

Polska Akademia Nauk
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego



Otrzymywanie monokryształów związków
międzymetalicznych metodą krystalizacji z
metalicznych topników i badanie ich właściwości

Zbigniew Bukowski

Wrocław 2019

Spis treści

I.	Posiadane stopnie naukowe	3
II.	Przebieg zatrudnienia w jednostkach naukowych	3
III.	Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art 16 ust. 2 ustawy	4
IV.	Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników	5
	Wprowadzenie	5
IV.1.	Potrójne antymonki uranu $UTSb_2$	7
IV.1.1.	Złożone właściwości magnetyczne monokryształów niestechiometrycznego $UNi_{0.5}Sb_2$	7
IV.1.2.	Ferromagnetyzm w monokryształach niestechiometrycznego $UCo_{0.5}Sb_2$	9
IV.1.3.	Ferromagnetyzm w monokryształach $UCu_{0.9}Sb_2$	10
IV.1.4.	Monokryształy ferromagnetycznego $UAuSb_2$	11
IV.1.5.	Antyferromagnetyzm w monokryształach $USn_{0.5}Sb_{1.5}$	12
IV.2.	Monokryształy antymonku uranu i rodzaju $U_3Rh_3Sb_4$	12
IV.3.	Nadprzewodniki żelazowe typu AFe_2As_2 ($A=Ca, Ba, Rb, Eu$)	13
IV.3.1.	Nadprzewodnictwo w monokryształach $(Ba_{1-x}Rb_x)Fe_2As_2$	14
IV.3.2.	Badania monokryształów nadprzewodnika $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$	15
IV.3.3.	Współistnienie nadprzewodnictwa i uporządkowania magnetycznego w monokryształach $EuFe_{2-x}Co_xAs_2$	16
IV.4.	Związki międzymetaliczne	21
IV.4.1.	Nadprzewodnictwo w monokryształach Mo_3Sb_7	21
IV.4.2.	Monokryształy związków $YbRhIn_5$ i $YbIrIn_5$	23
IV.4.3.	Monokryształy ferromagnetycznego UCu_2Si_2 otrzymane z Cu jako topnika	24
IV.4.4.	Nadprzewodnictwo w monokryształach β - $IrSn_4$	24
V.	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	25
V.1.	Monokryształy nadprzewodników żelazowych typu $AFeAsO$	25
V.2.	Badania monokryształów nadprzewodników żelazowych typu AFe_2As_2	26
V.2.1.	Właściwości magnetyczne monokryształów $Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2As_2$	26
V.2.2.	Nadprzewodnictwo $RbFe_2As_2$	26
V.3.	Badania monokryształów $EuNi_2As_2$	27
V.4.	Badania właściwości magnetycznych monokryształów $FeAs$	27
V.5.	Badania monokryształów nadprzewodzącego fosforu $LaRu_2P_2$	28
V.6.	Międzymetaliczne związki uranu i ceru	28
V.6.1.	Badania monokryształów $UCoGa_5$	28
V.6.2.	Badania monokryształów U_2RuGa_8	28
V.6.3.	Badania monokryształów nowego związku $Ce_6Pt_{11}In_{14}$	29
V.6.4.	Badania monokryształów $CePt_4In$	29
V.6.5.	Badania monokryształów $CeNiGe_2$	29
V.7.	Nadprzewodniki tlenkowe	29
V.7.1.	Badania monokryształów nadprzewodzących osmianów KOs_2O_6 i $RbOs_2O_6$ o strukturze typu β -pirochloru ..	29
V.7.2.	Badania monokryształów nadprzewodnika wysokotemperaturowego $YBa_2Cu_4O_8$	30
V.7.3.	Otrzymywanie monokryształów i badania $Pb_2Sr_2R_{1-x}Ca_xCu_3O_{8+\delta}$ ($R=Y, Tb$)	30

I. Posiadane stopnie naukowe

- **doktor nauk chemicznych – 1997**

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu,

tytuł rozprawy doktorskiej: *“Nadprzewodniki wysokotemperaturowe typu 123: Synteza, krystalochemia i właściwości fizyczne”*.

- **magister inżynier chemik – 1980**

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich,

tytuł pracy magisterskiej: *“Właściwości magnetyczne roztworów stałych $US_{1-x}Se_x$ ”*

II. Przebieg zatrudnienia w jednostkach naukowych

od 2011.....**adiunkt** - Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

2005 – 2011.....**senior researcher** -ETH Zurich, Laboratory for Solid State Physics, Zurich, Switzerland

2000 – 2005.....**specjalista chemik** - Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

1997 – 2000.....**research associate** - Physics Department, Northern Illinois University, DeKalb, IL, USA

1980 – 1997.....**chemik, asystent, starszy asystent** - Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

W 1980 podjąłem pracę w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu w Zakładzie Materiałów Specjalnych. W roku 1987, zająłem się syntezowaniem, i badaniem właściwości nowo odkrytych nadprzewodników wysokotemperaturowych typu $REBa_2Cu_3O_{7-x}$.

W latach 1989-1990 jako stypendysta Rządu Holenderskiego odbyłem sześciomiesięczny staż naukowy w Kamerling Onnes Laboratory w Lejdzie (Holandia) w grupie profesora Johna Mydosha zajmując się syntezą i badaniem nowych nadprzewodników wysokotemperaturowych.

W roku 1997 obroniłem rozprawę doktorską wykonaną pod kierunkiem prof. Romana Horynia. Praca obejmowała syntezowanie nadprzewodników wysokotemperaturowych $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ i $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ i badania ich właściwości w zależności od stechiometrii tlenowej. Wyzaczyłem także diagram równowag fazowych układu Sm_2O_3 - BaO - CuO i zbadałem właściwości roztworów stałych $Nd(Ba_{2-x}Nd_x)Cu_3O_{7-y}$, $Sm(Ba_{2-x}Sm_x)Cu_3O_{7-y}$ oraz $Gd(Ba_{2-x}Gd_x)Cu_3O_{7-y}$.

W latach 1997-2000 odbyłem trzyletni staż podoktorski na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Northern Illinois w De Kalb, (USA) w grupie profesora Bogdana Dąbrowskiego. Tematyka prowadzonych przeze mnie prac obejmowała nadprzewodniki wysokotemperaturowe oparte na tlenku miedzi oraz manganity typu $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Ca, Sr$). Jednym z ważniejszych rezultatów naszych prac było kompleksowe zbadanie układu $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.1 < x < 0.2$) pod względem przemian strukturalnych i magnetycznych oraz właściwości transportu elektrycznego.

W roku 2000 ponownie podjąłem pracę w INTiBS PAN we Wrocławiu w Zakładzie Badań Magnetycznych kierowanym przez profesora Roberta Trocia. Zająłem się otrzymywaniem monokryształów międzymetalicznych połączeń uranu oraz lantanowców. Metodą wysokotemperaturowej krystalizacji z metalicznych topników otrzymałem liczne monokryształy potrójnych związków uranu, ceru, iterbu i in. a także uczestniczyłem w badaniach ich, struktury krystalicznej, właściwości magnetycznych i elektrycznych.

W roku 2005 zaoferowano mi pracę na stanowisku starszego pracownika naukowego w ETH w Zurychu (Szwajcaria) w Laboratorium Fizyki Ciała Stałego w grupie prof. Janusza Karpińskiego. Zapoznałem się z techniką wysokich ciśnień i pracy na unikalnej w skali światowej aparaturze do syntez pod wysokim ciśnieniem tlenu (do 3 kbar) oraz prasie typu kowadeł kubicznych (ciśnienie do 40 kbar). Stosując technikę krystalizacji z topnika pod wysokim ciśnieniem tlenu otrzymałem m. in. monokryształy nadprzewodników wysokotemperaturowych typu $YBa_2Cu_4O_8$. Stosując metodę krystalizacji pod normalnym ciśnieniem tlenu uzyskałem monokryształy nadprzewodzących związków KOs_2O_6 i $RbOs_2O_6$. W roku 2008 zespół, w którym pracowałem podjął badania nadprzewodników na bazie pniktydków żelaza. Otrzymaliśmy po raz pierwszy monokryształy związków z rodziny $LnFeAsO$. Kontynuując tę tematykę skoncentrowałem się na otrzymywaniu monokryształów potrójnych arsenków żelaza AFe_2As_2 ($A=Ba, Ca, Eu$). Z ciekawszych rezultatów moich prac wymienić można wykrycie nadprzewodnictwo w $RbFe_2As_2$ oraz w monokryształach $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$.

Od roku 2011 ponownie pracuję w INTiBS PAN we Wrocławiu w Oddziale Niskich Temperatur i Nadprzewodnictwa (od 1 lipca 2011 na stanowisku adiunkta). Kontynuuję badania monokryształów nadprzewodników żelazowych typu 122. W latach 2011 i 2017 uzyskałem granty badawcze z Narodowego Centrum Nauki.

Zbigniew Bukowski

III. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art 16 ust. 2 ustawy

Cykl połączonych tematycznie publikacji:

Otrzymywanie monokryształów związków międzymetalicznych metodą krystalizacji z metalicznych topników i badanie ich właściwości

Przedstawione poniżej publikacje powstały podczas mojej pracy w trzech różnych zespołach badawczych:

- Zakład Badań Magnetyków, INT i BS PAN, Wrocław
 - Laboratory for Solid State Physics, ETH Zurich
 - Oddział Niskich Temperatur i Nadprzewodnictwa, INT i BS PAN, Wrocław
- H 1.** Z. Bukowski, D. Badurski, J. Stępień-Damm, R. Troć
Single Crystal Growth and Superconductivity of Mo_3Sb_7
Solid State Commun., **123** (2002) 283
 - H 2.** Z. Bukowski, D. Kaczorowski, J. Stępień-Damm, D. Badurski, R. Troć,
Single Crystal Study on $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$
Intermetallics, **12** (2004) 1381
 - H 3.** Z. Bukowski, V. H. Tran, J. Stępień-Damm, R. Troć,
Single Crystal Growth, Crystal Structure Characterization and Magnetic Properties of $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$
J. Solid State Chem., **177** (2004) 3934
 - H 4.** Z. Bukowski, K. Gofryk, D. Kaczorowski,
Magnetic and Transport Properties of YbRhIn_5 and YbIrIn_5 Single Crystals
Solid State Commun., **134** (2005) 475
 - H 5.** V. H. Tran, Z. Bukowski, J. Stępień-Damm, A. J. Zaleski, D. Badurski, R. Gorzelniak, C. Sułkowski, R. Troć,
Coexistence of Antiferromagnetic and Spin-Glass Behavior in $\text{U}_3\text{Rh}_3\text{Sb}_4$
J. Phys Condens. Matter., **17** (2005) 3597
 - H 6.** Z. Bukowski, K. Gofryk, T. Plackowski, D. Kaczorowski,
Electrical Transport in $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ Single Crystals
J. Alloys Compd., **400** (2005) 33
 - H 7.** Z. Bukowski, R. Troć, J. Stępień-Damm, C. Sułkowski, V. H. Tran,
Single-Crystalline Study of the Ferromagnetic Kondo Compound $\text{UCu}_{0.9}\text{Sb}_2$
J. Alloys Compd., **403** (2005) 65
 - H 8.** V. H. Tran, Z. Bukowski, J. Stępień-Damm, R. Troć,
Antiferromagnetic Ordering with an Anisotropy Reversal in $\text{USn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$
J. Solid State Chem., **179** (2006) 1400
 - H 9.** R. Troć, Z. Bukowski,
Magnetic Properties of Cu-Flux Grown UCu_2Si_2 Single Crystals,
phys. stat. sol. (b) **243** (2006) 290
 - H 10.** R. Troć, Z. Bukowski, J. Stępień-Damm, C. Sułkowski
Anisotropy of Magnetic and Transport Properties of UAuSb_2 Single Crystals
Acta Phys. Polon., **A115** (2009) 181
 - H 11.** Z. Bukowski, S. Weyeneth, R. Puźniak, P. Moll, S. Katrych, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, H. Keller, B. Batlogg,
Superconductivity at 23 K and Low Anisotropy in Rb-Substituted BaFe_2As_2 Single Crystals
Phys. Rev. B, **79** (2009) 104521
 - H 12.** M. Matusiak, Z. Bukowski, J. Karpinski
Nernst Effect in Single Crystals of the Pnictide Superconductor $\text{CaFe}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{As}_2$ and Parent Compound CaFe_2As_2
Phys. Rev. B, **81** (2010) 020510(R)
 - H 13.** A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, K. Rogacki, Z. Bukowski, J. Karpinski
Shape of Spin Density Wave versus Temperature in AFe_2As_2 (A=Ca, Ba, Eu): Mössbauer Study
Phys. Rev. B, **83** (2011) 13410
 - H 14.** M. Matusiak, Z. Bukowski, J. Karpinski,
Doping Dependence of the Nernst Effect in $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Departure from Dirac Fermions Physics
Phys. Rev. B, **83** (2011) 224505
 - H 15.** A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, Z. Bukowski, K. Rogacki, P. J. W. Moll, J. Karpinski
Interplay Between Magnetism and Superconductivity in $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ Studied by ^{57}Fe and ^{151}Eu Mössbauer Spectroscopy.
Phys. Rev. B, **84** (2011) 174503
 - H 16.** V. H. Tran, T. A. Zaleski, Z. Bukowski, L. M. Tran, A. J. Zaleski
Tuning Superconductivity by Magnetic Fields in $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$
Phys. Rev. B, **85** (2012) 052502
 - H 17.** V. H. Tran, Z. Bukowski, L. M. Tran, A. J. Zaleski
The Electronic Phase Diagram of the $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ Superconductor
New J. Phys., **14** (2012) 073052
 - H 18.** V. H. Tran, Z. Bukowski, P. Wiśniewski, L. M. Tran, A. J. Zaleski
Observation of Superconductivity in the Intermetallic Compound $\beta\text{-IrSn}_4$
J. Phys.: Condens. Matter. **25** (2013)

Zbigniew Bukowski

IV. Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników

Oznaczenia:

[H 1] – [H 18] – publikacje stanowiące cykl habilitacyjny

[78] – cytowane moje pozostałe prace zgodnie z załącznikiem SPIS PUBLIKACJI

[3] – pozostałe pozycje literaturowe

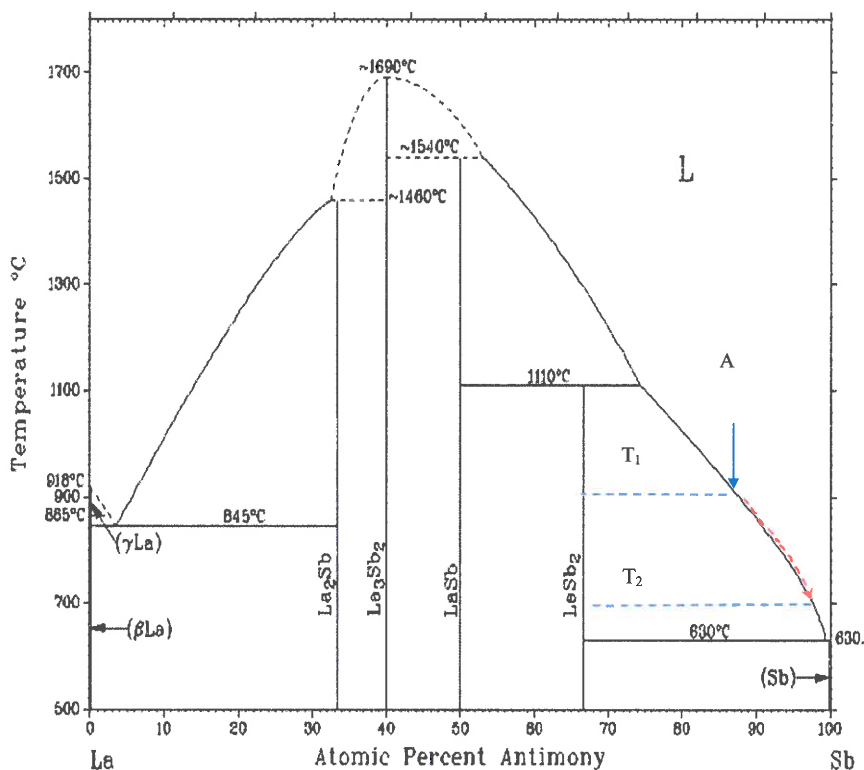
Wprowadzenie

Znaczenie monokryształów w badaniach podstawowych jest nie do przecenienia. Badania monokryształów umożliwiają poznanie w pełni struktury krystalicznej oraz zbadanie właściwości fizycznych substancji w stanie bardzo czystym i pozbawionym defektów. Monokryształy pozwalają zbadanie anizotropowych właściwości substancji w różnych kierunkach krystalograficznych.

Spośród niezliczonej liczby sposobów uzyskiwania monokryształów z fazy ciekłej szczególne znaczenie ma metoda wysokotemperaturowej krystalizacji z roztworu. Polega ona na rozpuszczeniu składników w wysokiej temperaturze w łatwo topliwym rozpuszczalniku, a następnie powolnym, kontrolowanym chłodzeniem roztworu, które prowadzi do przesycenia i spontanicznego wzrostu żądanych kryształów.

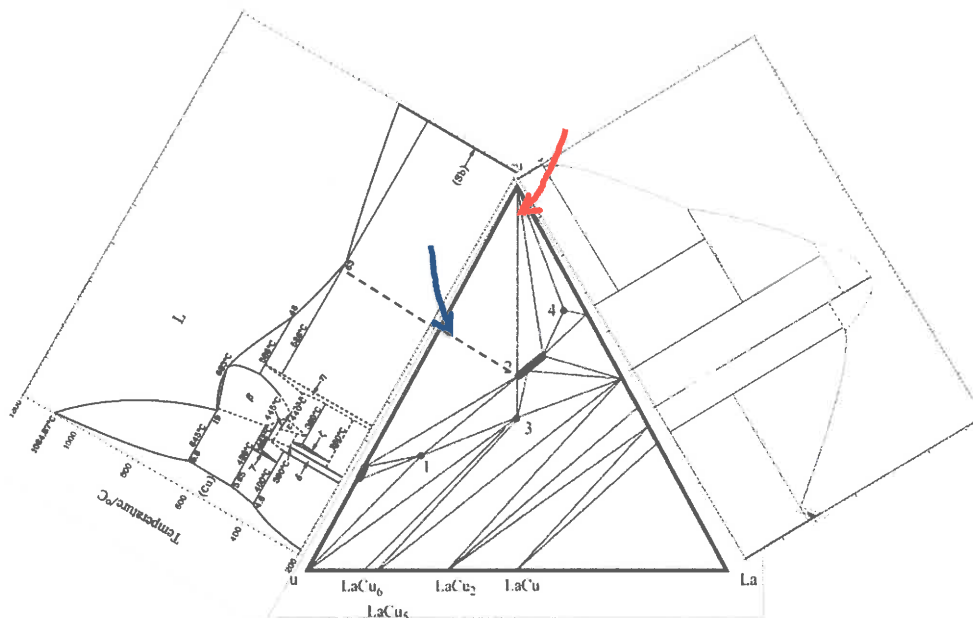
W przypadku otrzymywania monokryształów związków międzymetalicznych powszechnie stosowana jest metoda krystalizacji z topników metalicznych. Wybór topnika i przeprowadzenie procesu krystalizacji ułatwia znajomość diagramów fazowych jeśli są dostępne.

