



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Physik Department E21 (Lehrstuhl für Experimentalphysik III)

Untersuchung von Quantenphasenübergängen bei fehlender Inversionssymmetrie

Dipl.-Phys. Univ. Christian Franz

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Norbert Kaiser

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Christian Pfeiderer, PhD
2. Priv.-Doz. Dr. Rudi Hackl,
TU Budapest/Ungarn

Die Dissertation wurde am 16.01.2014 an der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 26.02.2014 angenommen.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Quantenphasenübergänge (QPÜ) in nicht-zentrosymmetrischen intermetallischen Verbindungen untersucht. Dazu wurden zum Einen der Quantenphasenübergang in den 3d-Verbindungen $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, die in der nicht-zentrosymmetrischen kubischen $P2_13$ Struktur kristallisieren in Abhängigkeit der Eisen- bzw. Cobalt Konzentration untersucht. Zum Anderen wurden Einkristalle der 4f-Legierungsreihe CeTAl_3 mit $T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag}$ und Au im optischen Schmelzzonenverfahren und ein Polykristall CeNi_2Al_5 gezüchtet, metallurgisch charakterisiert, und auf neue Phasen untersucht.

MnSi ist ein schwach itineranter Ferromagnet und kristallisiert in der kubischen Struktur $P2_13$. Durch die fehlende Inversionssymmetrie entsteht eine Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung, die helikale Ordnung mit einer langen Wellenlänge von 180 \AA erzeugt. Von besonderem Interesse ist eine kleine Tasche im magnetischen Phasendiagramm, in der eine phasenrichtige Überlagerung der Helizes eine magnetische Wirbelstruktur mit nicht-trivialer Topologie ergibt. Diese Skymionenphase kann durch einen zusätzlichen Beitrag im Hall Effekt, dem topologischen Halleffekt identifiziert werden [1]. Unter hydrostatischem Druck kann die Ordnungstemperatur in MnSi unterdrückt werden, zugleich wurden dabei große topologische Beiträge zum Halleffekt gefunden [2, 3]. Desweiteren ist bekannt, dass die Ordnungstemperatur auch durch Dotierung mit Eisen oder Cobalt unterdrückt werden kann [4]. In der vorliegenden Arbeit wurden der QPÜ und die Evolution der Skymionengitterphase in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ untersucht. Als Messmethode wurden Magnetwiderstand und Halleffekt verwendet, da diese an die Topologie der Struktur koppeln und daher Aufschluss über die Evolution der Skymionengitterphase geben können. Es wurden Konzentrationen von $x_{\text{Fe}} = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.12, 0.16, 0.19$ und 0.22 bzw. $x_{\text{Co}} = 0, 0.02$ und 0.04 gemessen. Die Messungen wurden sowohl temperaturabhängig bei festem Magnetfeld als auch magnetfeldabhängig bei fester Temperatur durchgeführt. Für beide Dotierungstoffe zeigt sich ein starkes Ansteigen des topologischen Halleffekts (THE) auf bis zu $35 \mu\Omega\text{cm}$ in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$) und $32 \mu\Omega\text{cm}$ in $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x = 0.04$). Überraschend zeigt der THE einen Vorzeichenwechsel in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ zwischen $x = 0$ und 0.04 , die Probe mit $x = 0.02$ zeigt keinen THE. Analog dazu zeigt auch $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ einen Vorzeichenwechsel von $x = 0$ und 0.04 . Ebenfalls einen Vorzeichenwechsel zeigt der anomale Halleffekt (AHE), in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ zwischen $x = 0.04$ und 0.06 sowie in $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ zwischen $x = 0.02$ und 0.04 . Der normale Halleffekt bleibt für alle Konzentrationen beider Dotierstoffe annähernd konstant. Unsere Untersuchungen zeigen, dass die Größe des topologischen Halleffekts hauptsächlich durch eine Verringe-

rung der Helixlänge mit steigender Dotierung verursacht wird. Diese geht einher mit einer steigenden Skyrmionendichte und einer Erhöhung des effektiven Magnetfelds B^{eff} von 13.25 T in MnSi auf über 40 T für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$). Die Vorzeichenwechsel sowohl im anomalen wie auch topologischen Halleffekt sind auf Veränderungen der komplizierten Bandstruktur unter Einfluss der Dotierung zurückzuführen, wie DFT Rechnungen zeigen.

Die Entdeckung von Supraleitung in CePt_3Si [5] hat zu viel Aufmerksamkeit für nicht-zentrosymmetrische Supraleiter geführt. Trotz intensiver Forschung ist die genaue Symmetrie der supraleitenden Wellenfunktion noch nicht geklärt. Die starke Probenabhängigkeit von CePt_3Si und die Druckabhängigkeit der ebenfalls nicht-zentrosymmetrischen Supraleiter CeCoGe_3 , CeIrSi_3 , CeRhSi_3 und CeIrGe_3 erschweren Experimente. In dieser Arbeit wurden Einkristalle der Legierungsreihe CeTAl_3 mit $T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ und ein Polykristall CeNi_2Al_5 hergestellt. Da die physikalischen Eigenschaften von Cer Verbindungen sehr sensitiv auf Verunreinigungen sind, wurde größter Wert auf das Vermeiden von Verunreinigungen gelegt. Es wurden Elemente mit einer Reinheit $> 99.9995\%$ verwendet, und die Stöchiometrie wurde unter Ausschluss von Sauerstoff in einem Handschuhkasten eingewogen. Nach dem Gießen von polykristallinen Ausgangsstäben wurden die Einkristalle im tiegelfreien optischen Schmelzzonenverfahren hergestellt. Alle Kristallzuchtanlagen sind für Ultrahochvakuum ausgelegt und ausheizbar um Verunreinigungen zu vermeiden. Die so gewonnenen Kristalle wurden einer metallurgischen Charakterisierung unterzogen, in der unter Anderem Kristallstruktur und Gitterparameter bestimmt wurden. Der Versuch einen Polykristall CeNiAl_3 herzustellen resultierte in der bekannten orthorhombischen Verbindung CeNi_2Al_5 . Die CeTAl_3 Verbindungen mit $T = \text{Pd, Pt, Cu}$ und Au besitzen die nicht-zentrosymmetrische tetragonale $I4mm$ Struktur. CeAgAl_3 zeigt orthorhombische Verzerrungen und eine Platzvertauschung von dieser Struktur. Die physikalischen Eigenschaften wurden in Volumenmessungen der Magnetisierung, Suszeptibilität, spezifischen Wärme und elektrischem Widerstand bei Temperaturen bis zu $T = 60\text{ mK}$ und in externen Magnetfeldern bis $B = 14\text{ T}$ bestimmt. Dabei wurde antiferromagnetisches Verhalten in CeCuAl_3 ($T_N = 2.1\text{ K}$) und CeAuAl_3 ($T_N = 1.3\text{ K}$) sowie ferromagnetische Ordnung in CeAgAl_3 ($T_c = 3.2\text{ K}$) gefunden. CePdAl_3 und CePtAl_3 zeigen keine magnetische Ordnung oberhalb von $T = 200\text{ mK}$. Alle in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen zeigen Schwer-Fermion Verhalten, jedoch keine Supraleitung.

Abstract

In this thesis quantum phase transitions (QPTs) in intermetallic compounds with lacking inversion symmetry were investigated. Thereto on the one hand, the quantum phase transition in the 3-d compounds $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ and $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, crystallising in the non-centrosymmetric cubic $\text{P2}_1\text{3}$ crystal structure, were investigated depending on the iron and cobalt concentration. On the other hand, single crystals of the 4f compound row CeTAl_3 with $\text{T} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au in an optical float zoning process and a polycrystal of CeNi_2Al_5 were grown, metallurgically characterized and examined for new phases.

MnSi is a weakly itinerant ferromagnet and crystallises in the cubic $\text{P2}_1\text{3}$ structure. Through the lacking inversion symmetry a Dzyaloshinskii-Moriya interaction arises, causing helical order with a long wavelength of 180 \AA . Of particular interest is a small pocket in the magnetic phase diagram, in which a phase dependent superpositioning of helices causes a magnetic whirl structure with non-trivial topology. This skyrmion phase can be identified through a topological contribution to the Hall effect [1]. Under hydrostatic pressure the ordering temperature in MnSi can be suppressed, showing large topological contributions to the Hall effect at the same time [2, 3] In addition it is known that the ordering temperature can also be suppressed via doping with Iron or Cobalt [4]. In this thesis the QPT and the evolution of the skyrmion lattice phase in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ and $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ were investigated. As a probe the magnetoresistance and Hall effect have been chosen, because the coupling to the topology of the structure gives information about the evolution of the skyrmion lattice phase. Concentrations of $x_{\text{Fe}} = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.12, 0.16, 0.19$ and 0.22 and accordingly $x_{\text{Co}} = 0, 0.02$ and 0.04 were measured. The measurements were carried out temperature dependent at fixed magnetic fields and vice versa. For both dopants a large increase of the topological Hall effect (THE) up to $35 \mu\Omega\text{cm}$ in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x=0.08$) and $32 \mu\Omega\text{cm}$ in $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x=0.04$) is found. Surprisingly the THE shows a change in sign for $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ between $x=0$ und 0.04 , whereas the sample with $x=0.02$ shows no THE at all. Analogically, $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ shows a change of sign between $x=0$ und 0.04 . Likewise, the anomalous Hall effect (AHE) shows in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ a change of sign between $x=0.04$ und 0.06 , as well as $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ between $x=0.02$ und 0.04 . The normal Hall effect (NHE) stays approximately constant for all concentrations of both dopants. Our findings show that the size of the topological Hall effect is mainly caused by the shortening of the helix length with rising doping concentration. This is attended by a rising skyrmion density and an enhancement of the effective magnetic field B^{eff} from 13.25 T in MnSi up to over 40 T für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x=0.08$). The change of sign in the topological as well as in the anomalous Hall effect are finally due to changes in the complicated band structure under doping, as DFT calculations show.

The discovery of superconductivity in CePt_3Si [5] has drawn a lot of attention towards non-centrosymmetric superconductivity. The exact symmetry of the superconducting wave function is still unclear despite intense research. The strong sample dependence of CePt_3Si and the pressure dependence of the likewise non-centrosymmetric superconductors CeCoGe_3 , CeIrGe_3 , CeRhSi_3 and CeIrGe_3 make experiments difficult. In this thesis single crystals of CeTAl_3 with $T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ and a polycrystal CeNi_2Al_5 were grown. As the physical properties of cerium compounds are very sensitive to impurities, great importance has been attached to avoiding them. Elements with purity $> 99.9995\%$ were used and the stoichiometry was weighed in an argon glove box. After casting of polycrystalline starting rods, single crystals were grown in a crucible-free optical float zoning process. All crystal growth facilities are designed for ultra high vacuum and can be baked-out to avoid impurities. The crystals were subjected to metallurgical characterisation, in which amongst others the crystal structure and lattice parameters were determined. The attempt to grow a polycrystal of CeNiAl_3 ended up in the well known orthorhombic structure CeNi_2Al_5 . The CeTAl_3 compounds with $T = \text{Pd, Pt, Cu}$ and Au possess the non-centrosymmetric tetragonal $I4mm$ structure. CeAgAl_3 shows orthorhombic distortions from the tetragonal structure and dislocations between Ag and Al atoms. The physical properties were determined by measurements of the magnetisation, susceptibility, specific heat and electric conductivity at temperatures down to $T = 60\text{ mK}$ and external magnetic fields up to $B = 14\text{ T}$. Antiferromagnetic behaviour was found in CeCuAl_3 ($T_N = 2.1\text{ K}$) and CeAuAl_3 ($T_N = 1.3\text{ K}$) as well as ferromagnetic ordering in CeAgAl_3 ($T_c = 3.2\text{ K}$). CePdAl_3 and CePtAl_3 do not show magnetic ordering down to $T = 200\text{ mK}$. All compounds grown in this thesis show heavy fermion behaviour, however, no superconductivity.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Antiferromagnet
AHE	anomaler Hall Effekt
ASR	Abrikosov-Suhl Resonanz
CEF	Kristallfelder (engl. Crystal Electric Fields)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. Density Functional Theory)
FL	Fermiflüssigkeit (engl. Fermi Liquid)
FM	Ferromagnet
QPÜ	Quantenphasenübergang
QKP	quantenkritischer Punkt
OP	Ordnungsparameter
LDA	lokale Dichte Näherung (engl. Local Density Approximation)
NHE	normaler Hall Effekt
NFL	nicht Fermiflüssigkeit (engl. non Fermi Liquid)
PM	Paramagnet
PPMS	Physical Properties Measurement System
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
RRR	Restwiderstandsverhältniss (engl. Residual Resistivity Ratio)
SANS	Kleinwinkelstreuung (engl. Small Angle Neutron Scattering)
TGS	Tiegelgießstand
SLP	Skyrmionenphase (engl. Skyrmion Lattice Phase)
THE	topologischer Hall Effekt
VCA	virtueller Kristall Näherung (engl. Virtual Crystal Approximation)
VSM	Vibrationsmagnetometer engl. Vibration Sample Magnetometer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Gliederung dieser Arbeit	5
2	Experimentelle Methoden	7
2.1	Einkristallzüchtung	8
2.1.1	Handschuhkasten	9
2.1.2	Kaltfinger	9
2.1.3	Tiegelgießstand	10
2.1.4	Spiegelofen	11
2.2	Metallurgische Charakterisierung	17
2.2.1	Lichtmikroskopische Analyse	17
2.2.2	Röntgenpulverdiffraktion	17
2.2.3	Laue-Röntgen Diffraktion	18
2.3	Messmethoden	19
2.3.1	Magnetisierung und Suszeptibilität	19
2.3.2	Spezifische Wärme	20
2.3.3	Elektrischer Transport	22
2.3.4	Auswertung der Transportdaten	23
I	QPÜ in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$	27
3	Spintexturen mit nichttrivialer Topologie	29
3.1	Motivation	29
3.2	Eigenschaften von MnSi	29
3.3	Halleffekt	32
3.3.1	Normaler Halleffekt	33
3.3.2	Anomaler Halleffekt	34
3.3.3	Topologischer Halleffekt	36
3.3.4	Aspekte der experimentellen Untersuchung	37
3.4	MnSi unter Druck	38
3.5	Einfluss von Dotierung	38
3.6	Spin Torque in Neutronenstreuung und Transport	40
3.7	Ziel dieser Arbeit	42

4	Experimentelle Ergebnisse	43
4.1	Evolution der Skyrmionenphase	44
4.1.1	Messungen als Funktion der Temperatur	44
4.1.2	Messungen als Funktion des Magnetfelds	53
4.1.3	Zusammenfassung	63
4.2	Weiterführende Aspekte	66
4.2.1	Richtungsabhängigkeit des Halleffekts	66
4.2.2	Anomale Hallkonstante S_H	67
4.2.3	Vergleich mit Druckexperimenten an MnSi und Quantenphasen- übergang in $Mn_{1-x}Fe_xSi$ und $Mn_{1-x}Co_xSi$	68
4.2.4	Verhalten von $Mn_{1-x}Co_xSi$	70
4.2.5	Geordneter Zustand in $Mn_{1-x}Fe_xSi$ ($x=0.12$)?	76
5	Diskussion	77
II	Neue nicht-zentrosymmetrische Cer113-Verbindungen	85
6	Motivation	87
6.1	Eigenschaften von 4f-Verbindungen	89
6.1.1	Der Kondo-Effekt	89
6.1.2	RKKY Wechselwirkung	91
6.1.3	Das Phasendiagramm nach Doniach	92
6.1.4	Einfluss des Kristallfeldes	94
6.1.5	Eigenschaften des freien Ce^{3+} -Ions	95
6.2	Stand der Forschung und Auswahl der Systeme	99
7	Experimentelle Ergebnisse	105
7.1	Pulverdiffraktion	105
7.1.1	Der tetragonale $BaAl_4$ Strukturtyp	105
7.2	Spezifische Wärme	114
7.2.1	Entropie	117
7.3	Magnetisierung und Suszeptibilität	121
7.3.1	Magnetisierung	121
7.3.2	Suszeptibilität	126
7.4	Elektrischer Widerstand	130
7.5	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	147
7.6	Kristallfelder	148
7.6.1	Experimentelle Bestimmung der Kristallfelder	150
8	Diskussion	153
8.1	Übersicht	153
8.2	Systematik	157
8.3	Zusammenfassung und Ausblick	168
9	Zusammenfassung und Ausblick	169

10 Danksagung	171
11 Liste der Publikationen	173
Literaturverzeichnis	175

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Neue technische Anwendungen basieren oftmals auf neuen physikalischen Entdeckungen. Im Bereich der Festkörperphysik sind dabei insbesondere neue Arten von elektronischen Ordnungsphänomenen von Interesse, die im Grenzbereich von magnetischen Phasen gefunden werden können, und nicht durch konventionelle Theorien zu beschreiben sind. Diese Ordnungsphänomene umfassen unkonventionelle Supraleitung, Abweichungen von der Fermi-Flüssigkeitsbeschreibung der Metalle, Spin- und Ladungsdichtewellen sowie weitere neue Phasen. Im Grenzbereich des unterdrückten Magnetismus wird der Phasenübergang in die unkonventionellen Phasen durch Quantenfluktuationen anstatt von thermischen Fluktuationen wie bei konventionellen Übergängen getrieben. Eine Übersicht kann in den Referenzen [6–12] gefunden werden. Der Kontrollparameter dieser sogenannten Quantenphasenübergänge ist dann ein nichtthermischer physikalischer Parameter wie Druck, Magnetfeld oder Dotierung.

Ist ein Übergang kontinuierlich, so spricht man von einem Übergang zweiter Ordnung. Das klassische Analogon hierzu ist das “Schmelzen” eines Ferromagneten, bei dem die Magnetisierung kontinuierlich verschwindet, es gibt dabei keinen Koexistenzbereich der Phasen. In der geordneten Phase befindet sich das System in einem globalen Minimum der freien Energie. Mit zunehmendem Kontrollparameter verschwindet das Minimum in der freien Energie kontinuierlich und mit ihm geht der Ordnungsparameter (OP) des Systems gegen Null. Beispiele für einen OP sind die Magnetisierung im Ferromagneten oder die supraleitende Wellenfunktion im Supraleiter. In der Umgebung des Übergangs dominieren starke Fluktuationen die physikalischen Eigenschaften, die genaue Form der freien Energie ist zu vernachlässigen. Dies führt zu der Möglichkeit kontinuierliche Phasenübergänge in Universalitätsklassen einzuteilen, die durch kritische Exponenten beschrieben werden.

Von besonderem Interesse sind kontinuierliche Übergänge bei $T = 0$, da diese im Gegensatz zu klassischen Übergängen nicht mehr von thermischen, sondern von Quantenfluktuationen getrieben werden. Der Endpunkt solcher sogenannten Quantenphasenübergänge (QPÜ) wird auch quantenkritischer Punkt (QKP) genannt. Ein solches Szenario ist in Abbildung 1.1 schematisch gezeigt. Eine geordnete Phase (dunkelgrau) wird mit zuneh-

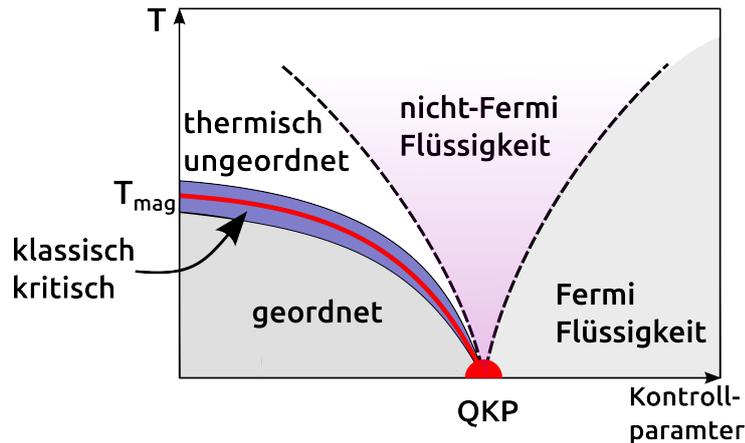


Abbildung 1.1: Generisches Phasendiagramm eines magnetisch geordneten Systems mit itinerantem quantenkritischem Punkt (QKP). Die geordnete Phase wird in Abhängigkeit eines Kontrollparameters unterdrückt. Oberhalb des QKP entsteht eine ausgedehnte nicht-Fermiflüssigkeitsphase.

Wenn der OP unterdrückt wird, führt dies zu einem QKP am kritischen OP. Durch thermische Anregung des Grundzustands können die Auswirkungen der Fluktuationen am QKP auch in einem V-förmigen Bereich endlicher Temperaturen über dem QKP beobachtet werden (rot schattiert). Dies kann beispielsweise ungewöhnliches Verhalten im elektrischen Widerstand sein. Oftmals ist der QKP maskiert durch einen Bereich emergenter Ordnung wie Supraleitung oder Spindichtewellen.

Dem gegenüber stehen diskontinuierliche Übergänge, die als Übergänge erster Ordnung klassifiziert werden, da sich dabei der OP abrupt ändert. Getrieben wird der Phasenübergang durch lokale Minima in der freien Energie des Systems. Am kritischen Wert des Ordnungsparameters kann das System die Potentialbarriere zwischen den energetisch äquivalenten lokalen Minima überwinden, was den Sprung im OP auslöst. Wie beim Schmelzen von Wasser zu Eis gibt es bei Übergängen erster Ordnung einen Koexistenzbereich der Phasen. Mit einem Phasenübergang erster Ordnung ist eine Entropie S verbunden, die als latente Wärme in Messungen zu sehen ist. Im Folgenden werden einige Beispiele für interessantes Verhalten in der Nähe von QPÜen in Verbindungen mit und ohne Inversionssymmetrie gegeben.

Ein prominentes Beispiel ist die unkonventionelle Supraleitung in der Nähe antiferromagnetischer quantenkritischer Punkte. Vermittelt wird die Supraleitung nicht durch Phononen, sondern durch die Quantenfluktuationen in der Nähe des QKPs. Ein Beispiel für dieses Verhalten ist CePd_2Si_2 , das in einer innenzentrierten tetragonalen Struktur kristallisiert und bei Umgebungsdruck unterhalb von $T_N = 10 \text{ K}$ antiferromagnetisch ordnet. Wie in Abbildung 1.2 (a) gezeigt, ist es möglich durch hydrostatischen Druck den Antiferromagnetismus zu unterdrücken. Der QKP wird hier durch einen supraleitenden Dom maskiert. Da die Änderung des oberen kritischen Feldes B_{c2} mit der Temperatur mit konventioneller Supraleitung nicht vereinbar ist [13], wird von einer magnetisch vermittelten

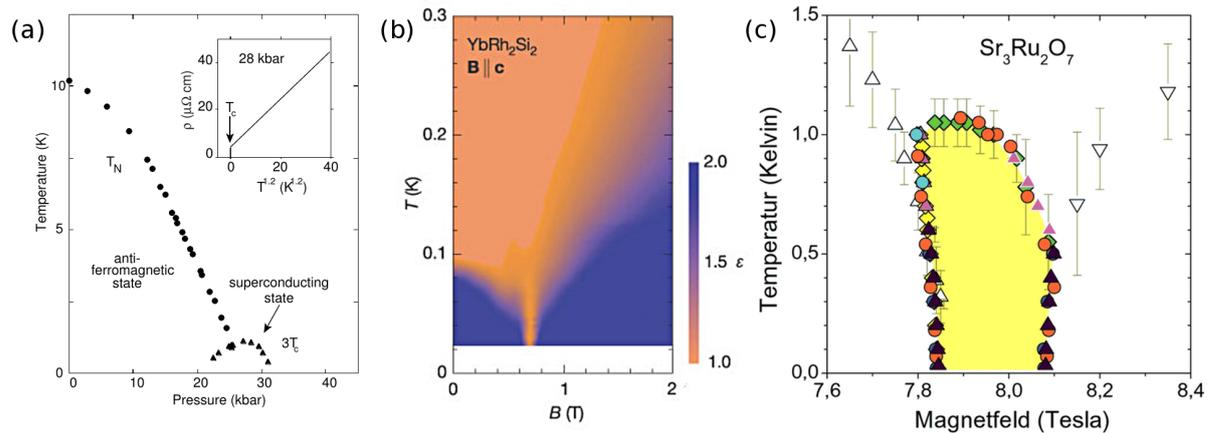


Abbildung 1.2: (a) Im T - p Phasendiagramm von CePd_2Si_2 zeigt sich ein supraleitender Dom nach Unterdrückung des Antiferromagnetismus. Im Inset ist das Verschwinden des elektrischen Widerstands gezeigt. Abbildung aus [13]. (b) Exponent des elektrischen Widerstands in YbRh_2Si_2 in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfeldes. Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsexponenten zwei sind orange gekennzeichnet. Abbildung aus [21] (c) Nematische Phase (gelb) im T - B Phasendiagramm von $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ aus Grigera *et al.* [23].

Wechselwirkung ausgegangen. Dies ist insofern überraschend, da konventionelle Supraleitung durch Magnetismus zerstört wird. Ähnliches Verhalten zeigt z.B. CeNi_2Ge_2 [14–16]. Auch in den technologisch hochinteressanten Hochtemperatursupraleitern wird die Nähe eines QKPs als Ursache der Supraleitung vermutet [17, 18].

Die fundamentalen Eigenschaften von Metallen wie die thermische und elektrische Leitfähigkeit lassen sich im Allgemeinen sehr gut im Rahmen der Fermi-Flüssigkeitstheorie beschreiben. Dabei werden die Elektronen als nicht wechselwirkende Fermiflüssigkeit beschrieben. Die Wechselwirkung wird durch eine renormalisierte Elektronenmasse m^* ausgedrückt. Diese Beschreibung funktioniert sogar in Schwer-Fermionen Verbindungen, in denen Massen bis zum tausendfachen der reinen Elektronenmasse m gefunden wurden [19]. In der Nähe eines QKP werden in verschiedenen Verbindungen Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten gefunden. In Abbildung 1.1 ist das nicht-Fermiflüssigkeits- (NFL) Verhalten in einem V-förmigen Bereich über dem QKP gezeigt. Seit dem ersten Auftreten von NFL Verhalten in $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$ [20] ist eine ganze Reihe von Verbindungen mit ähnlichem Verhalten gefunden worden. Im Antiferromagneten YbRh_2Si_2 zeigt der elektrische Widerstand Abweichungen vom für Fermiflüssigkeiten charakteristischen Exponenten $\alpha = 2$ [21]. In Abbildung 1.2 (c) ist der Exponent in Abhängigkeit des Magnetfeldes gezeigt. Im orange gezeichneten V-förmigen Bereich über dem QKP bei $B = 0.66$ T liegt nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten vor. Eine Einführung in NFL Verhalten gibt Schofield [22] und einen Übersichtsartikel über weitere NFL-Systeme ist in Stewart [7] zu finden.

Eine weitere Möglichkeit interessanter Phänomene in der Nähe eines QPÜs ist das Auftreten neuer Phasen. Hochreines $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ zeigt in der Nähe eines metamagnetischen QKPs eine starke Anisotropie im Magnetwiderstand, die unabhängig vom zugrunde liegenden

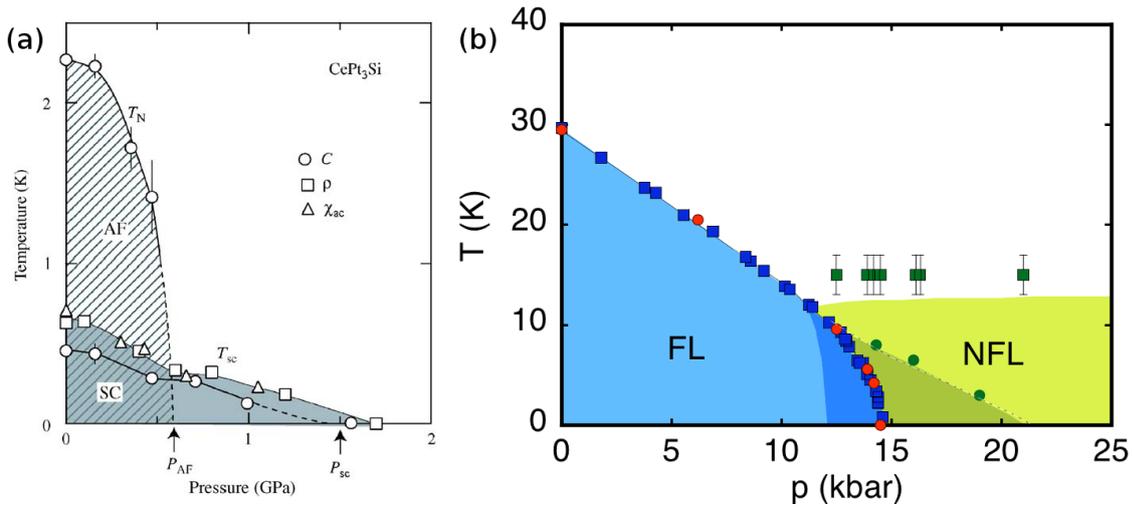


Abbildung 1.3: (a) Phasendiagramm des nicht-zentrosymmetrischen Supraleiters CePt₃Si. Das Diagramm ist aus [26] entnommen. (b) Temperatur-Druck Phasendiagramm von MnSi mit ausgedehnter NFL Phase bei hohen Drücken. Das Diagramm ist aus [27] entnommen.

Kristallgitter ist [24,25]. Ein metamagnetischer QKP entsteht bei der Unterdrückung der magnetischen Ordnung im externen Magnetfeld. In der Nähe dieses QKP existiert die in Abbildung 1.2 (b) gezeigte neuartige thermodynamische Phase (gelb) bei Temperaturen von $T < 1$ K und hohen Feldern von etwa acht Tesla. Diese Phase wird in Analogie zu Flüssigkristallen nematisch genannt, da die Rotationsymmetrie des Systems reduziert ist. Im Gegensatz zu den Flüssigkristallen ist der Ordnungsparameter in Sr₃Ru₂O₇ noch nicht bekannt. Es wird vermutet dass solche nematischen Phasen eine generelle Eigenschaft von niedrigdimensionalen Systemen mit stark korrelierten Elektronen sein könnten [23].

Eine besondere Stellung nehmen Verbindungen mit fehlender Inversionssymmetrie der zugrunde liegenden Kristallstruktur ein. Von den 230 möglichen Raumgruppen sind 138 nicht-zentrosymmetrisch. Diese fehlende Symmetrie kann zu neuen Formen der Ordnung führen, wie im Folgenden an zwei Beispielen gezeigt wird.

Lange Zeit wurde vermutet, dass Supraleitung in magnetischen Verbindungen mit fehlender Inversionssymmetrie nicht möglich ist, da der Magnetismus Spin-Singulett Koppelung durch fehlende Zeitumkehrsymmetrie und die Kristallstruktur Spin-Triplett Koppelung durch die fehlende Inversionssymmetrie ausschließt. Eine erste Annahme wurde 2004 mit der Entdeckung von Supraleitung in CePt₃Si durch Bauer *et al.* [5] berichtigt. Das Temperatur-Druck Phasendiagramm von CePt₃Si ist in Abb. 1.3 (a) gezeigt. Schon bei Umgebungsdruck koexistieren Antiferromagnetismus unterhalb von $T_N = 2.3$ K und Supraleitung unterhalb von $T_c = 0.75$ K. Unter Druck verschwindet der Magnetismus oberhalb von p_{AF} , die Supraleitung bleibt bis p_{SC} erhalten. Neben CePt₃Si sind inzwischen mit CeCoGe₃ [28], CeIrSi₃ [29], CeRhSi₃ [30], CeIrGe₃ [31], U₂I [32] und La₂Pd_xPt_{3-x}B [33] weitere nicht-zentrosymmetrische Supraleiter bekannt. Der aktuelle Stand der Forschung geht von einer gemischten Singulett-Triplett Supraleitung aus [34]. Ein Versuch, weitere

Beispiele für nicht-zentrosymmetrische Supraleiter zu finden, wurde in der vorliegenden Arbeit in Abschnitt II mit der Untersuchung der Legierungsreihe CeTAl_3 mit $T = \text{Ni, Pd, Pt, Cu, Ag}$ und Au unternommen.

Neben Supraleitung existiert NFL Verhalten auch in Verbindungen ohne Inversionssymmetrie. Der kubische B20 Helimagnet MnSi zeigt unter Druck eine in Abb. 1.3 (b) gezeigte ausgedehnte NFL Phase ohne die Existenz eines QKPs [2, 35]. Die helikale Ordnungstemperatur von $T = 29.5 \text{ K}$ verschwindet bei einem kritischen Druck von $p_c = 14.6 \text{ kbar}$, zu höheren Drücken existiert eine ausgedehnte NFL Phase mit einem Tieftemperaturexponenten von $\alpha = 1.5$. In der vorliegenden Arbeit wird der Quantenphasenübergang von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ untersucht, wobei die geordnete Phase jeweils durch Dotierung, die als chemischer Druck aufgefasst werden kann, unterdrückt wird [4, 36].

1.2 Gliederung dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert. Kapitel 2 beschreibt die verwendeten experimentellen Methoden. Diese beinhaltet in einem ersten Teil Apparaturen zu Kristallzucht und metallurgischen Charakterisierung der Kristalle. Desweiteren werden die verwendeten Messmethoden und verwendeten Messaufbauten für die Messung der Volumen- und Transporteigenschaften beschrieben, ebenso wie die Datenauswertung.

Auf diese allgemeine Einführung folgt der erste Hauptteil dieser Arbeit über Quantenphasenübergänge von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ in den Kapiteln 3.1, 4 und 5. Nach einer kurzen Einführung in das Materialsystem und den Stand der Forschung, werden die Resultate der Messungen des elektrischen Transports und Hall Effekts an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ mit $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.12, 0.16, 0.19$ und 0.22 sowie an $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ $x = 0, 0.02$ und 0.04 zusammengefasst. Insbesondere wird die Evolution der Skyrmionengitterphase mit ihrer nicht-trivialen Topologie unter dem Einfluss der Dotierung verfolgt. Desweiteren werden auch andere Eigenschaften wie die Richtungsabhängigkeit des Halleffekts, die Entwicklung der anomalen Hallkonstante bei Dotierung und der geordnete Zustand in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ $x = 0.12$ betrachtet. Darüberhinaus werden die hier vorgestellten Experimente und der Einfluss von Dotierung mit Druckexperimenten verglichen. Der Abschnitt schließt mit einer Diskussion über *first-principles* Berechnungen des Hall Effekts und der emergenten Eigenschaften.

Die Entdeckung von Supraleitung in der nicht-zentrosymmetrischen Schwer-Fermion Verbindung CePt_3Si und anderen Ce-113 Verbindungen unter Druck ist der Ausgangspunkt der Arbeiten, die sich im zweiten Hauptteil in den Kapiteln 6, 7 und 8 mit der Legierungsreihe CeTAl_3 ($T = \text{Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$) beschäftigen. Dem 6ten Kapitel zur Motivation und dem Stand der Forschung folgt ein Abschnitt über die charakteristischen Eigenschaften von Verbindungen, die von 4f Elektronen bestimmt werden. Dazu zählen die Kondo- und RKKY-Wechselwirkung, deren Wechselwirkung im empirischen Phasendiagramm nach Doniach zusammengefasst werden kann. Weiterhin werden Auswirkungen

der Kristallfelder besprochen, die starken Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften insbesondere bei tiefen Temperaturen haben. Im Weiteren werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen vorgestellt, diese umfassen Kristallstruktur und Gitterparameter, Volumeneigenschaften wie Magnetisierung und Suszeptibilität, spezifische Wärme, Entropie und elektrischer Widerstand. Nach einer kurzen Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse werden diese diskutiert.

Im dritten Hauptteil werden schließlich die Resultate der Messungen des elektrischen Widerstands an der neuen nicht-zentrosymmetrischen Verbindung EuPtSi_3 vorgestellt. Diese Selten-erd Verbindung mit der Kristallstruktur $I4mm$ zeigt eine starke Anisotropie zwischen den Kristallrichtungen und besitzt einen hochgradig ungewöhnlichen Halleffekt in einem komplexen magnetischen Phasendiagramm.

Die Doktorarbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in Abschnitt 9.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden beschrieben, die in dieser Doktorarbeit zum Einsatz kamen. Diese setzen sich zusammen aus Methoden zur Einkristallzucht, Charakterisierung und Messung der physikalischen Eigenschaften.

Im Abschnitt 2.1 wird auf die bei der Kristallzucht eingesetzten Methoden und Geräte eingegangen. Da die magnetischen und supraleitenden Eigenschaften von Cer-Verbindungen sehr sensitiv auf Abweichungen von der idealen Stöchiometrie und Reinheit sind, wurde großer Wert auf eine exzellente Probenqualität gelegt. Desweiteren sind aufgrund der Anisotropie der hier untersuchten tetragonalen Systeme Einkristalle zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften unabdingbar. Um eine exzellente Probenqualität zu ermöglichen wurde ein an einen Handschuhkasten anflanschbarer Kaltfinger, der Tiegelgießstand (TGS) und ein Spiegelofen zur Herstellung von Einkristallen verwendet. Während der Tiegelgießstand und der Spiegelofen Standardgeräte sind, wurde für den Umgang mit dem leicht oxidierenden Element Cer ein neues Verfahren entwickelt. Dieses erlaubt es, den Kaltfinger an einen Handschuhkasten mit Schutzgasatmosphäre anzufanschen, um Verunreinigungen durch Sauerstoff zu vermeiden.

Als nächstes wird im Abschnitt 2.2 über die Methoden der metallurgischen Charakterisierung der Kristalle berichtet. Dabei werden die gezüchteten Einkristalle optisch und mittels Laue-Röntgenbeugung auf Korngrenzen und Fremdphasen überprüft. Ein weiteres wichtiges Verfahren ist die Röntgen-Pulverdiffraktion, für Informationen über Kristallstruktur, und Gitterparameter, aber auch über Fremdphasen. Am CeAuAl_3 Kristall wurde darüber hinaus noch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Durch EDX kann die Zusammensetzung der Kristalle sehr genau auf Fremdphasen und Verunreinigungen untersucht werden. Diese Methode ist jedoch nur oberflächensensitiv.

Im letzten Abschnitt werden die verwendeten Messmethoden und Kryostaten beschrieben. Die Gliederung folgt dabei den Methoden, zu denen jeweils die verfügbaren Geräte und deren Parameterbereiche beschrieben werden. Eine Zusammenfassung der verwendeten Kryostaten mit den zugehörigen Parameterbereichen ist in Abschnitt 2.3 zu finden.

2.1 Einkristallzüchtung

Die in der vorliegenden Doktorarbeit untersuchten Kristalle (siehe Tabelle 2.1.4 und Abbildung 2.5) wurden mittels optischen Zonenschmelzens hergestellt. Dieses eignet sich besonders zur Herstellung von qualitativ hochwertigen intermetallischen Legierungen, da die Schmelze nicht mit einem Tiegel und somit einem unerwünschten Fremdmetall in Berührung kommt. Für das Zonenschmelzen wurde ein Spiegelofen der Firma Crystal Systems Inc. (CSI), für Ultrahochvakuum (UHV) kompatiblen Bedingungen durch die Verwendung von Metalldichtungen umgebaut [37]. Der Spiegelofen ist in Abschnitt 2.1.4 beschrieben.

Die für den Spiegelofen benötigten polykristallinen Ausgangsstäbe werden in einem Tiegelgießstand (Abschnitt 2.1.3) hergestellt (siehe auch Neubauer *et al.* [38]). Dazu werden wassergekühlte Hukin Tiegel mit Kokillen aus Kupfer oder Stahl verwendet. Leicht oxidierende Elemente wie Cer wurden in einem Handschuhkasten (Abschnitt 2.1.1) unter Argon-Schutzgas mit CuBe-Werkzeugen bearbeitet, um das Einschleppen von magnetischen Verunreinigungen zu vermeiden. Die Reinheit der verwendeten Elemente betrug mindestens 5N5 (99.9995%). An den Handschuhkasten kann ein Kaltfinger mittels eines Metallbalgs angedockt werden, um Oxidation des Cer durch Kontakt mit Luft beim Beladen des Kaltfingers zu vermeiden. In diesem Kaltfingersystem können die Elemente zu relativ inerten Verbindungen legiert werden.

Der Kristallzüchtungsprozess lässt sich in der Form des in Abbildung 2.1 gezeigten Rezepts schematisch zusammenfassen. In Abb. 2.1 (a) sind die reinen Elemente gezeigt, in der vorliegenden Arbeit Cer + T (T = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) + Aluminium. Abb. 2.1 (b) zeigt Handschuhkasten und Waage darin, um die Elemente unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit einwiegen zu können. Das im Handschuhkasten stöchiometrisch eingewogene CeAl_2 wird im Kaltfinger in Abb. 2.1 (c) vorlegiert. In Abb. 2.1 (d) wird das vorlegierte CeAl_2 schließlich mit zusätzlichem Aluminium und einem Übergangsmetall aus T = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au im TGS zu einem polykristallinen Stab gegossen. Zuletzt wird in Abb. 2.1 (e) aus 2 Ausgangsstäben im Spiegelofen ein Einkristall gezogen.

2.1.1 Handschuhkasten

Viele Schwer-Fermionen Systeme enthalten seltene Erden, insbesondere Cer. Aufgrund des Aufbaus der Elektronenhülle kann hier das Verhalten des $4f^1$ Valenzelektrons sehr gut untersucht werden. Allerdings sind diese Materialien sehr anfällig gegenüber Oxidation und Korrosion an Wasser. Dies erschwert die Herstellung sehr reiner Kristalle. Um diese Verunreinigung zu vermeiden, wurde ein Handschuhkasten der Firma GS Systemtechnik installiert. Dieser erlaubt Arbeiten in einer Argon Atmosphäre mit weniger als 1 ppm Sauerstoff und Wasser. Die Arbeitsfläche von $1\text{ m} \times 1.75\text{ m}$ bietet ausreichend Platz für Werkzeuge und eine Waage um stöchiometrische Einwaagen herzustellen. Das in dem Handschuhkasten verwendete Werkzeug (Säge, Bolzenschneider, Feile) ist aus CuBe bzw. Spezialbronze hergestellt. Beide Legierungen sind sowohl sehr hart als auch nichtmagnetisch, um Verunreinigungen der Einwaagen zu vermeiden. Zugang zum Handschuhkasten bieten jeweils vier Handschuhe auf beiden Seiten.

Über einen zusätzlichen Flansch am Handschuhkasten kann mittels eines langen Wellenschlauchs der in Abschnitt 2.1.2 besprochene Kaltfinger angeflanscht werden (siehe Abbildung 2.2). Dabei verbindet der Wellenschlauch die Schleuse mit dem Rezipienten des Kaltfingers wie in Abbildung 2.2 (b) gezeigt. Eine genauere Beschreibung des Vorgangs ist in Abschnitt 2.1.2 gegeben.

Als einziger Kristall wurde CeAuAl_3 noch vor der Installation des Handschuhkastens hergestellt. Hier wurde die Einwaage im Handschuhkasten des Lehrstuhls E13 am Physik Department präpariert. Der Transport der Einwaage ins Kristallzuchtlabor erfolgte unter Ar-Schutzgas um Oxidation zu vermeiden. Beim Einbau selbst gelangte das Cer jedoch mit Luft in Kontakt. Diese Zeitspanne wurde kleiner als 1 min gehalten. Matthias Ruderer und dem Lehrstuhl E13 wird für das zur Verfügung stellen des Handschuhkastens gedankt.

2.1.2 Kaltfinger

Das Vorlegieren der Verbindung im Kaltfinger erlaubt wie zuvor besprochen, luftempfindliche Elemente unter Schutzgas in die Anlage einzubauen und so Kontaminationseffekte zu minimieren. Desweiteren ist es aber auch möglich durch längeres Ausglühen im UHV die Reinheit von Elementen oder Legierungen zu verbessern. Der Kaltfinger besteht aus einem wassergekühltem Kupferrohr, in das vier Mulden eingearbeitet sind. Diese Mulden dienen dazu die Elemente aufzunehmen. Umschlossen wird der Kaltfinger von einem Rezipienten und einem Quarzglas mit Metall-Glas Übergang, der mit einer Kupferdichtung am Rezipienten gedichtet wird. Da der ganze Aufbau metallgedichtet ist, kann er mittels eines Heizzeltes bis 150°C ausgeheizt werden. Währenddessen können mittels einer Turbopumpe freiwerdendes Wasser und andere Verunreinigungen abgepumpt werden. Zusätzlich steht der Rezipient auf einer Ionen-Getterpumpe (Varian Star Cell 919-0105) mittels derer dann ein Enddruck von bis zu $p = 10^{-11}$ mbar erreicht werden kann. Je nach Dampfdruck der Elemente kann der Schmelzprozess entweder im UHV oder unter Argon Atmosphäre erfolgen.

Die Einwaage wurde mittels induktiver Hochfrequenzheizung aufgeschmolzen. Dafür wurde ein 50 kW Radiofrequenzgenerator (CELES MP 50 kW, 300 kHz) verwendet. Zur Impedanzanpassung wurden RF-Spulen mit unterschiedlichem Durchmesser und unterschiedlicher Windungszahl verwendet.

Wie bereits mehrfach erwähnt besteht eine Besonderheit darin, den Kaltfinger an den Handschuhkasten andocken zu können. Auf diese Weise war es möglich, Einwaagen im Handschuhkasten zu präparieren und ohne Kontamination mit Luft in den Kaltfinger zu bringen. Der Vorgang ist in Abbildung 2.2 gezeigt und wird im Folgenden beschrieben. Der Kaltfinger wurde über ein Schienensystem am Boden an die Schleuse des Handschuhkastens herangefahren. Ein Wellbalg wurde auf der einen Seite am Handschuhkasten, auf der anderen Seite am Rezipienten befestigt, so dass er den Kaltfinger komplett umschließt (Siehe Abbildung 2.2 (a)). Über den Rezipienten wurden der Wellbalg dann abgepumpt und mit Argon gefüllt. Nach dem Öffnen der Schleuse zum Handschuhkasten wurde der Kaltfinger langsam in den Handschuhkasten eingeführt (siehe Abb. 2.2 (b)).

Der komplett eingeführte Kaltfinger (Abbildung 2.2 (c)) wurde mit der Einwaage beladen. Der Wellbalg wurde dabei in seiner kürzesten Länge arretiert. Der Flansch für das Schutzglas steht soweit in den Handschuhkasten, dass dieses von innen mit einer Kupferdichtung verbunden werden kann.

Wie in Abbildung 2.2 (d) dargestellt, wurde die Arretierung als nächstes gelöst und der Kaltfinger wieder aus dem Handschuhkasten ausgeführt. Dies erfolgte langsam, um genug Argon aus dem Handschuhkasten in den Wellbalg nachströmen zu lassen.

Schließlich wurde die Schleuse geschlossen und der Wellbalg entfernt (Abbildung 2.2 (e)). Der Rezipient des Kaltfingersystems war schließlich mit dem Argon aus dem Handschuhkasten gefüllt, welches wie oben beschrieben abgepumpt wurde. Zuletzt wird der Wellschlauch entfernt, so dass die Spule über das Glas geschoben werden konnte.

2.1.3 Tiegelgießstand

Die für das optische Zonenschmelzverfahren notwendigen polykristalline Ausgangsstäbe mit einem Durchmesser von $d = 6$ mm und einer Länge von mehreren Zentimetern wurden in einem selbst gebautem Tiegelgießstand (TGS) hergestellt. Der TGS besteht aus einem wassergekühltem Hukin-Tiegel, in dem die zu schmelzenden Pillen und Elemente platziert werden. In der Bohrung des Tiegels befindet sich entweder eine Stahl- oder Kupferkokille, die als Form für die Schmelze dient. In Abbildung 2.3 sind schematisch in (a) ein Schnitt durch einen Hukin Tiegel, in (b) die Halbschale einer Kokille und in (c) eine Kühllanze dargestellt. Die Fotografie eines Hukin Tiegels ist in Abbildung 2.3 (d) gezeigt. Zu Beginn des Prozesses war die Kokille durch eine wassergekühlte Kupferlanze verschlossen. Der TGS wurde, nach dem Pumpen mittels einer Turbopumpe auf Ultrahochvakuum (UHV, $p < 10^{-9}$ mbar) ausgeheizt. Das Aufschmelzen wurde induktive entweder im Vakuum oder unter Argon Atmosphäre durchgeführt. Aufgeschmolzen wird analog zum Kaltfinger mit dem Hochfrequenzgenerator. Dieser Prozess erfolgt durch Abziehen der Kühllanze nach

unten aus der Kokille und gleichzeitiges Abschalten des hochfrequenten Magnetfeldes. Die Schmelze fließt dabei in die Kokille und erstarrt dort als Polykristall. Eine detaillierte Beschreibung des TGS gibt Neubauer *et al.* [38].

2.1.4 Spiegelofen

Als Herzstück des Kristallzuchtprozesses wurde ein optisches Schmelzzonenverfahren verwendet. Dabei handelt es sich um ein tiegelfreies Verfahren durch welches aus zwei polykristallinen Ausgangsstäben (Seed und Feed) ein Einkristall hergestellt wird. Ein Bild des Spiegelofens ist in Abbildung 2.4 (c) gezeigt. Der Ofen ist ein Vier-Spiegel Modell der Firma CSI (Crystal Systems Inc., Japan, Modell FZ-T-10000-H-III-VPS). Eigentlich für die Zucht von Oxiden gedacht, wurde der Ofen komplett metallgedichtet, so dass er ausheizbar und UHV kompatibel war und damit für die Züchtung von intermetallischen Legierungen besser geeignet war [37].

Der Ofen ist mit vier Halogenlampen ausgestattet, die über parabolische Spiegel auf einen Punkt des Kristalls fokussiert werden können. Ein vertikaler Schnitt durch die Anordnung mit Lampen, Spiegeln und dem Kristall in der Mitte ist in Abbildung 2.4 (a) gezeigt. Einen horizontalen Schnitt zeigt die schematische Zeichnung in Abbildung 2.4 (b), bei der die Anordnung der vier Lampen zu erkennen ist. Je nach Schmelztemperatur der Probe können Lampen von $P = 150\text{ W}$ bis 1500 W verwendet werden. Kleinere Lampen bieten dabei aufgrund der kleineren Glühwendel eine bessere Fokussierbarkeit und lassen die Heizleistung genauer regeln. In dieser Doktorarbeit wurden aufgrund der hohen Schmelztemperaturen der CeTaI_3 Verbindungen Lampen mit einer Leistung von $P = 1000\text{ W}$ verwendet. Die genauen Schmelztemperaturen der CeTaI_3 Verbindungen sind nicht bekannt. Die Leistung der Lampen wird über eine elektronische Steuerung geregelt.

Vor dem eigentlichen Zuchtprozess wurde der Spiegelofen über eine Turbopumpe ausgepumpt. Zur Verbesserung des Vakuums und um restliche Feuchtigkeit aus dem System zu entfernen, wurde das System anschließend ausgeheizt. Dazu wurden maßgefertigte Heizjacken verwendet, die um das Schauglas und alle Wellschläuche gelegt werden. Auf diese Weise werden Temperaturen von $T = 140^\circ$ erreicht.

Der untere polykristalline Ausgangsstab (Seed) wurde in eine Stahl Halterung geklemmt, die direkt mit der Antriebswelle verbunden ist. Der längere, obere Stab (Feed) ist ebenfalls in eine Stahl Klemmhalterung gespannt, diese ist jedoch über einen Drahthaken mit der Welle verbunden. Dies ermöglicht es, beide Stäbe genau aufeinander zu justieren und erleichtert den Ein- und Ausbau.

Nach dem Ausheizen und Abkühlen wird der Spiegelofen mit Argon geflutet. Um Verunreinigung zu vermeiden, erfolgt das Füllen über einen Gasreiniger. Für alle in dieser Doktorarbeit gezüchteten Kristalle wurde ein Schutzgasdruck von $p = 2.5\text{ bar}$ verwendet.

Beim Zuchtprozess wird der Kristall durch den Fokuspunkt der Lampen gefahren, in dem die Schmelzzone entsteht. Der eigentliche Kristallisationsvorgang findet dabei an der

Grenze der Schmelzzone zum erstarrten Kristall statt. Für alle in dieser Arbeit hergestellten Kristalle wurde eine Zuchtgeschwindigkeit von 5 mm/h gewählt. Um ein gleichmäßiges Aufschmelzen zu erreichen, wurde eine gegenläufige Rotation der Stäbe während der Zucht gewählt. Dies führt zu einer effizienten Durchmischung der Schmelzzone. Eine Rotationsgeschwindigkeit von $\omega = 6 \text{ min}^{-1}$ wurde für alle hier beschriebenen Kristallzuchtexperimente gewählt.

Eine direkte Beobachtung der Schmelzzone ist aufgrund der Helligkeit der Lampen nicht möglich. Um die Züchtung zu kontrollieren, wurde die Schmelzzone über eine CCD Kamera beobachtet. Mittels eines Einschubs für Filter und einer Blende lässt sich die Helligkeit entsprechend der verwendeten Lampen einstellen.

Eine Zusammenstellung aller in dieser Doktorarbeit hergestellten Kristalle ist in Tabelle 2.1.4 gezeigt. Neben der fortlaufenden Nummer der im Spiegelofen gezogenen Kristalle (Optical Float Zone - OFZ) ist die Zusammensetzung sowie die Kristallstruktur und die Art des Magnetismus bei tiefen Temperaturen angegeben. Photos aller gezüchteten Kristalle sind in Abbildung 2.5 gezeigt. Die sowohl optisch schönsten als auch nach der Analyse reinsten Kristalle sind CeAl_2 (f), CeAuAl_3 (a) und CePtAl_3 (d). Diese Kristalle sind entweder komplette Einkristalle (CeAl_2 , CeAuAl_3) oder bestehen aus wenigen großen, einkristallinen Körnern (CePtAl_3). Der CeCuAl_3 Stab enthielt ebenfalls einen großen einkristallinen Bereich. In CeAgAl_3 mussten einkristalline Proben aufwändig herauspräpariert werden. Nur sehr eingeschränkt funktionierte die Zucht von CePdAl_3 . Einkristalline Proben konnten hier nur nach aufwändiger Präparation aus dem Stab gewonnen werden.

Name	Zusammensetzung	Kristallstruktur	Magnetismus
OFZ60	CeAuAl_3	I4mm	AFM
OFZ88	CeCuAl_3	I4mm	AFM
OFZ89	CeAgAl_3	Cmcm	FM
OFZ101	CeAl_2	Fd3m	zwei Helizes
OFZ105	CePdAl_3	I4mm	PM
OFZ106	CePtAl_3	I4mm	PM
Poly	CeNi_2Al_5	Immm	AFM

Tabelle 2.1: Übersicht über die in dieser Studie gezüchteten Kristalle mit OFZ Nummer, Kristallstruktur und Art des Magnetismus. CeNi_2Al_5 ist ein Polykristall und hat daher keine OFZ Nummer.

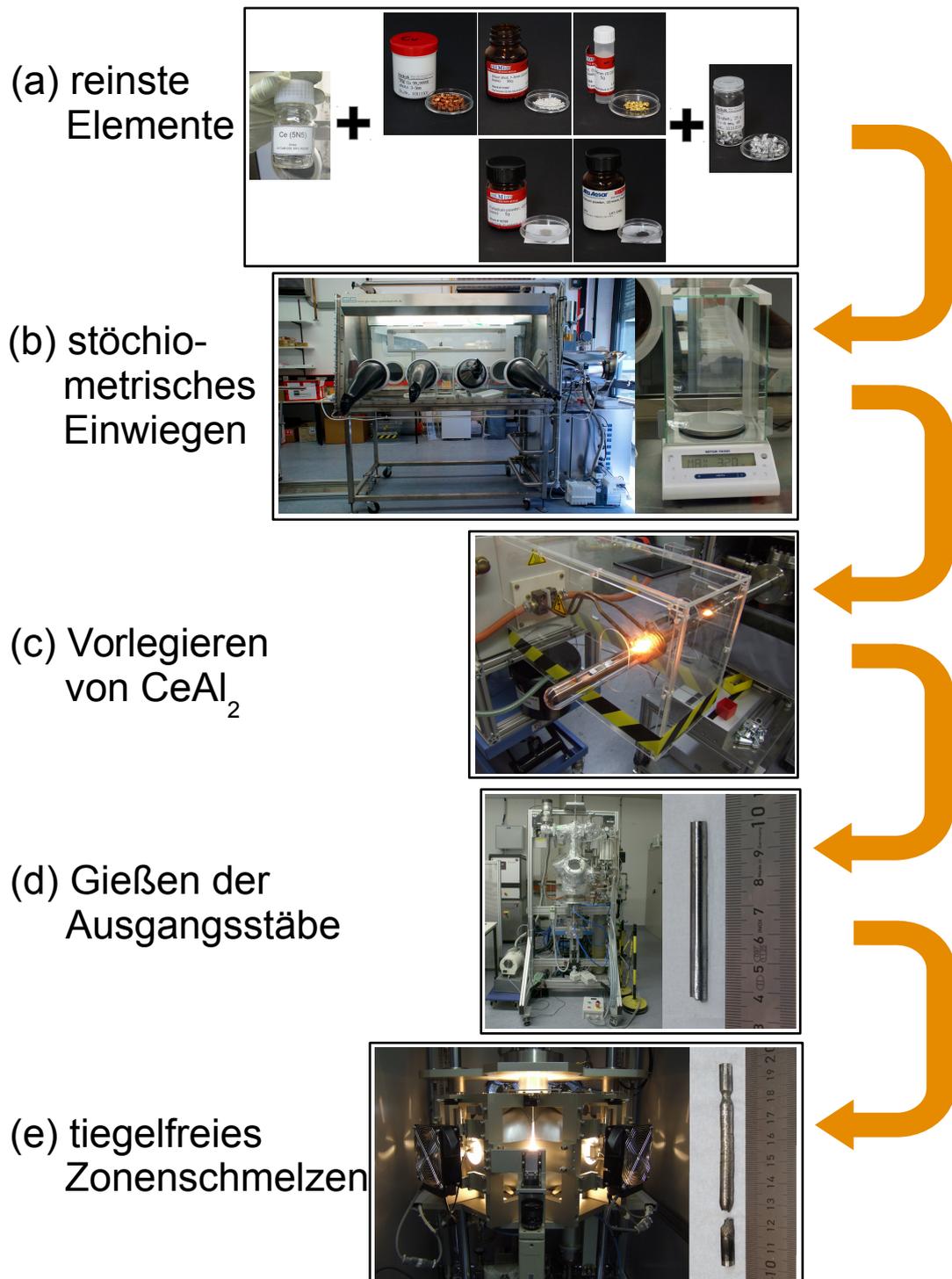


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Kristallzuchtprozesses für intermetallische Verbindungen wie CeTAl_3 ($T = \text{Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$) und $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ bzw. $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$.

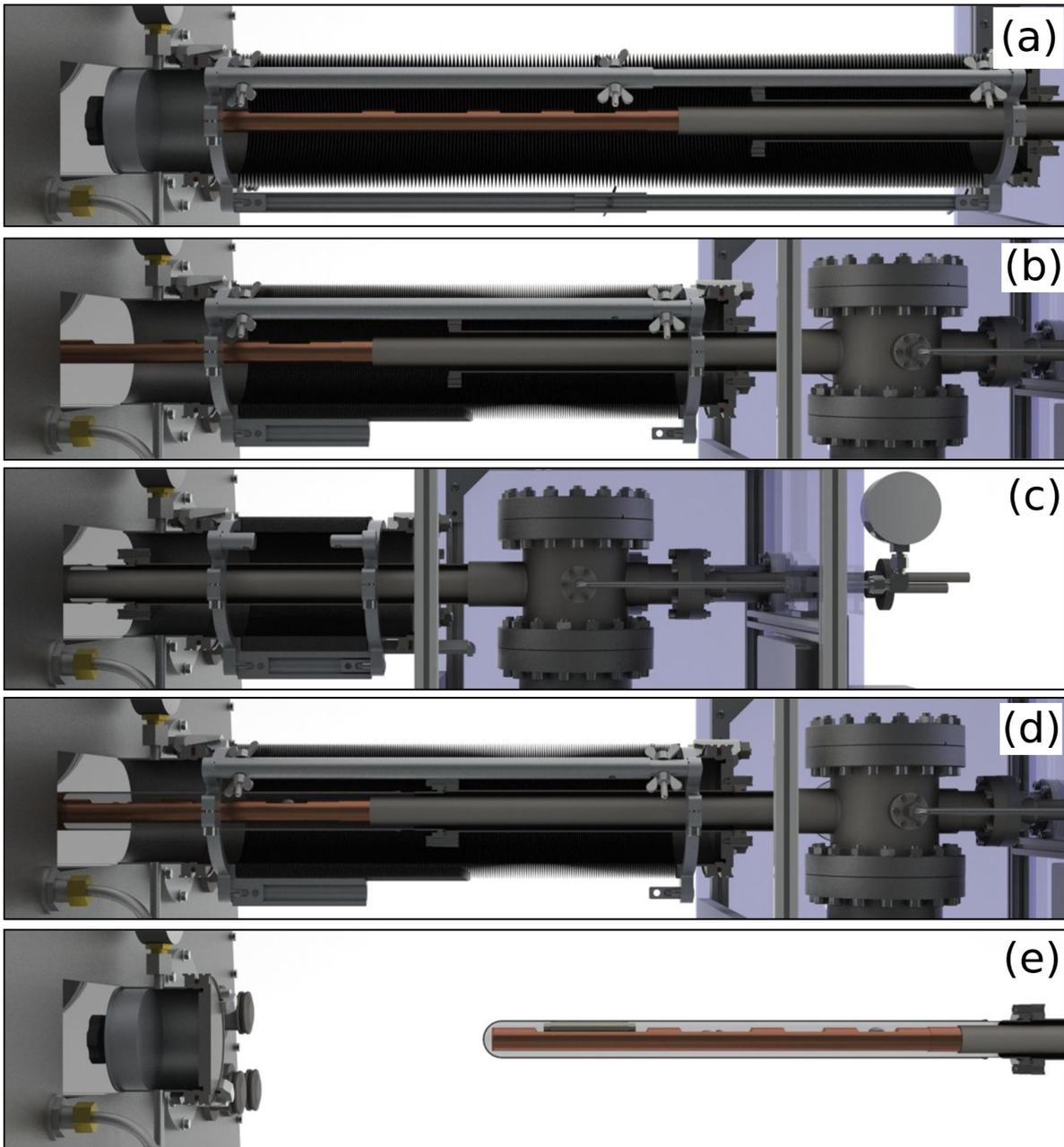


Abbildung 2.2: Kaltfinger am Handschuhkasten. (a) Kaltfinger wird mit Hilfe des Wellschlauchs an den Handschuhkasten angedockt. (b) Schleuse ist geöffnet, und der Kaltfinger wird eingeführt. (c) Kaltfinger wird beladen, anschließend das Glas übergezogen. (d) Kaltfinger wird rausgezogen und (e) abgedockt. Für die Abbildung danke ich Herrn Andreas Bauer.

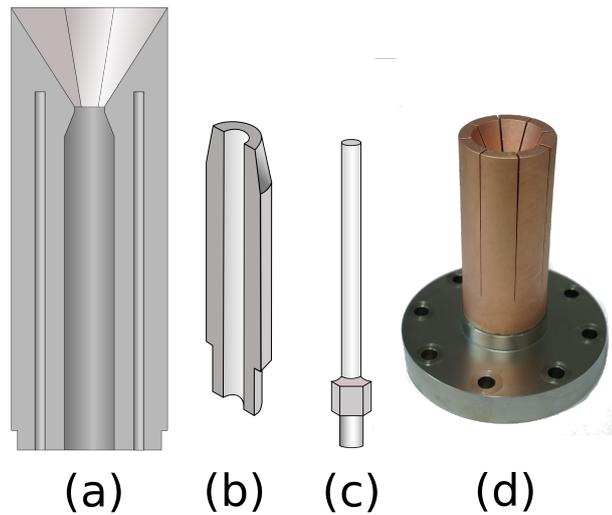


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des (a) Hukin Tiegel (b) Kokille und (c) Kühllanze. (d) Realbild eines Hukin Tiegels.

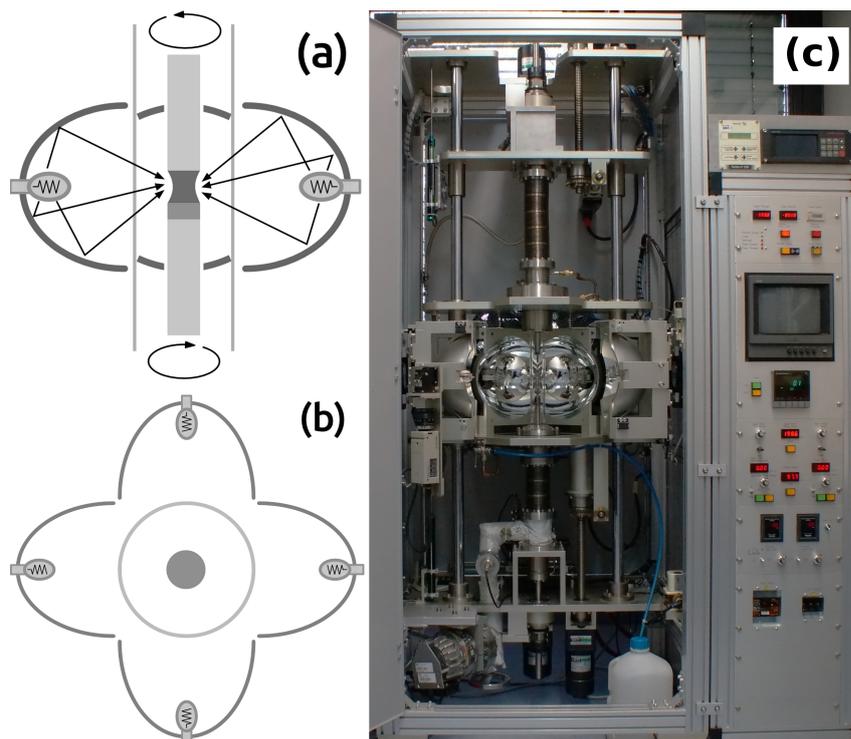


Abbildung 2.4: Spiegelofen für optisches Zonenschmelzverfahren. Die Spiegelebene ist schematisch in (a) von der Seite und (b) von oben gezeigt. (c) ist ein Realbild des gesamten Spiegelofens. Die Fronttür ist geöffnet. Man erkennt zwei der vier Spiegel. Rechts daneben das Kontrollrack und die Ventiltafel für die Gasversorgung.



Abbildung 2.5: Alle in Rahmen dieser Doktorarbeit gezüchteten Kristalle im Überblick. Die Zuchtichtung ist immer von rechts nach links. Gezeigt sind (a) CeAuAl_3 , (b) CeAgAl_3 , (c) CeCuAl_3 , (d) CePtAl_3 , (e) CePdAl_3 , (f) CeAl_2

2.2 Metallurgische Charakterisierung

An den oben beschriebenen Kristallen wurde die Frage von möglichen Quantenphasenübergängen bei fehlender Inversionssymmetrie untersucht. Dazu ist es nötig die Kristalle hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und Gitterkonstanten zu charakterisieren. Auch Einkristalle weisen Gitterbaufehler, Fehlstellen, Platzvertauschungen, Verunreinigungen etc. auf. Da diese auch Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften haben, ist es wichtig, die Kristalle auf ihre Qualität hin zu untersuchen.

Im Folgenden Abschnitt werden die Schritte zur metallurgischen Charakterisierung zusammengefasst. Zunächst begann die Charakterisierung der Kristalle mit einer optischen Überprüfung von Schnitten an einem Lichtmikroskop (Abschnitt 2.2.1). Eine metallisch glänzende Oberfläche deutet auf geringe Verunreinigungen hin. Facetten ab der Oberfläche weisen auf große einkristalline Bereiche hin. Die Röntgenpulverdiffraktion (Abschnitt 2.2.2) gab Aufschluss über die Kristallstruktur, Gitterparameter und eventuelle Fremdphasen.

2.2.1 Lichtmikroskopische Analyse

Für die optische Analyse der Kristalle und der Schnitte aus den Kristallen wurde ein optisches Lichtmikroskop (Leica MS5) verwendet. Das Mikroskop verfügt über eine CCD Kamera, mittels derer alle Bilder von Schnitten, Schliften und Proben gemacht wurden. Die Vergrößerung des Mikroskops beträgt zwischen 5.9 und 47.25.

Abbildung 2.6 zeigt einen Querschnitt durch die erstarrte Schmelzzone von CePtAl_3 . Die Zuchtrichtung verläuft auf dem Bild von links nach rechts. Links der ersten roten gestrichelten Linie ist als einfarbige dunkle Fläche der Einkristall zu erkennen. Die gestrichelte Linie markiert die konkave Erstarrungsfront. Die Schmelzzone selbst zwischen den roten Linien zeigt einen Bereich mit geordnetem Streifenmuster auf der Einkristallseite und einen ungeordneten Bereich auf der Polykristallseite. Der polykristalline Ausgangsstab beginnt rechts neben der zweiten gestrichelten Linie.

2.2.2 Röntgenpulverdiffraktion

Zur Untersuchung der Kristallstruktur und Probenqualität wurde von Anatoliy Senyshyn Pulverdiffraktion an allen Kristallen durchgeführt. Dazu wurde ein kleiner Teil des Kristalls mittels eines Achat-Mörsers zu Pulver gemahlen. Die Diffraktion wurde auf einem Stadi-P Diffraktometer der Firma STADI in Debye-Scherrer Geometrie durchgeführt. Die Probe wurde in Quarz Kapillaren mit einem Durchmesser von 0.3 mm gemessen. Als Strahlung wurde die $K_{\alpha 1}$ Linie von Kupfer verwendet.

Die Daten wurden mit dem Programm FullProf Rietfeld verfeinert nach dem Thompson-Cox-Hastings Formalismus [39]. Der Untergrund wurde linear interpoliert aus nicht überlappenden Bereichen und abgezogen. Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie

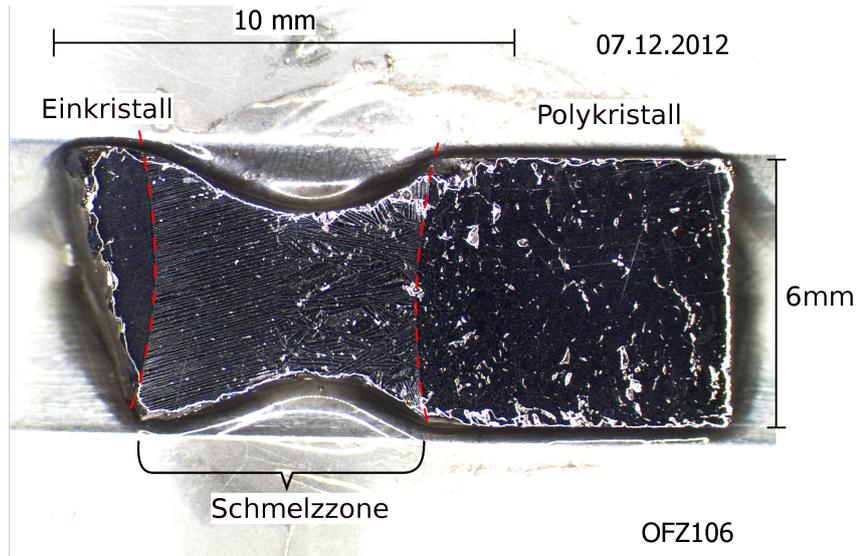


Abbildung 2.6: Schnitt durch die erstarrte Schmelzzone von CePtAl₃. Die Zuchtrichtung ist von links nach rechts. Links ist das Ende des Einkristalls erkennbar. Im Bereich der Schmelzzone gibt es einen geordneten Bereich am Einkristall. Rechts ist der polykristalline Nährstab zu erkennen.

sind in Tabelle 2.2.2 zusammengefasst. Die zugehörigen Diffraktogramme und eine Beschreibung der Messergebnisse wurden in Kapitel II dargestellt. Orientiert wurden die Proben schließlich mittels Röntgendiffraktion (siehe Abschnitt 2.2.3).

Kristall	Struktur	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
CeAuAl ₃	I4mm	4.33148(2)	4.33148(2)	10.83387(6)	203.2624(18)
CeCuAl ₃	I4mm	4.27361(8)	4.27361(8)	10.8227(2)	197.662(7)
CeAgAl ₃	Cmcm	6.2101	6.1186	10.8691	412.995
CePdAl ₃	I4mm	4.34348(5)	4.34348(5)	10.59360(19)	199.857(5)
CePtAl ₃	I4mm	4.32390	4.32390	10.6670	199.43149
CeNi ₂ Al ₅	Immm	6.2101(1)	6.1186(1)	10.8691(2)	412.9945

Tabelle 2.2: In dieser Studie mittels Pulverdiffraktion untersuchten Proben mit Kristallstruktur, Gitterparametern und Einheitszellenvolumen.

2.2.3 Laue-Röntgen Diffraktion

Zur Kristallstrukturanalyse und zur Orientierung der Einkristalle wurde die Laue-Röntgen Diffraktion am Kristalllabor des Physik Departments der TUM genutzt. Das System von Multiwire Laboratories Ltd. erlaubt Aufnahmen in Echtzeit, bei der das Laue Bild auf einem Computermonitor angezeigt wird. Verwendet wird weiße Röntgenstrahlung die

von einer Kupfer Kathode erzeugt wird.

Zunächst wurden am kompletten Kristall Laue Aufnahmen am Zuchtanfang und -ende sowie entlang des Umfangs aufgenommen. Auf diese Weise kann entweder die Einkristallinität bestätigt oder Korngrenzen bestimmt werden. Zur Präparation orientierter Proben wurden die Kristalle auf ein Goniometer aufgeklebt. Dank der Echtzeitkamera konnten diese dann sehr leicht in die gewünschte Orientierung gedreht werden. Darauf folgend werden die Kristalle mit dem Goniometer auf eine Drahtsäge aufgebracht und in der gewünschten Orientierung geschnitten. Die Genauigkeit ist dabei besser als 2° . Die geschnittenen Proben konnten beim Polieren leicht verkippt aufgeklebt werden, so dass der Fehler der Orientierung weiter reduziert wurde. Insgesamt ergibt sich so eine Genauigkeit $\pm 1^\circ$.

2.3 Messmethoden

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden diverse Apparaturen für Messungen bei tiefen Temperaturen bis $T = 0.05$ K und hohen Magnetfeldern bis $B = 14$ T eingesetzt. Die verwendeten Kryostaten sind in Tabelle 2.3 mit Temperaturbereich, maximalem Feld und verfügbarer Messmethode zusammengefasst. Im folgenden Kapitel werden die Messmethoden für die Magnetisierung und Suszeptibilität in Abschnitt 2.3.1, die spezifische Wärme in Abschnitt 2.3.2 und der elektrischer Transport in Abschnitt 2.3.3 genauer besprochen, und dabei auch auf die verwendeten Geräte und Aufbauten eingegangen.

Kryostat	Temperatur	Feld	Messgröße
PPMS	1.8 – 400 K	9 T	Magnetisierung, Suszeptibilität, Wärmekapazität
PPMS	1.8 – 400 K	14 T	Wärmekapazität
VSM	2.5 – 300 K	9 T	Magnetisierung
Magnetkryostat	1.5 – 300 K	14 T	Widerstand
TL-400	0.025 – 3 K	5 T	Widerstand, Magnetisierung
Dryogenic	0.25 – 300 K	12 T	Widerstand

Tabelle 2.3: Übersicht über die in dieser Studie verwendeten Kryostaten mit Temperaturbereich, maximalem Magnetfeld und verfügbarer Messmethode.

2.3.1 Magnetisierung und Suszeptibilität

Zur Bestimmung der Magnetisierung wurde im Temperaturbereich $T = 1.8$ K - 300 K ein Physical Properties Measurement System (PPMS) der Firma Quantum Design verwendet. Das PPMS verwendet eine sogenannte Extraktionsmethode, bei der die Probe innerhalb von ~ 0.05 sec aus den Pick-Up Spulen herausgezogen wird. Der dabei erzeugte Spannungsstoß wird aufgezeichnet und dient integriert als Maß für die Magnetisierung der

Probe. Sowohl das Magnetfeld als auch die Temperatur werden bei der Messung konstant gehalten. Die Messung wird mehrmals wiederholt um eine bessere Genauigkeit zu erreichen. Die erreichbare Auflösung des PPMS liegt dabei bei etwa $\Delta M \pm 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$.

Für Messungen mit einer besseren Auflösung wurde ein Vibrating Sample Magnetometer (VSM) der Firma Oxford Instruments verwendet. Hierbei handelt es sich um ein Probenvibrationsmagnetometer, bei dem die Probe über einen Antrieb zwischen den Aufnahmespulen oszillatorisch bewegt wird. Die Oszillationsfrequenz wird dabei von einem Lock-In Verstärker erzeugt, von dem auch das Spannungssignal detektiert wird. Die Auflösung des VSM ist mit $\Delta M \pm 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$ etwa eine Größenordnung besser als die des PPMS.

Neben der Magnetisierung wurde die Wechselfeld-Suszeptibilität mit dem PPMS gemessen. Dazu verfügt es über einen Spulensatz, der ein Wechselfeld von bis zu $\pm 10 \text{ Oe}$ in einem Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz erzeugen kann. Wenn im weiteren nicht anders angegeben, wurde eine Frequenz von $f = 911 \text{ Hz}$ verwendet. Dazu kommt ein konzentrischer Detektionsspulensatz. In diesem wird eine Spannung induziert, die proportional zur Suszeptibilität der Probe ist. Die maximal erreichbare Auflösung beträgt hier $M = 1 \cdot 10^{-11} \text{ Am}^2$ und ist damit weit besser als für DC-Magnetisierung.

Für Messungen im Bereich ultrakalter Temperaturen (d.h. tiefer miliKelvin Bereich) wurde ein Spulenvibrationsmagnetometer (engl. vibration coil magnetometer, VCM) verwendet, dass von Herrn Stefan Legl im Rahmen einer Doktorarbeit [40] an einem Entmischungskryostaten TL-400 aufgebaut wurde. Dabei bleibt die Probe ortsfest mit dem Probenhalter an der Mischkammer verbunden. Die Detektionsspulen sind auf ein Karbonrohr gewickelt, das um die Probe vibriert. Der Antrieb erfolgt durch eine Antriebsspule auf dem Karbonrohr, an die eine Wechselfeldspannung angelegt wird. Die Spule befindet sich im Feld eines Permanentmagneten, wodurch das Rohr zu schwingen beginnt ¹.

Der Nachteil des VCMs ist, dass ein sehr viel größeres Leersignal mitgemessen wird. Dies liegt an den in diesem Aufbau recht großen Detektionsspulen, die Gradienten des Erdmagnetfelds sowie von Teilen des Messaufbaus erzeugte Magnetfelder mitmessen. Daher ist es nötig zu jeder Messung eine Leermessung zu machen die dann abgezogen werden kann. Das VCM arbeitet bei einer Frequenz von $\sim 32.0 \text{ Hz}$. Die maximale Probengröße beträgt $\sim 1 \text{ cm}^3$. Die Auflösung liegt bauartbedingt mit $\Delta M = 1 \cdot 10^{-3} \text{ emu}$ niedriger als im PPMS oder VCM. Eine ausführlichere Beschreibung ist in der Doktorarbeit von Stefan Legl gegeben [40].

