



**GDAŃSK UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY**

Imię i nazwisko autora rozprawy: Leszek Litzbarski

Dyscyplina naukowa: Inżynieria materiałowa

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Nowe potrójne związki w układzie RE_2TGe_3 (RE -ziemia rzadka, T – metal przejściowy)

Tytuł rozprawy w języku angielskim: New ternary intermetallic compounds RE_2TGe_3 (RE - rare earth elements, T – transition metals)

Promotor

Promotor pomocniczy

podpis

Prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk

podpis

dr inż. Michał Winiarski

Gdańsk, rok 2022



The author of the PhD dissertation: Leszek Litzbarski

Scientific discipline: Material Science

DOCTORAL DISSERTATION

Title of PhD dissertation: New ternary intermetallic compounds RE_2TGe_3 (RE -rare earth elements, T – transition metals)

Title of PhD dissertation (in Polish): Nowe związki w układzie RE_2TGe_3 (RE -ziemia rzadka, T – metal przejściowy)

Supervisor

Auxiliary supervisor

signature

prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk

signature

dr inż. Michał Winiarski

Gdańsk, year 2022





OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Leszek Litzbarski

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Nowe potrójne związki w układzie RE_2TGe_3 (RE -ziemia rzadka, T – metal przejściowy)

Tytuł rozprawy w języku angielskim: New ternary intermetallic compounds RE_2TGe_3 (RE -rare earth elements, T – transition metals)

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. Dr hab. inż. Tomasz Klimczuk

Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej*: Dr inż. Michał Winiarski

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polski: związki międzymetaliczne, szkła spinowe, struktura typu AIB_2

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: intermetallic compounds, spin glasses, AIB_2 derived structure

Streszczenie rozprawy w języku polskim: Celem niniejszej pracy była synteza nowych związków międzymetalicznych z rodziny RE_2TGe_3 , gdzie RE to metale ziem rzadkich, a T to metal przejściowy (Pd, Pt). Dokonano tego stosując metodę topienia w łuku elektrycznym. Za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej ustalono, że udało się otrzymać następujące materiały: $Pr_2Pd_{1.15}Ge_{2.85}$, Sm_2PdGe_3 , $Tb_2Pd_{1.25}Ge_{2.85}$, $Dy_2Pd_{1.25}Ge_{2.85}$, $Ho_2Pd_{1.3}Ge_{2.7}$, $Ce_2Pt_{0.9}Ge_{3.1}$, $Pr_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$, Nd_2PtGe_3 , $Gd_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$, $Tb_2Pt_{1.2}Ge_{2.8}$, $Dy_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$ i $Ho_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$. Aby uzyskać jednofazowe próbki należało w większości przypadków odejść od znamionowej stechiometrii i odpowiednio zmienić stosunek atomów T i Ge. W oparciu o analizę Rietvelda stwierdzono, iż związki te krystalizują w heksagonalnej strukturze o grupie przestrzennej $P6/mmm$. Obliczone wartości stałych sieci pokazują, że objętość komórki elementarnej maleje wraz ze wzrostem liczby atomowej RE, co jest zgodne z regułą tzw. „kontrakcji lantanowców”. Następnie scharakteryzowano własności fizyczne zsyntezowanych materiałów poprzez pomiary namagnesowania, oporu elektrycznego oraz ciepła właściwego. Na tej podstawie stwierdzono, że zbadane próbki można zaklasyfikować jako szkła klastrowe. Wyjątek stanowią $Pr_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$ i $Ho_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$, w których nie występuje uporządkowanie magnetyczne w zmierzonym zakresie temperatur ($T = 1.8 - 300$ K) oraz $Gd_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$ zaliczający się do antyferromagnetyków.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: The aim of this work was a synthesis of new intermetallic compounds RE_2TGe_3 , where RE means rare earth elements and $T = Pd, Pt$. For this purpose





the arc melting method was used. The synthesis were successful in case of: $\text{Pr}_2\text{Pd}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$, Sm_2PdGe_3 , $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.85}$, $\text{Dy}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.85}$, $\text{Ho}_2\text{Pd}_{1.3}\text{Ge}_{2.7}$, $\text{Ce}_2\text{Pt}_{0.9}\text{Ge}_{3.1}$, $\text{Pr}_2\text{Pt}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$, Nd_2PtGe_3 , $\text{Gd}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$, $\text{Tb}_2\text{Pt}_{1.2}\text{Ge}_{2.8}$, $\text{Dy}_2\text{Pt}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$ and $\text{Ho}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$, which were checked by the x-ray diffraction method. Single-phase compounds can be synthesized by deliberately tweaking the proportion of initial 2-1-3 stoichiometry by changing ratio T to Ge. The Rietveld analysis indicated that obtained compounds crystallize in the hexagonal structure with a space group P6/mmm. Calculated values of the lattice parameters reveal that a volume of unit cell decrease with increasing atomic number of RE, which is in a good agreement with lanthanide contraction. Physical properties of these compounds were characterized by magnetization, electrical resistivity and heat capacity measurements. Synthesized intermetallics may be classified as cluster glass materials. The exceptions are nonmagnetic in measurements range ($T = 1.8 - 300 \text{ K}$) $\text{Pr}_2\text{Pt}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$ and $\text{Ho}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$. Moreover $\text{Gd}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$ may be denoted as an antiferromagnet.



DESCRIPTION OF DOCTORAL DISSERTATION

The Author of the PhD dissertation: Leszek Litzbarski

Title of PhD dissertation: New ternary intermetallic compounds RE_2TGe_3 (RE -rare earth elements, T – transition metals)

Title of PhD dissertation in Polish: Nowe potrójne związki w układzie RE_2TGe_3 (RE - ziemia rzadka, T – metal przejściowy)

Language of PhD dissertation: Polish

Supervision: prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk

Auxiliary supervision*: dr inż. Michał Winiarski

Date of doctoral defense:

Keywords of PhD dissertation in Polish: związki międzymetaliczne, szkła spinowe, struktura typu AIB_2

Keywords of PhD dissertation in English: intermetallic compounds, spin glasses, AIB_2 derived structure

Summary of PhD dissertation in Polish: Celem niniejszej pracy była synteza nowych związków międzymetalicznych z rodziny RE_2TGe_3 , gdzie RE to metale ziem rzadkich, a T to metal przejściowy (Pd, Pt). Dokonano tego stosując metodę topienia w łuku elektrycznym. Za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej ustalono, że udało się otrzymać następujące materiały: $Pr_2Pd_{1.15}Ge_{2.85}$, Sm_2PdGe_3 , $Tb_2Pd_{1.25}Ge_{2.85}$, $Dy_2Pd_{1.25}Ge_{2.85}$, $Ho_2Pd_{1.3}Ge_{2.7}$, $Ce_2Pt_{0.9}Ge_{3.1}$, $Pr_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$, Nd_2PtGe_3 , $Gd_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$, $Tb_2Pt_{1.2}Ge_{2.8}$, $Dy_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$ i $Ho_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$. Aby uzyskać jednofazowe próbki należało w większości przypadków odejść od znamionowej stechiometrii i odpowiednio zmienić stosunek atomów T i Ge. W oparciu o analizę Rietvelda stwierdzono, iż związki te krystalizują w heksagonalnej strukturze o grupie przestrzennej $P6/mmm$. Obliczone wartości stałych sieci pokazują, że objętość komórki elementarnej maleje wraz ze wzrostem liczby atomowej RE, co jest zgodne z regułą tzw. „kontrakcji lantanowców”. Następnie scharakteryzowano własności fizyczne zsyntezowanych materiałów poprzez pomiary namagnesowania, oporu elektrycznego oraz ciepła właściwego. Na tej podstawie stwierdzono, że zbadane próbki można zaklasyfikować jako szkła klastrowe. Wyjątek stanowią $Pr_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$ i $Ho_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$, w których nie występuje uporządkowanie magnetyczne w zmierzonym zakresie temperatur ($T = 1.8 - 300$ K) oraz $Gd_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$ zaliczający się do antyferromagnetyków.

Summary of PhD dissertation in English: The aim of this work was a synthesis of new intermetallic compounds RE_2TGe_3 , where RE means rare earth elements and $T = Pd, Pt$. For this purpose the arc melting



method was used. The synthesis were successful in case of: $\text{Pr}_2\text{Pd}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$, Sm_2PdGe_3 , $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.85}$, $\text{Dy}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.85}$, $\text{Ho}_2\text{Pd}_{1.3}\text{Ge}_{2.7}$, $\text{Ce}_2\text{Pt}_{0.9}\text{Ge}_{3.1}$, $\text{Pr}_2\text{Pt}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$, Nd_2PtGe_3 , $\text{Gd}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$, $\text{Tb}_2\text{Pt}_{1.2}\text{Ge}_{2.8}$, $\text{Dy}_2\text{Pt}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$ and $\text{Ho}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$, which were checked by the x-ray diffraction method. Single-phase compounds can be synthesized by deliberately tweaking the proportion of initial 2-1-3 stoichiometry by changing ratio T to Ge. The Rietveld analysis indicated that obtained compounds crystallize in the hexagonal structure with a space group P6/mmm. Calculated values of the lattice parameters reveal that a volume of unit cell decrease with increasing atomic number of RE, which is in a good agreement with lanthanide contraction. Physical properties of these compounds were characterized by magnetization, electrical resistivity and heat capacity measurements. Synthesized intermetallics may be classified as cluster glass materials. The exceptions are nonmagnetic in measurements range ($T = 1.8 - 300 \text{ K}$) $\text{Pr}_2\text{Pt}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$ and $\text{Ho}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$. Moreover $\text{Gd}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$ may be denoted as an antiferromagnet.

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie.....	2
a. Wstęp.....	2
b. Cel pracy i hipotezy badawcze.....	3
2. Szkła spinowe.....	5
a. Czym są materiały z grupy szkieł spinowych?.....	5
b. Zastosowania szkieł spinowych.....	8
c. Badanie właściwości szkieł spinowych.....	9
3. Struktura typu AlB_2.....	21
a. Warianty podwójne i potrójne.....	21
b. Powiązane typy struktur.....	23
c. Związki międzymetaliczne RE_2TGe_3	26
4. Techniki eksperymentalne.....	31
a. Metody syntezy związków międzymetalicznych.....	31
b. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska.....	38
c. Pomiary właściwości fizycznych.....	41
5. Związki międzymetaliczne RE_2TGe_3.....	46
a. Synteza.....	46
b. Badania strukturalne.....	48
c. Własności fizyczne.....	54
d. Wpływ poszczególnych pierwiastków na strukturę i właściwości fizyczne związków RE_2TGe_3	68
6. Podsumowanie.....	74
Bibliografia.....	76
Spis Rysunków.....	86
Spis Tabel.....	89

1. Wprowadzenie

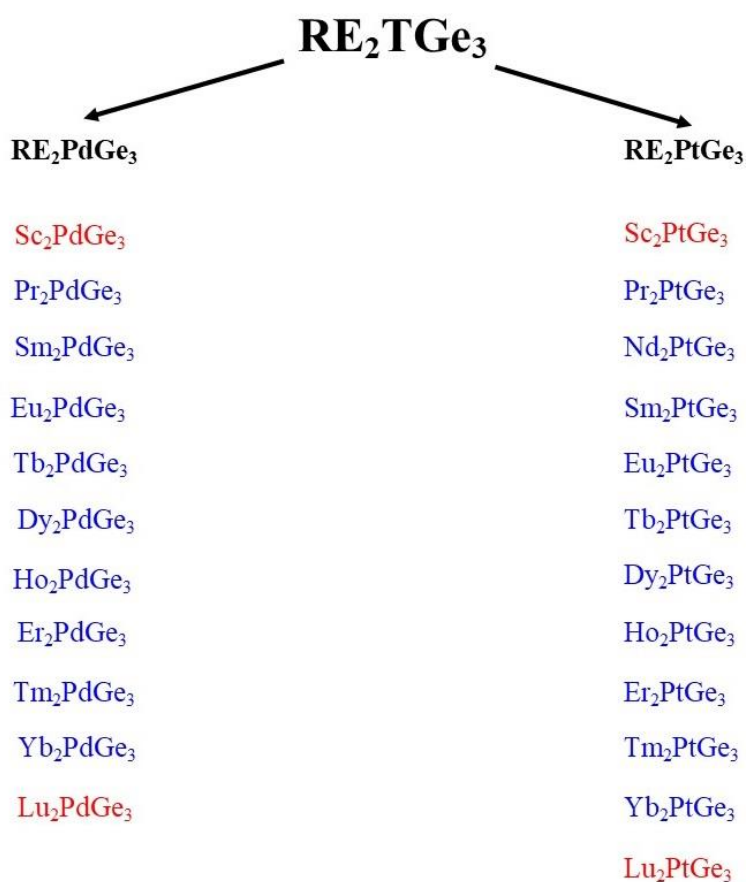
a) Wstęp

Związki chemiczne z pierwiastkami metali ziem rzadkich (*rare earth elements* - RE) wywarły znaczący wpływ na rozwój fizyki ciała stałego ze względu na ich intrygujące własności fizyczne. Materiały zawierające lantanowce z elektronami $4f$ często wykazują dalekozasięgowe uporządkowanie magnetyczne (ferromagnetyzm lub antyferromagnetyzm) bądź przejawiają cechy typowe dla szkieł spinowych. Niezwykle interesujący przypadek stanowią związki, w skład których wchodzi iterb lub cer np. $CeAgSi_2$ [1], $CeAg_2Ge_2$ [2] i $YbAg_2Si_2$ [3]. Związane jest to z obecnością jednego elektronu (dla Ce) lub jednej dziury (dla Yb) w powłoce f , dzięki czemu materiały te stanowią znakomity obiekt do badania wpływu dziur i elektronów na właściwości fizyczne danego materiału. Ponadto Yb jest jednym z nielicznych (obok europu) lantanowców, który może występować na +2 stopniu utlenienia, co przekłada się na znaczące różnice we własnościach fizycznych i strukturalnych w porównaniu z pozostałymi lantanowcami, dla których stopień utlenienia to +3. Inną ciekawą grupą są związki bazujące na gadolinie, który charakteryzuje się głęboko zlokalizowanym orbitalem f . Za przykład może tutaj posłużyć Gd_2PdSi_3 , w którym zaobserwowano topologiczny efekt Halla pochodzący od sieci skyrmionowej [4]. Z kolei w $Y_{0.4}Gd_{0.6}Co_2$ [5] występuje zjawisko odwrotne do efektu magnetokalorycznego (MCE), które polega na tym, że pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego zmniejsza się temperatura próbki. Zjawisko to charakteryzuje się dodatnią zmianą magnetyzacji z temperaturą $(\partial M/\partial T)_H > 0$, co skutkuje tym, że izotermiczna zmiana entropii magnetycznej jest większa od zera. Odwrotny MCE występuje w materiałach, w których przejście fazowe związane jest ze wzrostem uporządkowania magnetycznego [6]. W $GdNiC_2$ odnotowano natomiast współistnienie uporządkowania antyferromagnetycznego i fal gęstości ładunku (CDW) [7]. Antyferromagnetyzm jest również obserwowany w innych materiałach z rodziny $RENiC_2$ za wyjątkiem $SmNiC_2$, który jest zaklasyfikowany jako ferromagnetyk [8]. Pośród związków zawierających samarytami wymienia się również mające klatkową strukturę $SmTa_2Al_{20}$ [9] i $Sm_3Co_4Ge_{13}$ [10], w których ciepło właściwe i namagnesowanie są niezależne od wpływu zewnętrznego pola magnetycznego. W pierwszym z nich zauważono również, że opór elektryczny w funkcji temperatury przejawia zachowanie zbliżone do efektu Kondo. Zjawisko to występuje także w SmT_2Al_{20} ($T = Ti, V, Cr$) i jest wyjaśniane jako skutek silnych fluktuacji walencyjnych [11]. Warto też wspomnieć o $SmRu_2Zn_{20}$, w którym nie jest spełnione prawo Curie – Weissa [12]. Odmienna sytuacja ma

miejsce w przypadku związków z niemagnetycznymi ziemiami rzadkimi (Sc, Y, La, Lu), wśród których często występuje zjawisko nadprzewodnictwa np. $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ [13], $\text{Lu}_3\text{Os}_4\text{Ge}_{13}$ [14] i $\text{Sc}_{20}\text{C}_{8-x}\text{B}_x\text{C}_{20}$ [15]. Dodatkowo związki z lantanem wykorzystywane są jako niemagnetyczne analogi podczas badania związków z metalami ziem rzadkich zawierającymi elektrony $4f$.

b) Cel pracy i hipotezy badawcze

Celem niniejszej pracy była synteza i poznanie własności fizycznych nowych związków międzymetalicznych z rodziny RE_2TGe_3 , gdzie RE oznacza metale ziem rzadkich, a T to wybrane metale przejściowe z grupy 10 - platyna lub pallad. Motywację do przeprowadzenia badań w tym kierunku stanowi hipoteza o tworzeniu się nieopisanych dotąd w literaturze związków z układu RE_2TGe_3 . W szczególności dotyczy to związków z późnymi lantanowcami (Tb - Lu), które mają udokumentowane analogi z Ni krystalizujące w strukturze typu AlB_2 o grupie symetrii $P6/mmm$ [16]. Te hipotetyczne materiały zostały ukazane na Rys. 1.



Rys.1 Hipotetyczne związki z rodziny RE_2TGe_3 . Kolorem niebieskim oznaczono związki, które mogą przejawiać uporządkowanie magnetyczne, a kolorem czerwonym potencjalne nadprzewodniki

Wymienione materiały stanowią godny zainteresowania obiekt badań ze względu na ich intrygujące własności fizyczne. Związki zawierające niemagnetyczne RE (Sc, Y, La, Lu) mogą być potencjalnymi nadprzewodnikami. W przypadku pozostałych lantanowców oczekiwane jest pojawienie się uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu (antyferromagnetycznego lub ferromagnetycznego), bądź przejścia do stanu typu szkła spinowego. Tej drugiej opcji należy się spodziewać w sytuacji, gdy dany związek będzie charakteryzował się nieuporządkowaną strukturą krystaliczną, a występujące w nim oddziaływania wymiany będą sprzyjały pojawieniu się frustracji magnetycznej. Kolejną hipotezą wymagającą udowodnienia jest możliwość zmiany struktury związków RE_2TGe_3 poprzez dobór odpowiednich parametrów wygrzewania. Zjawisko takie zostało zaobserwowane w Eu_2AgGe_3 [17], w którym struktura rombowa Fddd przekształcała się pod wpływem zmian temperatury w heksagonalną $P6/mmm$. Ostatnie zagadnienie wymagające sprawdzenia, to wpływ atomów RE i T na budowę i właściwości magnetyczne RE_2TGe_3 . Przedstawione w rozprawie badania można podzielić na cztery równoległe aspekty:

- synteza i badania strukturalne nowych związków RE_2TGe_3
- wpływ procesu wygrzewania na strukturę związków RE_2TGe_3
- pomiary własności fizycznych otrzymanych uprzednio związków
- analiza wpływu atomów RE i T na strukturę i właściwości fizyczne związków RE_2TGe_3

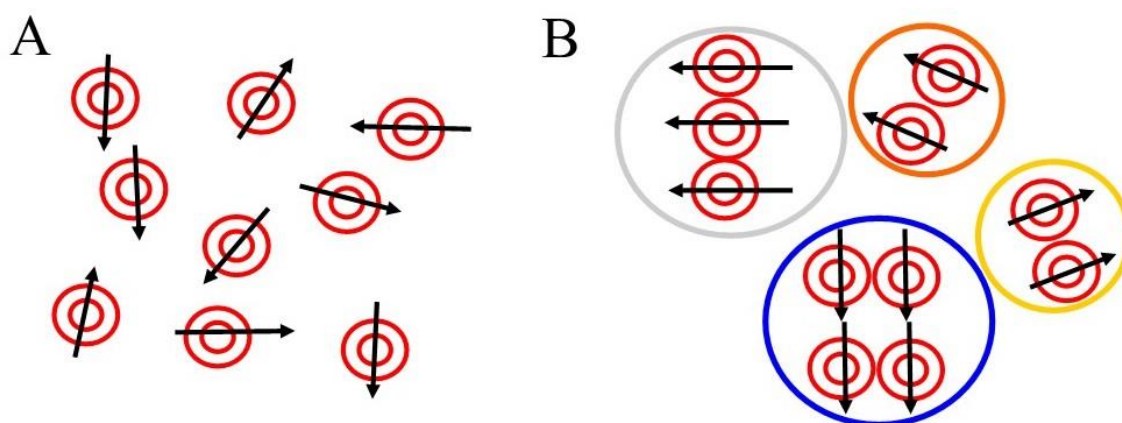
2. Szkła spinowe

Rozdział ten poświęcony jest intrygującej pod względem własności fizycznych grupie materiałów jakimi są szkła spinowe. Przedstawiono w nim rys historyczny badań nad tymi substancjami oraz wybrane modele teoretyczne opisujące obserwowane w tych związkach zjawiska. Poruszono również temat praktycznego wykorzystania szkieł spinowych. Ważną część rozdziału stanowi fragment traktujący o stosowanych obecnie metodach eksperymentalnych pozwalających na zaliczenie danego materiału do grupy szkieł spinowych. Dotychczas w polskojęzycznej literaturze brakowało kompleksowego opisu tego zagadnienia. Zaprezentowane wyniki pomiarowe odnoszą się do nieopublikowanego dotąd związku Sm_2AuGe_3 , który został zsyntezowany przez autora niniejszej pracy. Został on wybrany do tego celu ze względu na relatywnie wysoką temperaturę przejścia do stanu szklistego, co pozwala na łatwiejsze zaobserwowanie opisywanych zjawisk i zależności. Wyjątek stanowią wyniki temperaturowej zależności oporu elektrycznego, które przedstawiono na przykładzie Sm_2PdGe_3 . Wynika to z niedogodności związanych z techniką pomiarową, które zostały szczegółowo wyjaśnione w dalszej części pracy.

a) Czym są materiały z grupy szkieł spinowych?

Zgodnie z definicją podawaną w literaturze [18] szkła spinowe są rodziną nieuporządkowanych związków magnetycznych, w których występują zarówno ferromagnetyczne („dodatnie”) jak i antyferromagnetyczne („ujemne”) oddziaływania pomiędzy momentami magnetycznymi najbliższych sąsiadujących atomów lub jonów, co w połączeniu z odpowiednią geometrią sieci krystalicznej oraz nieporządkiem strukturalnym prowadzi do powstawania frustracji magnetycznej. Jest to stosunkowo nowa grupa materiałów, której odkrycie jest bezpośrednio powiązane z rozwojem techniki pomiarów magnetycznych w trybie zmiennopółowym (AC). Badania prowadzone w latach 70. XX wieku na rozcieńczonych stopach magnetycznych np. Au:Fe3\% [19] udowodniły, że materiały posiadające losowy rozkład momentów magnetycznych mogą zachowywać się podobnie jak związki wykazujące typową przemianę magnetyczną. Tę nową grupę substancji nazwano szkami spinowymi ze względu na zachodzące w nich zjawisko zamarzania spinów, przypominające obserwowany w szklach proces przejścia ze stanu ciekłego do amorficznego ciała stałego. Molekuły szkła poniżej temperatury

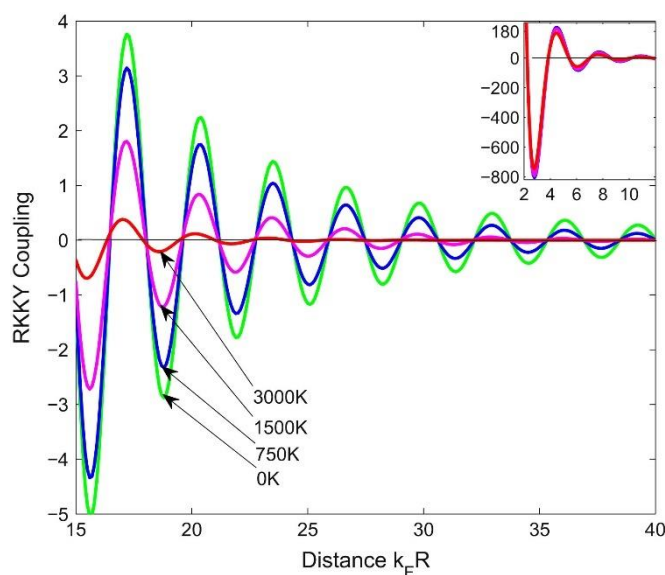
zamarzania zajmują losowe pozycje, które zmieniają się powoli wraz z upływem czasu dążąc do globalnego minimum energetycznego. W przypadku szkieł spinowych mamy do czynienia ze zmianą rozkładu orientacji momentów magnetycznych w zależności od czasu. Nowa grupa materiałów wzbudziła duże zainteresowanie naukowców i w krótkim czasie odkryto wiele nowych substancji wykazujących cechy szkieł spinowych, wśród których występowały również związki międzymetaliczne. Z tego powodu wprowadzono pojęcie kanonicznych szkieł spinowych, które odnosi się do poznanych uprzednio rozcieńczonych stopów magnetycznych. Należy również zwrócić uwagę, iż istnieją materiały typu szkła spinowego, które nie spełniają wszystkich warunków pozwalających na zaliczenie ich do szkieł spinowych, ale wykazujących niektóre ich cechy. Najbardziej znaną grupą takich materiałów są szkła klastrowe, w których momenty magnetyczne nie występują pojedynczo ale koncentrują się w grupy tworząc klastry. Na Rys. 2 przedstawiono model sieci dwuwymiarowej obrazujący różnicę pomiędzy szkłem spinowym i klastrowym.



Rys.2 Dwuwymiarowy schemat sieci szkła spinowego (a) i szkła klastrowego (b). Strzałki obrazują kierunek poszczególnych spinów w układzie

Na chwilę obecną szkła spinowe stanowią niezwykle zróżnicowaną pod względem składu chemicznego i struktury krystalicznej grupę materiałów. Zaliczają się doń między innymi stopy np. Cu:Mn3% [20], związki międzymetaliczne takie jak Er_2NiSi_3 [21] i $\text{CeCu}_4\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}$ [22]. Pomimo różnic chemicznych i strukturalnych można wyszczególnić trzy cechy, które uznawane są za wspólne dla wszystkich szkieł spinowych. Pierwszą z nich jest nieporządek strukturalny odpowiadający za losowe rozłożenie momentów magnetycznych, bez którego powstałoby uporządkowanie dalekiego zasięgu. Kolejny wspólny element to frustracja magnetyczna, która jest definiowana jako stan sprzecznych oddziaływań pomiędzy sąsiadującymi spinami [23]. Frustracja w szklach spinowych powiązana jest głównie z nieporządkiem strukturalnym w przeciwieństwie

do frustracji geometrycznej, która występuje jedynie w układach o ściśle określonej symetrii. Ostatnia cecha łącząca materiały z grupy szkieł spinowych to obecność konkurencyjnych oddziaływań typu RKKY (ich nazwa pochodzi od pierwszych liter nazwisk Ruderman, Kittel, Kasuya i Yosida). Są to oddziaływania pośrednie, gdyż momenty magnetyczne oddziałują ze sobą poprzez elektrony przewodnictwa. Siła i charakter tych oddziaływań zależą oscylacyjnie od odległości, w sposób zaprezentowany na Rys. 3. W połączeniu z nieporządkiem strukturalnym, który przyczynia się do przypadkowego rozkładu odległości międzyatomowych, skutkuje to frustracją magnetyczną. W przypadku materiału łączącego nieuporządkowanie strukturalne i frustrację magnetyczną, ale nieposiadającego oddziaływań RKKY, otrzymano by stan szklisty, którego nie można łatwo zamodelować [19]. Jedynie współlistnienie tych trzech cech pozwala na wyprowadzenie modelu teoretycznego, który opisywałby zjawiska zachodzące w szklach spinowych.



Rys.3 Oddziaływania RKKY jako funkcja odległości dla różnych temperatur [24]

Jedną z pierwszych teorii, które próbowały wyjaśnić zachowania obserwowane w szklach spinowych, był model średniego pola (ang. *mean field*). Opiera się on na przybliżeniu zakładającym, że oddziaływania pomiędzy poszczególnymi molekułami można zastąpić uśrednioną wartością potencjału efektywnego, która wpływa na każdą cząstkę. Rozwinięciem tej teorii był model S – K (nazwa pochodzi od nazwisk twórców – Sherrington’a i Krikpatrick’a), który opisuje powolną dynamikę namagnesowania i stany nieergodyczne [25]. Model S - K zakłada, że zasięg oddziaływań w szkle spinowym obejmuje obszar całej sieci krystalicznej, co prowadzi do tego, że dwa dowolne spiny mogą być ze sobą powiązane antyferromagnetycznie bądź ferromagnetycznie. Oddziaływania wymiany są od siebie niezależne i występują



z prawdopodobieństwem opisanym rozkładem Gaussa, a Hamiltonian tego układu przybiera następującą postać:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j ,$$

gdzie J_{ij} oznacza antyferromagnetyczne interakcje między spinami w punktach i oraz j , a S_i i S_j to odpowiednio spinowe macierze Pauliego w punkcie i oraz j . Model S-K przewidywał pojawienie się przemiany fazowej w szklach spinowych oraz dobrze opisywał zależności namagnesowania od pola magnetycznego i temperatury, jednakże nie radził sobie z opisem zachowania tej grupy materiałów poniżej T_f . Inny sposób opisu zjawisk zachodzących w szklach spinowych został zaproponowany przez Cable'a [26]. Zasugerował on, aby charakteryzować stan szklisty w oparciu o model fal gęstości spinowej (SDW). Główne ograniczenie tej teorii związane jest z tym, iż została ona wyprowadzona dla rozcieńczonych magnetycznych roztworów stałych podczas gdy szkła spinowe stanowią niezwykle zróżnicowaną grupę materiałów.

Na chwilę obecną nadal nie istnieje spójny model łączący wszystkie zjawiska obserwowane w szklach spinowych [19]. Współcześni badacze próbują rozwikłać to zagadnienie posiłkując się metodami numerycznymi i zaawansowanymi symulacjami komputerowymi. Predestynowaną do tych obliczeń techniką jest metoda Monte Carlo (MC) [27] polegająca na losowym próbkowaniu przestrzeni rozwiązań w celu wygenerowania rozwiązania dla danego problemu. Procedura ta została opracowana przez Stanisława Ulama, który zastosował ją do symulacji zachowania neutronów w materiałach rozszczepialnych. W późniejszych czasach metodę MC wykorzystywano w wielu różnych dziedzinach np. w biologii [28], inżynierii [29] i ekonomii [30]. Przystosowanie tej metody do symulowania szkieł spinowych opiera się na zastosowaniu funkcji skalowania FSS (*finite size scaling*) Υ [27]:

$$\frac{\xi_L}{L} = \Upsilon \left\{ L^{\frac{1}{\nu}} [T - T_f(H_r)] \right\},$$

gdzie ξ_L to długość korelacji dla skończonego systemu o wymiarze L , ν to wykładnik długości korelacji, a T_f to temperatura zamarzania jako funkcja pola magnetycznego (H_r). Należy jednak pamiętać, że uzyskane w ten sposób wyniki są jedynie rezultatem symulacji i powinny być porównane z danymi otrzymanymi w badaniach empirycznych.

b) Zastosowania szkieł spinowych

Mimo iż szkła spinowe zostały odkryte przeszło 50 lat temu, to do dziś nie znalazły zastosowań w technice. Nie oznacza to jednak, że wysiłek włożony w poznanie tej grupy

materiałów i opisanie zachodzących weń zjawisk obrócił się wniwecz. Metody matematyczne opracowane do symulowania stanu szklistego mogą zostać wykorzystane do rozwiązywania wielu problemów optymalizacji kombinatorycznej. Sztandarowym przykładem takiego zagadnienia jest tzw. problem komiwojażera (*travelling salesman problem* – TSP), który zaliczany jest do problemów *NP*-trudnych. Jest to zagadnienie optymalizacyjne, którego cel stanowi odnalezienie najkrótszej drogi pozwalającej obejść *N* miast i wrócić do punktu wyjścia. W zależności od przyjętych założeń odległości między tymi miastami mogą być równe (symetryczny TSP) lub nie (asymetryczny TSP). Ilość możliwych do uzyskania kombinacji (*C*) wyrażona jest zależnością:

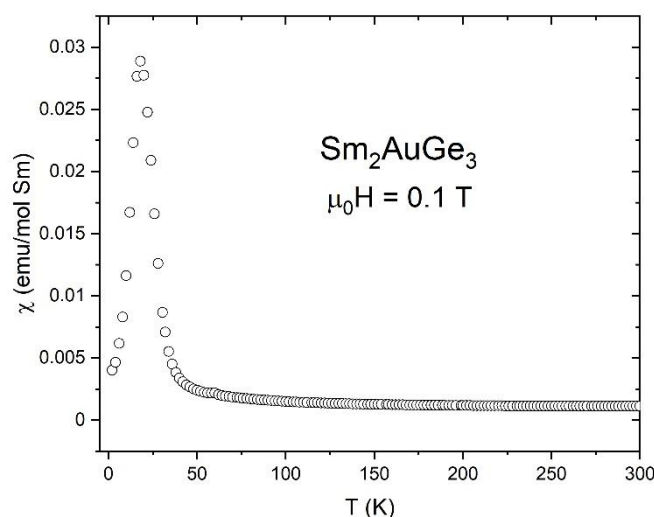
$$C = \frac{(N-1)!}{2}.$$

Stanowi to główną trudność w analitycznym podejściu do tego zadania, gdyż przy *N* = 40 ilość ścieżek do rozpatrzenia wynosi ponad 10^{46} , co znacznie przewyższa możliwości obliczeniowe współczesnych komputerów. Problem ten znajduje odzwierciedlenie w takich aspektach życia jak opracowywanie tras linii lotniczych, układanie przesyłek o różnych gabarytach w przestrzeni ładunkowej lub optymalne okablowywanie obwodów elektrycznych. Opracowane na potrzeby poszukiwania minimów energetycznych w szklach spinowych algorytmy przyczyniły się również do rozwoju takich obszarów nauki jak sieci neuronowe i mikrobiologia. Stanowią one również nieodzowne narzędzie do modelowania procesów zachodzących w skupiskach ludzkich, przez co są chętnie wykorzystywane przez badaczy z dziedziny nauk społecznych takich jak socjologia [19].

Kolejne zastosowanie szkieł spinowych związane jest z możliwością modelowania systemów nieuporządkowanych. Tradycyjne szkła charakteryzują się chaotycznym rozkładem cząsteczek, co znacznie utrudnia opis zachodzących w nich zjawisk, gdyż wyklucza zastosowanie metod statystycznych. Szczególnie problematyczne jest opisywanie takich układów w warunkach wysokich temperatur, które wpływają na wzmożoną ruchliwość molekuł. Dodatkowo pomiędzy stanem ciekłym, a szklistym nie występuje typowe przejście fazowe. Z tego powodu modele matematyczne i fizyczne wykorzystywane w przypadku materiałów z uprządkowaniem dalekiego zasięgu nie znajdują tu zastosowania. Stan szklisty jest stosunkowo słabo poznaną formą ciała stałego, która wymaga przeprowadzenia dalszych badań. Dobry punkt wyjścia do takich rozważań stanowią szkła spinowe, gdyż w przeciwieństwie do materiałów amorficznych nieporządek w nich występujący ma przede wszystkim charakter magnetyczny, a nie strukturalny.

c) badanie właściwości szkieł spinowych

Jednym z podstawowych badań wykonywanych w celu scharakteryzowania własności magnetycznych danego materiału jest wyznaczenie zależności podatności magnetycznej (χ) od temperatury. W przypadku szkieł spinowych wraz z malejącą temperaturą oczekiwany jest początkowy wzrost podatności magnetycznej, po którym następuje załamanie krzywej w rejonie temperatury zamarzania (Rys. 4).



