeCo ₂ Si ₂ Co ₂ Si	7-56-37 20-39-41 0-65-35	

Tabelle 9.2.: Ergebnisse der EDX Analyse der Probenreihe CeCo_{13-x}Si_x [27].

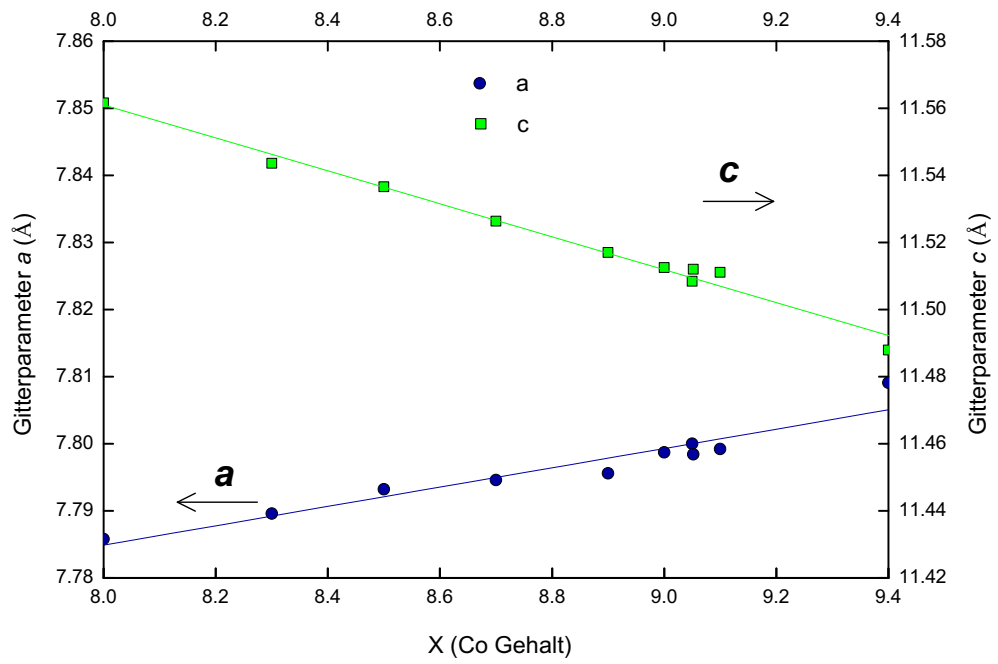


Abbildung 9.1.: Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$. Die Linien zeigen eine lineare Regression der Datenpunkte.

9.2. Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen

Der Kurvenverlauf in Abbildung 9.2 zeigt, dass die spezifische Wärmekapazität mit der Co-Konzentration skaliert. Das Maximum der spezifischen Wärme liegt bei allen Proben mit $C/T \approx 1.75$ mJ/molK bei $T \approx 110$ K. Die temperaturabhängige Form der magnetischen Anteils an der spezifischen Wärme hängt offensichtlich kaum von der Co-Konzentration ab. Die Sommerfeldkoeffizienten γ , wurden aus einem für $T=0$ extrapolierten Wert einer linearen Anpassung der Messdaten im Insert C/T vs. T^2 bestimmt. Die Sommerfeldkoeffizienten liegen zwischen 122mJ/molK^2 für $\text{CeCo}_{8.7}\text{Si}_{4.3}$ und 205mJ/molK^2 für $\text{CeCo}_{9.05}\text{Si}_{3.95}$. Die Unstetigkeiten bei $T \approx 6$ K, im Insert von Abbildung 9.2 sind auf eine geringen Fremdphasenanteil von Ce-Oxid zurück zu führen.

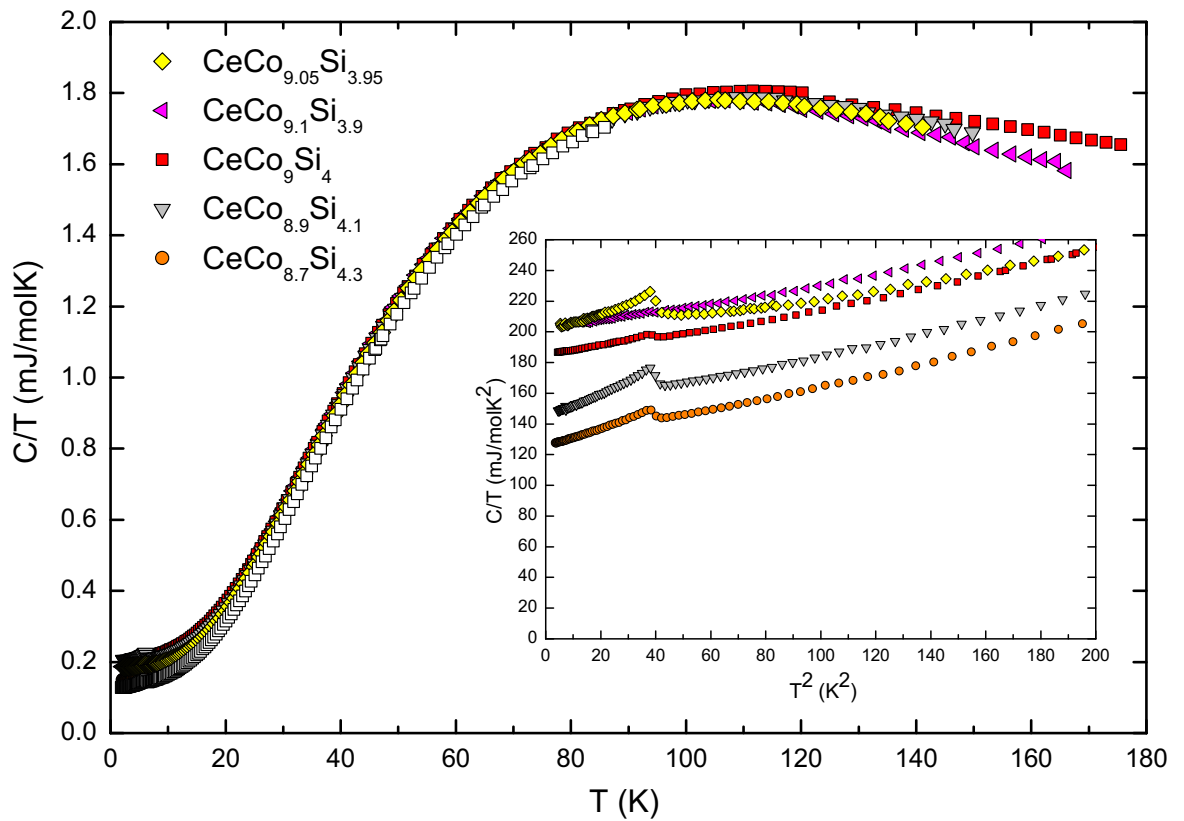


Abbildung 9.2.: Spezifische Wärme von $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ aufgetragen als als Funktion von T und im Insert C/T als Funktion von T^2 .

9.3. Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen

Die Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität in Abbildung 9.3 an der polykristallinen Mischkristallreihe CeCo_{13-x}Si_x, zeigt wie erwartet durch die Substitution von Kobalt durch Silizium, eine Schwächung der Austauschwechselwirkung der durch die 3d Elektronen hervorgerufenen magnetischen Suszeptibilität. Im Vergleich zu CeCo₉Si₄ mit einem Absolutwert der Tieftemperatursuszeptibilität von $\chi_{(2K)} \approx 17 \times 10^{-3}$ emu/mol ist diese bei CeCo_{8.9}Si_{4.3} mit $\chi_{(2K)} \approx 10 \times 10^{-3}$ emu/mol deutlich reduziert. Bei CeCo_{8.7}Si_{4.3} und CeCo_{8.98}Si_{4.02} zeigt sich eine etwas größere Suszeptibilität als bei der reinen CeCo₉Si₄ Probe. Es scheint, dass die durch die Substitution hervorgerufene Unordnung den Grundzustand etwas zu Gunsten des Ferromagnetismus verschiebt. Tieftemperaturmessungen der isothermen Magnetisierung bei 2K der Probenreihe CeCo_{13-x}Si_x sind in Abbildung 9.4 als M von H bzw. in 9.5 als Arrott-plot M^2 über H/M aufgetragen. Für CeCo₉Si₄ und die mit Silizium angereicherten Proben weisen einen paramagnetischen Grundzustand auf welcher auch in der temperaturabhängigen Suszeptibilität M/H über T gemessen bei 1Tesla deutlich zu sehen ist. Die Auswertung der paramagnetischen Suszeptibilität χ bezüglich der temperaturunabhängigen Pauli-suszeptibilität χ_0 und dem Curie-Weiss Beitrag $\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T-\Theta}$ erreicht bei CeCo₉Si₄ und bei den Silizium reichen Proben unabhängig von der Substitution einen Wert von $\chi_0 \approx 5 - 6 \times 10^{-3}$ emu/mol. Bei den Curiekonstanten gibt es jedoch eine starke Abweichung der einzelnen Proben untereinander. Bei CeCo₉Si₄ betragen diese $C=1.44$ emuK/mol bis $C=0.55$ emuK/mol bei CeCo_{8.7}Si_{4.3}. Auch bei den Curietemperaturen gibt es eine starke Variation: von $\Theta=-27$ K bei CeCo_{8.98}Si_{4.02} über $\Theta=-144$ K bei CeCo₉Si₄ bis zu einer paramagnetischen Curietemperatur von $\Theta=600$ K bei CeCo_{8.7}Si_{4.3}. Die effektiven paramagnetischen Momente sind im Vergleich zu LaCo₉Si₄ mit