Zasadę wzrostu monokryształów dwuskładnikowego związku międzymetalicznego z roztworu, gdy rozpuszczalnikiem jest jeden ze składników związku przedstawić można na przykładzie otrzymywania kryształów LaSb_2 . Jak widać z diagramu fazowego La-Sb związek LaSb_2 topi się niekongruentnie i nie jest możliwe otrzymanie jego kryształów przez krystalizację stopu o składzie stechiometrycznym.



Kryształy LaSb_2 można natomiast otrzymać stosując wyjściowy skład z dużym nadmiarem Sb, zaznaczony na diagramie niebieską strzałką A. W wyniku chłodzenia cieczy o tym składzie w temperaturze T_1 pojawią się pierwsze kryształy LaSb_2 . Dalsze obniżanie temperatury powodować będzie, że skład fazy ciekłej zmieniać się będzie wzdłuż linii likwidus (czerwona strzałka) i nastąpi dalszy wzrost kryształów LaSb_2 . Gdy osiągnięta zostanie temperatura T_2 proces kończy się dekantacją ciekłego jeszcze antymonu. Jak to wynika z diagramu temperatura opisanej krystalizacji jest dużo niższa od temperatury topnienia LaSb_2 . Co więcej, fakt że LaSb_2 topi się niekongruentnie nie jest już przeszkodą.

Wykorzystanie diagramów fazowych w procesie otrzymywania kryształów związków potrójnych przedstawiono na przykładzie krystalizacji międzymetalicznego związku LaCuSb_2 .



Jak wynika z diagramu Cu-La-Sb związek LaCuSb_2 (punkt 2) jest w równowadze ciekłym antymonem, więc stosując nadmiar Sb (skład zaznaczony czerwoną strzałką) można otrzymać kryształy LaCuSb_2 . W układzie podwójnym Cu-Sb występuje eutektyka (63%Sb), której temperatura topnienia jest niższa od temperatury topnienia Sb i możliwe jest wykorzystanie jej jako topnika w procesie otrzymywania kryształów LaCuSb_2 . W tym przypadku skład wyjściowy zaznaczono niebieską strzałką. Warto zauważyć, że w tym podejściu krystalizacja ze stopu bogatego w miedź zapobiega tworzeniu się kryształów z deficytem miedzi $\text{LaCu}_{1-x}\text{Sb}_2$, których istnienie sygnalizuje czarna gruba linia na diagramie Cu-La-Sb.

W sytuacji kiedy nie można użyć jednego ze składników związku jako rozpuszczalnika, poszukujemy takiego metalu, w którym spodziewamy się rozpuszczenia wszystkich składników i wykrystalizowania docelowych kryształów. Najczęściej jako metaliczne topniki stosowane są metale o niskiej temperaturze topnienia takie jak Sn, In, Pb. W przypadku wieloskładnikowych związków międzymetalicznych najczęściej nie są dostępne pełne diagramy fazowe, niemniej przestudiowanie dostępnych binarnych czy potrójnych diagramów równowag fazowych znacznie ułatwi zaprojektowanie procesu krystalizacji i pozwoli uniknąć nieudanych eksperymentów

Otrzymywanie monokryształów z metalicznych topników

Zalety:

- Stosunkowo prosta. Nie wymaga skomplikowanej i kosztownej aparatury.
- Pozwala obniżyć temperaturę procesu by uniknąć reakcji z materiałem tygla.
- Pozwala na otrzymanie monokryształów związków topiących się niekongruentnie.

Wady:

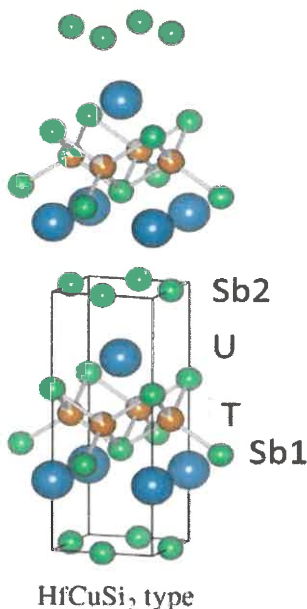
- inkluzje topnika w kryształach
- wbudowywanie się atomów topnika w strukturę kryształu
- trudno jest z góry przewidzieć wynik końcowy
- trudno uzyskać kryształy dużych rozmiarów

Jak wybrać topnik:

- powinien rozpuszczać w sobie wszystkie składniki
- najlepiej gdy jest to jeden ze składników związku (self flux)
- powinien mieć stosunkowo niską temperaturę topnienia i wysoką temperaturę wrzenia (niską prężność par)
- w zasadzie nie powinien tworzyć trwałych związków z którymkolwiek ze składników
- powinien się dać łatwo oddzielić od kryształów przez dekantację, odwirowanie, wytrawienie, selektywne rozpuszczenie, elektrolizę itp.

Metoda krystalizacji z topnika jest również bardzo efektywnym narzędziem w eksploracji nieznanymi układów i poszukiwaniu nowych związków.

IV.1. Potrójne antymonki uranu $UTSb_2$



Badania właściwości magnetycznych związków uranu mają w INTiBS PAN we Wrocławiu ugruntowaną wieloletnią tradycję.

Potrójne antymonki uranu o wzorze $UTSb_2$ ($T=3d$ -, $4d$ -, $5d$ -elektronowy metal przejściowy) krystalizują w układzie tetragonalnym w strukturze typu $HfCuSi_2$ (grupa przestrzenna $P4/nmm$) [1] (Rys. 1). Większość tych związków w niskich temperaturach porządkuje się magnetycznie i przejawia cechy sieci Kondo. Związki $UTSb_2$ były badane dotychczas jedynie na próbkach polikrystalicznych [2, 3] co zmotywowało nas do podjęcia się otrzymania monokryształów $UTSb_2$ i zbadania ich anizotropowych właściwości.

Rys. 1. Struktura krystaliczna $UTSb_2$ w temperaturze pokojowej.

Najważniejsze wyniki przedstawione w tej części to:

- Uzyskanie po raz pierwszy i zbadane monokryształów $UNi_{0.5}Sb_2$, $UCo_{0.5}Sb_2$, $UCu_{0.9}Sb_2$, $UAuSb_2$, $USn_{0.5}Sb_{1.5}$
- Wykazanie niestechiometrii – silnie deficytowego obsadzenia Ni w $UNi_{0.5}Sb_2$ i Co w $UCo_{0.5}Sb_2$
- Ujawnienie nowej niskotemperaturowej przemiany magnetycznej w $UNi_{0.5}Sb_2$ i dodatkowego antyferromagnetycznego przejścia w $UAuSb_2$

IV.1.1. Złożone właściwości magnetyczne monokryształów niestechiometrycznego $UNi_{0.5}Sb_2$

H 2. Z. Bukowski, D. Kaczorowski, J. Stępień-Damm, D. Badurski, R. Troć, Single Crystal Study on $UNi_{0.5}Sb_2$, *Intermetallics*, **12** (2004) 1381

H 6. Z. Bukowski, K. Gofryk, T. Plackowski, D. Kaczorowski, Electrical Transport in $UNi_{0.5}Sb_2$ Single Crystals, *J. Alloys Compd.*, **400** (2005) 33

Związek $UNiSb_2$ porządkuje się antyferromagnetycznie poniżej $T_N=175$ K z momentami magnetycznymi uranu ułożonymi równolegle do osi krystalograficznej c [3]. Celem pracy [H 2] było otrzymanie po raz pierwszy monokryształów $UNiSb_2$ i zbadanie anizotropowych właściwości tego związku.

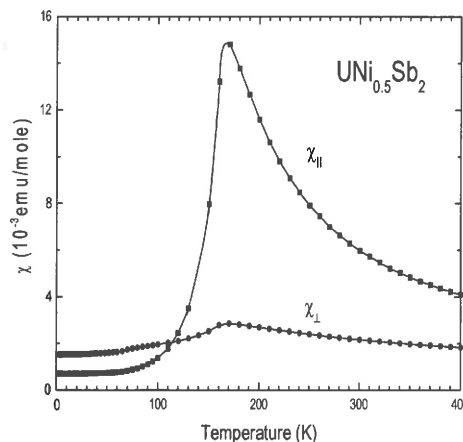


Krystalizację przeprowadzono z użyciem antymonu jako topnika. $UNiSb_2$ (otrzymane metodą topienia łukowego) i Sb umieszczono w grubościennym tyglu molibdenowym i zaspawano w atmosferze argonu. Tygiel ogrzewano do $1200^\circ C$ i powoli ($3^\circ C/h$) chłodzono do $700^\circ C$. Nadmiar Sb usunięto poprzez sublimację w próżni. Uzyskane monokryształy miały kształt płytek o wymiarach $5 \times 5 \times 1$ mm³ (Rys. 2), charakteryzowały się metalicznym połyskiem i były stabilne w powietrzu.

Rys. 2. Fotografia SEM monokryształu $UNi_{0.5}Sb_2$ [H 2]

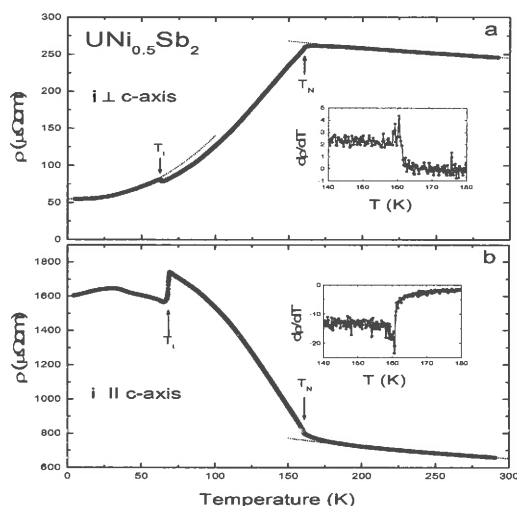
Analiza składu pierwiastkowego (EDX) wskazywała na znaczące odchylenie od nominalnej zawartości Ni dając skład chemiczny $UNi_{0.5}Sb_2$. Struktura krystaliczna $UNi_{0.5}Sb_2$ określona wyłącznie z silnych refleksów odpowiadała typowi $HfCuSi_2$ (grupa przestrzenna $P4/nmm$) z czynnikiem obsadzenia atomów Ni w pozycji $2a$ równym 0.5. W obrazie dyfrakcyjnym oprócz silnych refleksów zaobserwowano również wiele bardzo słabych. Wstępna analiza struktury krystalicznej oparta na wszystkich refleksach prowadziła do modelu nadstruktury z niecentrosymetryczną grupą przestrzenną $P4-m2$ i podwojoną parametrem sieciowym c .

ZbBuk



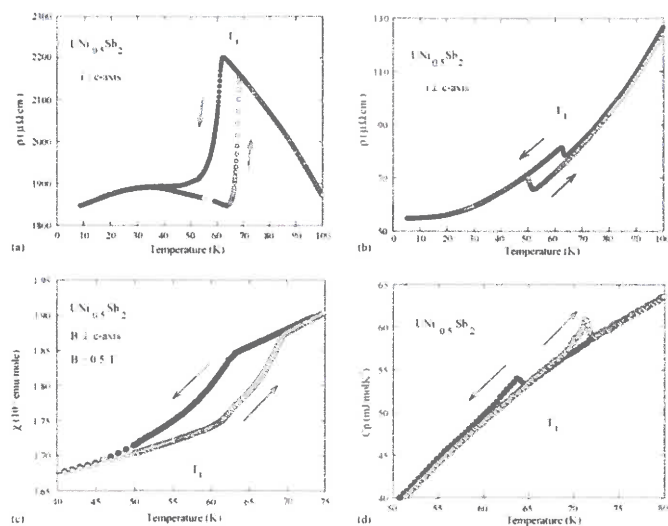
Temperaturowa zależność podatności magnetycznej $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ w kierunku równoległym do osi c , $\chi_{||}$, ukazuje charakterystyczne maksimum odpowiadające uporządkowaniu antyferromagnetycznemu momentów magnetycznych uranu w temperaturze $T_N=161$ K (Rys. 3). W obszarze uporządkowanym magnetycznie poprzeczna podatność $\chi_{\perp}$ wykazuje słabą schodkową anomalię około $T_1=60$ K. Maksymalna wartość $\chi_{\perp}(T)$ jest znacznie mniejsza niż w $\chi_{||}(T)$, co jest oznaką dużej anizotropii magnetokrystalicznej.

Rys. 3. Temperaturowe zależności podatności magnetycznej monokryształu $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ w kierunku równoległym ($\chi_{||}$) i prostopadłym ($\chi_{\perp}$) do osi c [H 2].



Opór elektryczny kryształu $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ w funkcji temperatury mierzony w płaszczyźnie prostopadłej do osi c ($j \perp c$) (Rys. 4a), wykazuje gwałtowny spadek w temperaturze uporządkowania momentów magnetycznych uranu $T_N=161$ K. Kolejna anomalia w $\rho_{\perp}(T)$ występuje w temperaturze $T_1=60$ K. Opór elektryczny $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ w kierunku równoległym do osi c ($j \parallel c$) wykazuje silny wzrost w temperaturze Neela (T_N) oraz skokowy spadek w temperaturze T_1 (Rys. 4b)

Rys. 4. Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ measured perpendicular (a) and parallel (b) to the c -axis [H 2].



W pracy [H 6] zbadano szczegółowo własności monokryształu $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ w pobliżu przemiany zachodzącej w temperaturze $T_1=60$ K. Temperaturowe zależności oporu elektrycznego, podatności magnetycznej a także ciepła właściwego charakteryzują się wyraźną histerezą temperaturową (Rys. 5), co świadczy, że obserwowana przemiana jest przejściem fazowym pierwszego rodzaju.

Rys. 5. Temperaturowe zależności (a) oporu elektrycznego w kierunku równoległym do osi c , (b) oporu elektrycznego w płaszczyźnie prostopadłej do osi c , (c) podatności magnetycznej w kierunku prostopadłym do osi c , (d) ciepła właściwego dla kryształu $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$.

Podsumowując prace [H 2] i [H 6], otrzymano monokryształy $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$, które w odniesieniu do UNiSb_2 wykazują tylko połowiczne obsadzenie pozycji Ni w strukturze. Tak głęboki deficyt Ni powoduje że $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ krystalizuje w grupie przestrzennej innej niż $P4/nmm$ (jak pozostałe związki UTSb_2). Wywołana deficytem Ni zmiana w sferze koordynacyjnej atomów magnetycznych wpływa na właściwości magnetyczne tego związku. Temperatura antyferromagnetycznego uporządkowania momentów magnetycznych uranu ulega obniżeniu z $T_N=175$ K dla UNiSb_2 do $T_N=161$ K dla $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$. Co więcej, w $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ w temperaturze $T_1=60$ K wykryte zostało dodatkowe przejście fazowe, które nie było wcześniej obserwowane w polikrystalicznym UNiSb_2 . Charakter tego efektu nie jest jeszcze jasny, ale najprawdopodobniej odpowiada on zmianie struktury magnetycznej $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$. Należy podkreślić, że wykrycie przemiany w temp $T_1=60$ K w głównej mierze było możliwe dzięki uzyskaniu monokryształów o dostatecznej wielkości i wykonaniu pomiarów oporu elektrycznego w kierunku równoległym do osi c .

Pozostałe prace:

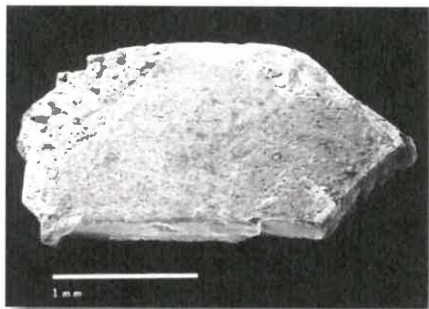
Otrzymane monokryształy $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ poddane zostały badaniom ciepła właściwego, C_p , i izotermicznego współczynnika magnetokalorycznego, przy użyciu techniki przepływu ciepła [74]. Pomiar przewodnictwa cieplnego monokryształu $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ w zakresie temperatur 5-300 K wykazały jego silnie anizotropowy charakter [78].

IV.1.2. Ferromagnetyzm w monokryształach niestechiometrycznego $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$

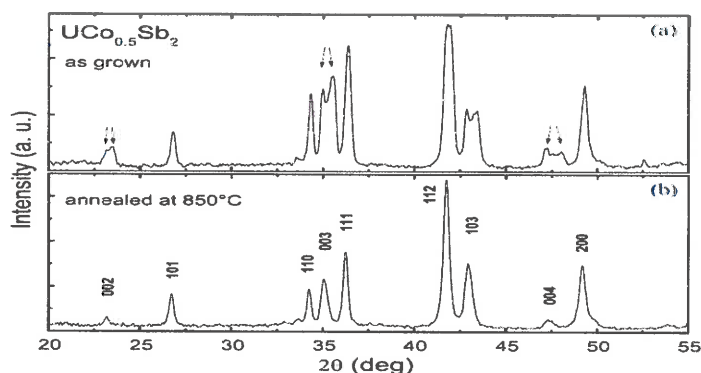
H 3. Z. Bukowski, V. H. Tran, J. Stępień-Damm R. Troć, Single Crystal Growth, Crystal Structure Characterization and Magnetic Properties of $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 3934

Związek UCoSb_2 został już wcześniej zsyntezowany [3], ale jego właściwości nie zostały zbadane. Otrzymanie monokryształów UCoSb_2 i zbadanie właściwości magnetycznych tego związku było celem pracy [H 3].

Monokryształy UCoSb_2 otrzymywane były z użyciem antymonu jako topnika. Składniki wyjściowe U, Co, Sb w proporcji atomowej 1:1:12 umieszczano w tyglu korundowym zatopionym w próżni w ampule ze szkła kwarcowego. Ampulę ogrzewano do temperatury 1150°C i powoli chłodzono do temperatury 600°C. Nadmiar Sb oddzielano przez sublimację w próżni. Uzyskane monokryształy miały kształt płytek o typowych wymiarach $3 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ o słabo wykształconych krawędziach (Rys. 6). Skład chemiczny kryształów wyznaczony metodą EDX odpowiadał formule $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$.

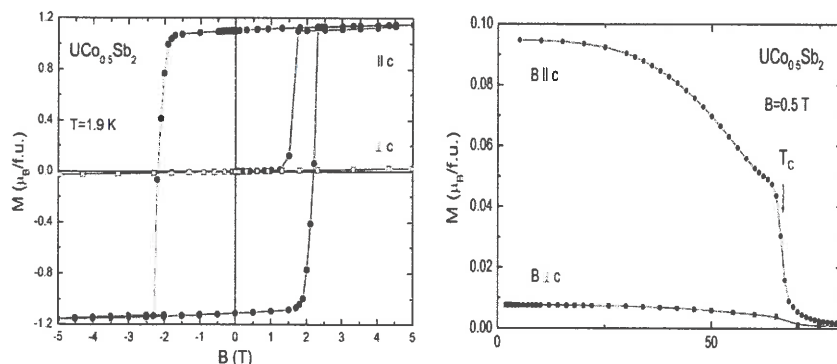


Rys. 6. Fotografia SEM monokryształu $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$ [H 3].



