

Magnetische Anisotropie und  
Quantenphasenübergang in  
 $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
von der Fakultät für Physik des  
Karlsruher Institut für Technologie  
Karlsruhe

genehmigte  
DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Wolfram Kittler  
aus Tuttlingen

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2014  
Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen  
Korreferent: Prof. Dr. E. Dormann



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Kondo-Effekt, RKKY-Wechselwirkung . . . . .	5
2.2	Phasenübergänge und kritisches Verhalten . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Probenpräparation und Charakterisierung</b>	<b>9</b>
3.1	Polykristall-Herstellung . . . . .	9
3.2	Einkristall-Herstellung . . . . .	9
3.3	Gitterparameter . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Experimentelle Details</b>	<b>19</b>
4.1	Magnetisierung . . . . .	19
4.2	Neutronenstreuung . . . . .	20
4.3	Spezifische Wärme und elektrischer Widerstand . . . . .	21
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>23</b>
5.1	CeTiGe <sub>3</sub> . . . . .	23
5.1.1	Magnetisierung . . . . .	23
5.1.2	Elastische Neutronenstreuung . . . . .	26
5.1.3	Spezifische Wärme . . . . .	27
5.1.4	Elektrischer Widerstand . . . . .	30
5.1.5	Diskussion . . . . .	32
5.2	CeVGe <sub>3</sub> . . . . .	34
5.2.1	Magnetisierung . . . . .	34
5.2.2	Spezifische Wärme und elektrischer Widerstand . . . . .	34
5.2.3	Diskussion . . . . .	37
5.3	Kristallfeld-Analyse der Suszeptibilität von . . . . .	39
5.4	CeTi <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> Ge <sub>3</sub> . . . . .	42
5.4.1	Magnetisierung . . . . .	42
5.4.2	Spezifische Wärme . . . . .	46

5.4.3	Elektrischer Widerstand . . . . .	54
5.4.4	Diskussion . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>59</b>
<b>A</b>	<b>Temperatur-Zucht-Profile</b>	<b>61</b>
<b>B</b>	<b>Kristallfeld-Formel</b>	<b>65</b>
	Literaturverzeichnis	67
	Danksagung	71

# Kapitel 1

## Einleitung

Der Magnetismus spielt in unserer Welt eine bedeutende Rolle, ob wie schon seit etwa dem 11. Jahrhundert v. Chr. als Kompass, seit Mitte des 19. Jahrhunderts bei der Erzeugung elektrischen Stromes oder ab Mitte des 20. Jahrhunderts bei der Datenspeicherung.

Magnetische Momente im Festkörper werden durch (fast) lokalisierte Elektronen aus inneren nicht abgeschlossenen Schalen hervorgerufen, wobei die Elektronen durch verschiedene Formen der Wechselwirkung untereinander geordnete Zustände einnehmen können. Besonders interessant sind Materialien in denen die Elektronen in der Grenze zwischen lokalisiertem und delokalisiertem Verhalten stehen, wie beispielsweise Übergangsmetalle, Kuprat-supraleiter und sogenannte Schwerfermionen-Systeme. Diese unterschiedlichen Materialklassen haben gemeinsam, dass sie in der Nähe zu magnetischer Ordnung sind. Magnetische Legierungen der Lanthaniden die  $4f$ -Elektronen enthalten, die unterschiedlichen Korrelationen dieser  $4f$ -Elektronen mit Leitungselektronen und die sich daraus ergebenden Eigenschaften, Phasen und Phasenübergänge sind dabei von besonderem Interesse.

Ein wichtiger Forschungsgegenstand weltweit sind sogenannte Quantenphasenübergänge. Hier werden Phasenübergänge untersucht, die in einem Bereich stattfinden, in dem thermische Fluktuationen eine untergeordnete Rolle spielen bzw. ausgefroren sind und Quantenfluktuationen das kritische Verhalten bestimmen. Ziel ist es, Systeme zu finden und zu charakterisieren, bei denen sich ein Phasenübergang zweiter Ordnung durch einen nicht-thermischen Kontrollparameter, wie zum Beispiel Druck, chemische Zusammensetzung oder äußeres Magnetfeld, zu  $T = 0$  verschieben lässt. Ein Quantenphasenübergang bei  $T = 0$  wird als quantenkritischer Punkt (QKP) bezeichnet. In  $4f$ -Elektronensystemen wird ein Quantenphasenübergang durch die Konkurrenz von Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung beschrieben.

Die Konkurrenz von Kondo- und RKKY-Wechselwirkung wurde von Doniach [1] analysiert. Er zeigte für eine eindimensionale Spin-1/2-Kette, dass in Abhängigkeit von der Austausch-Kopplungs-Konstante  $J$  zwischen  $4f$ -Elektronen und Leitungselektronen, für große  $J$  der Kondo-Effekt und für kleine  $J$  die RKKY-Wechselwirkung dominiert. Somit kann als Funktion von  $J$  ein kontinuierlicher Phasenübergang zwischen langreichweitiger magnetischer Ordnung und paramagnetischem Grundzustand bei  $T = 0$  stattfinden und einen QKP bilden. Die magnetische Ordnung, die durch die RKKY-Wechselwirkung getrieben wird, sollte aufgrund der mit der Größe  $2k_F r$  oszillierenden RKKY-Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Momenten im Abstand  $r$  in einem Metall mit Fermiwellenzahl  $k_F$  in einem etwa gleichem Zahlenverhältnis von Systemen mit antiferromagnetischer und ferromagnetischer Ordnung stehen. Bisher sind allerdings bei weitem überwiegend antiferromagnetische QKP bekannt, weshalb das ferromagnetische System  $\text{CeTiGe}_3$  ein spannendes Ausgangssystem ist. Die Problematik bei ferromagnetischen QKP ist, dass bei Unterdrücken der Ordnung durch den nicht-thermischen Kontrollparameter bei tiefen  $T$  ein trikritischer Punkt auftreten kann. Dann wird der Übergang darunter erster Ordnung, wobei ein fluktuationsgetriebener QKP für einen kontinuierlichen Übergang mindestens zweiter Ordnung ohne angelegtes Magnetfeld nicht möglich ist [2]. Das Auftreten eines reinen ferromagnetischen QKP wird nur durch die Verwendung eines äußeren magnetischen Feldes als weiterem Kontrollparameter möglich, das zu einem quantenkritischen Endpunkt bei  $T = 0$  führt. Eine Möglichkeit der Existenz eines ferromagnetischen QKP auch ohne zusätzlichen Kontrollparameter wurde von Yamamoto und Si [3] gezeigt. Sie führen aus, dass es im ferromagnetischen Kondo-Gitter einen Parameterbereich gibt, in dem die Kondo-Abschirmung zerstört wird und ein kleines Fermi-Volumen (ohne Beitrag der  $4f$ -Elektronen) entsteht und ferromagnetische Ordnung ausbildet. Eine weitere Alternative wird von Krüger et al. [4] diskutiert. Ausgehend von der Kopplung des magnetischen Ordnungsparameters an schwache elektrische Teilchen-Loch-Fluktuationen bekommen diese eine richtungsabhängige nichtanalytische freie Energie, die in Konkurrenz zur Molekularfeldanisotropie steht, was zum Wechsel der Richtung der Momente in die harte Achse führt. Für hinreichend hohe Hubbard-Abstoßung ist in diesem Szenario wiederum ein Fall vorhanden, in dem ein kontinuierlicher Übergang von Para- zu Ferromagnet bei  $T = 0$  möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit habe ich ausgehend von der Verbindung  $\text{CeTiGe}_3$  die Substitutionsreihe  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  untersucht. Ebenso habe ich einige Messungen an  $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{TiGe}_3$  durchgeführt. Hierbei wurden sowohl Polykristalle als auch Einkristalle hergestellt. Bei  $\text{CeTiGe}_3$  handelt es sich um

---

einen stark anisotropen Ferromagneten mit  $T_C = 14.3$  K. Wird ein Teil des Ti durch V ersetzt, fällt  $T_C$ . Damit ist  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  ein möglicher Kandidat für einen ferromagnetischen QKP. Für den gesamten Bereich  $0 \leq x \leq 1$  weist das System die gleiche hexagonale Kristallstruktur (Perovskit  $P6_3/mmc$ ) auf [5]. Diese Symmetrie bleibt auch bei Substitution von Ce durch La erhalten, dabei sitzen sowohl Ce als auch La in einer dreizähligen symmetrischen Umgebung.





# Kapitel 2

## Grundlagen

Die in den Lanthaniden vorhandenen teilweise besetzten  $4f$ -Orbitale sind aufgrund geringerer räumlicher Ausdehnung und höherer Kernnähe als die äußeren  $6s$ - bzw.  $5d$ -Orbitalen, durch diese äußeren Orbitale abgeschirmt. Wechselwirken die  $4f$ -Elektronen mit Leitungselektronen, kann es zu einer Vielzahl unterschiedlicher Phänomene kommen. Die für diese Arbeit wichtigen Aspekte sind im folgenden beschrieben. Dabei gehe ich besonders auf die Wechselwirkung des  $4f$ -Elektrons von Ce mit den Leitungselektronen des Kristalls ein.

### 2.1 Kondo-Effekt, RKKY-Wechselwirkung

Der Kondo-Effekt [6, 7] beschreibt, wie das magnetische Moment eines lokalisierten Elektrons durch delokalisierte Elektronen, also die Elektronen im Leitungsband, abgeschirmt wird, bzw. wie die Elektronen aus dem Leitungsband an den lokalisierten Elektronen streuen. In frühen Experimenten wies der temperaturabhängige Widerstand von Gold, gemessen an mit einigen ppm Eisen dotierten Proben, ein Minimum auf, das damals nicht erklärbar war. Der Kondo-Effekt beschreibt, dass Leitungselektronen an dem lokalisierten Elektron gestreut werden, dabei ändern beide Elektronen ihren Spin. Bei tieferen Temperaturen  $T$  tritt bei der Streuung ein doppelter Spin-flip auf, was zu einer Energieabsenkung führt. Dieser Prozess kann nur für diejenigen Leitungselektronen auftreten, die einen zu dem lokalisierten Elektron antiparallelen Spin haben. Aufgrund des Pauli-Prinzips sammeln sich Leitungselektronen mit antiparallem Spin um das lokalisierte Elektron an, und es bildet sich eine Abschirmwolke. Zu tieferen  $T$  vergrößert sich die Wolke, und der Widerstand steigt an. Sind die lokalisierten Momente hinreichend dicht beieinander und periodisch angeordnet, überlappen die Wolken bei hinreichend

kleinem  $T$  und es bildet sich ein Kondo-Gitter. Dabei kommt es zu kohärenter Streuung der Leitungselektronen, so dass der Widerstand nicht wie beim Kondo-Effekt an einer isolierten magnetischen Störstelle weiter steigt, sondern unterhalb einer Kohärenztemperatur wieder abnimmt. So entsteht ein schmales Band der Energiebreite  $k_B T_K$  ( $T_K$  Kondotemperatur) im Bereich der Fermi-Energie. Die erhöhte Zustandsdichte an der Fermikante lässt sich als Bildung von Quasiteilchen mit stark erhöhter effektiver Masse, sogenannten schwerer Fermionen, interpretieren.

Mit der Kondo-Abschirmung konkurriert die von Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida (RKKY) beschriebene Wechselwirkung [8, 9, 10]. Sie beschreibt, dass die durch den Kondo-Effekt vermittelte Spinpolarisation der Leitungselektronen die Spinausrichtung umliegender lokalisierter Momente beeinflusst, abhängig vom Abstand der lokalisierten Momente zueinander. Somit kommt es zu einer oszillierenden Spinorientierung zwischen lokalisierten Momenten, mit abstandsabhängiger entweder paralleler oder antiparalleler Ausrichtung der Momente relativ zueinander. Sind die lokalisierten Elektronen periodisch angeordnet, kann langreichweitige magnetische Ordnung entstehen, die entweder antiferromagnetisch oder ferromagnetisch ist.

## 2.2 Phasenübergänge und kritisches Verhalten

Die Konkurrenz zwischen Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung wurde von Doniach [1] für antiferromagnetischen Austausch der lokalisierten Elektronen mit den Leitungselektronen für eine Spin-1/2-Kette untersucht. Er betrachtet die Abhängigkeit der beiden Effekte von der Austauschkonstante  $J$  zwischen lokalisierten Momenten und Leitungselektronen. Die Abhängigkeit der RKKY-Wechselwirkung ist  $\propto J^2$  und für den Kondo-Effekt  $\propto \exp(1/J \cdot N(E_F))$ , wobei  $N(E_f)$  die Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermikante  $E_F$  ist. Somit ergibt sich die in Abbildung 2.1 gezeigte Abhängigkeit der charakteristischen Energien  $T_{RKKY}$  und  $T_{Kondo}$  von  $J$ . Das zeigt, ob das System zu magnetischer Ordnung oder der Abschirmung der lokalisierten Elektronen neigt. Lässt sich  $J$  durch einen nichtthermischen Parameter wie hydrostatischen Druck oder chemische Zusammensetzung kontinuierlich ändern, so kann ein quantenkritischer Punkt bei einem kritischen Wert  $J_c$  auftreten, mit einem Quantenphasenübergang bei  $T = 0$  [11, 12]. Systeme mit  $J$  in der Nähe von  $J_c$  können durch Kontrollparameter wie Druck, Dotierung oder ein angelegtes Magnetfeld auf  $J = J_c$  gebracht werden und sind daher von besonderem Interesse. Aufgrund der Einschränkung

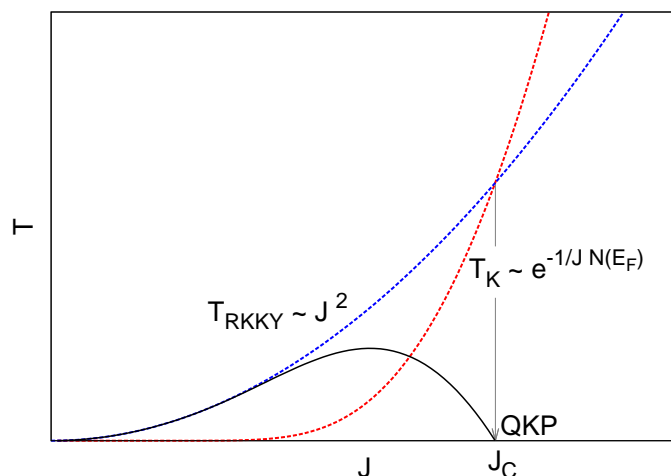


Abbildung 2.1: Phasendiagramm für eine Spin-1/2-Kette nach Doniach [1]. Die magnetische Ordnung findet im Bereich unter der schwarzen Kurve statt. Der graue Pfeil markiert den QKP.

auf Messungen bei  $T > 0$  ist die Analyse des möglichen Skalenverhaltens eines quantenkritischen Systems bei den tiefsten experimentell zugänglichen  $T$  erforderlich. Grundlage für das Skalenverhalten sind die Arbeiten von Millis, Hertz und Moriya [11, 13, 14] mit dem nach ihnen benannten HMM-Modell. Sie beschreiben die Abweichungen von dem für Metalle erwarteten Fermiflüssigkeitsverhalten (FL-Verhalten) zu dem bei einem QKP vorhergesagten so genannten Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten (NFL-Verhalten). Generell geht es hier um die unterschiedlichen Energieskalen der Fluktuationen, die einerseits thermisch getrieben ( $k_B T$ ) für FL oder andererseits quantenfluktuationsgetrieben ( $\hbar\omega$ ) für NFL sind. Ist  $\hbar\omega > k_B T$  wird das System durch Quantenfluktuationen beeinflusst, was in geeigneten Systemen bei kleinem  $T$  zu charakteristischen Abweichungen vom FL-Verhalten führt.

Eine theoretische Betrachtung zu ferromagnetischen Kondosystemen lieferten Yamamoto und Si [3]. Sie berechneten, dass durch ferromagnetisch geordnete lokale Momente eine Zeeman-Aufspaltung der Leitungselektronenbänder einhergeht, so dass die Energie der Kondo-Singulett-Zustände abnimmt. Dadurch werden die Spin-flips, die zur Kopplung an Leitungselektronen der  $4f$ -Momente notwendig sind, energetisch sehr aufwändig. Somit entsteht für eine schwache Kondo-Kopplung eine kleine Fermi-Fläche und für starke Kondo-Kopplung eine große Fermi-Fläche. Daraus kann sich ein Übergang von einem Ferromagneten mit kleiner Fermi-Fläche zu einem Paramagneten mit großer

Fermi-Fläche ergeben.

Eine weitere theoretische Betrachtung zu einem ferromagnetischen quantenkritischen Punkt wurde im Rahmen des Hubbard-Modells gegeben [4]. Ausgehend von der Kopplung des magnetischen Ordnungsparameters an schwache Teilchen-Loch-Fluktuationen ergibt sich eine richtungsabhängige nichtanalytische freie Energie, die in Konkurrenz zur Molekularfeldanisotropie steht, was zum Wechsel der Ausrichtung der Momente in die harte Achse führen kann. Für hinreichend hohe Hubbard-Abstoßung  $U$  ist ein kontinuierlicher Übergang von Para- zu Ferromagnet bis  $T = 0$  möglich. Durch Variieren der Wechselwirkung  $U$  innerhalb der Bänder ergeben sich unterschiedliche Typen anisotroper Übergänge zwischen Ferro- und Para-magnetismus. Eine nähere Betrachtung dieses Modells in Bezug auf  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  ist in Abschnitt 5.4.4 zu finden.

# Kapitel 3

## Probenpräparation und Charakterisierung

Alle untersuchten Proben in dieser Arbeit wurden aus hoch reinen Ausgangselementen (Ce: 99.99 at% [15], La: 99.99 at% [15], Ti: 99.99 at% [16], V: 99.9+ at% [17], Ge: 99.99 at% [17]) hergestellt.

### 3.1 Polykristall-Herstellung

Die Ausgangselemente wurden in stöchiometrischer Zusammensetzung abgewogen und in einem Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre und Titan-Gettern aufgeschmolzen. Die Proben wurden mehrfach gewendet und erneut aufgeschmolzen, um eine gute Homogenität zu erreichen. Anschließend wurden die Proben in Tantal-Folie eingewickelt und unter Vakuum in Quarzglas eingeschweißt. So vorbereitet wurden sie für eine Woche bei 950°C getempert und schließlich in flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

### 3.2 Einkristall-Herstellung

Einkristalle haben einige Vorteile gegenüber Polykristallen, insbesondere lassen sich an ihnen anisotrope Eigenschaften messen, und es gibt keinen Einfluss von Korngrenzen.

Die Flusszüchtung ist eine Methode, die verhältnismäßig wenig Ausstattung gegenüber der Zucht z.B. im Spiegelofen benötigt. Die wesentlichen Nachteile der Flusszüchtung sind die tendenziell kleinen Kristalle und die Möglichkeit von Fluss-Anhaftungen oder -Einschlüssen. Eine ausführliche Beschreibung findet sich z.B. in [18]. Generell werden nach Einwaage der Elemente für Kristall und Flussmittel diese in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel gefüllt und dieser in ein

Quarzglasrohr gestellt. Ein zweiter Tiegel wird mit einem Sieb versehen bzw. mit Quarzwolle locker gefüllt und umgekehrt auf den ersten Tiegel gestellt. Anschließend wird das Quarzglasrohr mehrfach mit Argon gespült und zugschweißt. Dieses Quarzglasrohr wird mit dem Ausgangselemente-Tiegel nach unten in einen größeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel gestellt und in dem Ofen platziert.

Die Schmelztemperatur des Flussmittels muss kleiner sein als die des zu züchtenden Kristalls. Nach Erreichen der Temperatur, bei der sich im Tiegel eine homogene Schmelze gebildet hat, wird die Schmelze mit kleiner Abkühlrate abgekühlt, so dass bei der Kristallisationstemperatur des zu züchtenden Kristalls ein möglichst geringer Temperaturgradient in der Schmelze besteht. Ist die Abkühlrate langsam genug, ist das Keimwachstum gegenüber der Keimbildung bevorzugt und es wachsen Einkristalle. Nach Abschluss der Kristallisation wird das Flussmittel in einer Zentrifuge<sup>1</sup> ( $U = 1600/\text{min}$ ) von den Kristallen getrennt.

Als Flussmittel wurde in dieser Arbeit Ge (Schmelztemperatur  $938^\circ\text{C}$ ) verwendet. Die Schmelztemperatur des Ge-Flusses reduziert sich durch die Beimischung von Ce oder La auf unter  $900^\circ\text{C}$ , so dass die Zentrifugierung bei  $903^\circ\text{C}$  durchgeführt werden kann. Da die Schmelztemperatur von Ti bei  $1668^\circ\text{C}$  liegt und damit deutlich oberhalb der Schmelztemperatur des Quarzglasrohres, wurden die eingewogen Elemente zunächst im Lichtbogenofen (wie in der Polykristall-Herstellung beschrieben) aufgeschmolzen und dann im Tiegel in das Quarzglasrohr eingeschweißt.

Um die richtige Ausgangszusammensetzung für die Kristallzüchtung zu finden, wurden zunächst die existierenden binären Phasendiagramme, insbesondere im Bereich hoher Ge-Konzentrationen, analysiert [19, 20, 21].

Im Ge-Ti-Phasendiagramm gibt es einen eutektischen Punkt mit der Zusammensetzung 14.1 at% Ti und 85.9 at% Ge mit einer Schmelztemperatur von  $924^\circ\text{C}$ . Im Ce-Ge-Phasendiagramm liegt ein Eutektikum bei 16 at% Ce und 84 at% Ge mit der Schmelztemperatur  $810^\circ\text{C}$ . Im Ce-Ti-System ist kein Eutektikum in der Nähe der gewünschten 1:1 Zusammensetzung bekannt. Lediglich bei 24 at% Ce und 76 at% Ti existiert ein Eutektikum mit einer Schmelztemperatur von  $1180^\circ\text{C}$ . Im ternären Ce-Ti-Ge-System ist neben  $\text{CeTiGe}_3$  eine stabile CeTiGe-Phase bekannt [22]. Daraus lassen sich folgende Anhaltspunkte für die geeignete Einwaage für die Zucht von  $\text{CeTiGe}_3$  gewinnen [22]:

- Ein deutlicher Ge-Überschuss ist notwendig, um nicht CeTiGe oder die Eutektoide von Ce-Ti zu züchten.

---

<sup>1</sup>Hettich Rotofix 32 A (Hettich GmbH Co.KG, Föhrenstr.12, D-78532 Tuttlingen)

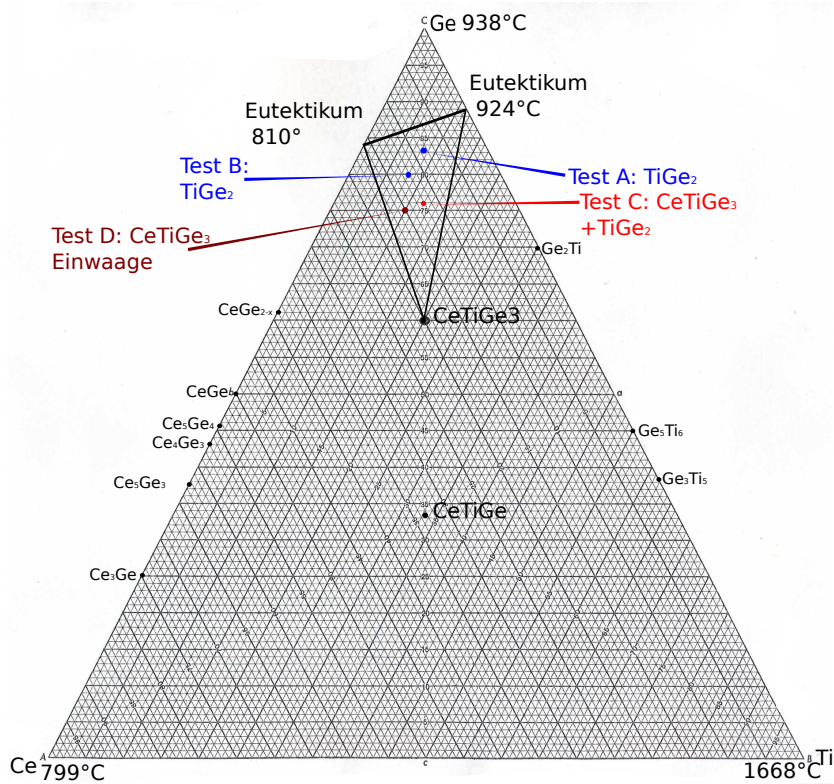


Abbildung 3.1: Konzentrationsdarstellung des ternären Ce-Ti-Ge-Systems

- Es sollten weniger als 14 at% Ti eingewogen werden, sofern das Kristallwachstum von  $\text{CeTiGe}_3$  unterhalb von  $924^\circ\text{C}$  stattfindet, um die Bildung des Eutektoids Ge mit 14.1 at% Ti zu vermeiden.
- Es sollten weniger als 16 at% Ce eingewogen werden, sofern das Kristallwachstum von  $\text{CeTiGe}_3$  unterhalb von  $810^\circ\text{C}$  stattfindet, um die Bildung des Eutektoids Ge mit 16 at% Ce zu vermeiden.