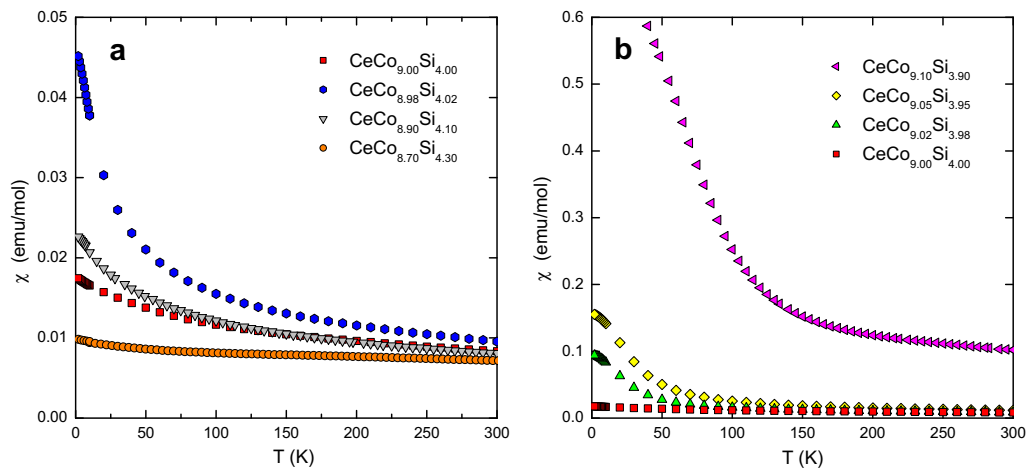


Abbildung 9.3.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität χ gemessen bei 1T für CeCo_{9+x}Si_{4-x} mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b).

9. CeCo_{13-x}Si_x Ergebnisse und Diskussion

unbesetzter 4f-Schale, $\mu_{eff} \approx 3.58\mu_B/\text{f.u.}$ [49] für CeCo₉Si₄ mit $\mu_{eff} \approx 3.4\mu_B/\text{f.u.}$ und für CeCo_{8.7}Si_{4.3} $\mu_{eff} \approx 1.77\mu_B/\text{f.u.}$, kleiner. Es zeigt sich, dass es durch die Anreicherung der Proben mit Silizium letztlich, zu einer Abschwächung des paramagnetischen Beitrags des d-Bands hervorgerufen durch eine leichte f-d Hybridisierung, kommt.

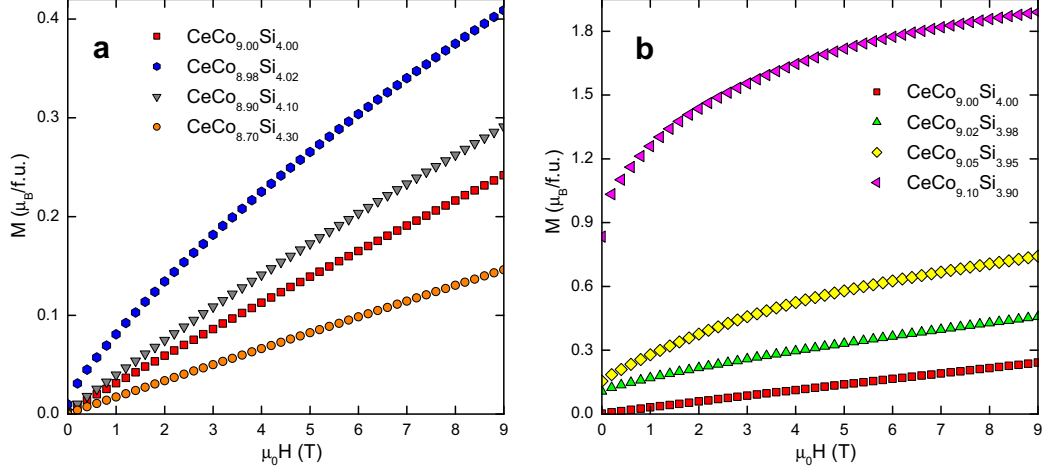


Abbildung 9.4.: Isotherme Magnetisierung $M(H)$ von CeCo_{9+x}Si_{4-x} mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b), gemessen bei 2K.

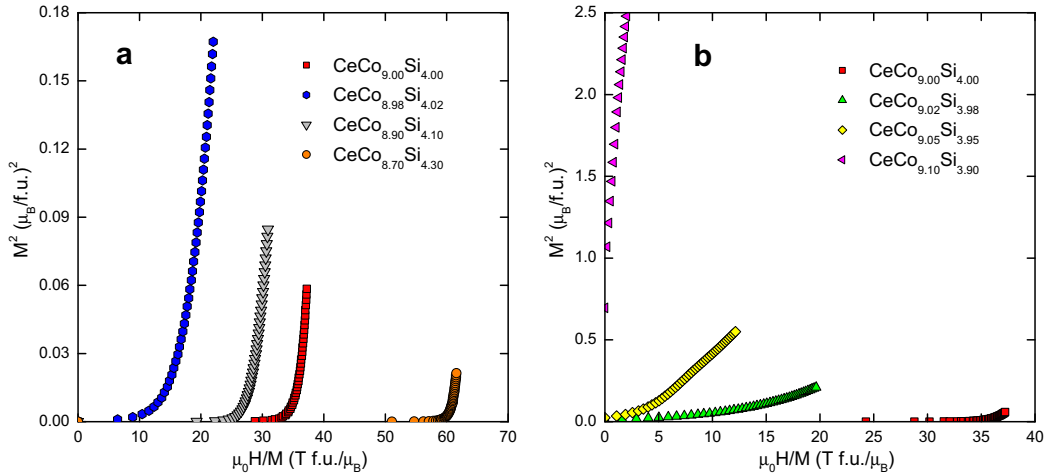


Abbildung 9.5.: Arrott plot M^2 über H/M von CeCo_{9+x}Si_{4-x} mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b), gemessen bei 2K.

9.4. Ergebnisse der Transportmessungen

Der temperaturabhängige elektrische Widerstand ρ der Mischkristallserie CeCo_{13-x}Si_x, gemessen von 2 - 300 K ist in Abbildung 9.6 dargestellt. Die Verläufe des Restwiderstands und des Restwiderstandverhältnisses RRR als Funktion des Si-Gehalts sind in Anhang B.1 angefügt. Selbst eine geringfügige Änderung in der Besetzung der Gitterplätze bei Substitution von Co durch Si mit $x = \pm 0.02$ (entspricht einer Off-Stöchiometrie von 0.05 Atomprozent), führt zu dem größten Anstieg des elektrischen Widerstands ρ um $\approx 50 \mu\Omega\text{cm}$ bei CeCo_{9.02}Si_{3.98} und $\approx 100 \mu\Omega\text{cm}$ bei CeCo_{8.98}Si_{4.02} im Vergleich zu CeCo₉Si₄. Unterhalb von 4 K weist der elektrische Widerstand von CeCo₉Si₄ Fermi-Flüssigkeitsverhalten ($\rho(T) = \rho_0 + AT^2$) mit $A \approx 0.046 \mu\Omega\text{cmK}^2$ und einem Kadowaki-Woods Verhältnis $A/\gamma^2 \approx 1.3 \cdot 10^{-6} \mu\Omega\text{cm}(\text{molK/mJ})^2$ auf. Das liegt nahe dem zu erwartenden Wert $A/\gamma^2 \approx 0.7 \cdot 10^{-6} \mu\Omega\text{cm}(\text{molK/mJ})^2$ von für Kondo-Gitter Systeme von für 6-fach entartete Ce-4f Momente [50].