Rys. 7. Dyfraktogramy rentgenowskie $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$ wykonane (a) przed i (b) po wygrzaniu w temperaturze 850°C [H 3].

Badania metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej ujawniły obecność dwóch faz o różnych parametrach sieciowych c . Po wygrzaniu kryształów w temperaturze 850°C materiał stawał się jednorodny (Rys. 7). Badania struktury krystalicznej metodą dyfrakcji rentgenowskiej z otrzymanego monokryształu potwierdziły symetrię $P4/nmm$ i głęboki deficyt w obsadzeniu pozycji Co wynoszący 0.5 oraz zauważalne skrócenie parametru sieciowego c w porównaniu z polikrystalicznym UCoSb_2 [3].



Rys. 8. Magnetyzacja w kierunku równoległym i prostopadłym do osi c w funkcji pola magnetycznego (panel lewy) i w funkcji temperatury (panel prawy) [H 3].

Pomiary zależności namagnesowania od temperatury i pola magnetycznego ujawniły, że $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$ porządkuje się ferromagnetycznie w temperaturze $T_c = 65 \text{ K}$ i wykazuje silną anizotropię magnetokrystaliczną przy czym kierunek c jest łatwą osią namagneowania (Rys. 8).

Warto zauważyć, że niepełne zajęcie pozycji metali przejściowych zaobserwowano dla wielu izostrukturnych związków RTSb_2 (R = ziemia rzadka, T = Cu; Mn, Co, Cd, Fe, Zn)

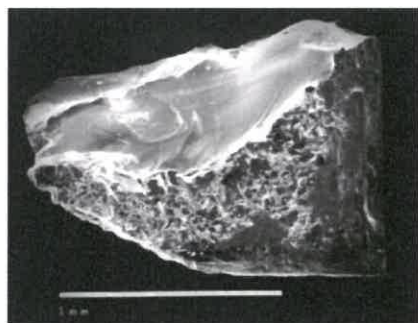
W pozostałych pracach:

Otrzymane przez mnie monokryształy $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$ poddano badaniom magnetyzacji, ciepła właściwego, oporu elektrycznego, magnetooporu i siły termoelektrycznej, które wykazały występowanie w monokryształach $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$ dwuwymiarowej słabej lokalizacji [68]. Przeprowadzone na monokryształach $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$ pomiary efektu Halla kwalifikują ten związek do metali o niskiej koncentracji nośników [79].

IV.1.3. Ferromagnetyzm w monokryształach $\text{UCu}_{0.9}\text{Sb}_2$

H 7. Z. Bukowski, R. Troć, J. Stępień-Damm, C. Sułkowski, V. H. Tran, Single-Crystalline Study of the Ferromagnetic Kondo Compound $\text{UCu}_{0.9}\text{Sb}_2$, *J. Alloys Compd.*, **403** (2005) 65

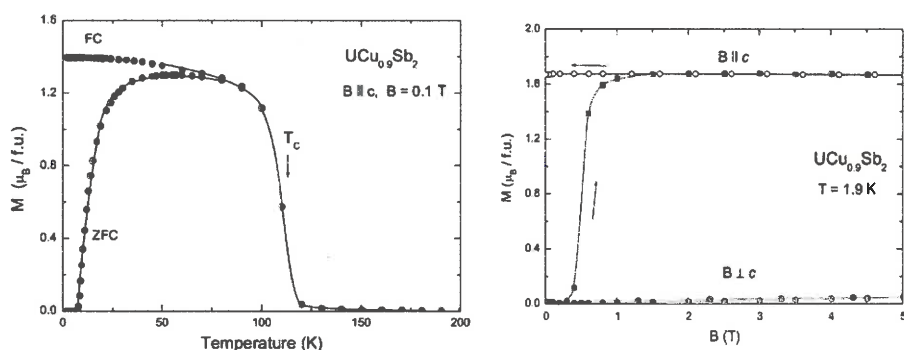
Związek UCuSb_2 krystalizuje w strukturze typu HfCuSi_2 i porządkuje się ferromagnetycznie w temperaturze $T_C=114$ K [3]. Celem pracy [H 7] było otrzymanie monokryształów tego związku i zbadanie ich właściwości.



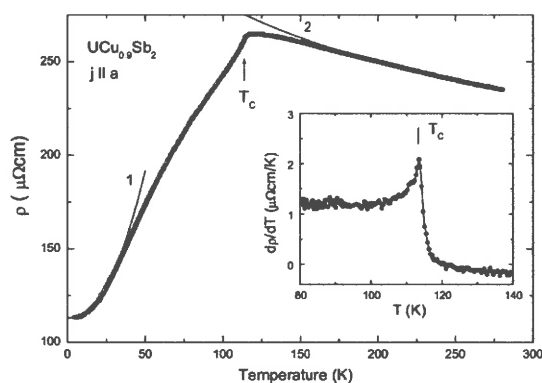
Kryształy UCuSb_2 otrzymywane z antymonu jako topnika były niejednorodne i zawierały wtrącenia USb_2 . Użycie galu jako topnika prowadziło do powstawania GaSb , USb_2 , CuGa_2 . Dobrej jakości monokryształy UCuSb_2 uzyskano metodą krystalizacji z eutektyki 65% Sb-35% Cu. Składniki wyjściowe, U, Cu i Sb w proporcji U:Cu:Sb = 1:7:12 umieszczone w korundowym tyglu i ogrzewano do temperatury 1150°C a następnie powoli chłodzono do temperatury 600°C . Nadmiar Sb usunięto przez sublimację w próżni. Uzyskane monokryształy miały kształt płytek o wymiarach $2 \times 2 \times 0.5$ mm³ (Rys. 9). Analiza składu chemicznego (EDX) nie wykazała znaczącego odchylenia od stechiometrii.

Rys. 9. Fragment kryształu $\text{UCu}_{0.9}\text{Sb}_2$ (obraz SEM) [H 7].

Wyznaczone za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej parametry sieciowe okazały się wyraźnie skrócone w porównaniu do obserwowanych w próbkach polikrystalicznych [3], co sugerowało deficyt w obsadzeniu pozycji Cu. Oszacowany na tej podstawie skład chemiczny odpowiadał formule $\text{UCu}_{0.9}\text{Sb}_2$. Skład ten został następnie potwierdzony przez udokładnienie struktury krystalicznej z danych dyfrakcyjnych otrzymanych na monokryształach.



Rys. 10. Temperaturowa zależność magnetyzacji $\text{UCu}_{0.9}\text{Sb}_2$ w kierunku równoległym do osi c (panel lewy). Magnetyzacja w funkcji natężenia pola magnetycznego w kierunku równoległym i prostopadłym do osi c (panel prawy) [H 7].



Rys. 11. Opór elektryczny w kierunku prostopadłym do osi c jako funkcja temperatury [H 7].

Opór elektryczny $\text{UCu}_{0.9}\text{Sb}_2$ w płaszczyźnie ab (Rys. 11) wskazuje na półmetaliczny charakter tego związku. W wysokich temperaturach (w obszarze paramagnetycznym) opór wykazuje zachowanie typu sieci Kondo. W niskich temperaturach (<30 K) zależność oporu zgodna jest z modelem rozpraszania elektronów przewodnictwa na wzbudzeniach spinowych z członem proporcjonalnym do T^2 , co nie było obserwowane dla polikrystalicznego UCuSb_2 [3].

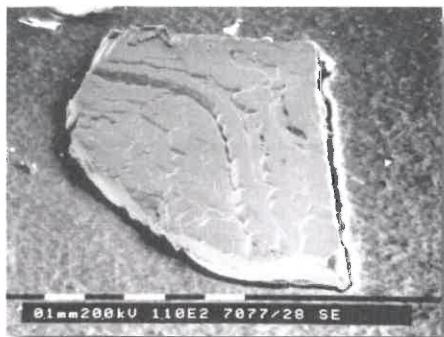
Inne prace:

Badania ciepła właściwego i efektu Halla w monokryształach $\text{UCu}_{0.9}\text{Sb}_2$ wskazują na rozwijanie się w niskich temperaturach stanu ciężkofermionowego [157].

IV.1.4. Monokryształy ferromagnetycznego UAuSb_2

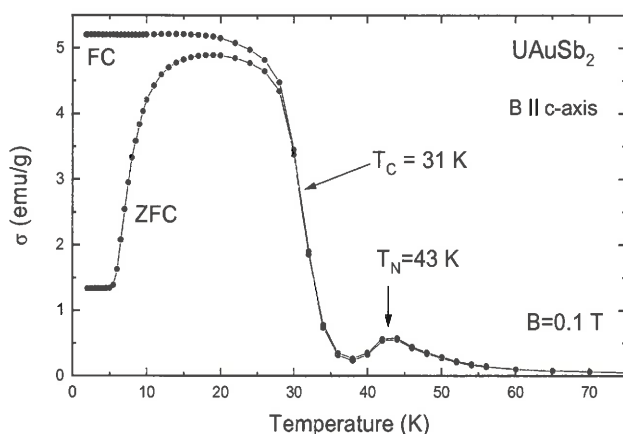
H 10. R. Troć, Z. Bukowski, J. Stępień-Damm and C. Sułkowski, Anisotropy of Magnetic and Transport Properties of UAuSb_2 Single Crystals, *Acta Phys. Polon.*, **A115** (2009) 181

Międzymetaliczny związek UAuSb_2 krystalizuje w strukturze typu HfCuSi_2 i porządkuje się ferromagnetycznie w temperaturze $T_C=36$ K [3]. Celem pracy [H 10] było otrzymanie monokryształów UAuSb_2 oraz zbadanie jego anizotropowych własności magnetycznych i transportu elektronowego.



Kryształy wyhodowano techniką krystalizacji z Sb jako topnika. Składniki wyjściowe U, Au, Sb umieszczone w tyglu korundowym, zatopiono w odpompowanej ampule kwarcowej, ogrzewano do temperatury 1050°C i powoli chłodzono do temperatury 600°C . Nadmiar antymonu usunięto przez sublimację. Monokryształy miały kształt płytek o wymiarach $2 \times 2 \times 0.1$ mm³ (Rys. 12)

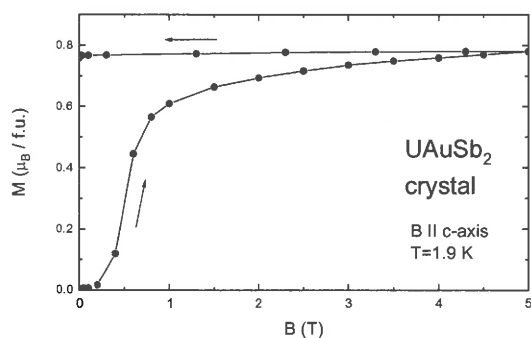
Rys. 12. Fragment monokryształu UAuSb_2 . Obraz uzyskany przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) [H 10]



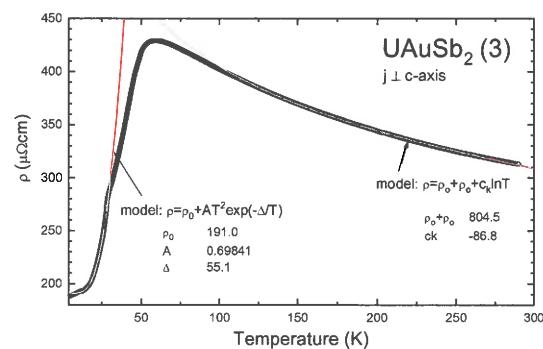
Rys. 13. Temperaturowa zależność magnetyzacji w polu magnetycznym równoległym do osi c [H 10].

Analiza składu chemicznego otrzymanych monokryształów potwierdziła zgodność z formułą UAuSb_2 . Analiza struktury krystalicznej przeprowadzona metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach potwierdziła grupę przestrzenną $P4/nmm$ i pełne obsadzenie wszystkich pozycji atomowych. Nie zaobserwowano oznak tworzenia się nadstruktury.

Zależność namagnesowania UAuSb_2 od temperatury (Rys. 13) ujawnia występowanie dwóch magnetycznych przemian fazowych. W temperaturze $T_C=31$ K obserwuje się przejście o charakterze ferromagnetycznym, natomiast widoczne w temperaturze $T_N=43$ K maksimum prawdopodobnie odpowiada uporządkowaniu antyferromagnetycznemu. To ostatnie nie było obserwowane w polikrystalicznych próbkach UAuSb_2 [3].



Rys. 14. Magnetyzacja jako funkcja pola magnetycznego [H 10].



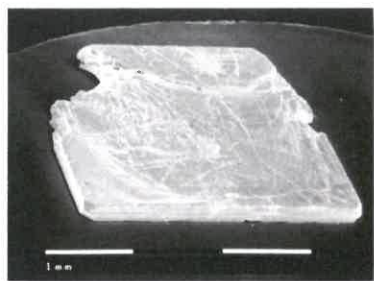
Rys. 15. Opór elektryczny jako funkcja temperatury [H 10].

Namagnesowanie UAuSb_2 jako funkcja pola magnetycznego mierzone w temperaturze $T=1.9$ K (Rys. 14) w kierunku równoległym do osi c (oś łatwej magnetyzacji) wykazuje stan bliski nasycenia dla $B=5$ T. Wartość namagnesowania nasycenia wynosi $\mu_s=0.77\mu_B$

Zależność oporu elektrycznego UAuSb_2 od temperatury w płaszczyźnie prostopadłej do osi c (Rys. 15) ujawnia semimetaliczny charakter tego związku. W zakresie temperatur powyżej 100 K zależność oporu jest zgodna z modelem rozpraszania Kondo. W temperaturach poniżej 28 K przebieg oporu dobrze opisuje model rozpraszania elektronów przewodnictwa na wzbudzeniach fal spinowych.

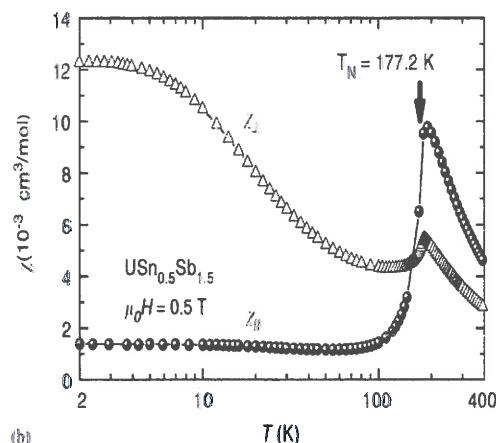
IV.1.5. Antyferromagnetyzm w monokryształach $\text{USn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$

H 8. V. H. Tran, Z. Bukowski, J. Stępień-Damm, R. Troć, Antiferromagnetic Ordering with an Anisotropy Reversal in $\text{USn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 1400



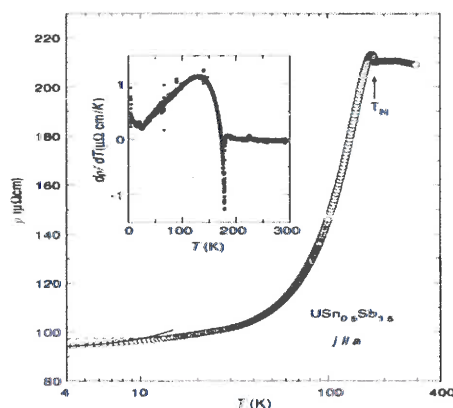
Prace nad modyfikacją USb_2 przez chemiczne podstawienie doprowadziły do uzyskania nowego materiału— USb_2 podstawionego cyną. Monokrystały $\text{USn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$ otrzymano metodą krystalizacji z użyciem antymonu jako topnika [H 8]. Składniki wyjściowe uran, cynę i antymon w proporcji $\text{U}:\text{Sn}:\text{Sb}=1:0.5:10$ umieszczono w tyglu korundowym i zatopiono w odpompowanej ampule kwarcowej. Ampułę ogrzewano do temperatury 1080°C a następnie schłodzono do temperatury 600°C z prędkością $2^\circ\text{C}/\text{godz}$. Nadmiar Sb usunięto przez sublimację. Otrzymane kryształy miały kształt płytek o wymiarach $3\times 2\times 0.1\text{ mm}^3$ (Rys. 16.).

Rys. 16. Obraz SEM monokrystału $\text{USn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$ [H 8].



(b)

Rys. 17. Temperaturowa zależność podatności magnetycznej $\text{USn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$ w kierunku równoległym i prostopadłym do osi c [H 8].



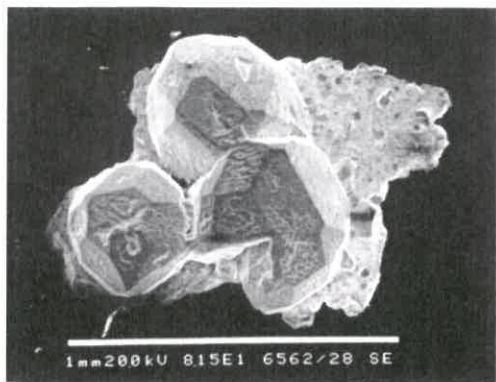
Temperaturowa zależność oporu elektrycznego w płaszczyźnie prostopadłej do osi c w wysokich temperaturach ma charakter semimetaliczny (Rys. 18). W temperaturach poniżej T_N obserwuje się znaczny spadek oporu odpowiadający zmniejszeniu się rozpraszania nośników ładunku na fluktuacjach magnetycznych. Interesującym jest wzrost oporu tuż poniżej T_N . Anomalia ta może być wynikiem tworzenia się fal gęstości spinowej (SDW) lub fal gęstości ładunkowej (CDW).

