

Ralf Vollmer

Untersuchung unkonventioneller
Grundzustände in intermetallischen
f-Elektronen-Verbindungen:

PrPb_3 , $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ und
 UGe_2

Cuvillier Verlag Göttingen

**Untersuchung unkonventioneller
Grundzustände in intermetallischen
f-Elektronen-Verbindungen:
**PrPb₃, PrOs₄Sb₁₂,
CeNi_{1-x}Cu_xSn und UGe₂****

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik der
Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Ralf Heinz Vollmer

aus Achern

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2002

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen

Korreferent: Prof. Dr. E. Dormann

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2003
Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2002
ISBN 3-89873-695-4

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2003
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2003
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-695-4

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelles	7
2.1	Installation einer neuen ^3He - ^4He -Mischungs-Entmischungseinheit	7
2.2	Messung der spezifischen Wärme	7
2.3	Messung der spezifischen Wärme unter hydrostatischem Druck	9
2.4	Messung des magnetokalorischen Effekts	9
2.5	Messung der Magnetisierung im Temperaturbereich von 2.3 K bis 300 K	12
3	Spezifische Wärme von PrPb_3 unter hydrostatischem Druck	13
3.1	Einführung	13
3.2	Ergebnisse und Diskussion	15
4	Spezifische Wärme von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$	35
4.1	Einführung	35
4.2	Bisherige Ergebnisse	38
4.3	Experimentelle Ergebnisse	39
4.4	Diskussion	45
5	Thermodynamische Eigenschaften der Legierungsreihe	
	$\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$	55
5.1	Bisherige Ergebnisse zur Legierungsreihe $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$	57
5.2	Ergebnisse und Diskussion	62
5.2.1	Spezifische Wärme	63
5.2.2	Magnetisierung	67
5.2.3	Diskussion	73
6	Spezifische Wärme des ferromagnetischen Supraleiters UGe_2	79
6.1	Bisherige Ergebnisse	81
6.2	Ergebnisse und Diskussion	85
6.3	Die spezifische Wärme von UGe_2 im Vergleich zu der von ZrZn_2 . . .	98
7	Zusammenfassung	101

A Zur numerischen Lösung des Hamiltonoperators der Quadrupolwechselwirkungen in Molekularfeldnäherung	103
B Eigenschaften der Atomkerne ausgewählter Isotope	105
Literaturverzeichnis	109

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchung stark korrelierter Elektronensysteme hat die Festkörperphysik seit vielen Jahren stimuliert. Insbesondere intermetallische Verbindungen mit Lanthaniden oder Aktiniden zeigen eine Vielzahl unterschiedlicher Grundzustände, die oftmals noch unverstanden sind. Beginnend mit der Beobachtung eines unerwarteten Anstiegs des elektrischen Widerstands in Kondosystemen, über die Entdeckung des ersten unkonventionellen Supraleiters, bis hin zu der Beobachtung von Abweichungen vom Fermiflüssigkeitsverhalten und der Entdeckung von Supraleitung in einem Bandferromagneten reichte die Bandbreite der Überraschungen, die diese Systeme boten.

Die mikroskopische Beschreibung intermetallischer Verbindungen mit Elementen der Lanthaniden- oder Aktinidengruppe basiert auf Modellen, die zunächst für Elemente mit d -Elektronen vorgeschlagen wurden, aber einfach auf Elemente mit f -Elektronen übertragen werden können. Eines davon ist das Andersonmodell, das einen lokalisierten Zustand im Wechselspiel mit den Leitungselektronen des umgebenden Metalls beschreibt [1]. Der Anderson-Hamiltonoperator hat die Form

$$\mathcal{H}_A = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} + \epsilon_f (n_{f,\downarrow} + n_{f,\uparrow}) + U n_{f,\downarrow} n_{f,\uparrow} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} (V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + V_{\mathbf{k}}^* f_{\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma}) \quad (1.1)$$

mit den Erzeugungsoperatoren für f - bzw. Leitungselektronen f_{σ}^{\dagger} und $c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}$ sowie dem Teilchenzahloperator für die f -Elektronen $n_{f,\sigma} = f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}$, der Index σ kennzeichnet den Elektronenspin. Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Leitungselektronen, der zweite Term die Energieniveaus der f -Elektronen, der dritte Term die Coulombabstoßung der f -Elektronen untereinander und der vierte Term die Hybridisierung der f - mit den Leitungselektronen. Für einen hinreichend großen Wert von $U/(|V|^2 N(\epsilon_F))$, dem Verhältnis von Coulombabstoßung und Hybridisierung, bildet sich ein lokales magnetisches Moment aus, andernfalls findet man eine unmagnetische Störstelle vor [1].

Ein alternativer Ansatz für die Beschreibung magnetischer Störstellen in einer metallischen Matrix ist das s - d -Modell. Es geht von einem lokalisierten Spin der

Störstelle aus, der über eine Austauschkopplung mit den Spins der Leitungselektronen wechselwirkt. Die Wechselwirkung wird durch einen Hamiltonoperator der Form

$$\mathcal{H}_K = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (S^+ c_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \uparrow} + S^- c_{\mathbf{k}', \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}, \downarrow} + S_z (c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \uparrow} - c_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}', \downarrow})) \quad (1.2)$$

mit den Spinoperatoren S_z und $S^\pm = S_x \pm iS_y$ des lokalisierten Momentes sowie der Austauschkopplungskonstanten $J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ beschrieben. Mit diesem Modell gelang die Erklärung des logarithmischen Anstiegs des elektrischen Widerstands zu tiefen Temperaturen im Rahmen der Störungstheorie zweiter Ordnung für die Streuprozesse [2]. Bei antiferromagnetischer Kopplung bildet sich ein quasigebundener Zustand aus, für den das lokale Moment durch die umgebenden spinpolarisierten Leitungselektronen abgeschirmt wird. Dies zeigt sich zum Beispiel in der magnetischen Suszeptibilität. Typischerweise beobachtet man bei Raumtemperatur eine Suszeptibilität, wie sie für fast freie magnetische Momente erwartet wird. Mit abnehmender Temperatur bildet sich der gebundene Zustand aus, und man beobachtet unmagnetisches Verhalten. Für die Zustandsdichte ergibt sich für das symmetrische Kondoproblem ein Verlauf mit zwei breiten Maxima in der Zustandsdichte, die von den f -Niveaus herrühren, und einer stark erhöhte Zustandsdichte an der Fermikante, der sog. Kondoresonanz.

Im Grenzfall kleiner Hybridisierung und großer Coulombabstoßung lässt sich das Andersonmodell auf das Kondomodell abbilden [3]. Für die Austauschkonstante des s - d -Modells ergibt sich

$$J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = V_{\mathbf{k}}^* V_{\mathbf{k}'} \left(\frac{1}{U + \epsilon_f - \epsilon_{\mathbf{k}'}} + \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} \right) \quad (1.3)$$

als Funktion der Hybridisierung der f - mit den Leitungsbandelektronen. Durch diese antiferromagnetische Austauschkopplung kommt es zur Ausbildung eines quasigebundenen Zustandes, für den sich eine Energieabsenkung

$$k_B T_K \propto N(\epsilon_F) \exp(J^2 N(\epsilon_F)) \quad (1.4)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B und der Zustandsdichte an der Fermikante $N(\epsilon_F)$ ergibt.

Die magnetischen Momente bilden in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen ein regelmäßiges Gitter. Dieses Gitter kann durch das periodische Andersonmodell beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{A, \text{Gitter}} = & \sum_{i, \sigma} \epsilon_f f_{i, \sigma}^\dagger f_{i, \sigma} + U \sum_i n_{i, \uparrow} n_{i, \downarrow} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + \\ & + \sum_{i, \mathbf{k}, \sigma} (V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} f_{i, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + V_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger f_{i, \sigma}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

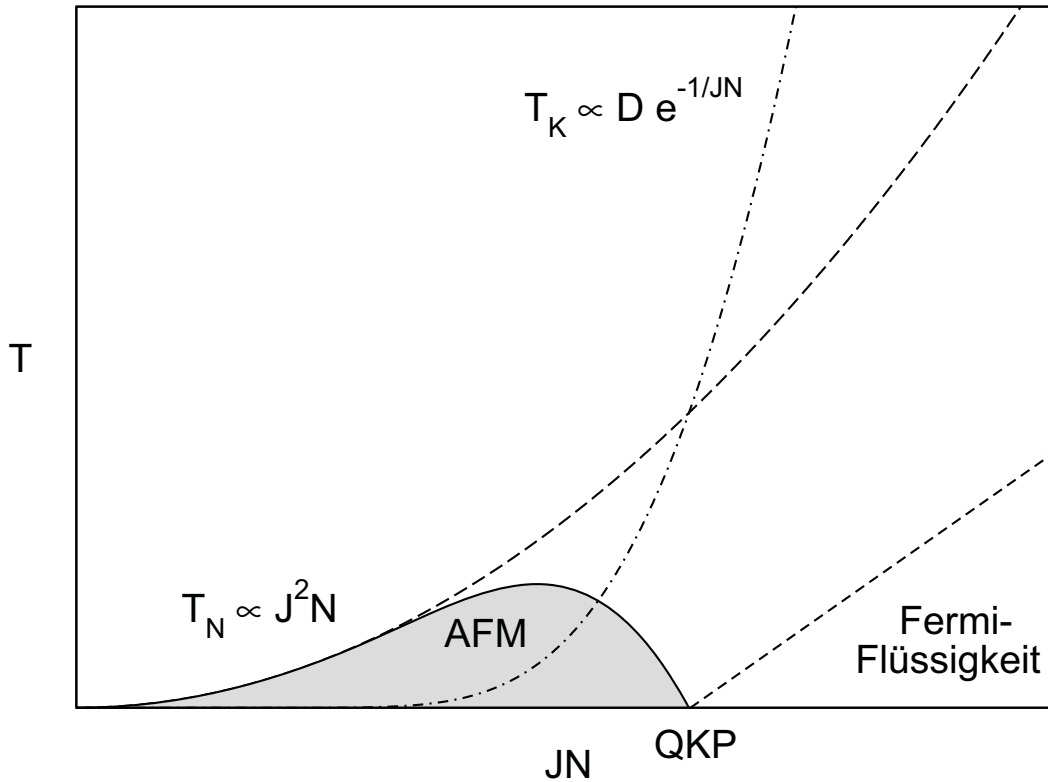


Abb. 1.1: Kondotemperatur T_K und T_{RKKY} infolge der Energieabsenkung durch die RKKY-Wechselwirkung als Funktion der Hybridisierung zwischen f - und Leitungselektronen. QKP kennzeichnet einen quantenkritischen Punkt.

Eine exakte Lösung dieses Problems ist nicht bekannt. Verschiedene Näherungen ergeben ein Bild, das dem für eine einzelne Kondostörstelle ähnelt. Die Zustandsdichte an der Fermikante erhält allerdings eine Substruktur. Auf der experimentellen Seite beobachtet man unterhalb einer charakteristischen Temperatur T^* das Einsetzen von Kohärenz, wie es nach dem Blochschen Theorem [4] zu erwarten ist. Dies zeigt sich im elektrischen Widerstand in einem starken Rückgang zu tiefen Temperaturen.

Durch die Polarisation der Leitungselektronen bildet sich analog zu den Friedel-oszillationen eine räumlich oszillierende Spindichte aus, die Ursache für die RKKY-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Störstellen ist. Für die Stärke der Wechselwirkung ergibt sich

$$k_B T_{\text{RKKY}} \propto J^2 N(\epsilon_F). \quad (1.6)$$

Das Wechselspiel zwischen der Ausbildung eines quasigebundenen Kondosingulets und der Ausbildung magnetischer Ordnung wurde von Doniach für ein ein-dimensionales Modell untersucht [5]. Vereinfacht ergibt sich das in Abb. 1.1 dargestellte Bild. Im Falle geringer Hybridisierung zwischen den f - und Leitungselektronen überwiegt der Energiegewinn durch die Kopplung zwischen den Momenten

den Energiegewinn durch ihre Abschirmung. Mit zunehmender Hybridisierung gewinnt die Abschirmung an Gewicht und oberhalb eines kritischen Wertes für die Hybridisierung bildet sich ein Kondogrundzustand aus.

Eine phänomenologische Beschreibung erlaubt Landaus Theorie der Fermiflüssigkeit [6]. In dieser Theorie wird von einem Isomorphismus zwischen den Anregungen des freien Elektronengases und den Anregungen eines wechselwirkenden Systems ausgegangen. Diese Anregungen können als Quasiteilchen identifiziert werden und sollten nur schwach wechselwirken, wobei die Wechselwirkungen durch die Landauparameter F_l^λ beschrieben werden. Für den Sommerfeldkoeffizienten γ der spezifischen Wärme ergibt sich

$$\gamma = \frac{m^*}{m_0} \gamma_0, \quad (1.7)$$

d. h. die spezifische Wärme erhöht sich um das Verhältnis der effektiven Quasiteilchenmasse m^* zur freien Elektronenmasse m_0 gegenüber dem Wert γ_0 für das freie Elektronengas. Demgegenüber spiegeln sich die Wechselwirkungen zwischen den Quasiteilchen in der magnetischen Suszeptibilität gemäß

$$\chi = \frac{m^*/m_0}{1 + F_0^a} \chi_0 \quad (1.8)$$

im Vorhandensein des Parameters F_0^a wider. Für den elektrischen Widerstand erwartet man ein Verhalten der Form $\rho \propto T^2$ infolge der Elektron-Elektron-Streuung. In den Schwer-Fermion-Systemen können sich effektive Massen mit $m^* \sim 1000m_0$ ergeben.

Seit einigen Jahren werden Abweichungen vom Fermiflüssigkeitsverhalten untersucht. Dieses sogenannte Nicht-Fermiflüssigkeits- (NFF)-Verhalten manifestiert sich beispielsweise in logarithmischen Divergenzen im Sommerfeldkoeffizienten der spezifischen Wärme oder in einer Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Form $\Delta\rho \propto T^\alpha$ mit $\alpha \neq 2$, wie es beispielsweise in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ beobachtet wird [7].

Der Zusammenbruch des Fermiflüssigkeitsbildes kann vielfältige Ursachen haben [8]. In einer frühen Arbeit [9] ergab sich für eine Kopplung der Elektronen an das elektromagnetische Feld ein Versagen des Fermiflüssigkeitsbildes, allerdings für $T \sim 10^{-15}$ K. Durch die Kopplung an andere Eichbosonen könnte es möglich sein, solche Effekte bei Temperaturen zu beobachten, die im Experiment erreichbar sind, einem solchen Modell stehen aber vielfältige theoretische Probleme entgegen.

Eine andere Ursache für NFF-Verhalten stellt der Mehrkanal-Kondoeffekt dar [10,11]. Für dieses Modell geht man von einem Störstellenspin S aus, der an n entartete Leitungselektronenkanäle über identische Austauschintegrale gekoppelt ist. Für $n > 2S$ kommt es zu einer Überabschirmung des Störstellenspins, die die Ausbildung eines unmagnetischen Singulett verhindert. In Festkörpern kann insbesondere der Zweikanal-Kondoeffekt in Form des quadrupolaren Kondoeffekts in Verbindungen mit einem unmagnetischen Grundzustand der f -Elektronen realisiert sein [12],

in kubischer Symmetrie kann dies für Pr und U der Fall sein. Die zwei Leitungselektronenkanäle können durch die Spinartung der Leitungselektronen gegeben sein. Für den quadrupolaren Kondoeffekt erwartet man für die spezifische Wärme $C/T \propto \ln(T/T_0)$ und für die quadrupolare Suszeptibilität $\chi_Q \propto \ln(T/T_0)$, für die magnetische Suszeptibilität wird dagegen ein van Vleck-Verhalten erwartet.

Die Nähe zu einem quantenkritischen Punkt (QKP) kann ebenfalls einen NFF-Zustand verursachen [13, 14]. Das Auftreten eines quantenkritischen Punktes ist mit einem Phasenübergang bei $T = 0$ verbunden. Im Rahmen des oben genannten Bildes erwartet man einen solchen Punkt beim Übergang von der antiferromagnetischen zur paramagnetischen Phase als Funktion eines Kontrollparameters. Dieser Kontrollparameter kann beispielsweise hydrostatischer oder uniaxialer Druck, chemische Substitution oder ein äußeres Magnetfeld sein.

In der Nähe eines quantenkritischen Punktes konnte in qualitativ hochwertigen Kristallen das Auftreten von Supraleitung, möglicherweise durch einen nichtphononischen Kopplungsmechanismus verursacht, beobachtet werden, wie beispielsweise in CeIn_3 und CePd_2Si_2 [15].

Zur Beschreibung des NFF-Verhaltens in $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ wurden Modelle herangezogen, die den Einfluss von Unordnung auf Grund der statistischen Besetzung von Gitterplätzen berücksichtigen. Neben einfachen phänomenologischen Modellen, die von einer Verteilung von Kondotemperaturen ausgehen [16], wurde auch die Idee der Griffithsphase mit Erfolg auf diese Legierungsreihe angewandt [17]. Ausgehend vom Wechselspiel zwischen Kondoeffekt, RKKY-Wechselwirkung und Unordnung erwartet man die Ausbildung magnetischer Cluster, die bei tiefen Temperaturen als Spins angesehen werden können und über klassisch verbotene Bereiche tunneln können. Dadurch ergibt sich für die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptibilität $C/T \propto \chi \propto T^{-1+\lambda}$, wobei $\lambda < 1$ erwartet wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten einige Verbindungen, die Elemente der Lanthaniden- bzw. Aktinidengruppe enthalten, im Hinblick auf ihre unkonventionellen Grundzustände untersucht werden. Das Spektrum umfasste dabei sowohl den Versuch, einen quantenkritischen Punkt beim Übergang von einer quadrupolar geordneten Phase zu einer ungeordneten Phase in PrPb_3 zu erreichen, als auch die Beobachtung möglicherweise unkonventioneller Supraleitung in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. Für den Kondoisolator CeNiSn wurde der Dotierungsbereich untersucht, für den ein quantenkritischer Punkt durch die Substitution von Ni durch Cu gegeben ist. Der Ferromagnet UGe_2 zeigt Supraleitung in der magnetisch geordneten Phase, die eventuell mit einem Quantenphasenübergang verknüpft ist, wobei der Einfluss der Paarbrechung infolge struktureller Unordnung nicht geklärt ist.

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Installation einer neuen ^3He - ^4He -Mischungs-Entmischungseinheit

Während des Zeitraums dieser Arbeit entwickelte der ursprünglich vorhandene ^3He - ^4He -Mischungs-Entmischungskryostat¹ ein Leck der Mischungseinheit zum inneren Vakuum. Da sich dieses Leck nicht lokalisieren ließ, Messungen der spezifischen Wärme jedoch unmöglich machte, musste der Mischungseinsatz durch einen neuen ersetzt werden. Die Spezifikationen für diesen neuen Einsatz ergaben sich dadurch, dass der Rest der vorhandenen Apparatur, d. h. Kryostatengestell, Dewargefäße, Pumpen, Ventilbrett und Magnetsystem für Felder bis $B = 7\text{ T}$ weiterverwendet werden sollte. Nur das Kelvinox 100-System der Firma OXFORD INSTRUMENTS erfüllte diese Spezifikationen. Der bestellte Mischungseinsatz wurde im Werk während meiner Anwesenheit getestet und erreichte eine Endtemperatur von $T_{min} = 9.5\text{ mK}$. Damit wurde die Spezifikation des Herstellers ($T_{min} = 15\text{ mK}$) übererfüllt.

2.2 Messung der spezifischen Wärme

Die Messung der spezifischen Wärme wurde nach dem quasiadiabatischen Heizpulsverfahren [18] in einem Mischungskryostaten durchgeführt. Beim Heizpulsverfahren wird der Probe mit der Temperatur T_0 durch einen ohmschen Widerstand mittels eines Strompulses der Dauer Δt die Wärmemenge

$$\Delta Q = I^2 R \Delta t \quad (2.1)$$

zugeführt, die eine Temperaturerhöhung der Probe bewirkt. Hierbei ist R der elektrische Widerstand des Heizers und I der fließende Strom. Nach dem Heizpuls relaxiert die Temperatur der Probe, die thermisch schwach an das Wärmebad angekoppelt

¹S.H.E. Corp., 4174 Sorrento Valley Blvd., San Diego, USA

ist, gegen die konstant gehaltene Temperatur des Wärmebades. Durch Logarithmieren der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Wärmebad als Funktion der Zeit kann man mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden die Temperaturerhöhung ΔT zum Zeitpunkt des Heizpulses mittels Extrapolation gewinnen. Für die Wärmekapazität der Probe zuzüglich der Addenda bei der Temperatur $T = T_0 + \Delta T/2$ erhält man damit näherungsweise

$$C = \frac{dQ}{dT} \approx \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (2.2)$$

Die Wärmekapazität der Probe ergibt sich daraus nach Abzug der bekannten Wärmekapazitäten der Addenda. Zur Messung der Probentemperatur dienten Kohlewiderstände², wie sie bis vor einiger Zeit handelsüblich waren. Diese zeichnen sich durch eine günstige Widerstandscharakteristik aus. Die für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Thermometer wurden bereits vor geraumer Zeit hergestellt. Darüberhinaus wurden jedoch neue Thermometer nach der in Ref. 19 beschriebenen Methode hergestellt. Die Kalibrierung der Thermometer erfolgte gegen ein Ge-Thermometer³. Zum Auslesen des Thermometerwiderstands diente eine Widerstandsmessbrücke⁴. Als Heizstromquelle fand zunächst ein Eigenbau Verwendung, der durch eine rechnergesteuerte Pulsstromquelle ersetzt wurde⁵.

Der experimentelle Aufbau wurde auf zwei verschiedene Arten realisiert. Zum einen fand als Probenträger ein Stück Silberfolie Verwendung, auf die mit GE-Varnish ein 20 μm durchmessender PtW-Draht als Heizer aufgeklebt wurde. Die Zuleitungen dieses Heizers bestanden aus NbTi-Draht mit einer CuNi-Matrix. Die Probe wurde mit Apiezonfett auf die Silberfolie aufgeklebt und mit einem Thermometer versehen. Der ganze Aufbau war nur schwach an das Wärmebad angekoppelt, da er an Nylonfäden aufgehängt wurde. Für diesen Aufbau wurden die Massen der Silberfolie, des GE-Varnish und des Apiezonfetts als Addenda berücksichtigt.

Der zweite Aufbau bestand aus einem 200 μm dicken Siliziumplättchen von $10 \times 10 \text{ mm}^2$, auf das nach dem Abätzen eine Chrom-Trägerschicht von 20 Å Dicke und dann eine Goldschicht von 150 Å Dicke als Heizer aufgebracht wurde. Für die Lötkontaktstellen wurde zusätzlich eine Goldschicht von 2500 Å aufgedampft. Der Heizer wurde dann mit zwei NbTi-Drähten mit Hilfe von niedrig schmelzendem Lötzinn kontaktiert. Dieser Aufbau ermöglicht durch seine stationäre Installation eine exakte Bestimmung der Wärmekapazität der Addenda und daher auch die Messung kleiner Wärmekapazitäten, wie es für die kleinen $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ -Probenstücke nötig war. Der Beitrag zur spezifischen Wärme, der von dem Apiezonfett, mit dem die Probe auf den Probenträger aufgeklebt wurde, herrührte, wurde ebenfalls berücksichtigt.

²100 Ω Widerstände der Firma Matsushita

³Lake Shore Cryotronics, Westerville, Ohio, USA

⁴BARRAS PROVENCE, Z.I. St. Joseph, 04100 Manosque - France

⁵HEPS 198 des Arbeitsbereichs Technische Elektronik der Technischen Universität Hamburg Harburg

2.3 Messung der spezifischen Wärme unter hydrostatischem Druck

Zur Messung der spezifischen Wärme unter hydrostatischem Druck fanden Druckzellen aus einer Cu:Be-Legierung Verwendung [20]. Dabei wurden zwei verschiedene Modelle verwendet. Für die Messungen an PrPb₃ fand eine von M. Sieck entwickelte Druckzelle [21] Verwendung, wie sie in Abb. 2.1 abgebildet ist. Diese Bauform ist jedoch auf Drücke unter 10 kbar begrenzt. Daher wurde für die Messungen an UGe₂, die Drücke bis 15 kbar erforderten, eine von C. Pfeiderer weiterentwickelte Druckzelle benutzt. Diese ist in Abb. 2.2 dargestellt. Der entscheidende Unterschied zur alten Bauform lag in der Verwendung von beidseitigen Cu:Be-Schraubverschlüssen, die eine Autofrettage der Druckzelle ermöglichten. Dazu wurde die Druckzelle zunächst mit einer 2.5 mm durchmessenden Bohrung versehen und dann nach Einbringen eines Teflonstücks unter einer hydraulischen Presse mit ~ 28 kbar belastet. Danach wurde die Druckzelle auf 2.8 mm aufgebohrt und der Vorgang wiederholt, wobei die Druckzelle diesmal mit ~ 23 kbar belastet wurde. Die fertiggestellte Druckzelle, für die die Bohrung auf 3.0 mm erweitert worden war, war dann bis etwa 14 kbar belastbar. Ein wichtiger Schritt bei der Herstellung dieser Druckzellen stellte das sachgemäße Härten des Cu:Be dar. Für die Messungen an UGe₂ wurden Druckstempel aus Cu:Be sowie aus WC verwendet, wobei sich der Cu:Be-Druckstempel jedoch als zu weich erwies.

Die Druckzellen wurden unter einer hydraulischen Presse bei Raumtemperatur belastet und mit der Arretierschraube fixiert. Der an der Presse anliegende Druck ermöglichte eine erste grobe Druckbestimmung. Das Druckmedium war ein 1 : 4-Methanol-Ethanol-Gemisch. Um die beim Abkühlen mögliche Druckänderung berücksichtigen zu können, wurde die Druckbestimmung bei den Messungen an PrPb₃ mittels der Übergangstemperatur zur Supraleitung eines sich in der Druckzelle befindlichen Zinnstückchens vorgenommen. Die Druckabhängigkeit von T_c ist bekannt [23].

2.4 Messung des magnetokalorischen Effekts

Neben der Abhängigkeit der Entropie S von der Temperatur, die bei der Messung der spezifischen Wärme bestimmt wird, interessiert häufig auch die Magnetfeldabhängigkeit der Entropie. Diese kann gemäß der thermodynamischen Relation

$$\frac{\partial T}{\partial B} = -\frac{T}{C} \frac{\partial S}{\partial B} \quad (2.3)$$

aus der Änderung der Temperatur T bei einer Änderung des angelegten magnetischen Feldes B , dem sogenannten magnetokalorischen Effekt, bestimmt werden. In diesen Ausdruck geht auch die spezifische Wärme C ein.