2.3.2 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme wurde in verschiedenen Magnetfeldern bis $B = 14 \text{ T}$ bei Temperaturen bis $T = 1.8 \text{ K}$ mit dem oben erwähnten PPMS gemessen. Dabei stehen ein Small Pulse und ein Large Pulse Verfahren zur Verfügung. Im konventionellen Small Pulse Verfahren wird ein Heizpuls von ca. 1% - 2% der Probentemperatur verwendet. Bei Übergängen

¹Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein VCM für das Fortgeschrittenen Praktikum aufgebaut

erster Ordnung, die sehr schmal in der Temperatur sind, kann dies zu einer starken Verbreiterung des Maximums aufgrund der latenten Wärme führen; desweiteren ist diese Methode sehr langsam. Lediglich für sehr kleine Proben < 10 mg bringt das Small Pulse Verfahren Vorteile, da es leichter ist die Probe thermisch anzukoppeln.

Das Large Pulse Verfahren eignet sich sehr gut, um viele Messungen in geringer Zeit durchzuführen, falls die thermische Ankopplung der Probe gut ist. Andernfalls ist die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt. Beim Large Pulse Verfahren [41] wird ein größerer Heizpuls, der zu einem 30 % Anstieg der aktuellen Temperatur führt, verwendet. Es wird sowohl die Aufheiz- als auch die Abkühlkurve gemessen. Bei der Aufheizkurve wird der Heizer bei einer konstanten Leistung P_0 betrieben, bei der Abkühlkurve ist die Leistung Null. Nach der Messung werden die Rohdaten analysiert. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten:

Analyse der Aufwärm- oder Abkühlkurve (**“Single Slope Analysis”**): Diese Methode wird angewandt, falls latente Wärme am Übergang besteht, z.B. bei Übergängen erster Ordnung. Das Maximum der Wärmekapazität ist hier sehr schmal und kann bei konventioneller Messmethode (Small Pulse Verfahren) ausgeschmiert sein oder ganz verpasst werden, falls die Breite des Maximums schmaler als der Heizpuls ist. Da der Peak aufgrund der latenten Wärme in der Aufwärm- und Abkühlkurve bei leicht verschiedenen Temperaturen zu beobachten ist, wird nur eine Kurve ausgewertet. Im einfachsten Modell kann die Wärmekapazität beschrieben werden als

$$C_{\text{total}}(T) = \frac{-K_w(T - T_b) + P(T)}{S(T)},$$

wobei $S(T)=dT/dt$ die Steigung der Relaxationskurve als Funktion der Temperatur und $P(T)$ die Heizerleistung als Funktion der Temperatur ist. Die thermische Leitfähigkeit K_w der Drähte wird bei der Kalibrierung des Messpucks gemessen.

Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet. Es wurde jeweils die Abkühlkurve verwendet. Zur Glättung der Temperaturachse wurde ein gleitender Durchschnitt über acht Messpunkte verwendet, die jeweils ersten und letzten drei Messpunkte jeder Kurve wurden verworfen.

Bei Übergängen ohne latente Wärme liegen Aufwärm- und Abkühlkurve aufeinander und es können beide Kurven verrechnet werden (**“Dual Slope Analysis”**). Dies hat den Vorteil, dass doppelt so viele Datenpunkte ausgewertet werden. Beide Kurven werden verrechnet und die Wärmekapazität ergibt sich als

$$C_{\text{total}}(T) = \frac{P_w(T) - P_k(T)}{S_w(T) - S_k(T)}$$

wobei die Indizes “w” und “k” für aufheizen und abkühlen stehen.

2.3.3 Elektrischer Transport

Im Temperaturbereich $1.5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ wurden der elektrische Widerstand und Hall-Effekt simultan in einem ^4He Bad-Kryostaten der Firma Oxford Instruments gemessen. Der Kryostat ist mit einem supraleitendem 14 T Magneten ausgerüstet, um ein externes Magnetfeld an die Probe anzulegen. Der longitudinale und transversale Spannungsabfall wurde in einer Standard 6-Punkt Konfiguration (siehe Abb. 2.8) mittels einer Lock-In Technik gemessen.

Abbildung 2.7 zeigt den schematischen Aufbau der Messmethode. Über einen Widerstand R wird die Stromstärke (6) auf maximal $I = 5 \text{ mA}$ begrenzt. Die Spannung (2) und Hallspannung (3) wird simultan von zwei Lock-In Verstärkern (5) gemessen. Die zu messenden Spannungen wurden über impedanzanpassende Transformatoren (4) um den Faktor 100 verstärkt. Die Impedanzanpassung ist notwendig, um die Lock-In Verstärker mit möglichst niedrigem Eingangsrauschen zu betreiben. Außerdem findet eine galvanische Trennung durch den Transformator statt.

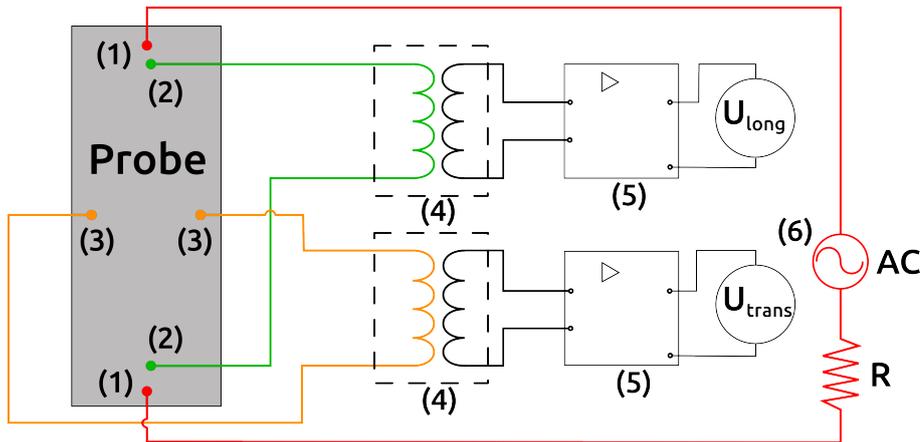


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Messelektronik für Widerstandsexperimente. (1) Stromkontakte (2) Spannungsabgriffe (3) Abgriffe für Hall Spannung (4) Raumtemperaturtrafo (5) Lock-In Verstärker (6) Oszillator

Für Messungen bis $T = 100 \text{ mK}$ wurde das Messsystem Dryogenic DMS1000 verwendet. Dabei werden hier Temperaturen bis $T = 3.5 \text{ K}$ von einem Pulsrohrkühler erzeugt. Von dieser Temperatur aus ist es möglich durch adiabatische Entmagnetisierung eines paramagnetischen Salzes eine Endtemperatur von $T_{\min} = 100 \text{ mK}$ zu erreichen. In der Praxis ist es aufgrund von Wärmeeinträgen in das System derzeit nicht möglich Temperaturen unter $T_{\min} = 250 \text{ mK}$ zu erreichen.

Da das Dryogenic Messsystem bauartbedingt zunächst nur mit einem unipolaren Netzteil für den supraleitenden Probenmagneten ausgerüstet war, war es nicht möglich die Polarität des Probenfeldes zu invertieren. Dementsprechend war die in Abschnitt 2.3.4 beschriebene Trennung von symmetrischen und antisymmetrischen Spannungsteil nicht

möglich. Um dennoch im Tieftemperaturbereich bei angelegtem Magnetfeld messen zu können, wurde die Widerstandsoption des Entmischungskryostaten TL-400 genutzt. Der Messaufbau ist analog zu den anderen Messgeräten, jedoch wurde hier aufgrund des hohen Widerstands der CuBe Verdrahtung mit einem Verstärkungsfaktor von 10 an Raumtemperaturtrafos gemessen. Sowohl im Dryogenic als auch im Entmischungskryostat wurde für $T < 1\text{ K}$ mit geringeren Anregungen von 0.1 mA bis 1 mA gemessen, um Heizeffekte durch den Messstrom zu vermeiden.

Die Abmessungen von typischen Widerstandsproben betragen $3\text{--}6\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$, wenn im Folgenden nicht anders angegeben. Eine Liste der Proben mit Größen kann in den Kapiteln 4 in Tabelle 4.1 und 7 in Tabelle 7.2 gefunden werden.

Für die Messungen des elektrischen Transports wurden Kontakte auf die Proben punktgeschweißt. Beim Punktschweißen wurde die Probe auf eine metallische Kathode gelegt. Der $25\text{ }\mu\text{m}$ Golddraht wurde mittels einer kleinen Anode auf die Probe gedrückt und vom Netzgerät ein kurzer Strompuls abgegeben. Durch die lokale Erwärmung verschmelzen Draht und Probe an der Kontaktfläche.

Für die Punktschweißkontakte wurde ein UIP 1000 von Schmidt Instruments mit einem USK 200 Kombinationsschweißkopf verwendet. Der Schweißkopf erlaubt das Arbeiten mit einem Mikroskop und damit eine sehr genaue Positionierung der Drähte auf der Probe. Das Netzgerät liefert eine Ausgangsleistung von $0.01\text{--}10\text{ kW}$ bei Impulszeiten von $0.04\text{--}300\text{ ms}$. Die Betriebsmodi umfassen dabei Konstant-Spannung, -Strom oder -Leistungsregelung. Eine Lichtbogenerkennung bricht den Schweißvorgang im Falle eines Überschlages ab und vermeidet damit Schäden an der Probe.

Typischerweise wurden die Proben in der Leistungsregelung mit $\sim 0.5\text{ kW}$ und Zeitkonstanten von $\sim 0.23\text{ ms}$ kontaktiert. Als Draht wurde ein $25\text{ }\mu\text{m}$ dicker Golddraht verwendet.

Die kontaktierten Proben wurden dann elektrisch isoliert durch Zigarettenpapier auf Probenhalter aus Kupfer geklebt. Ein neu entwickelter Probenhalter wurde für Messungen an allen drei Widerstandskryostaten (Magnetkryostat, Dryogenic und Entmischungskryostat) verwendet. Dadurch musste die Probe nicht jedes mal neu kontaktiert werden und die Geometriefaktoren blieben unverändert.

2.3.4 Auswertung der Transportdaten

Trotz größter Sorgfalt beim Punktschweißen kann ein kleiner Versatz zwischen den Probenkontakten nicht ausgeschlossen werden. In Abbildung 2.8 ist dieser Versatz für die Hall-Kontakte explizit dargestellt und mit Δb_k bezeichnet. Dies führt zu einer Mischung des longitudinalen und transversalen Signals auf beiden Spannungsabgriffen. Unter der Annahme, dass der Magnetwiderstand symmetrisch und der Halleffekt antisymmetrisch als Funktion vom Magnetfeld sind, kann dieser Versatz nach der Messung herausgerechnet werden. Dazu wurden bei Messungen mit fester Temperatur zwei Rampen gemessen, jeweils eine Rampe von negativem zu positivem Feld und umgekehrt.

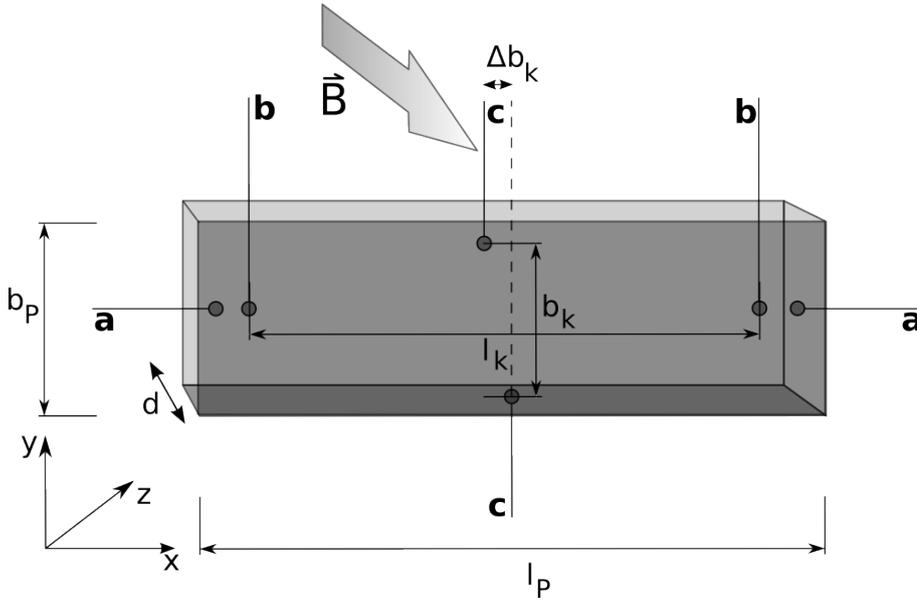


Abbildung 2.8: Typische Probenkontaktierung in 6-Punkt Konfiguration. (a) Stromkontakte, (b) Spannungskontakte und (c) Abgriffe für die Hallspannung. \vec{B} bezeichnet die Richtung des Magnetfeldes.

Für das **longitudinale Spannungssignal** U_{xx} nimmt man an, dass es symmetrisch im Magnetfeld ist. Das Verfahren der Symmetrisierung ist in Abbildung 2.9 illustriert. Die “Aufwärts” und “Abwärts” bezeichneten Kurven sind jeweils eine kontinuierliche Messung. Die mit A und D bezeichneten Kurventeile sind zu betragsmäßig steigenden Magnetfeldern gemessen, die Teile B und C zu fallenden. Ein Spiegelung der Kurve (siehe 2.9 (b)) bringt die zusammengehörigen Kurventeile übereinander, so dass die zu betragsmäßig fallenden (bzw. steigenden) Kurventeile miteinander verrechnet werden können. Der symmetrische Anteil kann aus den Werten für positives Feld ($U(+B)$) und negatives Feld ($U(B-)$) wie folgt errechnet werden:

$$U_{xx} = \frac{1}{2} (U(+B) + U(-B)) \quad (2.1)$$

Dabei fallen alle antisymmetrischen Teile heraus und man erhält eine “effektive” Messkurve 2.9 (c).

Eine analoge Analyse für den **transversalen Spannungsabgriff** U_{xy} ist in Abb. 2.9 (d-f) dargestellt. Unter der Annahme eines antisymmetrischen transversalen Signals können alle symmetrischen Anteile wie folgt elementiert werden:

$$U_{xy} = \frac{1}{2} (U(+B) - U(-B)) \quad (2.2)$$

Wieder erhält man eine effektive Messkurve (siehe Abb. 2.9 (f)).

Ein weiterer systematischer Fehler entsteht durch die Induktivität des Magneten in Kombination mit dem supraleitenden Switch. Das angezeigte Magnetfeld wird aus dem Strom durch den supraleitenden Magneten berechnet. Das tatsächliche Magnetfeld hinkt dem angezeigten Feldwert bei kontinuierlichen Rampen aufgrund der Induktivität der Magnetspule jedoch hinterher. Die Größe des Fehlers hängt von der Rate \dot{B} ab, mit der das Magnetfeld geändert wird. Aus Messungen im paramagnetischen Bereich, in dem es keine Hysterese gibt, ist dieser Fehler für verschiedene Rampengeschwindigkeiten bekannt. Dieser Fehler wurde noch vor dem symmetrisieren bzw. antisymmetrisieren der Rohdaten korrigiert.

Um das mit dem Lock-In Verstärker aufgezeichnete Spannungssignal in die probenunabhängige Größe des spezifischen Widerstands umrechnen zu können, muss das Spannungssignal mit dem Geometriefaktor multipliziert werden. Dieser setzt sich zusammen aus dem Abstand der Kontakte I_k bzw. b_k , der Breite b_p und der Dicke der Probe d . I ist die angelegte Stromstärke, V der Verstärkungsfaktor des verwendeten Transformators. Dann kann nach den Formeln

$$\rho_{xx} = \frac{U_{xx}}{I} \frac{b_p d_p}{I_k} \frac{1}{V} \quad (2.3)$$

$$\rho_{xy} = -\frac{U_{xy}}{I} \frac{b_p d_p}{b_k} \frac{1}{V} \quad (2.4)$$

der spezifische Widerstand errechnet werden. Die Abmessungen werden unter einem Lichtmikroskop bestimmt (siehe Abschnitt 2.2.1).

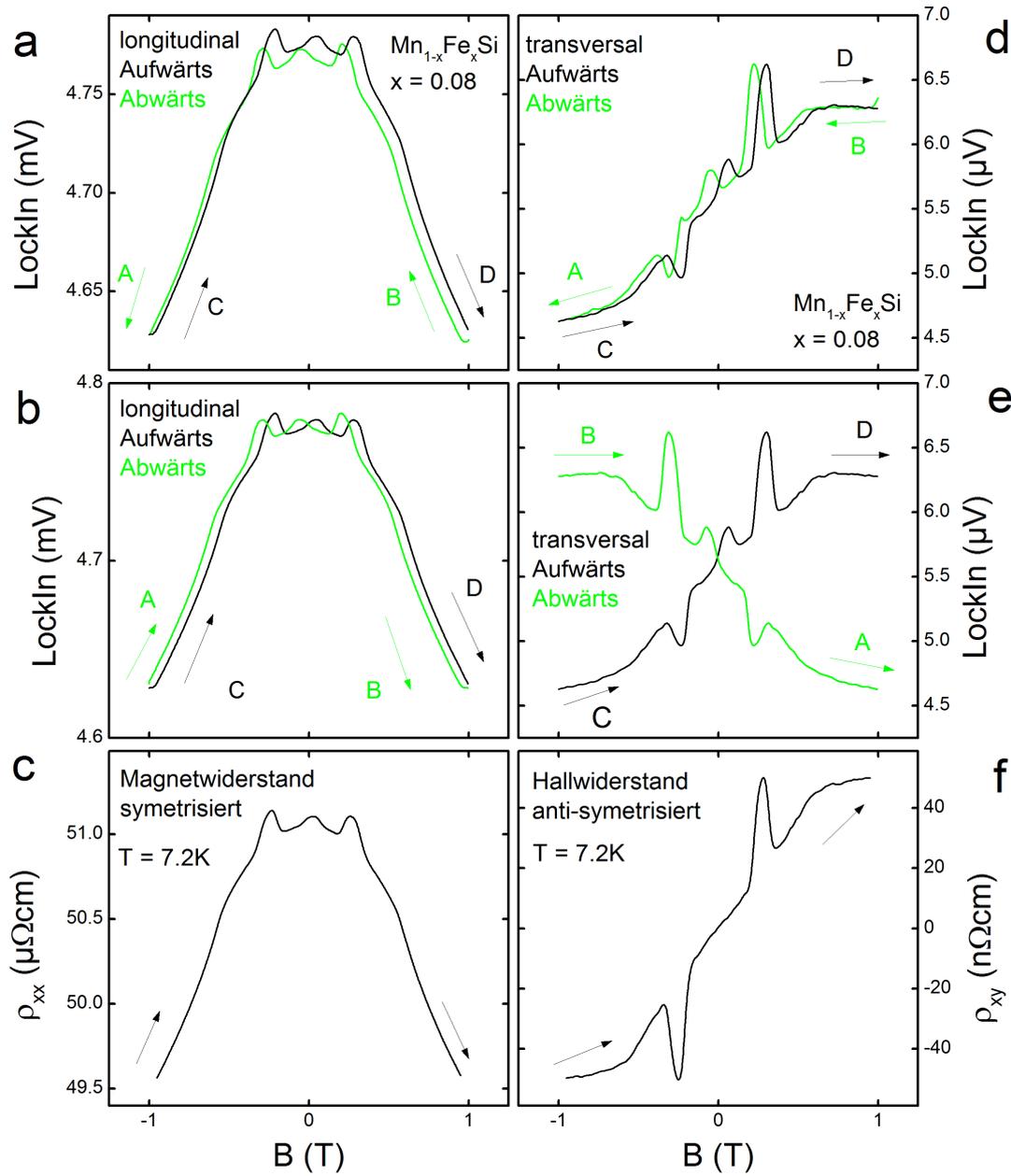


Abbildung 2.9: Graphische Darstellung zur Auswertung der Widerstandsrohdaten am Beispiel von $\text{MnFe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0.08$) bei $T=7.2\text{ K}$. (a), (b) und (c) zeigen das Symmetrisieren des longitudinalen Spannungssignals. (d), (e) und (f) zeigen das Antisymmetrisieren des transversalen Spannungssignals.

Teil I

Quantenphasenübergang in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$

Kapitel 3

Spintexturen mit nichttrivialer Topologie

3.1 Motivation

In diesem Teil der Arbeit soll die Evolution einer Spintextur mit nichttrivialer Topologie, dem Skyrmionengitter in MnSi unter dem Einfluss von Dotierung mit Eisen und Cobalt untersucht werden. Skyrmionen bestehen aus der phasenrichtigen Überlagerungen mehrerer Helices in chiralen Magneten und bilden eine neue Form magnetischer Ordnung. Nachgewiesen werden können Skyrmionen, da sie in mehreren B20 Verbindungen ein hexagonales Gitter bilden, dessen Symmetrie in Neutronenstreuexperimenten beobachtet werden kann. Eine weitere Möglichkeit bietet der topologische Halleffekt, da er direkt an die Topologie der Spinstruktur koppelt.

Im Folgenden wird zunächst eine Einführung in des Materialsystem MnSi in Abschnitt 3.2 gegeben. Die verwendete Messmethode des Halleffekts wird in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Der aktuelle Stand der Forschung wird in den Abschnitten 3.4 zu MnSi unter hydrostatischem Druck, Abschnitt 3.5 zu dem Einfluss von Dotierung und Abschnitt 3.6 zur Manipulation der Spinstruktur unter Einfluss von Gleichstrom dargelegt. Nach den experimentellen Ergebnissen in Abschnitt 4 folgt eine Diskussion dieser in Abschnitt 5.

3.2 Eigenschaften von MnSi

Die intermetallische Legierung MnSi kristallisiert in der kubischen, nicht zentrosymmetrischen B20 Struktur mit der Raumgruppe $P2_13$ [42, 43] und der Gitterkonstanten $a = 4.558 \text{ \AA}$. MnSi ordnet unterhalb der Ordnungstemperatur von $T_c = 29.5 \text{ K}$ helikal. Dabei bestimmen drei Energieskalen das Phasendiagramm [27, 44–46]:

- Als stärkste Wechselwirkung favorisiert die ferromagnetische Austauschwechselwirkung [47–49] eine parallele Ausrichtung der Spins unterhalb der Ordnungstemperatur von $T_c = 29.5 \text{ K}$. Das spontane magnetische Moment beträgt dabei $\mu_s = 0.4 \mu_B$ pro Formeleinheit.

- Die fehlende Inversionssymmetrie der nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur resultiert in der Dzyaloshinsky-Moriya (DM) Spin-Bahn Wechselwirkung [50, 51] als zweitgrößte Energieskala. Diese favorisiert eine orthogonale Ausrichtung der Spins, wobei die Händigkeit durch Details der elektronischen Struktur bestimmt wird. Zusammen mit der wesentlich stärkeren ferromagnetischen Kopplung ergibt sich eine helikale Ordnung [52, 53] der Spins mit einem Abstand zweier paralleler Spins von $\lambda \approx 180 \text{ \AA}$ [54, 55].
- Da die DM Wechselwirkung isotrop ist, wird die helikale Modulation erst durch höhere Spin-Bahn Terme parallel zur einer der vier kristallographischen $\langle 111 \rangle$ Richtungen ausgerichtet [52, 54, 56].

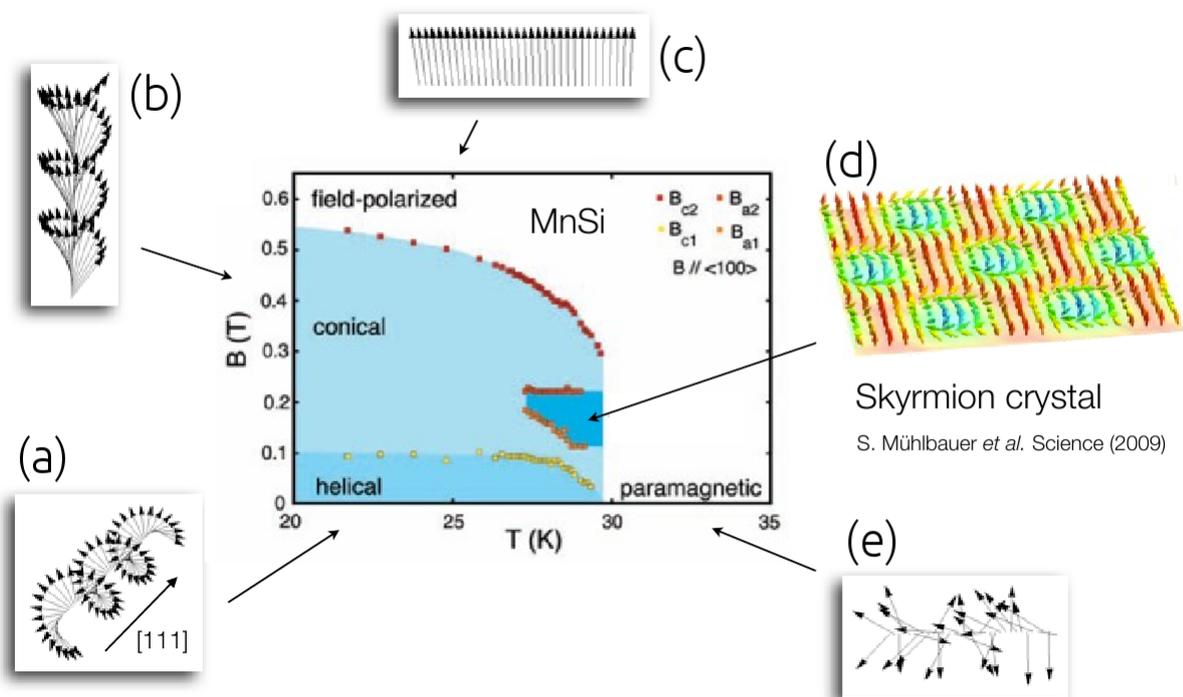


Abbildung 3.1: Magnetisches Phasendiagramm von MnSi mit Phasengrenzen aus Suszeptibilitäts- und Halldaten. Die Piktogramme zeigen die in der jeweiligen Phase vorliegende Spinstruktur. (a) helikale Phase (b) konische Phase (c) feldpolarisierter Ferromagnet (d) Skyrmionengitter (e) Paramagnet. Abbildung entnommen aus [57].

Abbildung 3.1 zeigt das magnetische Phasendiagramm von MnSi. Dazu sind Piktogramme der für die jeweilige Phase charakteristische Spinstruktur gezeigt (Abb. 3.1 (a)-(e)). Im Folgenden werden einzelne Phasen ausführlich beschrieben. Für $T > T_c$ ist MnSi ein Paramagnet (Abb. 3.1 (e)). Für $T < T_c = 29.5 \text{ K}$ und $B < 0.1 \text{ T}$ befindet sich MnSi in der helikalen Phase. Innerhalb dieser Phase ist die Helix entlang der kristallographischen $\langle 111 \rangle$ Richtung ausgerichtet (siehe Abb. 3.1 (a)). Ab einem externen Magnetfeld von $B > 0.1 \text{ T}$ wird diese magnetische Anisotropie überwunden und die Helices richten sich in Feldrichtung aus. Wird das Feld weiter erhöht, drehen sich die Spins der Helices in Feldrichtung, sodass diese einen Konus bilden (Abb. 3.1 (b)). Die Phase wird entsprechend

als konische Phase bezeichnet. Für Felder $B > 0.6 \text{ T}$ sind alle Spins entlang des Feldes ausgerichtet und man spricht vom einem feldpolarisierten Ferromagneten.

Von besonderem Interesse ist ein kleiner Bereich im Phasendiagramm direkt unterhalb der Ordnungstemperatur in Feldern von $B \sim 0.1 - 0.25 \text{ T}$ (Abb. 3.1 (d)), der seit langem bekannt ist und aus historischen Gründen als A-Phase bezeichnet wird. Kleinwinkelneutronenstreuexperimente von Mühlbauer *et al.* enthüllten die A-Phase als Gitter von komplexen magnetischen Wirbeln mit nicht-trivialer Topologie [58]. Aufgrund der Ähnlichkeit zu wirbelartigen Lösungen in quantenmechanischen Feldtheorien, die vor ungefähr 50 Jahren von T. Skyrme gefunden wurden [59], werden diese Wirbel als Skyrmionen und die zugehörige Phase als Skyrmionen Gitter (SkX) bezeichnet.

Die Besonderheit der Skyrmionen liegt in ihrer Topologie begründet, da sie im Vergleich zu bisher bekannten Formen der magnetischen Ordnung eine von Null verschiedene Windungszahl aufweisen. Die Windungszahl ist eine topologische Invariante, die Objekte in verschiedene Klassen der selben Windungszahl einteilt. Innerhalb einer Klasse sind die Objekte dann stabil, können also nicht durch elastische Transformation in eine andere Klasse transformiert werden.

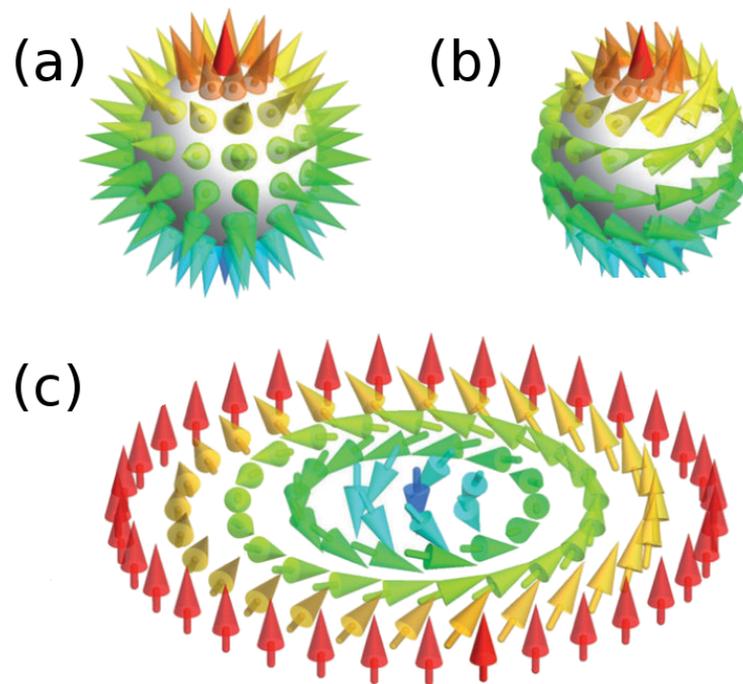


Abbildung 3.2: (a-c) Die Struktur des Skyrmions ergibt sich aus dem 'kämmen' einer Kugel mit radialen Spins und der anschließenden Projektion auf eine Ebene.

Die Struktur der hier betrachteten Skyrmionen entsteht wie in Abbildung 3.2 gezeigt, indem man eine Kugel, auf deren Oberfläche Spins radial nach außen zeigen, am Äqua-

tor in eine Richtung kämmt und stenografisch auf eine Ebene projiziert. Die topologische Windungszahl ist definiert als das Flächenintegral der Skyrmionendichte über die Einheitszelle:

$$W = \frac{1}{4\pi} \int d^2\mathbf{r} \hat{M}(\partial_x \hat{M} \times \partial_y \hat{M}) \quad (3.1)$$

Für MnSi ergibt sich eine Windungszahl $W = -1$, es handelt sich also um ein Anti-Skyrmion. Der Spin in der Mitte des Wirbels steht dabei antiparallel zum äußeren Magnetfeld.

Nun liegen in der Skyrmionenkristallphase (Abb. 3.1 (d)) jedoch keine einzelnen isolierten Skyrmionen vor, sondern ein Gitter. Dieses lässt sich beschreiben durch eine phasenrichtigen Überlagerung dreier Helices und der uniformen Magnetisierung. Die Q-Vektoren der Helices summieren sich zu Null was im einfachsten Fall zu einem Winkel von 120° zwischen den Q-Vektoren führt. Desweiteren steht diese Multi-Q Struktur orthogonal zum angelegten Magnetfeld und ist von einer ferromagnetischen Komponente überlagert. Stabilisiert wird die Struktur durch thermische Fluktuationen.

In Abbildung 3.3 sind Realraumaufnahmen der helikalen Phase und Skyrmionengitter Phase mittels Transmissionmikroskopie (Lorentz-TEM) für $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ gezeigt. Aufgrund der längeren Helixlänge ist $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x = 0.05$) sehr gut geeignet für diese Methode. Neben dem Metall MnSi und dem Halbleiter $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ wurden Skyrmionen auch im Isolator Cu_2OSeO_3 [60] und weiteren Materialsystemen gefunden. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick.

Die Existenz dieser topologisch stabilen Spinstruktur führt in Transportmessungen zu einem zusätzlichen, topologischen Beitrag zum Halleffekt. Von Neubauer *et al.* wurde in reinem MnSi ein Beitrag von $\varrho_{xy}^{top} = 4.5 \text{ n}\Omega\text{cm}$ beobachtet [1]. Die Größe des Beitrags ist dabei invers proportional zur Helixlänge. In dieser Arbeit wurde der topologische Halleffekt verwendet, um die Evolution der SkX Phase in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ als Funktion der Konzentration zu verfolgen. Im Folgenden werden daher die Beiträge zum Halleffekt besprochen.

3.3 Halleffekt

In diesem Abschnitt wird zunächst der normale Halleffekt (NHE) besprochen, der in Metallen bei Anlegen eines externen Magnetfeldes auftritt. Unter Brechung der Zeitinvarianz (z.B. in Ferromagneten) tritt zusätzlich der anomale Halleffekt (AHE) auf, der in Abschnitt 3.3.2 besprochen wird. Als Folge nicht-trivialer magnetischer Ordnung tritt ein zusätzlicher Beitrag, der topologische Halleffekt auf. Abschnitt 3.3.3 gibt eine Einführung in die Physik dieses neuen Beitrags zum Halleffekt. Die Bereiche in denen die jeweiligen Beiträge dominieren sind in Abbildung 3.4 exemplarisch für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$) bei $T = 7 \text{ K}$ dargestellt.

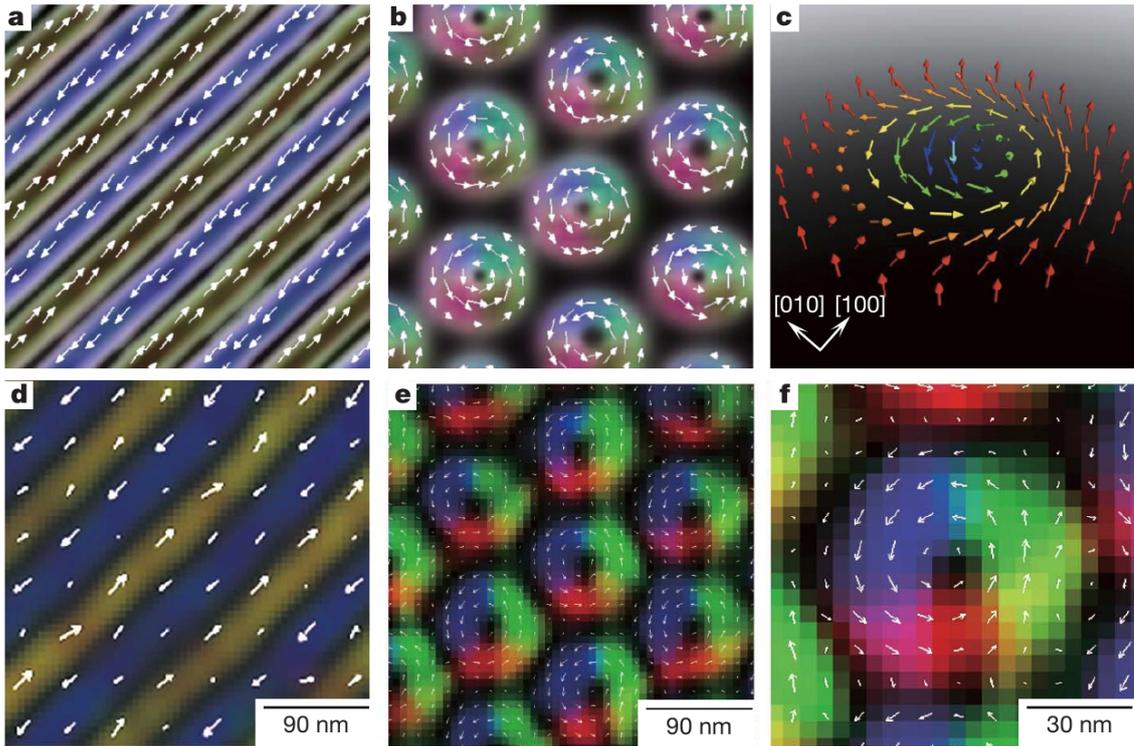


Abbildung 3.3: Realraumbild der topologischen Strukturen in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x=0.05$). Monte Carlo Simulation der (a) helikalen und (b) Skymion Struktur. (c) Schematische Repräsentation der Spinstruktur eines Skymions (d-f) Lorentz-Kraft Mikroskop Aufnahmen der oben gezeigten Strukturen. Abbildung aus [61]

3.3.1 Normaler Halleffekt

Zunächst soll kurz der normale Halleffekt in Metallen diskutiert werden. Bei angelegtem externen Magnetfeld B^z und der Stromdichte $\vec{j} = n e \vec{v}_D$ mit der Driftgeschwindigkeit der Elektronen \vec{v}_D wird ein Hall Feld \vec{E} erzeugt.

$$\vec{E} = -\vec{v}_D \times \vec{B} \quad (3.2)$$

Das entstehende Hall Feld bedingt eine Hall Spannung, die senkrecht zum Stromfluss wie auch zum angelegten externen Magnetfeld steht. Die Hall Spannung wird so lange aufgebaut, bis sie die auf die Elektronen wirkende Lorentz-Kraft kompensiert.

Der Hall Widerstand ist proportional zum angelegten Magnetfeld und der Ladungsträgerdichte, aber nicht vom Längswiderstand abhängig, also dissipationslos. Es gilt:

$$\rho_{xy} = R_H B^z \quad (3.3)$$

mit der Hallkonstanten $R_H = -\frac{1}{ne}$. Daher lassen sich mit dem normalen Halleffekt sowohl Art als auch Anzahl der Ladungsträger bestimmen.

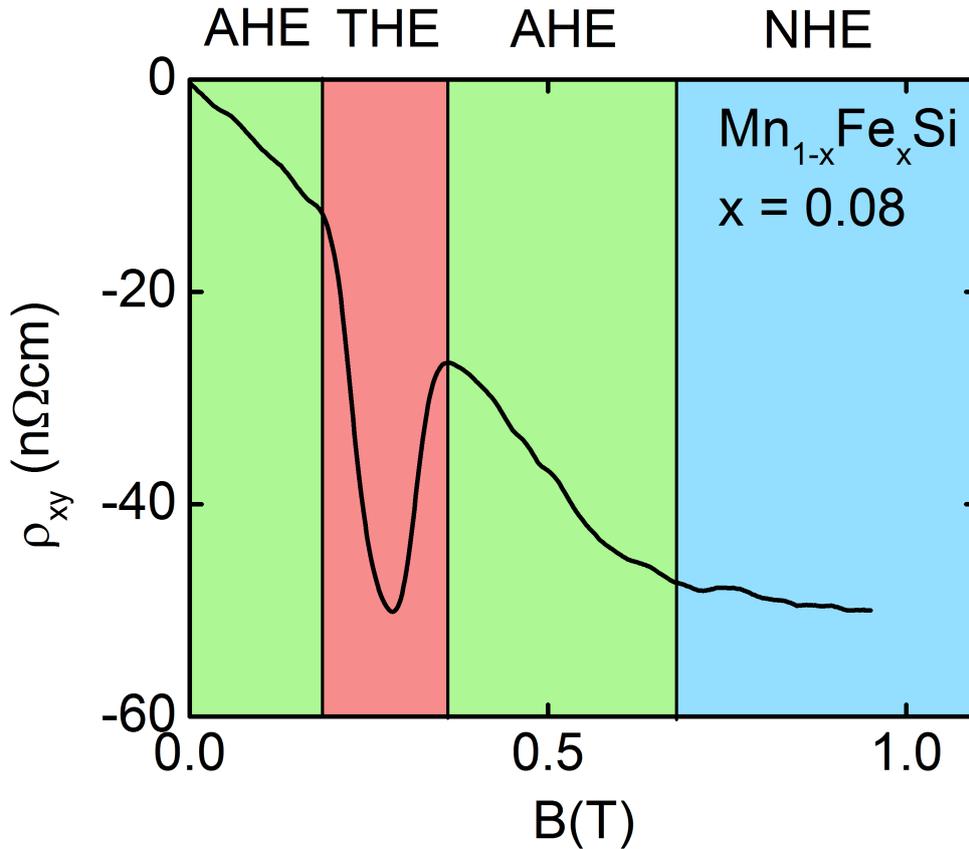


Abbildung 3.4: Halleffekt am Beispiel von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$) bei $T = 7$ K. Der Bereich des normalen Halleffekts (NHE) ist blau hinterlegt, im grünen Bereich dominiert der anomale Halleffekt (AHE), im roten Bereich tritt zusätzlich ein topologischer Beitrag (THE) zum Halleffekt aufgrund einer nicht-trivialen Spinstruktur auf.

3.3.2 Anomaler Halleffekt

In magnetisch geordneten Materialien beobachtet man oft ein vom normalen Halleffekt abweichendes Verhalten mit einem Anstieg des Halleffekts proportional zur Magnetisierung. Der Halleffekt lässt sich empirisch beschreiben als [62]:

$$\varrho_{xy} = R_H B^z + R_S M_z \quad (3.4)$$

mit den Konstanten des normalen Halleffekts R_H und des anomalen Halleffekts R_S . Der zweite Term ist der anomale Beitrag proportional zu der spontanen Magnetisierung. R_S besitzt keine einfache Abhängigkeit wie R_H und erlaubt keine einfache Interpretation. Der anomale Halleffekt kann dasselbe oder entgegengerichtete Vorzeichen wie der normale Halleffekt haben. Die Ursache des anomalen Halleffekts hat zu einer lang anhaltenden Kontroverse geführt. Zusammenfassend bilden drei Beiträge den anomalen Halleffekt. Dabei ist ein Beitrag intrinsischer Natur, zwei Beiträge sind auf Störstellenstreuung zurückzuführen und werden deshalb als extrinsisch bezeichnet.

Intrinsischer Beitrag

Karplus und Luttinger [63] zeigten 1954, dass Elektronen eine “anomalous velocity” genannte Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu einem an ein Metall angelegten elektrischen Feld annehmen. Diese Geschwindigkeitskomponente trägt zum Halleffekt bei. Da diese Komponente nur auf der Bandstruktur beruht und unabhängig vom Kristallgitter ist, ist dieser Beitrag zum anomalen Halleffekt dissipationsfrei und damit proportional zum Quadrat des Längswiderstands, $\varrho_H \propto \varrho_{xx}^2$.

Neuere Arbeiten greifen die Idee von Karplus und Luttinger wieder auf. Mehrere Autoren diskutieren den Zusammenhang zwischen der anomalen Geschwindigkeit und einer Berry Phase, die das Elektron im Impulsraum aufsammelt [64–66]. Im Folgenden wird ein Einblick in den aktuellen Stand der Forschung gegeben wie er bei Ong und Lee [67] zu finden ist.

Ausgehend von der Bloch Wellenfunktion für ein Elektron in einem periodischen Potential wird eine Störung durch ein statisches Potential $V(\mathbf{r})$ angenommen. Durch die Potentialdifferenz beschreibt das Elektron einen Pfad C im reziproken Raum. Dabei wird angenommen, dass das Elektron in einem schwachen Potential V das Band nicht verlässt. Durch die Bewegung sammelt das Elektron mit dem Berry Vektorpotential $\mathbf{X}(\mathbf{k})$ eine Berry Phase $\chi(\mathbf{k})$ entlang C auf. Diese Berry Phase χ kann als durch das effektive Magnetfeld

$$\mathbf{\Omega}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{X}(\mathbf{k}) \quad (3.5)$$

verursachte Aharonov Bohm Phase gesehen werden. Um den Einfluss dieses Feldes auf die Bewegung des Elektrons zu sehen, wird das Vektorpotential in den Hamilton Operator eingesetzt. Dadurch wird die Aharonov Bohm Phase wieder entfernt, jedoch entsteht ein zusätzlicher Beitrag zur Gruppengeschwindigkeit:

$$\hbar \mathbf{v}(k) = \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) + e \mathbf{E} \times \mathbf{\Omega}(\mathbf{k}) \quad (3.6)$$

Der Beitrag $e \mathbf{E} \times \mathbf{\Omega}(\mathbf{k})$ wird Luttinger Term genannt und beschreibt Luttingers “anomalous velocity”.

Extrinsische Beiträge

Unter extrinsischen Beiträgen versteht man Mechanismen, bei denen Ladungsträger an Störstellen gestreut werden. Dazu wurden zwei Mechanismen vorgeschlagen.

Von Smit [68–70] wurde die Streuung an Störstellen unter Einfluss der Spin-Bahn Wechselwirkung beschrieben. Dieser Mechanismus wird “**skew scattering**” genannt. Dabei wird die Boltzmann Gleichung mit einem Störpotential gelöst. Berücksichtigt man noch die Spinpolarisation der Ladungsträger im Ferromagneten, so ergibt sich eine asymmetrische Streuung für Ladungsträger verschiedener Polarisation. Der Beitrag des skew scattering Mechanismus zum Halleffekt skaliert linear mit dem Längswiderstand

$$\varrho_{xy} \propto \varrho_{xx} \quad (3.7)$$

Beim sogenannten “**side jump**” Mechanismus von Berger [71, 72] wird das einfallende Elektron als Wellenpaket quantenmechanisch am Potential einer Störstelle gestreut. Als

Ergebnis ergibt sich der Versatz eines Elektrons zur Seite. Der Beitrag des side jump Mechanismus zum Hallwiderstand in Abhängigkeit vom Längswiderstand ist

$$\varrho_{xy} \propto \varrho_{xx}^2 \quad (3.8)$$

Bei Messungen an realen Systemen treten oft Überlagerungen aller Effekte auf, sodass der gemessene Exponent der Abhängigkeit des Hallwiderstands vom Magnetwiderstand oftmals zwischen $n = 1$ und 2 liegt.

3.3.3 Topologischer Halleffekt

Weiter oben wurde der intrinsische Beitrag zum anomalen Halleffekt im Sinne einer Berry Phase im Imaginärraum interpretiert. In topologisch nicht-trivialen Strukturen, die eine Windungszahl $W \neq 0$ aufweisen, existiert ein zusätzlicher Beitrag zum Halleffekt aufgrund der Berry Phase, die Elektronen beim Durchgang durch die Struktur im Realraum aufsammeln. Dieser Beitrag wird topologischer Halleffekt (THE) genannt.

Der Spin der Leitungselektronen, die sich durch eine magnetische Struktur bewegen, folgt der lokalen Magnetisierung \mathbf{M} . Bei topologisch trivialen Strukturen addieren sich die Beiträge zur Berry Phase zu Null. Besitzt die Struktur allerdings eine endliche Windungszahl, so führt die aufgesammelte Berry Phase zu einem effektiven Magnetfeld

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \Phi_0 \vec{\Phi} \quad (3.9)$$

Dabei ist Φ_0 das Flussquantum für ein Elektron. $\vec{\Phi}$ ist die topologische Ladung, die der Skyrmiondichte

$$\Phi^\mu = \frac{1}{8\pi} \epsilon_{\mu\nu\lambda} \hat{n} \cdot (\partial_\nu \hat{n} \times \partial_\lambda \hat{n}) \quad (3.10)$$

entspricht. $\epsilon_{\mu\nu\lambda}$ ist der vollständig antisymmetrische Tensor und $\hat{n} = \vec{M}/|M|$ zeigt in Richtung der lokalen Magnetisierung.

Folgen die Elektronen adiabatisch der nicht-trivialen Spintextur, so führt dies zu einem zusätzlichem Beitrag im Halleffekt von

$$\Delta \varrho_{xy} \approx P R_{\text{H}} B_{\text{eff}}^z \quad (3.11)$$

mit der Polarisation der Leitungselektronen P und der normalen Hall Konstanten R_{H} .

Dieser zusätzliche Beitrag konnte von Neubauer *et al.* [37] in MnSi nachgewiesen werden. Aus dem Vorzeichen des topologischen Halleffekts ist zudem bekannt, dass es sich in MnSi um Antiskyrmionen handelt, d.h. die Windungszahl beträgt $W = -1$. Tabelle 3.1 listet weitere Materialien mit Helixlänge, dem emergenten effektiven Feld und gemessenem Halleffekt auf.

3.3.4 Aspekte der experimentellen Untersuchung

Abbildung 2.8 zeigt die typische Geometrie eines Halleffekt Experiments. Dabei wird der elektrische Strom j_x parallel der langen Seite des Probenplättchens entlang zur x-Achse an die Probe angelegt. Das externe Magnetfeld steht senkrecht zum Strom und der großen Fläche des Plättchens in z-Richtung. In einer isotropen Probe (d.h. $\varrho_{xx} = \varrho_{yy}$ und $\varrho_{yx} = -\varrho_{xy}$) wird dadurch ein transversales Feld E_y erzeugt:

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Mit den Ausdrücken für die Leitwerte

$$\sigma_{xx} = \frac{ne}{B} \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \quad \sigma_{xy} = \frac{ne}{B} \frac{\omega_c^2 \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \quad (3.13)$$

in denen die Zyklotronfrequenz $\omega_c = eB/m$ verwendet wurde, ergibt sich nach Auflösen nach den elektrischen Feldern

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varrho_{xx} & \varrho_{xy} \\ -\varrho_{xy} & \varrho_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Dabei sind die Widerstände durch

$$\varrho_{xx} = \frac{B}{ne} \frac{1}{\omega_c \tau} = \frac{m}{ne^2 \tau} \quad \text{und} \quad \varrho_{xy} = \frac{B}{ne} \quad (3.15)$$

gegeben. Mit $R_H = 1/ne$ entspricht der Ausdruck für ϱ_{xy} genau dem normalen Hall Widerstand. Damit können die Hall Leitfähigkeiten aus den experimentell zugänglichen Widerständen ϱ_{xx} und ϱ_{xy} bestimmt werden:

Material	Leitfähigkeit	λ_{Helix} [nm]	B_{eff} (T)	ϱ_{xy}^{top} [n Ω cm]
MnSi	Metall	16.5 [58]	-13.15	4.5 [1]
MnSi ($p \approx 11$ kbar)	Metall	≈ 16 [35]	-13.98	40, [2, 3]
Mn _{1-x} Co _x Si ($x = 0.04$)	Metall	9.7 [73]	-38.07	32 [74]
Mn _{1-x} Fe _x Si ($x = 0.08$)	Metall	10.5 [73]	-32.49	35 [74]
MnSi ($d = 50$ nm)	Metall	18 [75]	-11.05	7.8 [75]
MnGe	Metall	3 [76]	-398	160 [76]
FeGe	Metall	≈ 60 [61]	-0.99	$\ll 1$ [61]
Fe _{1-x} Co _x Si ($x = 0.2$)	Halbleiter	400 [73]	-0.02	4 [77]
Cu ₂ OSeO ₃	Isolator	616 [60, 78]	-0.01	

Tabelle 3.1: Helixlänge, daraus berechnetes effektives emergentes Feld und gemessener topologischer Halleffekt für verschiedene bekannte B20 Strukturen.

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{\varrho_{xx}} \quad \text{und} \quad \sigma_{xy} = -\frac{\varrho_{xy}}{\varrho_{xx}^2 + \varrho_{xy}^2} \quad (3.16)$$

Für MnSi ist $\varrho_{xy} \ll \varrho_{xx}$, sodass ϱ_{xy}^2 im Nenner von Formel 3.16 auch weggelassen werden kann.

3.4 MnSi unter Druck

Als Funktion eines steigenden hydrostatischen Drucks wird die helikale Ordnungstemperatur in MnSi unterdrückt, bis sie bei einem kritischem Druck von $p_c = 14.6$ kbar verschwindet. Das druckabhängige Phasendiagramm ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Der im Phasendiagramm blau unterlegte magnetisch geordnete Bereich zeigt Fermi-Flüssigkeitsverhalten und diskrete Bragg Maxima in Neutronenstreuexperimenten in $\langle 111 \rangle$ Richtung aufgrund der magnetischen Anisotropie in der helikalen Phase. In der Nähe des kritischen Drucks wird der Übergang in die geordnete Phase erster Ordnung, es liegt also kein QKP vor. Im dunkel schattierten Bereich beobachtet man in Neutronenstreuexperimenten [35] statt diskreten Bragg-Maxima eine Verteilung der Intensität auf einer Kugeloberfläche mit dem Radius der helikalen Modulationslänge, wie im Inset von Abbildung 3.5 dargestellt. Dies ist insbesondere verwunderlich für Drücke $p > p_c$, da die Volumeneigenschaften eindeutig keinen Phasenübergang aufweisen. Der Ursprung dieser Intensitätsverteilung ist bisher ungeklärt, Resultate der Experimente erinnern aber an blaue Phasen in nematischen Kristallen [79]. Für $p > p_c$ schließt sich ein ausgedehnter Bereich mit Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten an [27], in dem ein Tieftemperaturexponent des Widerstands von $3/2$ gemessen wird.

Lee *et al.* [2] haben Transportmessungen an MnSi unter Druck durchgeführt und dabei einen ungewöhnlich großen Halleffekt entdeckt. Allerdings beschränken sich die Messungen auf den Druckbereich bis $p = 12$ kbar. Neuere Experimente von Ritz *et al.* [80, 81] decken einen sehr viel größeren Bereich bis über p_c ab. Das topologische Signal ist bei diesen Messungen bis zu einem Faktor 10 höher als bei Umgebungsdruck (vgl. Tabelle 3.1). In den Messungen von Ritz *et al.* kann aufgrund der vielen Druckpunkte die Evolution der Skyrmionenphase nachvollzogen und so dass große Signal unter Druck eindeutig mit einem Skyrmionengitter verknüpft werden. Desweiteren tritt das Signal auch in Bereichen ohne magnetische Ordnung und sogar außerhalb dem Bereich partieller Ordnung auf, was auf skyrmionenartige Strukturen hindeutet. Im Hochdruckbereich fallen die Grenzen des topologischen Signals mit denen des Nicht-Fermiflüssigkeitsbereichs zusammen, so dass auch hier über skyrmionenartige Strukturen als Ursache spekuliert werden kann.

3.5 Einfluss von Dotierung

Eine weitere Möglichkeit die Ordnungstemperatur zu unterdrücken, besteht, neben dem Anlegen von hydrostatischem Druck, im substitutionellen Ersetzen der Mangan Atome durch Eisen oder Cobalt. Die Kristallstruktur und die wesentlichen qualitativen Eigenschaften

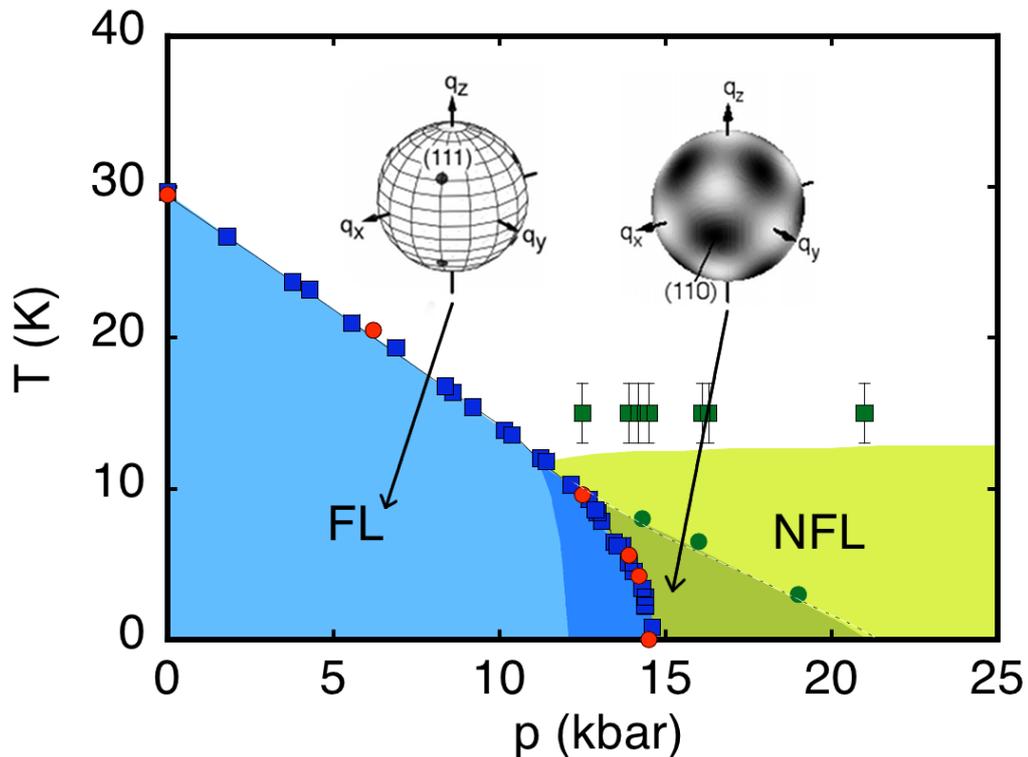


Abbildung 3.5: Magnetisches Temperatur-Druck Phasendiagramm von MnSi. Im blauen Bereich tritt Fermiflüssigkeitsverhalten auf, oberhalb des kritischen Drucks von $p_c = 14.6$ kbar nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten (grün). Der dunkel schattierte Bereich wird als Bereich partieller Ordnung bezeichnet. Abbildung entnommen aus [27].

des Phasendiagramms bleiben hiervon unbeeinflusst [4]. Im Gegensatz zu reinem MnSi unter Druck bleibt bei Dotierung der Übergang bis zur kritischen Konzentration zweiter Ordnung [36, 82]. Dies deutet auf einen QKP in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ hin.

In den Abbildung 3.6 (a)-(f) sind die magnetischen Phasendiagramme von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ für $x = 0.02$ bis 0.16 gezeigt. Die kritische Konzentration x_c , bei der $T_c \rightarrow 0$ geht, liegt bei $x_c = 0.192$, daher sind keine Phasendiagramme für $x = 0.19$ und 0.22 gezeigt. Mit zunehmender Dotierung bleiben die Phasendiagramme qualitativ gleich, die Phasengrenzen werden jedoch mit zunehmender Konzentration zu tieferen Temperaturen verschoben. Das erste und zweite kritische Feld H_{c1} und H_{c2} , bei denen der Übergang von der helikalen (grün) in die konische Phase (grau), bzw. der Übergang von der konischen in die feldpolarisierte Phase (FM) stattfindet, bleiben unter Dotierung weitgehend unbeeinflusst. Die Breite der helikalen Phase nimmt nahe T_c mit steigender Dotierung in Feldrichtung ab, und ist bei $x = 0.12$ nur noch ~ 50 mT bei $T = 3$ K breit. Die Existenz der Skymionenphase ist durch Neutronenstreuexperimente bis $x = 0.12$ bestätigt [83]. Mit zunehmender Dotierung vergrößert sich die Breite der SkX-Phase in Feldrichtung, die Temperatur nimmt mit T_c ab. Auf der Temperaturachse bleibt die absolute Breite der SkX-Phase annähernd unverändert, nimmt aber aufgrund der fallenden Ordnungstemperatur einen größeren Bereich des Phasendiagramms ein. Bei $x = 0.12$ ist die SkX-Phase bis zur tiefsten in Magnetisie-

rungsmessungen erreichbaren Temperatur von $T = 1.8$ K zu beobachten.

Der mit FD gekennzeichnete fluktuationsdominierte Bereich wurde kürzlich von Bauer *et al.* [84] als Brazovskii Übergang von der paramagnetischen in die helimagnetische Phase bestimmt. Ein Brazovskii Übergang ist ein fluktuationsinduzierter Übergang erster Ordnung. Für kleine Magnetfelder zeigt die spezifische Wärme einen Übergang vom paramagnetischen (PM) Bereich in den fluktuations-ungeordneten Bereich (FD), in dem stark wechselwirkende helimagnetische Fluktuationen vorherrschen. Diese Fluktuationen induzieren dann den Brazovskii Übergang in die geordnete Phase.

In dieser Arbeit wird der Übergang vom paramagnetischen in den fluktationsdominierten Bereich mit T_1 bezeichnet, der Übergang in die magnetisch geordnete Phase mit T_c . Zusätzlich ist in den Phasendiagrammen mit einem grünen Pfeil die aus Arrott-Plots bestimmte Übergangstemperatur gezeigt.

3.6 Spin Torque in Neutronenstreuung und Transport

Den Weg zu möglichen Anwendungen von Skyrmionen weisen Experimente, bei denen das Skyrmionengitter durch Anlegen eines elektrischen Stroms manipuliert wird. (Für einen aktuellen Stand der Forschung siehe auch Fert *et al.* [85]).

In einem ersten Experiment konnten Jonietz *et al.* [86] eine Bewegung des Skyrmionengitters durch Anlegen eines Gleichstroms an die Probe beobachten. Ab einer ultrakleinen kritischen Stromdichte von $j_c \sim 10^6 \frac{A}{m^2}$ können die Pinningkräfte überwunden werden und das Skyrmionengitter beginnt mit dem Gleichstrom zu fließen. Beobachtet werden konnte dieser Effekt in Kleinwinkelneutronenstreuung mittels eines zusätzlich an die Probe angelegten Temperaturgradienten. Senkrecht zum Magnetfeld wird ein Gleichstrom an die Probe angelegt. Das Skyrmionengitter wird für $j > j_c$ mitgerissen. Die Elektronen des angelegten DC Stroms werden durch das emergente Feld der Skyrmionen abgelenkt. Aufgrund des Temperaturgradienten ist der Effekt auf der warmen Seite der Probe unterschiedlich. So ergibt sich auch eine verschieden starke Magnuskraft als Gegenkraft zur Ablenkung der Leitungselektronen, die ein Nettodrehmoment auf das Skyrmionengitter bewirkt. Dies ist auch im Neutronenstreubild als Rotation zu sehen.

Schultz *et al.* waren in der Lage ohne Anlegen eines Temperaturgradienten die Driftgeschwindigkeit der Skyrmionen zu bestimmen [87]. Dazu beobachteten sie den topologischen Halleffekt in Transportexperimenten unter dem Einfluss eines angelegten Gleichstroms. Bis zu einem Schwellstrom, ab dem sich die Skyrmionen bewegen, ist ein topologischer Beitrag zum Halleffekt sichtbar. Für $j > j_c$ erzeugen die bewegten Ladungen des mitfließenden Skyrmionengitters ein emergentes elektrisches Feld, das der topologischen Hallspannung entgegen wirkt. Aus der Veränderung des gemessenen Halleffekts bei verschiedenen Stromdichten lässt sich nun die Driftgeschwindigkeit berechnen. Die Bewegung von einzelnen Skyrmionen unter Einfluss von elektrischem Strom konnte von Yu

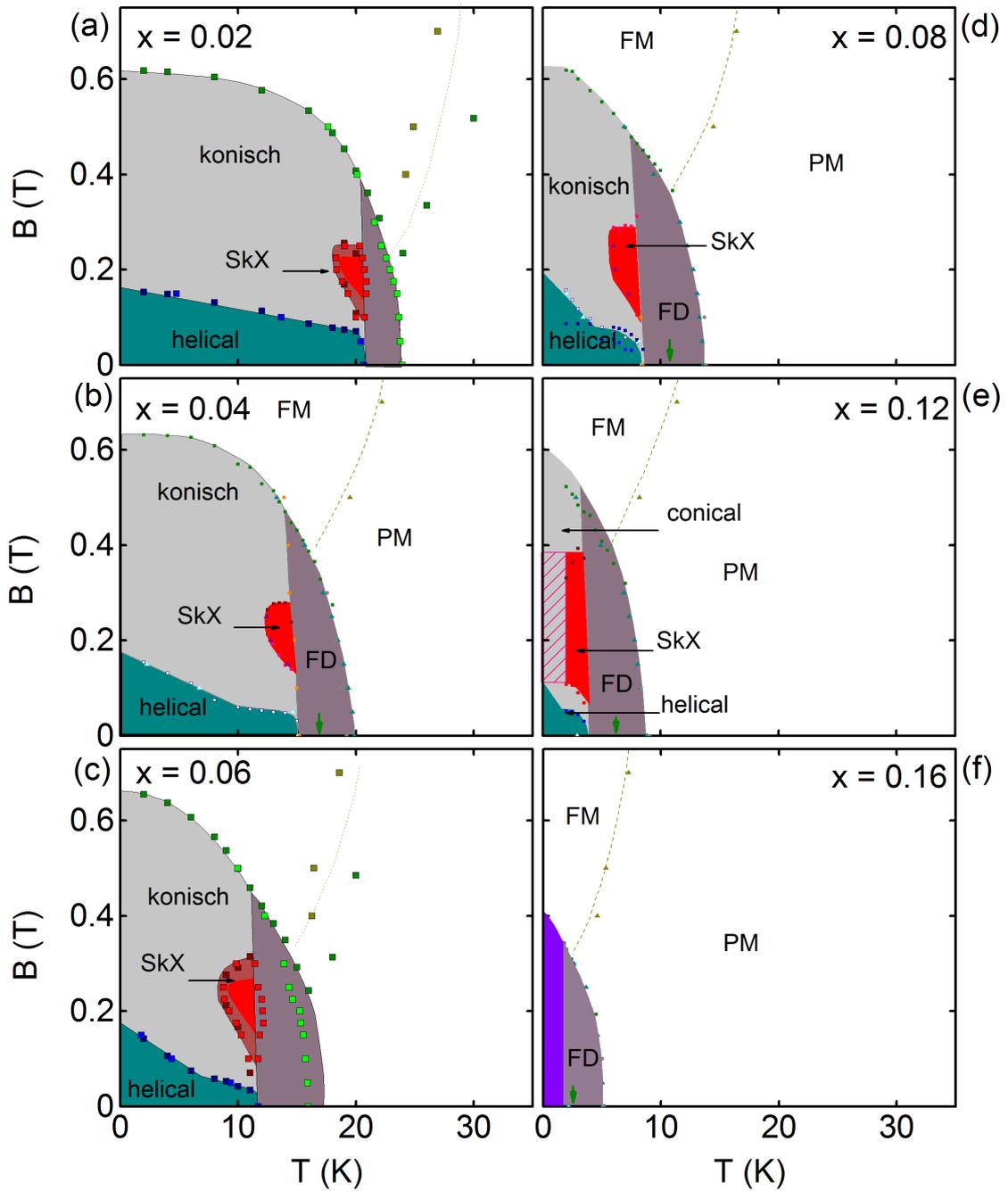


Abbildung 3.6: Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ aus Suszeptibilität und Magnetisierungsmessungen für (a) $x = 0.02$, (b) $x = 0.04$, (c) $x = 0.06$, (d) $x = 0.08$, (e) $x = 0.12$, (f) $x = 0.16$. Für höhere Konzentrationen wird keine magnetische Ordnung gefunden. Abbildung aus [82].

et al. mit Hilfe eines Lorentz-Kraft Mikroskops in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x=0.5$) sichtbar gemacht werden [61].

3.7 Ziel dieser Arbeit

In der vorliegenden Doktorarbeit werden Transportmessungen an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ Proben mit $x_{\text{Fe}} = 0.02$ bis 0.22 und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ mit $x_{\text{Co}} = 0.02$ und 0.04 durchgeführt. Die Proben wurden von A. Bauer im optischen Schmelzzonenverfahren hergestellt, welches auch für die Herstellung der Cer-113 Verbindungen in dieser Doktorarbeit verwendet wurde und in Abschnitt 2.1 beschrieben ist.

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung des Quantenphasenübergangs in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ in Abhängigkeit der Konzentration der Dotieratome. Insbesondere die Entwicklung der nicht-trivialen Spinstruktur in der Skyrmionenphase ist dabei von Interesse. Die Sonde, die direkt an die Topologie der Struktur koppelt, ist der topologische Halleffekt (THE), der genauer in Abschnitt 3.3.3 beschrieben ist. Es wurden Messungen des Halleffekts sowohl temperatur- als auch magnetfeldabhängig durchgeführt. Normaler, anomaler und topologischer Beitrag zum Halleffekt werden als Funktion der Eisen- bzw. Cobaltkonzentration ausgewertet.

Von Bauer *et al.* wurden Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ durchgeführt [82]. Bei beiden Verbindungen verschwindet das magnetische Moment kontinuierlich mit der Dotierung, was auf einen QKP hindeutet. Ein weiteres Ziel dieser Doktorarbeit ist die Untersuchung der kritischen Exponenten im Widerstand bei tiefen Temperaturen zur Überprüfung der Ergebnisse von Bauer *et al.*

Reines MnSi unter Druck zeigt ebenfalls ein großes topologisches Hall Signal. Übereinstimmungen und Unterschiede zu den Ergebnissen von Ritz *et al.* [3] werden ebenfalls diskutiert werden.

Kapitel 4

Experimentelle Ergebnisse

In dieser Doktorarbeit wurde elektrischer Transport an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ mit $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.12, 0.16, 0.19$ und 0.22 , sowie an $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ mit $x = 0.02$ und 0.04 gemessen. Soweit nicht anders angegeben wurden alle Messungen für $B \parallel \langle 110 \rangle$ und $J \parallel \langle 110 \rangle$ durchgeführt. Für ausgewählte Proben wurden andere Kristallrichtungen untersucht. Eine Zusammenfassung aller untersuchten Proben mit Konzentration, Kristallrichtung und Abmessung der jeweiligen Probe gibt Tabelle 4.1. Für Proben aus dem Kristall OFZ32 ist die Stromrichtung unbekannt, wenn nicht anders angegeben wurden für alle Messungen an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$) Proben aus dem Kristall OFZ34 verwendet.

Abbildung 4.1 zeigt als Hauptergebnis der Arbeit den temperaturabhängigen Halleffekt für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ mit $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ und 0.08 in einem externen Magnetfeld von $B = 0.25$ T, das in allen Konzentrationen dem Bereich der Skyrmionenphase entspricht. Der bei dem gewählten Magnetfeld sehr kleine normale Beitrag ist für alle Konzentrationen negativ und wird in der Nähe des Phasenübergangs vom anomalen Halleffekt stark überwogen. Dieser zeigt für $x = 0, 0.02$ und 0.04 ein Maximum an T_c , welches mit zunehmender Dotierung zu tieferen Temperaturen verschiebt. Für $x = 0.06$ und höhere Konzentrationen wechselt der anomale Beitrag das Vorzeichen und erscheint als Minimum. Der Temperaturbereich, in dem ein topologischer Beitrag zum Hallsignal auftritt, ist grau hinterlegt und wechselt das Vorzeichen zwischen $x = 0.00$ und 0.04 . Für $x = 0.02$ ist kein topologischer Beitrag zu erkennen. Die Größe des topologischen Beitrags steigt von $\rho_{xy}^{top} = 1.6$ n Ωcm in MnSi auf 32 n Ωcm in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$). Im Weiteren wird dieses Verhalten in detaillierten Messungen genau beschrieben und in Abschnitt 5 mittels Dichtefunktionaltheorie Rechnungen erklärt.

Im Folgenden sind die Messungen an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ gegliedert nach Messungen als Funktion der Temperatur bei festem Feld und umgekehrt gezeigt. Temperaturabhängige Messungen wurden im Nullfeld über den großen Bereich von $T = 2$ K - 300 K und zusätzlich mit externen Magnetfeldern bis $B = 14$ T im Temperaturintervall von $T = 2$ K - 40 K durchgeführt. In Abhängigkeit des Magnetfeldes wurden bei festen Temperaturen zwischen $T = 4$ K bis 250 K Messungen bis $B = 14$ T und zusätzlich im Bereich der Skyrmionenphase Messungen in einem kleinen Feldbereich bis $B = 1$ T durchgeführt.

Probe	Konzentration	Kristallrichtung	Abmessungen [mm ³]	T_c [K]
OFZ54-3-5-c	MnSi	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	5.5 × 1 × 0.2	29.5
OFZ54-3-5-f	MnSi	$\vec{B} \parallel \langle 100 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	3 × 1 × 0.2	29.5
OFZ54-3-5-j	MnSi	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 100 \rangle$	3 × 2 × 0.2	29.5
OFZ37-3-2-d	Co 2%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 100 \rangle$	2 × 1 × 0.2	14.9
OFZ37-3-2-e	Co 2%	$\vec{B} \parallel \langle 100 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	5 × 1 × 0.2	14.9
OFZ40-3-2-c2	Co 4%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 100 \rangle$	3 × 1 × 0.2	6.7
OFZ99-3-1-c	Fe 2%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	5 × 1 × 0.2	20.2
OFZ42-3-2-c	Fe 4%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	4 × 1 × 0.2	15.1
OFZ100-3-1-c	Fe 6%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	5 × 1 × 0.2	10.3
OFZ100-3-1-d	Fe 6%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	3 × 1 × 0.2	10.3
OFZ32-4-2-c	Fe 8%	$\vec{B} \parallel \langle 111 \rangle$	6 × 1 × 0.2	8.8
OFZ32-4-2-d	Fe 8%	$\vec{B} \parallel \langle 111 \rangle$	3 × 1 × 0.2	8.8
OFZ34-4-2-c	Fe 8%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	3 × 1 × 0.2	8.8
OFZ35-3-2-c	Fe 12%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	5 × 1 × 0.2	6.0
OFZ35-4-2-c	Fe 12%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	2 × 1 × 0.2	6.0
OFZ51-3-2-d	Fe 16%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	5 × 1 × 0.2	3.7
OFZ52-3-2-d	Fe 19%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	3 × 1 × 0.2	
OFZ53-3-2-d	Fe 22%	$\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle; \vec{J} \parallel \langle 110 \rangle$	5 × 1 × 0.2	

Tabelle 4.1: Übersicht über die in dieser Studie verwendeten MnSi, $Mn_{1-x}Fe_xSi$ und $Mn_{1-x}Co_xSi$ Proben mit Probenname, Konzentration, Kristallrichtung, Abmessung und Ordnungstemperatur.

4.1 Evolution der Skyrmionenphase

4.1.1 Messungen als Funktion der Temperatur

Abbildung 4.2 zeigt Messungen des temperaturabhängigen Längswiderstands $\varrho_{xx}(T)$ an $Mn_{1-x}Fe_xSi$ (Abbildung 4.2 (a)) und $Mn_{1-x}Co_xSi$ (Abbildung 4.2 (b)) für $B=0$ und $T=2\text{ K}$ bis 250 K für Konzentrationen bis $x_{Fe}=0.22$ und $x_{Co}=0.04$. In Abbildung 4.3 sind die selben Daten noch einmal aufgrund der besseren Übersichtlichkeit auf den Wert bei $T=250\text{ K}$ normiert dargestellt. Für alle Konzentrationen beobachtet man metallisches Verhalten über den gesamten Temperaturbereich und der Restwiderstand steigt mit der Dotierung an. Der mit einem abrupten Abfall des Widerstands verbundene Übergang in die magnetisch geordnete Phase verlagert sich mit zunehmender Dotierung zu tieferen Temperaturen. Dieser Übergang korrespondiert mit dem scharfen Maximum in der spezifischen Wärme und wird im Folgenden mit T_c bezeichnet. Im Gegensatz dazu werden der Übergang in den fluktationsdominierten Bereich (FD) mit T_1 und die aus dem Curie Verhalten extrapolierte Temperatur mit T_C bezeichnet. Im Falle von Eisen Dotierung ist für

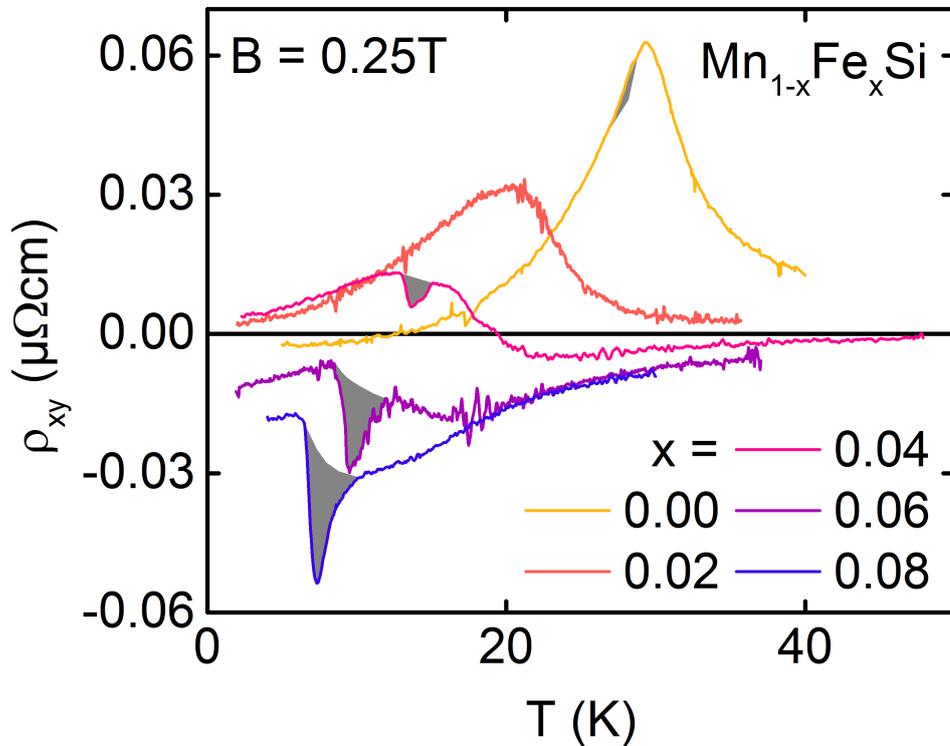


Abbildung 4.1: Hallwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ für $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ als Funktion der Temperatur bei einem Magnetfeld von $B=0.25\text{ T}$. Der anomale Hall Beitrag wechselt mit steigender Konzentration x das Vorzeichen. Die grau hinterlegte Fläche zeigt den topologischen Beitrag zum Halleffekt, der mit zunehmender Konzentration das Vorzeichen wechselt.

Konzentrationen $x_{\text{Fe}} > 0.16$ kein Übergang in eine geordnete Phase sichtbar. Im Vergleich der beiden Dotierungen wird etwa die doppelte Konzentration an Eisen benötigt, um die Ordnungstemperatur genau so stark zu unterdrücken wie im Falle von Cobalt Dotierung (siehe Bauer *et al.* [82]). Die aus Messungen der Magnetisierung bestimmten kritischen Konzentrationen betragen $x_{\text{Fe}} = 0.192$ und $x_{\text{Co}} = 0.084$.