Rys. 18. Zależność oporu elektrycznego od temperatury dla monokrystału $\text{USn}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}$ [H 8]

IV.2. Monokrystały antymonku uranu i rodu $\text{U}_3\text{Rh}_3\text{Sb}_4$

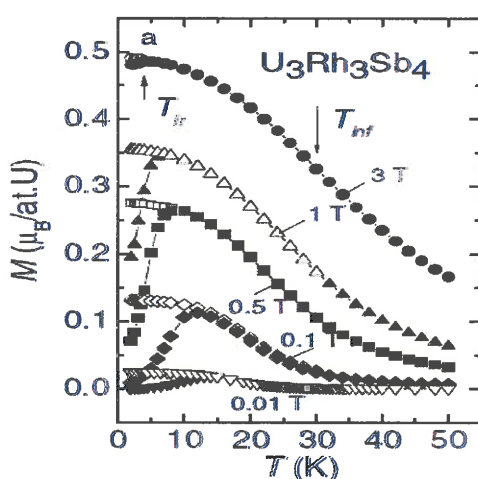
H 5. V. H. Tran, Z. Bukowski, J. Stępień-Damm, A. J. Zaleski, D. Badurski, R. Gorzelniak, C. Sułkowski, R. Troć, Coexistence of Antiferromagnetic and Spin-Glass Behavior in $\text{U}_3\text{Rh}_3\text{Sb}_4$, *J. Phys Condens. Matter.*, **17** (2005) 3597

Międzymetaliczne związki $\text{U}_3\text{T}_3\text{Sb}_4$ (T =metal przejściowy) krystalizują w regularnej strukturze typu $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$. Związki te są ferromagnetycznymi metalami albo niemagnetycznymi półprzewodnikami i wykazują wiele interesujących właściwości fizycznych [4] Jedynym związkiem z tej grupy, który został otrzymany w formie monokrystalicznej jest $\text{U}_3\text{Pt}_3\text{Sb}_4$ [5] W tym przypadku zastosowano antymon jako topnik. Najmniej zbadanym związkiem w tej grupie jest $\text{U}_3\text{Rh}_3\text{Sb}_4$. Endstra i inni [6] stwierdzili, że $\text{U}_3\text{Rh}_3\text{Sb}_4$ jest ferromagnetykiem ze stosunkowo wysoką temperaturą Curie, $T_C=105\text{ K}$. Związek ten badany był jedynie na polikrystalicznych próbkach zanieczyszczonych domieszką ferromagnetycznego URhSb . Celem pracy [H 5] było otrzymanie $\text{U}_3\text{Rh}_3\text{Sb}_4$ w formie monokrystalicznej i zbadanie jego podstawowych właściwości.

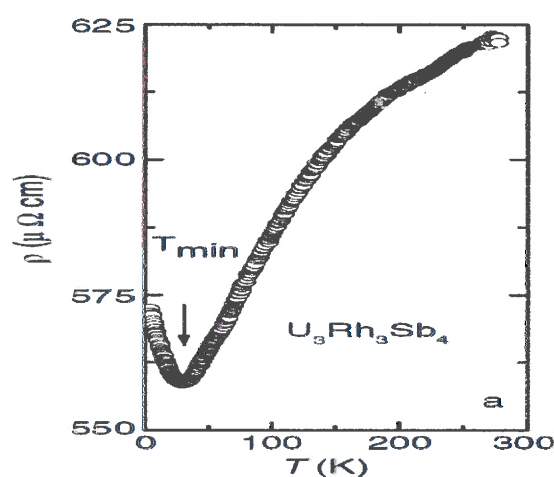


Rys. 19. Fotografia SEM kryształów $U_3Rh_3Sb_4$ [H 5].

za niewielkim odchyleniem od stechiometrii świadczyć może zaobserwowana mniejsza wartość parametru sieciowego a w porównaniu z podanym w pracy [6]. Niestechiometryczne obsadzenie pozycji atomów metali przejściowych, T, w związkach $U_3T_3Sb_4$ było już obserwowane wcześniej [4].



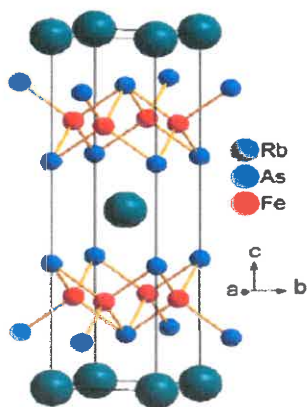
Rys. 20. Temperaturowe zależności namagnesowania w różnych polach magnetycznych dla monokryształu $U_3Rh_3Sb_4$ [H 5].



Rys. 21. Opór elektryczny monokryształu $U_3Rh_3Sb_4$ jako funkcja temperatury [H 5].

Badania właściwości magnetycznych pozwoliły ustalić, że w niskich temperaturach ($T \leq 17$ K) $U_3Rh_3Sb_4$ przechodzi do stanu szkła spinowego. Przeprowadzone pomiary oporu elektrycznego i termosiły wykazały, że $U_3Rh_3Sb_4$ ma charakter metaliczny i cechuje się niską koncentracją nośników ładunku.

IV.3. Nadprzewodniki żelazowe typu AFe_2As_2 ($A=Ca, Ba, Rb, Eu$)



Rys. 22. Struktura krystaliczna $RbFe_2As_2$ w temperaturze pokojowej

Arsenki żelaza AFe_2As_2 stanowią drugą po związkach $LnFeAsO$ (1111) rodzinę nadprzewodników żelazowych i chociaż wykazują niższe temperatury krytyczne, posiadają interesujące właściwości i są obiektem intensywnych badań. Ogromne zainteresowanie rodziną związków AFe_2As_2 ($A=Ca, Sr, Ba, Eu, K, Rb, Cs$) pojawiło się z chwilą odkrycia nadprzewodnictwa w temperaturze $T_c=38$ K w $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [7]. Związki AFe_2As_2 ($A=Ca, Sr, Ba, Eu$) przejawiają właściwości metaliczne, lecz nie wykazują nadprzewodnictwa natomiast w niskich temperaturach wykazują przejście fazowe prowadzące do uporządkowania momentów magnetycznych żelaza w postaci fal gęstości spinowej (SDW) oraz stowarzyszone strukturalne przejście fazowe z formy tetragonalnej ($I4/mmm$) do rombowej ($Fmmm$). Zastosowanie ciśnienia hydrostatycznego lub odpowiednie podstawienie chemiczne prowadzą do zniszczenia stanu SDW i w końcowym efekcie do wystąpienia nadprzewodnictwa.

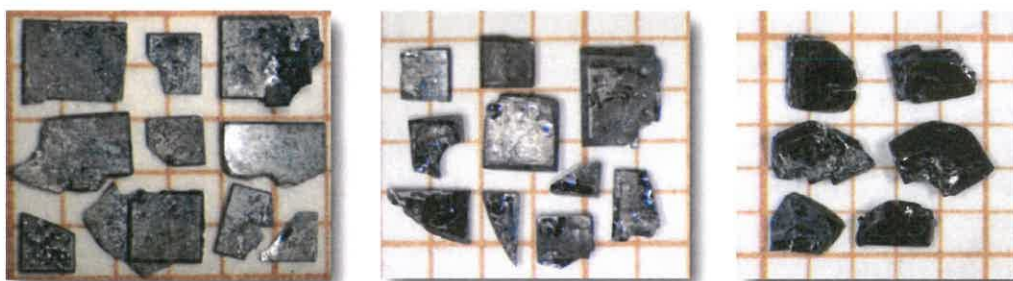
Najwyższe temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego ($T_c \sim 38$ K) uzyskano dla związków AFe_2As_2 ($A=Ca, Sr, Ba$) z podstawieniem Na, K, Rb lub Cs w miejsce atomów A . Wykazano, że do wyindukowania nadprzewodnictwa efektywne jest również podstawienie Co, Ni, Ru i innych metali przejściowych w miejsce Fe a także podstawienie fosforu w miejsce arsenu. Połączenia AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) są nadprzewodnikami o niskiej T_c i nie wykazują strukturalnych ani magnetycznych przemian fazowych.

Atrakcyjność nadprzewodników typu 122 w dużej mierze wynika z ich stosunkowo prostej struktury krystalicznej oraz z tego, że można uzyskać stosunkowo duże i dobrej jakości monokryształy wykorzystując metody sprawdzone w otrzymywaniu kryształów związków międzymetalicznych.

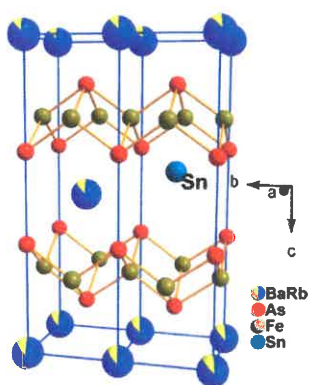
IV.3.1. Nadprzewodnictwo w monokryształach $(Ba_{1-x}Rb_x)Fe_2As_2$

H 11. Z. Bukowski, S. Weyeneth, R. Puźniak, P. Moll, S. Katrych, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, H. Keller, B. Batlogg, Superconductivity at 23 K and Low Anisotropy in Rb-Substituted $BaFe_2As_2$ Single Crystals, *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 104521

Nadprzewodnictwo w arsenku $BaFe_2As_2$ uzyskano wcześniej przez częściowe podstawienie atomów Ba atomami K [7]. Motywacją i celem pracy [H 11] było otrzymanie monokryształów $BaFe_2As_2$ w którym atomy Ba zostały częściowo zastąpione atomami Rb. Rubid nie był wcześniej stosowany jako podstawnik w celu uzyskania nadprzewodnictwa w związkach typu 122. Do otrzymywania monokryształów $(Ba_{1-x}Rb_x)Fe_2As_2$ zastosowano metodę krystalizacji z użyciem cyny jako topnika. Składniki wyjściowe Ba, Rb, Fe_2As rozpuszczano w nadmiarze Sn ($Ba:Fe:Sn=1:1:24$) w temperaturze $850^\circ C$, następnie prowadzono krystalizację przez powolne chłodzenie roztworu do temperatury $500^\circ C$. Proces prowadzono w tyglach korundowych zatopionych w ampułach kwarcowych.

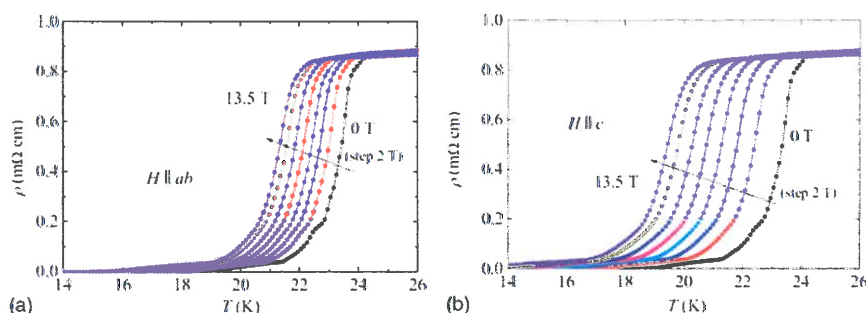


Rys. 23. Monokryształy $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$ – fotografie wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego. W tle – siatka milimetrowa.



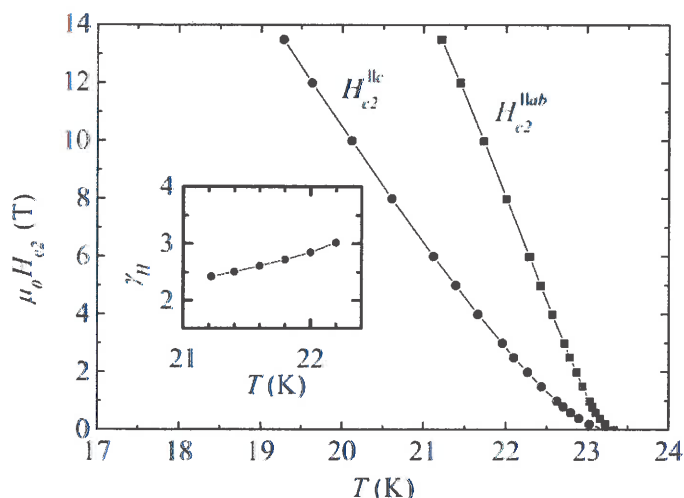
Kryształy oddzielano od topnika przez dekantację, a następnie oczyszczano z pozostałości Sn przy pomocy ciekłej rtęci. Uzyskane kryształy $(Ba_{1-x}Rb_x)Fe_2As_2$ miały kształt płytek o długości krawędzi dochodzącej do kilku milimetrów (Rys. 23). Analiza składu chemicznego oraz udokładnienie struktury krystalicznej na podstawie danych z dyfrakcji rentgenowskiej wykazały zawartość Rb na poziomie ok 10 % oraz obecność ok 5-10 % Sn w stosunku do Ba. Atomy Sn zajmują pozycje bliżej płaszczyzn Fe-As niż atomy Ba (Rys. 24).

Rys. 24. Schematyczna ilustracja pozycji atomów Sn w strukturze $(Ba,Rb)Fe_2As_2$ [H 11].



Rys. 25. Temperaturowe zależności oporu elektrycznego w pobliżu przejścia nadprzewodzącego dla monokryształu $(Ba_{1-x}Rb_x)Fe_2As_2$ w polu magnetycznym przyłożonym (a) równoległe do płaszczyzny ab , (b) równoległe do osi c [H 11].

Pomiary temperaturowej zależności podatności magnetycznej i oporu elektrycznego (Rys. 25) ujawniły, że monokryształy $(Ba_{1-x}Rb_x)Fe_2As_2$ przechodzą do stanu nadprzewodzącego w temperaturze krytycznej $T_c=23$ K



Rys. 26. Górne pole krytyczne jako funkcja temperatury dla $H \parallel c$ oraz $H \parallel ab$. Wstawka przedstawia anizotropię pola krytycznego $H_{c2}^{||ab}/H_{c2}^{||c}$ [H 11].

Temperaturowa zależność górnego pola krytycznego, H_{c2} , wykazuje stosunkowo małą anizotropię (Rys. 27), co wskazuje na to, że wśród nadprzewodników żelazowych związki typu AFe_2As_2 są bardziej izotropowe niż związki typu $RFeAsO$. Wyznaczona stosunkowo wysoka wartość prądu krytycznego (10^6 A/cm² w tem. 5 K) oraz mała anizotropia pola krytycznego wskazują, że $(Ba_{1-x}Rb_x)Fe_2As_2$ i pokrewne związki typu 122 mogą być materiałem obiecującym do zastosowań technologicznych.

Pozostałe prace:

Roztwory stałe $(Ba_{1-x}Rb_x)Fe_2As_2$, zsyntezowane przeze mnie w formie polikrystalicznej były obiektem dalszych badań, które ujawniły wiele interesujących właściwości tego materiału. W pracy [127] przeprowadzono badania magnetycznej głębokości wnikania dla $(Ba_{1-x}Rb_x)Fe_2As_2$ metodą μ SR. Badania metodą μ SR pod wysokim ciśnieniem przeprowadzono dla $Ba_{0.65}Rb_{0.35}Fe_2As_2$ [151] i $Ba_{0.35}Rb_{0.65}Fe_2As_2$ [152].

IV.3.2. Badania monokryształów nadprzewodnika $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$

H 12. M. Matusiak, Z. Bukowski, J. Karpinski, Nernst Effect in Single Crystals of the Parent Compound $CaFe_2As_2$ and Superconducting $CaFe_{1.92}Co_{0.08}As_2$, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 020510(R)

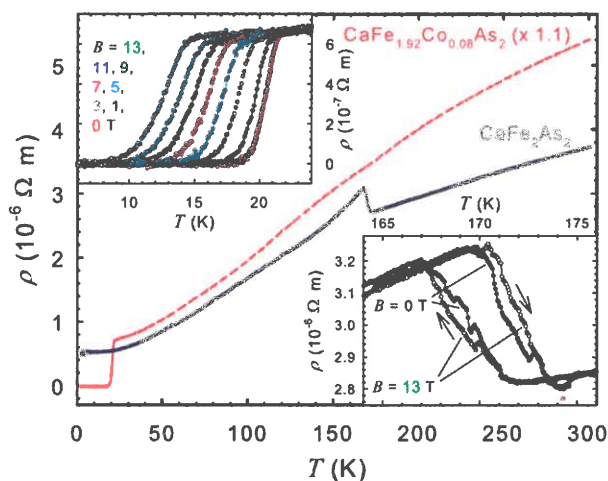
Podstawienie części żelaza kobaltem w $CaFe_2As_2$ prowadzi do zniszczenia porządku SDW na żelazie i pojawienia się nadprzewodnictwa w temperaturze $T_c = 17$ K [8]. Celem pracy [H 12] było zbadanie zjawisk transportowych, w tym efektu Nernsta, w monokryształach czystego $CaFe_2As_2$ oraz podstawionego Co, nadprzewodzącego $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$.



Monokryształy otrzymano stosując cynę jako topnik. Składniki wyjściowe odważone w stosunku atomowym $Ca:Fe:As:Sn = 1.1:2:2.1:40$ oraz $Ca:Fe:Co:As:Sn = 1.1:1.85:0.2:2:40$ umieszczano w tyglach korundowym w ampułach ze szkła kwarcowego i ogrzewano do temperatury 1050°C, a następnie powoli chłodzono do temperatury 600°C. Po zakończeniu krystalizacji cynę wytrawiano za pomocą rozcieńzonego HCl.

Rys. 27. Monokryształy $CaFe_{2-x}Co_xAs_2$

Otrzymane monokryształy miały kształt nieregularnych płytek o wymiarach około 5×4 mm o dobrze wykształconych krawędziach i płaszczyznach $\langle 001 \rangle$ (Rys. 27). Analiza składu chemicznego metodą EDS nie wykazała obecności cyny w kryształach.



Monokryształy CaFe_2As_2 wykazywały uporządkowanie magnetyczne momentów Fe^{2+} w formie Fal Gęstości Spinowej (SDW), które przejawiało się anomalią w temperaturowej zależności oporu elektrycznego w temperaturze $T_{\text{SDW}}=170$ K. Monokryształy $\text{CaFe}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{As}_2$ nie wykazywały uporządkowania SDW, natomiast w temperaturze $T_c=20$ K zaobserwowano oporowe przejście do stanu nadprzewodzącego (Rys. 28).

Rys. 28. Temperaturowa zależność oporu elektrycznego kryształów CaFe_2As_2 i $\text{CaFe}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{As}_2$ [H 12].

Pomiary termosily, współczynnika Halla i efektu Nernsta w kryształach CaFe_2As_2 ujawniły ich silne zmiany wraz z pojawieniem się uporządkowania SDW w temperaturze $T_{\text{SDW}}=170$ K. W nadprzewodzących kryształach $\text{CaFe}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{As}_2$ nie zaobserwowano spodziewanego wzrostu współczynnika Nernsta związanego z ruchem nadprzewodzących worteńsów prawdopodobnie z powodu ich silnego kotwiczenia w tym materiale.

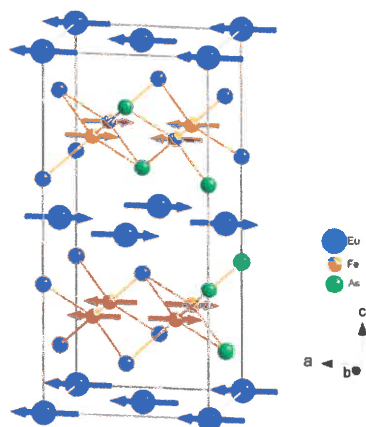
Pozostałe publikacje:

Badania symetrii przerwy energetycznej metodą spektroskopii odbicia Andreev'a na mokryształach $\text{CaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ przeprowadzono w pracach [135 i 142]. Badania symetrii przerwy energetycznej oraz topologii powierzchni Fermiego przeprowadzone pod wysokim ciśnieniem w monokrystalicznych próbkach CaFe_2As_2 przedstawiono w pracy [154].