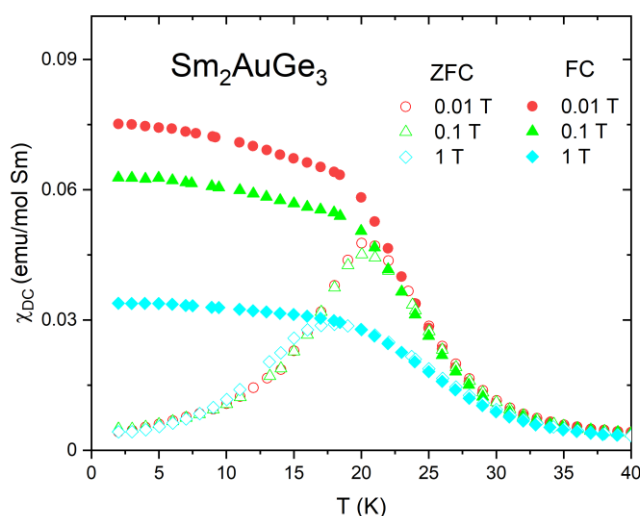
Rys. 4 Wykres zależności $\chi(T)$ dla próbki Sm_2AuGe_3 zmierzony dla temperatur z zakresu 2 - 300 K

Obserwowane na Rys. 4 zachowanie w rejonie wysokich temperatur jest typową oznaką stanu paramagnetycznego, który może być opisany za pomocą prawa Curie – Weissa:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}},$$

gdzie C i θ_{CW} to odpowiednio stała Curie i temperatura Curie - Weissa. Poprzez dopasowanie powyższego równania do danych pomiarowych można oszacować wartość temperatury Curie - Weissa, która w przypadku szkieł spinowych powinna być ujemna. Nie jest to jednak wystarczający dowód, który pozwoliłby na jednoznaczną klasyfikację badanego związku, gdyż podobne rezultaty uzyskuje się w przypadku antyferromagnetyków. W literaturze [19] wyróżnia się cztery kryteria, które muszą być spełnione, aby zaliczyć dany związek do grupy szkieł spinowych. Po pierwsze, na wykresie podatności magnetycznej DC występuje różnica pomiędzy krzywymi zmierzonymi w warunkach chłodzenia w obecności zewnętrznego pola magnetycznego (FC) i bez niego (ZFC). Poniżej pewnej charakterystycznej temperatury zwanej **temperaturą nieodwracalności** T_{irr} krzywe zaczynają się rozchodzić. W przypadku Sm_2AuGe_3 wartość ta

wynosi $T_{irr} = 20$ K. Wraz ze wzrostem pola magnetycznego różnice pomiędzy krzywymi maleją, tak jak przedstawiono to na Rys. 5.



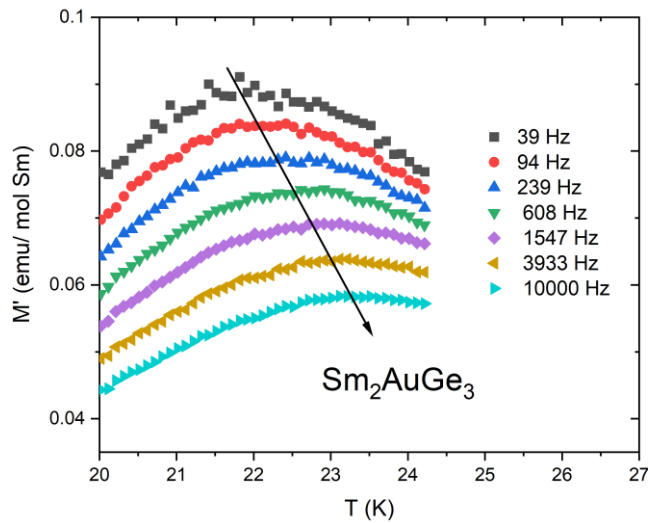
Rys. 5 Krzywe $\chi_{ZFC}(T)$ i $\chi_{FC}(T)$ dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego dla próbki Sm_2AuGe_3

Dla materiałów wykazujących dalekozasięgowe uporządkowanie antyferromagnetyczne wartość T_{irr} określona w najniższym zmierzonym polu powinna być porównywalna z $|\theta_{CW}|$, a dla szkieł spinowych jest dużo od niej niższa. Dodatkowo parametr ten jest przydatny do określania stopnia frustracji magnetycznej w badanym związku za pomocą tzw. empirycznej miary frustracji zaproponowanej przez Ramirez [23] (im większa wartość, tym bardziej sfrustrowany układ):

$$f = \frac{|\theta_{CW}|}{T_{irr}}$$

Warto również wspomnieć, że dla szkieł spinowych kształt krzywej ZFC jest zależny od warunków pomiarowych (dla krzywej FC takie zjawisko nie jest obserwowane), co jest uwarunkowane tzw. efektem starzenia, który będzie opisany szerzej w dalszej części pracy.

Drugim kryterium jest obserwowane w pomiarach AC przesunięcie maksimum krzywej $\chi'(T)$ do wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości. Ponadto wraz ze wzrostem częstotliwości spada namagnesowanie próbki, co jest wynikiem starzenia materiału [31]. Podobne zjawisko nie występuje w materiałach z uporządkowaniem magnetycznym dalekiego zasięgu. Na Rys. 6 przedstawiono przykładowy wykres zależności części rzeczywistej namagnesowania zmierzonej dla różnych wartości częstotliwości w rejonie T_{irr} .



Rys. 6 Temperaturowa zależność rzeczywistej części $M'_{ac}(T)$ dla próbki Sm_2AuGe_3

Wartość **temperatury zamarzania** T_f wyznacza się na podstawie maksimum krzywej $\chi'(T)$ dla danej częstotliwości. Dla próbki Sm_2AuGe_3 jest ona równa $T_f = 21.5$ K. W materiałach typu szkła spinowego względne przesunięcie T_f w zależności od częstotliwości można opisać równaniem:

$$\delta T_f = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log \nu}$$

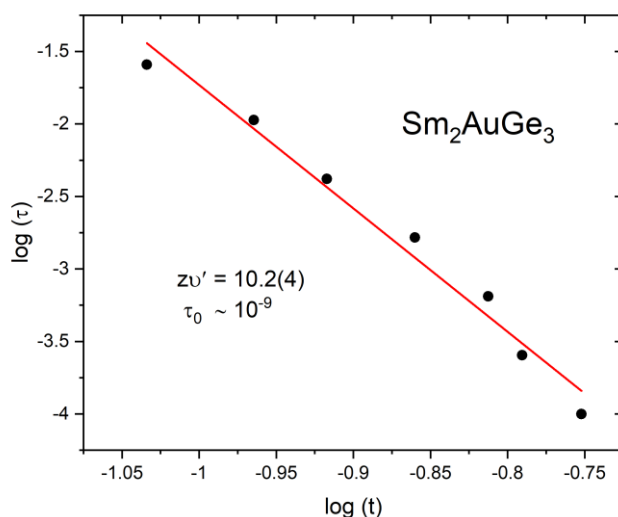
Zależność ta pomaga we wstępnej klasyfikacji badanej substancji jako kanonicznego szkła spinowego lub szkła klastrowego. W pierwszym przypadku wartość δT_f wynosi około 10^{-3} , a w drugim jest o rząd wielkości większa np. 0.028 dla $Sm_2Ni_{0.87}Si_{2.87}$ [32] i 0.029 dla $Nd_2Ni_{0.94}Si_{2.94}$ [33]. Związek międzymetaliczny Sm_2AuGe_3 można na tej podstawie zaliczyć do szkieł klastrowych ($\delta T_f = 0.023$). Kolejna metoda umożliwiająca klasyfikację danego materiału opiera się na teorii dynamicznego skalowania krytycznego spowolnienia (ang. *the dynamical scaling theory of critical slowing down*), która może być wyrażona za pomocą prawa wykładniczego [34]:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_f - T_{SG}}{T_{SG}} \right)^{-z\nu'}$$

gdzie τ to czas relaksacji związany z daną częstotliwością ($\tau = 1/\nu$), a τ_0 to średni czas potrzebny na odwrócenie pojedynczego spinu, który może wynosić od 10^{-13} s (kanoniczne szkła spinowe) do 10^{-7} s (szkła klastrowe). Parametr $z\nu'$ nazywany jest dynamicznym wykładnikiem krytycznym i zazwyczaj mieści się w przedziale 4 - 12. Wielkość ta jest powiązana z długością korelacji spinów $\xi = (T_f/T_{SG} - 1)^{-\nu}$, która służy do określania rozmiarów klastrów w próbce oraz warunkuje czas

relaksacji $\tau_0 \sim \xi^{-z}$. Ostatnią zmienną w powyższym równaniu stanowi temperatura przejścia materiału do stanu szkła spinowego dla częstotliwości dążącej do zera oznaczana jako T_{SG} . Jedną z metod oszacowania tej temperatury jest podstawienie pod nią wartości T_{irr} otrzymanej na podstawie analizy pomiarów podatności magnetycznej w trybie DC. Wadą tego sposobu jest to, iż uzyskana wartość jest zazwyczaj zaniżona z powodu wpływu przyłożonego pola H_{DC} na mierzony materiał. Istnieją inne procedury pozwalające na obliczenia T_{SG} z większą dokładnością takie jak iteracyjne dopasowywanie prawa wykładniczego do danych pomiarowych, lecz są one czasochłonne. Na potrzeby niniejszej pracy przyjęto założenie, że T_{SG} jest równa temperaturze zamarzania określonej dla najmniejszej zmierzonej częstotliwości. Na Rys. 7 ukazano zależność $\log(\tau)$ od $\log(t)$, gdzie t to temperatura zredukowana:

$$t = \frac{T_f - T_{SG}}{T_{SG}}.$$



Rys. 7 Wykres $\log(\tau)$ vs. $\log(t)$ dla próbki Sm_2AuGe_3 . Czerwona linia reprezentuje dopasowanie prawa wykładniczego

Na podstawie tego wykresu można oszacować wartości $z\nu'$ i τ_0 poprzez wykonanie liniowego dopasowania prawa wykładniczego do danych pomiarowych. W przypadku Sm_2AuGe_3 najlepsze dopasowanie do zmierzonych danych uzyskano dla $z\nu' = 10.2(4)$ oraz $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s, co potwierdza hipotezę o formowaniu się w tym związku szkła klastrowego.

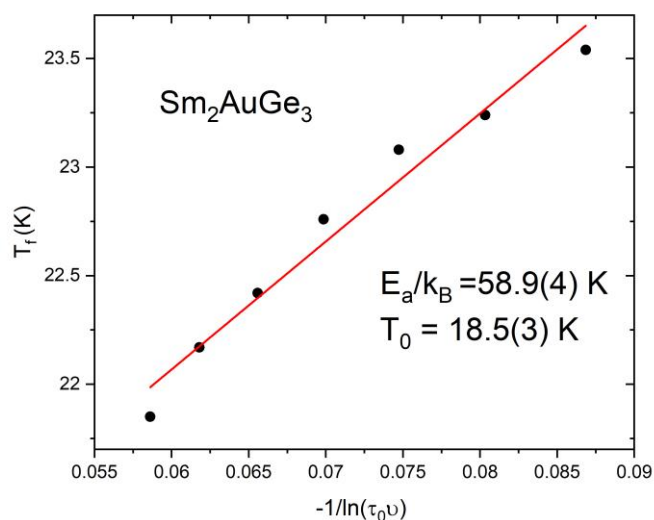
Zjawisko zamarzania w szklach spinowych można również opisać posługując się empirycznym modelem Vogela -Fulchera[18]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T_f - T_0)}\right),$$

w którym zmienne E_a i T_0 oznaczają odpowiednio energię aktywacji i temperaturę Vogel-Fulchera, a k_B to stała Boltzmanna. Powyższe równanie można również zapisać jako:

$$T_f = T_0 - \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{\ln(\tau_0 v)},$$

co pozwala na jego dopasowanie do danych pomiarowych na wykresie T_f vs. $1/\ln(v_0/v)$, w sposób przedstawiony na Rys. 8.



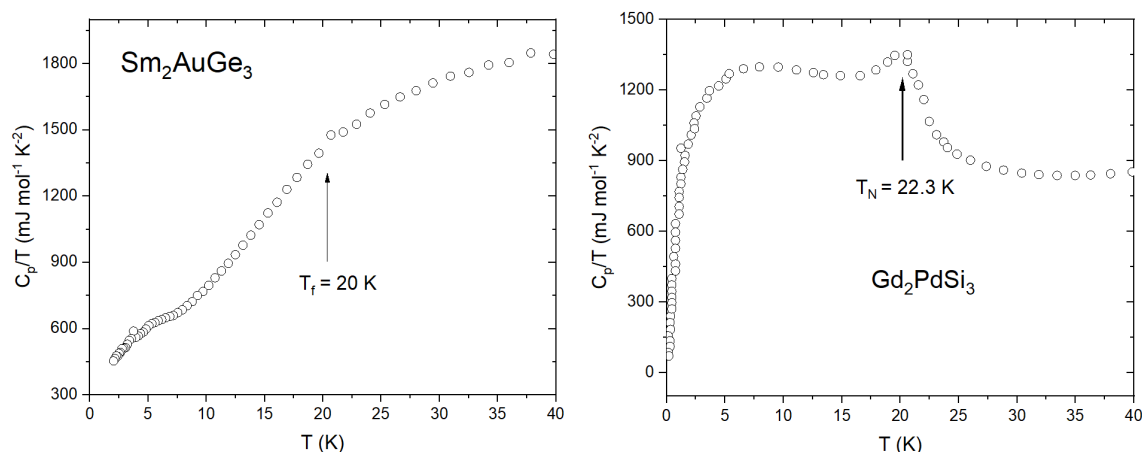
Rys. 8 Wykres temperatury zamarzania (T_f) w funkcji $1/\ln(\tau_0 v)$ wraz z dopasowaniem prawa Vogel-Fulchera (czerwona linia) dla próbki Sm_2AuGe_3

Dzięki temu można oszacować wartości E_a/k_B i T_0 , na podstawie których rozróżnia się szkła klastrowe od spinowych. W przypadku kanonicznych szkieł spinowych wielkości te powinny być porównywalne. Dla Sm_2AuGe_3 $E_a/k_B = 58.9(4) \text{ K}$ jest znacznie większe niż $T_0 = 18.5(3) \text{ K}$, co jest charakterystyczną cechą szkieł klastrowych i wskazuje na słabe sprzężenie pomiędzy poszczególnymi klastrami [35]. Ostatecznym dowodem pozwalającym odróżnić szkło spinowe od klastrowego jest kryterium zaproponowane przez Tholence'a [36]:

$$\delta T_{\text{Th}} = \frac{T_f - T_0}{T_0}.$$

Dla kanonicznych szkieł spinowych parametr δT_{Th} przyjmuje wartość rzędu 10^{-2} , a dla szkieł klastrowych 10^{-1} . Również to kryterium potwierdza przynależność Sm_2AuGe_3 do szkieł klastrowych ($\delta T_{\text{Th}} = 0.16$).

Trzecia charakterystyczna dla szkieł spinowych cecha to szerokie przejście obserwowane na temperaturowej zależności ciepła właściwego. Rys. 9 przedstawia wykresy $C_p/T(T)$ dla materiału typu szkła spinowego oraz dla antyferromagnetyka, na podstawie których można stwierdzić, że w pierwszym z nich w okolicy temperatury przemiany fazowej występuje szeroki garb.

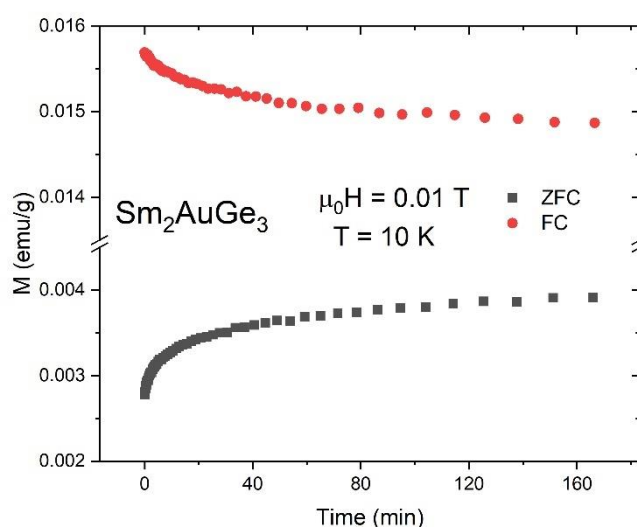


Rys. 9 Wykres $C_p/T(T)$ dla szkła klastrowego Sm_2AuGe_3 i antyferromagnetyka Gd_2PdSi_3 (wykres opracowany na podstawie danych z publikacji [37]). Strzałka oznacza temperaturę przemiany fazowej określoną na podstawie pomiarów magnetycznych

Zjawisko to świadczy o braku uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu, w przypadku którego widoczne byłoby ostre przejście. Wyjątkowość przejścia w materiałach typu szkła spinowego wynika z tego, iż magnetyczna składowa ciepła właściwego jest zależna od wewnętrznego nieuporządkowania spinów. Nieuporządkowanie to powoduje, że od 70% do 80% spinów traci swe stopnie swobody w temperaturze powyżej T_f , co przekłada się na zmniejszenie entropii przemiany i objawia się wspomnianym wcześniej efektem. Przeprowadzanie pomiarów ciepła właściwego w obecności zewnętrznego pola magnetycznego jeszcze bardziej przyczynia się do utraty stopni swobody układu, więc otrzymane krzywe są bardziej rozciągnięte. Należy również zwrócić uwagę na to, że maksimum krzywej $C_p/T(T)$ w rejonie zamarzania nie musi się pokrywać z wartościami wyznaczonymi z pomiarów magnetycznych [38].

Ostatnim wyróżnikiem szkieł spinowych jest metastabilność związana z efektem starzenia. Zjawisko to objawia się poprzez zależność własności magnetycznych materiału od czasu przebywania w zewnętrznym polu magnetycznym i wynika z nierównowagowej dynamiki materiału poniżej T_f [38]. Jednym ze sposobów obserwacji tego efektu jest pomiar

namagnesowania resztkowego w funkcji czasu w warunkach izotermicznych. Badanie to można przeprowadzić na dwa sposoby. W trybie ZFC próbka chłodzona jest bez obecności pola magnetycznego do określonej temperatury poniżej T_f , po ustabilizowaniu się temperatury materiału włączane jest niewielkie pole magnetyczne i rozpoczyna się pomiar namagnesowania w funkcji czasu. W trybie FC materiał jest chłodzony w obecności niewielkiego pola magnetycznego, które jest wyłączane przed rozpoczęciem pomiaru. Krzywe $M(t)$ dla Sm_2AuGe_3 zmierzone w obu trybach zostały zaprezentowane na Rys. 10.



Rys. 10 Wykres czasowych zależności $M(t)$ dla Sm_2AuGe_3 zmierzony w trybie ZFC i FC w temperaturze 10 K. W obu przypadkach wartość zewnętrznego pola magnetycznego wynosiła $\mu_0 H = 0.01\text{ T}$

Obserwowane na nich zjawisko relaksacji magnetycznej można opisać za pomocą równania lepkości magnetycznej [39]:

$$M(t) = M_0 + S \ln\left(\frac{t}{t_0} + 1\right),$$

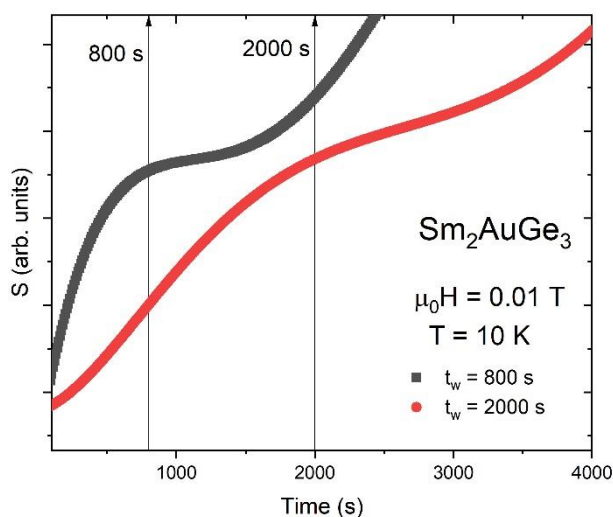
gdzie zmienne M_0 i S to początkowe namagnesowanie oraz lepkość magnetyczna, które dla Sm_2AuGe_3 wynoszą odpowiednio $0.01659(7)\text{ emu/g}$ oraz $0.0023(6)\text{ emu/g}$. Czas odniesienia t_0 jest parametrem zależnym od warunków pomiarowych i zazwyczaj przyjmuje wartości kilka rzędów wielkości większe niż spinowy czas relaksacji τ_0 [40]. Inne podejście do przedstawienia za pomocą modeli matematycznych procesu relaksacji polega na zastosowaniu rozciągniętej funkcji wykładniczej [41]:

$$M(t) = M_0 \pm M_g \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right),$$

w którym M_g oznacza wkład do namagnesowania od stanu szklistego, a β to wykładnik rozciągający, który dla różnych związków z rodziny szkieł spinowych przybiera wartości od 0 do 1. W tym przypadku warunki pomiarowe wpływają na wartość czasu relaksacji τ . Kluczowe znaczenie dla procesu relaksacji magnetycznej ma czas, po którym (w zależności od trybu pomiarowego) włączono bądź wyłączono zewnętrzne pole magnetyczne. Parametr ten nosi nazwę czasu oczekiwania (*waiting time*) i oznaczany jest jako t_w . Jego oddziaływanie jest szczególnie widoczne w przypadku wykresu zależności lepkości magnetycznej od czasu:

$$S(t) = \frac{1}{H} \frac{dM(t)}{d(\log t)},$$

Funkcja ta osiąga ekstremum lokalne po czasie $t \approx t_w$, co zostało ukazane na Rys. 11.



Rys. 11 Wykres lepkości magnetycznej S w funkcji czasu dla szkła klastrowego Sm_2AuGe_3 zmierzony w $T = 10 \text{ K}$ dla różnych wartości czasu oczekiwania

Ponadto proces relaksacji magnetycznej zachodzący w materiałach szklistych może być opisany za pomocą teoretycznego modelu zaproponowanego przez Ulricha [42]:

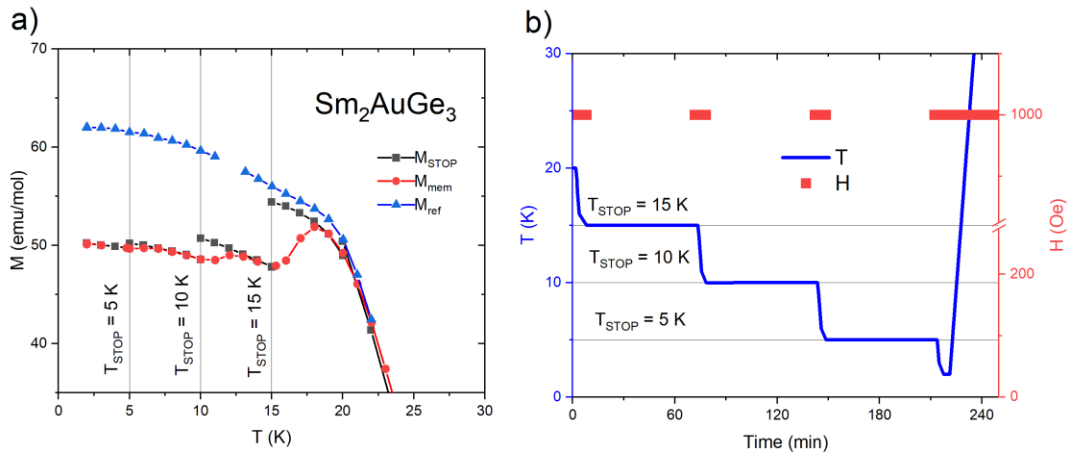
$$M(t) = \exp\left(-\int_0^t W(t) dt\right)$$

Funkcja $W(t)$ w powyższym równaniu to zależność namagnesowania resztkowego od czasu, która w przypadku temperatur niższych niż T_f przybiera następującą postać:

$$W(t) = At^{-n},$$

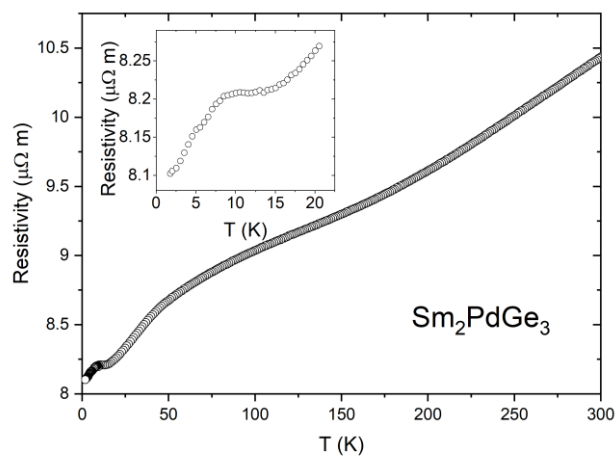
gdzie A jest wielkością stałą, a wykładnik n zależy od gęstości rozłożenia spinów w materiale, co przekłada się na siłę ich wzajemnych oddziaływań. Na podstawie tego parametru rozróżnia się, czy za stan szklisty w badanej próbce odpowiadają pojedyncze spiny, czy też klastry. W przypadku kanonicznych szkieł spinowych wartość wykładnika n jest stała, a dla szkieł klastrowych zmienia się wraz z temperaturą.

Z nierównowagową dynamiką szkieł spinowych związane jest także jeszcze jedno zjawisko znane jako efekt pamięci magnetycznej. Polega ono na przywracaniu poprzedniej konfiguracji spinów podczas ogrzewania materiału po uprzednim schłodzeniu poniżej T_f . Takie zachowanie można zaobserwować stosując procedurę pomiarową, której schemat ukazano na Rys. 12b. Jej pierwszy etap polega na chłodzeniu próbki w obecności pola magnetycznego (FC) z przerwami w określonych temperaturach $T_{STOP} < T_f$. Podczas każdej z tych przerw wyłączane jest zewnętrzne pole magnetyczne. W rezultacie uzyskuje się krzywą, która na Rys. 12a oznaczona jest jako M_{STOP} . Drugi etap rozpoczyna się po osiągnięciu najniższej temperatury z dostępnego zakresu pomiarowego i sprowadza się do jednostajnego ogrzewania próbki w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Zmierzona w tym etapie zależność $M_{mem}(T)$ wykazuje garby w rejonie T_{STOP} , których nie odnotowano w przypadku krzywej referencyjnej M_{ref} . Świadczy to o odtwarzaniu poprzedniego układu spinów w badanym materiale. Należy zwrócić uwagę, iż takie zjawisko występuje także w superparamagnetykach, czyli materiałach magnetycznych zbudowanych z jednodomenowych nanocząstek posiadających niezerowy moment magnetyczny. Krystality te podobnie jak w przypadku szkieł spinowych są losowo rozmieszczone w niemagnetycznym ośrodku, jednakże występujące pomiędzy nimi oddziaływania są zaniedbywalne. Z tego powodu w sytuacji, gdy energia termiczna przewyższa energię anizotropii magnetycznej może dojść do reorientacji krystalitów, co przypomina zachowanie typowego paramagnetyka. Różnica pomiędzy tymi układami polega na tym, że w superparamagnetyku zewnętrzne pole magnetyczne wpływa na momenty magnetyczne pochodzące od całych krystalitów, a nie od pojedynczych atomów [43]. Superparamagnetyki w odróżnieniu od szkieł spinowych nie wykazują jednak efektu pamięci magnetycznej podczas chłodzenia w trybie ZFC. Procedura pomiarowa w tym przypadku przebiega analogicznie do opisanej wyżej metody z tą różnicą, iż zewnętrzne pole magnetyczne włączane jest dopiero po osiągnięciu najniższej temperatury. Efektem tego procesu również są odchylenia na wykresie temperaturowej zależności namagnesowania w okolicy T_{STOP} .



Rys. 12 a) Efekt pamięci magnetycznej w próbce Sm_2AuGe_3 zmierzony w trybie FC dla zewnętrznego pola 0.01 T b) czasowy schemat trybu pomiarowego FC

W przypadku szkieł spinowych najtrudniejsze do interpretacji są wyniki pomiarów oporu elektrycznego. W związkach wykazujących dalekozasięgowe uporządkowanie magnetyczne, przejście fazowe wywiera zazwyczaj wpływ na własności elektryczne próbki, który widoczny jest jako przegięcie krzywej $R(T)$ w temperaturze przemiany magnetycznej. Inaczej wygląda sytuacja w materiałach szklistych, w których w okolicach T_f często nie występuje ostre przejście. Podobnie jak w przypadku pomiarów ciepła właściwego obserwowany jest rozmyty garb, taki jak przedstawiony na Rys. 13.



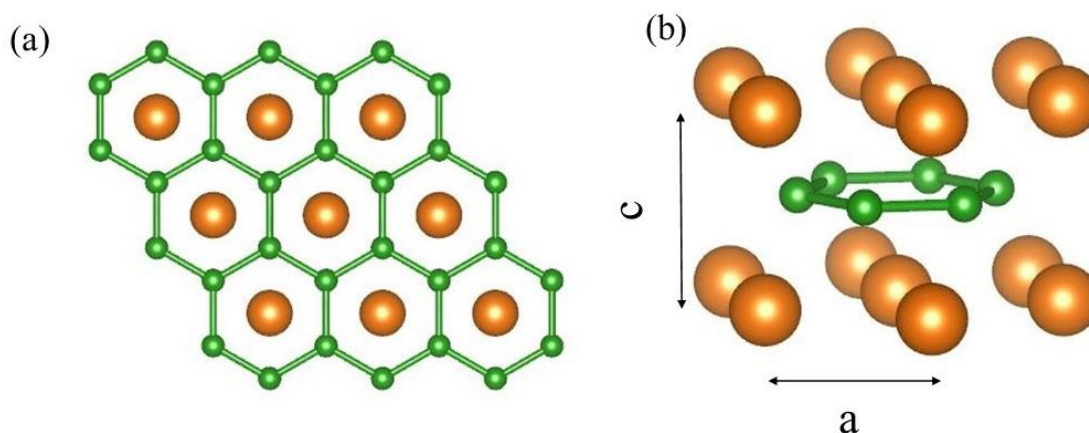
Rys. 13 Wykres temperaturowej zależności oporu elektrycznego dla Sm_2PdGe_3 . Wstawka prezentuje powiększenie wykresu w rejonie niskich temperatur

Efekt ten uwarunkowany jest nieporządkiem strukturalnym, który prowadzi do znacznego rozpraszania elektronów, a w konsekwencji utrudnia tworzenie ścieżek przewodnictwa w materiale. Dodatkowo w tej grupie materiałów w niskich temperaturach może być obserwowany efekt Kondo wynikający z obecności oddziaływań RKKY i losowo rozłożonych jonów magnetycznych, na których rozpraszane są nośniki ładunków elektrycznych [38].

3. Struktura typu AlB_2

a) Warianty dwuskładnikowe i trójskładnikowe

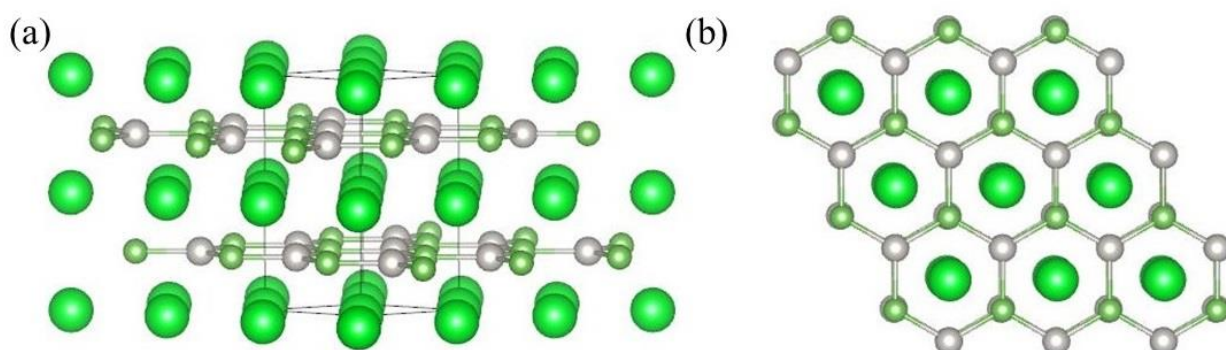
Heksagonalna struktura AlB_2 jest jedną z najprostszych struktur krystalicznych, gdyż posiada komórkę prymitywną złożoną jedynie z trzech atomów. Struktura ta zbudowana jest z występujących naprzemiennie warstw, w sposób jaki ukazano na Rys. 14 (wszystkie przedstawione w pracy struktury przygotowano za pomocą programu VESTA [44]).



Rys. 14 Struktura krystaliczna AlB_2 . Małe kulki oznaczają atomy boru, a duże glinu.

Atomy glinu znajdujące się w pozycja Wyckoffa 1a tworzą trójkątną sieć, podczas gdy rozlokowane w pozycji Wyckoffa 2d atomy boru formują grafitopodobne warstwy. Każdy atom B posiada trzech najbliższych sąsiadów oddalonych od niego o $d = a\sqrt{3} = 174$ pm. Dystans pomiędzy równoległymi warstwami w kształcie plastra miodu jest natomiast definiowany przez stałą sieci c i wynosi 326 pm [45]. Odkrycie nadprzewodnictwa w MgB_2 w relatywnie wysokiej temperaturze $T_c = 39$ K [46] zaowocowało wzrostem zainteresowania badaczy z całego świata związkami krystalizującymi w strukturze typu AlB_2 . Na chwilę obecną zgłoszonych jest około 29 tysięcy związków zaliczanych do rodziny AlB_2 [47]. Do tej grupy należy wiele związków dwuskładnikowych, które można utworzyć poprzez zastąpienie atomów B i Al innymi pierwiastkami. Najczęściej tworzą one związki o ogólnym wzorze $RE T_2$ bądź $RE X_2$, gdzie RE oznacza pierwiastek metali ziem rzadkich, metali alkalicznych lub aktynowiec, T symbolizuje metal przejściowy, a X to pierwiastek grupy głównej. Przykładem takich materiałów jest $CaSi_2$, który pod wpływem zewnętrznego ciśnienia przechodzi do stanu nadprzewodzącego w $T_c = 14$ K [48].

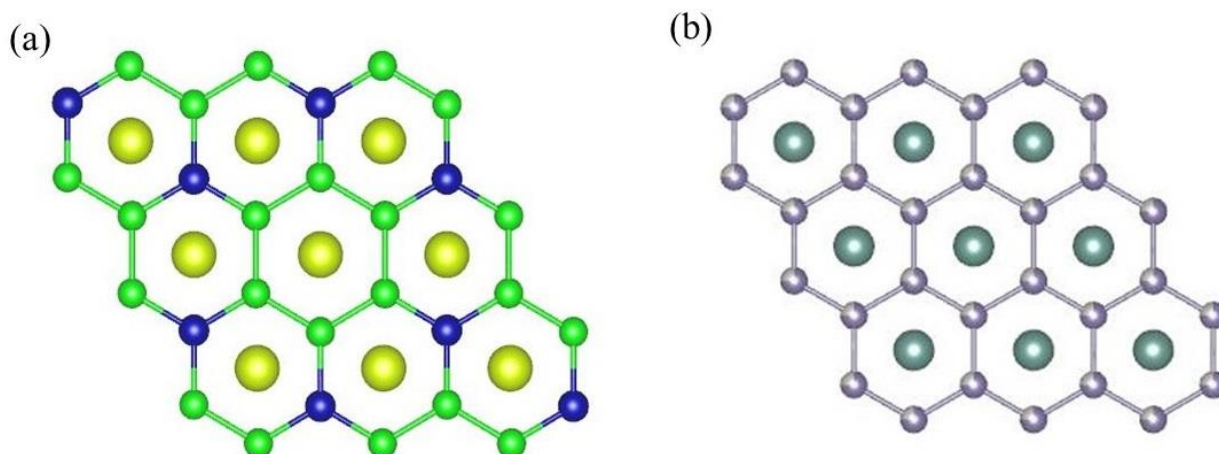
Kolejną godną uwagi grupę materiałów należących do rodziny AlB_2 stanowią związki trójskładnikowe, w których pozycję glinu zajmują pierwiastki metali ziem rzadkich, a warstwy grafitopodobne są obsadzone przez atomy T i X. W zależności od stosunku, w jakim podsieć typu plastra miodu jest zajęta przez poszczególne pierwiastki, wyróżniamy dwa warianty związków trójskładnikowych. Pierwszym z nich jest grupa RETX, w której warstwa plastra miodu jest zbudowana z ułożonych w sposób uporządkowany atomów T i X w stosunku 1:1. Struktura ta jest zaprezentowana na Rys. 15, a przykładem krystalizującego w niej związku może być np. nadprzewodnik SrPtAs ($T_c = 4.2$ K) [49].