Ein Vergleich von verschiedenen Messgrößen ist in Abbildung 4.4 für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und Abb. 4.5 für $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ gezeigt. In Abbildung 4.4 (a) und 4.5 (a) ist jeweils die magnetische Wechselfeldsuszeptibilität nach Kühlung im Nullfeld gezeigt. Die Suszeptibilität steigt zur Ordnungstemperatur hin an und weist an T_c ein Maximum auf. In der geordneten Phase ist die Suszeptibilität geringer, da bei Nullfeldkühlung verschiedene Domänen populierte werden. Mit steigender Konzentration verrundet das Maximum, da der fluktationsdominierte Bereich im Phasendiagramm breiter wird, und fällt mit der Ordnungstemperatur.

Abbildung 4.4 (b) und 4.5 (b) zeigen den elektronischen Teil der spezifischen Wärme von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. Der phononische Anteil ist mit einem Debye Fit abgezogen. Die spezifische Wärme fällt zunächst zu tieferen Temperaturen ab, steigt jedoch zum

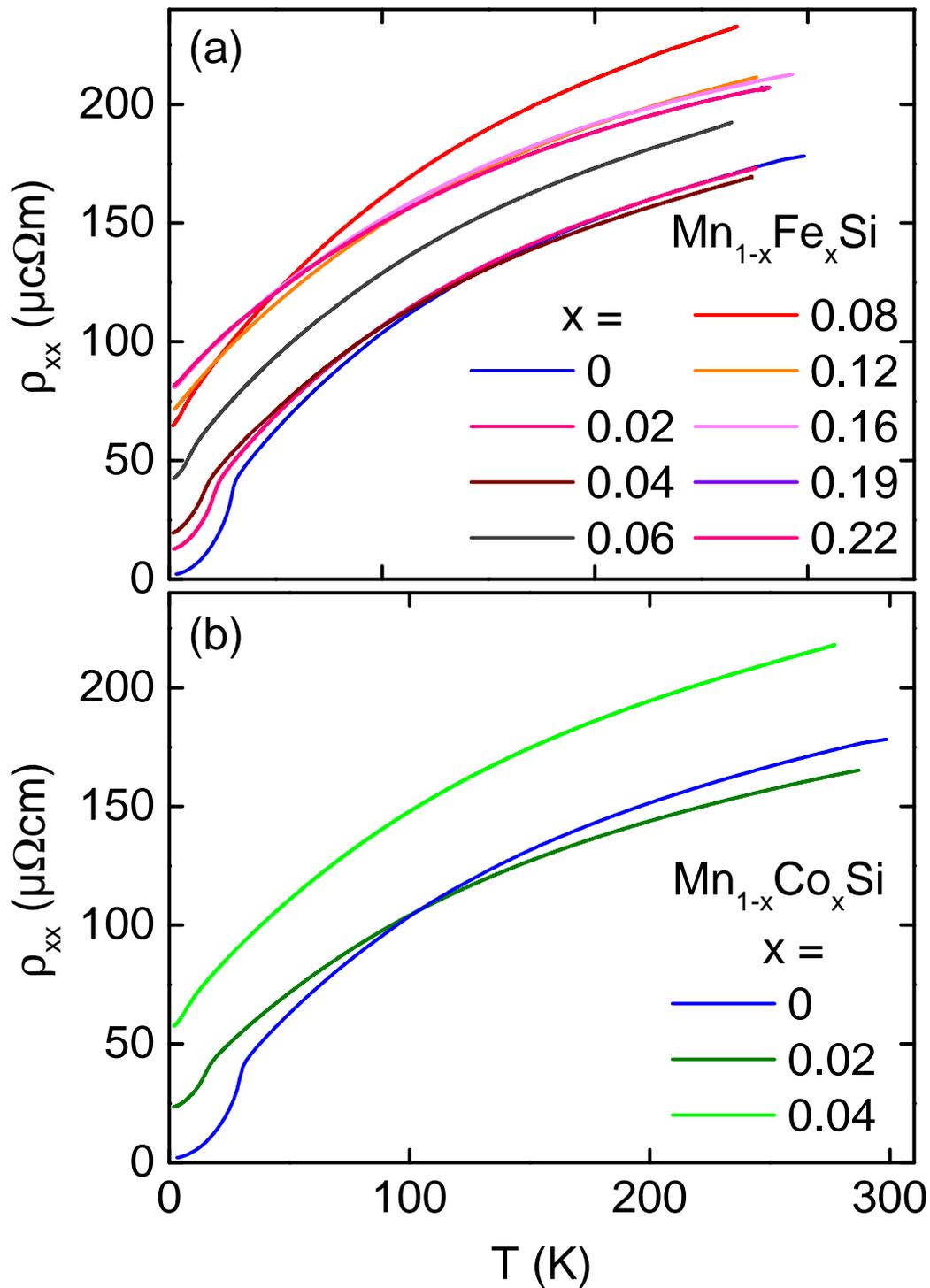


Abbildung 4.2: Temperaturabhängige Messung des Widerstands (a) $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ jeweils in verschiedenen Konzentrationen von $x=0$ bis 0.22 für Eisen und $x=0$ bis 0.04 für Cobalt. Dazu ist jeweils eine Kurve für MnSi gezeigt. Der Restwiderstand steigt bei beiden Dotierungen mit der Konzentration zunächst an und bleibt für $x \geq 0.16$ konstant.

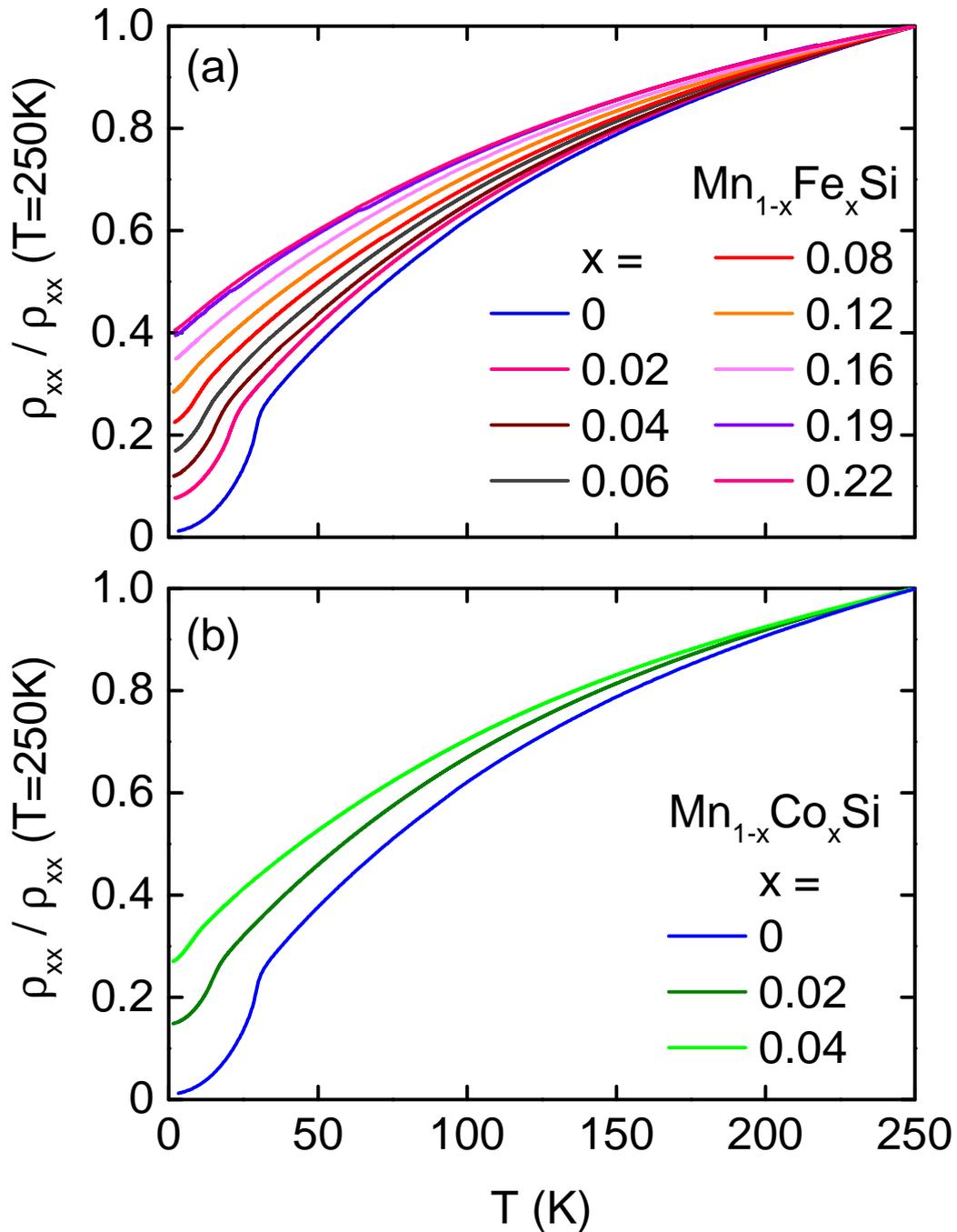


Abbildung 4.3: Temperaturabhängige Messung des Widerstands normiert auf den Wert bei $T = 250\text{K}$ für (a) $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ jeweils in verschiedenen Konzentrationen von $x=0$ bis 0.22 für Eisen und $x=0$ bis 0.04 für Cobalt. Dazu ist jeweils eine Kurve für MnSi gezeigt. Das Restwiderstandsverhältnis fällt für beide Dotierungen mit der Konzentration ab, der magnetische Übergang verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Für $x > 0.16$ ist bei Fe-Dotierung kein Übergang mehr zu sehen.

Phasenübergang hin wieder an. Das Maximum, das den Übergang in die geordnete Phase definiert, sitzt auf einer breiten Schulter, deren Ursprung bisher nicht geklärt werden konnte. Eine neuere Arbeit, die das Phasendiagramm von MnSi mit Hilfe einer nicht-perturbativen Studie eines dreidimensionalen Gitter Spin Modells unter zu Hilfenahme von Monte Carlo Simulationen reproduziert, zeigt auch die thermodynamischen Eigenschaften von MnSi mit der Schulter in der spezifischen Wärme [88]. Der Übergang von der feldpolarisierten in die geordnete Phase kann im Brazovskii Szenario interpretiert werden, d.h. einem fluktuationsinduziertem Phasenübergang erster Ordnung [84, 89], wie schon in Abschnitt 3.1 beschrieben.

Abbildung 4.4 und 4.5 (c) und (d) zeigen jeweils den auf $T = 250$ K normierten Widerstand und die Ableitung des Widerstands nach der Temperatur. Die Ableitungen zeigen ein Maximum an der Ordnungstemperatur T_c . Analog zur elektronischen spezifischen Wärme ist eine Schulter knapp oberhalb von T_c zu erkennen. Zusammenfassend ist zu sagen das der Übergang in die magnetisch geordnete Phase in allen Messgrößen gut zu erkennen ist und übereinstimmt.

Bisher wurden temperaturabhängige Messungen ohne externes Magnetfeld gezeigt, im Folgenden werden Messungen des longitudinalen und transversalen (Hall-) Widerstands gezeigt. Abbildung 4.6 zeigt den temperaturabhängigen Magnetwiderstand (erste Zeile, (a1) - (d1)), den Hallwiderstand (zweite Zeile, (a2) - (d2)) und die Halleitfähigkeit (dritte Zeile (a3) - (d3)) für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ mit $x = 0$ (erste Spalte, (a1) - (a3)), $x = 0.04$ (zweite Spalte, (b1) - (b3)), $x = 0.06$ (dritte Spalte, (c1) - (c3)) und $x = 0.08$ (vierte Spalte, (d1) - (d3)) in externen Magnetfeldern bis $B = 1$ T ($x = 0.04$ nur bis $B = 0.5$ T). Die gestrichelte Linie markiert die aus dem Maximum der Ableitung des Widerstands bestimmte Ordnungstemperatur T_c .

Der Magnetwiderstand ist für alle Konzentrationen negativ über den gesamten Temperaturbereich. Der größte Magnetwiderstand kann dabei jeweils um T_c beobachtet werden, auf die Ursache hierfür wird im Abschnitt über magnetfeldabhängige Messungen näher eingegangen. Als negativer Magnetwiderstand wird im Folgenden ein Abfall des Widerstands zu höheren Magnetfeldern bezeichnet. Zu höheren Konzentrationen wird der Restwiderstand vermutlich aufgrund der Zunahme von Unordnung durch die Dotierung höher und der Phasenübergang an der mit einer gestrichelten Linie markierten Ordnungstemperatur T_c schmiert aus.

Der in Abbildung 4.6 (a2) gezeigte Hallwiderstand von MnSi zeigt für alle Felder ein Maximum an der Ordnungstemperatur. Der Anstieg von hohen Temperaturen zum Maximum ist bedingt durch den anomalen Halleffekt, der für Temperaturen $T \leq T_c$ auftritt. Zu tiefen Temperaturen fällt dieser aufgrund seiner Abhängigkeit von ρ_{xx}^2 wieder ab. Am Nulldurchgang bei $T = 12$ K kompensieren sich normaler und anomaler Halleffekt, für kleinere Temperaturen dominiert der normale Beitrag und führt zu einem negativen Signal. Im Inset gezeigt ist eine Vergrößerung der Daten im Bereich der Skyrmionenphase. Für Magnetfelder von $B = 0.20$ T und 0.25 T ist ein zusätzlicher Beitrag in einem kleinen Temperaturbereich von $T = 28 - 19.5$ K zu erkennen (grau hinterlegt). Dies ist der topologische

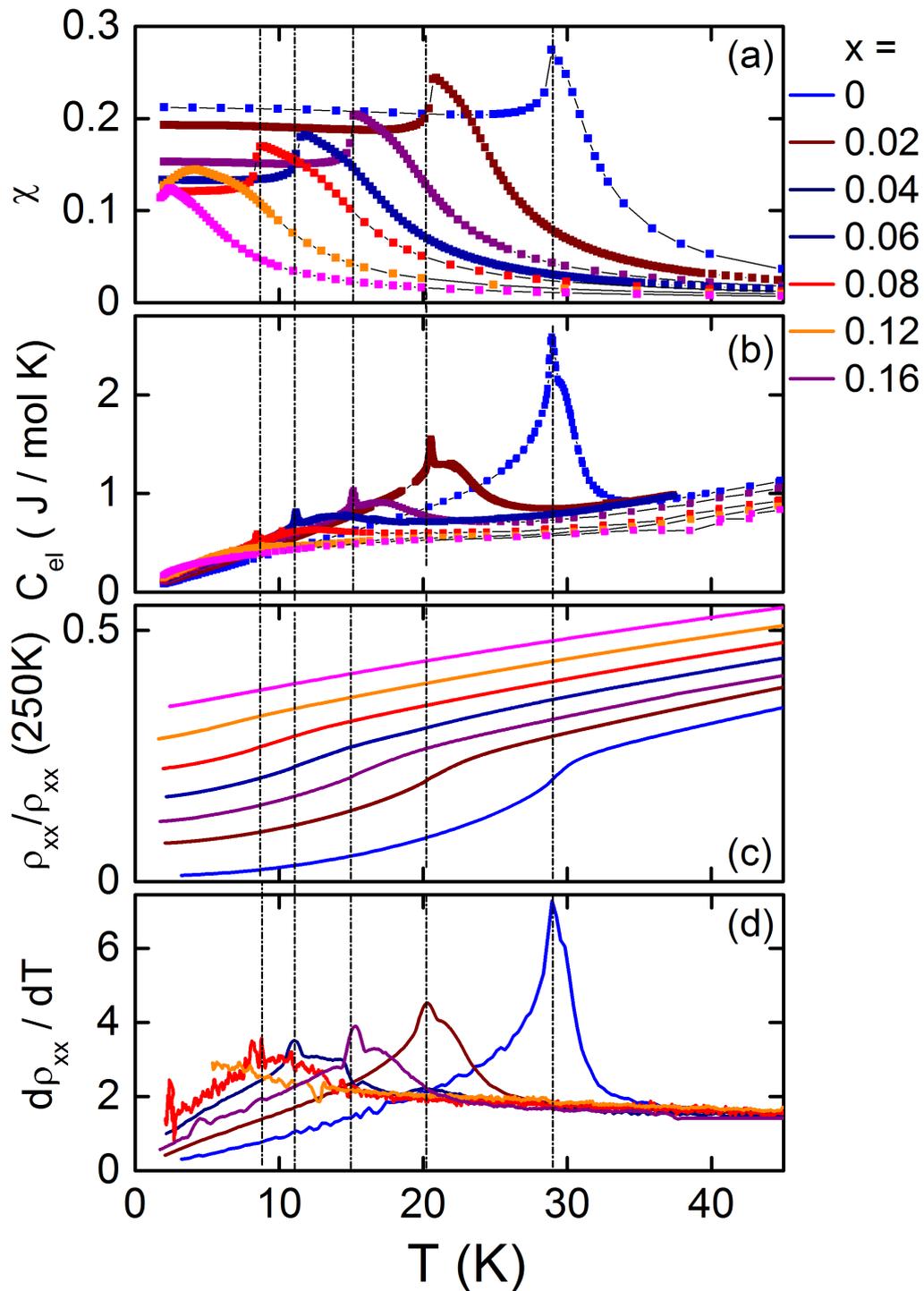


Abbildung 4.4: Temperaturabhängige Messungen an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$. Gezeigt ist (a) die magnetische Wechselfeldsuszeptibilität, (b) der elektronische Anteil der Wärmekapazität, (c) der auf 250K normierte elektrische Widerstand und (d) die Ableitung des Widerstands nach der Temperatur, jeweils für Konzentrationen von $x = 0$ bis 0.16 Eisen. Für die Daten in (a) und (b) danke ich A. Bauer [36]. Die gestrichelten Linien zeigen den Phasenübergang für die verschiedenen Konzentration. Der Phasenübergang stimmt in allen Messgrößen sehr gut überein.

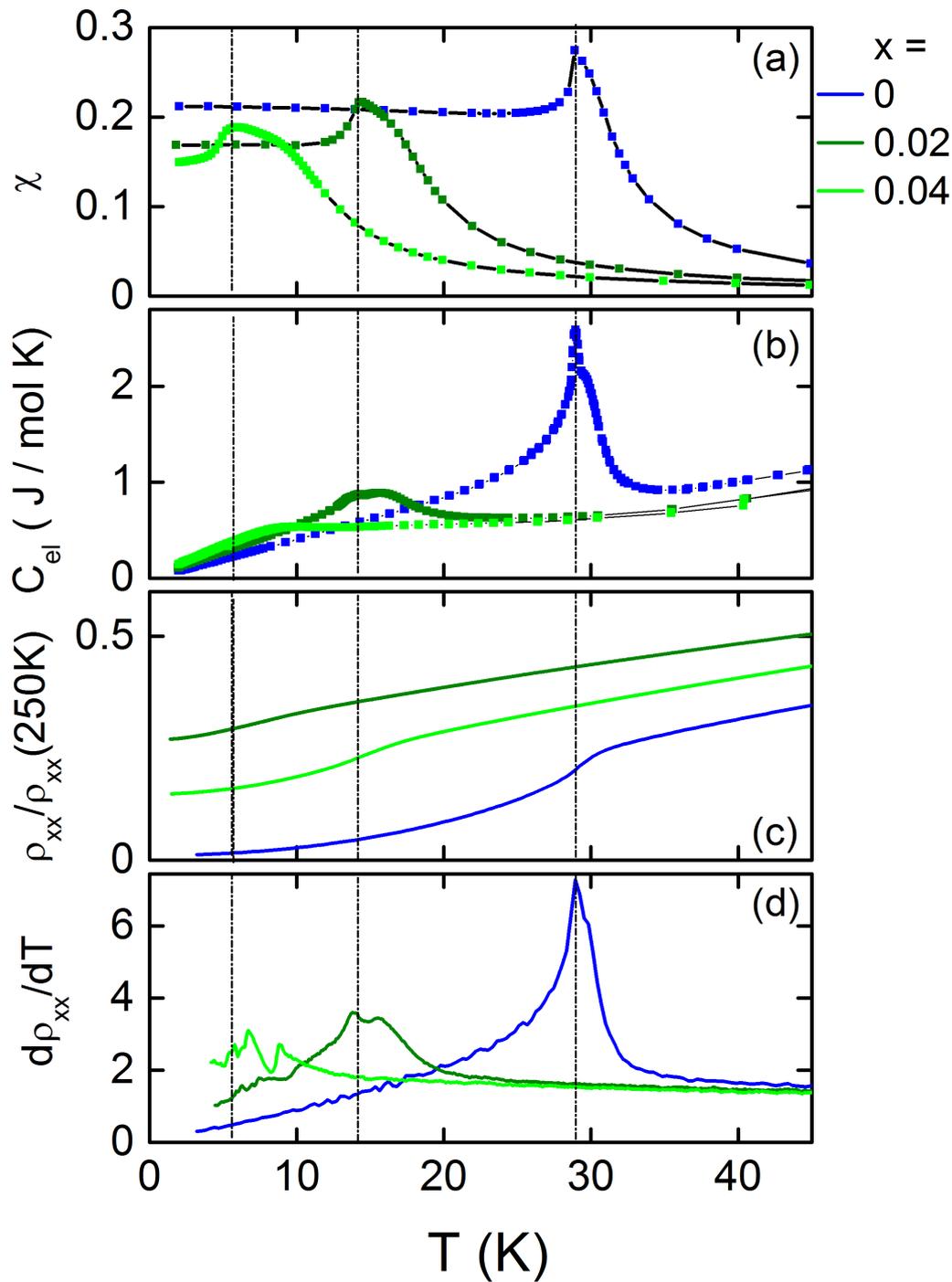


Abbildung 4.5: Temperaturabhängige Messungen an $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. Gezeigt ist (a) die magnetische Wechselfeldsuszeptibilität (b) der elektronische Anteil der Wärmekapazität (c) der auf 250K normierte elektrische Widerstand und (d) die Ableitung des Widerstands nach der Temperatur, jeweils für Konzentrationen von $x = 0$ bis 0.04 Cobalt. Für die Daten in (a) und (b) danke ich A. Bauer [36]. Die gestrichelten Linien zeigen den Phasenübergang für die verschiedenen Konzentration. Der Phasenübergang stimmt in allen Messgrößen sehr gut überein.

Beitrag zum Halleffekt, der im Bereich der Skyrmionenphase auftritt, und in MnSi positives Vorzeichen hat.

Ähnliches Verhalten im Hallwiderstand zeigt $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.04$), jedoch ist hier knapp unter T_c bei $T = 12.8\text{ K}$ bis 15.2 K bei $B = 0.25\text{ T}$ ein scharfes Minimum als Signatur der Skyrmionenphase zu sehen. Der topologische Beitrag zum Halleffekt ist wesentlich größer als in reinem MnSi und hat das Vorzeichen gewechselt. Die Größe des topologischen Signals steigt mit kleiner werdender Helixlänge an und wird zusammen mit dem Vorzeichenwechsel in Abschnitt 5 diskutiert.

Für $x = 0.06$ und $x = 0.08$ in Abbildung 4.6 (c2) und (d2) ist der anomale Halleffekt umgekehrt zu den kleineren Konzentrationen. Der normale und der topologische Beitrag zum Halleffekt sind davon jedoch unbeeinflusst, der topologische Beitrag steigt weiter mit der Konzentration bis auf $\varrho_{xy}^{\text{top}} = 21\text{ n}\Omega\text{cm}$ für $x = 0.06$ und $\varrho_{xy}^{\text{top}} = 32\text{ n}\Omega\text{cm}$ für $x = 0.08$ an.

Die Halleitfähigkeit $\sigma_{xy} = -\varrho_{xy}/(\varrho_{xx}^2 + \varrho_{xy}^2)$ ist in Abbildung 4.6 (a3) - (d3) gezeigt. Aufgrund des geringen Restwiderstand von MnSi divergiert σ_{xy} in Abb. 4.6 (a3) für kleine Temperaturen. Für höhere Konzentrationen in Abb. 4.6 (b3) - (d3) entspricht σ_{xy} qualitativ dem Hallwiderstand ϱ_{xy} .

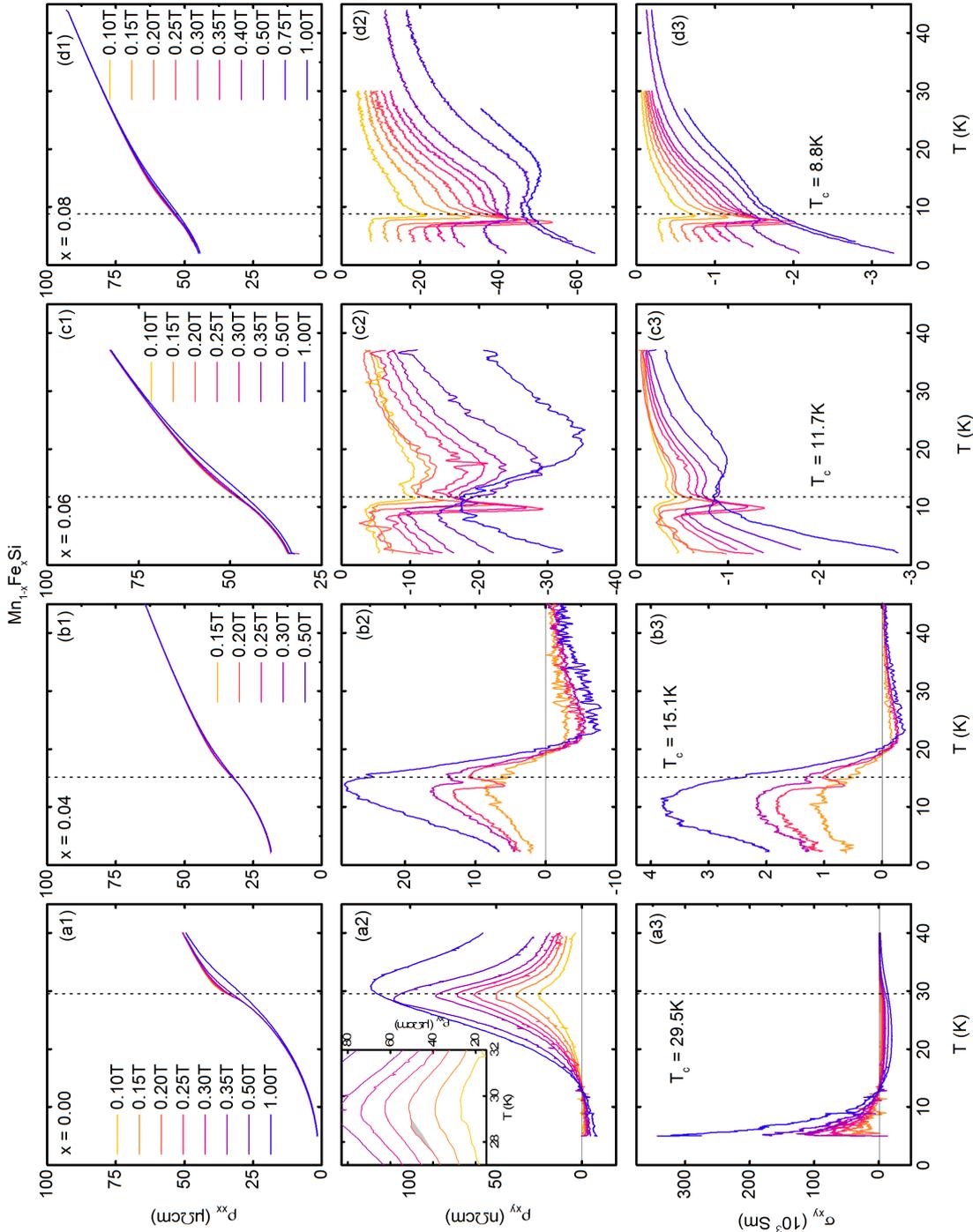


Abbildung 4.6: Magnetwiderstand (a1) - (d1), Hallwiderstand (a2) - (d2) und Hallleitfähigkeit (a3) - (c3) gegen Temperatur von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ $x = 0$ (a1) - (a3), $x = 0.04$ (b1) - (b3), $x = 0.06$ (c1) - (c3) und $x = 0.08$ (d1) - (d3).

4.1.2 Messungen als Funktion des Magnetfelds

Zunächst wird auf die magnetfeldabhängigen Messungen bis $B = 1$ T eingegangen. Die Definition der Phasengrenzen aus dem Magnetwiderstand und die Maxima der Skyrmionenphase sind in Abbildung 4.7 beispielhaft für $x = 0.06$ gezeigt. Die schwarze Kurve in Abb. 4.7 (a) zeigt den auf $B = 0$ normierten Magnetwiderstand bei $T = 10$ K, die rote Kurve die zugehörige Ableitung nach dem Magnetfeld. Darunter in Abb. 4.7 (b) ist das zugehörige Phasendiagramm für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ $x = 0.06$ aus Messungen der Magnetisierung und Suszeptibilität gezeigt, die horizontale Linie markiert $T = 10$ K. Beginnend von $B = 0$ zu steigenden Feldern steigt der Magnetwiderstand zunächst bis zum mit H_{c1} markierten Übergang von der helikalen in die konische Phase. Die Ableitung hat hier einen Nulldurchgang. Darauf folgt ein Minimum im Widerstand, verursacht durch die Skyrmionenphase. Diese erstreckt sich von H_{a1} bis H_{a2} , wiederum markiert durch den Nulldurchgang der Ableitung. Darauf folgt wiederum die konische Phase, bis schließlich bei H_{c2} am Wendepunkt der Steigung des Magnetwiderstands die feldpolarisierte Phase beginnt. Die hier exemplarisch gezeigte Übereinstimmung der Widerstandsdaten mit den Phasendiagrammen aus magnetischen Messungen wurde für alle Konzentrationen gefunden.

Der auf $B = 0$ normierte Magnetwiderstand ist in Abbildung 4.8 für alle Konzentrationen der Eisen Dotierungsreihe bis auf $x = 0.22$ gezeigt. Abbildung 4.8 (a) zeigt das Verhalten für MnSi bei Temperaturen von $T = 27.5$ K bis 29.3 K. Der Magnetwiderstand ist für alle Temperaturen negativ, da der Widerstand in der Nähe von T_c durch magnetische Fluktuationen dominiert wird, die im Magnetfeld unterdrückt werden können. Für tiefe Temperaturen ergibt sich eine Glockenform mit einem breiten Maximum bis $B = 0.6$ T. Der scharfe Knick zum Abfall im Widerstand markiert das obere kritische Feld H_{c2} , bei dem MnSi in die feldpolarisierte Phase übergeht. Für Temperaturen $T > T_c$ ergibt sich in guter Näherung ein quadratischer Abfall. Dazwischen im Bereich der Skyrmionenphase sind auf dem Plateau zwei Maxima und ein dazwischen liegendes Minimum zu beobachten. Die Maxima bei $B = 0.12$ T und 0.25 T markieren Anfang und Ende der Skyrmionenphase, wie oben beschrieben.

Abbildung 4.8 (b) zeigt das Verhalten für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.02$), welches qualitativ ähnlich zu MnSi ($x = 0$) ist. Der Magnetwiderstand ist mit ~ 0.9 bei $B = 1$ T geringer als in MnSi mit 0.83, die Signatur der Skyrmionenphase ist ausgeprägter. Für $x = 0.04$ in Abbildung 4.8 (c) zeigt sich nochmals eine leichte Verringerung des Magnetwiderstands auf 0.93 bei $B = 1$ T. Die Maxima zu Beginn und Ende der Skyrmionenphase sind nochmals höher als für $x = 0.02$. Die durch ein Minimum getrennten Maxima am Beginn und Ende der Skyrmionenphase wachsen zu einem breiten Maximum zusammen. Sehr ähnliches Verhalten zeigen die Konzentrationen $x = 0.06$ und $x = 0.08$ in Abbildung 4.8 (d) und (e). Beide Proben zeigen die in der Serie am stärksten ausgeprägte Signatur in der Skyrmionenphase. Für beide Proben beträgt die Höhe des Maximums $\approx 0.3\%$ des normierten Magnetwiderstands. Für $x = 0.12$ in 4.8 (f) ist für tiefe Temperaturen weit unter T_c nur noch eine Krümmungsänderung an $B_{c2} = 0.6$ T zu sehen. Desweiteren ist eine leichte Überhöhung der Kurven im Bereich der Skyrmionenphase zu erkennen, jedoch sind keine scharfen Grenzen zwischen den Phasen mehr zu erkennen. Bei noch höheren Konzentra-

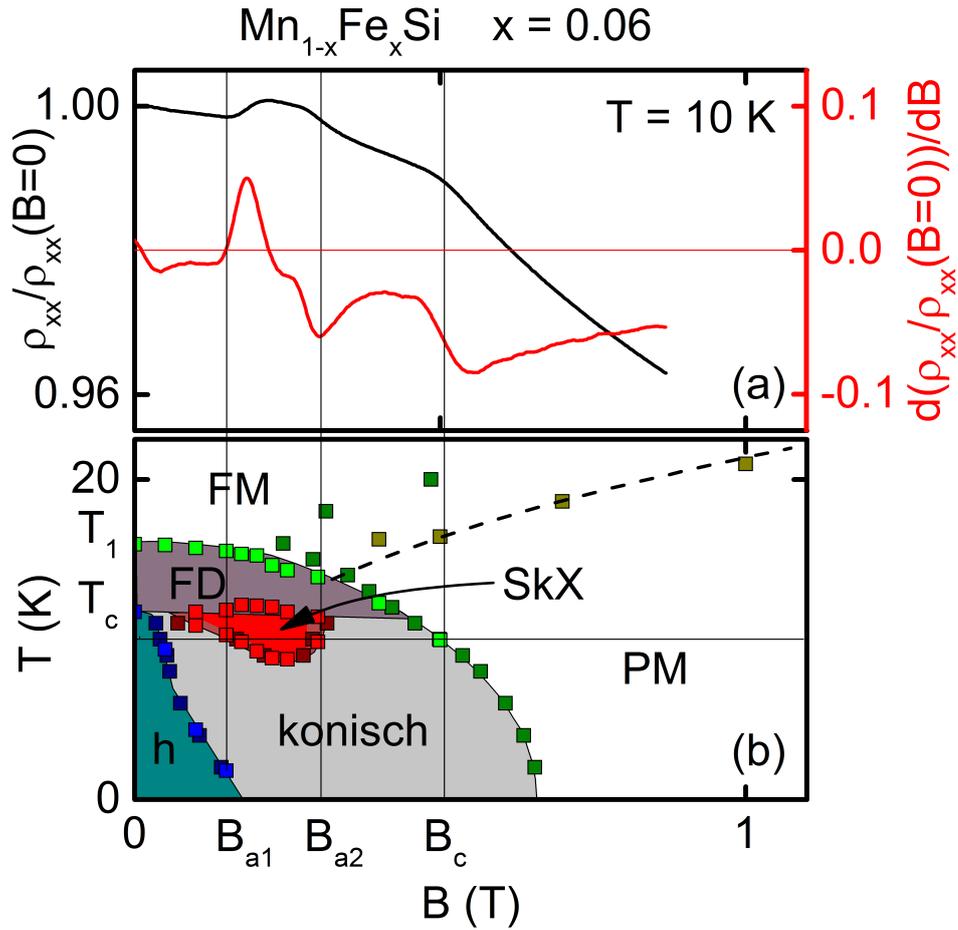


Abbildung 4.7: (a) Auf $B=0$ normierter Magnetwiderstand von MnSi bei $T=10 \text{ K}$ (schwarze Linie) und zugehörige Ableitung des Magnetwiderstands nach dem Magnetfeld (rote Linie). (b) Magn. Phasendiagramm von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x=0.06$).

tion $x=0.16$ und 0.19 in 4.8 (g) und (h) ist bis zu tiefsten Temperaturen keine Signatur der Skyrmionenphase oder ein Übergang in die feldpolarisierte Phase zu erkennen.

Abbildung 4.9 (a) bis (f) zeigt den simultan mit dem Magnetwiderstand gemessenen Hallwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ für Konzentrationen von $x=0$ bis 0.19 . Für $x=0$ bis 0.04 (a-c) ist der anomale Halleffekt, der in der geordneten Phase bis $\sim 0.6 \text{ T}$ auftritt, positiv. Höhere Konzentrationen ab $x=0.06$ (d-g) zeigen dagegen einen negativen Halleffekt. Dieses Verhalten deutet auf eine Änderung der Bandstruktur in der Nähe des Fermi-Niveaus aufgrund der Dotierung hin und wird im Kapitel 5 weiter behandelt.

Der topologische Beitrag zum Halleffekt ist für MnSi ($x=0$) mit bloßem Auge nicht erkennbar. In der hier gemessenen Probe mit einem sehr guten Restwiderstandsverhältnis von $\text{RRR} \approx 300$ beträgt er $\rho_{xy}^{\text{top}} = 1.2 \text{ n}\Omega\text{cm}$. Für $x=0.02$ wurde kein topologischer Beitrag gefunden. Die Probe mit $x=0.04$ zeigt einen klar abgegrenzten Beitrag von $8.3 \text{ n}\Omega\text{cm}$ bei

$B = 230$ mT für Temperaturen von 13 K bis T_c . Der größte topologische Halleffekt ist mit $\varrho_{xy}^{top} = 21$ bzw. 35 n Ω cm in den Proben $x = 0.06$ und 0.08 in Abbildung 4.9 (d) und (e) zu sehen. Für $x = 0.12$ ist die Skyrmionenphase in der Temperatur sehr breit und reicht von $T = 800$ mK bis 5 K. Aufgrund des im Vergleich zu $x = 0.06$ und 0.08 um den Faktor 2 erhöhten anomalen Halleffekts sieht das topologische Signal kleiner aus, beträgt aber immer noch ~ 35 n Ω cm. Für höhere Konzentrationen in (f) und (g) wurde bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von ~ 200 mK kein topologisches Signal gefunden.

Abbildung 4.10 zeigt den auf $B = 0$ normierten Magnetwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ in externen Feldern bis $B = 14$ T für feste Temperaturen zwischen $T = 4$ K und 250 K. Gezeigt sind in den Abb. 4.10 (a) - (i) alle gemessenen Konzentrationen von $x = 0$ bis 0.22. Der Magnetwiderstand für MnSi in Abb. 4.10 (a) ist für alle Temperaturen bei kleinen Feldern bis $B = 0.69$ T negativ. Für die tiefste gemessene Temperatur von $T = 4$ K wird der Magnetwiderstand darüber positiv bis zu einem Faktor von 1.3 bei $B = 14$ T, für alle anderen Temperaturen bleibt er negativ, wird allerdings flacher mit steigender Temperatur. Der maximale Magnetwiderstand bei 14 T liegt bei $T = 25$ K mit 0.49 vor. Wie schon bei den 1 T Messungen besprochen, werden Fluktuationen um T_c durch Anlegen eines Magnetfeldes unterdrückt. Für höhere Eisen Dotierungen in Abb. 4.10 (b) - (i) ist der Magnetwiderstand stets negativ und nimmt bei 14 T kontinuierlich mit der Dotierung bis auf 0.93 bei $x = 0.22$ ab.

Der simultan gemessene Hallwiderstand ist für alle Konzentrationen in den Abbildungen 4.11 (a) - (i) gezeigt. Der normale Hallwiderstand, der für alle Konzentrationen bei hohen Temperaturen und bei niedrigen Temperaturen und hohen Feldern zu sehen ist, ist für alle Konzentrationen negativ, was auf Löcherleitung in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ für alle Konzentrationen hindeutet. Der anomale Halleffekt ist für $x = 0, 0.02$ und 0.04 positiv, wechselt aber zu $x = 0.06$ das Vorzeichen und bleibt bis zur höchsten Konzentration von $x = 0.22$ negativ. Der topologische Halleffekt ist in der Auftragung bis 14 T nicht zu sehen.

Die aus dem Hallwiderstand berechnete Halleitfähigkeit $\sigma_{xy} = -\varrho_{xy}/(\varrho_{xx}^2 + \varrho_{xy}^2)$ ist in Abbildung 4.12 (a) - (i) für alle Konzentrationen gezeigt. Der Farbcode der Temperaturen ist analog zu Abb. 4.11. Die Halleitfähigkeit wird in Abschnitt 5 zur Diskussion der Ergebnisse verwendet.

Die selben Daten wie in Abbildung 4.8 sind in Abbildung 4.13 noch einmal in anderer Darstellung für vier ausgewählte Temperaturen gezeigt. In Panel (a) ist der auf $B = 0$ normierte Magnetwiderstand für alle Konzentrationen bei $T = 4$ K gezeigt. Für MnSi (gelbe Kurve) ist ein negativer Magnetwiderstand bis H_{c2} zu sehen, der darüber bis zu $B = 14$ T positiv ist. Für alle anderen Konzentrationen ist der Magnetwiderstand immer negativ. Abbildung 4.13 (b) zeigt den Magnetwiderstand bei $T = 25$ K, welcher für alle Konzentrationen negativ ist. Eine Krümmungsänderung kann bei hohen Konzentrationen zwischen $x = 0.12$ und 0.16 von positiv auf negativ beobachtet werden. Ein rein negativer Magnetwiderstand mit negativer Krümmung für alle Konzentrationen zeigt sich sowohl für $T = 100$ K in Abb. 4.8 (c) als auch $T = 250$ K in Abb. 4.8(d). Die Größe des Magnetwiderstands nimmt mit steigender Temperatur monoton auf 0.997 bei $T = 250$ K ab.

Analog dazu sind in Abbildung 4.14 die Daten des Halleffekts bis $B = 14$ T noch einmal gezeigt. Der normale Halleffekt in Abbildung 4.14 (a) bei 4 K zeigt für alle Konzentrationen Löcherleitung, da er monoton fallend ist. Der anomale Halleffekt ist für MnSi, $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ $x = 0.02$ und $x = 0.04$ positiv, für höhere Konzentrationen negativ. Für $T = 25$ K in Abbildung 4.14 (b) und (c) ist das Verhalten ähnlich, bei kleinen Konzentrationen ist der Übergang in die feldpolarisierte Phase erkennbar. In Abbildung 4.14 (d) bei $T = 250$ K ist schließlich kein anomaler Halleffekt mehr zu sehen. Die Steigung und damit die Ladungsträgerdichte ist für alle Konzentrationen um weniger als den Faktor zwei unterschiedlich.

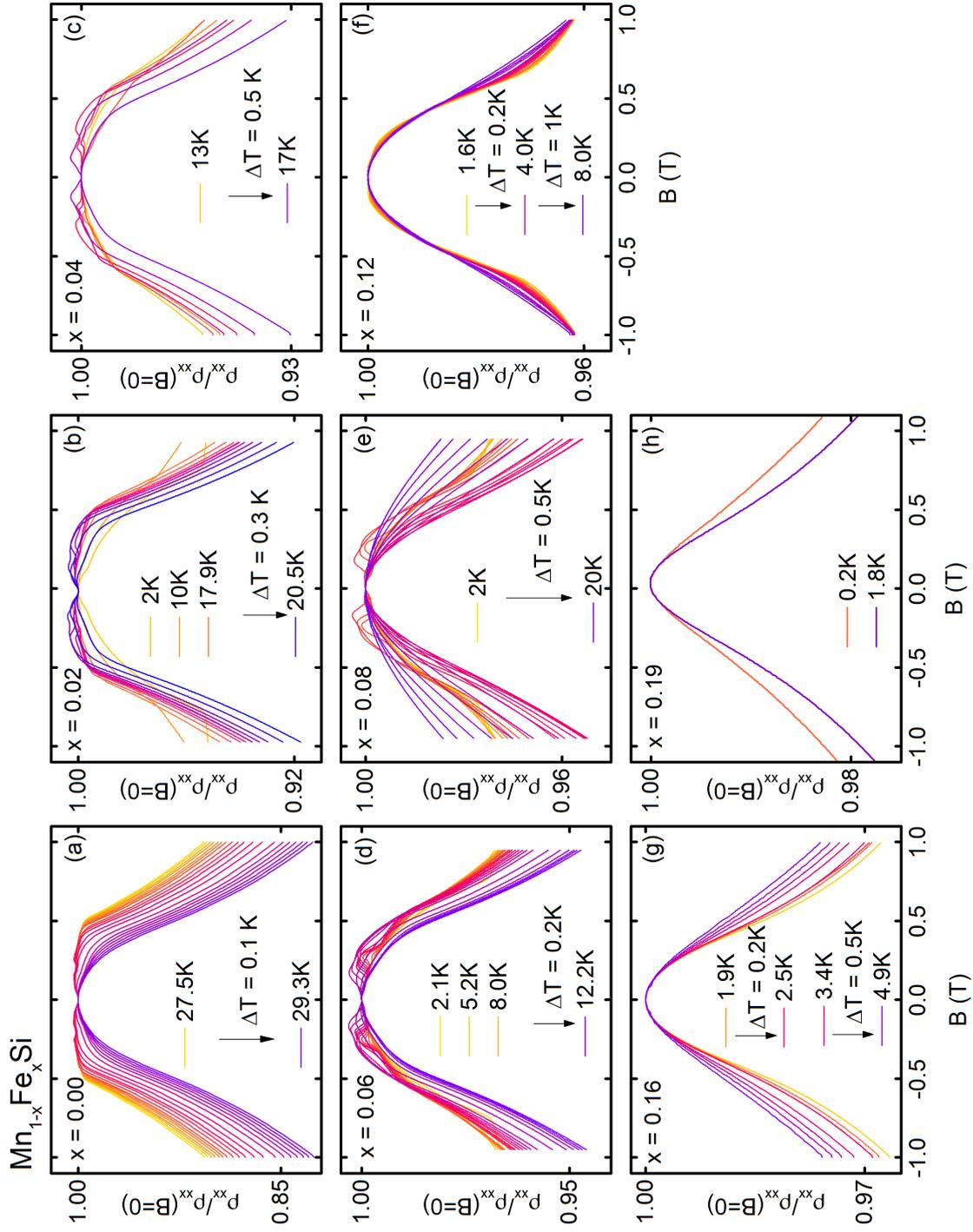


Abbildung 4.8: Auf $B = 0$ normierter Magnetwiderstand für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ von (a) $x = 0$ (h) bis $x = 0.19$ in Feldern bis $B = 1$ T. Der Magnetwiderstand sinkt mit zunehmender Konzentration, die Signatur der Skyrmionenphase ist am ausgeprägtesten für $x = 0.06$.

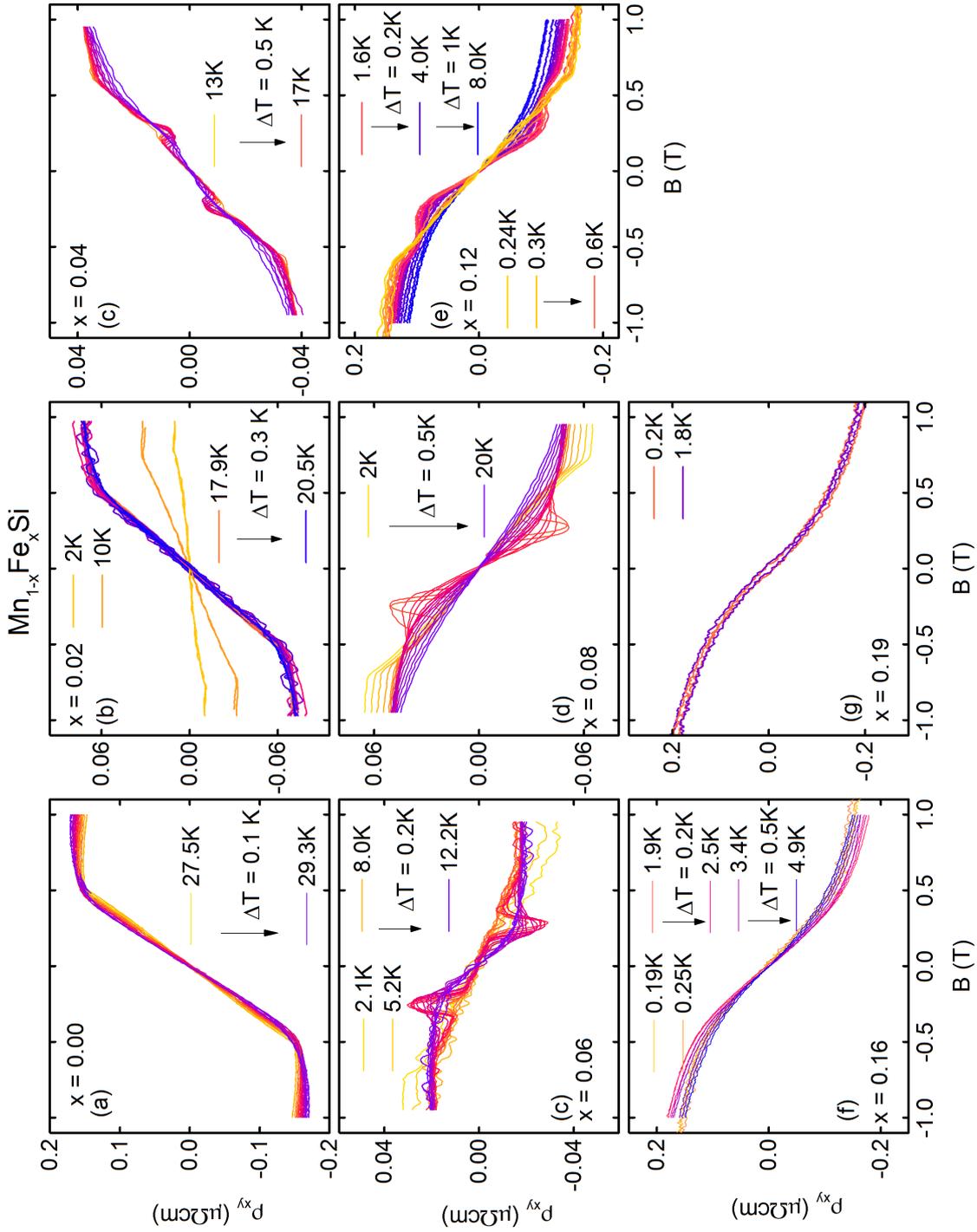


Abbildung 4.9: Halleffekt alle gemessenen Konzentrationen von $x = 0$ bis $x = 0.19$ in Feldern bis $B = 1$ T. Das topologische Hallsignal nimmt zunächst bis zu $x = 0.08$ zu. Zu höheren Konzentrationen schmiert das Signal zunächst aus und verschwindet dann.

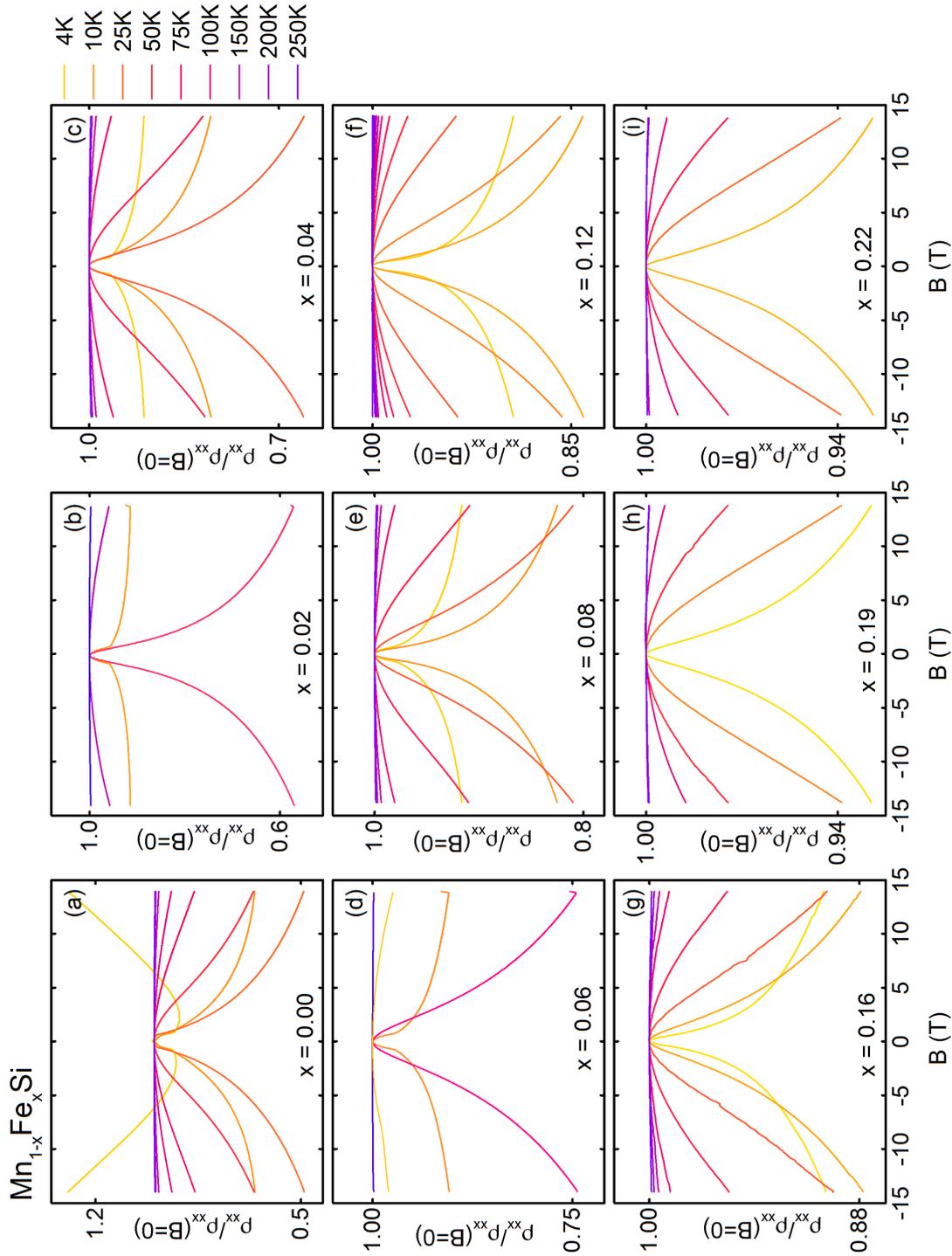


Abbildung 4.10: Auf $B = 0$ normierter Magnetwiderstand für alle gemessenen Konzentrationen von $x = 0$ bis $x = 0.22$ in Feldern bis $B = 14$ T. Nur für ausgewählte Konzentrationen sind alle Temperaturen gezeigt.

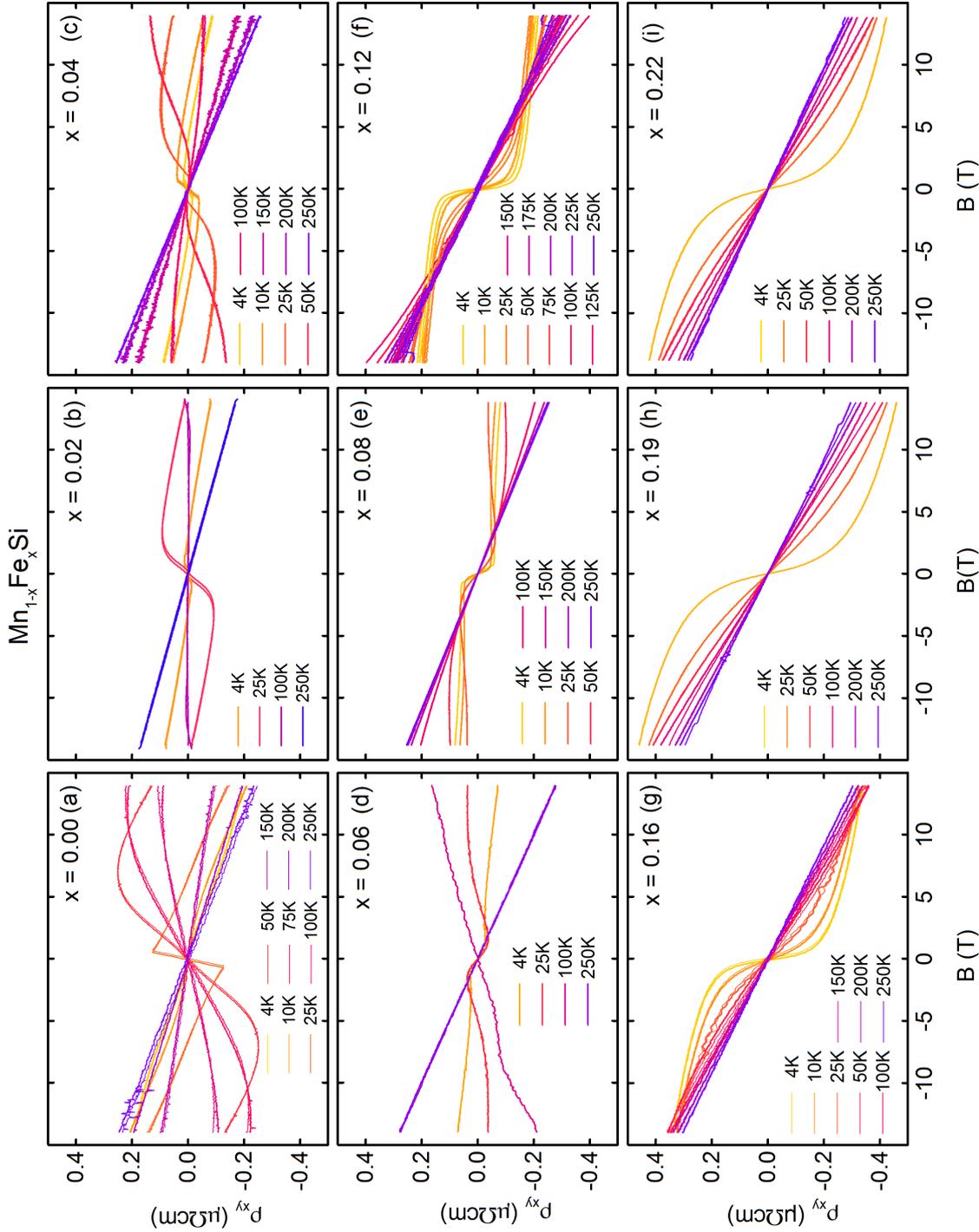


Abbildung 4.11: Halleffekt für alle gemessenen Konzentrationen bis $x = 0.22$ in Feldern bis $B = 14$ T. Bemerkenswert ist der Vorzeichenwechsel des normalen Halleffekts bei $T = 250$ K zwischen $x = 0.04$ und $x = 0.06$. Der Absolutbetrag der normalen Hallkonstante bleibt nahezu unverändert. Nur für ausgewählte Konzentrationen sind alle Temperaturen gezeigt.

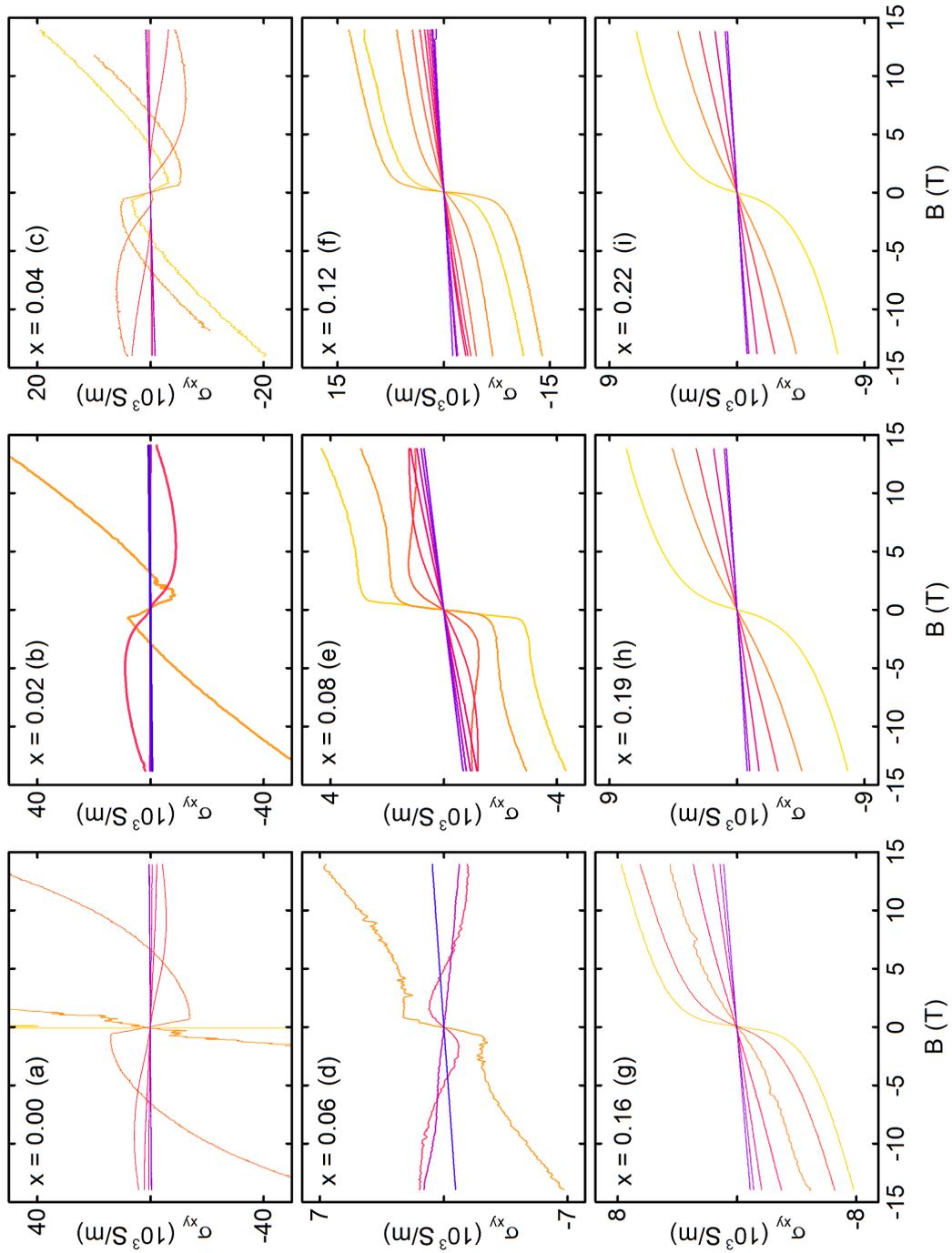


Abbildung 4.12: Halleitfähigkeit $\sigma_{xy} = \varrho_{xy} / (\varrho_{xx}^2 + \varrho_{xy}^2)$ aller gemessenen Konzentration bis $x = 0.22$ in Feldern bis $B = 14$ T. Die Temperaturen sind analog zu Abb. 4.11 Nur für ausgewählte Konzentrationen sind alle Temperaturen gezeigt.

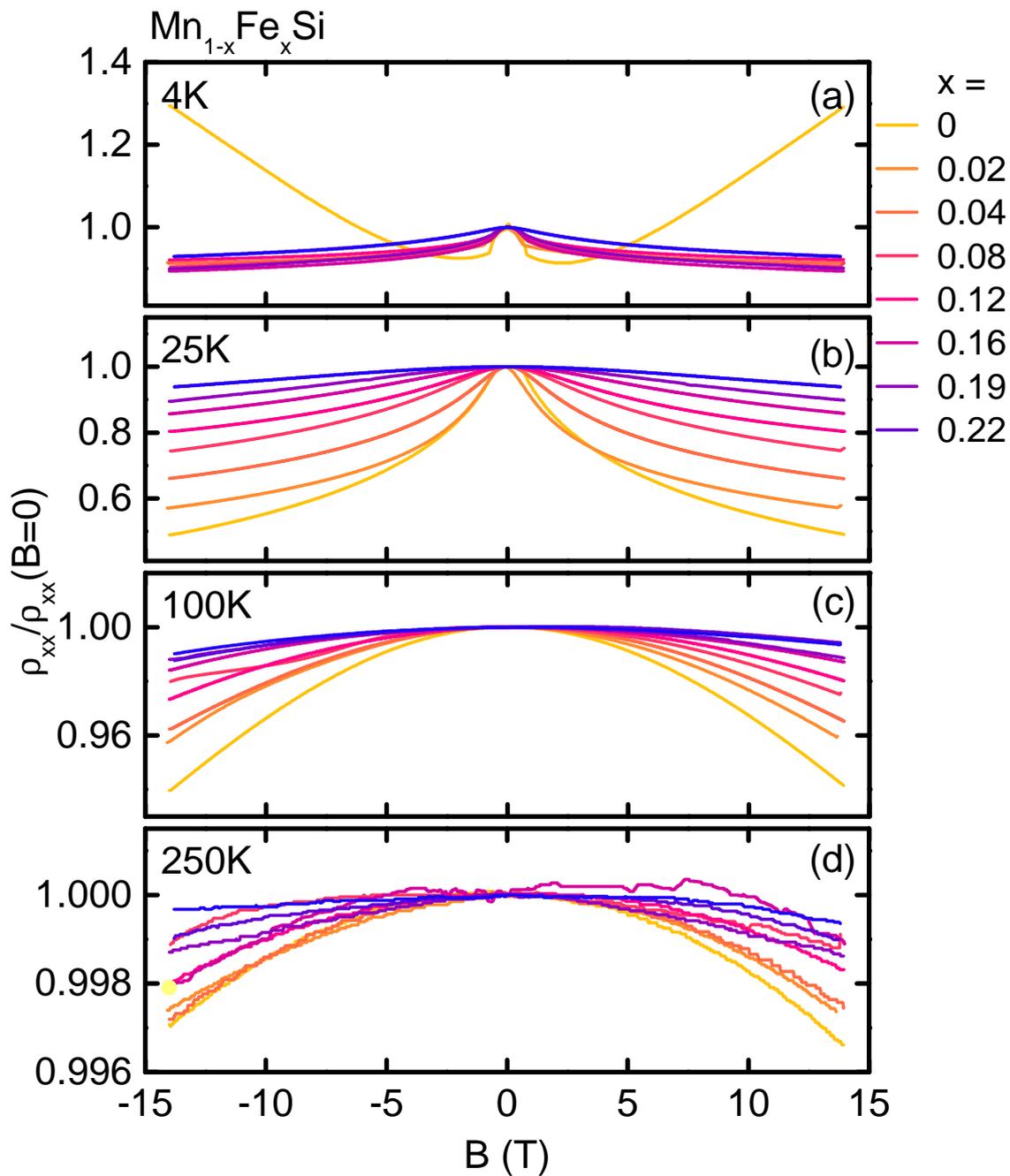


Abbildung 4.13: Magnetwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ für Konzentration bis $x = 0.22$ normiert auf $B = 0$. (a) für $T = 4\text{K}$. Für reines MnSi ist sowohl H_{c1} als auch H_{c2} zu sehen, der Magnetwiderstand ist bei kleinen Feldern negativ, über H_{c2} dann positiv. Für die dotierten Systeme ist der Magnetwiderstand über den kompletten Feldbereich negativ, für höhere Konzentrationen wird der Verlauf flacher. (b) Wie (a) bei $T = 25\text{K}$. Eine Krümmungsänderung kann zwischen $x = 0.12$ und 0.16 beobachtet werden. (c) Bei $T = 100\text{K}$ wird der Magnetwiderstand sehr flach. (d) Bei $T = 250\text{K}$ ist der Magnetwiderstand so klein dass die Digitalisierungsstufen des Lock-In Verstärkers sichtbar werden.

4.1.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt sollen noch einmal die bereits gezeigten Ergebnisse zur Evolution der Skyrmionenphase unter Dotierung mit Eisen und Cobalt zusammenfasst werden. Dazu ist in den Abbildungen 4.15 (a1) -(a5) die von Herrn Andreas Bauer gemessene Magnetisierung von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ mit $x = 0, 0.04, 0.08, 0.12$ und 0.16 gezeigt [82]. Die ebenfalls gemessenen Konzentrationen $x = 0.02, 0.06, 0.19$ und 0.22 werden im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Die Magnetisierung ist für alle Konzentrationen unauffällig und steigt bis zum oberen kritischen Feld H_{c2} an. Für höhere Felder zeigen alle Konzentrationen das Verhalten eines ungesättigten Magneten. Zu höheren Feldern verrundet der Phasenübergang, bei $x = 0.16$ ist der Verlauf der Magnetisierung fast feldunabhängig.

Die zweite Zeile Abb. 4.15 (b1) - (b5) zeigt die aus Magnetisierungs und Suszeptibilitätmessungen gewonnenen Phasendiagramme. Die vertikalen grauen Linien bezeichnen jeweils die Phasenübergänge bei H_{a1} und H_{a2} am Anfang und Ende der Skyrmionenphase, sowie bei H_{c2} am Übergang zum Ferromagneten. Die Phasengrenzen stimmen sehr gut mit den beobachteten Signaturen im Hallwiderstand überein.

Der korrespondierende Hallwiderstand in der dritten Zeile in den Abbildungen 4.15 (c1) - (c3) zeigt starke Abweichungen vom einfachen Verhalten der Magnetisierung. Alle Kurven wurden um die Entmagnetisierungsfelder korrigiert. Der Hallwiderstand wird in kleinen Feldern bis H_{c2} vom anomalen Beitrag, für große Felder über H_{c2} vom normalen Beitrag dominiert. Der reine normale Halleffekt ist bei allen Konzentrationen für $T = 250\text{ K}$ zu sehen (blaue Kurve), da für $T \gg T_c$ kein anomaler Beitrag auftritt. Für alle Konzentrationen fällt der normale Halleffekt mit steigendem Magnetfeld, woraus Löcherleitung als dominanter Ladungsträgertyp für alle Konzentrationen folgt.

Der anomale Halleffekt dominiert für $T < T_c$ und folgt dem Verhalten der Magnetisierung. Für $x = 0$ und 0.02 ist er dem normalen Halleffekt entgegengerichtet. Zwischen $x = 0.04$ und $x = 0.08$ dreht der anomale Beitrag sein Vorzeichen um und besitzt für $x \geq 0.08$ dasselbe Vorzeichen wie der normale Halleffekt.

Der für $x = 0$ sehr kleine topologische Beitrag steigt mit zunehmender Konzentration stark an und ist auf den Bereich der Skyrmionenphase beschränkt. Ähnlich wie der anomale Halleffekt wechselt auch das topologische Signal das Vorzeichen, allerdings bereits bei der geringeren Konzentration von $x = 0.04$. Für $x \geq 0.16$ wird kein topologischer Beitrag mehr gemessen. Desweiteren ist bei $x = 0.08$ ein topologisches Signal noch im flukuationsdominierten Bereich (fluctuation dominated, FD in Abb.4.15 (b3)) zu beobachten, ähnlich wie in Hochdruckexperimenten in reinem MnSi. Auch dort ist ein topologisches Signal bei Temperaturen höher als dem helimagnetischen Übergang zu finden.

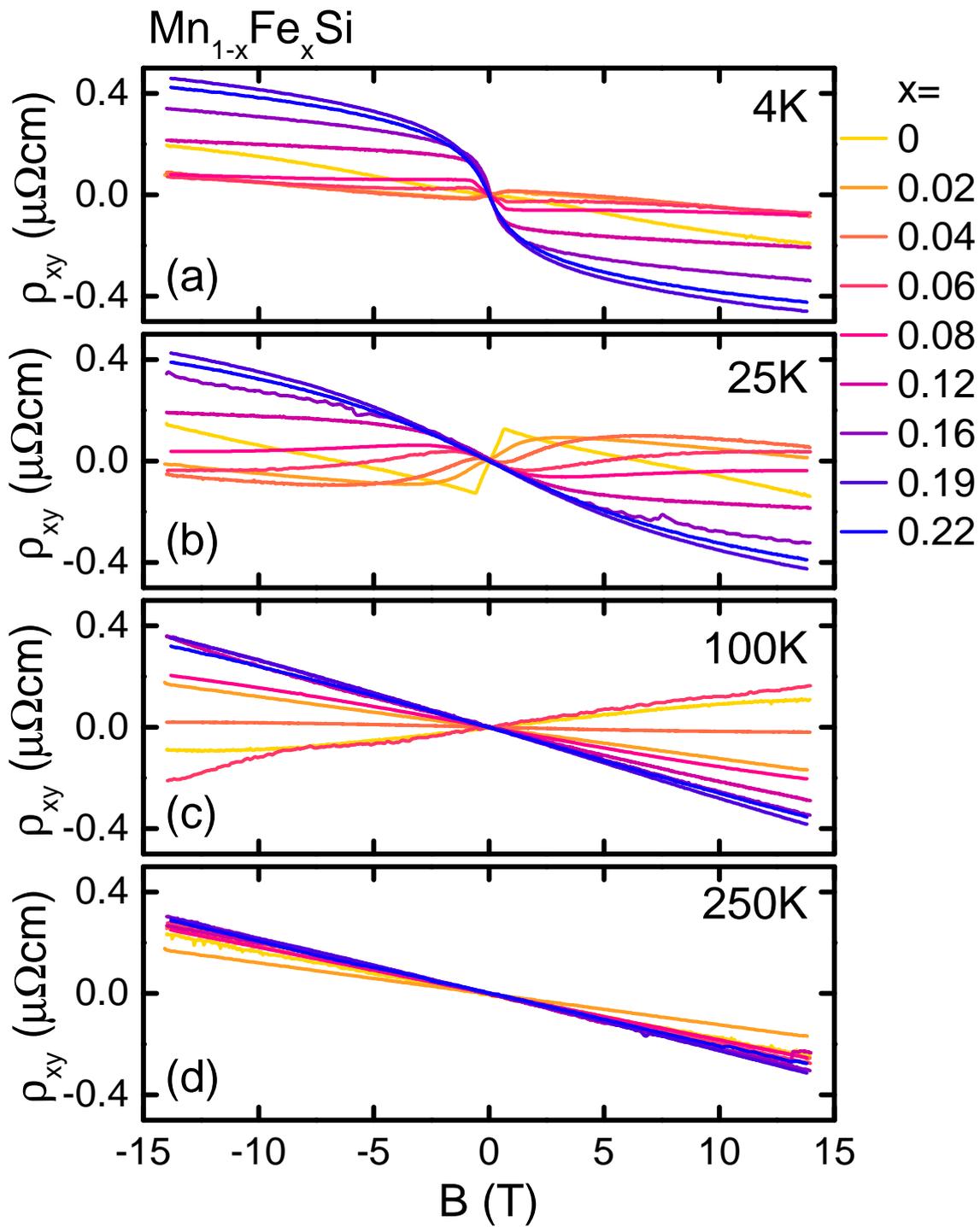


Abbildung 4.14: Hallwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ für Konzentrationen bis $x = 0.22$, bei (a) $T = 4\text{ K}$, (b) $T = 25\text{ K}$, (c) $T = 100\text{ K}$, (d) $T = 250\text{ K}$.

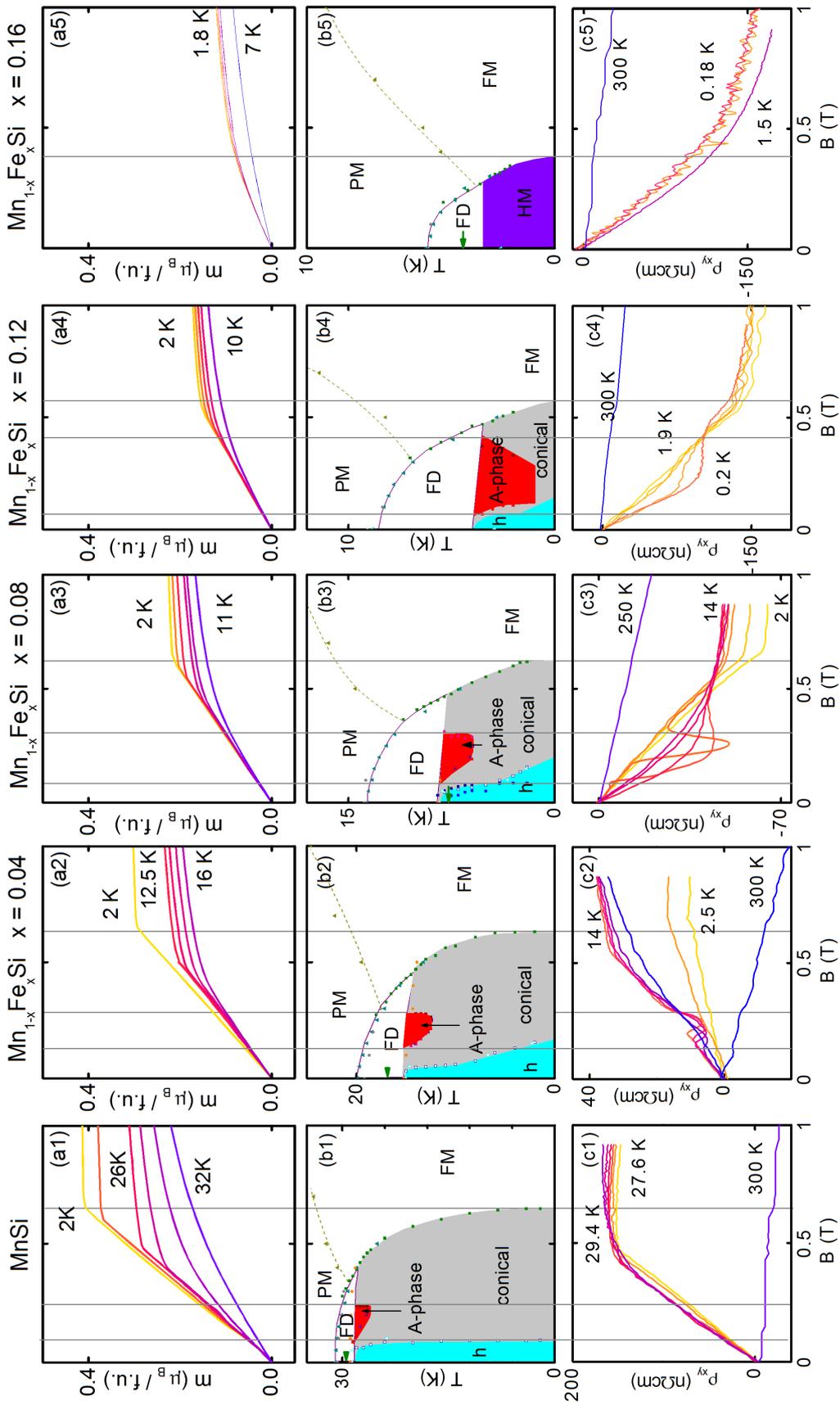


Abbildung 4.15: (a1) - (a5) Magnetisierung, (b1) - (b5) Phasendiagramm und (c1) - (c5) Hallwiderstand von Mn_{1-x}Fe_xSi mit (a1-c1) $x = 0$, (a2-c2) $x = 0.04$, (a3-c3) $x = 0.08$, (a4-c4) $x = 0.12$, (a5-c5) und $x = 0.16$.

4.2 Weiterführende Aspekte

Die oben gezeigten Arbeiten am QPÜ von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ haben einige weitere Aspekte aufgeworfen, die im folgenden Abschnitt behandelt werden. Das umfasst die Abhängigkeit des Halleffekts von der Kristallorientierung, das Verhalten der anomalen Hallkonstante als Funktion der Konzentration x , die Tieftemperaturexponenten des elektrischen Widerstands und einen Vergleich der Dotierungsabhängigkeit mit der Druckabhängigkeit von MnSi.