IV.3.3. Współlistnienie nadprzewodnictwa i uporządkowania magnetycznego w monokryształach $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$

- H 13.** A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, K. Rogacki, **Z. Bukowski**, J. Karpinski, Shape of Spin Density Wave versus Temperature in AFe_2As_2 (A=Ca, Ba, Eu): Mössbauer Study, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 13410
- H 14.** M. Matusiak, **Z. Bukowski**, J. Karpinski, Doping Dependence of the Nernst Effect in $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ – Departure from Dirac Fermions Physics, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 224505
- H 15.** A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, **Z. Bukowski**, K. Rogacki, P. J. W. Moll, J. Karpinski, Interplay Between Magnetism and Superconductivity in $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ Studied by ^{57}Fe and ^{151}Eu Mössbauer Spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 174503
- H 16.** V. H. Tran, T. A. Zaleski, **Z. Bukowski**, L. M. Tran, A. J. Zaleski, Tuning Superconductivity by Magnetic Fields in $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 052502
- H 17.** V. H. Tran, **Z. Bukowski**, L. M. Tran, A. J. Zaleski, The Electronic Phase Diagram of the $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ Superconductor, *New J. Phys.*, **14** (2012) 073052

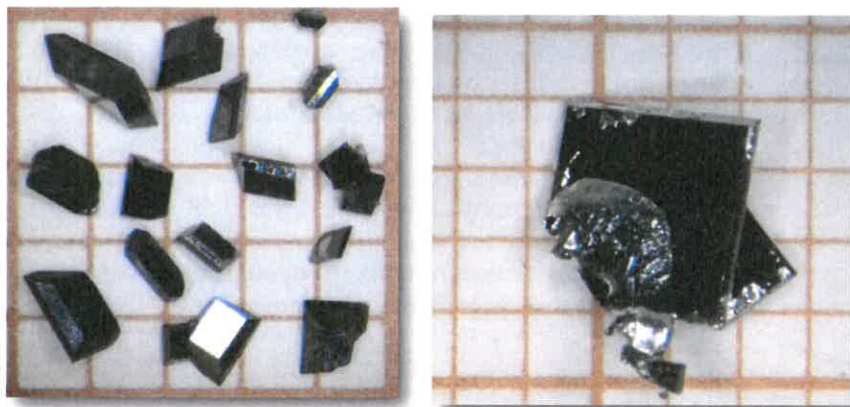
Nadprzewodnictwo i magnetyzm—dwa kwantowe zjawiska manifestujące się w skali makroskopowej należą do najważniejszych zagadnień współczesnej fizyki ciała stałego. Przez długi czas uważano, że nadprzewodnictwo i porządek magnetyczny dalekiego zasięgu to zjawiska wykluczające się jednakże w nielicznych przypadkach zaobserwowano współlistnienie nadprzewodnictwa z uporządkowaniem antyferromagnetycznym i również, chociaż rzadziej, ferromagnetycznym. Wśród nadprzewodników żelazowych szczególnie interesujące właściwości wykazuje związek EuFe_2As_2 . W tym połączeniu momenty magnetyczne żelaza (Fe^{2+}) porządkują się antyferromagnetycznie w postaci Fal Gęstości Spinowej (SDW) w temperaturze $T_{\text{SDW}}=198$ K z jednoczesnym strukturalnym przejściem fazowym z formy tetragonalnej do rombowej. W jeszcze niższej temperaturze $T_N=19$ K momenty magnetyczne Eu^{2+} porządkują się antyferromagnetycznie [9]. Strukturę magnetyczną EuFe_2As_2 [10] przedstawia Rys. 29. Co więcej, chemiczne podstawienie Co [11], K [12] czy Na [13] lub zastosowanie wysokiego ciśnienia [14] prowadzi do wystąpienia również nadprzewodnictwa.



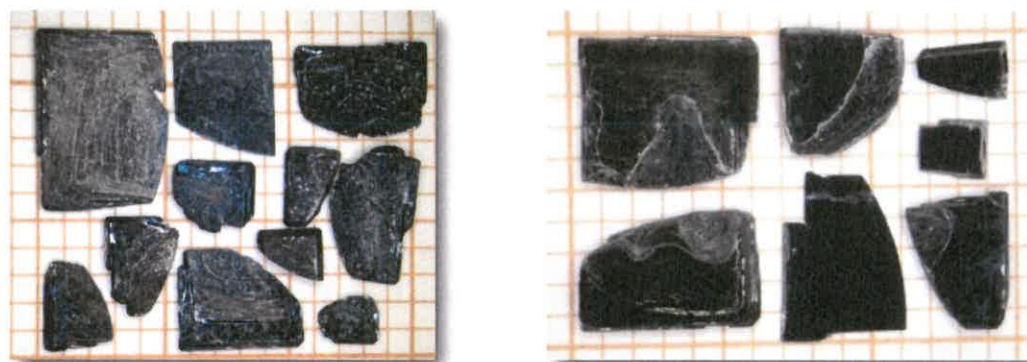
Rys. 29. Struktura magnetyczna niskotemperaturowej (rombowej) formy EuFe_2As_2 wyznaczona z dyfrakcji neutronów [10].

Głównym celem prac [H 13 - H 17] było zbadanie wzajemnych relacji między uporządkowaniem magnetycznym żelaza (SDW), nadprzewodnictwem i magnetyzmem zlokalizowanych elektronów $4f$ europu w monokryształach EuFe_2As_2 , podstawionych kobaltem.

Monokryształy EuFe_2As_2 oraz $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ otrzymane zostały z użyciem cyny jako topnika. Składniki wyjściowe Eu, Fe, Co, As i Sn umieszczano w tyglach korundowych i zatapiano w próżni w ampułach ze szkła kwarcowego. Ampuły ogrzewano w temperaturze 1050°C przez 10 godz. w celu całkowitego rozpuszczenia się składników w ciekłej cynie. Właściwa krystalizacja następowała w czasie powolnego chłodzenia z prędkością $2-3^\circ\text{C}/\text{godz.}$ do temperatury 600°C . W tej temperaturze ciekłą cynę oddzielano od kryształów przez dekantację. Pozostałości cyny wytrawiano z powierzchni kryształów za pomocą rozcieńczonego HCl. Otrzymane monokryształy $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ miały kształt płytek o dobrze wykształconych krawędziach długości kilku milimetrów (Rys. 30 i 31).

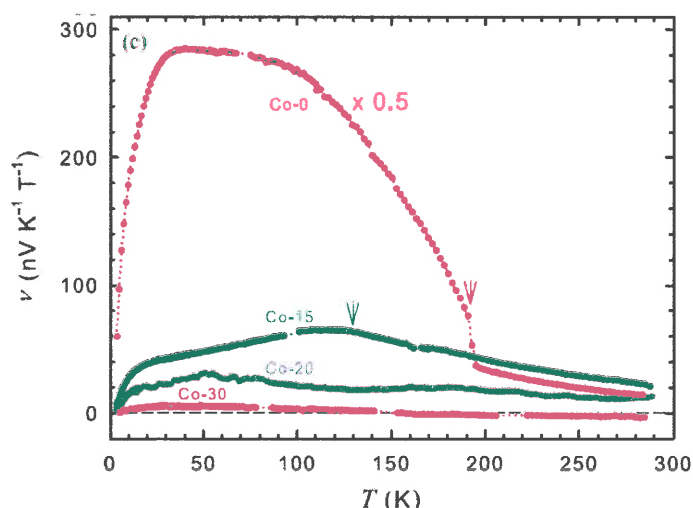


Rys. 30. Monokryształy EuFe_2As_2



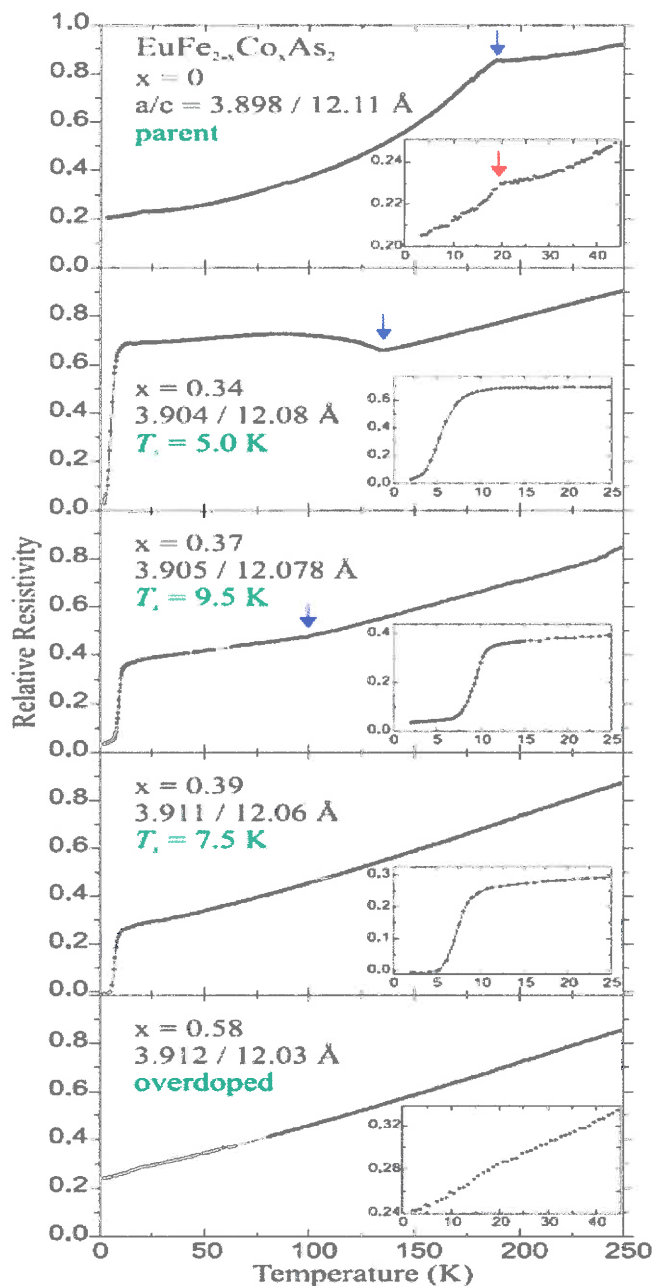
Rys. 31. Monokryształy $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$

W pracy [H 13] zbadano związki AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Eu}$) przy pomocy spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe . Analiza kształtu fal gęstości spinowej ujawniła niekonwencjonalne zachowanie zarówno dla EuFe_2As_2 , jak i CaFe_2As_2 oraz BaFe_2As_2 . Kształt fal SDW silnie odbiega od sinusoidalnego i z obniżaniem temperatury poniżej T_{SDW} zmienia się przez trójkątny do prostokątnego w temperaturze 4.2 K .



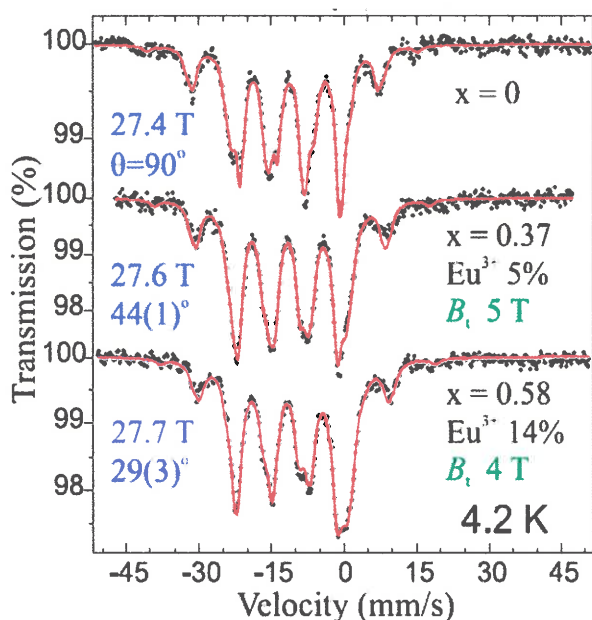
Rys. 32. Temperaturowa zależność współczynnika Nernsta dla monokryształów $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ [H 14].

W pracy [H 14] przedstawiono wyniki badań właściwości transportowych takich jak opór elektryczny, termosila, efekt Halla i efekt Nernsta monokryształów $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Pomiary przeprowadzono dla próbek o czterech zawartościach kobaltu: kryształów niedomieszkowanych ($x=0$), słabo domieszkowanych ($x=0.15$), optymalnie domieszkowanych, nadprzewodzących ($x=0.20$) i silnie domieszkowanych, nienadprzewodzących ($x=0.30$). Najsilniejsze zmiany właściwości transportowych obserwuje się dla czystego EuFe_2As_2 , kiedy pojawia się uporządkowanie SDW. Właściwości EuFe_2As_2 w stanie SDW dobrze opisuje model fermionów Diraca. Dominujący wpływ fermionów Diraca na właściwości transportowe zanika z podstawieniem Co i dla $x=0.30$ obserwuje się zachowanie typowe dla zwykłego metalu (Rys. 32).



Wpływ podstawienia Co w miejsce Fe na temperaturową zależność oporu elektrycznego uzyskanych monokryształów $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ przedstawia (Rys. 33). Anomalia odpowiadająca pojawieniu się porządku SDW (oznaczona niebieską strzałką) przesuwa się ze wzrostem x do niższych temperatur i przestaje być dostrzegalna dla $x \geq 0.39$. To zachowanie obrazuje sukcesywne tłumienie porządku SDW ze wzrostem zawartości Co. Skokowy spadek oporu obserwowany na krzywych dla $0.34 \leq x \leq 0.39$ oznacza pojawienie się nadprzewodnictwa. Tak więc, dla $x \geq 0.34$ porządek SDW współistnieje z nadprzewodnictwem. Zerowy opór zaobserwowano tylko dla $x=0.39$. Kryształy o zawartości Co $x=0.58$ nie wykazują już ani fazy SDW ani nadprzewodnictwa. Słaba anomalia na krzywej (czerwona strzałka) odpowiada temperaturze uporządkowania magnetycznego momentów Eu^{2+} .

Rys. 33. Zależność oporu elektrycznego ρ/ρ_{300} od temperatury dla monokryształów $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ [H 15].

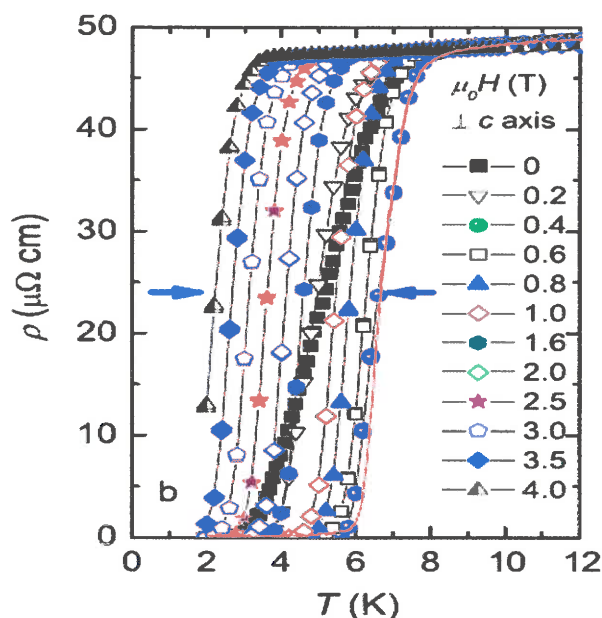


Badania monokryształów $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ metodami spektroskopii Mössbauera na jądach ^{57}Fe i ^{151}Eu przedstawiono w pracy [H 15]. Zarejestrowane widma Mössbauera ^{57}Fe ukazują zanikanie porządku SDW ze wzrostem zawartości kobaltu. Nadprzewodnictwo współistnieje z porządkiem magnetycznym Eu^{2+} w tej samej objętości.

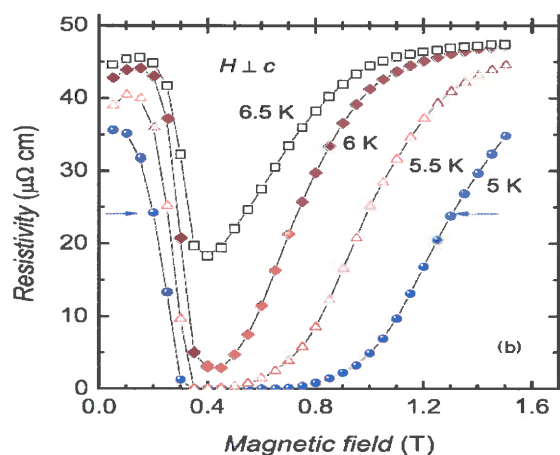
Rys. 34. Widma Mössbauera ^{151}Eu dla próbek o zawartości Co $x=0, 0.37$ i 0.58 zarejestrowane w temperaturze 4.2 K [H 15].

Widma Mössbauera ^{151}Eu dla wybranych zawartości Co przedstawione zostały na Rys. 34. Momenty magnetyczne Eu^{2+} porządkują się w całym badanym zakresie składów. Temperatura magnetycznego uporządkowania Eu^{2+} w $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ praktycznie nie zależy od zawartości kobaltu. Zaobserwowano jednak, że momenty magnetyczne Eu^{2+} leżące dla $x=0$ w płaszczyźnie ab ($\theta=90^\circ$), ze wzrostem zawartości Co obracają się w kierunku osi krystalograficznej c , tworząc skantowaną strukturę antyferromagnetyczną (CAF). Dla $x=0.58$ kierunek momentu Eu^{2+} tworzy z osią c kąt $\theta=29^\circ$.

Zauważono również, że podstawienie Fe kobaltem powoduje pojawienie się europu na trzecim stopniu utlenienia i frakcja Eu^{3+} rośnie ze wzrostem zawartości Co do 14% dla $x=0.58$.



Rys. 35. Oporowe przejścia do stanu nadprzewodzącego w kryształach $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ w różnych polach magnetycznych (pomiar oporu i kierunek pola magnetycznego – równoległe do płaszczyzny ab) [H 16].



Rys. 36. Opór elektryczny monokryształu $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ w płaszczyźnie ab jako funkcja zewnętrznego pola magnetycznego H dla kilku temperatur [H 16].

W pracy [H 16] szczegółowym badaniom poddano kryształy o składzie $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$. Pomiar podatności magnetycznej wykazał, że uporządkowanie magnetyczne momentów Eu^{2+} zachodzi w temperaturze $T_N=16.5$ K, z kolei pomiary oporu elektrycznego ujawniły, że w temperaturze $T_c=5.15$ K pojawia się nadprzewodnictwo.