Durch einige Probezüchtungen, deren Ausgangszusammensetzungen in Abbildung 3.1 dargestellt sind, wurde nach drei Fehlversuchen die zur Kristallzucht der 1:1:3-Phase geeignete Einwaagenkonzentration der Elemente zu Ge= 75 at% Ce= 15 at% und Ti=10 at% ermittelt. Für die Legierungen mit Ti/V- Substitution bzw.  $\text{LaTiGe}_3$  wurden Einwaagen wie für  $\text{CeTiGe}_3$  gewählt. Dass diese Einwaage auch für die Ce-La- bzw. Ti-V-Mischreihen funktioniert, ist ein Erfahrungswert aus meinen Kristallzüchtungen für die-

se Arbeit. Auf das Einwaage-Verhältnis von Ti zu V wird im Abschnitt 3.3 eingegangen.

Das nach einigen Versuchen (siehe Anhang A) verwendete Temperaturprofil ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Nach raschem Erhitzen auf 1170°C wird diese Temperatur für 12 Stunden gehalten, um eine homogene Schmelze zu erreichen. Der Verlauf der gewählten Abkühlkurve beruht auf folgenden Erfahrungswerten:

- Bei 1050°C schmilzt die Einwaage gerade, durchmischt sich aber nicht sehr gut.
- Beim Zentrifugieren bei 930°C haben sich bereits sehr kleine Kristalle gebildet.
- Langes Halten der Temperatur 903°C führt zu größeren Kristallen. Der Fluss ist noch flüssig genug, um abzentrifugiert zu werden.
- Das Halten bei 930°C und eine geringe Abkühlrate bis 903°C ermöglichen die Zucht von Kristallen mit hohen Vanadiumkonzentrationen.

Die sich ergebenden Kristalle haben eine ihrer Kristallstruktur entsprechende Form: eine hexagonale Fläche (ab-Ebene) und eine dazu senkrechte Höhe (c-Achse). Ein Beispiel eines erfolgreich gezüchteten Kristalls von  $\text{CeTi}_{0.645}\text{V}_{0.355}\text{Ge}_3$  zeigt Abbildung 3.3.

### 3.3 Gitterparameter

Zur Bestimmung der Kristallstruktur und der Gitterparameter wurden Pulverröntgendiffraktogramme in einer Bragg-Brentano-Geometrie ( $\Theta$ - $2\Theta$ ) aufgenommen und analysiert.

Die Polykristalle wurden in einem Pulverdiffraktometer (Siemens D500) mit monochromatischer Röntgenstrahlung ( $\text{Cu K}_\alpha$ ) gemessen. Die Einkristalle wurden zu einem kleinen Teil gemörsert und in einem anderen Pulverdiffraktometer (Bruker AXS D8) ebenfalls mit monochromatischer Röntgenstrahlung ( $\text{Cu K}_\alpha$ ) gemessen. An die gewonnenen Diffraktogramme wurde mit der FullProf Suite Software [24] die hexagonale Perovskit-Struktur (BaNiO<sub>3</sub>-Typ)  $P6_3/mmc$  [5], siehe Abbildung 3.4, angepasst. Die hexagonale Struktur und die sich ergebenden 120°- und 90°-Winkel wurden zur Bestimmung der c-Achse der Einkristalle benutzt. Die für die Polykristalle ermittelten Gitterparameter sind für die entsprechenden Vanadium-Konzentrationen  $x$  in



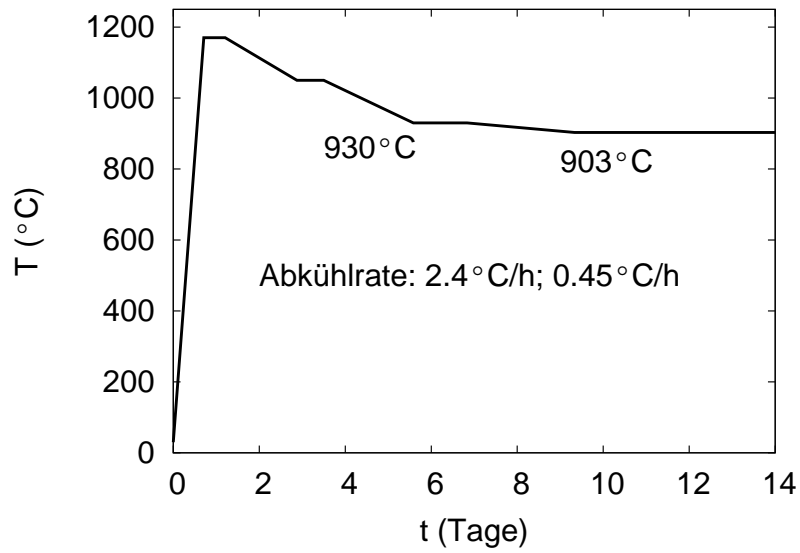


Abbildung 3.2: Temperaturprofil der Kristallzucht

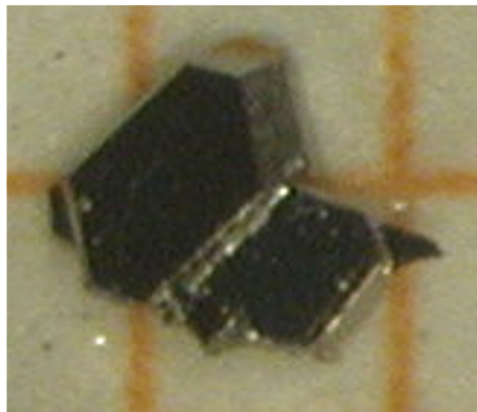


Abbildung 3.3: Beispiel eines Kristalls aus der Züchtung mit  $x=0.355$  (WK D28)

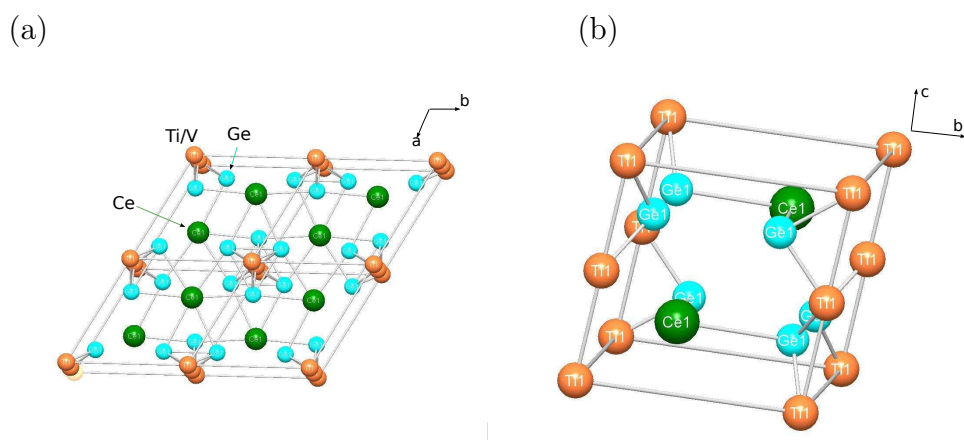


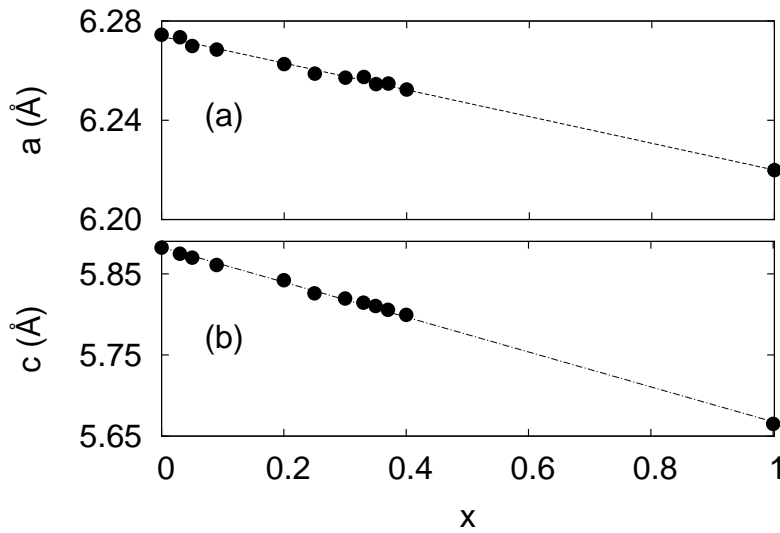
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$ . (a) Sicht auf die (a,b)-Ebene, die  $120^\circ$ -Winkel der hexagonalen Struktur sind zu sehen. (b) Sicht in Richtung der  $a$ -Achse, die  $90^\circ$ -Winkel senkrecht zur  $c$ -Achse sind zu sehen. Nach [23].

Tabelle 3.1 angegeben und in Abbildung 3.5 dargestellt. Bei  $\text{CeTiGe}_3$  und  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  handelt es sich um isostrukturelle Verbindungen. Wie aus den linearen Anpassungen in Abbildung 3.5 zu sehen ist, folgen die Gitterparameter sehr gut dem Vegardschen Gesetz [25]. Insbesondere lassen sich die Werte für  $x \leq 0.4$  sehr gut linear zum Wert für  $x = 1$  extrapolieren.

In Abbildung 3.6 ist ein Beispiel für ein Röntgendiffraktogramm an gepulverten Einkristallen der  $\text{CeVGe}_3$ -Züchtung gezeigt. Abgesehen von dem mit einem Pfeil markierten Reflex, der durch Anhaftungen von Ge-Fluss an den Kristallen entsteht, sind keine weiteren Reflexe vorhanden. Insbesondere der Fremdphasenreflex, der bei den Polykristallen bei  $2\Theta = 32.07^\circ$  [26] gefunden wurde, ist nicht vorhanden.

Mit Hilfe des Vegardschen Gesetzes wurde die Vanadium Konzentration der Einkristalle bestimmt. Wie in Abbildung 3.7 gezeigt wurden die  $x$ -Werte der dotierten Einkristalle (eingewogen, in blau) so variiert, dass die Gitterparameter gemäss dem Vegardschen-Gesetz auf der Verbindungslinie zwischen reinem  $\text{CeTiGe}_3$  und reinem  $\text{CeVGe}_3$  zu liegen kommen (rot). Die so bestimmten Vanadium-Konzentrationen und zugehörigen Gitterparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die systematische Abweichung der Volumina der Poly- und Einkristalle ist sehr wahrscheinlich der Verwendung unterschiedlicher Pulverdiffraktometer für Poly- und Einkristalle geschuldet. Dies führt zu einem systematischen Fehler, der sich als Offset zwischen Poly- und Einkristallen bemerkbar macht. Wie aus der Abweichung von Einwaage zu

$x$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
0.03	6.274	5.875
0.05	6.270	5.870
0.09	6.269	5.861
0.2	6.263	5.842
0.25	6.259	5.826
0.3	6.257	5.820
0.33	6.258	5.814
0.35	6.255	5.810
0.37	6.255	5.806
1	6.220	5.665

 Tabelle 3.1: Gitterparameter  $a$  und  $c$  der  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  - Polykristalle

 Abbildung 3.5: Gitterparameter  $a$  (Bild a) und  $c$  (Bild b) der hexagonalen Einheitszelle von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  für verschiedene Vanadium-Konzentrationen  $x$ . Die Linien sind lineare Fits an die Daten. Die statistischen Fehler sind kleiner als die Symbolgröße. Der systematische Fehler liegt bei etwa  $0.003\text{\AA}$

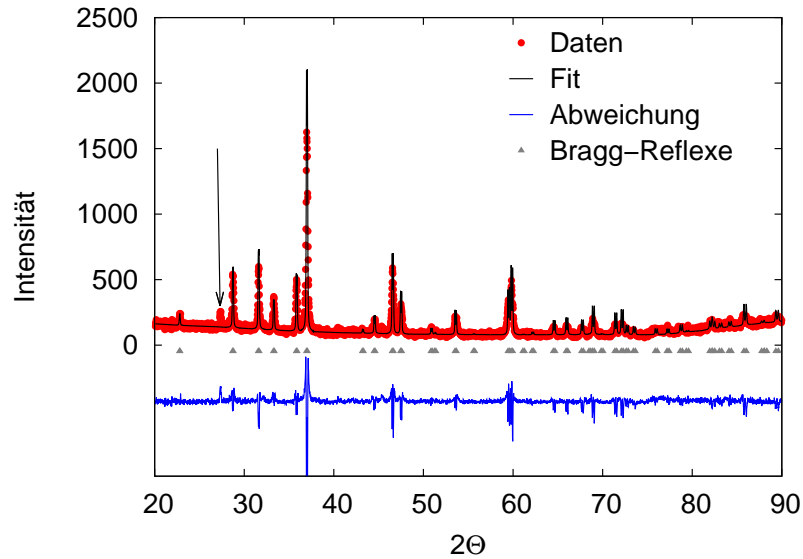


Abbildung 3.6: Beispiel einer Röntgenanalyse eines Einkristalls (gezeigt  $\text{CeVGe}_3$ ). Der Pfeil markiert den Hauptreflex des Ge-Flusses, der nach der Zucht noch an den Kristallen klebte. Alle weiteren Reflexe lassen sich eindeutig der Struktur von  $\text{CeVGe}_3$  zuordnen.

ermittelte V-Konzentration zu sehen ist, wird der Einbau von Ti gegenüber V in  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  leicht bevorzugt.

Die Gitterparameter der Polykristalle ändern sich für  $x = 0$  und  $x = 1$  für  $a$  um  $\Delta a = 0.0545\text{\AA}$ , somit um 0.87%, und für  $c$  um  $\Delta c = 0.2172\text{\AA}$ , somit um 3.8%. Die Änderung in der  $c$ -Achse ist 4.3 mal stärker als in der  $a$ -Achse. In Einkristallen ändern sich die Gitterparameter für  $a$  um  $\Delta a = 0.0501\text{\AA}$ , somit um 0.8%, und  $c$  um  $\Delta c = 0.2123\text{\AA}$ , somit um 3.7%. Die Änderung der  $c$ -Achse ist vier mal größer als die der  $a$ -Achse. Damit passt das Verhalten der Poly- und Einkristalle gut zusammen.

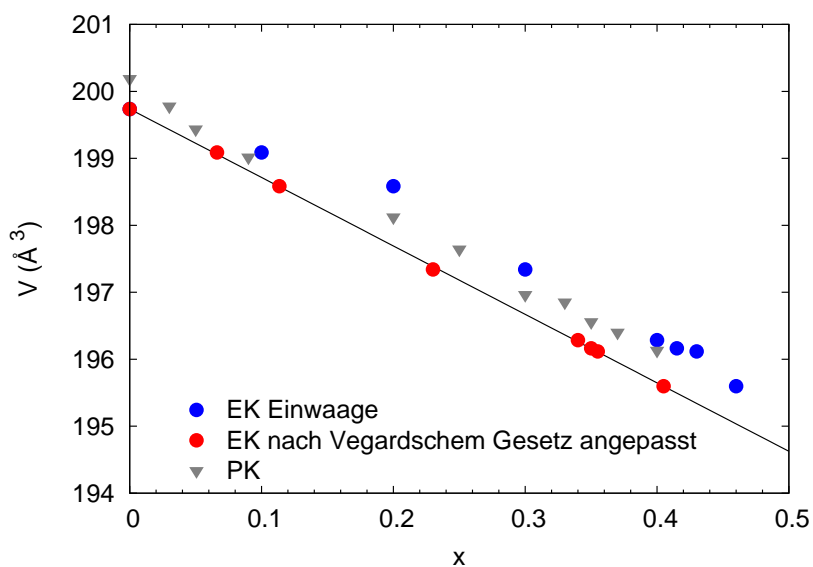


Abbildung 3.7: Volumen der Einheitszelle der Poly- und Einkristalle: Polykristalle als graue Dreiecke, die Einwaage der Einkristalle in blau und die durch Anpassung an das Vegardsche Gesetz ermittelte Vanadium-Konzentration  $x$  der Einkristalle in rot.

Name	$x$ eingewogen	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$x$ bestimmt
WK D3	0	6.266	5.875	0
WK D6	0.1	6.262	5.862	$0.066 \pm 0.02$
WK D7	0.2	6.261	5.850	$0.113 \pm 0.02$
WK D19	0.3	6.255	5.824	$0.23 \pm 0.02$
WK D22	0.4	6.246	5.810	$0.34 \pm 0.03$
WK D27	0.415	6.249	5.801	$0.35 \pm 0.02$
WK D28	0.43	6.248	5.801	$0.355 \pm 0.02$
WK D29	0.46	6.246	5.790	$0.405 \pm 0.02$
WK D23	1	6.216	5.665	1

Tabelle 3.2: Gitterparameter der  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  - Einkristalle



# Kapitel 4

## Experimentelle Details

### 4.1 Magnetisierung

Die Messungen der Magnetisierung wurden in zwei Instrumenten durchgeführt. Das eine ist ein kommerzielles Vibrationsmagnetometer (Oxford Vibrating Sample Magnetometer VSM) mit einem supraleitendem Magneten bis  $B = \pm 12$  T (Feldhomogenität  $1 \cdot 10^{-4}$  DSV<sup>1</sup> auf 10 mm) und einem Temperaturbereich von  $T = 1,6$  K bis 300 K. Die Probe wird zur Messung zwischen zwei Kunststoff-Zylinder geklemmt, die mittels eines transparentem Strohhalmes zusammengehalten werden. Zur Messung der Magnetisierung senkrecht zur  $c$ -Achse mussten die Kristalle zusätzlich mit etwas Kleber<sup>2</sup> befestigt werden. Dieser Aufbau wird dann an eine etwa 1 m lange Kohlefaserstange geschraubt, die wiederum im Kopf des VSM festgeklemmt wird. Der Kopf versetzt das System in Vibration (55 Hz, Amplitude zwischen 0,1 und 1,5 mm). Die Probe vibriert zwischen den beiden gegensinnig gewickelten Spulen des Detektorsystems. Dadurch wird eine Induktionsspannung die dem magnetischen Moment der Probe proportional ist erzeugt. Nach Vorverstärkung wird sie mit einem Lock-in-Verstärker ausgelesen. Probenhalter und Kohlefaserstab befinden sich dabei in einem ständig gepumpten Volumen, das über ein Nadelventil mit dem He-Bad verbunden ist. Die Temperatur des He-Gasstroms wird mittels zweier Thermometer gemessen und über einen Heizer reguliert. Der Vorteil dieses Aufbaus ist ein schneller und einfacher Einbau der Probe. Der Nachteil ist, dass sich der Untergrund bei jeder Messung ändert, da Strohhalm und Abstand der Kunststoffteile anders sind. Im Tieftemperaturbereich ( $T < 50$  K) ist der Beitrag des Probenhalters gegenüber dem Beitrag der Probe jedoch vernachlässigbar. Im höheren Tem-

---

<sup>1</sup>diameter spherical volume

<sup>2</sup>GVL Cryoengineering IMI 7031 Varnish

peraturbereich ( $T > 150$  K) allerdings wirkt sich der Untergrund deutlich aus, wobei auch ein exakter Untergrundabzug aufgrund des sich, je nach Abstand der Kunststoffteile, unterschiedlichen Beitrags schwierig ist. Ein weiterer Nachteil ergibt sich durch den Kohlefaserstab, der schon durch eine sehr kleine Fehljustierung des Schwingungssystems zu einer Querschwingung kleiner Amplitude angeregt werden, so dass insbesondere bei orientierungsabhängigen Messungen kleine Beiträge der jeweils anderen Orientierung mitgemessen werden. Je mehr He im Tieftemperaturbereich durch das Nadelventil fließt, umso mehr verstärkt sich dieser Effekt. Wenn es beim Festklemmen der Proben zu einer leichten Verkipfung kommt, enthält die Messung einen Beitrag der Querkomponente zur eigentlich zu messenden Orientierung. Um Temperaturen unter 2.2 K zu erreichen und zur Verbesserung der Messauflösung wurde im Rahmen dieser Arbeit die Schwingungsübertragung zwischen Pumpe und Kryostat minimiert, die elektrische Masseführung optimiert, das Schwingungssystem zur Probenbewegung neu justiert und es wurden einige Kabel zur Verbesserung der Abschirmung ausgetauscht.

Für die Messung der zur Kristallfeldberechnung (Kapitel 5.3) verwendeten Magnetisierung wurde ein kommerzielles MPMS SQUID-Magnetometer von Quantum Design verwendet. Das SQUID-Magnetometer verfügt über einen Magneten mit  $B = \pm 5,5$  T und kann in einem Temperaturbereich zwischen 2 und 400 K eingesetzt werden. Hier bestand der wesentliche Vorteil darin, dass die Probe mittels Vakuumsfett<sup>3</sup> auf dem Boden eines Glasrohres befestigt wird und der Untergrund hier sehr exakt vermessen und abgezogen werden kann. Diese Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Frau Dr. G. Fischer durchgeführt.

## 4.2 Neutronenstreuung

Das Neutronendiffraktionsexperiment wurde gemeinsam mit G. André, F. Weber und D. Lamago am Cold-Neutron Powder Diffractometer G 4.1 am Neutronenreaktor Orphée des Laboratoire Léon Brillouin (LLB), CEA Saclay, Frankreich durchgeführt. Die Daten wurden für Streuwinkel  $20^\circ < 2\Theta < 80^\circ$  aufgezeichnet. Der <sup>4</sup>He-Kryostat stellt einen Temperaturbereich von  $T = 2$  K bis 300 K zu Verfügung. Die Wellenlänge der Neutronen betrug  $\lambda = 2,4151$  Å. Eine genaue Analyse der Daten dieses Experiments wurde in [26] bereits veröffentlicht.

---

<sup>3</sup>Apiezon N grease



## 4.3 Spezifische Wärme und elektrischer Widerstand

Die Messung der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands wurden in einem "Physical Properties Measurement System" (PPMS) von Quantum Design durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen 8 T-Magneten und kann den Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K überstreichen. Die spezifische Wärme wurde mit dem zum System gehörenden thermischen Relaxationskalorimeter gemessen und die zuvor bestimmten Addenda wurde direkt im Messprogramm abgezogen. Die Messung des elektrischen Widerstands wurde mit der ebenfalls zum System gehörenden AC Transport Option in Vierpunktgeometrie mit einem Messstrom von 10 mA durchgeführt. Der Magnetowiderstand wurde an einigen Proben im Feld bis 8 T gemessen. Die Kontaktierung der Proben gestaltet sich bei den Einkristallen schwierig, da aufgrund der sehr glatten Oberfläche Leitsilberpunkte nur sehr schlecht haften. Zu dem liegt die Schmelztemperatur der Einkristalle oberhalb von 1050°C und die Kristalle sind sehr hart, wodurch Bond-Kontakte nicht auf der Oberfläche haften. Die Kontaktierung erfolgte durch Leitsilber oder alternativ mit Leit-Epoxy<sup>4</sup>. Zur Kontaktierung wurde Golddraht (50µm) verwendet, der vor der Kontaktierung über die Probe gespannt und auf beiden Seiten mittels Kleber<sup>5</sup> befestigt wurde.

Die spezifische Wärme zwischen  $T = 100$  mK und  $T = 2$  K wurde in einem Bluefors Closed-Cycle Cryostat mit der Pulsmethode gemessen. Hierfür wurde freundlicher Weise ein <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Mischcryostat am Institut für Nanotechnology des KIT zur Verfügung gestellt. Der Messaufbau wurde von M. J. Wolf während seiner Diplomarbeit aufgebaut und kalibriert [27]. Er besteht aus einem Kupferrahmen, in dem zwei Messplätze eingespannt sind. Sie bestehen aus je einem Heizer (Dehnungsmessstreifen<sup>6</sup>) und einem Widerstandsthermometer (abgeschliffener Kohlewiderstand). Diese sind mit schlecht wärmeleitenden Nb-Ti-Filamenten in Kupfer-Nickel-Matrix-Drähten elektrisch kontaktiert. Die Probe wird zwischen Heizer und Thermometer gesetzt und der gesamte Aufbau durch gespannte Nylonfäden fixiert. Der Heizer wurde über eine Keithley-6221-Stromquelle versorgt und der Thermometerwiderstand mit einer AVS-47 B gemessen. Die Messung wurde durch ein Lab-View-Programm kontrolliert und die Daten so gespeichert. Eine genaue Beschrei-

---

<sup>4</sup>Epo-Tek H20E

<sup>5</sup>GVL Cryoengineering IMI 7031 Varnish

<sup>6</sup>Modell WK-06-062AP-350 (Fa. Vishay) mit sehr geringer Temperaturabhängigkeit (349.7 Ω bei Raumtemperatur und 349.3 Ω bei etwa 30 mK)

## Kapitel 4: Experimentelle Details

---

bung des Probenhalters und des Messprogramms ist in der Diplomarbeit von M. Wolf zu finden [27].

