

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr inż. Michał J. Winiarski

W niniejszej rozprawie opisano syntezę i badania właściwości fizycznych związków międzymetalicznych RT_2Al_{20} , krystalizujących w klatkowej strukturze typu $CeCr_2Al_{20}$. Skoncentrowano się na badaniach czterech grup związków:

1. Stechiometryczne RV_2Al_{20} , gdzie R są niemagnetycznymi trójwartościowymi metalami ziem rzadkich (Sc, Y, La, Lu). W związkach tych badano zjawisko nadprzewodnictwa i jego związek ze strukturą krystaliczną, elektronową i fononową z wykorzystaniem metod doświadczalnych i teoretycznych. Badania wykazały istnienie związku pomiędzy anharmonicznym charakterem drgań atomu wypełniającego klatkę (R) i temperaturą krytyczną nadprzewodnictwa.
2. RT_2Al_{20} ($R = Er, Ho, T = Ti-Cr$), w których to związkach przeanalizowano właściwości magnetyczne i ciepło właściwe. Otrzymano dwa nieznane wcześniej układy: ErV_2Al_{20} i HoV_2Al_{20} a także określono właściwości fizyczne $HoTi_2Al_{20}$ i $HoCr_2Al_{20}$. W pomiarach ciepła właściwego i własności transportowych wykazano wpływ obecności anharmonicznych fononów o niskich częstotliwościach, związanych z wibracjami atomów Ho/Er w klatkach złożonych z atomów Al (efekt grzechotkowy, 'rattling').
3. $A_xV_2Al_{20}$ ($A = Ce, Th, U, Np, Pu$), w których przeprowadzono badania struktury krystalicznej oraz pomiary podatności magnetycznej i ciepła właściwego. Wyniki pomiarów wskazują na silną delokalizację elektronów $4/5f$ atomów centralnych, natomiast wyniki analizy struktury krystalograficznej pozwalają wysnuć wniosek, że delokalizacja zachodzi przez hybrydyzację stanów f ze stanami atomów-ligandów (Al), tworzących klatki. Zsyntetyzowane układy $Np_{0.8}V_2Al_{20}$ i $Pu_{0.8}V_2Al_{20}$ są pierwszymi znanymi związkami typu $CeCr_2Al_{20}$ zawierającymi pierwiastki transuranowe.
4. Niestechiometryczne związki $R_xV_2Al_{20}$ ($R = Sc, La, Lu, Hf$), w których badano wpływ zmniejszania zawartości pierwiastka elektrododatniego (R) na strukturę krystaliczną, własności cieplne i nadprzewodnictwo. Zaobserwowano znaczące zwiększenie temperatury krytycznej skorelowane ze zwiększonym wkładem modów Einsteina o niskich częstotliwościach do całkowitej gęstości stanów fononowych.

Badania nad niskoczęstotliwościowym „efektem grzechotkowym” w związkach klatkowych są szczególnie interesujące zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i badań nad materiałami o zastosowaniach technicznych. Obecność „grzechotania” prowadzi często do zwiększenia temperatury krytycznej nadprzewodnictwa (co zaobserwowano w niniejszej pracy) jak i poprawy własności termoelektrycznych. Prezentowane badania mają charakter nowatorski a ich wynikiem jest m.in. otrzymanie 4 nowych związków międzymetalicznych i zbadanie właściwości kilku kolejnych układów.

Abstract of the doctoral thesis

Michał J. Winiarski, MSc BEng

This thesis concentrates on the synthesis and characterization of RT_2Al_{20} intermetallic compounds (where R – rare earth metals and actinides, and T – transition metals), crystallizing in a cage-type $CeCr_2Al_{20}$ -type structure.

Four individual groups of compounds were studied:

1. Stoichiometric RV_2Al_{20} compounds with R being a nonmagnetic trivalent rare-earth element (Sc, Y, La, Lu) for which superconductivity and its dependence on the crystal, electronic and vibrational structure was studied by means of both experimental and theoretical methods. The investigations resulted in finding the relationship between the degree of anharmonicity of the cage-filling-atom-associated phonon mode and the superconducting critical temperature T_c .
2. RT_2Al_{20} ($R = Er, Ho, T = Ti-Cr$) for which the magnetic and thermal properties were analyzed. In addition to synthesis and structural investigations of two novel compounds HoV_2Al_{20} and ErV_2Al_{20} , the physical properties of $HoTi_2Al_{20}$ and $HoCr_2Al_{20}$ are reported for the first time. Specific heat and transport measurements have shown the presence of a low-frequency Einstein phonon mode.
3. $A_xV_2Al_{20}$ ($A = Ce, Th, U, Np, Pu$) for which the crystal structure, magnetic susceptibility and specific heat measurements were carried out. The results show that the $4f/5f$ states of the cage-filling atoms are fully delocalized and the analysis of the crystal structure suggests that the mechanism behind the delocalization is the f -ligand hybridization. $Np_{0.8}V_2Al_{20}$ and $Pu_{0.8}V_2Al_{20}$ are the first reported $CeCr_2Al_{20}$ -type intermetallics with transuranium elements.
4. Substoichiometric $R_xV_2Al_{20}$ ($R = Sc, La, Lu, Hf$) for which the effect of decreasing R element content on crystal structure, thermal properties and superconductivity was studied.

The investigations on the low-frequency ‘rattling effect’ in cage compounds are particularly important from the point of view of both basic solid-state science and research on technical materials. The presence of ‘rattling’ often leads to increase of the superconductivity critical temperature (as pointed out in this thesis) as well as the increase of the thermoelectric properties. The presented research has an essentially novel character and resulted in the synthesis of 4 new intermetallic compounds and characterization of several further systems.