Rys. 15 Struktura krystaliczna SrPtAs. Duże kulki oznaczają atomy Sr, a małe zielone i białe odpowiednio As i Pt

Druga możliwość to związki o ogólnym wzorze RE_2TX_3 , które występują zarówno w wariantcie uporządkowanym (Rys. 16a), jak i nieuporządkowanym (Rys. 16b). Uporządkowany wariant charakteryzuje się stosunkiem stałych sieci $c/a \approx 0.5$ i jest reprezentowany przez Ca_2PdGe_3 i Ca_2PtGe_3 [50]. W przypadku wariantu nieuporządkowanego stałe sieci a i c mają porównywalne wielkości, a atomy T i X są losowo rozłożone na pozycjach boru z prawdopodobieństwem 1:3. W nieuporządkowanym wariantcie struktury AlB_2 występuje wiele związków posiadających intrygujące właściwości fizyczne. Za przykład może posłużyć nadprzewodnik La_2NiGe_3 ($T_c \approx 0.45$ K) [16] i analogiczny doń związek z krzemem La_2NiSi_3 , w którym obserwowany jest efekt Kondo [51]. W przypadku Pr_2NiGe_3 występuje natomiast podwójne przejście magnetyczne w temperaturach $T_1 = 12$ K i $T_2 = 5.5$ K [16]. Należy też zaznaczyć, że opisywana struktura sprzyja formowaniu się szkieł spinowych. Losowe rozłożenie atomów T i X w warstwach grafitopodobnych odpowiada za tworzenie się zróżnicowanego otoczenia wokół atomów RE, co prowadzi do pojawienia się frustracji magnetycznej. Ponadto w przypadku nieuporządkowanej struktury typu AlB_2 stosunek $c/a \approx 1$, stąd można spodziewać się, że siły oddziaływań pomiędzy najbliższymi sąsiadami (NN) i następnymi najbliższymi sąsiadami (NNN) są porównywalne.

Zakłada się również, iż atomy z pozycji 2d są niemagnetyczne, a cały wkład do własności magnetycznych związków RE_2TX_3 pochodzi od pierwiastków metali ziem rzadkich [52]. Pomiędzy atomami RE występują zaś oddziaływania typu RKKY, co również przekłada się na tendencję do występowania szkieł spinowych wśród związków z grupy RE_2TX_3 np. Tb_2PdSi_3 [53]. Kolejne przykłady to m.in. Er_2NiSi_3 i Gd_2NiSi_3 , w których dodatkowo zaobserwowano gigantyczny efekt magnetokaloryczny [21].

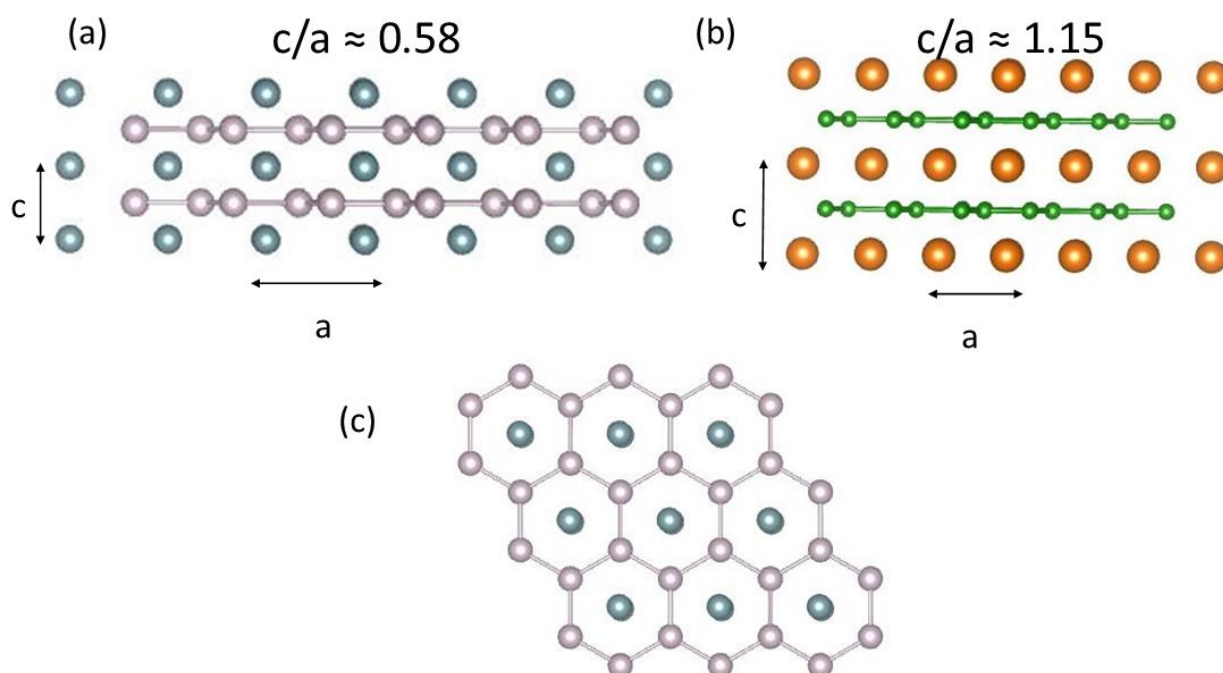


Rys. 16 Struktura krystaliczna związków RE_2TGe_3 : (a) Ca_2PdGe_3 (wariant uporządkowany) - duże kulki oznaczają atomy Ca, a małe niebieskie i zielone odpowiednio Pd i Ge; (b) Y_2PdGe_3 (wariant nieuporządkowany) - duże kulki reprezentują atomy Y, a małe Pd i Ge obsadzone z prawdopodobieństwem 1:3

b) powiązane typy struktur

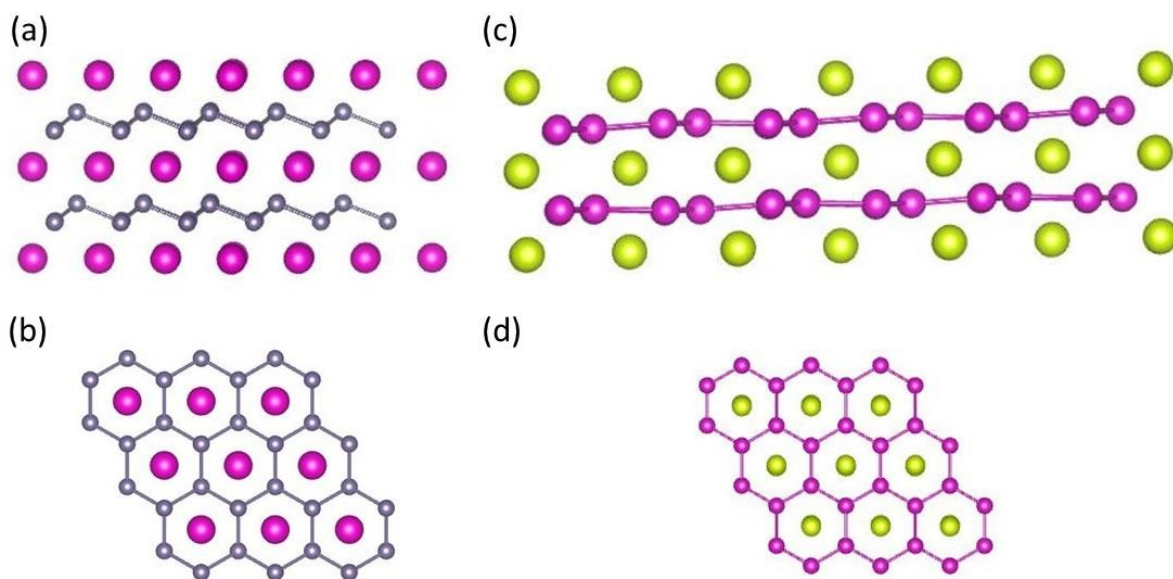
Związki dwuskładnikowe powstające w wyniku zastąpienia innymi pierwiastkami atomów boru i glinu w strukturze AlB_2 mogą tworzyć różne warianty wyjściowej struktury. Najprostszy przykład stanowi związek UHg_2 [54] mający identyczną grupę symetrii i obsadzone pozycje Wyckoffa, jednakże różniący się wiązaniami chemicznymi. Warstwy grafitopodobne są tworzone w tym przypadku przez stosunkowo duże atomy rtęci, więc stała sieci a jest większa niż w przypadku AlB_2 . W konsekwencji atomy U mają wystarczająco dużo miejsca, by przemieścić się w kierunku pozycji zajmowanych przez warstwy grafitopodobne w sposób ukazany na Rys. 17. Prowadzi do zmniejszenia odległości między płaszczyznami (stałej sieci c), co skutkuje powstawaniem wiązań pomiędzy atomami Hg wzdłuż osi c . Z tego powodu opisując związki o strukturze typu AlB_2 należy wyznaczyć wartość stosunku c/a , aby uwzględnić wpływ wiązań chemicznych tworzących się pomiędzy poszczególnymi atomami. W przypadku UHg_2 stosunek

stałych sieci wynosi $c/a \approx 1.55$ i jest wyraźnie większy od wartości tego parametru dla AlB_2 równej $c/a \approx 1.15$.

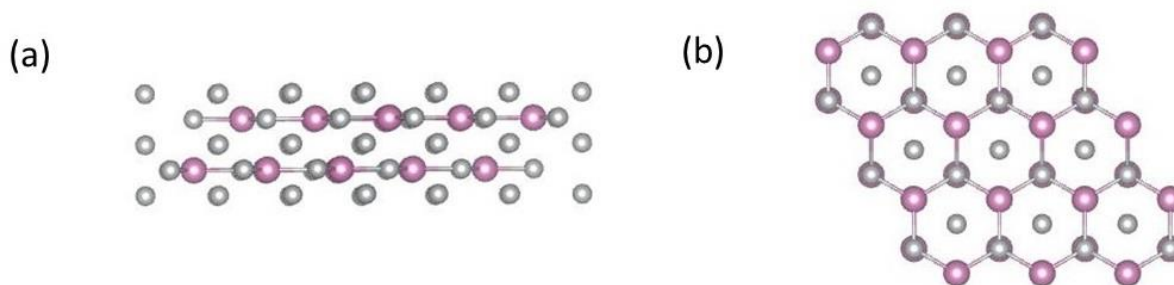


Rys. 17 Struktura krystaliczna UHg_2 (a,c) - zielone kulki oznaczają atomy U, a srebrne Hg. Odległość między płaszczyznami jest mniejsza w porównaniu ze strukturą AlB_2 (b)

Kolejna modyfikacja bazowej struktury polega na pofałdowaniu warstwy o kształcie plastra miodu. Połowa atomów z pozycji 2d przesuwa się w górę, a druga połowa w dół w stosunku do pozycji wyjściowej. Wartość tego przemieszczenia w obu przypadkach jest identyczna. Przedstawicielami takiej struktury są widoczne na Rys. 18 związki $EuGe_2$ [55] i $CeCd_2$ [56], które wywodzą się odpowiednio od AlB_2 i UHg_2 . Następny wariant jest reprezentowany przez Ni_2In [57], w którym atomy niklu występują w dwóch różnych podsieciach (Rys 19). Dodatkowo najbliższe warstwy grafitopodobne są wzajemnie obrócone o kąt 60° , przez co wartość stałej sieci c jest dwukrotnie większa niż w przypadku wyjściowym. Innym związkiem dwuskładnikowym o strukturze pochodzącej od AlB_2 , jest faza Zintl $CaIn_2$, w którym pofałdowanie warstwy grafitopodobnej przekłada się na podwojenie stałej sieci c . Istnieje możliwość częściowego podstawienia dodatkowym atomem pozycji 2d w związkach międzymetalicznych Ni_2In i $CaIn_2$ [58], tym samym powstają kolejne warianty AlB_2 .

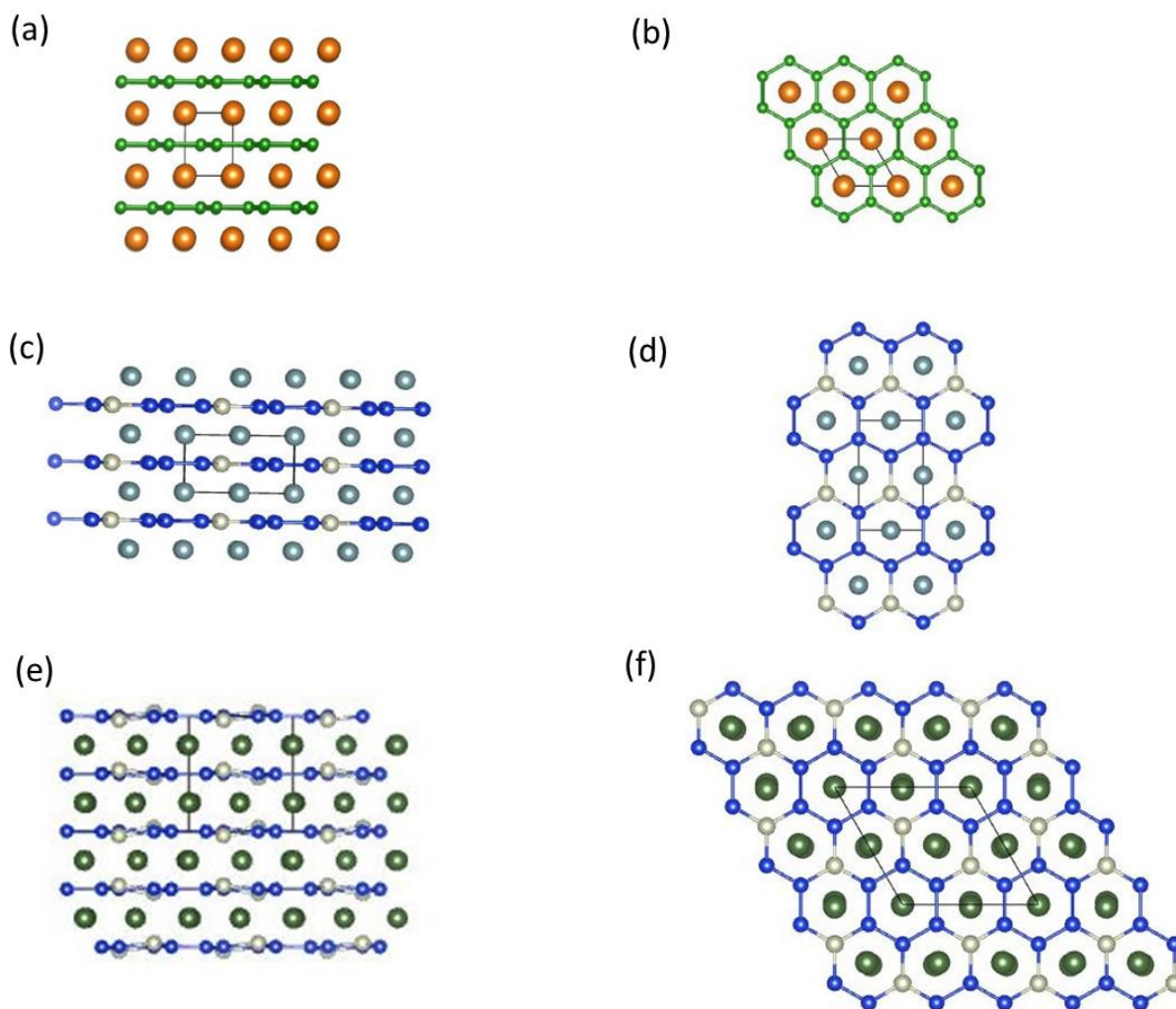


Rys. 18 Struktura krystaliczna EuGe_2 (a,b) - duże kulki reprezentują atomy Eu, a małe Ge; (c,d) CeCd_2 - żółte kulki przedstawiają atomy Ce, a fioletowe Cd



Rys. 19 Struktura krystaliczna Ni_2In - fioletowe kulki oznaczają atomy In, a srebrne Ni

Dla związków trójskładnikowych sytuacja staje się bardziej skomplikowana, ponieważ uporządkowanie atomów T i X w sieci grafitopodobnej może doprowadzić do złamania symetrii układu heksagonalnego [45]. Jedną z możliwych opcji stanowi struktura typu U_2RhSi_3 , która tworzy nadstrukturę AlB_2 poprzez podwojenie krawędzi komórki elementarnej w płaszczyźnie ab w sposób przedstawiony na Rys. 20. Przykładem takich związków są Ce_2IrSi_3 i U_2FeSi_3 [52]. Wydłużenie komórki elementarnej w kierunku osi c sprawia, że powstaje kolejny wariant znany jako struktura typu Er_2RhSi_3 . Podwojenie wartości stałej sieci c prowadzi do powstania zniekształcenia sieci krystalicznej, co pokazano na Rys. 20. W strukturze tej krystalizuje większość znanych związków z rodziny RE_2RhSi_3 [52].

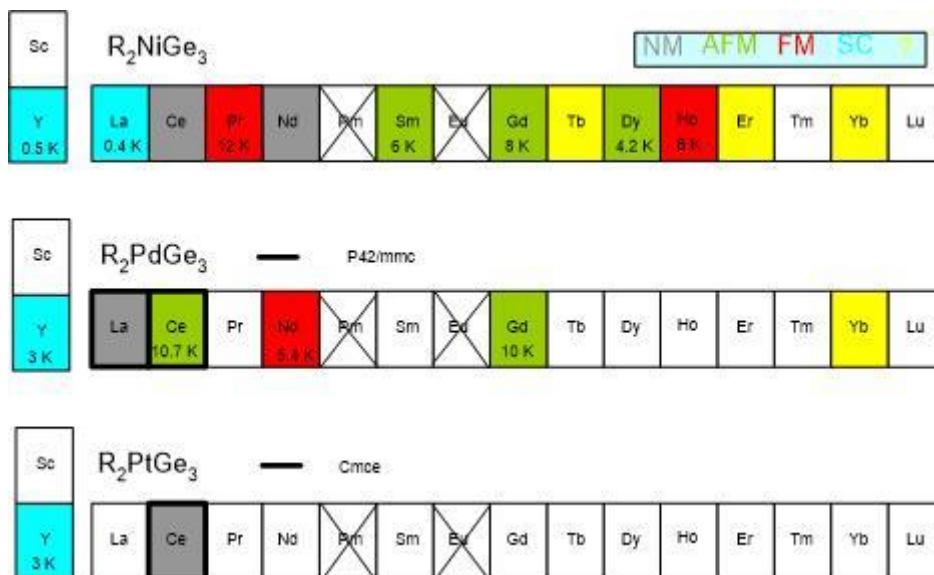


Rys. 20 Struktura krystaliczna trójskładnikowych związków wywodzących się od AlB_2 (a,b): (c,e) U_2RhSi_3 - szare kulki oznaczają atomy U; (d,f) Er_2RhSi_3 - duże kulki reprezentują atomy Er. W obu przypadkach małe niebieskie kulki przedstawiają Si, a srebrne Rh. We wszystkich trzech przypadkach krawędzie komórki elementarnej zostały zaznaczone linią ciągłą

c) Związki międzymetaliczne RE_2TGe_3

Diagram na Rys. 21 ukazuje znane dotychczas związki międzymetaliczne z rodziny RE_2TGe_3 dla $T = (Ni, Pd, Pt)$. Za pomocą różnych kolorów oznaczono własności magnetyczne opisanych w literaturze materiałów oraz zamieszczono informacje o temperaturze przemiany fazowej. Z racji, iż większość związków RE_2NiGe_3 została już opisana, to grupa ta stanowi dobry punkt wyjścia do dalszych badań nad analogami z Pd i Pt. Wspólną cechą materiałów z tej rodziny jest to, że krystalizują w strukturze heksagonalnej o grupie symetrii $P6/mmm$. Na wykresie z Rys. 22 przedstawiono zależność objętości komórki elementarnej dla związków RE_2NiGe_3 od promienia

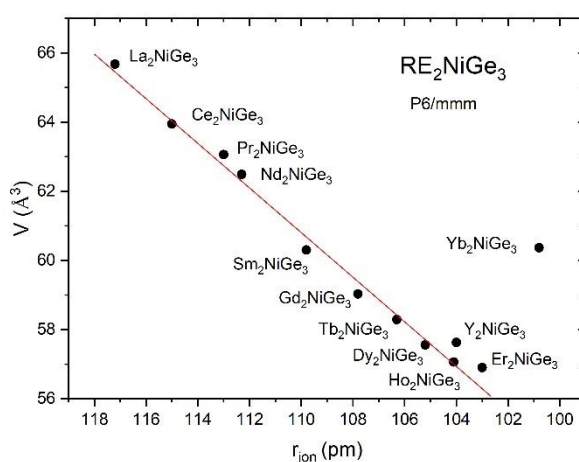
jonowego RE. Na tej podstawie można stwierdzić, że wraz ze zwiększającą się liczbą atomową następowało liniowe zmniejszenie objętości komórki elementarnej. Zjawisko to można wyjaśnić zachodzeniem tzw. kontrakcji lantanowców oraz bezpośrednim powiązaniem rozmiarów komórki elementarnej z promieniem jonowym RE.



Rys. 21. Znane związki potrójne o stechiometrii RE_2TGe_3 . Kolor niebieski oznacza nadprzewodnik, czerwony – antyferromagnetyk, zielony – ferromagnetyk, a szary – związek niemagnetyczny. Kolorem żółtym zaznaczono znane związki o niezbadanych dotąd właściwościach fizycznych. Pogrubioną linią oznaczono związki o strukturze innej niż $P6/mmm$

Wyjątek od liniowej zależności stanowi Yb_2NiGe_3 co jest prawdopodobnie związane z tym, że w związkach międzymetalicznych Yb często ma wartościowość +2, podczas gdy dla pozostałych RE jest to zazwyczaj +3. Ponieważ promień jonowy Yb^{2+} jest większy niż Yb^{3+} , objętość komórki elementarnej Yb_2NiGe_3 odbiega od obserwowanego trendu. Zgodnie z przypuszczeniami poczynionymi we wprowadzeniu do niniejszej pracy związki Y_2NiGe_3 i La_2NiGe_3 są nadprzewodnikami o temperaturze krytycznej wynoszącej odpowiednio $T_c = 0.5$ K i $T_c = 0.4$ K [59]. Należy zwrócić uwagę, że żaden z nich nie był chemicznie czysty, gdyż zawierały dodatkowe fazy, które zostały zidentyfikowane jako $LaNi_2Ge_2$ lub YNi_2Ge_2 (grupa przestrzenna $I4/mmm$). W przypadku związku z Y udział fazy pasożytniczej był znacznie większy niż dla próbki z lantanem, co może świadczyć o wpływie zmniejszania promienia jonowego RE na destabilizację struktury typu AIB_2 . Dostępne dane literaturowe pozwalają też stwierdzić, że pierwiastki RE determinują właściwości fizyczne związków RE_2NiGe_3 . W Sm_2NiGe_3 , Gd_2NiGe_3 i Dy_2NiGe_3 zaobserwowano uporządkowanie antyferromagnetyczne, a Ho_2NiGe_3 zaklasyfikowano jako

ferromagnetyk o $T_c = 8$ K [16]. Godnym odnotowania jest również przypadek Pr_2NiGe_3 , w którym występują dwa przejścia fazowe. W temperaturze $T_C = 12.0$ K związek ten porządkuje się ferromagnetycznie, a poniżej $T_N = 6.9$ K staje się antyferromagnetykiem. Próbki Ce_2NiGe_3 i Nd_2NiGe_3 można natomiast zaliczyć do szkieł spinowych o temperaturze zamarzania $T_f = 3.5$ K dla pierwszej z nich [60] i $T_f = 3.0$ K dla drugiej [61]. Dzieje się tak ponieważ związki te charakteryzują się stosunkiem stałych sieci c/a bliskim jedności, co przekłada się na występowanie silnych oddziaływań RKKY i świadczy o nieuporządkowaniu strukturalnym [60]. Na próbkach Tb_2NiGe_3 , Er_2NiGe_3 i Yb_2NiGe_3 nie zostały wykonane pomiary własności fizycznych. Przeprowadzono jedynie badania strukturalne tych materiałów [62].



Rys. 22 Zależność objętości komórki elementarnej od wielkości promienia jonowego lantanowca dla znanych związków RE_2NiGe_3 o strukturze P6/mmm

Dwie pozostałe podgrupy rodziny RE_2TGe_3 ($T = \text{Pd}, \text{Pt}$) stanowią stosunkowo słabo poznany obszar. Jak dotąd zgłoszono jedynie kilka związków, z których najbardziej rozpoznawalne są Y_2PdGe_3 [63] i Y_2PtGe_3 [64]. Związki te krystalizują w tej samej grupie przestrzennej co MgB_2 i stają się nadprzewodnikami około $T_c = 3$ K. Stanowiło to ważny argument w dyskusji o proveniencji nadprzewodnictwa w MgB_2 i jego powiązaniu ze strukturą krystaliczną [63]. W tym miejscu warto również wspomnieć o eksperymencie opisanym w artykule [65], który miał na celu zbadanie wpływu stopniowego zastępowania palladu platyną w związku Y_2PdGe_3 aż do uzyskania Y_2PtGe_3 . W ramach opisywanego eksperymentu wykonano osiem próbek o ogólnym wzorze $\text{Y}_2\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Ge}_3$ dla $x = \{0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 1.0\}$ posługując się metodą topienia w łuku elektrycznym. Otrzymane próbki wygrzano przez tydzień w temperaturze 1123 K, a następnie scharakteryzowano za pomocą pomiarów dyfrakcyjnych. Dominującą fazę stanowił

związek o oczekiwanej stechiometrii, który we wszystkich przypadkach krystalizował w nieuporządkowanym wariacie struktury typu AlB_2 . Oprócz tego stwierdzono obecność dodatkowej fazy zidentyfikowanej jako związek o strukturze tetragonalnej wywodzącej się od $ThCr_2Si_2$, jednakże jego ilość nie przekraczała kilku procent masy próbki. Oszacowane wielkości stałych sieci krystalicznej wykazały, iż zwiększenie koncentracji Pd przyczynia się do wydłużenia stałej sieci a i skrócenia stałej sieci c . Należy przy tym zaznaczyć, że zmiany objętości komórki elementarnej w tej sytuacji mieściły się w granicach niepewności pomiarowej. Obserwowane zjawisko jest zgodne z empirycznym prawem Vegarda, co pozwala przypuszczać, iż atomy T i Ge tworzące warstwy grafitopodobne zachowują się w sposób porównywalny do roztworów stałych. Wykonane w oparciu o metodę czteropunktową pomiary oporu elektrycznego wykazały, że wraz ze zwiększeniem ilości platyny w próbce maleje wartość temperatury krytycznej.

Kolejne opisane w literaturze [66] doświadczenie, które ma istotne znaczenie dla opisywanego zagadnienia polegało na podstawieniu pozycji germanu węglem i krzemem w nadprzewodniku Y_2PdGe_3 . Za pomocą topienia w łuku elektrycznym sprasowanych proszków czystych pierwiastków zsyntezowano następujące materiały: Y_2PdGe_3 , Y_2PdSi_3 , $Y_2PdSi_{2.25}C_{0.75}$, Y_2PdSi_2C i $Y_2PdSi_{1.5}C_{1.5}$. Próby otrzymania związków zawierających więcej węgla niż krzemu zakończyły się niepowodzeniem, co najprawdopodobniej uwarunkowane jest zbyt dużą dysproporcją pomiędzy promieniami atomowymi C i Ge. Badania strukturalne przeprowadzone za pomocą metody XRD wykazały, że we wszystkich próbkach z wyjątkiem Y_2PdSi_3 występują dodatkowe fazy. W Y_2PdGe_3 występował YPd_2Ge_2 , w $Y_2PdSi_{2.25}C_{0.75}$ znaleziono ślady SiC . Związek ten występował też w próbce z Y_2PdSi_2C razem z dodatkową fazą nadprzewodzącą YC_2 ($T_c=3.8$ K). W $Y_2PdSi_{1.5}C_{1.5}$ odkryto obecność YC_2 i $YPdSi$. Wspólną cechą dla przebadanych substancji było to, iż faza główna przybierała strukturę heksagonalną $P6/mmm$. Pomiary zależności $M(T)$ przeprowadzone z użyciem magnetometru SQUID umożliwiły zbadanie wpływu podstawiania na wartość temperatury krytycznej. Określona na tej podstawie wartość T_c wynosiła 2.2 K i 2.3 K odpowiednio dla związku $Y_2PdSi_{2.25}C_{0.75}$ oraz Y_2PdSi_2C . W przypadku Y_2PdSi_3 nie stwierdzono przejścia do stanu nadprzewodzącego w mierzonym zakresie temperatur. Na podstawie zależności $M(T)$ określono $T_c = 3.6$ K dla $Y_2PdSi_{1.5}C_{1.5}$, jednakże zaobserwowana w tym materiale wartość podatności magnetycznej była o rząd wielkości mniejsza niż w przypadku pozostałych nadprzewodników z serii. Z tego powodu należy przypuszczać iż zjawisko to jest związane z obecnością dodatkowej fazy YC_2 , a faza główna nie jest nadprzewodząca. Hipoteza badawcza autorów artykułu mówiąca o powiązaniu temperatury krytycznej z masą molową pierwiastków w podsieci germanowej nie znalazła potwierdzenia w zebranych wynikach. W oparciu o przeprowadzony eksperyment stwierdzono, że wartość T_c jest zależna od stałej sieci

a i rośnie wraz z wydłużeniem tego parametru. Rozciągnięcie warstw o kształcie plastra miodu powoduje przybliżenie się do siebie warstw złożonych z atomów znajdujących się w pozycji 1a. Konsekwencją tego jest wzmocnienie oddziaływań występujących między poszczególnymi podsieciami uformowanymi z atomów Y. Podobne zagadnienie stanowiło obiekt badań przedstawionych w publikacji [67]. Wykonano eksperyment, którego celem było określenie wpływu podstawiania pozycji Ge krzemem w Y_2PdGe_3 co prowadziło do otrzymania próbek o ogólnym wzorze $Y_2PdGe_{3-x}Si_x$. Analogicznie do przedstawionego powyżej przypadku analizowano wpływ zmiany parametrów strukturalnych na temperaturę krytyczną. Poczynione obserwacje wykazują powiązanie pomiędzy rosnącą stałą sieci a i wzrostem T_c , co potwierdza wcześniejsze założenia.

Pozostałe związki z rodziny RE_2TGe_3 ($T = Pd, Pt$) nie doczekały się dotychczas równie szczegółowych badań. W przypadku La_2PdGe_3 [68] nie stwierdzono występowania nadprzewodnictwa lub uporządkowania magnetycznego poniżej temperatury $T = 2$ K. Wynika to prawdopodobnie z tego, że jego struktura krystaliczna (o grupie symetrii $P4_2/mmc$) ma mniejszą gęstość upakowania niż $P6/mmm$. Należy nadmienić iż wymienione powyżej typy struktur krystalicznych są ze sobą geometrycznie powiązane. W obu grupach symetrii mamy do czynienia z warstwami grafitopodobnymi, ale w przypadku $P4_2/mmc$ sąsiadujące pierścienie są obrócone w stosunku do siebie o 90° . Występujące między nimi zależności zostały szczegółowo opisane w publikacji [69]. Analogi Ce_2NiGe_3 również są przedstawicielami szkieł spinowych, jednakże występują w strukturze tetragonalnej $P4_2/mmc$ (Ce_2PdGe_3 [68]), bądź rombowej $Cmce$ (Ce_2PtGe_3 [70]). Może stanowić to przyczynek do tezy o wpływie metalu przejściowego na kształtowanie się warstw grafitopodobnych w strukturze typu AlB_2 . Potwierdza to również wpływ jonów RE na własności magnetyczne grupy RE_2TGe_3 . Kolejne dowody zgodne z tym przypuszczeniem to obserwowany antyferromagnetyczny stan podstawowy w Gd_2PdGe_3 [71] i ferromagnetyczny stan podstawowy w Nd_2PdGe_3 [63].

Warto zaznaczyć, że prawie wszystkie wyżej wymienione materiały otrzymano poprzez topienie w piecu łukowym. Proces syntezy dla poszczególnych związków różnił się jedynie parametrami obróbki termicznej. Wyjątek stanowią monokryształy Ce_2PdGe_3 [68], które uzyskano metodą wzrostu z roztworu. Ponadto w większości przypadków otrzymane próbki związków RE_2TGe_3 zawierały dodatkową fazę o stechiometrii 1:2:2. Wspomniane wcześniej związki międzymetaliczne Y_2NiGe_3 i La_2NiGe_3 również były zanieczyszczone fazą o takim składzie.

4. Techniki eksperymentalne

a) Metody syntezy związków międzymetalicznych

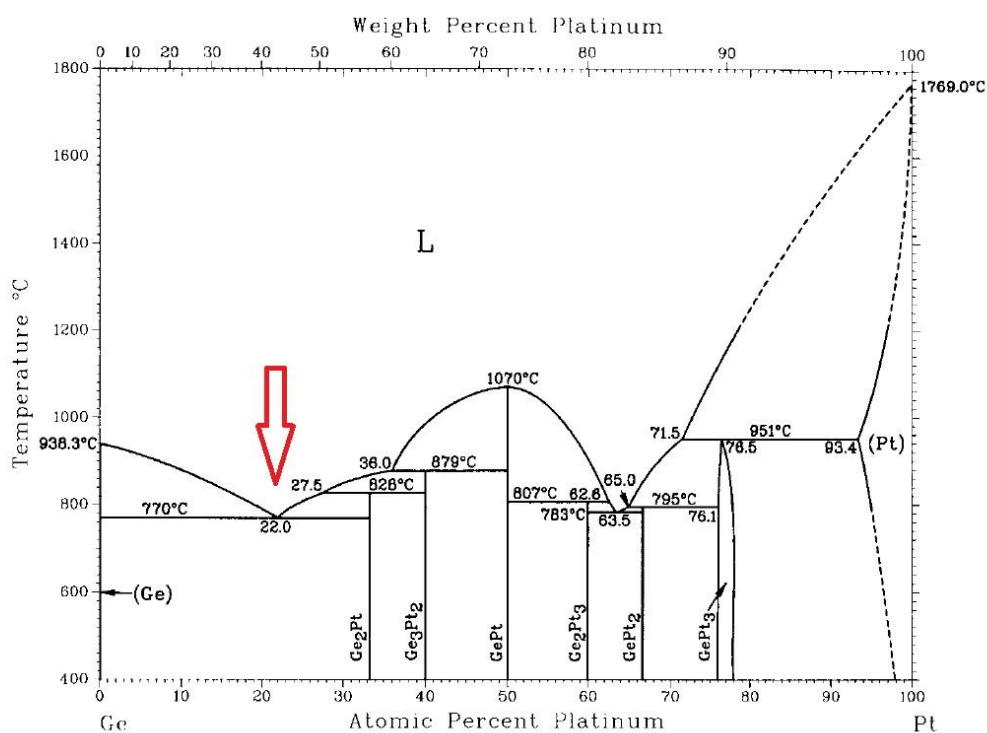
Jedną z najpopularniejszych metod syntezy polikrystalicznych próbek związków międzymetalicznych jest topienie czystych chemicznie pierwiastków w łuku elektrycznym. Opisywany proces rozpoczyna się od naważenia odpowiednich ilości substratów. Na tym etapie należy uwzględnić, że temperatura łuku elektrycznego osiąga nawet 3000 °C, co może spowodować utratę części masy wsadu. Z tego powodu stosuje się nadwyżki masy pierwiastków mających skłonność do parowania (np. Sm lub Tm). Topienie wsadu niniejszą techniką odbywa się w piecu łukowym, którego przykładem jest przedstawiony na Rys. 23 piec MAM-1 firmy GmbH Edmund Buhler.