# Kapitel 5

## Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 CeTiGe<sub>3</sub>

#### 5.1.1 Magnetisierung

In der temperaturabhängigen Magnetisierung ( $M(T)$ ) gemessen an einkristallinem CeTiGe<sub>3</sub> (Abb. 5.1) findet in  $B (=0.1 \text{ T}) \parallel c$  unterhalb von  $T_C = 14,3 \text{ K}$  ein Übergang zu ferromagnetischer Ordnung statt. Das bei  $T \ll T_C$  erreichte magnetische Moment beträgt  $1.6 \mu_B/\text{f.u.}$  und stimmt gut mit dem Ergebnis aus der Neutronenstreuung am Polykristall überein, siehe Abschnitt 5.1.2 [26]. Der Übergang ist für  $B \perp c$  nur sehr schwach zu sehen (siehe Inset von Abb. 5.1), wobei der Anstieg von  $M$  bei  $T_C$  einer leichten Fehlausrichtung beim Probeneinbau zugeschrieben wird. In  $B \perp c$  ist zu dem ein leichter Anstieg bei  $T = 6 \text{ K}$  zu sehen, auf diesen wird bei der Betrachtung der V-Substitutionsreihe (Kap. 5.4) noch genauer eingegangen.  $B \parallel c$  und  $B \perp c$  in  $M(T)$  unterscheiden sich bei  $T = 2 \text{ K}$  um den Faktor 140. Somit handelt es sich bei CeTiGe<sub>3</sub> um ein magnetisch stark anisotropes Material.

In Abbildung 5.2 ist die Druckabhängigkeit von  $M(T)$  für  $p = 0$  und 9 kbar von polykristallinem CeTiGe<sub>3</sub> gezeigt. Es besteht nur eine schwache Druckabhängigkeit und, wie in der Vergrößerung zu sehen ist, steigt  $T_C$  bei  $p = 9 \text{ kbar}$  gegenüber  $p = 0$  um 0.3 K an, woraus sich ein  $dT_C/dp \approx 30 \text{ mK/kbar}$  ergibt.

Im Abbildung 5.3 und 5.4 sind die Hysteresekurven an Einkristallen für  $B \parallel c$  und  $B \perp c$  gezeigt. Aufgrund der etwa gleichen Kantenlängen des gemessenen Kristalls ( $\approx 1 \text{ mm}$ ) wurde für den Entmagnetisierungsfaktor zunächst  $N = 1/3$  abgeschätzt. Da mit  $N = 1/3$  noch eine endliche Flankensteigung vorhanden war, wurde  $N = 1/2.8$  verwendet. Die magnetische Anisotropie ist hier ebenfalls deutlich zu sehen, das gesättigte magnetische Moment ist für  $B \parallel c$  deutlich stärker als für  $B \perp c$ . Die Hysterese für  $B \parallel c$  ist sehr steil und

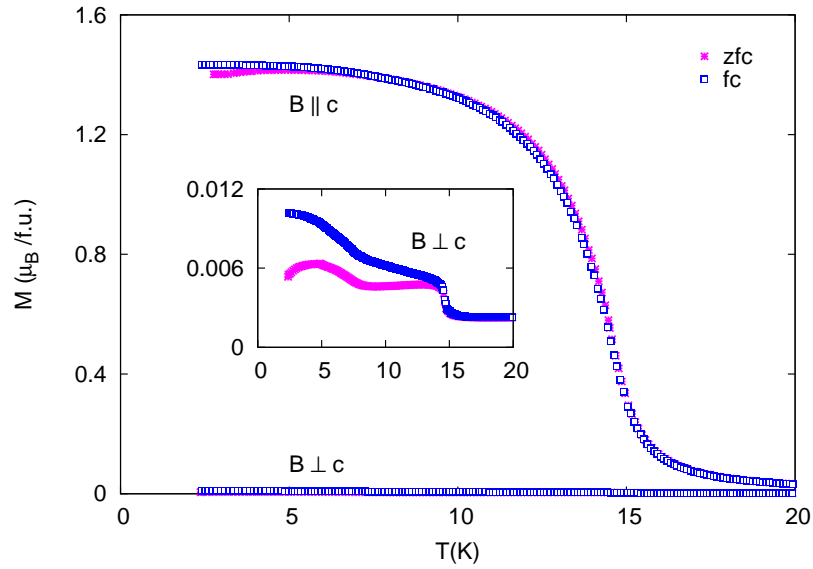


Abbildung 5.1: Magnetisierung  $M$  vs.  $T$  bei  $B = 0.1$  T von einkristallinem  $\text{CeTiGe}_3$  in  $B \parallel c$  und  $B \perp c$ . Die Messung in  $B \parallel c$  ordnet bei  $T_C = 14.3$  K. Die Anisotropie zwischen  $B \parallel c$  und  $B \perp c$  beträgt einen Faktor von 140. Das Inset zeigt die Daten für  $B \perp c$  in einem stark vergrößerten vertikalen Maßstab.

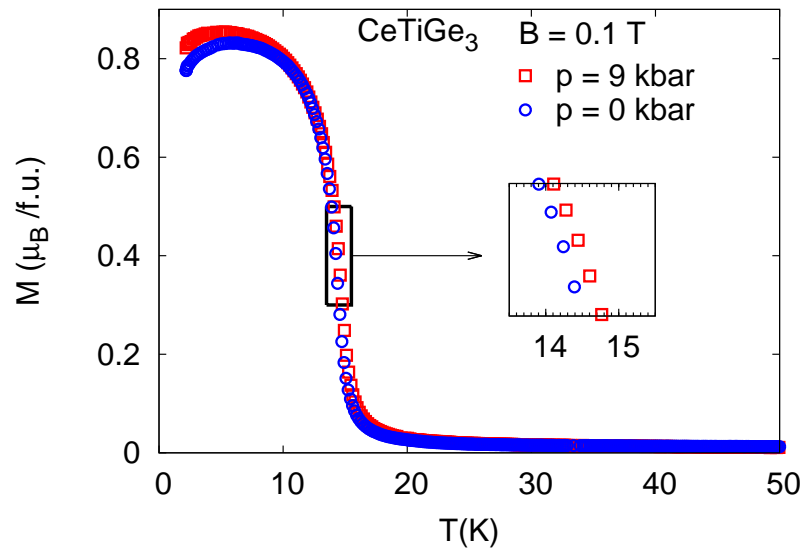


Abbildung 5.2: Magnetisierung  $M$  von polykristallinem  $\text{CeTiGe}_3$  gegen Temperatur  $T$  unter hydrostatischem Druck  $p = 0$  und 9 kbar[26]. Das Inset zeigt den Bereich des ferromagnetischen Übergangs in vergrößertem Temperatur-Maßstab.

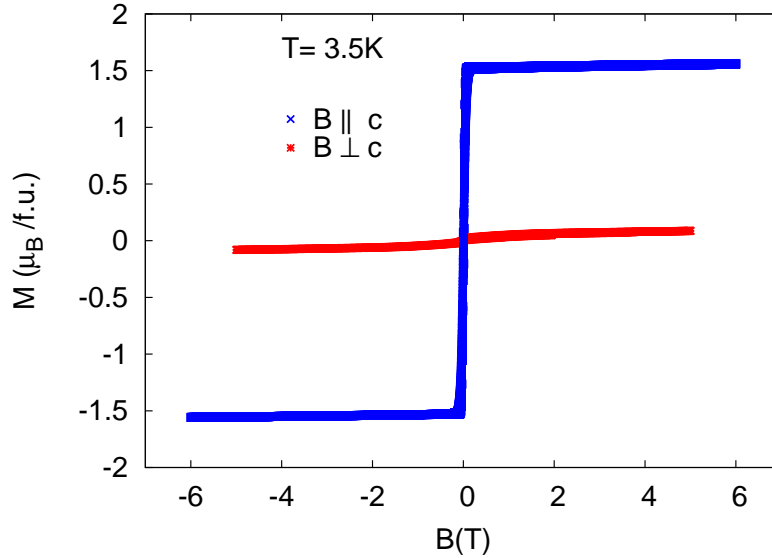


Abbildung 5.3: Magnetisierung  $M$  von einkristallinem CeTiGe<sub>3</sub> gegen angelegtes Magnetfeld  $B$ .

schmal (Abb. 5.3 und 5.4). Aus der ausgeprägten magnetischen Anisotropie und der quasi nicht vorhandenen magnetischen Ordnung in der  $ab$  Ebene lässt sich sagen, dass es sich bei CeTiGe<sub>3</sub> um einen Ising-Ferromagneten, mit der  $c$ -Achse als leichter magnetischer Achse handelt.

Bildet man von der Sättigungsmagnetisierung  $M = 1.6 \mu_B/\text{f.u.}$  an Einkristallen für  $B \parallel c$  das polykristalline Mittel, erhält man  $0.53 \mu_B/\text{f.u.}$ , was etwa um einen Faktor 2 unter der für polykristallines CeTiGe<sub>3</sub> gemessenen Sättigungsmagnetisierung  $M = 1 \mu_B/\text{f.u.}$  liegt [26]. Die Messung der Polykristalle (vgl. Kap. 3.1) wurde im Laufe meiner Arbeit an unterschiedlichen Proben im VSM und SQUID durchgeführt. Die erhaltene Sättigungsmagnetisierung betrug konsistent  $M = 1 \mu_B/\text{f.u.}$ . Daher scheint der Einfluss einer Vorzugsrichtung in den Polykristallen unwahrscheinlich. Eine Hypothese zur Klärung dieser Diskrepanz wäre ein amorpher Bereich zwischen den einzelnen Körnern, in dem sich die Ce-Ionen in einer ungeordneten Umgebung befinden, die die starke Kristallanisotropie abschwächt und so eine quasi freie Orientierung der magnetischen Momente in diesem Bereich ermöglicht. Wird das paramagnetische Moment von Ce<sup>3+</sup> ( $2.54 \mu_B$ ) zugrunde gelegt, kann abgeschätzt werden, dass sich rund 20% der Ce<sup>3+</sup>-Ionen in einer solchen amorphen Umgebung befinden sollten. Eine Betrachtung von  $M(B)$  für  $B \perp c$  ist in Abschnitt 5.4.1 und Abbildung 5.28 gegeben.

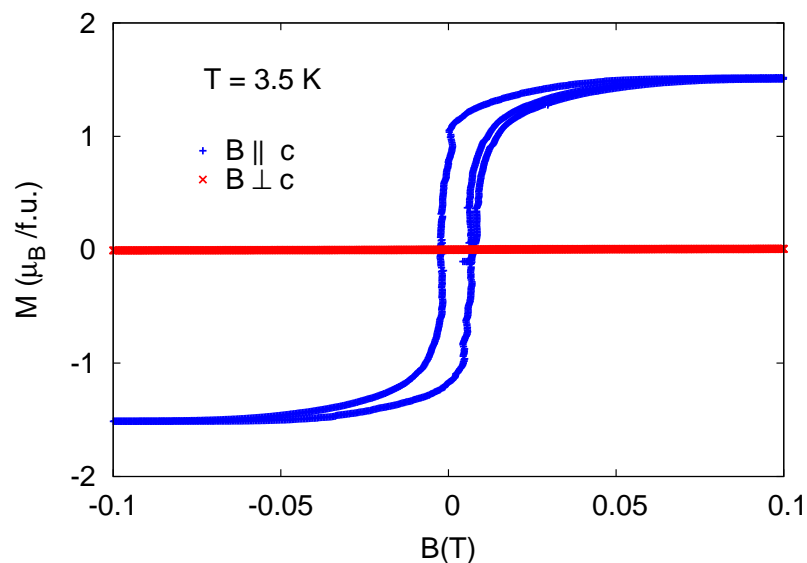


Abbildung 5.4: Magnetisierung  $M$  von einkristallinem CeTiGe<sub>3</sub> gegen angelegtes Magnetfeld  $B$ . Die Sättigung der Magnetisierung wird bei etwa bei einem Feld  $B = 0.1$  T erreicht, die Hysteresenbreite beträgt etwa 0.01 T. Der Entmagnetisierungsfaktor ist anhand der Steigung zu  $N = 0.36$  abgeschätzt.

### 5.1.2 Elastische Neutronenstreuung

Ein Teil dieser Arbeit an polykristallinem CeTi<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub> war bereits Bestandteil meiner Diplomarbeit. Diese Daten wurden zusammen mit den während meiner Promotion gewonnenen Ergebnissen zu Polykristallen veröffentlicht [26]. Da die Ergebnisse jedoch Ausgangspunkt der Arbeit an einkristallinen Proben sind, werden einige Ergebnisse in die Diskussion einbezogen. Die an polykristallinem CeTiGe<sub>3</sub> gemessene Magnetisierungskurve zeigte eine sehr breite Hysterese (Koerzitivfeld [26]) im Vergleich zu den Einkristallen, was typisch für einen Ferromagneten ist, weist aber auch untypische Bereiche zwischen steigendem und fallendem Feld auf. Dieses asymmetrische Verhalten könnte auf Ferrimagnetismus hinweisen aber auch durch Defekte entstehen, die durch die Polykristallinität hervorgerufen werden. Um dieses Verhalten zu erklären, habe wir ein Neutronenstreu-Experiment an polykristallinem CeTiGe<sub>3</sub> durchgeführt [26]. Bei der Analyse der Neutronendaten wurden oberhalb von  $T = 20$  K die kristallographische Struktur angepasst, unterhalb eine überlagerte Struktur aus kristallographischer Struktur und einer magnetischen Struktur. Die magnetische Struktur besteht dabei aus magnetischen Momenten an den Ce-Positionen. Das wesentliche Ergebnis dieses Experiments ist, dass CeTiGe<sub>3</sub> ein Ferromagnet ist, dessen magnetische Mo-

mente sich entlang der kristallographischen  $c$ -Achse ausrichten. Es herrscht also eine starke magnetische Anisotropie. Diese wird in der vorgelegten Arbeit durch die Ergebnisse an Einkristallen bestätigt. Die Neutronenstreuung ergab keine weiteren zusätzlichen Reflexe, die auf eine andere magnetisch Ordnung schließen ließen. Ebenso war oberhalb von  $T_C$  keine magnetische Ordnung mehr nachzuweisen. Die erhaltenen magnetischen Momente sind in Abbildung 5.5 gegen  $T$  aufgetragen. Die erhaltene Kurve passt sehr gut zu der an Einkristallen gemessenen  $M(T)$  in  $B \parallel c$ . Der in Abbildung 5.5 gezeigte Fit ergibt einen Exponenten  $\beta \approx 1/3$ , was in guter Übereinstimmung mit dem Ising Modell ist, auch wenn die Daten dichte für eine Unterscheidung zum Heisenberg-XY-Modell nicht ausreicht.

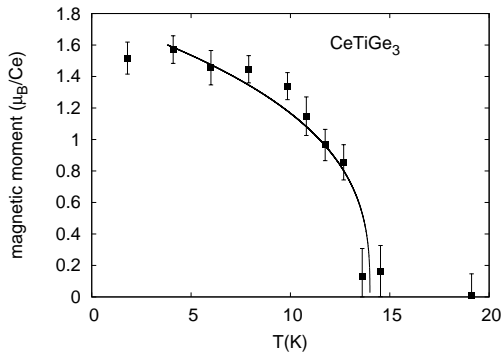


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente  $\mu$  pro Ce-Atom für CeTiGe<sub>3</sub> aus den Neutron-Pulver-Diffraktogrammen. Die Linie ist ein Fit der Form  $m \sim (T_c - T)^\beta$  mit  $\beta = 0.34$ . [26]

### 5.1.3 Spezifische Wärme

In Abbildung 5.6 ist die spezifische Wärme  $C$  gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen, in (a) für einen Polykristall für  $B = 0, 3$  T und  $5$  T und in (b) für einen Einkristall. Das scharfe Maximum für  $B = 0$  bei  $T_C = 14.3$  K zeugt für die gute Probenqualität der Poly- und Einkristalle. Ein äußeres Feld unterdrückt den Übergang deutlich, wie in Abb. 5.6 (a) für die polykristalline Probe zu sehen ist. An Einkristallen wurde die spezifische Wärme nicht im äußerem Feld gemessen, da die hohe anisotrope Magnetisierung ein Risiko für die Messplattform darstellt.

In Abbildung 5.8 wird der Tieftemperaturbereich der spezifischen Wärme von einkristallinem CeTiGe<sub>3</sub> gezeigt. Die Daten lassen sich unterhalb von  $9$  K sehr gut mit einem Fit nach  $C(T) = aT^{3/2}\exp(-\Delta/k_B T)$  mit  $a = 0.515$  und  $\Delta/k_B = 11.5$  K beschreiben. Der exponentielle Faktor kennzeichnet eine

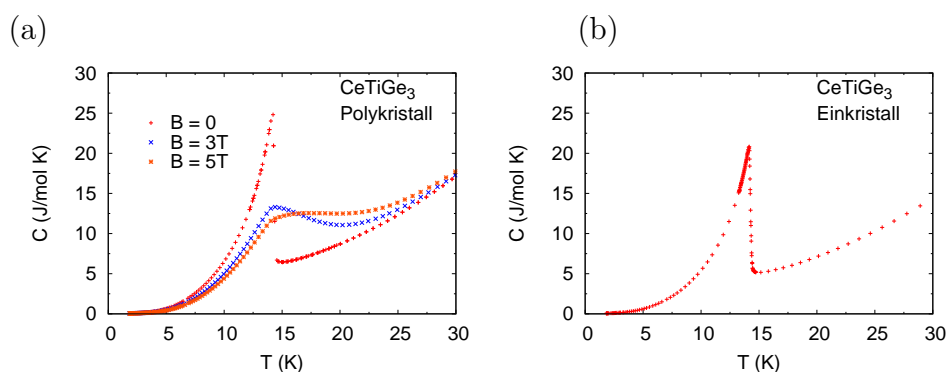


Abbildung 5.6: Spezifische Wärme  $C$  vs. Temperatur  $T$  von  $\text{CeTiGe}_3$  für (a) Polykristall und (b) Einkristall

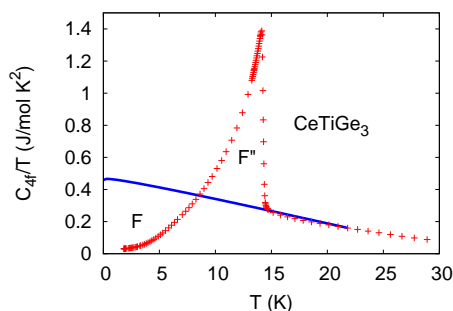


Abbildung 5.7: Magnetische spezifische Wärme durch  $T$  vs.  $T C_{4f}/T(T)$  für Einkristallines  $\text{CeTiGe}_3$  mit einer, die Flächen  $F = F''$  teilenden, Extrapolation für  $C_{4f}/T(T)$  für  $16 \text{ K} < T < 22 \text{ K}$ . Hieraus ergibt sich ein  $\gamma = 0.46 \text{ J/mol K}^2$

Lücke im magnetischen Anregungsspektrum und wird für einen anisotropen Ferromagneten erwartet. Der beträchtliche Wert von  $\Delta/k_B \approx 0.8 T_C$  zeigt erneut die starke magnetische Anisotropie. Zudem zeigt der Wert von  $\Delta/k_B$  gute Übereinstimmung mit dem Wert an polykristallinem  $\text{CeTiGe}_3$  [26]. Eine Beschreibung im Rahmen eines isotropen Ferromagneten mit  $C \sim T^{3/2}$  steht im Widerspruch zu den Daten. Im Prinzip ließen sich die Daten auch durch eine Abhängigkeit mit  $C \sim T^3$  beschreiben, dies wäre allerdings für einen Antiferromagneten und nicht für einen Ferromagneten zu erwarten. Dieser  $T^3$ -Beitrag betrüge darüber hinaus das 15-fache des bereits abgezogenen Debye-Beitrags von  $\text{LaTiGe}_3$ . Eine derartige Erniedrigung der Debye-Temperatur durch Ersetzen von La durch Ce erscheint physikalisch wenig sinnvoll.

Überraschenderweise wird kein linearer Term  $\gamma$  der spezifischen Wärme (über den schon abgezogenen Wert von  $\text{LaTiGe}_3$  hinaus) beobachtet. Dies lässt sich durch die Unterdrückung des Kondo-Effektes durch ferromagnetische Ord-



nung erklären. Abbildung 5.7 zeigt  $C_{4f}/T$  aufgetragen gegen  $T$ . Die Entropie  $S = \int_0^T (T')^{-1} C_{4f}(T') dT'$  (ergibt sich aus der Fläche unter der gemessenen Kurve) erreicht  $S \approx R \ln(2)$  bei 15 K, also gerade oberhalb von  $T_C$ . Dies lässt vermuten, dass der Kondo-Effekt tatsächlich durch den Ferromagnetismus unterdrückt wird. Unter der Annahme, dass die ferromagnetische Ordnung unterdrückt werden kann, folgt aus der gleiche-Flächen-Konstruktion (Abb. 5.7) ein großer Wert von  $\gamma \approx 0,46$  J/mol K<sup>2</sup>, der in Übereinstimmung mit der Kondo-Temperatur  $T_K = 30$  K steht.

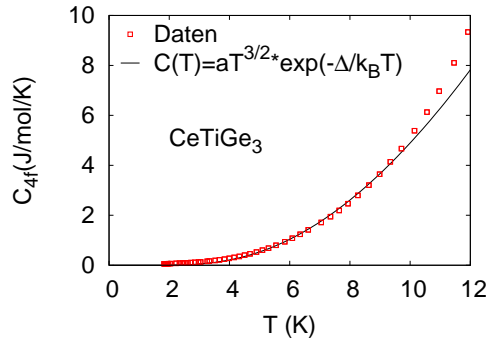


Abbildung 5.8: Magnetische spezifische Wärme  $C_{4f}$  vs. Temperatur  $T$  von CeTiGe<sub>3</sub> mit einem fit  $C(T) = aT^{3/2} \exp(-\Delta/k_B T)$  ( $a=0.501$ ,  $\Delta/k_B=11.8$  K) zwischen 1.8 und 10 K.

Im folgenden wird kurz das kritische Verhalten der spezifischen Wärme bei  $T_C$  untersucht. Dies wird mit der Formel  $C = (A^\pm/\alpha) \cdot |t^\pm|^{-\alpha} + B^\pm + E \cdot t$  beschrieben. Dabei ist  $t^\pm$  die reduzierte Temperatur  $t^\pm = (T - T_C)/T_C \geq 0$  und  $\alpha$  ist der kritische Exponent, wobei meist  $\alpha^+ = \alpha^-$  angenommen wird.  $A^\pm$  ist das Amplitudenverhältnis und  $B^\pm$  sowie  $E \cdot t$  beschreiben die nichtkritischen Beiträge. Abbildung 5.9 zeigt die Anpassung an die Daten für einkristallines CeTiGe<sub>3</sub>. Der Bereich  $t^\pm \leq 0.1$  lässt sich recht gut durch die in Abb. 5.9 angegebenen Parameter beschreiben. Für ein größeres  $|t^\pm|$  wird der Gültigkeitsbereich des Fits verlassen, im Bereich  $t^\pm \leq 0.01$  weichen die Daten und der Fit aufgrund der Verrundung des Übergangs durch Probeninhomogenitäten voneinander ab. Die theoretischen bzw. experimentell gefundenen Literaturwerte für  $\alpha$  und  $A^+/A^-$  in der folgenden Betrachtung sind [28] entnommen. Der kritische Exponent  $\alpha = 0.102$  an CeTiGe<sub>3</sub> stimmt mit dem für Ising-Systeme veröffentlichten  $\alpha = 0.11$  recht gut überein. Für XY-Systeme ist  $\alpha = -0.001$  bis  $-0.002$  veröffentlicht. Dieser Wert weicht von dem experimentell gefundenen Wert deutlich ab. Für das Amplitudenverhältnis  $A^+/A^-$  ist für das Ising-Modell  $\approx 0.5$  und für das XY-Modell  $A^+/A^- \approx 1.0$  veröf-

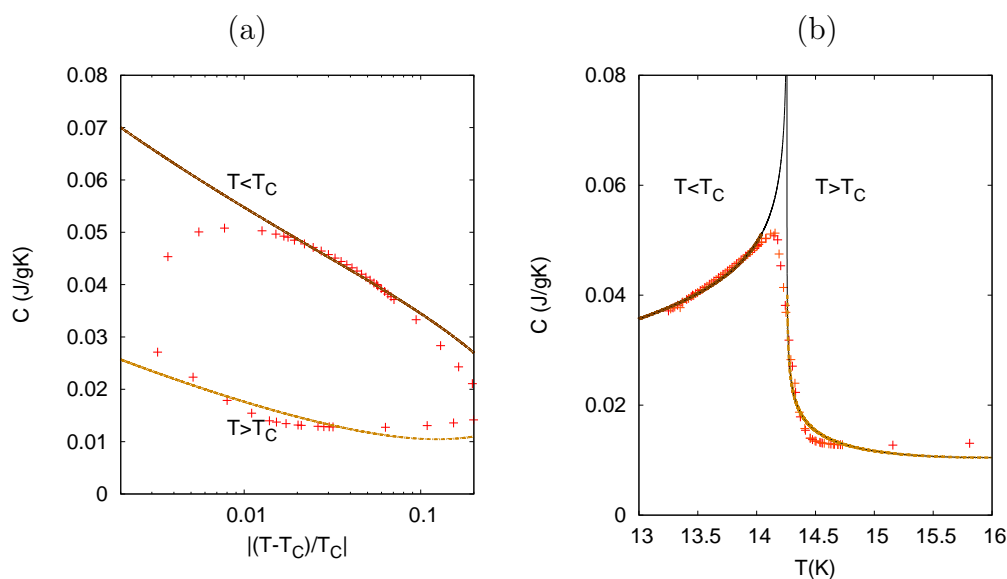


Abbildung 5.9: Spezifische Wärme  $C$  von  $\text{CeTiGe}_3$  (a) als Funktion der reduzierten Temperatur  $t = (T - T_C)/T_C$  und (b) als Funktion von  $T$  mit einem Fit:  $C = (A/\alpha) \cdot |t|^{-\alpha} + B + E \cdot t$  mit den Parametern

$$T_C = 14.257 \text{ K} \quad \alpha = 0.10174$$

$$A^- = 0.00537 \text{ J/gK} \quad A^+ = 0.00297 \text{ J/gK} \quad A^+/A^- = 0.553$$

$$B = -0.0292 \text{ J/gK} \quad E = 0.0295 \text{ J/gK} \quad B^+ = B^- \quad E^+ = E^-$$

fentlicht. Das für  $\text{CeTiGe}_3$  gefundene Amplitudenverhältnis  $A^+/A^-$  liegt bei 0.553 und liegt damit recht nahe an dem für das Ising-Modell veröffentlichten Wert. Damit passen die durch den Fit gewonnenen Werte zu den für ein Ising-System veröffentlichten Werte.