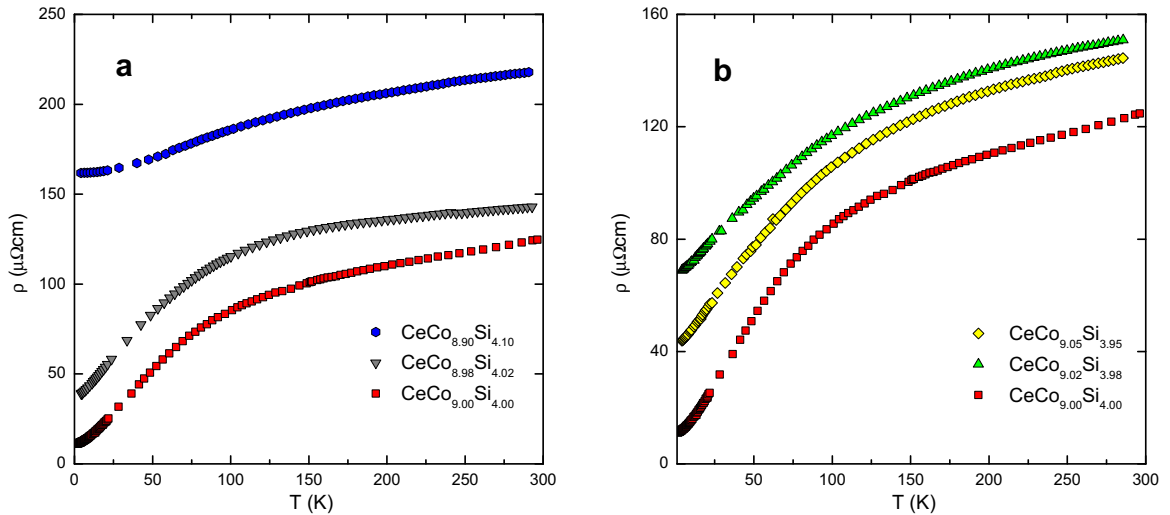


Abbildung 9.6.: Elektrischer Widerstand ρ von CeCo_{9+x}Si_{4-x} mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b), als Funktion von T .

Die Thermokraft $S(T)$ der ternären Substitutionsreihe CeCo_{13-x}Si_x in Abbildung 7.9 ist über den Temperaturbereich von 4 K bis 300 K aufgetragen. Sowohl bei den Si-reichen Proben als auch bei jenen mit geringerem Si-Gehalt kann eine signifikante Absenkung der Thermokraft mit einer Verbreiterung und Verschiebung des Maximums beobachtet werden. Die Maxima reduzieren sich von $S = 38 \mu\text{V/K}$ bei CeCo₉Si₄ auf $S = 1 \mu\text{V/K}$ bei CeCo_{9.1}Si_{3.9}. Die geringsten Änderungen der Si-Konzentrationen verursachen die größte Verschiebung des Maximums von 50 K bei CeCo₉Si₄ auf 75 K bei CeCo_{8.98}Si_{4.02} und CeCo_{9.02}Si_{3.98}. Das steht im Einklang mit der Auswertung der Widerstandsmessungen bei der die selben Proben auch den höchsten Widerstand aufweisen. Unter Berücksichtigung der Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen sich für die mit Si und Co angereicherten Proben der Mischkristallreihe zwei unterschiedliche Wechselwirkungen, die

9. $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ Ergebnisse und Diskussion

beide ähnliche Ergebnisse in den Transportmessungen liefern. Für die Proben mit Si-Überschuss wirkt sich die Substitution auf den paramagnetischen Grundzustand mit einer Schwächung der magnetischen Korrelationen des d-Bandes und mit einer Zunahme des inkohärenten Streuanteils aus. Die Proben mit Co-Überschuss weisen einen ferromagnetischen Grundzustand auf, wobei die Thermokraft durch die Zunahme der inkohärenten Streuung geschwächt wird.

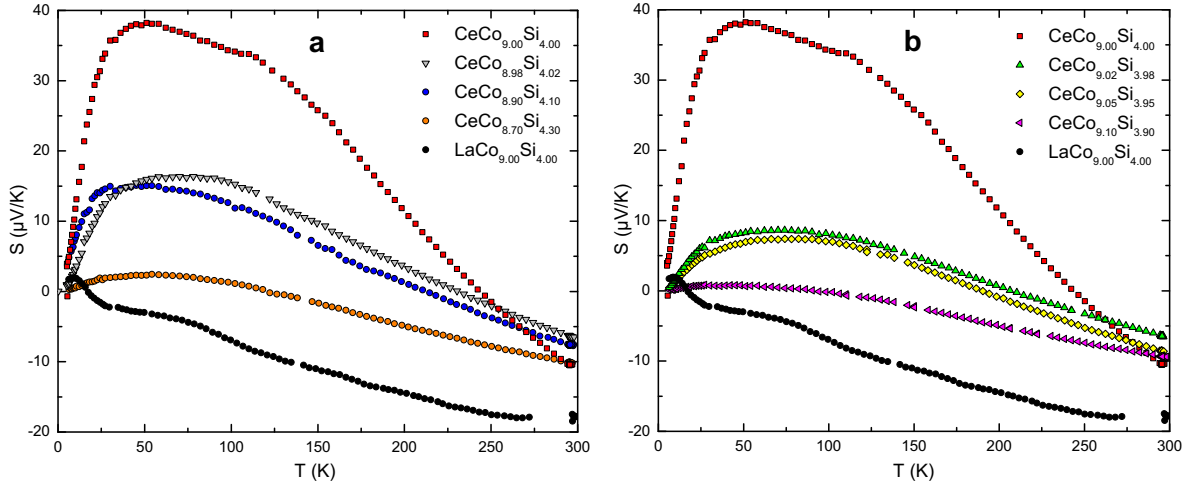


Abbildung 9.7.: Thermokraft S von $\text{CeCo}_{9+x}\text{Si}_{4-x}$ mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b), als Funktion von T

9.5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Proben einer Mischkristallreihe CeCo_{13-x}Si_x mit Hilfe eines induktiven Schmelzverfahrens hergestellt und die Mischkristallreihe bezüglich ihrer thermischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Das ternäre intermetallische System kristallisiert in einer tetragonalen, verzerrten Variante der kubischen NaZn₁₃-Struktur mit der Raumgruppe *I4/mcm*, Nr. 140, wie CeNi₉Si₄. Die EDX-Analyse zeigt Phasenreinheit für einen Bereich von Zusammensetzungen $3.6 \leq x \leq 4.3$. Präparationsbedingt steigt mit größer werdender Off-Stöchiometrie (gegenüber der stöchiometrischen Verbindung CeCo₉Si₄) der Fremdphasenanteil. Die Auswertung des elektrischen Widerstands zeigt, dass bereits eine geringfügige Änderung durch Substitution von Co oder Si, zu annähernd einer Verdoppelung des elektrischen Widerstands mit $\rho \approx 100 \mu\Omega\text{cm}$ bei CeCo_{8.98}Si_{4.02} im Vergleich zu CeCo₉Si₄ führt. Bei der Thermokraft kommt es zu einer deutlichen Reduktion der Maxima von $S = 38 \mu\text{V/K}$ bei CeCo₉Si₄ auf $S = 1 \mu\text{V/K}$ bei CeCo_{9.1}Si_{3.9}. Die elektronischen Sommerfeldkonstanten γ aus Messungen der spezifischen Wärme zeigen einen signifikanten Anstieg im Vergleich zu CeCo₉Si₄, deren Werte zwischen 122 mJ/molK^2 für CeCo_{8.7}Si_{4.3} und 205 mJ/molK^2 für CeCo_{9.05}Si_{3.95} liegen. Mit den Ergebnissen aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigt sich mit der Si/Co bzw. Co/Si Substitution in CeCo₉Si₄, dass es sich um zwei Effekte mit ähnlichen Ergebnissen in Größen wie dem elektrischen Widerstand oder der Thermokraft aber unterschiedlichen Wechselwirkungsbeiträgen handelt. Bei den Proben mit Si-Anreicherung zeigt sich ein paramagnetischer Grundzustand der mit einer Erhöhung des Si-Anteils die magnetischen Korrelationen des d-Bandes aufgrund der Kondowechselwirkung schwächt. Im Gegensatz dazu weisen die Proben mit erhöhtem Co-Anteil einen ferromagnetischen Grundzustand auf, dessen Beitrag durch die sukzessive Erhöhung des Co-Anteils z.B. hinsichtlich der Thermokraft durch eine Zunahme der inkohärenten Streuung, abgeschwächt wird.

10. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die ternären und pseudo-ternären Mischkristallreihen $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$, $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ und $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ bezüglich ihrer Phasenbildung und elektronischen Grundzustandseigenschaften untersucht. Hierzu wurden polykristalline Proben der einzelnen Mischkristallreihen mit Hilfe eines induktiven Schmelzverfahrens synthetisiert und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Struktur und eventuelle Fremdphasen analysiert. Zur Charakterisierung der Elektronenkorrelationen wurden Messungen des elektrischen Widerstands, der spezifischen Wärme, Magnetisierung und Thermokraft durchgeführt und, soweit vorhanden, mit der Literatur über gleichartige bzw. ähnliche Systeme verglichen.