Rys. 23 Piec łukowy MAM-1 firmy GmbH Edmund Buhler

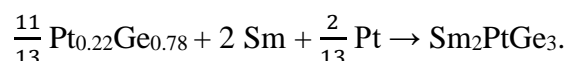
Obrabiany materiał umieszczany jest w tyglu wyżłobionym na powierzchni miedzianej płyty roboczej, która znajduje się wewnątrz komory topienia. Płyta jest zazwyczaj wykonana z czystej technicznie miedzi, aby zapewnić dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne (pełni ona również funkcję dodatniej elektrody). Dodatkowo płyta jest chłodzona wodą w przepływie, co zapobiega jej stopieniu w trakcie pracy urządzenia. Łuk elektryczny wzbudzany jest pomiędzy płytą roboczą, a elektrodą wolframową. W przeciwieństwie do elektrod stosowanych w spawalnictwie (zawierających tlenek lantanu, tlenek toru itp.) elektroda ta jest wykonana z wolframu bez dodatków, w celu wyeliminowania wpływu tych substancji na syntezowany materiał. Topienie

wsadu odbywa się w atmosferze ochronnej, zapobiegającej utlenieniu się substratów. Zazwyczaj stosuje się argon o wysokiej czystości (99.999%), którym przepłukuje się kilkakrotnie komorę pieca. Ponadto we wnętrzu komory umieszcza się także kawałek cyrkonu lub tytanu pełniący funkcję tzw. gettera. Rozgrzany getter pochłania on znajdujące się w komorze pozostałości tlenu i azotu. Procedurę topienia przeprowadza się kilkakrotnie dla różnych ułożeń próbki, dzięki czemu uzyskany materiał jest bardziej jednorodny. Na podstawie pomiaru ubytku masy po procesie topienia można ustalić, czy stechiometria zsyntezowanego materiału jest zbliżona do oczekiwanej. Próbki otrzymane w procesie topienia wymagają najczęściej dalszej obróbki cieplnej, którą przeprowadza się w piecu laboratoryjnym. Materiał po syntezie zabezpiecza się przed utlenieniem poprzez zamykanie w ampułach kwarcowych znajdujących się pod próżnią lub wypełnionych argonem (obecność Ar pomaga w ograniczeniu parowania pierwiastków wchodzących w skład próbki). Związki międzymetaliczne mogą reagować ze szkłem krzemionkowym, dlatego powinny być od niego odseparowane np. poprzez zawinięcie w folię tantalową lub cyrkonową. Inna metoda polega na umieszczeniu próbki w tygielku z alundu (Al_2O_3) lub azotku boru (BN). Odpowiedni dobór parametrów wygrzewania pozwala na uzyskanie homogenicznego materiału użytego do dalszych badań.

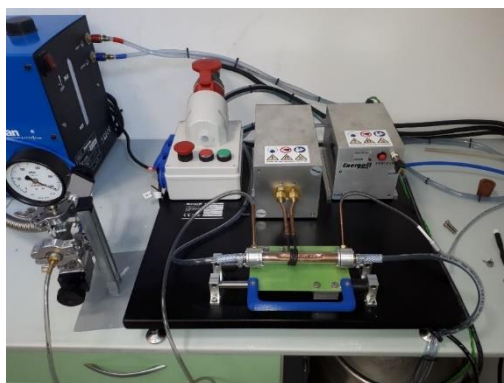


Rys. 24 Diagram fazowy Ge – Pt [72]. Czerwona strzałka oznacza eutektykę wykorzystaną do syntezy dwuetapowej opisanej w tekście

Synteza związków międzymetalicznych z wykorzystaniem metody łukowej może przysporzyć problemów gdy jeden ze składników charakteryzuje się dużo niższą temperaturą topienia niż pozostałe lub gdy charakteryzuje się dużą lotnością. Pierwiastek taki może odparować w znacznej ilości ze środowiska reakcji, zanim uda się stopić pozostałe substraty. Remedium stanowi zaproponowana w niniejszej pracy dwuetapowa metoda syntezy wykorzystująca eutektykę. Technikę tą zaprezentowano poniżej na przykładzie związku Sm_2PtGe_3 , którego nie udało się otrzymać poprzez bezpośrednie stapianie ze sobą pierwiastków. Problemy w syntezie były związane z tym, że temperatura topienia platyny ($T_{\text{t(Pt)}} = 1768 \text{ }^\circ\text{C}$) znajduje się w pobliżu temperatury wrzenia samaru ($T_{\text{w(Sm)}} = 1794 \text{ }^\circ\text{C}$), co przekładało się na gwałtowne parowanie Sm ze środowiska reakcji. Na podstawie diagramu fazowego Pt-Ge [72] (Rys. 24) określono, że dla składu procentowego 78:22 istnieje eutektyka o temperaturze topnienia $T_{\text{T}} = 770 \text{ }^\circ\text{C}$. W pierwszym etapie przygotowano w piecu łukowym prekursor o podanym wyżej składzie, a następnie naważono substraty (Sm i Ge) tak, aby uzyskać oczekiwaną stechiometrię związku potrójnego. Ostatecznie stopione składniki, zgodnie z poniższym równaniem reakcji, pozwoliły na uzyskanie jednofazowej próbki Sm_2PtGe_3 :



Inną metodą opierającą się na bezpośrednim stapianiu ze sobą substratów jest synteza w piecu indukcyjnym. Przykładem takiego urządzenia jest przedstawiony na Rys. 25 piec firmy EnergoEl industry. Aparatura ta składa się z tygla w postaci miedzianej rurki z odpowiednio wyprofilowanym wgłębieniem oraz nagrzewnicy będącej generatorem wysokiej częstotliwości połączonym ze wzбудnikiem (cylindryczna cewka). Ze względu na znaczne ilości ciepła wydzielanego przez układ w czasie pracy, konieczne jest chłodzenie tygla i wzбудnika. Podobnie jak w przypadku pieca łukowego najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest wykorzystanie w tym celu przepływającej przez elementy aparatury cieczy chłodzącej (np. wody demineralizowanej).



Rys. 25 Piec indukcyjny firmy EnergoEl

Tygiel umieszczony jest wewnątrz kwarcowej rury, która zapobiega utlenieniu wsadu poprzez wytworzenie atmosfery ochronnej. W odróżnieniu od pieca łukowego, który wymaga argonowej atmosfery ochronnej (do wytworzenia łuku elektrycznego niezbędny jest ośrodek gazowy mogący ulec jonizacji), istnieje w tym przypadku możliwość topienia w warunkach próżniowych. Niektóre piece indukcyjne pozwalają również na syntezę w przepływie gazu. Istota działania pieca indukcyjnego polega na wzbudzaniu we wsadzie prądów wirowych, które przyczyniają się do jego stopienia. Z tego powodu obrabiany materiał powinien dobrze przewodzić prąd elektryczny, gdyż w przeciwnym razie większość dostarczanej przez wzbudnik energii będzie tracona na tyglu. Najważniejszą zaletą metody topienia indukcyjnego jest duża (w porównaniu z metodą łukową) kontrola nad parametrami procesu topienia. Istnieje możliwość płynnej kontroli temperatury wsadu poprzez zmianę prądu przepływającego przez wzbudnik, podczas gdy utrzymanie stabilnego łuku elektrycznego wymaga pewnej minimalnej wartości natężenia prądu. Jednakże należy wziąć pod uwagę fakt, iż w procesie indukcji elektromagnetycznej znaczna część energii ulega rozproszeniu (pochłaniana jest głównie przez tygiel), dlatego metoda ta nie jest zalecana do syntezy związków z prekursorów o wysokiej temperaturze topienia.

Niektóre metale nie powinny być stosowane do syntezy w piecu łukowym lub indukcyjnym. Przykładem takich pierwiastków są wapń, magnez i iterb, które charakteryzują się bardzo wysoką lotnością. Parametr ten można określić na podstawie Tabeli 1. W celu uzyskania ciśnienia cząstkowego par magnezu wynoszącego $p = 100$ Pa wystarczy podgrzać go do temperatury $T_{Mg} = 861$ K, podczas gdy lantan uzyskuje taką wartość p dopiero w temperaturze $T_{La} = 2458$ K. Oznacza to, iż próba bezpośredniego stopienia magnezu z pierwiastkiem o temperaturze topnienia przekraczającej $T = 701$ K spowoduje odparowanie znacznej ilości Mg, co wpłynie na końcową stechiometrię uzyskanego materiału. Ze względu na dynamiczny charakter techniki topienia łukowego bądź indukcyjnego precyzyjna kontrola ubytku pierwiastka o wysokiej lotności jest niemalże niemożliwa.

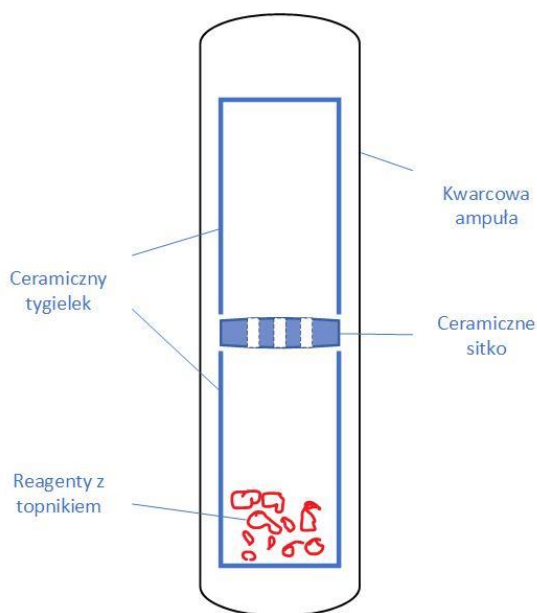
Tabela 1. Zestawienie prężności par dla wybranych pierwiastków opracowane na podstawie [73]

P (Pa)	1	10	100	1000	10000
T_{Ca} [K]	864	956	1071	1227	1443
T_{Mg} [K]	701	773	861	971	1132
T_{Yb} [K]	736	813	910	1047	1266
T_{La} [K]	2005	2208	2458	2772	3178

W takiej sytuacji zalecana jest metoda syntezy w fazie stałej, która polega na dyfuzyjnym oddziaływaniu sproszkowanych reagentów. W tym celu należy naważyć i utrzyć ze sobą (w moździerzu lub młynie kulowym) odpowiednie ilości substratów. Odpowiednie przygotowanie proszków ma kluczowe znaczenie dla dalszych etapów syntezy, gdyż szybkość procesów dyfuzyjnych jest zależna od wielkości ziaren i stopnia ich wymieszania. Uzyskany proszek prasuje się w pastylki z wykorzystaniem prasy mechanicznej bądź hydraulicznej, aby zmniejszyć odległości pomiędzy ziarnami, co ułatwia reakcję chemiczną. Jeżeli stosowane w syntezie pierwiastki są wrażliwe na wpływ tlenu bądź wilgoci z powietrza, to przedstawione wyżej etapy powinno się przeprowadzić w komorze rękawicowej. Nawet niewielka ekspozycja na tlen i wodę może doprowadzić do pasywacji powierzchni pierwiastków, a w konsekwencji doprowadzić do zanieczyszczenia próbki bądź też uniemożliwić syntezę danego materiału. Przygotowaną w taki sposób próbkę wygrzewa się w piecu laboratoryjnym zabezpieczywszy ją uprzednio przed dostępem do powietrza. Można to zrobić w taki sam sposób jak w przypadku dodatkowej obróbki termicznej próbek po topieniu w łuku elektrycznym, ale w przypadku lotnych związków rekomenduje się użycie tygielka z przykrywką, który ogranicza parowanie substratów ze środowiska reakcji. Alternatywnie można przeprowadzić syntezę w szczelnie zamkniętej metalowej rurce (zazwyczaj wykonanej ze stali nierdzewnej, niobu lub tantalu) pełniącej funkcję tygielka. Reagenty umieszcza się w jednostronnie zamkniętej rurce, która jest następnie zaciskana i zatapiana za pomocą łuku elektrycznego (proces ten musi być przeprowadzony ostrożnie, aby uniknąć przegrzania wsadu mogącego prowadzić do odparowania części substratów). Wykonany tą metodą pojemnik należy dodatkowo zamknąć wewnątrz ampulej kwarcowej, celem odizolowania od wpływu powietrza. Rozwiązanie to jest przydatne zwłaszcza w przypadku pracy z pierwiastkami o dużej prężności par takich jak rtęć, które mogłyby doprowadzić do eksplozji ampulej kwarcowej. Kolejnym istotnym aspektem procesu syntezy jest określenie właściwych parametrów wygrzewania danego związku. Zgodnie z tzw. regułą Tammanna [74] aby reakcja mogła zachodzić w sposób efektywny temperatura wygrzewania powinna przekraczać $2/3$ temperatury topnienia co najmniej jednego ze składników danego związku. Z drugiej strony nie powinno się przekraczać temperatury topnienia jakiegokolwiek z reagentów, aby uniknąć sytuacji, w której próbka stanie się płynna i dojdzie do reakcji chemicznej z tygłem. Przy doborze temperatury wygrzewania warto posłużyć się diagramami fazowymi pomagającymi ustalić odpowiednie wartości tego parametru. Drugim czynnikiem wpływającym na proces dyfuzji jest czas wygrzewania, którego wartość jest powiązana z obraną temperaturą (obniżanie temperatury przekłada się na wydłużenie czasu wygrzewania). Warto też mieć na względzie fakt, iż tempo chłodzenia próbki może odgrywać istotną rolę w opisywanym procesie. W przypadku szybkiego

chłodzenia generujemy w materiale większą ilość naprężeń. Z drugiej strony powolne chłodzenie może spowodować zmianę struktury danego związku. Synteza w fazie stałej pozwala na otrzymanie związków trudnych do bezpośredniego topienia, ale jest ona długotrwała i wymaga kilkukrotnego powtarzania. Zazwyczaj nie udaje się otrzymać jednofazowej próbki po pierwszym wygrzewaniu, tym samym uzyskany materiał należy zmielić, a następnie proces powtarza się aż do momentu, gdy produkt osiągnie zadowalającą jakość.

Ze względu na możliwości wykonywania pomiarów anizotropowych własności fizycznych monokryształy są bardziej cenione przez fizyków niż próbki polikrystaliczne. Ponadto wyznaczone wartości parametrów opisujących właściwości fizyczne są bardziej wiarygodne, gdyż nie zależą od czynników takich jak granice międzyziarnowe itp. Należy również wspomnieć, że w przypadku monokryształów łatwiej określić strukturę badanego materiału. Do otrzymywania monokryształów w skali przemysłowej stosuje się szeroko opisane w literaturze metody Czochralskiego [75], [76] i Bridgmana [77], [78], jednakże w warunkach laboratoryjnych wykorzystywane są zazwyczaj inne sposoby syntezy, które nie wymagają dostępu do specjalistycznej aparatury i przygotowywania wsadu o dużej masie. W przypadku związków międzymetalicznych jedną z szeroko stosowanych metod jest wzrost monokryształów z roztworu, w tym celu stosuje się tzw. topnik. Jest to metal o niskiej temperaturze topnienia taki jak cyna, gal lub antymon (funkcję topnika może pełnić także odpowiednio dobrana eutektyka) pozwalający na obniżenie temperatury topnienia pierwiastków. Przygotowanie próbek do syntezy tą metodą polega na wypełnieniu alundowego tygla (w niektórych przypadkach zalecany jest tygiel z azotku boru [79]) odpowiednią naważką substratów oraz topnika. Tygiel umieszcza się wraz z ceramicznym sitkiem i pustym tygłem (sposób ich ułożenia przedstawiono na Rys. 26) w ampule kwarcowej, która następnie jest zamykana pod próżnią. W niektórych przypadkach (np. praca z pierwiastkami o wysokiej lotności) zaleca się wypełnić ampulę niewielką ilością argonu o wysokiej czystości chemicznej.



Rys. 26 Schemat przedstawiający ampulę do hodowli monokryształów metodą topnikową

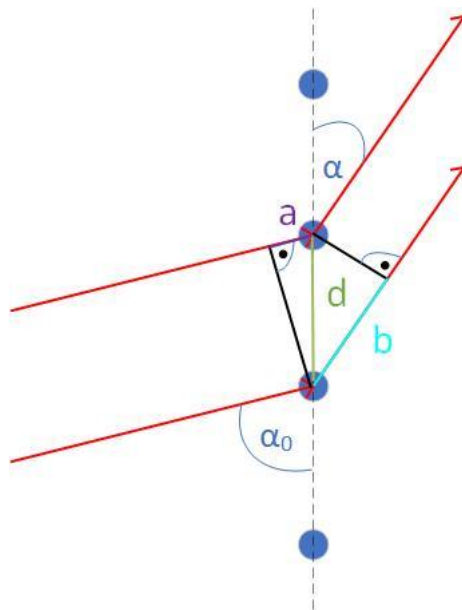
Otrzymaną w taki sposób ampulę podgrzewa się w piecu laboratoryjnym przez kilka godzin w temperaturze, która pozwala na stopienie zastosowanych w syntezie pierwiastków. Wzrost kryształów zachodzi w trakcie kolejnego etapu, który polega na powolnym chłodzeniu próbki, aż do momentu osiągnięcia przez nią ustalonej temperatury znajdującej się powyżej temperatury topnienia topnika. Topnik musi pozostać w fazie ciekłej, gdyż na zakończenie procesu jest on usuwany poprzez odwirowanie ampuly w wirówce laboratoryjnej. Ceramiczne sitko ma za zadanie sparować topnik od wyhodowanych kryształów. Topnikowa metoda wzrostu kryształów jest z powodzeniem stosowana do hodowli monokryształów różnych związków międzymetalicznych (np. Ce_2PdGe_3 [68], CaFe_2As_2 [80] i $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$ [81]), ale uzyskane kryształy często mają niewielkie rozmiary (poniżej 1 mm), co może utrudnić przeprowadzenie na nich pomiarów własności fizycznych.

Inny sposób otrzymywania monokryształów polega na rekrystalizacji polikrystalicznych próbek z wykorzystaniem metody wędrującej strefy grzejnej. Proces ten przeprowadzany jest w piecu zwierciadlanym, który za pomocą skupionej wiązki światła przetapia poruszający się w poprzek strefy grzejnej polikrystaliczny pręt. Dodatkowo, aby zapewnić właściwe wymieszanie składników górna i dolna część pręta obracają się przeciwnie. Roztopiony materiał opuszczając strefę grzejną powoli się ochładza i rekrystalizuje, co prowadzi do powstania monokryształu. Wzrost kryształów związków międzymetalicznych odbywa się w próżni bądź w przepływie argonu. W trakcie trwającej od kilku do kilkunastu godzin syntezy należy kontrolować takie parametry jak prąd zasilający lampy grzejne (wpływa on na temperaturę wsadu) oraz szybkość ruchu postępowego i obrotowego próbki w celu zapewnienia stabilności procesu. Kolejnym

istotnym czynnikiem jest jakość stosowanych polikrystalicznych prętów, które powinny mieć cylindryczny kształt i charakteryzować się wysoką jednorodnością. W przypadku ceramiki taki wsad może być produkowany za pomocą prasy izostatycznej, lecz metoda ta nie zawsze sprawdza się w przypadku związków międzymetalicznych. Są one otrzymywane w piecu indukcyjnym posiadającym odpowiednio wyprofilowany tygiel lub poprzez odlewanie podciśnieniowe (*suction casting*), które polega na zassaniu płynnego metalu do cylindrycznej formy [82]. Metoda wędrującej strefy grzejnej może być wykorzystana do hodowli monokryształów o znacznej długości, ale zasadniczo jest wykorzystywana do syntezy związków topiących się kongruentnie.

b) Proszkowa dyfrakcja rentgenowska

Pełny opis struktury krystalicznej danego materiału wymaga określenia sieci przestrzennej (zbioru punktów zwanych węzłami, które są wyznaczone przez wektory translacji) oraz bazy atomowej mówiącej o tym, jakie atomy są związane z poszczególnymi węzłami sieci. Materiały krystaliczne ze względu na periodyczną budowę mogą zostać opisane za pomocą pojęcia tzw. komórki prymitywnej, która jest najmniejszą komórką pozwalającą na odtworzenie danej struktury krystalicznej. W celu wyznaczenia parametrów tejże komórki można wykorzystać metody dyfrakcyjne, do których zalicza się między innymi proszkową dyfrakcję rentgenowską. Pozwala ona nie tylko na zbadanie struktury krystalicznej materiału, ale umożliwia także określenie czystości fazowej próbki i zidentyfikowanie ewentualnych zanieczyszczeń. Mechanizm działania tej metody polega na uginaniu się na atomach tworzących płaszczyzny sieci promieniowania rentgenowskiego, którego długość fali mieści się w granicach od 10^{-12} do 10^{-9} m [83]. Wiązka promieniowania rentgenowskiego wnikając do wnętrza kryształu ulega elastycznemu rozproszeniu we wszystkich kierunkach, a każdy z atomów tworzących sieć krystaliczną staje się źródłem fali kulistej. Na skutek zjawiska interferencji niektóre z tych fal ulegają wzmocnieniu tworząc maksima. Opisanie skomplikowanych relacji pomiędzy tymi falami jest możliwe dzięki zastosowaniu podejścia Lauego lub Braggów. Pierwsze podejście zakłada, że padające promienie rentgenowskie zachowują się jak światło na siatce dyfrakcyjnej. Kryształ zaś jest traktowany jako zbiór atomów rozmieszczonych w trójwymiarowej sieci krystalicznej. W tej sytuacji promienie uginające się na sąsiadujących atomach oddalonych od siebie o d muszą przebyć różne drogi nim dotrą do detektora, co zostało zobrazowane na Rys. 27.



Rys. 27 Geometria dyfrakcji promieni X na jednowymiarowej sieci atomowej

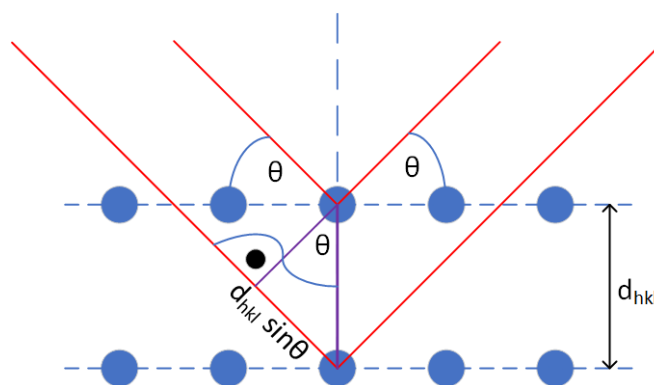
Do wzmocnienia dochodzi w przypadku, gdy różnica dróg jest równa całkowitej wielokrotności długości fali ($b - a = H\lambda$), dlatego warunek dyfrakcji można zapisać jako:

$$d(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = H\lambda,$$

gdzie α_0 i α to odpowiednio kąt promieniowania padającego i ugiętego, a H jest liczbą całkowitą. Analogiczna sytuacja występuje również w dwóch pozostałych kierunkach, co implikuje konieczność jednoczesnego spełnienia opisanej zależności w trzech wymiarach. Warto także zaznaczyć, że w przypadku, gdy padająca wiązka jest prostopadła do prostej sieciowej powyższe równanie upraszcza się do:

$$\frac{n\lambda}{d} = \cos\alpha.$$

W podejściu Braggów kryształ traktowany jest w uproszczony sposób – przedstawia się go jako zespół równoległych płaszczyzn, które są rozłożone w równych odległościach i odbijają promieniowanie rentgenowskie niczym zwierciadła. Model ten zakłada, iż promieniowanie może przenikać do wnętrza kryształu i odbijać się nie tylko od powierzchni lecz również od głębiej znajdujących się płaszczyzn (Rys. 28).



Rys. 28 Poglądowe przedstawienie oddziaływania promieniowania X z równoległymi płaszczyznami krysztalu

Ponadto promieniowanie rentgenowskie w przeciwieństwie do światła nie ulega załamaniu podczas przechodzenia przez kryształ, więc zgodność fazowa promieni zależy jedynie od różnicy przebytych przez nie dróg. Zgodnie z warunkiem wzmocnienia ta odległość musi być równa całkowitej wielokrotności długości fali. Z tego powodu występowanie maksimów natężenia jest możliwe w przypadku, gdy spełnione jest równanie znane jako prawo Braggów [84]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda,$$

gdzie d_{hkl} - odległość między płaszczyznami w badanym materiale; λ – długość fali padającego promieniowania; θ – kąt odbłyску (kąt ugięcia promieniowania rentgenowskiego); n - rząd refleksu dyfrakcyjnego (liczba naturalna). Metoda Lauego jest najczęściej stosowana w przypadku badań na monokryształach, podczas gdy do badania polikryształów wykorzystuje się zazwyczaj metodę Braggów. Dzieje się tak ponieważ niezależnie od tego w jaki sposób względem padającego promieniowania zorientowana jest próbka, to zawsze znajdzie się rodzina płaszczyzn sieciowych, od których promieniowanie to ulegnie odbiciu.

Zebrane dane pomiarowe są zazwyczaj przedstawiane pod postacią wykresów zależności intensywności wiązki od kąta 2θ zwanych dyfraktogramami. Na intensywność wiązki padającej na detektor wpływają różne czynniki takie jak kąt dyfrakcji, temperatura, w której wykonywano pomiar i struktura krystaliczna badanego materiału. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego stanowi źródło wielu informacji nt. budowy wewnętrznej krysztalów, pozwala między innymi na określenie parametrów komórek elementarnych (ich kształt, symetrię, typ centrowania), oszacowanie stałych sieci krystalicznej oraz wyznaczenie jakie atomy znajdują się w komórce elementarnej i jak są rozmieszczone. Metoda ta może być wykorzystywana do orientacji monokryształów i badania składu fazowego próbek polikrystalicznych. Dodatkowo pozwala na identyfikację defektów strukturalnych takich jak błędy ułożenia (ang. *stacking faults*), oszacowanie

rozmiarów krystalitów i obliczenie naprężeń wewnętrznych w materiałach. Wymienionej wyżej informacje można uzyskać poprzez wykonanie analizy metodą LeBaila lub Rietvelda [85]. Obie z nich wykorzystują metodę najmniejszych kwadratów i polegają na odtworzeniu w jak najlepszy sposób kształtu dyfraktogramu. Poprzez dobór odpowiednich współczynników dopasowuje się teoretyczny model wygenerowany dla danej struktury do wyników pomiarowych. Analiza LeBaila jest uproszczoną metodą pozwalającą na uzyskanie informacji o stałych sieci krystalicznej badanej substancji. Metoda Rietvelda jest dużo bardziej zaawansowana i umożliwia szczegółowe określenie budowy krystalicznej danego materiału. Występujące w tej metodzie parametry odpowiadają m.in. za sposób rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez materiał oraz symulowanie wpływu naprężeń wewnętrznych i rozmiarów krystalitów. Analiza Rietvelda dostarcza informację nie tylko o stałych sieci lecz pełny obraz struktury krystalicznej włączając w to obsadzenie poszczególnych pozycji atomowych. Jest ona szczególnie pomocna w przypadku próbek wykazujących tzw. efekt poszerzenia anizotropowego (ang. *anisotropic broadening effect*), który objawia się tym, iż niektóre refleksy są szersze niż pozostałe [86]. Zjawisko to może być rezultatem błędów ułożenia lub anizotropowego rozkładu naprężeń w danym materiale.

Badania strukturalne związków opisanych w niniejszej pracy zostały wykonane za pomocą dyfraktometru Bruker D2Phaser wyposażonego w półprzewodnikowy detektor XE-T oraz lampę miedzianą o długości fali promieniowania CuK_α równej $\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej dla kątów 2θ z zakresu od 15° do 90° na próbkach w postaci proszku. Przygotowanie materiału do badania polegało na utarci w moździerz niewielkich ilości związków, po czym uzyskany proszek wymieszano z kilkoma kroplami alkoholu izopropylowego i rozprowadzono równomiernie na powierzchni bezodbiciowej podstawki krzemowej. Analizę zebranych danych eksperymentalnych przeprowadzono zarówno metodą LaBaila (za pomocą oprogramowania Topas) jak i metodą Rietvelda do której wykorzystano program FullProf [87].

c) Pomiary właściwości fizycznych

Charakterystyka własności fizycznych związków przedstawionych w następnym rozdziale obejmowała pomiary ciepła właściwego, oporu elektrycznego oraz podatności magnetycznej zarówno w trybie zmiennopolewym (AC) jak i stałopolewym (DC). Badania przeprowadzono za pomocą systemu do pomiaru właściwości fizycznych Physical Property Measurement System (PPMS) firmy Quantum Design, który jest zaprezentowany na Rys. 29.



Rys. 29 Urządzenie pomiarowe PPMS EverCool II firmy Quantum Design

Aparatura ta pozwala na wykonywanie w pełni zautomatyzowanych pomiarów w polach magnetycznych od -9 T do 9 T i w zakresie temperatur 1.9 – 400 K. Swą wielofunkcyjność zawdzięcza modułowej budowie pozwalającej na przełączanie pomiędzy różnymi opcjami oraz oprogramowaniu MultiVu, które umożliwia tworzenie sekwencji pomiarowych dostosowanych do indywidualnych potrzeb użytkownika. Główną częścią urządzenia jest wyposażony w nadprzewodzącą cewkę kriostat, w którym przeprowadzane są pomiary próbek umieszczonych w specjalistycznych uchwytach. Warunki kriogeniczne wewnątrz kriostatu związane są z obecnością ciekłego helu, który w zależności od modelu jest dostarczany z zewnątrz lub skraplany w trakcie pracy aparatury (system EverCool II). W starszych wersjach urządzenia PPMS występował dodatkowo płaszcz wypełniony ciekłym azotem, który miał za zadanie izolować termicznie wnętrze aparatury i ograniczać utratę ciekłego helu.

Pomiary własności elektrycznych dostarczają wielu istotnych informacji o badanym materiale w tym takich jak obecność przejść fazowych lub wpływ nieporządku strukturalnego na transport elektronów. Badanie oporu właściwego w funkcji temperatury przeprowadzono w oparciu o standardową dla metali metodę czteropunktową. Technika ta, poprzez rozdzielanie przewodów napięciowych od prądowych, pozwala na wyeliminowanie wpływu oporności elektrod i przewodów pomiarowych na wynik badania. Wartość oporu elektrycznego próbki określana jest pośrednio, poprzez pomiar różnicy potencjałów w trakcie przepuszczania przez nią stałego prądu o znanym natężeniu (dla związków z rozdziału 7 ustalono $I = 5 \text{ mA}$). Znając wymiary geometryczne próbki można zapisać wyrażenie określające rezystywność (opór właściwy) materiału:

$$\rho = \frac{R \times d}{l},$$

gdzie x i d to odpowiednio szerokość i grubość próbki, a l to odległość między elektrodami służącymi do pomiaru napięcia. Podstawienie do tego równania prawa Ohma ($R=U/I$) prowadzi do wzoru:

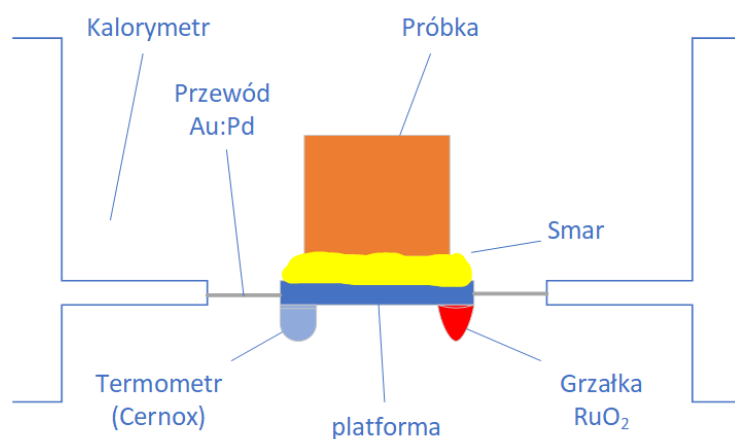
$$\rho = \frac{Ux d}{Il}.$$

Na wiarygodność otrzymanych wyników duży wpływ ma staranne przygotowanie próbek, które powinny mieć prostopadłościenny kształt. Ponadto należy wypolerować powierzchnię badanego materiału, ponieważ poprawia to kontakt elektryczny z elektrodami pomiarowymi. Przewody te wykonane są zazwyczaj z cienkich platynowych drutów ($\varphi=37\ \mu\text{m}$), które montuje się do próbki za pomocą spawania iskrowego bądź przykleja się je za pomocą specjalnej pasty na bazie srebra. Niezależnie od obranej metody mocowania przewodów pomiarowych należy pamiętać o zachowaniu między nimi równoległości. W system PPMS pomiary przeprowadzane są na umieszczanej w kriostacie platformie, która umożliwia jednoczesne badanie trzech próbek.

Pomiary ciepła właściwego stanowią nieodzowną część badań związków chemicznych, gdyż pozwalają na sprawdzenie, czy obserwowana przemiana fazowa ma charakter objętościowy oraz określenie jej typu. Przypadek, w którym właściwości magnetyczne lub elektryczne badanej próbki związane są z obecnością zanieczyszczeń lub zmianami powierzchniowymi materiału można rozpoznać na podstawie pomiarów zależności $C_p(T)$. Wyróżnia się przemiany fazowe pierwszego rodzaju (nieciągłe), w których występuje utajone ciepło przemiany oraz drugiego rodzaju (ciągłe) [88]. Wszystkie typowe przemiany magnetyczne i przejście do stanu nadprzewodnictwa zaliczane są do drugiej grupy. Dla większości przemian pierwszego rodzaju obserwowana jest histereza temperaturowa, podczas gdy przemiany drugiego rodzaju można rozpoznać po towarzyszącej im anomalii temperaturowej objawiającej się jako zakrzywienie w kształcie litery λ na wykresie ciepła właściwego w funkcji temperatury. Badanie ciepła właściwego umożliwia również wykrycie anomalii typu Schottky'ego oraz określenie wkładu poszczególnych składowych (wkład fononowy związany z drganiami sieci krystalicznej, elektronowy i magnetyczny) na pojemność cieplną danego materiału. Istnieją różne sposoby pomiaru tej wielkości fizycznej, do których można zaliczyć m.in. metodę adiabatyczną i zmiennoprądową. System PPMS wykorzystuje w tym celu metodę relaksacyjną w warunkach stałego ciśnienia, która stosowana jest w przypadku próbek o małej masie oraz pojemności cieplnej i przebiega w dwóch etapach. W pierwszym kroku próbka o ustalonej temperaturze początkowej T_0 podgrzewana jest z daną mocą P , aż osiągnie zadany wzrost temperatury ΔT . Następnie wyłączana jest grzałka i mierzy się czas potrzebny na ochłodzenie próbki do temperatury T_0 zwany czasem relaksacji temperaturowej τ_T . Ciepło właściwe można obliczyć z zależności:

$$C_p = \tau_T \frac{P}{T - T_0}$$

Otrzymana wielkość jest sumą pojemności cieplnej badanego materiału i układu pomiarowego. Z tego powodu przed przystąpieniem do pomiaru próbki należy przeprowadzić pomiar tzw. addendy, który pozwala na określenie pojemności cieplnej kalorymetru oraz smaru zapewniającego odpowiedni kontakt termiczny pomiędzy platformą, a badanym materiałem (w przypadku pomiarów niskotemperaturowych stosuje się Apiezon N). Poszukiwana wielkość jest różnicą ciepła właściwego otrzymanego podczas właściwego pomiaru i addendy. System PPMS wykonuje wszystkie niezbędne obliczenia automatycznie. Dodatkowo, aby poprawić jakość otrzymanych wyników, wykorzystuje on opracowaną przez Quantum Design metodę 2- τ [89] pozwalającą na uwzględnienie nieidealnego kontaktu pomiędzy próbką, a podłożem. Układ pomiarowy (Rys. 30) składa się z wykonanego z połączanej miedzi kalorymetru i szafirowej platformy na próbki, do której przymocowana jest grzałka i termometr.