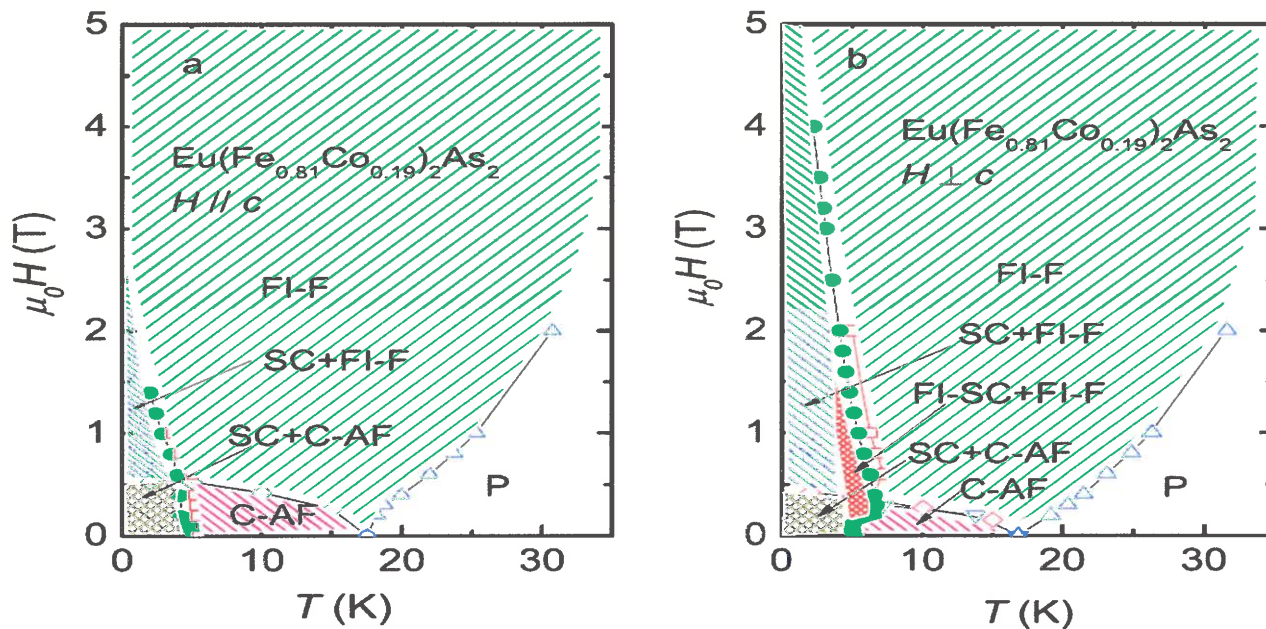
Przejście do stanu nadprzewodzącego w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym prostopadłe do osi c wykazuje zaskakujące zachowanie. Temperatura krytyczna, T_c , (zdefiniowana jako środek przejścia oporowego) rośnie ze wzrostem natężenia pola magnetycznego (Rys. 35). Dla $\mu_0H>0.4$ temperatura przejścia obniża się ze zwiększaniem pola, co jest już typowym zachowaniem.

Przebieg oporu elektrycznego w płaszczyźnie ab kryształu $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ w funkcji natężenia pola magnetycznego przyłożonego równoległe do płaszczyzny ab (Rys. 36) wykazuje nietypowe zachowanie, które najlepiej oddaje krzywa odpowiadająca temperaturze 5 K.

W zerowym polu kryształ wykazuje skończony opór (stan normalny), który spada do zera (stan nadprzewodzący) dla wartości natężenia pola $\mu_0H\sim 0.4$ T. W jeszcze wyższych polach magnetycznych pojawia się znowu opór elektryczny i nadprzewodnictwo jest już niszczone w konwencjonalny sposób. Tak więc, w monokryształach $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ zaobserwowaliśmy, że zewnętrzne pole magnetyczne przykładane prostopadłe do osi c znacznie (co najmniej o 27%) podwyższa temperaturę przejścia do stanu nadprzewodzącego.

Aby wyjaśnić to rzadkie zjawisko wzmocnienia (wyindukowania) nadprzewodnictwa poprzez zastosowanie pola magnetycznego rozważano różne mechanizmy. Najbardziej prawdopodobnym wydaje się, że gdy pole magnetyczne skierowane jest równoległe do płaszczyzny ab kryształu wówczas orbitalny efekt rozrywania par Coopera zmniejsza się poprzez stłumienie ferromagnetycznej składowej momentów Eu^{2+} wzdłuż osi c .

W pracy [H 17] przeprowadzono kompleksowe badania właściwości magnetycznych i transportu elektronowego tów $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ umożliwiające wyznaczenie magnetycznego diagramu fazowego.



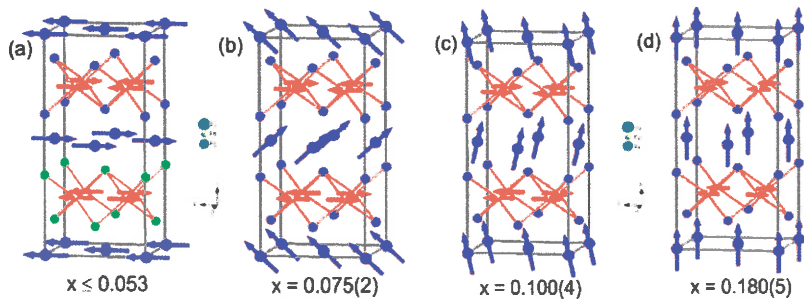
Rys. 37. Magnetyczny diagram fazowy dla $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ [H 17]. a) $H \parallel c$, b) $H \parallel ab$
P-obszar paramagnetyczny, C-AF-skantowany antyferromagnetyzm, SC-nadprzewodnictwo, FI-F-ferromagnetyzm
wymuszony polem magnetycznym, FI-S.C.-nadprzewodnictwo wzmacnione polem magnetycznym.

Najważniejsze obserwacje są następujące:

- Uporządkowanie antyferromagnetyczne momentów Eu^{2+} łatwo ulega zniszczeniu pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego, w wyniku czego powstaje stan wymuszonego polem ferromagnetyzmu (FI-F).
- Nadprzewodnictwo współistnieje zarówno z antyferromagnetycznym porządkiem momentów Eu^{2+} (SC+C-AF) jak i z ferromagnetyzmem wymuszonym przez pole magnetyczne (SC+FI-F).
- Nadprzewodnictwo ulega „wzmocnieniu” zastosowaniem pola magnetycznego równoległe do płaszczyzny ab

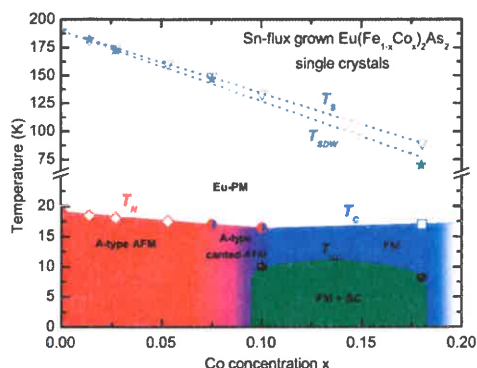
W pozostałych pracach:

Przeprowadzone pomiary NMR dla $\text{EuFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$ wykazały silne sprzężenie pomiędzy momentami magnetycznymi Eu^{2+} i warstwami $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ [123]. Badania kryształów $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ($x=0, 0.2$) metodą magnetometrii torsyjnej ujawniły złożoną skantowaną strukturę antyferromagnetyczną (CAF) i przejścia metamagnetyczne [128]. Struktura magnetyczna $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.82}\text{Co}_{0.18})_2\text{As}_2$ została wyznaczona metodą dyfrakcji neutronów na monokryształach. W temperaturze $T_s=90$ K obserwuje się przemianę strukturalną do formy rombowej. Uporządkowanie momentów magnetycznych Fe^{2+} w postaci fali gęstości spinowej (SDW) zachodzi w temperaturze $T_N=70$ K. Momenty magnetyczne Eu^{2+} porządkują się ferromagnetycznie wzdłuż osi c w temperaturze $T_C=17$ K [144].



Badania neutronograficzne serii monokryształów $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [156] wykazały ewolucję struktury magnetycznej ze wzrostem zawartości Co od antyferromagnetycznej z momentami magnetycznymi Eu^{2+} leżącymi w płaszczyźnie ab do ferromagnetycznej z momentami magnetycznymi Eu^{2+} skierowanymi wzdłuż osi c (Rys. 38).

Rys. 38. Zmiany struktury magnetycznej $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ze wzrostem zawartości Co [156].



Rys. 39. Magnetyczny diagram fazowy układu $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [156].

Magnetyczny diagram fazowy układu $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (Rys. 39) ilustruje obniżanie się T_{SDW} ze wzrostem zawartości kobaltu i zmianę charakteru magnetycznego porządkowania z antyferromagnetycznego do ferromagnetycznego dla $x=0.1$ oraz pojawienie się nadprzewodnictwa w obszarze ferromagnetycznym.

Badania słabo domieszkowanego kryształu $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.925}\text{Co}_{0.075})_2\text{As}_2$ ujawniły, że pod ciśnieniem hydrostatycznym również następuje zmiana struktury magnetycznej z antyferromagnetycznej kantowanej (CAF) do ferromagnetycznej z momentami Eu wzdłuż osi c [158].

IV.4. Związki międzymetaliczne

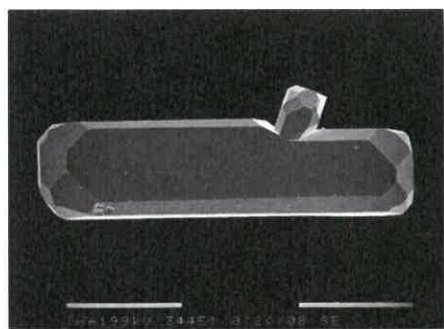
Moje zainteresowanie związkami międzymetalicznymi dotyczyło głównie materiałów wykazujących nadprzewodnictwo lub porządek magnetyczny. Najważniejsze wyniki prezentowane w tej części to:

- Otrzymanie po raz pierwszy i zbadanie monokryształów Mo_3Sb_7 , YbRhIn_5 , YbIrIn_5 , $\beta\text{-IrSn}_4$
- Wykrycie nadprzewodnictwa w Mo_3Sb_7 i $\beta\text{-IrSn}_4$

IV.4.1. Nadprzewodnictwo w monokryształach Mo_3Sb_7

H 1. Z. Bukowski, D. Badurski, J. Stępień-Damm, R. Troć, Single Crystal Growth and Superconductivity of Mo_3Sb_7 , *Solid State Commun.*, **123** (2002) 283

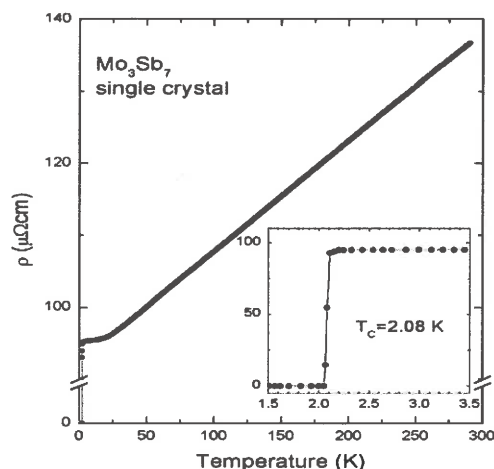
Kryształy Mo_3Sb_7 zostały zidentyfikowane w trakcie prac nad otrzymywaniem monokryształów potrójnych antymonków uranu w tyglach molibdenowych. Mo_3Sb_7 jest jedynym związkiem międzymetalicznym w układzie Mo-Sb i rozkłada się perytekticznie w temperaturze 780°C [15]. Związek ten krystalizuje w regularnej strukturze typu Ir_3Ge_7 [16]. Dotychczas znaleziono ponad 20 związków typu T_3X_7 (T = metal przejściowy, X = niemetal p-elektronowy, In, Ge, Ga, Sn), które krystalizują w tej strukturze [17].



Nadprzewodnictwo z temperaturą krytyczną $T_c=0.87\text{ K}$ zostało odkryte w Ir_3Ge_7 [18]. Jednak, bardzo mało jest wiadomo na temat właściwości fizycznych tych faz i to było motywacją do podjęcia badań związku Mo_3Sb_7 przedstawionych w pracy [H 1].

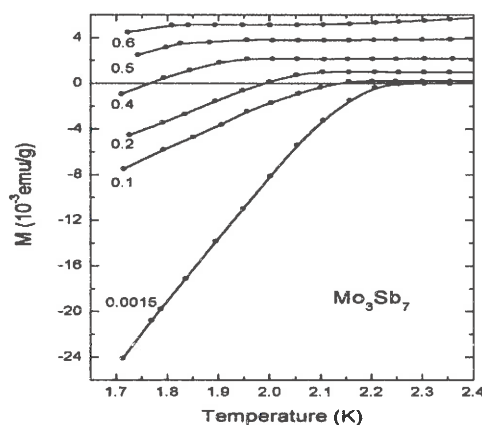
Rys. 40. Fotografie kryształów Mo_3Sb_7 wykonane przy życiu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) [H 1]

Monokryształy Mo_3Sb_7 otrzymano w wyniku reakcji między ciekłym antymonem i stałym molibdenem. Około 10 g Sb umieszczono w grubościennym tyglu molibdenowym i zaspawano w atmosferze Ar. Tygiel ogrzewano następnie do temperatury 1000°C i powoli chłodzono (3°C/h) do 700°C . Po zakończeniu krystalizacji antymon usunięto przez sublimację w próżni. Uzyskane zostały monokryształy Mo_3Sb_7 wielkości dochodzącej do kilku milimetrów (Rys. 40). Analiza EDX uzyskanych monokryształów potwierdziła, że ich skład chemiczny odpowiada dokładnie formule Mo_3Sb_7 . Badania rentgenograficzne na monokryształach potwierdziły regularną strukturę typu Ir_3Ge_7 (grupa przestrzenna Im-3m) z parametrem sieciowym $a=9.582\text{ Å}$.



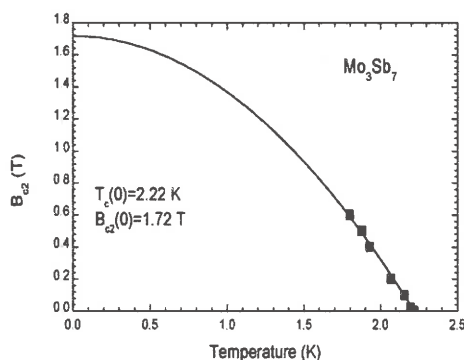
Pomiary oporu elektrycznego monokryształów w funkcji temperatury ujawniły metaliczny charakter Mo_3Sb_7 oraz skokowy spadek oporu do zera w temperaturze $T_c=2.08$ K (Rys. 41).

Rys. 41. Przebieg oporu elektrycznego w funkcji temperatury dla monokryształu Mo_3Sb_7 [H 1].



Pomiary namagnesowania w funkcji temperatury ujawniły występowanie wyraźnego efektu diamagnetycznego zanikającego po zastosowaniu zewnętrznego pola magnetycznego (Rys. 42). Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że Mo_3Sb_7 jest nadprzewodnikiem drugiego rodzaju o temperaturze krytycznej $T_c=2.2$ K.

Rys. 42. Temperaturowe zależności magnetyzacji dla kryształu Mo_3Sb_7 mierzone w różnych polach magnetycznych [H 1].



Górne pole krytyczne oszacowane zgodnie z równaniem:

$$B_{c2}(T) = B_{c2}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{c0}} \right)^2 \right]$$

wynosiło $B_{c2}(0)=1.7$ T.

Rys. 43. Górne pole krytyczne w zależności od temperatury dla Mo_3Sb_7 [H 1].

Pozostałe publikacje:

Dalsze badania Mo_3Sb_7 ujawniły wiele ciekawych właściwości tego związku. Badania kryształów Mo_3Sb_7 metodą odbicia Andreeva, wykazały, że nadprzewodząca przerwa energetyczna jest anizotropowa [82, 84, 90]. Systematyczne badania właściwości nadprzewodzących Mo_3Sb_7 przeprowadzono stosując pomiary ciepła właściwego [89, 97] magnetooporu [92]. Precyzyjne pomiary magnetyzacji, ciepła właściwego i oporu elektrycznego ujawniły że w temperaturze $T^*=50$ K w Mo_3Sb_7 otwiera się przerwa energetyczna w widmie wzbudzeń spinowych [86]. Badania symetrii przerwy energetycznej Mo_3Sb_7 przeprowadzono metodą spektroskopii relaksacji spinu mionów (μSR) [91, 98]. W oparciu o badania μSR oraz nieelastycznego rozpraszania neutronów stwierdzono spinową pseudoprzerwę w stanie normalnym [114]

IV.4.2. Monokryształy związków YbRhIn_5 i YbIrIn_5

H 4. Z. Bukowski, K. Gofryk, D. Kaczorowski, Magnetic and Transport Properties of YbRhIn_5 and YbIrIn_5 Single Crystals, *Solid State Commun.*, **134** (2005) 475

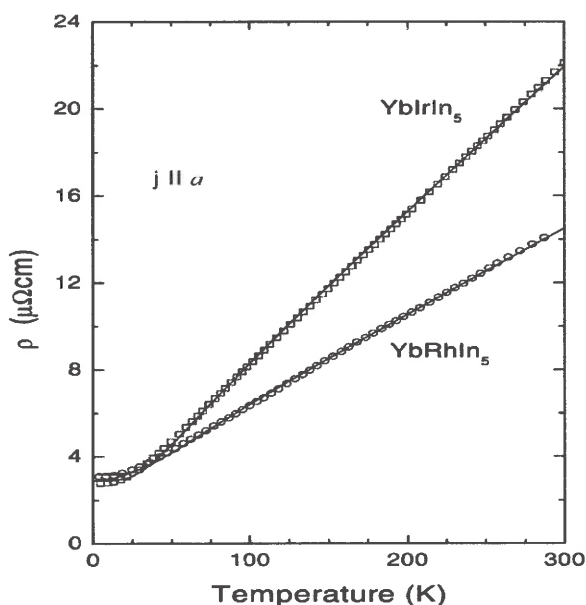
Potrójne związki międzymetaliczne RTIn_5 (R =lantanowiec, T =metal przejściowy) krystalizują w tetragonalnej strukturze typu HoCoGa_5 ($\text{P4}/\text{mmm}$). Ostatnio bardzo intensywnie badane były zwłaszcza związki CeTIn_5 z uwagi na bardzo ciekawe właściwości fizyczne. Przykładowo, CeRhIn_5 jest antyferromagnetykiem wykazującym nadprzewodnictwo pod ciśnieniem hydrostatycznym [19], z kolei CeIrIn_5 jest nadprzewodnikiem o własnościach ciężko fermionowych. Zaremba i in. wyznaczyli struktury krystaliczne YbCoIn_5 i YbRhIn_5 [20], a także YbIrIn_5 [21]. Autorzy wykazali, że dla każdego z tych związków objętość komórki elementarnej w zależności od liczby atomowej R , wykazuje dodatnie odchylenie od krzywej kontrakcji lantanowców sugerując dwuwartościowy charakter jonów iterbu lub ich pośrednią wartościowość pomiędzy $2+$ i $3+$. Wyniki te zmotywowały nas do otrzymania monokryształów YbRhIn_5 i YbIrIn_5 oraz przeprowadzenia badań właściwości fizycznych tych związków przedstawionych w pracy [H 4].