### 5.1.4 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand magnetischer Materialien lässt sich durch drei Beiträge beschreiben:  $\rho(T) = \rho_d + \rho_p(T) + \rho_m(T)$ .  $\rho_d$  wird durch die Streuung der Elektronenwellen an statischen Defekten verursacht,  $\rho_p(T)$  durch Streuung an Phononen und  $\rho_m(T)$  durch Streuung an magnetischen Anregungen oder magnetischen Störstellen.

Der Widerstand von einkristallinem  $\text{CeTiGe}_3$  ist für  $I \perp c$  bei Raumtemperatur etwa vier mal höher als bei  $I \parallel c$ . Die Kontakt- und Probengeometrien sind nur grob abgeschätzt, da die gemessenen Kristalle nicht nachbearbeitet waren und somit keine exakt vergleichbare Geometrie hatten. Somit sind die spezifischen Widerstände mit großen systematischen Fehlern von etwa 20 bis 30 % behaftet. Die Fehlerbalken sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht

gezeigt. Die sich so ergebenden spezifischen Widerstände sind in Abbildung 5.10 zu sehen.

In LaTiGe<sub>3</sub> trägt nur  $\rho_d + \rho_p(T)$  zum Widerstand bei, in den CeTiGe<sub>3</sub>-Kristallen kommt durch das 4*f*-Elektron des Ce ein magnetischer Beitrag  $\rho_m(T)$  hinzu. Wie in Abbildung 5.10(b) deutlich zu sehen, friert der Phononenbeitrag in einkristallinem LaTiGe<sub>3</sub> bei etwa 40 K aus und der Widerstand unterhalb von 40 K nimmt einen konstanten Wert  $\rho_d$  an. Überraschend ist die starke Anisotropie des Widerstandes in LaTiGe<sub>3</sub>, die auf eine starke anisotrope Streuung der Elektronen an Phononen hindeutet. In einkristallinem CeTiGe<sub>3</sub>, Abbildungen 5.10(a) und 5.12, friert auch der magnetische Beitrag unterhalb von  $T_C$  weitgehend aus und der Widerstand unterhalb von 3 K wird konstant. Interessant ist der Bereich um 50 K, in dem ein ausgeprägtes Maximum nur für  $I \perp c$  auftritt. Dies weist auf eine Stromrichtungsabhängigkeit und damit auf eine Anisotropie des Kondo-Effektes hin. Die Restwiderstände  $\rho_0$  liegen in Bereich von einigen  $\mu\Omega\text{cm}$ , und belegen somit die recht gute Qualität der Einkristalle.

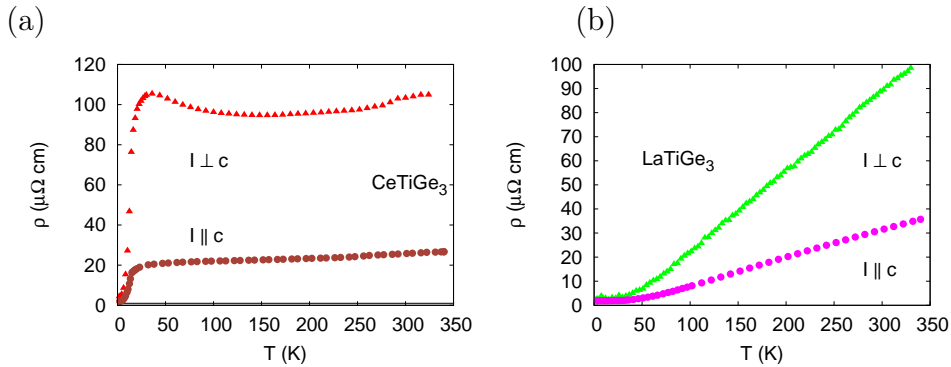


Abbildung 5.10: Spezifischer elektrischer Widerstand vs. Temperatur  $T$  an Einkristallen von (a) CeTiGe<sub>3</sub> und (b) LaTiGe<sub>3</sub>. Die Fehlerbalken sind der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Aufgrund der groben Abschätzung der Kontakt und Probengeometrie ergibt sich ein systematischer Fehler  $\approx 20$  bis  $30\%$

Für  $I \perp c$  stimmt  $\rho(300\text{ K})$  CeTiGe<sub>3</sub> und LaTiGe<sub>3</sub> recht gut überein. Für  $I \parallel c$  liegt  $\rho(300\text{ K})$  von CeTiGe<sub>3</sub> unter dem Wert für LaTiGe<sub>3</sub>, was der Unsicherheit der Geometrie geschuldet ist. Daher wurde hier der Wert für LaTiGe<sub>3</sub> im Rahmen des Fehlers korrigiert und zur Bestimmung des magnetischen Beitrags von dem Wert für CeTiGe<sub>3</sub> abgezogen. In  $\rho_m$  sind für beide Stromrichtungen deutliche Maxima zu erkennen. Für  $I \perp c$  bei etwa 35 K und für  $I \parallel c$  bei etwa 50 K.

In Abbildung 5.12 wird der Tieftemperaturbereich von einkristallinem CeTiGe<sub>3</sub> mit Fits nach  $\rho_d + A \cdot T^{n_{\parallel\perp}}$  gezeigt. Für  $I \parallel c$  ergibt sich der Exponent  $n_{\parallel} = 3$ .

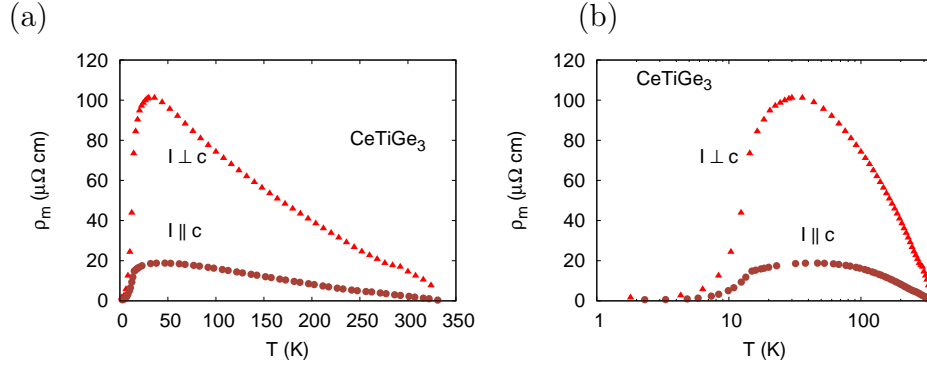


Abbildung 5.11:  $\rho_m$  vs.  $T$  für  $\text{CeTiGe}_3$ . Um  $\rho_m$  zu erhalten wurde von  $\rho$  für  $\text{CeTiGe}_3$   $\rho$  für  $\text{LaTiGe}_3$  abgezogen. In  $I \parallel c$  wurde  $\rho$  für  $\text{LaTiGe}_3$  im Rahmen des Fehlerbalkens verschoben um keine negativen  $\rho$ s zu bekommen.

Für  $I \perp c$  ergibt sich der Exponent  $n_{\perp} = 3.47$ . Die hohen Werte für  $n_{\parallel}$  ergeben sich sehr wahrscheinlich durch Streuung der Ladungsträger an ferromagnetischen Magnonen.

Ein äußeres magnetisches Feld  $B = 1 \text{ T} \perp c$  ändert den Widerstand nicht. Ein Feld  $B \parallel c$  unterdrückt  $T_C$  sehr schnell, wie schon an der spezifischen Wärme gezeigt. 2 T führen, wie in Abbildung 5.12 gezeigt, zu einer starken Änderung des Widerstandes insbesondere im  $T$ -Bereich um die 15 K. Der Widerstand für  $B \parallel c$  verläuft bei etwa 30 K wie die Daten ohne äusseres Feld, im  $T$ -Bereich unter 6 K fallen die Widerstandswerte mit und ohne Feld ebenfalls zusammen.

### 5.1.5 Diskussion

$\text{CeTiGe}_3$  ist ein Kondo-Ferromagnet, der in der Magnetisierung Ising-Verhalten zeigt, mit einer Curie-Temperatur  $T_C = 14.3 \text{ K}$  und der  $c$ -Achse als leichter magnetischer Richtung. Die Magnetisierung in der  $ab$ -Ebene ist um einen Faktor 140 schwächer als entlang der  $c$ -Achse. Eine starke magnetische Anisotropie mit  $c$  als leichter Achse wurde bereits durch die Neutronenstreuung an Polykristallen gefunden [26] und hier durch Magnetisierungsmessungen an Einkristallen bestätigt und quantifiziert. In der Kristallfeldanpassung in Kapitel 5.3 ergeben sich Anzeichen von antiferromagnetischen Fluktuationen für  $B \perp c$  unterhalb von 100 K, die in der Neutronenstreuung nicht nachweisbar waren. In der spezifischen Wärme ist ein scharfer Peak bei  $T_C$  sichtbar, ein Fit zur Bestimmung des kritischen Exponenten ergibt  $\alpha = 0.102$  und ein  $A^+/A^- = 0.553$ , die sich einem Ising-System zuordnen lassen. Der Widerstand von  $\text{CeTiGe}_3$  ist ebenfalls anisotrop. Der Widerstand für  $I \perp c$  ist bei

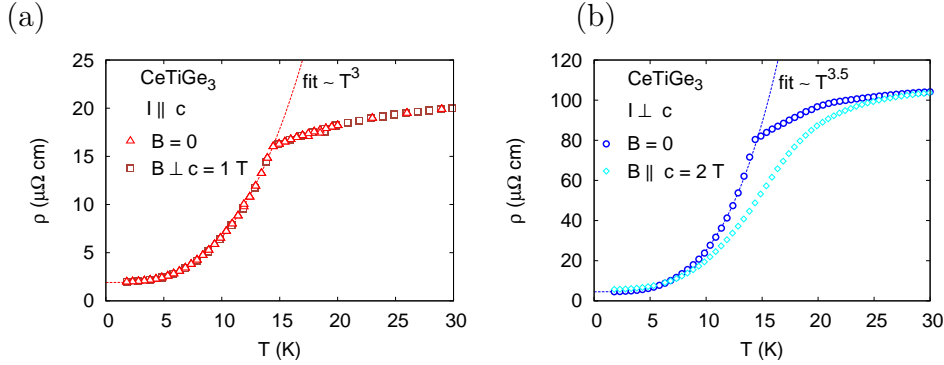


Abbildung 5.12: Spezifischer Widerstand für CeTiGe<sub>3</sub> gegen  $T$  in  $I \parallel c$  (a) und  $I \perp c$  (b) bei tiefen Temperaturen und äußerem magnetischen Feld  $\perp I$ . Die Fehlerbalken sind zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Fits sind Anpassungen der Form  $\rho_d + A \cdot T^{n_{\parallel\perp}}$ . Für  $I \parallel c$  ergibt sich der Exponent  $n_{\parallel} = 3$ . Für  $I \perp c$  ergibt sich der Exponent  $n_{\perp} = 3.47$

Raumtemperatur etwa 5 bis 6 mal höher als für  $I \parallel c$ . Bei tieferen Temperaturen um etwa 35 K, ist für  $I \perp c$  ein Maximum vorhanden, was ein eindeutiges Zeichen für den Kondo-Effekt ist. Für  $I \parallel c$  ist dieses Maximum nicht direkt sichtbar, wird aber nach Abzug der Widerstandswerte von LaTiGe<sub>3</sub> deutlich. Somit ist auch für  $I \parallel c$  eine beträchtliche Streuung an den Ce<sub>4f</sub>-Elektronen vorhanden. Für Temperaturen unterhalb des Maximums und oberhalb von  $T_C$  setzt die kohärente Streuung ein. Für beide Orientierungen knickt der elektrische Widerstand bei  $T_C$  ab und kennzeichnet das Aufheben der Kondo-Streuung unterhalb von  $T_C$ . Hier fällt  $R$  für  $I \perp c$  mit  $R \propto T^{3.5}$  und für  $I \parallel c$  mit  $R \propto T^3$  zu tiefen Temperaturen ab. Diese Abhängigkeiten werden mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Streuung der Ladungsträger an ferromagnetischen Magnonen verursacht (in dem als ferromagnetisches quantenkritisches System vorgeschlagenen YbNi<sub>4</sub>(P<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>)<sub>2</sub> wurden ebenfalls hohe  $T$ -Exponenten  $n$  gefunden:  $n_{\perp} = 2.9$  und  $n_{\parallel} = 2.5$  [29]). Unterhalb von 4 K wird der Widerstand in beiden Orientierungen konstant, magnetische und Phononen-Streuung sind hier also ausgefroren. Ein äußeres magnetisches Feld macht sich in  $R(T)$  mit  $B \parallel c$  bemerkbar, es unterdrückt  $T_C$  bzw. beschleunigt das Einsetzen der kohärenten Streuung.

## 5.2 CeVGe<sub>3</sub>

### 5.2.1 Magnetisierung

In Abbildung 5.13 ist  $M(T)$  von CeVGe<sub>3</sub> gemessen bei  $B = 0.1$  T dargestellt. Der starke Anstieg unterhalb  $T = 8$  K deutet auf eine magnetische Ordnung hin. Die leichte Abnahme von  $M$  für  $B \perp c$  unterhalb von 3 K spricht für eine antiferromagnetische Ordnung, wie bereits für polykristallines CeVGe<sub>3</sub> veröffentlicht [30]. Für  $B \parallel c$  steigt  $M$  dagegen bis zur tiefsten gemessenen Temperatur an, was auf ferromagnetische Tendenzen entlang der  $c$ - Achse hindeutet. Dieses Verhalten entspricht der Interpretation der Kristallfeld-Anregung der Suszeptibilität, die ebenfalls auf ferromagnetische Fluktuationen hinweist (Kapitel 5.3).

Abbildung 5.14 zeigt, dass im Gegensatz zu CeTiGe<sub>3</sub> die leichte Achse  $\perp c$  liegt. Die erreichte Magnetisierung ist wesentlich schwächer als entlang der leichten Richtung von CeTiGe<sub>3</sub>. Dies wird durch die unterschiedlichen Kristallfeldschemata verständlich, wie in Kap. 5.3 erklärt wird. In CeVGe<sub>3</sub> findet man für  $B \perp c$  bei etwa  $B = 2$  T einen metamagnetischen Übergang. Abgesehen von diesem metamagnetischen Übergang und der Hysterese verhält sich  $M(B)$  in beiden Orientierungen bis 6 T linear, wobei die Steigung in  $B \perp c$  steiler ist. Oberhalb von  $B = 6$  T beginnt für  $B \perp c$  Sättigung einzusetzen. Die Hysteresen CeVGe<sub>3</sub> sind in beiden Orientierungen nur sehr schwach ausgeprägt und liegen für kleine Felder, wie im Inset von Abbildung 5.14 zu sehen ist, nahezu aufeinander.

### 5.2.2 Spezifische Wärme und elektrischer Widerstand

In Abbildung 5.15 ist die spezifische Wärme  $C$  gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen für (a) eine polykristalline in  $B = 0$  und 1 T sowie für (b) eine einkristalline CeVGe<sub>3</sub>-Probe in  $B = 0$  und 3 T für  $B \parallel c$ . Bei  $T_o = 5.9$  K ist jeweils ein deutliches Maximum zu sehen, das im Einkristall eine schärfere Kontur zeigt. Die angelegten Felder führen zu keiner Veränderung in  $C(T)$  und haben keinen Einfluss auf  $T_o$ . Abbildung 5.17 zeigt einen Fit der Form  $C(T) = aT^{3/2}\exp(-\Delta/k_B T)$  in dem  $T$ - Intervall von 1.8 bis 5 K, der für einen Spinwellenbeitrag mit Energielücke  $\Delta$  erwartet wird. Der ermittelte Wert für  $\Delta/k_B = 1.92$  K  $\approx 0.32 T_o$  ist um einen Faktor 6 kleiner bzw. im Verhältnis zur Ordnungstemperatur um einen Faktor 2.7 kleiner als für CeTiGe<sub>3</sub>. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit der schwächer ausgeprägten Anisotropie in der Magnetisierung. Abbildung 5.16 zeigt  $C_{4f}/T$  vs.  $T$ . An dieser Darstellung erkennt man, dass Nahordnungsbeiträge zu  $C_{4f}$  oberhalb  $T_o$  viel stärker sind als in CeTiGe<sub>3</sub>.

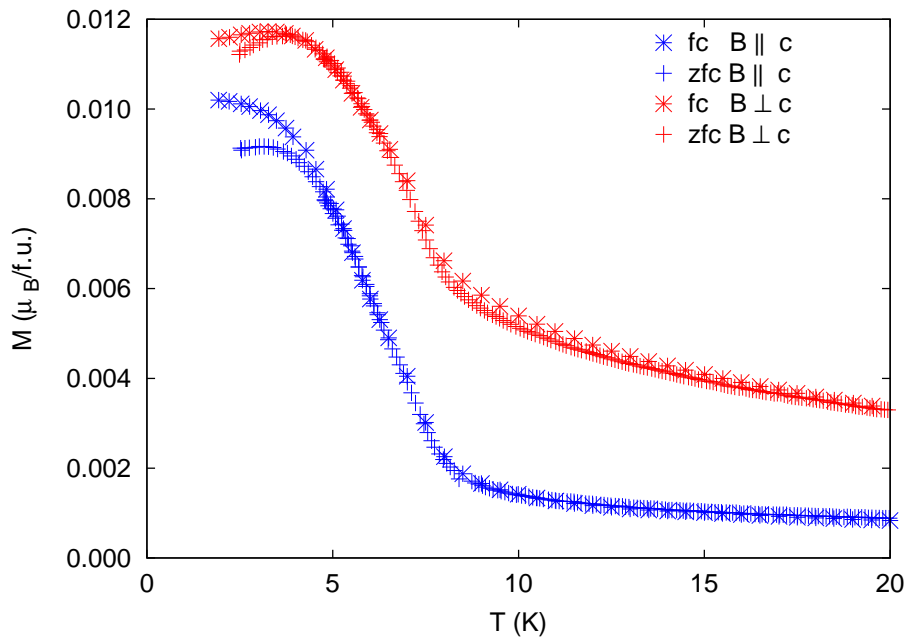


Abbildung 5.13:  $M$  vs.  $T$  von CeVGe<sub>3</sub> gemessen in  $B = 0.1$  T für  $B \parallel c$  und  $B \perp c$ . Es sind jeweils Messungen im Feld gekühlt (fc) und ohne Feld gekühlt (zfc) gezeigt.

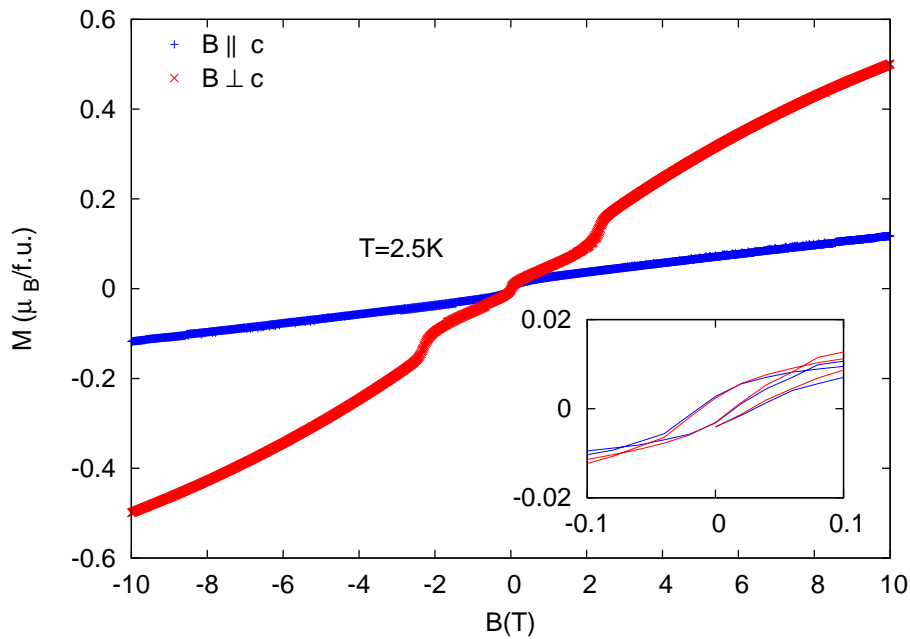


Abbildung 5.14:  $M$  vs.  $B$  von CeVGe<sub>3</sub> (fc-Messung) in  $B \parallel c$  und  $B \perp c$ .

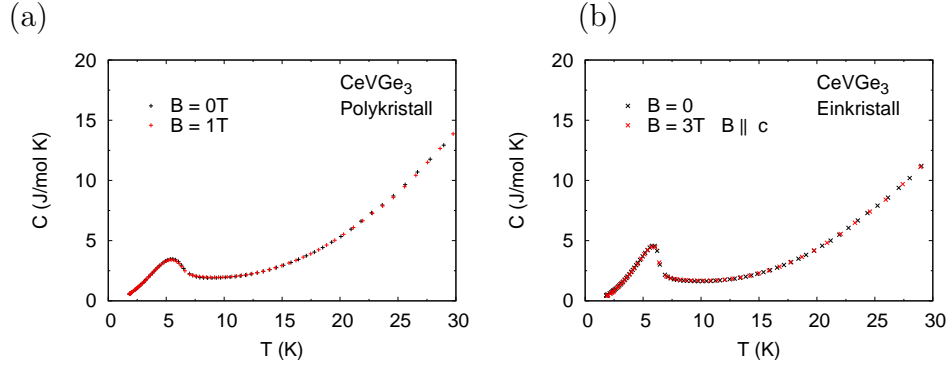


Abbildung 5.15: Spezifische Wärme  $C$  vs. Temperatur  $T$  von  $\text{CeVGe}_3$  (a) Polykristall in  $B = 0$  und  $1\text{ T}$  (b) Einkristall in  $B \parallel c = 0$  und  $3\text{ T}$

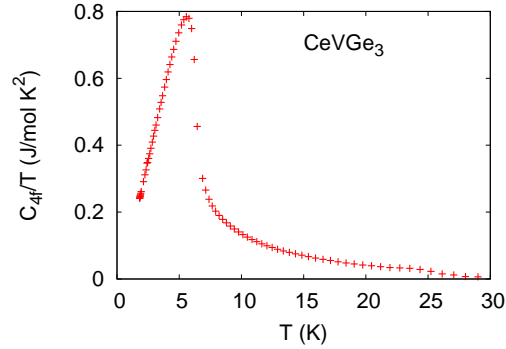


Abbildung 5.16: Magnetische spezifische Wärme an  $\text{CeVGe}_3$ . Um  $C_{4f}$  zu erhalten wurde  $C$  von  $\text{LaTiGe}_3$  von  $\text{CeVGe}_3$  abgezogen.