4.2.1 Richtungsabhängigkeit des Halleffekts

In den Messungen des topologischen Halleffekts wurde kein Signal für $x = 0.02$ gefunden, in Spin-Transfer-Torque Messungen von C. Schnarr unter Verwendung von Proben mit $\vec{B} \parallel \langle 111 \rangle$ jedoch ein Beitrag von $\rho_{xy}^{\text{top}} = 8 \text{ n}\Omega\text{cm}$. Es stellt sich also die Frage nach der Abhängigkeit der einzelnen Beiträge zum Halleffekt von der Kristallorientierung. Zu diesem Zweck wurden für MnSi zwei Proben mit $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ bzw. $\vec{B} \parallel \langle 100 \rangle$ und für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$) mit $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ und $\vec{B} \parallel \langle 111 \rangle$ verglichen. Von A. Bauer [36] wurden bereits leichte Unterschiede in der Suszeptibilität von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.04$) für verschiedene Orientierungen parallel zum Magnetfeld bei tiefen Temperaturen gefunden.

Der Magnetwiderstand und Hallwiderstand von MnSi mit $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ sind in Abbildung 4.16 (a1) und (a2) und von MnSi mit $\vec{B} \parallel \langle 100 \rangle$ in Abbildung 4.16 (b1) und (b2) gezeigt. Zunächst soll der Magnetwiderstand verglichen werden. Bei $B = 1 \text{ T}$ ist der Magnetwiderstand stärker für $\vec{B} \parallel \langle 100 \rangle$ ausgeprägt als für $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$, der Unterschied beträgt für $T = 28.1 \text{ K}$ ca. 1.6 %, für $T = 29.3 \text{ K}$ noch ca. 1.2%. Ein weiterer Unterschied ist die Ausprägung der Maxima als Signatur der Skyrmionenphase, welche für $\vec{B} \parallel \langle 100 \rangle$ ausgeprägter sind. Die Bestimmung der Phasengrenzen über die erste Ableitung des Magnetwiderstands nach dem Feld zeigt jedoch keine Richtungsabhängigkeit der Phasengrenzen. Der Hallwiderstand von MnSi mit $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ (a2) und $\vec{B} \parallel \langle 100 \rangle$ (b2) unterscheidet sich zunächst im Absolutwert des Halleffekts bei $B = 1 \text{ T}$, der in $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ ca. 33% höher liegt als für $B \parallel \langle 100 \rangle$, was auch durch die Unsicherheit in den Geometriefaktoren nicht erklärt werden kann. Desweiteren sitzt das topologische Signal auf einem leichten Unterschwinger für tiefe Temperaturen (für positive Felder unterhalb H_{c2} liegen die gelben Kurven unterhalb der blauen). Dieses Verhalten ist für $\vec{B} \parallel \langle 100 \rangle$ nicht zu beobachten.

Für die Kristallrichtungen $\vec{B} \parallel \langle 111 \rangle$ und $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$) ist der Magnetwiderstand (a1) und (b1) sowie der Halleffekt (a2) und (b2) in Abbildung 4.17 gezeigt. Der Magnetwiderstand ist für beide Richtungen in sehr guter Übereinstimmung gleich, auch die aus der jeweiligen Ableitung bestimmten Phasengrenzen stimmen überein. Unterschiede zeigen sich im Hallwiderstand (a2) und (b2). Für $T > T_c$ (blaue Kurven) zeigen die Messungen gute Übereinstimmung, der Absolutwert des Widerstands bei $B = 1 \text{ T}$ stimmt innerhalb des Fehlers der Geometriefaktoren überein. Für Temperaturen in Bereich der Skyrmionenphase zeigt sich ein identisches topologisches Signal für beide Proben. Für $T \leq 8 \text{ K}$ zeigt $\vec{B} \parallel \langle 111 \rangle$ in (a2) abrupt einen starken Unterschwinger

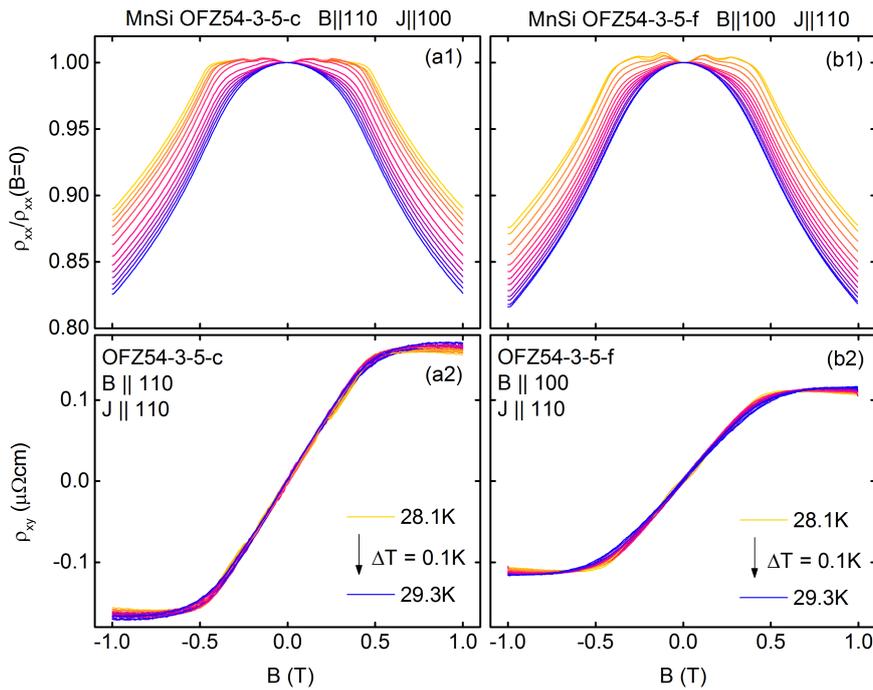


Abbildung 4.16: Magnetwiderstand und Halleffekt von MnSi mit $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ (a1, a2) und $\vec{B} \parallel \langle 100 \rangle$ (b1, b2) im Temperaturbereich der Skyrmionenphase.

über den ganzen Feldbereich bis H_{c2} , auf dem das topologische Signal sitzt. Zu tiefen Temperaturen verschwindet das topologische Signal, der Unterschwinger bleibt jedoch bis zur tiefsten gemessenen Temperatur erhalten. Dasselbe Verhalten wird für $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ in (b2) ebenfalls beobachtet, jedoch wesentlich weniger stark. Die Ursache sowohl für den Unterschwinger als auch die Kristallrichtungsabhängigkeit sind noch ungeklärt.

4.2.2 Anomale Hallkonstante S_H

Der anomale Halleffekt in Ferromagneten kann, wie in Abschnitt 3.3.2 gezeigt, als $\rho_{xy}^A = S_H \rho^2 M$ geschrieben werden. Lee *et al.* [2] finden über einen weiten Temperaturbereich einen konstanten Faktor S_H für MnSi, obwohl im Bereich unterhalb T_c sowohl der Widerstand als auch die Magnetisierung stark variieren. Diese exklusive Abhängigkeit der Halleitfähigkeit von M schließt skew scattering Terme im Halleffekt aus, da diese von der freien Weglänge l abhängig wären. Der anomale Halleffekt in hochreinen MnSi Proben ist also intrinsisch und von einem Karplus Luttinger Term dominiert.

In dotierten Proben ist das Ersetzen von Mangan mit Eisen oder Kobalt signifikant von Unordnung begleitet, weshalb es interessant ist die Konstanz von S_H auch hier zu überprüfen. Abbildung 4.18 (a) - (e) zeigt die anomale Hallkonstante S_H für die Konzentrationen $x = 0, 0.02, 0.04$ und 0.08 , errechnet aus temperaturabhängigen Messungen der anomalen Halleitfähigkeit und der Magnetisierung bei $B = 0.15$ T in der helikalen Phase. Für $x = 0.08$ wurden Messungen bei $B = 0.10$ T verwendet, was ebenfalls im Bereich der he-

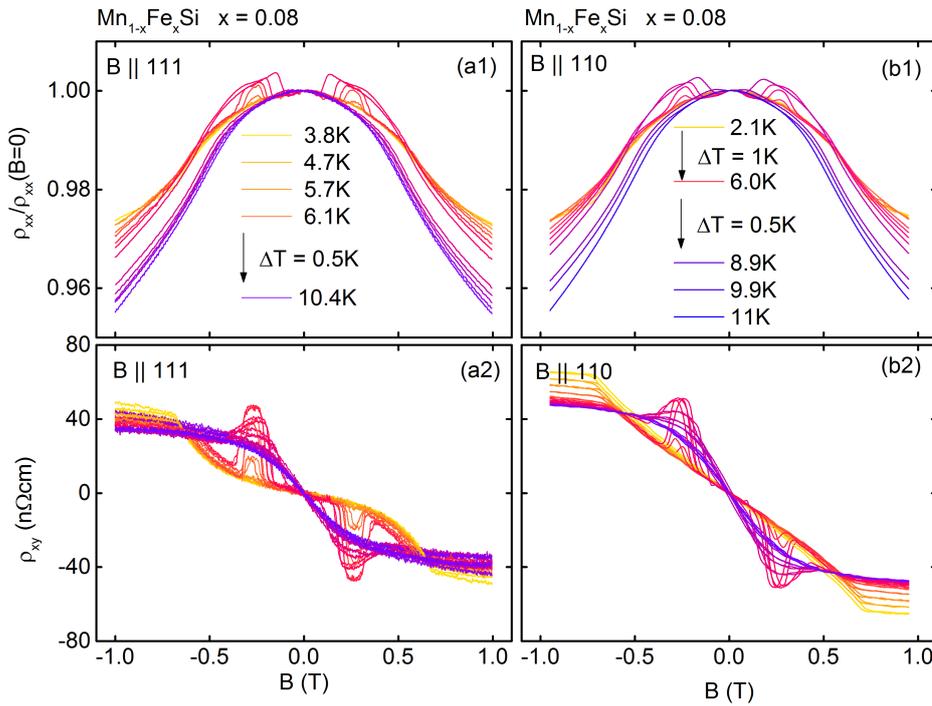


Abbildung 4.17: Magnetwiderstand und Halleffekt von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$) mit $\vec{B} \parallel \langle 111 \rangle$ (a1, a2) und $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ (b1, b2) im Temperaturbereich der Skyrmionenphase.

likalen Phase liegt. Grün hinterlegt ist jeweils der Bereich positiver Werte, in blau der Bereich negativer Werte. Die Übergangstemperatur ist mit einer vertikalen blauen Linie markiert, der Bereich konstanter S_H Werte ist mit einer horizontalen roten Linie zur Führung des Auges nach $T \rightarrow 0$ extrapoliert. Für $x = 0.06$ variiert S_H stark mit der Temperatur, hier wurde ein Mittelwert gewählt. Die Schnittpunkte der roten Linien sind als schwarze Punkte in Abbildung 4.18 (f) in Abhängigkeit der Fe-Konzentration eingetragen. Die gestrichelte Linie dient wiederum zur Führung des Auges. Der weiße Datenpunkt ist aus magnetfeldabhängigen Messungen bestimmt und weicht nur wenig ab. S_H zeigt einen schwächer werdenden Abfall mit steigender Konzentration, bei ca. $x = 0.05$ wechselt das Vorzeichen analog zum anomalen Halleffekt. Für MnSi ergibt sich ein Wert von $S_H = 0.14 \text{ V}^{-1}$, der genau mit dem von Neubauer *et al.* [1] gefundenen Wert von ebenfalls $S_H = 0.14 \text{ V}^{-1}$ übereinstimmt. Lee *et al.* [2] geben dagegen einen Wert von $S_H = 7000 \text{ V}^{-1}$ an. Es scheint möglich, dass dieser Wert aufgrund einer fehlerhaften Umrechnung der Magnetisierungsdaten zustande kommt.

4.2.3 Vergleich mit Druckexperimenten an MnSi und Quantenphasenübergang in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$

Der Quantenphasenübergang in MnSi kann sowohl durch Druck als auch Dotierung mit Eisen und Cobalt getrieben werden. Im Folgenden sollen daher Unterschiede und Gemein-

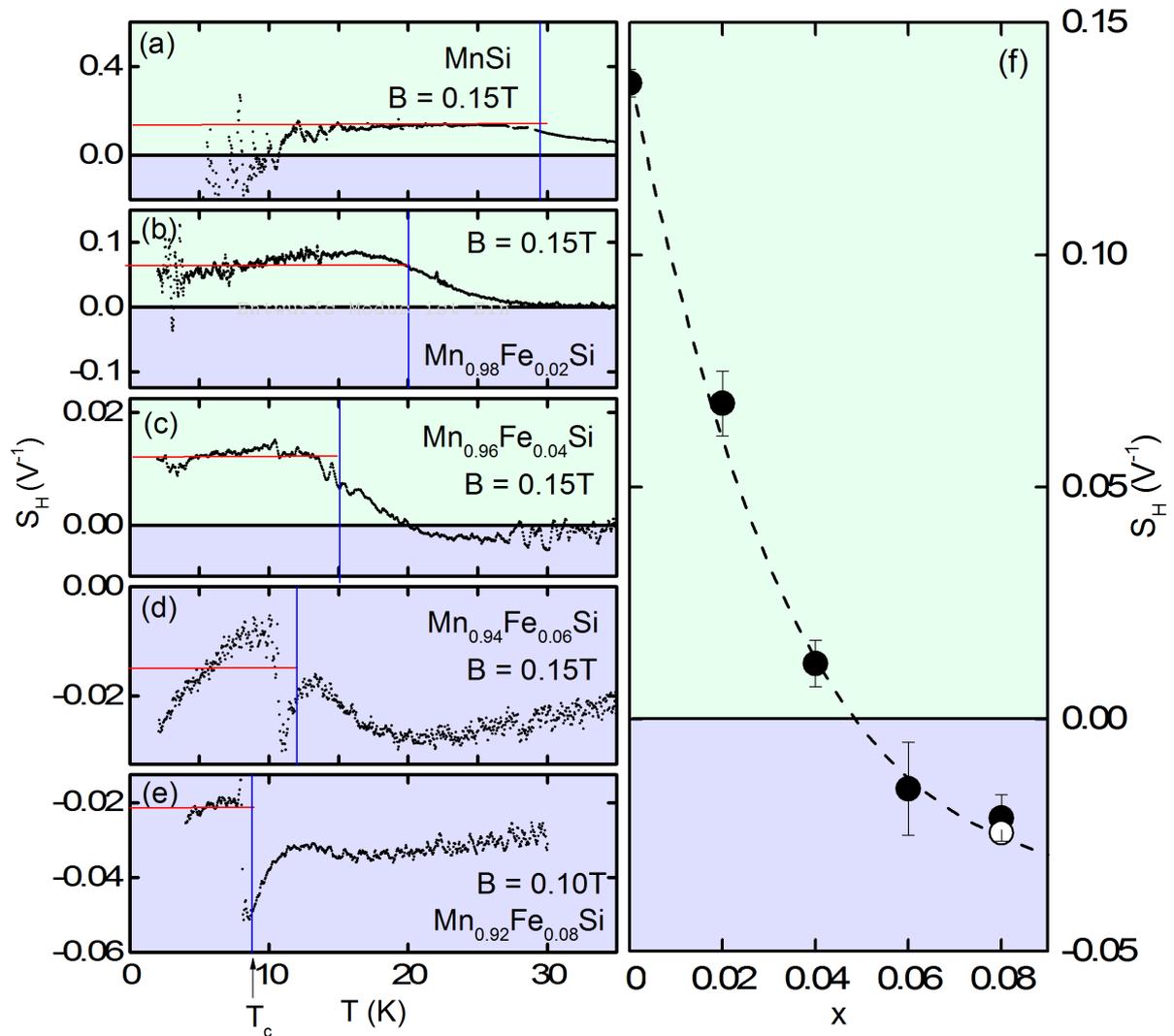


Abbildung 4.18: (a-e) S_H gegen Temperatur für verschiedene Konzentrationen von $x=0$ bis $x=0.08$. Die blaue Linie zeigt T_c für die jeweilige Verbindung. Die rote Linie extrapoliert den konstanten Bereich von S_H nach $T=0$. (f) S_H extrapoliert nach $T \rightarrow 0$ gegen Konzentration x . Für alle Paneele ist der grün hinterlegte Bereich positiv, blau negativ.

samkeiten der QPÜ unter Druck und Dotierung aufgezeigt werden.

- Die **Ordnung des Phasenübergangs** ist voneinander abweichend. Während in der Nähe des kritischen Drucks in MnSi der Phasenübergang erster Ordnung wird [90], verschwindet das geordnete Moment in $Mn_{1-x}Fe_xSi$ und $Mn_{1-x}Co_xSi$ kontinuierlich mit der Dotierung [36, 82].
- Unter hydrostatischem Druck fällt der Betrag des **anomalen Halleffekts** mit der Magnetisierung und verschwindet am kritischen Druck p_c . Im Gegensatz dazu wechselt er für $Mn_{1-x}Fe_xSi$ zwischen $x=0.04$ und 0.06 sowie für $Mn_{1-x}Co_xSi$ zwischen $x=0.02$ und 0.04 das Vorzeichen, verschwindet aber auch hier an der kritischen Konzentration x_c .

- Der **topologische Halleffekt** nimmt in beiden Fällen große Werte an, bis zu $35 \text{ n}\Omega\text{cm}$ in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x=0.08$) und $40 \text{ n}\Omega\text{cm}$ in MnSi bei $p=11 \text{ kbar}$ [80]. Im Gegensatz zu MnSi unter Druck ändert sich zwischen $x=0$ und 0.02 das Vorzeichen des THE mit der Dotierung.
- In MnSi beschränkt sich die Skyrmionenphase auf eine kleine Tasche im Phasendiagramm. Unter Druck lässt sich die Phase durch Abkühlen im Magnetfeld jedoch **“einfrieren”**. Abbildung 4.19 (d) zeigt den Hallwiderstand in solch einem feldgekühltem/feldgeheiztem (fc/fh) Zustand. Gemessen wird dabei der Hallwiderstand beim Aufwärmen, in dem ein Signal bis zu tiefsten Temperaturen zu sehen ist. Darunter in (d) ist der korrespondierende nullfeldgekühlte/feldgeheizte (zfc/fh) Zustand gezeigt, der kein Signal bei tiefen Temperaturen aufweist. Die Differenz der beiden Zustände ist in (e) gezeigt. Für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ sind fc/fh in (a), zfc/fh in (b) und die Differenz in (c) gezeigt. Hier gibt es keinen Unterschied zwischen den Zuständen, die Differenz ist Null. Die Skyrmionenphase kann also nicht eingefroren werden. Dieses Verhalten ist insbesondere interessant, weil in MnSi unter Druck das “Einfrieren” besser in Proben mit schlechterem Restwiderstandsverhältnis, also mit mehr Verunreinigungen gelingt. Obwohl dotiertes MnSi durch die Dotierung viele “Verunreinigungen” bietet, lässt sich die Skyrmionenphase hier nicht einfrieren.
- Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften von MnSi unter Druck ist die ausgedehnte **NFL Phase** oberhalb von p_c . Eine Signatur hierfür bietet der Exponent des Tieftemperaturwiderstands, der für Fermiflüssigkeiten $\alpha=2$ beträgt, und für nicht-Fermiflüssigkeiten von diesem Wert abweicht. In Abbildung 4.20 ist dieser Exponent für MnSi in Abhängigkeit von p/p_c mit offenen Symbolen gezeigt. Am kritischen Druck p_c springt der Exponent in Abhängigkeit von x/x_c von 2 auf den NFL Wert von $3/2$. In $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ zeigt der Exponent ebenfalls NFL Verhalten, der Exponent nimmt jedoch annähernd linear ab.

4.2.4 Verhalten von $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$

Analog zur bisher besprochenen Dotierung mit Eisen ist es auch möglich, die Ordnungstemperatur durch substitutionelle Dotierung mit Cobalt zu unterdrücken. Der temperaturabhängige elektrische Widerstand wurde bereits in Abb. 4.2 (b) gezeigt, ein Vergleich mit Magnetisierungs- und Wärmekapazitätsmessungen in Abb. 4.5. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Effekt von Cobalt etwa doppelt so stark ist wie von Eisen, d.h. um die Ordnungstemperatur auf den selben Betrag zu verringern wird etwa halb so viel Cobalt benötigt wie Eisen. Entsprechend liegt auch die kritische Konzentration, bei der die Ordnungstemperatur verschwindet, bei $x_{\text{Co}}=0.084$.

Interessant ist nun ob Dotierung mit Cobalt die selben Auswirkungen auf den Halleffekt hat wie Eisen. Dazu ist in Abb. 4.21 der auf $B=0$ normierte Magnetwiderstand (a1) und der Hallwiderstand (a2) von $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x=0.02$) bei Temperaturen zwischen $T=12 \text{ K}$ und 17 K und Feldern bis $B=1 \text{ T}$ gezeigt. Der Magnetwiderstand zeigt in Analogie zu $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ unterhalb der Ordnungstemperatur einen Knick bei H_{c2} und für $T=14 \text{ K}$

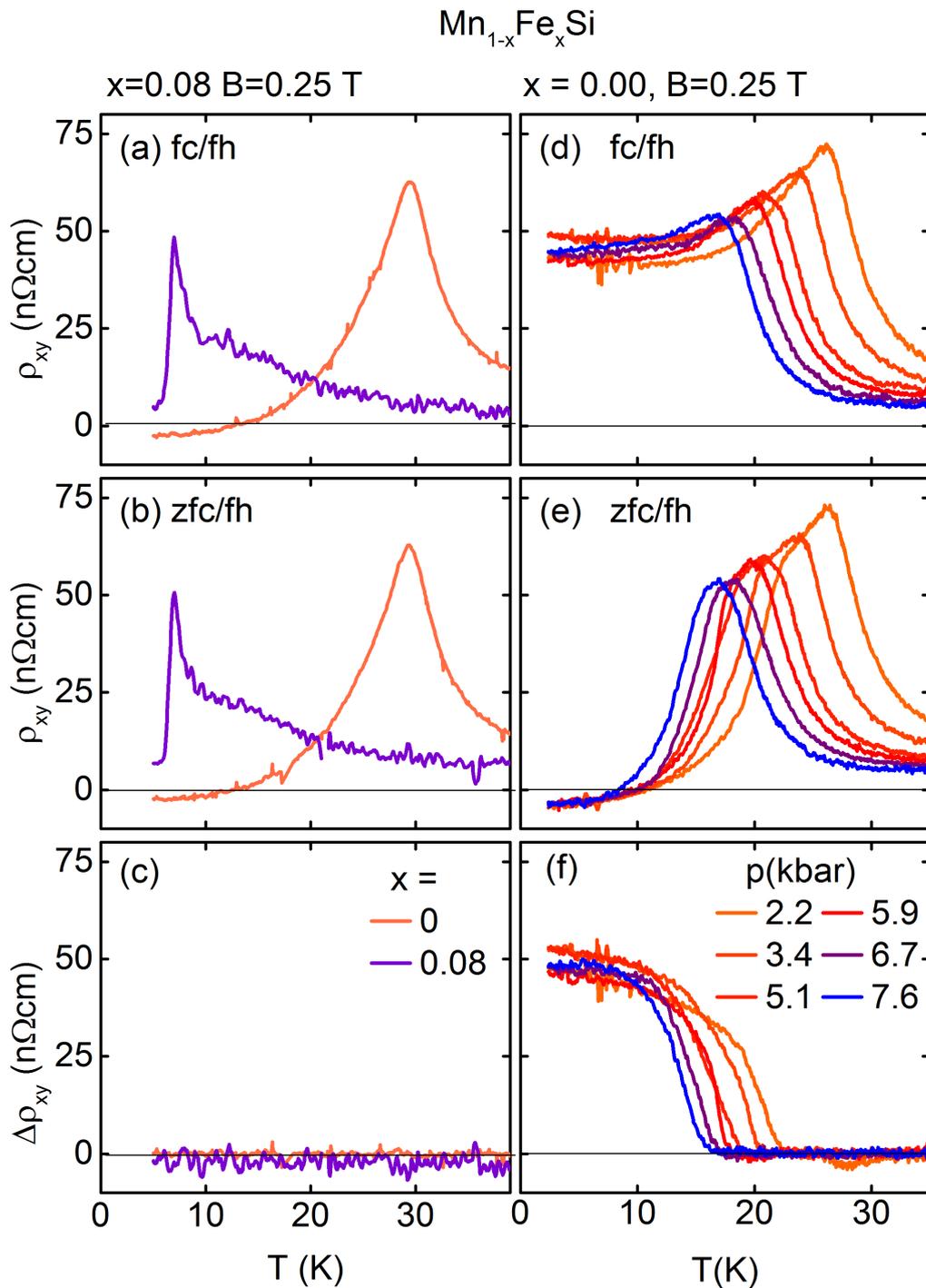


Abbildung 4.19: Hallwiderstand als Funktion der Temperatur für verschiedene Dotierungen. Aufwärmkurven (a) nach Feldkühlung der Probe (b) nach Nullfeldkühlung der Probe (c) Differenz aus (a) und (b) (d,e,f) wie (a,b,c) jedoch in MnSi für verschiedene Drücke. Rechte Seite der Abbildung (d-f) entnommen aus [80].

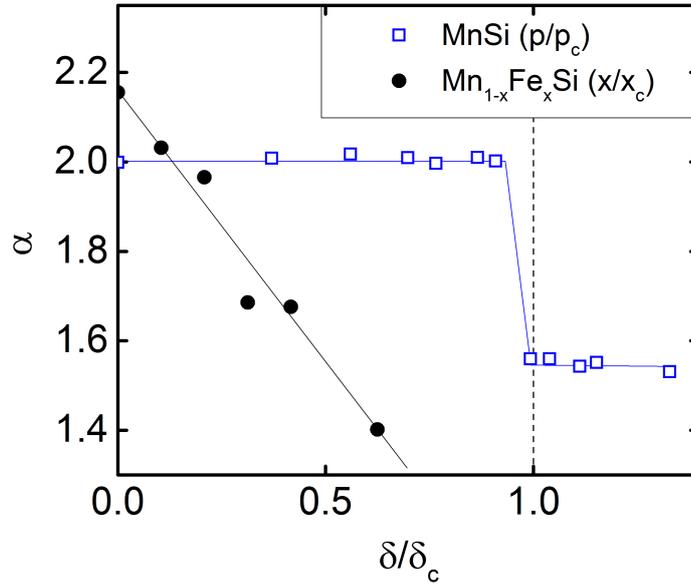


Abbildung 4.20: Exponent α des Tieftemperaturwiderstands von MnSi unter Druck (offene Quadrate) [90] und von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ (geschlossene Kreise) jeweils über normierten Kontrollparameter.

und 14.5 K einen zusätzlichen Beitrag als Signatur der Skyrmionenphase. Der Halleffekt setzt sich aus einem normalen und anomalen Beitrag zusammen, ein topologischer Beitrag ist jedoch nicht zu finden.

Für die doppelte Konzentration $x = 0.04$ ist analog der Magnetwiderstand in 4.21 (b1) und der Hallwiderstand in (b2) bei Temperaturen von $T = 2\text{ K}$ bis 7 K in Feldern bis $B = 1\text{ T}$ gezeigt. Der Magnetwiderstand wird mit steigender Konzentration wie in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ wesentlich geringer, die Signatur der Skyrmionenphase ausgeprägter. Zusätzlich ist der Magnetwiderstand leicht hysteretisch. Der Hallwiderstand zeigt für $T > T_c$ als Abweichungen vom linearen Verhalten ein leichtes Minimum um $B = 0.4\text{ T}$. Knapp unterhalb T_c wird das leichte Minimum größer und erreicht die stärkste Ausprägung bei $T = 3.5\text{ K}$. Für die tiefste gemessene Temperatur von $T = 2\text{ K}$ ist das Minimum verschwunden, die Messkurve zeigt aber eine starke Abweichung vom linearen Verhalten des anomalen Halleffekts, sehr ähnlich zu $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.08$) mit $B \parallel \langle 111 \rangle$.

Der normierte Magnetwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x = 0.02$) bis 14 T ist in Abb. 4.22 (a1) gezeigt. Wie für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ist der Magnetwiderstand stets negativ und am ausgeprägtesten mit 0.7 bei $B = 14\text{ T}$ in der Nähe von T_c . Für $x = 0.04$ in Abb. 4.22 (b1) ist der normierte Magnetwiderstand auch immer negativ, mit ≈ 0.85 jedoch bereits weit weniger stark ausgeprägt. Der Hallwiderstand für $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x = 0.02$) in Abb. 4.22 (a2) zeigt ähnliches Verhalten wie MnSi mit fallendem Widerstand zu höheren Feldern bei hohen Temperaturen (Löcherleitung). Unterhalb T_c ist zusätzlich der anomale Halleffekt bis $B \sim 0.6\text{ T}$ entgegen dem normalen Halleffekt zu sehen. Das entstehende Maximum

kennzeichnet zu höheren Temperaturen den Übergang in die feldpolarisierte Phase. In Abbildung 4.22 (b2) ist der Halleffekt von $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x=0.04$) bis $B=14\text{T}$ gezeigt. Der normale Halleffekt ist um den Faktor 1.8 stärker als für $x=0.02$, so dass auch die Ladungsträgerdichte um diesen Faktor zunimmt. Der anomale Halleffekt wechselt von $x=0.02$ zu 0.04 das Vorzeichen.

Zusammenfassend verhält sich $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ sehr ähnlich zu $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$. Insbesondere beobachtet man für $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x=0.02$) kein topologisches Hallsignal. Da dieses bei Eisen Dotierung das Vorzeichen zwischen $x=0$ zu 0.04 ändert, könnte $x=0.02$ bei $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ genau die Konzentration der Kompensation darstellen. Desweiteren ist für $x=0.04$ eine Abweichung bei tiefen Temperaturen vom normalen Verhalten zu beobachten, die stärker ausgeprägt ist als in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$. Die in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ beobachteten Wechsel der Vorzeichen des anomalen und topologischen Beitrags zum Halleffekt treten auch in $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ bei verschiedenen Konzentrationen auf.

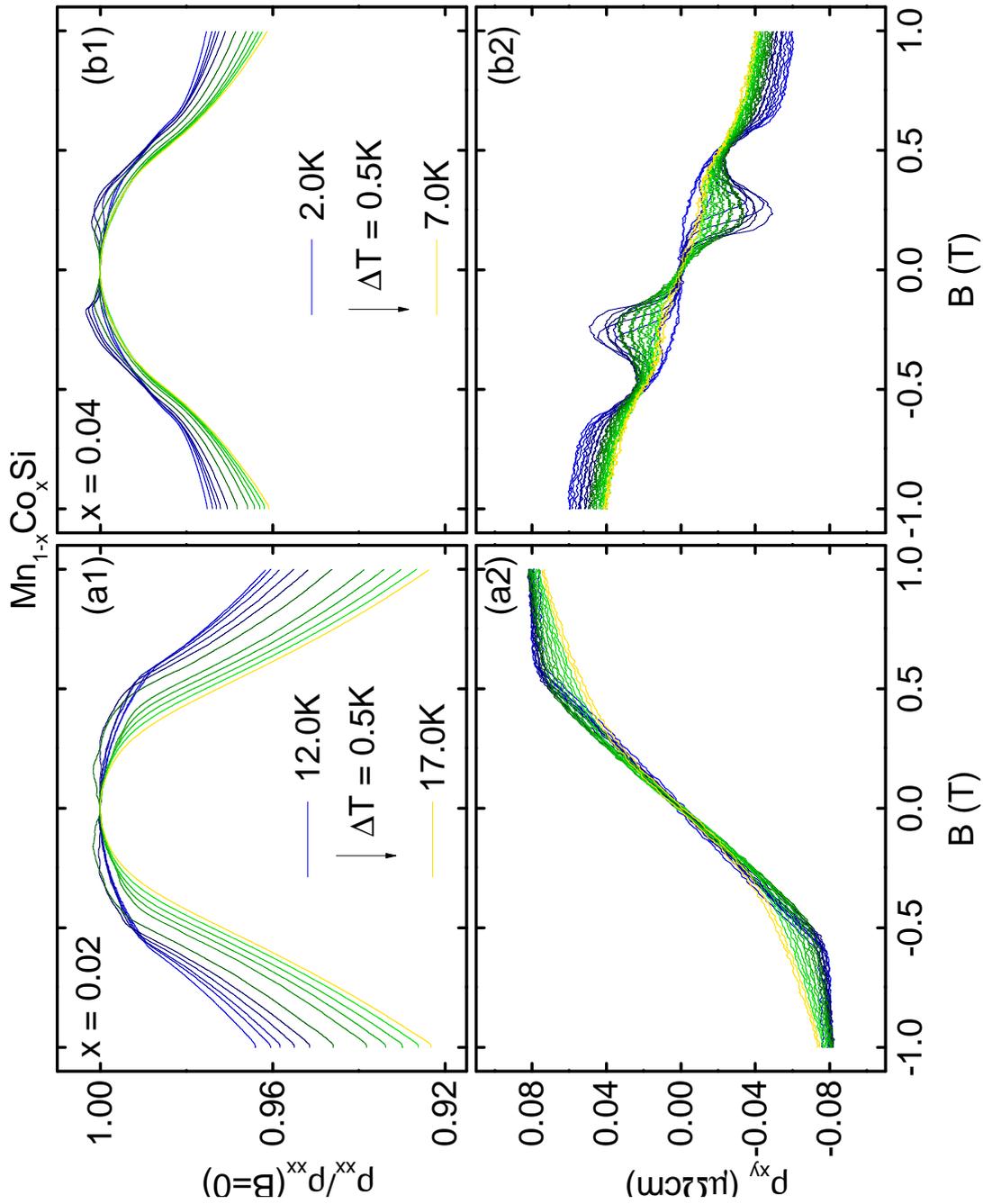


Abbildung 4.21: Magnetwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ mit (a1) $x=0.02$ und (b1) $x=0.04$ sowie Hallwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ mit (a2) $x=0.02$ und (b2) $x=0.04$ in Feldern bis $B=1$ T.

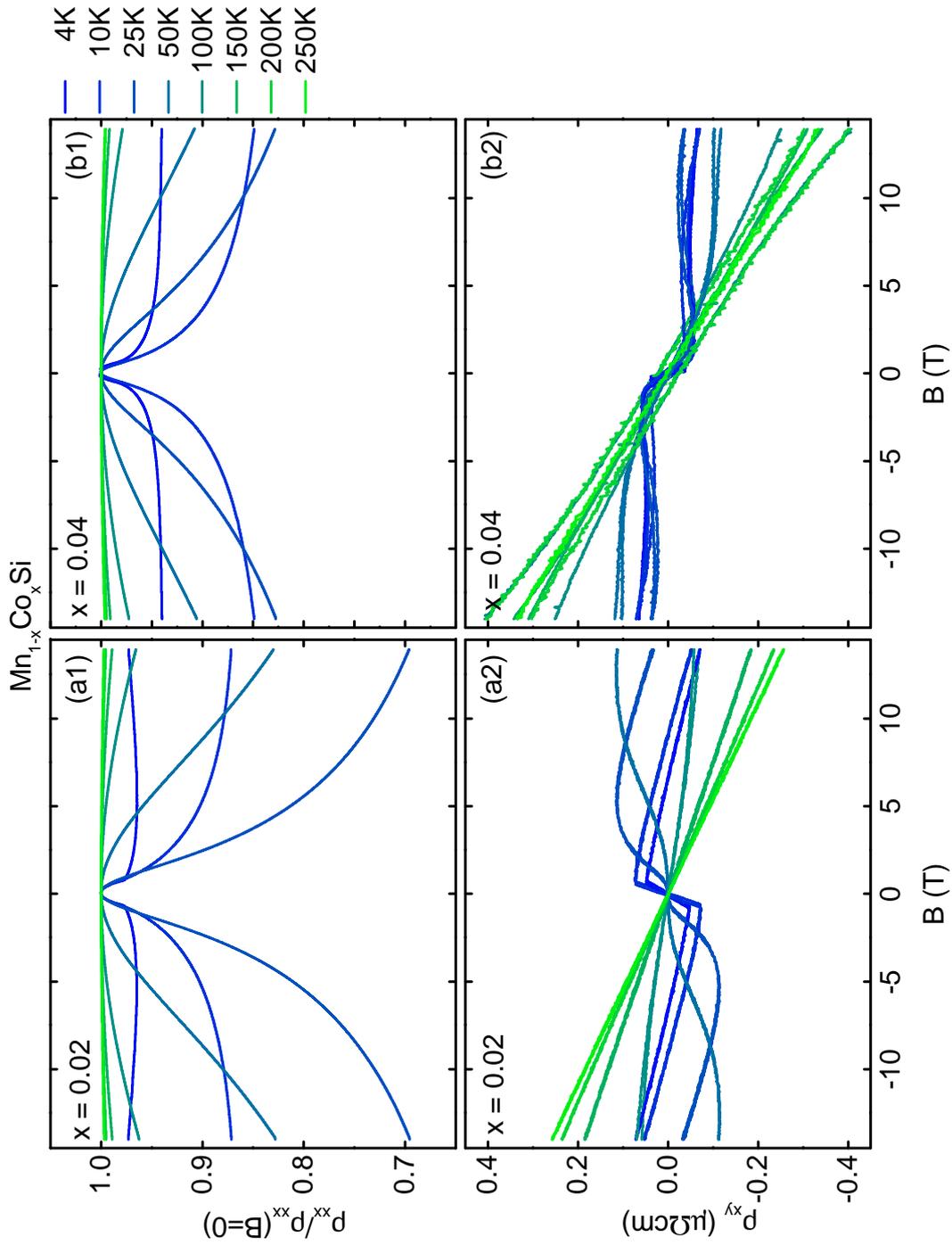


Abbildung 4.22: Magnetwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ mit (a1) $x = 0.02$ und (b1) $x = 0.04$ sowie Hallwiderstand von $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ mit (a2) $x = 0.02$ und (b2) $x = 0.04$ in Feldern bis $B = 14\text{T}$.

4.2.5 Geordneter Zustand in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x=0.12$)?

In Neutronenstreuexperimenten an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.12$) kann im Bereich der A-Phase nicht mehr die für die Skymionenphase typische sechszählige Symmetrie gefunden werden [73], stattdessen zeigt sich ein Ring an konstanter Intensität. Die Existenz eines festen q -Vektors deutet auf das Vorhandensein von Skymionen hin, jedoch in Form von mehreren Domänen oder nicht-orientierten Skymionen.

Kapitel 5

Diskussion

Ziel der Untersuchungen an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ war es, die Evolution der Skyrmionenphase in Abhängigkeit steigender Fe- bzw. Co-Konzentration und damit fallender Ordnungstemperatur zu untersuchen. Im Abschnitt 4 wurden sehr große topologische Hallsignale bis $35 \mu\Omega\text{cm}$ gezeigt, begleitet von einem Vorzeichenwechsel bei $x_{\text{Fe}} = 0.04$ und $x_{\text{Co}} = 0.04$. Im anomalen Halleffekt wurde ebenfalls ein Vorzeichenwechsel gefunden, jedoch bei abweichenden Konzentrationen. Im Folgenden werden die Ursachen für Größe und Vorzeichen der einzelnen Beiträge diskutiert. Abschließend werden die Ergebnisse der *ab initio* Rechnungen der Gruppe von Y. Moukrousov mit den hier gewonnen experimentellen Ergebnissen verglichen.

(a) Beiträge zum Halleffekt

Im Folgenden sollen nun in einem ersten Schritt die einzelnen Beiträge zum Halleffekt und ihre Abhängigkeit des topologischen Beitrags von der Helixlänge, der Ladungsträgerpolarisation und -dichte getrennt voneinander betrachtet werden.

In Abbildung 5.1 (a) ist die Ladungsträgerdichte n gezeigt, die invers proportional zu der zwischen 6.5 und 14 T bei $T = 250 \text{ K}$ bestimmten normalen Hallkonstanten R_0 ist. Bei tiefen Temperaturen, bei denen große topologische Signale auftreten, kann der NHE nicht für alle Konzentrationen bestimmt werden, da der Übergang in den feldpolarisierten Bereich zu sehr hohen Feldern schiebt. Für die Konzentrationen, bei denen es möglich ist wurden keine Abweichungen im NHE zwischen $T = 4 \text{ K}$ und 250 K gefunden. In $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ liegt für alle Konzentrationen wie in MnSi Löcherleitung vor. Die Ladungsträgerdichte n zeigt ein leichtes Minimum bei $x/x_c \approx 0.5$, bei dem n um den Faktor 2 absinkt. Der Vorzeichenwechsel und die starke Erhöhung des topologischen Hallsignals können dadurch jedoch nicht erklärt werden.

Zur Beschreibung des AHE ist der anomale Beitrag zur Halleitfähigkeit $\sigma_{xy} = -\varrho_{xy}/(\varrho_{xx}^2 + \varrho_{xy}^2)$ in Abbildung 5.1 (b) gezeigt. Dabei wurde vom ferromagnetischen Zustand nach $B = 0$ extrapoliert, um die anomale Leitfähigkeit σ_{xy}^A zu erhalten. σ_{xy}^A ist groß und negativ für reines MnSi und wechselt in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ von $x = 0.04$ zu 0.06 und in $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ von $x = 0.02$ zu 0.04 das Vorzeichen. Zu hohen Konzentrationen $x \rightarrow x_c$ sinkt σ_{xy}^A analog zur spontanen Magnetisierung m_s .

Abbildung 5.1 (c) zeigt den Betrag des topologischen Signals in der Mitte der Skyrmionenphase für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. Bestimmt wurde der Wert aus magnetfeldabhängigen Messungen wie in Ref. [1]. Das topologische Signal ändert sein Vorzeichen von MnSi auf $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ $x = 0.04$ und steigt mit steigender Konzentration kontinuierlich an. Der höchste Wert wird für $x = 0.08$ und 0.12 mit dem etwa zehnfachen Wert von reinem MnSi erreicht. Die Ausnahme bilden $x_{\text{Fe}} = 0.02$ und $x_{\text{Co}} = 0.02$, für die kein topologischer Beitrag gefunden wurde. Der Anstieg ist zum Teil bedingt durch die kürzer werdende Helixlänge und damit höhere Skyrmionendichte unter Einfluss der Konzentration.

Die Helixlänge und das daraus resultierende effektive emergente Feld sind in Abbildung 5.1 (d) gezeigt. Die mittels Kleinwinkelneutronenstreuung bestimmte Helixlänge in der helikalen Phase für $T \lesssim T_c$ fällt monoton von 165 \AA in MnSi auf 88 \AA in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.12$) [73]. Für höhere Konzentrationen liegen keine Werte vor, da in der Neutronenstreuung nur noch ein Ring an homogener Intensität statt der sechszähligen Symmetrie beobachtet werden kann. Das effektive emergente Feld ergibt sich zu $B_{\text{eff}} = -\frac{\hbar}{e} \left(\frac{\sqrt{3}}{2\lambda_s^2} \right)$, wobei λ_s die Helixlänge im helikalen Bereich in der Nähe von T_c bezeichnet. B_{eff} ist folglich invers quadratisch proportional zur Helixlänge und steigt monoton mit der Konzentration von $B_{\text{eff}} = 13.15 \text{ T}$ in MnSi auf über 40 T für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x = 0.12$).

Mit sinkender Ordnungstemperatur bei steigender Konzentration sinkt auch die Temperatur, bei der $\varrho_{xy}^{\text{top}}$ bestimmt wird. Die Temperatureffekte können wie in Abbildung 5.2 gezeigt und weiter unten beschrieben korrigiert werden. Damit kann nun in die Größe des temperaturkorrigierten topologischen Halleffekts geteilt durch das effektive emergente Feld bestimmt und in Abbildung 5.1 (e) mit offenen Symbolen gezeigt werden. Zusätzlich ist mit vollen Symbolen das Verhältnis wie gemessen gezeigt. Signifikante Abweichungen ergeben sich nur für MnSi. Das Verhältnis ist materialspezifisch und entspricht einer Hallkonstanten. Daher wird es im Folgenden R_{xy}^{top} genannt. Nach dem Vorzeichenwechsel bei $x = 0.04$ bleibt R_{xy}^{top} annähernd konstant für alle Konzentrationen.

Die Temperaturkorrektur des in Abbildung 5.1 (e) gezeigten topologischen Hall Signals ist in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ schwierig, da die Skyrmionenphase sich im Gegensatz zu reinem MnSi unter Druck nicht durch Feldkühlung zu tiefsten Temperaturen einfrieren lässt. Aufgrund der Ähnlichkeit zu reinem MnSi ist es möglich das Signal für $T \rightarrow 0$ abzuschätzen. Die verwendete Methode ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Zunächst wird ein Zusammenhang zwischen MnSi unter Druck und in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ mittels der Ordnungstemperatur T_c hergestellt. Abb. 5.2 (a) zeigt die Konzentration von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ gegen Druck bei MnSi. Jeder Datenpunkt steht für eine Konzentration x in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ der ein korrespondierender Druck zugeordnet wurde, bei dem reines MnSi unter Druck das selbe T_c aufweist. Abb. 5.2 (b) zeigt die Resultate von R.Ritz für das topologische Signal von MnSi unter Druck in feldabhängigen Messungen (volle Symbole) und in temperaturabhängigen Messungen nach Feldkühlung bei $T = 2 \text{ K}$ (offene Symbole). Das Verhältnis der topologischen Signale zwischen temperatur- und feldabhängiger Messung bei festem Druck ist in Abb. 5.2 (c) gezeigt. Nun kann das in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ gemessene Signal mit dem berechneten Verhältnis multipliziert und so auf das topologische Signal in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ bei $T \rightarrow 0$ geschlossen

werden, welches in Abb. 5.2 (d) mit den offenen Symbolen gezeigt ist. Zusätzlich ist das gemessene Signal mit vollen Symbolen gezeigt.

Die wie oben besprochen korrigierte topologische Hallkonstante ist in Abb. 5.1 (e) mit offenen Symbolen gezeigt. Eine signifikante Korrektur ergibt sich nur für den Wert bei reinem MnSi, der ohne die Korrektur unterschätzt wird. Die folgende Diskussion hängt daher nicht von der Temperaturkorrektur ab.

Das spontane Moment in Abbildung 5.1 (f) aus Magnetisierungsmessungen für $B > B_{c2}$ extrapoliert gibt ein Maß für die Polarisation P der Ladungsträger und ist in Abbildung 5.1 (f) gezeigt. Das spontane Moment fällt quasi-linear mit der Konzentration für beide Dotierungen mit Eisen und Kobalt und ist wichtig für die weitere Diskussion.

Zusammenfassend zeigt sich, dass der starke Anstieg des gemessenen topologischen Beitrags zum Halleffekt in erster Linie durch die kürzer werdende Helixlänge und das damit steigende effektive emergente Feld B^{eff} getragen wird. Nur für reines MnSi spielt die Unterdrückung der Ordnungstemperatur T_c mit steigender Konzentration eine Rolle. Mit T_c sinkt auch die Temperatur der Skymionenphase und damit die Temperatur, ab der das topologische Signal bestimmt wird. Daher wurde als korrekte Messgröße für die Evolution der Skymionenphase die topologische Hallkonstante R_{xy}^{top} aus dem Quotienten des topologischen Signals bei $T \rightarrow 0$ und dem emergenten effektiven Feld bestimmt. Ungeklärt sind bisher die Vorzeichenwechsel im anomalen und topologischen Halleffekt. Dies geschieht im Folgenden anhand von Bandstrukturechnungen.

(b) Theoretische Betrachtung

Für eine detaillierte Diskussion wurde der anomale und topologische Halleffekt aus der elektronischen Struktur bestimmt, die am Forschungszentrum Jülich in *ab initio* Rechnungen bestimmt wurde. In der Gruppe von Y. Moukrousov wird zur Berechnung der elektronischen Struktur von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ der Jülich DFT (Dichtefunktionaltheorie) Programmcode FLEUR verwendet. Dies ist ein FLAPW (full polarized linearized augmented planewave) Programmcode, der auf der DFT basiert.

Die Kernidee der DFT ist es, statt der Wellenfunktionen $\Psi(\vec{r})$ die Teilchendichte $\rho(\vec{r})$ zu betrachten um ein Vielelektronensystem zu beschreiben. Sie basiert auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem [91]:

Theorem 5.0.1 (Hohenberg-Kohn-Theorem) *Es existiert ein eindeutiges Funktional, das die exakte Energie und Elektronendichte des Grundzustandes festlegt.*

Die Gesamtenergie des Systems lässt sich in Einzelbeiträge aufspalten.

$$\begin{array}{c}
 E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + \overbrace{E_{\text{nuc-nuc}} + E_{\text{nuc-el}}}^{E_{\text{pot}}} + E_{\text{el-el}} \\
 \swarrow \quad \searrow \\
 E_{\text{Coul}} \quad E_{\text{xc}} \\
 \swarrow \quad \searrow \\
 E_x \quad E_c
 \end{array}$$

Die in grün hinterlegten Funktionale sind bekannt, das Problem ist auf das Austauschfunktional E_{xc} (x: engl. exchange, Austausch; c: engl. correlation, Korrelation) verlagert worden. Dieses Funktional kann durch verschiedene Verfahren genähert werden. Im vorliegenden Fall für MnSi wurde die lokale Dichte Näherung (Local Density Approximation, LDA) mit der experimentell bestimmten Gitterkonstanten von $a = 4.558 \text{ \AA}$ verwendet. Die LDA liefert für Metalle üblicherweise gute Ergebnisse, für MnSi ergibt sich jedoch ein um den Faktor zwei zu hohes spontanes geordnetes Moment von $0.94 \mu_B$. Dieses wird durch einen Molekularfeldparameter auf den experimentellen Wert von $0.4 \mu_B$ skaliert.

Der Effekt der Eisen-Dotierung in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ wird durch die virtuelle Kristall Näherung (Virtual Crystal Approximation, VCA) beschrieben. Dies ist eine Methode die elektronische Struktur einer Legierung mittels linearer Potentialmischung zu berechnen.

Nachdem nun die elektronische Struktur bekannt ist, kann die Boltzmann Gleichung unter der Annahme, dass für alle Bänder die selbe Relaxationszeit τ gilt, gelöst werden. Dies führt zu dem Ausdruck

$$\sigma_{\text{OHE},s}^{xy}(B^z) = -\frac{e^3 B^z}{VN} \sum_{kn} \tau_s^2 \delta(E_F - \epsilon_{kns}) \times [(v_{kn}^x)^2 m_{kn}^{yy} - v_{kn}^x v_{kn}^y m_{kn}^{xy}] \quad (5.1)$$

für die normale Halleitfähigkeit σ_{OHE}^{xy} im externen Magnetfeld B_z mit dem Einheitszellenvolumen V , der Anzahl der k Punkte der Brillouin Zone, dem Spinindex $s = \uparrow, \downarrow$, der Fermi-Energie E_F , der Bandenergie des n -ten Bandes ϵ_{kns} am Punkt k und der Gruppengeschwindigkeit des Zustandes in x -Richtung v_{kn}^x . Dass die Relaxationszeiten τ_s für verschiedene Teile der Fermi Fläche annähernd gleich sind, kann in der Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) Näherung gezeigt werden [92, 93].

Der topologische Halleffekt hängt vom effektiven, durch die Spinstruktur erzeugten Magnetfeld B_{eff} ab. Während der normale Halleffekt die Summe über alle Halleitfähigkeiten für Spin up/down ist, ist der topologische Halleffekt die Differenz der Leitfähigkeiten für Spin up/down. Dies führt zu dem Ausdruck für die topologische Hallkonstante:

$$\varrho_{\text{THE}}^{yx}(B_{\text{eff}}^z) = \frac{\sigma_{\text{OHE},\uparrow}^{xy}(B_{\text{eff}}^z) - \sigma_{\text{OHE},\downarrow}^{xy}(B_{\text{eff}}^z)}{(\sigma_{\uparrow}^{xx} + \sigma_{\downarrow}^{xx})^2} = R_{\text{THE}} B_{\text{eff}}^z \quad (5.2)$$

Für den anomalen Halleffekt wurde der intrinsische Beitrag zum anomalen Halleffekt durch die Berry Krümmung der besetzten Zustände ausgewertet. Der skew scattering

Beitrag wurde vernachlässigt, da er nur bei Ferromagneten im reinen Limit beiträgt. Der extrinsische side jump Beitrag konnte auf weniger als 10 % des intrinsischen Beitrags abgeschätzt werden. Aus dem Kubo-Formalismus folgt dann der anomale Halleffekt.

Die aus den Rechnungen gewonnenen Daten zum anomalen Halleffekt sind in Abbildung 5.3 (b) zusammen mit den korrespondierenden experimentellen Daten in 5.3 (a) gegen durch das magnetische Moment ausgedrückte Konzentration gezeigt. Die anomale Hall Leitfähigkeit aus experimentellen Daten in Abb. 5.3 (a) wurde aus den temperaturabhängigen Messungen bei verschiedenen Konzentrationen und einem konstanten externen Magnetfeld von $B = 1 \text{ T}$ für $T \rightarrow 0$ extrapoliert. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Daten in der Größe des Signals, dem Vorzeichenwechsel und der Verringerung zu höheren Momenten.

Die gemessene topologische Hallkonstante $R_{xy}^{\text{top}} = \varrho_{xy}^{\text{top}}/B_{\text{eff}}$ ist in Abbildung 5.3 (c) zusammen mit den theoretisch berechneten Daten in 5.3 (d) gezeigt. Der Vergleich zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung der Daten. Die berechnete topologische Hallkonstante weicht für reines MnSi mit $R_{xy}^{\text{top}} = 2.8 \cdot 10^{-11}$ nur $\sim 25\%$ vom gemessenen Wert ab. Unter Dotierung stimmen sowohl der Vorzeichenwechsel, als auch die Verringerung des Signals mit höherer Dotierung überein.

Zusammenfassend stimmen die experimentellen Ergebnisse sehr gut mit den Ergebnissen der Bandstrukturechnung überein. Sowohl im anomalen wie auch im topologischen Halleffekt können sowohl die Größe als auch die Vorzeichenwechsel reproduziert werden. Die Untersuchungen zeigen die starke Abhängigkeit der Größe des topologischen Halleffekts von der genauen elektronischen Struktur. Anzumerken ist, dass trotz hoher effektiver emergenter Felder von $B \approx 15 \text{ T}$ in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ $x = 0.02$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ $x = 0.02$ der topologische Halleffekt aufgrund der Bandstruktur verschwinden kann.

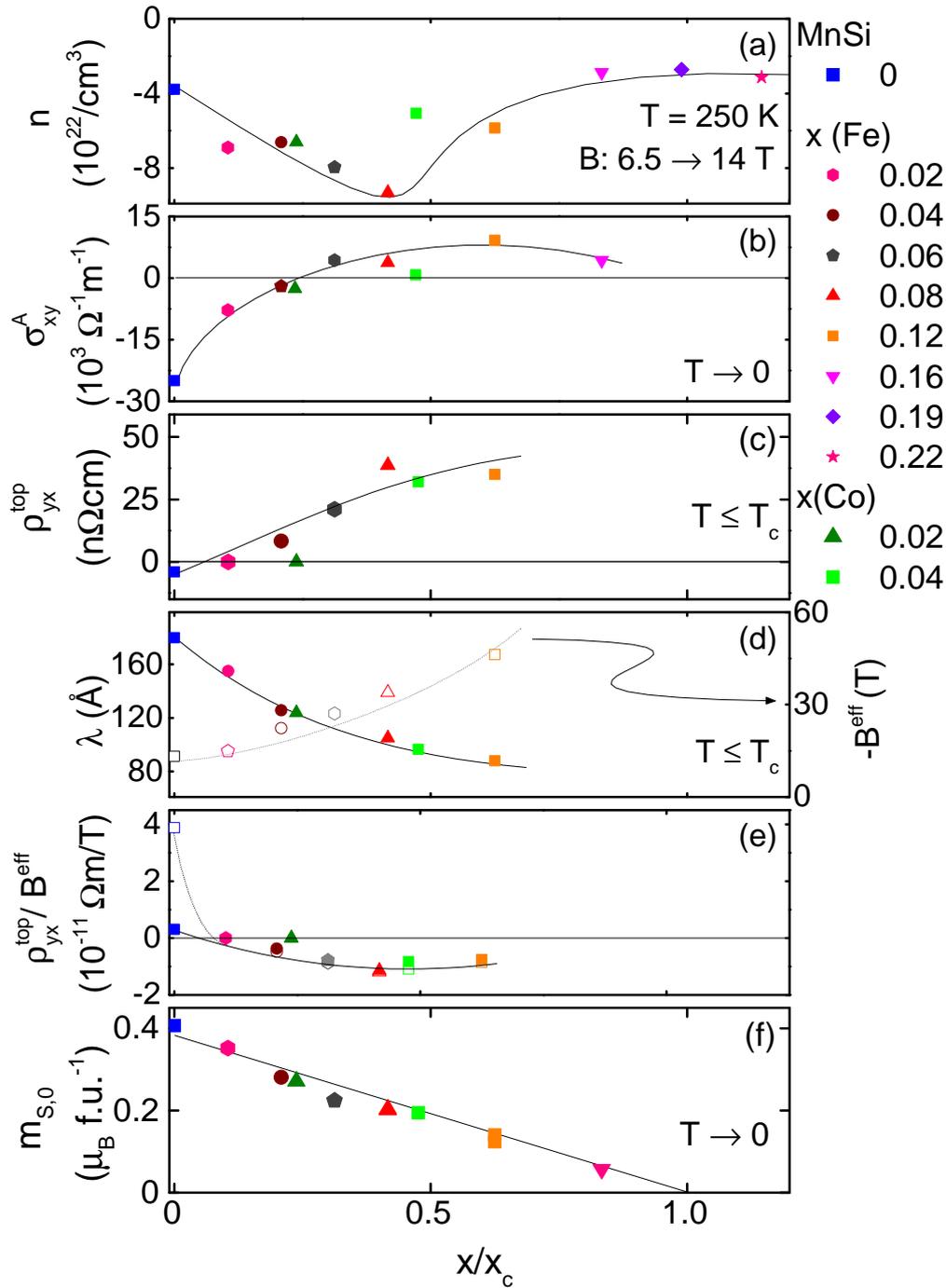


Abbildung 5.1: (a) Ladungsträgerdichte bestimmt aus 14 T Halleffekt Messungen. (b) anomale Halleitfähigkeit in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$. (c) Größe des Betrags des topologische Hallsignals. (d) Länge der Helix bestimmt aus Neutronenstreuendaten [73] und daraus berechnetes effektives emergentes Feld. (e) Topologisches Signal extrapoliert nach $T \rightarrow 0$ geteilt durch B_{eff} . (f) Gesättigtes Moment bestimmt aus Magnetisierungsmessungen von A. Bauer [82].

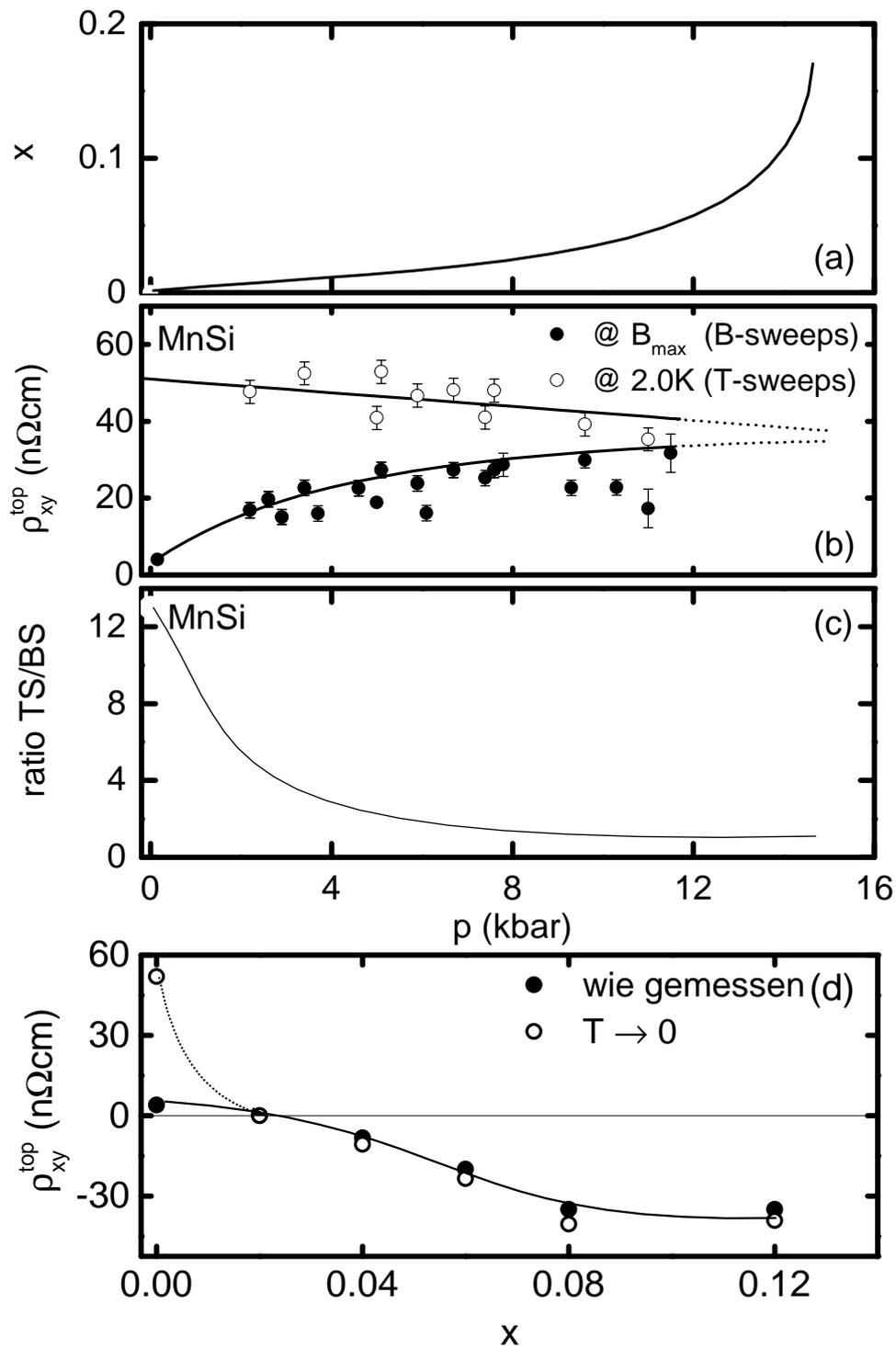


Abbildung 5.2: (a) Konzentration gegen Druck bei gleichem T_c . (b) topologisches Hall Signal in MnSi unter Druck aus Feld- und Temperatursweeps. Für die Abbildung danke ich R. Ritz. (c) Verhältnis der Hall Signale aus (b) (d) gemessenes Hall Signal in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und mit Verhältnis aus (c) skaliertes Signal.

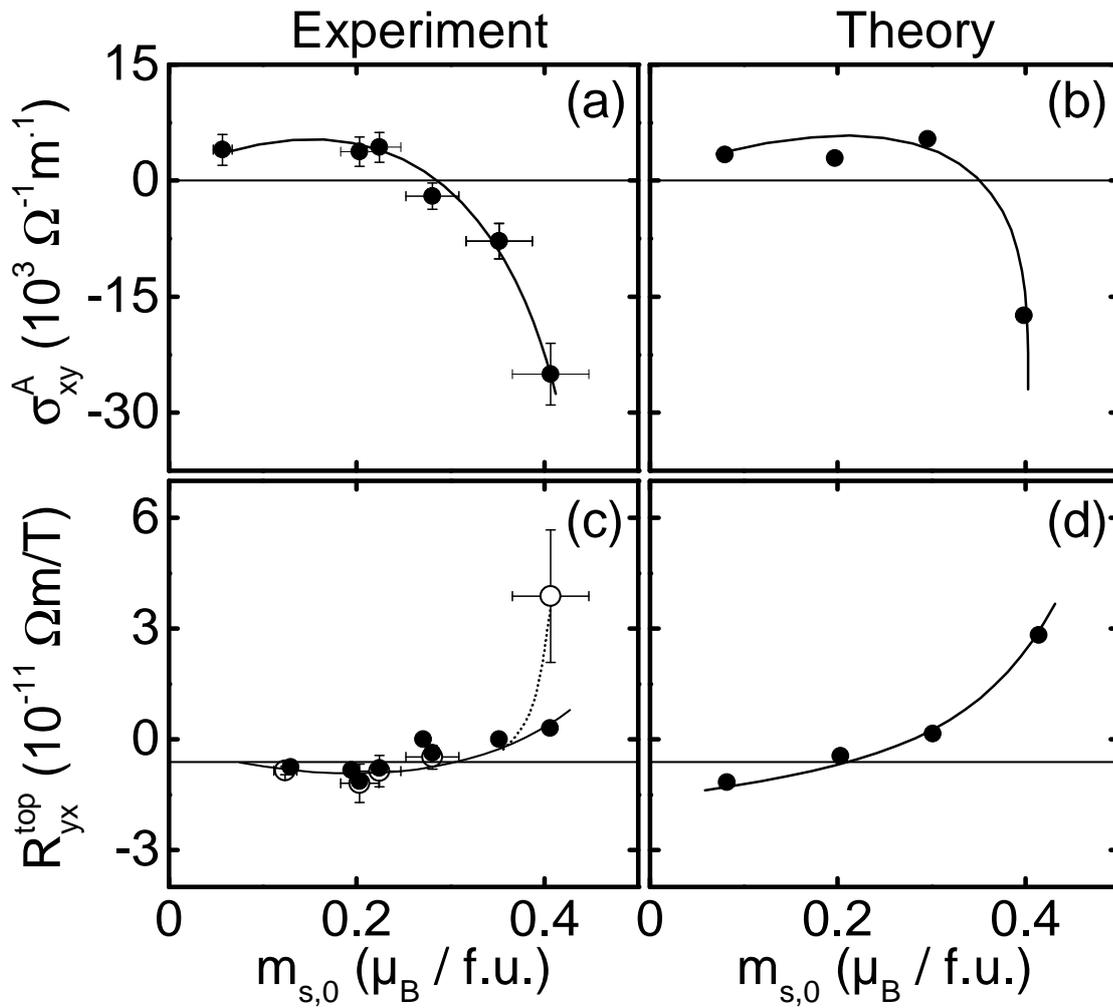


Abbildung 5.3: Anomaler und topologischer Halleffekt als Funktion des geordneten Moments. Die linke Seite mit (a) und (c) zeigt die experimentellen Daten, die rechte Seite mit (b) und (d) die theoretischen. Der qualitative Verlauf und die Vorzeichenwechsel stimmen überein.

Teil II

Neue nicht-zentrosymmetrische Cer113-Verbindungen

Kapitel 6

Motivation

Lange Zeit galt die Inversionssymmetrie des Kristallgitters einer Verbindung als Voraussetzung für magnetisch vermittelte Supraleitung [94]. Die Entdeckung des nicht-zentrosymmetrischen magnetischen Supraleiters CePt_3Si durch Bauer *et. al* [5] im Jahr 2004 widerspricht dieser Annahme.

Konventionelle Supraleitung, die typischerweise in Elementen gefunden wird, kann durch die BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) Theorie [95] erklärt werden. Vermittelt wird die Supraleitung durch Cooper Paare von Elektronen, deren Wellenfunktionen in eine kohärente Superposition kondensieren. Die Elektronen eines Cooper Paares besitzen einen betragsmäßig gleichen, aber in der Richtung entgegengesetzten Impuls.

Der Ordnungsparameter der Supraleitung ist dabei die Paarwellenfunktion, bestehend aus einer Ortswellenfunktion und einer Spinwellenfunktion. Die Spinwellenfunktion kann nun aufgrund des Pauli-Prinzips einen Singulett Zustand mit Spin $S = 0$ oder einen Triplett Zustand mit $S = 1$ annehmen. Der Singulett Zustand mit $S = 0$ erlaubt dabei gerade Bahndrehimpulse $L = 0, 2, 4 \dots$ ($\hat{=}$ s, d, g-Welle), während das Triplett mit $S = 1$ ungerade $L = 1, 3, \dots$ (p, f-Welle) erlaubt. Die meisten bekannten Supraleiter zeigen einen Singulett s-Welle Zustand, der als konventionelle Supraleitung bezeichnet wird.

Der Singulett Zustand benötigt jedoch eine Zeitumkehrsymmetrie, die durch Magnetfelder gebrochen wird. Fehlt diese Symmetrie, haben Elektronen mit gegenläufigem Drehimpuls die selbe Spinorientierung und können kein Cooper Paar mehr bilden. So ist es leicht möglich, durch Dotierung mit magnetischen Atomen oder durch Anlegen eines externen Magnetfeldes die Supraleitung zu zerstören. Es kann z.B. die Supraleitung in elementarem Molybdän durch Dotierung mit nur 0.1% Eisen zerstört werden [96]. Trotzdem kann es in magnetischen Verbindungen Supraleitung geben, so z.B. in CeCu_2Si_2 [97]. Hier kann die Supraleitung durch Dotierung mit Lanthan, dem nichtmagnetischen Equivalent zu Cer, zerstört werden [98]. Die in diesen sogenannten unkonventionellen Supraleitern realisierte Triplett Paarung ist widerstandsfähig gegen Magnetfelder, setzt aber die Inversionssymmetrie des Kristallgitters voraus. Für Kristalle ohne Inversionssymmetrie kann die räumliche weder als symmetrisch noch als antisymmetrisch beschrieben werden. Bleibt die Gesamtwellenfunktion asymmetrisch, kann weder reine Singulett noch Triplett Paarung

rung vorliegen.

Überraschenderweise wurde von Bauer *et. al* [5] mit CePt_3Si im Jahr 2004 eine Verbindung gefunden werden, die sowohl die Zeitumkehr- als auch die Inversionssymmetrie bricht. CePt_3Si kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P4mm$, ordnet antiferromagnetisch bei $T_N = 2.2\text{ K}$ und geht unterhalb von $T_c \approx 0.75\text{ K}$ in einen supraleitenden Zustand über, wie in Abbildung 6.1 gezeigt. In einem Bereich unterhalb T_c und p_{AF} koexistieren Supraleitung und Magnetismus. Dies ist mit konventioneller Supraleitung nicht vereinbar, da die Cooper Paare aufspalten würden sobald die magnetostatische Polarisationsenergie die Kondensationsenergie überwiegt (Pauli-Limit). In unkonventionellen Supraleitern oft zu beobachten sind hohe obere kritische Felder, in diesem Fall $H_{c2} = 5\text{ T}$. Der Kopplungsmechanismus und die Symmetrie der supraleitenden Wellenfunktion sind Gegenstand der aktuellen Forschung, es wird eine Mischung aus Singulett und Triplett Kopplung angenommen [99].

Daneben wurden in letzter Zeit noch weitere nicht-zentrosymmetrische Schwer-Fermionen Supraleiter gefunden, die jedoch erst durch hydrostatischen Druck in einen supraleitenden Zustand gebracht werden können, was Experimente erschwert [28–31]. In CePt_3Si wird zudem eine ungewöhnliche Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Probenqualität gefunden, bei der die Sprungtemperatur T_{SL} mit besserer Probenqualität abnimmt [100]. Üblicherweise wird die Supraleitung von Verunreinigungen unterdrückt und damit sollte T_{SL} mit schlechterer Probenqualität abnehmen. Diese Probleme machen es wünschenswert, weitere Beispiele für nicht-zentrosymmetrische Schwer-Fermionen Supraleiter bei $p=0$ zu finden, um die Symmetrie der supraleitenden Wellenfunktion bestimmen und den Kopplungsmechanismus klären zu können.

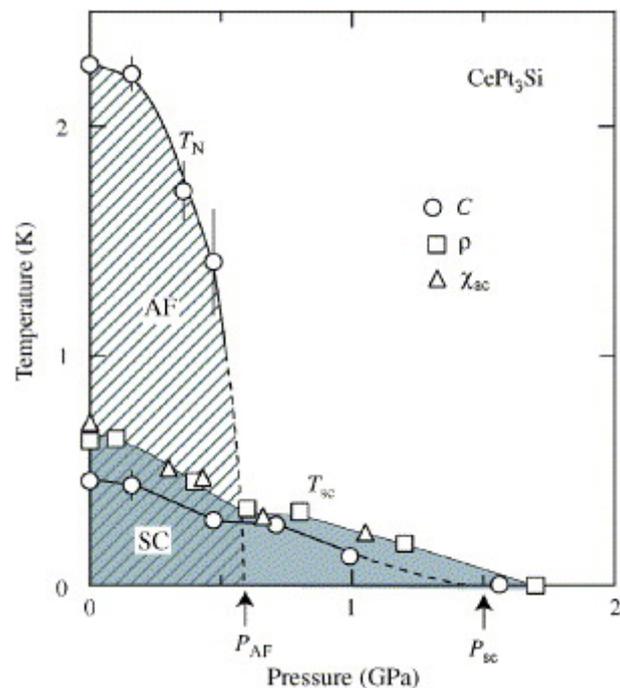


Abbildung 6.1: Druck-Temperatur Phasendiagramm von CePt_3Si aus Tateiwa *et al.* [26]. Im Bereich bis p_{AF} koexistieren Antiferromagnetismus und Supraleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im optischen Schmelzzonenverfahren Einkristalle der Reihe CeTAl_3 mit ($T = \text{Cu, Ag, Au, Pd, Pt}$) und ein Polykristall der Verbindung CeNi_2Al_5 hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Die Kristallzucht ist in Abschnitt 2.1 beschrieben. Abschnitt 6.1 gibt einen kurzen Überblick über die physikalischen Eigenschaften von 4f-Verbindungen und das Wechselspiel von Kondo- (Abschnitt 6.1.1) und RKKY-Wechselwirkung (Abschnitt 6.1.2). Dieses Wechselspiel kann empirisch im Doniach Diagramm erklärt werden, welches in Ab-

schnitt 6.1.3 gezeigt ist. Der Einfluss von Kristallfeldern auf die Eigenschaften von 4f-Verbindungen wird in Abschnitt 6.1.4 diskutiert. Nach dieser kurzen theoretischen Einführung wird in Abschnitt 6.2 der Stand der Forschung zu den CeTAl₃-Verbindungen dargelegt und auf die Auswahl der hergestellten Verbindungen eingegangen. Darauf folgen die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 7 und deren Diskussion in Kapitel 8.

6.1 Eigenschaften von 4f-Verbindungen

Die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen mit 4f-Atomen zeigen eine große Vielfalt, die von Metallen (reines Cer [101]) über Halbleiter (CeRhAs [102]) bis zu Isolatoren (Ce₃Bi₄Pt₃ [103]) geht. Bei tiefen Temperaturen zeigen sich magnetische Ordnung (diese Arbeit), Spin- (Ce(Ru_{0.85}Rh_{0.15})₂Si₂ [104]) und Ladungsdichtewellen (CeTe₂ [105]), Supraleitung (CeCo₂Si₂, [97], CeCoIn₅ [106]) und andere exotische Phasen (Ce_{0.7}La_{0.3}B₆ [107]). Die Ursachen liegen zum einen in der Valenz des 4f-Atoms und zum anderen bei Metallen in der Hybridisierung der 4f-Elektronen mit dem Leitungsband begründet. Hier konkurrieren der in Abschnitt 6.1.1 beschriebene Kondo Effekt und die RKKY-Wechselwirkung (Abschnitt 6.1.2). Heben sich diese beiden Wechselwirkungen gegenseitig auf, können Effekte auf kleineren Energieskalen die Eigenschaften der Verbindungen bestimmen, z.B. Supraleitung. Ein einfaches Bild dieser Konkurrenz kann im Doniach Diagramm in Abschnitt 6.1.3 gegeben werden. Daneben ist für z.B. die Anisotropie in tetragonalen Systemen die Kristallfeldaufspaltung wichtig, die in Abschnitt 6.1.4 besprochen wird.

6.1.1 Der Kondo-Effekt

Der Kondo Effekt beschreibt die Wechselwirkung von Ladungsträgern an magnetischen Störstellen. Zunächst wurde von Kondo gezeigt, wie das Einbringen von fein verteilten magnetischen Störstellen in einer unmagnetischen Matrix zu einem logarithmischen Anstieg im Widerstand bei tiefen Temperaturen führen kann (siehe Abb. 6.2 bei $T^* \leq T \leq T_K$) [108]. Beobachtet wurde dieses Verhalten zuvor in Gold mit nur wenigen Teilchen Eisen pro Million [109]. In einer Erweiterung kann das Modell jedoch auch für die hier behandelten Cer-Systeme verwendet werden, in denen die magnetischen Störstellen (Cer-Atome) nicht mehr fein verteilt, sondern im Gitter angeordnet sind (siehe Lacroix [110]).

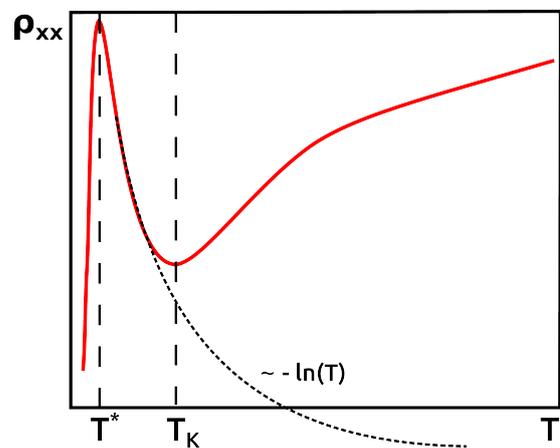


Abbildung 6.2: Temperaturabhängiger Widerstand in Kondo Systemen. Die Divergenz im elektrischen Widerstand aufgrund des Kondo Effekts ist als gestrichelte Linie gezeigt. Für $T > T^*$ Abfall des Widerstands aufgrund von Kohärenz.

Doch zunächst muss geklärt werden, was mit einem freien Ce^{3+} -Ion passiert, wenn es in eine Matrix eingebaut wird. In Verbindungen kann es bei Selten-Erd Ionen günstiger sein, einen zwischenvalenten Zustand einzunehmen. Das bedeutet, dass Elektronen zwischen der f-Schale und dem Leitungsband fluktuieren. Diese Valenzfluktuation in den $4f^0$ oder $4f^2$ -Zustand führen zu einem unmagnetischen Metall ohne magnetisches Moment, da in diesen Zuständen keine ungepaarten Elektronen mehr vorliegen.

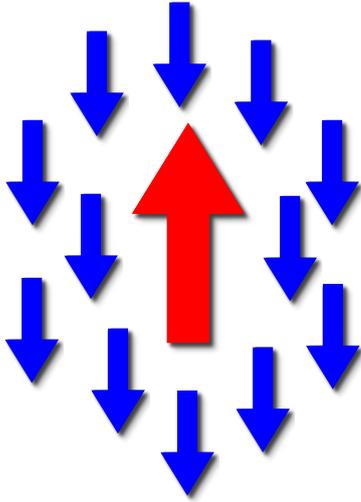


Abbildung 6.3: Ein Störstellenspin (rot) wird von Leitungselektronenspins (blau) abgeschirmt.

Ist das nicht der Fall, nimmt das Cer einen $4f^1$ -Zustand ein. Dieser wirkt wie eine magnetische Störstelle, an der Leitungselektronen gestreut werden können. Durch die dominante Spin-Flip Streuung entsteht eine Wolke von zur Störstelle entgegengesetzt polarisierter Elektronen. Diese schirmt das magnetische Moment der Störstelle ab. In Abbildung 6.3 ist der Spin einer magnetischen Störstelle in rot und die Wolke der Spins der Leitungselektronen in blau dargestellt.