Rys. 30 Sposób mocowania próbki podczas pomiarów ciepła właściwego

Cienkie metalowe druty pełnią funkcję wsporników i przewodów elektrycznych oraz zapewniają kontakt termiczny z kalorymetrem. Wymiana ciepła z otoczeniem innymi drogami jest ograniczona poprzez zastosowanie wysokiej próżni w trakcie pomiaru. Prezentowane w dalszej części pracy pomiary ciepła właściwego zostały przeprowadzone w zakresie temperatur od 2 do 300 K zarówno bez pola magnetycznego jak i w jego obecności. Przed przystąpieniem do badań próbki zostały jednostronnie zeszlifowane i wypolerowane, by uzyskać gładką powierzchnię poprawiającą ich kontakt termiczny z platformą pomiarową.

Pomiary właściwości magnetycznych materiałów wykonywane za pomocą systemu PPMS opierają się na prawie indukcji Faraday'a:

$$\varepsilon_{\text{ind}} = - \frac{d\phi_B}{dt}$$

zgodnie, z którym zmienny strumień magnetyczny powoduje indukowanie siły elektromotorycznej [84]. Z racji, iż zmienny strumień magnetyczny można wygenerować na różne sposoby, powstały dwie metody pomiaru namagnesowania w materiałach. Pierwszą z nich jest tryb stałoprądowy (DC), w którym próbka znajduje się w stałym polu magnetycznym i wykonuje ruch wzdłuż cewek pomiarowych. Zmiany wartości napięcia indukowanego w tych cewkach pozwalają na wykreślenie krzywej magnetyzacji w funkcji czasu, pola magnetycznego lub temperatury. Drugą opcją to tryb zmiennoprądowy (AC), w którym badany materiał pozostaje nieruchomy. W tym przypadku oprócz stałego pola magnetycznego (H_{DC}) stosuje się również niewielkie zmienne pole (H_{AC}) o ustalonej częstotliwości f , które odpowiada za indukowanie sygnału w cewce pomiarowej. Jeżeli H_{AC} jest dostatecznie małe, to wyindukowany moment AC można zapisać jako:

$$M_{AC} = \frac{dM}{dH} H_{AC} \sin(2\pi ft),$$

gdzie dM/dH to podatność magnetyczna (χ). W sytuacji, gdy pomiary przeprowadzane są w wyższych częstotliwościach należy uwzględnić, że podatność magnetyczna składa się z części rzeczywistej $\chi' = \chi \cos \phi$ i urojonej $\chi'' = \chi \sin \phi$ (ϕ -przesunięcie fazowe względem sygnału wzbudzającego). Niezależnie od obranego trybu pracy preparatyka próbek wygląda podobnie i polega na umieszczeniu kawałka próbki o znanej masie (niezbędnej przy opracowywaniu wyników) w uchwycie pomiarowym. W przypadku pomiarów DC jest to mosiężna łożeczka, a w sytuacji pracy w trybie AC stosowane są plastikowe słomki. Istotne jest odpowiednie zabezpieczenie badanego materiału przed poruszaniem się w uchwycie w trakcie pomiaru oraz przytwierdzenie go w miejscu pozwalającym na wycentrowanie systemu.

Charakterystyka własności magnetycznych przedstawionych w niniejszej rozprawie związków międzymetalicznych obejmowała pomiary podatności magnetycznej w funkcji temperatury, zależności namagnesowania od pola magnetycznego w warunkach izotermicznych oraz zmiany namagnesowania w czasie. Badania te przeprowadzono w trybie DC z wykorzystaniem magnetometru wibracyjnego (VSM) zarówno dla próbek chłodzonych w obecności pola magnetycznego (*field cooling* – FC) jak i bez niego (*zero-field cooling* – ZFC). Dodatkowo za pomocą rozszerzenia ACMS zmierzono zależność rzeczywistej części podatności magnetycznej AC od temperatury stosując stałe pole $H_{DC} = 5$ Oe i zmienne pole $H_{AC} = 3$ Oe oraz różne wartości częstotliwości.

5. Związki międzymetaliczne RE_2TGe_3

a) Synteza

Większość otrzymanych dotychczas związków z rodziny RE_2TGe_3 została zsyntezowana za pomocą topienia w łuku elektrycznym. Z tego powodu zdecydowano się wybrać tą metodę jako główny sposób na wytwarzanie materiałów zaprezentowanych w niniejszej pracy. W piecu łukowym przygotowano następujące próbki: RE_2PdGe_3 , gdzie $RE = \{Sc, Ce, Pr, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Lu\}$ oraz RE_2PtGe_3 dla $RE = \{Sc, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu\}$. Czysty chemicznie produkt powstał jedynie w przypadku Ce_2PdGe_3 oraz Nd_2PtGe_3 , podczas gdy pozostałe próbki zawierały dodatkowe fazy. Przeprowadzone w sposób systematyczny badania wpływu dodatkowej obróbki cieplnej na skład tych związków wykazały, iż niezależnie od obranych parametrów wygrzewania nie można usunąć wspomnianych zanieczyszczeń. Ponadto w niektórych przypadkach obróbka termiczna prowadziła do zwiększenia się udziału faz pasożytniczych kosztem fazy głównej. Podobny problem został opisany w literaturze dla związków z rodziny RE_2NiSi_3 [90], a jako remedium zastosowano modyfikację znamionowej stechiometrii, w celu stworzenia zdefektowanej struktury krystalicznej. Poprzez wprowadzenie wakansów do warstw grafitopodobnych uzyskano jednofazowy materiał o stechiometrii $RE_2T_{1-x}X_3$. Na potrzeby opisywanego projektu wykorzystano metodę polegającą na zmianie stosunku T:X prowadzącą do powstania związków o składzie $RE_2T_{1+x}Ge_{3-x}$. Pozwoliło to na zsyntezowanie jednofazowych próbek większości z wymienionych wyżej związków. Wyjątek stanowią próbki ze Sc, Er i Lu, w których poszukiwany związek potrójny nie tworzył się, bądź nie udało się go odseparować od obcych faz. W przypadku związków z europem wystąpił dodatkowy problem związany z obecnością Eu_2O_3 . Zakupione do eksperymentu odczynniki zawierały niewielką ilość tej substancji, co jest efektem dużego powinowactwa Eu do tlenu. Tlenek europu nie ulega redukcji w trakcie syntezy, tym samym staje się zanieczyszczeniem produktu. Z racji, iż Eu_2O_3 jest ferromagnetykiem [91], to nawet śladowe jego ilości przyczyniają się do zaburzenia wyników pomiarów magnetycznych. Z tego powodu zrezygnowano z dalszych badań związków Eu_2PdGe_3 i Eu_2PtGe_3 .

Związków zawierających metale ziem rzadkich o dużej lotności (Sm i Tm) nie można było otrzymać poprzez bezpośrednie topienie w łuku elektrycznym ze względu na znaczne straty tych pierwiastków. W zamian wykorzystano opisaną w Rozdziale 5 dwuetapową metodę syntezy z eutektyki, która umożliwiła uzyskanie próbek Sm_2PdGe_3 i Sm_2PtGe_3 . Niestety w przypadku

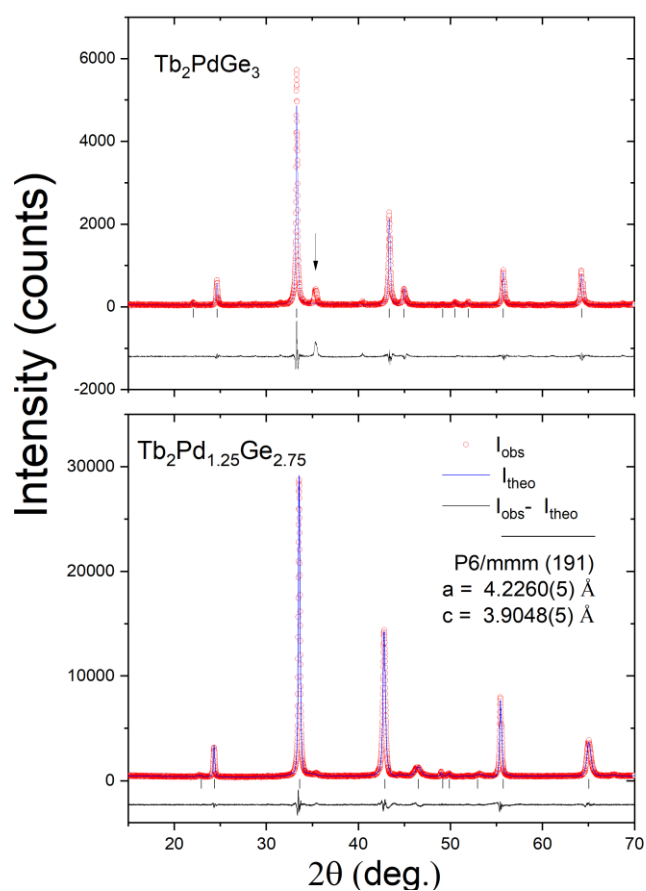


związku z platyną nie udało się uzyskać jednofazowej próbki, a modyfikowanie składu nie przyniosło pozytywnych rezultatów. Próby syntezy związków z Tm również zakończyły się niepowodzeniem, gdyż w obu przypadkach doprowadziły do powstania mieszaniny kilku faz dwuskładnikowych, co prawdopodobnie świadczy o nietworzeniu się związku trójskładnikowego o pożądanej stechiometrii. W przypadku próbek z Yb postanowiono przeprowadzić syntezę z czystych chemicznie pierwiastków w szczelnie zamkniętej tantalowej ampule, którą umieszczono w piecu laboratoryjnym. Pomimo powtarzania eksperymentu dla różnych parametrów obróbki termicznej, żadna z syntez nie przyniosła spodziewanych rezultatów. Kolejna próba uzyskania związków Yb_2TGe_3 T = (Pd, Pt) polegała na hodowli monokryształów z topnika, którego rolę odgrywała eutektyka T – Ge. Również to podejście nie dało zadowalających efektów, ponieważ nie doszło do wzrostu kryształów. Wykonano także eksperyment polegający na syntezie metodą topnikową monokryształów związków, które otrzymano uprzednio w formie polikrystalicznej. Niezależnie od warunków, w jakich przebiegała synteza nie udało się wyhodować monokryształów. Alternatywę stanowiło wykorzystanie pieca zwierciadlanego do rekrystalizacji polikrystalicznych prętów za pomocą metody wędrującej strefy grzejącej. Jako obiekt badań obrano związek $Gd_2Pd_{1.25}Ge_{2.75}$, który udało się wcześniej uzyskać w postaci jednofazowych polikrystalicznych kulek w wyniku topienia w piecu łukowym. Materiał wsadowy przygotowano w oparciu o metodę odlewania podciśnieniowego, która została szczegółowo przedstawiona w poprzednim rozdziale. Otrzymane pręty wygrzano następnie w piecu laboratoryjnym, aby zniwelować występujące w nich naprężenia. Pomimo zastosowania się do wszelkich procedur i zachowania należytej staranności eksperyment zakończył się niepowodzeniem. Zamiast oczekiwanego monokryształu wyhodowano kryształ związku o stechiometrii 1:2:2, który posiada strukturę tetragonalną.

W ramach niniejszej pracy wykonano również eksperyment polegający na zbadaniu wpływu pierwiastków RE na własności strukturalne związków RE_2TGe_3 . Za pomocą topienia w łuku elektrycznym przygotowano serie związków $Y_{2+x}PdGe_3$ (x = -0.4; -0.2; 0.2; 0.4) oraz $Y_{2-x}La_xPdGe_3$ (x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4), jednakże doświadczenie to zakończyło się niepowodzeniem. W uzyskanych próbkach dominowały związki dwuskładnikowe i nie udało się zidentyfikować obecności fazy 2:1:3. Jednofazowy materiał uzyskano poprzez modyfikację stosunku Pd do Ge uzyskując trójskładnikowy związek międzymetaliczny $Y_2Pd_{1.25}Ge_{2.75}$.

b) badania strukturalne

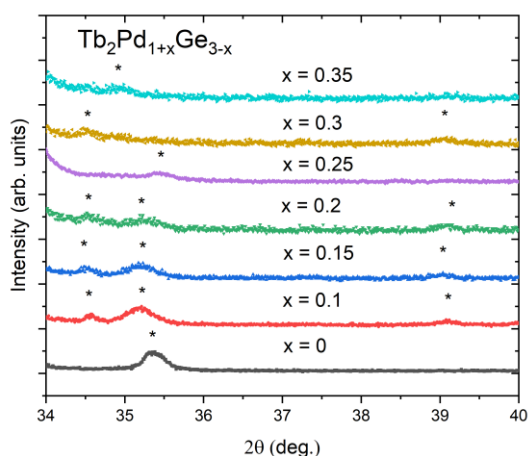
Skład umożliwiający uzyskanie jednofazowych próbek związków z rodziny $\text{RE}_2\text{T}_{1+x}\text{Ge}_{3-x}$ został określony na podstawie pomiarów proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej. Dokładny opis tej metody i sposób przygotowania próbek do badania został przedstawiony w Rozdziale 5. Rys. 31 przedstawia dyfraktogramy dla Tb_2PdGe_3 i $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.75}$, na podstawie których można stwierdzić, że w przypadku próbki o znamionowej stechiometrii występuje dodatkowy refleks dla kąta $2\theta \approx 35.5^\circ$.



Rys. 31 Dyfraktogramy XRD dla próbek Tb_2PdGe_3 i $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.75}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą LeBaila (niebieska linia). Czerwone kółka oznaczają dane pomiarowe, czarna linia reprezentuje krzywą różnicową, a czarne znaczniki odpowiadają refleksom pozycji braggowskich dla zastosowanego modelu

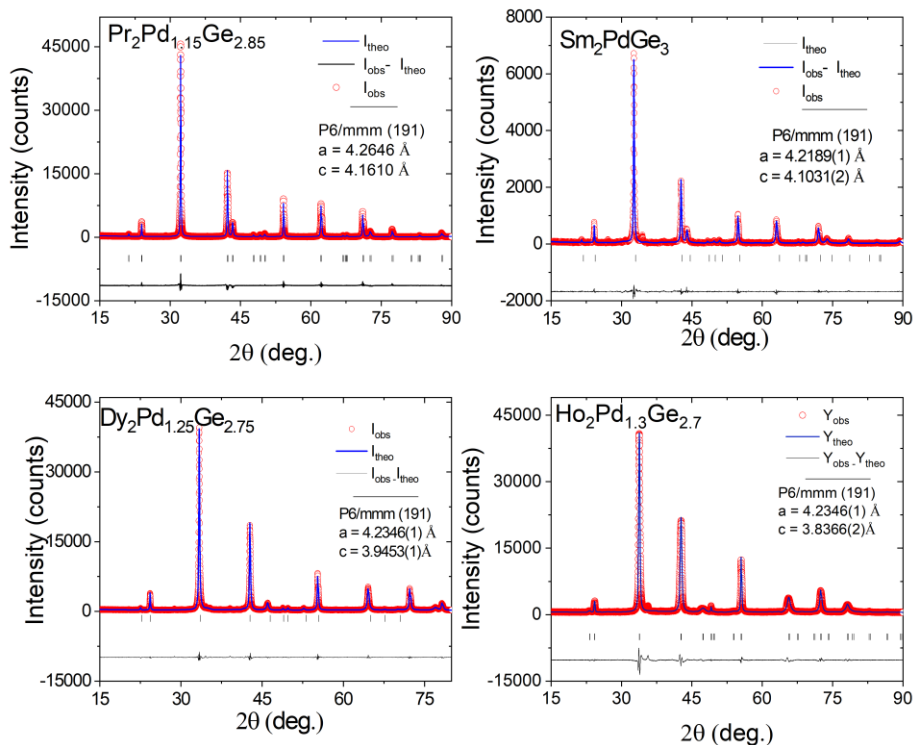
Występowanie tego refleksu stanowi dowód na obecność fazy pasożytniczej, która została zidentyfikowana jako TbPd_2Ge_2 (struktura typu ThCr_2Si_2). Rys. 32 ukazuje w jaki sposób zmieniała się intensywność tego refleksu w zależności od nominalnego składu $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1+x}\text{Ge}_{3-x}$. Wraz ze wzrostem koncentracji Pd (x) kosztem Ge względna intensywność wspomnianego refleksu malała, co świadczy o zmniejszającym się udziale zanieczyszczeń, aż do uzyskania jednofazowego materiału dla x z przedziału 0.2 – 0.25. Dalsze zastępowanie germanu palladem wiązało się

z ponownym pojawieniem się dodatkowej fazy pasożytniczej. Analiza wyników pomiarów dyfrakcyjnych pozwoliła na określenie typu struktury i stałych sieci badanych związków. Do danych zebranych w pomiarze pXRD wykonano dopasowanie metodą LeBaila. W modelu użyto struktury krystalicznej o grupie przestrzennej $P6/mmm$ (nr 191), a otrzymane wartości stałych sieci wynoszą: $a = 4.2260(5) \text{ \AA}$ i $c = 3.9048(5) \text{ \AA}$, co świadczy. Brak refleksów pochodzących od nadstruktury, które były obserwowane m.in. dla Ca_2PdGe_3 [50] oraz stosunek stałych sieci $c/a \approx 0.93$ świadczą o tym, że związek $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.75}$ krystalizuje w nieuporządkowanym wariacie struktury typu AlB_2 . Dla tego związku międzymetalicznego określono następujące pozycje atomowe: Tb (1a) $x=y=z=0$; Pd (2d) $x = 1/3 \quad y=2/3 \quad z = 0.5$; Ge (2d) $x = 1/3 \quad y=2/3 \quad z = 0.5$. Analizując dyfraktogram warto zwrócić uwagę na to, że refleksy $00l$ są znacznie bardziej poszerzone niż pozostałe. Przyczyną tego zjawiska mogą być błędy ułożenia struktury (ang. *stacking faults*), anizotropowe odkształcanie sieci, bądź kombinacja obu tych efektów. W celu poprawy dopasowania teoretycznego modelu do danych pomiarowych zastosowano model naprężeń anizotropowych, który jest wbudowany w pakiet Fullprof [92]. Pozwoliło to na poprawne odwzorowanie kształtu refleksu 002 i wpłynęło na wzrost wiarygodności oszacowanych wartości stałych sieci.

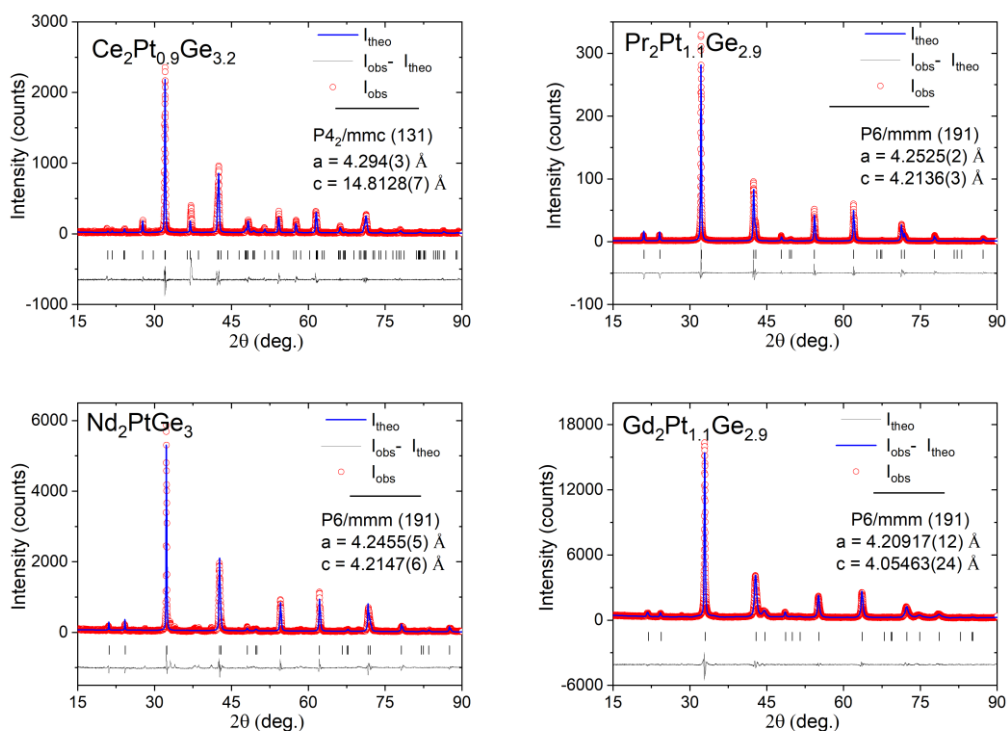


Rys. 32 Dyfraktogramy XRD dla próbek Tb_2PdGe_3 i $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1+x}\text{Ge}_{3-x}$ $x = (0 - 0.35)$. Symbolem „*” oznaczono refleksy pochodzące od dodatkowej fazy zanieczyszczeń

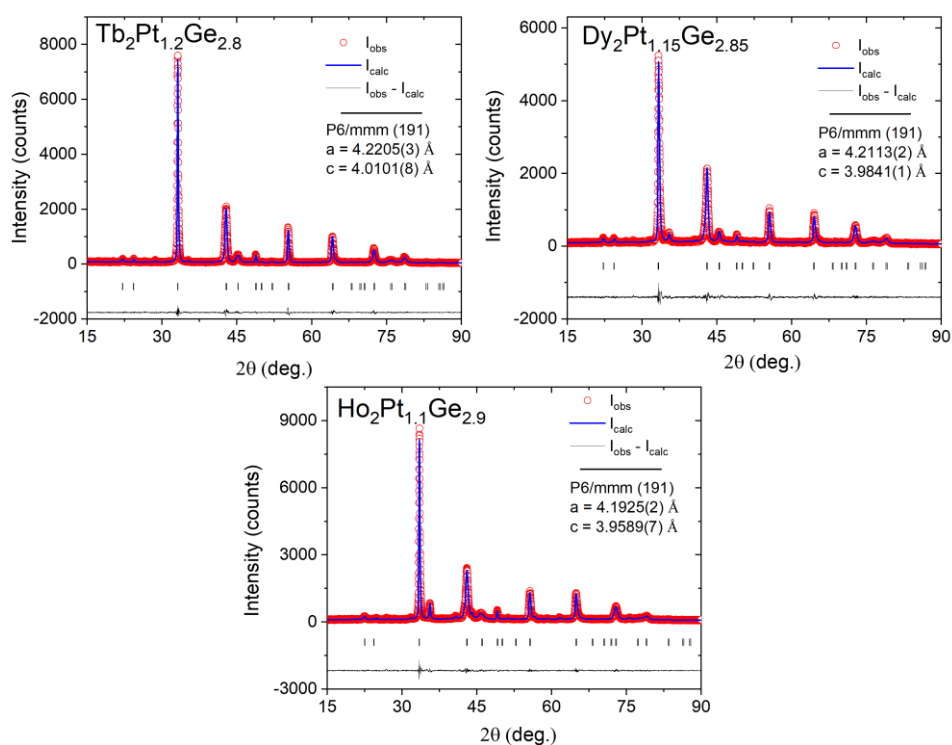
Dyfraktogramy dla innych związków z opisywanej grupy zostały przedstawione na Rys. 33 – Rys. 35. Za wyjątkiem $\text{Ce}_2\text{Pt}_{0.9}\text{Ge}_{3.1}$, który występuje w strukturze tetragonalnej $P4_2/mmc$, większość otrzymanych związków międzymetalicznych z rodziny $\text{RE}_2\text{T}_{1+x}\text{Ge}_{3-x}$ ($T = \text{Pd}, \text{Pt}$) krystalizuje w strukturze heksagonalnej. W Tabeli 1 zebrano informacje o ich strukturze, parametrach sieciowych oraz stosunku stałych sieci dla tych materiałów.



Rys. 33 Dyfraktogramy XRD dla próbek $\text{Pr}_2\text{Pd}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$, Sm_2PdGe_3 , $\text{Dy}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.75}$ i $\text{Ho}_2\text{Pd}_{1.3}\text{Ge}_{2.7}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą Le Baila (niebieska linia)

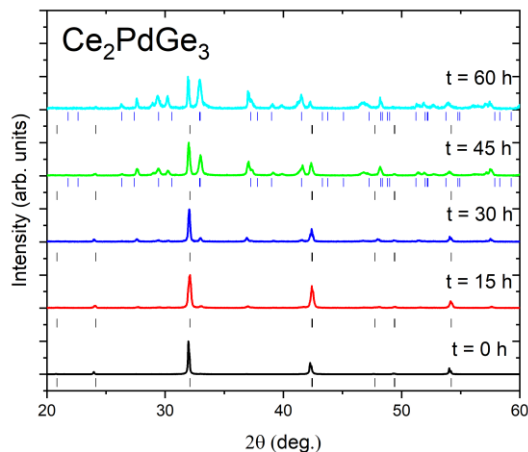


Rys. 34 Dyfraktogramy XRD dla próbek $\text{Ce}_2\text{Pt}_{0.9}\text{Ge}_{3.2}$, Nd_2PtGe_3 , $\text{Pr}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$ i $\text{Gd}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą Le Baila (niebieska linia).



Rys. 35 Dyfraktogramy XRD dla próbek $Tb_2Pt_{1.2}Ge_{2.8}$, $Dy_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$ i $Ho_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą Le Baila (niebieska linia)

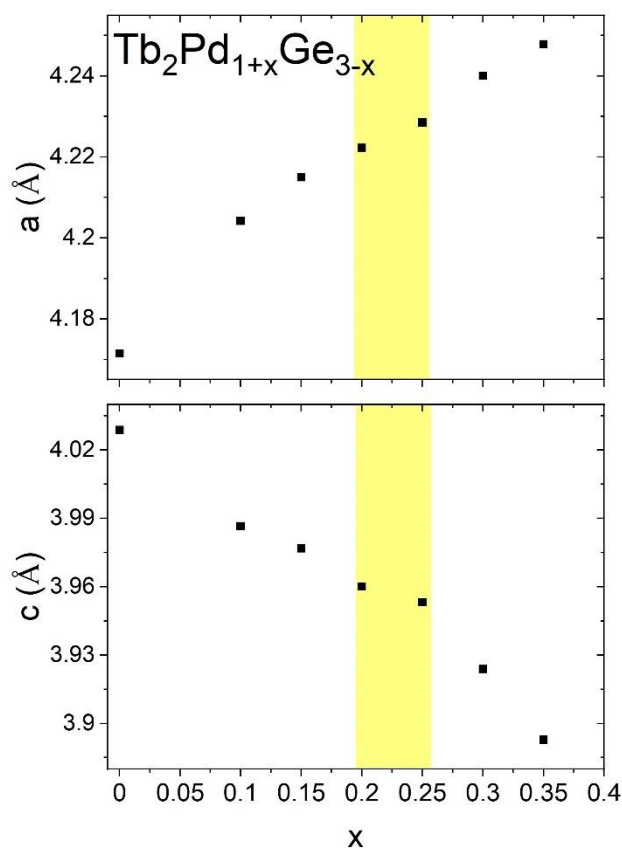
Wpływ procesu obróbki termicznej na strukturę związków RE_2TGe_3 został zbadany na podstawie Ce_2PdGe_3 . Literatura podaje, że monokryształy tego związku występują w układzie tetragonalnym (struktura $P4_2/mmc$, nr 131) [68], podczas gdy polikrystaliczne próbki występują w strukturze heksagonalnej ($P6/mmm$) [93]. Chcąc wyjaśnić to zjawisko przeprowadzono doświadczenie, w którym wygrzewano polikrystaliczny materiał w piecu laboratoryjnym w temperaturze 1273 K. Na Rys. 36 przedstawiono dyfraktogramy dla Ce_2PdGe_3 po obróbce cieplnej trwającej 15, 30, 45 i 60 godzin. Próbki po wyjęciu z pieca wkładano do zlewki z wodą, ażeby proces chłodzenia zaszedł dostatecznie szybko, by uniknąć ponownej przemiany strukturalnej materiału. Na Rys. 35 widać, iż wraz z upływem czasu struktura krystaliczna badanego materiału ulegała zmianie. Początkowo jedyną zidentyfikowaną w próbce fazą była ta o heksagonalnej strukturze, jednak po 15 godzinach wygrzewania pojawiła się w niej dodatkowa faza, której udział wzrastał sukcesywnie. Końcowym etapem obróbki termicznej było uzyskanie materiału o dominującej zawartości fazy tetragonalnej, która charakteryzuje się mniejszą gęstością upakowania.



Rys. 36 Dyfraktogramy XRD dla próbek Ce_2PdGe_3 wygrzewanych w $T = 1273 \text{ K}$ przez 0, 15, 30, 45 i 60 godzin

Sytuacja w przypadku innych heksagonalnych RE_2TGe_3 wyglądała odmiennie. Obróbka cieplna czystych chemicznie próbek powodowała pojawienie się dodatkowej fazy, która (podobnie jak w przypadku związków o nieodpowiednio dobranej stechiometrii) została zidentyfikowana jako RE_2TGe_2 . Wraz z wydłużaniem czasu wygrzewania zwiększała się ilość fazy 1:2:2. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można stwierdzić, iż heksagonalne związki RE_2TGe_3 są metastabilne, a ich uzyskanie wymaga szybkiego przechłodzenia stopionego materiału. Implikuje to konieczność syntezy w piecu łukowym, który posiada chłodzoną wodą płytę roboczą umożliwiającą bezzwłoczne wystudzenie wlewka po procesie topienia. Taka metoda syntezy wyklucza jednak możliwość otrzymania próbek monokrystalicznych. Podobnie jak w przypadku Ce_2PdGe_3 można zauważyć, że preferowane pod względem termodynamicznym są fazy o mniejszej gęstości upakowania atomów w komórce elementarnej.

Wspomniany wcześniej eksperyment polegający na modyfikacji stechiometrii związku Tb_2PdGe_3 w celu otrzymania jednofazowej próbki umożliwił również zbadanie wpływu zmiany stosunku T:X na strukturę krystaliczną tego materiału. Zwiększenie koncentracji Pd w zakresie od 0 do 0.35 nie spowodowało przemiany strukturalnej badanego związku międzymetalicznego, jednakże miało wpływ na wartości parametrów sieciowych. Widoczne na Rys. 37 wykresy zależności stałych sieci krystalicznej fazy $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1+x}\text{Ge}_{3-x}$ od nadwyżki Pd (x) pozwalają stwierdzić, iż częściowe podstawienie atomów germanu palladem powoduje zwiększenie stałej sieci a.



Rys. 37 Zależność stałych sieci a i c od koncentracji Pd w $Tb_2Pd_{1+x}Ge_{3-x}$. Żółtym prostokątem zaznaczono zakres x, dla którego badane próbki są jednofazowe

Jest to związane z tym iż promień jonowy palladu jest większy niż germanu i przekłada się na rozciągnięcie warstw grafitopodobnych. Dzięki temu atomy Tb mogą przesunąć się bliżej pozycji obsadzonej przez Pd i Ge, co jest widoczne jako skracanie się wartości stałej sieci c i wpływa na zmniejszenie odległości między warstwami. Podobne zjawisko miało też miejsce w omówionej wcześniej strukturze typu UHg_2 , jednakże nie jest to ten wariant struktury, gdyż niezależnie od koncentracji Pd stosunek c/a pozostaje bliski jedności. Odległości pomiędzy najbliższymi warstwami Tb są zbyt duże, aby powstały pomiędzy nimi wiązania chemiczne. Przedstawione powyżej wyniki doświadczeń znalazły również potwierdzenie w przypadku pozostałych heksagonalnych związków z rodziny RE_2TGe_3 . Należy też wspomnieć iż próby syntezy Er_2PdGe_3 zakończyły się niepowodzeniem, gdyż niezależnie od stosunku Pd:Ge nie można było uzyskać jednofazowej próbki. Maksymalna wartość stosunku stałych sieci dla tej serii nie przekroczyła $c/a \approx 0.88$, co znacznie odbiegało od wyników uzyskiwanych dla innych przedstawicieli rodziny $RE_2T_{1+x}Ge_{3-x}$, gdzie $T = Pd, Pt$ (Tabela 2). Na tej podstawie można stwierdzić, że występuje korelacja pomiędzy wartością tego parametru, a niestabilnością struktury typu AlB_2 . Zagadnienie to będzie opisane szerzej w dalszej części pracy.