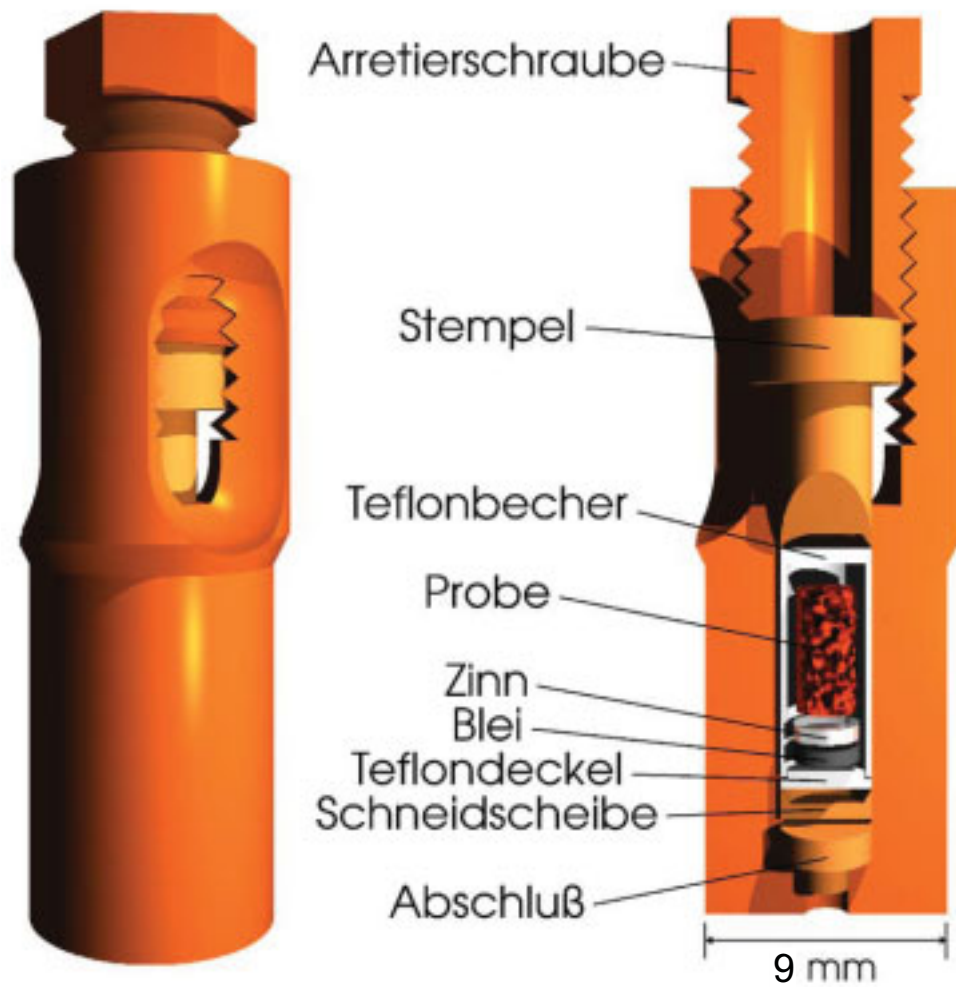


Abb. 2.1: Schemazeichnung der für die Messungen an PrPb_3 verwendeten Druckzelle, nach Ref. 22.

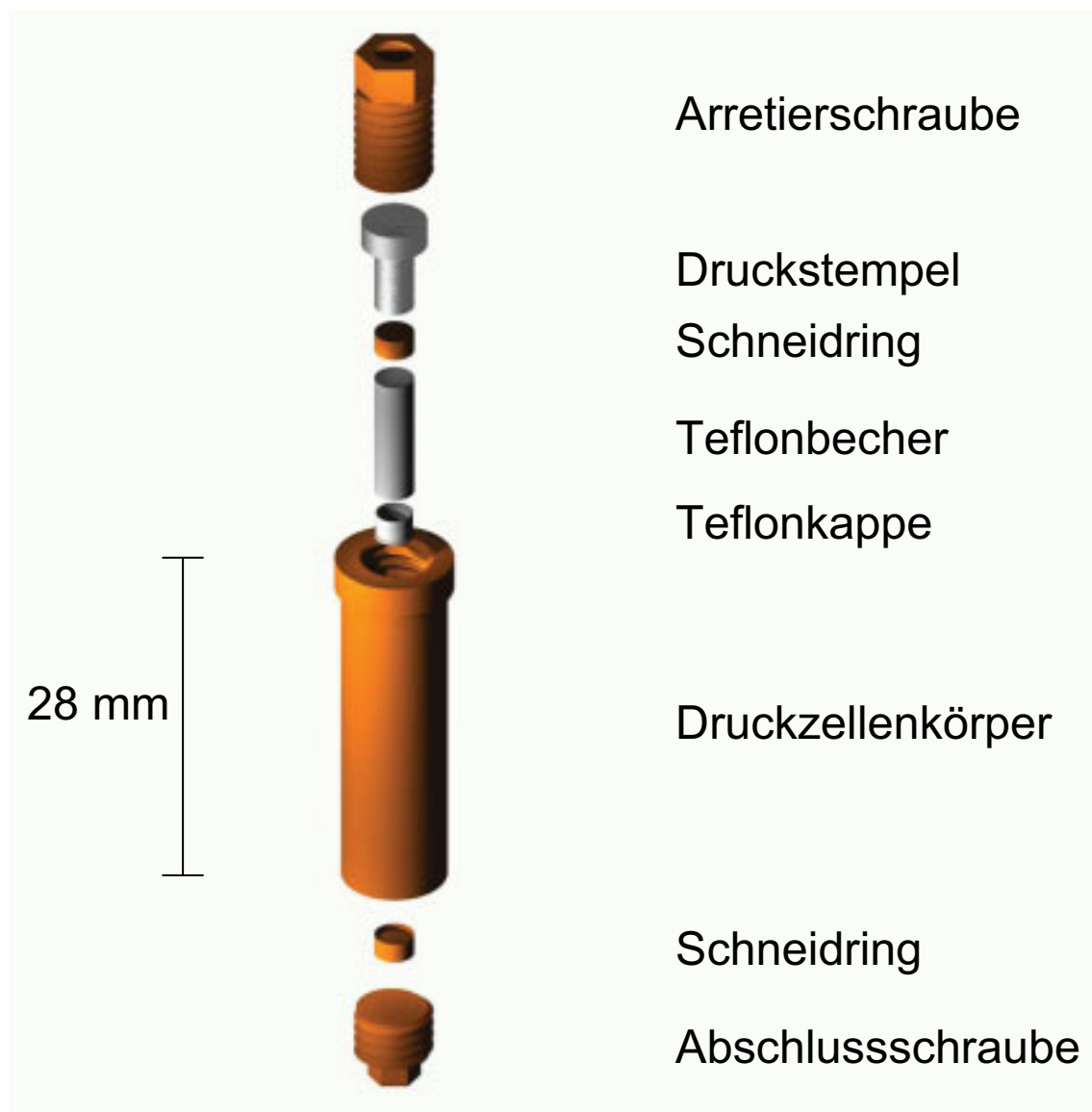


Abb. 2.2: Schemazeichnung der für die Messungen an UGe_2 verwendeten Druckzelle.

Die Messung des magnetokalorischen Effekts wurde mit dem gleichen Messaufbau, der auch zur Messung der spezifischen Wärme Verwendung fand, durchgeführt. Dabei wurde für eine gegebene Temperatur der Probe ein bestimmter Magnetfeldbereich durchfahren. Diese Temperatur wurde der Probe mittels eines konstanten Stroms durch den Heizer aufgeprägt.

Nachdem die Probe sich bei der gewünschten Temperatur im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine positive Feldänderung ΔB^+ durchgeführt, die eine Temperaturänderung der Probe ΔT^+ bewirkte. Um auch die Beiträge von Wirbelströmen zur Temperaturänderung berücksichtigen zu können, wurde anschließend eine negative Feldänderung ΔB^- durchgeführt, die wiederum zu einer Temperaturänderung ΔT^- führte. Unter der Annahme, dass der Wirbelstrombeitrag zur Temperaturänderung bei beiden Feldänderungen der gleiche war, der magnetokalorische Beitrag jedoch das Vorzeichen wechselte, ließ sich der magnetokalorische Effekt zu

$$\frac{\Delta T}{\Delta B} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T^+ + \Delta T^-}{\Delta B^+} \quad (2.4)$$

bestimmen. Bei der Messung des magnetokalorischen Effekts an PrPb_3 war es teilweise nötig, eine dritte Feldänderung durchzuführen, da während der ersten Feldänderung bei einem festen Magnetfeld stark irreversible Prozesse auftraten, die vermutlich durch die Umlagerung von Domänen in der Probe verursacht wurden.

2.5 Messung der Magnetisierung im Temperaturbereich von 2.3 K bis 300 K

Zur Messung der Magnetisierung im Temperaturbereich von 2.3 K bis 300 K in magnetischen Feldern bis 12 T fand der „vibrating sample magnetometer“-Einsatz eines kommerziellen ^4He -Durchflussskryostaten⁶ Verwendung. Die Messung wurde dabei bei Frequenzen von 55 Hz durchgeführt. Die Eichung des Vibrationsmagnetometers erfolgte mit Ni-Proben. Die absolute Empfindlichkeit lag im Bereich von 10^{-6} emu/T.

⁶VSM der Firma OXFORD INSTRUMENTS

Kapitel 3

Spezifische Wärme von PrPb_3 unter hydrostatischem Druck

3.1 Einführung

Im Gegensatz zu Ce-Verbindungen, in denen der Kristallfeld-Grundzustand der f -Elektronen immer von einem magnetischen Moment begleitet wird, bieten andere Lanthanide und Aktinide, insbesondere Pr und U, die Möglichkeit, einen unmagnetischen Grundzustand zu beobachten. Ein nichtkramersches Dublett als Grundzustand wird bereits seit einigen Jahren als Ursache eines quadrupolaren Kondoeffekts diskutiert, insbesondere im Hinblick auf $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$ [24]. Eine eindeutige Identifikation eines solchen Verhaltens gelang allerdings bisher nicht. Pr-Verbindungen mit einem unmagnetischen Dublett als Grundzustand sind PrAg_2In und PrPb_3 . Während PrAg_2In als erstes Pr-Schwerfermionensystem gilt [25], zeigt PrPb_3 antiferroquadrupolare Ordnung [26].

Unter den wenigen bekannten antiferroquadrupolar ordnenden Substanzen nimmt PrPb_3 neben $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ [27] eine Sonderstellung ein. Im Gegensatz zu CeB_6 , $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ und TmGa_3 , bei denen die antiferroquadrupolare Phase bei tiefen Temperaturen in eine magnetisch geordnete Phase übergeht, bietet die Untersuchung von PrPb_3 und $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ die einzigartige Möglichkeit, antiferroquadrupolare Ordnung ohne magnetische Beimischung zu studieren.

Aus dem Verhalten von PrAg_2In und PrPb_3 lässt sich eine Analogie zu den Experimenten an Quantenphasenübergängen in Ce-Systemen ziehen. Während in Ce-Systemen ein quantenkritischer Punkt beim Übergang von einem magnetisch geordneten Zustand zu einer paramagnetischen Phase auftritt, könnte dies in den unmagnetischen Pr-Verbindungen beim Übergang von einer quadrupolar geordneten Phase in die ungeordnete Phase der Fall sein. Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten hydrostatischen Druckexperimente an PrPb_3 war, die Druckabhängigkeit der antiferroquadrupolaren Ordnungstemperatur zu untersuchen und gegebenenfalls einen quantenkritischen Punkt zu erreichen.

Die Hybridisierung der f -Elektronen mit den Leitungsbandelektronen ist in Pr-

Verbindungen infolge der größeren Kernnähe der f -Elektronen im allgemeinen geringer als in Ce-Verbindungen. Die geringere Hybridisierung wird auch in de Haas-van Alphen-Experimenten an PrPb_3 bestätigt [28], in denen die gleiche Bandstruktur wie in der entsprechenden Substanz ohne f -Elektronen, LaPb_3 , beobachtet wird, allerdings mit erhöhten effektiven Zyklotronmassen infolge der Wechselwirkung zwischen f - und Leitungselektronen.

Wegen des großen Einflusses, den Kristallfeldeffekte auf die Tieftemperatureigenschaften von PrPb_3 und $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ haben, soll zunächst an dieser Stelle die Physik der Kristallfeldaufspaltungen kurz rekapituliert werden [29]. Wird ein Atom in ein Kristallgitter eingebaut, so führt die Wechselwirkung zwischen dem Atom und seiner Umgebung zu einer Reduzierung der Symmetrie auf die Punktsymmetrie des Gitterplatzes und die durch die Kugelsymmetrie des freien Atoms verursachte Entartung der Drehimpulseigenzustände wird teilweise aufgehoben. Gruppentheoretische Argumente erlauben eine Vorhersage über die Aufspaltung eines Multipletts in einer Umgebung bekannter Symmetrie. Die aufgespaltenen Zustände werden entsprechend ihrer irreduziblen Darstellung mit Γ_i bezeichnet. Der Einfluss des Kristallfelds ist in den Übergangsmetallen viel stärker als in den Seltenen Erden mit ihren $4f$ -Elektronen, da die d -Schale der Übergangsmetalle weit außen liegt und direkt mit den Elektronen der umgebenden Ionen wechselwirken kann. Während der Kristallfeldeinfluss in den Übergangsmetallen die Spin-Bahn-Wechselwirkung überwiegt, kann er in den Seltenen Erden als Störung der Spin-Bahn-Wechselwirkung betrachtet werden. Daher wird für die Seltenen Erden die Kristallfeldaufspaltung für die $2J + 1$ entarteten Zustände, die sich aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung zusammen mit den Hundischen Regeln ergeben, bestimmt. Da die Hybridisierung mit den Leitungselektronen klein ist, kann von einer geringen Dispersion der Kristallfeldzustände ausgegangen werden. Für die $4f$ -Elektronen rührt der Kristallfeldeffekt hauptsächlich vom elektrostatischen Effekt der umgebenden Ladungsverteilungen her.

Speziell für f -Zustände in kubischer Symmetrie ergibt sich unter Verwendung der Stevensschen Operatoräquivalente [30] für den Hamiltonoperator $\mathcal{H}_{KF} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4)$ [31]. Hier sind die Koeffizienten B_4 und B_6 charakteristisch für die Kristallfeldaufspaltung und die Operatoren O_4^0 , O_4^4 , O_6^0 und O_6^4 Polynome vierten bzw. sechsten Grades in den Drehimpulskomponenten J_x , J_y und J_z . Dies kann in eine Form $\mathcal{H}_{KF} = W[x(O_4/F(4) + (1 - |x|)(O_6/F(6))]$ mit zwei Parametern W und x gebracht werden, wobei W die Stärke des Kristallfelds beschreibt und der Parameter x die Form der Aufspaltung beschreibt.

Für den in Pr^{3+} infolge der Hundischen Regeln vorgefundenen Grundzustand $^3\text{H}_4$ ergibt sich folgendes Bild: Der Zustand $^3\text{H}_4$ spaltet in kubischer Umgebung in ein unmagnetisches Γ_3 -Dublett, ein Γ_4 -Triplet, ein Γ_5 -Triplet und ein Γ_1 -Singulett auf. Welcher dieser Zustände den Grundzustand bildet, hängt dann von der kristallographischen Umgebung des Pr-Atoms ab, die sich im oben genannten Parameter x widerspiegelt. In PrPb_3 ist der Grundzustand, wie oben bereits erwähnt, das unmagnetische Γ_3 -Dublett. Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität [32] und aus

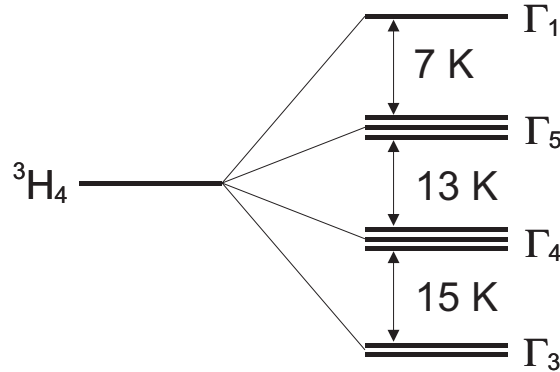


Abb. 3.1: Kristallfeldaufspaltung des 3H_4 -Grundzustands des Pr^{3+} in PrPb_3 nach [32].

Neutronenstreuexperimenten [33,34] ergeben sich keine eindeutigen Werte für x und W . In Ref. 32 wurde die in Abb. 3.1 dargestellte Abfolge der Niveaus entsprechend der aus Ref. 33 vorgeschlagen. Messungen der spezifischen Wärme bis 70 K liefern eine qualitative Bestätigung dieser Abfolge [28].

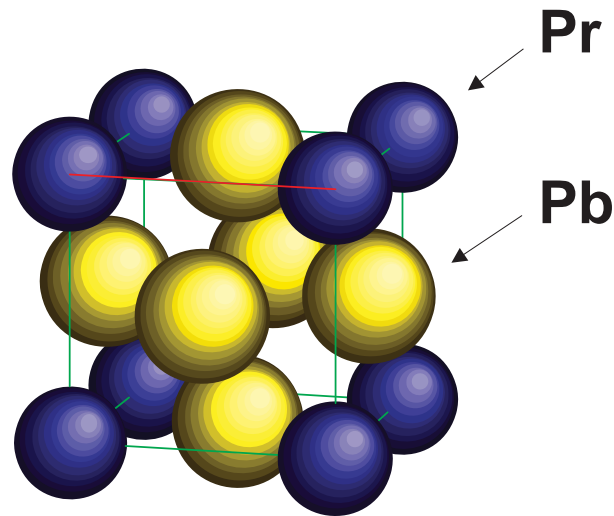
Der Γ_3 -Grundzustand für Pr^{3+} trägt zwar kein magnetisches Moment, wohl aber ein elektrisches Quadrupolmoment, welches im allgemeinen durch einen Quadrupoltensor mit fünf unabhängigen Komponenten beschrieben wird. Diese können in kubischer Symmetrie entsprechend ihrer irreduziblen Darstellung in ein Γ_3 -Dublett und ein Γ_5 -Triplet unterteilt werden. Das Γ_3 -Dublett der Kristallfeldaufspaltung trägt nur Γ_3 -Quadrupolmomente.

Der Tieftemperaturphasenübergang in PrPb_3 wurde in frühen Arbeiten als struktureller Jahn–Teller–Übergang interpretiert [34], zumal magnetische Ordnung durch die Abwesenheit magnetischer Reflexe in Neutronenstreuexperimenten ausgeschlossen werden konnte [34]. Die beobachteten Gitterverzerrungen unterhalb des Phasenübergangs sind allerdings sehr gering [34]. Durch Messung der Magnetostriktion konnte gezeigt werden, dass sich für die Quadrupolmomente eine negative Kopplung ergibt, woraus sich eine an Antiferromagnetismus erinnernde antiferroquadrupolare Ordnung für tiefe Temperaturen ergibt [35].

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PrPb_3 -Einkristalle wurden in der Arbeitsgruppe von P. C. Canfield¹ hergestellt. PrPb_3 kristallisiert in der kubischen AuCu_3 Struktur (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$), die in Abb. 3.2 dargestellt ist. Es handelt sich um eine kubisch flächenzentrierte Struktur, in der die Pr-Atome die einfach

¹Ames Laboratory and Department of Physical Sciences and Department of Physics, University of Iowa, Ames, IO, USA

Abb. 3.2: Die kubische Kristallstruktur von PrPb_3 .

kubischen Gitterplätze einnehmen und die Pb-Atome die flächenzentrierten Plätze besetzen. Es wurden drei verschiedene Kristalle untersucht. Die Untersuchungsmethode ist zusammen mit den Probenmassen der untersuchten Kristalle in Tab. 3.1 zusammengefasst.

In Abb. 3.3 ist die spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T von 50 mK bis 4K unter Umgebungsdruck $p = 0$ für $B = 0$ aufgetragen [36]. Der Phasenübergang zur antiferroquadrupolaren Phase ist durch die Anomalie in der spezifischen Wärme bei $T_{AFQ} = 0.4$ K gegeben. Im Vergleich zu einer früheren Messung [37] der spezifischen Wärme ist die Übergangstemperatur um 50 mK erhöht und schulterartige Strukturen ober- und unterhalb der Phasenübergangstemperatur werden nicht beobachtet. In Ref. 37 wirkt der Übergang darüber hinaus wie ein Phasenübergang erster Ordnung, während die Anomalie in Abb. 3.3 den typischen

Masse (mg)	Messung	p (kbar)
45.25	$C(T)$	0
41.12	$\Delta T/\Delta B$	0
42.67	$C(T)$	2.9
41.12	$C(T)$	4.3
41.12	$C(T)$	6.5

Tabelle 3.1: Übersicht über die untersuchten PrPb_3 -Einkristalle und die verwendete Messmethode.

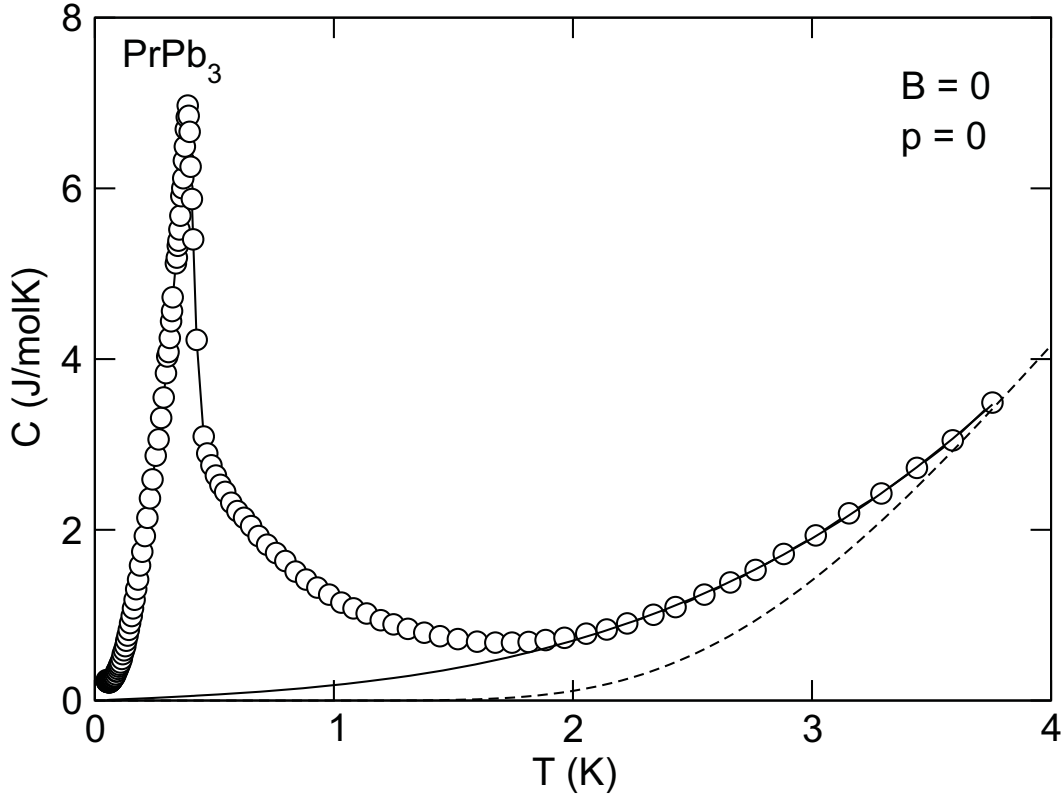


Abb. 3.3: Spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T für $B = 0$ bei Umgebungsdruck $p = 0$. Die durchgezogene Linie ist eine Beschreibung der Messdaten in der Form $C = \gamma T + \beta T^3$, die gestrichelte Linie stellt den Beitrag einer Schottkyanomalie infolge der Γ_3 - und Γ_4 -Kristallfeldniveaus mit einem Energieunterschied $\Delta = 20$ K dar.

Verlauf eines Phasenübergangs zweiter Ordnung zeigt. Jüngere Messungen der spezifischen Wärme [28] zeigen einen Verlauf, der sehr ähnlich dem in Abb. 3.3 gezeigten ist, der Betrag der spezifischen Wärme liegt jedoch $\approx 30\%$ niedriger. Oberhalb 2 K zeigt sich ein Anstieg der spezifischen Wärme, der sich in der Form $C = \gamma T + \beta T^3$ mit $\gamma = 123$ mJ/molK² und $\beta = 57$ mJ/molK⁴ beschreiben lässt. Die Debyetemperatur Θ_D lässt sich aus

$$\Theta_D = \sqrt[3]{\frac{12}{5}\pi^4 N_A k_B \frac{n}{\beta}} \quad (3.1)$$

(mit der Avogadrokonstanten N_A , der Boltzmannkonstanten k_B sowie der Zahl der Atome pro Formeleinheit $n = 4$) zu $\Theta_D = 51$ K bestimmen. Dieser unrealistisch kleine Wert für die Debyetemperatur ist vermutlich darin begründet, dass man im Temperaturbereich $T > 2$ K nicht den Phononenbeitrag, sondern die Kristallfeldaufspaltung zwischen dem Γ_3 -Dublett und dem Γ_4 -Triplet beobachtet. Diese wird durch eine Schottkyanomalie beschrieben. Der Verlauf einer solchen Schottkyanoma-

lie mit einem Energieunterschied von $\Delta = 20$ K,

$$C = 6R \frac{\Delta^2 e^{-\Delta/T}}{T^2 (2 + 3e^{-\Delta/T})^2} \quad (3.2)$$

mit der Gaskonstanten R , ist in Abb. 3.3 durch die gestrichelte Kurve dargestellt und erlaubt zumindest eine qualitative Beschreibung der spezifischen Wärme oberhalb 2 K. Ein gleichartiger Anstieg zeigte sich auch in einer früheren Messung nach Abzug der spezifischen Wärme von LaPb_3 [28], was diese Interpretation untermauert. In einem äußeren Magnetfeld bleibt dieser Anstieg erhalten (nicht gezeigt), was aus der geringen Zeemanaufspaltung des Γ_4 -Triplets verständlich wird, die sich auch in dem weiter unten erläuterten Molekularfeldmodell ergibt.

Für $T < 2$ K steigt die spezifische Wärme mit abnehmender Temperatur bis T_{AFQ} gemäß $C \propto T^{1.2}$ an. Die Beschreibung dieses Anstiegs im Rahmen des phänomenologischen Resonanzniveau-Modells („resonance level model“) [38], das von einer lorentzförmigen Zustandsdichte der Breite Δ ausgeht, ist nicht möglich. Auch ein Ausdruck der Form $C = a_0 T \ln(T/T_0)$, wie er für den quadrupolaren Zweikanal-Kondoeffekt erwartet wird [12], ist zur Beschreibung der spezifischen Wärme im Temperaturbereich $T_{AFQ} < T < 2$ K nur unzureichend geeignet. Auch andere Messgrößen zeigen oberhalb T_{AFQ} Abweichungen vom erwarteten Verhalten. So zeigt der elektrische Widerstand für $B = 1.6$ T eine schulterartige Struktur bei 0.8 K, die für $B = 5.5$ T unterdrückt ist [39]. Die elastischen Konstanten und die thermische Ausdehnung zeigen Hinweise auf eine graduelle lokale Strukturänderung oberhalb des Phasenübergangs [34]. Dies deutet auf die Bedeutung von Nahordnungseffekten in diesem Temperaturbereich hin.

Die mit dem Phasenübergang verbundene Entropieänderung wurde für $B = 0$ aus $S = \int C/T dT$ bestimmt und ist als Nebenbild in Abb. 3.4 eingefügt. Erst bei $T = 1.15$ K ergibt sich ein Wert von $R \ln 2$, wie er für den Dublett-Grundzustand erwartet wird. Bei der Übergangstemperatur selbst ist die Entropie lediglich $0.6R \ln 2$. Dieser Entropieunterschied wird durch den oben erwähnten Verlauf der spezifischen Wärme im Temperaturbereich $T_{AFQ} < T < 1.5$ K beschrieben. Ein solcher Verlauf wird auch für $B \neq 0$ beobachtet, die spezifische Wärme zeigt oberhalb T_{AFQ} nur eine geringe Magnetfeldabhängigkeit.

B (T)	0	1.5	3	4.5	6
T_{AFQ} (K)	0.39	0.44	0.54	0.62	0.66
T_1 (K)			0.35	0.49	

Tabelle 3.2: Antiferroquadrupolare Ordnungstemperatur T_{AFQ} und Temperatur des Phasenübergangs erster Ordnung T_1 als Funktion des Magnetfeldes B bei Umgebungsdruck.