Der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$  ist in Abbildung 5.18 gegen  $T$  aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass  $\rho$  bei hohen Temperaturen um einen Faktor zwei bis vier größer ist als bei  $\text{CeTiGe}_3$  und  $\text{LaTiGe}_3$  (siehe Abb. 5.10). Die Widerstandsanisotropie ( $\rho \perp c > \rho \parallel c$ ) ist vergleichbar mit den genannten beiden anderen Verbindungen. Für  $I \perp c$  bleibt  $\rho$  von  $T = 300\text{ K}$  bis  $T = 100\text{ K}$  nahezu konstant, während  $\rho$  für  $I \parallel c$  im gleichen  $T$ -Intervall konstant abnimmt. Zwischen  $T = 100\text{ K}$  und  $8\text{ K}$  fällt  $\rho$  in beiden Orientierungen und steigt unter  $8\text{ K}$  erneut zu einem Maximum bei  $5\text{ K}$  an.

In Abbildung 5.19 wird für  $\text{CeVGe}_3$  die  $T$ -Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes in unterschiedlichen Feldern  $B$  gezeigt. Ein äußeres Feld reduziert den Widerstand in beiden Orientierungen im Bereich des Minimums. Das Minimum verschiebt sich dabei minimal zu tieferen Temperaturen, bleibt aber scharf, wie für einen Antiferromagneten zu erwarten.  $T_o = 5.9\text{ K}$  (aus spezifischer Wärme und Magnetisierung) liegt im Wendepunkt zwischen Mini-



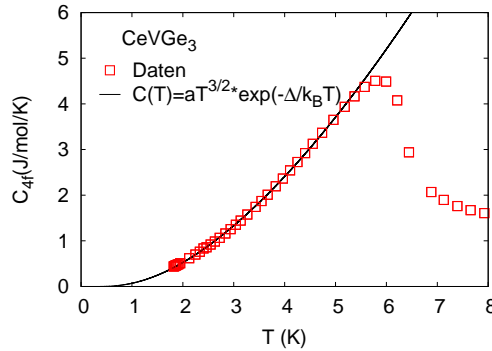


Abbildung 5.17: Spezifische Wärme  $C$  vs. Temperatur  $T$  von CeVGe<sub>3</sub> mit einem fit  $C(T) = a \cdot T^{3/2} \exp(-\Delta/k_B T)$  ( $a=0.488$ ,  $\Delta/k_B=1.9327$  K  $\approx 0.32 T_o$ ) zwischen 1.8 und 5 K.

imum und Maximum der Anstiegsflanke zu tiefen Temperaturen. Durch ein Magnetfeld lässt sich der Widerstand und somit der  $R_m$ -Anteil in beiden Orientierungen von CeVGe<sub>3</sub> verringern.

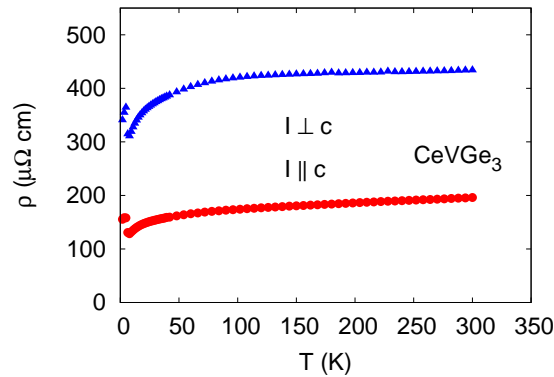


Abbildung 5.18: Spezifischer Widerstand vs. Temperatur  $T$  von CeVGe<sub>3</sub>. Die großen systematischen Fehler aus der Ungenauigkeit der Abschätzung der Kontakt- und Probengeometrie sind nicht eingezeichnet.

### 5.2.3 Diskussion

CeVGe<sub>3</sub> zeigt nur schwach ausgeprägte magnetische Ordnung bei  $T_o = 5.9$  K. Die Natur der Ordnung ist nicht eindeutig, während  $M(T)$  für  $B \parallel c$  einen ferromagnetischen Anstieg zeigt, fällt  $M(T)$  für  $B \perp c$  nach einem Maximum bei 3 K wieder ab, was auf eine antiferromagnetische Ordnung hindeutet,

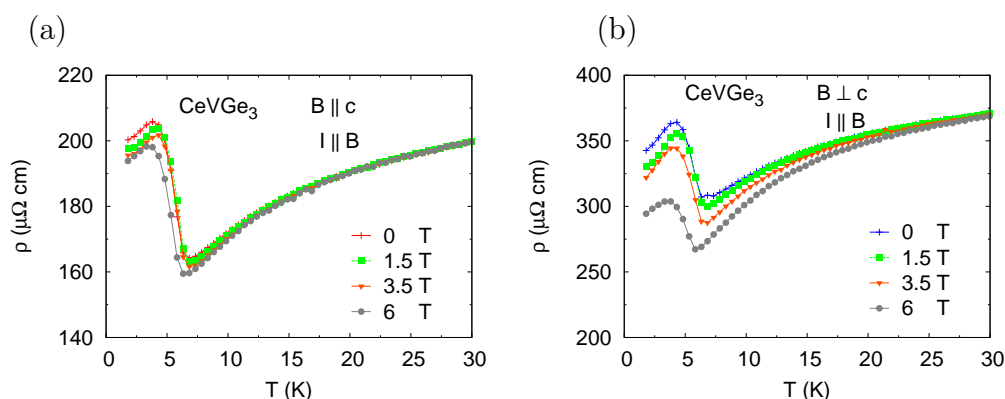


Abbildung 5.19: Spezifischer Widerstand für  $\text{CeVGe}_3$  gegen  $T$  in unterschiedlichen  $B$ . Die Fehlerblaken sind zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. (a) in  $B \parallel c \parallel I$ ; (b) in  $B \perp c \perp I$   $B \parallel I$

die in [30] für polykristallines  $\text{CeVGe}_3$  vermutet wurde. Die Kristallfeldanpassung unterstützt die Annahme für das Auftreten von ferromagnetischen Wechselwirkungen in  $\text{CeVGe}_3$  für  $B \parallel c$  und antiferromagnetischen für  $B \perp c$ . Die Hysteresen in beiden Orientierungen liegen für kleine Felder jedoch aufeinander und die, wenn auch kleine Öffnung der Hysteresekurven, deutet eher auf Ferromagnetismus hin. Der kontinuierliche Anstieg von  $M(B)$  bis 10 T in beiden Orientierungsrichtungen spricht dagegen für antiferromagnetische Ordnung, aus der sich ein zunehmender Anteil an Momenten paramagnetisch ausrichten. Der Anstieg des elektrischen Widerstandes bei 6.5 K bis zum Maximum bei 4.5 K bedeutet eine zunehmende Streuung an magnetischen Momenten und lässt sich durch das Auftreten einer Spindichtewelle und der damit verbundenen Reduktion der Ladungsträgerdichte durch eine Energielücke an der Fermi-Kante erklären. Für  $B \perp c$  befindet sich bei  $T = 2.5$  K in  $M(B)$  für  $\text{CeVGe}_3$  ein metamagnetischer Übergang. Eine Möglichkeit, die weiter untersucht werden sollte, wäre das Auftreten eines anisotropen Spinglas-Zustandes. Hierfür sprechen die starken Nahordnungseffekte oberhalb von  $T_o$  in der spezifischen Wärme sowie der hohe elektrische Widerstand.

### 5.3 Kristallfeld-Analyse der Suszeptibilität von

Um den Effekt des Kristallfelds auf den Magnetismus der  $Ce^{3+}$ -Ionen zu bestimmen, wurde die in Abbildung 5.20 gezeigte dreizählige Symmetrie entlang der  $c$ -Achse um das Ce-Ion verwendet. Damit spaltet das  $J = 5/2$  Grundzustandsmultiplett in drei Kramers-Dubletts mit den Energien  $E_a$ ,  $E_b$  und  $E_c$  auf (Gleichung 5.1). Als Parameter für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität wurden die Anregungsenergien  $\Delta_1 = E_b - E_a$  und  $\Delta_2 = E_c - E_a$  und der Mischungswinkel  $\phi$  sowie  $\chi_0$  als Maß für den temperaturunabhängigen Anteil aus diamagnetischer und Pauli-Suszeptibilität verwendet. Mittels der Van-Vleck-Formel [31, 32] ergibt sich Gleichung 5.2 (genaue Aufschlüsselung der Einzel-Terme siehe Anhang B). Diese Formeln wurden dann an die gemessenen Daten von  $CeTiGe_3$  und  $CeVGe_3$  angefitet.

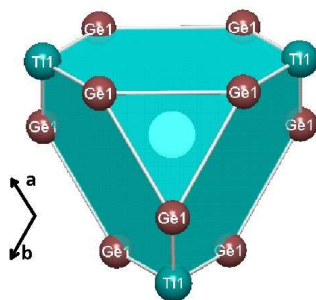


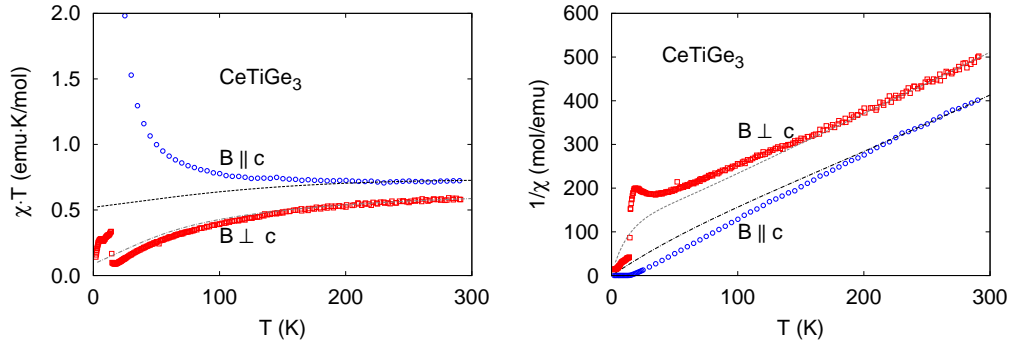
Abbildung 5.20: Umgebung des Ce (aus "Pearson's Crystal Structure Database for Inorganic Compounds" Version 1.7)

$$\begin{aligned}
 E_a = 0 : |\pm a\rangle &= \sin(\phi) \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \cos(\phi) \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle \\
 E_b : |\pm b\rangle &= \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\
 E_c : |\pm c\rangle &= \cos(\phi) \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - \sin(\phi) \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

$$\begin{aligned}
 \chi^{\parallel} &= \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2}{k_B} \cdot \left( Gr^{\parallel} - VV_{c \rightarrow a}^{\parallel} - VV_{a \rightarrow c}^{\parallel} + Ang_b^{\parallel} + Ang_c^{\parallel} \right) / Zs + \chi_0 \\
 \chi^{\perp} &= \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2}{k_B} \cdot \left( Gr^{\perp} + Ang_c^{\perp} - VV_{Sum}^{\perp} \right) / Zs + \chi_0
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

$x$	$\chi_0$ (emu/mol)	$\phi$ ( $^\circ$ )	$E_{b-a}$ (K)	$E_{c-a}$ (K)
0.0	$-2.17\text{e-}04 \pm 1\text{e-}5$	$37.78 \pm 1$	$199.59 \pm 20$	$798.39 \pm 50$
1.0	$0 \pm 1\text{e-}5$	$60.96 \pm 1$	$675.6 \pm 50$	$388.2 \pm 10$

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Kristallfeldanpassung


 Abbildung 5.21:  $\chi \cdot T$  vs.  $T$  und  $1/\chi$  vs.  $T$  von  $\text{CeTiGe}_3$  in  $B \parallel c$  und  $B \perp c$  mit Kristallfeldanpassung

Um den Einfluss einsetzender magnetischer Wechselwirkungen zwischen Elektronen auf den Fit so gering wie möglich zu halten, wurden die zur Anpassung benutzten  $T$ -Intervalle entsprechend auf ausreichend hohe  $T$  eingeschränkt, das heißt für  $\text{CeTiGe}_3$  für  $B \parallel c$  auf  $T > 210$  K und für  $B \perp c$  auf  $T > 130$  K. Für  $\text{CeVGe}_3$  wurde das Intervall in beiden Orientierungen auf  $T > 80$  K gesetzt. Die Anpassung wurde iterativ in  $\chi \cdot T$  und  $1/\chi$  abwechselnd durchgeführt. Das Ergebnis wird in den Abbildungen 5.21 und 5.22 dargestellt. Die gewonnen Parameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die starke Abweichung in  $\text{CeTiGe}_3$  und  $B \parallel c$  unterhalb von 150 K wird durch die ferromagnetische Kopplung der  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen verursacht, die zu dem Phasenübergang bei 14.3 K führt. Dagegen ist die Kristallfeldanpassung in  $\text{CeVGe}_3$  bis zu tiefen Temperaturen um 50 K recht gut, was für schwache magnetische Wechselwirkung spricht.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die Änderung der magnetischen Anisotropie von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  nicht nur durch den Wechsel des Mischungswinkels  $\phi$  der Kristallfeld-Niveaus, sondern auch durch die Größe der Anregungsenergien zustande kommt. Für  $\text{CeTiGe}_3$  ist das Dublett  $|\pm 3/2\rangle$  das erste angeregte Kramers- Dublett, während für  $\text{CeVGe}_3$   $|\pm 3/2\rangle$  den höchsten angeregten Kristallfeld-Zustand formt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Wechsel der leichten magnetischen Richtung zwischen  $\text{CeTiGe}_3$  und  $\text{CeVGe}_3$ .

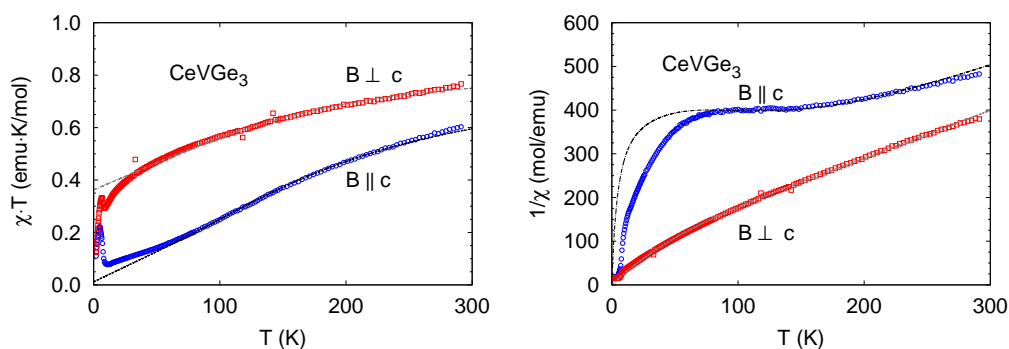


Abbildung 5.22:  $\chi \cdot T$  vs.  $T$  und  $1/\chi$  vs.  $T$  von CeVGe<sub>3</sub> in  $B \parallel c$  und  $B \perp c$  mit Kristallfeldanpassung

Die Abweichung der Kristallfeldanpassung von den Daten unterhalb von 50 K in  $\chi \cdot T$  von CeVGe<sub>3</sub> ist orientierungsabhängig: Für  $B \parallel c$  liegen die Messdaten oberhalb der Anpassung, womit die Abweichung mit ferromagnetischer Kopplung zusammenhängt. Für  $B \perp c$  liegen die Messdaten unterhalb der Anpassung, was durch eine antiferromagnetische Kopplung verursacht wird. In CeTiGe<sub>3</sub> ist neben der immensen ferromagnetischen Abweichung für  $B \parallel c$  auch eine leichte Abweichung der Messdaten von der Anpassung für  $B \perp c$  unterhalb von  $T \propto 100$  K zu sehen, was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hindeutet.

## 5.4 $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$

Alle in den folgenden Kapiteln gezeigten Daten sind, sofern nicht explizit gekennzeichnet, für Einkristalle ermittelt worden.

### 5.4.1 Magnetisierung

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung  $M(T)$  für steigende  $x$ , also zunehmende Substitution von Ti durch V, ist in Abbildung 5.23 mit (a)  $B \parallel c$  und (b)  $B \perp c$  gezeigt. Für  $B \parallel c$  verschiebt sich  $T_C$  zu tieferen  $T$  und  $M(2\text{ K})$  reduziert sich mit steigendem  $x$ . Für  $B \perp c$  (Abb. 5.23 (b)) ordnen alle Proben bei  $T_o = 5.9\text{ K}$  und das erreichte magnetische Moment  $M(2\text{ K})$  bleibt in der gleichen Größenordnung von etwa  $0.01\ \mu_B/\text{f.u.}$  Eine Ausnahme ergibt sich für  $B \perp c$  für  $x = 0.23$ :  $M$  steigt zu tiefen  $T$  hin deutlich stärker als auf  $0.01\ \mu_B/\text{f.u.}$  an. Die kleinen Anstiege von  $M$  in  $B \perp c$  bei  $x = 0$  und  $0.11$  bei  $T_C$  sind sehr wahrscheinlich einer leichten Fehlausrichtung beim Probenbau bzw. einer nicht hundertprozentigen Fixierung der Position der Probe geschuldet. Hierdurch wird ein kleiner Teil von  $B \parallel c$  in  $B \perp c$  mit gemessen. Gleiches gilt auch für den Kristall mit  $x = 0.23$  bei diesem fällt zudem  $T_C$  mit  $T_o$  zusammen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass  $T_C$  mit steigendem  $x$  reduziert wird, ebenso verringert sich das erreichte  $M$  für  $B \parallel c$  und somit die magnetische Anisotropie.

Der Kristall mit  $x = 0.34$  zeigt für  $B \perp c$  in zfc und fc (graue Kreuze in Abb. 5.23 (b)) unterhalb von  $2.4\text{ K}$  eine fallende Magnetisierung. In der  $B \parallel c$  Orientierung steigt  $M$  zu tieferen  $T$  weiter an. Diese Konzentration hat ein  $T_C$  von etwa  $2\text{ K}$  (aus Arrott-Plots, Kapitel 5.4.1), somit ist der Kristall mit  $x = 0.34$  der einzige, dessen  $T_C$  unterhalb von  $T_o$  aber oberhalb der tiefsten gemessenen Temperatur ( $1.8\text{ K}$ ) liegt. Wie oben in der Analyse der Kristallfeldeffekte diskutiert, existieren Hinweise auf antiferromagnetische Wechselwirkungen für  $B \perp c$  in  $\text{CeTiGe}_3$  und  $\text{CeVGe}_3$ . Somit ist es denkbar, dass die antiferromagnetischen Wechselwirkungen in  $B \perp c$  immer vorhanden sind, bei  $x < 0.34$  werden diese jedoch durch die ferromagnetischen Wechselwirkungen überdeckt.

Die Hysteresenbreite in  $B \parallel c$  (Abb. 5.24) nimmt mit steigendem  $x$  bis  $x = 0.23$  zu. Die Probe mit  $x = 0.34$  ist nur geringfügig unterhalb von  $T_C$  gemessen, die Hysterese ist hier deutlich schmaler als bei  $x = 0.23$ , aber noch mit hoher Flankensteilheit zu sehen. Ab  $x > 0.35$  ist die Ordnungstemperatur unterhalb der Messtemperatur, für  $x = 0.35$  und  $0.405$  ist somit bei  $T = 1.8\text{ K}$  keine Hysterese mehr messbar. In höheren Feldern (Abb. 5.25) sättigt  $M$  für  $x = 0$  und  $0.11$ , wogegen  $M$  bei  $x > 0.23$  bis  $5\text{ T}$  weiter ansteigt.

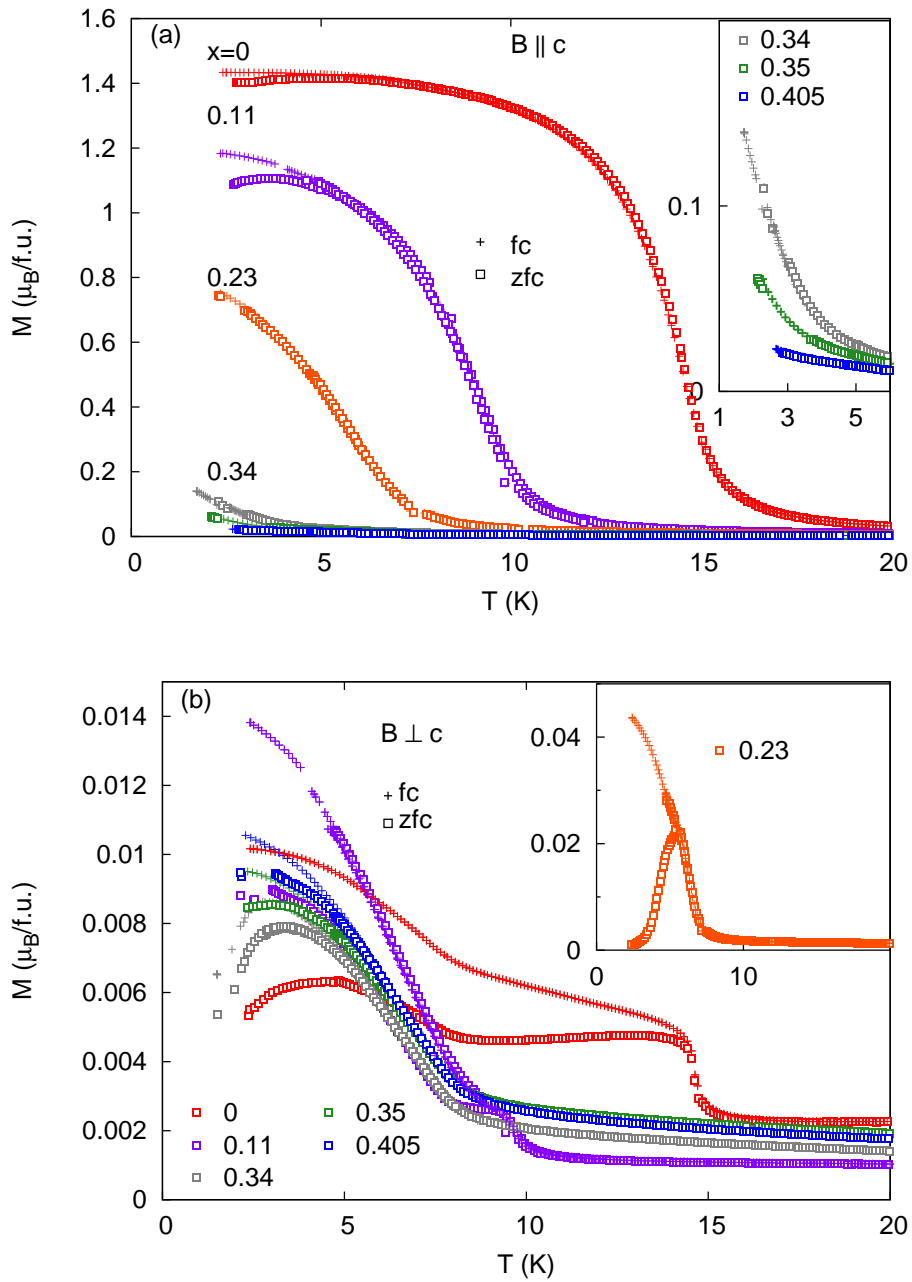


Abbildung 5.23:  $M$  vs.  $T$  von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  in  $B \parallel c$  (a) und  $B \perp c$  (b). Das angelegte Feld ist jeweils  $B = 0.1\text{T}$ .