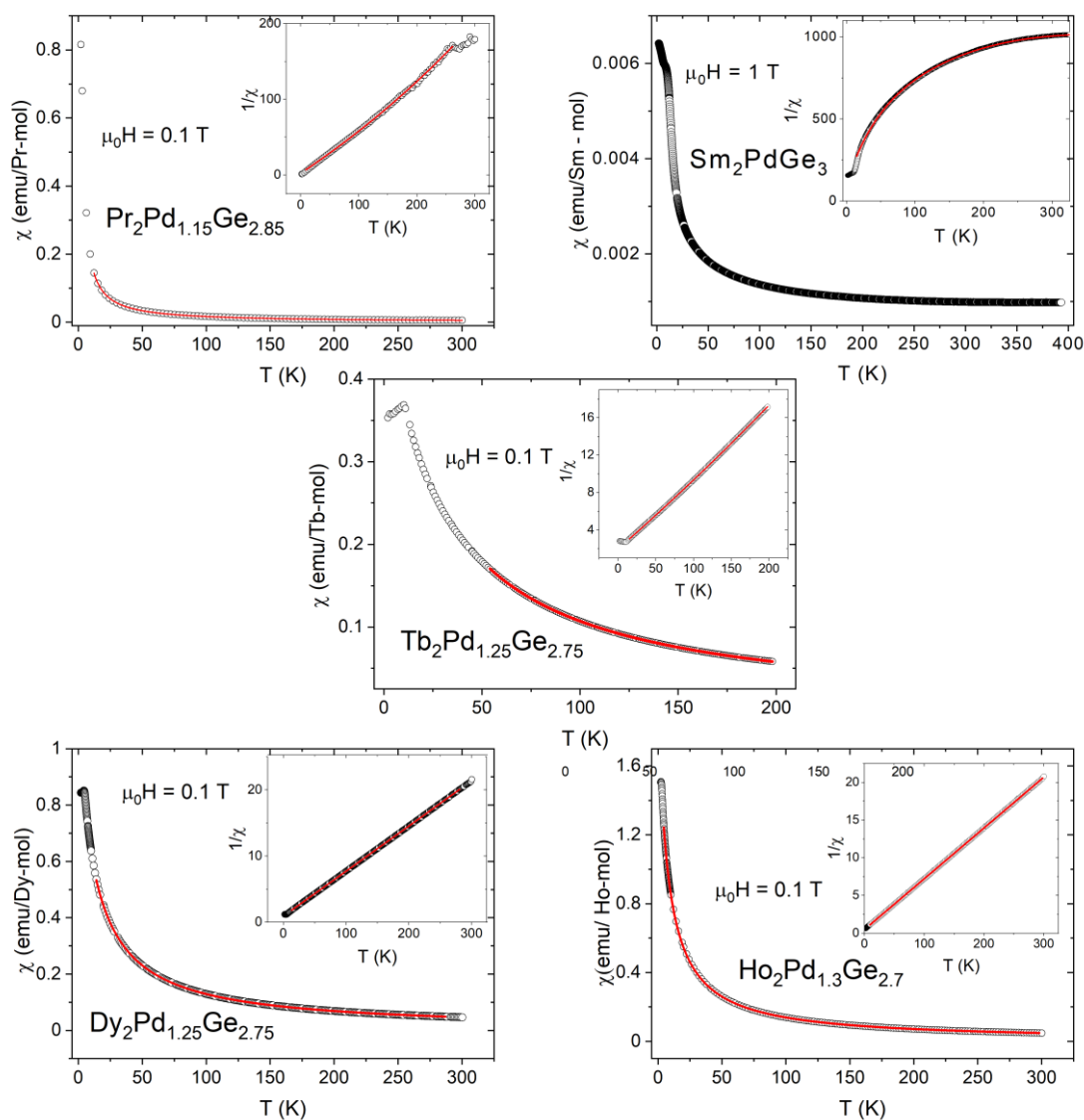
Tabela 2. Nowe związki z rodziny RE_2TGe_3 wraz z informacjami o strukturze krystalicznej. Wartości stałych sieci określono dla próbek o składzie pozwalającym na uzyskanie jednofazowego materiału

Nazwa związku	Struktura (nr)	a [Å]	c [Å]	c/a
$Pr_2Pd_{1.15}Ge_{2.85}$	P6/mmm (191)	4.2646(2)	4.1610(1)	0.98
Sm_2PdGe_3	P6/mmm (191)	4.2307(1)	4.1204(2)	0.97
$Tb_2Pd_{1.25}Ge_{2.85}$	P6/mmm (191)	4.2261(5)	3.9046(5)	0.93
$Dy_2Pd_{1.25}Ge_{2.85}$	P6/mmm (191)	4.2305(1)	3.9453(1)	0.93
$Ho_2Pd_{1.3}Ge_{2.7}$	P6/mmm (191)	4.2379(1)	3.8410(2)	0.91
$Ce_2Pt_{0.9}Ge_{3.1}$	P4 ₂ /mmc (131)	4.2943(3)	14.8128(7)	-
$Pr_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$	P6/mmm (191)	4.2525(2)	4.2136(3)	0.99
Nd_2PtGe_3	P6/mmm (191)	4.2455(5)	4.1933(6)	0.99
$Gd_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$	P6/mmm (191)	4.2092(1)	4.0546(2)	0.96
$Tb_2Pt_{1.2}Ge_{2.8}$	P6/mmm (191)	4.2205(3)	4.0101(8)	0.95
$Dy_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$	P6/mmm (191)	4.2113(2)	3.9841(1)	0.95
$Ho_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$	P6/mmm (191)	4.1925(3)	3.9589(7)	0.94

c) właściwości fizyczne

Jak wspomniano w Rozdziale 3 istnieje korelacja pomiędzy strukturą typu AlB_2 , a występowaniem zjawiska zamarzania magnetycznego w związkach międzymetalicznych. Potwierdzeniem tego twierdzenia jest fakt, iż większość z przebadanych związków z rodziny RE_2TGe_3 można zaliczyć do materiałów typu szkła spinowego. Następujące materiały: RE_2PdGe_3 , gdzie $RE = \{Pr, Sm, Tb, Dy, Ho\}$ oraz RE_2PtGe_3 dla $RE = \{Ce, Nd, Tb, Dy\}$ zostały zaklasyfikowane jako szkła klastrowe z wykorzystaniem procedury badawczej opisanej szczegółowo w Rozdziale 2. Z powyższego zestawienia wyłamują się próbki z gadolinem, w których występuje uporządkowanie antyferromagnetyczne. W przypadku związków $Ho_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$ i $Pr_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$ nie stwierdzono obecności uporządkowania magnetycznego krótkiego bądź też dalekiego zasięgu w badanym zakresie temperatur. Przepuszczalnie przejścia magnetyczne w tych materiałach pojawiają się dopiero poniżej 1.9 K.

Pierwszym etapem charakteryzacji własności fizycznych otrzymanych związków było zbadanie temperaturowej zależności podatności magnetycznej DC. Wykresy $\chi(T)$ dla poszczególnych próbek zostały ukazane na Rys. 38 i Rys. 39. Na ich podstawie można stwierdzić, iż wraz ze wzrostem temperatury maleje podatność magnetyczna badanych materiałów, co jest typowym zachowaniem dla paramagnetyków Curie. Jednakże w regionie niskich temperatur dla niektórych próbek



Rys. 38 Wykres zależności podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla związków RE_2PdGe_3

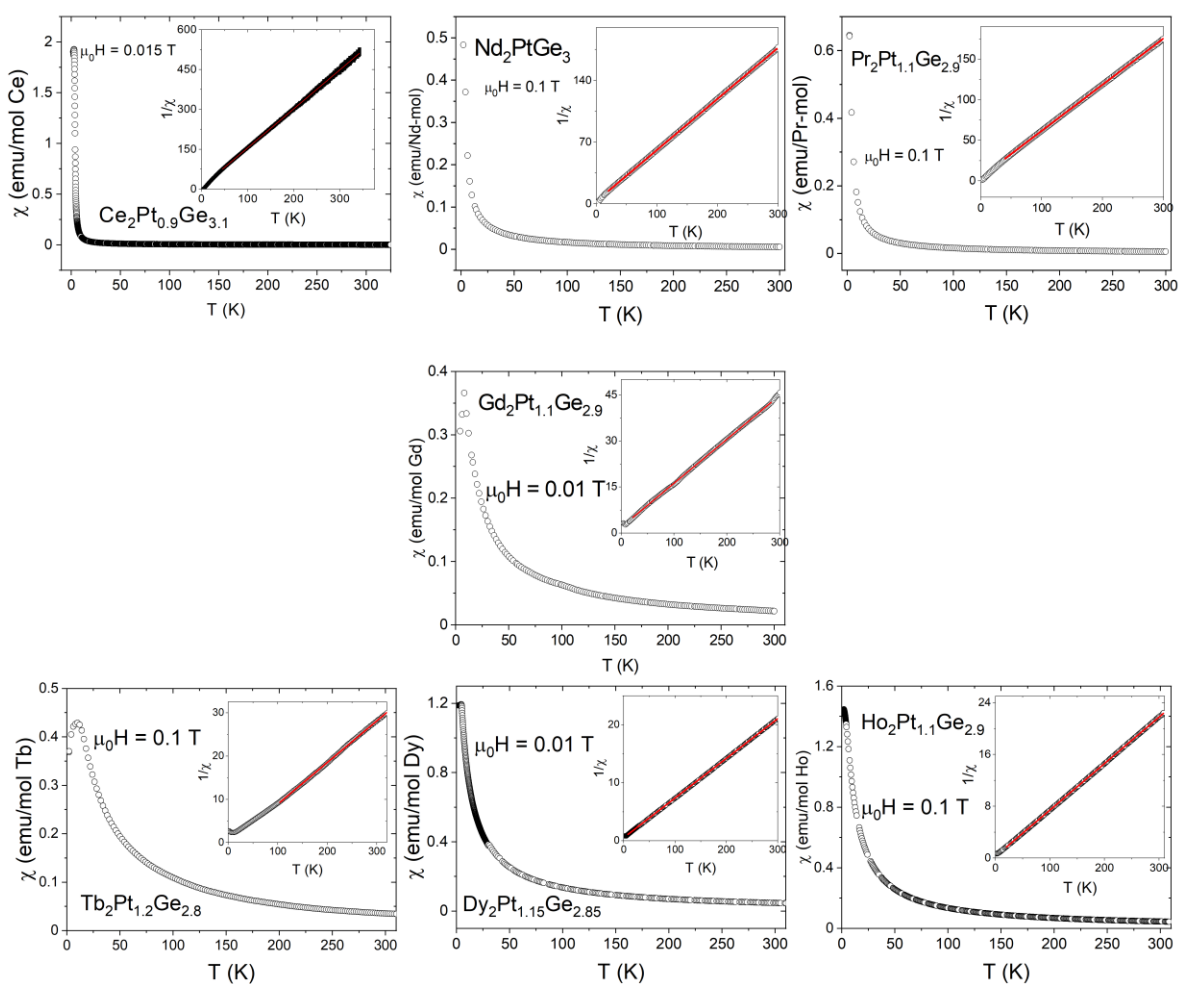
Wstawki przedstawiają wykres $1/\chi$ w funkcji temperatury

zaobserwowano aberrację krzywej $\chi(T)$ świadczącą o pojawieniu się uporządkowania magnetycznego. Wstawki na Rys. 37 i Rys. 38 przedstawiają odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury. Dla większości z opisywanych związków $\chi^{-1}(T)$ zmienia się liniowo

zgodnie z zależnością, która może być opisana równaniem wyprowadzonym na podstawie prawa Curie – Weissa:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}T - \frac{\theta_{CW}}{C}$$

Dopasowanie powyższego wyrażenia do danych pomiarowych umożliwiło oszacowanie wartości temperatury Curie (θ_{CW}) i stałej Curie (C). Otrzymane wyniki dla wszystkich próbek zostały zebrane w Tabeli 2. Ujemne wartości parametru θ_{CW} mogą świadczyć o występowaniu w danym związku oddziaływaniach antyferromagnetycznych. W przypadku ferromagnetyków oczekiwane są dodatnie wartości θ_{CW} .



Rys. 39 Wykres zależności podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla związków RE_2PtGe_3 Wstawki przedstawiają wykres $1/\chi$ w funkcji temperatury

Na podstawie stałej Curie można obliczyć efektywny moment magnetyczny posługując się równaniem:

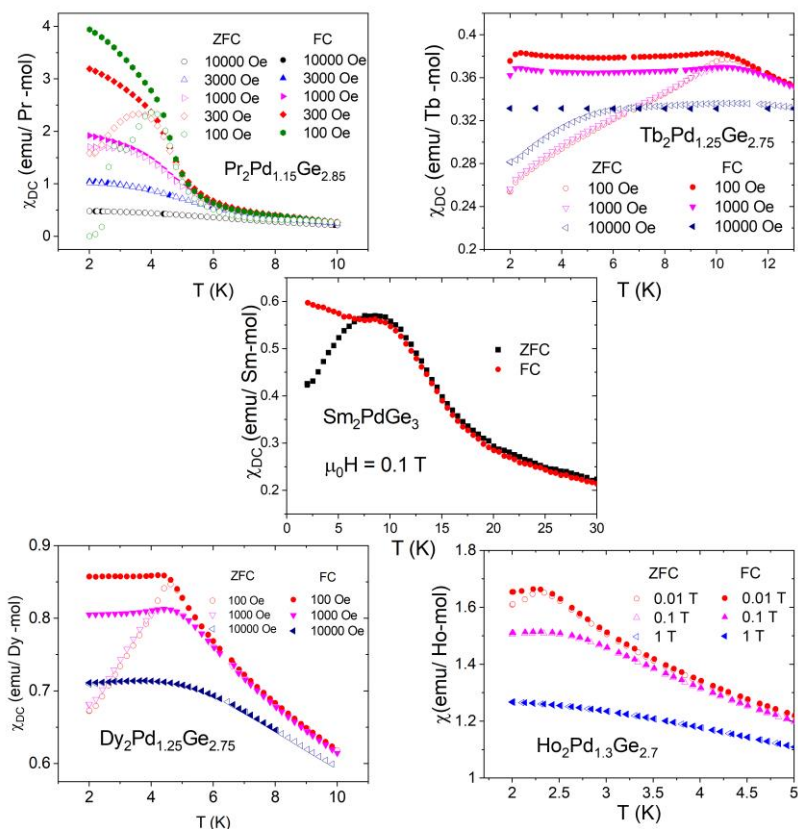
$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3Ck_B}{\mu_B^2 N_A} \right)^{1/2},$$

gdzie k_B to stała Boltzmana, μ_B oznacza magneton Bohra a N_A to liczba Avogadro. Uzyskane rezultaty, zebrane w Tabeli 3, są zbliżone do wartości oczekiwanych dla swobodnego jonu RE^{3+} ($\mu_{\text{theo}} = g_J \sqrt{J(J+1)}$) [94]. Ewentualne odchylenia pomiędzy wartościami zmierzonymi i teoretycznymi należy traktować jako sumę niepewności pomiarowej i błędu dopasowania. Dowodzi to, iż pierwiastki RE znajdują się na trzecim stopniu utlenienia oraz to, że jako jedyne wnoszą wkład do magnetyzmu w związkach RE_2TGe_3 . Należy zwrócić uwagę, że w przypadku Sm_2PdGe_3 krzywa χ^{-1} (T) znacząco odbiega od liniowej zależności. Zjawisko to jest często obserwowane w związkach zawierających samar i wynika z tego, że różnica energii pomiędzy stanem wzbudzonym ($J = 7/2$) dla jonu Sm^{3+} , a podstawowym ($J = 5/2$) jest stosunkowo niewielka. W konsekwencji, aby uzyskać dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych zamiast prawa Curie – Weissa należy się posłużyć się równaniem [95]:

$$\chi(T) = \frac{N_A \sum_J [\alpha_J + \frac{g^2 J(J+1) \mu_B}{3k_B(T-\theta)}] (2J+1) e^{-\Delta J/T}}{\sum_J (2J+1) e^{-\Delta J/T}},$$

gdzie różnica energii pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym $\Delta_J = 1494.9$ K [96], a $\alpha_J = 7.63(4) \times 10^{-4}$ emu/mol to stała Van Vlecka. Posługując się powyższą zależnością oszacowano, że podobnie jak dla pozostałych związków z serii wartość temperatury Curie Weissa jest ujemna ($\theta_{CW} = -7.12$ K), a efektywny moment magnetyczny wskazuje na obecność samaru na trzecim stopniu utlenienia ($\mu_{\text{eff}} = 0.71 \mu_B$ ($J = 5/2$) i $\mu_{\text{eff}} = 2.95 \mu_B$ ($J = 7/2$)).

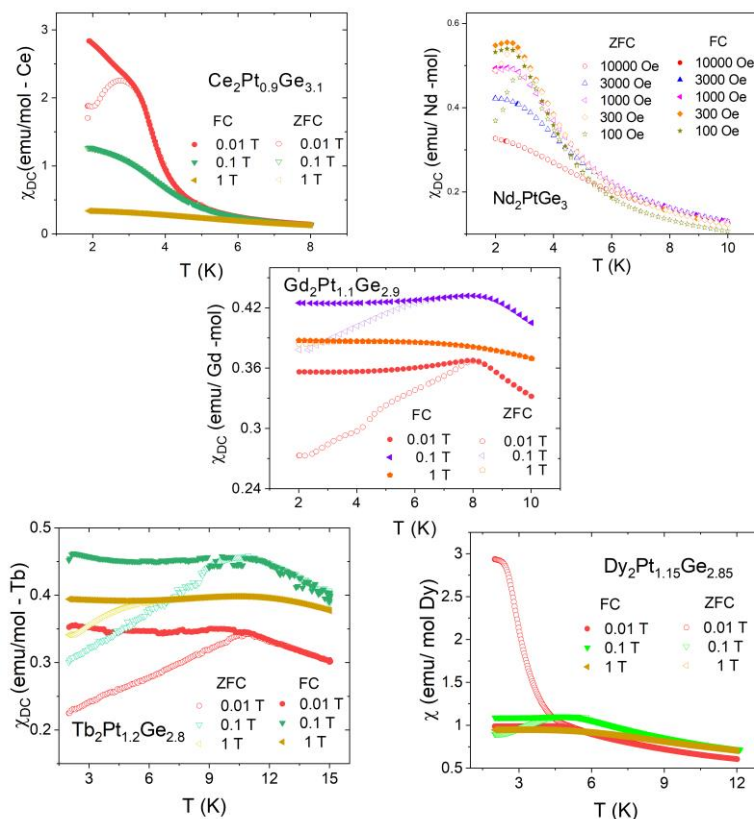
Dla próbek wykazujących uporządkowanie magnetyczne wykonano niskotemperaturowe pomiary zależności $\chi_{\text{DC}}(T)$ zarówno w trybie ZFC jak i w FC dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego. Zebrane dane przedstawiono w formie wykresów ukazanych na Rys. 40 i Rys. 41.



Rys. 40 Temperaturowa zależność podatności magnetycznej ZFC i FC zmierzona w różnych polach magnetycznych dla związków RE_2PdGe_3

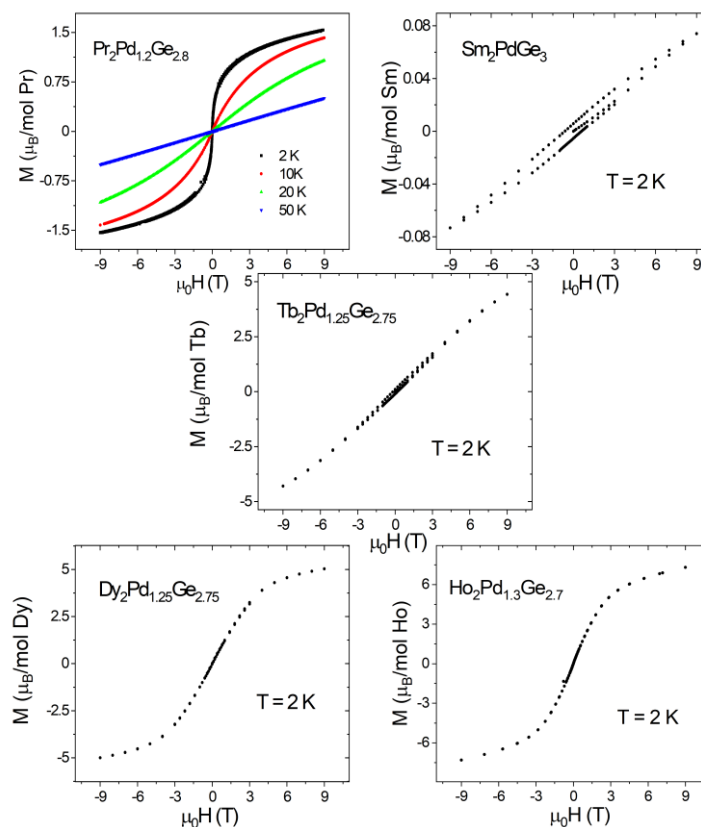
Na ich podstawie można stwierdzić, że krzywe FC i ZFC zmierzone w najmniejszym polu osiągają maksymalną wartość w pewnym charakterystycznym punkcie nazwanym temperaturą nieodwracalności (T_{irr}), po przekroczeniu którego pojawia się pomiędzy nimi rozbieżność. Pierwsza z nich zachowuje niemal stałą wartość namagnesowania pomimo obniżającej się temperatury, podczas gdy druga ma tendencję spadkową. Zachowanie to jest związane z zamrażaniem układu spinów, który był wymuszony zewnętrznym polem magnetycznym w trakcie chłodzenia bądź też brakiem tego czynnika. Temperatura T_{irr} dla każdej z próbek została określona jako miejsce zerowe krzywej $d(\chi_{ZFC})/dT$ dla $\mu_0H = 0.01$ T, ponieważ parametr ten jest silnie zależny od zewnętrznego pola magnetycznego. Wzrost μ_0H nie tylko przyczynia się do obniżenia wartości T_{irr} , ale powoduje również zacieranie się różnic pomiędzy krzywymi χ_{ZFC} i χ_{FC} . Jest to bardzo dobrze widoczne w przypadku związków $Dy_2Pd_{1.25}Ge_{2.85}$ i $Dy_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$, w których pod wpływem pola $\mu_0H = 1$ T różnice pomiędzy krzywymi otrzymanymi w różnych trybach pomiarowych stają się pomijalnie małe. Obliczone wartości T_{irr} zostały zebrane w Tabeli 2 i posłużyły do oszacowania empirycznej miary frustracji wspomnianej w Rozdziale 2. Dla

wszystkich zbadanych przypadków wartość f była większa od 1, co sugeruje występowanie frustracji magnetycznej i sprzyja formowaniu się stanu typu szkła spinowego.



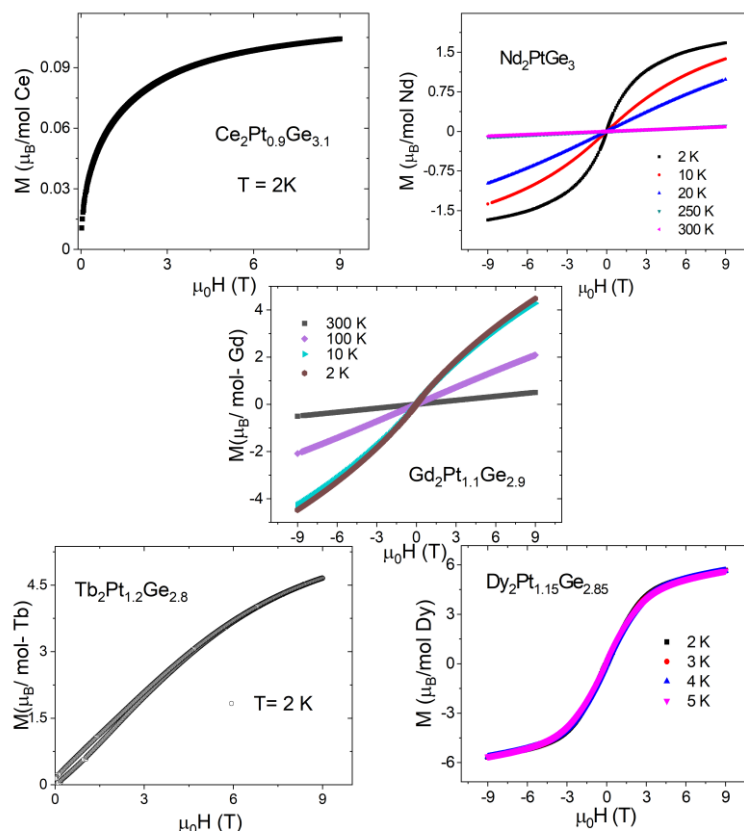
Rys. 41 Temperaturowa zależność podatności magnetycznej ZFC i FC zmierzona w różnych polach magnetycznych dla związków RE_2PtGe_3

Rys. 42 i Rys. 43 przedstawiają wykresy izotermicznego namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego dla związków z rodziny RE_2TGe_3 . Powyżej temperatury T_{irr} obserwowana jest liniowa zależność $M(H)$ typowa dla paramagnetyków. Zależność ta w niższych temperaturach przybiera kształt litery „S” bez widocznych pętli histerezy, co może wskazywać na brak uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu. Kształt zmierzonych krzywych może być dobrze zamodelowany za pomocą funkcji Brillouina, a namagnesowanie osiąga nasycenie w pobliżu wartości spodziewanych dla swobodnych jonów RE^{3+} (g_JJ). Pokrywa się to z wcześniejszymi przypuszczeniami o determinującym wpływie RE na własności magnetyczne związków RE_2TGe_3 oraz wskazuje na to, że jony tych pierwiastków znajdują się na trzecim stopniu utlenienia. Takie zachowanie może również wskazywać na obecność przejścia magnetycznego w rejonie niskich temperatur w badanych materiałach. Wyjątek stanowi $Gd_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$, w którym krzywa $M(H)$ nie ulega nasyceniu. Ponadto o pojawieniu się oddziaływań antyferromagnetycznych świadczy to, że wartość namagnesowania dla $\mu_0H = 9$ T odbiega znacznie od oczekiwanych dla Gd^{3+} . Podobne zachowanie zostało stwierdzone w analogach z niklem [16] i palladem [71].



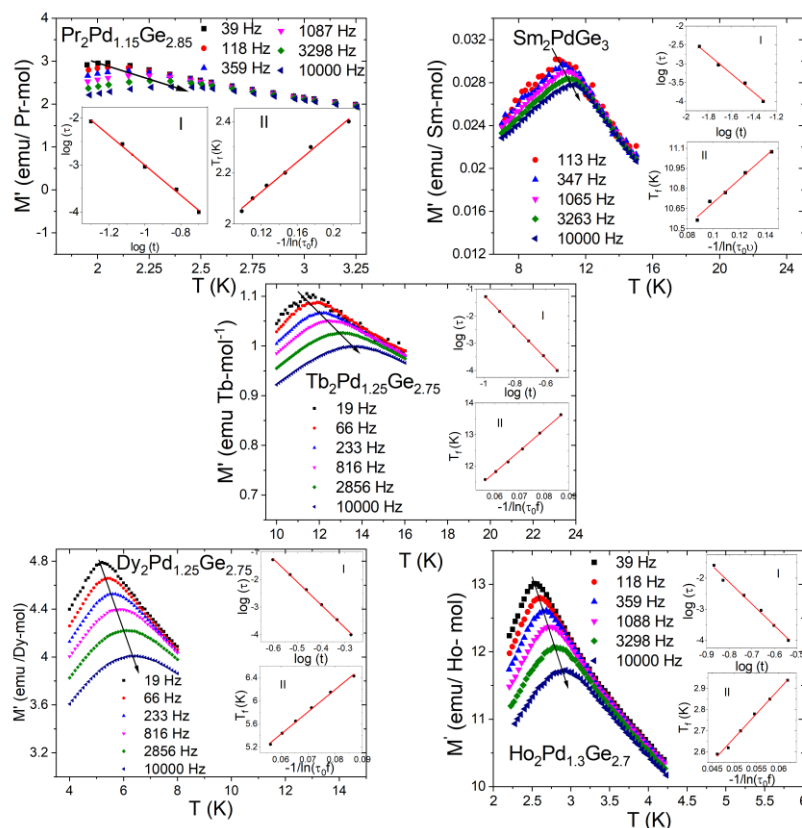
Rys. 42 Wykresy izotermicznego namagnesowania w funkcji pola dla związków RE_2PdGe_3

W celu dokładnego zbadania natury przejścia magnetycznego obserwowanego w związkach RE_2TGe_3 wykonano pomiary namagnesowania AC w funkcji temperatury $M(T)$ dla różnych częstotliwości ν . Na Rys. 44 widać, że w przypadku próbek $\text{Pr}_2\text{Pd}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$, Sm_2PdGe_3 , $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.85}$, $\text{Dy}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.85}$ i $\text{Ho}_2\text{Pd}_{1.3}\text{Ge}_{2.7}$ w sąsiedztwie T_{irr} występuje maksimum części rzeczywistej namagnesowania $M'(T)$. Ponadto położenie ekstremum jest bardzo czułe na zmiany częstotliwości i ulega przesunięciu do wyższych temperatur wraz z rosnącą wartością ν . Podobna sytuacja została zaobserwowana dla $\text{Ce}_2\text{Pt}_{0.9}\text{Ge}_{3.1}$, Nd_2PtGe_3 , $\text{Tb}_2\text{Pt}_{1.2}\text{Ge}_{2.8}$ i $\text{Dy}_2\text{Pt}_{1.15}\text{Ge}_{2.85}$ (Rys. 45). Należy również wspomnieć, iż $\text{Gd}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$ nie przejawia podobnego zachowania, tym samym nie może być zaliczony do materiałów typu szkła spinowego. Brak wpływu częstotliwości na ekstremum wykresu $M'(T)$ i jednocześnie stosunkowo wysoka wartość $f = 1.6$ pozwalają na zaklasyfikowanie tego związku jako sfrustrowany antyferromagnetyk. W celu dokładnego określenia do jakiej podgrupy materiałów typu szkła spinowego należą związki RE_2TGe_3 wykazujące przesunięcie maksimum $M'(T)$ przeprowadzono analizę zebranych danych

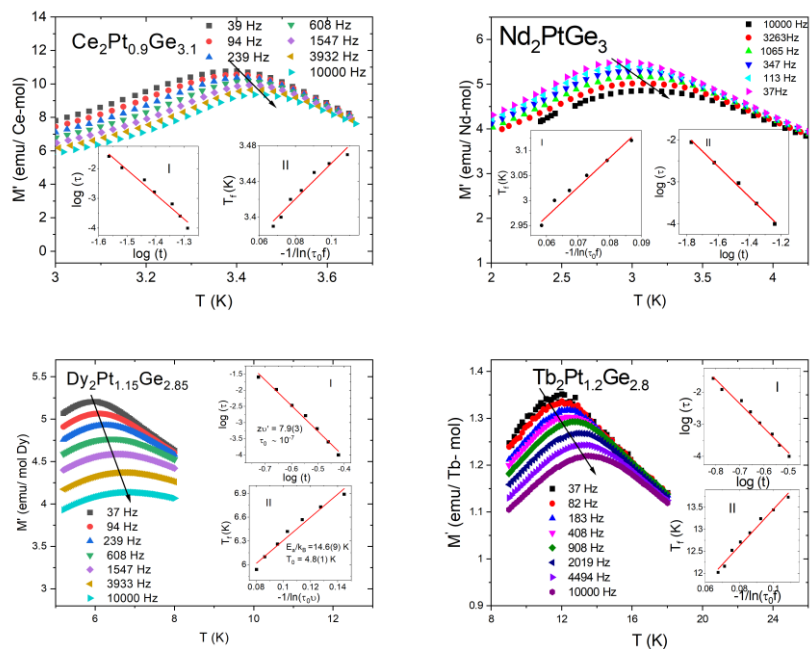


Rys. 43 Wykresy izotermicznego namagnesowania w funkcji pola dla związków RE_2PtGe_3

eksperymentalnych. Parametr δT_f opisujący względne przesunięcie wierzchołka krzywej $M'(T)$ jest o rząd wielkości większy niż typowa dla szkieł spinowych wartość, jednakże mieści się w zakresie oczekiwanym dla szkieł klastrowych. W oparciu o model stanu szklistego wyprowadzony z prawa wykładniczego obliczono wartości czasu relaksacji, które potwierdzają, że zbadane związki są szklami klastrowymi. Pozostaje to w zgodzie z rezultatami otrzymanymi poprzez zastosowanie empirycznego prawa Vogela – Fulchera, na podstawie którego oszacowano wartości E_a i T_0 . We wszystkich opisywanych próbkach stosunek $E_a/(k_B T_0)$ jest znacznie większy od jedności, co wskazuje na słabe oddziaływania pomiędzy poszczególnymi spinami i jest wyróżnikiem szkieł klastrowych. Potwierdzenie przynależności otrzymanych związków do tej grupy stanowi kryterium zaproponowane przez Tholence'a, gdyż obliczone wartości δT_f znajdują się w przedziale od 0.12 dla Nd_2PtGe_3 do 0.32 dla $Ho_2Pd_{1.3}Ge_{2.7}$ (w przypadku szkieł klastrowych oczekiwana wartość wynosi $\delta T_f \sim 10^{-1}$).



Rys. 44 Temperaturowa zależność $M'(T)$ dla związków RE_2PdGe_3 Wstawka (I) ukazuje wykres $\ln(\tau)$ vs $\ln(t)$ wraz z dopasowaniem prawa wykładniczego, a wstawka (II) zależność T_f od $1/\ln(\tau_0)$ z linią symbolizującą dopasowanie prawa Vogel – Fulcher’a.

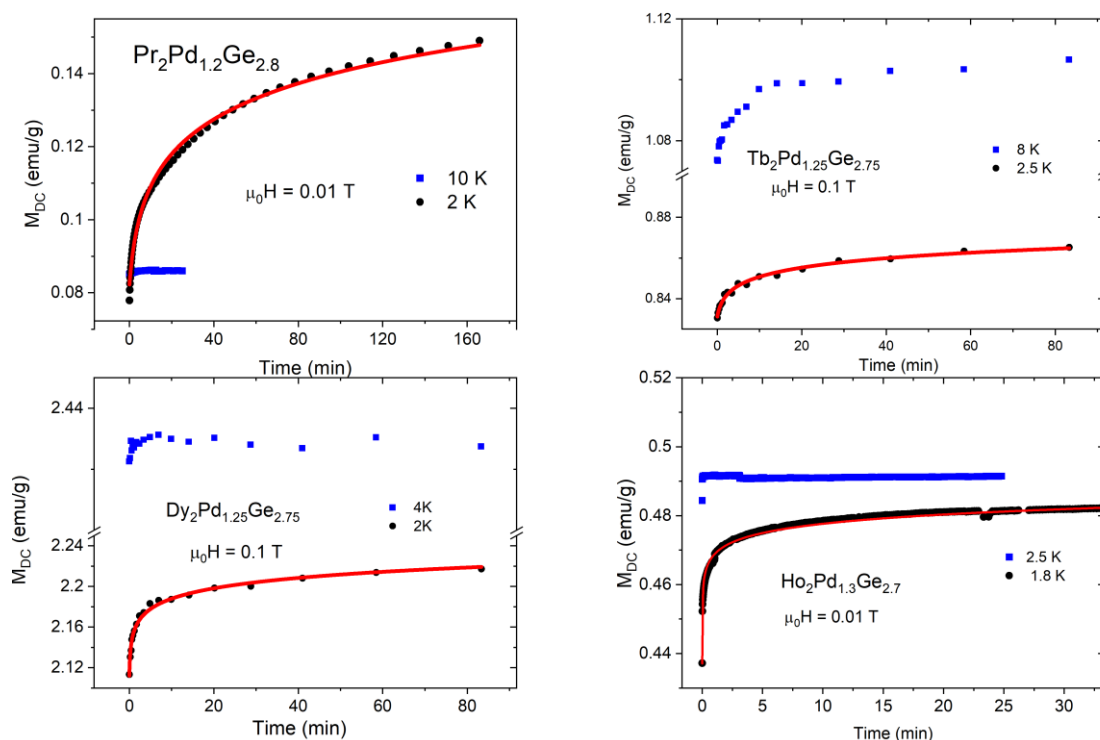


Rys. 45 Temperaturowa zależność $M'(T)$ dla związków RE_2PtGe_3 Wstawka (I) ukazuje wykres $\ln(\tau)$ vs $\ln(t)$ wraz z dopasowaniem prawa wykładniczego, a wstawka (II) zależność T_f od $1/\ln(\tau_0)$ z czerwoną linią symbolizującą dopasowanie prawa Vogel – Fulcher’a.

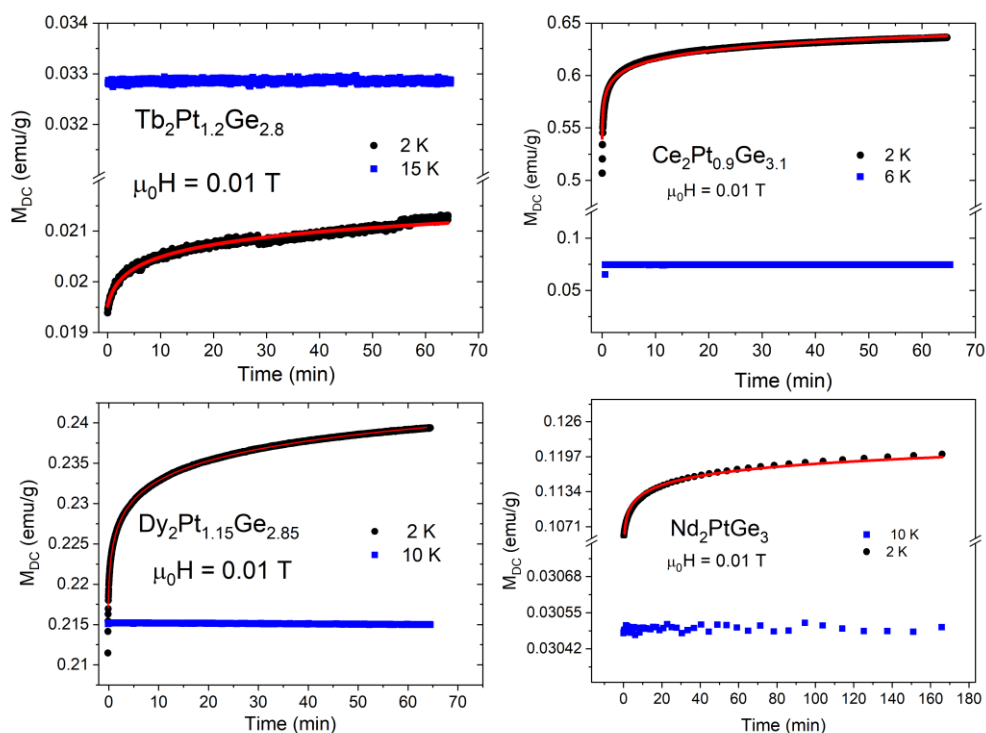
Kolejną charakterystyczną cechą materiałów typu szkła spinowego jest nierównowagowa dynamika, która może być obserwowana poprzez badania namagnesowania resztkowego w funkcji czasu w warunkach izotermicznych. Na potrzeby niniejszej pracy wykonano pomiary $M(t)$ dla wspomnianych wcześniej związków z rodziny RE_2TGe_3 w trybie ZFC. Wykresy ukazane na Rys. 46 i Rys. 47 pozwalają stwierdzić, iż w przypadku temperatur mniejszych od T_f namagnesowanie próbek zmienia się wraz z upływem czasu. Kształt otrzymanych krzywych można zamodelować posługując się równaniem lepkości magnetycznej:

$$M(t) = M_0 + S \ln\left(\frac{t}{t_0} + 1\right),$$

które zostało szczegółowo opisane w Rozdziale 2. Pozwala to na oszacowanie zawartych w Tabeli 2 parametrów M_0 i S . Brak relaksacji magnetycznej powyżej temperatury zamrażania można wytłumaczyć tym, iż stan dynamiki nierównowagowej jest ściśle powiązany z pojawieniem się krótko zasięgowego uporządkowania typu szkła spinowego.