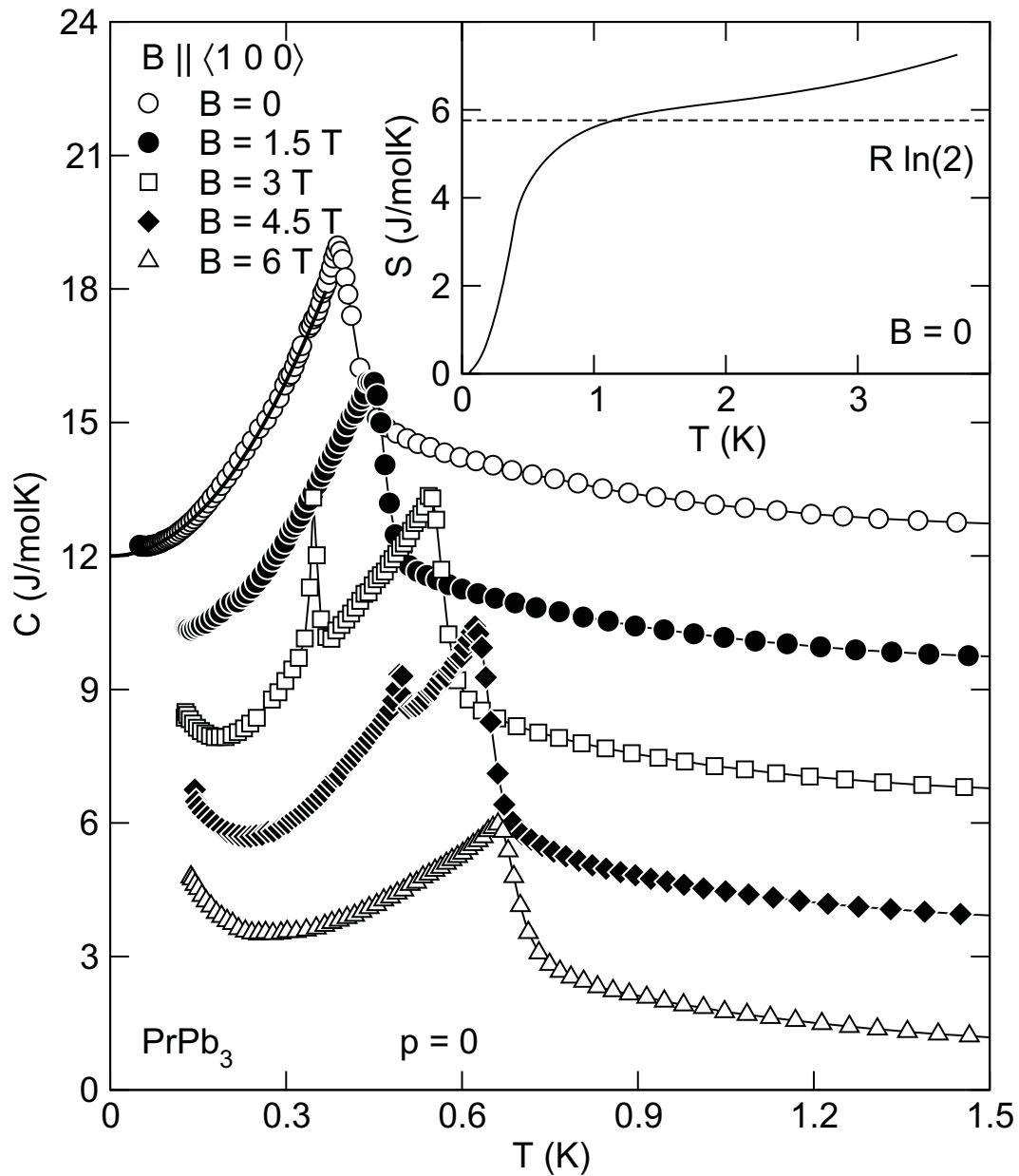


Abb. 3.4: Spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T in verschiedenen Magnetfeldern $B \parallel \langle 100 \rangle$ bei Umgebungsdruck. Die Messkurven sind, ausgehend von $B = 6$ T, mit abnehmendem Feld um jeweils 3 J/molK gegeneinander verschoben. Die eingefügte Abbildung zeigt die Entropie S als Funktion der Temperatur T für $B = 0$.

In Abb. 3.4 ist die spezifische Wärme C von PrPb_3 als Funktion der Temperatur T für verschiedene Magnetfelder $B \parallel \langle 100 \rangle$ dargestellt, die Kurven sind jeweils, ausgehend von $B = 6$ T, um 3 J/molK mit abnehmendem Magnetfeld gegeneinander verschoben. Durch Anlegen eines magnetischen Feldes $B \parallel \langle 100 \rangle$ erhöht sich die Übergangstemperatur, bis sie für $B = 6$ T einen Wert von 0.66 K erreicht. In Tab. 3.2 ist die Übergangstemperatur T_{AFQ} , gewonnen aus dem Maximum in der spezifischen Wärme, als Funktion des magnetischen Feldes aufgeführt.

Eine Ausgleichsrechnung der Form $C = aT^\alpha + \gamma T$ für $T < T_{AFQ}$ und $B = 0$ liefert $a = 46.28$ J/molK $^{1+\alpha}$, $\alpha = 2.05$ und $\gamma = 3.9$ mJ/molK 2 . Die entsprechende Kurve ist in Abb. 3.4 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Ein solches Verhalten lässt sich als die Anregung des antiferroquadrupolaren Analogons zu Spinwellen interpretieren, wobei auch noch ein geringer Beitrag der Leitungselektronen vorhanden ist. Eine theoretische Arbeit zu den elementaren Anregungen quadrupolar geordneter Systeme sagt eine lineare Dispersion der elementaren Anregungen voraus [40]. Daher würde man in der spezifischen Wärme ein Verhalten ähnlich wie für Phononen bzw. Spinwellen in Antiferromagneten erwarten, d. h. eine T^3 -Abhängigkeit. Allerdings werden in Ref. 40 Kristallfeldeffekte nicht berücksichtigt und von einer ferroquadrupolaren Ordnung ausgegangen. In dem hier vorgefundenen Fall eines Γ_3 -Dubletts als Grundzustand ist aber eher von einem isingartigen System auszugehen. Daher sollte eine Energielücke im Anregungsspektrum auftreten [41].

Aus der bekannten Beziehung für die spezifische Wärme eines bosonischen Systems [4],

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1}, \quad (3.3)$$

erhält man für eine Dispersionsrelation der Form $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \propto k^\alpha$ für die spezifische Wärme $c_v \propto T^{3/\alpha}$. Damit würde sich für den hier vorgefundenen Fall $c \propto T^2$ für die Dispersionsrelation $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \propto k^{3/2}$ ergeben.

In Abb. 3.5 ist die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur für $B = 0$, $B = 3$ T sowie $B = 6$ T in einer doppeltlogarithmischen Auftragung dargestellt. Wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert, folgt die spezifische Wärme für $B = 0$ in etwa einem Verhalten der Form $C \propto T^{2.05}$, wie es durch die durchgezogene Linie gegeben ist. Man erkennt ein Ansteigen der spezifischen Wärme zu tiefsten Temperaturen, dieser Temperaturbereich wurde aus dem für die obige Ausgleichsrechnung zugrundegelegten Temperaturbereich ausgenommen. Ohne äußeres Magnetfeld ist in einem magnetisch ungeordneten System eine Zeemanaufspaltung der Kernmomente nicht zu erwarten. Jedoch ist eine Quadrupolaufspaltung der ^{141}Pr -Kerne durch die aus dem Phasenübergang resultierende Gitterverzerrung möglich [42].

Eine solche Aufspaltung verursacht eine Schottkyanomalie in der spezifischen Wärme, deren Abfallen zu hohen Temperaturen hin durch einen Ausdruck der Form $C = b_N T^{-2}$ beschrieben werden kann. Der Koeffizient b_N kann in einen Beitrag durch Quadrupolaufspaltung $b_{N,Q}$ und einen Beitrag durch Zeemanaufspaltung $b_{N,Z}$ aufgeteilt werden, $b_N = b_{N,Q} + b_{N,Z}$. Für $b_{N,Q}$ erhält man an einem Gitterplatz

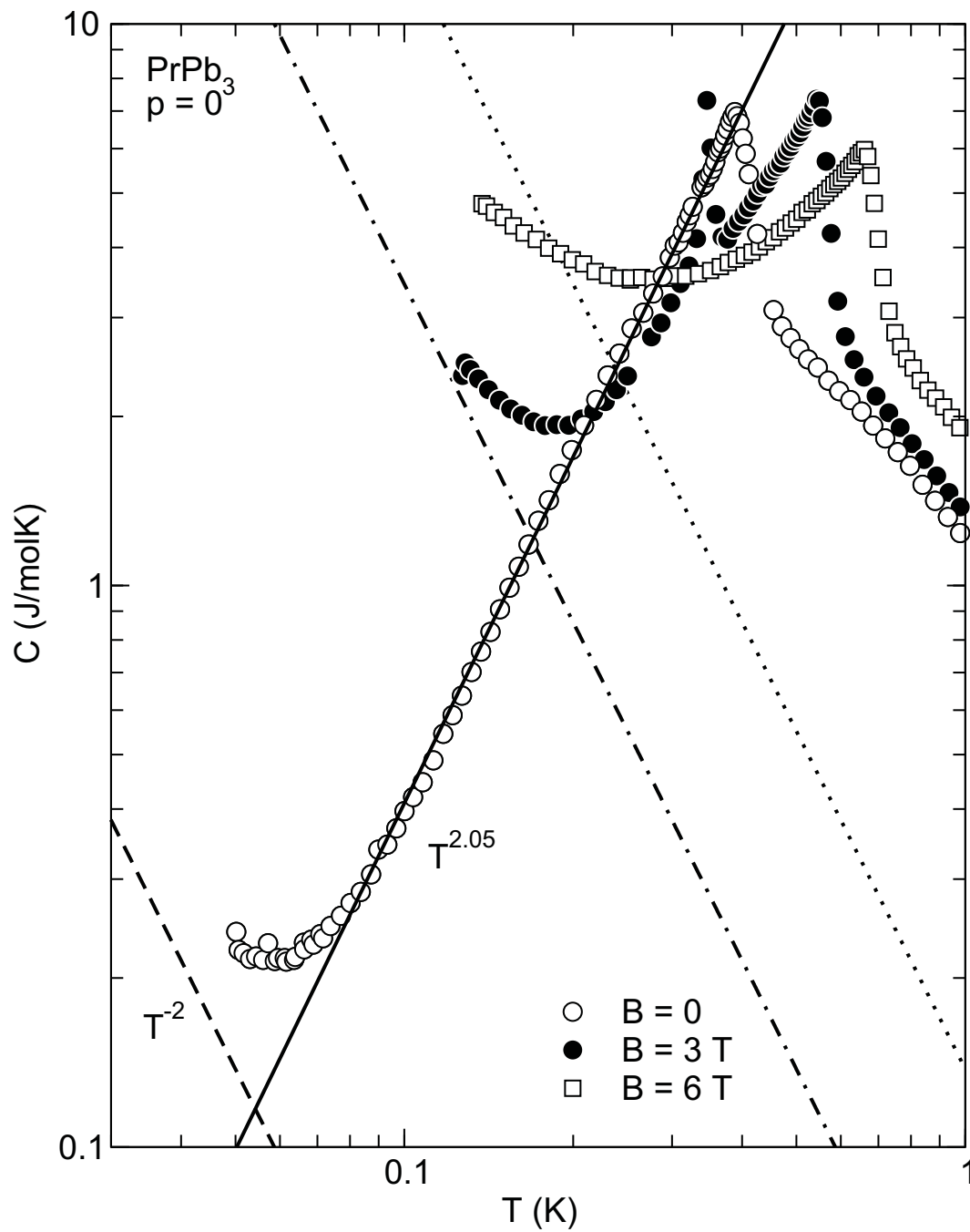


Abb. 3.5: Spezifische Wärme C von PrPb₃ als Funktion der Temperatur T für verschiedene Magnetfelder B in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie beschreibt ein Verhalten der Form $C \propto T^{2.05}$, die gestrichelte Linie stellt den erwarteten Hyperfeinbeitrag für $B = 6$ T ohne Berücksichtigung der Hyperfeinerhöhung dar, unter Berücksichtigung dieser Erhöhung ergibt sich für $B = 3$ T und 6 T der durch die strichgepunktete bzw. gepunktete Kurve beschriebene Verlauf.

axialer Symmetrie

$$\frac{b_{N,Q}}{R} = \sum_{FE} a_i \frac{1}{80} \frac{((2I+2)(2I+3))}{2I(2I-1)} \left(\frac{e^2 q Q}{k_B} \right)^2 \quad (3.4)$$

mit dem Isotopenanteil a_i , dem Kerndrehimpuls I , dem elektrischen Feldgradienten am Kernort q und dem Kernquadrupolmoment Q [43]. Die Summe ist dabei über die Isotope der Atome einer Formeleinheit (FE) zu nehmen. Für geringere als axiale Symmetrie ergibt sich ein komplizierterer Ausdruck. Ein elektrischer Feldgradient am Kernort setzt eine nichtkubische Lagesymmetrie voraus. Für den Beitrag infolge der Zeemanaufspaltung $b_{N,Z}$ ergibt sich

$$\frac{b_{N,Z}}{R} = \sum_{FE} a_i \frac{1}{3} \frac{I(I+1)}{I^2} \left(\frac{g_I \mu_N B_{i,eff}}{k_B} \right)^2 \quad (3.5)$$

mit dem g -Faktor des Kerns g_I , dem Kernmagneton μ_N und dem effektiven lokalen Magnetfeld $B_{i,eff}$ am Kernort des Atoms i . Auch hier ist die Summe über alle Isotope der Atome einer Formeleinheit zu nehmen. Für den Fall, dass sich beide Aufspaltungen in der gleichen Größenordnung bewegen, ergibt sich ein komplizierteres Termschema.

Der Anstieg der spezifischen Wärme zu tiefen Temperaturen bei angelegtem Magnetfeld kann auf nukleare Hyperfeinbeiträge der ^{141}Pr - und ^{207}Pb -Kerne zurückgeführt werden. In Abb. 3.5 ist der nach Gl. 3.5 mit $B_{eff} = B$ erwartete nukleare Beitrag für $B = 6$ T als gestrichelte Linie eingezeichnet. Man sieht, dass der beobachtete Anstieg für $B = 6$ T demgegenüber stark erhöht ist. Dies ist eventuell auf die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Kernspins und $4f$ -Elektronen zurückzuführen. Diese Hyperfeinwechselwirkung verursacht eine Erhöhung der Energieaufspaltung Δ der nuklearen Kernmomente in einem äußeren Magnetfeld,

$$\Delta = g_I \mu_B B (1 + K_{hf}) \quad (3.6)$$

mit dem g -Faktor des Pr-Kerns g_I und dem angelegten Magnetfeld B . Der Faktor K_{hf} , der die Erhöhung der Aufspaltung infolge der Hyperfeinwechselwirkung beschreibt, kann mit den Suszeptibilitätsdaten aus Ref. 37 zu $K_{hf} = 19$ abgeschätzt werden. Durch diese Hyperfeinerhöhung ergeben sich für $B = 3$ T und 6 T die in Abb. 3.5 strichgepunktet und gepunktet eingezeichneten Geraden als Abschätzung des nuklearen Zeemanbeitrags zur spezifischen Wärme. Jedoch sagt das noch zu besprechende Molekularfeldmodell der antiferroquadrupolaren Ordnung in PrPb_3 einen zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärme im Magnetfeld mit einem Maximum bei $T \approx 0.2$ K für $B = 6$ T voraus, das nicht beobachtet wird.

Außer dem bereits bekannten Phasenübergang zweiter Ordnung beobachtet man in der spezifischen Wärme im Magnetfeld einen zweiten Übergang bei $T_1 = 0.35$ K für $B = 3$ T und bei $T_1 = 0.49$ K für 4.5 T. In Abb. 3.6 (a) ist die spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T im Bereich dieses Phasenübergangs für

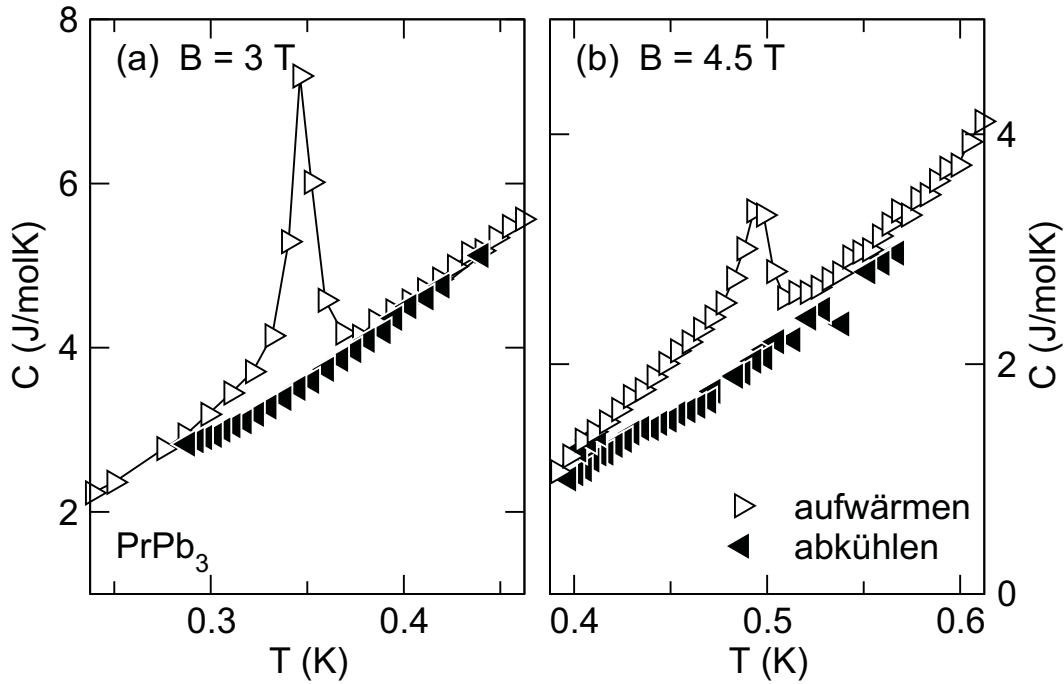


Abb. 3.6: Spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T im Bereich des Phasenübergangs erster Ordnung für $B = 3$ T (a) und $B = 4.5$ T (b).

$B = 3$ T dargestellt, in Abb. 3.6 (b) für $B = 4.5$ T. Die Dreiecke zeigen jeweils in die Richtung, in die die Badtemperatur aufeinanderfolgender Messpunkte verändert wurde. Für die Messung beim Abkühlen wurde für jeden Punkt die Probe bis zur gewünschten Temperatur abgekühlt und ein Messpunkt nach der Heizpulsmethode genommen. Deutlich ist zu erkennen, dass der Phasenübergang nur beim Aufwärmen der Probe beobachtet wird. Beim Abkühlen der Probe ist für $B = 3$ T lediglich ein schwaches Ansteigen unterhalb 300 mK zu beobachten. Um den Phasenübergang beim Aufwärmen zu beobachten, ist es nötig, die Probe zu tieferen Temperaturen von $T \approx 100$ mK abkühlen zu lassen, als sie bei der Messung während des Abkühlens erreicht wurden. Dies ist in der eingefügten Abbildung zu Abb. 3.15 zu sehen, in der die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur unter hydrostatischem Druck im Bereich dieses Phasenübergangs dargestellt ist. Die ausgeprägte Hysterese zusammen mit der Form der Anomalie legen einen Phasenübergang erster Ordnung nahe. Für $B = 0$, $B = 1.5$ T und $B = 6$ T wird dieser Phasenübergang nicht beobachtet.

Der magnetokalorische Effekt, $\Delta T/\Delta B$ als Funktion des magnetischen Feldes für konstante Temperatur, ist in Abb. 3.7 dargestellt. Für $T \approx 500$ mK zeigt $\Delta T/\Delta B$ einen Wendepunkt bei 1.7 T, in der Nähe des kritischen Feldes $B = 3$ T des antiferroquadrupolaren Phasenübergangs, und Irreversibilitäten (nicht gezeigt) oberhalb 2 T. Für $T \approx 230$ mK beobachtet man einen Wendepunkt für $B = 5.5$ T, der einen bereits früher beobachteten [26] metamagnetischen Phasenübergang anzeigt.

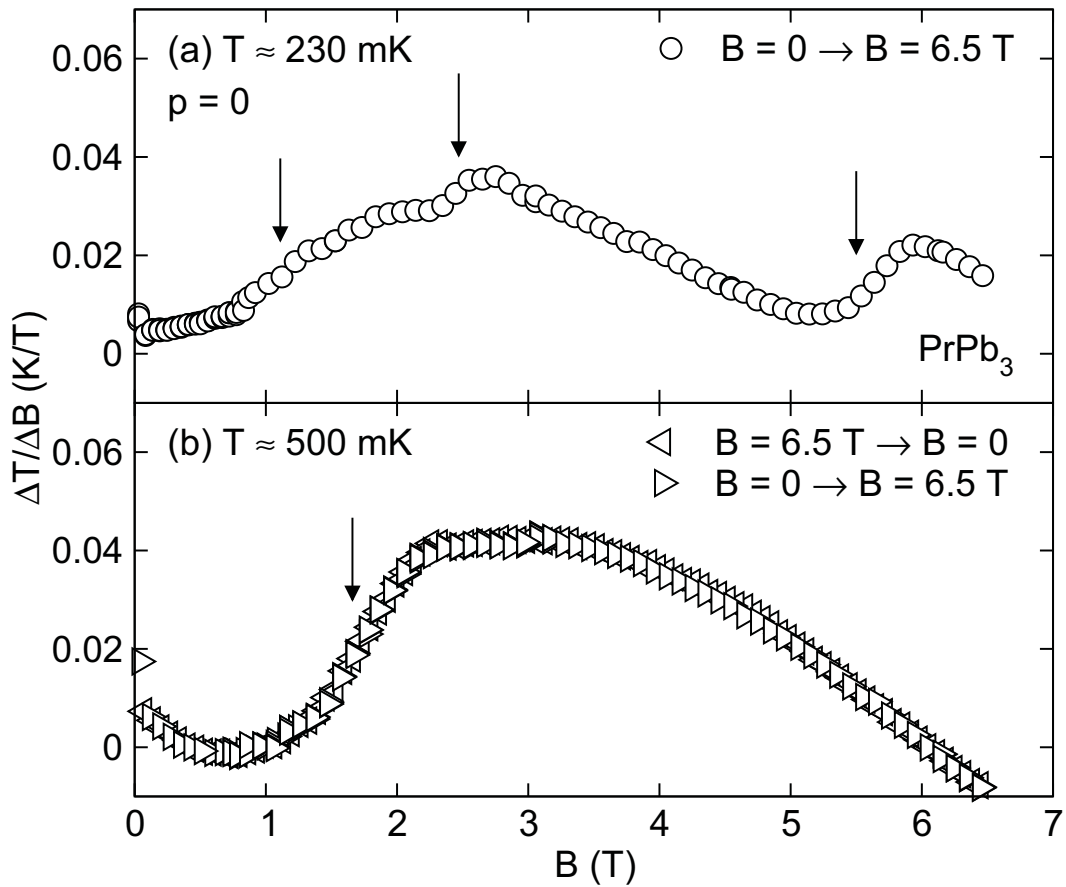


Abb. 3.7: Magnetokalorischer Effekt $\Delta T/\Delta B$ als Funktion des Magnetfelds $B \parallel \langle 100 \rangle$ für $T \approx 230$ mK (a) sowie $T \approx 500$ mK (b). Die Pfeile kennzeichnen die im Text beschriebenen Wendepunkte.

Darüberhinaus werden weitere Wendepunkte für $T \approx 2.5$ T und 1.1 T beobachtet, deren Auftreten möglicherweise mit dem Phasenübergang erster Ordnung in der spezifischen Wärme verknüpft ist.

Zusammenfassend für die bisher diskutierten Ergebnisse ist in Abb. 3.8 das (B, T) -Phasendiagramm von PrPb_3 , wie es sich aus der spezifischen Wärme und dem magnetokalorischen Effekt sowie aus früheren Arbeiten von Sakakibara *et al.* [26] ergibt, dargestellt. Die Ref. 26 entnommenen Übergangstemperaturen wurden im Bereich hoher Temperaturen aus der spezifischen Wärme bestimmt und im Bereich großer Magnetfelder aus der Magnetisierung. Die in dieser Arbeit bestimmten Werte für die Übergangstemperaturen fügen sich recht gut in das Phasendiagramm ein. Mit zunehmendem Feld wird die antiferroquadrupolare Ordnungstemperatur zunächst erhöht, bis in einem Magnetfeld von ≈ 7 T die antiferroquadrupolare Phase stark unterdrückt wird. Weiterhin werden einige metamagnetische Phasenübergänge beobachtet, deren Signatur in der magnetischen Suszeptibilität jedoch mit zunehmen-

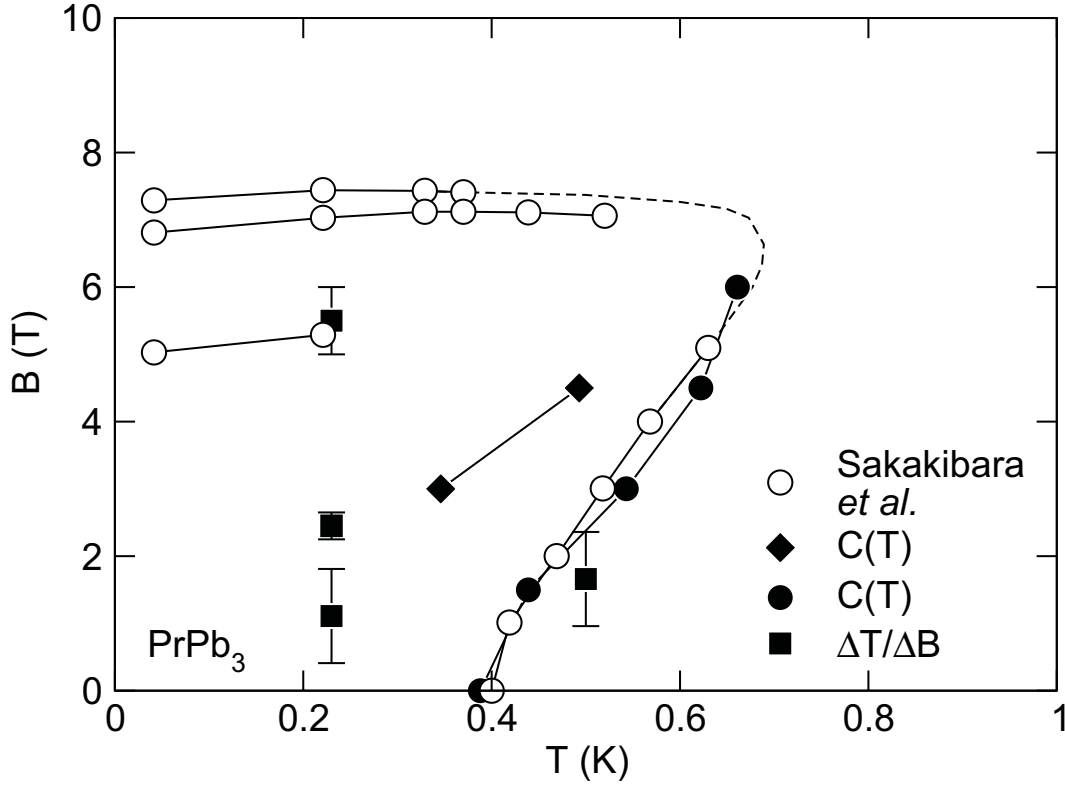


Abb. 3.8: Magnetisches Phasendiagramm von PrPb₃. Die ausgefüllten Rauten kennzeichnen Phasenübergänge erster Ordnung, die ausgefüllten Kreise Phasenübergänge zweiter Ordnung, die Linien dienen der optischen Führung. Die Daten von Sakakibara *et al.* sind Ref. 26 entnommen.

der Temperatur immer stärker zurückgeht [32]. Der feldinduzierte Phasenübergang erster Ordnung in der spezifischen Wärme scheint eine lineare $B(T)$ -Abhängigkeit aufzuweisen, wird allerdings für $B = 0$, $B = 1.5$ T und $B = 6$ T nicht beobachtet. In der magnetischen Suszeptibilität [32] wird für $T = 220$ mK ein Maximum für $B \approx 2.25$ T beobachtet, in Übereinstimmung mit dem aus dem Wendepunkt im magnetokalorischen Effekt für $T \approx 230$ mK gewonnenen Feld $B = 1.7$ T.