Bei der $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ Serie bei der das magnetische Ce durch das unmagnetische La substituiert wird, zeigt sich ein Übergang von Kondo-Gitter zu Kondo-Impurity-Verhalten. Die magnetischen Beiträge zu Messgrößen wie der spezifischen Wärme, Magnetisierung u.a. skalieren mit dem Ce-Anteil, ohne dass eine Änderung der charakteristischen Energie zu beobachten ist. Nur bei der Probe $\text{Ce}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Ni}_9\text{Si}_4$ zeigt sich eine deutliche Abweichung von diesem Trend. Diese wurde auch von Sengupta und Sampathkumeran [40] bereits bei $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Ni}_9\text{Si}_4$ beobachtet. Hier scheint es sich um komplexe Effekte mehrerer Wechselwirkungen zu handeln. Insgesamt wurde eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit der Literatur festgestellt auch in jenen Details hinter welchen zunächst Artefakte vermutet wurden.

Die Substitution von Ni durch Cu in der Mischkristallserie $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ erwies sich als nur begrenzt durchführbar. Es konnte nur die Probe $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$ als reine Phase präpariert werden. Mit weiter steigendem Cu Gehalt wird dieses nicht mehr vollständig gelöst. Die Existenz von Phasen wie $\text{CeNi}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ oder $\text{CeNi}_{7.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4$ kann ausgeschlossen werden. Die Untersuchung von $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$ zeigt eine Erhöhung des Sommerfeldkoeffizienten γ um 35% sowie eine Verdoppelung der magnetischen Suszeptibilität. Das zeigt eine Absenkung der charakteristischen Kondoenergie durch Ni/Cu-Substitution an, wie sie auch im System $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ beobachtet wurde.

Bei der Mischkristallserie $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ wurde das Si-Untergitter durch Co substituiert. Dabei zeigt sich eine Abschwächung des Kondobeitrages der f-Orbitale mit einer Zunahme des Co Gehalts zugunsten einer Erhöhung des Beitrages der 3d-Orbitale. Das bestätigt sich u.a. durch eine Erhöhung des ferromagnetischen 3d Anteils und einer damit einhergehenden Abschwächung der Kondowechselwirkung. Interessant ist, dass ausgehend vom paramagnetischen CeCo_9Si_4 auch bei Substitution von Co durch Si zunächst die paramagnetische Suszeptibilität erhöht wird, was auf einen Unordnungseffekt zurückgeführt wird.

A. $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ Weitere Ergebnisse der Messungen

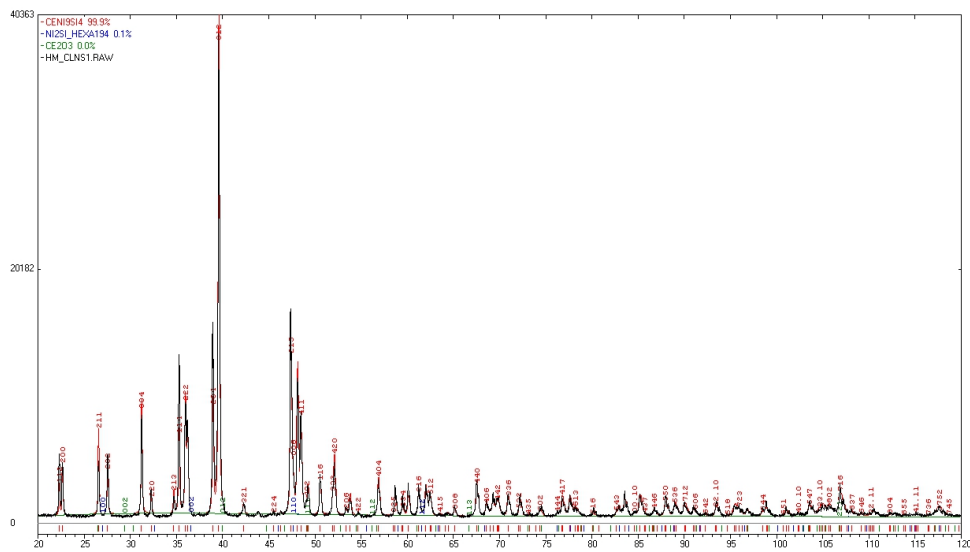


Abbildung A.1.: Röntgendiffraktogramm von CeNi_9Si_4 .

A. $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ Weitere Ergebnisse der Messungen

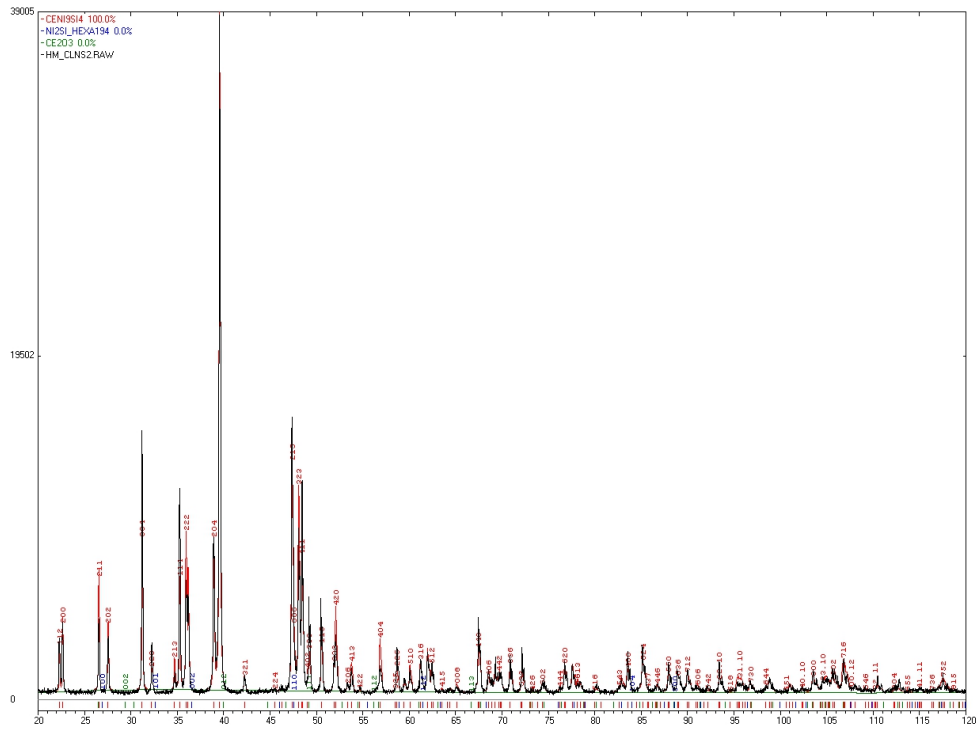


Abbildung A.2.: Röntgendiffraktogramm von $Ce_{0.90}La_{0.10}Ni_9Si_4$.

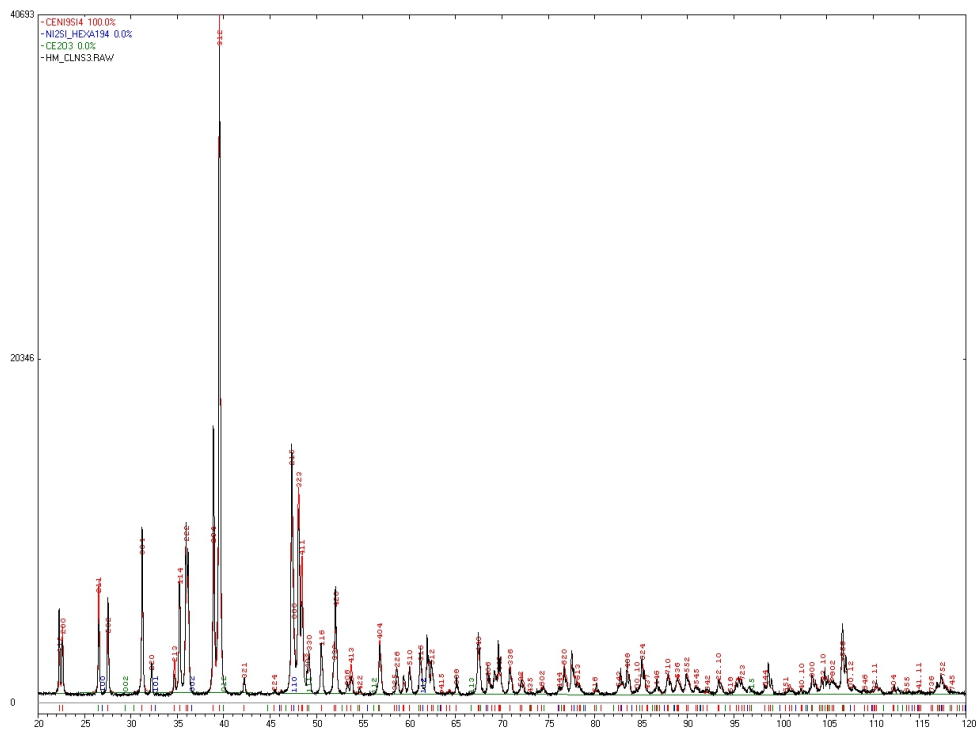


Abbildung A.3.: Röntgendiffraktogramm von $Ce_{0.60}La_{0.40}Ni_9Si_4$.