Kondos Rechnung basiert nun auf einem Modell, bei dem die magnetische Störstelle mit dem Spin S über eine Austauschwechselwirkung J an die Leitungselektronen gekoppelt ist. Kondo konnte mittels Störungstheorie dritter Ordnung in der Kopplungskonstanten J zeigen, dass diese Streuung zu einer logarithmischen Divergenz im elektrischen Widerstand bei tiefen Temperaturen führt [108].

Der gesamte Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur kann dann beschrieben werden als

$$\varrho(T) = \varrho_0 + aT^2 + c_m \ln \frac{\mu}{T} + bT^5 \quad (6.1)$$

dabei ist ϱ_0 der von Störstellen verursachte Restwiderstand bei $T = 0$. Der quadratische Term hat seinen Ursprung in der Elektron-Elektron Streuung, der logarithmische Term beschreibt den Kondo Effekt und der T^5 Term behandelt die Streuung von Elektronen mit Phononen.

Während die Rechnung von Kondo eine Divergenz an der Kondo Temperatur voraussetzt, die gegeben ist durch

$$T_{\text{Kondo}} \propto \frac{1}{N(E_F)} \exp \left[-\frac{1}{J_{\text{Kondo}} N(E_F)} \right] \quad (6.2)$$

mit J_{Kondo} der Kondo Wechselwirkungskonstanten und N der Zustandsdichte am Fermienergie E_F , wird im Experiment eine Sättigung des Widerstands für $T \ll T_K$ beobachtet [111].

Die Abweichungen von Theorie und Experiment sind darin begründet, dass für Temperaturen $T \rightarrow 0$ die störungstheoretischen Rechnungen nicht mehr gelten. Dieses als Kondo Problem bezeichnetes Verhalten konnte erst durch den Renormalisierungsansatz von Wilson [112] nach dem “poor man’s scaling” Ansatz von Anderson [113] beschrieben werden.

Durch die Abschirmung des lokalisierten Moments mit Leitungselektronen kommt es neben der Erhöhung des Widerstands auch zu einer Erhöhung der Zustandsdichte $\rho(E)$ in der Nähe der Fermi-Energie E_F . Diese in Abbildung 6.4 schematisch gezeigte Abrikosov Suhl Resonanz (ASR oder auch Kondo Resonanz) erklärt nicht nur das Verhalten des elektrischen Widerstands und der Suszeptibilität für $T \ll T_K$, sondern ist auch verantwortlich für die hohen effektiven Massen m^* und den damit einhergehenden hohen Sommerfeldkoeffizienten γ der Schwere-Fermion Verbindungen [114, 115]. Die Breite der ASR bestimmt die Kondo Temperatur T_K .

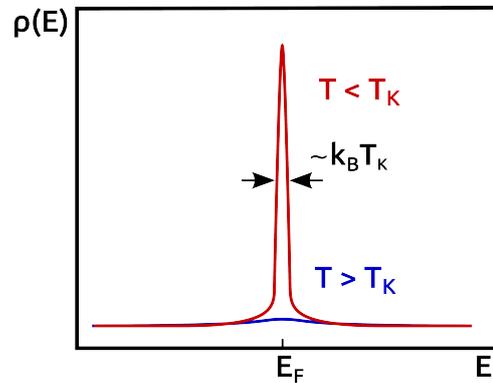


Abbildung 6.4: Schematische Zustandsdichte für eine einzelne magnetische Verunreinigung. An der Fermienergie bildet sich die Abrikosov-Suhl (Kondo) Resonanz.

In den hier behandelten Cer-Verbindungen ist das Cer jedoch keine Verunreinigung, sondern sitzt auf periodischen Gitterplätzen. Eine Überlappung der f-Orbitale des Cers findet nicht statt, da der Ce-Ce Abstand in allen CeTAl_3 Verbindungen größer ist als das Hill-Kriterium [116]. Nach diesem gibt es einen Überlapp für Abstände der Cer-Atome $> 3.4 \text{ \AA}$. Daher kann nach Strong [117] der Kondo Effekt als Summe der Einzeleffekte der Gitterplätze verstanden werden.

Für $T < T^*$ nimmt der Widerstand wie in Abb. 6.2 gezeigt, drastisch ab. Dieses Verhalten wird als Kondo Kohärenz bezeichnet. Bei sehr kleinen Temperaturen kann das Kondo Gitter als periodisches Potential gesehen werden. Unterhalb der Kohärenztemperatur T^* bilden die Quasiteilchen Bloch-Wellen in diesem Potential aus (siehe Abbildung 6.5). Daraus erklärt sich der beobachtete Widerstandsabfall.

6.1.2 RKKY Wechselwirkung

Neben dem Kondo-Effekt spielt auch die indirekte Wechselwirkung zwischen den Störstellen eine wichtige Rolle für die physikalischen Eigenschaften. Für einen direkten Austausch ist der Abstand der Cer-Atome nach dem Hill Kriterium zu groß. Allerdings wird durch die Hybridisierung der f-Elektronen mit den Leitungselektronen eine indirekte Wechselwirkung ermöglicht. Um die magnetische Störstelle entsteht eine oszillierende Spindichte der Leitungselektronen (siehe Abbildung 6.6), ähnlich den Friedel-Oszillationen bei elek-

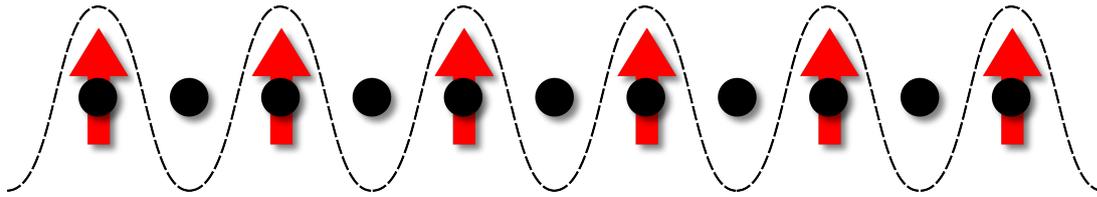


Abbildung 6.5: Kondo Kohärenz im periodischen Gitter. Die roten Pfeile sind die Spins der Cer-Atome, die schwarzen Punkte die Gitteratome. Die gestrichelte Linie deutet eine Bloch Welle an.

trischen Ladungen. Diese Austauschwechselwirkung wurde von Ruderman und Kittel für die Ordnung von Kernmomenten vorgeschlagen [118] und von Kasuya und Yosida auf Spin-Systeme angewandt [119, 120].

Die RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) Wechselwirkung ist eine langreichweitige, oszillatorische Wechselwirkung und führt zu magnetischer Ordnung. Die Art der Ordnung hängt dabei vom Kopplungsparameter J_{RKKY} ab. Für positive Werte der Kopplungskonstanten J_{RKKY} ergibt sich ferromagnetische Ordnung, für negative Werte antiferromagnetische Ordnung. Die Temperaturskala der RKKY-Wechselwirkung ist gegeben durch

$$T_{\text{RKKY}} \propto J_{\text{RKKY}}^2 \cdot N(E_{\text{F}}) \quad (6.3)$$

Dabei ist J_{RKKY} die RKKY Kopplungskonstante und N die Zustandsdichte an der Fermikante E_{F} .

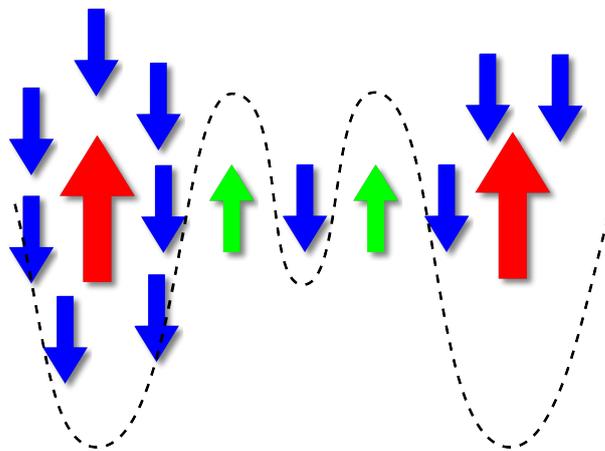


Abbildung 6.6: RKKY Wechselwirkung. In Rot sind die Spins der magnetischen Gitteratome gezeigt, in Blau und Grün die der Leitungselektronen.

6.1.3 Das Phasendiagramm nach Doniach

Um das Verhalten von Verbindungen, bei denen lokalisierte 4f-Momente mit Leitungselektronen wechselwirken zu verstehen, wurde von S. Doniach ein oft verwendetes Modell

vorgeschlagen, in dem die Konkurrenz von Kondo- und RKKY-Wechselwirkung betrachtet wird [121].

Dabei ist es wichtig auf die Limitationen des Modells einzugehen:

- Das Modell von Doniach beruht auf einer eindimensionalen Kette, reale Systeme sind dagegen mehrdimensional.
- Die Kopplungskonstante von RKKY- und Kondo-Wechselwirkung werden als gleich angenommen.
- Die in Experimenten gefundene Supraleitung am QKP (z.B. in CeCu_2Si_2 [97]) ist im Modell nicht enthalten.

Das Phasendiagramm von Doniach ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Aufgetragen ist die Temperatur über der Kopplungskonstanten, welche gleichbedeutend mit der Hybridisierungsstärke zwischen lokalen f-Momenten und dem Valenzband ist. In Rot ist die Energieskala der RKKY-Wechselwirkung gezeigt, in Blau die Skala der Kondo Wechselwirkung. Kleine Kopplungskonstanten J führen zu langreichweitiger magnetischer Ordnung (MO) im grün hinterlegten Bereich. Für die kritische Kopplungsstärke J_c ergeben sich starke Spinfluktuationen und NFL-Verhalten. Für höhere Kopplungskonstanten schließt sich ein Fermi-Flüssigkeitsbereich mit Kondo-Verhalten und unmagnetischem Grundzustand an (grau).

Besonders interessant ist der Bereich um die kritische Kopplungsstärke J_c . Aufgrund der ähnlichen Stärke der Kondo- und RKKY-Wechselwirkung können in diesem Bereich Wechselwirkungen auf sehr viel kleineren Energieskalen das Verhalten des Systems bestimmen. Wie im Abschnitt 1.1 beschrieben, können in der Nähe dieses QPÜs magnetische Phasen, Supraleitung und exotische Formen von Ordnung auftreten.

Experimentell zugänglich ist dieser Bereich durch Dotierung oder Anlegen von hydrostatischem Druck an Proben. Bei Cer-Verbindungen nimmt der Überlapp und damit die Hybridisierung mit den Leitungselektronen bei steigendem Druck zu, das System wechselt also von einem magnetischen $4f^1$ -Zustand in einen unmagnetischen $4f^0$ -Zustand. Unter Druck wandern Cer-Verbindungen im Doniach Diagramm also nach rechts. Umgekehrt verhalten sich Yb-Verbindungen, da hier in der 4f Schale ein Loch statt einem Elektron vorliegt.

Eine weitere Möglichkeit, Verbindungen im Doniach Diagramm zu verschieben, ist substitutionelles Dotieren. Durch den Austausch eines Atoms der Verbindung mit einem kleineren oder größeren ist es möglich, sogenannten chemischen Druck auszuüben und die Größe der Einheitszelle zu verändern. So konnten Schröder *et al.* auf diese Weise die Verbindung $\text{CeCu}_{1-x}\text{Au}_x$ durch Austausch des kleineren Kupfer gegen das größere Gold über einen weiten Bereich des Doniach Diagramms studieren [122]. Allerdings nehmen mit zunehmender Dotierung auch Unordnungseffekte zu, die die Supraleitung zerstören und das Verhalten des Systems ändern können.

In dieser Arbeit wurde der Ansatz gewählt, in der Reihe CeTAl_3 das Übergangsmetall T auszutauschen. Dies dient als Grundlage für zukünftige Druck- und Dotierungsexperimente.

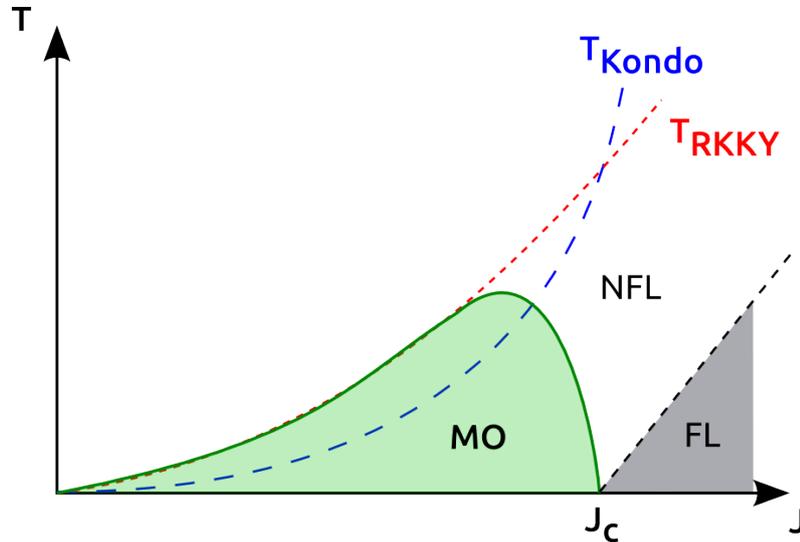


Abbildung 6.7: Doniach Diagramm. Die Energieskalen der RKKY-Wechselwirkung und des Kondo Effekts sind als T_{RKKY} und T_{Kondo} bezeichnet. Der grüne Bereich ist magnetisch geordnet (MO). Im grau hinterlegten Bereich kann Fermi-Flüssigkeitsverhalten (FL) beobachtet werden. In einem kelchförmigen Bereich über J_c existiert nicht-Fermilüssigkeitsverhalten (NFL).

6.1.4 Einfluss des Kristallfeldes

Bisher wurden die magnetischen Eigenschaften der Selten-Erd Verbindungen aufgrund des Kondo-Effekts und der RKKY-Wechselwirkung besprochen. Dabei wurde angenommen, dass die Selten-Erd Ionen sich wie freie Ionen ohne Berücksichtigung ihrer Umgebung verhalten. In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung mit ihrer Umgebung untersucht, die als Kristallfeld beschrieben werden kann. Dies kann signifikante Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften der Verbindung haben.

Wird ein Atom in ein Kristallgitter eingebaut, führt dies zur Reduzierung der Symmetrie im Vergleich zum freien Atom. Die Symmetrie wird dabei auf die Punktgruppe des Gitterplatzes, auf dem das Atom eingebaut wird, reduziert. Im Fall von CeTAl_3 ist das die Punktgruppe C_{4v} . Durch die Nachbarionen, die je nach Richtung unterschiedliche Ladung tragen und Abstände haben, wird ein inhomogenes elektrisches Feld um das Atom erzeugt. Dieses Feld wird Kristallfeld (CEF - **C**rystalline **E**lectric **F**ield) genannt. Das Lehrbuchbeispiel für Effekte dieses Kristallfeldes sind die 3d-Übergangselemente, da hier die für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen räumlich ganz außen liegen und damit sehr stark vom Kristallfeld beeinflusst werden.

In den seltenen Erden sind die 4f-Elektronen für den Magnetismus verantwortlich, diese liegen unter der 5s- und 5p-Schale verborgen. Daher ist hier der Effekt des Kristallfeldes schwächer. Im Gegensatz zu den 3d-Elementen kann das Kristallfeld hier häufig als Störung zur Spin-Bahn Wechselwirkung betrachtet werden. Trotzdem können Kristallfeldeffekte beobachtet werden. Abbildung 6.8 zeigt schematisch die Energieaufspaltung in einem Ce^{3+} -System mit Spin-Bahn Kopplung, Kristallfeldaufspaltung und Zeeman Aufspaltung. Zum einen deformiert das Kristallfeld die Ladungsdichte, zum anderen hebt es die Grundzustandsentartung auf. Im Experiment hat das Kristallfeld Einfluss auf die magnetische Anisotropie, die inelastischen Neutronenspektren, die spezifische Wärme, die Entropie, die thermische Ausdehnung und den elektrischen Widerstand.

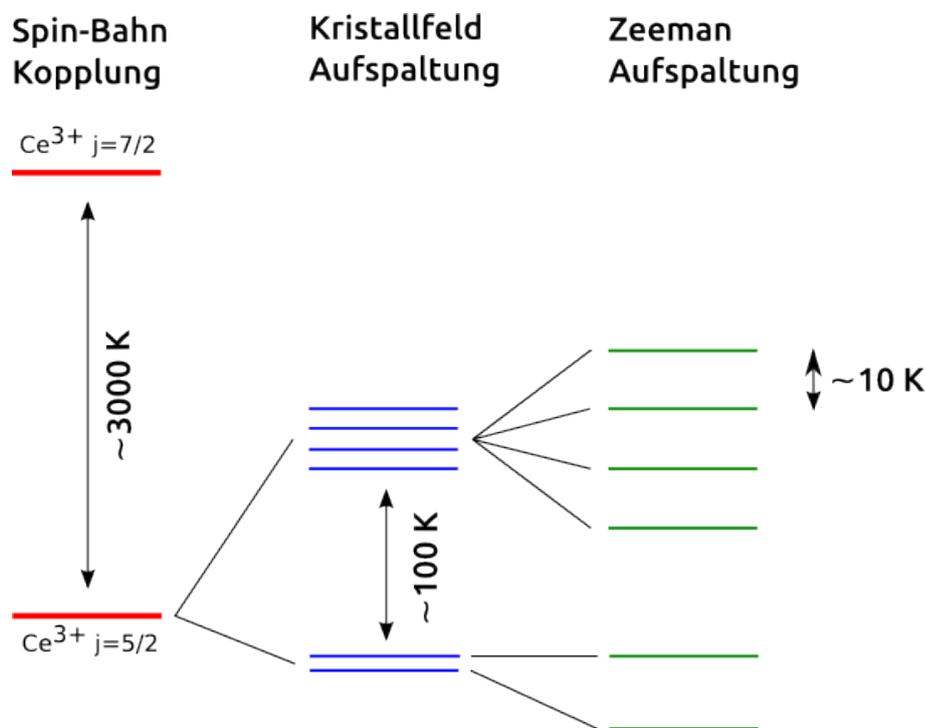


Abbildung 6.8: Schematische Energieaufspaltung für ein Ce^{3+} -System. Die Kristallfeldaufspaltung ist kleiner als die Spin-Bahn Aufspaltung. Abbildung nach E. Bauer [123]

Im Folgenden wird zunächst auf die Eigenschaften des freien Ce^{3+} Ions eingegangen. Später in diesem Abschnitt wird dann der Einfluss des Kristallfeldes im Gitter diskutiert und abschließend noch auf seinen Einfluss auf die Messgrößen eingegangen.

6.1.5 Eigenschaften des freien Ce^{3+} -Ions

Der vollständige Hamilton Operator für magnetische Systeme kann geschrieben werden als

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_{\text{so}} + \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \mathcal{H}_{\text{Ze}} \quad (6.4)$$

Die ersten drei Terme beschreiben das Verhalten des freien Ions ohne Kristallfelder. Diese Beiträge werden im Folgenden diskutiert. Die Diskussion des Einflusses des Kristallfeldes durch den Term \mathcal{H}_{CEF} folgt in Abschnitt 6.1.5.1.

In Gleichung 6.4 ist \mathcal{H}_0 der Hamilton Operator aller Elektronen im Potential des Atoms:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right) \quad (6.5)$$

Der erste Term ist die Summe der kinetischen Energien der Elektronen und der zweite Term die Summe der effektiven Potentiale. Der Zustand eines Elektrons wird durch die Quantenzahlen l , s , m_l und m_s beschrieben.

Die Elektron-Elektron Wechselwirkung wird durch den Term \mathcal{H}_1 in Formel 6.4 beschrieben:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Ze^2}{r_i} - V(r_i) \right) \quad (6.6)$$

Der erste Term behandelt die Coulomb Wechselwirkung der Elektronen. Im zweiten Term ist $\frac{Ze^2}{r_i}$ das elektrostatische Potential des Kerns und $V(r_i)$ das effektive Potential. Die Besetzung der Schalen mit Elektronen folgt dabei den empirischen Hund'schen Regeln. Die zweite Hund'sche Regel besagt, dass der Gesamtspin S der Elektronen maximiert werden soll, also alle Spins der Elektronen parallel stehen.

Die dritte Hund'sche Regel maximiert L für den Fall, dass es mehrere Konfigurationen mit maximalem S gibt.

Zusammen mit der Spin-Bahn Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i \quad (6.7)$$

ist der Zustand des Ions ohne Kristallfeld beschrieben. Wie oben schon beschrieben ist in 4f-Systemen die Spin-Bahn Wechselwirkung wesentlich stärker als das Kristallfeld. Die Quantenzahlen m_s und m_l sind daher keine guten Quantenzahlen mehr. Der Zustand des Ions kann nun durch die Quantenzahlen l , s , j , und m_j beschrieben werden. j wird durch die vierte Hund'sche Regel bestimmt. Diese besagt, dass die Drehimpulsquantenzahl j für weniger als halbgefüllte Schalen minimiert und für mehr als halbgefüllte Schalen maximiert wird.

6.1.5.1 Einfluss des Kristallfeldes

Bisher wurde der Grundzustand des freien Ions beschrieben. Im Folgenden wird ein Ion im elektrischen Feld der umgebenden Ionen des Kristallgitters betrachtet. Dieses Feld kann

die $(2j + 1)$ -fache Entartung ($2 \cdot 5/2 + 1 = 6$ für Ce^{3+}) des Grundzustands aufheben. Nach Kramer's Theorem 6.1.1 bleibt jedoch eine zweifache Entartung erhalten [124]:

Theorem 6.1.1 (Kramers's Theorem) *Ist der Hamilton-Operator zeitumkehrsymmetrisch, dann sind die Eigenzustände eines Systems mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen mindestens zweifach entartet.*

Das bedeutet, dass für Ionen mit einem halbzahligen Gesamtdrehmoment ($j=5/2$ bei Ce^{3+}) ein Dublett als Grundzustand bleibt. Solche Systeme werden **Kramers Ionen** genannt. Im Gegensatz dazu haben **nicht-Kramers Ionen** ein ganzzahliges Gesamtdrehmoment. Hier ist es möglich, jedoch nicht notwendig, dass die Entartung komplett aufgehoben wird.

Abbildung 6.8 zeigt das Energieschema für ein Ce^{3+} -Ion. Der Grundzustand unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Wechselwirkung allein ist sechsfach entartet, der $j = 7/2$ Zustand nach Pauli verboten. Unter Einfluss des Kristallfeldes wird die Entartung aufgehoben, der Grundzustand ist ein Kramer's Dublett. Dieses Dublett kann nur durch ein Magnetfeld, das die Zeitumkehrinvarianz des Hamilton Operators bricht, aufgehoben werden.

Im Hamilton Operator wird der Einfluss des Kristallfeldes im Term \mathcal{H}_{CEF} beschrieben. Unter der Annahme, dass die 4f-Wellenfunktionen nicht mit denen der Nachbarionen überlappen, kann dieser Kristallfeldanteil des Hamilton Operators in der Form

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m \quad (6.8)$$

geschrieben werden.

Dabei sind O_h^k die Stevens Operatoren, die tabelliert sind (siehe z.B. Bauer *et al.* [123]). B_h^k sind die Kristallfeldparameter oder Stevens Koeffizienten. Sind diese bekannt, kann die Eigenwertgleichung gelöst und die Kristallfelder bestimmt werden. Aus Symmetriegründen müssen je nach Punktgruppe des Atoms nicht alle Terme der Summe betrachtet werden. Für tetragonale Kristallsymmetrie reduziert sich so der Kristallfeldanteil \mathcal{H}_{CEF} des Hamilton Operators auf:

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 \quad (6.9)$$

Die erste Möglichkeit besteht darin die Stevens Koeffizienten aus dem sogenannten "Point Charge Modell" zu bestimmen. Dazu werden den umliegenden Atomen des magnetischen Ions Teilladungen zugewiesen, die nicht bekannt sind und damit geschätzt werden müssen. Eine *ab initio* Bestimmung der Kristallfelder ist mit dieser Methode also nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der Koeffizienten aus Volumengrößen. Der Faktor B_2^0 kann aus der richtungsabhängigen Suszeptibilität bestimmt werden wenn Einkristalle zur Verfügung stehen. B_2^0 ist für reine Metalle gegeben durch [123, 125]

$$B_2^0 = \frac{5k_B(\Theta_{\perp} - \Theta_{\parallel})}{6(J - 1/2)(J + 3/2)} \quad (6.10)$$

mit der paramagnetischen Curie-Temperatur $\Theta_{\perp, \parallel}$ senkrecht bzw. parallel zur c -Achse. Für die vorliegenden Verbindungen funktioniert diese Formel allerdings nicht, für z.B. CeAuAl_3 führt die Berechnung auf $B_2^0 = 25$ K. Eine zur Messung passende Aufspaltung ergibt sich aber für $B_2^0 = 13$ K und $B_4^0 = 0.45$ K. Die beste Möglichkeit bleibt die Kristallfelder direkt im Experiment zu messen. Dies kann mit inelastischer Neutronenstreuung oder in Röntgenabsorptionsexperimenten geschehen, ist aufwendig. Aus der hier untersuchten Verbindungsreihe wurden Röntgenabsorptionsexperimente an CeAuAl_3 und CeCuAl_3 von F. Stringari, Universität zu Köln, am Synchrotron SOLEIL durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abschnitt 7.6 gezeigt. Für alle weiteren Verbindungen wurde versucht, die Kristallfelder aus Volumengrößen zu bestimmen.

6.1.5.2 Bestimmung der Kristallfeldaufspaltung aus experimentellen Daten

Sind alle Vorfaktoren und Operatoren bekannt, kann daraus der Hamilton Operator bestimmt werden. Die Eigenwertgleichung $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ liefert die freie Energie des Systems. Um die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamilton Operators zu finden, muss dieser diagonalisiert werden.

Für die Lösung dieses Kristallfeldproblems gibt es verschiedene Computerprogramme. Eine sehr einfach zu bedienende Software ist AMOS (Atomic Magnetism of Solids) von Prof. Radwanski und Dr. Michalski vom Center for Solid State Physics in Krakau. In dieser Arbeit wurde mit der Version 0.9 des Programms gearbeitet [126]. Das Programm liefert die Energieeigenwerte, die den Kristallfeldern entsprechen, und die zugehörigen Eigenfunktionen. Desweiteren werden die daraus errechenbaren Messgrößen der spezifischen Wärme, der magnetischen Entropie und der magnetischen Suszeptibilität berechnet. Schließlich ist es möglich, die Zeeman Aufspaltung unter Einfluss eines externen magnetischen Feldes zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit wurde für die jeweilige Verbindung aus der spezifischen Wärme eine Aufspaltung angenommen und für diese die Messgrößen berechnet. Nach einem Vergleich mit den experimentellen Daten der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität wurde die angenommene Aufspaltung verändert. Durch mehrmalige Iteration wurde versucht, die errechneten mit den gemessenen Daten in Übereinstimmung zu bringen und so die Kristallfelder zu bestimmen.

6.1.5.3 Einfluss auf spezifische Wärme und Magnetisierung

Wie schon in der Einleitung beschrieben haben die Kristallfelder auch in 4f-Systemen signifikanten Einfluss auf die Messgrößen. Im Folgenden wird auf ausgewählte, in dieser Doktorarbeit verwendeten Größen eingegangen.

Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme eines Festkörpers nimmt ohne Phasenübergang normalerweise monoton mit steigender Temperatur zu. Für Systeme mit einer endlichen Anzahl an Energieniveaus entstehen jedoch durch das thermische Besetzen der Niveaus Maxima. In einem 2-Niveau System nennt man dieses Maximum auch Schottky Maximum. Es ist beim Übergang von einem Dublett zu einem anderen Dublett mit einer Entropie von $R \ln(2)$ verbunden. Bei weit genug voneinander getrennten Niveaus tritt das Maximum etwa in der Mitte der Zustände auf.

Entropie

Wie oben schon erwähnt, steigt die Entropie beim Übergang von einem Dublett zum nächst höherliegenden um $S = R \ln(2)$. Die Entropie ist dabei das Integral des elektronischen Teils der spezifischen Wärme:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_{el}(T)}{T} dT \quad (6.11)$$

Verallgemeinert gilt, dass die Entropie über einem Niveau bestimmt werden kann als $R \ln(N_0/N_g)$. Dabei sind N_0 die bereits besetzten Zustände und N_g die Entartung des Grundzustands.

Isotherme Magnetisierung

Das Kristallfeld kann dafür verantwortlich sein, dass das erwartete Moment des freien Ions erst bei sehr hohen Feldern erreicht wird. Desweiteren ist es für die Anisotropie zwischen den Kristallrichtungen verantwortlich. Ein externes Magnetfeld kann die Entartung von Multipletts, z.B. auch des Kramer's Dublett aufheben. Siehe auch Abbildung 6.8.

Magnetische Suszeptibilität

Die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität wird zum einen durch die verschiedenen Zustände für verschiedene Kristallrichtungen beeinflusst. Dies führt zu einer starken Anisotropie zwischen den gemessenen Kristallrichtungen. Zum anderen wird die Suszeptibilität durch die temperaturabhängige Besetzung der Niveaus beeinflusst.

Für hohe Temperaturen sollte die gemittelte Suszeptibilität $\chi_{tot} = 1/3\chi_{\parallel} + 2/3\chi_{\perp}$, die der eines Polykristalls entspricht, das Moment des freien magnetischen Ions zeigen. Die Suszeptibilität kann bei hohen Temperaturen als

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}(T + \Theta_{\alpha}) \quad (6.12)$$

geschrieben werden. C ist dabei die Curie-Konstante und Θ_{α} die paramagnetische Curie Temperatur in der Richtung α .

6.2 Stand der Forschung und Auswahl der Systeme

Die Suche nach neuen, interessanten Materialsystemen im Bereich der stark korrelierten Elektronensysteme ist einer der zentralen Punkte dieser Arbeit. Insbesondere von

Interesse sind dabei nicht-zentrosymmetrische Supraleiter. Mit CePt_3Si [5], CeIrSi_3 [29], CeRhSi_3 [30] und CeCoGe_3 [28] und bei den 5d - Systemen UIr [32] gibt es dafür bereits Beispiele. Experimentell bereiten diese durch ihre Probenabhängigkeit (CePt_3Si) oder weil sie nur unter Druck supraleitend werden (CePt_3Si , CeIrSi_3 , CeRhSi_3 und CeCoGe_3) jedoch Schwierigkeiten. Dadurch ist die Interpretation der Messergebnisse schwierig oder die möglichen Experimente durch die Verwendung von Druckzellen stark einschränkt.

Ganz allgemein ist die Entdeckung neuer Phasen oftmals verbunden mit der Synthetisierung neuer Materialien. Beispiele sind die Entdeckung der unkonventionellen Supraleitung in CeCu_2Si_2 [97], des Skyrmionengitters in MnSi [58] oder der konventionellen Hochtemperatursupraleitung in MgB_2 [127].

Es stellt sich die Frage, wie es möglich ist, aus der großen Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten von Elementen wenige lohnende auszuwählen. Berechnungen aus theoretischen Modellen helfen dabei meist nicht weiter, da Effekte korrelierter Elektronen in vielen Modellen gar nicht berücksichtigt werden oder nachträglich an experimentelle Ergebnisse angepasst werden.

In einem ersten Schritt ist es hilfreich durch Berücksichtigung von Aspekten der Machbarkeit die Anzahl der Möglichkeiten einzugrenzen. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, radioaktive Elemente zu verwenden, was Verbindungen mit Uran ausschließt. Bei dem hier verwendeten tiegelfreien Zonenschmelzverfahren können keine Flüssigkeiten oder Gase verwendet werden. Desweiteren ist es günstig, Elemente zu verwenden die einen ähnlichen Dampfdruck aufweisen, da ansonsten das Einstellen der Stöchiometrie schwierig ist. Im speziellen Fall dieser Arbeit ist der Spiegelofen auf intermetallische Systeme ausgelegt, daher werden auch alle Oxide ausgeschlossen, um eine Verunreinigung des Ofens zu vermeiden. Desweiteren können Verbindungen mit Schmelzpunkten $> 2000^\circ$ aufgrund der begrenzten Heizleistung des Spiegelofens nicht verarbeitet werden.

Im Bereich der Schwer-Fermionen Physik sind 4f- und 5d-Elemente sehr interessant, da hier die Elektronen, die den Magnetismus verursachen, nicht in der Valenzschale liegen und damit nicht an Bindungen teilnehmen. Dies macht es möglich, ihre Eigenschaften sehr genau zu beobachten. Insbesondere Cer mit der Konfiguration $4f^1$ bietet hier ideale Voraussetzungen.

Ziel dieser Arbeit ist es, Beispiele für nicht-zentrosymmetrische Supraleitung zu finden. Dies schließt zunächst einmal die Inversionssymmetrie der Raumgruppe aus. Desweiteren sind eine niedrige Ordnungstemperatur und niedrige Kondotemperaturen interessant. Eine einfache Symmetrie des Kristallgitters macht die Interpretation der Messergebnisse leichter.

Die Suche wurde mit einer Datenbankrecherche im Katalog ICSD (**I**norganic **C**ystal **S**tructure **D**atabase [128]) des FIZ Karlsruhe begonnen. Diese Datenbank kann bequem mit dem Programm FindIt durchsucht werden. Gesucht wurde nach maximal ternären Systemen ohne Inversionssymmetrie auf Cer und Praseodym Basis. Aus den Resultaten

wurde eine Liste zusammengestellt und nach bereits publizierten Materialeigenschaften gesucht. Innerhalb dieser Liste erfüllt die Reihe CeTAl_3 mit $T = \text{Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ alle Voraussetzungen. Im Folgenden wird auf die aus der Literatur bekannten Eigenschaften der einzelnen Verbindungen eingegangen.

Zur Verbindung CeNiAl_3 ist bisher noch nichts bekannt. In dieser Doktorarbeit wurde deshalb zunächst eine polykristalline Probe hergestellt, um die Kristallstruktur zu bestimmen. Desweiteren wurde an ihr spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität gemessen, um eine mögliche magnetische Ordnung zu finden. Bekannt ist die Verbindung CeNiGa_3 , die in der tetragonalen ThCr_2Si_2 Struktur ($I4/mmm$) mit leichter orthorombischer Verzerrung kristallisiert und bei $T_N = 2 \text{ K}$ antiferromagnetisch ordnet [129, 130], sowie das ebenfalls orthorombische CeNiGe_3 mit $T_N = 5.5 \text{ K}$ [131, 132], das unter Druck supraleitend wird [133].

CePtAl_3 wurde in den Dissertationen von Görlach [134] und Schank [135] untersucht. Die Proben zeigen keine magnetische Ordnung bis zur tiefsten gemessenen Temperatur, jedoch einen Spin-Glas Übergang bei $T = 0.8 \text{ K}$. Dieser könnte allerdings mit Verunreinigungen in der Probe zusammenhängen, da diese in einem Lichtbogenofen hergestellt wurden. Schank *et al.* [135] berichten auch kurz über die Herstellung von CePdAl_3 . Sie finden antiferromagnetische Ordnung unterhalb von $T_N = 6 \text{ K}$ und einen Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme von $\gamma_0 = 200 \text{ mJ/mol K}^2$.

Das in der Literatur am besten beschriebene System aus dieser Klasse ist CeCuAl_3 . Polykristalline Proben wurden bereits 1987 von E. Bauer erfolgreich synthetisiert [136]. Dabei wurde eine antiferromagnetische Ordnungstemperatur von $T = 2.8 \text{ K}$ gefunden. Das obere Kristallfeld wurde zu $T = 150 \text{ K}$ und die Kondo Temperatur von $T_K = 8 \text{ K}$ bestimmt.

Weitere Arbeiten über CeCuAl_3 von Mentink [137], Lee [138] und Kontani [139] beschäftigen sich mit der Kristallfeldaufspaltung, den Austauschwechselwirkungen und schweren Fermionen. Die tetragonale, nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur $I4mm$ wurde von Moze *et al.* mittels hochaufgelöster Neutronenstreuung bestimmt [140].

Eine Serie von Publikationen von Nishioka und Kawamura [141–143] untersuchen CeCuAl_3 unter Druck. Die Ordnungstemperatur steigt zunächst bis $p = 60 \text{ kbar}$ an und verschwindet dann quasi abrupt zu 80 kbar . Es wird ein QKP zwischen 60 und 80 kbar vermutet, jedoch fehlen Messungen für $T < 2 \text{ K}$. Andere Publikationen untersuchen die magnetischen Eigenschaften im reinen System (spezifische Wärme, [144], ^{27}Al -NQR [145]) oder in Legierungsreihen ($\text{CeCu}_x\text{Al}_{4-x}$ [146], $\text{CeCu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{Al}_3$ [147]).

In einer kürzlich erschienen Arbeit von Adroja *et al.* [148] werden die magnetischen Anregungen von CeCuAl_3 mittels inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Eine der gemessenen Anregungen kann nicht durch Kristallfeldaufspaltung erklärt werden und wird einem quasigebundenen Vibronenzustand zugeschrieben.

Wenig bekannt ist zu CeAgAl_3 . In der einzigen Publikation von Muranaka *et al.* [149] wird

ferromagnetisches Verhalten mit einer Ordnungstemperatur von $T_c = 3.0$ K gefunden. Desweiteren zeigen die Einkristalle ein starke magnetische Anisotropie mit gesättigten Momenten von 1.07 bzw. $0.75 \mu_B$ für die *ab*-Ebene bzw. *c*-Achse. Diese Werte sind signifikant kleiner als das Moment des freien Ce^{3+} -Ions. Die Kristallstruktur ist bisher noch nicht bekannt.

CeAuAl_3 kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Struktur $I4mm$ und ordnet antiferromagnetisch bei $T = 1.32$ K [150, 151]. Vonlanthen *et al.* beschreiben die antiferromagnetische Ordnung als Spirale in *c*-Richtung [152]. Die umfassendste Studie wurde von Paschen *et al.* an polykristallinen Proben durchgeführt [151]. Neben der Ordnungstemperatur wird hier die Kondo Temperatur zu $T_K = 4.5$ K bestimmt, der Sommerfeldkoeffizient beträgt $\gamma = 227$ mJ/molK². Unterhalb $T = 1$ K zeigt CeAuAl_3 in Widerstandsmessungen Fermi-Flüssigkeitsverhalten mit einem stark erhöhten Vorfaktor $A = 5.0 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$, was zusammen mit dem hohen Wert für γ auf die Nähe zu einem QKP hindeutet, der durch hydrostatischen Druck erreicht werden könnte.

Material	Autor	Jahr	Stichwort	Referenz
CeCuAl ₃	E. Bauer	1987	Kondo-Physik	[136]
CeCuAl ₃	S.A.M Mentink	1993	Magnetismus, Kristallfelder	[137]
CeCu _{1-x} Al _{3+x}	W. H. Lee	1994	Austauschwechselwirkung	[138]
CeCuAl ₃	M. Kontani	1994	Kristallfelder, Schwere Fermionen	[139]
CeCuAl ₃	O. Moze	1996	Kristallstruktur	[140]
CeCuAl ₃	T. Nishioka	2007	Magnetisierung unter Druck	[141]
CeCuAl ₃	Y. Kawamura	2009	Eigenschaften unter Druck	[142]
CeCu _x Al _{4-x}	K. Oe	2009	Magnetische Eigenschaften	[146]
CeCuAl ₃	M. Matsumura	2009	²⁷ Al-NQR	[145]
CeCuAl ₃	Y. Kawamura	2010	Widerstand unter Druck	[143]
CeCuAl ₃	D.T. Androja	2012	Vibronen	[148]
CeCu _x Ag _{1-x} Al ₃	D. Werner	1999	Transport, thermodyn. Eigenschaften	[147]
CeAuAl ₃	F. Hulliger	1995	Allgemeines, Kristallstruktur	[150]
CeAuAl ₃	S. Paschen	1998	Transport und thermodyn Eigenschaften	[151]
CeAuAl ₃	H. Sugawara	1999	Magnetische und Transporteigenschaften	[153]
CeAuAl ₃	P. Vonlanthen	1999	²⁷ NQR	[152]
CeAuAl ₃	Y. Aoki	2000	Anregungen	[154]
CeAuAl ₃	Y. Aoki	2000	thermische Leitfähigkeit	[155]
CeAgAl ₃	T. Muranaka	2007	thermodyn. Eigenschaften	[149]
CePtAl ₃	T. Görlach	2006	thermodyn. Eigenschaften	[134]
Ce(Au,Pt,Pd)Al ₃	C. Schank	1994	Magnetische Eigenschaften	[135]

Tabelle 6.1: Literatur zu CeTAl₃-Verbindungen mit Autor, Jahr, Gegenstand des Aufsatzes und Referenz.

Kapitel 7

Experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalle der Verbindungsreihe $CeTAl_3$ mit $T = Pd, Pt, Cu, Ag$ und Au im optischen Zonenschmelzverfahren hergestellt. Zusätzlich wurde versucht einen Polykristall von $CeNiAl_3$ herzustellen, um die Kristallstruktur der Verbindung zu bestimmen. Die Auswahl der Systeme wurde in Abschnitt 6.2 erläutert, das Kristallzüchtungsverfahren wurde im Abschnitt 2.1 beschrieben.

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse beginnend mit der Bestimmung der Kristallstruktur durch Pulverdiffraktionsexperimente im Abschnitt 7.1 dargestellt. Die Ergebnisse der Messungen von Volumengrößen sind in den Abschnitten 7.2 zur spezifischen Wärme, Abschnitt 7.3 zur Magnetisierung und Suszeptibilität und Abschnitt 7.4 zum elektrischen Widerstand zusammengefasst. Eine Auflistung aller dabei verwendeten Proben ist in Tabelle 7.2 zu finden. Auf die Lage und den Einfluss der Kristallfelder wird in Abschnitt 7.6 eingegangen. Die aus den Volumeneigenschaften gewonnenen Parameter sind schließlich in einem zusammenfassenden Abschnitt 7.5 übersichtlich in tabellarischer Form aufbereitet. Abschließend folgt eine Diskussion der Messergebnisse in Kapitel 8.

7.1 Pulverdiffraktion

7.1.1 Der tetragonale $BaAl_4$ Strukturtyp

In der bisher zu den $CeTAl_3$ Verbindungen publizierten Literatur sind teils widersprüchliche Angaben zur Kristallstruktur enthalten, für einige Verbindungen war die Kristallstruktur zu Beginn dieser Arbeit unbekannt. Dies macht die Strukturaufklärung elementar wichtig. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Pulverdiffraktionsexperimente für alle in dieser Doktorarbeit hergestellten $CeTAl_3$ Verbindungen mit $T = Pt, Pd, Cu, Ag, Au$ und für $CeNi_2Al_5$ gezeigt. Die Diffraktogramme wurden wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben aufgenommen.

Abbildung 7.1 zeigt die Kristallstruktur des $BaAl_4$ -Typs ($I4/mmm$) und daraus abgeleitete Strukturen im Vergleich. Die Grundstruktur $BaAl_4$ in 7.1 (a) ist tetragonal innenzentriert mit Cer-Atomen an den acht Ecken der Struktur und einem Cer-Atom im Zentrum. Die Aluminium Atome liegen in sechs Ebenen dazwischen wie in der Abbildung zu sehen.

Probe	Material	Orientierung	Gewicht
OFZ60-3-1-a	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	37.21 mg
OFZ60-3-2-a	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	36.36 mg
OFZ60-3-2	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	434.05 mg
OFZ60-3-2	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	434.05 mg
OFZ88-2b-1-a	CeCuAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	30.00 mg
OFZ88-2b-2-a	CeCuAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	21.40 mg
OFZ89-Mag	CeAgAl ₃	$\vec{B} \parallel ab$	63.63 mg
OFZ89-Mag	CeAgAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	63.63 mg
OFZ106-3-1-a	CePtAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	45.30 mg
OFZ106-3-2-a	CePtAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	45.40 mg
OFZ115	CePdAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	68.28 mg

Tabelle 7.1: Übersicht aller Magnetisierungsproben. OFZ60-Mag wurde für Messungen mit dem VCM in beiden Richtungen verwendet. Für CeAgAl₃ wurde ein 2×2 mm Würfel verwendet, der in verschiedenen Orientierungen gemessen wurde.

Von der BaAl₄ Struktur können mehrere ternäre Strukturen abgeleitet werden, die sich durch die Anordnung der T und X Elemente unterscheiden.

So besitzt die in Abb. 7.1 (b) dargestellte ThCr₂Si₂ Struktur (I4/mmm) dieselben Symmetrien wie die Grundstruktur und ist bekannt durch Schwer-Fermionen Supraleiter wie CeCu₂Si₂ [156], CeCu₂Ge₂ [157], CePd₂Si₂ [158], CeRh₂Si₂ [159] und URu₂Si₂ [160]. Die Kristallstruktur ist tetragonal innen-zentriert mit einer vierzähligen Drehachse zu jeder Spiegelebene und damit inversionssymmetrisch.

Weit weniger erforscht ist die CeBe₂Ge₂ Struktur, die in Abb. 7.1 (d) gezeigt ist. Diese wird von Legierungen der Reihe RPt₂X₂ angenommen [161]. Im Vergleich zur ThCr₂Si₂ Struktur fehlt hier die Spiegelsymmetrie senkrecht zur c-Achse. Wenn auch nicht auf den ersten Blick sichtbar, so besitzt auch diese Struktur ein Inversionszentrum.

Von einigen Mitgliedern der CeTX₃ Familie wurde die Kristallstruktur BaNiSn₃ berichtet, insbesondere zeigen einige oben genannte Supraleitung [162–164]. Desweiteren wurde diese Struktur auch in CeTAl₃ Verbindungen gefunden, wenngleich die Ergebnisse manchmal umstritten sind.

Die BaNiSn₃ (I4mm) Struktur (Abb. 7.1 (c)) ist der einzige Vertreter der BaAl₄ Typen ohne Inversionssymmetrie. Sie besitzt zwei verschiedene X-Plätze, und kann auch entlang der c-Achse des Tetraeders als Schichtstruktur R-T-X(1)-X(2)-R-T-X(1)-X(2)-R gesehen werden. Dabei bezeichnet R das Seltene-Erd Element (hier Ce), T das Übergangsmetall

Probe	Verbindung	Orientierung	Messung	Temperaturbereich
OFZ88-2b-1-c	CeCuAl ₃	$\vec{B} \parallel c \quad \vec{J} \parallel a$	ϱ_{xx}	250 mK – 300 K
OFZ88-2b-2-c	CeCuAl ₃	$\vec{B} \parallel a \quad \vec{J} \parallel c$	ϱ_{xx}	250 mK – 300 K
OFZ88-2b-1-a	CeCuAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	M	3 K – 300 K
OFZ88-2b-2-a	CeCuAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	M	3 K – 300 K
OFZ88-HC	CeCuAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	HC	1.8 K – 300 K
OFZ89-HC	CeAgAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	HC	1.8 K – 300 K
		$\vec{B} \parallel a$	M, χ	1.8 K – 300 K
		$\vec{B} \parallel c$	M, χ	1.8 K – 300 K
OFZ89-ab	CeAgAl ₃	$\vec{B} \parallel ab \quad \vec{J} \parallel c$	$\varrho_{xx}(B), \varrho_{xy}(B)$	100mK – 1.5K
	CeAgAl ₃	$\vec{B} \parallel ab$	ϱ	200 mK – 300 K
OFZ89-c1	CeAgAl ₃	$\vec{B} \parallel c \quad \vec{J} \parallel ab$	ϱ	200 mK – 300 K
OFZ89-c2	CeAgAl ₃	$\vec{B} \parallel c \quad \vec{J} \parallel ab$	ϱ	200 mK – 300 K
OFZ60-3-1-a	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	M, χ	1.8 – 300 K
OFZ60-3-2-a	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	M, χ	1.8 – 300 K
OFZ60-3-1-b	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	HC	1.8 – 300 K
OFZ60-3-2	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	M	66 mK – 1.8 K
OFZ60-3-1-c	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel c \quad \vec{J} \parallel a$	ϱ_{xx}	200 mK – 300 K
OFZ60-3-2-c	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel a \quad \vec{J} \parallel c$	ϱ_{xx}	200 mK – 300 K
OFZ60-3-1-e	CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel a \quad \vec{J} \parallel a$	ϱ_{xx}	75 mK – 300 K
OFZ106-3-1-a	CePtAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	M, χ	1.8 – 300 K
OFZ106-3-2-a	CePtAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	M, χ	1.8 – 300 K
OFZ106-3-1-b	CePtAl ₃	$\vec{B} \parallel a, c$	HC	1.8 – 300 K
OFZ106-3-1-c	CePtAl ₃	$\vec{B} \parallel a \quad \vec{J} \parallel c$	ϱ	200 mK – 300 K
OFZ106-3-2-c	CePtAl ₃	$\vec{B} \parallel c \quad \vec{J} \parallel a$	ϱ	200 mK – 300 K
OFZ115-3-1	CePdAl ₃	$\vec{B} \parallel a, c$	HC, M, χ	1.8 – 300 K
OFZ115-3-1-c	CePdAl ₃	$\vec{B} \parallel a \quad \vec{J} \parallel a$	ϱ	200 mK – 300 K
OFZ115-3-1-e	CePdAl ₃	$\vec{B} \parallel a \quad \vec{J} \parallel c$	ϱ	200 mK – 300 K
	CeNi ₂ Al ₅	Polykristall	HC	1.8 – 300 K

Tabelle 7.2: Übersicht über die in dieser Studie untersuchten Proben mit Verbindung, Orientierung, Messgröße und Temperaturbereich. M steht für Magnetisierung, χ für Suszeptibilität und HC für Wärmekapazität.

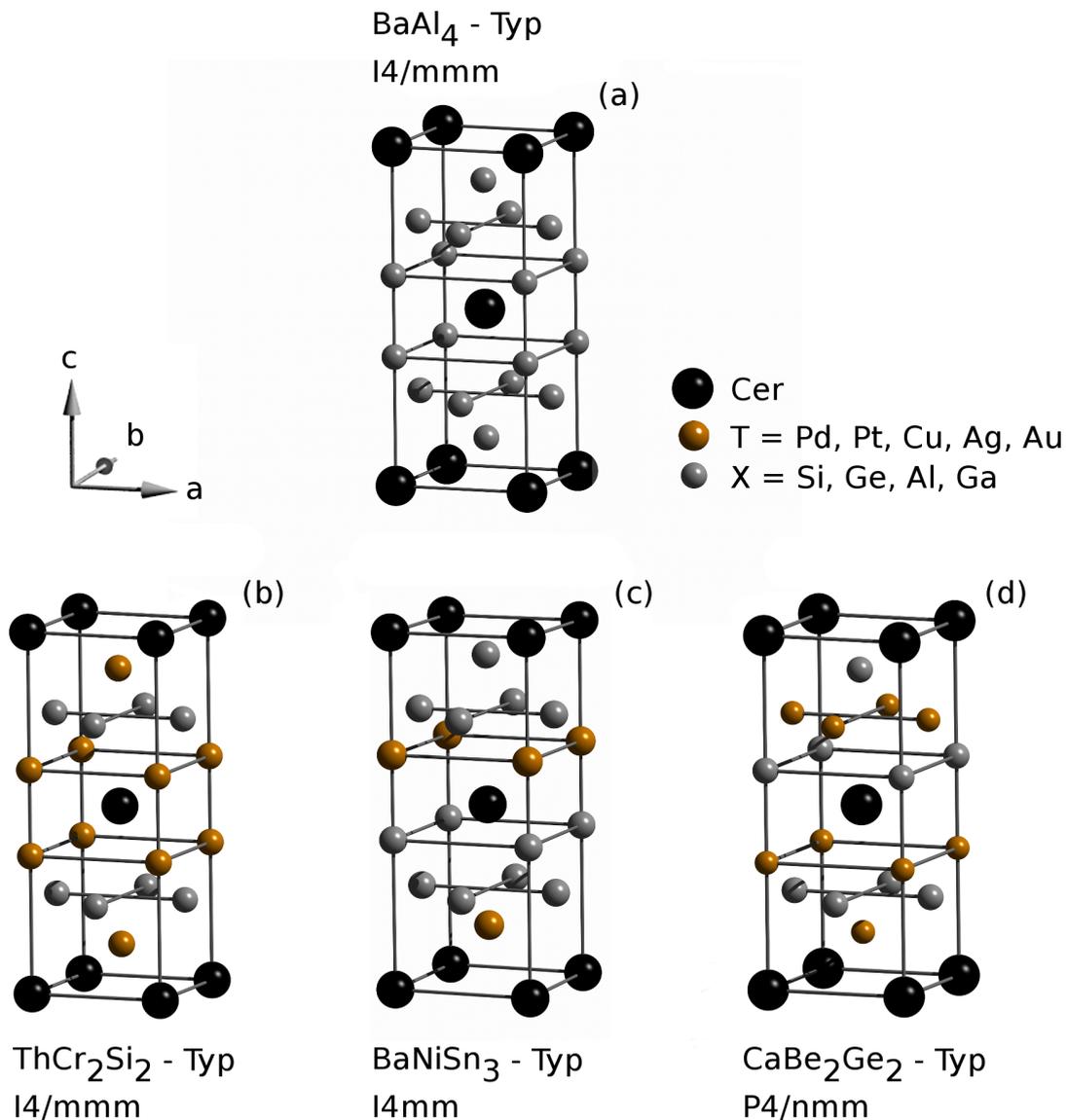


Abbildung 7.1: BaAl₄ und daraus abgeleitete Kristallstrukturen auf einen Blick. Nur die BaNiSn₃ Struktur besitzt keine Inversionssymmetrie. Bild nach [165].

(hier Cu, Ag, Au, Pt, Pd) und X ein Element aus Si, Ge, Ga, Al (hier Al). Die fehlende Inversionssymmetrie rührt vom Fehlen einer Spiegelebene senkrecht zur c-Achse her. Die Punktgruppe des Cer ist C_{4v} .

7.1.1.1 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse der Pulver- und Einkristalldiffraktion gezeigt. Für die Daten danke ich Herrn Anatoliy Shenyschin, Forschungsreaktor München II. Die Daten wurden wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben aufgenommen. An CeTAl₃ mit T = Cu,

Prototyp	Struktur	Schönflies	Raumgruppe	Inversionssymmetrie
BaAl ₄	I4/mmm	D _{4h} ¹⁷	139	Ja
ThCr ₂ Si ₂	I4/mmm	D _{4h} ¹⁷	139	Ja
CaBe ₂ Ge ₂	P4/nmm	D _{4h} ⁷	129	Ja
BaNiSn ₃	I4mm	C _{4v} ⁹	107	Nein

Tabelle 7.3: Kristallstrukturen in verschiedenen Notationen. C_{4v}⁹ steht für die 9te Raumgruppe der Punktgruppe C_{4v} ist. C steht für AB₂ Verbindungen, 4 steht für eine 4-zählige Rotationssymmetrie und h für eine vertikale Symmetrie. Nur BaNiSn₃ besitzt keine Inversionssymmetrie.

Ag, Pd und Au wurde Pulverdiffraktion durchgeführt, an CeNi₂Al₅ und CePtAl₃ Einkristalldiffraktion. Für diese beiden Verbindungen ist in 7.4 ein aus den Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm gezeigt.

(a) CeNiAl₃:

Der Versuch, einen Polykristall CeNiAl₃ zur Bestimmung der Kristallstruktur herzustellen, schlug fehl. Bei korrekter Einwaage wurden aus dem von Herrn Georg Benka im Rahmen seiner Masterarbeit im TGS hergestellten Kristall an mehreren Stellen kleine Einkristallite herauspräpariert, die anschließend mittels Einkristall Röntgendiffraktion untersucht wurden. Abbildung 7.4 (a) zeigt das aus der Einkristalldiffraktion berechnete Pulverdiffraktogramm. Die Kristallite weisen die orthorhombische Struktur Immm auf und sind von der Zusammensetzung CeNi₂Al₅. Die Strukturparameter sind $a = 4.00700 \text{ \AA}$, $b = 7.04000 \text{ \AA}$ und $c = 9.63300 \text{ \AA}$. Das führt zu einem Volumen der Einheitszelle von $V = 271.740 \text{ \AA}^3$. Die orthorhombische Kristallstruktur ist in Abbildung 7.2 gezeigt.

(b) CeCuAl₃:

In Abbildung 7.4 (b) ist das Pulverdiffraktogramm von CeCuAl₃ gezeigt. In der Literatur gibt es verschiedene Angaben zur Kristallstruktur von CeCuAl₃. Die erste Bestimmung der Struktur stammt von Zarechnyuk *et al.* ([166,167]). Dabei wurde die Kristallstruktur BaAl₄ festgestellt und von Kontani [139] und Mentink *et al.* [137] bestätigt. Allerdings deuten neuere Arbeiten darauf hin, dass die BaAl₄ Struktur von CeCu₄Al₈ angenommen wird [146]. Moze *et al.* [140] haben die Kristallstruktur von CeCuAl₃ mittels hoch aufgelöster Neutronenstreuung untersucht und finden eine bessere Übereinstimmung ihrer Daten mit der BaNiSn₃ Struktur als mit der ThCr₂Si₂ Struktur. Zum selben Ergebnis kommen Kawamura *et al.* [142].

In dieser Arbeit wird die beste Übereinstimmung für die Struktur I4mm (BaNiSn₃) gefunden. Die Gitterparameter betragen $a = 4.27356(6) \text{ \AA}$ und $c = 10.82178(18) \text{ \AA}$, das Einheitszellenvolumen ist mit $V = 197.641(5) \text{ \AA}^3$ das kleinste in CeTAl₃ Verbindungen gemessene, was insbesondere an der kurzen a-Achse liegt. Ein Maximum im Diffraktogramm, das keiner Fremdphase zugeordnet werden konnte, ist mit einem Fragezeichen markiert.

(c) CePdAl₃:

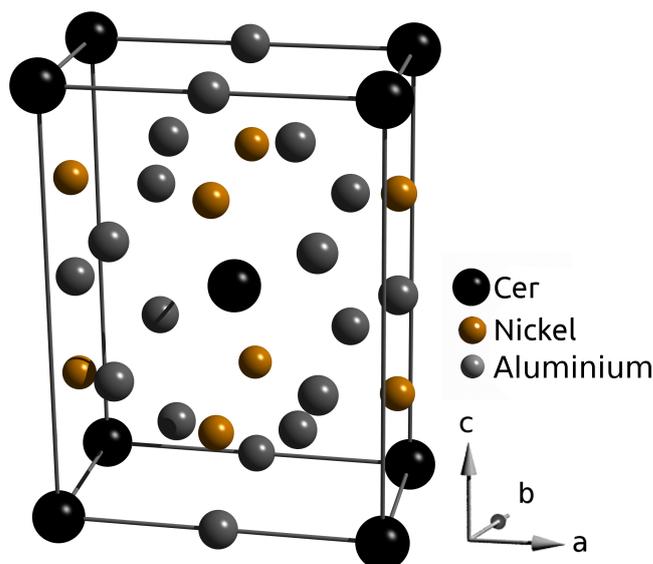


Abbildung 7.2: CeNi_2Al_5 kristallisiert in der orthorhombischen Struktur Immm mit den Parametern $a = 4.00700 \text{ \AA}$, $b = 7.04000 \text{ \AA}$ und $c = 9.63300 \text{ \AA}$.

Ebenfalls in der Struktur I4mm kristallisiert die Verbindung CePdAl_3 , deren Diffraktogramm in Abb. 7.4 (c) gezeigt ist. Die kurze Tetraederachse ist mit $a = 4.34348(5) \text{ \AA}$ länger als in CeCuAl_3 , die lange Achse ist mit $c = 10.59360(19) \text{ \AA}$ die kürzeste unter den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CeTAl_3 Verbindungen. Damit ergibt sich ein Volumen von $V = 199.857(5) \text{ \AA}^3$. Es wurde in der Probe ein Anteil von 5 % einer hexagonalen Phase gefunden, die nicht bekannt ist. Zusätzlich zeigt CePdAl_3 eine Modulation der Struktur in a -Richtung, bei der die Ce Atome in der a -Richtung leicht verschoben sind. Die Periode der Modulation umfasst drei Gitterkonstanten, nach denen sich die Überstruktur periodisch wiederholt.

(d) CeAgAl_3 :

Das Diffraktogramm von CeAgAl_3 in Abbildung 7.4 (d) mit einer Probe aus dem einkristallinen Bereich des gezüchteten Stabs zeigt die orthorhombische Struktur Cmcm (Raumgruppe 63) mit den Parametern $a = 6.2101 \text{ \AA}$, $b = 6.1186 \text{ \AA}$ und $c = 10.8691 \text{ \AA}$. Das Einheitszellenvolumen beträgt $V = 412.995 \text{ \AA}^3$, beinhaltet jedoch doppelt so viele Atome wie eine Einheitszelle der anderen CeTAl_3 Verbindungen. Deshalb wird im Weiteren und in Tabelle 7.4 die auf zwei Formeleinheiten normierte Einheitszellengröße von $V_{Z=2} = 206.50 \text{ \AA}^3$ angegeben, um einen Vergleich der verschiedenen Verbindungen zu ermöglichen.

Die Kristallstruktur der orthorhombischen Einheitszelle ist in Abbildung 7.3 (a) mit einem grauen Rahmen gezeigt. Die Struktur kann aber auch als tetragonal mit leichter orthorhombischer Verzerrung gesehen werden. Die tetragonale Struktur ist mit dem roten Rahmen gezeigt und in Abb. 7.3 (b) isoliert dargestellt. Die Struktur gleicht der tetragonalen I4mm Struktur mit orthorhombischer Verzerrung, zusätzlich sind auf den jeweils

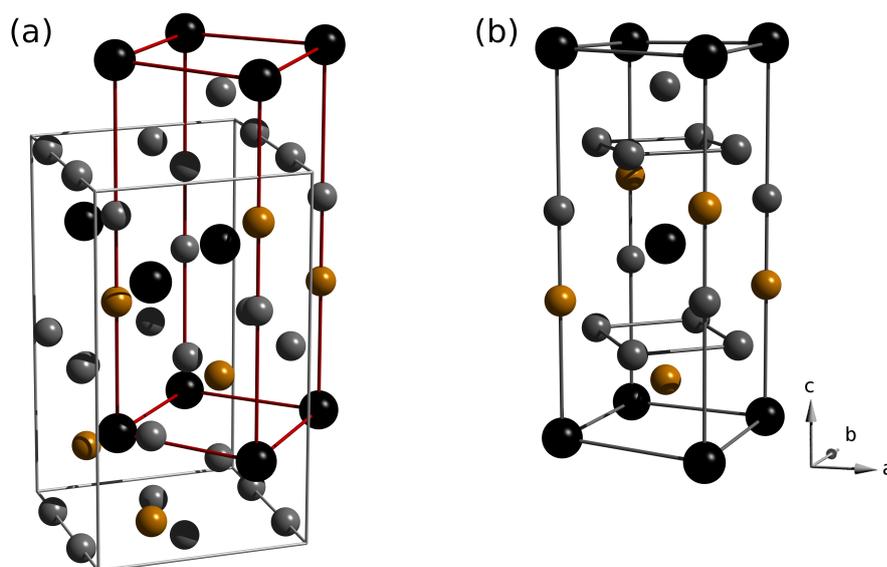


Abbildung 7.3: (a) CeAgAl_3 kristallisiert in der orthorhombischen Struktur $Cmcm$ (Raumgruppe 63) mit den Parametern $a = 6.2101(1) \text{ \AA}$, $b = 6.1186(1) \text{ \AA}$ und $c = 10.869(2) \text{ \AA}$. (b) Diese Struktur kann auch als quasi-tetragonale Struktur mit leichter orthorhombischer Verzerrung betrachtet werden.

zwei auf den langen Tetraederachsen sitzende T bzw. X Elemente vertauscht. Anzumerken ist dass die vier Atome der “Grundfläche” bzw. der “Deckfläche” des Tetraeders nicht in einer Ebene liegen, sondern eine leichte Verzerrung aufweisen.

(e) CePtAl_3 :

An CePtAl_3 wurde statt Pulverdiffraktion Einkristall Röntgendiffraktion zur Bestimmung der Kristallstruktur durchgeführt, sodass hier ein aus den Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm in Abb. 7.4 (e) gezeigt wird. CePtAl_3 kristallisiert in der $I4mm$ Struktur, mit den Einheitszellenparametern $a = 4.32390 \text{ \AA}$ und $c = 10.6670 \text{ \AA}$. Damit ist die Einheitszelle minimal schmaler, dafür aber höher als in CePdAl_3 . Das Volumen ist mit $V = 199.43149 \text{ \AA}^3$ sehr ähnlich zu CePdAl_3 .

(f) CeAuAl_3 :

In Abbildung 7.4 (f) ist das Pulverdiffraktogramm von CeAuAl_3 gezeigt. Die von Hullinger *et al.* und Paschen *et al.* gefundene Struktur $I4mm$ konnte bestätigt werden [150, 151]. Auch die Gitterparameter stimmen mit $a = 4.33148(2) \text{ \AA}$ und $c = 10.83387 \text{ \AA}$ sehr gut mit den Literaturwerten überein. Daraus ergibt sich ein großes Einheitszellenvolumen von $V = 203.2624(18) \text{ \AA}^3$. Die Probe zeigt eine Fremdphase von 0.91(5) Gew.-%, die CeAl_2 zugeordnet werden konnte. Zwischen $\Theta = 20 - 30^\circ$ existiert ein mit einem Fragezeichen markiertes Maximum, dessen Herkunft nicht geklärt werden konnte.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die gesuchte 1-1-3 Verbindung CeNiAl_3 zumindest im hergestellten Polykristall nicht existiert. Es bildet sich stattdessen die Verbindung

Verbindung	Struktur	Typ	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V_{Z=2}(\text{Å}^3)$
CeNi ₂ Al ₅	Immm	orthorhomb.	4.00700	7.04000	9.63300	271.740
CePdAl ₃	I4mm	tetragonal	4.34348		10.5936	199.857
CePtAl ₃	I4mm	tetragonal	4.32390		10.6670	199.431
CeCuAl ₃	I4mm	tetragonal	4.27356		10.82178	197.641
CeAgAl ₃	Cmcm	orthorhomb.	6.2101	6.1186	10.8691	206.50
CeAuAl ₃	I4mm	tetragonal	4.33148		10.83387	203.262

Tabelle 7.4: Kristallstruktur und wichtige Gitterparameter aller im Rahmen dieser Doktorarbeit hergestellten Verbindungen.

CeNi₂Al₅, die in der orthorhombischen Struktur Immm kristallisiert. Die CeTAl₃ Verbindungen mit T = Pt, Pd, Cu und Au kristallisieren alle in der tetragonalen, nicht zentrosymmetrischen Struktur I4mm. CePdAl₃ besitzt zusätzlich eine Modulation in a-Richtung mit dreifacher Periode. Die eigentlich orthorhombische Struktur von CeAgAl₃ kann auch als tetragonale Struktur mit kleiner orthorhombischer Verzerrung aufgefasst werden.

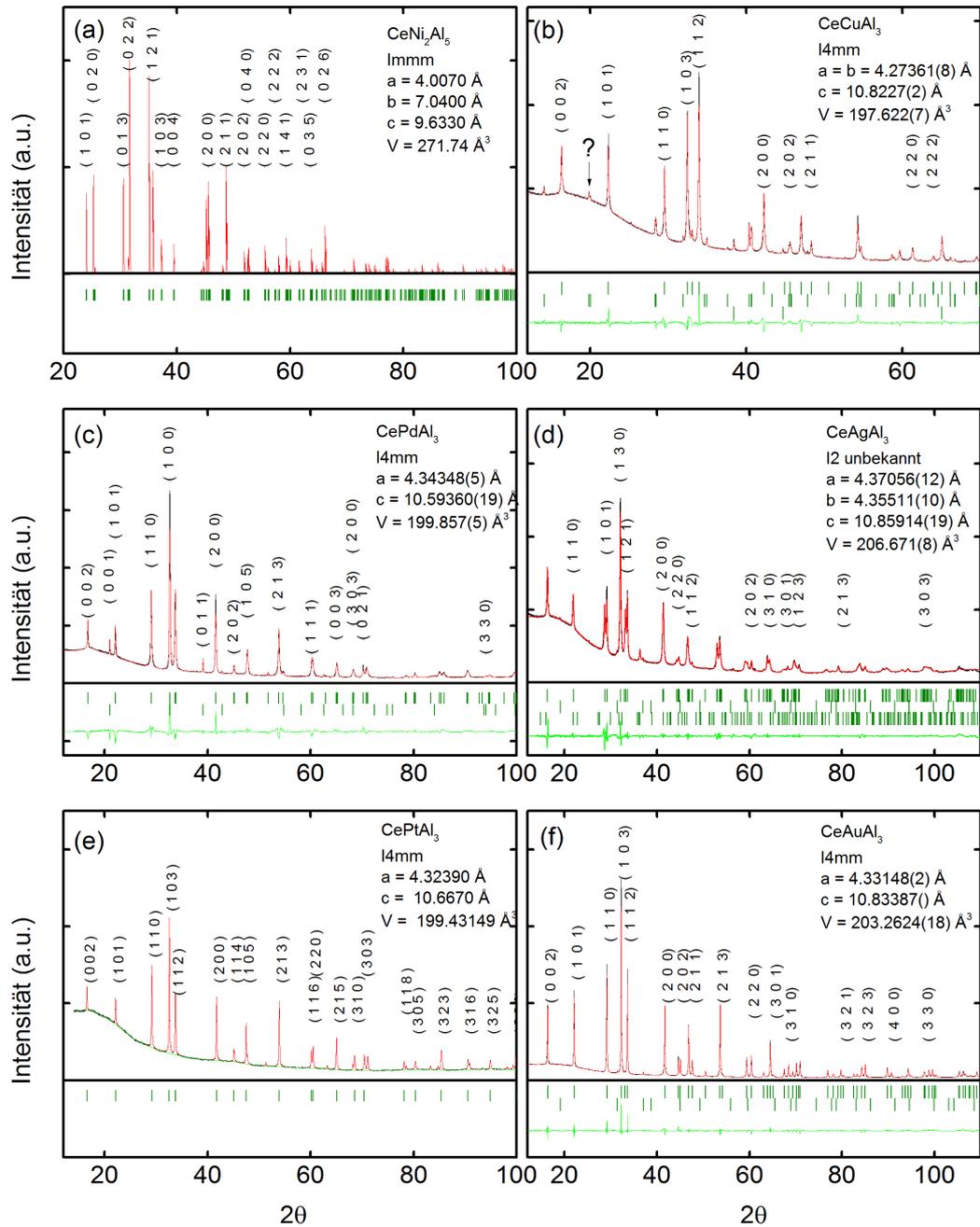


Abbildung 7.4: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) CeNi₂Al₅ und CeTAl₃ mit T = (b) Cu, (c) Pd, (d) Ag, (e) Pt, (f) Au. Die Diffraktogramme von CeNi₂Al₅ und CeTAl₃ mit T = Pt sind aus den Daten der Einkristalldiffraktion berechnet. Für die Daten danke ich Anatolij Shenyschin. Bis auf CeAgAl₃ und CeNi₂Al₅ kristallisieren alle Verbindungen in der tetragonalen, nicht-zentrosymmetrischen I4mm Struktur.

7.2 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme erweist sich als eine der wichtigsten Messgrößen für die im Rahmen dieser Doktorarbeit hergestellten Verbindungen. So stellt der Vorfaktor des Elektronenanteils ein Maß für die Stärke der elektronischen Korrelationen dar, magnetische Phasenübergänge erscheinen als direkte Anomalien, Übergänge zwischen Kristallfeldniveaus können bestimmt und eventuell auftretende Supraleitung als thermodynamische Phase identifiziert werden.

Die spezifische Wärme setzt sich zusammen aus dem bei hohen Temperaturen dominanten Phononenanteil, einem elektronischen Anteil sowie magnetischen Beiträgen.

$$C_{\text{ges}} = C_{\text{Phonon}} + C_{\text{elektron}} + C_{\text{magnetisch}} \quad (7.1)$$

Kernbeiträge können vernachlässigt werden, Supraleitung tritt bei den im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Temperaturen nicht auf.

Phononenanteil

Der Phononenanteil der spezifischen Wärme kann bei tiefen Temperaturen im Debye Modell erklärt werden. Dabei werden eine longitudinale und zwei transversale Moden betrachtet. Für den Bereich tiefer Temperaturen $T \ll \Theta_D$ gilt für die spezifische Wärme das Debyesche T^3 Gesetz:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (7.2)$$

mit der stoffspezifischen Debye Temperatur Θ_D .

Elektronenanteil

Bei genügend tiefen Temperaturen wird der Phononenanteil der spezifischen Wärme so klein, dass er vom elektronischen Anteil dominiert wird. Der elektronische Anteil ist linear in der Temperatur und kann mit dem Sommerfeldkoeffizienten γ geschrieben werden als:

$$C_{\text{Elektron}} = \gamma T = \frac{\pi^2 n k_B^2}{2E_F} T \quad (7.3)$$

Interessant ist nun, dass γ für einige metallische Verbindungen Werte annehmen kann, die um zwei bis drei Größenordnungen über normalen Werten liegen. Zu solchen als Schwere Fermionen bezeichneten Verbindungen zählen UBe_{13} [168], CeAl_3 [169] und CeCu_2Si_2 [97]. Die Ursache für diese hohen effektiven Massen der Elektronen ist die Abrikosov Suhl Resonanz (siehe auch Abschnitt 6.1.1). Durch die Abschirmung des lokalen Moments beim Kondo Effekt ergibt sich ein scharfes Maximum der Zustandsdichte an der Fermienergie E_F . Dieses sorgt für die hohen effektiven Massen m^* und die hohen Sommerfeldkoeffizienten γ . In der spezifischen Wärme führt der Kondo Effekt zu einem breiten Maximum.

Magnetische Beiträge

Weitere Beiträge zur spezifischen Wärme, die nicht von Elektronen oder Phononen herühren, können magnetischen Ursprungs sein. Wichtig sind in den hier betrachteten Verbindungen zwei Effekte:

- An Phasenübergängen zweiter Ordnung wird ein Maximum in der spezifischen Wärme beobachtet, das aufgrund seiner Form auch als **λ -Anomalie** bezeichnet wird.
- In Mehrniveau Systemen resultieren Maxima in der spezifischen Wärme aus der thermischen Besetzung der verschiedenen Niveaus. Diese Maxima werden allgemein als **Schottky-Anomalien** bezeichnet. Eine analytische Formel ist lediglich für ein Zwei-Niveau System einfach anzugeben. Die spezifische Wärme ist dann gegeben als

$$C_{2N} = k_B \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \left(\frac{E}{k_B T} \right) \frac{\exp(E/k_B T)}{\left[1 + \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \exp(E/k_B T) \right]^2} \quad (7.4)$$

Aus der spezifischen Wärme lässt sich durch Integration leicht die Entropie bestimmen. Für ein Zwei-Niveau System mit $g_1 = g_2$ ergibt sich

$$S = R \ln(2) \quad (7.5)$$

Bisher wurden alle auftretenden Beiträge und Effekte in der spezifischen Wärme getrennt behandelt. Allerdings wechselwirken die magnetischen Verunreinigungen auch mit den freien Leitungselektronen des metallischen Gitters. Dies wird durch das Coqblin-Schrieffer Modell beschrieben [161, 170].

Ein weiterer Effekt ist die gegenseitige Beeinflussung von Kondo Effekt und Kristallfeldaufspaltung. Das Coqblin-Schrieffer Modell mit Kristallfeldern konnte unter Verwendung des thermodynamischen Bethe-Ansatzes zunächst für einige Spezialfälle wie für ein $N = 6$ Multiplet, das in drei äquidistante Dupletts aufspaltet, gelöst werden [171, 172]. Kürzlich wurde auch eine Lösung für den allgemeinen Fall mit drei Kramer Dubletts und beliebiger Aufspaltung gefunden [173]. Für große Aufspaltungen ergibt sich ein Verlauf mit zwei Maxima, der in den CeTAl_3 Verbindungen jedoch nicht beobachtet wird.

Im Folgenden ist die spezifische Wärme aller hergestellten CeTAl_3 Verbindungen gezeigt und es werden die einzelnen Beiträge diskutiert. Abbildung 7.5 stellt die spezifische Wärme von CeTAl_3 mit $T = \text{Pt, Pd, Cu, Ag, Au}$ und CeNi_2Al_5 in Abhängigkeit der Temperatur in einem Bereich von $T = 1.8 \text{ K}$ bis 20 K in externen Feldern bis zu $B = 9 \text{ T}$ (14 T für $T = \text{Pt, Pd, Au}$ und CeNi_2Al_5) dar. Die Anordnung der Verbindungen ist dabei analog zur Anordnung des Übergangselementes T im Periodensystem.

(a) CeNi_2Al_5 :

Die spezifische Wärme von CeNi_2Al_5 ist in Abbildung 7.5 (a) gezeigt. Die Messung wurde an einem Polykristall vorgenommen, sodass die Messungen im Feld über alle Kristallrichtungen gemittelt sind. Ohne angelegtes externes Magnetfeld durchläuft die spezifische Wärme ein Minimum bei $T = 8 \text{ K}$ und steigt danach bis 3 K langsam wieder an. Für tiefere Temperaturen folgt ein starker Anstieg auf ein scharfes, λ -förmiges Maximum bei 2.65 K , welches auf das Einsetzen magnetischer Ordnung hindeutet. Unterhalb der Ordnungstemperatur T_c folgt ein linearer Abfall. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit publizierten Daten zu CeNi_2Al_5 [174]. Unter dem Einfluss eines externen Feldes verschwindet das Minimum bei 8 K . Das Maximum bleibt unverändert bei $T = 2.65 \text{ K}$, die

Höhe nimmt jedoch ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist unklar, da das kritische Feld in der Literatur mit $B_c \sim 2.8$ T angegeben wird.

(b) CeCuAl₃:

Abbildung 7.5 (b) zeigt die spezifische Wärme von CeCuAl₃. Im Nullfeld ist ein λ -förmiges Maximum bei $T = 2.1$ K zu erkennen, welches einem magnetischen Phasenübergang zugeordnet werden kann. Unter moderaten externen Feldern bis $B = 1$ T verbreitert sich das Maximum und verschiebt sich leicht zu höheren Temperaturen. Im Bereich hoher Felder > 1 T verrundet das Maximum bis es bei $B = 9$ T komplett verschwunden ist. Außerdem verschiebt es zu sehr viel höheren Temperaturen (8 K bei 6 T).

(c) CePdAl₃:

Die spezifische Wärme von CePdAl₃ ist in Abbildung 7.5 (c) gezeigt. Nach einem Minimum bei $T = 8$ K ist zu tieferen Temperaturen ein Anstieg zu sehen. Ob dieser Anstieg auf eine Schottky Anomalie oder auf magnetische Ordnung hindeutet, können nur Messungen zu tieferen Temperaturen klären.