Eine Beschreibung der ungewöhnlichen Magnetfeldabhängigkeit der quadrupolaren Übergangstemperatur gelang in Ref. 32 unter Verwendung der Methode der Operatoräquivalente in Molekularfeldnäherung für zwei Untergitter A und B . Der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung der lokalisierten f -Elektronen stellt sich wie folgt dar:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{A(B)} = & \mathcal{H}_{KF} - g_J \mu_B \mathbf{J} \mathbf{H} - (K_1 \langle \mathbf{J} \rangle_{B(A)} + K_2 \langle \mathbf{J} \rangle_{A(B)}) \mathbf{J} - \\ & - K_{\Gamma_3} [\langle O_2^0 \rangle_{B(A)} O_2^0 + \langle O_2^2 \rangle_{B(A)} O_2^2] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt den Einfluss des Kristallfeldes, als nächstes folgt ein Zeemanterm mit dem g -Faktor des 3H_4 -Zustands $g_J = 0.8$,

dem Bohrschen Magneton μ_B , dem von außen angelegten Magnetfeld H und dem Gesamtdrehimpulsoperator \mathbf{J} . Zusätzlich wird die Wechselwirkung zwischen den lokalen f -Momenten im dritten Term durch eine nächste Nachbar-Spinaustausch-Wechselwirkung mit der Kopplungskonstanten K_1 und einer übernächsten Nachbar-Spinaustausch-Wechselwirkung mit der Kopplungskonstanten K_2 beschrieben, wobei $\langle \mathbf{J} \rangle_{B(A)}$ den Erwartungswert des Gesamtdrehimpulses für das Untergitter B bzw. A darstellt. Der letzte Term auf der rechten Seite beschreibt die Kopplung der Γ_3 -Quadrupolmomente untereinander mit einer Kopplungskonstanten K_{Γ_3} . Hier sind O_2^0 und O_2^2 die Operatoren der Quadrupolmomente sowie $\langle O_2^0 \rangle_{B(A)}$ und $\langle O_2^2 \rangle_{B(A)}$ ihre Erwartungswerte für die Untergitter B und A . Die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen kann sie durch die Kopplung der lokalen Momente an Gitterverzerrungen verursacht werden [44], die zu einem Jahn-Teller-Übergang führen kann. Eine weitere Ursache der Quadrupol-Quadrupol-Kopplung kann im Austausch virtueller Phononen liegen [44]. In Metallen sollte der neben der Kopplung an Gitterverzerrungen wichtigste Beitrag eine Kopplung über die Leitungselektronen sein [45]. Dies ist analog zur RKKY-Wechselwirkung zwischen lokalisierten magnetischen Momenten zu sehen.

Auf eine Berücksichtigung der Γ_5 -Quadrupolmomente wird verzichtet, da der Grundzustand infolge der Kristallfeldaufspaltung nur Γ_3 -Quadrupolmomente trägt und die feldinduzierte Beimischung nur gering sein sollte [32]. Auch die Wechselwirkungen zwischen Multipolmomenten höherer Ordnung werden vernachlässigt, obwohl sie nach Ref. 34 Einfluss auf die elastischen Konstanten haben.

Um PrPb_3 für $B \parallel [001]$ beschreiben zu können, wählten die Autoren in Ref. 32 die in Tab. 3.3 aufgeführten Parameter. Der Wert der Quadrupolkopplungskonstante befindet sich in Übereinstimmung mit dem aus der Magnetostriktion bestimmten Wert [35]. Neben der antiferroquadrupolaren Wechselwirkung zwischen den Quadrupolen fällt die antiferromagnetische Wechselwirkung sowohl zwischen nächsten als auch übernächsten Nachbarn auf. Die Bedeutung dieser Terme wurde bereits in Ref. 34 durch Neutronenstreuung nachgewiesen. In Ref. 34 wurde auch die zugrundeliegende Verzerrung als vom ϵ_3 -Typ identifiziert, wobei die reine Verzerrungskopplung bereits mehr als 80% der Kopplungskonstante ausmachen soll. Dies würde auf einen Jahn-Teller-Übergang hindeuten. Die Verzerrung sollte bei $T = 0$ etwa $\epsilon_3 = 1.6 \cdot 10^{-3}$ oder $\delta c/a = 1.3 \cdot 10^{-3}$ betragen.

Durch numerische Berechnung erhält man die Erwartungswerte der Drehimpuls- und Quadrupolmomentoperatoren der beiden Untergitter für gegebene Temperatur und Magnetfeld wie in Abb. 3.9 für $T = 200$ mK für O_2^0 und J_z mit $B \parallel [001]$

K_1 (K)	K_2 (K)	K_{Γ_3} (K)
-0.73	-0.37	-0.0224

Tabelle 3.3: Kopplungskonstanten der Multipolwechselwirkung nach Ref. 32.

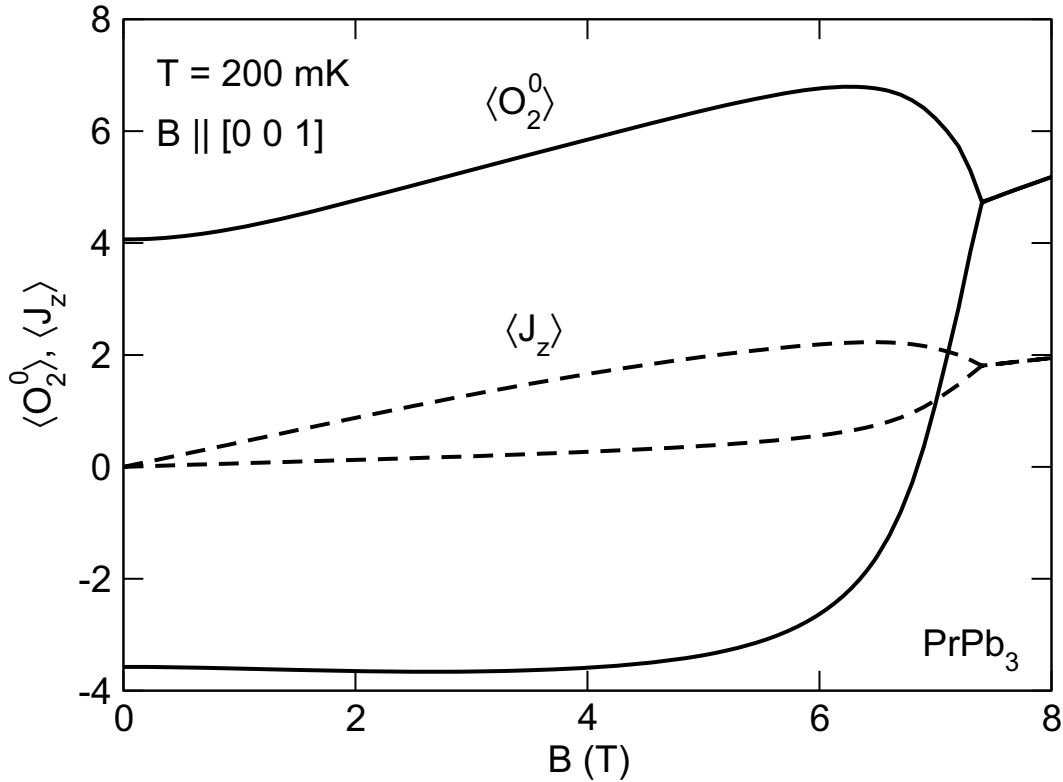


Abb. 3.9: Erwartungswerte des quadrupolaren Ordnungsparameters O_2^0 und der Drehimpulskomponente J_z als Funktion des äußeren Magnetfelds $B \parallel [0 0 1]$.

dargestellt. Ausgehend von $O_2^0(T = 0) = 0$ ergibt sich in diesem Fall $O_2^0 \neq 0$, $J_x = 0$ und $J_y = 0$. Innerhalb der antiferroquadrupolaren Phase sind die unterschiedlichen Erwartungswerte des Quadrupoloperators O_2^0 für die beiden Untergitter deutlich zu erkennen. Für $B = 7.4$ T laufen die Quadrupolmomenterwartungswerte stetig zusammen, was einem Phasenübergang zweiter Ordnung entspricht. In Abb. 3.10 (a) ist zu sehen, dass dieser Phasenübergang für $T = 0.1$ K zu einem Phasenübergang erster Ordnung wird, d. h. der Erwartungswert des Quadrupoloperators $\langle O_2^0 \rangle$ ändert sich am kritischen Feld unstetig.

Die beobachtete Erhöhung der Übergangstemperatur T_{AFQ} im Magnetfeld hat ihre Ursache in der antiferromagnetischen Kopplung der in Abb. 3.9 zu sehenden feldinduzierten magnetischen Momente J_z . Da diese feldinduzierten Momente für die beiden Untergitter verschieden sind, ergibt sich eine Stabilisierung der Ordnung im Feld.

In Abb. 3.10 (b) ist die Magnetfeldabhängigkeit der Quadrupol-Erwartungswerte O_2^0 und O_2^2 bei 200 mK für den Fall $O_2^0(T = 0) \neq 0$ dargestellt. Dies entspricht im Nullfeld einer Ausrichtung der Quadrupolmomente entlang einer anderen kristallographischen Hauptachse. Es wird ein zusätzlicher Phasenübergang für $B = 0.5$ T beobachtet. Dieser Phasenübergang, der bei tiefen Temperaturen ein Phasenüber-

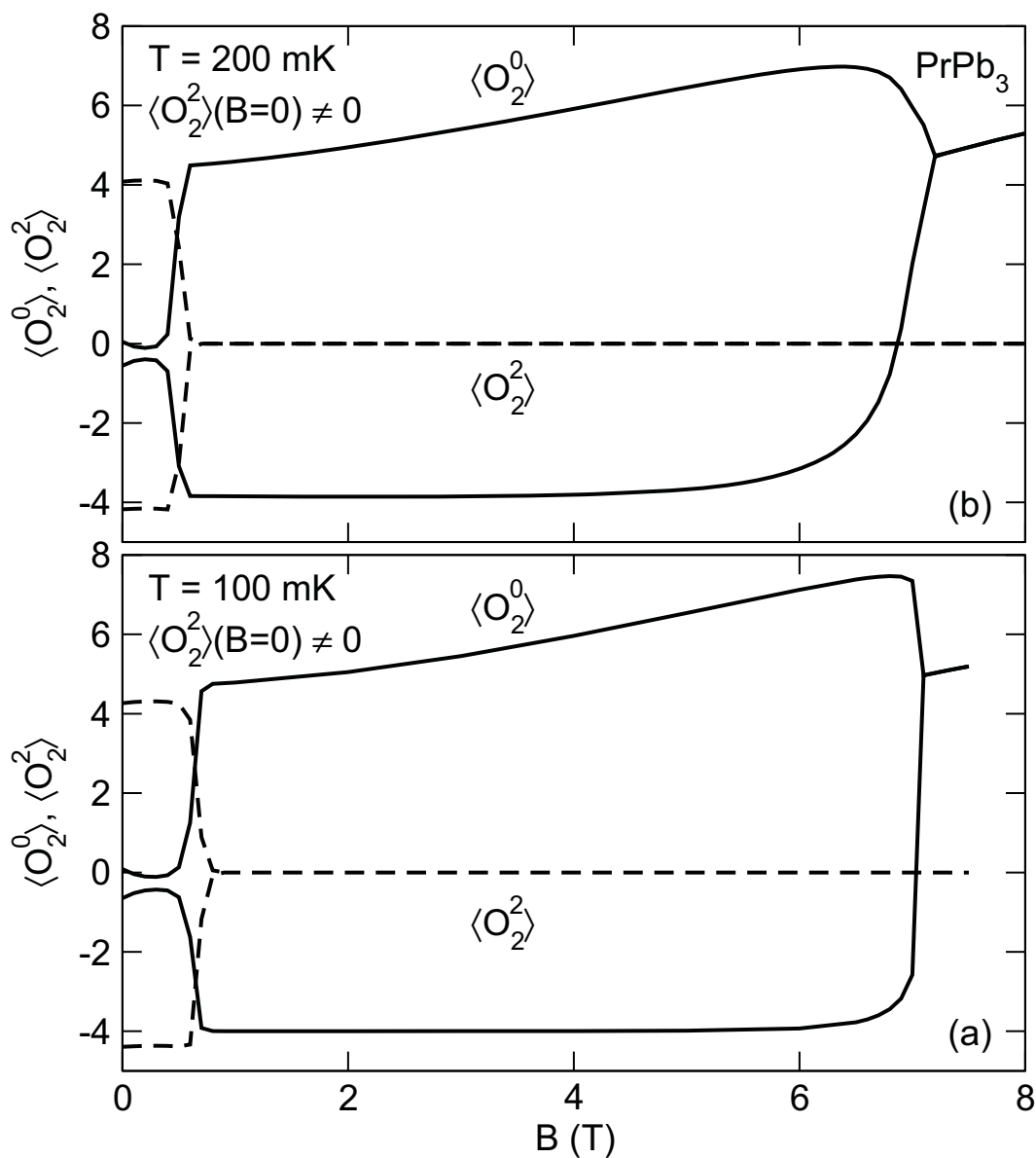


Abb. 3.10: Erwartungswerte der quadrupolaren Ordnungsparameter O_2^0 und O_2^2 als Funktion des äußeren Magnetfelds $B \parallel [0\ 0\ 1]$ für $T = 100\text{ mK}$ (a) und 200 mK (b) ausgehend von $\langle O_2^2 \rangle(B=0) \neq 0$.

gang erster Ordnung ist (vgl. Abb. 3.10 (a)), zeigt keine Temperaturabhängigkeit der Übergangstemperatur. Er sollte sich in einem realen System als Domänenefekt bemerkbar machen, d. h. antiferroquadrupolar geordnete Domänen mit $O_2^2 \neq 0$ kappen bei $B \approx 0.5\text{ T}$ um, sodass $\langle O_2^2 \rangle = 0$ wird.

Die Magnetfeldabhängigkeit der Quadrupol-Erwartungswerte O_2^0 und O_2^2 mit dem Magnetfeld entlang $[0\ 0.17\ 0.98]$, entsprechend einer Verkippung des Magne-

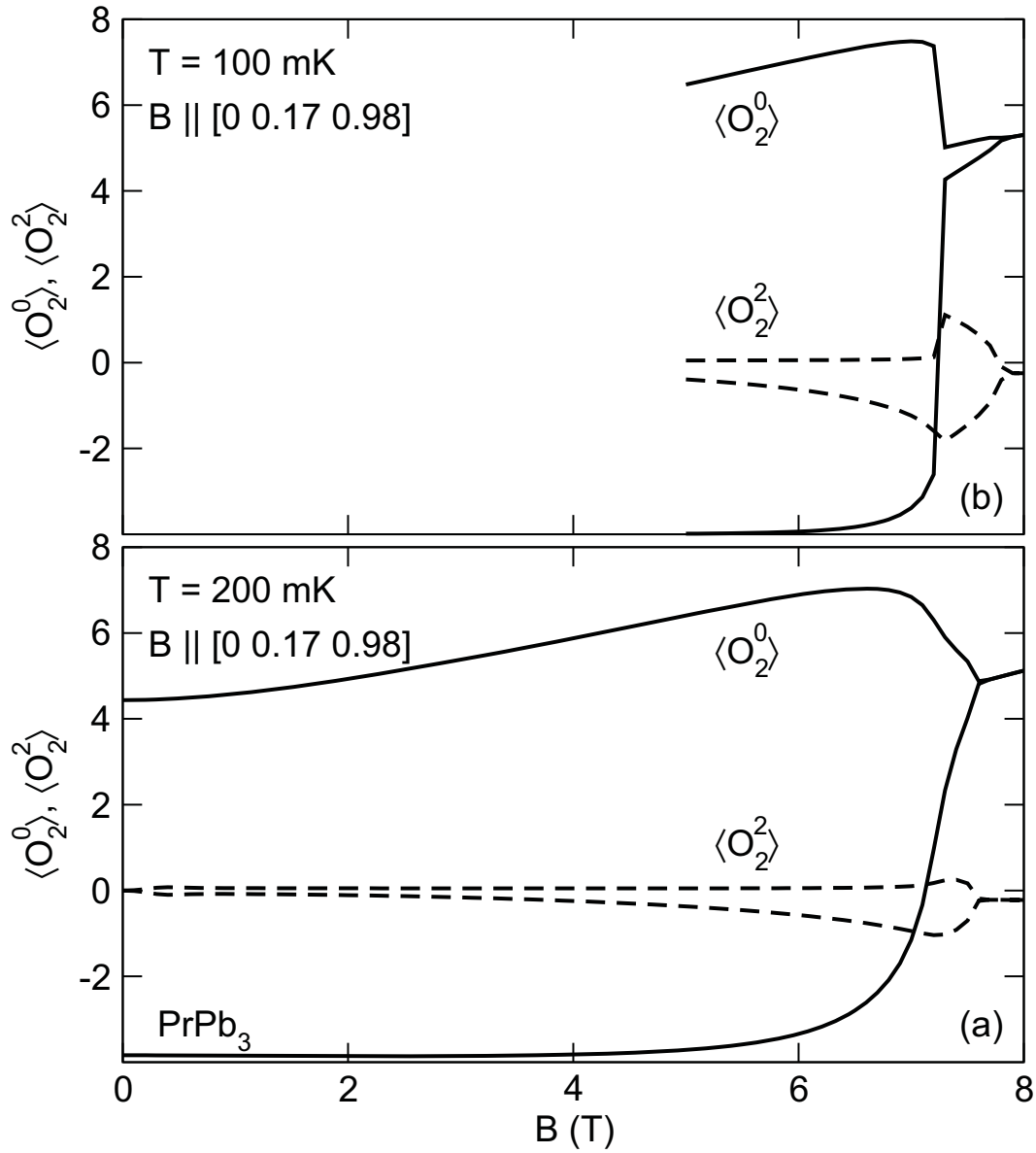


Abb. 3.11: Quadrupolare Ordnungsparameter O_2^0 und O_2^2 als Funktion des äußeren Magnetfelds $\angle(B, [0\ 0\ 1]) = 10^\circ$.

teldes um $\angle(B, [0\ 0\ 1]) = 10^\circ$, ist in Abb. 3.11 (a) für $T = 200$ mK gezeigt. Die in Ref. 32 als für die Beschreibung der Fälle $B \parallel \langle 110 \rangle$ und $B \parallel \langle 111 \rangle$ wichtig erkannte Kopplung der Oktupolmomente wurde nicht berücksichtigt. Man beobachtet im Bereich $B \approx 7.2$ T eine zusätzliche Struktur in der Magnetfeldabhängigkeit der Ordnungsparameter. Wie in Abb. 3.11 (b) zu sehen ist, gewinnt diese Struktur für $T = 0.1$ K deutlich an Schärfe. Der metamagnetische Phasenübergang bei $B \approx 7$ T könnte also auf ein Verkippen der Hauptachsen des Kristalls gegenüber dem ange-

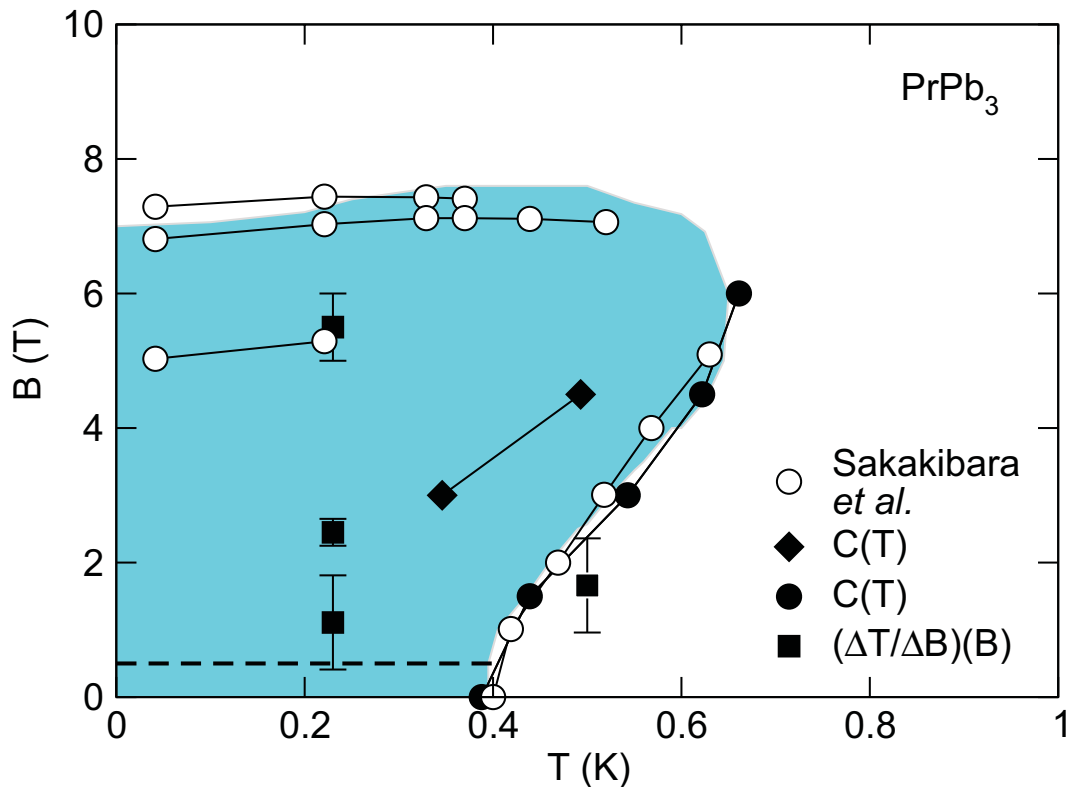


Abb. 3.12: Vergleich des theoretischen magnetischen Phasendiagramms und der experimentellen Phasengrenzen von PrPb_3 . Die experimentellen Werte wurden bereits in Abb. 3.8 dargestellt, die Linien dienen der optischen Führung. Die theoretisch vorhergesagte quadrupolar geordnete Phase ist grau hinterlegt, die gestrichelte Kurve zeigt den vorhergesagten Phasenübergang erster Ordnung an. Die Daten von Sakakibara *et al.* sind Ref. 26 entnommen.

legten Magnetfeld zurückzuführen sein.

Das aus Gl. 3.7 gewonnene Phasendiagramm für $B \parallel \langle 100 \rangle$ zeigt Abb. 3.12 zusammen mit den bereits in Abb. 3.8 dargestellten gemessenen Übergangstemperaturen. Die Übereinstimmung der berechneten Phasengrenzlinie mit den gemessenen Übergangstemperaturen als Funktion des Magnetfeldes ist gut. Insbesondere wird die feldinduzierte Erhöhung der Übergangstemperatur und die Unterdrückung der geordneten Phase für $B \approx 7$ T durch das Modell wiedergegeben. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf des oben erwähnten Phasenübergangs infolge von Domäneneffekten wieder. Die Phasenübergänge erster Ordnung in der spezifischen Wärme haben möglicherweise einen Zusammenhang mit den beschriebenen Domäneneffekten.

Die Untersuchung von Quantenphasenübergängen ist seit einigen Jahren zunehmend in den Brennpunkt des Interesses gerückt. Dabei konzentrierten sich die Untersuchungen bisher hauptsächlich auf ferro- und antiferromagnetische Übergänge.

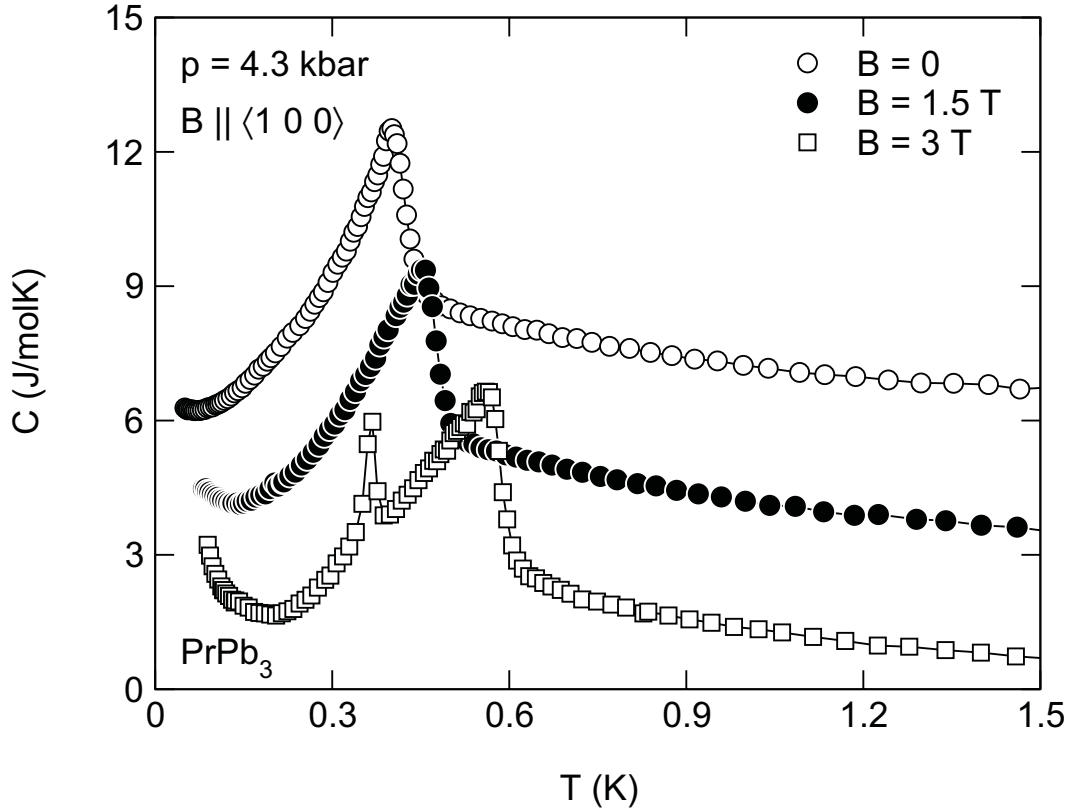


Abb. 3.13: Spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T in verschiedenen Magnetfeldern $B \parallel \langle 100 \rangle$ unter hydrostatischem Druck $p = 4.2$ kbar. Die Messkurven sind, ausgehend von $B = 3$ T, mit abnehmendem Feld um jeweils 3 J/molK gegeneinander verschoben.