A. $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ Weitere Ergebnisse der Messungen

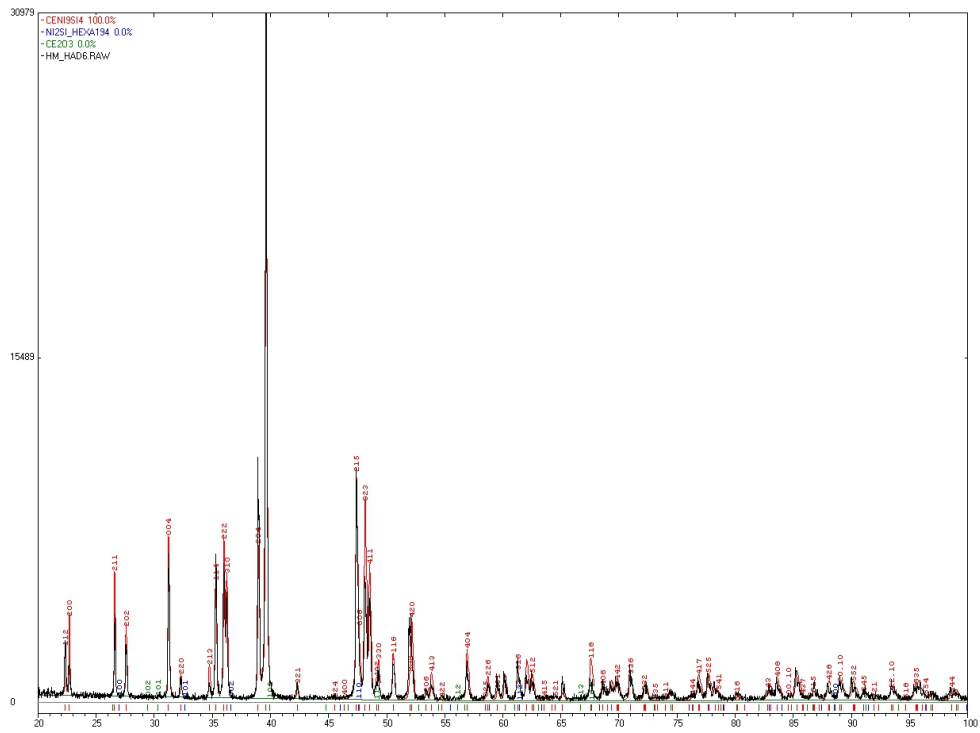


Abbildung A.6.: Röntgendiffraktogramm von $\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Ni}_9\text{Si}_4$.

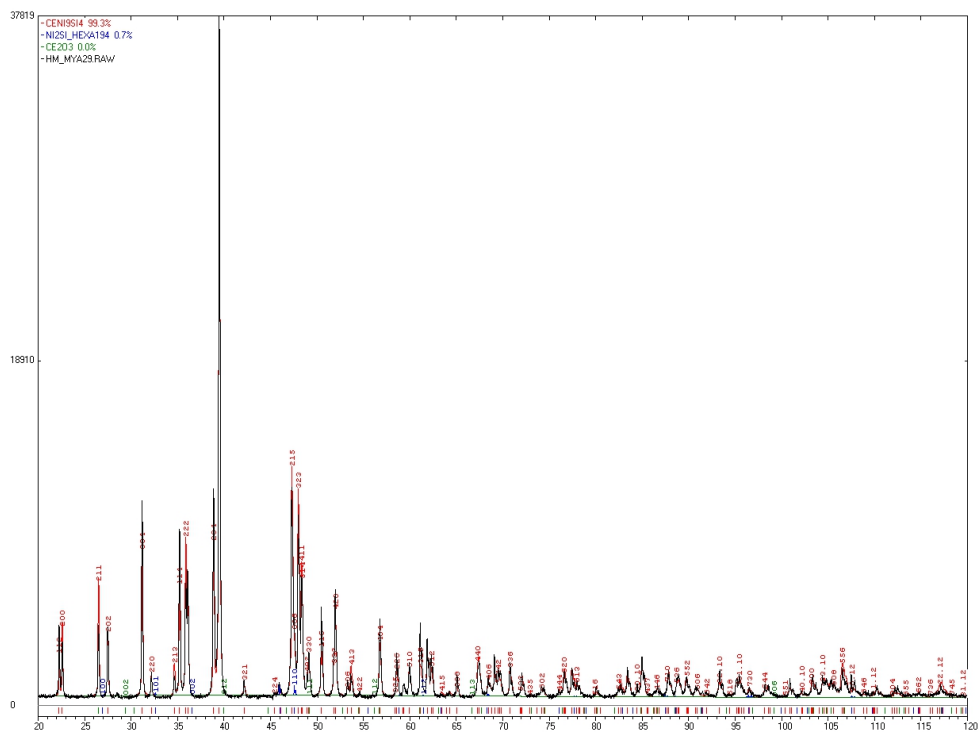


Abbildung A.7.: Röntgendiffraktogramm von $\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.70}\text{Ni}_9\text{Si}_4$.

A. $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ Weitere Ergebnisse der Messungen

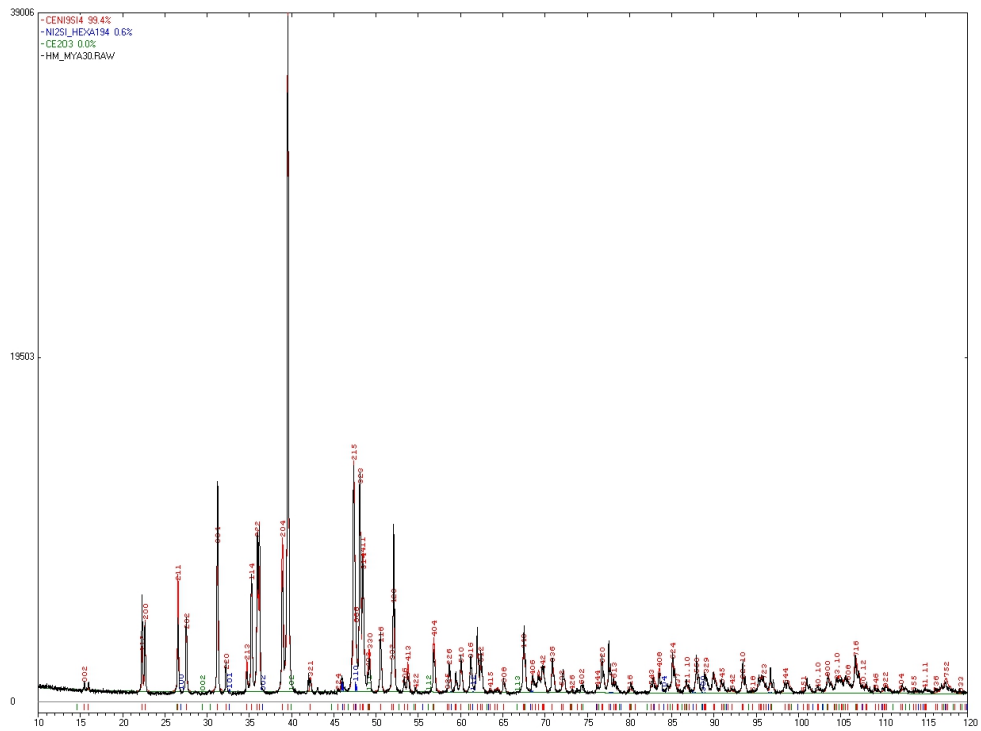


Abbildung A.8.: Röntgendiffraktogramm von $Ce_{0.70}La_{0.30}Ni_9Si_4$.

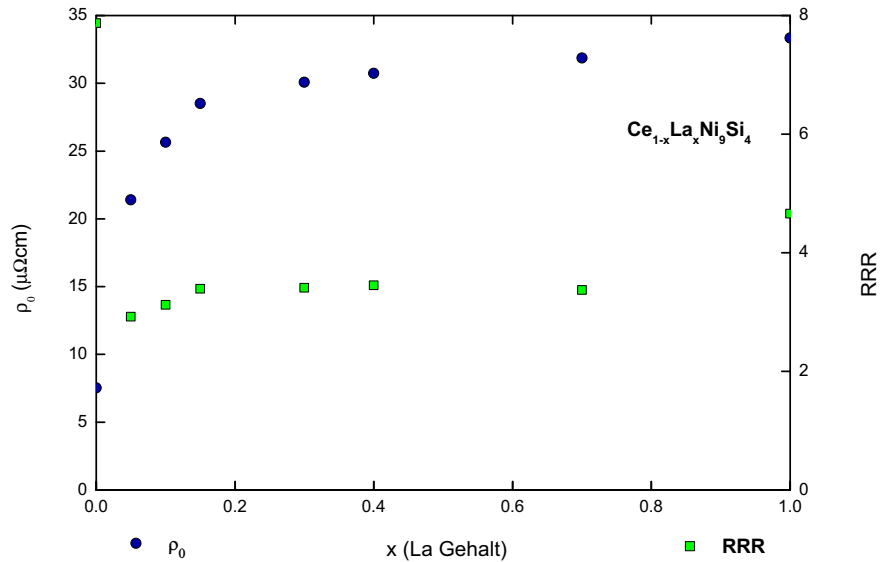


Abbildung A.9.: Restwiderstand ρ_0 und Restwiderstandsverhältnis RRR von $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$ als Funktion der La-Substitution x .