(d) CeAgAl₃:

Ein von den anderen Verbindungen abweichendes Verhalten zeigt CeAgAl₃. In Abbildung 7.5 (d) ist im Nullfeld ein sehr hohes, scharfes Maximum bei $T = 3.2$ K zu sehen. Dieses kann wiederum dem magnetischen Phasenübergang zugeordnet werden. Unter kleinen externen Feldern bis $B = 0.5$ T nimmt die Höhe des Maximums ab, die Position bleibt jedoch erhalten. Erst für $B \geq 1$ T schiebt das Maximum zu höheren Temperaturen und schmiert dabei merklich aus.

(e) CePtAl₃:

Für CePtAl₃ ist die spezifische Wärme in Abbildung 7.5 (e) dargestellt. Ohne externes Magnetfeld durchläuft die spezifische Wärme mit fallender Temperatur bei $T = 7.5$ K ein Minimum und steigt danach zu einem Maximum bei $T = 2.9$ K an. Aus Messungen der Magnetisierung und Suszeptibilität ist bekannt, dass keine magnetische Ordnung in CePtAl₃ für Temperaturen größer 1.8 K vorliegt. Daher wird dieses Maximum einer Schottky Anomalie zugerechnet. Für weit genug getrennte Dubletts kann man davon ausgehen, dass die Schottky Anomalie in der Mitte der Dubletts auftritt. Damit liegt das erste Kristallfeld sehr niedrig bei etwa $T = 6$ K. Unter Einfluss eines externen Magnetfelds wird die Höhe des Maximums kleiner, die Position bleibt allerdings unverändert. Für $B = 14$ T ist die Anomalie unterdrückt.

(f) CeAuAl₃:

Da die Ordnungstemperatur in CeAuAl₃ niedriger als die niedrigste erreichbare Temperatur liegt, ist in Abbildung 7.5 (f) kein Maximum für Felder < 1 T zu sehen. Bei einem externen Feld von $B = 1$ T liegt das Maximum bei $T \sim 3$ K und schiebt für höhere Felder wieder zu höheren Temperaturen.

Zusammenfassend zeigen CeNi₂Al₅, CeCuAl₃ und CeAgAl₃ einen λ -Übergang in der spezifischen Wärme, der auf magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen hindeutet. In

CeAuAl₃ kann ein λ -Übergang vermutet werden, der jedoch tiefer liegt als die tiefste erreichbare Temperatur. CePtAl₃ zeigt einen Schottky-Übergang bei $T = 2.8$ K und keinen Hinweis auf magnetische Ordnung. CePdAl₃ zeigt ähnliches Verhalten, jedoch liegt das Schottky-Maximum hier unter 1.8 K. Messungen zu tieferen Temperaturen sind für alle Verbindungen wünschenswert, um den Sommerfeldkoeffizient γ bestimmen zu können.

7.2.1 Entropie

Die Entropie $S = k_b \ln(W)$ ist ein Maß für die Anzahl der mikroskopischen Zustände, die ein System aus Atomen bei einer gegebenen Temperatur einnehmen kann. Daher gibt die Entropie Auskunft über die Anzahl der besetzten Zustände (und damit über die Kristallfelder). Experimentell kann die Entropie durch Integration des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme bestimmt werden:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_{el}(T)}{T} dT \quad (7.6)$$

Die Entropie, die bei der Populierung eines Kristallfeldniveaus frei wird, beträgt im Allgemeinen $R \ln(g_1/g_2)$, mit g_1 der Anzahl der populierte Zustände und g_2 der Anzahl der Grundzustandniveaus. Für den Übergang zwischen 2 Dubletts wird eine Entropie von $R \ln(2)$ frei, zwischen einem Quartett und einem Dublett nur $R \ln(3/2)$. Zeigt die Entropie ein Plateau, so ist von einem größeren Abstand zwischen den Niveaus auszugehen, bei einem kleinen Abstand steigt die Entropie kontinuierlich.

Abbildung 7.6 zeigt die nach Formel 7.6 bestimmte Entropie von CeTAl₃ ($T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$) und CeNi₂Al₅ eine Abhängigkeit der Temperatur in externen Magnetfeldern bis $B = 14$ T (für $T = \text{Cu}$ und Ag nur bis $B = 9$ T). Die Anordnung nach dem Übergangselement T folgt wiederum dem Periodensystem.

(a) CeNi₂Al₅:

Die Entropie des polykristallinen CeNi₂Al₅ ist in Abb. 7.6 (a) gezeigt. Die Entropie ohne externes Feld steigt bei tiefen Temperaturen zunächst stark an, wird dann flacher, um zu hohen Temperaturen wiederum stark zu steigen. Ein ausgeprägtes Plateau ist nicht zu beobachten, die bis dahin frei gewordene Entropie beträgt etwa $R \ln(3/2)$. Da die Verbindung magnetisch ordnet ist die Zuordnung der Entropie schwierig. Unter Einfluss von externen Feldern wird der Anstieg bei tiefen Temperaturen geringer, insgesamt ist der Einfluss des externen Feldes aber gering.

(b) CePdAl₃:

Ähnliches Verhalten zeigt CePdAl₃ in Abb. 7.6 (b). Nachdem in dieser Verbindung keine magnetische Ordnung nachgewiesen werden konnte, kann die ganze Entropie dem Kristallfeldübergang zugeordnet werden. Dabei wird eine Entropie von $R \ln(3/2)$ frei, was auf einen Übergang von einem Quartett oder zwei dicht beieinander liegenden Dubletts zu einem Dublett hindeutet. Unter Einfluss eines externen Feldes erhöht sich die Entropie

für $T < 12$ K signifikant.

(c) CePtAl₃:

Für CePtAl₃ in Abb. 7.6 (c) ergibt sich ein ähnliches Bild wie für CePtAl₃, allerdings übersteigt die Entropie $R \ln(3/2)$, erreicht aber $R \ln(2)$ nicht. Der Einfluss des externen Feldes ist geringer als für CePtAl₃.

(d) CeCuAl₃:

Ein anderes Bild ergibt sich für das magnetisch ordnende CeCuAl₃ in Abb. 7.6 (d). Hier erreicht die Entropie aufgrund der magnetischen Ordnung $R \ln(3)$, der Einfluss des externen Feldes ist gering.

(e) CeAgAl₃:

Der Wert von $R \ln(3)$ wird auch in CeAgAl₃ in Abb. 7.6 (e) erreicht, auch diese Verbindung ordnet magnetisch. Ein Plateau ist nicht zu erkennen, lediglich eine Abflachung des Anstiegs. Unter Einfluss eines externen Feldes ist der Anstieg geringer, bei $T = 25$ K wird ein Inflektionspunkt erreicht.

(f) CeAuAl₃:

In Abb. 7.6 (f) ist schließlich die Entropie von CeAuAl₃ gezeigt. Ohne externes Feld zeigt sich ein sehr kleiner Anstieg gefolgt von einem Plateau. Die freiwerdende Entropie scheint mit dem bei $T = 1.44$ K liegenden Phasenübergang verbunden zu sein, die Kristallfelder liegen vermutlich sehr viel höher. Unter Einfluss des externen Feldes erhöht sich die Entropie sehr stark.

Über die Entropie wurde versucht weitere Aussagen über die in der spezifischen Wärme beobachteten Anomalien und über die Lage der Kristallfelder zu machen. Dies ist aufgrund der Überlagerung mehrerer Effekte nur sehr schwer möglich. Wünschenswert wären hierbei Messungen an korrespondierenden unmagnetischen Lanthan Verbindungen (LaTAl₃ mit T = Cu, Ag, Au, Pt und Pd) um die Gitterbeiträge abziehen zu können.

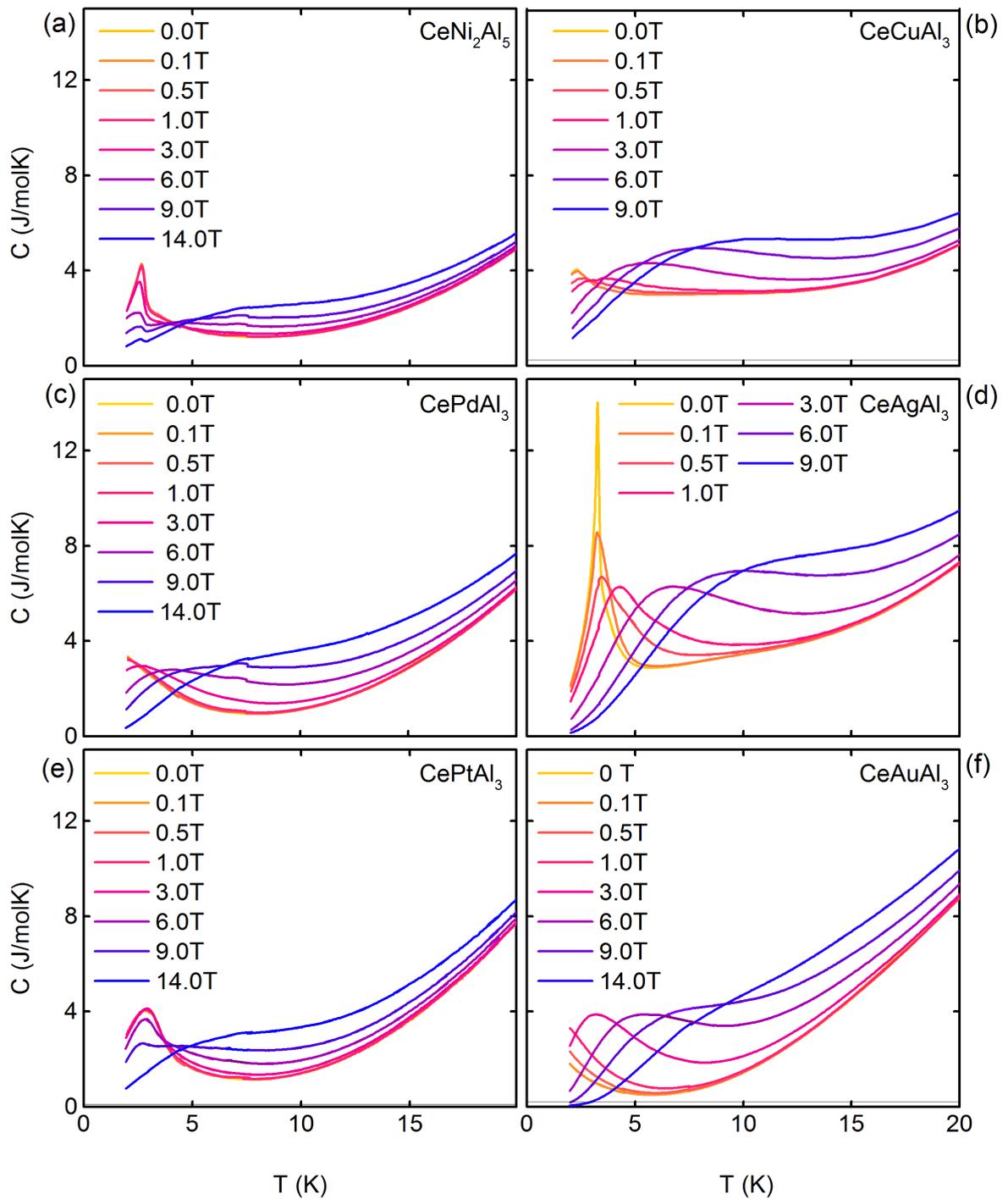


Abbildung 7.5: Spezifische Wärme von CeNi_2Al_5 und CeTAl_3 mit $T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ gegen Temperatur. Gezeigt ist der Tieftemperaturteil bis $T = 20$ K in externen Magnetfeldern bis $B = 9$ T bzw. 14 T. Die Unstetigkeit bei $T \approx 7$ K ist auf die schlechte Temperaturstabilität des Kryostaten in diesem Bereich zurück zu führen.

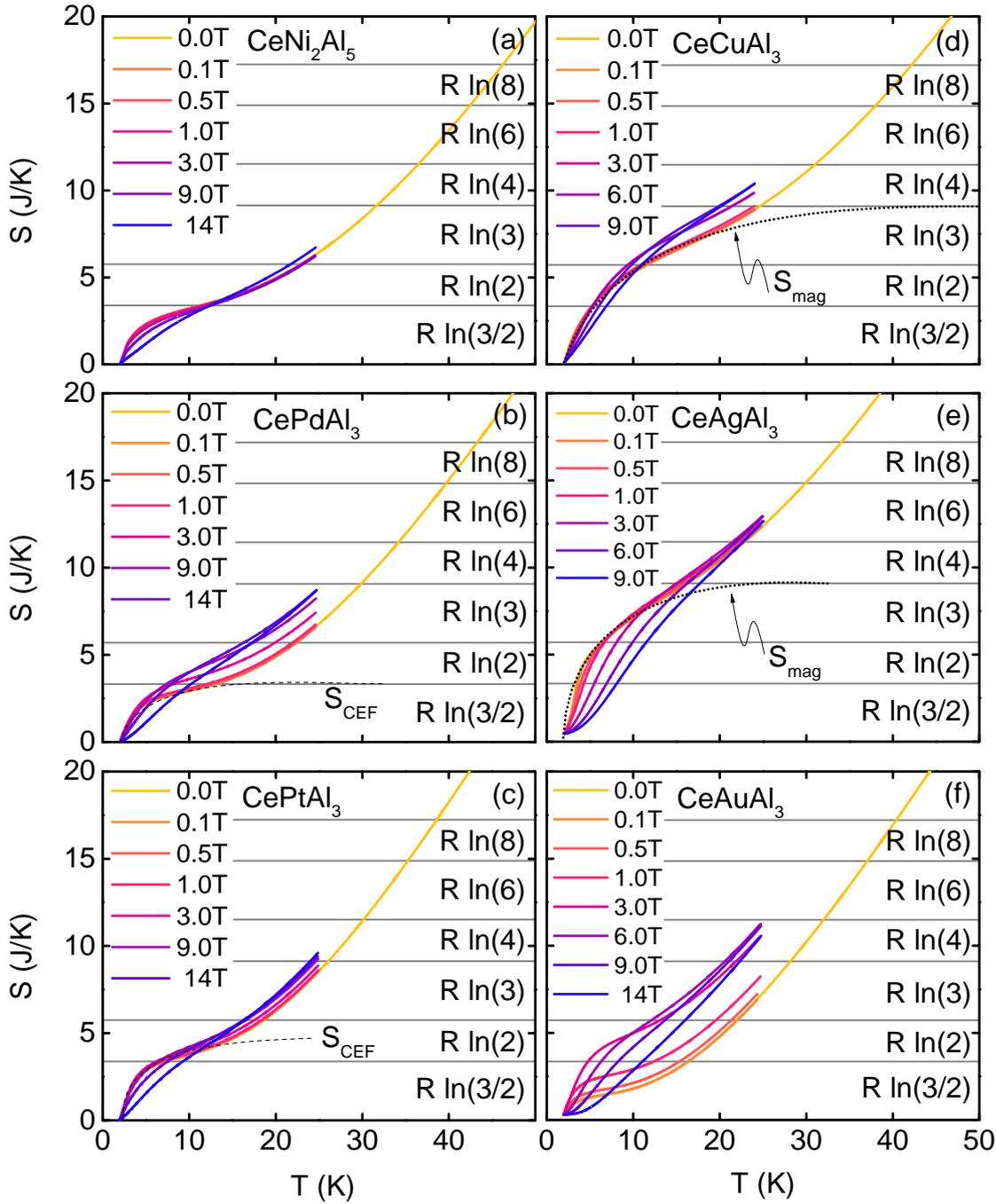


Abbildung 7.6: Aus C/T berechnete Entropie von CeNi_2Al_5 und CeTAl_3 mit $T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ gegen die Temperatur. Gezeigt ist der Tieftemperaturteil bis $T = 20 \text{ K}$ in externen Magnetfeldern bis $B = 9 \text{ T}$ bzw. 14 T . Die Unstetigkeit bei $T \approx 7 \text{ K}$ in CeNi_2Al_5 , CePdAl_3 und CePtAl_3 ist auf schlechte Temperaturstabilität des Kryostaten in diesem Bereich zurückzuführen.

7.3 Magnetisierung und Suszeptibilität

Die Magnetisierung und Suszeptibilität der CeTAl_3 Verbindungen mit $T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag, Ag}$ wurden, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, im PPMS mit einem externen Magnetfeld bis $B = 9 \text{ T}$ in Temperaturen bis $T = 1.8 \text{ K}$ sowohl temperaturabhängig als feldabhängig gemessen. Für CeAuAl_3 wurden zusätzlich feldabhängige Messungen der Magnetisierung im Entmischungskryostaten TL-400 bis $T = 0.09 \text{ K}$ durchgeführt bei einem externen Magnetfeld bis zu $B = 5 \text{ T}$. Die in diesem Temperaturbereich verwendete VCM Messmethode ist ebenfalls in Abschnitt 2.3.1 beschrieben.

7.3.1 Magnetisierung

Temperaturabhängige Messungen:

Die temperaturabhängige Messung der Magnetisierung an CeTAl_3 mit $T = \text{Cu, Ag, Au, Pd}$ und Pt ist in Abbildung 7.7 gezeigt. Die Messung wurde bei einem externen Feld von $B = 0.1 \text{ T}$ von 2 K bis 300 K durchgeführt, gezeigt ist der relevante Bereich 2 K bis 15 K . Für höhere Temperaturen verläuft die Magnetisierung flach ohne Auffälligkeiten. Die graue vertikale Linie gibt wenn vorhanden die aus der spezifischen Wärme bestimmte Ordnungstemperatur T_{mag} an. Zu beachten ist, dass die Skala der Magnetisierung für CeAgAl_3 in 7.7 (c) um den Faktor 10 höher ist als für alle anderen Verbindungen.

Für alle Verbindungen zeigt sich eine Anisotropie mit leichter a- und harter c-Achse, die mit fallender Temperatur ausgeprägter wird. Eine starke Erhöhung der Magnetisierung, die auf magnetische Ordnung hindeutet, kann in CeCuAl_3 in Abb. 7.7 (a), CeAgAl_3 Abb. 7.7 (c) und CeAuAl_3 in Abb. 7.7 (e) gefunden werden. Besonders stark steigt die Magnetisierung dabei in CeAgAl_3 , was auf ferromagnetische Ordnung hindeutet. In CePdAl_3 steigt die Magnetisierung zu tiefen Temperaturen nur sehr leicht, in CePtAl_3 wenig stärker. Beide Verbindungen scheinen an der Grenze zur magnetischen Ordnung zu stehen.

In Abbildung 7.8 ist die Ableitung der temperaturabhängigen Magnetisierung nach der Temperatur dM/dT für CeTAl_3 mit $T = \text{Cu, Ag, Au, Pd}$ und Pt gezeigt. dM/dT entspricht dem magnetokalorischen Effekt dS/dB . Die Verbindungen CeTAl_3 mit $T = \text{Cu, Ag}$ und Au , die magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen aufweisen, zeigen wiederum eine starke Anisotropie zwischen den Orientierung $\vec{B} \parallel a$ und $\vec{B} \parallel c$, die Verbindungen mit $T = \text{Pt}$ und Pt nur eine schwache. Das Minimum für $T = \text{Cu}$ und Ag sitzt leicht höher als die aus der spezifischen Wärme bestimmte Ordnungstemperatur. CeAuAl_3 ordnet unterhalb der hier erreichbaren Temperaturen und zeigt daher kein Minimum. CePtAl_3 in Abbildung 7.8 (d) zeigt für $\vec{B} \parallel a$ ein Minimum, obwohl keine magnetische Ordnung vorliegt. Die Ursache für dieses Verhalten ist unbekannt. CePtAl_3 in Abb. 7.8 (b) zeigt für $\vec{B} \parallel c$ ein Minimum. Allerdings ist hier die Magnetisierung so klein, dass dies auf Messfehler zurück geführt werden kann.

Feldabhängige Messungen:

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 7.9 (a) - (j) dargestellt. Die obere Zeile zeigt jeweils die Ergebnisse für $\vec{B} \parallel a$ (bzw. $\vec{B} \parallel ab$ für CeAgAl_3), die untere Zeile die

Ergebnisse für $\vec{B} \parallel c$. Die Temperaturlegende gilt, wenn nicht anders angegeben, für beide Kristallrichtungen einer Verbindung.

(a) CeCuAl₃:

Die erste Spalte in Abb. 7.9 (a1) und (a2) zeigt die Resultate für CeCuAl₃. Wie bei allen untersuchten Verbindungen dieser Reihe ist die ab-Ebene die magnetisch leichte Ebene, die c-Achse die harte Achse. Eine Hysterese ist in beiden Richtungen nicht zu erkennen. Die Magnetisierung für $\vec{B} \parallel a$ in Abb. 7.9 (a) zeigt ungesättigtes Verhalten bis zur tiefsten gemessenen Temperatur. Ein klarer Knick am kritischen Feld fehlt selbst bei der tiefsten Temperatur von $T = 1.8$ K. Mit zunehmender Temperatur verrunden die Kurven, bei $T = 20$ K ist lineares Verhalten mit dem Feld zu sehen. Qualitativ ähnlich ist die Magnetisierung für $\vec{B} \parallel c$ in Abb. 7.9 (b). Der Wert der Magnetisierung bei $B = 9$ T ist nur etwa halb so groß wie für $\vec{B} \parallel a$.

(b) CeAgAl₃:

Die Verbindung CeAgAl₃ in Abb. 7.9 (b1) und (b2) ist der einzige Ferromagnet unter den hier untersuchten Materialien. Die Magnetisierung für $\vec{B} \parallel ab$ zeigt einen deutlichen Knick bei $B_c = 0.1$ T für die tiefste gemessene Temperatur. Zu höheren Temperaturen verrunden die Kurven deutlich. Auch hier zeigt sich ungesättigtes Verhalten bis zu den höchsten gemessenen Feldern von 9 T. Stark davon abweichend sind die Resultate für $\vec{B} \parallel c$. Die Magnetisierung bei $B = 9$ T ist um den Faktor 3 geringer als für $\vec{B} \parallel a$. Ein Knick ist in den Kurven nicht zu sehen.

(c) CeAuAl₃:

Die Ordnungstemperatur in CeAuAl₃ liegt unter der tiefsten erreichbaren Temperatur des PPMS. Zu diesem Zweck wurden zusätzlich Messungen im Entmischungskryostaten TL-400 bis $B = 5$ T durchgeführt. Für $\vec{B} \parallel c$ zeigen die Messungen tief in der geordneten Phase einen ausgeprägten Knick bei $B = 1$ T. Für Felder von $B = 9$ T und tiefe Temperaturen erreicht die Magnetisierung bei $M = 1.4 \mu_B$. Ein sehr ähnliches Verhalten ist für die Richtung $\vec{B} \parallel c$ zu beobachten. Hier ist die Magnetisierung bei $B = 9$ T $M = 0.4 \mu_B$, desweiteren ist der Knick bei $B = 3$ T und wesentlich runder.

(d) CePtAl₃:

Die Ergebnisse für CePtAl₃ sind in Abbildungen 7.9 (d1) und (d2) gezeigt. Die Magnetisierung ist für $\vec{B} \parallel a$ um den Faktor 2 größer als für $\vec{B} \parallel c$.

(e) CePdAl₃:

Das Verhalten von CePdAl₃ in Abb. 7.9 (e1) und (e2) zeigt keine Auffälligkeiten. Eine starke Anisotropie zwischen den Richtungen ist zu beobachten. Das magnetische Moment M bei 9 T ist für $\vec{B} \parallel a$ um den Faktor 3 größer als für $\vec{B} \parallel c$.

Zusammenfassend zeigen alle CeTAl₃ ($T = \text{Cu, Ag, Au, Pd, Pt}$) Verbindungen starke Anisotropie mit einer leichten ab-Ebene und einer harten c-Achse. Alle Verbindungen zeigen ungesättigtes Verhalten bis $B = 9$ T.

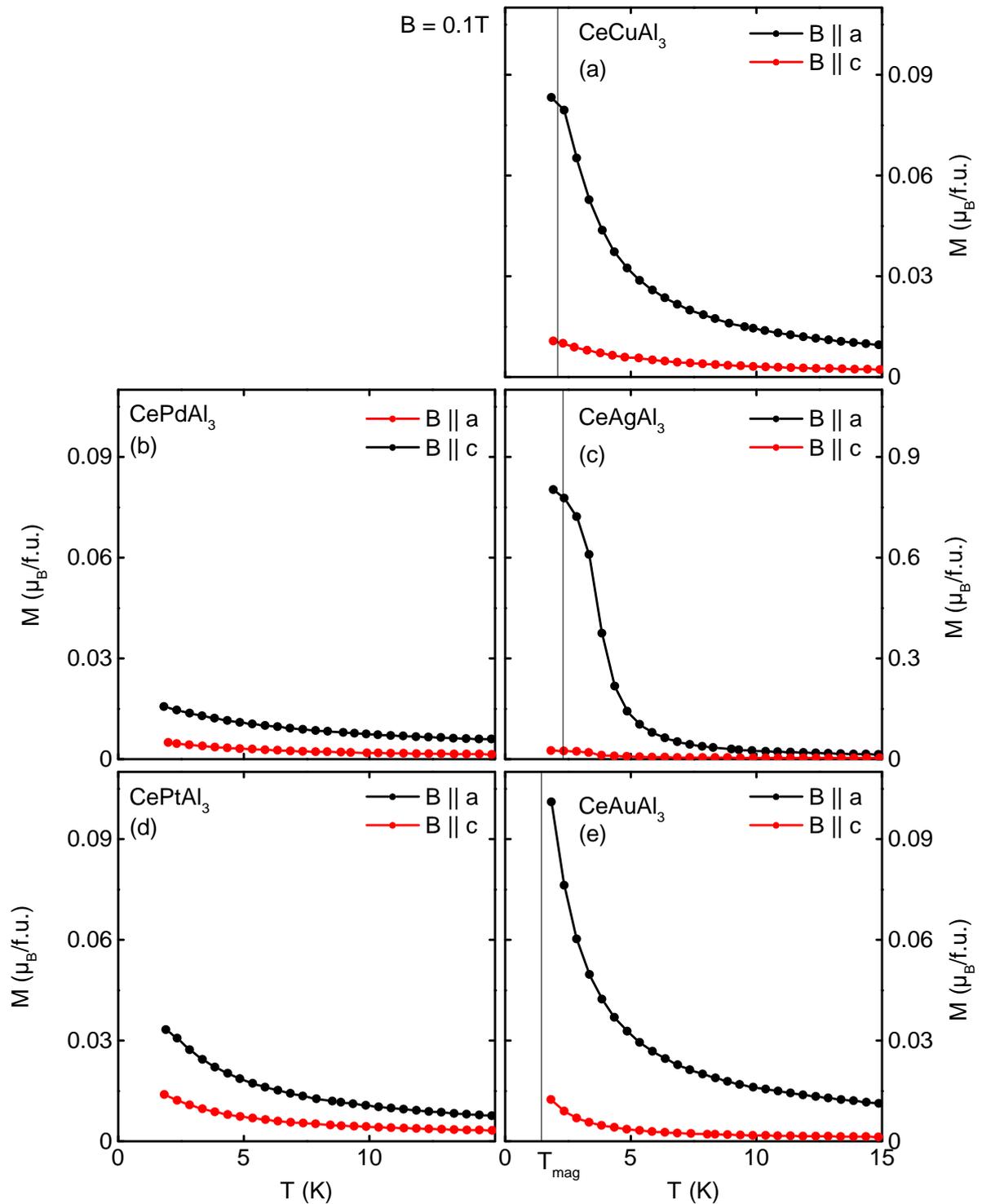


Abbildung 7.7: Temperaturabhängige Magnetisierung von CeTAl_3 mit $T = \text{Cu, Ag, Au, Pd, Pt}$ im externen Magnetfeld von $B = 0.1$ bis $T = 15 \text{ K}$. Die Skala der Magnetisierung ist in CeAgAl_3 um den Faktor 10 größer als in den anderen Verbindungen.

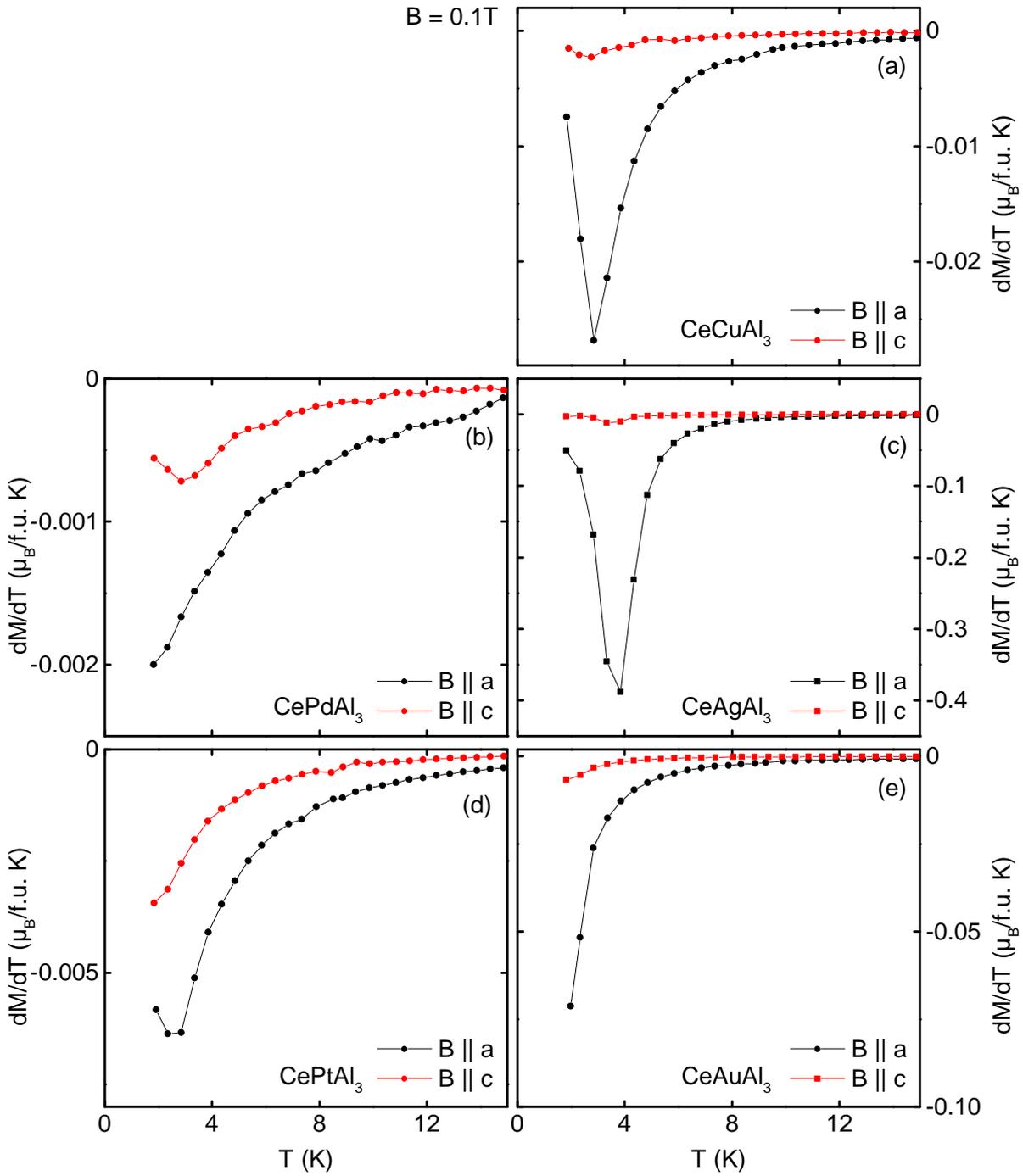


Abbildung 7.8: Temperaturabhängige Ableitung dM/dT von $CeTAl_3$ mit $T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt$ im externen Magnetfeld von $B = 0.1$ T und Temperaturen von $T = 1.8$ K bis 15 K.

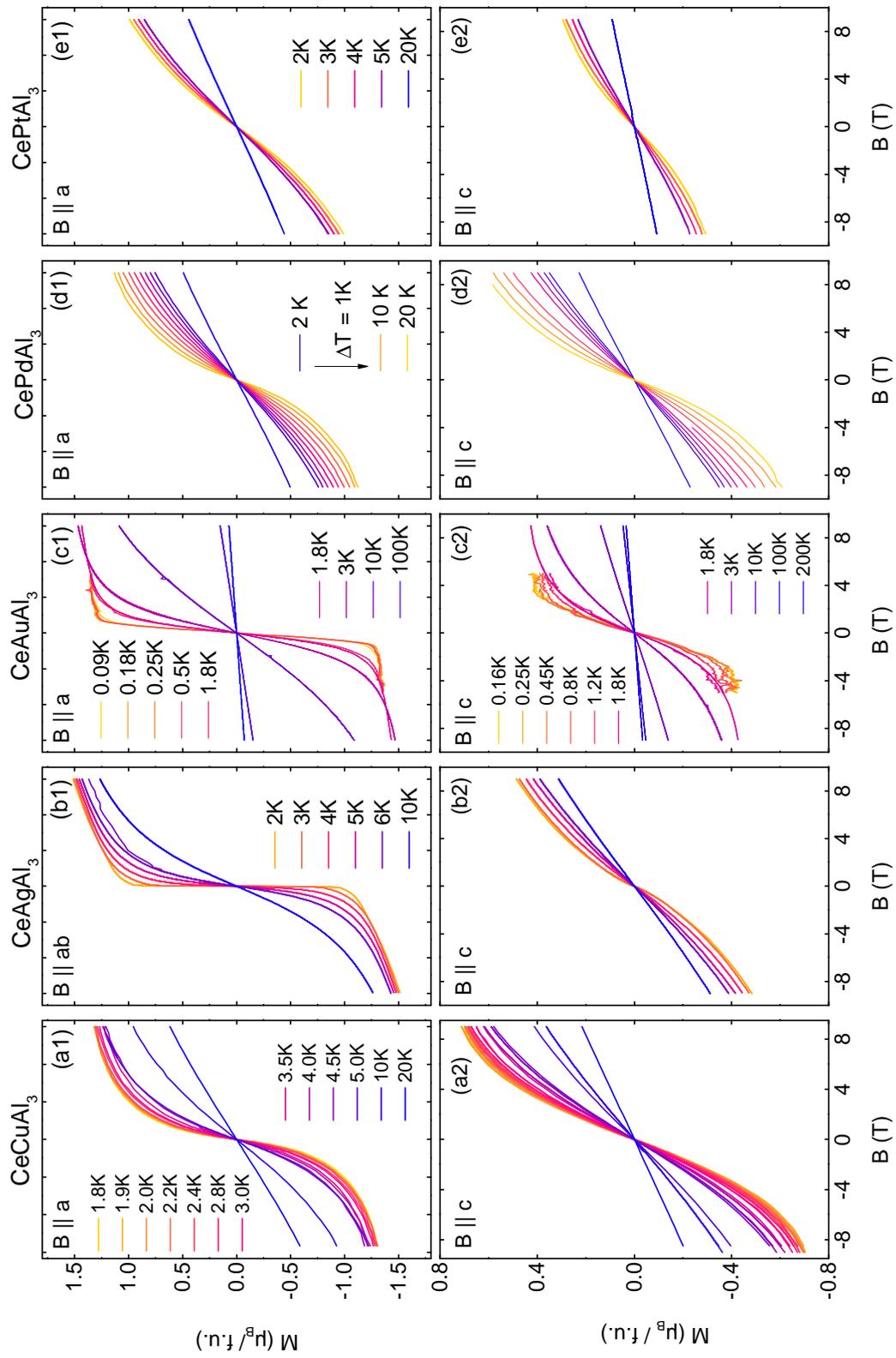


Abbildung 7.9: Magnetisierung von CeTAl₃ (T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt) in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes.

7.3.2 Suszeptibilität

Die Messungen der Wechselfeld-Suszeptibilität gliedert sich zum einen in temperaturabhängige Messungen, bei denen die inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen wird. Diese Messungen liefern Informationen über die Anisotropie, Kristallfelder, fluktuierende Momente und Curie Temperaturen der Verbindungen. Zum anderen wurden feldabhängige Messungen bis $B = 9$ T durchgeführt, die Informationen über Phasengrenzen im B-T-Phasendiagramm liefern können.

7.3.2.1 Temperaturabhängige Messungen

Die Ergebnisse der Messung der temperaturabhängigen inversen DC-Suszeptibilität ist in Abbildung 7.10 gezeigt. Alle Daten wurden bei einem externen angelegten Magnetfeld von $B = 1$ T aufgenommen. Anonsten erfolgte die Messung wie in Abschnitt 2.3 beschrieben. Die Ergebnisse für die Probenorientierung $\vec{B} \parallel c$ sind jeweils in rot gezeigt, $\vec{B} \parallel a$ in schwarz. Im Bereich um $T = 50$ K existiert ein parasitäres Signal des Probenhalters, das nicht durch eine Leermessung entfernt werden konnte. Statt der Daten wird eine gestrichelte Linie zur Führung des Auges in diesem Bereich gezeigt.

Für alle CeTAl_3 ($T = \text{Cu, Ag, Au, Pt, Pd}$) Verbindungen liegt die inverse Suszeptibilität für $\vec{B} \parallel c$ höher als für $\vec{B} \parallel a$, woraus folgt dass alle Verbindungen eine magnetisch harte c-Achse und eine weiche ab-Ebene aufweisen. Die Suszeptibilität für $\vec{B} \parallel c$ zeigt kein Curie-Weiss Verhalten, somit ist es auch nicht möglich eine Curie-Temperatur zu ermitteln. Die auf diese Weise ermittelte Temperatur kann jedoch als Maß für die Anisotropie dienen. Die aus der Steigung der inversen Suszeptibilität für $\vec{B} \parallel a$ berechneten Curie-Weiss Momente μ_{CW} sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst und liegen zwischen 2.53 und $2.66 \mu_B/\text{Ce}^{3+}$. Damit liegen die gemessenen Curie-Weiss Momente leicht höher als beim freien Ce^{3+} Moment von $2.54 \mu_B$. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in den Übergangselementen $T = \text{Cu, Ag, Au, Pd, Pt}$, die ebenfalls zum gesamten Moment beitragen.

Ebenfalls in Tabelle 7.5 sind die aus dem Verhalten bei hohen Temperaturen ermittelten Curie-Temperaturen für beide Kristallrichtungen zusammengefasst. Die Kurve $\vec{B} \parallel a$ ist unbeeinflusst von Kristallfeldeffekten und eignet sich daher zur Bestimmung der Curie Temperatur. Ferromagneten zeigen eine positive Curie Temperatur, die der magnetischen Ordnungstemperatur entspricht, Antiferromagneten dagegen zeigen eine negative Curie Temperatur, deren Betrag der magnetischen Ordnungstemperatur entspricht. In der Praxis tragen eine Vielzahl von Effekten zur Suszeptibilität bei, sodass die ermittelte Curie Temperatur nicht exakt der Ordnungstemperatur entspricht.

Für CeCuAl_3 ergibt sich eine Curie-Temperatur von $\Theta_{CW} = 0.9$ K, die damit niedriger liegt als die antiferromagnetische Ordnungstemperatur von $T_N = 2.1$ K. Für CeAgAl_3 ergibt sich mit 4 K sehr gut die Ordnungstemperatur von 3.2 K. T_N in CeAuAl_3 liegt mit 1.44 K niedriger als die niedrigste in der Suszeptibilität gemessene Temperatur von 1.8 K. Die Extrapolation ist schwierig, da die Kurve eine leichte Krümmung aufweist und damit nicht exakt dem Curie Verhalten entspricht. Ein Fit für tiefe Temperaturen führt zu

$\Theta_{CW} = -0.2$ K. Keine magnetische Ordnung konnte für $T = \text{Pd}$ und Pt gefunden werden, obwohl die Curie Temperaturen mit $\Theta_{CW} = -3$ K und -7.6 K auf antiferromagnetisches Verhalten hindeuten.

7.3.2.2 Feldabhängige Messungen

Die magnetfeldabhängige Wechselfeldsuszeptibilität von CeTAl_3 ($T = \text{Cu, Ag, Pd, Pt}$) ist in Abbildung 7.11 (a1 - d2) für konstante Temperaturen von $T = 1.8$ K bis 20 K gezeigt. Die obere Reihe von Abb. 7.11 (a1 - d1) zeigt dabei Messdaten für die Orientierung $\vec{B} \parallel a$ die untere Reihe von Abb. 7.11 (a2 - d2) für die Orientierung $\vec{B} \parallel c$.

Alle Verbindungen zeigen wie in den temperaturabhängigen Messungen eine starke Anisotropie zwischen den Orientierungen mit der harten Achse $\vec{B} \parallel c$ und der leichten ab-Ebene.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen eine erhöhte Suszeptibilität aufgrund magnetischer Ordnung in CeCuAl_3 in 7.11 (a1) und in CeAgAl_3 in Abb. 7.11 (b1). Zusätzlich zeigt CeCuAl_3 für $\vec{B} \parallel c$ einen mit (I) markierten Knick bei $B = 3.04$ T. Die Ursache des Knicks ist unklar, da er in keiner weiteren Messgröße gefunden werden konnte. Die mit (II) markierten kleinen Maxima bei $B = 0$ in CeAgAl_3 in Abb. 7.11 (b2) und in CePtAl_3 in Abb. 7.11 (d2) sind dem Probenhalter zuzuordnen.

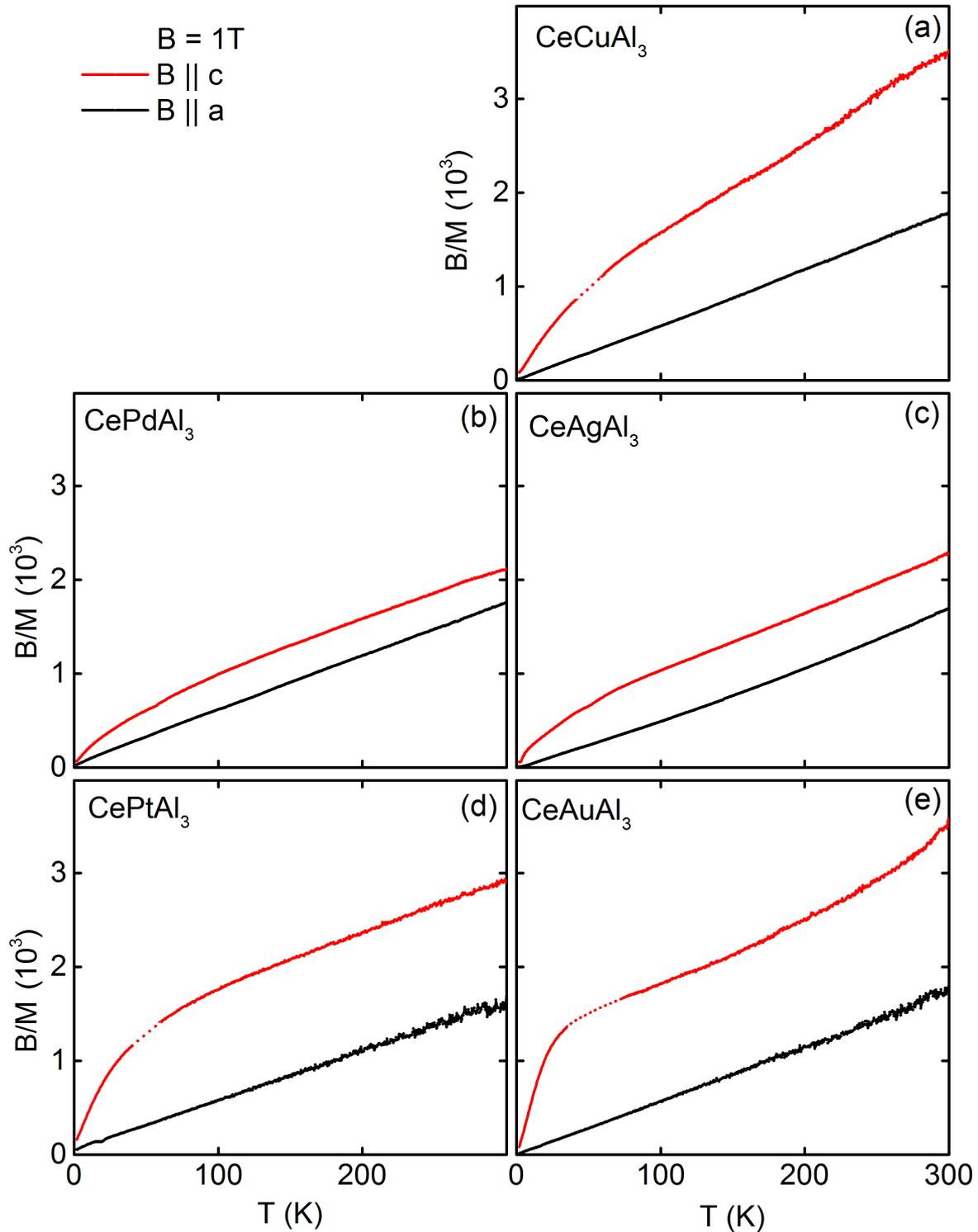


Abbildung 7.10: Inverse DC Suszeptibilität von CeTAl_3 ($T = \text{Cu, Ag, Au, Pd, Pt}$) gegen die Temperatur. Jeweils gemessen für $\vec{B} \parallel c$ (rot) sowie $\vec{B} \parallel a$ (schwarz) in externen Magnetfeldern von 1 T.

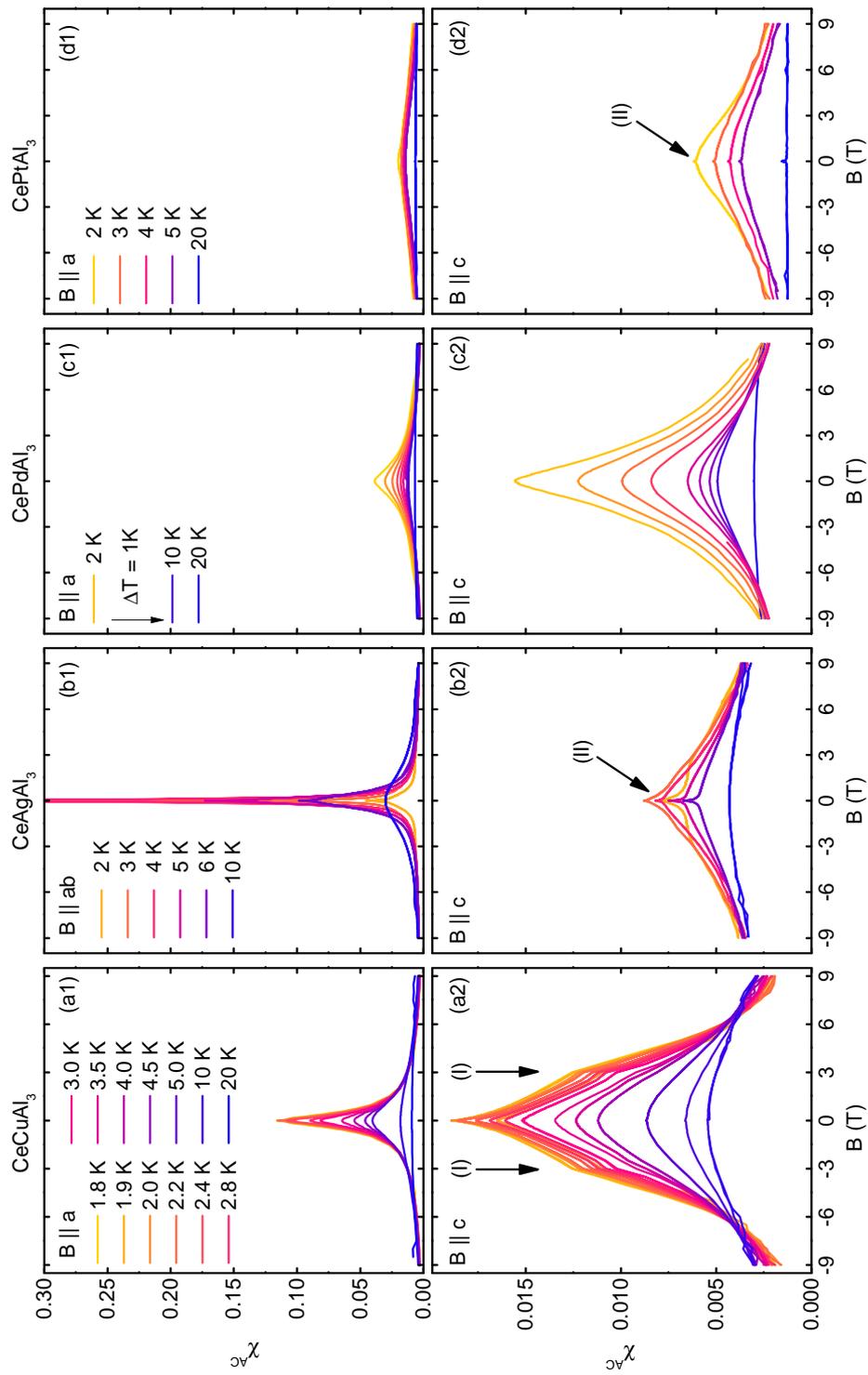


Abbildung 7.11: Wechselfeldsuszeptibilität von CeTAl₃ mit T = Au, Ag, Pd, Pt in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes.

7.4 Elektrischer Widerstand

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Messung des elektrischen Widerstands gezeigt. Es wurden sowohl temperaturabhängige Messungen ohne und mit angelegtem externen Magnetfeld, als auch magnetfeldabhängige Messungen bei festen Temperaturen durchgeführt. Gemessen wurde der longitudinale Widerstand, der unter Einfluss eines externen magnetischen Feldes auch als Magnetwiderstand bezeichnet wird. Desweiteren wurde bei den feldabhängigen Messungen auch der transversale Widerstand gemessen, der auch als Hallwiderstand bezeichnet wird. Eine Einführung in die möglichen Beiträge zum Hallwiderstand gibt Abschnitt 3.3.

Analog zur Anordnung der Elemente im Periodensystem ist der elektrische Widerstand von CeTAl_3 mit $T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ in Abbildung 7.12 gezeigt. Ein kleinerer Temperaturbereich bis $T = 20 \text{ K}$ ist in Abbildung 7.13 vergrößert dargestellt. Für alle Abbildungen sind die Daten mit Stromrichtung $\vec{J} \parallel a$ schwarz gezeigt, die mit Stromrichtung $\vec{J} \parallel c$ rot.

(a) CeCuAl_3 :

Abbildung 7.12 (a) zeigt den Widerstand von CeCuAl_3 , der über den ganzen Temperaturbereich für beide Richtungen metallisches Verhalten aufweist. Der Widerstand ist dabei für $\vec{J} \parallel a$ um etwa den Faktor 2 höher als für $\vec{J} \parallel c$. Von 300 K an zeigen beide Richtungen zunächst einen linearen Abfall mit der Temperatur bis $T = 50 \text{ K}$. Zu tieferen Temperaturen wird der Abfall geringer, bis ein Plateau von 30 K bis 12 K erreicht wird. Das Plateau ist gefolgt von einem starken Abfall aufgrund der einsetzenden magnetischen Ordnung. Das Einsetzen der Ordnung ist in Abbildung 7.13 genauer gezeigt. Die Exponenten α des Fits $\varrho(T) = \varrho_0 + AT^\alpha$ liegen mit 1.95 für $\vec{J} \parallel a$ und 1.84 für $\vec{J} \parallel c$ nahe am Fermi-Flüssigkeitsexponenten von 2.

(b) CeAgAl_3 :

Der elektrische Widerstand von CeAgAl_3 ist in Abbildung 7.12 (c) gezeigt. Hier konnte statt einer $\vec{J} \parallel a$ Probe nur eine Probe mit Stromrichtung $\vec{J} \parallel ab$ gemessen werden. Auffällig ist zunächst der große Unterschied im Absolutwert des Widerstands zwischen beiden Proben. Die Stromrichtung $\vec{J} \parallel c$ hat einen fast um den Faktor 10 erhöhten Widerstandswert über den kompletten Temperaturbereich im Vergleich zur Probe mit $\vec{J} \parallel ab$. Die Verbindungen sind sehr spröde und brüchig, sodass der erhöhte Widerstand vermutlich auf Risse in der Probe zurückzuführen ist. Beide Orientierungen zeigen über einen weiten Bereich von Raumtemperatur bis zu $T = 15 \text{ K}$ einen linearen Abfall mit fallender Temperatur. Bei $T = 15 \text{ K}$ setzt in beiden Proben ein stärkerer Abfall ein. Die Ursache für dieses Verhalten ist ungeklärt. Ein weiterer Abfall kann bei für $T < 3.2 \text{ K}$ aufgrund der einsetzenden magnetischen Ordnung beobachtet werden. Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.13 (c) vergrößert dargestellt. Für $\vec{J} \parallel c$ liegt der Exponent α des Widerstands mit 1.99 sehr nahe an 2, für $\vec{J} \parallel ab$ weicht er mit 2.49 stark davon ab.

(c) CePdAl_3 :

Für CePdAl_3 in Abbildung 7.12 (b) ist der elektrische Widerstand in schwarz für $\vec{J} \parallel a$ auf der linken y-Achse und in rot für $\vec{J} \parallel c$ auf der rechten y-Achse gezeigt. Bei $T = 300 \text{ K}$

ist der Widerstand für $\vec{J} \parallel a$ um den Faktor 1.6 höher als für $\vec{J} \parallel c$. Der Abfall des Widerstands zu tieferen Temperaturen nimmt mit abnehmender Temperatur zu, es gibt keinen Bereich linearen Abfalls. Der Bereich unterhalb von $T = 20$ K ist in Abbildung 7.13 (b) gezeigt. Für beide Kristallrichtungen ergibt sich ein Plateau bei $T = 10.7$ K, gefolgt von einem Anstieg aufgrund des Kondoeffekts zu einem Maximum bei $T = 5.7$ K. Dem folgt ein weiterer starker Abfall zu tiefsten Temperaturen durch das Einsetzen der Kondo Kohärenz. Das Restwiderstandsverhältnis liegt für beide Richtungen bei 1.4. Für die Daten zu tiefen Temperaturen bis $T = 200$ mK danke ich Herrn Jan Spallek.

(d) CePtAl₃:

Abbildung 7.12 (d) zeigt den elektrischen Widerstand von CePtAl₃. Der lineare Abfall des Widerstands mit der Temperatur hält bis ~ 50 K. Darunter folgt ein stärkerer Abfall bis zu einem Minimum bei $T = 15.9$ K für $\vec{J} \parallel c$ (12.4 K für $\vec{J} \parallel a$). Für tiefere Temperaturen folgt eine logarithmische Divergenz des Widerstands aufgrund des Kondo Effekts bis zu einem Maximum bei $T = 4.3$ K für $\vec{J} \parallel c$ (4.9 K für $\vec{J} \parallel a$). Unterhalb dieser Temperatur folgt ein weiterer starker Abfall des Widerstands aufgrund einsetzender Kondo-Kohärenz. Die Kohärenz konnte zum ersten Mal in CePtAl₃ beobachtet werden. Dies spricht für die gute Qualität des Kristalls.

(e) CeAuAl₃:

Den typischen Abfall mit fallender Temperatur zeigt auch der Widerstand von CeAuAl₃ in Abbildung 7.12 (e). Wie für alle Verbindungen mit Ausnahme von CeAgAl₃ ist der Widerstand für $\vec{J} \parallel c$ höher als für $\vec{J} \parallel a$, hier etwa um den Faktor 2. Ab ~ 100 K wird der Abfall steiler um bei $T = 8$ K in ein Plateau überzugehen. Das Plateau kann mit dem Einsetzen des Kondo Effekts in Verbindung gebracht werden. An der magnetischen Ordnungstemperatur von $T_N = 1.4$ K folgt ein weiterer steiler Abfall aufgrund magnetischer Ordnung. Abbildung 7.13 (e) zeigt das Plateau und den starken Abfall bis 20 K.

Zusätzlich sieht man für $\vec{J} \parallel a$ noch ein Maximum bei $T = 1$ K. Der Grund für den Anstieg des Widerstands in diesem Bereich ist die Öffnung eines sog. **“Superzone Gaps”**. Einige antiferromagnetisch geordnete Verbindungen zeigen unterhalb T_N einen Anstieg des elektrischen Widerstands [175–178]. Dieser Anstieg lässt sich auf die magnetische Ordnung zurückführen. Ist die magnetische Periodizität länger als die Gitterperiodizität, so verschwindet ein Teil der Fermi-Fläche und führt damit zu einem Anstieg des elektrischen Widerstands. Für magnetische f-Elektron Systeme haben Elliott und Wedgwood [179] den elektrischen Widerstand als

$$\varrho = \frac{\varrho_0 + \varrho_{e-p} + \varrho_m}{1 - \Gamma \cdot m} \quad (7.7)$$

mit dem Restwiderstand ϱ_0 , der Elektron-Phonon Streuung ϱ_{p-e} , der magnetischen Streuung ϱ_m und der Untergittermagnetisierung m beschrieben. Der Parameter Γ bestimmt die Größe des Superzone Gap Effekts.

Die Exponenten des Widerstands α weichen in beiden Orientierung vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten ab. Für $\vec{J} \parallel c$ ist der Exponent mit 1.44 wesentlich kleiner als 2, in der

anderen Richtung für $\vec{J} \parallel a$ mit 2.42 wesentlich größer.

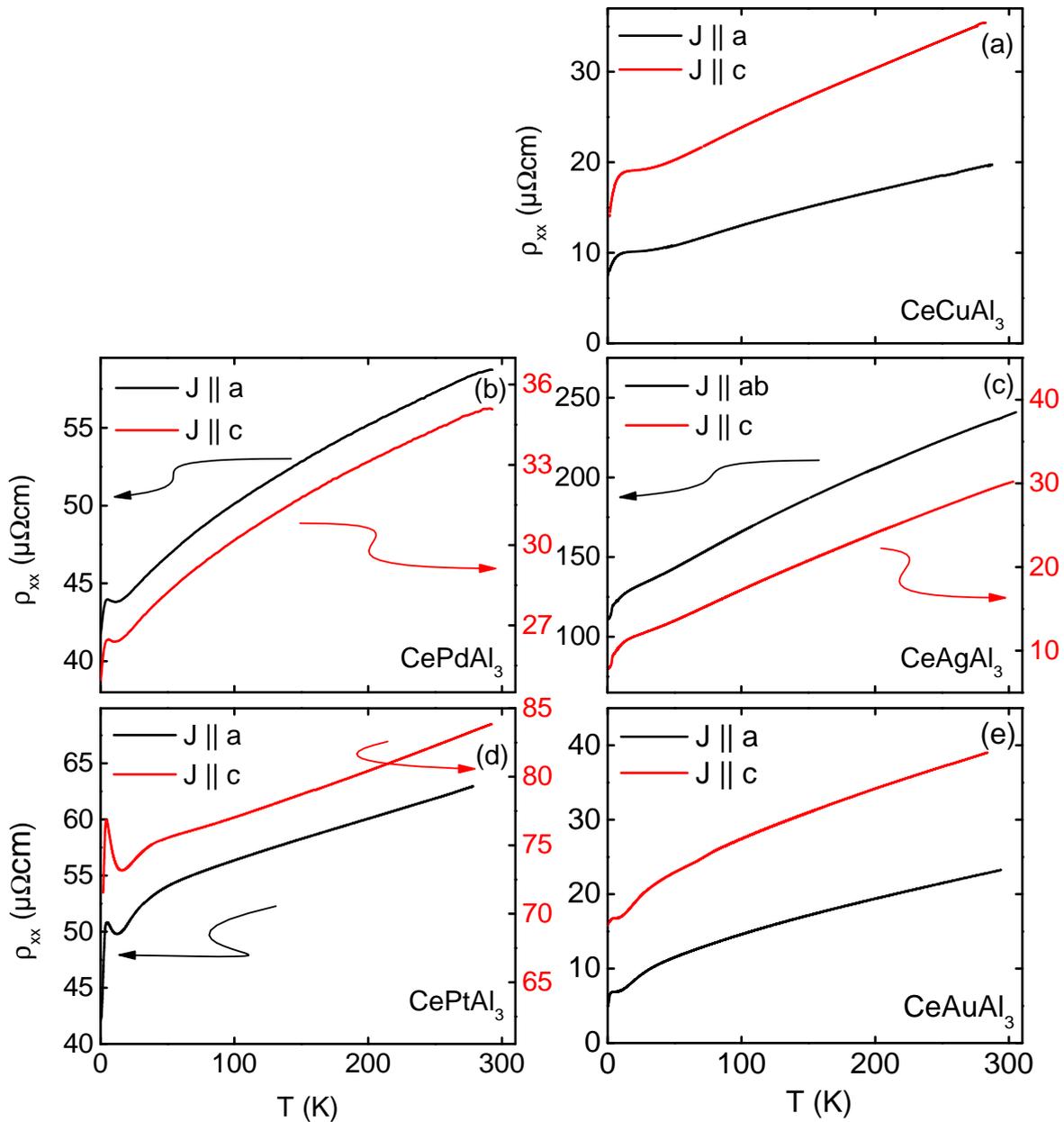


Abbildung 7.12: Elektrischer Widerstand von CeTAl_3 mit $T = \text{Cu}$ (a), Ag (c), Au (e), Pd (b), Pt (d) gegen die Temperatur bis $T = 300$ K. Dabei sind die Daten für $\vec{J} \parallel a$ in schwarz und für $\vec{J} \parallel c$ in rot gezeichnet.

Für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ wurde, wie in Abbildungen 4.4 und 4.5 gezeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem elektronischen Anteil der spezifischen Wärme C_{el} und $d\rho_{xx}/dT$ gefunden. Da die spezifische Wärme in den CeTAl_3 Verbindungen nur

bis zu $T = 1.8 \text{ K}$ gemessen werden konnte, ist in Abbildung 7.14 die Ableitung des longitudinalen Widerstands nach der Temperatur $d\rho_{xx}/dT$ gezeigt, die für alle Verbindungen mit Ausnahme von $T = \text{Pd}$ und Cu für $\vec{J} \parallel c$ bis $\sim 250 \text{ mK}$ gemessen wurde.

(a) CeCuAl₃:

Für CeCuAl_3 in Abbildung 7.14 (a) mit $\vec{J} \parallel c$ liegen nur Daten bis $T = 2 \text{ K}$ vor, die einen stetigen Anstieg zu tiefen Temperaturen zeigen. Die aus der spezifischen Wärme bestimmte Ordnungstemperatur von $T = 2.1 \text{ K}$ ist nicht zu sehen. Für $\vec{J} \parallel a$ ergibt sich ein Maximum, welches bei $T = 0.9 \text{ K}$ und damit über den Faktor zwei unter der Ordnungstemperatur liegt. Das ein wenig höher liegende kleine Maximum bei $T = 1.4 \text{ K}$ ist auf die nicht konstante Kühlrate im Dryogenic Kryostaten zurückzuführen.

(b) CePdAl₃:

Für CePdAl_3 in Abbildung 7.14 (b) kann für beide Stromrichtungen nur ein monotoner Anstieg zu tiefen Temperaturen beobachtet werden. Der Abfall des Widerstands zu tiefen Temperaturen verläuft also bis $T = 20 \text{ mK}$ annähernd linear, eine Abflachung hin zum Restwiderstand ρ_0 wird nicht beobachtet.

(c) CeAgAl₃:

Abbildung 7.14 (c) zeigt $d\rho_{xx}/dT$ von CeAgAl_3 . Für beide Stromrichtungen ist ein scharfes Maximum bei $T = 3,4 \text{ K}$ (für $\vec{B} \parallel c$) bzw. 3.1 K (für $\vec{B} \parallel a$) zu sehen. Sowohl die Position als auch die Form des Maximums sind in guter Übereinstimmung mit der spezifischen Wärme in Abbildung 7.5 (d).

(d) CePtAl₃:

Sehr ähnliches Verhalten für beide Stromrichtungen zeigt CePtAl_3 in Abbildung 7.14 (d). Sowohl Position als auch Höhe des Maximums bei $T = 1.9 \text{ K}$ stimmen überein. Die Form des Maximums ist in Analogie zur spezifischen Wärme in Abb. 7.5 (e) breiter als für CeAgAl_3 . Die Schulter auf der rechten Seite des Maximums, die für $\vec{J} \parallel c$ höher liegt als für $\vec{J} \parallel a$, wird wiederum dem Wechsel der Rampgeschwindigkeit des Kryostaten zugeschrieben. Ebenfalls durch einen Sprung in der Proben temperatur ist das Minimum bei $T = 9 \text{ K}$ für $\vec{J} \parallel c$ verursacht.

(e) CeAuAl₃:

Trotz der Messung bis $T = 200 \text{ mK}$ konnte in CeAuAl_3 für beide Stromrichtungen kein Maximum gefunden werden. Für $T < 5 \text{ K}$ steigen die Ableitungen zu tiefen Temperaturen stetig an, mit Ausnahme des stark ausgeprägten Minimums bei $T = 1.3 \text{ K}$ aufgrund des Superzone Gaps.

Der longitudinale elektrische Widerstand wurde für alle CeTAl_3 Verbindungen mit Ausnahme von $T = \text{Pd}$ und Cu mit $\vec{J} \parallel c$ bis $T \sim 250 \text{ mK}$ gemessen. Die Verbindungen zeigen Restwiderstände ρ_0 von 5 bis $42 \mu\Omega\text{cm}$ mit Ausnahme von CeAgAl_3 mit $\vec{j} \parallel ab$, wo Risse in der Probe vorlagen und so die Bestimmung des genauen Stromflusses und damit des Geometriefaktors verhindern. Die Restwiderstandsverhältnisse sind in allen Proben < 5 . Die Antiferromagneten CeCuAl_3 und CeAuAl_3 zeigen ein Plateau aufgrund des Kon-

do Effektes, CeAuAl_3 mit $\vec{J} \parallel c$ zusätzlich ein Maximum aufgrund des Superzone Gaps. Ein Kondo Maximum ist in CePdAl_3 und insbesondere in CePtAl_3 zu beobachten. Die Ableitung $d\rho_{xx}/dT$ zeigt oftmals gute qualitative Übereinstimmung mit der spezifischen Wärme, jedoch sind die Charakteristika oftmals in der Temperatur verschoben.

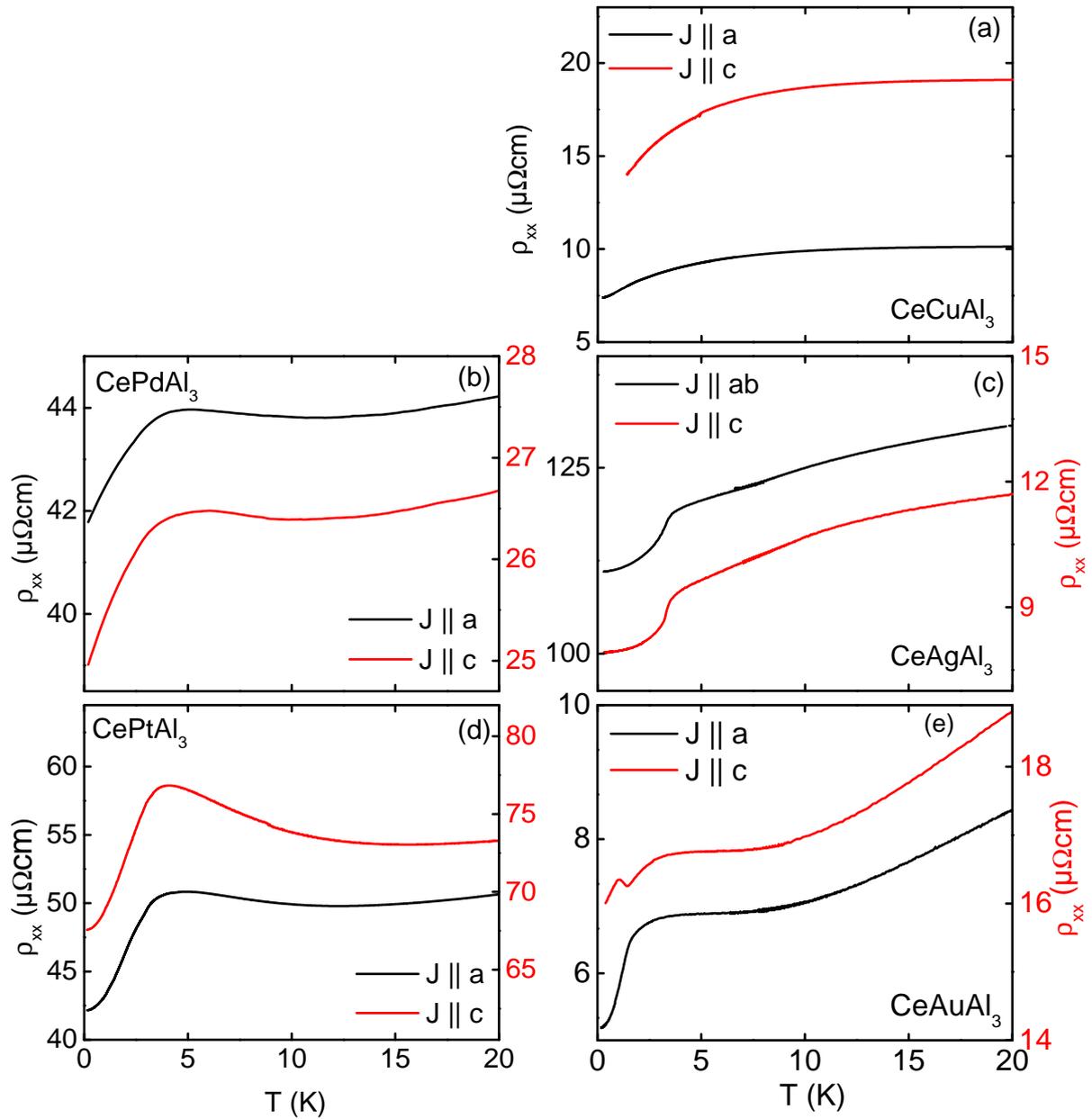


Abbildung 7.13: Elektrischer Widerstand von CeTAl₃ mit T = Cu (a), Ag (c), Au (e), Pd (b), Pt (d) gegen Temperatur bis T = 20 K. Dabei J || a schwarz und J || c rot gezeichnet.

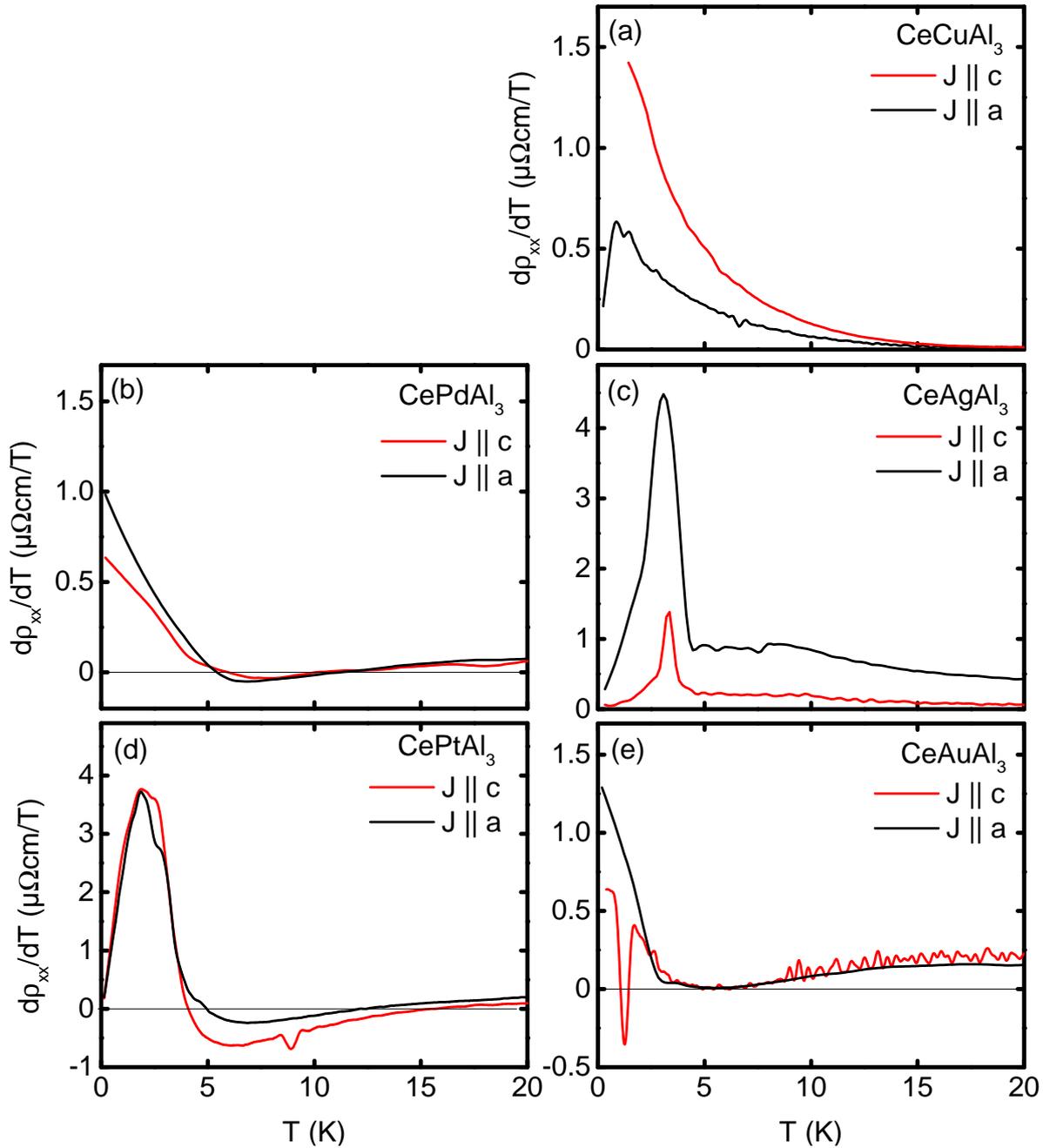


Abbildung 7.14: Ableitung des elektrischen Widerstands nach der Temperatur von CeTAl_3 mit $T = \text{Cu}$ (a), Ag (c), Au (e), Pd (b), Pt (d) gegen Temperatur bis $T = 20$ K. Dabei $\vec{J} \parallel c$ schwarz und $\vec{J} \parallel a$ rot gezeichnet.

7.4.0.3 Einfluss eines Magnetfeldes auf die Temperaturabhängigkeit

Der elektrische Widerstand für $T \leq 20$ K unter Einfluss eines externen Magnetfeldes bis $B = 9$ T (14 T für T = Cu, Pt, Pd) ist in Abbildung 7.15 gezeigt. In der oberen Zeile sind die Daten für $\vec{B} \parallel a$ ($\vec{B} \parallel ab$ für CeAgAl₃) gezeigt, in der unteren Zeile für $\vec{B} \parallel c$.

(a) CeCuAl₃:

Abbildung 7.15 (a1) zeigt den Widerstand von CeCuAl₃ für $\vec{B} \parallel a$. Der Widerstand in kleinen externen Magnetfeldern ist analog zu dem ohne Feld. Mit höheren Feldern verschwindet das Kondo-Plateau, der Abfall aufgrund der Kondo Kohärenz bleibt bestehen. Der Magnetwiderstand ist negativ für Temperaturen kleiner $T = 40$ K, darüber positiv. Interessant ist der Inflektionspunkt an dem sich alle Kurven schneiden.

Das qualitativ gleiche Verhalten zeigt sich für die Orientierung $\vec{B} \parallel a$ in Abbildung 7.15 (a2). Jedoch liegt hier der Inflektionspunkt mit $T = 23$ K wesentlich tiefer.

(b) CeAgAl₃:

Der Widerstand von CeAgAl₃ mit $\vec{B} \parallel a$ ist in Abbildung 7.15 (b1) gezeigt. Vom bereits besprochenen Verhalten bei $B = 0$ wird zunächst in Feldern bis $B = 1$ T der Übergang in den magnetisch geordneten Bereich breiter. Für $T < 4$ K ist der Magnetwiderstand bis $B = 4$ T negativ, wird zu höheren Feldern aber wieder kleiner um bei $B = 14$ T zu verschwinden. Der Restwiderstand fällt von $B = 0$ bis $B = 1$ T zunächst leicht ab, steigt für $B > 1$ T jedoch stark an.

Ein anderes Verhalten ist für den Widerstand bei $\vec{B} \parallel c$ in Abbildung 7.15 (b2) zu sehen. Unter Einfluss des Magnetfeldes ist nur eine schwache Änderung zu sehen. Der Übergang wird breiter, bei tiefen Temperaturen von $T < 3.5$ K zeigt das Material einen positiven Magnetwiderstand. Ein Inflektionspunkt ist bei $T = 3.5$ K und 7 K zu beobachten.

(c) CeAuAl₃:

Das Verhalten von CeAuAl₃ ist in Abbildung 7.15 (c1) für $\vec{B} \parallel a$ gezeigt. Der Magnetwiderstand ist fast überall negativ. Nur für hohe Felder und tiefe Temperaturen ($T < 2.2$ K bei $B = 9$ T) ist der Magnetwiderstand positiv. Der Übergang verbreitert mit zunehmendem Magnetfeld wie bei den anderen Verbindungen. Das Maximum aufgrund des Superzone Gap wird mit zunehmendem Magnetfeld kleiner und ist für Felder größer 0.5 T ganz verschwunden. Sehr ähnlich ist das Verhalten für $\vec{B} \parallel c$ in Abbildung 7.15 (c2). Der Magnetwiderstand ist im ganzen Bereich negativ, allerdings wird er bei der tiefsten gemessenen Temperatur für Felder > 4 T betragsmäßig wieder kleiner. Desweiteren gibt es einen Inflektionspunkt bei $T = 9$ K.

(d) CePtAl₃:

In Abbildung 7.15 (d1) ist der Widerstand von CePtAl₃ mit $\vec{B} \parallel a$ gezeigt. Über den ganzen Bereich ist in negativer Magnetwiderstand zu sehen. Für kleine Felder von $B = 0.1$ T ist nur eine sehr kleine Änderung zu sehen. Bei mittleren Feldern bis 5 T wird der Kondo Peak unterdrückt, der Verlauf ist ähnlich zu CeCuAl₃ ohne angelegtes Magnetfeld. Unter

dem Einfluss von $B = 14 \text{ T}$ ist nur noch der Abfall aufgrund der Kondo-Kohärenz zu sehen. Das qualitativ sehr ähnliche Verhalten ist auch für $\vec{B} \parallel c$ in Abbildung 7.15 (d2) gezeigt. Im Unterschied zu $\vec{B} \parallel a$ scheint das Magnetfeld weniger Einfluss zu haben, bei $B = 14 \text{ T}$ ist noch ein Plateau zu erkennen. Desweiteren fällt auf, dass zu tiefen Temperaturen die Kurven wieder aufeinander liegen. Ein Inflektionspunkt liegt bei knapp über 20 K . Ähnlich ist der Verlauf des Widerstands für CePdAl_3 für $\vec{J} \parallel a$ und $\vec{B} \parallel a$. Der Magnetwiderstand ist negativ für alle Temperaturen. Das Kondo Maximum wird wiederum mit steigendem Feld unterdrückt.