In dieser Arbeit wurde nun versucht, den quadrupolaren Übergang in PrPb_3 , ähnlich wie der magnetische Übergang in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ [46] durch Anlegen von hydrostatischem Druck zu verschieben. Die spezifische Wärme für $p = 4.3$ kbar und 6.5 kbar ist in Abb. 3.13 bzw. Abb. 3.14 als Funktion der Temperatur dargestellt. Es wurde nur eine sehr geringe Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur beobachtet. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Abschätzung mithilfe der Ehrenfestschen Beziehung [47],

$$(dp/dT) = \frac{\Delta c_p}{TV\Delta\alpha_p} \quad (3.8)$$

mit der Höhe der Sprünge in der spezifischen Wärme Δc_p und in der thermischen Ausdehnung $\Delta\alpha_p$ und dem molaren Volumen V sowie der Temperatur T . Daraus ergibt sich eine Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur von $dT_{AFQ}/dp \approx 3$ mK/kbar. Der Sprung in der thermischen Ausdehnung an T_{AFQ} wurde Ref. 34 entnommen. Insbesondere zeigt sich, dass sich die Übergangstemperatur unter hydrostatischem Druck eher zu höheren als zu tieferen Temperaturen verschieben sollte.

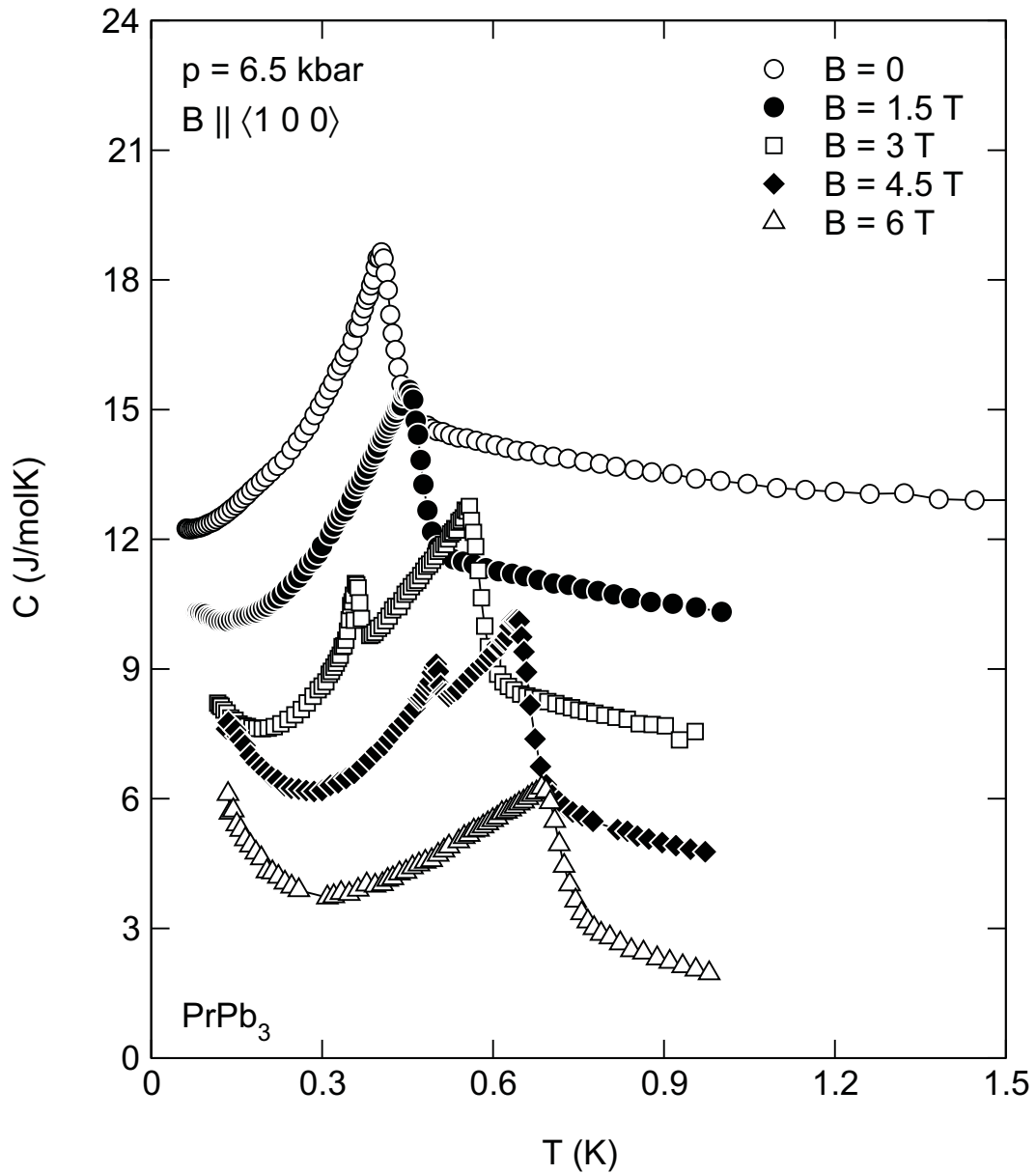


Abb. 3.14: Spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T in verschiedenen Magnetfeldern $B \parallel \langle 1 0 0 \rangle$ unter hydrostatischem Druck $p = 6.5 \text{ kbar}$. Die Messkurven sind, ausgehend von $B = 6 \text{ T}$, mit abnehmendem Feld um jeweils 3 J/molK gegeneinander verschoben.

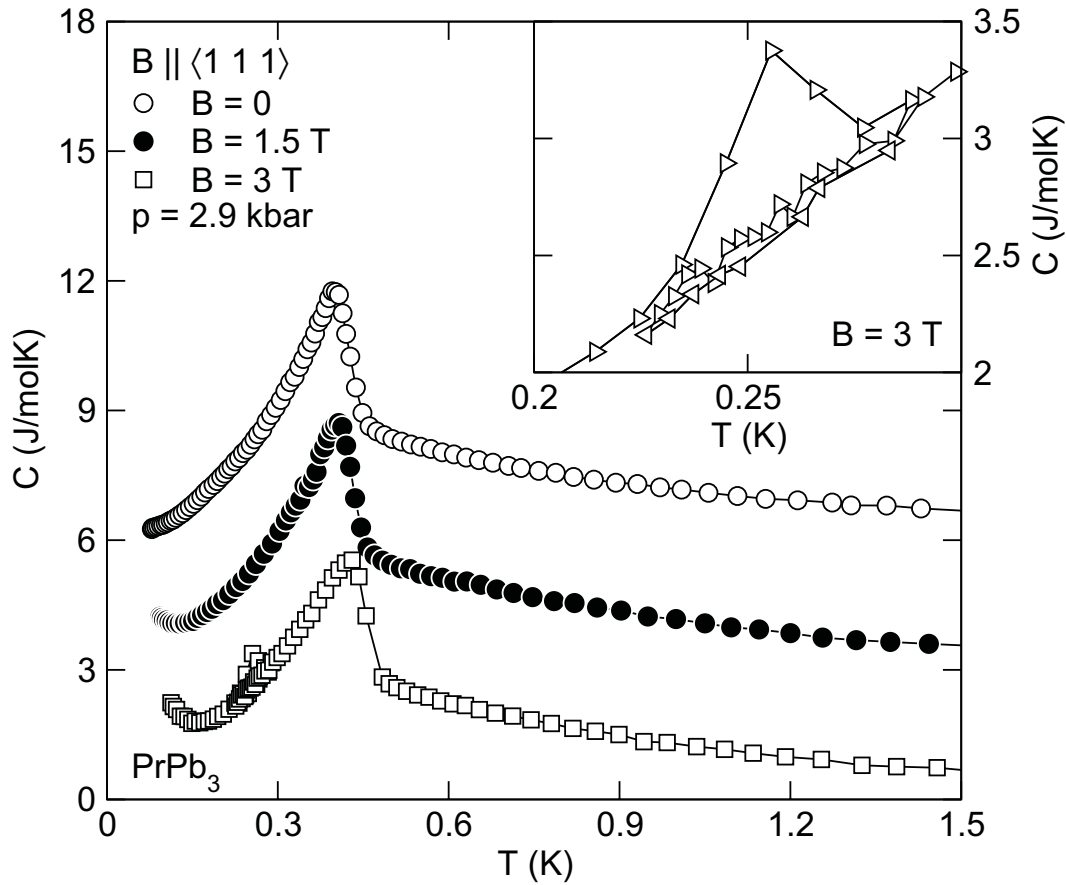


Abb. 3.15: Spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T in verschiedenen Magnetfeldern $B \parallel \langle 1 1 1 \rangle$ (vgl. Text) unter hydrostatischem Druck $p = 2.9$ kbar. Die Messkurven sind, ausgehend von $B = 3$ T, mit abnehmendem Feld um jeweils 3 J/molK gegeneinander verschoben. Die eingefügte Abbildung zeigt die spezifische Wärme im Bereich des Phasenübergangs erster Ordnung für $B = 3$ T; die nach rechts zeigenden Dreiecke geben die während des Aufwärmens gemessene spezifische Wärme an, die nach links zeigenden Dreiecke geben die spezifische Wärme während des Abkühlens an.

Auch die Messungen für $B \parallel \langle 1 0 0 \rangle$ zeigen keinen Unterschied zu den entsprechenden Messungen unter Nulldruck. Auch unter Druck tritt der Phasenübergang erster Ordnung auf. Die geringe Druckabhängigkeit des antiferroquadrupolaren Phasenübergangs wird aus den geringen mit dem Übergang verbundenen Gitterverzerrungen verständlich, wie sie sich aus Neutronenstreuexperimenten ergeben [34].

In Abb. 3.15 ist eine weitere Messung der spezifischen Wärme C als Funktion der Temperatur T unter hydrostatischem Druck p dargestellt. Die Daten sind, ausgehend von $B = 3$ T mit abnehmendem Druck jeweils um 3 J/molK gegeneinander verschoben. Durch einen Fehler beim Probeneinbau kann über die Orientierung der Probe zum Feld nicht gesagt werden, ob $B \parallel \langle 1 1 0 \rangle$ oder $B \parallel \langle 1 1 1 \rangle$ galt. Der

Vergleich der Übergangstemperaturen im Feld mit bekannten Ergebnissen [32] unter Berücksichtigung der Druckunabhängigkeit für $B \parallel \langle 100 \rangle$ legt jedoch $B \parallel \langle 111 \rangle$ nahe. Man beobachtet eine starke Anisotropie in der Feldabhängigkeit der quadrupolaren Übergangstemperatur T_{AFQ} . Der Phasenübergang erster Ordnung für $B = 3 \text{ T}$ ist im Vergleich zu $B \parallel \langle 100 \rangle$ zu tieferen Temperaturen verschoben.

Die Nebenabbildung in Abb. 3.15 zeigt die spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T für $B = 3 \text{ T}$ im Bereich des Phasenübergangs erster Ordnung. Analog zu den Messungen unter Umgebungsdruck zeigen die nach rechts gerichteten Dreiecke die spezifische Wärme, wie sie beim Aufwärmen der Probe gemessen wurde, die nach links gerichteten Dreiecke zeigen die beim Abkühlen der Probe gemessene spezifische Wärme. Auch in diesem Fall ist wieder eine starke Hysterese zwischen Aufwärmen und Abkühlen zu beobachten. Die Messung erfolgte in einem kontinuierlichen Messlauf, sodass auch zu erkennen ist, dass nach Abkühlen der Probe bis 225 mK bei erneutem Aufwärmen kein Phasenübergang beobachtet wird.

Eine Möglichkeit für zukünftige Experimente an PrPb_3 stellt die Anwendung uniaxialen Drucks zur Unterdrückung der antiferroquadrupolaren Ordnung dar. Allerdings legt die durch den uniaxialen Druck gegebene Symmetriebrechung einen Übergang von einem Phasenübergang zweiter Ordnung zu einem Phasenübergang erster Ordnung nahe. In einem solchen Fall ist ein quantenkritischer Punkt nicht zu erwarten.

Kapitel 4

Spezifische Wärme von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

4.1 Einführung

Die Supraleitung hat seit ihrer Entdeckung die Festkörperphysik vor immer neue Aufgaben gestellt. Die Entwicklung einer Theorie, die in der Lage ist, die „einfachen“ Supraleiter, wie Al, zu erklären, erforderte viele Jahre, bis sie ihren Abschluss in der BCS-Theorie fand [48]. Das Verständnis der „unkonventionellen“ Supraleitung, wie sie beispielsweise in Hochtemperatur- und Schwer-Fermion-Supraleitern beobachtet wird, ist nur unvollständig. Mit der Supraleitung in itineranten Ferromagneten ist in jüngster Zeit unerwartet eine neue Spielart aufgetaucht [49], deren vollständiges Verständnis, insbesondere in Hinsicht auf die zu Grunde liegenden mikroskopischen Mechanismen, noch aussteht.

Die gefüllten Skutterudite, deren verbindendes Merkmal ihre Kristallstruktur ist, sind in jüngster Zeit vermehrt ins Zentrum wissenschaftlichen Interesses gerückt [50]. Dies hat seine Ursache zum einen in der Vielfalt verschiedener Grundzustände, die in diesen Verbindungen realisiert sein können, und zum anderen in ihrem Potential für thermoelektrische Anwendungen. Eine wichtige Kennzahl für thermoelektrische Anwendungen ist die sogenannte Gütezahl Z , die aus dem Seebeckkoeffizienten S , der thermischen Leitfähigkeit κ , sowie der elektrischen Leitfähigkeit σ gebildet wird:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (4.1)$$

Ein für thermoelektrische Anwendungen angestrebter großer Wert von Z wird erreicht, wenn die elektrische Leitfähigkeit groß gegenüber der thermischen Leitfähigkeit ist. Das Potential für thermoelektrische Effekte ist eng mit der Kristallstruktur der Skutterudite verknüpft, die in Abb. 4.1 dargestellt ist. Die Kristallstruktur leitet sich von einem häufig vorkommenden CoNi-Erz, $(\text{Co,Ni})\text{As}_3$, ab, das in dem für diese Verbindungen namensgebenden Ort Skutterud in Norwegen abgebaut wurde. Es handelt sich um eine kubisch raumzentrierte Struktur vom $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ -Typ mit der Raumgruppe $Im\bar{3}$. Die einfache Skutteruditstruktur (Verbindungen der Form AB_3 , wobei im Allgemeinen A ein Metallatom kennzeichnet und B ein Pniktid) stellt

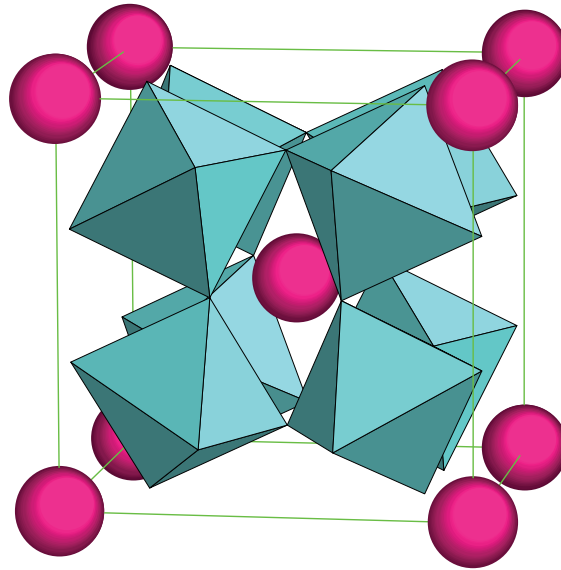


Abb. 4.1: Kristallstruktur von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. Die Kugeln stellen die Pr-Ionen dar, die Sb-Ionen befinden sich an den Ecken der Oktaeder, in denen sich jeweils ein nicht dargestelltes Os-Ion befindet.

eine verzerrte kubische Perovskitstruktur dar und ist in der Abbildung durch die verkippten Oktaeder gegeben. Im Inneren jedes Oktaeders, die von den B-Atomen gebildet werden, befindet sich eines der A-Atome. Durch Einbringen von kubisch raumzentriert angeordneten Seltenerdmetallen, in der Abbildung durch die Kugeln dargestellt, in die großen Leerräume der Struktur wird die gefüllte Skutteruditstruktur realisiert. Eine alternative Betrachtungsweise weist den A-Atomen eine einfach kubische Struktur zu, wobei sich in den Zwischenräumen entweder ein angenähert quadratischer Ring aus B-Atomen oder ein Seltenerdmetallatom befindet. Die Ringe aus B-Atomen sind dann entlang einer der drei kubischen Hauptachsen ausgerichtet, wodurch sich mit der Seltenen Erde insgesamt vier verschiedene Füllungen für die kubischen Gitterzellen ergeben. Die Elementarzelle wird daher von 34 Atomen gebildet.

Die elektronische Struktur der mit Seltenen Erden gefüllten Skutterudite leitet sich von der der einfachen Skutterudite ab. Zwischen einem Metallatom im Inneren eines der Oktaeder und den umgebenden Pniktiden herrscht ein kovalenter Bindungstyp vor. Jedes Pniktid mit fünf Valenzelektronen bindet sich mit zwei Elektronen an die beiden nächsten Pniktide des oben geschilderten quadratischen Rings. Die restlichen drei Elektronen teilen sich auf die beiden Bindungen an die nächsten benachbarten Metallatome auf. Es bilden sich $d^2 sp^3$ -Hybridorbitale, aus denen sich infolge einer Kristallfeldaufspaltung ein halbleitender, diamagnetischer Zustand für die einfachen Skutterudite ergibt.

Dieses einfache Modell erlaubt auch Vorhersagen für die elektrischen Eigenschaften der gefüllten Skutterudite. So sollte $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ metallisch sein ($\text{La}^{3+}[\text{Fe}_4\text{P}_{12}]^{4-}$), während $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ halbleitend sein sollte ($\text{Ce}^{4+}[\text{Fe}_4\text{P}_{12}]^{4-}$).

Bandstrukturrechnungen bestätigen dieses Bild. Bei den einfachen Skutteruditen sollte es sich um Halbleiter mit geringer Energielücke handeln, die aber auch komplett verschwinden kann [51]. Für die gefüllten Skutterudite ergibt sich beispielsweise für $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ und $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ ein trivalenter Zustand für Ce [52]; es sollte ein Halbleiter mit einer Energielücke infolge von Hybridisierungseffekten sein, ähnlich wie im nachfolgenden Kapitel für CeNiSn berichtet. Experimentell wird für $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ jedoch ein metallischer Zustand beobachtet [53], die Größe der Energielücke wird in den Berechnungen also überschätzt.

Da der zwischen den Oktaedern gebildete Leerraum deutlich größer als das Ionen­volumen der Seltenen Erde ist, ist es in diesem Leerraum nur schwach gebunden. Es kann, wie aus den großen thermischen Röntgenstreuparametern geschlossen werden kann [54], starke Schwingungen durchführen. Diese sogenannten Rasselmoden führen zu einer resonanzartigen Streuung der Phononen, d. h. die mittlere freie Weglänge der Phononen bewegt sich in einer Größenordnung, wie sie sonst nur in Gläsern beobachtet wird [55] und die in der Nähe der unteren Grenze für die thermische Leitfähigkeit liegt [56]. Dagegen wird die elektrische Leitfähigkeit durch das AB_3 -Untergitter bestimmt und somit durch die Seltene Erde kaum beeinflusst. Aus diesem Grund wird im Zusammenhang mit den Skutteruditen vom Phononenglas-Elektroneneinkristall gesprochen und es kann sich für die gefüllten Skutterudite ein für thermoelektrische Anwendungen günstiger Wert für Z ergeben.

Die Grundzustände, die in den gefüllten Skutteruditen beobachtet werden, umfassen zum einen, wie oben schon geschildert, halbleitendes Verhalten auf Grund von Hybridisierungseffekten, z. B. in $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ [58]. Darüber hinaus wird magnetische Ordnung beobachtet, die ferromagnetischer Natur sein kann, wie etwa in $\text{NdFe}_4\text{P}_{12}$ [59], oder auch antiferromagnetisch wie in $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ [60]. $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ zeigt Eigenschaften ähnlich wie die Schwer-Fermion-Systeme [61], während $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ gemischt valentes Verhalten zeigt [62]. Für $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ wird Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten berichtet [63]. Das bereits im Zusammenhang mit PrPb_3 erwähnte $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ zeigt bei tiefen Temperaturen Schwer-Fermion-Verhalten, möglicherweise quadrupolaren Ursprungs, das mit abnehmender Temperatur in eine quadrupolar geordnete Phase übergeht [27]. Supraleitung wird unter anderem für $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ berichtet [63]. Die Skutterudite bieten somit die Möglichkeit, eine Vielfalt möglicher Grundzustände in strukturell eng verwandten Materialien zu untersuchen. Eine Substanz, in der jüngst Supraleitung entdeckt wurde, stellt $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ dar.

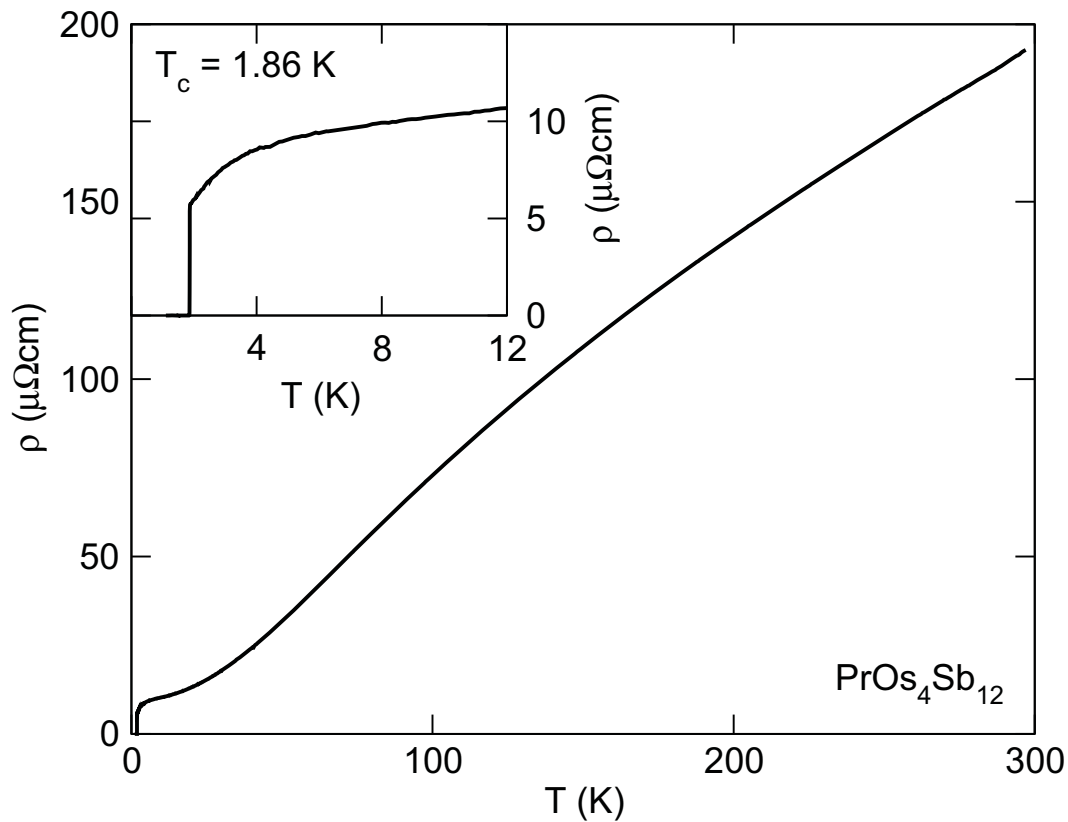


Abb. 4.2: Elektrischer Widerstand ρ als Funktion der Temperatur T nach Ref. 57. Die eingefügte Abbildung zeigt den Widerstand im Bereich des supraleitenden Übergangs.

4.2 Bisherige Ergebnisse

Im Nachfolgenden werden die bisherigen Ergebnisse zu $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ kurz zusammengefasst¹. Der elektrische Widerstand von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, der in Abb. 4.2 dargestellt ist, zeigt typisch metallisches Verhalten, bis bei einer Temperatur von $T_c = 1.86$ K Supraleitung einsetzt. Die schulterartigen Strukturen bei $T \sim 100$ K und $T \sim 4$ K weisen auf Kristallfeldanregungen hin. Ein Anstieg mit abnehmender Temperatur, wie er für den Kondoeffekt typisch ist, wird nicht beobachtet.

Die magnetische Suszeptibilität, die in Abb. 4.3 dargestellt ist, zeigt bei hohen Temperaturen ein Curie-Weiss-artiges Verhalten mit einem gegenüber dem freien Pr^{3+} -Ion reduzierten magnetischen Moment von $2.9 \mu_B$ [57]. Zu tiefen Temperaturen läuft die Suszeptibilität über ein Maximum, was auf einen unmagnetischen Zustand hindeutet. Bei $T = 1.85$ K zeigt sich der supraleitende Übergang durch ein stark diamagnetisches Signal auf einem ansonsten temperaturunabhängigen Hinter-

¹Mein Dank gilt Herrn E. D. Bauer, der mir die Suszeptibilitäts- und Widerstandsdaten aus Ref. 57 zur Verfügung gestellt hat.

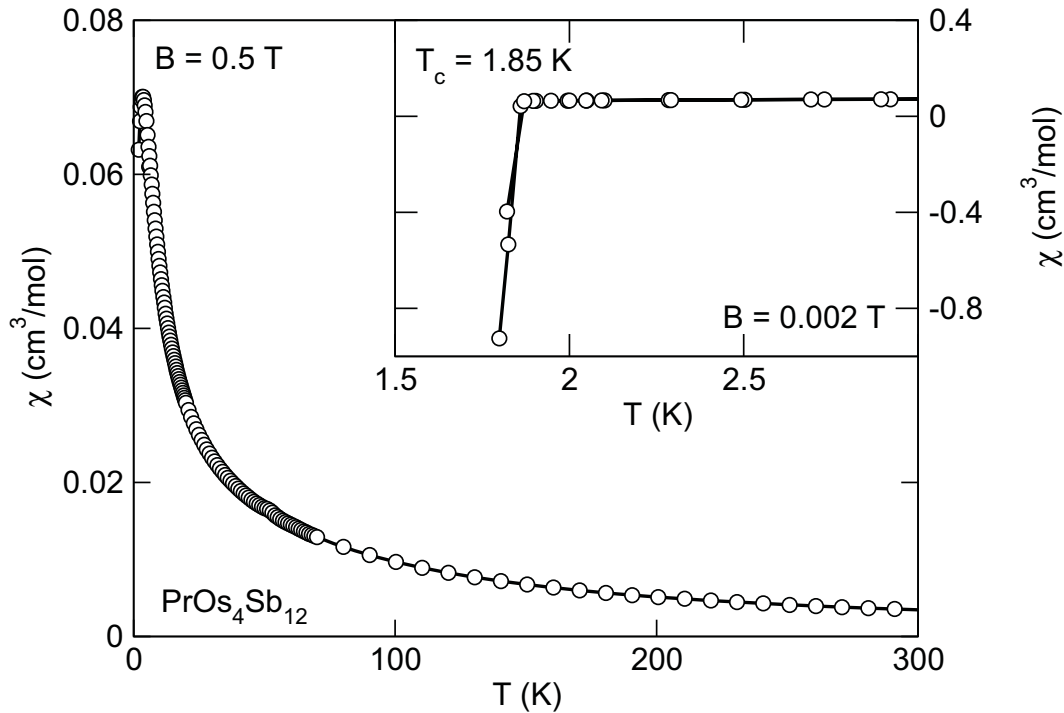


Abb. 4.3: Magnetische Suszeptibilität χ als Funktion der Temperatur T in einem Magnetfeld $B = 0.5 \text{ T}$. Die eingefügte Abbildung zeigt die Suszeptibilität im Bereich des supraleitenden Übergangs für $B = 2 \text{ mT}$. Die Daten sind Ref. 57 entnommen.

grund. Die Temperaturabhängigkeit oberhalb des supraleitenden Übergangs lässt sich gut durch ein Kristallfeldschema, wie in Abb. 4.4 dargestellt, beschreiben [57]. Diese Reihenfolge der Kristallfeldniveaus zeigt sich ebenfalls in Neutronenstreuexperimenten [64].