B. $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ Weitere Ergebnisse der Messungen

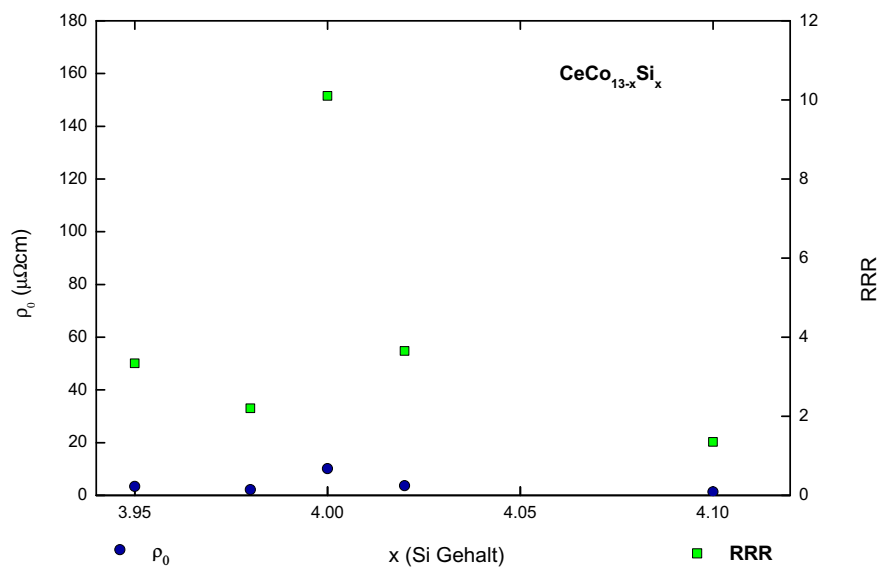


Abbildung B.1.: Restwiderstand ρ_0 und Restwiderstandsverhältnis RRR von $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ als Funktion der Si-Substitution x .

C. $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ Weitere Ergebnisse der Messungen

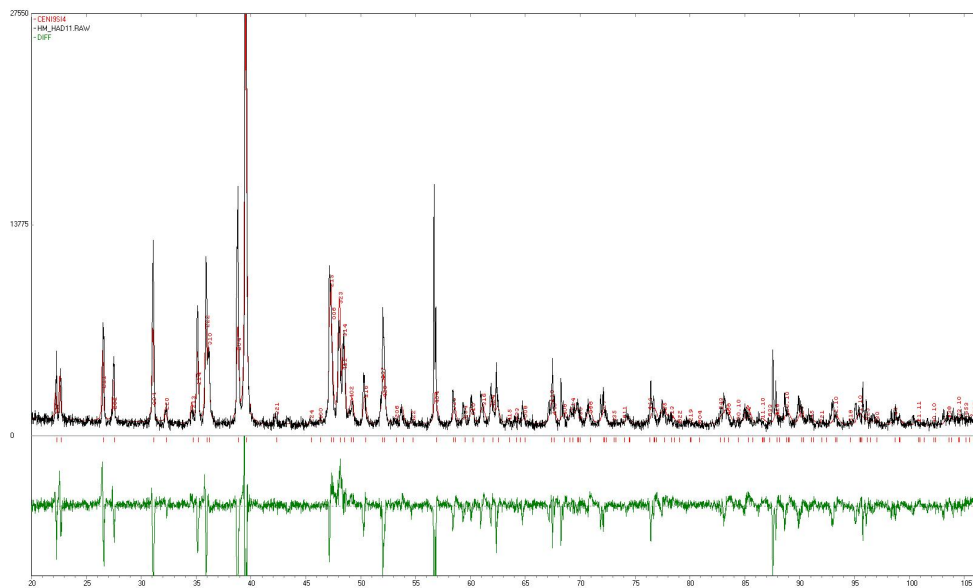


Abbildung C.1.: Röntgendiffraktogramm von $\text{CeNi}_{8.00}\text{Cu}_{1.00}\text{Si}_4$.

C. $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ Weitere Ergebnisse der Messungen

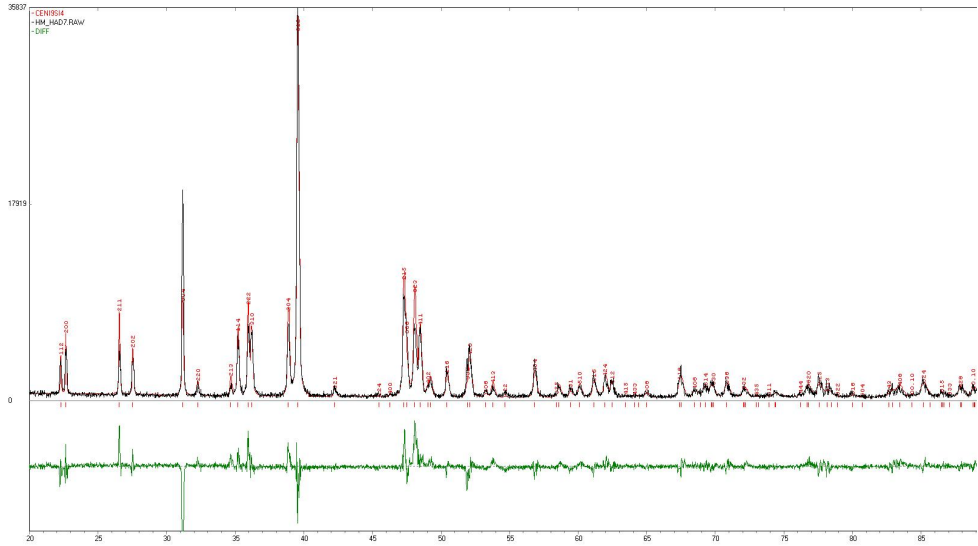


Abbildung C.2.: Röntgendiffraktogramm von $\text{CeNi}_{8.50}\text{Cu}_{0.50}\text{Si}_4$.

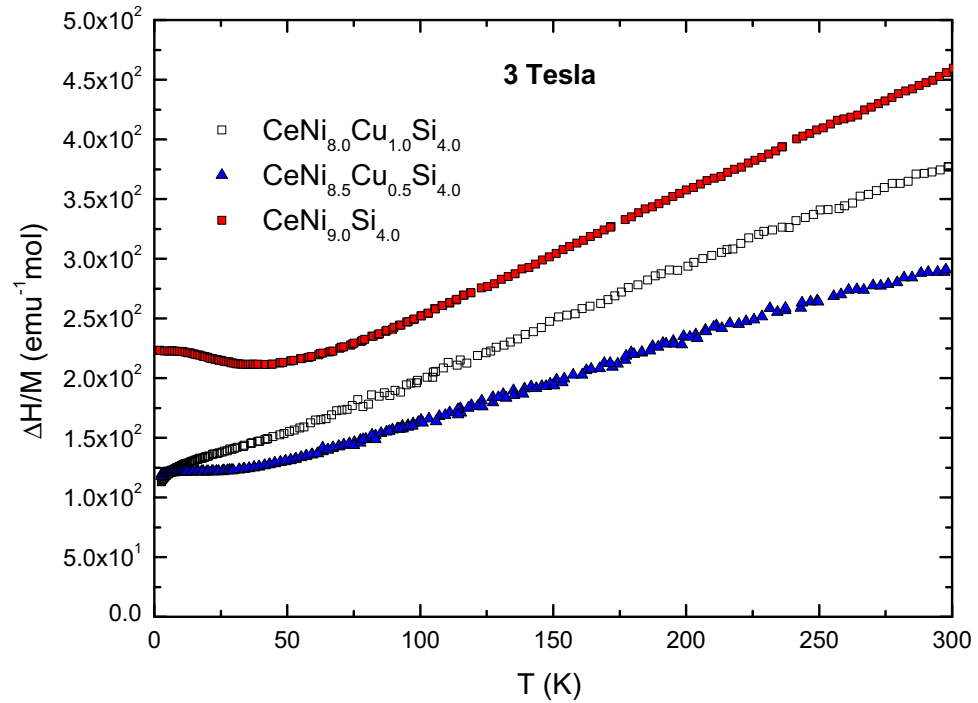


Abbildung C.3.: Inverse magnetische Suszeptibilität $\Delta H/M$ von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ als Funktion von T .