Monokryształy YbRhIn_5 i YbIrIn_5 wyhodowano z indu jako topnika i Yb , Ir , Rh , jako materiałów wyjściowych. Składniki odważone w stosunku atomowym $\text{Yb}:\text{Rh}(\text{Ir}):\text{In} = 1:1:15$, umieszczano w korundowym tyglu i zatapiano w ampule kwarcowej pod zmniejszonym ciśnieniem Ar . Ampuły ogrzewano w temperaturze 1150°C przez 20 godzin, aby zapewnić całkowite rozpuszczenie się wszystkich składników, i powoli ($1-3^\circ\text{C}/\text{h}$) chłodzono do temperatury 400°C , a następnie szybko chłodzono do 200°C . W tej temperaturze ciekły ind usunięto przez dekantację. Otrzymane monokryształy YbRhIn_5 i YbIrIn_5 miały kształt płytek kilkumilimetrowej wielkości (Rys. 44).

Rys. 44. Fotografia SEM monokryształu YbRhIn_5

Identyfikację związków przeprowadzono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej na próbkach ze sproszkowanych monokryształów YbRhIn_5 i YbIrIn_5 . Wyznaczone wartości parametrów sieciowych $a = 0.4597 \text{ nm}$, $c = 0.7345 \text{ nm}$ dla YbRhIn_5 i $a = 0.4627 \text{ nm}$, $c = 0.7406 \text{ nm}$ dla YbIrIn_5 zgadzają się z danymi z literatury [20, 21].

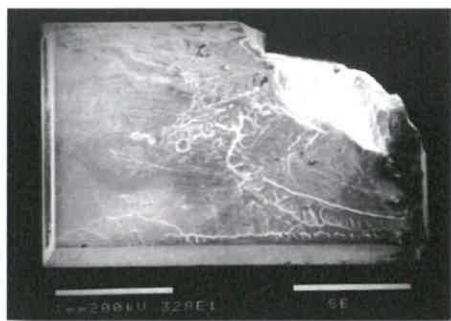


Oba związki wykazują podobne właściwości fizyczne związane z obecnością niemagnetycznych jonów Yb^{2+} , są diamagnetyczne i charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym typowym dla prostych metali (Rys. 45)

Rys. 45. Przebieg oporu elektrycznego w funkcji temperatury dla monokryształów YbRhIn_5 i YbIrIn_5 [H 4].

IV.4.3. Monokryształy ferromagnetycznego UCu_2Si_2 otrzymane z Cu jako topnika

H 9. R. Troć, Z. Bukowski, Magnetic Properties of Cu-Flux Grown UCu_2Si_2 Single Crystals, *phys. stat. sol. (b)* **243** (2006) 290



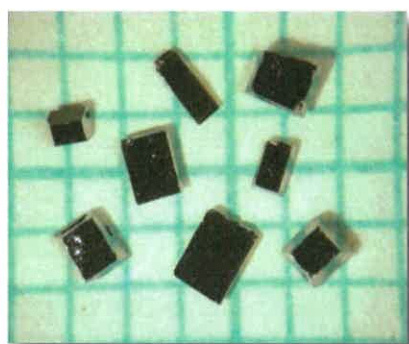
Rys. 46. Obraz SEM monokryształu UCu_2Si_2 [22]

Monokryształy UCu_2Si_2 zostały otrzymane z użyciem miedzi jako topnika [H 9], co jest raczej rzadko spotykane ze względu na wysoką temperaturę topnienia miedzi. Takie podejście, dzięki nadmiarowi miedzi, pozwoliło uniknąć deficytu w obsadzeniu pozycji Cu w strukturze. Składniki wyjściowe uran, miedź i krzem w proporcji 1:22:2 umieszczono w tyglu korundowym i zatopiono w próżni w ampule kwarcowej. Krystalizację prowadzono w przedziale temperatur 1180-700°C. Kryształy wyizolowano wytrawiając nadmiar miedzi rozcieńczonym kwasem azotowym. Otrzymane monokryształy UCu_2Si_2 miały kształt płytek o wymiarach $1.5 \times 2.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ i dobrze wykształconych krawędziach (Rys. 46).

Badania magnetyzacji monokryształów UCu_2Si_2 w funkcji temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego wykazały, że związek ten jest silnie anizotropowym ferromagnetykiem o temperaturze Curie $T_C = 104 \text{ K}$. W odróżnieniu od wcześniejszych publikacji na temat UCu_2Si_2 [23, 24], w naszych kryształach nie stwierdzono dodatkowego przejścia antyferromagnetycznego w temperaturze wyższej od T_C .

IV.4.4. Nadprzewodnictwo w monokryształach $\beta\text{-IrSn}_4$

H 19. V. H. Tran, Z. Bukowski, P. Wiśniewski, L. M. Tran, A. J. Zaleski, Observation of Superconductivity in the Intermetallic Compound $\beta\text{-IrSn}_4$, *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 155701

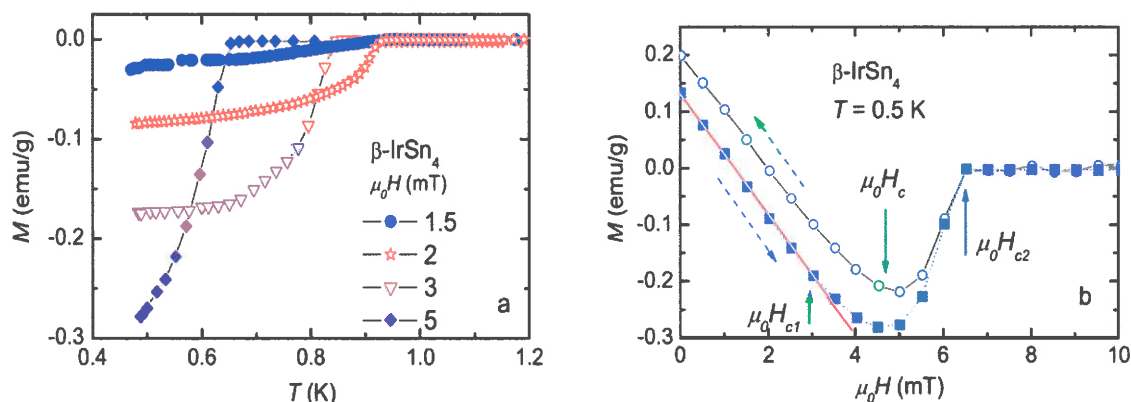


Rys. 47. Monokryształy $\beta\text{-IrSn}_4$ [H 19]

W trakcie prac nad otrzymywaniem monokryształów nadprzewodników żelazowych domieszkowanych irydem otrzymałem monokryształy międzymetalicznego związku IrSn_4 . Brak jakichkolwiek informacji o właściwościach fizycznych był motywacją do podjęcia badań tego związku. W pracy [H 19] przedstawiono otrzymywanie monokryształów $\beta\text{-IrSn}_4$ i badanie ich niskotemperaturowych właściwości fizycznych.

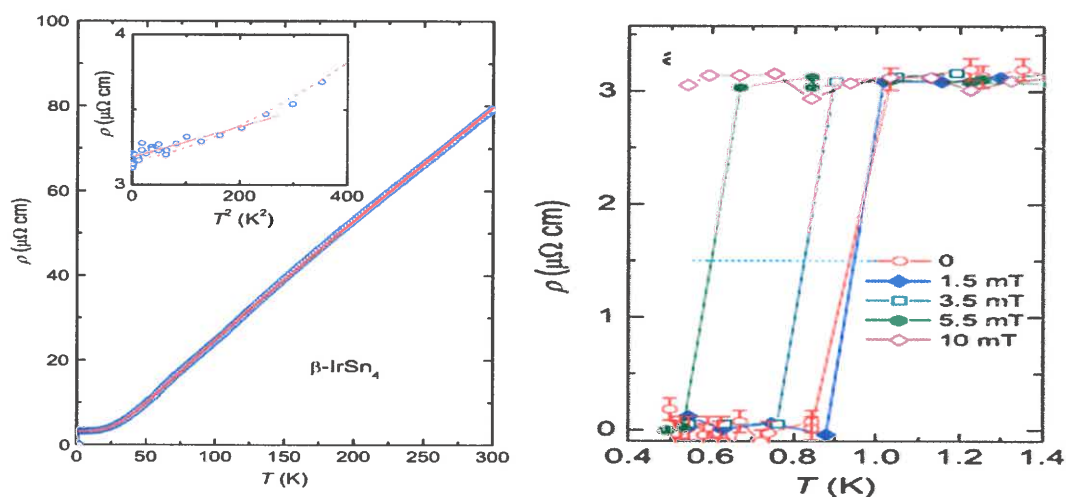
Monokryształy IrSn_4 zostały otrzymane przez krystalizację z cyny jako topnika (self-flux). Mieszaninę irydu i cyny w proporcji atomowej $\text{Ir}:\text{Sn}=1:80$ podgrzewano do temperatury 900°C a następnie powstały roztwór poddawano powolnemu chłodzeniu do 600°C z prędkością 5°C/godz. Kryształy oddzielano od ciekłego topnika przez dekantację. Pozostałości cyny usuwano z kryształów przez wytrawienie w roztworze HCl. Otrzymane monokryształy miały lustrzany połysk i kształt prostokątnych płytek o wymiarach $1 \times 1.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ (Rys. 47). Analiza EDX wykazała skład chemiczny odpowiadający formule IrSn_4 .

Badanie metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliło określić strukturę krystaliczną jako tetragonalną typu MoSn_4 (I41/acd) z parametrami sieciowymi $a=6.308 \text{ Å}$ i $c=22.739 \text{ Å}$, co identyfikuje kryształy jako fazę $\beta\text{-IrSn}_4$ [25].



Rys. 48. Temperaturowe zależności namagnesowania dla monokryształu $\beta\text{-IrSn}_4$ w różnych polach magnetycznych ukazujące diamagnetyczny sygnał odpowiadający przejściu do stanu nadprzewodzącego (a). Zależność namagnesowania od pola magnetycznego zmierzona w temperaturze 0.5 K (b) [H 19].

Liniowy przebieg zależności oporu elektrycznego od temperatury wskazuje na metaliczny charakter tego związku. Niskotemperaturowe pomiary magnetyzacji i oporu elektrycznego monokryształów β -IrSn₄ ujawniły silny efekt diamagnetyczny (Rys. 48) oraz spadek oporu do zera (Rys. 49).



Rys. 49. Zależność oporu elektrycznego od temperatury dla monokryształu β -IrSn₄ (lewy panel). Przejście do stanu nadprzewodzącego dla kilku wartości przyłożonego pola magnetycznego (prawy panel) [H 19].

Analiza wyników powyższych badań a także pomiarów ciepła właściwego pozwalają stwierdzić, że β -IrSn₄ **przechodzi w stan nadprzewodzący** w temperaturze krytycznej $T_c = 0.9$ K, i należy do nadprzewodników II rodzaju charakteryzując się górnym polem krytycznym $\mu_0 H_{c2}(0) = 8$ mT.

V. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Poniżej, prezentuję wybrane osiągnięcia naukowo-badawcze spoza tematyki habilitacyjnej oparte na otrzymanych przeze mnie monokryształach. Mój wkład do wymienionych prac polegał głównie (ale nie tylko) na zaplanowaniu sposobu otrzymania monokryształów, ich wyhodowaniu i wyizolowaniu oraz charakteryzacji pod względem składu chemicznego, czystości fazowej i struktury krystalicznej. Pozycje literaturowe zaznaczone kolorem czerwonym [n] odnoszą się do moich publikacji z załącznika „SPIS PUBLIKACJI”.

V.1. Monokryształy nadprzewodników żelazowych typu AFeAsO

Odkrycie nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego w LaFeAsO_{1-x}F_x [26] było swego rodzaju sensacją gdyż domieszki żelaza w większości znanych nadprzewodników drastycznie obniżały temperaturę krytyczną lub niszczyły nadprzewodnictwo całkowicie. O atrakcyjności „nadprzewodników żelazowych” zadecydowały ich wysokie temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego dochodzące do 55 K [27]. Wyższe temperatury krytyczne posiadają jedynie nadprzewodniki wysokotemperaturowe oparte na tlenkach miedzi.

Monokryształy SmFeAsO_{1-x}F_y zostały z powodzeniem wyhodowane po raz pierwszy wysokociśnieniową techniką w kowadłach kubicznych przy użyciu topnika NaCl/KCl [95, 108]. Uzyskane kryształy miały kształt płytek o rozmiarach do 120 μ m (Rys. 50) i były nadprzewodzące poniżej 45-53 K.



Rys. 50. Monokryształ SmFeAsO_{1-x}F_y

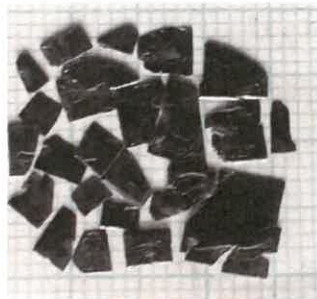
Wysokiej jakości monokryształy RFeAsO_{1-x}F_x (R=La, Nd, Sm, Gd) uzyskane z moim współudziałem umożliwiły przeprowadzenie szeregu badań właściwości tych interesujących nadprzewodników we współpracy z licznymi ośrodkami naukowymi [102, 103, 106, 107, 109, 116, 117, 122, 125, 140].

Zbigniew Bukowski

V.2. Badania monokryształów nadprzewodników żelazowych typu AFe_2As_2

V.2.1. Właściwości magnetyczne monokryształów $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$

Dotychczasowe badania domieszkowanego EuFe_2As_2 dotyczyły głównie takich układów gdzie chemiczne podstawienie prowadziło do zniszczenia magnetycznego porządku SDW na żelazie. W celu głębszego zrozumienia wzajemnego oddziaływania dwóch podsieci magnetycznych Fe^{2+} (SDW) i Eu^{2+} (AFM) w tym związku, przeprowadzono badania na kryształach, w których 50 % europu zastąpiono wapniem. W takim materiale można było oczekiwać osłabienia oddziaływań magnetycznych w podsieci Eu i niezaburzonego porządku SDW w podsieci Fe.

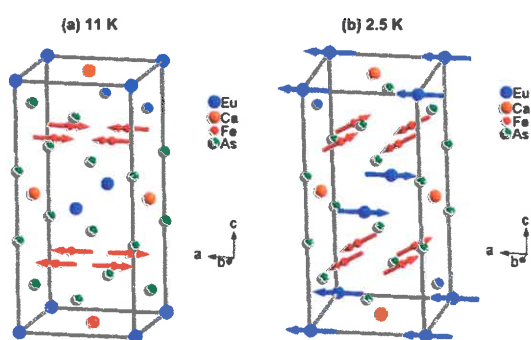


Dobrej jakości monokryształy $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ wyhodowano stosując cynę jako topnik (Rys. 51). Badania metodą spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe i ^{151}Eu ujawniły zarówno porządek magnetyczny SDW jaki i antyferromagnetyczne uporządkowanie Eu, przy czym momenty magnetyczne Eu i Fe leżą w płaszczyznach równoległych do płaszczyzny ab kryształu [159].

Rys. 51. Monokryształy $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (w tle siatka milimetrowa).

Pomiary namagnesowania i oporu elektrycznego $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ w funkcji temperatury wykazały uporządkowanie SDW w temperaturze $T_{\text{SDW}}=197\text{ K}$ i antyferromagnetyczne uporządkowanie podsieci Eu w temperaturze $T_{\text{N}}=10\text{ K}$ [160].

Badania metodą spektroskopii mionów (μSR) potwierdziły występowanie dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego podsieci Eu pomimo 50 % rozcieńczenia niemagnetycznym wapniem. Wyniki badań μSR sugerują ułożenie momentów magnetycznych Fe i Eu równoległe do płaszczyzny ab i słabe oddziaływanie obu podsieci [160].



Badania struktury magnetycznej wykonane metodą dyfrakcji neutronów [162] w sposób bezpośredni wykazały, że momenty magnetyczne Eu^{2+} porządkują się poniżej $T_{\text{N}}=10\text{ K}$ w antyferromagnetycznej strukturze typu A z momentami Eu leżącymi w płaszczyźnie ab . Podsieć Fe porządkuje się antyferromagnetycznie w formie fali gęstości spinowej w temperaturze $T_{\text{SDW}}=192\text{ K}$ z momentami Fe leżącymi równoległe do płaszczyzny ab . Jednakże w temperaturze 10 K , kiedy podsieć Eu ulega magnetycznemu uporządkowaniu, struktura magnetyczna podsieci Fe ulega reorientacji polegającej na wychyleniu kierunku momentów magnetycznych Fe o kąt 14° z płaszczyzny ab w kierunku c [162].

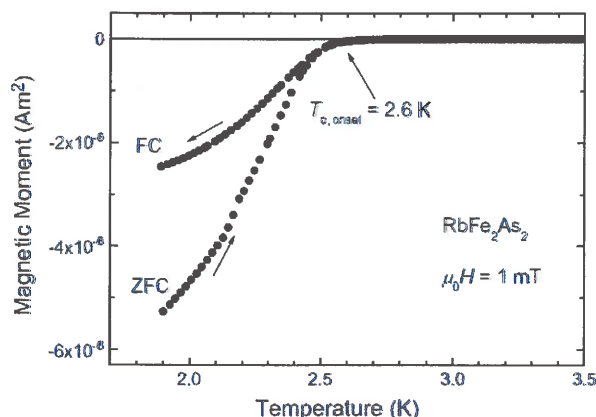
Rys. 52. Struktura magnetyczna $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ w temperaturze 11 K i 2.5 K [162].

Zaobserwowana reorientacja spinowa podsieci Fe poniżej temperatury antyferromagnetycznego uporządkowania momentów Eu jest bezpośrednim dowodem na silne oddziaływanie obu podsieci w $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Pytanie dlaczego reorientacja ta nie występuje w niepodstawionym EuFe_2As_2 pozostaje obecnie otwarte, niemniej zaobserwowane silne oddziaływanie magnetyczne podsieci Eu i Fe w $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ zasługuje na dalsze badania również teoretyczne.

V.2.2. Nadprzewodnictwo RbFe_2As_2

Z. Bukowski, S. Weyeneth, R. Puźniak, J. Karpinski, B. Batlogg, Bulk Superconductivity at 2.6 K in Undoped RbFe_2As_2 , *Physica C*, 470 (2010) S328

W momencie powstawania pracy [115] wiadomo było, że związki KFe_2As_2 i CsFe_2As_2 wykazują nadprzewodnictwo w temperaturze, odpowiednio, $T_c=3.8\text{ K}$ i $T_c=2.6\text{ K}$ [28]. Naturalnym wydawało się więc sprawdzenie czy związek RbFe_2As_2 (o którym było wiadomo, że istnieje [29]) jest nadprzewodnikiem. Polikrystaliczne próbki RbFe_2As_2 uzyskano metodą reakcji w fazie stałej. Najpierw otrzymano RbAs i Fe_2As wychodząc z czystych pierwiastków. Następnie zsyntezowano docelowy związek w reakcji RbAs i Fe_2As w temperaturze 650°C . Analiza strukturalna metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziła, że związek ten krystalizuje w strukturze typu ThCr_2Si_2 z parametrami sieciowymi $a=3.863\text{ Å}$ i $c=14.447\text{ Å}$.