In ersten Messungen der spezifischen Wärme an zusammengesetzten Kristallen zeigte sich im Bereich des supraleitenden Übergangs ein breites Maximum [57], neuere Messungen an Einkristallen zeigen einen doppelten supraleitenden Übergang [64].

4.3 Experimentelle Ergebnisse

Die in dieser Arbeit untersuchten $\text{Pr}_4\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ -Einkristalle wurden von E. D. Bauer in der Arbeitsgruppe von Prof. M. B. Maple² nach der Methode der Flussmittelzucht hergestellt. Die hochreinen Ausgangsmaterialien (Pr, Os und Sb) wurden im Verhältnis 1 : 4 : 20 in einem evakuierten, innen mit Kohlenstoff beschichteten Quarzglasrohr für 24 Stunden auf $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und dann mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa $3 \text{ }^\circ\text{C/h}$ zunächst auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ und dann mit etwa $200 \text{ }^\circ\text{C/h}$ auf

²Department of Physics and Institute for Pure and Applied Physical Sciences, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA

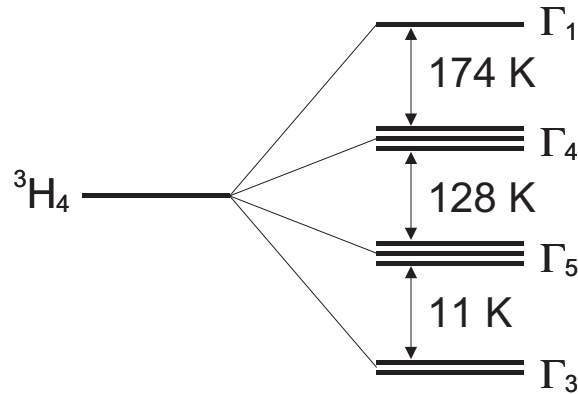


Abb. 4.4: Kristallfeldniveaus in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ nach Ref. 57.

Raumtemperatur abgekühlt. Die Einkristalle wurden dann durch Ätzen mit Königswasser aus dem Sb-Flussmittel befreit.

Die spezifische Wärme der untersuchten $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ -Einkristalle war stark probenabhängig. Dies ist in Abb. 4.5 zu erkennen, in der die spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ -Einkristallen aufgetragen ist. Die Messungen im Mischungskryostaten und im ^4He -Kryostaten³ an einem einzelnen Einkristall mit $m = 3.55$ mg zeigen hervorragende Übereinstimmung. Demgegenüber zeigen die Messungen an diesem einzelnen Einkristall und einem Konglomerat bestehend aus diesem und vier weiteren Einkristallen im ^4He -Kryostaten eine um 9% erhöhte spezifische Wärme. Da es sich bei diesem Einkristall um den größten Kristall aus einem Satz von etwa 50 zur Verfügung stehenden Kristallen handelte und die Kristalle aus dem Sb-Fluß gezogen wurden, ist dieser Unterschied vermutlich auf Sb-Einschlüsse in diesem Einkristall zurückzuführen. Die Analyse der spezifischen Wärme dieses Konglomerats legt nahe, dass Fremdphasen hier nur eine geringe Rolle spielen (s. u.). Alle nachfolgend gezeigten Messungen im ^4He -Kryostaten wurden an dem Konglomerat von fünf Probenstücken vorgenommen, während sämtliche Messungen im Mischungskryostaten an dem einzelnen Einkristall durchgeführt wurden. Daher sind alle gezeigten Daten der spezifischen Wärme, die an diesem einzelnen Kristall gewonnen wurden, um 9% erhöht worden. Ein äußeres Magnetfeld wurde parallel zu einer kubischen Hauptachse angelegt. Die Messungen im Mischungskryostaten und im ^4He -Kryostaten sind im folgenden zusammen aufgetragen.

In Abb. 4.6 ist die spezifische Wärme C von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ in der Form C/T für kleine Magnetfelder B im Temperaturbereich $0.1\text{ K} < T < 10\text{ K}$ dargestellt. Die spezifische Wärme, deren Verlauf für $T > 1\text{ K}$ und $B = 0$ bereits in [57] berichtet wurde, lässt sich oberhalb des supraleitenden Übergangs gut durch eine Kurve der

³Die Messungen der spezifischen Wärme im ^4He -Kryostaten wurden von Herrn A. Faißt durchgeführt.

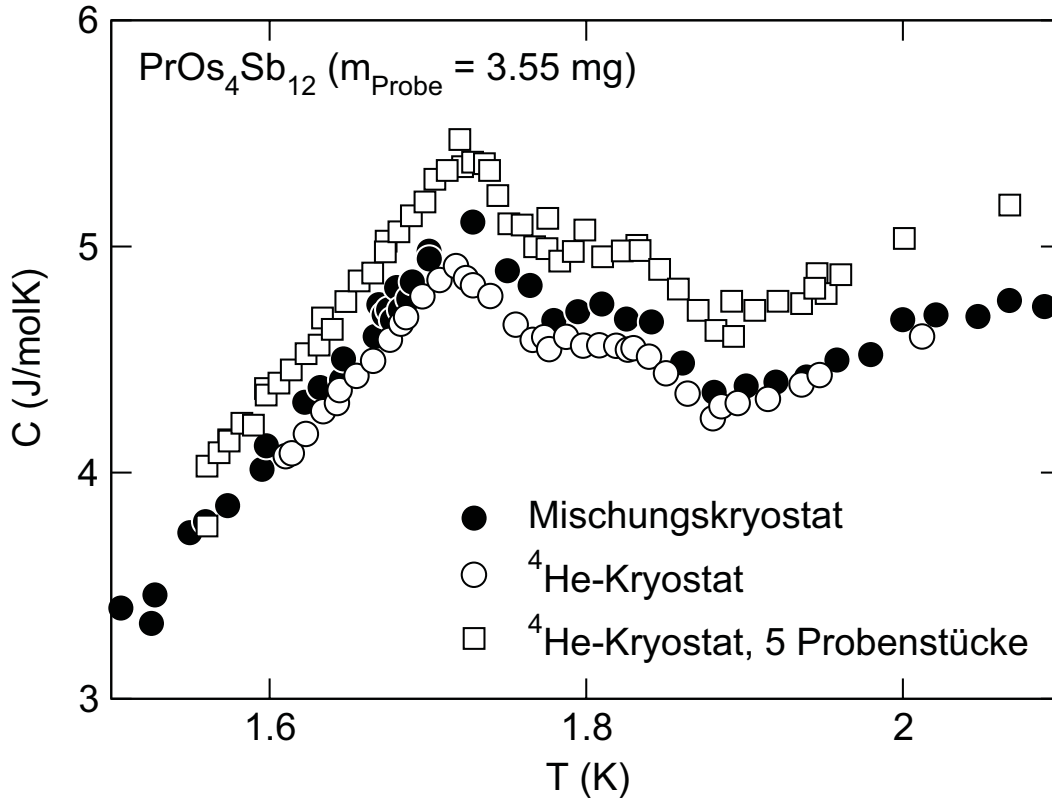


Abb. 4.5: Spezifische Wärme C als Funktion der Temperatur T im Nullfeld für die untersuchten $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ -Einkristalle im Mischungskryostaten sowie im ^4He -Kryostaten gemessen (vgl. Text). Ein Teil der Daten ist Ref. 65 entnommen.

Form

$$C = a_0 6R \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Delta/T}}{(2 + 3e^{-\Delta/T})^2} + \gamma T + \beta T^3 \quad (4.2)$$

beschreiben. Gleichung 4.2 umfasst die Kristallfeldanregungen von einem zweifach entarteten Grundzustand zu einem dreifach entarteten Niveau, einen elektronischen Beitrag sowie einen phononischen Beitrag. Die aus der nichtlinearen Ausgleichsrechnung gewonnenen Parameter sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Dabei stellt a_0 den Anteil von Pr-Atomen pro Formeleinheit dar, die die Kristallfeldaufspaltung zeigen, Δ ist die Energielücke zwischen dem Dublett, das den Grundzustand bildet, und dem angeregten Triplet und R ist die Gaskonstante. Die letzten beiden Terme beschreiben die elektronische spezifische Wärme durch den Sommerfeldkoeffizienten γ sowie den phononischen Beitrag durch den Koeffizienten β , aus dem man die Debyetemperatur mit Formel 3.1 gewinnt. Der gefundene Wert für die Aufspaltung Δ ist in guter Übereinstimmung mit dem aus früheren Messungen bekannten Wert [57]. Des Weiteren ergibt sich ein Beitrag von 1.008 Pr-Ionen pro Formeleinheit $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, die zu diesen Kristallfeldanregungen beitragen. Dies deutet auf eine gute Qualität des

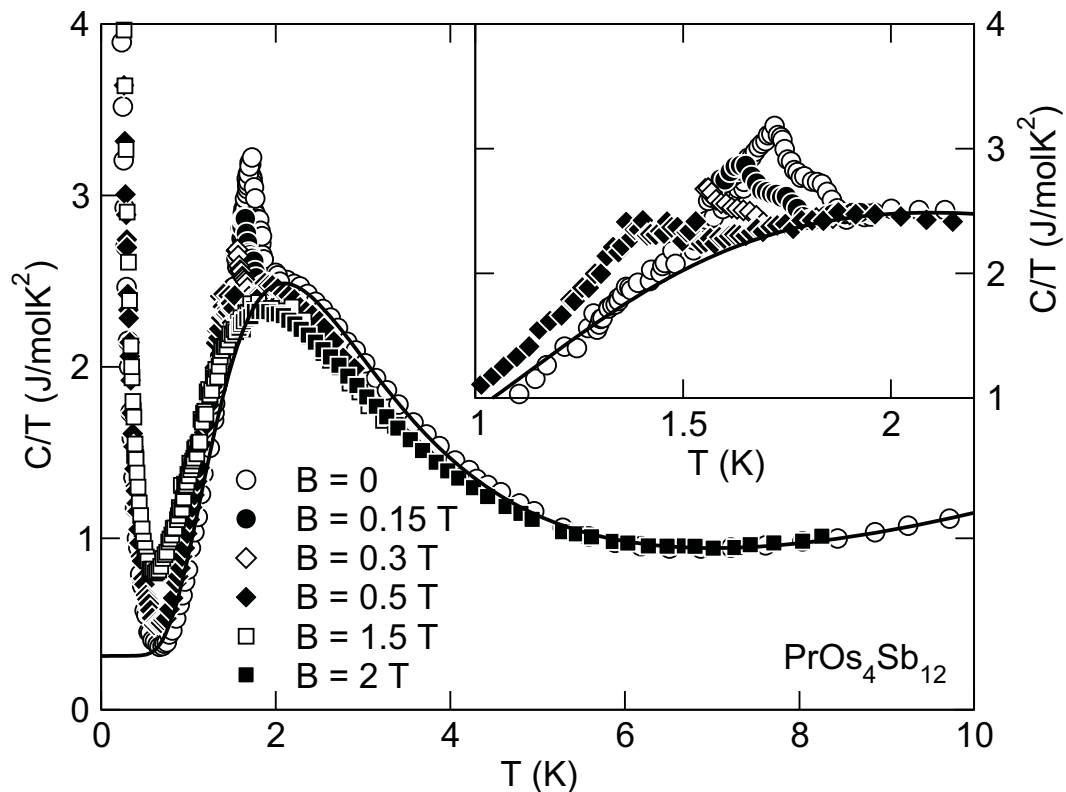


Abb. 4.6: Spezifische Wärme C/T von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ über der Temperatur T in kleinen Magnetfeldern B . Die durchgezogene Kurve stellt eine theoretische Beschreibung für $B = 0$ dar (vgl. Text). Die eingefügte Abbildung zeigt C/T über der Temperatur im Bereich des supraleitenden Übergangs. Ein Teil der Daten ist Ref. 65 entnommen.

untersuchten Kristallkonglomerats hin, da Sb-Einschlüsse, wie sie bei der Zucht aus dem Sb-Fluss zu erwarten sind, zu einer Reduzierung der spezifischen Wärme führen sollten. Die aus β bestimmte Debyetemperatur liegt mit $\Theta_D = 165\text{K}$ niedriger als der für $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ bestimmte Wert $\Theta_D = 305\text{K}$ [57]. Diese Diskrepanz ist möglicherweise auf die oben beschriebenen „Rasselmoden“ zurückzuführen, da sich für die Streuung von Phononen an den Seltenerd-Atomen eine Abhängigkeit vom Radius dieses Atoms und den niedrigliegenden f -Elektronenniveaus ergibt [50].

Die Ursache des Anstiegs der spezifischen Wärme zu tiefen Temperaturen ist unklar. Eventuell ist sie auf die Wechselwirkung von elektrischen Quadrupolmomenten der Atomkerne mit elektrischen Feldgradienten zurückzuführen (^{141}Pr , ^{189}Os , ^{121}Sb und ^{123}Sb tragen ein elektrisches Kernquadrupolmoment (vgl. Anhang)). Für den Pr-Kern würde dies jedoch eine Abweichung von der kubischen Symmetrie des Pr-Gitterplatzes erfordern. Möglicherweise wird eine solche Abweichung durch die in der Einleitung erwähnte Größe der vom Pr besetzten Hohlräume erleichtert.

Die eingefügte Abbildung in Abb. 4.6 zeigt die spezifische Wärme in der Form

C/T im Bereich des Übergangs als Funktion der Temperatur. Dabei fällt zunächst auf, dass ein doppelter Phasenübergang, ähnlich wie in UPt_3 [66], beobachtet wird. Dieser doppelte Phasenübergang wurde in gleicher Form sowohl in der Messung an dem Einzelkristall, als auch in der Messung an einem Satz von fünf Kristallen beobachtet. Darüberhinaus wurde er in früheren Messungen der spezifischen Wärme in gleicher Form beobachtet [64] und tritt auch in der thermischen Ausdehnung auf [67]. Daraus lässt sich schließen, dass es sich dabei um einen intrinsischen Effekt handelt, und nicht um Probeninhomogenitäten. Alle bisher untersuchten Kristalle wurden jedoch nach dem gleichen oben geschilderten Verfahren hergestellt, sodass ein Einfluss der Probenpräparation nicht völlig auszuschließen ist. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird der supraleitende Übergang unterdrückt, behält jedoch bis zu einem Feld von 0.3 T seinen Doppelcharakter bei. In einem Magnetfeld von $B = 0.5$ T ist ein doppelter Übergang nicht mehr eindeutig zu erkennen.

Während die Messung für $B = 0$ unterhalb des supraleitenden Übergangs infolge der Ausbildung einer Energielücke unter die oben beschriebene Ausgleichskurve fällt, ist dies für $B = 0.5$ T nicht der Fall. Eine Aussage darüber, ob hier Supraleitung ohne Energielücke [68] vorliegt, ist infolge des Anstiegs der spezifischen Wärme zu tiefen Temperaturen nicht möglich. Für $B = 1.5$ T ist der supraleitende Übergang in der spezifischen Wärme bei der sich aus Suszeptibilitätmessungen ergebenden Übergangstemperatur $T \approx 950$ mK nicht mehr zu erkennen.

In Abb. 4.7 ist die spezifische Wärme im Temperaturbereich $0.1 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ für verschiedene Magnetfelder in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, dass die Schottkyanomalie infolge der Kristallfeldaufspaltung zwischen Γ_3 -Dublett und Γ_5 -Triplet im Magnetfeld unterdrückt wird. Dies ist auf die Aufhebung der Energieentartung des Dubletts und des Triplets durch die Zeemanaufspaltung der Kristallfeldniveaus im Magnetfeld zurückzuführen.

Für tiefe Temperaturen beobachtet man für $B \geq 5$ T die Ausbildung eines Maximums in C , das mit zunehmendem Magnetfeld an Gewicht und Schärfe gewinnt und sich zu höheren Temperaturen verschiebt. Dieses Maximum ist möglicherweise mit einem Phasenübergang verknüpft, wobei der Übergang auch in der thermischen Ausdehnung [67], dem elektrischen Widerstand [64] und der Torque-Magnetisierung [69] beobachtet wird. Im elektrischen Widerstand zeigt sich dieser Übergang durch das Auftreten eines T^2 -Verhalten unterhalb 1 K [64]. Die Messungen der Torque-Magnetisierung deuten darauf hin, dass diese Phase für $B \sim 10$ T wieder unterdrückt wird. Die Übergangstemperaturen T_{HF} , gewonnen aus dem Wen-

a_0	Δ (K)	γ (J/molK ²)	β (J/molK ⁴)	Θ_D (K)
1.0008	6.939	0.314	0.00737	165

Tabelle 4.1: Die aus einer Ausgleichsrechnung gewonnen Parameter für die spezifische Wärme im Nullfeld von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ (vgl. Text).

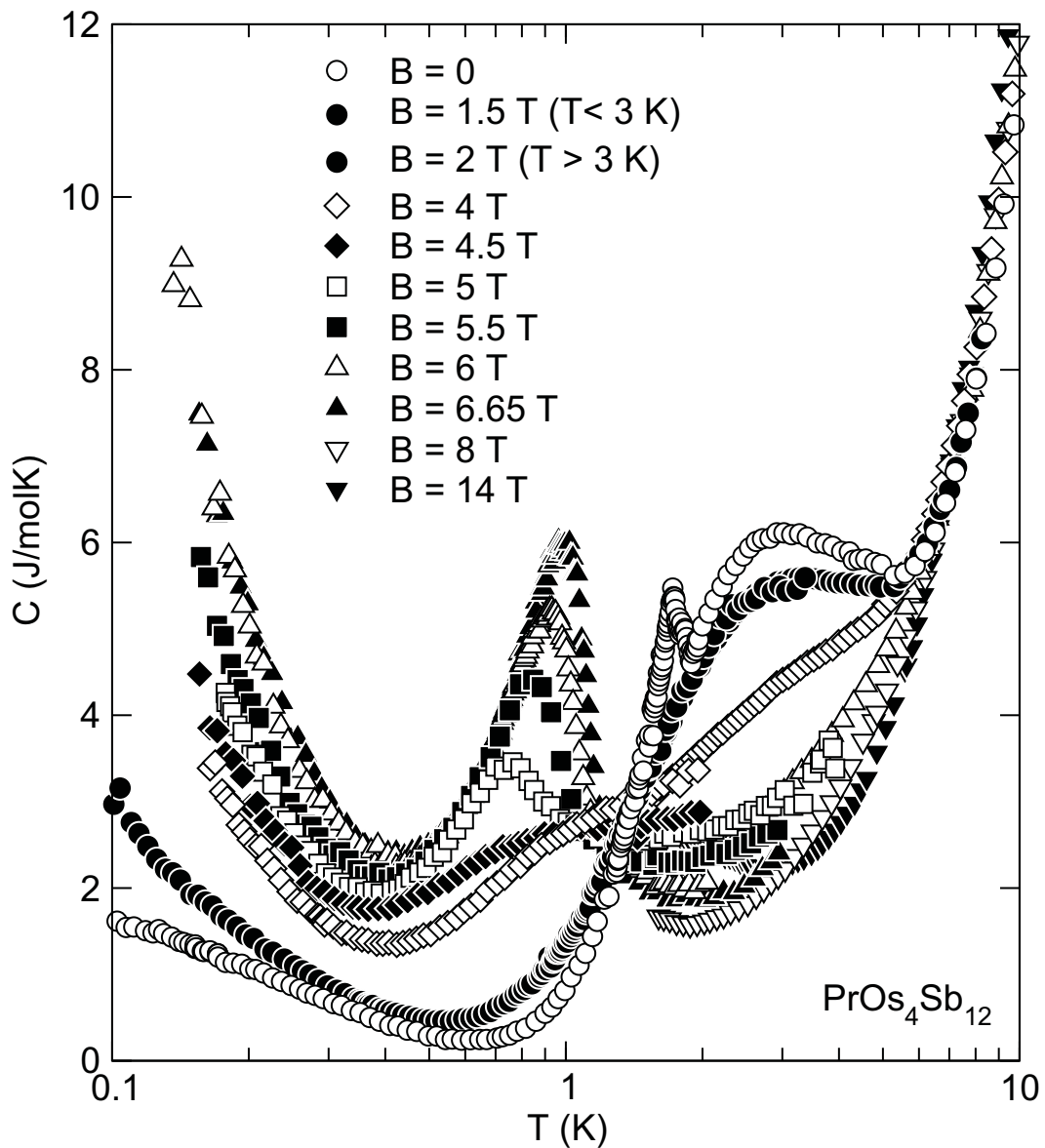


Abb. 4.7: Spezifische Wärme C von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ über der Temperatur T in verschiedenen Magnetfeldern B . Die ausgefüllten Kreise stellen für $T < 3$ K die spezifische Wärme in $B = 1.5$ T dar, oberhalb von 3 K stellen sie die spezifische Wärme in $B = 2$ T dar. Ein Teil der Daten ist Ref. 65 entnommen.

depunkt in C , sind in Tab. 4.2 als Funktion des Magnetfeldes angegeben. Ob der beobachtete Anstieg von C in $B = 14$ T auf diesen Übergang oder auf den starken Tieftemperaturanstieg zurückzuführen ist, ist nicht klar. Dieser starke Anstieg, wie er für $B \geq 6$ T beobachtet wird, ist nicht allein auf die Zeemanaufspaltung der Kernmomente im Magnetfeld zurückzuführen. In $B = 6$ T ist ein effektives Feld von $B_{\text{eff}} \approx 190$ T nötig, um den beobachteten Anstieg zu erklären. Allerdings kann die

Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Pr-Kern und den $4f$ -Elektronen des selben Atoms zu einer Erhöhung der Zeemanaufspaltung führen. Mit der bereits in der Diskussion von PrPb_3 gegebenen Formel 3.6 und der magnetischen Suszeptibilität [57] ergibt sich ein hyperfeinerhöhtes Magnetfeld am Kernort von $B_{hf} = 75$ T.

4.4 Diskussion

Nach Abzug des phononischen und Kristallfeldbeitrags zur spezifischen Wärme erhält man den Leitungselektronenbeitrag C_{el} . Dieser Beitrag ist in Abb. 4.8 als Funktion der Temperatur im Bereich des supraleitenden Übergangs für $B = 0$ dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt eine entropieerhaltende Konstruktion dar. Um sie zu erhalten, wurde zunächst die spezifische Wärme unterhalb des Tieftemperaturübergangs durch ein algebraisches Verhalten $C \propto T^\alpha$ beschreiben, wobei sich $\alpha = 3.9$ aus einer nichtlinearen Ausgleichsrechnung ergab. Des weiteren wurde davon ausgegangen, dass an jedem der beiden supraleitenden Übergänge die Hälfte der Leitungselektronen beteiligt ist und sich beide unterhalb des Übergangs durch das selbe algebraische Verhalten beschreiben lassen. Unter diesen Voraussetzungen erhält man die durchgezogene Kurve als Beschreibung der spezifischen Wärme, wenn man die Übergangstemperaturen $T_{c1} = 1.75$ K und $T_{c2} = 1.845$ K so wählt, dass für die Flächen $A_1 = A_2$ und $A_3 = A_4$ gilt. Die obere Übergangstemperatur T_{c2} befindet sich in guter Übereinstimmung mit den aus dem elektrischen Widerstand ($T_c = 1.86$ K) und der magnetischen Suszeptibilität gewonnenen ($T_c = 1.85$ K) Übergangstemperaturen. Mit der Sprunghöhe in der spezifischen Wärme ΔC erhält man $\Delta C/\gamma T_c \approx 3$, einen gegenüber dem aus der BCS-Theorie ($\Delta C/\gamma T_c = 1.43$) erhöhten Wert. Abbildung 4.9 zeigt C_{el} als Funktion der Temperatur für $T < 2$ K. Man erkennt, dass die Entropie aus der ermittelten $T^{3.9}$ -Abhängigkeit bei T_{c2} bis auf etwa 15 % dem Wert entspricht, der sich für den elektronischen Beitrag mit $\gamma = 313$ mJ/molK² ergibt, d. h. für die Flächen B_1 und B_2 gilt $B_1 \approx B_2$.

In Abb. 4.10 ist der Beitrag der $4f$ -Elektronen zur spezifischen Wärme von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, d. h. die gemessene spezifische Wärme abzüglich des Leitungselektronen- und Phononenbeitrags, die für $B = 0$ bestimmt wurden, als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder aufgetragen; in Abb. 4.11 ist der Tieftemperaturbereich $T \leq 2$ K für $B = 0, 1.5$ T und 4 T getrennt aufgetragen. Zusätzlich ist der aus einer Zeemanaufspaltung der $4f$ -Niveaus berechnete Verlauf der spezifischen

B (T)	5	5.5	6	6.65
T_{HF} (K)	0.865	.98	1.06	1.12

Tabelle 4.2: Temperatur des Phasenübergangs zur Hochfeldphase T_{HF} in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ als Funktion des Magnetfeldes B .

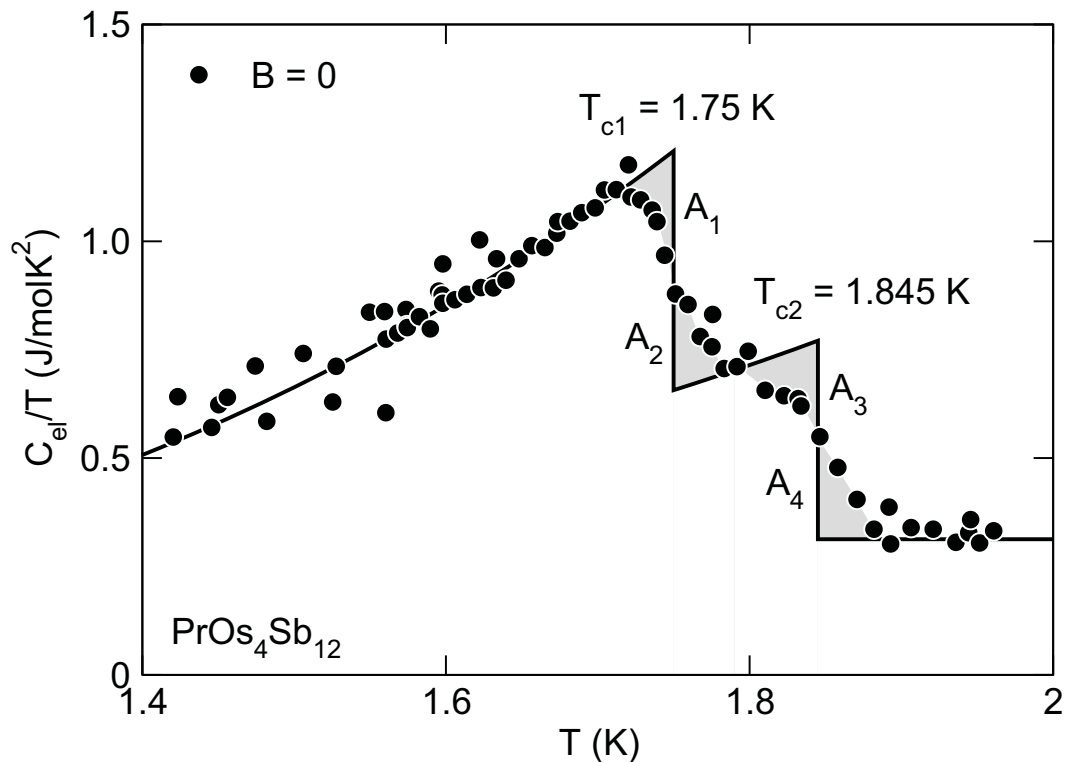


Abb. 4.8: Elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärme C_{el}/T als Funktion der Temperatur T im Bereich des supraleitenden Übergangs. Die durchgezogene Kurve stellt eine entropieerhaltende Konstruktion dar (vgl. Text). Ein Teil der Daten ist [65] entnommen.