D. Probenübersicht

Verbindung	Kurzbezeichnung
CeNi ₉ Si ₄	CLNS1
LaNi ₉ Si ₄	VP20
Ce _{0.30} La _{0.70} Ni _{9.00} Si _{4.00}	MRYA29
Ce _{0.60} La _{0.40} Ni _{9.00} Si _{4.00}	CLNS3
Ce _{0.70} La _{0.30} Ni _{9.00} Si _{4.00}	MRYA30
Ce _{0.78} La _{0.22} Ni _{9.00} Si _{4.00}	HAD4
Ce _{0.85} La _{0.15} Ni _{9.00} Si _{4.00}	HAD5
Ce _{0.90} La _{0.10} Ni _{9.00} Si _{4.00}	CLNS2
Ce _{0.95} La _{0.05} Ni _{9.00} Si _{4.00}	HAD6
CeCo _{8.50} Si _{4.50}	HAD2
CeCo _{8.70} Si _{4.30}	M14
CeCo _{8.90} Si _{4.10}	M8
CeCo _{8.98} Si _{4.02}	M13
CeCo _{9.00} Si _{4.00}	M6
CeCo _{9.02} Si _{3.98}	M2
CeCo _{9.05} Si _{3.95}	M1
CeCo _{9.10} Si _{3.90}	M5
CeCo _{9.40} Si _{3.60}	HAD1
CeCo _{10.00} Si _{3.00}	HAD3
CeNi _{8.50} Cu _{0.50} Si _{4.00}	HAD7
CeNi _{8.00} Cu _{1.00} Si _{4.00}	HAD11
CeNi _{7.50} Cu _{1.50} Si _{4.00}	HAD10
CeNi _{5.00} Cu _{4.00} Si ₄	HAD9
CeNi _{5.00} Cu _{4.00} Ge _{4.0}	HAD8

Tabelle D.1.: Zusammensetzung und Kurzbezeichnung der untersuchten Proben.

E. Danksagung

Ich danke ...

... meinem Diplomarbeitsbetreuer Ao.Univ.Prof.Dipl.Ing.Dr. Herwig Michor, für seine hervorragende Betreuung, die ein Arbeiten in freundschaftlicher Atmosphäre ermöglichte.

... den Mitarbeitern des Instituts für Festkörperphysik für das sehr gute Arbeitsklima und der Hilfsbereitschaft, mit der sie mich unterstützt haben.

... ganz besonders möchte ich mich bei Dipl.Ing.Dr. Martin Kriegisch und Dipl.Ing.Dr. Karl Anton Lorentzer bedanken. Deren umfangreiche Unterstützung und Wissen sind vorbildlich.

... dem Drachen, der mich durch alle Höhen und Tiefen dieser Diplomarbeit begleitet hat.

... ein weiterer Dank geht an alle meine Freunde, die mich während des Studiums unterstützt haben.

... last but not least - meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht haben.

Abbildungsverzeichnis

5.1. Röntgendiffraktogramm von CeNi_9Si_4 , ausgewertet mit PowderCell. Vergleich der Röntgendiffraktionsaufnahme (schwarz) mit den simulierten Reflexionsdaten (rot).	20
6.1. Elementarzelle eines vollständig geordneten CeNi_9Si_4 Kristalls [39].	23
7.1. Variation der Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ und der Serie(*) von Sengupta und Sampathkumaran [40]. Die Linien zeigen eine lineare Regression der Datenpunkte.	25
7.2. Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand ρ von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ als Funktion von T	26
7.3. Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand ρ von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ als Funktion von T . Die dünnen Linien entsprechen der Fit-Funktion $\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5$	27
7.4. Spezifische Wärme von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ aufgetragen als C/T als Funktion von T	28
7.5. Spezifische Wärme von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ aufgetragen als C/T als Funktion von T^2	29
7.6. Spezifische Wärme von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ mit abgezogenem La-Beitrag aufgetragen als C/T als Funktion von T	30
7.7. Magnetische Suszeptibilität von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ aufgetragen als M/H als Funktion von T . Die grüne Linie entspricht dem Beitrag des Coqblin-Schrieffer-Modells für $J = 5/2$ und $T_0 = 178$ K [36].	32
7.8. Inverse magnetische Suszeptibilität $\Delta H/M$ von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ als Funktion von T	32
7.9. Thermokraft S von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ aufgetragen als Funktion von T	33
7.10. Thermokraft aufgetragen als S/T von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ als Funktion der Temperatur.	34
8.1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{CeNi}_{8,0}\text{Cu}_{1,0}\text{Si}_4$ in der linken Abbildung und $\text{CeNi}_{8,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_4$ in der rechten Abbildung.	36
8.2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{CeNi}_{8,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_4$ in der linken Abbildung und $\text{CeNi}_{8,0}\text{Cu}_{1,0}\text{Si}_4$ in der rechten Abbildung.	37
8.3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{CeNi}_{7,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Si}_4$ in der linken Abbildung und $\text{CeNi}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ in der rechten Abbildung.	37
8.4. Quantitative EDS-Analyse der zwei Konzentrationsbereiche von $\text{CeNi}_{7,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Si}_4$	38
8.5. Röntgendiffraktogramm von $\text{CeNi}_{7,50}\text{Cu}_{1,50}\text{Si}_4$ mit markierten Fremdreflexen.	39
8.6. Spezifische Wärme C/T von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ aufgetragen als Funktion von T und im Insert C/T als Funktion von T^2	40

Abbildungsverzeichnis

8.7. Magnetische Suszeptibilität χ von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ als Funktion von T	41	
8.8. Spezifischer Widerstand ρ von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ als Funktion von T	42	
8.9. Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft S von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$	43	
9.1. Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$. Die Linien zeigen eine lineare Regression der Datenpunkte.		47
9.2. Spezifische Wärme von $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ aufgetragen als als Funktion von T und im Insert C/T als Funktion von T^2	48	
9.3. Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität χ gemessen bei 1T für $\text{CeCo}_{9+x}\text{Si}_{4-x}$ mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b)	49	
9.4. Isotherme Magnetisierung $M(H)$ von $\text{CeCo}_{9+x}\text{Si}_{4-x}$ mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b) , gemessen bei 2K.	50	
9.5. Arrott plot M^2 über H/M von $\text{CeCo}_{9+x}\text{Si}_{4-x}$ mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b) , gemessen bei 2K.	50	
9.6. Elektrischer Widerstand ρ von $\text{CeCo}_{9+x}\text{Si}_{4-x}$ mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b) , als Funktion von T	51	
9.7. Thermokraft S von $\text{CeCo}_{9+x}\text{Si}_{4-x}$ mit erhöhtem Si-Gehalt $x \leq 0$ in (a) und mit erhöhtem Co-Gehalt $x \geq 0$ in (b) , als Funktion von T	52	
A.1. Röntgendiffraktogramm von CeNi_9Si_4		55
A.2. Röntgendiffraktogramm von $\text{Ce}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{Ni}_9\text{Si}_4$	56	
A.3. Röntgendiffraktogramm von $\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{Ni}_9\text{Si}_4$	56	
A.4. Röntgendiffraktogramm von $\text{Ce}_{0.78}\text{La}_{0.22}\text{Ni}_9\text{Si}_4$	57	
A.5. Röntgendiffraktogramm von $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Ni}_9\text{Si}_4$	57	
A.6. Röntgendiffraktogramm von $\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Ni}_9\text{Si}_4$	58	
A.7. Röntgendiffraktogramm von $\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.70}\text{Ni}_9\text{Si}_4$	58	
A.8. Röntgendiffraktogramm von $\text{Ce}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{Ni}_9\text{Si}_4$	59	
A.9. Restwiderstand ρ_0 und Restwiderstandsverhältnis RRR von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ als Funktion der La-Substitution x	59	
B.1. Restwiderstand ρ_0 und Restwiderstandsverhältnis RRR von $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ als Funktion der Si-Substitution x	60	
C.1. Röntgendiffraktogramm von $\text{CeNi}_{8.00}\text{Cu}_{1.00}\text{Si}_4$	61	
C.2. Röntgendiffraktogramm von $\text{CeNi}_{8.50}\text{Cu}_{0.50}\text{Si}_4$	62	
C.3. Inverse magnetische Suszeptibilität $\Delta H/M$ von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$ als Funktion von T	62	