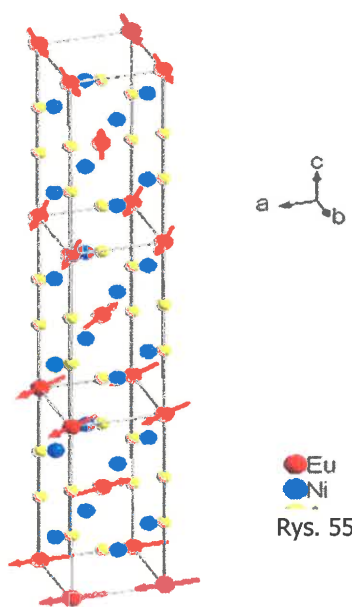
Pomiary magnetyzacji w funkcji temperatury ujawniły, że związek ten wykazuje objętościowe **nadprzewodnictwo poniżej temperatury $T_c=2.6$ K** (Rys. 53).

Wynik ten oznacza, że związek RbFe_2As_2 jest trzecim nadprzewodnikiem w grupie AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), który nie wymaga dodatkowego domieszkowania do wystąpienia nadprzewodnictwa i charakteryzuje się stosunkowo niską temperaturą krytyczną.

Rys. 53. Zależność namagnesowania od temperatury ukazująca diamagnetyczny sygnał w temperaturze przejścia do stanu nadprzewodzącego [H 13].

Zsyntezowane przeze mnie wysokiej jakości polikrystaliczne próbki RbFe_2As_2 były obiektem dalszych badań. Z zależności nadprzewodzącego sygnału μSR od temperatury i pola, wyznaczono wartości górnego pola krytycznego i głębokości wnikania dla RbFe_2As_2 odpowiednio $B_{c2}(0)=2.6$ T i $\lambda(0)=267$ nm. Temperaturowa zależność głębokości wnikania jak i koncentracji nośników nadprzewodzących dają się opisać zgodnie z modelem dwu przerw energetycznych [119]. Badania RbFe_2As_2 metodą spektroskopii mionów (μSR) pod ciśnieniem hydrostatycznym wykazały przejście od stanu z dwiema przerwami energetycznymi pod normalnym ciśnieniem do stanu z pojedynczą przerwą pod ciśnieniem 1 GPa [138]. Badania RbFe_2As_2 metodą jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR, NQR) ujawniły występowanie uporządkowania ładunkowego i elektronowej separacji fazowej [155].

V.3. Badania monokryształów EuNi_2As_2



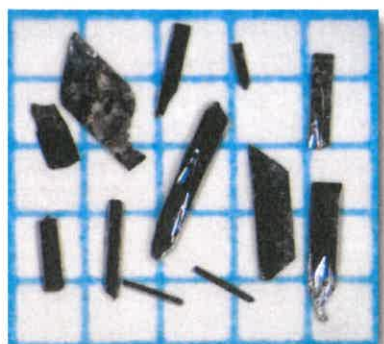
Rys. 54. Monokryształy EuNi_2As_2

Monokryształy związku EuNi_2As_2 kilkumilimetrowych rozmiarów (Rys. 54) otrzymano stosując Bi jako) topnik i używając mieszaniny kwasu octowego z nadtlenkiem wodoru do ich wypreparowania.

Badania neutronograficzne wykazały, że momenty magnetyczne Eu^{2+} porządkują się poniżej $T_N=15$ K tworząc niewspółmierną spiralną strukturę antyferromagnetyczną [161] przedstawioną na Rys. 55.

Rys. 55. Struktura magnetyczna EuNi_2As_2 [161].

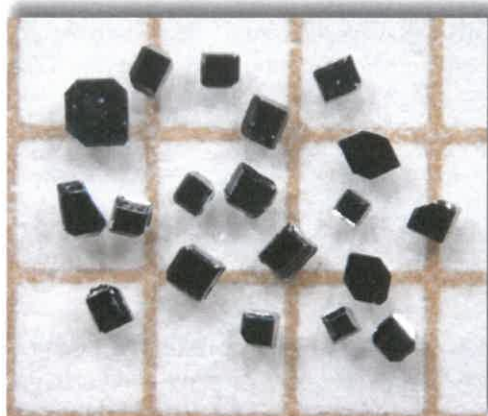
V.4. Badania właściwości magnetycznych monokryształów FeAs



Monokryształy arsenku żelaza FeAs otrzymałem metodą krystalizacji z cyny jako topnika. Otrzymane monokryształy o rozmiarach do kilku milimetrów (Rys. 56) posłużyły do badania metodą spektroskopii Mössbauera złożonej, spiralnej struktury magnetycznej [145, 149].

Rys. 56. Fotografia monokryształów FeAs otrzymanych metodą krystalizacji z cyny jako topnika.

V.5. Badania monokryształów nadprzewodzącego fosforku LaRu_2P_2



Monokryształy LaRu_2P_2 otrzymałem stosując cynę w charakterze topnika. Otrzymane wysokiej jakości kryształy posłużyły do przeprowadzenia badań struktury elektronowej LaRu_2P_2 metodą pomiarów oscylacji de Haasa-van Alphen w impulsowych polach magnetycznych do 60 T [131] oraz przy pomocy kątowno rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej z użyciem miękkiego promieniowania rentgenowskiego (SX-ARPES) [136].

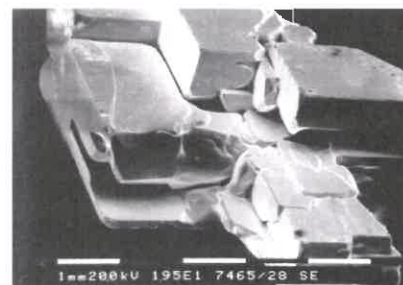
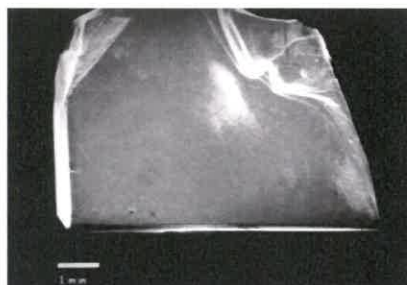
Rys. 57. Fotografia monokryształów LaRu_2P_2 otrzymanych z użyciem cyny jako topnika.

V.6. Międzymetaliczne związki uranu i ceru

Międzymetaliczne związki uranu i ceru odznaczają się złożoną strukturą elektronową i bogactwem zjawisk w nich występujących. Badania tych materiałów mają w INTiBS PAN we Wrocławiu ugruntowaną, wieloletnią tradycję. Poniżej przedstawiam wybrane prace, w których uczestniczyłem.

V.6.1. Badania monokryształów UCoGa_5

Odkrycie nadprzewodnictwa w PuCoGa_5 w temperaturze $T_c=18$ K [30] było ogromną sensacją w fizyce ciała stałego i spowodowało m in, ponowne zainteresowanie izostrukturnalnym odpowiednikiem uranowym.



Rys. 58. Fotografie SEM monokryształów UCoGa_5 otrzymanych z użyciem In jako topnika.

Monokryształy UCoGa_5 wielkości kilku milimetrów (Rys. 58) otrzymałem stosując metodę krystalizacji z metalicznego Ga jako topnika (self flux). Wyniki badań monokryształów UCoGa_5 z użyciem szerokiego spektrum technik jak pomiary magnetyczne, transport elektronowy i spektroskopia fotoemisyjna (XPS) sugerują mieszaną wartościowość uranu w tym związku [61, 66].

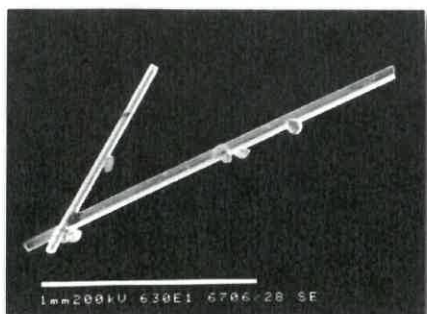
V.6.2. Badania monokryształów U_2RuGa_8



Monokryształy U_2RuGa_8 wielkości kilku milimetrów (Rys. 59) zostały wyhodowane z użyciem galu jako topnika (self flux). Badania właściwości magnetycznych, oporu elektrycznego i spektroskopia XPS świadczą o mieszaną wartościowości uranu w U_2RuGa_8 [70].

Rys. 59. Fotografia SEM monokryształów U_2RuGa_8

V.6.3. Badania monokryształów nowego związku $\text{Ce}_6\text{Pt}_{11}\text{In}_{14}$



Monokryształy nowego związku międzymetalicznego $\text{Ce}_6\text{Pt}_{11}\text{In}_{14}$ otrzymałem stosując krystalizację z ołowiu jako topnika. Powstałe monokryształy miały kształt igieł o rozmiarach $0.1 \times 0.1 \times 3 \text{ mm}^3$ (Rys. 60). Nowo uzyskany związek $\text{Ce}_6\text{Pt}_{11}\text{In}_{14}$ krystalizuje w układzie jednoskośnym (C2/m) [62] i jest niemagnetycznym gęstym układem Kondo, który wykazuje silnie anizotropowe właściwości magnetyczne [60].

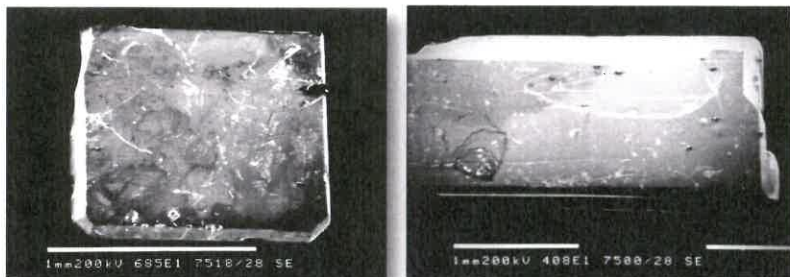
Rys. 60. Fotografia SEM monokryształów $\text{Ce}_6\text{Pt}_{11}\text{In}_{14}$

V.6.4. Badania monokryształów CePt_4In

Wysokiej jakości monokryształy CePt_4In zostały otrzymane po raz pierwszy. Wykrystalizowałem je z ołowiu jako topnika. Kryształy miały kształt dobrze wykształconych wielościanów wielkości do 0.6 mm. Badania kryształów CePt_4In wykazały silną lokalizację elektronów Ce 4f [75]. Wyniki pomiarów ciepła właściwego CePt_4In w ultra niskich temperaturach i w silnym polu magnetycznym wskazują na uporządkowanie magnetyczne momentów Ce [85].

V.6.5. Badania monokryształów CeNiGe_2

Wysokiej jakości monokryształy CeNiGe_2 otrzymałem stosując krystalizację z indu jako topnika. Otrzymane monokryształy posiadały kształt płytek o typowych rozmiarach $2 \times 3 \text{ mm}^2$, i grubości 0.5 mm (Rys. 61).



Rys. 61. Fotografia monokryształów CeNiGe_2 wykonana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

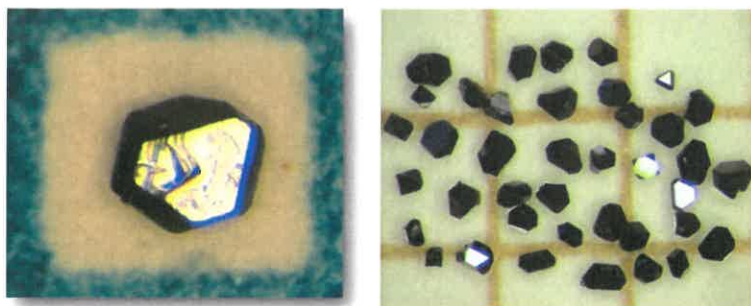
Monokryształy CeNiGe_2 poddano pomiarom podatności magnetycznej, namagnesowania, oporu elektrycznego, magnetooporu i siły termoelektrycznej, prowadzonych wzdłuż wszystkich trzech głównych kierunków krystalograficznych. Związek ten jest antyferromagnetycznym układem Kondo, który porządkuje się magnetycznie w temperaturze $T_N = 3.9 \text{ K}$. Struktura magnetyczna ulega reorientacji spinowej w temperaturze $T_1 = 3.2 \text{ K}$. Właściwości magnetyczne są silnie anizotropowe z łatwym kierunkiem magnetycznym równoległym do osi krystalograficznej a [64]. Właściwości fizyczne CeNiGe_2 pod wysokim ciśnieniem zbadano w pracach [81, 132].

V.7. Nadprzewodniki tlenkowe

V.7.1. Badania monokryształów nadprzewodzących osmianów KOs_2O_6 i RbOs_2O_6 o strukturze typu β -pirochloru

Odkrycie nadprzewodnictwa w związkach AOs_2O_6 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) o strukturze typu β -pirochloru wywołało duże zainteresowanie z powodu występowania w nich anharmonicznych drgań atomów składnika A i magnetycznej frustracji.

Monokryształy KOs_2O_6 i RbOs_2O_6 (Rys. 62.) wyhodowałem stosując metodę krystalizacji w ampułach napełnionych tlenem.



Rys. 62. Fotografie monokryształów RbOs_2O_6 (w tle-siatka milimetrowa)

Na uzyskanych po raz pierwszy monokryształach RbOs_2O_6 przeprowadzono magnetyczne badania stanu nadprzewodzącego [87]. Badania kryształów RbOs_2O_6 metodą spektroskopii Ramana potwierdziły centrosymetryczną grupę przestrzenną $Fd-3m$ dla tego związku [88]. Przeprowadzono badania właściwości nadprzewodzących monokryształów KOs_2O_6 za pomocą skaningowej spektroskopii tunelowej [93]. Badania magnetyczne monokryształów RbOs_2O_6 ujawniły słaby pinning i w konsekwencji niskie prądy krytyczne i nisko leżącą linię nieodwracalności [96]. Badania ciepła właściwego zostały przeprowadzone na monokryształach roztworów stałych $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Os}_2\text{O}_6$ [83].

V.7.2. Badania monokryształów nadprzewodnika wysokotemperaturowego $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Odkryte ponad 30 lat temu, oparte na tlenkach miedzi nadprzewodniki wysokotemperaturowe, z temperaturami krytycznymi, T_c , znacznie przewyższającymi temperaturę wrzenia azotu są wciąż obiektem intensywnych badań. Związek $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ jest blisko spokrewniony pod względem struktury krystalicznej z najpopularniejszym nadprzewodnikiem wysokotemperaturowym $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. Jedną z ważnych własności $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ jest stała zawartość tlenu w formule chemicznej. Monokryształy nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ otrzymałem stosując technikę krystalizacji pod wysokim ciśnieniem tlenu (0.6–1.0 kbar) ze stopu BaO-CuO jako topnika. Na uzyskanych przeze mnie kryształach przeprowadzono badania właściwości magnetycznych [94] oraz kątowo-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (ARPES) [111, 120].

V.7.3. Otrzymywanie monokryształów i badania $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Tb}$)



Monokryształy nadprzewodzących miedzianów $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ oraz $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ o temperaturach krytycznych $T_c=70\div80$ K wyhodowano ze stopu NaCl-PbO (Rys. 63). W pracy [67] przeprowadzono termogravimetryczne badania procesów utleniania i redukcji tych związków w zależności od ciśnienia parcjalnego tlenu.

Rys. 63. Obraz SEM monokryształów $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [67]

Zbigniew Bukowski

Literatura cytowana:

1. M. Brylak, M. H. Möller, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.*, **115** (1995) 305.
2. D. Kaczorowski, *J. Alloys Compd.*, **186** (1992) 333
3. D. Kaczorowski, R. Kruk, J. P. Sanchez, B. Malaman, F. Wastin. *Phys. Rev. B* **58**, (1998) 9227
4. V. Sechovsky, L. Havela 1998 *Handbook of Magnetic Materials* vol 11, ed K. H. J. Buschow (Amsterdam: Elsevier Science B V) chapter 1, p 200
5. P. C. Canfield, A. Lacerda, J. D. Thompson, G. Sparr, W. P. Beyermann, M. F. Hundley, Z. Fisk, *J. Alloys and Compd.*, **181** (1992) 77
6. T. Endstra, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **89** (1992) L273;
7. M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 17009
8. N. Kumar, R. Nagalakshmi, R. Kulkarni, P. L. Paulose, A. K. Nigam, S. K. Dhar, A. Thamizhavel, *Phys. Rev. B* **79**, 012504 (2009).
9. H. S. Jeevan, Z. Hossain, Deepa Kasinathan, H. Rosner, C. Geibel, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 052502
10. Y. Xiao, Y. Su, M. Meven, R. Mittal, C. M. N. Kumar, T. Chatterji, S. Prince, J. Person, N. Kumar, S. K. Dhar, A. Thamizhavel, Th. Brückel, *Phys. Rev. B* **80**, 174424 (2009).
11. M. Matusiak, Z. Bukowski, J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 224505
12. H. S. Jeevan, Z. Hossain, Deepa Kasinathan, H. Rosner, C. Geibel, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 092406
13. Y. P. Qi, Z. S. Gao, L. Wang, D. L. Wang, X. P. Zhang and Y. W. Ma, *New J. Phys.* **10** (2008) 123003
14. C. F. Miclea, M. Nicklas, H. S. Jeevan, D. Kasinathan, Z. Hossain, H. Rosner, P. Gegenwart, C. Geibel, F. Steglich, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 212509
15. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, first ed., American Society for Metals, 1986, p. 1628.
16. A. Brown, *Nature* **206** (1965) 502
17. F. Hulliger, *Nature* **209** (1966) 500
18. Ch. J. Raub, W. H. Zachariasen, T. H. Geballe, B. T. Matthias, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 1093.
19. H. Hegger, C. Petrovic, E. G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4986
20. V. I. Zaremba, U. Ch. Rodewald, R. -D. Hoffmann, Ya. M. Kalychak, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 1157
21. V. I. Zaremba, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch.* **58b** (2003) 805
22. R. Troć, M. Samsel-Czekala, J. Stępień-Damm, J. Coqblin, *Phys. Rev. B* **85**, 224434 (2012)
23. Z. Fisk, N. O. Moreno, J. D. Thomson, *Phys.: Condens. Matter* **15**, S1917 (2003)
24. T. D. Matsuda, Haga, S. Ikeda, A. Galatanu, Y. Onuki, *Physica B* **356-361**, 1069 (2005)
25. E.-L. Nordmark, O. Wallner, U. Häussermann, *J. Solid State Chem.* **168**, (2002) 34.
26. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 3296.
27. Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou, Z. X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.*, **25** (2008) 2215.
28. K. Sasmal, B. Lv, B. Lorentz, A. M. Guloy, F. Chen, Y.-Y. Xue, C.-W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008)
29. P. Wenz, H. U. Shuster, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 1816
30. J. L. Sarrao, L. A. Morales, J. D. Thompson, et al., *Nature*, **420** 297-299 (2002)

Zbigniew Bukowski