Rys. 46 Czasowa zależność namagnesowania resztkowego dla związków RE_2PdGe_3

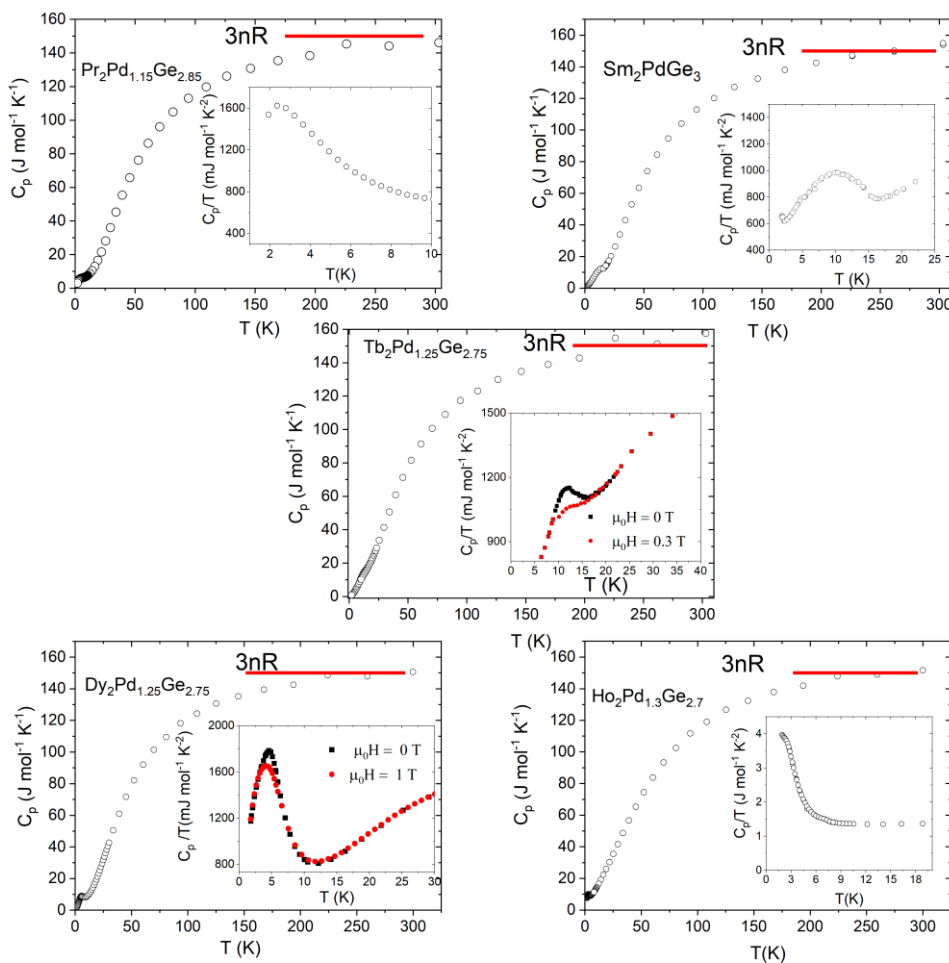


Rys. 47 Czasowa zależność namagnesowania resztkowego dla związków RE_2PtGe_3

Objętościowy charakter obserwowanych zjawisk magnetycznych został potwierdzony przez wyniki pomiarów ciepła właściwego, które zostały zaprezentowane na Rys. 48 i Rys. 49. Ponadto na podstawie tych wykresów można stwierdzić, że dla wszystkich próbek C_p w temperaturze pokojowej osiągało wartość zbliżoną do wynikającej z prawa Dulonga – Petita:

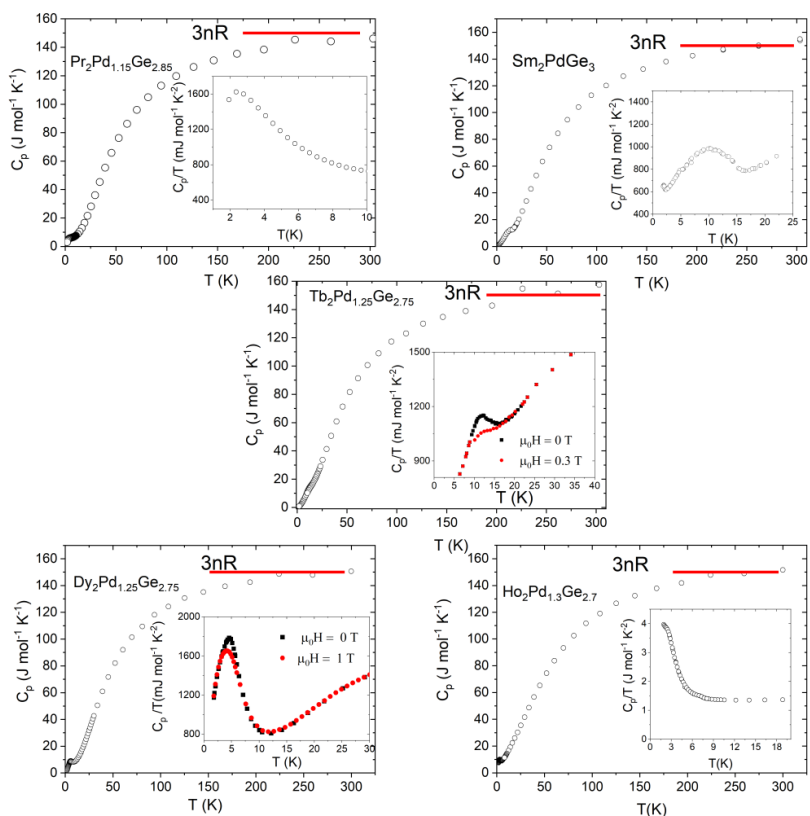
$$C_p = 3nR \approx 150 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

gdzie n oznacza ilość atomów przypadających na komórkę elementarną ($n = 6$), a R to stała gazowa ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Szerokie przejście w rejonie niskich temperatur obserwowane w zbadanych materiałach sugeruje raczej tworzenie się stanu szklistego niż typową przemianę magnetyczną dalekiego zasięgu. Taka sytuacja ma również miejsce w przypadku $\text{Gd}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$, który przejawia niektóre cechy typowe dla antyferromagnetyka (np. brak charakterystycznego przesunięcia na wykresie $M'(T)$), jednakże może być to związane z obecnością nieporządku strukturalnego. Podobne zjawisko odnotowano dla wielu sfrustrowanych antyferromagnetyków np. $\text{Cu}_9\text{Cl}_2(\text{cpa})_6$ [97], $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ [98] i KCoPO_4 [99]. We wszystkich zbadanych przypadkach przejścia na wykresach $C_p(T)$ pokrywają się z danymi z pomiarów magnetycznych.



Rys. 48 Wykresy $C_p(T)$ dla związków RE_2PdGe_3 . Wstawki przedstawiają zależność C_p/T od temperatury .

Wstawki na Rys. 48 i Rys. 49 przedstawiają wykresy temperaturowej zależności C_p/T w polu magnetycznym z zakresu 0 – 9 T. Obserwowane na nich maksimum C_p/T w rejonie T_f jest silnie zależne od wartości zewnętrznego pola magnetycznego, co objawia się „rozmyciem” krzywej wraz ze wzrostem przyłożonego pola. Podobne zjawisko odnotowano dla wielu materiałów typu szkła spinowego [2], [21], [100]. Odstępstwo od tego zachowania stanowi $Gd_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$, w którym zewnętrzne pole magnetyczne nie wpływa znacząco na wykresy $C_p/T(T)$, co należy tłumaczyć obecnością uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu. Dalsza analiza wyników pomiaru $C_p(T)$ nie była możliwa z racji braku niemagnetycznego analogu związków RE_2TGe_3 . Zarówno La_2PdGe_3 jak i La_2PtGe_3 krystalizują w innej strukturze niż pozostałe związki z serii RE_2TGe_3 , co wyklucza ich zastosowanie jako punktu odniesienia.

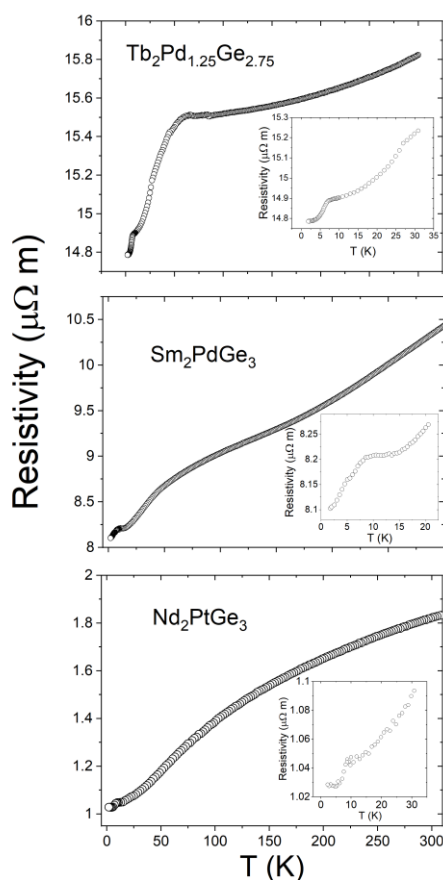


Rys. 49 Wykresy $C_p(T)$ dla związków RE_2PtGe_3 . Wstawki przedstawiają zależność C_p/T od temperatury.

Ze względu na trudności pomiarowe charakterystyka własności elektrycznych związków z rodziny RE_2TGe_3 została wykonana jedynie dla wybranych próbek. Materiały z tej serii cechują się wysoką kruchością, dlatego pękają w trakcie chłodzenia, co powoduje utratę ciągłości ścieżek przewodzenia w badanych próbkach. Ponadto przygrzewanie kontaktów elektrycznych do próbek prowadziło do ich utlenienia i zaburzało wyniki pomiarów. Z tego powodu zależność $R(T)$ udało się zmierzyć jedynie dla Sm_2PdGe_3 , $Tb_2Pd_{1.25}Ge_{2.85}$ i Nd_2PtGe_3 . Dla każdej z próbek wartość ρ maleje wraz z temperaturą w sposób typowy dla materiałów o metalicznym charakterze przewodnictwa elektrycznego, co zostało przedstawione na Rys. 50. W rejonie wysokich temperatur nie występują żadne godne odnotowania anomalie, jednakże w niskich temperaturach odnotowano obecność szerokiego garbu, którego maksimum nie pokrywa się z temperaturą przejścia obserwowanego w pomiarach magnetycznych i ciepła właściwego. Zjawisko to można powiązać z obecnością nieporządku strukturalnego w opisywanych materiałach, które powoduje znaczące rozpraszanie nośników ładunków elektrycznych nawet w temperaturach wyższych niż T_f . Stosunek oporów resztkowych został obliczony z wykorzystaniem zależności:

$$RRR = \frac{\rho_{300\text{ K}}}{\rho_{2\text{ K}}}$$

Otrzymane wartości RRR (Tabela 2) są niskie, co jest typowe dla polikrystalicznych próbek charakteryzujących się dużą ilością defektów lub nieporządkiem strukturalnym.



Rys. 50 Temperaturowa zależność oporu elektrycznego dla związków $Tb_2Pd_{1.25}Ge_{2.75}$, Sm_2PdGe_3 i Nd_2PtGe_3

Tabela 3 Wybrane parametry fizyczne dla związków RE_2PdGe_3 i RE_2PtGe_3 .

związek	T_{irr} [K]	Θ_{CW} [K]	μ_{eff} [μ_B]	f	E_a/k_B [K]	T_0 [K]	M_0 (emu/g)	S (emu/g)	RRR
$Pr_2Pd_{1.15}Ge_{2.85}$	4.5	-8.4(4)	3.67(3)	1.9	2.9(3)	1.77(2)	0.082(2)	0.0014(3)	-
Sm_2PdGe_3	10.5	-3.6(2)	0.88	2.9	20.3(1)	9.31(7)	-	-	1.3
$Tb_2Pd_{1.25}Ge_{2.75}$	10.5	-27.28(14)	10.69(1)	2.7	67.6(9)	7.74(7)	0.83(2)	0.0068(3)	1.1
$Dy_2Pd_{1.25}Ge_{2.75}$	4.5	-13.23(3)	10.79(2)	3.0	38.6(9)	3.10(7)	2.11(3)	0.0148(4)	-
$Ho_2Pd_{1.3}Ge_{2.7}$	2.3	-7.5(2)	10.94(4)	3.3	23.0(5)	1.5(1)	0.44(1)	0.0024(1)	-
$Ce_2Pt_{0.9}Ge_{3.1}$	2.8	-6.0(2)	2.33(3)	2.1	3.2(2)	2.01(2)	0.32(2)	0.0121(7)	-
$Pr_2Pt_{1.15}Ge_{2.85}$	-	-8.4(2)	3.74(6)	-	-	-	-	-	-
Nd_2PtGe_3	2.9	-5.17(2)	3.71(9)	1.8	5.9(3)	2.61(2)	0.010(4)	0.00028(1)	1.8
$Gd_2Pt_{1.1}Ge_{2.9}$	8.0	-12.8(3)	7.45(1)	1.6	-	-	-	-	-

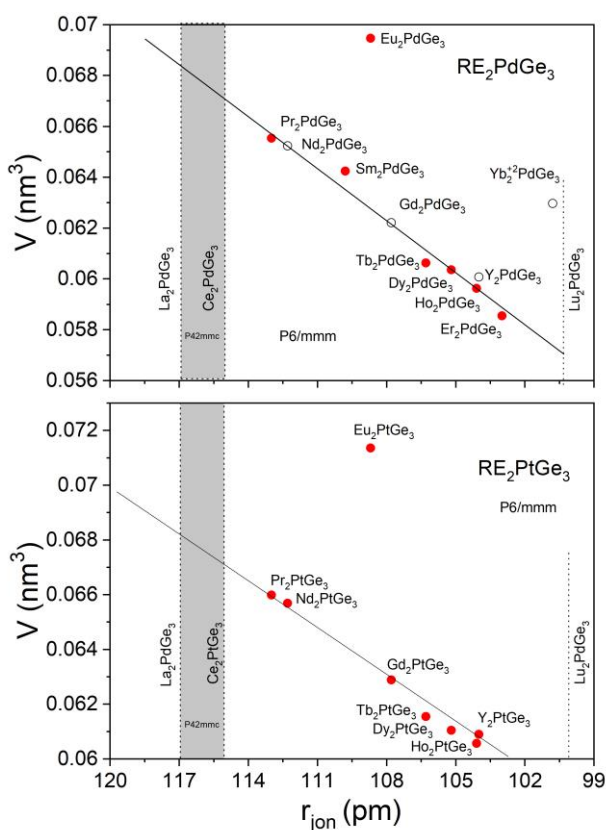
Tb ₂ Pt _{1.2} Ge _{2.8}	10.5	-17.7(4)	9.17(1)	1.7	42.0(1)	9.26(6)	0.0195(2)	0.0037(2)	-
Dy ₂ Pt _{1.15} Ge _{2.85}	4.5	-8.0(3)	10.81(8)	1.8	14.6(9)	4.8(1)	0.2195(5)	0.0036(1)	-
Ho ₂ Pt _{1.1} Ge _{2.9}	1.8	-3.6(3)	10.55(6)	2.0	7.2(2)	2.35(2)	0.3845(1)	0.0054(1)	-

d) Wpływ poszczególnych pierwiastków na strukturę i właściwości fizyczne związków RE₂TGe₃

Analiza wpływu poszczególnych pierwiastków metali ziem rzadkich oraz metali przejściowych na budowę krystaliczną i właściwości fizyczne związków z rodziny RE₂TGe₃ pozwala na lepsze zrozumienie zjawisk w nich zachodzących. Ponadto przyczynia się do poszerzenia wiedzy o związkach występujących w strukturze typu AlB₂ i pokrewnych, co przekłada się na możliwość przewidywania własności nowych materiałów i pozwala na ich dostosowywanie do konkretnych potrzeb. Z racji dużego rozpowszechnienia związków, których struktura wywodzi się od AlB₂, ma to ogromne znaczenie w kontekście dalszego rozwoju inżynierii materiałowej. W przypadku serii RE₂TGe₃ determinujący wpływ na właściwości magnetyczne mają pierwiastki metali ziem rzadkich. Udowodniły to zarówno pomiary izotermicznego namagnesowania w funkcji pola magnetycznego M(H) jak i rezultaty dopasowania prawa Curie – Weissa do wykresu $\chi(T)$. Oba eksperymenty wykazały, że magnetyczny wkład w badanych materiałach pochodzi od swobodnych jonów RE³⁺, a ewentualne rozbieżności pomiędzy wartościami teoretycznymi i doświadczalnymi mieszczą się w zakresie niepewności pomiarowych. Postulowana dla krzemowych analogów hipoteza o indukowaniu momentu magnetycznego w atomach metalu przejściowego [90] nie znalazła potwierdzenia w badanej serii związków chemicznych. Kolejny argument stanowią rezultaty pomiarów XPS dla próbek Sm₂PdGe₃ i Gd₂Pt_{1.1}Ge_{2.9} które wskazują na trójwartościową naturę jonów RE w tych związkach [101]. Zgodnie z założeniami poczynionymi na początku tej pracy większość otrzymanych związków można zaliczyć do grupy szkieł klastrowych. Wyjątek stanowi Gd₂Pt_{1.1}Ge_{2.9}, w którym współistnieją oddziaływania antyferromagnetyczne i frustracja magnetyczna, jednakże związek ten nie wykazuje cech typowych dla materiałów szklanych, takich jak relaksacja magnetyczna. Podobne zjawisko odnotowano także dla innych związków z serii Gd₂TGe₃. Znalazienie przyczyn tego odstępstwa stanowi wyzwanie, które wymaga ostrożnego zbadania źródeł magnetyzmu wśród przedstawicieli rodziny RE₂TGe₃.

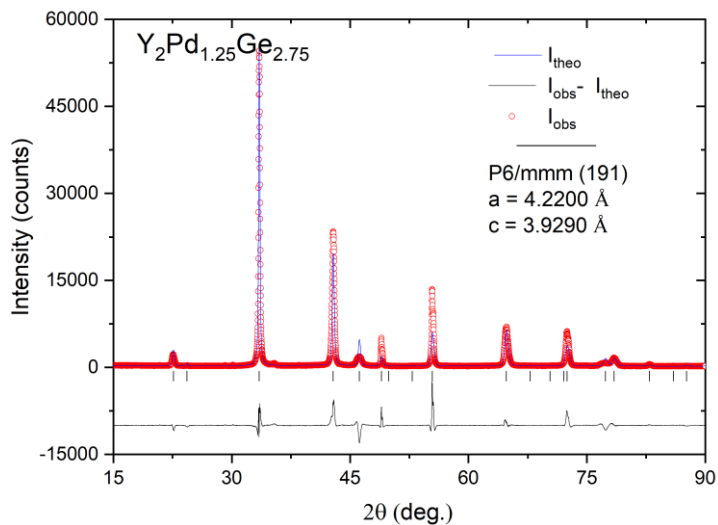
Właściwości fizyczne wspomnianych związków są pochodną współistnienia warstwowej struktury krystalicznej i silnych korelacji elektronowych związanych z obecnością elektronów $4f$ pochodzących od atomów RE. Zagadnienie to zostało szerzej opisane w literaturze [45], [52]. Obserwowane w związkach Gd_2TGe_3 uporządkowanie antyferromagnetyczne jest powiązane z wyjątkową konfiguracją elektronową gadolinu. Pierwiastek ten jako jedyny pośród lantanowców wykazuje zerowy wkład orbitalny (L) do całkowitego momentu pędu J. Oddziaływania pomiędzy elektronami $5d$ gadolinu, a grafitopodobną siecią uformowaną przez atomy metalu przejściowego i germanu stanowią główną determinantę dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego w tych związkach. Podobne zjawisko zostało wcześniej zaobserwowane w podwójnych związkach międzymetalicznych zawierających gadolin [102].

Rys. 51 przedstawia zależność objętości komórki elementarnej związków RE_2TGe_3 , gdzie $T = \{Pd, Pt\}$ od rozmiaru promienia jonowego ziemi rzadkiej. Kolorem czerwonym oznaczono związki, które zostały po raz pierwszy zsyntezowane przez autora niniejszej pracy. Na diagramie nie uwzględniono związków La_2PdGe_3 , Ce_2PtGe_3 i La_2PtGe_3 , gdyż krystalizują one w innej strukturze niż dominująca w serii struktura heksagonalna $P6/mmm$.



Rys. 51 Zależność objętości komórki elementarnej od promienia jonowego RE dla związków: a) RE_2PdGe_3 , b) RE_2PtGe_3 .

Na podstawie tych wykresów można zauważyć, że objętość komórki elementarnej jest liniowo zależna od promienia jonowego RE. Obserwowane zjawisko jest zgodne z tzw. „kontrakcją lantanowców” polegającą na zmniejszeniu promienia atomowego (jonowego) przy zwiększaniu liczby atomowej. Konsekwencją tego jest zmniejszanie się stałej sieci c przy przechodzeniu od lantanu do lutetu, co jak wspomniano w Rozdziale 3 ma niebagatelny wpływ na strukturę opisywanych związków. Malejąca odległość pomiędzy najbliższymi warstwami RE przekłada się na zwiększenie siły występujących między nimi oddziaływań czego skutkiem może być destabilizacja struktury typu AIB_2 . Przypuszczenie to znajduje potwierdzenie w fakcie, iż nie udało się zsyntezować związków z najdalszymi z lantanowców RE = Er, Tm i Lu. Z powyższej zależności wyłamują się jedynie Yb_2NiGe_3 i Yb_2PdGe_3 , co można wytłumaczyć tym, że Yb w związkach międzymetalicznych występuje najczęściej na +2 stopniu utlenienia, w przeciwieństwie do pozostałych metali ziem rzadkich mających wartościowość +3. O istotności wpływu RE na stabilność struktury typu AIB_2 świadczą również doświadczenia polegające na zmianie ilości moli pierwiastka ziemi rzadkiej lub częściowe zastąpienie go innym lantanowcem. Jako obiekt eksperymentalny obrano nadprzewodnik Y_2PdGe_3 , gdyż jest to jeden z niewielu niemagnetycznych związków z rodziny RE_2TGe_3 , który posiada strukturę heksagonalną $P6/mmm$. Pierwsze doświadczenie, które polegało na syntezie próbek $Y_{2+x}PdGe_3$ gdzie $x = (-0.4; -0.2; 0.2; 0.4)$ wykazało, że nawet stosunkowo niewielkie odchylenia od znamionowej stechiometrii względem ilości lantanowca, uniemożliwiają formowanie się fazy 2:1:3. Jest to niezmiernie ważne w kontekście syntezy przedstawicieli grupy RE_2TGe_3 , gdyż ze względu na lotność RE należy uwzględnić ich naddatek pozwalający na pokrycie strat związanych z parowaniem substratów ze środowiska reakcji. Powyższy eksperyment wykazał, że dobór nadwyżki tych pierwiastków ma kluczowe znaczenie dla powodzenia syntezy, ponieważ zarówno niedobór jak i nadmiar RE prowadzą do niekorzystnych rezultatów.

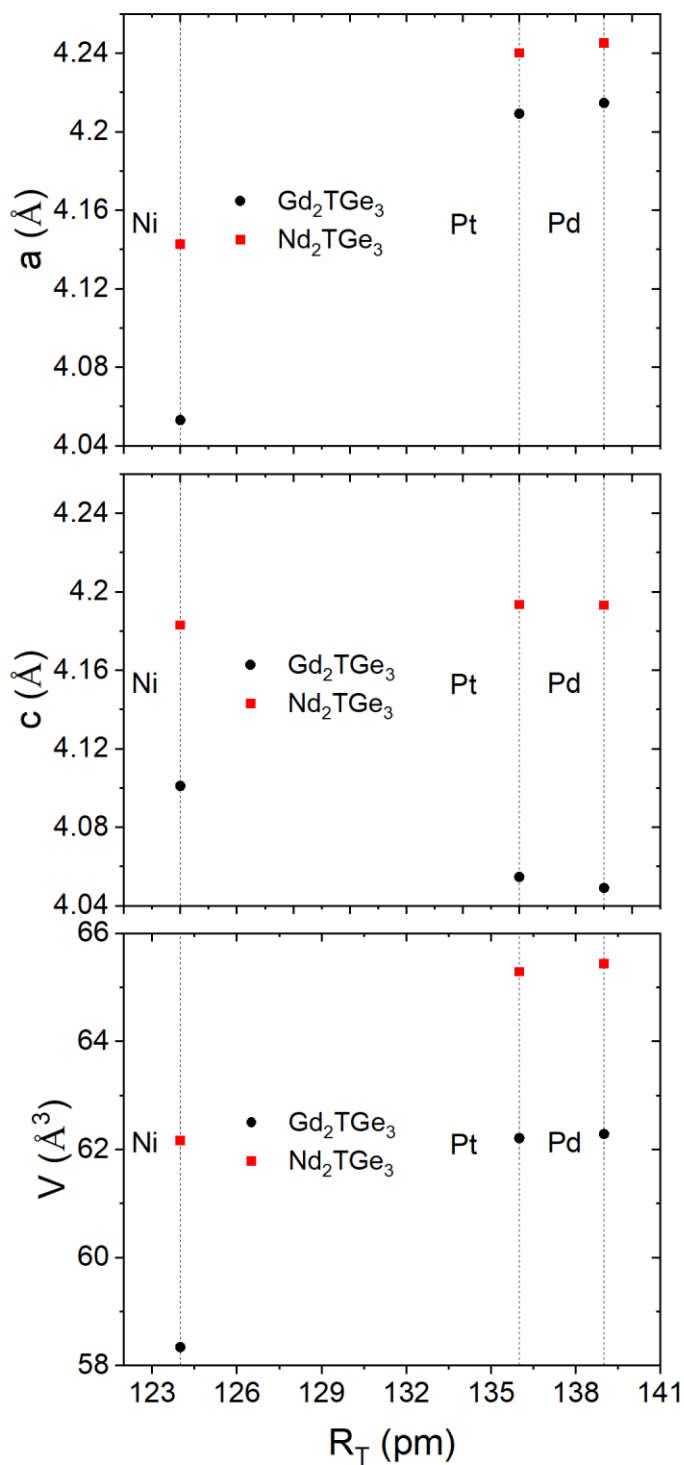


Rys. 52 Dyfraktogram XRD dla związku $Y_2Pd_{1.25}Ge_{2.75}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą Le Baila (niebieska linia).

Drugi eksperyment miał na celu zbadanie wpływu podstawiania itru lantanem na temperaturę krytyczną, jednakże badany materiał okazał się niezwykle wrażliwy na ten proces, co skutkowało rozpadem związku potrójnego i utworzenie mieszaniny faz podwójnych. Godnym odnotowania jest również fakt, iż opisany w artykule [63] stechiometryczny związek Y_2PdGe_3 zanieczyszczony jest pasożytniczą fazą zidentyfikowaną jako YPd_2Ge_2 . Podobnie jak w przypadku analogicznych związków z innymi RE proces wygrzewania nie przekładał się na redukcję zawartości dodatkowej fazy. Jednofazowy materiał udało się uzyskać dla składu $Y_2Pd_{1.25}Ge_{2.75}$, co zostało przedstawione na dyfraktogramie ukazanym na Rys. 52. W celu zbadania ewentualnego wpływu zanieczyszczeń na właściwości fizyczne tego związku przeprowadzono pomiary zależności $\chi(T)$. Uzyskane rezultaty nie odbiegały od danych literaturowych ($T_c \approx 3$ K), co potwierdza brak wpływu dodatkowej fazy na obserwowane w próbce zjawisko nadprzewodnictwa. Wynika to najprawdopodobniej z tego, że dodatkowa faza YPd_2Ge_2 jest nadprzewodnikiem o temperaturze krytycznej znajdującej się poniżej wykorzystanego zakresu pomiarowego systemu PPMS ($T_c = 1.14$ K) [103].

Badania XPS przeprowadzone na próbkach RE_2TGe_3 [101] wykazały, że znajdujące się w pozycji 2d atomy T występują w stanie metalicznym i nie tworzą jonów. Z tego powodu analizując rolę odgrywaną przez te pierwiastki w opisywanych związkach posłużono się promieniami kowalencyjnymi. Na przykładzie Nd_2TGe_3 i Gd_2TGe_3 zaprezentowano wpływ wielkości promienia kowalencyjnego metalu przejściowego (R_T) na stałe sieci. Na Rys. 53 można zaobserwować, że w obu przypadkach wzrost R_T prowadzi do wydłużenia się stałej sieci a. Wartość

stałej sieci c dla serii Nd_2TGe_3 pozostaje niemal niezmienna, podczas gdy dla związków Gd_2TGe_3 obserwowany jest wyraźne skrócenie tego parametru wraz ze wzrostem R_T . Zarówno dla próbek z Gd jak i z Nd widoczny jest wzrost objętości komórki elementarnej na skutek zwiększenia promienia kowalencyjnego R_T .



Rys. 53 Zależność stałych sieci i objętości komórki elementarnej od promienia kowalencyjnego metalu przejściowego dla związków Nd_2TGe_3 i Gd_2TGe_3 , gdzie $T = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$.

Należy zwrócić uwagę, że zależność ta obowiązuje jedynie w przypadku pierwiastków T należących do jednej grupy układu okresowego. Związek międzymetaliczny Gd_2CuGe_3 [104] wyłamuje się z opisanej korelacji, gdyż jego objętość komórki elementarnej jest znacznie mniejsza niż dla związków Gd_2TGe_3 gdzie $T = \{Ni, Pd, Pt\}$. Przyczyny tego zjawiska można się doszukiwać w innej strukturze elektronowej Cu bądź też w fakcie iż miedź ma porównywalny promień jonowy z germanem, co może prowadzić do gęstszego upakowania warstw grafitopodobnych w opisywanej strukturze. Niebagatelne znaczenie metalu przejściowego w kontekście własności strukturalnych jest szczególnie dobrze widoczne w przypadku związków z wczesnymi lantanowcami czego przykładem jest Ce_2TGe_3 . Zamiana palladu na platynę prowadzi w tej sytuacji do zmiany struktury krystalicznej z heksagonalnej na tetragonalną. Z racji izoelektronowości obu pierwiastków przyczyną zaistniałej różnicy należy upatrywać we wpływie rozmiaru poszczególnych pierwiastków na ich geometryczne ułożenie w strukturze.

6. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono grupę materiałów typu szkła spinowego ze szczególnym uwzględnieniem technik pomiarowych stosowanych podczas charakteryzacji tych substancji. Opisano sposoby pozwalające na odróżnienie materiałów szklistych od związków z uporządkowaniem magnetycznym dalekiego zasięgu oraz zaklasyfikowanie ich jako szkieł spinowych bądź też szkieł klastrowych. Opisano również strukturę typu AlB_2 , którą można zilustrować jako naprzemiennie występujące heksagonalne warstwy złożone z atomów glinu i sieć grafitopodobną uformowaną z atomów boru. Jest to jedna z prostszych struktur krystalicznych i cechuje się dużą podatnością na modyfikacje, czego przykładem są związki RE_2TX_3 występujące w dwóch wariantach. Wariant nieuporządkowany, dla którego stosunek stałych sieci $c/a \approx 1$, posiada losowo rozłożone atomy T i X występujące w danej pozycji z prawdopodobieństwem wynoszącym 1:3. Przedstawicielem tej struktury jest nadprzewodnik Y_2PdGe_3 , który stanowił istotny punkt odniesienia w dyskusji o proveniencji nadprzewodnictwa w MgB_2 . Wariant uporządkowany, który jest reprezentowany przez Ca_2PdGe_3 charakteryzuje się obecnością nadstruktury i podwojoną wartością stałej sieci c ($c/a \approx 2$).

Rozdział 5 poświęcono metodom syntezy związków międzymetalicznych oraz opisowi technik badawczych stosowanych podczas doświadczeń wykonanych w ramach niniejszej rozprawy. Poruszane zagadnienie obejmowało syntezę nowych związków z rodziny RE_2TGe_3 , gdzie T to Pd lub Pt, którą przeprowadzono za pomocą topienia w łuku elektrycznym. W tym celu zastosowano zarówno klasyczną metodę opierającą się na stapianiu ze sobą czystych chemicznie pierwiastków jak i sposób polegający na użyciu eutektyki T:Ge pozwalającej na obniżenie temperatury topienia układu. To drugie podejście jest szczególnie istotne w przypadku otrzymywania związków zawierających pierwiastki o dużej lotności takie jak Sm i Yb. Łącznie otrzymano pięć nowych związków RE_2PdGe_3 ($RE = Pr, Sm, Tb, Dy, Ho$) oraz siedem RE_2PtGe_3 ($RE = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho$). Uzyskane materiały zostały scharakteryzowane pod kątem struktury krystalicznej poprzez pomiary proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, które wykazały iż większość z próbek występuje w strukturze heksagonalnej $P6/mmm$. Następnie wykonano badania własności fizycznych, które obejmowały pomiary namagnesowania, oporu elektrycznego i ciepła właściwego. Wyniki tych eksperymentów zebrano w Rozdziale 6. Na ich podstawie można stwierdzić, że większość związków z rodziny RE_2TGe_3 zalicza się do materiałów typu szkła spinowego. Wyjątek stanowią związki z gadolinem, które ze względu na oddziaływanie

elektronów pasma $5d$ wykazują dalekozasięgowe uporządkowanie antyferromagnetyczne. Kolejną konkluzją wyprowadzoną w oparciu o wykonane badania była teza o determinującym wpływie atomów RE na właściwości magnetyczne opisywanych materiałów. Twierdzenie to zostało potwierdzone przez rezultaty pomiarów XPS. Wykazano również, iż atomy T i Ge tworzące warstwy w kształcie plastra miodu mają wpływ na wartość temperatury przemiany fazowej obserwowanej w danym związku, a w skrajnym przypadku mogą doprowadzić do zmiany struktury krystalicznej materiału. Przykładem tego jest związek Ce_2TGe_3 , który z palladem tworzy strukturę heksagonalną, a po zamianie tego pierwiastka na platynę ulega przekształceniu w strukturę tetragonalną.