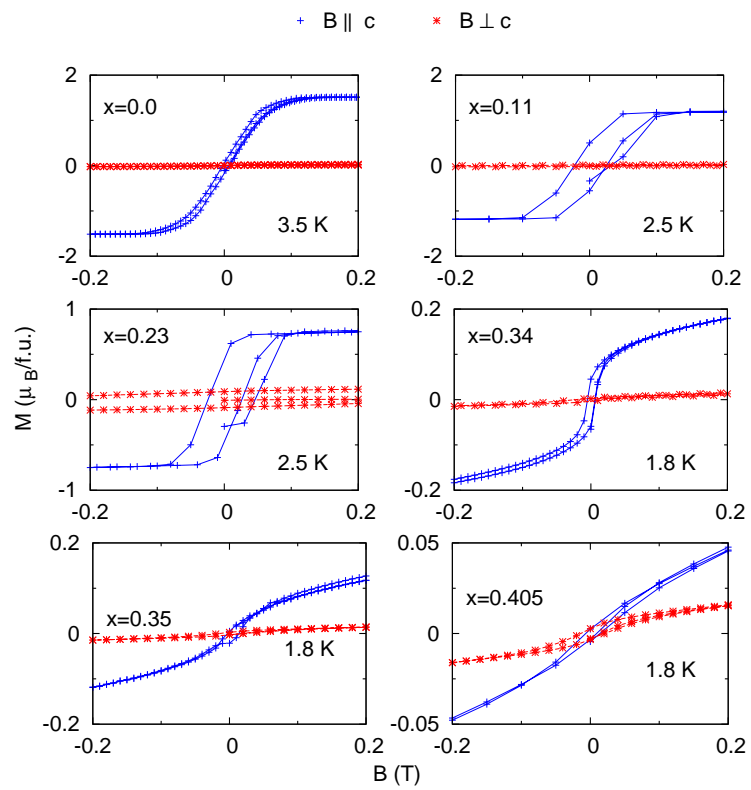


Abbildung 5.24:  $M$  vs.  $B$  von  $CeTi_{1-x}V_xGe_3$ . Gezeigt ist der Feldbereich bis  $B = \pm 0.2\text{ T}$



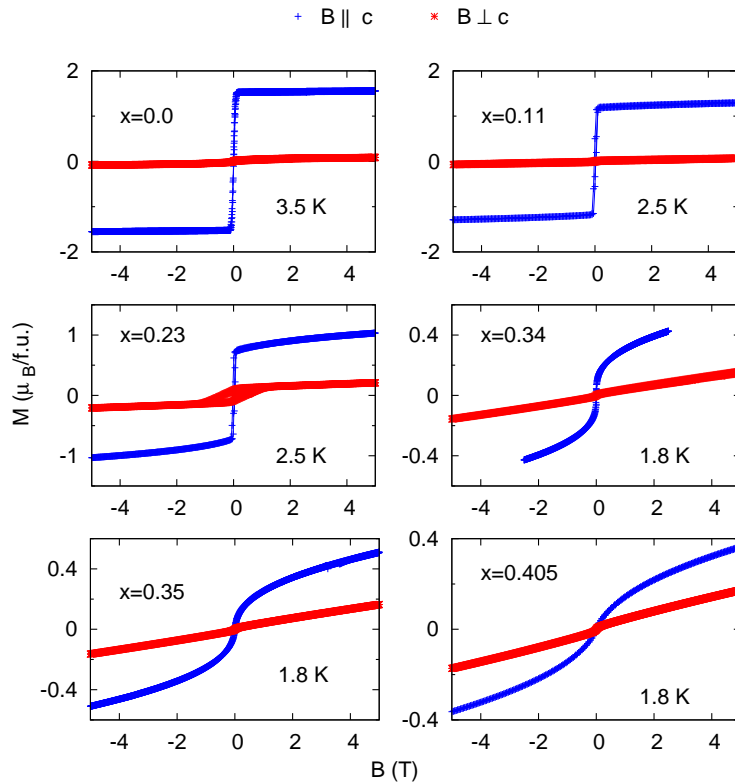


Abbildung 5.25:  $M$  vs.  $B$  von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$ . Gezeigt ist der Feldbereich bis  $B = \pm 5$  T

Die Anisotropie zu Gunsten der  $c$ -Achse bleibt bis einschließlich  $x = 0.405$  erhalten, erst bei  $\text{CeVGe}_3$  wird eine größere Magnetisierung in der  $ab$ -Ebene gemessen (Abb. 5.14).

### $M(B)$ und Zeitabhängigkeit für $B \perp c$

In Abbildung 5.26 sind die Hysteresekurven für alle Proben mit Vanadiumkonzentrationen  $x$  für  $B \perp c$  zusammengefasst, in Abbildung 5.27 wird jeweils eine Vergrößerung bei kleinen Feldern gezeigt. Die Höhe der Hysteresekurven ist unterschiedlich, was, wie oben beschrieben, durch eine leichte Fehlorientierung zustande kommen kann. Die Proben zeigen sehr breite Hysteresekurven. Dies wird durch eine sehr träge Ausrichtung von Domänen in  $B \perp c$  verursacht, die deutlich langsamer erfolgt als die Messgeschwindigkeit. Die unterschiedlichen Hystereseformen bei unterschiedlichen Messgeschwindigkeiten geben deutliche Hinweise auf eine ebenfalls zeitabhängige Magneti-

sierung in CeTiGe<sub>3</sub> für  $B \perp c$ . Wie beispielhaft in Abbildung 5.28 dargestellt. Hier wurden Magnetisierungsmessungen mit zwei unterschiedlichen Messgeschwindigkeiten durchgeführt, nämlich  $\Delta B/dt = 0.12$  T/min und  $\Delta B/dt = 0.003$  T/min. Bei kleinerem  $\Delta B/dt$  ist die Magnetisierung deutlich reduziert und die Hysteresekurve schliesst früher.

Um die langsame Magnetisierung detailliert zu analysieren, wurden Langzeitmessungen von  $M(t)$  durchgeführt, wobei  $B$  schnell geändert wurde. Diese Messungen wurden jeweils im zfc-Modus begonnen. Abbildungen 5.29 und 5.30 zeigen Messungen für zwei V-Konzentrationen. Die langsame Relaxation in  $M(t)$  nach Änderung von  $B$  erfolgt in Stufen der typischen Größenordnung  $\Delta M \approx 1-20 \cdot 10^{-5} \mu_B/f.u.$  (siehe Abb.5.29 (b) und 5.30 (b)). Diese Stufen lassen sich, analog zu Domänen und dem Barkhausen-Effekt, durch die langsame Umordnung von einzelnen Griffiths-Clustern aus Ising-Spins in  $c$ -Richtung erklären [33, 34, 35, 36, 37, 38]. Diese haben aufgrund einer leichten Fehlansichtung der Kristalle zum Feld einen sehr kleinen Beitrag in die gemessene Richtung, bzw.  $B$  hat einen kleinen Anteil in  $c$ -Richtung des Kristalls. In diesem Bild ist die für die einzelnen Felder ähnliche Stufenhöhe nur dann zu erklären, wenn die umklappenden Cluster eine identische Größe haben, die sich wiederum an der Stärke bzw. der vorausgegangenen Änderung des angelegten Feldes orientiert. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die verwendeten Proben eine ungleichmäßige Form hatten, so dass die Magnetisierung im Inneren der Probe nicht homogen ist und die Magnetisierungsrichtung von der Richtung des angelegten Feldes abweichen kann.

### Arrott-Plots

Um die Curie-Temperatur von Kristallen zu bestimmen, deren  $T_C$  unterhalb von 2 K liegt, habe ich die Methode der Arrott-Plots [39] verwendet. Als Beispiel werden in Abbildung 5.31 Messungen an Kristallen mit  $x = 0.34$  gezeigt.  $M(B)$  wird bei unterschiedlichen  $T$  gemessen und als  $M^2$  gegen  $B/M$  aufgetragen (Abb. (5.31 (a))). Im Grenzfall  $B \rightarrow 0$ , also in der Extrapolation der Daten zum Schnittpunkt mit der  $B/M$ -Achse, wird der Wert von  $B/M$  abgelesen und in einem zweiten Graphen gegen  $T$  aufgetragen (5.31 (b)). Der Schnittpunkt mit der  $T$ -Achse in diesem Graphen ergibt eine gute Abschätzung von  $T_C$ . Die so gewonnenen Daten sind in Abbildung 5.38 dargestellt.

## 5.4.2 Spezifische Wärme

Die Reduzierung von  $T_C$  mit höherem V-Anteil  $x$  wurde schon anhand der spezifischen Wärme an Polykristallen untersucht [26]. Jedoch ließ sich das

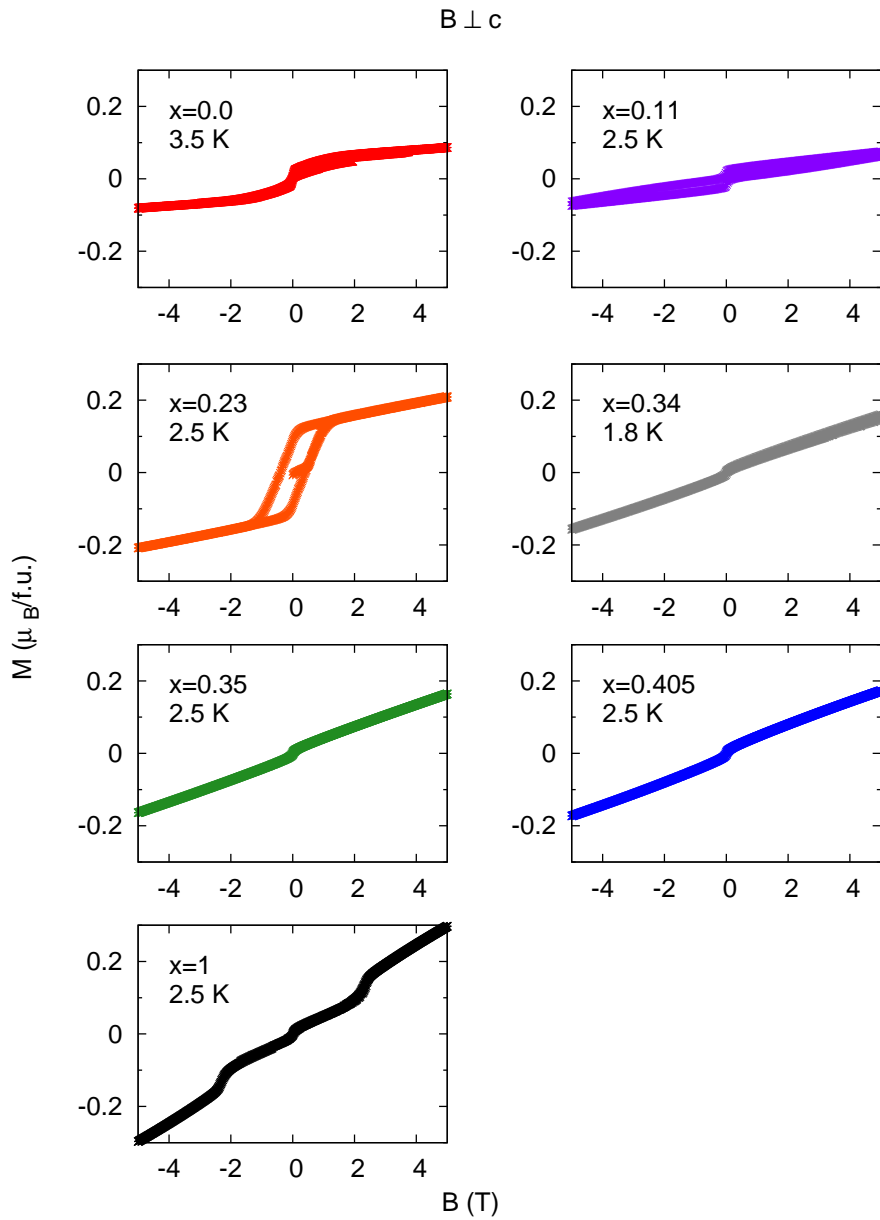


Abbildung 5.26:  $M$  vs.  $B$  von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  in  $B \perp c$ . Gezeigt ist der Feldbereich  $B \pm 5$  T

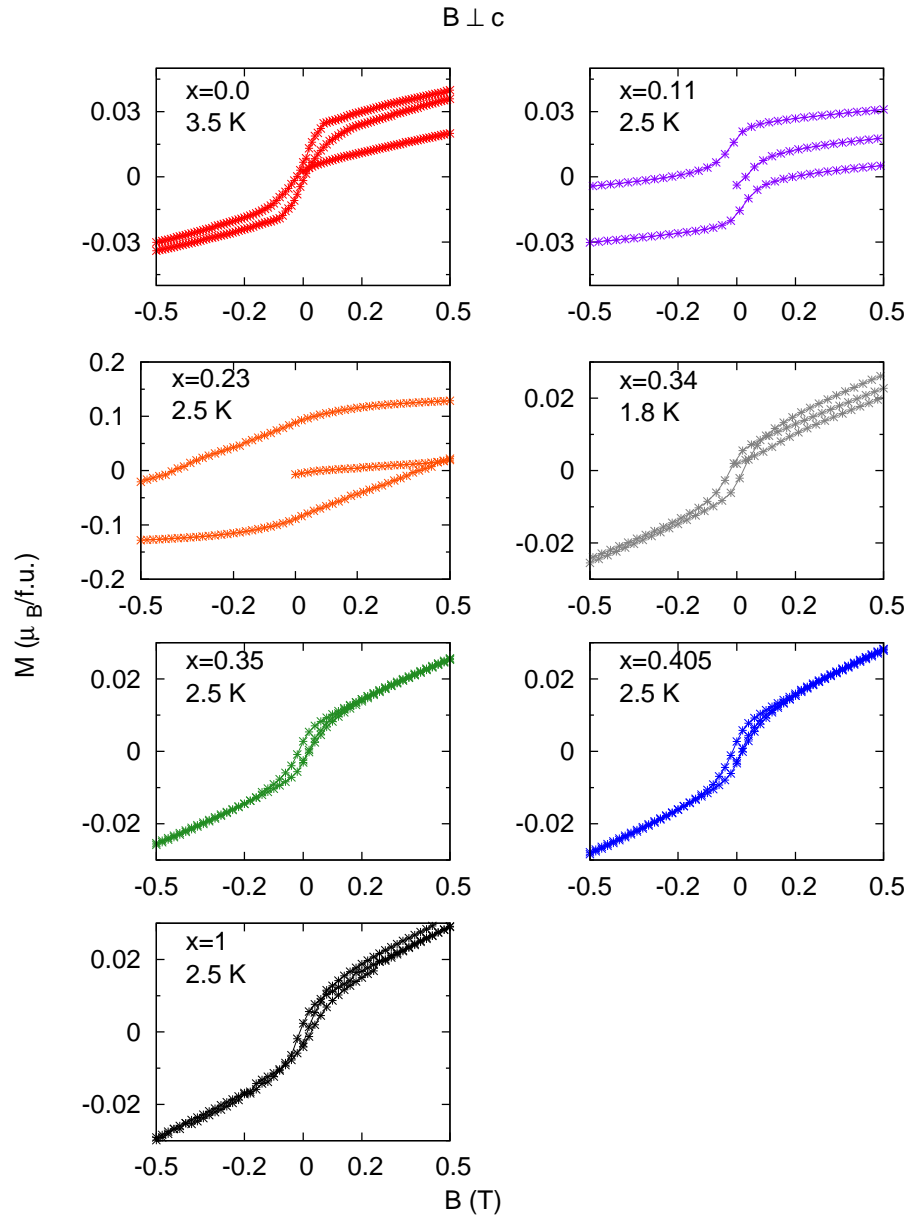


Abbildung 5.27:  $M$  vs.  $B$  von  $CeTi_{1-x}V_xGe_3$  in  $B \perp c$ . Gezeigt ist der Feldbereich  $B \pm 0.5$  T

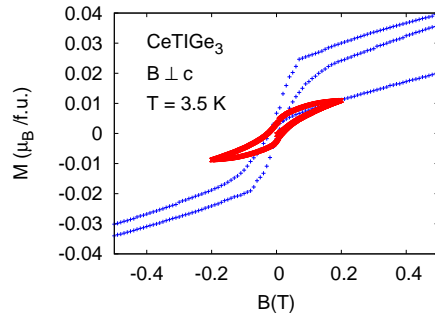


Abbildung 5.28:  $M$  vs.  $B$  von  $\text{CeTiGe}_3$  in  $B \perp c$  bei unterschiedlicher Punktdichte und daraus folgender Messgeschwindigkeit blau:  $\Delta B/dt = 0.12$  T/min rot:  $\Delta B/dt = 0.003$  T/min

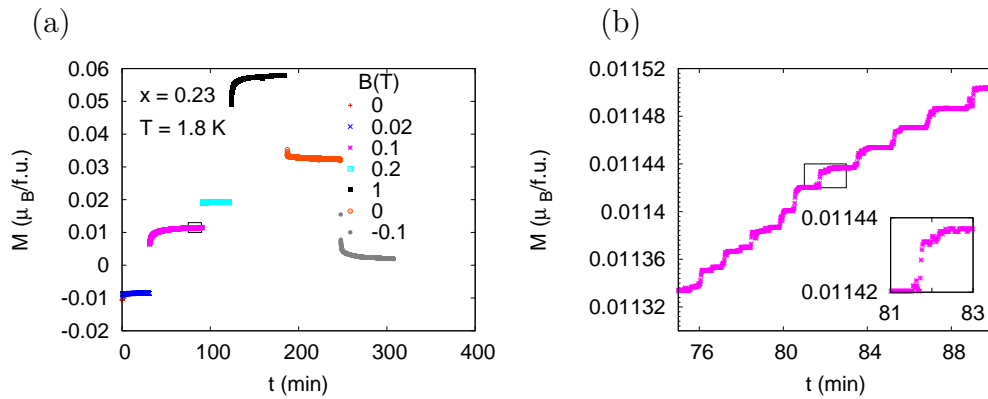


Abbildung 5.29: (a)  $M$  vs.  $t$  von  $\text{CeTi}_{0.77}\text{V}_{0.23}\text{Ge}_3$  in  $B \perp c$  bei unterschiedlichen  $B$  bei  $T = 1.8$  K. (b) Ausschnitt aus der Relaxationskurve nach der Feldänderung von  $B = 0.02$  T nach  $B = 0.1$  T.

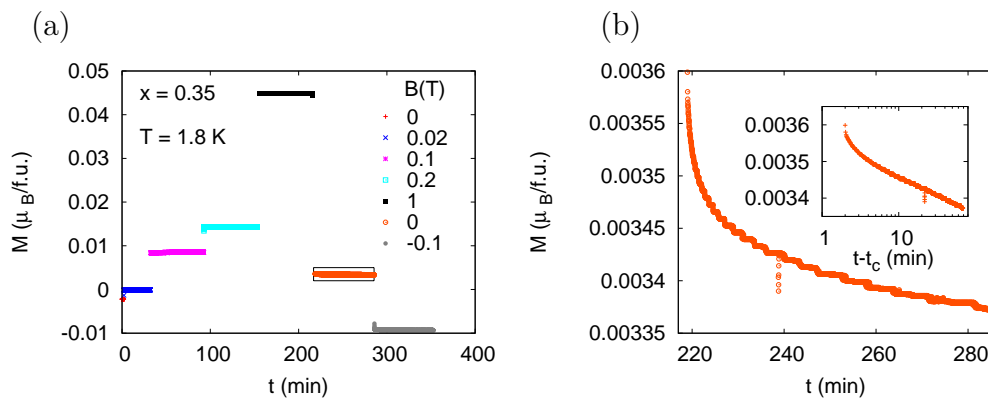
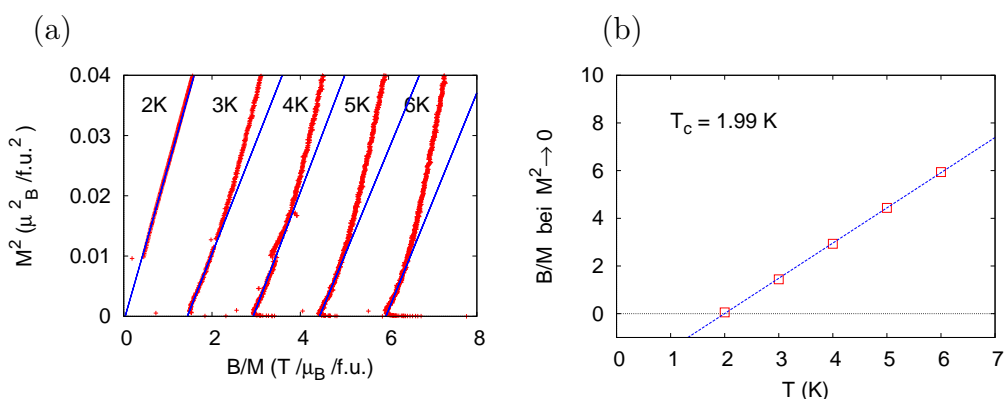


Abbildung 5.30: (a)  $M$  vs.  $t$  von  $\text{CeTi}_{0.65}\text{V}_{0.35}\text{Ge}_3$  in  $B \perp c$  bei unterschiedlichen  $B$  bei  $T = 1.8$  K. (b) Ausschnitt aus der Relaxationskurve nach der Feldänderung von  $B = 1$  T nach  $B = 0$ .


 Abbildung 5.31: Arrott-Plot an  $x = 0.34$ :

(a):  $M^2$  gegen  $B/M$  bei verschiedenen Temperaturen. Die blauen Geraden sind Anpassungen an den geraden Abschnitt der Daten nahe  $M^2 = 0$ .

(b): Die Schnittpunkte der Geraden aus (a) mit  $B/M$  gegen  $T$ . Die blaue Gerade ist ein Fit an die Daten, der Schnittpunkt bei  $T = 0$  kennzeichnet  $T_C$ .

kritische Verhalten an den Polykristallen aufgrund eines Fremdphasenanteils  $\text{CeGe}_2$  mit der Ordnungstemperatur von etwa 7 K nicht exakt untersuchen. Die Reduzierung von  $T_C$  mit zunehmendem  $x$  ist in den Einkristallen sehr gut in der magnetischen spezifischen Wärme  $C_{4f}$  zu sehen (Abb. 5.32). Um  $C_{4f}$  zu erhalten, wurde von der jeweils gemessenen spezifischen Wärme die für  $\text{LaTiGe}_3$  gemessene spezifische Wärme abgezogen. Der ferromagnetische Übergang verbreitert und verschiebt sich mit steigendem  $x$  zu tieferen Temperaturen.

In Abbildung 5.33 sind die Ergebnisse für  $x = 0.355$  und  $x = 0.405$  als  $C_{4f}/T$  gegen  $\log(T)$  gezeigt, der Kristall mit  $x = 0.405$  zeigt in dieser Auftragung lineares Verhalten zwischen  $T = 10$  K und 0.1 K. Der Fit einer Funktion  $a + b \cdot \log(T)$  an die Daten ergibt  $a = 0.72$  J/mol K $^2$  und  $T_O = 35$  K. Wie schon für andere Schwerfermion-Systeme am quantenkritischen Punkt betrachtet, liegt  $T_O$  im Bereich der Kondo-Temperatur  $T_K \approx 30$  K. Nach dem Hertz-Millis-Moriya (HMM) Modell [11, 13, 14] erwartet man für einen drei-dimensionalen Ferromagneten ein  $\log(T_0/T)$  Verhalten. Bei  $x = 0.405$  treten demnach drei-dimensionale Fluktuationen auf, dieser Kristall ist also sehr nahe an einem ferromagnetischen QKP. Der Kristall mit  $x = 0.355$  zeigt einen scharfen Übergang bei 0.97 K und liegt damit offensichtlich im ferromagnetischen Bereich.

In Abbildung 5.34 ist die magnetische Entropie der Kristalle mit  $T_C > 1.8$  K, der Kristall mit  $x = 0.405$  und  $\text{CeVGe}_3$  dargestellt. Um die Entropie zu bestimmen, wurde an die spezifische Wärme der jeweiligen Probe ein

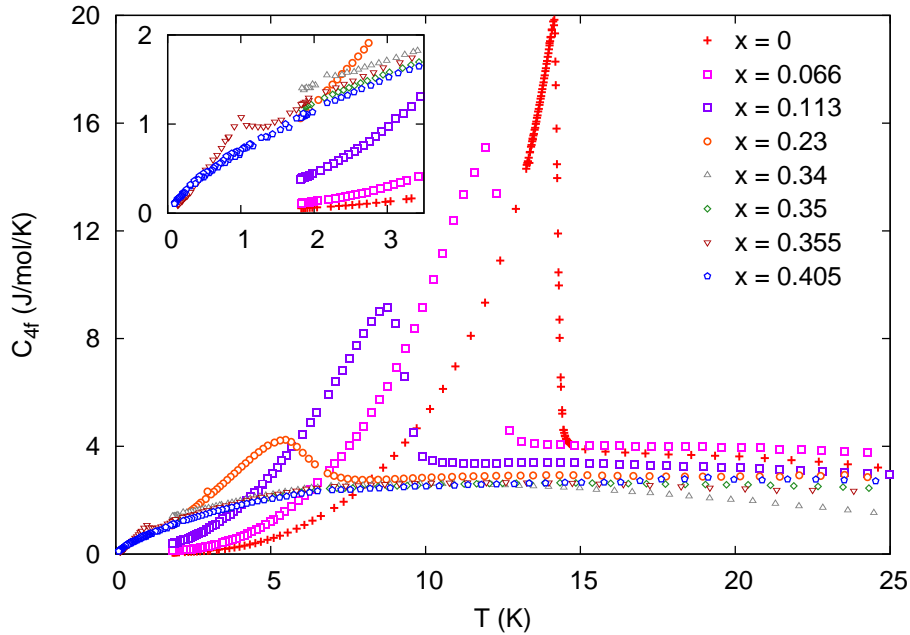


Abbildung 5.32: Magnetischer Beitrag  $C_{4f}$  zur spezifischen Wärme von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  vs. Temperatur  $T$  ( $C$  von  $\text{LaTiGe}_3$  wurde abgezogen).