(e) CePdAl_3 :

Für CePdAl_3 für $\vec{J} \parallel c$ wurde ebenfalls $\vec{B} \parallel a$ gemessen, da keine Probe mit $\vec{B} \parallel c$ zur Verfügung stand. Das in Abbildung 7.15 (e2) gezeigte Verhalten ist fast identisch zu $\vec{J} \parallel a$ nur der Magnetwiderstand für $B = 14 \text{ T}$ ist ausgeprägter.

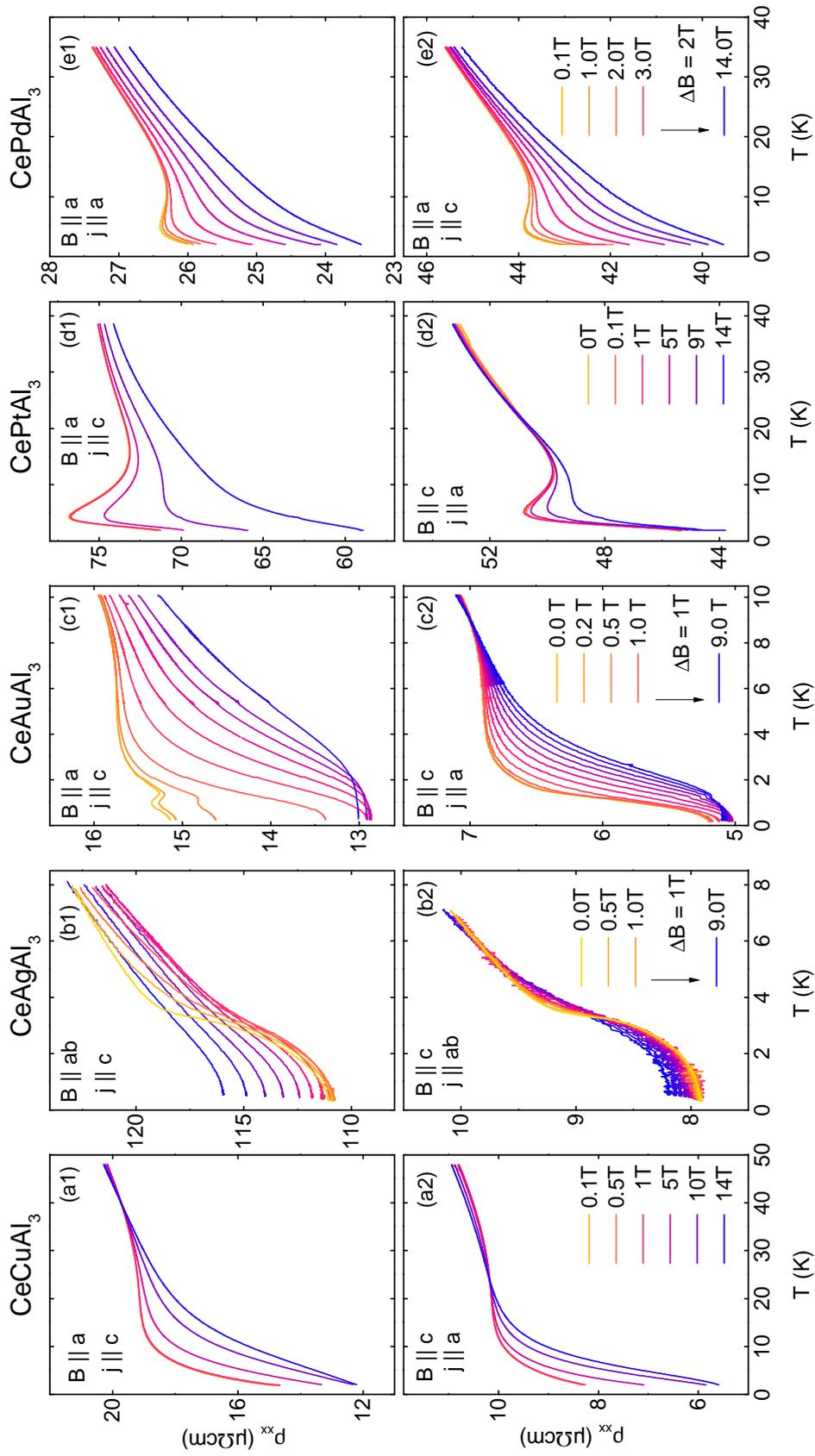


Abbildung 7.15: Elektrischer Widerstand von CeTAl_3 ($T = \text{Cu}$ (a1,a2), Ag (b1, b2), Au (c1,c2), Pt (d1,d2), Pd (e1,e2) in Abhängigkeit der Temperatur unter externen magnetischen Feldern bis $B = 14 \text{ T}$ für $\vec{J} \parallel c$ (erste Zeile) und $\vec{J} \parallel a$ (zweite Zeile).

7.4.0.4 Magnetfeldabhängige Messungen

Der Magnetwiderstand ist aufgrund von vielen verschiedenen Beiträgen zur Streuung der Ladungsträger und verschiedener Bänder eine sehr schwierig zu interpretierende Größe. In den im Folgenden vorgestellten Messungen des Magnetwiderstands bei fester Temperatur an CeTAl_3 mit $T = \text{Cu, Ag, Au, Pd, Pt}$ zeigen sich einige Gemeinsamkeiten, die zunächst in einem generischen Diagramm besprochen werden. Ausgehend davon werden dann die Messungen an den einzelnen Verbindungen diskutiert.

Abbildung 7.16 zeigt schematisch den auf $B = 0$ normierten Magnetwiderstand gegen das externe Magnetfeld für verschiedene Temperaturen. Die gezeigten Kurven sind nicht gemessen und dienen nur der Beschreibung des generischen Verhaltens. Mit (a) ist die Kurve für $T < T_{\text{mag}}$ bezeichnet. In der geordneten Phase ergibt sich für kleine Felder zunächst ein negativer Magnetwiderstand, für hohe Felder ein stark positiver. Der Umkehrpunkt im Feld ist abhängig von der untersuchten Verbindung. In der Kurve (b) bei $T \sim T_{\text{mag}}$ verschiebt sich der Umkehrpunkt zu hohen Feldern, die im Experiment oft nicht mehr zugänglich sind. Der Wendepunkt der Kurve ist allerdings bei hohen Feldern noch zu erkennen. Oberhalb von T_{mag} ((c) und (d)) haben die Kurven die Form einer breiten Glocke, ein Wendepunkt ist nicht mehr zu erkennen. Für $T \gg T_{\text{mag}}$ in Kurve (e) wird der Magnetwiderstand schließlich wieder positiv.

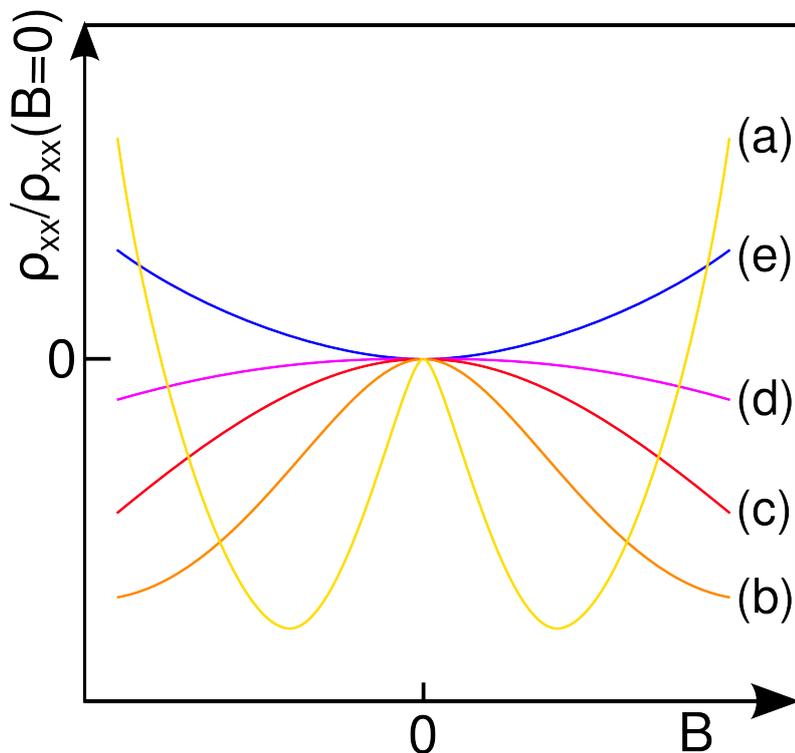


Abbildung 7.16: Generischer Magnetwiderstand für CeTAl_3 $T = (\text{Cu, Ag, Au, Pd, Pt})$. Kurven für (a) $T < T_{\text{mag}}$ (b) $T \sim T_{\text{mag}}$ (c) $T \geq T_{\text{mag}}$ (d) $T > T_{\text{mag}}$ (e) $T \gg T_{\text{mag}}$.

Abbildung 7.17 zeigt den auf $B = 0$ normierten Magnetwiderstand von CeTAl₃ mit T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt in externen Feldern bis $B = 14$ T. In der ersten Zeile (a1)-(e1) ist jeweils der Magnetwiderstand für die Orientierung $\vec{B} \parallel a$ gezeigt, in der zweiten Zeile (a2)-(e2) für $\vec{B} \parallel c$.

(a) CeCuAl₃:

Der Magnetwiderstand von CeCuAl₃ ist in Abb. 7.17 (a1) für $\vec{B} \parallel c$ und (a2) für $\vec{B} \parallel a$ gezeigt. Von allen gemessenen CeTAl₃ Verbindungen zeigt T = Cu den mit 0.67 für $\vec{B} \parallel c$ und 0.77 für $\vec{B} \parallel a$ bei jeweils $B = 14$ T den höchsten Magnetwiderstand. Bei $T = 2$ K $\approx T_c$ ist für beide Richtungen ein Wendepunkt zu erkennen, jedoch wird der Magnetwiderstand nicht positiv. In Übereinstimmung mit dem generischen Verhalten in Abb. 7.16 wird der Magnetwiderstand für $\vec{B} \parallel c$ ab 30 K, für $\vec{B} \parallel a$ ab 50 K positiv.

(b) CeAgAl₃:

Die Ergebnisse für CeAgAl₃ mit $\vec{B} \parallel c$ sind in 7.17 (b1) gezeigt. Hier weicht das Verhalten für $T < T_c = 3.2$ K vom generischen Verhalten ab, da hier ein positiver Magnetwiderstand vorliegt. $T = 4$ K zeigt negativen Magnetwiderstand bis $B = 6$ T, darüber positiven. Das schon bei $T = 3$ K zu erkennende Minimum schiebt mit höherer Temperatur zu höheren Feldern, und ist bei $T = 10$ K verschwunden, wo ein rein positiver Magnetwiderstand vorliegt. Für CeAgAl₃ mit $\vec{B} \parallel a$ liegen zusätzlich im Entmischungskryostaten TL-400 gemessene Daten bis $B = 5$ T vor. Für $T \leq 1.5$ K liegt die typische W-Form vor, mit dem Minimum bei $B = 2$ T. Dabei zeigt die Kurve eine ausgeprägte Hysterese. Für höhere Temperaturen entspricht CeAgAl₃ dem generischen Verhalten, lediglich der positive Magnetwiderstand für $T \gg T_{\text{mag}}$ konnte bis $T = 25$ K nicht gefunden werden. Der Magnetwiderstand ist für beide Orientierungen mit ~ 0.96 nur wenig ausgeprägt.

(c) CeAuAl₃:

Typisches Verhalten zeigt CeAuAl₃ in 7.17 (c1) und (c2). Für $T = 4$ K knapp oberhalb $T_c = 1.44$ K ist noch der positive Magnetwiderstand bei hohen Feldern zu sehen. Der Umkehrpunkt liegt für $\vec{B} \parallel a$ bei 6.5 T, für $\vec{B} \parallel c$ bei 10 T. Die Anisotropie ist gering, der maximale Magnetwiderstand mit 0.77 für $\vec{B} \parallel a$ und 0.85 für $\vec{B} \parallel c$ ähnlich. Ein positiver Magnetwiderstand ist für $\vec{B} \parallel a$ nur bei T = 300 K, für $\vec{B} \parallel c$ bei 100 K und 300 K zu finden.

(d) CePdAl₃:

CePdAl₃ in Abb. 7.17 (d1) für $\vec{B} \parallel a$ und (d2) für $\vec{B} \parallel c$ zeigt bis zu tiefsten gemessenen Temperaturen keine Ordnung. In Übereinstimmung mit den generischen Kurven zeigt sich für beide Richtungen eine Glockenkurve ohne Wendepunkt. Für $\vec{B} \parallel c$ ist der Magnetwiderstand bei $T = 100$ K und 300 K positiv, für $\vec{B} \parallel a$ bei beiden Temperaturen flach. Die Anisotropie im Magnetwiderstand ist mit 0.82 bei $\vec{B} \parallel a$ und 0.95 bei $\vec{B} \parallel c$ nicht stark ausgeprägt.

(e) CePtAl₃:

Sehr ähnliches Verhalten zeigt CePtAl₃ in 7.17 (e1) für $\vec{B} \parallel a$ und (e2) für $\vec{B} \parallel c$. Für beide Orientierungen existiert ein Wendepunkt bei $T = 4$ K. $\vec{B} \parallel c$ zeigt bei $T = 300$ K einen

positiven Magnetwiderstand, $\vec{B} \parallel a$ einen flachen. Die Anisotropie des Magnetwiderstands ist für $\vec{B} \parallel c$ mit 0.90 zu 0.92 für $\vec{B} \parallel a$ vernachlässigbar.

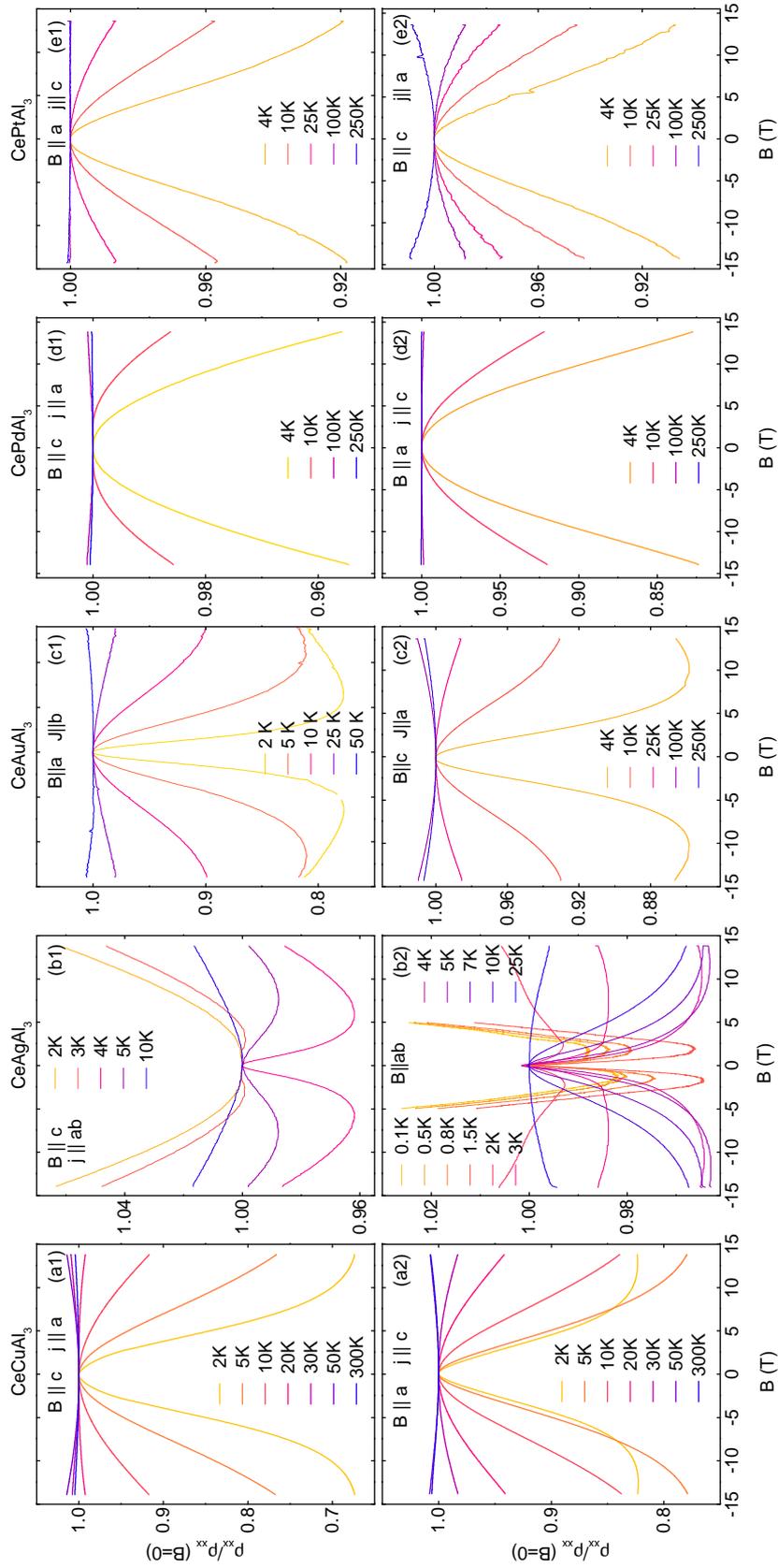


Abbildung 7.17: Magnetwiderstand bis $B = 14$ T von CeTAl₃ mit $T =$ (a) Cu, (b) Ag, (c) Au, (d) Pd, (e) Pt für $\vec{B} || c$ (a1 - e1) und $\vec{B} || a$ (a2 - e2)

7.4.0.5 Hallwiderstand

Abbildung 7.18 zeigt den Hallwiderstand ρ_{xy} von CeTAl₃ mit T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt gegen externe Magnetfelder bis $B = 14$ T. In der ersten Zeile (a1) - (e1) ist die Orientierung $\vec{B} \parallel a$ gezeigt, in der zweiten (a2) - (e2) $\vec{B} \parallel c$. Der Hallwiderstand wurde simultan zum Magnetwiderstand wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, gemessen.

(a) CeCuAl₃:

Der Hallwiderstand für $\vec{B} \parallel a$ in Abb. 7.18 (a1) gezeigt. der normale Halleffekt bei $T = 300$ K ist steiler als für $\vec{B} \parallel c$. Für $T \leq 5$ K ist zusätzlich bis 2 T aufgrund der magnetischen Ordnung ein anomaler Beitrag zum Halleffekt zu sehen. Für CeCuAl₃ $\vec{B} \parallel c$ ist in Abb. 7.18 (a2) gezeigt. Für $T = 300$ K ist ein rein normaler Hallwiderstand zu sehen, für tiefere Temperaturen sind zu hohen Feldern Abweichungen zu erkennen. Bei $T = 2$ K knickt der Hallwiderstand bei $B = 6$ T ab, die Steigung ändert das Vorzeichen. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich und die Ursache nicht bekannt.

(b) CeAgAl₃:

CeAgAl₃ mit $\vec{B} \parallel ab$ in Abb. 7.18 (b1) zeigt für $T \leq 4$ K einen anomalen Beitrag aufgrund der magnetischen Ordnung bis $B \sim 0.5$ T, darüber einen rein normalen Halleffekt. Die Orientierung $\vec{B} \parallel c$ in 7.18 (b1) zeigt bis zur tiefsten Temperatur einen normalen Halleffekt mit sehr großer Steigung.

(c) CeAuAl₃:

Der Hallwiderstand von CeAuAl₃ mit $\vec{B} \parallel a$ ist in Abb. 7.18 (c1) gezeigt. Der normale Halleffekt, der bei $T = 300$ K und bei $T = 4$ K für $B > 6$ T zu sehen ist, ist positiv. Zu tiefen Temperaturen existiert zusätzlich ein anomaler Halleffekt im Bereich der feldpolarisierten Phase, der ein negatives Vorzeichen besitzt und mit der Magnetisierung steigt. Bei $T = 100$ K reichen 14 T nicht aus um in die feldpolarisierte Phase zu kommen, so dass der anomale Halleffekt dominiert. Sehr ähnliches Verhalten zeigt CeAuAl₃ mit $\vec{B} \parallel c$ in Abb. 7.18 (c2). Die Messung bei $T = 300$ K konnte leider aufgrund eines beschädigten Kontaktes nicht durchgeführt werden, so dass die Ladungsträgerkonzentration aus der Messung bei $T = 4$ K für Felder zwischen $B = 10$ und 14 T bestimmt wurde.

(d) CePdAl₃:

Sehr ähnliches Verhalten für beide Orientierungen $\vec{B} \parallel a$ und $\vec{B} \parallel c$ zeigt CePdAl₃ in Abb. 7.18 (d1) bzw. (d2). Obwohl keine magnetische Ordnung gefunden werden konnte, zeigt sich ein anomaler Halleffekt für $T = 4$ K und 10 K. Der Absolutwert des Halleffekts ist zwischen beiden Richtungen um eine Größenordnung verschieden.

(e) CePtAl₃:

Im Verhältnis zum Magnetwiderstand klein und deshalb schwer zu messen ist der Hallwiderstand von CePtAl₃ $\vec{B} \parallel a$ in Abb. 7.18 (e1) und $\vec{B} \parallel c$ in Abb. 7.18 (e2). Auch hier scheint es Abweichungen vom normalen Halleffekt bei tiefen Temperaturen zu geben.

Zusammenfassend besitzen alle Verbindungen CeTAl₃ mit T = Cu, Ag, Au, Pd und Pt

Elektronen als dominanten Ladungsträgertyp. Zusätzlich zeigen sich zu tiefen Temperaturen anomale Halleffekte durch feldpolarisierte oder magnetisch geordnete Phasen. Eine Zusammenfassung der Hallkonstanten, Ladungsträgerdichten und Ladungsträger pro Formeleinheit gibt Tabelle 7.7 in Abschnitt 7.5.

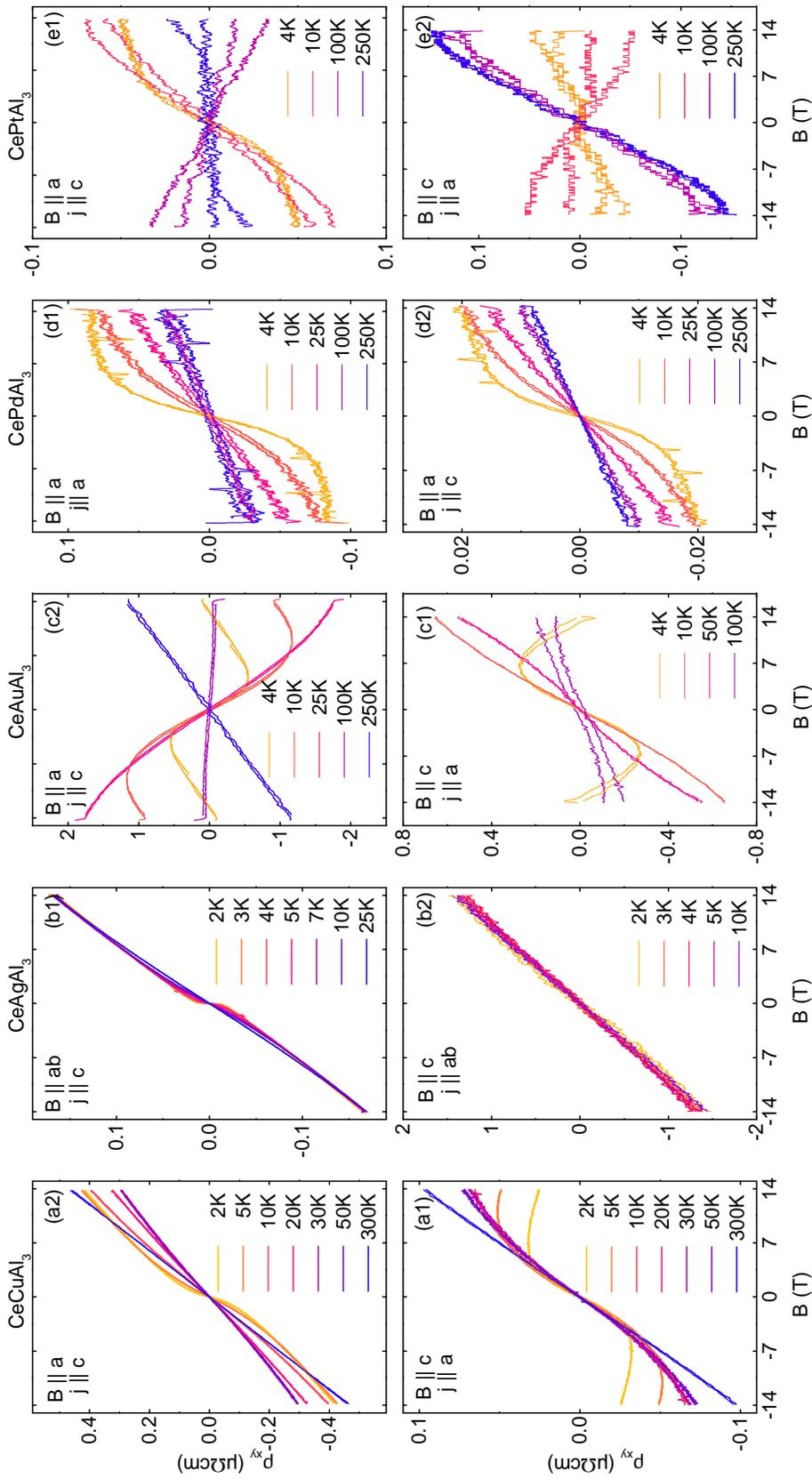


Abbildung 7.18: Hallwiderstand bis $B = 14\text{T}$ von CeTAl₃ mit $T =$ (a) Cu, (b) Ag, (c) Au, (d) Pd, (e) Pt für $\vec{B} \parallel c$ (a1-e1) und $\vec{B} \parallel a$ (a2-e2)

7.5 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

In diesem Abschnitt sind noch einmal die Ergebnisse der Messungen der Volumeneigenschaften der CeTAl₃ Verbindungen mit T = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au in tabellarischer Form zusammengefasst.

	μ_{ges} @ 9 T		μ_{CW}		Θ_{CW}	$T_{C/N}$	T_K	T^*
	$\vec{B} \parallel a$	$\vec{B} \parallel c$	$\vec{B} \parallel a$	$\vec{B} \parallel c$	$\vec{B} \parallel a$	$\vec{B} \parallel c$		
Cu	1.32	0.69	2.63	0.9 K	-28 K	2.1 K	19.6 K	11.3 K
Ag	1.51	0.48	2.65	4 K	-71 K	3.2 K		
Au	1.47	0.42	2.66	-0.2 K	-236 K	1.44 K	5.6 K	
Pd	1.08	0.60	2.64	-3 K	-83 K		10.7 K	5.7 K
Pt	0.99	0.29	2.52	-7.6 K	-220 K		15.4 K	4.38 K

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften von CeTAl₃ mit T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt mit gesättigtem Moment μ_{ges} , fluktuierendem Moment μ_{CW} , Debye Temperatur Θ_D , ferro- bzw. antiferromagnetischer Ordnungstemperatur $T_{C/N}$, Kondo Temperatur T_K und Kohärenztemperatur T^* .

	RRR		ϱ_0 [$\mu\Omega cm$]		A [$10^{-9} \Omega m/K^\alpha$]			α
	$\vec{J} \parallel a$	$\vec{J} \parallel c$	$\vec{J} \parallel a$	$\vec{J} \parallel c$	$\vec{J} \parallel c$	$\vec{J} \parallel a$	$\vec{J} \parallel a$	$\vec{J} \parallel c$
Cu	2.75	2.66	7.36	12.9	6.55	4.14	1.95	1.84
Ag	2.2	3.81	111	23.9	4.18	8.55	1.99	2.49
Au	2.58	4.47	15.1	5.18	2.84	5.67	1.44	2.42
Pd	1.4	1.4	25.1	41.3	3.27	6.98	0.95	1.56
Pt	1.3	1.6	39.9	42.1	1.09	1.28	1.99	1.95

Tabelle 7.6: Zusammenfassung der Widerstandsdaten von CeTAl₃ mit T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt. RRR ist das Restwiderstandsverhältnis $\varrho(300K)/\varrho_0$, A und α der Widerstandsfaktor bzw. -exponent aus $\varrho_{xx} = \varrho_0 + A \cdot T^\alpha$.

Tabelle 7.5 gibt einen Überblick über des gemessene magnetische Moment bei $B = 9$ T für $\vec{B} \parallel a$ und $\vec{B} \parallel c$ sowie das fluktuierende (Curie-Weiss) Moment und die Curie-Temperatur. Ebenfalls mit angegeben sind die magnetische Ordnungstemperatur T_c für Ferromagneten und T_N für Antiferromagneten. sowie die Kondo-Temperatur und die Kohärenztemperatur.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 7.6 zusammengestellt. Als RRR ist das Restwiderstandsverhältnis $\varrho(300K)/\varrho_0$ für die Stromrichtungen $\vec{J} \parallel c$ und $\vec{J} \parallel a$ (bzw. $\vec{j} \parallel ab$ für CeAgAl₃) bezeichnet, ϱ_0 ist der Restwiderstand extrapoliert für $T \rightarrow 0$, A und α sind der Vorfaktor und der Exponent des mit $\varrho_{xx} = \varrho_0 + A \cdot T^\alpha$ gefitteten

Tieftemperaturwiderstands.

In Tabelle 7.7 sind die aus den Messungen des Halleffekts gewonnen normalen Hallkonstanten R_H , Ladungsträgerdichten n und daraus berechneten Ladungsträger pro Formeleinheit zusammengefasst. Zusätzlich ist zu jeder Verbindung die Stromrichtung und Orientierung im Feld sowie die Temperatur T , bei der obige Größen bestimmt wurden, angegeben. Auf die Ladungsträgerdichte n wird später in der Diskussion in Abschnitt 8 näher eingegangen.

	Orientierung		T (K)	R_H ($10^{-10}\text{m}^3/\text{C}$)	n_H (10^{28}1/m^3)	n (1/F.E.)
CeAgAl ₃	$\vec{B} \parallel ab$	$\vec{J} \parallel c$	300	2.74	2.28	2.3
CeCuAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	$\vec{J} \parallel c$	300	1.47	4.25	4.25
CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	$\vec{J} \parallel a$	4	0.21	23.9	29
CePdAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	$\vec{J} \parallel c$	300	0.11	58.6	58
CePtAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	$\vec{J} \parallel c$	250	6.16	0.1	1
CeAgAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	$\vec{J} \parallel ab$	300	1.04	5.99	6
CeCuAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	$\vec{J} \parallel c$	300	0.623	10	10
CeAuAl ₃	$\vec{B} \parallel a$	$\vec{J} \parallel c$	250	0.36	17.2	17
CePdAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	$\vec{J} \parallel c$	300	0.16	39.3	39
CePtAl ₃	$\vec{B} \parallel c$	$\vec{J} \parallel c$	250	0.5	12.7	12.5

Tabelle 7.7: Zusammenfassung der aus dem Hallwiderstand extrahierten Größen von CeTAl₃ mit T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt mit der Temperatur, bei der diese bestimmt wurden.

7.6 Kristallfelder

Die Lage der Kristallfelder hat in tetragonalen Cer Verbindungen wie in Abschnitt 6.1.4 besprochen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen. Auch wenn die für den Magnetismus maßgeblich verantwortlichen 4f Elektronen tief liegen, werden die Orbitale doch durch das Kristallfeld deformiert.

Die Bestimmung der Kristallfelder durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) oder mittels Neutronenstreuung erfordert große Einkristalle und ist aufwendig. Im Folgenden werden die Kristallfelder daher auf Messungen der Volumengrößen abgeschätzt. Dazu wurde das Programm AMOS [180] benutzt, welches auf Basis der Vorfaktoren der Stevens Operatoren für eine gegebene Punktgruppe des trivalenten Cer die Suszeptibilität und spezifische Wärme berechnet. Durch Iteration wurden die berechneten mit den gemessenen Daten in möglichst gute Übereinstimmung gebracht.

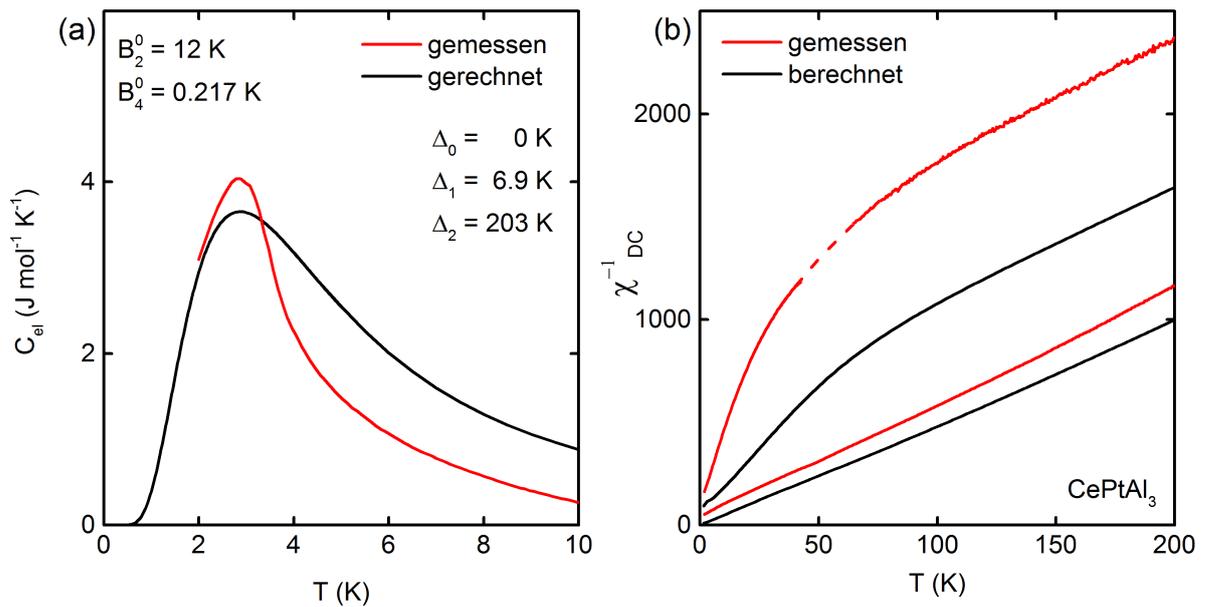


Abbildung 7.19: Gemessene und berechnete Volumengrößen von CePtAl₃. (a) Spezifische Wärme und (b) inverse Suszeptibilität.

In Abbildung 7.19 ist ein Vergleich der berechneten mit den gemessenen Daten zu sehen. In Abb. 7.19 (a) ist der elektronische Teil der spezifischen Wärme gezeigt. Bei den gemessenen Daten wurde von der T^3 Anteil der Phononen gefittet und abgezogen, die berechneten Daten wurden mit dem Programm AMOS [180] und den Parametern $B_2^0 = 12$ K und $B_4^0 = 0.217$ K erzeugt. Die Position des Maximums stimmt sehr gut überein, die Höhe und der Abfall zu hohen Temperaturen weichen aufgrund des Einflusses des Kondo Effekts ab, der im Modell nicht berücksichtigt wird.

Für die inverse Suszeptibilität in Abb. 7.19 (b) stimmten die Steigung bei hohen Temperaturen und die Anisotropie überein, die genaue Größe der Suszeptibilität kann nicht aus dem Modell berechnet werden. Die Resultate für die Verbindungen CeTAl₃ mit T = Au, Cu, Pt, Pd sind in Tabelle 7.8 zusammengefasst, für CeAgAl₃ konnten keine Kristallfelder bestimmt werden. Am höchsten liegen die Niveaus in CeAuAl₃ gefolgt von CeCuAl₃. CePtAl₃ und CePdAl₃ zeigen beide ein sehr niedrig liegendes Niveau Δ_1 bei 6.9 K bzw. 4.2 K mit $\Delta_2 \approx 200$ K.

Ein Vergleich mit anderen CeTX₃ Verbindungen ist schwierig, da nur für wenige Systeme entsprechend Daten vorliegen. Diese sind in Tabelle 7.9 aufgeführt. Ein direkter Vergleich mit identischen Übergangsmetallelement ist nur für CePtSi₃ und CePtAl₃ möglich. Das ersten Niveau Δ_1 liegt in CePtAl₃ mit 6.9 K sehr viel niedriger als in CePtSi₃ mit 53,5 K. Die Sättigungsmagnetisierung ist mit $\mu_s = 1.1 \mu_B$ für beide Verbindungen annähernd gleich, jedoch zeigt CePtSi₃ bei 4.8 K antiferromagnetische Ordnung.

	Δ_1	Δ_2
CeAuAl ₃	58 K	290 K
CeCuAl ₃	15 K	238 K
CePtAl ₃	6.9 K	203 K
CePdAl ₃	4.2 K	202 K

Tabelle 7.8: Kristallfeldniveaus Δ_1 und Δ_2 der von CeTAl₃ mit T = Au, Cu, Pt und Pd. Für T = Ag konnten keine Kristallfelder bestimmt werden.

	Δ_1	Δ_2	Referenz
CePtSi ₃	53,5 K	1002 K	Kawai <i>et al.</i> [181]
CeIrSi ₃	160 K	501 K	Sugitani <i>et al.</i> [29]
CeRhSi ₃	257 K	286 K	Muro <i>et al.</i> [182]
CePt ₃ Si	275 K	286 K	Bauer <i>et al.</i> [183]
CeCuGa ₃	3.7 K	≈ 1000 K	Mentink <i>et al.</i> [137]
CeCoGe ₃	220 K	313 K	Smidman <i>et al.</i> [184]

Tabelle 7.9: Kristallfelderniveaus von verschiedenen CeTSi₃ Verbindungen und CePt₃Si aus der Literatur.

7.6.1 Experimentelle Bestimmung der Kristallfelder

Die Kristallfeldaufspaltung kann direkt in der Röntgenabsorptionsspektroskopie gemessen werden. Dabei wird die Absorption von linear polarisierten Photonen aus einem Synchrotron durch die Probe gemessen. Da die Eigenzustände stark anisotrop sind, kann der Grundzustand durch die verschiedene Absorption des Lichts bestimmt werden.

An in dieser Arbeit hergestellten Proben von CeCuAl₃ und CeAgAl₃ wurden die Kristallfelder von Herrn Fabio Stringari in der Gruppe von Frau Andrea Severing (Universität zu Köln) am Instrument DEIMOS des Synchrotrons SOLEIL unter Verwendung der Cer M_{4,5} Kante bestimmt. Diese Methode bietet Vorteile gegenüber der Bestimmung aus Volumengrößen oder Neutronenstreuung, da sie nicht sensitiv auf magnetische Ordnung ist.

Abbildung 7.20 zeigt die Spektren der linear polarisierten Röntgenabsorption von CeCuAl₃ und CeAuAl₃ bei T = 2 K. Da aus inelastischer Neutronenstreuung bekannt ist, dass das erste angeregte Niveau für CeCuAl₃ bei 15 K und für CeAuAl₃ bei 58 K liegt, kann hier davon ausgegangen werden, dass nur der Grundzustand populiert ist. Für CeAuAl₃ überwiegt die linke Schulter des M₅ Absorptionsmaximum klar die rechte Schulter, wohingegen es für CeCuAl₃ entgegengesetzt ist.

Durch einen Vergleich mit simulierten Daten kann nun die Art des Grundzustands be-

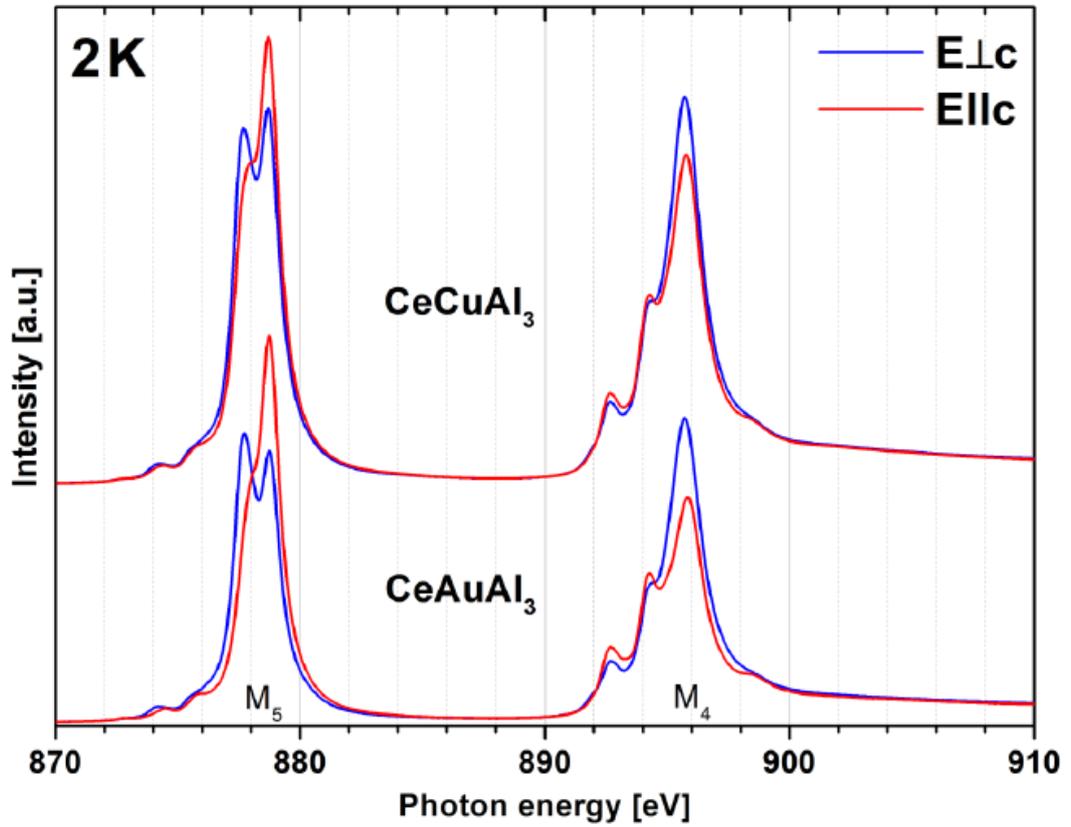


Abbildung 7.20: Spektrum der linear polarisierten Röntgenabsorption von CeCuAl_3 und CeAuAl_3 an der Cer $M_{4,5}$ Kante. Abbildung entnommen aus [185]

stimmt werden. Die möglichen Eigenfunktionen in der Basis von $|J_z\rangle$ sind:

$$\Gamma_7^1 = \beta|\pm 5/2\rangle - \alpha|\mp 3/2\rangle \quad (7.8)$$

$$\Gamma_7^2 = \alpha|\pm 5/2\rangle + \beta|\mp 3/2\rangle \quad (7.9)$$

$$\Gamma_6 = |\pm 1/2\rangle \quad (7.10)$$

Für CeCuAl_3 ergibt sich als Grundzustand eine Mischung aus $|\pm 5/2\rangle$ und $|\pm 3/2\rangle$ mit einem Hauptbeitrag des $|\pm 3/2\rangle$ Zustands. Im Gegensatz dazu kann für CeAuAl_3 ein gemischter Grundzustand ausgeschlossen werden, sodass als Möglichkeit nur der Zustand $\Gamma_6 = |\pm 1/2\rangle$ übrig bleibt. Aufgrund eines Stromausfalls am Instrument konnte die Probe CeAgAl_3 im Zeitrahmen dieser Doktorarbeit nicht gemessen werden, weitere Experimente sind geplant.

Kapitel 8

Diskussion

Die Diskussion der Eigenschaften der hier vorgestellten CeTAl_3 Verbindungen hängt von vielen Parametern wie der Kristallstruktur, den interatomaren Abständen, der Valenz des Cers oder elementspezifischen Eigenschaften wie dem metallischen Radius und der Bandstruktur ab. Um Aussagen treffen zu können, wie diese Parameter das Verhalten der Verbindung beeinflussen, wird im Folgenden zunächst in Abschnitt 8.1 eine Übersicht über CeTX_3 Verbindungen mit $T = \text{Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ und $X = \text{Ge, Si, Ga, Al}$ gegeben. Dem folgend wird ein Überblick über die Kristallstrukturen, die magnetischen und elektrischen Eigenschaften sowie Supraleitung gegeben. Im Abschnitt 8.2 wird eine Systematik für die Reihe CeTAl_3 mit $T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ vorgeschlagen und in Zusammenhang mit den übrigen CeTX_3 Verbindungen gebracht.

8.1 Übersicht

In Abbildung 8.1 ist die magnetische Ordnungstemperatur T_{mag} für verschiedene CeTX_3 Verbindungen in Abhängigkeit des Übergangsmetalls $T = \text{Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag}$ und Au sowie von $X = \text{Ge, Si, Ga}$ und Al gezeigt. Die Übergangsmetalle T sind dabei nach den Nebengruppen (NG) des Periodensystems angeordnet, welche unter der geschweiften Klammer angegeben sind. Verbindungen ohne geordnete Phase besitzen einen Balken der Höhe Null, Verbindungen zu denen keine Informationen existieren, besitzen keinen Balken. Die Farben der Balken geben die Kristallstruktur an. Für manche Verbindungen können in der Literatur verschiedene Angaben zur Kristallstruktur gefunden werden, in diesem Fall wurde die am besten belegte Struktur in die Abbildung eingetragen. Das Auftreten von Supraleitung bei $p = 0$ ist mit einem orangen Stern gekennzeichnet, Supraleitung unter Druck mit einem gelben Stern. Das Volumen der Einheitszelle steigt innerhalb der selben Kristallstruktur typischerweise mit der NG und innerhalb der NG mit der Periode (also z.B. $\text{Co} \rightarrow \text{Rh} \rightarrow \text{Ir}$).

In Abbildung 8.2 ist die magnetische Ordnungstemperatur T_{mag} für CeTX_3 mit $X = \text{Si, Ge, Al}$ über das gemittelte Einheitszellenvolumen V_{EZ} gezeigt. Da im Experiment die Wechselwirkungskonstante J der Kondo- und RKKY-Wechselwirkung nicht direkt gemessen werden kann, diese aber vom interatomaren Abstand abhängt, ist diese Auftragung am

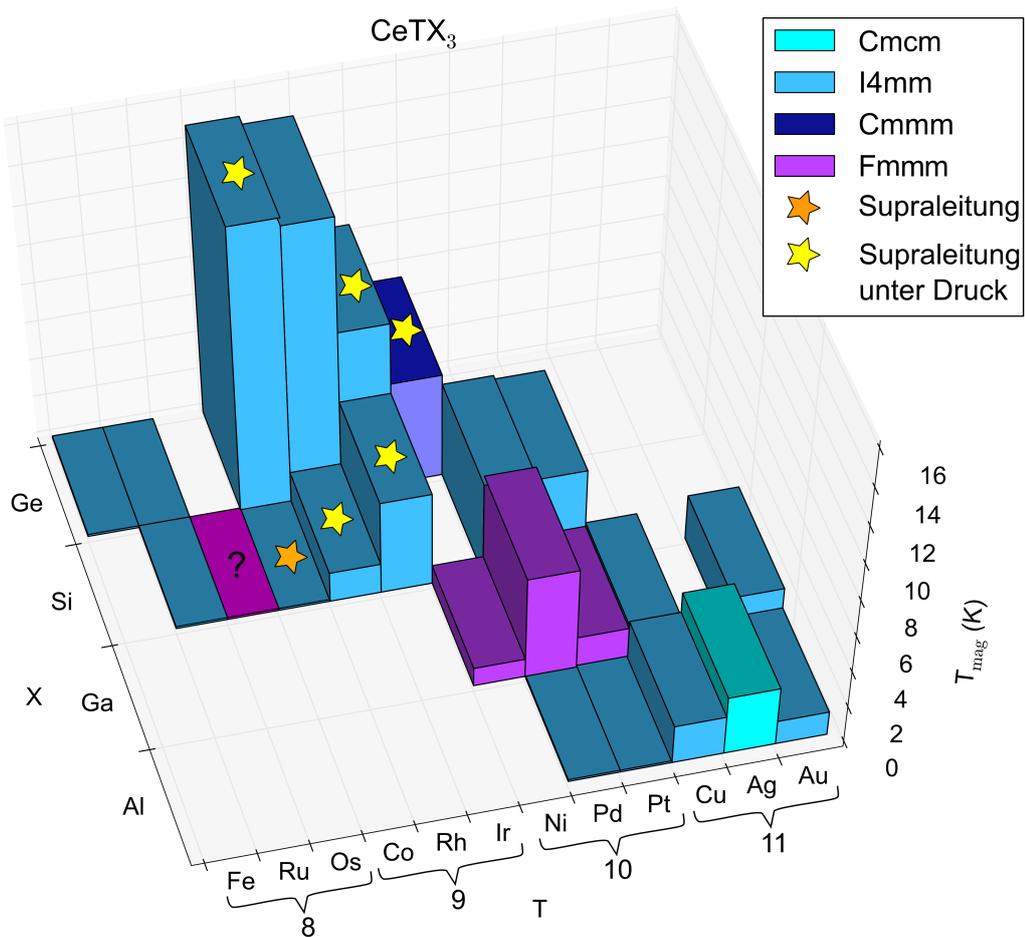


Abbildung 8.1: Magnetische Ordnungstemperatur von $CeTX_3$ Verbindungen mit $X = Al, Ge, Ga, Si$ und $T = Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au$. Nicht existierende Verbindungen besitzen keinen Balken. Die geschweiften Klammern geben die Nebengruppe an, nach der die Elemente sortiert sind.

nächstem am Doniach Diagramm das in Abb. 8.4 gezeigt ist. Die auf Germanium basierenden Verbindungen sind im Diagramm mit schwarzen Punkten eingetragen, die auf Aluminium basierenden mit grünen Punkten, rot für Silizium und blau für Gallium. Das Übergangselement T ist am Datenpunkt eingetragen. Zusätzlich sind wieder unter Druck supraleitende Verbindungen mit einem gelben Stern, bei $p=0$ supraleitende Verbindungen mit einem orangenen Stern gekennzeichnet. Unter dem als Linie eingezeichneten empirischen Doniach Dom zeigen Verbindungen magnetische Ordnung, am Schnittpunkt mit der x-Achse bei $\sqrt[3]{a^2c} = 5.57 \text{ \AA}$ wird der quantenkritische Punkt vermutet. Im Weiteren wird nun kurz das Verhalten der X-Reihen in der Literatur anhand der Abbildungen 8.1 und 8.2 beschrieben.

$CeTSi_3$:

Alle Verbindungen der Reihe $CeTSi_3$ kristallisieren in der nicht-zentrosymmetrischen,

tetragonalen Struktur $I4mm$. Die beiden bekannten Verbindungen mit der achten NG sind paramagnetisch. In Verbindungen der neunten NG steigt die antiferromagnetische Ordnungstemperatur kontinuierlich, und bleibt in der zehnten annähernd unverändert. Verbindungen mit der zehnten und elften NG sind bisher nicht bekannt. Zwei der Verbindungen zeigen Supraleitung unter Druck. $CeIrSi_3$ ordnet antiferromagnetisch bei $T_N = 5$ K und wird supraleitend unterhalb $T_{SC} = 1.8$ K bei $p = 3.5$ kbar [186, 187], $CeRhSi_3$ ordnet antiferromagnetisch bei $T_N = 1.6$ K und wird supraleitend unterhalb $T_{SC} = 0.7$ K bei $p = 12$ kbar [30]. $CeCoSi_3$ ist paramagnetisch bis zur tiefsten Temperatur und zeigt probenabhängig Supraleitung bei $T_{SC} = 0.7 - 1.2$ K [188]. Allerdings tritt diese in im Czochalski-Verfahren gezüchteten Kristallen nicht auf [189]. Da nur maximal 35% der Probe supraleitend werden, könnte es sich um Supraleitung von Fremdphasen handeln. Interessant wäre ein im Schmelzzonenverfahren gezüchteter Kristall. Sowohl $CeOsSi_3$ [190] als auch $CeRuSi_3$ [190, 191] zeigen keine magnetische Ordnung. $CePtSi_3$ zeigt zwei antiferromagnetische Übergänge bei $T_{N1} = 4.8$ K und $T_{N2} = 2.4$ K [181]. Ähnlich verhält sich $CePdSi_3$ mit $T_N = 5.2$ K [190].

CeTGe₃:

Auch die Reihe **CeTGe₃** beinhaltet drei Supraleiter, von denen jedoch einer eine orthorhombische Struktur besitzt. Wieder sind die Verbindungen der achten NG paramagnetisch, die Ordnungstemperatur in Verbindungen der neunten NG fällt im Gegensatz zu $CeTGe_3$ kontinuierlich. $CeFeGe_3$ ist paramagnetisch und besitzt eine hohe Kondo Temperatur von $T_K = 150$ K. Der Sommerfeld Koeffizient beträgt $\gamma = 150$ mJ/molK² [192]. $CeRuGe_3$ zeigt Spin-Glas (SG) Verhalten unterhalb von $T = 5$ K, die Kristallstruktur ist $I4mm$, in Polykristallen wird auch $Pm\bar{3}n$ gefunden [193]. Sowohl das SG Verhalten als auch die Unsicherheit hinsichtlich der Kristallstruktur lassen sich auf die schlechte Probenqualität zurückführen. $CeCoGe_3$ ordnet antiferromagnetisch unterhalb von 15.5 K und wird bei $p = 55$ kbar unterhalb von $T = 0.7$ K supraleitend [28]. Interessant ist, dass in $CeCoGe_3$ die c-Achse die magnetisch leichte Richtung ist, was im Zusammenhang mit der hohen Ordnungstemperatur steht [194]. Im Block $CeCoGe_3$, $CeRhGe_3$ und $CeIrGe_3$ nimmt T_N wie oben erwähnt ab, und $CeIrGe_3$ wird unter $T_{SC} = 1.5$ K bei sehr hohen Drücken von $p = 200$ kbar supraleitend [31]. Der benötigte Druck für die Ausbildung von Supraleitung steigt also mit fallender Ordnungstemperatur. Zu $CeRhGe_3$ sind keine Studien unter Druck bekannt, wären aber interessant um diesen Trend zu bestätigen. $CeNiGe_3$ wird supraleitend von $p = 40$ kbar bis 100 kbar unterhalb von $T = 0.48$ K, besitzt aber die Kristallstruktur $Cmmm$ (orthorhombisch). Die magnetische Struktur ist kompliziert [133].

CeTGa₃:

In der Reihe **CeTGa₃** gibt es keine Beispiele für Verbindungen mit Elementen der achten und neunten NG. Alle Verbindungen mit der zehnten NG besitzen die tetragonale Struktur mit leichter orthorhombischer Verzerrung, die in der Literatur als $CePtGa_3$ -Typ bezeichnet wird [129, 130, 195–197]. Alle drei Verbindungen ordnen antiferromagnetisch bei 1 K ($CeNiGa_3$), 1.7 K ($CePtGa_3$ [197]) und 5.5 K ($CePdGa_3$). Martin *et al.* gibt die orthorhombische $PrNiGa_3$ Struktur ($Fmmm$) für $CePtGa_3$ an [198], verweist aber auf Arbeiten von Tang *et al.*, die die tetragonale $BaAl_4$ Struktur finden [199].

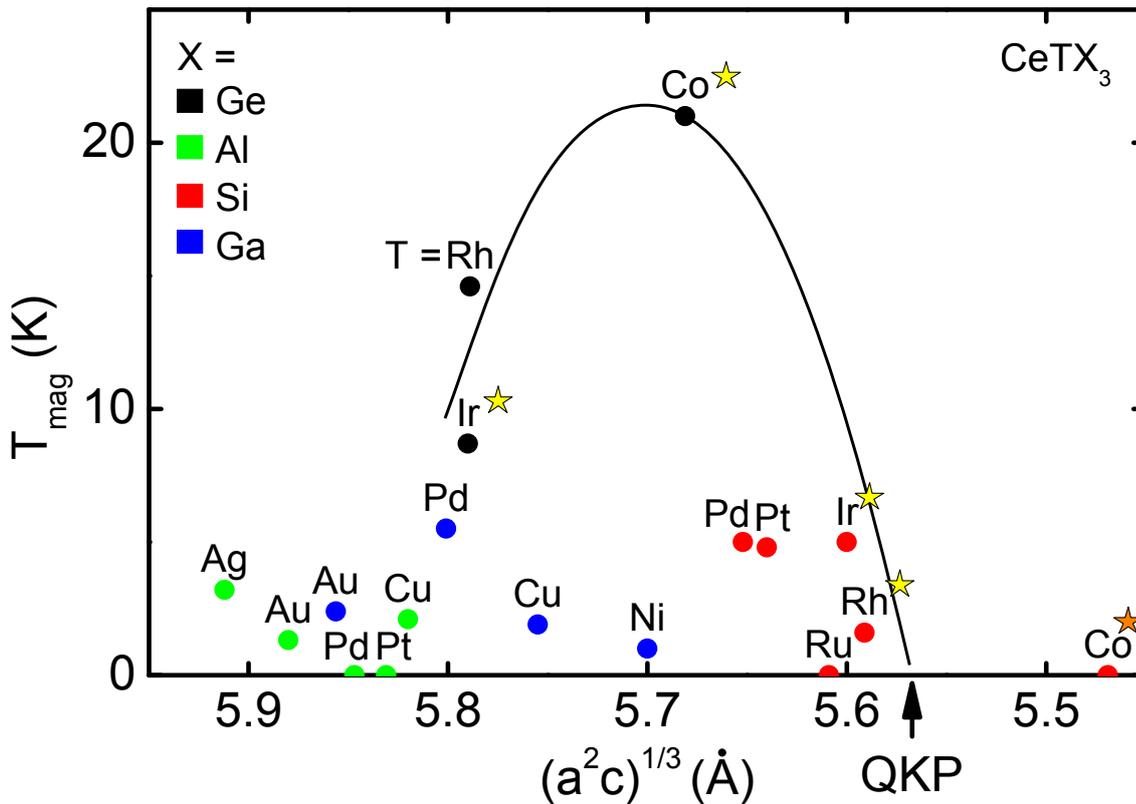


Abbildung 8.2: Magnetische Ordnungstemperatur von CeTX_3 Verbindungen mit $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Al}$ in Abhängigkeit des gemittelten Einheitszellenvolumens. Supraleitung bei $p=0$ ist mit einem orangen Stern gekennzeichnet, Supraleitung unter Druck mit einem gelben Stern. Diese Auftragung entspricht dem Doniach Diagramm in 6.7. Abbildung nach [194].

Die Struktur von CeCuGa_3 hängt von der Unordnung im Kristall ab. Joshi *et al.* [200] finden Einkristalle mit viel Platzvertauschung zwischen Cu-Ga und tetragonaler BaAl_4 ($I4/mmm$) Struktur. Die Proben ordnen ferromagnetisch bei $T_c \approx 4\text{K}$. Dagegen haben z.B. Martin *et al.* [198] inkommensurable antiferromagnetische Ordnung in der $I4mm$ Struktur gefunden. Anscheinend gibt es in $\text{CeCu}_x\text{Ga}_{1-x}$ einen strukturellen Übergang in der Nähe von $x=1$. Sobald die Proben ein wenig außerhalb der Stöchiometrie sind, nehmen sie die ungeordnete BaAl_4 Struktur an. Die ferromagnetischen Proben zeigen nur schwachen Kondo Effekt, die antiferromagnetischen starken. Es gibt keine Anzeichen von quantenkritischem Verhalten oder Supraleitung. CeAuGa_3 kristallisiert nach Mock [201] in der tetragonalen $I4mm$ Struktur und ordnet antiferromagnetisch bei $T_N = 2.4\text{K}$.

CeTAl₃:

In der Reihe CeTAl_3 sind bisher ebenfalls noch keine Verbindungen mit der achten und neunten NG bekannt. Die der zehnten und elften kristallisiert bis auf CeAgAl_3 in der tetragonalen $I4mm$ Struktur. CeAgAl_3 nimmt eine orthorhombische Cmcm Struktur an. Die Verbindung CeNiAl_3 scheint nicht zu existieren, der Versuch einen Polykristall herzu-

stellen resultierte in der Verbindung CeNi_2Al_5 . Die beiden Verbindungen mit der zehnten NG, CePdAl_3 und CePtAl_3 zeigen keine magnetische Ordnung, aber auch keine Anzeichen von Supraleitung für $T > 0.25$ K. CeCuAl_3 und CeAuAl_3 ordnen antiferromagnetisch bei 2.1 K bzw. 1.44 K und sind Kandidaten für Supraleitung unter Druck. Im Doniach Diagramm in Abb. 8.2 liegen die Verbindungen CeTAl_3 aufgrund ihrer großen Einheitszellenvolumina links vom magnetisch geordneten Bereich. Jedoch ist nicht klar ob diese Auftragung zusammen mit den Silizium und Germanium basierten Verbindungen zulässig ist, da sich die Hybridisierung zwischen den Reihen stark ändern kann. Dieses Problem wird im Abschnitt 8.2 weiter besprochen. Ein besonderer Fall ist die Verbindung CeAgAl_3 , die als einzige der hier gezeigten CeTX_3 Verbindungen Ferromagnetismus aufweist. Das einzige weitere Beispiel ist CeTiGe_3 in der hexagonalen Perovskitstruktur $P6_3/mmc$ [202].

Zusammenfassend zeigt sich, dass fast alle CeTX_3 Verbindungen die nicht zentrosymmetrische tetragonale Kristallstruktur $I4mm$ besitzen. Abweichungen treten auf wenn viel Unordnung im Kristall vorliegt, beispielsweise bei im Lichtbogenofen hergestellten Proben. Die Verbindungen CeTGe_3 mit $T = \text{Ni, Pd, Pt}$ weisen eine leichte orthorhombische Verzerrung auf, CeAgAl_3 weist ebenfalls eine leichte Abweichung auf. Nur CeNiGe_3 nimmt die stark davon abweichende Struktur $Cmmm$ an.

Supraleitung wurde bisher nur in CeTSi_3 und CeTGe_3 Verbindungen gefunden, die sehr ähnliche Einheitszellenvolumina aufweisen. Ausgeschlossen ist Supraleitung in den Gallium und Aluminium Verbindungen dadurch nicht, da auch die Hybridisierung stark unterschiedlich sein kann.

8.2 Systematik

In diesem Kapitel wurde bisher die Phänomenologie der CeTX_3 Verbindungen mit besonderem Blick auf die in dieser Arbeit hergestellte CeTAl_3 Reihe vorgestellt. Im Weiteren soll versucht werden daraus eine Systematik abzuleiten, die die Eigenschaften bei tiefen Temperaturen erklärt.

Einen ersten Ansatzpunkt liefert das Einheitszellenvolumen, welches zusammen mit dem Verhältnis c/a den Abstand der Atome in der Kristallstruktur bestimmt. Auf der linken y-Achse von Abbildung 8.3 ist das Volumen der Einheitszelle V_{EZ} der CeTAl_3 Verbindungen in Abhängigkeit des Übergangsmetallelements T gezeigt. Mit angegeben ist die Kristallstruktur, in der die jeweilige Verbindung kristallisiert. Die T-Elemente sind dabei mit absteigendem metallischen Radius r_{met} nach Trömel *et al.* [203] angeordnet. V_{EZ} nimmt linear mit r_{met} des Übergangselements T ab. Lediglich Pd und Pt sind vertauscht, diese beiden Elemente liegen aber sowohl bei r_{met} als auch bei V_{EZ} sehr nahe aneinander. Keiner einfachen Systematik folgt das Verhältnis der langen zur kurzen Tetraederachse c/a , das auf der rechten y-Achse in rot gezeigt ist. Ein großes Verhältnis c/a zeigt einen kleinen Ce-Ce und großen Ce-T bzw. Ce-X Abstand an und vice versa. Wenn das niedrige c/a Verhältnis von $T = \text{Ag}$ der Kristallstruktur geschuldet ist, nimmt c/a genau wie die magnetische Ordnung ab, lediglich für $T = \text{Cu}$ steigen sowohl c/a als auch die magnetische

Ordnung.

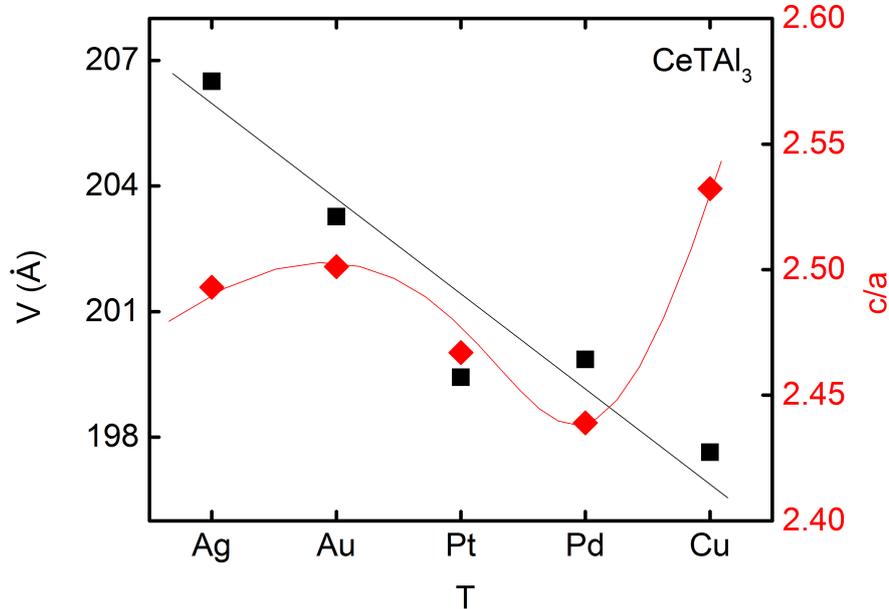


Abbildung 8.3: Linke y-Achse: Einheitszellenvolumen von CeTAl_3 (schwarz). Rechte y-Achse: Verhältnis der langen zur kurzen Tetraederachse (rot).

Die magnetische Ordnungstemperatur ist in Abbildung 8.4 in Abhängigkeit des gemittelten Einheitszellenvolumens $\sqrt[3]{a^2c}$ gezeigt. Da die Kopplungskonstante nicht direkt gemessen werden kann, ist es nicht möglich ein Doniach Diagramm wie in Abb. 8.2 zu erstellen. In einer ersten Näherung kann diese aber durch das gemittelte Einheitszellenvolumen ersetzt werden (vgl. auch Kawai *et al.* [194]) Dabei ordnet CeAgAl_3 ferromagnetisch (grün hinterlegt), alle anderen Verbindungen ordnen antiferromagnetisch (blau hinterlegt) oder gar nicht. Mit fallendem gemitteltem Volumen wird zunächst die magnetische Ordnung unterdrückt, CePtAl_3 und CePdAl_3 ordnen bis $T = 0.2\text{ K}$ nicht. Danach steigt die Ordnungstemperatur zu CeCuAl_3 wieder stark an. Dieser Verlauf entspricht qualitativ dem des Seitenverhältnisses c/a . Die Unterdrückung der magnetischen Ordnungstemperatur mit dem Einheitszellenvolumen suggeriert einen QCP bei $\sqrt[3]{a^2c} \sim 5.86\text{ \AA}$. Um dies zu überprüfen, werden unten die Parameter des Tieftemperaturwiderstands und der spezifischen Wärme diskutiert.

Abbildung 8.5 (a) zeigt die Magnetisierung für alle CeTAl_3 Verbindungen bei $B = 9\text{ T}$ und $T = 2\text{ K}$ (für CeAuAl_3 bei $T = 0.1\text{ K}$). Die Übergangselemente T sind wiederum mit fallendem metallischen Radius aufgetragen. Die Magnetisierung verhält sich für $\vec{B} \parallel c$ und $\vec{B} \parallel a$ analog, ist aber für $\vec{B} \parallel c$ um den Faktor 3 erhöht. Zunächst fällt die Magnetisierung von T = Ag nach Pt, wo sie analog zur magnetischen Ordnungstemperatur ihr Minimum

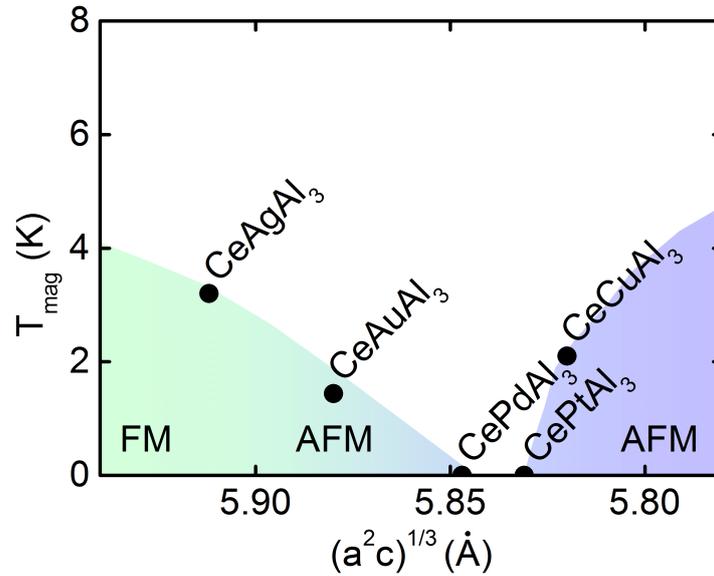


Abbildung 8.4: Magnetische Übergangstemperatur T_{mag} von CeTAl_3 in Abhängigkeit des gemittelten Einheitszellenvolumens $\sqrt[3]{a^2 c}$. Der magnetisch geordnete Bereich ist farblich hinterlegt.

erreicht. Zu $T = \text{Pd}$ steigt die Magnetisierung wieder, obwohl sowohl Pt wie auch Pd keine magnetische Ordnung zeigen. Zu Kupfer steigen sowohl Magnetisierung als auch Ordnungstemperatur wieder an, was wiederum analog zum Verhältnis c/a ist.

Das aus dem Curie-Verhalten extrapolierte fluktuierende Moment μ_{eff} ist in Abbildung 8.5 (b) gezeigt. μ_{eff} ist annähernd konstant bei $\sim 2.65 \mu_B$ für alle Übergangselemente T, mit Ausnahme von $T = \text{Pt}$ mit $2.52 \mu_B$. CePtAl_3 liegt damit sehr nahe am Wert für ein freies Ce^{3+} -Ion von $2.54 \mu_B$, alle anderen CeTAl_3 Verbindungen liegen leicht darüber. Das zusätzliche Moment muss von den Übergangselementen oder von Aluminium getragen werden. Die Reduktion des fluktuierenden Moments bei $T = \text{Pt}$ deutet auf einer stärkere Hybridisierung der 4f-Elektronen mit dem d-Band hin, diese tragen dann nicht mehr zur Magnetisierung bei. Dies erklärt auch das Minimum in der Magnetisierung bei $B = 9 \text{ T}$ für CePtAl_3 in Abb. 8.5.

Die aus der Messung des Halleffekts bestimmte Ladungsträgerdichte ist in Abbildung 8.5 (c) gezeigt. Die Ladungsträgerdichte wurde bei $T \gg T_c$ bestimmt, um Anteile des anomalen Halleffekts auszuschließen. Genaue Werte sind der Tabelle 7.7 zu entnehmen. Für CePtAl_3 $\vec{J} \parallel c$ ist der normale Halleffekt bei $T = 250 \text{ K}$ mit einem vollen Symbol, bei $T = 4 \text{ K}$ mit einem offenen Symbol gezeigt, da beide Werte stark voneinander abweichen. Für alle Verbindungen mit $\vec{J} \parallel a$ ist in Abhängigkeit des Übergangselements T nur ein schwacher Trend mit einem Maximum bei $T = \text{Pt}, \text{Pd}$ erkennbar. Die Ladungsträgerdichte für $\vec{J} \parallel c$ zeigt ein stärker ausgeprägtes Maximum ebenfalls bei $T = \text{Pt}, \text{Pd}$. Der Trend ist exakt invers zur Magnetisierung, d.h. eine niedrige Ladungsträgerdichte n wie in CeCuAl_3

ist gleichbedeutend mit einer hohen Magnetisierung und umgekehrt (wie in CePdAl_3 und CePtAl_3). Eine mögliche Erklärung bietet die Hybridisierung der 4f-Elektronen mit dem d-Band. Ist diese schwach, so sind die Elektronen stark lokalisiert und es liegt ein magnetisches Metall mit niedriger Ladungsträgerdichte n wie in CeAgAl_3 , CeCuAl_3 und CeAuAl_3 vor. Mit stärkerer Hybridisierung werden mehr Elektronen an das Leitungsband abgegeben, die Ladungsträgerdichte n steigt während gleichzeitig die Magnetisierung M und Ordnungstemperatur T_c fallen. Dieser Fall liegt in CePtAl_3 und CePdAl_3 vor.

Zusammenfassend kann die Magnetisierung nicht alleine vom Einheitszellenvolumen und damit den Atomabständen bestimmt werden. Insbesondere der Unterschied zwischen $T = \text{Pd}$ und Pt muss andere Gründe haben. Verantwortlich für die magnetischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen sind vor allem die 4f-Elektronen des Cers, die aber aufgrund des Kondo Effekts mit den Leitungselektronen aus dem d-Band hybridisieren. Daher ist es interessant, sich die Elektronenkonfiguration zusammen mit den magnetischen Eigenschaften anzusehen.

Abbildung 8.6 zeigt die Übergangselemente T wie sie im Periodensystem angeordnet sind. Dazu ist zu jedem Element oben die Elektronenkonfiguration gezeigt, links unten die Anzahl der Löcher im d-Band und rechts unten der Magnetismus bei tiefen Temperaturen und das Kondo-Verhalten. Die Hintergrundfarbe zeigt ebenfalls die Art des Magnetismus der CeTAl_3 Verbindungen. Die Cu-Spalte hat bereits ein komplett gefülltes d-Band und damit keine Löcher. Anders die Ni-Spalte: Ni weist im d-Band zwei Löcher auf, Pt ein Loch und Pd hat ein gefülltes Band. Dies kann eine Erklärung für die unterschiedliche Sättigungsmagnetisierung und das effektive Moment in CePtAl_3 sein. Das 4f-Elektron des Cers hybridisiert stark mit dem d-Band um den Schalenabschluss zu erreichen, dadurch wird der Magnetismus verringert. Tatsächlich zeigt $T = \text{Pt}$ die höchste Ladungsträgerkonzentration n , zumindest wenn n bei $T = 4 \text{ K}$ bestimmt wird (siehe Abb. 8.5 (c)). Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Verbindung CeNiAl_3 , die zwei Löcher im d-Band aufweist und somit stark lokalisierten Charakter besitzen sollte. Der Versuch einen Polykristall der Verbindung herzustellen, resultierte wie in Abschnitt 7.1 beschrieben in Kristallen der Verbindung CeNi_2Al_5 .

Auf der Suche nach neuen Phasen in der Nähe eines QPÜs ist der elektrische Widerstand eine wichtige Messgröße, da sich im Vorfaktor und Exponenten des Tieftemperaturwiderstands Hinweise auf Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten finden lassen. Dazu wurde der elektrische Widerstand für alle Verbindungen im Bereich $0.25 \text{ K} < 0.7 \text{ K}$ mit der Formel

$$\varrho(T) = \varrho_0 + A \cdot T^\alpha \quad (8.1)$$

gefittet. Die Resultate sind in Abbildung 8.7 (a) für den Restwiderstand ϱ_0 , in 8.7 (b) für den Vorfaktor A und in 8.7 (c) den Exponenten α gezeigt.

Der Restwiderstand in Abb. 8.7 (a) kann Hinweise auf die Kristallqualität geben, da bei tiefsten Temperaturen nur noch Streuung an Verunreinigungen und Kristallfehlern vorliegt, die zusammen den Restwiderstand dominieren. Im Vergleich zu Mock liegen die Restwiderstände der hier gemessenen Proben von CeAuAl_3 , CeCuAl_3 und CePtAl_3 etwa

um den Faktor 2-3 niedriger, was auf eine bessere Kristallqualität hindeutet [201]. Die Restwiderstandsverhältnisse RRR sind jedoch in beiden Arbeiten vergleichbar. Die von Paschen *et al* untersuchte Probe CeAuAl₃ weist mit $\varrho_0 = 56.5 \mu\Omega\text{cm}$ ein um eine Größenordnung höheren Restwiderstand auf [151]. Der Restwiderstand zeigt keine Bevorzugung einer Kristallrichtung. Für CeAgAl₃ ist der Restwiderstand für $\vec{J} \parallel a$ mit $110 \mu\Omega\text{cm}$ sehr hoch, was an kleinen Rissen in der sehr spröden Probe liegt. Der Strom fließt dadurch einen effektiv längeren Weg durch die Probe, sodass die gemessenen Geometriefaktoren nicht zum tatsächlichen Widerstand führen.

Der Vorfaktor A zeigt oft ähnliches Verhalten wie der Sommerfeld-Koeffizient in der spezifischen Wärme, da der Streuquerschnitt bei schweren Fermion erhöht ist. Bei den hier betrachteten Verbindungen ist keine Divergenz zu beobachten, im groben Trend fällt A mit der Ordnungstemperatur. Paschen *et al.* [151] berichten von einem erhöhten A in CeAuAl₃ von $5 \mu\Omega\text{m}$, was hier nicht bestätigt werden kann. Sowohl Größe als auch Verlauf mit dem Übergangselement T sprechen gegen quantenkritisches Verhalten.

Der Exponent α ist schließlich in Abb. 8.7 (c) gezeigt. Für T = Cu und Pt liegt er sehr nahe beim Fermi-Flüssigkeitswert von 2. Für T = Ag ist er richtungsabhängig mit 2 für $\vec{J} \parallel c$ und 2.5 für $\vec{J} \parallel a$. T = Au zeigt schließlich für $\vec{J} \parallel a$ einen Exponenten von 2.42 und für $\vec{J} \parallel c$ 1.44. Sehr niedrig ist der Exponent für CePdAl₃, hier wären Messungen zu noch tieferen Temperaturen wünschenswert. Zusammenfassend springt der Exponent zwischen 1, 1.5, 2 und 2.5 eine Systematik ist nicht erkennbar.

In Abbildung 8.7 wurde das Ergebnis des Fits mit freiem α gezeigt und diskutiert. Dabei verliert der Vorfaktor A an Aussagekraft, da Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten bereits in den Exponenten α eingehen. Im Allgemeinen ist die Interpretation des Widerstands schwierig, da viele Beiträge zu beobachten sind, die nicht immer einfach getrennt werden können. Voraussetzung dafür ist die Anwendbarkeit der Matthiessenschen Regel, nach der die Streumechanismen unabhängig voneinander sind, also verschiedene Streuzeiten τ aufweisen:

$$\varrho = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (8.2)$$

Mögliche Beiträge kommen vom Restwiderstand ϱ_0 , dem Kondo Effekt $\propto \ln(1/T)$, der Elektron-Elektron Wechselwirkung $\propto T^2$, der Elektron-Phonon Wechselwirkung $\propto T^5$ und Elektron-Boson Wechselwirkungen wie Spinwellen. Für tiefe Temperaturen spielen Phononen aufgrund der hohen Potenz keine Rolle, weit unterhalb der Kondo- und Ordnungstemperatur kann an einem QPÜ daher von einer dominanten Elektron-Elektron Wechselwirkung ausgegangen werden.