Wärme zu den betrachteten Magnetfeldern als Linien eingezeichnet. Für kleine Magnetfelder $B \leq 1.5 \text{ T}$ zeigt die spezifische Wärme in etwa den erwarteten Verlauf, wobei sich aber bereits Abweichungen im Bereich tiefer Temperaturen ($T < 0.7 \text{ K}$) zeigen. In einem Magnetfeld von $B = 4 \text{ T}$ weicht die berechnete spezifische Wärme bereits für $T < 3 \text{ K}$ deutlich von den gemessenen Werten ab, für $B = 14 \text{ T}$ tritt eine Abweichung bereits für $T < 6 \text{ K}$ auf. Diese Abweichungen lassen sich durch eine Verschiebung der drei niedrigst liegenden f -Niveaus gegenüber dem erwarteten Einfluss des Zeemaneffekts beschreiben. Dies deutet auf eine Wechselwirkung zwischen den lokalisierten f -Elektronen hin. Möglicherweise ist eine Beschreibung durch ein ähnliches Modell möglich, wie es im vorhergehenden Kapitel für PrPb_3 besprochen wurde. Für den Fall von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ müsste es jedoch um Kopplung zwischen den Γ_5 -Quadrupolmomenten erweitert werden, da das niedrigst liegende Γ_5 -Niveau bereits für $B \approx 4 \text{ T}$ den Bereich des Γ_3 -Dubletts erreicht (vgl. Abb. 4.12).

In Abb. 4.12 ist die Energieaufspaltung E des Γ_3 -Dubletts sowie des Γ_5 -Triplets, wie sie auf Grund des Zeemaneffekts erwartet wird, als Funktion eines äußeren Magnetfelds aufgetragen. Diese Aufspaltung der Niveaus wurde auch für die Berech-

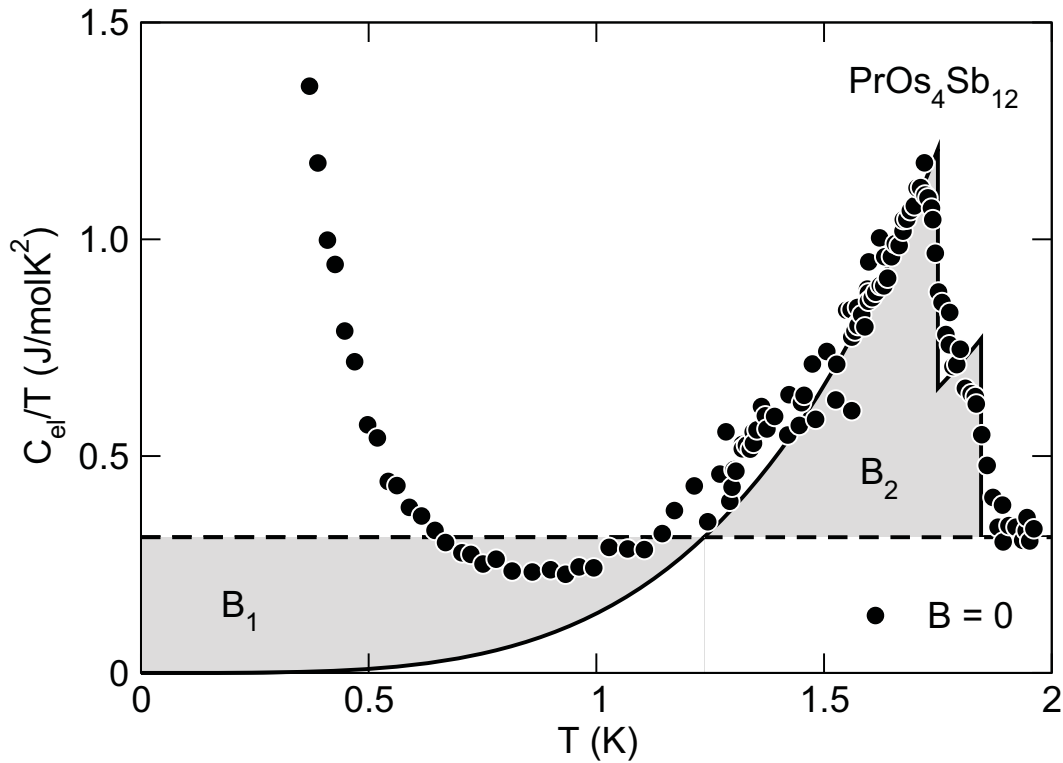


Abb. 4.9: Elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärme C_{el}/T als Funktion der Temperatur T für $T \leq 2$ K. Die durchgezogene Kurve stellt eine entropieerhaltende Konstruktion dar (vgl. Text). Ein Teil der Daten ist [65] entnommen.

nung der spezifischen Wärme in Abb. 4.10 zugrunde gelegt. Für $B \sim 4$ T beobachtet man ein Überkreuzen des niedrigsten Zeemanniveaus des Triplets mit dem höchsten Zeemanniveau des Dubletts.

In Ref. 57 wird auch die Möglichkeit erörtert, dass der beobachtete Anstieg der spezifischen Wärme auf 2.5 J/molK für $T = 2$ K nicht auf eine Kristallfeldaufspaltung, sondern auf die Hybridisierung zwischen $4f$ - und Leitungselektronen zurückzuführen ist. Eine solche Interpretation der Messdaten erscheint aber unwahrscheinlich. Zum einen passt die Beschreibung im Rahmen einer Kristallfeldaufspaltung sehr gut zu den beobachteten Messdaten, zum anderen entspricht auch die Entropiebilanz des Phasenübergangs einem supraleitenden Übergang mit einem Wert von $\gamma \approx 300 \text{ mJ/molK}^2$. Auch die Bestätigung der Kristallfeldniveaus im elektrischen Widerstand, in der magnetischen Suszeptibilität und durch Neutronenstreuexperimente spricht gegen eine solche Interpretation.

Eine Schwierigkeit bei der Interpretation der Messdaten stellt der sich im gesamten Temperaturbereich $T < 10$ K als konstant erweisende Wert von $\gamma = 313 \text{ mJ/molK}^2$ dar. So erwartet man für das Coqblin–Schrieffer-Modell [70], das eine N -fache Entartung der lokalen f -Elektronen statt der zweifachen Entartung

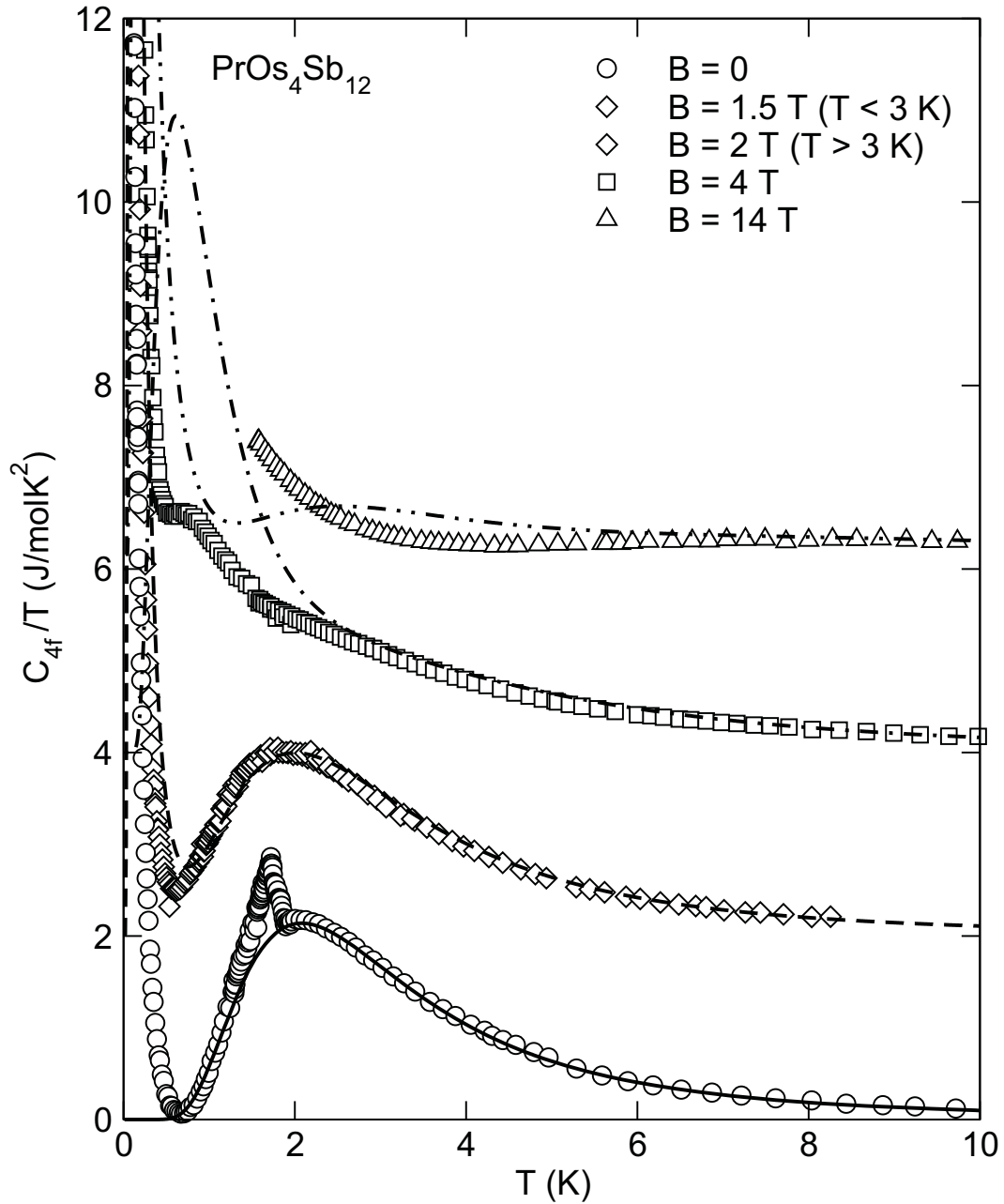


Abb. 4.10: Vergleich des Beitrags der $4f$ -Elektronen zur spezifischen Wärme C_{4f}/T (vgl. Text) von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ (Symbole) als Funktion der Temperatur T für verschiedene Magnetfelder B für $T \leq 10$ K mit den infolge der Zeemanaufspaltung der f -Elektronen erwarteten theoretischen spezifischen Wärmen (Linien). Die Kurven sind, ausgehend von $B = 0$ mit zunehmendem Magnetfeld um jeweils 2 J/molK^2 gegeneinander verschoben. Ein Teil der Daten ist [65] entnommen.

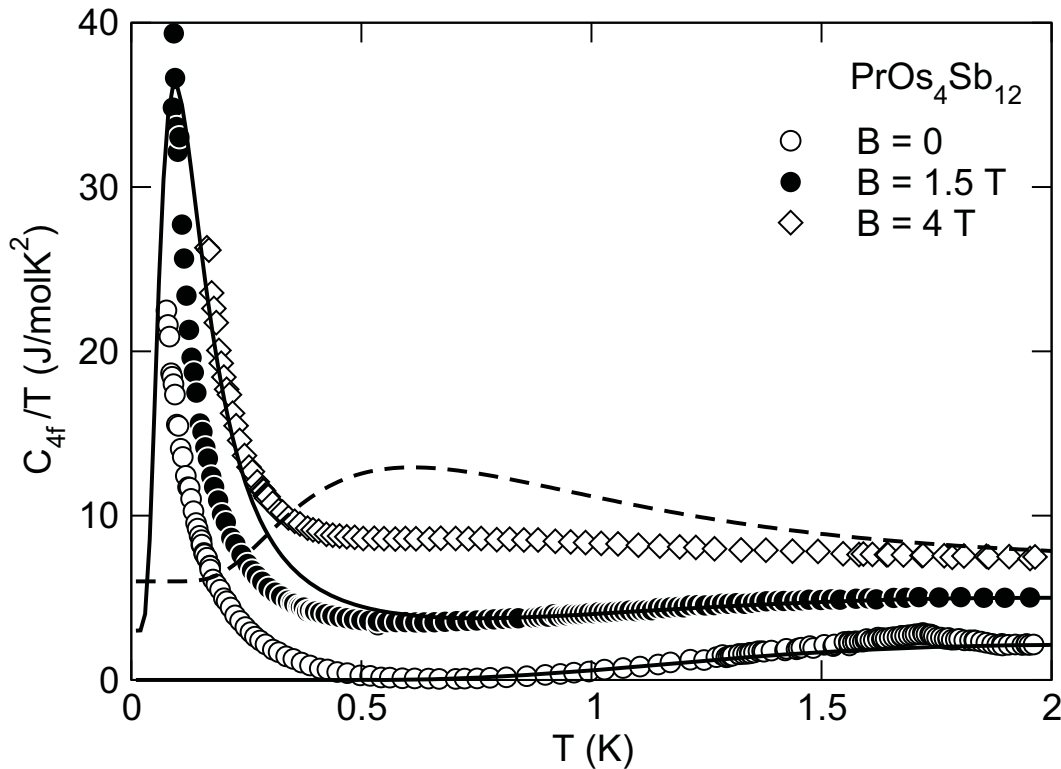


Abb. 4.11: Vergleich des Beitrags der $4f$ -Elektronen zur spezifischen Wärme C_{4f}/T (vgl. Text) von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ (Symbole) als Funktion der Temperatur T für verschiedene Magnetfelder B für $T \leq 2\text{ K}$ mit den infolge der Zeemanaufspaltung der f -Elektronen erwarteten theoretischen spezifischen Wärmen (Linien). Die Kurven sind, ausgehend von $B = 0$ mit zunehmendem Magnetfeld um jeweils 3 J/molK^2 gegeneinander verschoben.

des s - d -Modells annimmt, ein unterschiedliches Verhalten der spezifischen Wärme zu verschiedenen Entartungsgraden N [71]. Da sich der Kristallfeldgrundzustand für $T \sim 10\text{ K}$ als fünffach entartet darstellt, für $T \sim 1\text{ K}$ jedoch als zweifach entartet, ist die Temperaturunabhängigkeit von γ für $T < 10\text{ K}$ nur schwer zu verstehen. In Abb. 4.10 ist zu erkennen, dass ein vergleichbarer Wert für γ auch in einem äußeren Magnetfeld erhalten zu bleiben scheint. Wäre eine Art Kondoeffekt zwischen den Leitungselektronen und den $4f$ -Elektronen des Pr Ursache dieser Erhöhung der Zustandsdichte gegenüber der für $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$, so würde man erwarten, dass sich die Kristallfeldaufspaltung darin widerspiegelt. Des weiteren zeigt der elektrische Widerstand keinerlei Anzeichen des Auftretens eines Kondoeffekts (vgl. Abb. 4.2). Der Verlauf des elektrischen Widerstands ist allerdings ähnlich zu dem in PrInAg_2 , für das ein unmagnetischer Schwer-Fermion-Grundzustand diskutiert wird [25].

Der aus der spezifischen Wärme gewonnene Wert für γ scheint mit besserer Probenqualität abzunehmen. So wurde in ersten Messungen der spezifischen Wärme, für

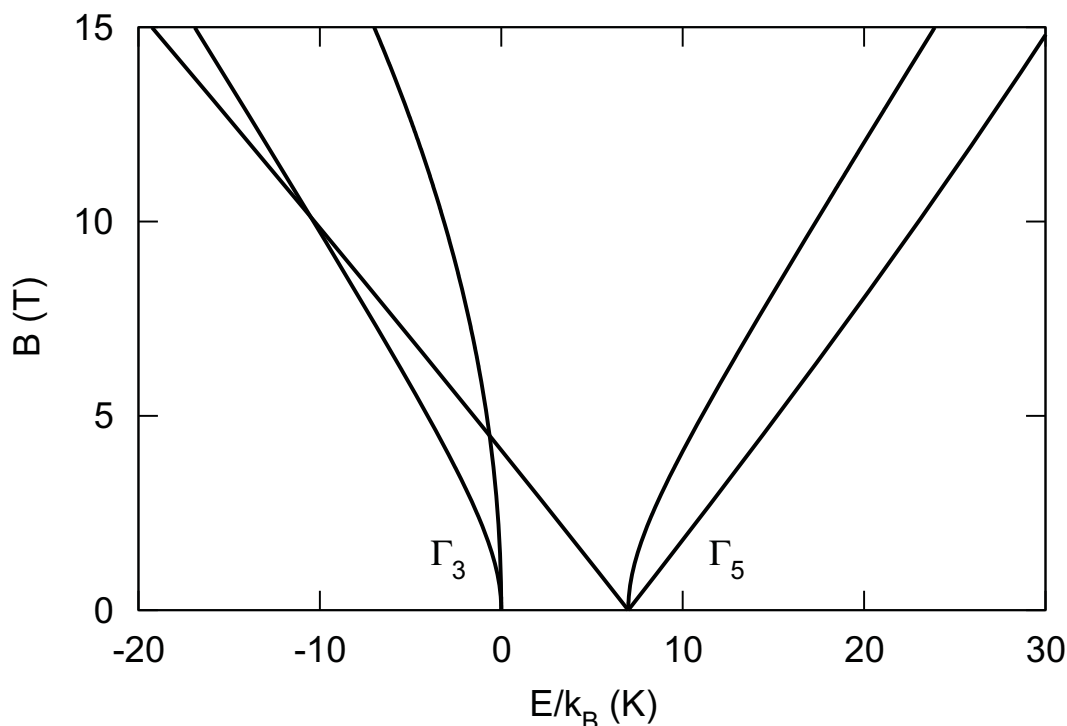


Abb. 4.12: Zeemanaufspaltung des Γ_3 -Dubletts und des Γ_5 -Tripletts als Funktion des Magnetfeldes B .

die der Betrag der spezifischen Wärme am Maximum der Schottkyanomalie 2 J/molK^2 betrug, ein Wert von $\gamma = 750 \text{ mJ/molK}^2$ berichtet [57]. In Ref. 57 wurde der Beitrag der $4f$ -Elektronen zur spezifischen Wärme durch Abzug einer Vergleichsmessung an $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ bestimmt, wodurch sich das Problem von Sb-Einschlüssen in den $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ stellt. Die spezifische Wärme von $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ [58] zeigt einen deutlich reduzierten Wert von $\gamma = 36 \text{ mJ/molK}^2$. Möglicherweise deutet die Korrelation eines hohen Wertes für γ mit einem kleineren Kristallfeldbeitrag aber auch auf die Koexistenz zweier Bereiche in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ hin.

In einigen stark korrelierten Elektronensystemen wurde beobachtet, dass sich die Kurven der spezifischen Wärme zu verschiedenen Werten einer intensiven thermodynamischen Größe, wie beispielsweise dem Magnetfeld, bei einer festen Temperatur schneiden [72]. In Abb. 4.13 (a) ist die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder $B \leq 4 \text{ T}$ im Temperaturbereich $1 \text{ K} \leq T \leq 2 \text{ K}$ aufgetragen, in Abb. 4.13 (b) für Magnetfelder $B \geq 4 \text{ T}$ im Temperaturbereich $0.75 \text{ K} \leq T \leq 1.75 \text{ K}$. Ein Schnittpunkt wird in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ bei $T = 1.4 \text{ K}$ für Felder bis 4 T beobachtet, ab 4 T verschiebt sich dieser Schnittpunkt zu $T = 1.15 \text{ K}$. Der Schnittpunkt für $B \leq 4 \text{ T}$ scheint schärfer definiert zu sein als der Schnittpunkt für $B \geq 4 \text{ T}$. Ein scharfer Schnittpunkt ergibt sich nach Ref. 72 für eine geringe Temperaturabhängigkeit der (hier magnetischen) Suszeptibilität und eine näherungsweise

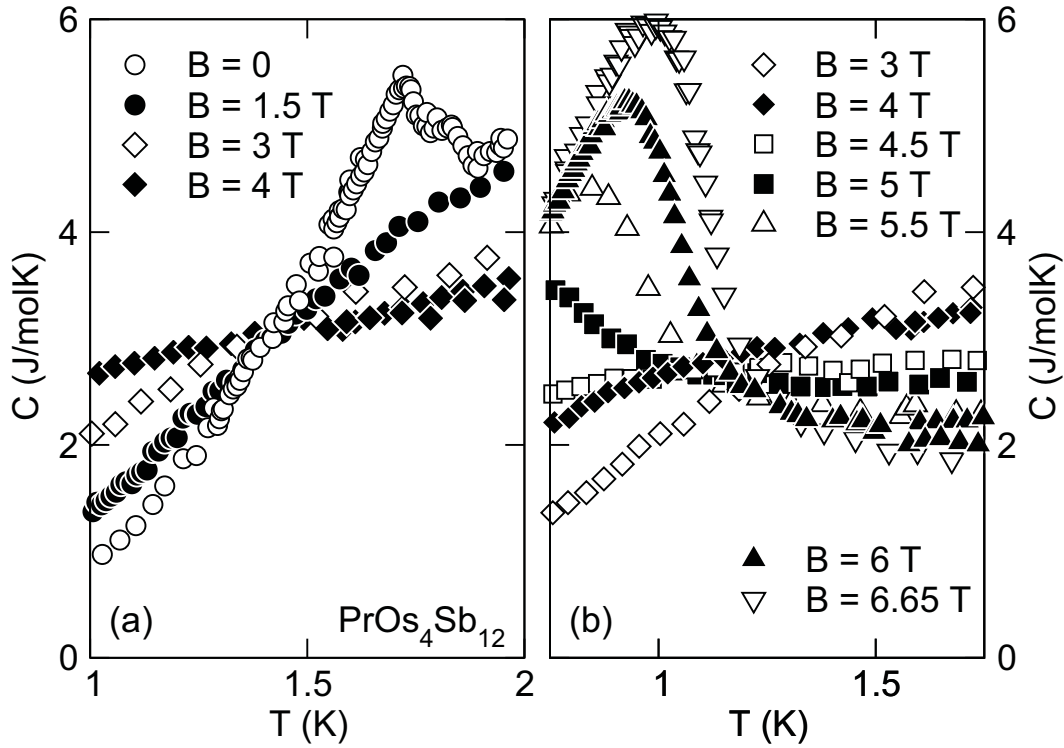


Abb. 4.13: Spezifische Wärme C von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ als Funktion der Temperatur T in verschiedenen Magnetfeldern B . In (a) ist der Kreuzungspunkt der Messkurven im Bereich kleiner Magnetfelder $B \leq 4$ T dargestellt, in (b) der Kreuzungspunkt der Messkurven im Bereich großer Magnetfelder $B \geq 4$ T.

lineare Magnetfeldabhängigkeit der Suszeptibilität. Die Verschiebung dieses Schnittpunktes für $B \approx 4$ T legt nahe, dass sich der Grundzustand des Systems für $B < 4$ T und $B > 4$ T unterscheidet. Diese Vermutung wird durch das oben geschilderte Auftreten eines Phasenübergangs für $B > 4$ T unterstützt.

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ist nicht der einzige Supraleiter, der die Skutteruditstruktur besitzt. Auch in $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ wurde Supraleitung mit einer Übergangstemperatur von $T_c = 1.04$ K beobachtet [63]. Der elektrische Widerstand von $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ zeigt, ähnlich wie in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, typisch metallisches Verhalten mit schulterartigen Strukturen, die von Kristallfeldniveaus verursacht werden. Auch die magnetische Suszeptibilität zeigt ein ähnliches Verhalten wie in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. Ein deutlicher Unterschied liegt in der Kristallfeldaufspaltung. In $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ werden keine tief liegenden Kristallfeldniveaus beobachtet und der unmagnetische Grundzustand wird in Ref.63 als Γ_1 -Singulett identifiziert. Dies wird im Rahmen der in Kap. 3 dargestellten Theorie der Kristallfeldeffekte aus der kleineren Gitterkonstante infolge der Substitution des Os durch das isoelektronische aber kleinere Ru verständlich. Dadurch sollten die Kristallfeldeffekte größer werden. Die andere Abfolge der Niveaus ergibt sich aus der $\langle r^4 \rangle$ - und $\langle r^6 \rangle$ -Abhängigkeit der Kristallfeldeffekte. Dass Supraleitung auch

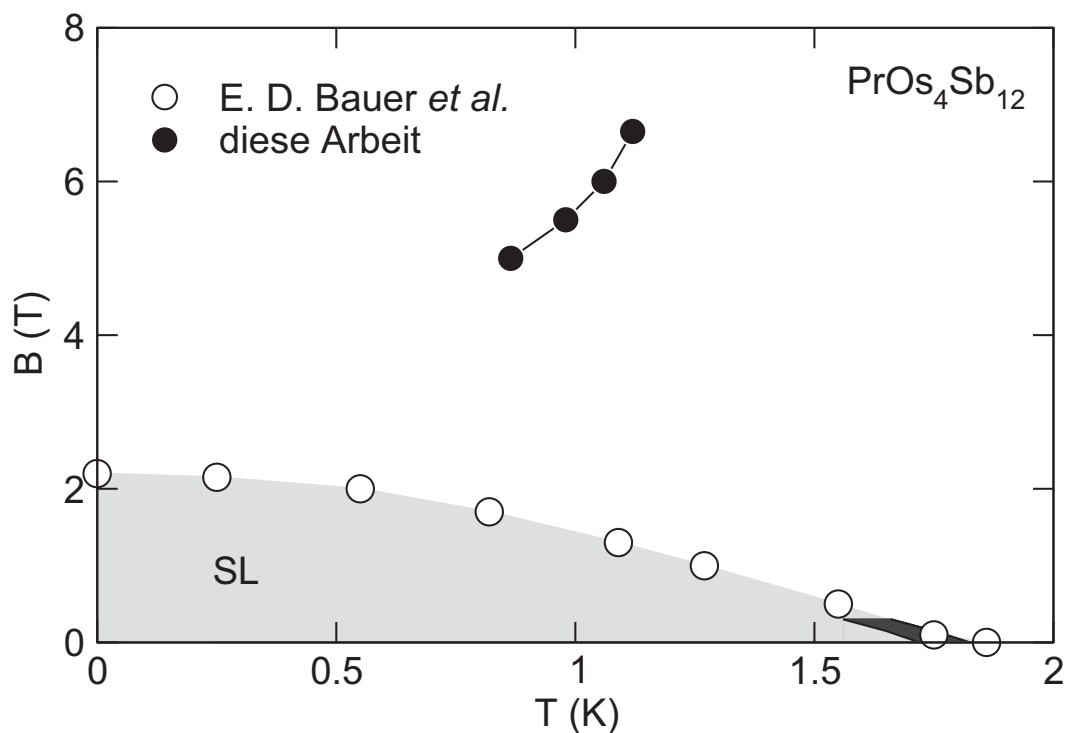


Abb. 4.14: (B, T) -Phasendiagramm von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, die Daten von Bauer *et al.* sind Ref. 57 entnommen.

in $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ [63] beobachtet wird, wirft allerdings die Frage auf, inwiefern die f -Elektronen in $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ überhaupt an der Ausbildung der Supraleitung beteiligt sind. Möglicherweise führt die Anwesenheit der f -Elektronen nur zur Unterdrückung der Übergangstemperatur von $T_c = 3.2\text{K}$ für $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ auf die in den Pr-Systemen beobachteten Werte. Dies könnte mit dem Ausfrieren magnetischer Fluktuationen verknüpft sein, wenn bei tiefen Temperaturen nur noch ein unmagnetischer Grundzustand besetzt wird.