Tieftemperaturteil von 0 bis 1.8 K der Form  $a \cdot x + b \cdot x^5$  angepasst. Die Integration von  $C/T$  erfolgte dann numerisch. Die Entropie von  $\text{CeVGe}_3$  liegt deutlich unter  $\text{CeTiGe}_3$  und den anderen Vanadium-Konzentrationen  $x$ .  $\text{CeTiGe}_3$  überschreitet  $R \cdot \ln 2$  (Entropie eines  $4f$  Elektrons im zweifach entarteten Kristallfeld Grundzustand) bei  $T = 15.6$  K und damit knapp oberhalb von  $T_C$ . Die Proben mit  $x = 0.066$  und  $x = 0.11$  erreichen bei  $T_C$  eine Entropie von  $R \cdot \ln 2$ . Die Probe mit  $x = 0.23$  erreicht bei dem stark erniedrigten  $T_C = 5.5$  K  $0.55 R \cdot \ln 2$ . Der Kristall mit  $x = 0.405$  erreicht  $R \cdot \ln 2$  ebenfalls bei  $\approx 20$  K. Dies könnte auf die starke Unordnung und auf eine möglicherweise eingefrorene Restentropie für  $T \rightarrow 0$  zurückzuführen sein. Die Entropie von  $\text{CeVGe}_3$  bleibt dagegen bis  $T = 30$  K unter  $R \cdot \ln 2$ , bei der Ordnungstemperatur  $T_o = 5.9$  K wird lediglich ein Wert von  $S = 2.5$  J/molK und somit  $0.43 R \cdot \ln 2$  erreicht.

Das Auftreten der magnetischen Ordnung mit einer Entropie im Bereich um  $R \cdot \ln 2$  für  $x = 0$  bis  $x = 0.405$  deutet auf das Freiwerden der Entropie des Ce- $4f$ -Grundzustandsdubletts bei  $T_C$  hin.

In Abbildung 5.35 ist die spezifische Wärme  $C/T$  gegen  $T$  der  $x$ -Reihe zusammen mit  $\text{CeVGe}_3$  gezeigt. Aus diesem Bild geht noch einmal die Besonderheit von  $\text{CeVGe}_3$  im Vergleich zu dem Legierungssystem  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  hervor. Die Entropie von  $\text{CeVGe}_3$  ist im dargestellten Temperaturbereich deutlich

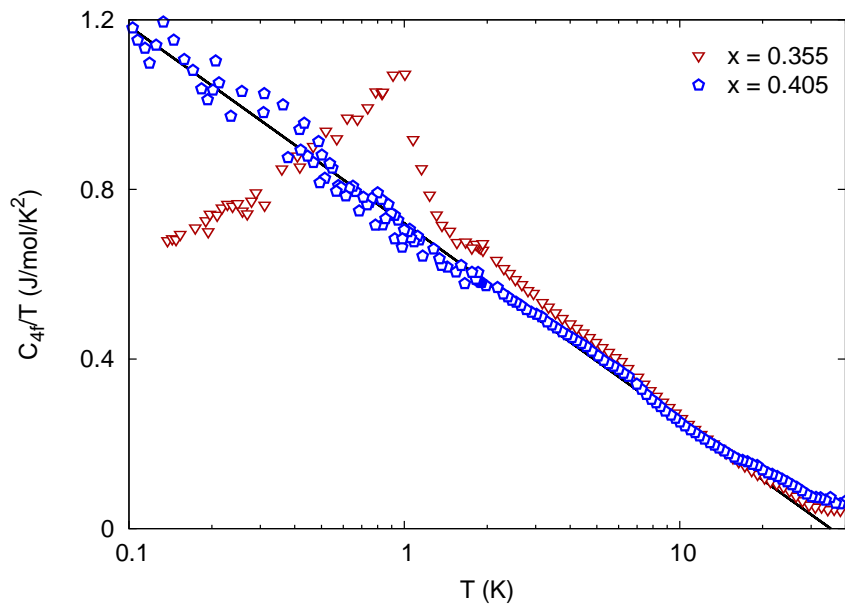


Abbildung 5.33: Magnetischer Beitrag zur spezifischen Wärme  $C_{4f}$  durch  $T$  vs.  $\log(T)$  von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$ . Die Gerade ist eine Anpassung an die Daten für  $x = 0.405$ . Um  $C_{4f}$  auch unterhalb von 2 K zu erhalten, wurde der  $\text{LaTiGe}_3$  Beitrag unterhalb von 2 K extrapoliert. Die Abweichung des Datenrauschens zwischen Daten aus dem Mischkryostaten und dem PPMS wird durch die entsprechend unterschiedlichen Messaufbauten und Methoden bedingt.



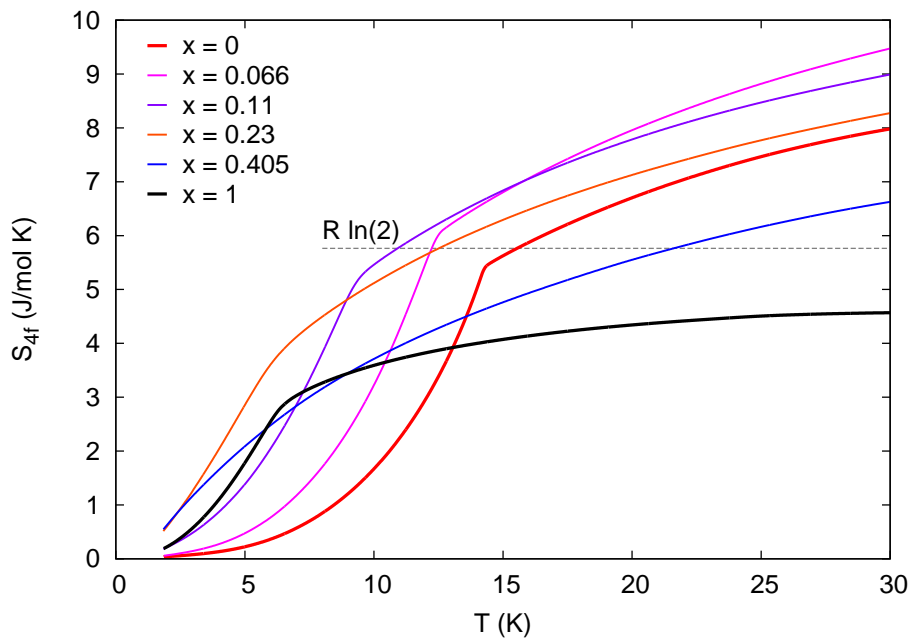
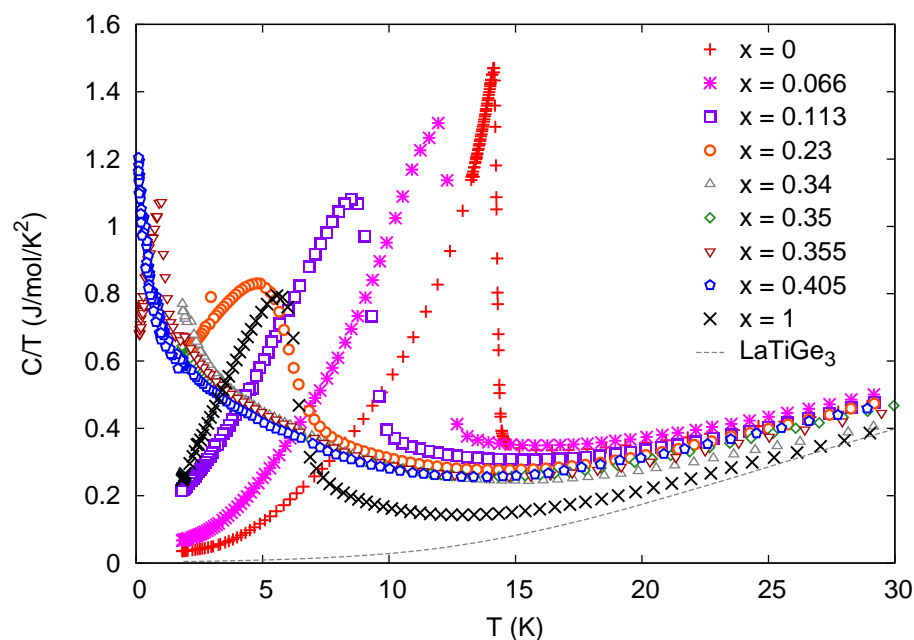


Abbildung 5.34: Aus der magnetischen spezifischen Wärme berechnete magnetische Entropie vs. Temperatur  $T$ . Die Linie bei  $R \cdot \ln 2 = 5.76$  kennzeichnet die volle Entropie von  $4f$ - Elektronen für das Kristallfeld - Grundzustands - Dublett.


 Abbildung 5.35: Spezifische Wärme  $C$  durch  $T$  vs. Temperatur  $T$ 

kleiner als die der Legierungsreihe. Damit ist die genaue Klärung der magnetischen Struktur von  $\text{CeVGe}_3$  noch eine Herausforderung für die Zukunft.

### 5.4.3 Elektrischer Widerstand

Die Geometrie der Kristalle und Kontaktierungen konnte nur grob abgeschätzt werden und somit der spezifische Widerstand nur mit großer Ungenauigkeit berechnet werden. Abbildung 5.36 zeigt einen Vergleich für verschiedene Proben.

Die Kristalle mit  $x = 0.34$  und  $x = 1$  haben auch bis zu der tiefsten gemessenen Temperatur noch einen magnetischen Beitrag  $R_m(T)$ . Das RRR der Kristalle variiert von 1.4 für  $\text{CeVGe}_3$  über 20 für  $\text{CeTiGe}_3$  zu 30 für  $\text{LaTiGe}_3$ . Wobei das kleine Verhältnis von 1.4 für  $\text{CeVGe}_3$  mit massiven magnetischen Streuungen zusammenhängt, die bei 2 K noch vorhanden sind (siehe 5.2.2). Daher sagt das RRR von 1.4 nicht viel über die Kristallqualität. Das RRR von 20 bzw. 30 für  $\text{CeTiGe}_3$  bzw.  $\text{LaTiGe}_3$  sprechen für eine gute Qualität der Einkristalle.

Für  $x = 0$  und  $x = 0.34$  ist ein Maximum in  $I \perp c$  bei 35 K bzw. 50 K zu sehen, was einen Anstieg der Kondo-Temperatur bedeutet. Bei  $x = 0.34$

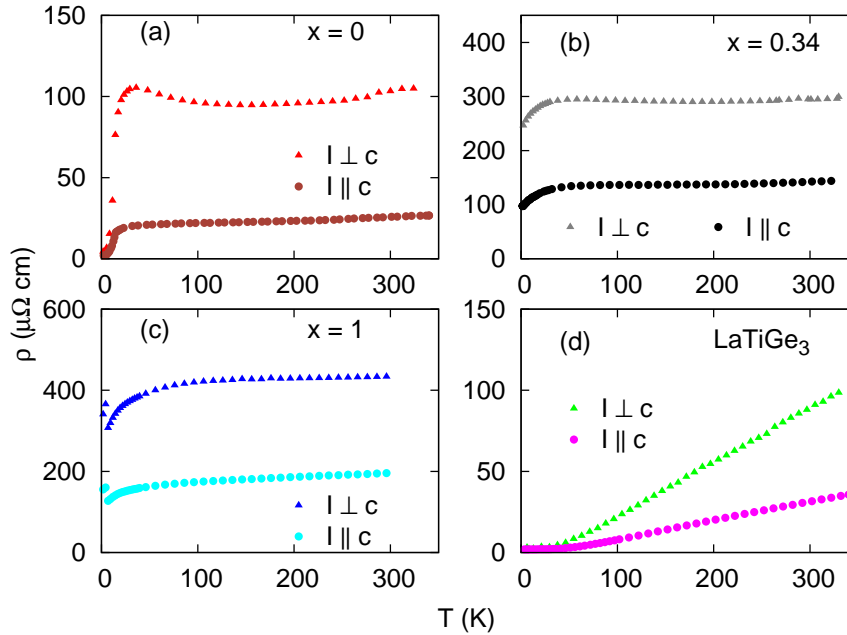


Abbildung 5.36: Spezifischer Widerstand als Funktion von  $T$  für  $I \perp c$  und  $I \parallel c$  für  $\text{CeTiGe}_3$  (a),  $\text{CeTi}_{0.66}\text{V}_{0.34}\text{Ge}_3$  (b),  $\text{CeVGe}_3$  (c) und  $\text{LaTiGe}_3$  (d).

ist das Maximum zudem deutlich breiter und weniger scharf. Der Anstieg von  $R(T)$  zu tieferen Temperaturen hin ist ein Anzeichen für den Kondo Effekt. Die Maxima in  $R(T)$  markieren das Einsetzen der kohärenten Kondo-Streuung. In  $I \parallel c$  ist für  $x = 0$  und  $x = 0.34$  kein Maximum zu erkennen, da aber dennoch beträchtlich höhere  $R$  gemessen werden als in  $\text{LaTiGe}_3$  (Abb. 5.37), ist auch in dieser Orientierung von einer Erhöhung des Widerstandes durch Streuung an magnetischen Momenten des Ce auszugehen.

#### 5.4.4 Diskussion

In der isostrukturellen Mischungsreihe  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  kommt es mit steigendem  $x$  zu massiven Eigenschaftsveränderungen. Ein Grund ist das zusätzliche Elektron, das bei der Substitution von Ti durch V hinzukommt. Neben diesem zusätzlichen Elektron kommt es zu einer anisotropen Abnahme der Gitterparameter von  $x = 0$  zu  $x = 1$  (für  $a, b$  um 0.8 % und für  $c$  um 3.7 %), wobei sich die  $c$ -Achse etwa viermal stärker ändert als die  $a, b$ -Achsen. Die Abnahme der Gitterparameter korreliert dabei linear mit  $x$  und folgt damit der Vegardschen Regel. Hieraus lässt sich schließen, dass es keine Valenz-Instabilität in der gesamten Mischreihe von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  gibt.

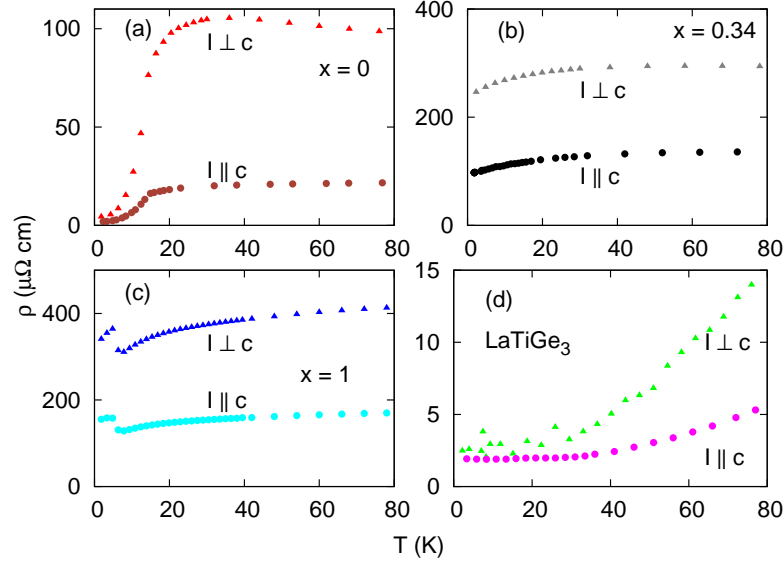


Abbildung 5.37: Spezifischer Widerstand für  $\text{CeTiGe}_3$ ,  $\text{CeVGe}_3$ ,  $\text{LaTiGe}_3$  und  $\text{CeTi}_{0.66}\text{V}_{0.34}\text{Ge}_3$  gegen  $T$  für  $I \perp c$  und  $I \parallel c$ . Die Fehlerbalken sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass das für die magnetischen Eigenschaften hauptsächlich verantwortliche Ce-Atom geometrisch in einer reinen Ge Umgebung (Abb. 5.20) sitzt und somit nur sekundär von dem zusätzlichen Elektron des V betroffen ist. Die  $T$ -abhängigen Änderungen der Gitterparameter an  $\text{CeTiGe}_3$  zwischen  $T = 300 \text{ K}$  und  $T = 2 \text{ K}$  sind neben der magnetischen Struktur ein weiteres Ergebnis aus der Neutronenstreuung. Die Abnahmen sind  $\Delta a$  und  $\Delta b = 0.01924 \text{ \AA}$  und  $\Delta c = 0.01696 \text{ \AA}$  was einer jeweiligen Reduktion von 0.997% des Raumtemperaturwerts entspricht. Damit sind die  $T$ -Abhängigkeiten der Gitterparameter deutlich schwächer als die durch die Substitution von Ti durch V hervorgerufene Gitterverzerrung. Die Druckabhängigkeit von  $T_C$  (Abb. 5.2) zeigte, dass ein Druck von  $p = 9 \text{ kbar}$   $T_C$  leicht erhöht. Diese Erhöhung liegt jedoch nur knapp außerhalb der Nachweisgrenze, wenn man die Unsicherheiten bei der Magnetisierungsmessung im VSM (vgl. Kap. 4.1) berücksichtigt. Somit ist das zusätzliche Elektron des V maßgeblich für die Änderung der magnetischen Eigenschaften.

Neben der starken Änderung der Magnetisierung ist insbesondere die Änderung der leichten Richtung und die Verschiebung von  $T_C$  im ferromagnetischen Bereich bis hin zu  $T_C = 0$  und damit zu einem quantenkritischen Punkt (QKP) von besonderem Interesse. Die Reduktion von  $T_C$  ist insbesondere in der spezifischen Wärme gut zu verfolgen. Bei den V-Konzentrationen, beim

denen  $T_C$  unterhalb von 2 K liegt, mit Ausnahme von  $x = 0.355$  bzw.  $x = 0.405$ , die bis zu 120 mK bzw. 100 mK gemessen wurden, wurde  $T_C$  mit der Arrott-Plot-Methode ermittelt. Die Verschiebung von  $T_C$  für  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  mit steigendem  $x$  wird in Abbildung 5.38 gezeigt. Die nur leichte Abweichung zwischen dem aus Arrott-Plots und dem aus spezifischer Wärme bestimmten  $T_C$  für  $x = 0.355$  zeigt, dass die Arrott-Plot-Methode eine gute Abschätzung für  $T_C$  bietet.

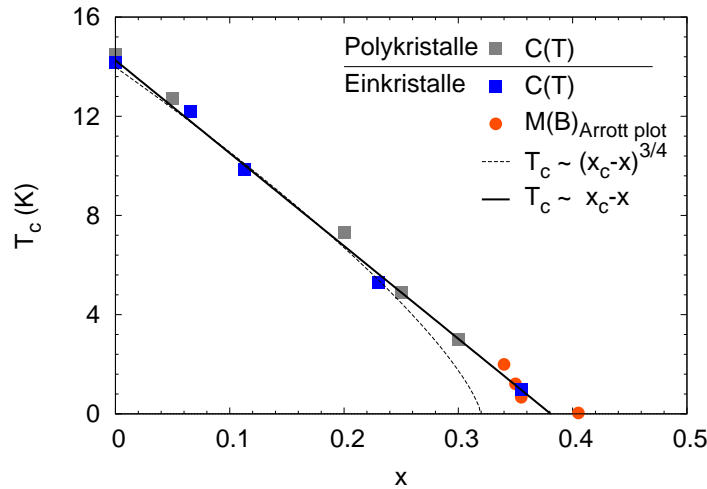


Abbildung 5.38:  $T_C$  von  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$ -Einkristallen mit Fits nach  $T_C \propto (x_C - x)^{3/4}$  und  $T_C \propto x_C - x$ .

Nach dem HMM-Modell [11, 13, 14] erwartet man für einen drei-dimensionalen Ferromagneten  $T_C \propto (x_C - x)^{3/4}$  und für einen zwei-dimensionalen Ferromagneten ein lineares Verhalten. Wie an der  $T_C \propto (x_C - x)^{3/4}$  (gestrichelte Linie) in 5.38 zu sehen ist, passt das drei-dimensionale Verhalten nicht zu den Daten, während das lineare Verhalten weitgehend mit den Daten übereinstimmt.

Das  $T_C$  des Kristalls mit  $x = 0.405$  liegt deutlich rechts von der linearen Anpassung und der Kristall hätte somit eine überkritische Konzentration. In der spezifischen Wärme würde nach dem HMM-Modell für einen drei-dimensionalen Ferromagneten ein Verhalten  $C/T \propto -\log(T)$  vorausgesagt, das für  $x = 0.405$  bis herab zu 100 mK auch beobachtet wird (Abb. 5.33). Unter der Annahme eines drei-dimensionalen Ferromagneten lässt sich die Abweichung in  $T_C(x)$  möglicherweise mit der schon bei der Beschreibung der zeitabhängigen Magnetisierung für  $B \perp c$  verwendeten Bildung einer Griffiths-Phase erklären [33, 34, 35, 36, 38], die wie in [37] beschrieben bei  $\text{CePd}_{1-x}\text{Rh}_x$  (mit Daten aus [40, 41]) zu einem deutlichen Ausläufer von  $x_c$

zu hohen  $x$  führt.

Zum Schluss soll eine Einordnung des Systems  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  in das Doniach-Bild der Kopplung zwischen Kondo- und RKKY-Wechselwirkung versucht werden. Ausgangspunkt der Beobachtung ist, dass hydrostatischer Druck das System  $\text{CeTiGe}_3$  nicht merklich in Richtung eines Quantenphasenübergangs treibt.  $T_C$  bleibt unter Veränderung des hydrostatischen Drucks nahezu unverändert. Andererseits ist von anderen Schwerfermion-Systemen mit Ce (wie etwa  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ ) bekannt, dass hydrostatischer Druck und isoelektronische Substitution und damit chemischer Druck durchaus vergleichbare Änderungen der magnetischen Übergangstemperatur bewirken können. Aus der nicht vorhandenen Druckabhängigkeit in 5.2 lässt sich schließen, dass eine wesentliche  $T_C$ -Änderung in unserem System durch die zusätzlichen  $d$ -Elektronen hervorgerufen wird, die bei Substitution von Ti durch V dem System zugeführt werden und damit das System zu dem quantenkritischen Punkt treiben. Durch die V-Substitution wird allerdings die Gitterkonstante stark erniedrigt, was ebenfalls zu einer Verringerung der Kondo-Temperatur führen kann. Ob die  $T_C$ -Erniedrigung durch diesen chemischen Druck oder eher durch die Änderung der elektronischen Struktur entsteht, lässt sich durch Vergleich mit der durch hydrostatischen Druck entstehende Veränderung überprüfen. Der dazu verwendete Kompressionsmodul  $K = 1.951 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$  für  $\text{CeTiGe}_3$  wurde aus den Kompressionsmodulen der Elemente nach Voigt und Reuss mittels  $K = (K_{\text{Voigt}} + K_{\text{Reuss}})/2$  mit  $K_{\text{Voigt}} = \sum f_i K_i$  und  $1/K_{\text{Reuss}} = \sum f_i/K_i$  mit  $f_i =$  Anteil in der Verbindung und  $K_i =$  Kompressionsmodule der Elemente abgeschätzt. Damit ergibt sich ein  $dT_C(p)/d(\Delta V/V_0) = -0.65 \text{ K}/\%$ . Im Gegensatz hierzu beträgt  $dT_C(x)/d(\Delta V/V_0) = 6.85 \text{ K}/\%$ , somit lässt sich klar sagen, dass die Dotierung mit einem zusätzlichen  $d$ -Elektron und nicht die Volumenänderung zu der Erniedrigung von  $T_C$  führt.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand das quantenkritische Verhalten des ferromagnetischen  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$ . Dazu wurden Einkristalle hoher Qualität gezüchtet und zunächst die Eigenschaften der Ausgangsverbindungen  $\text{CeTiGe}_3$  und  $\text{CeVGe}_3$  untersucht. Das Schwerfermion-System  $\text{CeTiGe}_3$  ist ein Kondo-System und ein stark anisotroper Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur  $T_C = 14.3$  K. Die schon durch Neutronenstreuung an polykristallinem  $\text{CeTiGe}_3$  gefundene anisotrope magnetische Struktur wurde durch die Messung der Magnetisierung an Einkristallen bestätigt. Die maximale Anisotropie in  $\text{CeTiGe}_3$  hat ein Verhältnis von etwa 140 zwischen leichter magnetischer Richtung ( $c$ -Achse) und schwerer magnetischen Ebene ( $ab$ -Ebene). In  $\text{CeVGe}_3$  liegt die leichte magnetische Richtung in der  $ab$ -Ebene. Die magnetische Anisotropie beträgt nur einen Faktor 1.2 zwischen leichter und schwerer Richtung. Der magnetische Übergang bei  $T_o = 5.9$  K hat eine nur schwach ausgeprägte Magnetisierung, ist in der spezifischen Wärme jedoch deutlich zu sehen. Dies könnte durch die Bildung eines amorphen Spinglases verursacht werden.