Opisywana grupa materiałów stanowi stosunkowo słabo poznany obszar, dlatego istnieją możliwości przeprowadzenia kolejnych eksperymentów powiązanych z niniejszą tematyką. Jedną z dostępnych opcji jest synteza związków RE_2TX_3 z metalami przejściowymi z grupy 9 i 11 układu okresowego, czego przykładem jest antyferromagnetyk Gd_2CuGe_3 [104]. Dla uzyskania pełnego obrazu zależności występujących w tych materiałach warto również wykonać dodatkowe pomiary poznanych dotychczas związków, w tym badanie efektu magnetokalorycznego, magnetooporu lub efektu Halla.

Bibliografia

- [1] E. Cordruwisch, D. Kaczorowski, P. Rogl, A. Saccone, and R. Ferro, "Constitution, structural chemistry and magnetism in the ternary system Ce–Ag–Si," *J. Alloys Compd.*, vol. 320, no. 2, pp. 308–319, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01474-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01474-2).
- [2] E. Cordruwisch, P. Rogl, D. Kaczorowski, I. Saccone, and R. Ferro, "Constitution, structural chemistry, and magnetism of the ternary system Ce–Ag–Ge," *J. Phase Equilibria*, vol. 20, no. 407, 1999.
- [3] E. Bauer and S. Bobev, "YbAg_xSi_{2–x} [x = 0.28 (1)] with the tetragonal α-ThSi₂ structure type," *Acta Crystallogr. Sect. E*, vol. 61, Jun. 2005, doi: 10.1107/S1600536805013103.
- [4] T. Kurumaji *et al.*, "Skyrmion lattice with a giant topological Hall effect in a frustrated triangular-lattice magnet," *Science (80-.)*, vol. 365, no. 6456, pp. 914 LP – 918, Aug. 2019, doi: 10.1126/science.aau0968.
- [5] N. Pierunek, Z. Śniadecki, M. Werwiński, B. Wasilewski, V. Franco, and B. Idzikowski, "Normal and inverse magnetocaloric effects in structurally disordered Laves phase Y_{1–x}Gd_xCo₂ (0 ≤ x ≤ 1) compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 702, pp. 258–265, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.181>.
- [6] N. A. Spaldin, *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge university press, 2010.
- [7] K. K. Kolincio, K. Górnicka, M. Winiarski, J. Strychalska-Nowak, and T. Klimczuk, "Field-induced suppression of charge density wave in \mathbf{GdNiC}_2 ," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 19, p. 195149, 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.195149.
- [8] G. Prathiba, I. Kim, S. Shin, J. Strychalska, T. Klimczuk, and T. Park, "Tuning the ferromagnetic phase in the CDW compound SmNiC₂ via chemical alloying," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 26530, May 2016, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/srep26530>.
- [9] A. Yamada *et al.*, "Anomalously Field-Insensitive Correlated Electron Behaviors in SmTa₂Al₂₀," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 82, no. 12, p. 123710, Nov. 2013, doi: 10.7566/JPSJ.82.123710.
- [10] H. S. Nair *et al.*, "Field-Independent Features in the Magnetization and Specific Heat of Sm₃Co₄Ge₁₃," *Crystals*, vol. 9, no. 6, p. 322, Jun. 2019, doi: 10.3390/cryst9060322.

- [11] A. Sakai and S. Nakatsuji, "Strong valence fluctuation effects in $\text{SmTr}_2\text{Al}_2\text{O}$ (Tr=Ti, V, Cr)," *Phys. Rev. B - PHYS REV B*, vol. 84, Nov. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.201106.
- [12] D. Yazici *et al.*, "Investigation of magnetic order in $\text{SmTr}_2\text{Zn}_2\text{O}$ (Tr=Fe,Co,Ru) and $\text{SmTr}_2\text{Cd}_2\text{O}$ (Tr=Ni,Pd) ," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 14, p. 144406, 2014, doi: 10.1103/physrevb.90.144406.
- [13] J. Maiwald, I. I. Mazin, A. Gurevich, and M. Aronson, "Superconductivity in La_2NiIn ," *Phys. Rev. B*, vol. 102, no. 16, p. 165125, 2020, doi: 10.1103/PhysRevB.102.165125.
- [14] O. Prakash, A. Thamizhavel, and S. Ramakrishnan, "Superconductivity in $\text{Lu}_3\text{Os}_4\text{Ge}_{13}$," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 592, p. 12065, Mar. 2015, doi: 10.1088/1742-6596/592/1/012065.
- [15] H. Ninomiya *et al.*, "Superconductivity in a Scandium Borocarbide with a Layered Crystal Structure," *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 22, pp. 15629–15636, Nov. 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b02709.
- [16] J. W. Chen, S. Y. Guan, and C. H. Wang, "Electrical and Magnetic Properties of the Ni based Ternary Compounds R_2NiGe_3 (R = Rare Earth Ions)," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 266, p. 12006, 2011, doi: 10.1088/1742-6596/266/1/012006.
- [17] S. Sarkar and S. C. Peter, "Structural Phase Transitions in a New Compound Eu_2AgGe_3 ," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 17, pp. 9741–9748, Sep. 2013, doi: 10.1021/ic400369a.
- [18] H. Kawamura and T. Taniguchi, "Chapter 1 - Spin Glasses," vol. 24, K. H. J. B. T.-H. of M. M. Buschow, Ed. Elsevier, 2015, pp. 1–137.
- [19] J. A. Mydosh, "Spin glasses: redux: an updated experimental/materials survey," *Reports Prog. Phys.*, vol. 78, no. 5, p. 52501, 2015, doi: 10.1088/0034-4885/78/5/052501.
- [20] B. Skubic, O. E. Peil, J. Hellsvik, P. Nordblad, L. Nordström, and O. Eriksson, "Atomistic spin dynamics of the Cu-Mn spin-glass alloy," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 2, p. 24411, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.024411.
- [21] S. Pakhira, C. Mazumdar, R. Ranganathan, S. Giri, and M. Avdeev, "Large magnetic cooling power involving frustrated antiferromagnetic spin-glass state in R_2NiSi_3 (R=Gd,Er)," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 10, p. 104414, Sep. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.104414.
- [22] K. Synoradzki and T. Toliński, "Effective mass enhancement and spin-glass behaviour in

- CeCu₄MnyAl_{1-y} compounds,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, p. 136003, Mar. 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/13/136003.
- [23] A. P. Ramirez, “Strongly Geometrically Frustrated Magnets,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 453–480, Aug. 1994, doi: 10.1146/annurev.ms.24.080194.002321.
- [24] A. Kundu and S. Zhang, “Temperature dependence of RKKY interaction,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 393, pp. 331–333, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.094>.
- [25] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, “Solvable Model of a Spin-Glass,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, p. 1792+, Dec. 1975, doi: 10.1103/PhysRevLett.35.1792.
- [26] J. W. Cable, S. A. Werner, G. P. Felcher, and N. Wakabayashi, “Neutron-Polarization-Analysis Study of the Spin Structure of Cu-Mn Spin-Glasses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 11, pp. 829–832, 1982, doi: 10.1103/PhysRevLett.49.829.
- [27] R. Swendsen and J.-S. Wang, “Replica Monte Carlo Simulation of Spin-Glasses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, pp. 2607–2609, Dec. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.57.2607.
- [28] A. Dzwonkowski, A. Golijanek-Jędrzejczyk, and L. Rafiński, “Szacowanie niepewności pomiaru temperatury skóry człowieka metoda Monte Carlo,” *Zesz. Nauk. Wydz. Elektrotechniki i Autom. Politech. Gdańskiej*, vol. Nr 34, pp. 21–24, 2013.
- [29] J. Kaliszuk, “Niezmienniczość analizy niezawodności realizowanej hybrydową metodą Monte Carlo,” *Mater. Bud.*, vol. nr 11, pp. 42–43, 2016, doi: 10.15199/33.2016.11.13.
- [30] M. Krzak, “Zastosowanie metody Monte Carlo w procesie decyzyjnym zagospodarowania perspektywicznych rejonów kopalni Rudna,” *Gospod. Surowcami Miner.*, vol. T. 18, z., pp. 175–183, 2002.
- [31] E. Vincent and V. Dupuis, “Spin glasses : experimental signatures and salient outcomes,” Sep. 2017.
- [32] J. Chen, N. S. Chou, N. R. G., and F. Chou, “Crystal structure, electrical, and magnetic properties of the Sm₂Cu_{0.8}Ge₃ compound,” *Intermetallics*, vol. 54, pp. 56–59, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2014.05.009.
- [33] S. Pakhira, C. Mazumdar, R. Ranganathan, and S. Giri, “Chemical disorder driven reentrant spin cluster glass state formation and associated magnetocaloric properties of Nd₂Ni_{0.94}Si_{2.94},” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 10, pp. 7082–7092, 2018, doi:

10.1039/C7CP08574E.

- [34] J. Souletie and J. L. Tholence, "Critical slowing down in spin glasses and other glasses: Fulcher versus power law.," *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, vol. 32, no. 1, pp. 516–519, Jul. 1985, doi: 10.1103/physrevb.32.516.
- [35] A. F. Gubkin, E. A. Sherstobitova, P. B. Terentyev, A. Hoser, and N. V Baranov, "A cluster-glass magnetic state in R5Pd2 (R = Ho, Tb) compounds evidenced by AC-susceptibility and neutron scattering measurements.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 23, p. 236003, Jun. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/23/236003.
- [36] J.-L. Tholence, "Recent experiments about the spin-glass transition," *Phys. B+C*, vol. 126, no. 1, pp. 157–164, 1984, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(84\)90159-1](https://doi.org/10.1016/0378-4363(84)90159-1).
- [37] B. Sahu, R. D. Fobasso, and A. M. Strydom, "Double magnetic phase transitions and magnetotransport anomalies in a new compound Gd2AgSi3," *Intermetallics*, vol. 135, no. April, pp. 1–7, 2021, doi: 10.1016/j.intermet.2021.107214.
- [38] J. A. Mydosh, *Spin glasses: an experimental introduction*. Taylor and Francis, 1993.
- [39] G.-H. Hu, L.-W. Li, and U. Izuru, "Pressure effect on magnetic phase transition and spin-glass-like behavior of GdCo₂B₂," *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 6, p. 067501, Jun. 2016, doi: 10.1088/1674-1056/25/6/067501.
- [40] H. Nair *et al.*, "Memory effect in Dy_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ single crystals," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, p. 346002, Sep. 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/34/346002.
- [41] S. Ghara, B.-G. Jeon, K. Yoo, K. H. Kim, and A. Sundaresan, "Reentrant spin-glass state and magnetodielectric effect in the spiral magnet $\text{BiMnFe}_2\text{O}_6$," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 2, p. 24413, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.024413.
- [42] M. Ulrich, J. Garcia-Otero, J. Rivas, and A. Bunde, "Slow relaxation in ferromagnetic nanoparticles: Indication of spin-glass behavior," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 2, p. 24416, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.024416.
- [43] A. Szewczyk, H. Szymczak, R. Puźniak, and A. Wiśniewski, *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2017.
- [44] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal,

- Volumetric and Morphology Data," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, Dec. 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [45] R.-D. Hoffmann and R. Pöttgen, "AlB₂-related intermetallic compounds – a comprehensive view based on group-subgroup relations," *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 216, no. 3, pp. 127–145, 2001, doi: <https://doi.org/10.1524/zkri.216.3.127.20327>.
- [46] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," *Nature*, vol. 410, no. 6824, pp. 63–64, 2001, doi: 10.1038/35065039.
- [47] "baza materiałowa Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)." <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/en>.
- [48] M. Affronte *et al.*, "New superconducting CaSi₂ phase with T_c up to 14 K under pressure," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 284–288, pp. 1117–1118, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)02462-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)02462-X).
- [49] Y. Nishikubo, K. Kudo, and M. Nohara, "Superconductivity in the Honeycomb-Lattice Pnictide SrPtAs," *J. Phys. Soc. Japan - J PHYS SOC JPN*, vol. 80, May 2011, doi: 10.1143/JPSJ.80.055002.
- [50] T. Klimczuk *et al.*, "Crystal structure and physical properties of new Ca₂TGe₃ (T = Pd and Pt) germanides," *J. Solid State Chem.*, vol. 243, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2016.07.029.
- [51] D. Gnida, M. Szlawska, P. Swatek, and D. Kaczorowski, "Interplay of atomic randomness and Kondo effect in disordered metallic conductor La₂NiSi₃," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 43, p. 435602, 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/43/435602.
- [52] P. Zhi-Yan, C. Chong-De, B. Xiao-Jun, S. Rui-Bo, Z. Jian-Bang, and D. Li-Bing, "Structures and physical properties of R₂TX₃ compounds," *Chinese Phys. B*, vol. 22, p. 56102, May 2013, doi: 10.1088/1674-1056/22/5/056102.
- [53] M. Frontzek *et al.*, "Magnetic properties of Tb₂PdSi₃," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 350, no. 1, Supplement, pp. E187–E189, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.03.050>.
- [54] R. E. Rundle and A. S. Wilson, "The structures of some metal compounds of uranium," *Acta Crystallogr.*, vol. 2, no. 3, pp. 148–150, 1949, doi: 10.1107/S0365110X49000400.

- [55] J. M. Cadogan, D. H. Ryan, R. Rejali, and C. D. Boyer, "The magnetic structure of EuGe_2 ," *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 51–54, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.268>.
- [56] A. M. Mulokozi, "The nature of bonding in the rare earth compounds RX_2 with the AIB2-type or closely related structures I: The compounds RCd_2 with a deformed AIB2 structure and the influence of f bonding," *J. Less Common Met.*, vol. 53, no. 2, pp. 205–210, 1977, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90105-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90105-9).
- [57] P. Villars and K. Cenzual, Eds., "NiIn Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition -- 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_{_}0450621)." Springer-Verlag Berlin Heidelberg {\&} Material Phases Data System (MPDS), Switzerland {\&} National Institute for Materials Science (NIMS), Japan, [Online]. Available: https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0450621.
- [58] P. Villars and K. Cenzual, Eds., "CaIn2 Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition -- 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_{_}1251706)." Springer-Verlag Berlin Heidelberg {\&} Material Phases Data System (MPDS), Switzerland {\&} National Institute for Materials Science (NIMS), Japan, [Online]. Available: https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1251706.
- [59] J. W. Chen, S. Y. Guan, C. H. Wang, and S. P. Ho, "Superconductivity of the Ni-based ternary compounds with AIB2-type structure Y_2NiGe_3 and La_2NiGe_3 ," *Phys. C Supercond.*, vol. 477, pp. 63–65, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2012.02.028>.
- [60] D. Huo, J. Sakurai, T. Kuwai, Y. Isikawa, and Q. Lu, "Electric, magnetic, and thermal properties of Ce_2NiGe_3 : A Kondo lattice compound showing spin glass behavior," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 22, p. 224405, 2001, doi: [10.1103/PhysRevB.64.224405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.224405).
- [61] S. Sarkar, D. Kalsi, S. Rayaprol, and S. Peter, "Structural and Magnetic Properties of Nd_2NiGe_3 ," *J. Alloys Compd.*, vol. 632, May 2015, doi: [10.1016/j.jallcom.2015.01.150](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.150).
- [62] V. Contardi, R. Ferro, R. Marazza, and D. Rossi, "RGe $_2$ -yNiy phases with the AIB2-type structure," *J. Less Common Met.*, vol. 51, no. 2, pp. 277–281, 1977, doi:

[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90089-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90089-3).

- [63] S. Majumdar and E. V Sampathkumaran, "Observation of enhanced magnetic transition temperature in Nd₂PdGe₃ and superconductivity in Y₂PdGe₃," *Phys. Rev. B*, vol. 63, May 2001.
- [64] H. Kito, Y. Takano, and K. Togano, "Superconductivity in ternary germanide Y(Pt_{0.5}Ge_{1.5}) with the AlB₂-type structure," *Phys. C Supercond.*, vol. 377, pp. 185–189, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0921-4534(02)01331-X.
- [65] K. K. Iyer and E. V Sampathkumaran, "Superconducting behavior of the solid solution, Y₂Pd_{1-x}Pt_xGe₃," *Phys. C Supercond.*, vol. 466, no. 1, pp. 51–55, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.05.049>.
- [66] S. Takano, Y. Iriyama, Y. Kimishima, and M. Uehara, "Chemical substitution effects of Si and C on AlB₂-type superconductor Y₂PdGe₃," *Phys. C Supercond.*, vol. 383, no. 4, pp. 295–298, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(02\)02066-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)02066-X).
- [67] A. Ghosh, H. Nakamura, M. Tokunaga, and T. Tamegai, "Superconductivity in Y₂PdGe₃-xSix: Interplay between Debye temperature and coupling constant," *Phys. C-superconductivity Its Appl. - Phys. C*, vol. 388, pp. 567–568, May 2003, doi: 10.1016/S0921-4534(02)02743-0.
- [68] R. Baumbach *et al.*, "Complex magnetism and strong electronic correlations in Ce₂PdGe₃," *Phys. Rev. B*, vol. 91, Aug. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.91.035102.
- [69] C. Zheng and R. Hoffmann, "Conjugation in the 3-connected net: the aluminum diboride and thorium disilicide structures and their transition-metal derivatives," *Inorg. Chem.*, vol. 28, no. 6, pp. 1074–1080, Mar. 1989, doi: 10.1021/ic00305a015.
- [70] S. Peter, S. Sarkar, S. Roy, and D. Kalsi, "Ce₂PtGe₃: A New Ordered Orthorhombic Superstructure in the AlB₂ Family with Spin Glass Behavior," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 4, Oct. 2017, doi: 10.1039/C7QI00416H.
- [71] S. Majumdar, M. M. Kumar, and E. V Sampathkumaran, "Magnetic behavior of a new compound, Gd₂PdGe₃," *J. Alloys Compd.*, vol. 288, no. 1, pp. 61–64, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00119-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00119-X).
- [72] H. Okamoto, M. E. Schlesinger, and E. M. Mueller, Eds., "Ge (Germanium) Binary Alloy Phase Diagrams," *Alloy Phase Diagrams*, vol. 3. ASM International, p. 0, Apr. 27, 2016, doi:

10.31399/asm.hb.v03.a0006165.

- [73] “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press LLC: Boca Raton. 2003. 2616 pp. \$139.95. ISBN 0-8493-0484-9,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 5, p. 1586, Feb. 2004, doi: 10.1021/ja0336372.
- [74] R. Merkle and J. Maier, “On the Tammann–Rule,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 631, no. 6–7, pp. 1163–1166, May 2005, doi: <https://doi.org/10.1002/zaac.200400540>.
- [75] R. Uecker, “The historical development of the Czochralski method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 401, pp. 7–24, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.11.095>.
- [76] P. E. Tomaszewski, “Jan Czochralski—father of the Czochralski method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 236, no. 1, pp. 1–4, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02195-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02195-9).
- [77] M. Jin *et al.*, “Single crystal growth of Sn_{0.97}Ag_{0.03}Se by a novel horizontal Bridgman method and its thermoelectric properties,” *J. Cryst. Growth*, vol. 460, pp. 112–116, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2016.12.087>.
- [78] T. P. Lyubimova, A. Croell, P. Dold, O. A. Khlybov, and I. S. Fayzrakhmanova, “Time-dependent magnetic field influence on GaAs crystal growth by vertical Bridgman method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 266, no. 1, pp. 404–410, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.02.071>.
- [79] P. C. Canfield and Z. Fisk, “Growth of single crystals from metallic fluxes,” *Philos. Mag. B*, vol. 65, no. 6, pp. 1117–1123, Jun. 1992, doi: 10.1080/13642819208215073.
- [80] F. Ronning, T. Klimczuk, E. D. Bauer, H. Volz, and J. D. Thompson, “Synthesis and properties of CaFe₂As₂ single crystals,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 32, p. 322201, 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/32/322201.
- [81] M. J. Winiarski and T. Klimczuk, “Crystal structure and low-energy Einstein mode in ErV₂Al₂₀ intermetallic cage compound,” *J. Solid State Chem.*, vol. 245, pp. 10–16, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.09.029>.
- [82] L. Litzbarski, *Wytwarzanie polikrystalicznych prętów związków międzymetalicznych*. 2017.
- [83] Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, and M. Surowiec, *Krystalografia*. 2007.
- [84] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, W. Komar, and M. Bożek Rafałand Łukaszewski, *Podstawy*

fizyki. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014.

- [85] V. K. Peterson, "Lattice parameter measurement using Le Bail versus structural (Rietveld) refinement: A caution for complex, low symmetry systems," *Powder Diffr.*, vol. 20, no. 1, pp. 14–17, 2005, doi: DOI: 10.1154/1.1810156.
- [86] J. Rodriguez-Carvajal and T. Roisnel, *Line Broadening Analysis Using FullProf*: Determination of Microstructural Properties*, vol. 443. 2004.
- [87] J. Rodriguez-Carvajal, "Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 192, pp. 55–69, Oct. 1993, doi: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [88] K. Gumiński, *Termodynamika*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1972.
- [89] H. C. O. U. Manual, "Physical Property Measurement System."
- [90] S. Pakhira, C. Mazumdar, and R. Ranganathan, "Low-field induced large magnetocaloric effect in $\text{Tm}_2\text{Ni}_0.93\text{Si}_2.93$: Influence of short-range magnetic correlation," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, Oct. 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa9736.
- [91] A. M. Lejus, J. C. Bernier, and R. Collongues, "Preparation and properties of Eu_2O_3 single crystals," in *Preparation and properties of Eu_2O_3 single crystals Transl. into ENGLISH from Rev. Int. des Hautes Temp. Refract*, 1977, vol. 13, pp. 25–29.
- [92] J. Rodríguez-Carvajal and T. Roisnel, "Line Broadening Analysis Using FullProf*: Determination of Microstructural Properties," *Mater. Sci. Forum*, vol. 443–444, pp. 123–126, 2004, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.443-444.123.
- [93] S. A.M., "Structure determination of the new rare-earth compound Ce_2PdGe_3 : research in action," *S. Afr. J. Sci.*, vol. 99, no. 9, pp. 419–421, Sep. 2003, doi: 10.10520/EJC97696.
- [94] J. Jensen and A. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*. 1991.
- [95] J. Kim, N. Sung, B. Kang, moon seok Kim, B. Cho, and J.-S. Rhyee, "Magnetic anisotropy and magnon gap state of SmB_4 single crystal," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, pp. 09E111-09E111, Jun. 2010, doi: 10.1063/1.3365061.
- [96] S. Arajs, "Paramagnetic Behavior of Polycrystalline Samarium from 300K to 1400K ," *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 3, pp. 756–759, 1960, doi: 10.1103/PhysRev.120.756.

- [97] W. M. Farmer, S. F. Skinner, and L. W. Ter Haar, "Heat capacity of the highly frustrated triangulated Kagome lattice $\text{Cu}_9\text{Cl}_2(\text{cpa})_6$," *AIP Adv.*, vol. 8, no. 10, pp. 4–9, 2018, doi: 10.1063/1.5042777.
- [98] B. Koteswararao *et al.*, "Magnetic properties and heat capacity of the three-dimensional frustrated $S=12$ antiferromagnet $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 3, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.035141.
- [99] O. V Yakubovich *et al.*, "An Orthorhombic Modification of KCoPO_4 Stabilized under Hydrothermal Conditions: Crystal Chemistry and Magnetic Behavior," *Inorg. Chem.*, vol. 60, no. 13, pp. 9461–9470, Jul. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c00580.
- [100] S. Pakhira, C. Mazumdar, A. Basu, R. Ranganathan, R. N. Bhowmik, and B. Satpati, "Unusual bidirectional frequency dependence of dynamical susceptibility in hexagonal intermetallic $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.95}\text{Si}_{2.95}$," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 14870, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-32740-4.
- [101] L. S. Litzbarski *et al.*, "Intermetallic disordered magnet $\text{Gd}_2\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}_{2.9}$ and its relation to other AlB_2 -type compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 105, no. 5, p. 54427, 2022, doi: 10.1103/PhysRevB.105.054427.
- [102] L. Petit *et al.*, "Magnetic properties of Gd intermetallics," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 448, pp. 9–12, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.005>.
- [103] G. Chajewski, P. Wiśniewski, A. Hackemer, A. P. Pikul, and D. Kaczorowski, "Superconductivity in single crystalline YPd_2Ge_2 ," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 536, pp. 761–766, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.076>.
- [104] S. Majumdar and E. V Sampathkumaran, "Magnetic behavior of Gd_2CuGe_3 : Electrical resistance minimum above the Néel temperature," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, pp. 43–45, Jan. 2000.

Spis rysunków

- Rys.1** Hipotetyczne związki z rodziny RE_2TGe_3 . Kolorem niebieskim oznaczono związki, które mogą przejawiać uporządkowanie magnetyczne, a kolorem czerwonym potencjalne nadprzewodniki.....3
- Rys.2** Dwuwymiarowy model sieci szkła spinowego (a) i szkła klastrowego (b). Strzałki obrazują kierunek poszczególnych spinów w układzie.6
- Rys. 3** Oddziaływania RKKY jako funkcja odległości dla różnych temperatur
- Rys. 4** Wykres zależności $\chi(T)$ dla próbki Sm_2AuGe_3 zmierzony dla temperatur z zakresu 2 - 300 K.10
- Rys. 5** Różnica pomiędzy krzywymi $\chi_{ZFC}(T)$ i $\chi_{FC}(T)$ dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego dla próbki Sm_2AuGe_311
- Rys. 6** Temperaturowa zależność rzeczywistej części $\chi'_{ac}(T)$ dla próbki Sm_2AuGe_312
- Rys. 7** Wykres $\ln(\tau)$ vs. $\ln(t)$ dla próbki Sm_2AuGe_3 . Czerwona linia reprezentuje dopasowanie prawa wykładniczego 13
- Rys. 8** Wykres temperatury zamarzania (T_f) w funkcji $1/\ln(\tau_{0v})$ wraz z dopasowaniem prawa Vogel-Fulchera (czerwona linia) dla próbki Sm_2AuGe_314
- Rys. 9** Wykres $C_p/T(T)$ dla szkła klastrowego Sm_2AuGe_3 i antyferromagnetyka Gd_2PdSi_3 (wykres opracowany na podstawie danych z publikacji [37]). Strzałka oznacza temperaturę przemiany fazowej określoną na podstawie pomiarów magnetycznych.....15
- Rys. 10** Wykres $M(\text{time})$ dla próbki Sm_2AuGe_3 zmierzony w trybie ZFC i FC w temperaturze 10 K. W obu przypadkach wartość zewnętrznego pola magnetycznego wynosiła $\mu_0H = 0.01$ T.....15
- Rys. 11** Wykres lepkości magnetycznej S w funkcji czasu dla szkła klastrowego Sm_2AuGe_3 zmierzony w $T = 10$ K dla różnych wartości czasu oczekiwania.....16
- Rys. 12** a) Efekt pamięci magnetycznej w próbce Sm_2AuGe_3 zmierzony w trybie FC dla zewnętrznego pola 0.01 T b) schemat trybu pomiarowego FC..... 19
- Rys. 13** Wykres temperaturowej zależności oporu elektrycznego dla Sm_2PdGe_3 . Wstawka prezentuje powiększenie wykresu w rejonie niskich temperatur.....19
- Rys. 14** Struktura krystaliczna AlB_2 . Małe kulki oznaczają atomy boru, a duże glinu.....21
- Rys. 15** Struktura krystaliczna $SrPtAs$. Duże kulki oznaczają atomy Sr, a małe zielone i białe odpowiednio As i Pt...22
- Rys. 16** Struktura krystaliczna związków RE_2TGe_3 : (a) Ca_2PdGe_3 (wariant uporządkowany) - duże kulki oznaczają atomy Ca, a małe niebieskie i zielone odpowiednio Pd i Ge; (b) Y_2PdGe_3 (wariant nieuporządkowany) - duże kulki reprezentują atomy Y, a małe Pd i Ge, które występują z prawdopodobieństwem 1:3.....23

Rys. 17 Struktura krystaliczna UHg_2 (a,c) - zielone kulki oznaczają atomy U, a srebrne Hg. Odległość między płaszczyznami jest mniejsza w porównaniu ze strukturą AlB_2 (b).....	24
Rys. 18 Struktura krystaliczna EuGe_2 (a,b) - duże kulki reprezentują atomy Eu, a małe Ge; (c,d) CeCd_2 - żółte kulki przedstawiają atomy Ce, a fioletowe Cd.....	25
Rys. 19 Struktura krystaliczna Ni_2In - fioletowe kulki oznaczają atomy In, a srebrne Ni.....	25
Rys. 20 Struktura krystaliczna trójskładnikowych związków wywodzących się od AlB_2 (a,b): (c,e) U_2RhSi_3 - szare kulki oznaczają atomy U; (d,f) Er_2RhSi_3 - duże kulki reprezentują atomy Er. W obu przypadkach małe niebieskie kulki przedstawiają Si, a srebrne Rh. We wszystkich trzech przypadkach krawędzie komórki elementarnej zostały zaznaczone linią ciągłą.....	26
Rys. 21 Znane związki potrójne o stechiometrii R_2TGe_3 . Kolor niebieski oznacza nadprzewodnik, czerwony – antyferromagnetyk, zielony – ferromagnetyk, a szary – związek niemagnetyczny. Kolorem żółtym zaznaczono związki o niezbadanych dotąd właściwościach fizycznych. Pogrubioną linią oznaczono związki o strukturze innej niż $\text{P6}/\text{mmm}$	27
Rys. 22 Zależność objętości komórki elementarnej od wielkości promienia jonowego lantanowca dla znanych związków RE_2NiGe_3 o strukturze $\text{P6}/\text{mmm}$	28
Rys. 23 Piec łukowy MAM-1 firmy GmbH Edmund Buhler.....	31
Rys. 24 Diagram fazowy Ge – Pt [72]. Czerwona strzałka oznacza eutektykę wykorzystaną do syntezy dwuetapowej opisanej w tekście.....	32
Rys. 25 Piec indukcyjny firmy EnergoEl.....	29
Rys. 26 Schemat przedstawiający ampulę do hodowli monokryształów metodą topnikową.....	37
Rys. 27 Geometria dyfrakcji promieni X na jednowymiarowej sieci atomowej.....	39
Rys. 28 Poglądowe przedstawienie oddziaływania promieniowania X z równoległymi płaszczyznami kryształu...	40
Rys. 29 Urządzenie pomiarowe PPMS EverCool II firmy Quantum Design.....	42
Rys. 30 Sposób mocowania próbki podczas pomiarów ciepła właściwego.....	44
Rys. 31 Dyfraktogramy XRD dla próbek Tb_2PdGe_3 i $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1,25}\text{Ge}_{2,75}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą Rietvelda (niebieska linia). Czerwone kółka oznaczają dane pomiarowe, czarna linia reprezentuje krzywą różnicową, a czarne znaczniki odpowiadają refleksom pozycji braggowskich dla zastosowanego modelu.....	48
Rys. 32 Dyfraktogramy XRD dla próbek Tb_2PdGe_3 i $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1+x}\text{Ge}_{3-x}$ $x = (0 - 0.35)$	49
Rys. 33 Dyfraktogramy XRD dla próbek $\text{Pr}_2\text{Pd}_{1,15}\text{Ge}_{2,85}$, Sm_2PdGe_3 , $\text{Dy}_2\text{Pd}_{1,25}\text{Ge}_{2,75}$ i $\text{Ho}_2\text{Pd}_{1,3}\text{Ge}_{2,7}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą Le Baila (niebieska linia).....	50
Rys. 34 Dyfraktogramy XRD dla próbek $\text{Ce}_2\text{Pt}_{0,9}\text{Ge}_{3,2}$, Nd_2PtGe_3 , $\text{Pr}_2\text{Pt}_{1,1}\text{Ge}_{2,9}$ i $\text{Gd}_2\text{Pt}_{1,1}\text{Ge}_{2,9}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą Le Baila (niebieska linia).	50
Rys. 35 Dyfraktogramy XRD dla próbek $\text{Tb}_2\text{Pt}_{1,2}\text{Ge}_{2,8}$, $\text{Dy}_2\text{Pt}_{1,15}\text{Ge}_{2,85}$ i $\text{Ho}_2\text{Pt}_{1,1}\text{Ge}_{2,9}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą Le Baila (niebieska linia).	51

Rys. 36 Dyfraktogramy XRD dla próbek Ce_2PdGe_3 wygrzewanych w $T = 1273 \text{ K}$ przez 15, 30, 45 i 60 godzin.....	52
Rys. 37 Zależność stałych sieci a i c od koncentracji Pd w $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1+x}\text{Ge}_{3-x}$	53
Rys. 38 Wykres zależności podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla związków RE_2PdGe_3 Wstawki przedstawiają wykres $1/\chi$ w funkcji temperatury.....	55
Rys. 39 Wykres zależności podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla związków RE_2PtGe_3 Wstawki przedstawiają wykres $1/\chi$ w funkcji temperatury.....	56
Rys. 40 Temperaturowa zależność podatności magnetycznej ZFC i FC zmierzona w różnych polach magnetycznych dla związków RE_2PdGe_3	58
Rys. 41 Temperaturowa zależność podatności magnetycznej ZFC i FC zmierzona w różnych polach magnetycznych dla związków RE_2PtGe_3	59
Rys. 42 Wykresy izotermicznego namagnesowania w funkcji pola dla związków RE_2PdGe_3	60
Rys. 43 Wykresy izotermicznego namagnesowania w funkcji pola dla związków RE_2PtGe_3	61
Rys. 44 Temperaturowa zależność $\chi'(T)$ dla związków RE_2PdGe_3 Wstawka (I) ukazuje wykres $\ln(\tau)$ vs $\ln(t)$ wraz z dopasowaniem prawa wykładniczego, a wstawka (II) zależność T_f od $1/\ln(\tau_0\nu)$ z linią symbolizującą dopasowanie prawa Vogel – Fulcher’a.....	62
Rys. 45 Temperaturowa zależność $\chi'(T)$ dla związków RE_2PtGe_3 Wstawka (I) ukazuje wykres $\ln(\tau)$ vs $\ln(t)$ wraz z dopasowaniem prawa wykładniczego, a wstawka (II) zależność T_f od $1/\ln(\tau_0\nu)$ z linią symbolizującą dopasowanie prawa Vogel – Fulcher’a.....	62
Rys. 46 Czasowa zależność namagnesowania resztkowego dla związków RE_2PdGe_3	63
Rys. 47 Czasowa zależność namagnesowania resztkowego dla związków RE_2PtGe_3	64
Rys. 48 Wykresy $C_p(T)$ dla związków RE_2PdGe_3 . Wstawki przedstawiają zależność C_p/T od temperatury	65
Rys. 49 Wykresy $C_p(T)$ dla związków RE_2PtGe_3 . Wstawki przedstawiają zależność C_p/T od temperatury	66
Rys. 50 Temperaturowa zależność oporu elektrycznego dla związków $\text{Tb}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.75}$, Sm_2PdGe_3 i Nd_2PtGe_3	67
Rys. 51 Zależność objętości komórki elementarnej od promienia jonowego RE dla związków RE_2TGe_3	69
Rys. 52 Dyfraktogram XRD dla związku $\text{Y}_2\text{Pd}_{1.25}\text{Ge}_{2.75}$ wraz z dopasowaniem wykonanym metodą Le Baila (niebieska linia).....	71
Rys. 53 Zależność stałych sieci i objętości komórki elementarnej od promienia kowalencyjnego metalu przejściowego dla związków Nd_2TGe_3 i Gd_2TGe_3 , gdzie $T = \text{Ni, Pd, Pt}$	72

Spis Tabel

Tabela 1. Zestawienie prężności par dla wybranych pierwiastków opracowane na podstawie [73].....	34
Tabela 2. Nowe związki z rodziny RE_2TGe_3 wraz z informacjami o strukturze krystalicznej. Wartości stałych sieci określono dla próbek o składzie pozwalającym na uzyskanie jednofazowego materiału.....	54
Tabela 3. Wybrane parametry fizyczne dla związków RE_2PdGe_3 i RE_2PtGe_3	67