Tabellenverzeichnis

4.1. Zueinander konjugierte extensive und intensive Zustandsgrößen	9
5.1. Verwendete Elemente, deren Reinheit und Hersteller.	18
5.2. Temperaturen und Dauer der Wärmenachbehandlungen.	19
7.1. Gitterparameter und Volumen der tetragonalen Einheitszellen.	25
7.2. Fitparameter aus $\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5$; (*) kennzeichnet die Literaturwerte von Sengupta und Sampathkumaran [40].	27
7.3. Sommerfeldkonstanten γ und Kondotemperaturen T_0 ermittelt mit dem Coqblin-Schrieffer-Modell; (*) kennzeichnet die Literaturwerte von Sengupta und Sampathkumaran [40].	29
7.4. Zusammenfassung der Suszeptibilitätsauswertung für die Mischkristallserie $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Si}_4$ mit der Curie-Weiss Fit-Funktion $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}$; (*) kennzeichnet die Literaturwerte von Sengupta und Sampathkumaran [40].	31
8.1. Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Si}_4$	38
8.2. Zusammenfassung der Suszeptibilitätsauswertung für die Proben CeNi_9Si_4 und $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4$ mit der Curie-Weiss Fit-Funktion $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}$	41
9.1. Gitterparameter und Volumen der tetragonalen Einheitszellen der Probenreihe $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ [27].	46
9.2. Ergebnisse der EDX Analyse der Probenreihe $\text{CeCo}_{13-x}\text{Si}_x$ [27].	46
D.1. Zusammensetzung und Kurzbezeichnung der untersuchten Proben.	63

F. Literaturverzeichnis

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2005. ISBN 3-486-57720-4.
- [2] Ch. Kittel. *Thermodynamik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2006. ISBN 3-486-57723-9.
- [3] N. Grewe and F. Steglich. *Heavy-Fermions*, volume 14. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991.
- [4] P.A. Tipler and G.P. Mosca. *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, 2004. ISBN 3-827-41164-5.
- [5] Wolfgang Demtröder et al. *Experimentalphysik - Band 1-4*. Springer Verlag, 2000. ISBN 3-540-64292-7, ISBN 3-540-65196-9, ISBN 3-540-66790-3, ISBN 3-540-57097-7.
- [6] E. Bauer and S. Bühler-Paschen. Highly Correlated Electron Systems - The Kondo Problem to Heavy Fermions. script for a lecture, 2006.
- [7] Ch. Eisenmenger-Sittner E. Bauer and J. Fidler. Materialwissenschaften. script for a lecture, 2005.
- [8] K. Kreiner. Spezifische Wärme der Verbindungen $YbCu_{5-x}Ag_x$ und Ce_2T_2In . Diplomarbeit, TU-Wien, 1998.
- [9] C. Gold. *Über die Natur konkurrierender Wechselwirkungen in Cer-basierten 1-9-4 Verbindungen*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2013.
- [10] P. Gross. Thermokraft-Untersuchungen an dem Schwer-Fermionen System $CeNi_9Ge_{4-x}Si_x$. Master's thesis, Universität Augsburg, 2010.
- [11] K.-A. Lorenzer. Magnetovolumeneffekte bei itinerantem Metamagnetismus. Diplomarbeit, TU-Wien, 2009.
- [12] H. Willner und G. Rayner-Canham M. Binnewies, M. Jäckel. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2011. ISBN 978-3827402080.
- [13] J. Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog. Theor. Phys. Japan.*,

F. Literaturverzeichnis

- 32**:37–49, 1964.
- [14] A. M. Tsvelick and P. B. Wiegmann. Exact solution of the multichannel Kondoproblem, scaling, and integrability. *Journal of Statistical Physics*, **38**:125–147, 1985.
- [15] K. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, **47**:773, 1975.
- [16] G. R. Stewart. Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys. Japan.*, **56**:755, 1984.
- [17] F. Weickert. *Quantenkritisches Verhalten in hochkorrelierten Elektronensystemen*. I.Cuvillier Verlag Göttingen, 2006. ISBN 978-3867270304.
- [18] L. Landau and I. Pomeranchuk. *Phys. Z. Sowjet.*, **10**:649–59, 1936.
- [19] K. Kadowaki and S.B. Woods. Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds. *Solid State Communications*, **58**:507, 1986.
- [20] E. Bauer et al. Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric *CePt₃Si*. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 2004.
- [21] N.F. Mott and H. Jones. *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Dover, 1958.
- [22] M.D. Koterlyn et al. Dependence of the CeNi₅ thermoelectric power on strong 4f-electron instability. *J. Alloy. Compd.*, **325**, 2001.
- [23] A. Freimuth. Correlation between transport properties and quasielastic linewidths of Ce and Yb compounds with unstable 4f-shell. *J.Magn.Magn. Mater*, **68**, 1987.
- [24] A. Kowalczyk et al. Electrical resistivity and thermoelectric power of the Kondo lattice CeNiAl₄. *Solid state Commun.*, **144**, 2007.
- [25] G. Wiedemann and R. Franz. Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Ann.Phys*, **89**:497, 1853.
- [26] K. Behnia et al. On the thermoelectricity of correlated electrons in the zero-temperature limit. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, 2004.
- [27] M. Giovannini et al. Phase formation and ground state properties of *CeCo₉Si₄*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**:135601, 2010.
- [28] Bundesanstalt für Materialforschung. Bam.: http://www.bam.de/de/service/publikationen/powder_cell.htm.
- [29] JEOL Inc. Scanning Electron Microscopes. <http://www.jeolusa.com>.

- [30] Cryogenic. Squid magnetometer. <http://www.cryogenic.co.uk>.
- [31] Quantum Design Inc. Physical Property Measurement System VSM. <http://www.qdusa.com>.
- [32] T. Holubar. 3-Achsen-Squid-Magnetometrie. Diplomarbeit, TU-Wien, 1995.
- [33] L. Leber. Magnetische und magnetokalorische Untersuchung des intermetallischen Systems $LaCo_9Si_{4-x}Ge_x$. Diplomarbeit, TU-Wien, 2012.
- [34] S. Berger. Diplomarbeit, TU-Wien, 1998.
- [35] R. Lackner. Dokumentation des Messaufbaues Seebeck-Dual, 2006.
- [36] H. Michor et al. Crystal structure and Kondo lattice behavior of $CeNi_9Si_4$. *Physical Review B*, **67**:224428, 2003.
- [37] E. Gschneidner. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Amsterdam, 1991.
- [38] S.P. Strong and A. J. Millis. Crystal field and kondo effects in $CeCu_6$ and $CeAl_3$. *Phys. Rev. B*, **50**, 1994.
- [39] E. Burzo, A. Chelkowski, and H.R. Kirchmayr. *Landolt-Bernstein - Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Band 19 - Magnetische Eigenschaften von Metallen; Teilband d2 Verbindungen von Seltenen Erden mit 3d-, 4d- und 5d-Elementen*. Springer Verlag, 1990. ISBN 3-540-51288-8.
- [40] K. Sengupta and E.V. Sampathkumaran. Single-ion Kondo behaviour of Ce in a novel Kondo lattice $CeNi_9Si_4$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**:L115–L121, 2006.
- [41] R. Kadir. Untersuchung von Kondo-Gitter/Kondo-Impurity- Effekten in der Mischkristallreihe $Ce_{1-x}La_xNi_9Si_4$. Bachelorarbeit, TU-Wien, 2006.
- [42] U. Killer. *Auftreten von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in den f-Elektronen-Systemen $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$, $UCu_{5-x}Pd_x$ und UCu_9Sn_4* . PhD thesis, Universität-Augsburg, 2005.
- [43] A. Hoppe. Das interaktive Periodensystem der Elemente. <http://www.periodensystem.info>.
- [44] N. Grewe D. L. Cox. Transport properties of the Anderson lattice. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **71**, 1988.
- [45] C. Gold, P. Gross, L. Peyker, G. Eickerling, G. G. Simeoni, O. Stockert, E. Kampertand F. Wolff-Fabris, H. Michor, and E.-W. Scheidt. Interplay between crystal

- field splitting and Kondo effect in $CeNi_9Ge_{4-x}Si_x$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24**:355601, 2012.
- [46] L. Peyker. Synthetisierung und Charakterisierung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitssystems $CeNi_{9-x}Cu_xGe_4$. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2007.
- [47] M. El-Hagary, H. Michor, E. Bauer, R. Grössinger, P. Kersch, D. Eckert, K.-H. Mueller, P. Rogl, G. Giester, and G. Hilscher. Intermediate valence behavior in $CeCo_9Si_4$. *Physica B: Condensed Matter*, 359:311–313, 2005.
- [48] H. Michor, M. El-Hagary, S. Özcan, A. Horyn, E. Bauer, M. Reissner, G. Hilscher, S. Khmelevskiy, P. Mohn, and P. Rogl. Weak itinerant ferromagnetism in YCo_9Si_4 . *Physica B*, **359-361**:1177–1179, 2005.
- [49] H. Michor, M. El-Hagary, M. Della Mea, M. W. Pieper, M. Reissner, G. Hilscher, S. Khmelevskiy, P. Mohn, G. Schneider, G. Giester, and P. Rogl. Itinerant electro metamagnetism in $LaCo_9Si_4$. *Phys. Rev. B*, **69**:081404, 2004.
- [50] N. Tsujii, H. Kontani, and K. Yoshimura. Universality in Heavy Fermion Systems with General Degeneracy. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:057201, 2005.