Durch Substitution von Ti durch V, also mit zunehmendem  $x$ , lässt sich  $T_C$  verringern, bis im Einkristall mit  $x=0.405$  kein ferromagnetischer Übergang mehr in der spezifischen Wärme bis herab zu  $T=100$  mK nachweisbar ist, stattdessen wird quantenkritisches Verhalten, das heißt eine logarithmische Divergenz in  $C/T$  zu tiefen Temperaturen, beobachtet. Dieses Verhalten wird nach der Theorie von Hertz, Millis und Moriya [11, 13, 14] für einen dreidimensionalen Ferromagneten erwartet. Andererseits spricht die beobachtete lineare  $T_C$ -Abhängigkeit eher für einen zwei-dimensionalen Ferromagneten. Hier sind noch genauere Messungen an weiteren Proben nötig, um diese Unstimmigkeiten zu klären. Wird  $x$  erhöht reduziert sich das bei tiefen Temperaturen erreichte magnetische Moment, wobei das magnetische Moment für

Felder längs der  $c$ -Achse für  $x = 0.405$  immer noch doppelt so hoch ist wie in der  $ab$ -Ebene. In Bezug auf die Änderung von  $T_C$  durch  $x$  ist das zusätzliche  $d$ -Elektron des V ausschlaggebend. Wie in Kap. 5.4.4 gezeigt ist der Einfluss der Volumenänderung zu vernachlässigen.

Das Verhalten der Magnetisierung in der  $ab$ -Ebene ist für die gesamte  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$ -Reihe komplex und noch nicht vollständig verstanden. Die beobachtete Zeitabhängigkeit mit dabei auftretenden Stufen spricht für die Bildung von Griffiths-Clustern. Aus den Daten lässt sich schließen, dass in  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  ein ferromagnetischer quantenkritischer Punkt zu finden ist, wobei die kritische Konzentration  $x_C$  nahe bei  $x = 0.405$  liegt. Damit konnte in dieser Arbeit ein ferromagnetischer quantenkritischer Punkt in einem Schwerfermion-System nachgewiesen werden.

### **Ausblick und offene Fragen**

Offen bleibt die Ordnung in der  $ab$ -Ebene, beziehungsweise die Frage, ob in der hexagonalen  $ab$ -Ebene eine Anisotropie zwischen einer Achse und der senkrecht zu ihr liegenden Richtung vorliegt. Hierfür sind noch weitere Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen in den entsprechenden Orientierungen nötig. Um das Verhalten am QKP genauer zu untersuchen, könnte inelastische Neutronenstreuung zur Suche nach magnetischen Fluktuationen in der Nähe des QKP verwendet werden. Ebenso ist der Verlauf der Magnetisierung und der magnetischen Anisotropie auf der Vanadium-reichen Seite in  $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}_3$  eine noch zu bearbeitende Aufgabe, um das Phasendiagramm zu vervollständigen.



# Anhang A

## Temperatur-Zucht-Profile

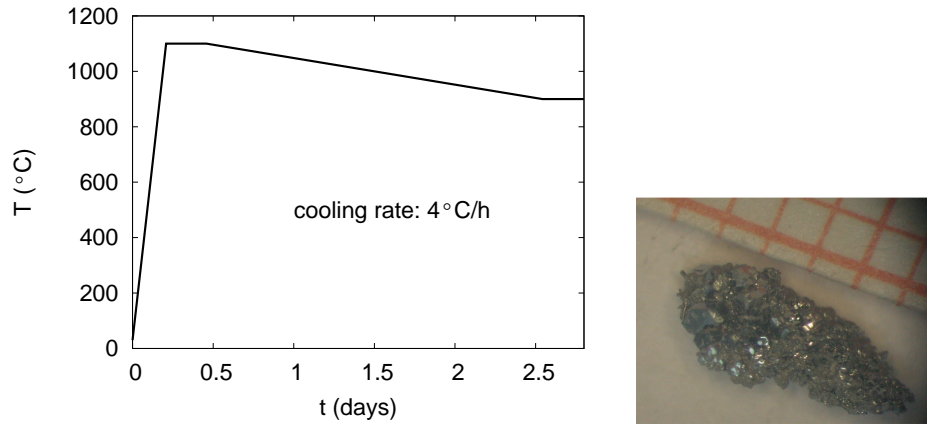


Abbildung A.1: Eine zu schnelle Abkühlrate führte zu sehr kleinen Kristallen (Photographie: eine frühe  $\text{CeTiGe}_3$  Züchtung).

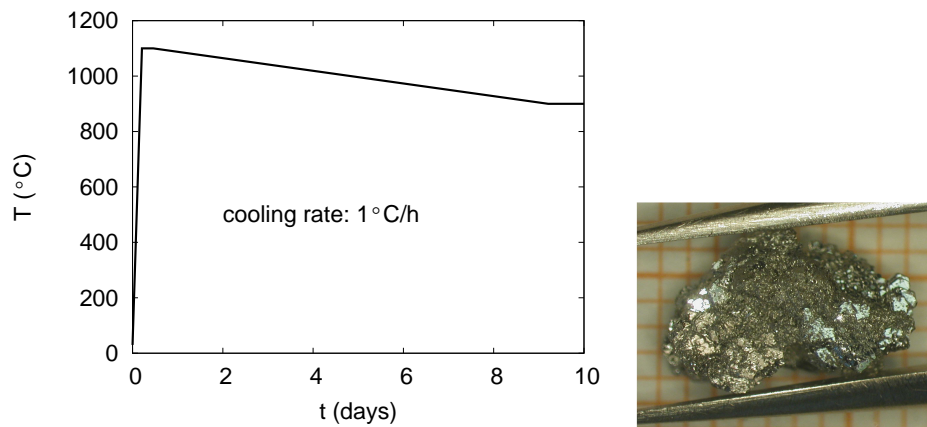


Abbildung A.2: Eine geringere Abkühlrate führte zu größeren Kristallen, jedoch befindet sich sehr viel Ge-Fluss an und zwischen den einzelnen Kristallen. Die Kristalle sind sehr stark ineinander gewachsen (Photographie: eine Züchtung mit  $x = 0.11$ ).

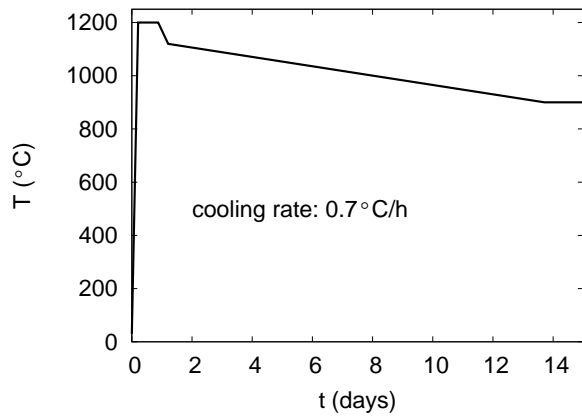


Abbildung A.3: Die Temperatur war zu lange bei 1200°C, das Quarzglas hat sich stark verformt.

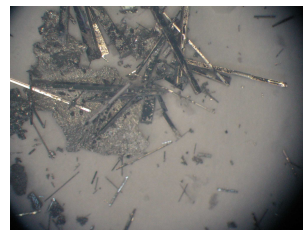
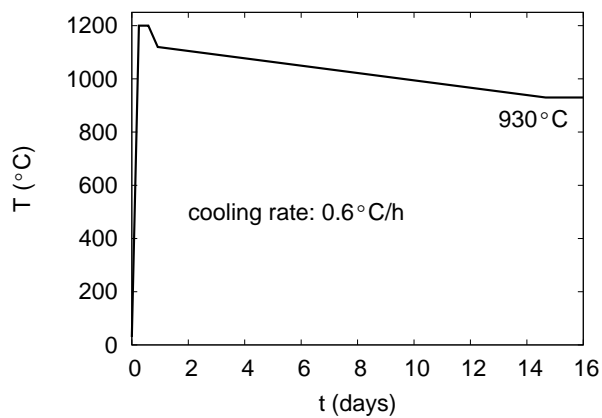


Abbildung A.4: Die Abkühlrate von 0.6°C/h führte zu größeren Kristallen (Nadeln) die Zentrifugationstemperatur war zu hoch, um dickere Kristalle zu bekommen.

## Kapitel A: Temperatur-Zucht-Profile

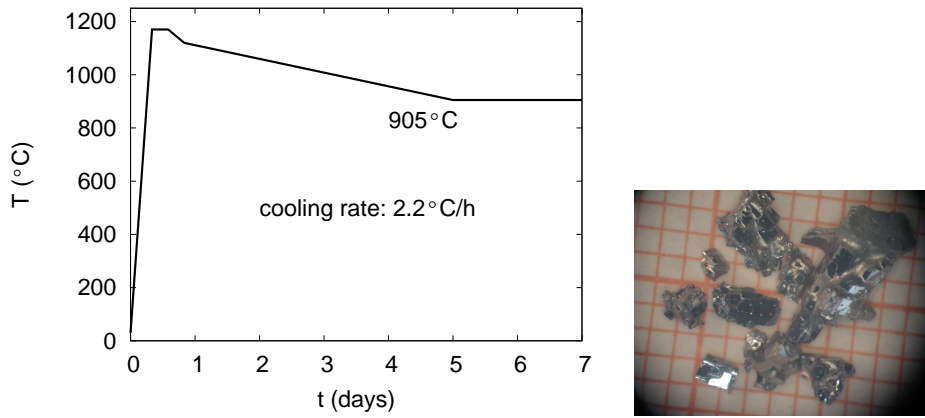


Abbildung A.5: Eine gut messbare Kristallgröße von etwa  $1\text{mm}^3$ . Jedoch wuchsen Kristalle mit einem Vanadiumanteil von mehr als  $x = 0.1$  auch nur als dünne Nadeln. (Photo eine  $\text{CeTiGe}_3$  Züchtung)

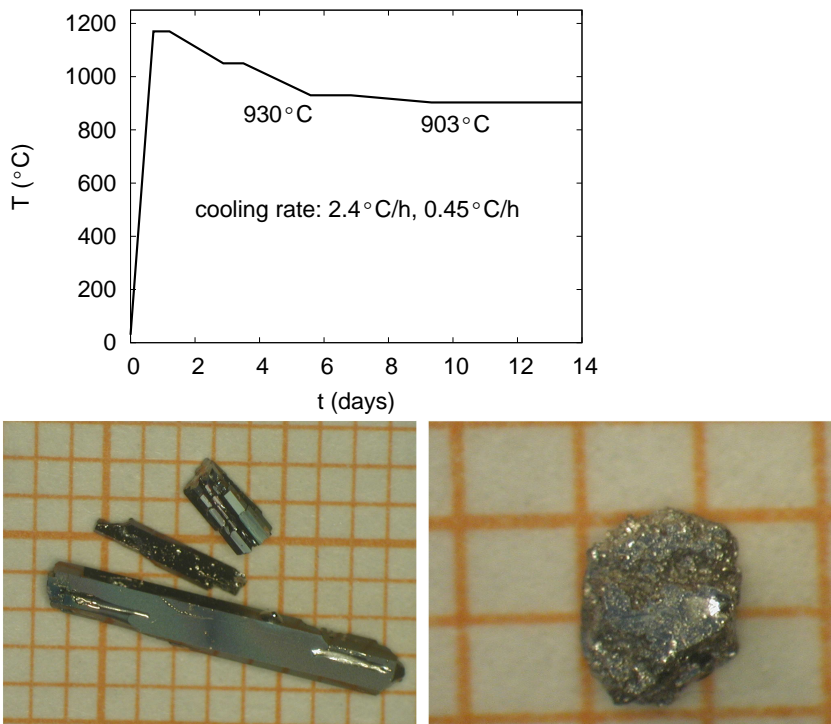


Abbildung A.6: Das Halten der Temperatur  $930^\circ\text{C}$  für einen Tag, langsames Abkühlen auf  $903^\circ\text{C}$  und erneutes Halten der  $903^\circ\text{C}$  führt zu den bisher besten Kristallen. Mit diesem Temperatur-Profil konnten auch hohe Vanadiumanteile (rechte Photographie:  $x = 0.355$ ) bis  $\text{CeVGe}_3$  gezüchtet werden. Auch hohe Lanthananteile bis  $\text{LaTiGe}_3$  (linke Photographie) und  $\text{LaVGe}_3$  konnten so gezüchtet werden.

# Anhang B

## Kristallfeld-Formel

$$E_a = 0: |\pm a\rangle = \sin(\phi) |\pm \frac{1}{2}\rangle + \cos(\phi) |\mp \frac{5}{2}\rangle$$

$$E_b: |\pm b\rangle = |\mp \frac{3}{2}\rangle$$

$$E_c: |\pm c\rangle = \cos(\phi) |\pm \frac{1}{2}\rangle - \sin(\phi) |\mp \frac{5}{2}\rangle$$

$$\chi^{\parallel} = \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2}{k_B} \cdot \left( Gr^{\parallel} - VV_{c \rightarrow Gr}^{\parallel} - VV_{Gr \rightarrow c}^{\parallel} + Ang_b^{\parallel} + Ang_c^{\parallel} \right) / Zs + \chi_0$$

$$\chi^{\perp} = \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2}{k_B} \cdot \left( Gr^{\perp} + Ang_c^{\perp} - VV_{Sum}^{\perp} \right) / Zs + \chi_0$$

$$\chi_{\lambda}^{\parallel} = \chi^{\parallel} / (1 + \lambda \cdot \chi^{\parallel})$$

$$\chi_{\lambda}^{\perp} = \chi^{\perp} / (1 + \lambda \cdot \chi^{\perp})$$

$$Gr^{\parallel} = \left( \frac{5}{2} \cdot \cos^2(\phi) - \frac{1}{2} \sin^2(\phi) \right)^2 / T$$

$$Gr^{\perp} = \left( 1/2 \cdot \sin^2(\phi) \cdot \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \left( \frac{5}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{2} - 1 \right)} \right)^2 / T$$

x	$\chi_0$ (emu/mol)	$\phi$ (°)	$E_{b-a}$ (K)	$E_{c-a}$ (K)	$\lambda$
0.0	-2.17e-04±1e-5	37.78±1	199.59±20	798.39±50	0
1.0	0±1e-5	60.96±1	675.6±50	388.2±10	0

Tabelle B.1

$$Ang_b^{\parallel} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot e^{\frac{-E_{b-a}}{T}} / T$$

$$Ang_c^{\parallel} = \left(\frac{5}{2} \cdot \sin^2(\phi) - \frac{1}{2} \cos^2(\phi)\right)^2 \cdot e^{\frac{-E_{c-a}}{T}} / T$$

$$Ang_c^{\perp} = \left(1/2 \cdot \cos^2(\phi) \cdot \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \left(\frac{5}{2} + 1\right) - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{2} - 1\right)}\right)^2 \cdot e^{\frac{-E_{c-a}}{T}} / T$$

$$VV_{c \rightarrow Gr}^{\parallel} = 2 \cdot (3 \cdot \sin(\phi) \cdot \cos(\phi))^2 / (0 - E_{c-a})$$

$$VV_{Gr \rightarrow c}^{\parallel} = 2 \cdot (3 \cdot \sin(\phi) \cdot \cos(\phi))^2 / (E_{c-a} - 0) \cdot e^{\frac{-E_{c-a}}{T}}$$

$$VV_{b \rightarrow Gr}^{\perp} = 2 \cdot (1/4 \cdot (8\sin^2(\phi) + 5\cos^2(\phi))) / (0 - E_{b-a})$$

$$VV_{c \rightarrow Gr}^{\perp} = 2 \cdot \left(\sin^2(\phi) \cdot \cos^2(\phi) \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^2\right) / (0 - E_{c-a})$$

$$VV_{c \rightarrow b}^{\perp} = 2 \cdot \left(1/4 \cdot (8\sin^2(\phi) + 5\cos^2(\phi)) \cdot e^{\frac{-E_{b-a}}{T}}\right) / (E_{b-a} - 0)$$

$$VV_{Gr \rightarrow b}^{\perp} = 2 \cdot \left(1/4 \cdot (8\cos^2(\phi) + 5\sin^2(\phi)) \cdot e^{\frac{-E_{b-a}}{T}}\right) / (E_{b-a} - E_{c-a})$$

$$VV_{Gr \rightarrow c}^{\perp} = 2 \cdot \left(\sin^2(\phi) \cdot \cos^2(\phi) \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot e^{\frac{-E_{c-a}}{T}}\right) / (E_{c-a} - 0)$$

$$VV_{b \rightarrow c}^{\perp} = 2 \cdot \left(1/4 \cdot (8\cos^2(\phi) + 5\sin^2(\phi)) \cdot e^{\frac{-E_{c-a}}{T}}\right) / (E_c - E_{b-a})$$

$$VV_{Sum}^{\perp} = VV_{b \rightarrow Gr}^{\perp} + VV_{5/3 \rightarrow Gr}^{\perp} + VV_{c \rightarrow b}^{\perp} + VV_{Gr \rightarrow b}^{\perp} + VV_{Gr \rightarrow c}^{\perp} + VV_{b \rightarrow c}^{\perp}$$

$$Zs = \left(1 + e^{\frac{-E_b}{T}} + e^{\frac{-E_c}{T}}\right)$$

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Doniach, *The Kondo lattice and weak antiferromagnetism*, Physica B+C **91**, 231 (1977).
- [2] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, J. Rollbühler, *Tricritical Behavior in Itinerant Quantum Ferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **94**, 247205 (2005).
- [3] S. J. Yamamoto, Q. Si, *Metallic ferromagnetism in the Kondo lattice*, Proceedings of the National Academy of Sciences (USA) **107**, 15704 (2010).
- [4] F. Krüger, C. J. Pedder, A. G. Green, *Magnetic hard-axis ordering near ferromagnetic quantum criticality*, ArXiv e-prints (2014).
- [5] P. Manfrinetti, S. Dhar, R. Kulkarni, A. Morozkin, *Crystal structure and the magnetic properties of CeTiGe<sub>3</sub>*, Solid State Communications **135**, 444 (2005).
- [6] J. Kondo, *Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys*, Progress of Theoretical Physics **32**, 37 (1964).
- [7] J. Kondo, *Sticking to my Bush*, Journal of Physical Society of Japan **74**, 1 (2005).
- [8] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*, Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
- [9] T. Kasuya, *Electrical Resistance of Ferromagnetic Metals*, Progress of Theoretical Physics **16**, 58 (1956).
- [10] K. Yosida, *Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys*, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [11] J. A. Hertz, *Quantum critical phenomena*, Phys. Rev. B **14**, 1165 (1976).

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [12] H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, P. Wölfle, *Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions*, Reviews of Modern Physics **79**, 1015 (2007).
- [13] A. J. Millis, *Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems*, Physical Review B **48**, 7183 (1993).
- [14] T. Moriya, T. Takimoto, *Anomalous Properties around Magnetic Instability in Heavy Electron Systems*, Journal of the Physical Society of Japan **64**, 960 (1995).
- [15] High-purity rare-earth metals acquired from Materials Preparation Center, Ames Laboratory, US DOE Basic Energy Sciences, Ames, IA, USA.
- [16] Alfa-Aesar 26 Parkridge Rd Ward Hill, MA 01835 USA.
- [17] chemPUR Rüppurrer Str. 92 D-76137 Karlsruhe.
- [18] P. C. Canfield, Z. Fisk, *Growth of single crystals from metallic fluxes*, Philosophical Magazine Part B **65**, 1117 (1992).
- [19] H. Okamoto, *Ge-Ti (Germanium-Titanium)*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion **33**, 349 (2012).
- [20] A. Gokhale, G. Abbaschian, *The Ce-Ge (Cerium-Germanium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **10**, 142 (1989).
- [21] B. Predel, in *Ce-Ti (Cerium-Titanium)*, Vol. 5c: Ca-Cd - Co-Zr of *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Hrsg.: O. Madelung (SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, Berlin, 1993), phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys.
- [22] R. Welter, A. Vernière, G. Venturini, B. Malaman, *High rare earth sublattice ordering temperatures in new CeFeSi-type RTiGe (R=La-Nd, Sm) compounds*, Journal of Alloys and Compounds **283**, 54 (1999).
- [23] P. Villars, K. Cenzual, Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, 2013/14, materials Park, Ohio, USA.
- [24] J. Rodriguez-Carvajal, 1993, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- [25] L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Zeitschrift für Physik **5**, 17 (1921).



- 
- [26] W. Kittler, V. Fritsch, F. Weber, G. Fischer, D. Lamago, G. André, H. v. Löhneysen, *Suppression of ferromagnetism of CeTiGe<sub>3</sub> by V substitution*, Phys. Rev. B **88**, 165123 (2013).
- [27] M. Wolf, *Spezifische Wärme und magnetokalorischer Effekt am magnetfeldinduzierten Quantenphasenübergang in CeCu<sub>5.7</sub>Au<sub>0.3</sub>*, Diplomarbeit, Physikalisches Institut, KIT (2009).
- [28] A. Pelissetto, E. Vicari, *Critical phenomena and renormalization-group theory*, Physics Reports **368**, 549 (2002).
- [29] A. Steppke, R. Küchler, S. Lausberg, E. Lengyel, L. Steinke, R. Borth, T. Lühmann, C. Krellner, M. Nicklas, C. Geibel, F. Steglich, M. Brando, *Ferromagnetic Quantum Critical Point in the Heavy-Fermion Metal YbNi<sub>4</sub>(P<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>)<sub>2</sub>*, Science **339**, 933 (2013).
- [30] H. Bie, A. Mar, *Structure and magnetic properties of hexagonal perovskite-type rare-earth vanadium germanides REVGe<sub>3</sub> (RE = La-Nd)*, J. Mater. Chem. **19**, 6225 (2009).
- [31] J. H. V. Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities* (Oxford University Press, Oxford, 1932).
- [32] O. Kahn, *Molecular Magnetism* (VCH Publishers, Inc., Michigan, 1993).
- [33] R. B. Griffiths, *Nonanalytic Behavior Above the Critical Point in a Random Ising Ferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
- [34] M. Randeria, J. P. Sethna, R. G. Palmer, *Low-Frequency Relaxation in Ising Spin-Glasses*, Phys. Rev. Lett. **54**, 1321 (1985).
- [35] A. H. Castro Neto, G. Castilla, B. A. Jones, *Non-Fermi Liquid Behavior and Griffiths Phase in f-Electron Compounds*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3531 (1998).
- [36] T. Vojta, J. Schmalian, *Quantum Griffiths effects in itinerant Heisenberg magnets*, Phys. Rev. B **72**, 045438 (2005).
- [37] T. Vojta, *Quantum Griffiths Effects and Smeared Phase Transitions in Metals: Theory and Experiment*, Journal of Low Temperature Physics **161**, 299 (2010).
- [38] T. Vojta, *Rare region effects at classical, quantum and nonequilibrium phase transitions*, Journal of Physics A: Mathematical and General **39**, R143 (2006).

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [39] A. Arrott, *Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherms*, Phys. Rev. **108**, 1394 (1957).
- [40] J. G. Sereni, T. Westerkamp, R. KÜchler, N. Caroca-Canales, P. Gegenwart, C. Geibel, *Ferromagnetic quantum criticality in the alloy CePd<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>*, Phys. Rev. B **75**, 024432 (2007).
- [41] T. Westerkamp, M. Deppe, R. KÜchler, M. Brando, C. Geibel, P. Gegenwart, A. P. Pikul, F. Steglich, *Kondo-Cluster-Glass State near a Ferromagnetic Quantum Phase Transition*, Phys. Rev. Lett. **102**, 206404 (2009).

# Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. v. Löhneysen für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen und die Freiheit, im Rahmen meiner Arbeit auch einiges einfach mal auszuprobieren. Insbesondere möchte ich ihm auch für viele erläuternde Diskussionen und Anregungen und für seine Geduld mit meinen Texten danken.

Ebenso geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. E. Dormann für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Des Weiteren danke ich Frau Dr. V. Fritsch für die Betreuung meiner Arbeit und Herrn Prof. Dr. P. C. Canfield für die Hilfe bei der Zucht der Einkristalle. Ebenfalls danke ich Dr. R. Danneau für die Messzeit an seinem Mischungskryostaten und J. Mohrmann für die gute Zusammenarbeit.

Dann danke ich allen, die mit mir ihre Zeit hier am Physikalischen Institut verbringen bzw. verbrachten. Den Werkstätten, die bei der Lösung feinmechanischer und elektrotechnischer Aufgaben stets zuverlässig gearbeitet haben, Herrn H. W. Pensl und Herrn F. Hartlieb für das Befüllen der He-Kannen und die netten Unterhaltungen. Natürlich danke ich auch Herrn Prof. Dr. B. Pilawa für die Diskussionen und die Hilfe bei den Kristallfeldanpassungen, Frau Dr. G. Fischer für einige Messungen im SQUID-Magnetometer, Herrn L. Behrens für alles was mit Computern zu tun hat, Frau K. Hugle für die Entmineralisierung von Kühlwasser und der Besetzung unseres Sekretariats Frau Schelske, Frau Baatz und Frau Brosch. Natürlich danke ich auch D. Waibel, O. Berg, C. Taubenheim, S. Arnold, S. Meißner, M. Marz, C. Perez Leon und C. L. Huang für die lustigen Stunden beim Arbeiten, Kaffeetrinken und Kuchenessen.

Besonderer Dank geht natürlich an den Akademischen Direktor Dr. C. Sürgers für die immerwährende Reparatur und den Einsatz diverser Labor- und Infrastruktureinrichtungen und das Teilen seiner großen experimentellen Erfahrung.