Die in Abbildung 8.8 gezeigten Widerstandsdaten sollten in der gewählten Auftragung $(\varrho - \varrho_0) / T^2$ gegen T für tiefe Temperaturen einen konstanten Wert annehmen. Ein solches Verhalten zeigen CeAgAl₃ in Abb. 8.8 (c), CeAuAl₃ in Abb. 8.8 (e) und CeCuAl₃ mit $\vec{J} \parallel a$ in 8.8 (a). Eine Divergenz zeigt CeCuAl₃ mit $\vec{J} \parallel c$. Für CePtAl₃ in Abb. 8.8 (d) ist ein Maximum bei $T = 1 \text{ K}$ zu sehen, gefolgt von einer Divergenz zu tiefen Temperaturen. Für CePdAl₃ in Abb. 8.8 fehlen Messungen im Bereich unter $T = 1.8 \text{ K}$, sodass hier noch

keine Aussage getroffen werden kann.

Ein weiteres Indiz für die Existenz eines QKPs ist eine Divergenz im Sommerfeldkoeffizienten der spezifischen Wärme. Da Messungen der spezifischen Wärme unter $T = 1.8$ K im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren, ist hier das aus dem Kadowaki-Woods Verhältnis [204] berechnete γ gezeigt. A wurde aus Fits des elektrischen Widerstands mit der Formel $\varrho = \varrho_0 + A \cdot T^2$ zwischen der tiefsten erreichten Temperatur und 1 K bestimmt. Das Kadowaki-Woods Verhältnis kann für Schwerfermion Verbindungen empirisch mit $A/\gamma^2 = 10 \mu\Omega\text{cm mol}^2 \text{K}^2 \text{J}^{-2}$ angegeben werden. Der so berechnete Sommerfeldkoeffizient ist in Abb. 8.9 gezeigt. Die Anordnung der Übergangselemente T folgt dabei wieder dem metallischen Radius r_{met} . Tatsächlich ist in dieser Auftragung eine Divergenz bei CePtAl_3 zu sehen, die auf quantenkritisches Verhalten hindeutet.

Zusammenfassend kann das Verhalten der Verbindungsreihe CeTAl_3 mit $T = \text{Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ bei tiefen Temperaturen gut mit einer Kombination des Einheitszellenvolumens und des Verhältnisses der langen zur kurzen Tetraederachse c/a beschrieben werden. Das unterschiedliche Verhalten der Verbindungen mit $T = \text{Pd}$ und Pt , die zwar beide keine magnetische Ordnung aufweisen, aber unterschiedliche magnetische Eigenschaften und Ladungsträgerdichten aufweisen, kann durch die unterschiedliche Anzahl der Löcher im d-Band erklärt werden.

Ein Schema der Hybridisierungsstärke V_{fk} wie von C. Geibel ausgearbeitet [205], zeigt zahlreiche Widersprüche zu den hier untersuchten CeTAl_3 Verbindungen. In Abbildung 8.10 ist die Hybridisierungsstärke verschiedener Elemente in Cer-Verbindungen gezeigt. Das Schema wurde hauptsächlich anhand von CeT_2X_2 Verbindungen ausgearbeitet. Dem Schema nach sollte die Hybridisierung und damit die magnetische Ordnungstemperatur in der Reihenfolge des Übergangselements mit $\text{Au} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Pt} \rightarrow \text{Pd} \rightarrow \text{Ni}$ zunehmen, was in den Cer-113 Verbindungen dieser Arbeit nicht beobachtet wird. Stattdessen sinkt T_{mag} in der Reihenfolge $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Pt, Pd}$. Richtig wiedergegeben wird lediglich die starke Ähnlichkeit der Verbindungen mit $T = \text{Pt}$ und Pd .

Supraleitung konnte bei Umgebungsdruck in den CeTAl_3 Verbindungen nicht nachgewiesen werden. Im Folgenden sollen dafür mögliche Ursachen diskutiert werden:

Im Gegensatz zu den nicht-zentrosymmetrischen Supraleitern sind die Einheitszellenvolumina in den CeTAl_3 Verbindungen wesentlich größer. Supraleitung tritt bei einem Volumen von $\sim 170 \text{ \AA}^3$ bis zu 195 \AA^3 (in CeIrGe_3) auf - hier sind jedoch >200 kbar Druck nötig. Das kleinste Volumen in der Reihe CeTAl_3 besitzt CeCuAl_3 mit 197 \AA^3 . Allerdings ist ein Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Hybridisierung unvollständig.

Sowohl CeTSi_3 als auch CeTGe_3 Verbindungen, in denen Supraleitung gefunden wurde, kristallisieren in besonders reinen Proben mit Restwiderständen von bis zu wenigen $\mu\Omega\text{cm}$ [28, 29, 165, 186, 206]. Dies ist für die hier betrachteten CeTAl_3 Verbindungen nicht der Fall.

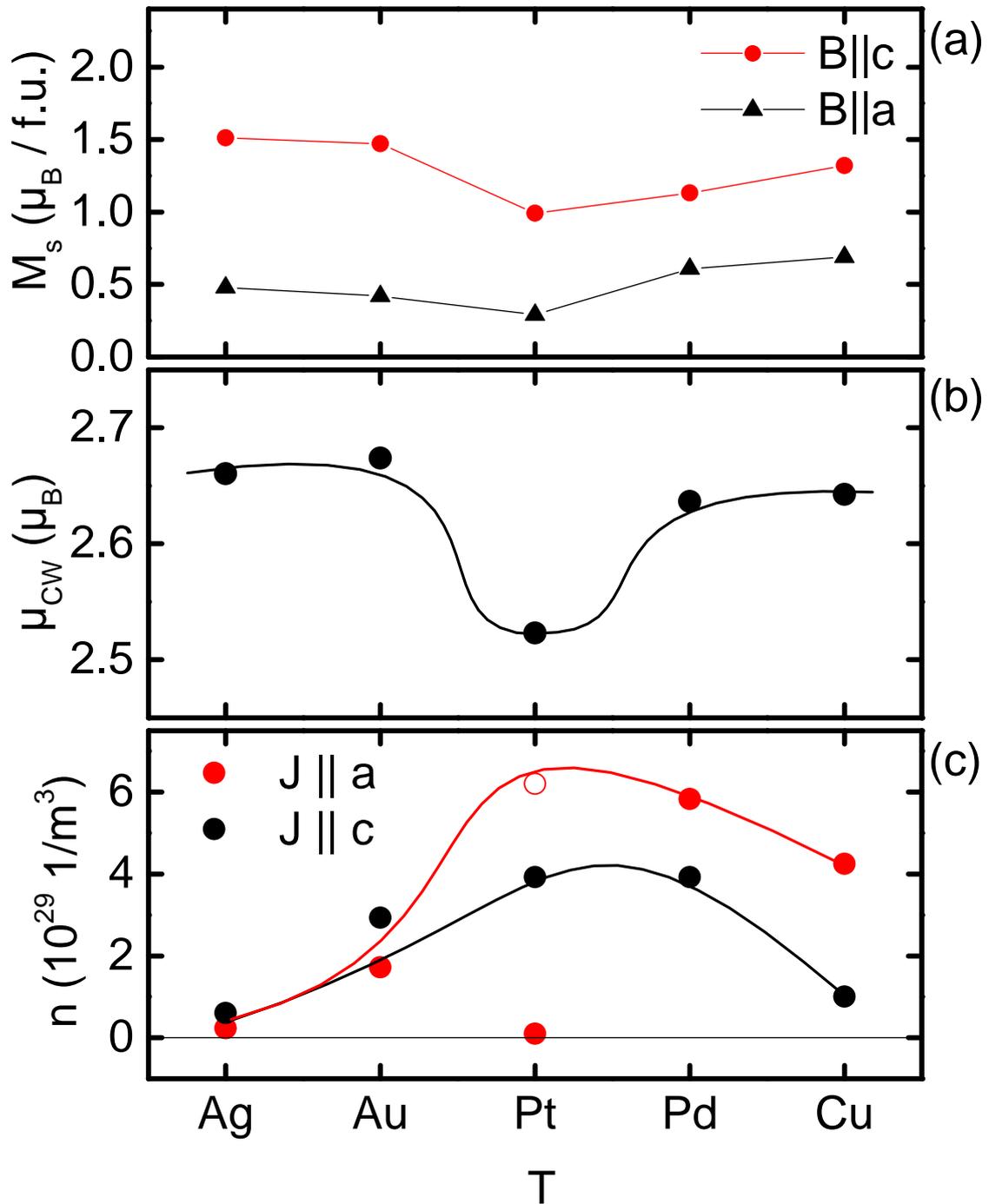


Abbildung 8.5: (a) Magnetisierung von CeTAl_3 mit $T = \text{Au, Ag, Cu, Pd, Pt}$ bei $B = 9 \text{ T}$ für jeweils $\vec{B} \parallel c$ (rot) und $\vec{B} \parallel a$ (schwarz) (b) Fluktuierendes Moment von CeTAl_3 aus inverser Suszeptibilität. Die schwarze Linie dient der Führung des Auges. (c) Ladungsträgerdichte n aus Halleffekt Messungen. Die Linien dienen zur Führung des Auges.

$3d^8 4s^2$ Ni 2	$3d^{10} 4s^2$ Cu 0 AFM, K
$4d^{10} 5s^0$ Pd 0 K	$4d^{10} 5s^1$ Ag 0 FM
$4f^{14} 5d^9 6s^1$ Pt 1 K	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ Au 0 AFM, K

Abbildung 8.6: Oben: Elektronenkonfiguration. Links unten: Löcher im d-Band. Rechts unten: Art des Magnetismus, Kondo-Verhalten

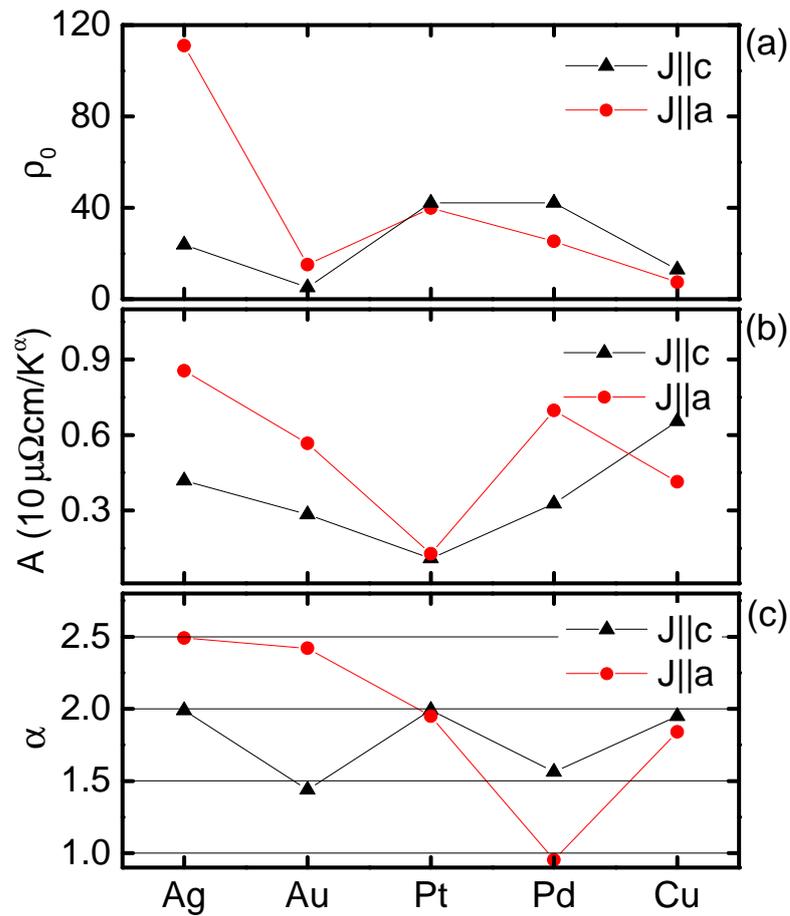


Abbildung 8.7: (a) Restwiderstand von CeTAl_3 extrapoliert nach $T \rightarrow 0$ (b) Vorfaktor A des Fits $\rho(T) = \rho_0 + A \cdot T^\alpha$ (c) Exponent α des Fits. Der Exponent springt zwischen 1, 1.5, 2, und 2.5.

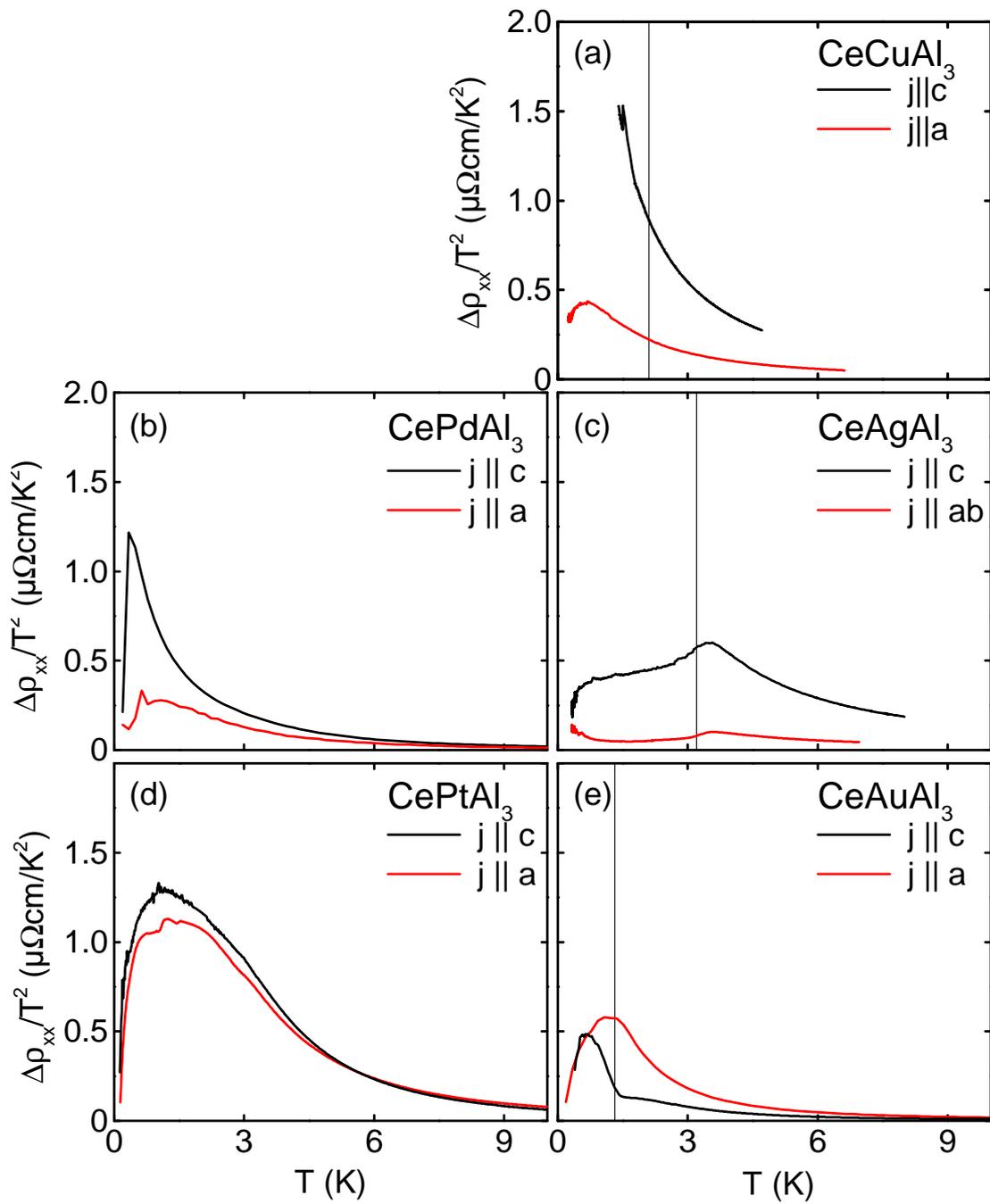


Abbildung 8.8: $\varrho - \varrho_0$ geteilt durch T^2 für CeTAl_3 mit $T =$ (a) Cu, (b) Pd, (c) Ag, (d) Pt und (e) Au. Für Fermi Flüssigkeiten ergibt sich für tiefe Temperaturen ein von der Temperatur unabhängiges Verhalten.

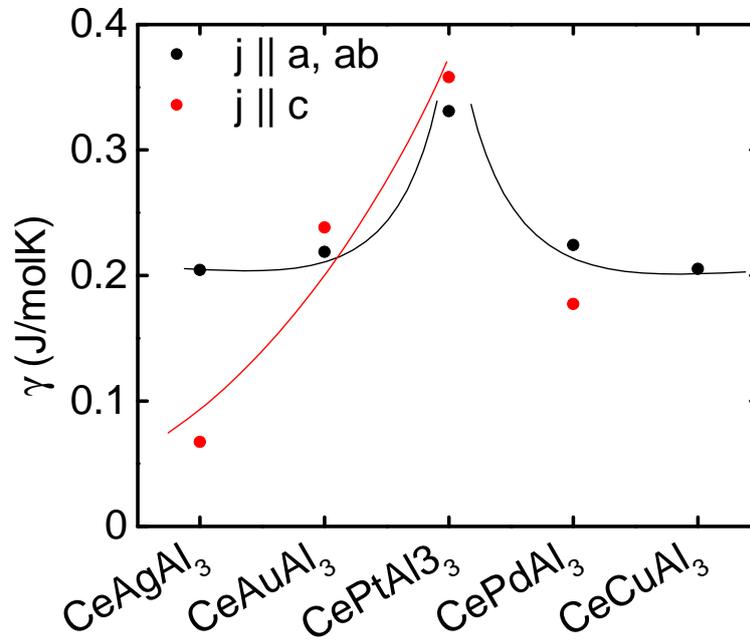


Abbildung 8.9: Sommerfeldkoeffizient der spezifischen Wärme berechnet aus dem Kadowaki-Woods Verhältnis A/γ^2 für CeTAl_3 mit $T = \text{Ag, Au Pt, Cu}$.

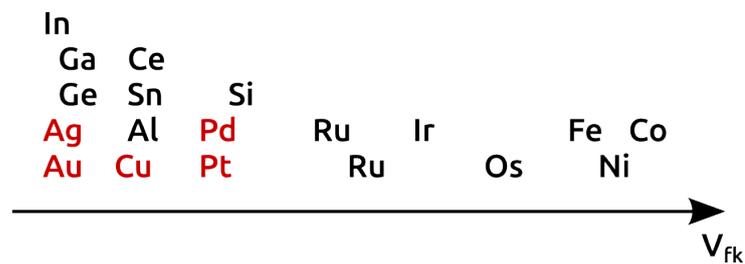


Abbildung 8.10: Hybridisierungsstärke verschiedener Elemente in intermetallischen Cer Verbindung nach C. Geibel [205]. Die in dieser Doktorarbeit verwendeten Übergangselemente sind rot hervorgehoben.

8.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich Einkristalle der Legierungsreihe CeTAl_3 mit $T = \text{Pt, Pd, Cu, Ag, Au}$ im optischen Schmelzzonenverfahren und ein Polykristall der Verbindung CeNi_2Al_5 hergestellt werden. Die Kristallstrukturen konnten durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestimmt werden, wobei bis auf CeAgAl_3 und CeNi_2Al_5 alle Verbindungen in der nicht-zentrosymmetrischen, tetragonalen Struktur $I4mm$ kristallisieren. CeAgAl_3 besitzt die orthorhombische Struktur Cmcm , die als tetragonale Verzerrung aus der tetragonalen gesehen werden kann. Die Messungen der Volumengrößen lassen keine eindeutige Systematik zu, wichtig scheinen das vom metallischen Radius der Ionen abhängende Einheitszellenvolumen und die Anzahl der Löcher im d-Band zu sein. Supraleitung konnte bis zur jeweils tiefsten gemessenen Temperatur nicht gefunden werden.

Im Weiteren sind Druckexperimente geplant, insbesondere CeAuAl_3 und CeCuAl_3 bieten sich hierfür an. Die dabei erforderlichen Drücke liegen im Bereich $40 \text{ kbar} < p < 100 \text{ kbar}$, sodass Bridgman Druckzellen erforderlich sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Bridgman Zellen mit CeAuAl_3 Proben für Widerstandsmessungen aufgebaut. Die Proben beider Zellen zerbrachen schon beim ersten Druckpunkt, so dass keine Messungen möglich waren. Die Ursache liegt in festem Druckmedium der Bridgman Zellen, das hohe Scherkräfte auf die Probe ausübt. Zusammen mit der Sprödität der Proben macht dies Experimente schwierig. Ein Ausweg sind Bridgman Zellen mit flüssigem Druckmedium, wie z.B. Daphne Öl [207, 208].

Die in Abschnitt 7.6 beschriebene Bestimmung der Kristallfelder mittels XAS in der Gruppe von A. Severing beschränkte sich aus technischen Problemen auf CeCuAl_3 und CeAuAl_3 . Für CeAgAl_3 , CePtAl_3 und CePdAl_3 soll dies in nächster Zeit nachgeholt werden.

Die Masse der schweren Elektronen konnte nur über den Vorfaktor A des Tieftemperaturwiderstands und das Kadowaki-Woods Verhältnis abgeschätzt werden, da bisher am Lehrstuhl die Möglichkeit fehlt, spezifische Wärme im mili Kelvin Bereich zu messen. Derzeit wird diese Messmethode von C. Duvinage am Entmischungskryostaten TL-400 aufgebaut.

Neben Dotierung und hydrostatischem Druck ist auch die Dimensionalität des Systems ein möglicher Kontrollparameter eines QPÜs. So kann in einem zweidimensionalen Ferromagneten durch Anlegen eines externen Magnetfeldes senkrecht zur Magnetisierung die Ordnungstemperatur unterdrückt werden. CeAgAl_3 ist ein Ferromagnet bei $T_c = 3.2 \text{ K}$ mit einer leichten ab -Ebene und harten c -Achse. Bis $B = 14 \text{ T}$ ist es nicht möglich, die Spins in c -Richtung zu flippen. Damit ist CeAgAl_3 ein Kandidat für einen QPÜ im transversalen Feld.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Quantenphasenübergänge in nicht-zentrosymmetrischen intermetallischen Verbindungen untersucht. Dazu standen mit Eisen und Kobalt dotierte Proben der 3d Übergangsmetallverbindung MnSi zur Verfügung, die allesamt in der kubisch nicht-zentrosymmetrischen B20 Struktur kristallisieren. Insbesondere wurde die Evolution der Skyrmionengitterphase unter Einfluss von Dotierung beobachtet. Als Messmethode wurde der elektrische Widerstand gewählt, da der Halleffekt einen Beitrag durch die nicht-triviale Topologie des Skyrmionengitters zeigt. Im zweiten Teil wurde die 4f-Elektronen Legierungsreihe CeTAl₃ mit T = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au untersucht. Die physikalischen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit des Übergangsmetallelements untersucht.

Quantenphasenübergänge in Mn_{1-x}Fe_xSi und Mn_{1-x}Co_xSi

Kürzlich konnte die A-Phase in MnSi als hexagonales Gitter von Spinwirbeln (auch Skyrmionen genannt) identifiziert werden [58]. Die Existenz einer Skyrmionengitterphase konnte in Mn_{1-x}Fe_xSi und Mn_{1-x}Co_xSi durch Neutronenstreuexperimente bereits bestätigt werden [73]. In der hier vorliegenden Arbeit wurde der Quantenphasenübergang und die Evolution der Skyrmionengitterphase in Abhängigkeit der Dotierung verfolgt. Dazu wurde temperatur- und magnetfeldabhängig der elektrische Widerstand an Proben mit $x_{Fe} = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.12, 0.16, 0.19$ und 0.22 sowie $x_{Co} = 0, 0.02$ und 0.04 gemessen. Die Hauptresultate sind:

- Die mit steigender Dotierung fallende Ordnungstemperatur kann im elektrischen Widerstand bis $x = 0.12$ in Mn_{1-x}Fe_xSi nachgewiesen werden. Der Exponent des Tieftemperaturwiderstands nimmt von $\alpha = 2.1$ in MnSi auf ~ 1.4 in Mn_{1-x}Fe_xSi $x = 0.12$ ab.
- Der topologische Halleffekt als Signatur der Skyrmionenphase steigt von $\varrho_{xy}^{top} = 4 \text{ n}\Omega\text{cm}$ in MnSi [1] auf bis zu $\varrho_{xy}^{top} = 35 \text{ n}\Omega\text{cm}$ in Mn_{1-x}Fe_xSi ($x = 0.08$) und $32 \text{ n}\Omega\text{cm}$ in Mn_{1-x}Co_xSi ($x = 0.04$). Dabei wechselt der topologische Halleffekt in Mn_{1-x}Fe_xSi und Mn_{1-x}Co_xSi zwischen $x = 0$ und 0.04 das Vorzeichen. Die Probe Mn_{1-x}Fe_xSi ($x = 0.02$) zeigt wie auch Mn_{1-x}Co_xSi ($x = 0.02$) keinen topologischen Halleffekt.
- Der anomale Halleffekt ändert in Mn_{1-x}Fe_xSi ebenfalls sein Vorzeichen, jedoch zwischen $x = 0.04$ und $x = 0.06$. In Mn_{1-x}Co_xSi findet dieser Wechsel zwischen $x = 0.02$

und 0.04 statt.

- Die Vorzeichenwechsel im topologischen und anomalen Halleffekt sind in der Änderung der Bandstruktur durch den Einfluss der Dotierung begründet. Dies kann durch Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen von F. Freimuth und A. Mokrousov gezeigt werden.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden nicht nur offene Fragen geklärt, sondern auch neue aufgeworfen. In $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ $x=0.12$ wird in Neutronenresonanzspinecho (NRSE) Messungen keine langreichweitige Ordnung gefunden. Ein topologischer Halleffekt ist aber vorhanden. Dieses Verhalten deutet auf eine topologische Spinflüssigkeit hin, die weiter zu untersuchen ist. Desweiteren zeigen sowohl MnSi als auch $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ $x=0.08$ eine Abhängigkeit des Halleffekts von der Orientierung der Probe im externen Magnetfeld. Für genauere Aussagen müssen Proben aller Konzentrationen in verschiedenen Orientierungen gemessen werden.

Nicht-zentrosymmetrische CeTAl_3 Verbindungen

Die Entdeckung der Supraleitung in CePt_3Si hat zu sehr viel Aufmerksamkeit für nicht-zentrosymmetrische Schwer-Fermion Systeme geführt. Ausgehend von einer intensiven Datenbank- und Literaturrecherche wurde die Legierungsreihe CeTAl_3 mit $T = \text{Ni, Pd, Pt, Cu, Ag}$ und Au ausgewählt und es wurden zum ersten Mal Einkristalle im optische Schmelzzonenverfahren hergestellt. Von CeNiAl_3 wurde versucht ein Polykristall zur Strukturanalyse herzustellen. Dieser resultierte in kleinen Einkristallen der Verbindung CeNi_2Al_5 . In einer metallurgischen Charakterisierung wurden zunächst die Kristallstruktur und die Gitterparameter bestimmt. Die magnetischen Eigenschaften wurden in Messungen der spezifischen Wärme, Magnetisierung, Suszeptibilität und elektrischem Widerstand bestimmt. CeCuAl_3 und CeAuAl_3 ordnen antiferromagnetisch bei Temperaturen von $T_c = 2.6 \text{ K}$, 2.1 K und 1.44 K . CeAgAl_3 ordnet ferromagnetisch bei $T = 3.2 \text{ K}$. Keine geordnete Phase konnte in CePdAl_3 und CePtAl_3 gefunden werden. Desweiteren wurde keine Supraleitung bei Umgebungsdruck gefunden, was Messungen unter Druck dringend wünschenswert macht.

Kapitel 10

Danksagung

Diese Doktorarbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Kollegen und Freunde. Besonderer Dank geht an:

- **Prof. Peter Böni** für die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl E21 diese Doktorarbeit anfertigen zu dürfen. Ich habe die Zeit hier sehr genossen. Vielen Dank auch für die vielen Aktivitäten wie Weihnachtsfeiern, Skifahren, Sommerfeste etc.
- **Prof. Christian Pfeiderer** für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit meine eigenen Ideen frei einbringen zu können. Vielen Dank auch für die Möglichkeit an so vielen Konferenzen, Workshops und Austauschprogrammen teilnehmen zu können. Ich hatte eine super Zeit in deiner Gruppe!
- **Prof. Stefan Blügel, Dr. Yuri Mokrousov und Dr. Frank Freimuth** vom Forschungszentrum Jülich für die Bandstrukturechnungen zu $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. Vielen Dank auch dafür, eure Methoden mehrmals zu erklären bis sie ein Experimentalphysiker auch versteht...
- **Dr. Andrea Severing und Fabio Stringari** von der Universität zu Köln für die Messungen der Kristallfelder in den selten-Erd Verbindungen. Vielen Dank auch dafür, dass ich mit meinen Fragen zu Kristallfeldern immer zu euch kommen durfte.
- **Andreas Bauer, Tim Adams, Christoph Schnarr** für die Zusammenarbeit an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. Ohne die Kristalle, Volumenmessungen und Neutronenstreuung hätte dieses Kapitel nicht entstehen können. Vielen Dank für alle die Diskussionen, insbesondere übers richtige Vorzeichen!
- **Dr. Anatoliy Senyshyn** für die Pulver- und Einkristalldiffraktometrie an den CeTAl_3 Verbindungen und viele interessante Diskussionen über Kristallographie im Allgemeinen.
- **Robert Ritz** Vielen Dank für die Diskussionen über MnSi , die Zusammenarbeit am Sweet16, beim Aufbau des Anfängerpraktikums und nicht zuletzt für die gute Zeit in Rio!

- **Georg Benka und Jan Spallek** Vielen Dank an Georg für den Polykristall CeNi_2Al_5 und allgemein für die Unterstützung in der Kristallzucht. Vielen Dank an Jan für die Tieftemperaturmessungen an CePdAl_3 in letzter Minute.
- **Alexander Regnat und Christopher Duvina** Ohne die tiefen Temperaturen am Dryo und am Mischer wären die Arbeiten an den selten-Erd Verbindungen nicht mal die Hälfte wert. Vielen Dank für die viele Arbeit die ihr in diese Kryos investiert und von denen der ganze Lehrstuhl profitiert!
- **Kristalllabor:** Ein großer Dank geht an **Susanne Mayr** und **Katarzyna Danielewicz**. Ihr habt aus den schlechtesten Kristallen noch vernünftige Proben herauspräpariert.
- Die **Werkstatt** und **Andreas Mantwill** für genaue und schnelle Arbeit. Auch dann wenn es am besten wieder mal bis “gestern” erledigt werden musste!
- **Der ganze Lehrstuhl E21** Vielen Dank auch an die bisher noch nicht genannten, die das Leben und Arbeiten am Lehrstuhl die ganzen Jahre so angenehm gestaltet haben. Vielen Dank für den Spass im Labor und Büro, die Triple-D-Days, Konferenzen, Workshops und beim QuattroBall Turnier.
- Besonderer Dank gilt meinen **Eltern** Anneliese und Richard für die Unterstützung die ich nicht nur während dieser Doktorarbeit, sondern mein ganzes Leben über erfahren habe.
- Besonderer Dank geht auch an **Julia** nicht nur fürs Korrektur lesen in letzter Minute, sondern vor allem für die Aufmunterungen und die Unterstützung wenns im Labor oder beim Schreiben mal nicht so lief!

Kapitel 11

Liste der Publikationen

1. Quantum phase transitions in single-crystal $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ and $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$: Crystal growth, magnetization, ac susceptibility, and specific heat.
A. Bauer, A. Neubauer, C. Franz, W. Münzer, M. Garst and C. Pfleiderer
Phys. Rev. B, 82(6):064404 (Aug. 2010)
2. Magnetization of $\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x$ near quantum criticality.
C. Franz, C. Pfleiderer, A. Neubauer, M. Schulz, B. Pedersen and P. Böni
Journal of Physics: Conference Series, 200(1):012036 (2010)
3. Pressure dependence of the magnetization in Pr_5Si_3 .
S. Legl, C. Franz, A. Neubauer, M. Schulz, C. Pfleiderer, D. Souptel and G. Behr
Physica B: Condensed Matter, 404(19):2998-2889, (2009)
4. Skyrmion lattice in the doped semiconductor $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$.
W. Münzer, A. Neubauer, T. Adams, S. Mühlbauer, C. Franz, F. Jonietz, R. Georgii, P. Böni, B. Pedersen, M. Schmidt, A. Rosch and C. Pfleiderer
Phys. Rev. B, 81(4):041203, (Jan 2010)
5. Skyrmion lattices in metallic and semiconducting B20 transition metal compounds.
C. Pfleiderer, T. Adams, A. Bauer, W. Biberacher, B. Binz, F. Birkelbach, P. Böni, C. Franz, R. Georgii, M. Janoschek, F. Jonietz, T. Keller, R. Ritz, S. Mühlbauer, W. Münzer, A. Neubauer, B. Pedersen, and A. Rosch
Journal of Physics: Condensed Matter, 22(16):164207, (2010)
6. Search for electronic phase separation at quantum phase transitions.
C. Pfleiderer, P. Böni, C. Franz, T. Keller, A. Neubauer, P. Niklowitz, P. Schmakat, M. Schulz, Y.-K. Huang, J. Mydosh, M. Vojta, W. Duncan, F. Grosche, M. Brando, M. Deppe, C. Geibel, F. Steglich, A. Krimmel, and A. Loidl
Journal of Low Temperature Physics, 161:167-181, (2010)
7. Quantum order in the chiral magnet MnSi .
C. Pfleiderer, A. Neubauer, S. Mühlbauer, F. Jonietz, M. Janoschek, S. Legl, R. Ritz, W. Münzer, C. Franz, P. G. Niklowitz, T. Keller, R. Georgii, P. Böni, B. Binz, A. Rosch, U. K. Rössler, and A. N. Bogdanov.
Journal of Physics: Condensed Matter, 21(16):164215, (2009)

8. Comparison of polarizers for neutron radiography.
M. Schulz, P. Böni, C. Franz, A. Neubauer, E. Calzada, M. Mühlbauer, B. Schillinger, C. Pfeiderer, A. Hilger, and N. Kardjilov.
Journal of Physics: Conference Series, 251(1):012068, (2010)
9. Neutron depolarisation imaging: Stress measurements by magnetostriction effects in Ni foils
M. Schulz and P. Schmakat and C. Franz and A. Neubauer and E. Calzada and B. and P. Böni and C. Pfeiderer.
Physica B: Condensed Matter , doi:10.1016/j.physb.2010.10.079, (2011)
10. Emergent electrodynamics of skyrmions in a chiral magnet.
T. Schulz, R. Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, and C. Pfeiderer
Nature Physics, doi:10.1038/nphys2231, (2012)
11. Giant generic topological Hall resistivity of MnSi under pressure
R. Ritz, M. Halder, C. Franz, A. Bauer, M. Wagner, R. Bamler, A. Rosch, and C. Pfeiderer
Phys. Rev. B 87, 134424, (2013)
12. Formation of a topological non-Fermi liquid in MnSi
R. Ritz, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, A. Bauer and C. Pfeiderer
Nature doi:10.1038/nature12023, (2013)
13. Real-Space and Reciprocal-Space Berry-Phases in the Hall-Effekt of $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$
C. Franz, F. Freimuth, A. Bauer, R. Ritz, C. Schnarr, C. Duvinage, T. Adams, S. Blügel, A. Rosch, Y. Mokrousov and C. Pfeiderer
Physical Review Letters, submitted (2014)

Literaturverzeichnis

- [1] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, and P. Böni. Topological Hall Effect in the *A* Phase of MnSi. *Phys. Rev. Lett.*, 102:186602, May 2009.
- [2] Minhyea Lee, W. Kang, Y. Onose, Y. Tokura, and N. P. Ong. Unusual Hall Effect Anomaly in MnSi under Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 102:186601, May 2009.
- [3] Robert Ritz. *First Order Quantum Phase Transitions in Itinerant Magnets under Pressure*. PhD thesis, Technische Universität München, 2013.
- [4] Ncholu Manyala, Yvan Sidis, John F. DiTusa, Gabriel Aeppli, David P. Young, and Zachary Fisk. Large anomalous Hall effect in a silicon-based magnetic semiconductor. *Nature Materials*, 3(4):255–262, 2004.
- [5] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, E. W. Scheidt, A. Griбанov, Yu. Seropegin, H. Noël, M. Sigrist, and P. Rogl. Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric CePt₃Si. *Phys. Rev. Lett.*, 92:027003, Jan 2004.
- [6] Hilbert v. Löhneysen, Achim Rosch, Matthias Vojta, and Peter Wölfle. Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 79:1015–1075, Aug 2007.
- [7] G. R. Stewart. Non-Fermi-liquid behavior in *d*- and *f*-electron metals. *Rev. Mod. Phys.*, 73:797–855, Oct 2001.
- [8] S. L. Sondhi, S. M. Girvin, J. P. Carini, and D. Shahar. Continuous quantum phase transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 69:315–333, Jan 1997.
- [9] Matthias Vojta. Quantum phase transitions. *Reports on Progress in Physics*, 66(12):2069, 2003.
- [10] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, and T. Vojta. How generic scale invariance influences quantum and classical phase transitions. *Reviews of Modern Physics*, 77:579–632, April 2005.
- [11] S. Sachdev and B. Keimer. Quantum criticality. *Physics Today*, 64(2):020000, 2011.
- [12] Subir Sachdev. *Quantum Phase Transitions*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

- [13] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature*, 394(6688):39–43, July 1998.
- [14] C. Bergmann, H. S. Jeevan, M. Schubert, C. Geibel, and P. Gegenwart. Single crystal growth of CeNi₂Ge₂ using the floating zone technique. *physica status solidi (b)*, 247(3):694–696, 2010.
- [15] D Braithwaite, T Fukuhara, A Demuer, I Sheikin, S Kambe, J-P Brison, K Maezawa, T Naka, and J Flouquet. Superconductivity, upper critical field and normal state resistivity in CeNi₂Ge₂ under pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(7):1339, 2000.
- [16] F. M. Grosche, P. Agarwal, S. R. Julian, N. J. Wilson, R. K. W. Haselwimmer, S. J. S. Lister, N. D. Mathur, F. V. Carter, S. S. Saxena, and G. G. Lonzarich. Anomalous Low Temperature States in CeNi₂Ge₂. *eprint arXiv:cond-mat/9812133*, December 1998.
- [17] Chandra Varma. High-temperature superconductivity: Mind the pseudogap. *Nature*, 468(7321):184–185, November 2010.
- [18] D. M. Broun. What lies beneath the dome? *Nat Phys*, 4(3):170–172, March 2008.
- [19] K. Andres, J. E. Graebner, and H. R. Ott. *4f*-Virtual-Bound-State Formation in CeAl₃ at Low Temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 35:1779–1782, Dec 1975.
- [20] C. L. Seaman, M. B. Maple, B. W. Lee, S. Ghamaty, M. S. Torikachvili, J.-S. Kang, L. Z. Liu, J. W. Allen, and D. L. Cox. Evidence for non-Fermi liquid behavior in the Kondo alloy Y_{1-x}U_xPd₃. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2882–2885, Nov 1991.
- [21] J. Custers, P. Gegenwart, H. Wilhelm, K. Neumaier, Y. Tokiwa, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, C. Pépin, and P. Coleman. The break-up of heavy electrons at a quantum critical point. *Nature*, 424(6948):524–527, 2003.
- [22] A. J. Schofield. Non-Fermi liquids. *Contemporary Physics*, 40(2):95–115, 1999.
- [23] S. A. Grigera, P. Gegenwart, R. A. Borzi, F. Weickert, A. J. Schofield, R. S. Perry, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Maeno, A. G. Green, and A. P. Mackenzie. Disorder-Sensitive Phase Formation Linked to Metamagnetic Quantum Criticality. *Science*, 306(5699):1154–1157, 2004.
- [24] S. A. Grigera, R. S. Perry, A. J. Schofield, M. Chiao, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, S. I. Ikeda, Y. Maeno, A. J. Millis, and A. P. Mackenzie. Magnetic Field-Tuned Quantum Criticality in the Metallic Ruthenate Sr₃Ru₂O₇. *Science*, 294(5541):329–332, 2001.
- [25] R. A. Borzi, S. A. Grigera, J. Farrell, R. S. Perry, S. J. S. Lister, S. L. Lee, D. A. Tennant, Y. Maeno, and A. P. Mackenzie. Formation of a Nematic Fluid at High Fields in Sr₃Ru₂O₇. *Science*, 315(5809):214–217, 2007.

- [26] N. Tateiwa, Y. Haga, T.D. Matsuda, S. Ikeda, T. Yasuda, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Onuki. High pressure study on the heavy fermion superconductor CePt₃Si by AC calorimetry. *Physica B: Condensed Matter*, 378–380(0):381 – 382, 2006.
- [27] C. Pfleiderer, P. Böni, T. Keller, U. K. Rößler, and A. Rosch. Non-Fermi Liquid Metal Without Quantum Criticality. *Science*, 316(5833):1871–1874, 2007.
- [28] R. Settai, I. Sugitani, Y. Okuda, A. Thamizhavel, M. Nakashima, Y. Ōnukinuki, and H. Harima. Pressure-induced superconductivity in without inversion symmetry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 1):844 – 846, 2007.
- [29] Ichiro Sugitani, Yusuke Okuda, Hiroaki Shishido, Tsutomu Yamada, Arumugam Thamizhavel, Etsuji Yamamoto, Tatsuma D. Matsuda, Yoshinori Haga, Tetsuya Takeuchi, Rikio Settai, and Yoshichika Ōnuki. Pressure-Induced Heavy-Fermion Superconductivity in Antiferromagnet CeIrSi₃ without Inversion Symmetry. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(4):043703, 2006.
- [30] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki, and T. Terashima. Pressure-Induced Superconductivity in Noncentrosymmetric Heavy-Fermion CeRhSi₃. *Phys. Rev. Lett.*, 95:247004, Dec 2005.
- [31] F. Honda, I. Bonalde, K. Shimizu, S. Yoshiuchi, Y. Hirose, T. Nakamura, R. Settai, and Y. Onuki. Pressure-induced superconductivity and large upper critical field in the noncentrosymmetric antiferromagnet CeIrGe₃. *Phys. Rev. B*, 81:140507, Apr 2010.
- [32] T Akazawa, H Hidaka, T Fujiwara, T C Kobayashi, E Yamamoto, Y Haga, R Settai, and Ōnuki. Pressure-induced superconductivity in ferromagnetic UIr without inversion symmetry. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:L29, 2004.
- [33] P. S. Häfliger, R. Khasanov, R. Lortz, A. Petrović, K. Togano, C. Baines, B. Graneli, and H. Keller. Muon spin rotation study of the ternary noncentrosymmetric superconductors Li₂Pd_xPt_{3-x}B. *ArXiv e-prints*, September 2007.
- [34] Lev P. Gor'kov and Emmanuel I. Rashba. Superconducting 2D System with Lifted Spin Degeneracy: Mixed Singlet-Triplet State. *Journal Name: Physical Review Letters*, Jul 2001.
- [35] C. Pfleiderer, D. Reznik, L. Pintschovius, H. v. Löhneysen, M. Garst, and A. Rosch. Partial order in the non-Fermi-liquid phase of MnSi. *Nature*, 427(6971):227–231, January 2004.
- [36] A. Bauer. Quantenphasenübergänge und Skyrmion-Gitter in Mn_{1-x}Fe_xSi und Mn_{1-x}Co_xSi. Master's thesis, 2009.
- [37] A. Neubauer, J. Boeuf, A. Bauer, B. Russ, H. v. Löhneysen, and C. Pfleiderer. Ultra-high vacuum compatible image furnace. *Review of Scientific Instruments*, 82(1):013902, 2011.

- [38] Andreas Neubauer, Andreas Bauer, Wolfgang Münzer, and Christian Pfeiderer. Ultra-high vacuum compatible induction heated rod casting furnace.
- [39] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *Journal of Applied Crystallography*, 20(2):79–83, Apr 1987.
- [40] Stefan Legl. *Entwicklung eines Spulen-Vibrationsmagnetometers zur Untersuchung korrelierter Elektronensysteme bei ultratiefen Temperaturen*. PhD thesis, Technische Universität München, 2010.
- [41] Quantum Design. *Physical Property Measurement System Heat Capacity Option User’s Manual*.
- [42] H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood, and G. K. Wertheim. Magnetic Properties of the Monosilicides of Some 3d Transition Elements. *Journal of Applied Physics*, 37(3):1256–1256, 1966.
- [43] D. Bloch, J. Voiron, V. Jaccarino, and J.H. Wernick. The high field-high pressure magnetic properties of MnSi. *Physics Letters A*, 51(5):259 – 261, 1975.
- [44] C. Pfeiderer, D. Reznik, L. Pintschovius, and J. Haug. Magnetic Field and Pressure Dependence of Small Angle Neutron Scattering in MnSi. *Phys. Rev. Lett.*, 99:156406, Oct 2007.
- [45] C Thessieu, C Pfeiderer, A N Stepanov, and J Flouquet. Field dependence of the magnetic quantum phase transition in MnSi. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(31):6677, 1997.
- [46] T. Moriya. *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Springer, Berlin, 1985.
- [47] Edmund C. Stoner. Collective Electron Ferromagnetism. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 165(922):pp. 372–414, 1938.
- [48] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2001.
- [49] G G Lonzarich and L Taillefer. Effect of spin fluctuations on the magnetic equation of state of ferromagnetic or nearly ferromagnetic metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(22):4339, 1985.
- [50] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(4):241 – 255, 1958.
- [51] T. Moriya. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120:91–98, Oct 1960.

-
- [52] P Bak and M H Jensen. Theory of helical magnetic structures and phase transitions in MnSi and FeGe. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(31):L881, 1980.
- [53] M L Plumer and M B Walker. Wavevector and spin reorientation in MnSi. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14(31):4689, 1981.
- [54] Y. Ishikawa. Helical spin structure in manganese silicide MnSi. *Solid State Communications*, 19:525–528, July 1976.
- [55] O. Nakanishi, A. Yanase, A. Hasegawa, and M. Kataoka. The origin of the helical spin density wave in MnSi. *Solid State Communications*, 35(12):995 – 998, 1980.
- [56] P. Aarasin Hansen. *Magnetic anisotropy and related matters. Studied by neutron diffraction*. Denmark. Forskningscenter Risoe. Risoe-R. 1977.
- [57] M. Garst. Spin-transfer torques and emergent electrodynamics in magnetic Skyrmion crystals. *Talk at Newspin2 conference 12-17 Dec. 2011, College Station, Texas.*, 2011.
- [58] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni. Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet. *Science*, 323(5916):915–919, 2009.
- [59] T. H. R. Skyrme. A Non-Linear Field Theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 260(1300):127–138, 1961.
- [60] S. Seki, J.-H. Kim, D. S. Inosov, R. Georgii, B. Keimer, S. Ishiwata, and Y. Tokura. Formation and rotation of skyrmion crystal in the chiral-lattice insulator Cu_2OSeO_3 . *Phys. Rev. B*, 85:220406, Jun 2012.
- [61] X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura. Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal. *Nature*, 465(7300):901–904, June 2010.
- [62] E. M. Pugh and T. W. Lippert. Hall e.m.f. and Intensity of Magnetization. *Phys. Rev.*, 42:709–713, Dec 1932.
- [63] Robert Karplus and J. M. Luttinger. Hall Effect in Ferromagnetics. *Physical Review*, 95(5):1154, Sep 1954.
- [64] T. Jungwirth, Qian Niu, and A. H. MacDonald. Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 88:207208, May 2002.
- [65] Masaru Onoda and Naoto Nagaosa. Topological Nature of Anomalous Hall Effect in Ferromagnets. *Journal of the Physical Society of Japan*, 71(1):19–22, 2002.
- [66] F. D. M. Haldane. Berry Curvature on the Fermi Surface: Anomalous Hall Effect as a Topological Fermi-Liquid Property. *Phys. Rev. Lett.*, 93:206602, Nov 2004.

- [67] N. P. Ong and W.-L. Lee. Geometry and the Anomalous Hall Effect in Ferromagnets. In S. Ishioka and K. Fujikawa, editors, *Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology ISQM-Tokyo '05*, pages 121–126, June 2006.
- [68] J. Smit and J. Volger. Spontaneous Hall Effect in Ferromagnetics. *Physical Review*, 92(6):1576, Dec 1953.
- [69] J. Smit. The spontaneous hall effect in ferromagnetics I. *Physica*, 21(6–10):877 – 887, 1955.
- [70] J. Smit. The spontaneous hall effect in ferromagnetics II. *Physica*, 24(1–5):39 – 51, 1958.
- [71] L. Berger. Influence of spin-orbit interaction on the transport processes in ferromagnetic nickel alloys, in the presence of a degeneracy of the 3d band. *Physica*, 30(6):1141 – 1159, 1964.
- [72] L. Berger. Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets. *Physical Review B*, 2(11):4559, Dec 1970.
- [73] T. Adams. Skymionengitter und partielle Ordnung in B20 Übergangsmetallverbindungen. Master’s thesis, Technische Universität München, 2009.
- [74] Christian Franz, Frank Freimuth, Andreas Bauer, Robert Ritz, Christopher Schnarr, Christoph Duvinage, Tim Adams, Stefan Blügel, Achim Rosch, Youri Mokrousov, and Christian Pfleiderer. Real-Space and Reciprocal-Space Berry-Phases in the Hall-Effekt of $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$. *Physical Review Letters*, 2014. to be published.
- [75] Akira Tonomura, Xiuzhen Yu, Keiichi Yanagisawa, Tsuyoshi Matsuda, Yoshinori Onose, Naoya Kanazawa, Hyun Soon Park, and Yoshinori Tokura. Real-Space Observation of Skymion Lattice in Helimagnet MnSi Thin Samples. *Nano Letters*, 12(3):1673–1677, 2012.
- [76] N. Kanazawa, Y. Onose, T. Arima, D. Okuyama, K. Ohoyama, S. Wakimoto, K. Kakurai, S. Ishiwata, and Y. Tokura. Large Topological Hall Effect in a Short-Period Helimagnet MnGe . *Phys. Rev. Lett.*, 106:156603, Apr 2011.
- [77] A Bauer, C Franz, T Adams, and C Pfleiderer. Hysteresis in the magnetic phase diagram of single-crystal $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$.
- [78] T. Adams, A. Chacon, M. Wagner, A. Bauer, G. Brandl, B. Pedersen, H. Berger, P. Lemmens, and C. Pfleiderer. Long-Wavelength Helimagnetic Order and Skymion Lattice Phase in Cu_2OSeO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 108:237204, Jun 2012.
- [79] Inga Fischer, Nayana Shah, and Achim Rosch. Crystalline phases in chiral ferromagnets: Destabilization of helical order. *Phys. Rev. B*, 77:024415, Jan 2008.
- [80] R. Ritz, M. Halder, C. Franz, A. Bauer, M. Wagner, R. Bamler, A. Rosch, and C. Pfleiderer. Giant generic topological Hall resistivity of MnSi under pressure. *Phys. Rev. B*, 87:134424, Apr 2013.

-
- [81] R. Ritz, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, A. Bauer, and C. Pfleiderer. Formation of a topological non-Fermi liquid in MnSi. *Nature*, advance online publication:–, May 2013.
- [82] A. Bauer, A. Neubauer, C. Franz, W. Münzer, M. Garst, and C. Pfleiderer. Quantum phase transitions in single-crystal $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ and $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$: Crystal growth, magnetization, ac susceptibility, and specific heat. *Phys. Rev. B*, 82:064404, Aug 2010.
- [83] T. Adams, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, F. Jonietz, A. Bauer, A. Neubauer, R. Georgii, P. Böni, U. Keiderling, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch. Long-Range Crystalline Nature of the Skyrmion Lattice in MnSi. *Phys. Rev. Lett.*, 107:217206, Nov 2011.
- [84] A. Bauer, M. Garst, and C. Pfleiderer. Specific Heat of the Skyrmion Lattice Phase and Field-Induced Tricritical Point in MnSi. *Phys. Rev. Lett.*, 110:177207, Apr 2013.
- [85] Albert Fert, Vincent Cros, and Joao Sampaio. Skyrmions on the track. *Nat Nano*, 8(3):152–156, March 2013.
- [86] F. Jonietz, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, A. Neubauer, W. Münzer, A. Bauer, T. Adams, R. Georgii, P. Böni, R. A. Duine, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch. Spin Transfer Torques in MnSi at Ultralow Current Densities. *Science*, 330(6011):1648–1651, 2010.
- [87] T. Schulz, R. Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, C. Pfleiderer, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch. Emergent electrodynamics of skyrmions in a chiral magnet. *Nat Phys*, 8(4):301–304, April 2012.
- [88] S. Buhrandt and L. Fritz. The skyrmion lattice phase in three dimensional chiral magnets from Monte Carlo simulations. *ArXiv e-prints*, April 2013.
- [89] M. Janoschek, M. Garst, A. Bauer, P. Krautscheid, R. Georgii, P. Böni, and C. Pfleiderer. Fluctuation-induced first-order phase transition in Dzyaloshinskii-Moriya helimagnets. *Phys. Rev. B*, 87:134407, Apr 2013.
- [90] C. Pfleiderer. Non-Fermi liquid puzzle of MnSi at high pressure. *Physica B: Condensed Matter*, 328(1–2):100 – 104, 2003.
- [91] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136:864–871, November 1964.
- [92] J Korringa. On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal. *Physica*, 13:392 – 400, 1947.
- [93] W. Kohn and N. Rostoker. Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium. *Phys. Rev.*, 94:1111–1120, Jun 1954.

- [94] P. W. Anderson and P. Morel. Generalized Bardeen-Cooper-Schrieffer States and the Proposed Low-Temperature Phase of Liquid He³. *Phys. Rev.*, 123:1911–1934, Sep 1961.
- [95] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, 108:1175–1204, Dec 1957.
- [96] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 14th edition, 2005.
- [97] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1892–1896, Dec 1979.
- [98] U. Ahlheim, Van Aken, P., H. Spille, and F Steglich. Impurities in heavy fermion superconductors. 61(4), 1988.
- [99] Ismaro Bonalde, Werner Brämer-Escamilla, and Ernst Bauer. Evidence for Line Nodes in the Superconducting Energy Gap of Noncentrosymmetric CePt₃Si from Magnetic Penetration Depth Measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 94:207002, May 2005.
- [100] I. Bonalde, R. L. Ribeiro, W. Brämer-Escamilla, C. Rojas, E. Bauer, A. Prokofiev, Y. Haga, T. Yasuda, and Y. Ōnuki. Unusual behaviours and impurity effects in the noncentrosymmetric superconductor CePt₃Si. *New Journal of Physics*, 11(5):055054, May 2009.
- [101] Jr. Gschneidner, K.A. Physical Properties and Behavior of Allotropically Pure α -, β - and γ -Ce. In R.D. Parks, editor, *Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena*, pages 89–100. Springer US, 1977.
- [102] Kenya Shimada, Kenichi Kobayashi, Takamasa Narimura, Peter Baltzer, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Toshiaki Suemitsu, Tetsuya Sasakawa, and Toshiro Takabatake. Direct observation of the Ce 4*f* states in the Kondo semiconductor CeRhAs and related compounds: A high-resolution resonant photoemission study. *Phys. Rev. B*, 66:155202, Oct 2002.
- [103] M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson, Z. Fisk, and J. M. Lawrence. Hybridization gap in Ce₃Bi₄Pt₃. *Phys. Rev. B*, 42:6842–6845, Oct 1990.
- [104] S. Murayama, C. Sekine, A. Yokoyanagi, K. Hoshi, and Y. Ōnuki. Uniaxial Fermi-surface nesting and spin-density-wave transition in the heavy-fermion compound Ce(Ru_{0.85}Rh_{0.15})₂Si₂. *Phys. Rev. B*, 56:11092–11096, Nov 1997.
- [105] J.-S. Kang, C. G. Olson, Y. S. Kwon, J. H. Shim, and B. I. Min. Charge-density wave gap and Ce 4*f* states in CeTe₂ observed by photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 74:085115, Aug 2006.
- [106] C Petrovic, P G Pagliuso, M F Hundley, R Movshovich, J L Sarrao, J D Thompson, Z Fisk, and P Monthoux. Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn₅ at 2.3 K. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(17):L337, 2001.

-
- [107] D. Mannix, Y. Tanaka, D. Carbone, N. Bernhoeft, and S. Kunii. Order Parameter Segregation in $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$: $4f$ Octopole and $5d$ Dipole Magnetic Order. *Phys. Rev. Lett.*, 95:117206, Sep 2005.
- [108] Jun Kondo. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1):37–49, 1964.
- [109] G.J. Van Den Berg. Chapter {IV} Anomalies in Dilute Metallic Solutions of Transition Elements. volume 4 of *Progress in Low Temperature Physics*, pages 194 – 264. Elsevier, 1964.
- [110] C. Lacroix. Density of states for the asymmetric Anderson model. *Journal of Applied Physics*, 53(3):2131–2133, 1982.
- [111] Z. Fisk, H. R. Ott, T. M. Rice, and J. L. Smith. Heavy-electron metals. *Nature*, 320(6058):124–129, March 1986.
- [112] Kenneth G. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47:773–840, Oct 1975.
- [113] P W Anderson. A poor man’s derivation of scaling laws for the Kondo problem. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(12):2436, 1970.
- [114] AA Abrikosov. *Physics*, 2, 5, 1965.
- [115] H. Suhl. Dispersion Theory of the Kondo Effect. *Phys. Rev.*, 138:A515–A523, Apr 1965.
- [116] H. H. Hill. *Plutonium and other Actinides*. W. N. Miner, 1970.
- [117] S. P. Strong and A. J. Millis. Crystal field and Kondo effects in CeCu_6 and CeAl_3 . *Phys. Rev. B*, 50:12611–12624, Nov 1994.
- [118] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Phys. Rev.*, 96:99–102, Oct 1954.
- [119] Tadao Kasuya. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model. *Progress of Theoretical Physics*, 16(1):45–57, 1956.
- [120] Kei Yosida. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.*, 106:893–898, Jun 1957.
- [121] S. Doniach. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica B+C*, 91(0):231 – 234, 1977.
- [122] A. Schröder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, H. v. Löhneysen, E. Bucher, R. Ramazashvili, and P. Coleman. Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals. *Nature*, 407:351–355, September 2000.
- [123] E. Bauer. Magnetism of Complex Metallic Alloys: Crystalline Electric Field Effects, 2009.

- [124] Matthias Opel. *Magnetismus*, 2005. Walter Meissner Institut.
- [125] Jens Jensen and Allan R. Mackintosh. *Rare Earth Magnetism*. Clarendon Press Oxford, 1991.
- [126] R. Michalski R.J. Radwanski. AMOS - Atomic Magnetism of Solids, 2013. [Online, Stand 11.09.2013].
- [127] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani, and Jun Akimitsu. Superconductivity at 39 K in Magnesium Diboride. *Nature*, 410(6824):63–64, March 2001.
- [128] G. Bergerhoff. *Crystallographic Databases*. F.H. Allen et al., 1987.
- [129] E. V. Sampathkumaran and I. Das. Chemical pressure effects on the crystallographic and magnetic behavior of CeNiGa₃. *Phys. Rev. B*, 53:8200–8202, Apr 1996.
- [130] R.J. Cava, A.P. Ramirez, H. Takagi, J.J. Krajewski, and W.F. Peck Jr. Physical properties of some ternary Ce intermetallics with the transition metals Ni and Pd. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 128(1–2):124 – 128, 1993.
- [131] A. Das, Latika Menon, A.K. Nigam, and S.K. Malik. Transport and magnetic studies on CeNiGe₃ compound. *Physica B: Condensed Matter*, 230–232(0):165 – 168, 1997.
- [132] A. P. Pikul, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Czopnik, H. Michor, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl, and Yu. Grin. Kondo behavior in antiferromagnetic CeNiGe₃. *Phys. Rev. B*, 67:224417, Jun 2003.
- [133] M Nakashima, K Tabata, A Thamizhavel, T C Kobayashi, M Hedo, Y Uwatoko, K Shimizu, R Settai, and Y Onuki. High-pressure effect on the electronic state in CeNiGe₃ : pressure-induced superconductivity. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(20):L255, 2004.
- [134] Tobias Görlach. *Tieftemperatureigenschaften der intermetallischen Ce- und Yb-Verbindungen CePtAl₃, La_{1-x}Ce_xCu₆, YbAl₂ und YbPd_{1-x}Pt_xSn*. PhD thesis, Univ. Göttingen, 2006.
- [135] C Schank, F Jähring, L Luo, A Grauel, C Wassilew, R Borth, G Olesch, C.D Bredl, C Geibel, and F Steglich. 4f-conduction electron hybridization in ternary CeTMAI compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 207–208(0):329 – 332, 1994.
- [136] E. Bauer, N. Pillmayr, E. Gratz, G. Hilscher, D. Gignoux, and D. Schmitt. On the behaviour of the new Kondo lattice CeCuAl₃. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 67:205–210, 1987. 10.1007/BF01303982.
- [137] S. A. M. Mentink, N. M. Bos, B. J. van Rossum, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, and K. H. J. Buschow. Antiferromagnetism and crystal-field effects in CeCuX₃ (X=Al,Ga) compounds. *Journal of Applied Physics*, 73(10):6625 –6627, may 1993.

- [138] Wun-Hsin Lee, Mei-Rung Yeh, Dung-Chung Wang, and Fu-An Yang. Competition between the Screening Effect and Exchange Interactions in the System $CeCu_{1-x}Al_{3+x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$). *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(Part 2, No. 3B):L424–L426, 1994.
- [139] M Kontani, H. Ido, H. Ando, T. Nishioka, and Y. Yamaguchi. Magnetic, Transport and Thermal Properties of $CeCuAl_3$ Single Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, 63(5):1652–1655, 1994.
- [140] O. Moze and K.H.J. Buschow. Crystal structure of $CeCuAl_3$ and its influence on magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 245(1–2):112 – 115, 1996.
- [141] T. Nishioka, Y. Kawamura, H. Kato, M. Matsumura, K. Kodama, and N.K. Sato. High pressure magnetization measurements of -type. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 1):e12 – e14, 2007.
- [142] Y Kawamura, T Nishioka, H Kato, M Matsumura, and K Kodama. Magnetic and transport properties of $BaNiSn_3$ type $CeCuAl_3$ under pressure. *Journal of Physics: Conference Series*, 150(4):042088, 2009.
- [143] Yukihiro Kawamura, Takashi Nishioka, Harukazu Kato, Masahiro Matsumura, Kazuyuki Matsubayashi, and Yoshiya Uwatoko. High pressure electrical resistivity of $CeCuAl_3$. *Journal of Physics: Conference Series*, 200(1):012082, 2010.
- [144] P Čermák. Magnetic properties of Ce compounds studied by specific heat. Master’s thesis, Department of Condensed Matter Physics Charles University in Prague, 2010.
- [145] M Matsumura, Y Kawamura, M Yoshina, T Nishioka, and H Kato. ^{27}Al -NQR study in $BaNiSn_3$ -type $CeCuAl_3$. *Journal of Physics: Conference Series*, 150(4):042122, 2009.
- [146] K Oe, R Kobayashi, T Nishioka, H Kato, M Matsumura, and K Kodama. Single crystal growth and low temperature magnetic properties of the Ce-Cu-Al ternary system. *Journal of Physics: Conference Series*, 150(4):042146, 2009.
- [147] D Werner, E Bauer, J.M Martin, and M.R Lees. Transport and thermodynamic properties of $CeCu_xAg_{1-x}Al_3$. *Physica B: Condensed Matter*, 259–261(0):10 – 11, 1999.
- [148] D. T. Adroja, A. del Moral, C. de la Fuente, A. Fraile, E. A. Goremychkin, J. W. Taylor, A. D. Hillier, and F. Fernandez-Alonso. Vibron Quasibound State in the Noncentrosymmetric Tetragonal Heavy-Fermion Compound $CeCuAl_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 108:216402, May 2012.
- [149] Takahiro Muranaka and Jun Akimitsu. Thermodynamic properties of ferromagnetic Ce-compound, $CeAgAl_3$. *Physica C: Superconductivity*, 460-462, Part 1(0):688 – 690, 2007.

- [150] F. Hulliger. On new rare earth gold aluminides LnAuAl. *Journal of Alloys and Compounds*, 200(1-2):75 – 78, 1993.
- [151] S. Paschen, E. Felder, and H.R. Ott. Transport and thermodynamic properties of CeAuAl₃. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 2:169–176, 1998. 10.1007/s100510050237.
- [152] P. Vonlanthen, J.L. Gavilano, B. Ambrosini, and H.R. Ott. ²⁷Al nuclear magnetic resonance studies of CeAuAl₃. *Physica B: Condensed Matter*, 259-261(0):18 – 19, 1999.
- [153] H Sugawara, S.R Saha, T.D Matsuda, Y Aoki, H Sato, J.L Gavilano, and H.R Ott. Magnetic and transport properties in CeAuAl₃ single crystal. *Physica B: Condensed Matter*, 259-261(0):16 – 17, 1999.
- [154] Y Aoki, S.R Saha, T.D Matsuda, H Sugawara, and H Sato. Anomalous low-energy excitation in CeAuAl₃. *Physica B: Condensed Matter*, 281-282(0):110 – 111, 2000.
- [155] Y. Aoki, M. A. Chernikov, H. R. Ott, H. Sugawara, and H. Sato. Thermal conductivity of CeAuAl₃: Evidence of phonon scattering by Ce magnetic moment fluctuations. *Phys. Rev. B*, 62:87–90, Jul 2000.
- [156] O. Stockert, J. Arndt, E. Faulhaber, C. Geibel, H. S. Jeevan, S. Kirchner, M. Loewenhaupt, K. Schmalzl, W. Schmidt, Q. Si, and F. Steglich. Magnetically driven superconductivity in CeCu₂Si₂. *Nature Physics*, 7:119–124, February 2011.
- [157] D. Jaccard, K. Behnia, and J. Sierro. Pressure induced heavy fermion superconductivity of CeCu₂Ge₂. *Physics Letters A*, 163(5–6):475 – 480, 1992.
- [158] D. K. Singh, A. Thamizhavel, J. W. Lynn, S. Dhar, J. Rodriguez-Rivera, and T. Herman. Field-induced quantum fluctuations in the heavy fermion superconductor CeCu₂Ge₂. *Sci. Rep.*, 1:–, October 2011.
- [159] Rikio Settai, Akira Misawa, Shingo Araki, Masato Kosaki, Kiyohiro Sugiyama, Tetuya Takeuchi, Koichi Kindo, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, and Yoshichika Onuki. Single Crystal Growth and Magnetic Properties of CeRh₂Si₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(8):2260–2263, 1997.
- [160] H. Ptasiwicz-Bak, J. Leciejewicz, and A. Zygmunt. Neutron diffraction study of the crystal structure and magnetic properties of uranium ternary compounds UPt₂Si₂ and URh₂Ge₂. *Solid State Communications*, 55(7):601 – 604, 1985.
- [161] V. T. Rajan. Magnetic Susceptibility and Specific Heat of the Coqblin-Schrieffer Model. *Phys. Rev. Lett.*, 51:308–311, Jul 1983.
- [162] V. K. Pecharsky, O.-B. Hyun, and K. A. Gschneidner. Unusual magnetic properties of the heavy-fermion compound cecoge₃. *Phys. Rev. B*, 47:11839–11847, May 1993.

-
- [163] Yuji Muro, Duhwa Eom, Naoya Takeda, and Masayasu Ishikawa. Contrasting Kondo-Lattice Behavior in CeTSi_3 and CeTGe_3 (T=Rh and Ir). *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(10):3601–3604, 1998.
- [164] P. Lejay, B. Chevalier, J. Etourneau, J.M. Tarascon, and P. Hagenmuller. A new family of superconducting silicides: The $\text{ThM}_x\text{Si}_{2-x}$ compounds (M = Rh or Ir with $0 < x < 1$) of α - ThSi_2 -type structure. *Materials Research Bulletin*, 18(1):67 – 71, 1983.
- [165] Noriaki Kimura, Yuji Muro, and Haruyoshi Aoki. Normal and Superconducting Properties of Noncentrosymmetric Heavy Fermion CeRhSi_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(5):051010, 2007.
- [166] O. S. Zarechnyuk and P.I. Kripyakevich. Crystal Structures of Ternary Compounds in the Systems Cerium - Transition Metal - Aluminium. *Sov. Phys. Crystallogr*, 7:436–446, 1963.
- [167] O. S. Zarechnyuk, P.I. Kripyakevich, and E.I. Gladyshevskij. Ternary Intermetallic Compounds with a BaAl_4 Type Superlattice. *Sov. Phys. Crystallogr*, 9, 1965. translated from *Kristallografiya*, 9, 835-838 (1964).
- [168] M. W. McElfresh, J. H. Hall, R. R. Ryan, J. L. Smith, and Z. Fisk. Structure of the heavy-fermion superconductor UBe_{13} . *Acta Crystallographica Section C*, 46(9):1579–1580, Sep 1990.
- [169] K. H. J. Buschow and J. F. Fast. Magnetic Properties of Some Rare-Earth Aluminium Compounds. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 50, July 1966.
- [170] B. Coqblin and J. R. Schrieffer. Exchange Interaction in Alloys with Cerium Impurities. *Phys. Rev.*, 185:847–853, Sep 1969.
- [171] H.-U. Desgranges and J. W. Rasul. Specific heat of a Coqblin-Schrieffer model with crystal fields: New crossover features and scaling properties. *Phys. Rev. B*, 32:6100–6103, Nov 1985.
- [172] A.C. Hewson, J.W. Rasul, and D.M. Newns. The magnetic field dependence of the magnetization of the $\text{SU}(4)$ and $\text{SU}(6)$ Kondo models. *Physics Letters A*, 93(6):311 – 313, 1983.
- [173] H.-U. Desgranges. Crystal fields and Kondo effect: specific heat for Cerium compounds. *ArXiv e-prints*, September 2013.
- [174] Yosikazu Isikawa, Toshio Mizushima, Kazunori Oyabe, Katsunori Mori, Kiyoo Sato, and Kazuo Kamigaki. Electrical Resistivity, Magnetic Susceptibility and Specific Heat of a New Dense Kondo Compound CeNi_2Al_5 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 60(6):1869–1872, 1991.

- [175] Yuji Aoki, Yoshihiko Kobayashi, Hideyuki Sato, Hitoshi Sugawara, Vladimir Sechovsky, Ladislav Havela, Karel Prokes, Marian Mihalik, and Alois Menovsky. Superzone Gap Formation Evidenced by Specific Heat in UNiGa. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(10):3312–3316, 1996.
- [176] P. K. Das, N. Kumar, R. Kulkarni, S. K. Dhar, and A. Thamizhavel. Anisotropic magnetic properties and superzone gap formation in CeGe single crystal. *Journal of Physics Condensed Matter*, 24(14):146003, April 2012.
- [177] Bengt Stebler. The Resistivity Anomaly in Chromium Near the Néel Temperature. *Physica Scripta*, 2(1-2):53, 1970.
- [178] T. Takabatake, M. Shirase, K. Katoh, Y. Echizen, K. Sugiyama, and T. Osakabe. Superzone gap formation in UCu₂Sn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 177–181, Part 1(0):53 – 54, 1998.
- [179] R J Elliott and F A Wedgwood. Theory of the Resistance of the Rare Earth Metals. *Proceedings of the Physical Society*, 81(5):846, 1963.
- [180] R. Michalski. Atomic Magnetism for Solids v0.9.
- [181] T Kawai, Q Oduda, and H Shishido. Magnetic and electrical properties in CePtSi₃ without inversion symmetry in the crystal structure. 76(1), 2007.
- [182] Y. Muro, M. Ishikawa, K. Hirota, Z. Hiroi, N. Takeda, N. Kimura, and H. Aoki. Crystalline Electric Field Effect and Magnetic Properties of CeRhSi₃ Single Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(3):033706, March 2007.
- [183] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, M. Sieberer, E.W. Scheidt, A. Griбанov, Yu. Seropegin, P. Rogl, A. Amato, W.Y. Song, J.-G. Park, D.T. Adroja, M. Nicklas, G. Sparn, M. Yogi, and Y. Kitaoka. Unconventional superconductivity and magnetism in CePt₃Si_{1-x}Ge_x. *Physica B: Condensed Matter*, (0):360 – 367, 2005. <ce:title>Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems</ce:title>.
- [184] M. Smidman, D. T. Adroja, A. D. Hillier, L. C. Chapon, J. W. Taylor, V. K. Anand, R. P. Singh, M. R. Lees, E. A. Goremychkin, M. M. Koza, V. V. Krishnamurthy, D. M. Paul, and G. Balakrishnan. Neutron scattering and muon spin relaxation measurements of the non-centrosymmetric antiferromagnet CeCoGe₃. *ArXiv e-prints*, September 2013.
- [185] Fabio Stringari. Crystal-field level scheme of the non-centrosymmetric heavy-fermion compounds CeCuAl₃, CeAuAl₃ and CeAgAl₃. Technical report, Synchrotron SOLEIL, 2013.
- [186] Y. Okuda, I. Sugitani, H. Shishido, T. Yamada, A. Thamizhavel, E. Yamamoto, T.D. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Onuki. Magnetic and superconducting properties of LaIrSi₃ and CeIrSi₃ without inversion symmetry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 1):563 – 565, 2007. Proceedings of

the 17th International Conference on Magnetism The International Conference on Magnetism.

- [187] N. Tateiwa, Y. Haga, T. D. Matsuda, S. Ikeda, E. Yamamoto, Y. Okuda, Y. Miyauchi, R. Settai, and Y. Ōnuki. Strong-Coupling Superconductivity of CeIrSi₃ with the Non-centrosymmetric Crystal Structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(8):083706, August 2007.
- [188] Y. Iwamoto, K. Ueda, T. Kohara, and Y. Yamada. NMR study of CeCoSi₃. *Physica B: Condensed Matter*, 206–207(0):276 – 278, 1995.
- [189] M Smidman, R P Singh, M R Lees, D Mck Paul, D T Adroja, and G Balakrishnan. Is CeCoSi₃ a superconductor? *Journal of Physics: Conference Series*, 391(1):012068, 2012.
- [190] T. Shimoda, Y. Okuda, Y. Takeda, Y. Ida, Y. Miyauchi, T. Kawai, T. Fujie, I. Sugitani, A. Thamizhavel, T. D. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, M. Nakashima, R. Settai, and Y. Ōnuki. Magnetic and electronic properties in CeTSi₃ and CeTGe₃ (T: transition metal). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310:308–309, March 2007.
- [191] Yu.D. Seropegin, A.V. Gribanov, and O.I. Bodak. Isothermal cross-section of the Ce–Pd–Ge phase diagram at 600°C . *Journal of Alloys and Compounds*, 269(1–2):157 – 161, 1998.
- [192] Hiroshi Yamamoto, Masayasu Ishikawa, Katsuhiko Hasegawa, and Junji Sakurai. CeFeGe₃: A concentrated Kondo compound with a stable valency and high Kondo temperature. *Phys. Rev. B*, 52:10136–10141, Oct 1995.
- [193] Yu. Grin, M. Ellner, B. Predel, and B. Baumgartner. Crystal Structure of CaCu_{0.15}Ga_{3.85}—A New Variant of the BaAl₄ Structure Type: Structure Analysis from X-Ray Powder Diffraction Data. *Journal of Solid State Chemistry*, 114(2):342 – 345, 1995.
- [194] Tomoya Kawai, Hiroshi Muranaka, Marie-Aude Measson, Tetsuya Shimoda, Yusuke Doi, Tatsuma D. Matsuda, Yoshinori Haga, Georg Knebel, Gérard Lapertot, Dai Aoki, Jacques Flouquet, Tetsuya Takeuchi, Rikio Settai, and Yoshichika Ōnuki. Magnetic and Superconducting Properties of CeTX₃ (T: Transition Metal and X: Si and Ge) with Non-centrosymmetric Crystal Structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(6):064716, 2008.
- [195] J. W. Kim and Y. S. Kwon. Anomalous magnetic properties of heavy fermion CePdGa₃. *Physica B-condensed Matter*, 378:833–834, 2006.
- [196] Y. S. Kwon. Anomaly in magnetic properties of CePdGa₃. *Physica B Condensed Matter*, 383:20–21, August 2006.

- [197] Yu.N. Grin, K. Hiebl, P. Rogl, and H. Nooel. Magnetism and structural chemistry of ternary gallides $RENi_xGa_{4-x}$ (RE; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) and $LaCo_{0.5}Ga_{3.5}$. *Journal of the Less Common Metals*, 162(2):361 – 369, 1990.
- [198] J. M. Martin, M. R. Lees, D. McK. Paul, P. Dai, C. Ritter, and Y. J. Bi. Neutron-diffraction study of $CeCuGa_3$. *Phys. Rev. B*, 57:7419–7422, Apr 1998.
- [199] J. Tang, K. A. Gschneidner, R. Caspary, and F. Steglich. Low temperature magnetic behavior in $CePtGa_3$. *Physica B Condensed Matter*, 163:201–204, April 1990.
- [200] D. A. Joshi, P. Burger, P. Adelman, D. Ernst, T. Wolf, K. Sparta, G. Roth, K. Grube, C. Meingast, and H. v. Löhneysen. Magnetic properties of single-crystalline $CeCuGa_3$. *prb*, 86(3):035144, July 2012.
- [201] S. Mock, C. Pfeleiderer, and H. v. Löhneysen. Low-Temperature Properties of $CeTAl_3$; (T=Au, Cu, Pt) and $CeAuGa_3$; . *Journal of Low Temperature Physics*, 115:1–14, 1999. 10.1023/A:1021838628126.
- [202] P. Manfrinetti, S.K. Dhar, R. Kulkarni, and A.V. Morozkin. Crystal structure and the magnetic properties of $CeTiGe_3$. *Solid State Communications*, 135(7):444 – 448, 2005.
- [203] Martin Trömel and Sven Hübner. Metallradien und Ionenradien. *Zeitschrift für Kristallographie*, 215(7/2000):429, 2000.
- [204] K. Kadowaki and S.B. Woods. Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-Fermion compounds. *Solid State Communications*, 58(8):507 – 509, 1986.
- [205] Christoph Geibel. Eine Systematik für die f-Hybridisierung in Ce- und U-Verbindungen, November 1996.
- [206] N. Kimura, Y. Umeda, T. Asai, T. Terashima, and H. Aoki. Fermi surfaces of $LaRhSi_3$ and $CeRhSi_3$. *Physica B: Condensed Matter*, 294–295(0):280 – 283, 2001.
- [207] E. Colombier and D. Braithwaite. Simple adaptation of the Bridgman high pressure technique for use with liquid media. *Review of Scientific Instruments*, 78(9):093903, 2007.
- [208] A.-S. Ruetschi and D. Jaccard. Adaptation of the Bridgman anvil cell to liquid pressure mediums. *Review of Scientific Instruments*, 78(12):123901, 2007.