Der supraleitende Übergang in $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ zeigt sich in der spezifischen Wärme in ähnlicher Weise wie in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. Die Sprunghöhe ist in $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ mit $\Delta C/\gamma T_c = 1.87$ gegenüber dem BCS-Wert von 1.43 erhöht; ob ebenfalls ein doppelter Phasenübergang vorliegt, ist den veröffentlichten Daten nicht zu entnehmen. Der Wert von $\gamma \approx 60\text{ mJ/molK}^2$ ist jedoch deutlich niedriger als der in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ beobachtete Wert $\gamma = 313\text{ mJ/molK}^2$. Im Rahmen einer Analyse wie für $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ geht damit eine Reduzierung des oberen kritischen Feldes auf $\sim 0.2\text{ T}$ einher [57]. Um die Frage zu klären, ob die supraleitenden Übergänge in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ und $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ auf ähnlichen Mechanismen beruhen, sind weitere experimentelle Untersuchungen notwendig.

Das (B, T) -Phasendiagramm von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, wie es sich aus dieser Arbeit und Ref. 57 ergibt, ist in Abb. 4.14 dargestellt. Man beobachtet einen supraleitenden

Bereich, grau hervorgehoben, mit der in kleinen Feldern beobachteten Aufspaltung. Der Bereich des doppelten Übergangs ist dunkelgrau gekennzeichnet. Des Weiteren findet man für magnetische Felder größer 5 T einen Übergang zu einer nicht näher bekannten Tieftemperaturphase vor.

Ein Vergleich mit Abb. 4.12 zeigt, dass die nicht identifizierte Tieftemperaturphase von einem Magnetfeld induziert wird, wie es für das Überkreuzen des niedrigst liegenden Triplett-niveaus mit dem am höchsten liegenden Dublett-niveau erforderlich ist. Ob diese Phase ihre Ursache in dieser Niveauüberkreuzung hat, müssen weitere Experimente zeigen.

Vergleicht man dieses Phasendiagramm mit den Phasendiagrammen der Schwer-Fermion-Supraleiter und der Hochtemperatursupraleiter, so stellt man Ähnlichkeiten fest. Während in den Schwer-Fermion-Systemen hydrostatischer Druck oder auch chemische Substitution als Kontrollparameter dient und in den Hochtemperatursupraleitern der Sauerstoffgehalt diese Rolle einnimmt, kann man für $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ diese Rolle einem äußeren Magnetfeld zuweisen. Damit ergibt sich die Möglichkeit eines quantenkritischen Punktes in der Nähe der supraleitenden Phase. Eine Besonderheit des Magnetfeldes als Kontrollparameter ist jedoch, dass ein Magnetfeld paarbrechend auf Cooperpaare wirkt, und damit die Supraleitung unterdrückt.

Das (B, T) -Phasendiagramm von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ zeigt eine gewisse Übereinstimmung mit einem kürzlich vorgestellten theoretischen Phasendiagramm für den quadrupolaren Zweikanal-Kondoeffekt [73]. In Ref. 73 ergibt sich eine supraleitende Phase, die als Funktion einer effektiven Kopplungskonstante in eine quadrupolar geordnete Phase übergeht.

Ein Problem in dieser Interpretation stellt allerdings die beobachtete Ähnlichkeit zu $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ dar. Dort wird ein Singulett als Kristallfeldgrundzustand beobachtet, und die beobachtete Kristallfeldaufspaltung ist größer als in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. Es gibt bis jetzt keine Experimente, die Hinweise auf einen feldinduzierten Phasenübergang zeigen.

Zum Abschluss sollen einige Pr-Verbindungen, die ein unmagnetisches Niveau der f -Elektronen als Kristallfeldgrundzustand aufweisen, kurz verglichen werden. Bereits im vorigen Kapitel wurde PrPb_3 besprochen. Eine Substanz mit einem ähnlichen Grundzustand wie PrPb_3 scheint $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ zu sein. Auch für $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ wird antiferroquadrupolare Ordnung als Grundzustand diskutiert. Oberhalb des Phasenübergangs und des kritischen Feldes wird in der spezifischen Wärme Schwer-Fermionen-artiges Verhalten beobachtet. Die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs ist mit $dT_{AFQ}/dp = -90 \text{ mK/kbar}$ deutlich größer als in PrPb_3 und zeigt auch an, dass sich die Übergangstemperatur mit zunehmendem Druck zu tieferen Temperaturen verschiebt, aber $T_{AFQ} = 6.4 \text{ K}$ liegt deutlich höher. Dennoch liegt ein Druck von $p \approx 70 \text{ kbar}$, wie er zur Unterdrückung der Ordnung in $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ nötig ist, im Rahmen des technisch machbaren. Mit Hinblick auf die Untersuchung quantenkritischer Punkte in stark korrelierten Elektronensystemen wäre ein solches Experiment interessant. $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ erreicht möglicherweise einen ähnlichen Zustand, wie er in $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ beobachtet wird, in einem äußeren Magnetfeld $B > 4 \text{ T}$.

Kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit wurde eine Vorveröffentlichung zugänglich, in der ebenfalls die spezifische Wärme von $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ bei tiefen Temperaturen untersucht wurde [27]. Im Bereich tiefster Temperaturen zeigen sich Abweichungen gegenüber den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen, aus denen sich eine unterschiedliche Interpretation des Grundzustands in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ergibt.

Kapitel 5

Thermodynamische Eigenschaften der Legierungsreihe $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Die Effekte, die sich aus der Hybridisierung der lokalisierten f -Elektronen in Lanthaniden und Aktiniden mit den Leitungsbandelektronen ergeben, sind vielfältiger Natur. Ein besonders überraschendes Ergebnis dieser Hybridisierung kann das Auftreten eines isolierenden Grundzustands sein [74, 75]. Bei hohen Temperaturen verhalten sich solche Systeme wie typische Metalle. Erst bei tiefen Temperaturen kommt es zur Ausbildung einer Energielücke infolge von Hybridisierungseffekten und damit zu einem isolierenden Grundzustand. Beispiele hierfür sind SmB_6 [76], YbB_{12} [77] oder $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ [78], die, wie fast alle Verbindungen, in denen ein solches Verhalten beobachtet wird, eine kubische Kristallstruktur besitzen. Die einzigen bekannten Ausnahmen sind CeNiSn [79], CeRhSb [80] und CeRhAs [81].

Einen grundlegenden Ansatz für das Verständnis dieser sogenannten Kondoisolatoren bildet das periodische Andersonmodell, dessen Hamiltonoperator bereits in Kapitel 1 in Gl. 1.5 angegeben wurde. Eine exakte Lösung dieses Modells ist nicht bekannt, jedoch wurden verschiedene Methoden zur Analyse dieses Problems entwickelt. Ausgehend von einem isolierenden Zustand für verschwindende Coulombabstoßung $U = 0$ erhält man im Rahmen eines Hilfsbosonenansatzes eine renormierte Energielücke sowie Anregungen mit Schwer-Fermion-Charakter [82]. Um isolierendes Verhalten zu beobachten, sind zwei Voraussetzungen zu erfüllen. Zum einen wird, wie in jedem einfachen Bandmodell für Isolatoren, eine geradzahlige Anzahl von Elektronen pro Elementarzelle benötigt. Darüber hinaus darf nur ein Leitungsband die Fermifläche kreuzen, wie in Abb. 5.1 (a) dargestellt. Die aus einer solchen Bandstruktur resultierende Zustandsdichte mit der Energielücke an der Fermikante ist in Abb. 5.1 (b) dargestellt. Demgegenüber ist, wenn mehrere Bänder die Fermifläche durchstoßen, wie in Abb. 5.1 (c) gezeigt, isolierendes Verhalten nicht zu erwarten, da eine Restzustandsdichte für die Fermienergie E_F beobachtet wird (Abb. 5.1 (d)). Ein vergleichbares Ergebnis ergibt sich auch aus einer auf Luttingers Theorem beruhenden Analyse [83]. In Ref. 83 wird darauf hingewiesen, dass die Leitungsbandelektronen entlang einer hochsymmetrischen Kristallrichtung von den f -Elektronen

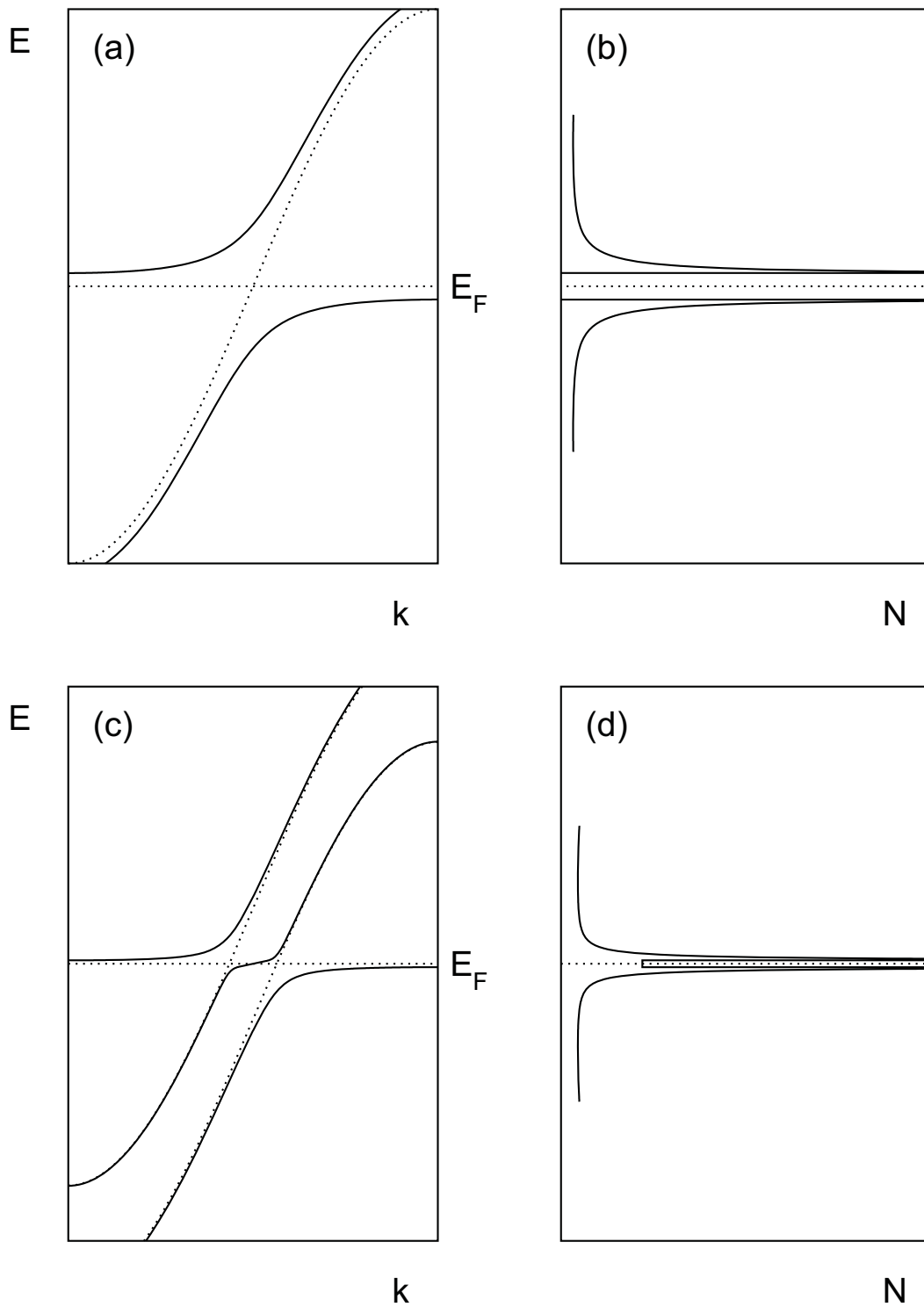


Abb. 5.1: Die Entstehung einer Energielücke infolge der Hybridisierung zwischen einem renormierten f -Band und einem Leitungsband (a). Die sich daraus ergebende Zustandsdichte (b). Im allgemeinen wird das Auftreten der Energielücke durch zusätzliche Bänder verhindert (c). Es verbleibt eine Restzustandsdichte an der Fermikante (d). Abbildungen nach Ref. 82

entkoppelt sein können, sodass keine Energielücke ausgebildet wird.

Eine Analyse des periodischen Kondomodells in einer Dimension bei halber Füllung im Rahmen einer Dichtematrixformulierung der numerischen Renormierungsgruppe liefert ähnliche Ergebnisse [84]. Es wird jedoch eine geringere Energielücke für Spinanregungen als für Ladungsanregungen beobachtet. Für geringe Austauschkopplung treten darüber hinaus starke antiferromagnetische Korrelationen auf. Das gleiche Modell wird in Ref. 85 im Rahmen einer halbklassischen Pfadintegralmethode behandelt. Es ergibt sich ein isolierender Zustand wenn $|M - 2S|$ (S ist der lokalisierte Spin, M die Leitungsbandentartung) geradzahlig ist, andernfalls ergibt sich eine Pseudoenergielücke.

Der Einfluss unmagnetischer Störstellen, der sogenannten Kondolöcher, auf einen Kondoisolator wurde in Ref. 86 untersucht. Eine einzelne solche Störstelle verursacht einen gebundenen Zustand innerhalb der Energielücke, eine endliche Konzentration verursacht ein Störstellenband in der Energielücke, das die thermodynamischen und Transporteigenschaften bei tiefen Temperaturen bestimmt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Breite des Störstellenbands wird für eine geringe Störstellenkonzentration c als proportional zu \sqrt{c} angegeben.

Um zu einem besseren Verständnis der Kondoisolatoren zu kommen, sind experimentelle Untersuchungen der Tieftemperatureigenschaften solcher Systeme, insbesondere auch bei kontrollierter Variation des Grundzustands durch Dotieren, hilfreich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Untersuchungen an $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ durchgeführt. Vor der Darstellung der Ergebnisse soll zunächst eine Übersicht über die bekannten Ergebnisse zu CeNiSn gegeben werden.

5.1 Bisherige Ergebnisse zur Legierungsreihe $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

CeNiSn kristallisiert, ebenso wie CeRhSb , in der orthorhombischen, nicht zentralsymmetrischen ϵ - TiNiSn -Struktur mit der Raumgruppe $\text{Pn}2_1\text{a}$, kann aber in ausreichender Genauigkeit durch die in Abb. 5.2 dargestellte zentralsymmetrische Struktur vom Pnma -Typ beschrieben werden [87]. Diese Struktur kann als aus entlang der a -Achse gestapelten Ce-Ebenen mit Zwischenebenen aus Ni-Sn angesehen werden. Die strukturelle Anisotropie der Muttersubstanz der Legierungsreihe $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ spiegelt sich auch in den physikalischen Eigenschaften wider.

So zeigten erste Messungen des elektrischen Widerstands bei tiefen Temperaturen anisotrope Eigenschaften ($\rho_a(T) < \rho_b(T) < \rho_c(T)$ für $T < 1\text{K}$) mit thermisch aktiviertem Verhalten [79]. Weitere Messungen zeigten eine starke Abhängigkeit von der Zahl der Störstellen, wobei kristallographisch bessere Kristalle bei tiefen Temperaturen eine metallische Leitfähigkeit zeigten, die als intrinsischer Effekt angesehen wird [88]. Während der elektrische Widerstand entlang der a -Achse bei tiefen Temperaturen durch Elektron-Elektron-Streuung beschrieben werden kann, zeigt der Widerstand entlang der b - und c -Achse einen Anstieg mit abnehmender Tempera-

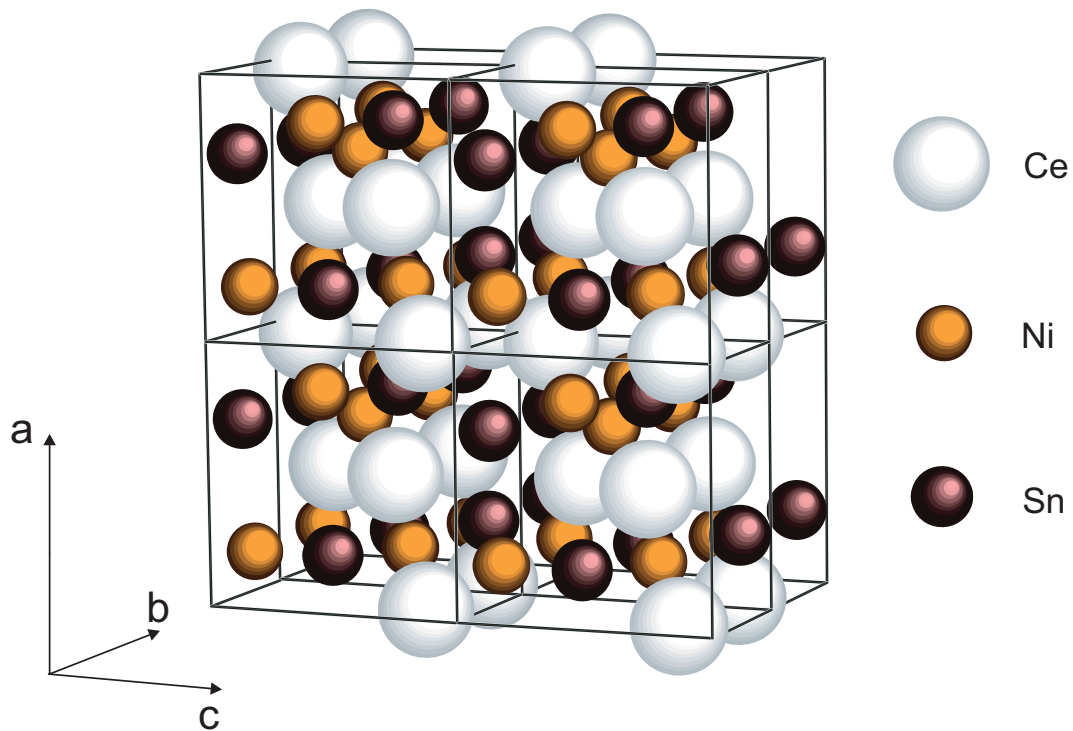


Abb. 5.2: Die orthorhombische ϵ -TiNiSn-Kristallstruktur von $CeNiSn$. Die Anisotropie der Kristallstruktur spiegelt sich auch in den physikalischen Eigenschaften wider (vgl. Text).

tur. Dies lässt sich als Verschwinden der Energielücke entlang bestimmter Richtungen deuten, es handelt sich um eine Pseudoenergielücke. Durch Anlegen hydrostatischen Drucks kann die Energielücke unterdrückt werden und metallisches Verhalten entlang der drei kristallographischen Achsen wird induziert. In einem äußeren Magnetfeld zeigen sich Maxima im elektrischen Widerstand, die als das Auftreten von magnetischen Exzitonen mit $S = 1$ interpretiert werden [89]. Die Bestimmung der Ladungsträgerzahl mittels des Halleffekts zeigt ein ähnliches Bild [89, 90]. Die Zahl der freien Ladungsträger kann zu $\approx 2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt werden.

Die thermische Leitfähigkeit von $CeNiSn$ ist entlang der b -Achse maximal und wird von Phononenbeiträgen dominiert [91]. Mit der Ausbildung der Energielücke unterhalb 20 K nimmt die thermische Leitfähigkeit entlang der b - und c -Achse infolge einer Reduzierung der Elektron-Phonon-Streuung zu [92]. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Energielücke entlang der b -Achse am deutlichsten ausgeprägt ist, während sie entlang der a -Achse verschwindet.

Die Ausbildung einer Energielücke zumindest auf Teilen der Fermifläche spiegelt sich auch in der spezifischen Wärme wider. Diese fällt nach einem Maximum bei etwa 7 K zu tiefen Temperaturen hin stark ab. Der beobachtete Wert von $\gamma \sim 20 \text{ mJ/molK}^2$ [93] deutet in Verbindung mit der geringen Ladungsträgerzahl auf

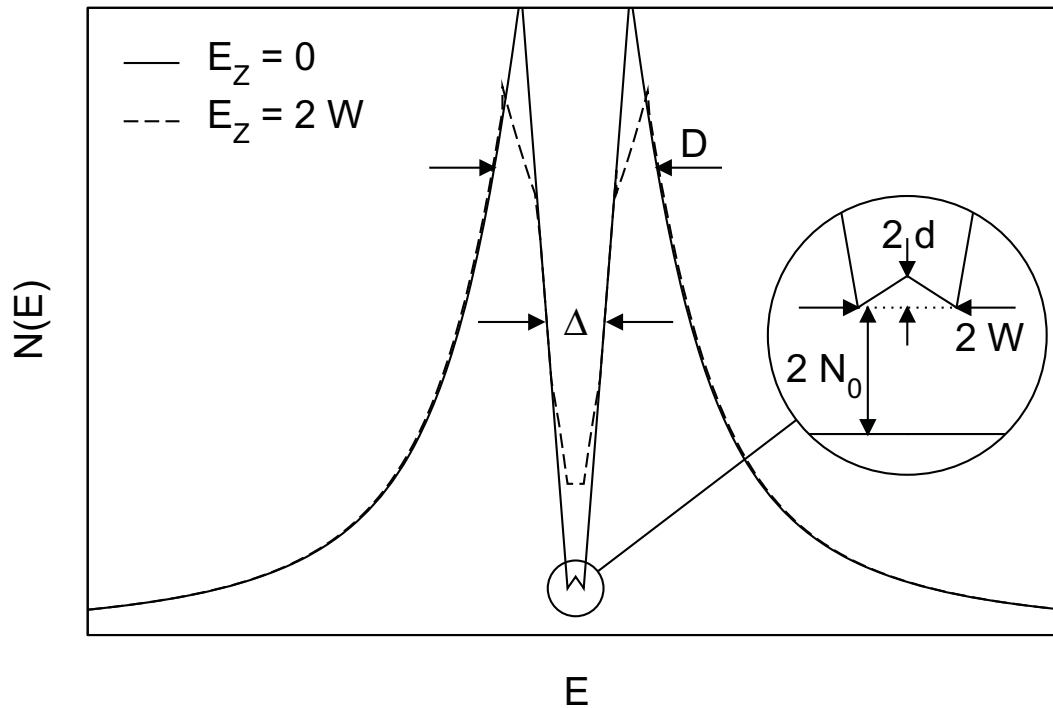


Abb. 5.3: Zur phänomenologischen Beschreibung von CeNiSn herangezogene Form der Zustandsdichte nahe der Fermikante unter Berücksichtigung der Zeemanaufspaltung in einem äußeren Magnetfeld [95]. Die Parameter D , Δ , W und N_0 und d beschreiben die Breite der Kondoresonanz, die Breite der Energielücke, die Breite des Fußes der Lücke, die Restzustandsdichte sowie die Größe der Substruktur (vgl. Text).

starke Korrelationseffekte hin. Die bei Temperaturen oberhalb 0.2 K beobachtete Abhängigkeit der Form $C = \gamma T + \delta T^2$ [94] lässt sich durch eine phänomenologische V-förmige Energielücke mit einer Restzustandsdichte an der Fermikante beschreiben, wie sie in Abb. 5.3 dargestellt ist [95]. Sie wird durch die Breite der Kondoresonanz D , die Breite der Energielücke Δ , die Breite des Plateaus der Restzustandsdichte W , sowie die Restzustandsdichte N_0 beschrieben. Darüber hinaus wird eine Substruktur für die Restzustandsdichte in der Energielücke mit einer Zustandsdichteerhöhung $2d$ vorgeschlagen. Messungen der spezifischen Wärme im Magnetfeld können durch eine Zeemanaufspaltung dieser Zustandsdichte beschrieben werden [95], wobei die Energielücke für $B > 8$ T jedoch vollständig unterdrückt wird. Auf eine V-förmige Energielücke sowie eine Restzustandsdichte an der Fermienergie deuten auch Messungen der Kernspin-Resonanz hin [96]. Bei tieferen Temperaturen gibt es Anzeichen für kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen [94].

Auch die magnetische Suszeptibilität zeigt eine ausgeprägte Anisotropie [79]. Für ein Magnetfeld entlang der a -Achse ist die Suszeptibilität am größten und zeigt ein breites Maximum bei etwa 10 K, während für Magnetfelder entlang der b - und

c -Achse keine Maxima beobachtet werden. Bei tiefen Temperaturen wird ein Curie-artiger Anstieg beobachtet, vermutlich durch Verunreinigungen verursacht, der auch für andere Kondoisolatoren typisch ist. Die Anisotropie der Suszeptibilität wird für $T = 50$ K durch $\chi_a : \chi_b : \chi_c \approx 6 : 3 : 2$ beschrieben. Die Suszeptibilität im Temperaturbereich $T < 40$ K für $B \parallel a$ lässt sich durch das oben erwähnte Modell einer V-förmigen Energielücke beschreiben [95].

Direkte Einsicht in das Anregungsspektrum erwartet man bei der Untersuchung spektroskopischer Größen. Messungen der Mikrowellenleitfähigkeit deuten auf eine stark reduzierte Streurrate unterhalb von 10 K hin [97]. Ergebnisse der Ramanstreuung lassen sich durch ein V-förmiges Anregungsspektrum erklären [98]. Bruchkontakt-Tunnelexperimente [99, 100] zeigen eine Energielücke in der Größe von 10 meV. Im Magnetfeld beobachtet man eine Verringerung der Energielücke, beschreibbar mittels einer Zeemanaufspaltung [101].

Neutronenstreuexperimente an $CeNiSn$ zeigen für einen Streuvektor $\mathbf{Q} = (001)$ bei $T = 1.4$ K eine als Energielücke von 2 meV identifizierte Struktur [102]. Für andere Streuvektoren verbreitert sich diese Struktur. Bei höheren Temperaturen verliert sich die Energielücke. Bei Neutronenstreuexperimenten an Polykristallen zeigte sich eine Struktur mit einer Energie von 4 meV, die eindimensionalen antiferromagnetischen Korrelationen zugeordnet wird [103]. Kristallfeldanregungen wurde eine Energie von 40 meV zugeordnet [104].

Während unter hydrostatischem Druck die Energielücke unterdrückt zu werden scheint [105], wird unter uniaxialem Druck parallel zur b - und zur c -Achse für $p > 1$ kbar ein Phasenübergang zu einem magnetischen Grundzustand beobachtet, während unter uniaxialem Druck parallel zur a -Achse bis 3.7 kbar keine magnetische Ordnung induziert werden kann [106].

Das Dotieren mit Fremdatomen sollte auf mehrfache Weise Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften eines Kondoisolators nehmen. Zum einen sollte die Kohärenz des Grundzustands durch die Zerstörung der Gitterperiodizität zerstört und die Hybridisierung zwischen f - und Leitungselektronen modifiziert werden. Darüber hinaus sind für dotierte Systeme auch Unordnungseffekte zu berücksichtigen. Für $CeNiSn$ wurden systematische Dotierungsstudien durchgeführt, um den Einfluss von Störstellen auf den Grundzustand zu untersuchen [107]. Dabei stellte sich heraus, dass Dotierung mit La anstelle des Ce und Substitution des Ni durch Cu oder Co, d. h. das Einbringen von Elektronen oder Löchern, verschiedenen Einfluss auf die Grundzustandseigenschaften haben. Während die Substitution von Ce durch La oder von Ni durch Co die Restzustandsdichte in der V-förmigen Energielücke zu erhöhen scheint, führt eine Substitution von Ni durch Cu darüber hinaus auch zu einer Verringerung der Breite der Energielücke.

In $CeNi_{1-x}Cu_xSn$ lässt sich Ni durch Cu bis $x \approx 0.5$ substituieren, wobei eine annähernd lineare Abhängigkeit des Gitterparameters von der Cu-Konzentration beobachtet wird [112]. In Abb. 5.4 ist das Phasendiagramm der Legierungsreihe $CeNi_{1-x}Cu_xSn$ dargestellt, wobei die Energie der Pseudoenergielücke E_L und die magnetische Ordnungstemperatur T_N als Funktion der Cu-Konzentration x ge-

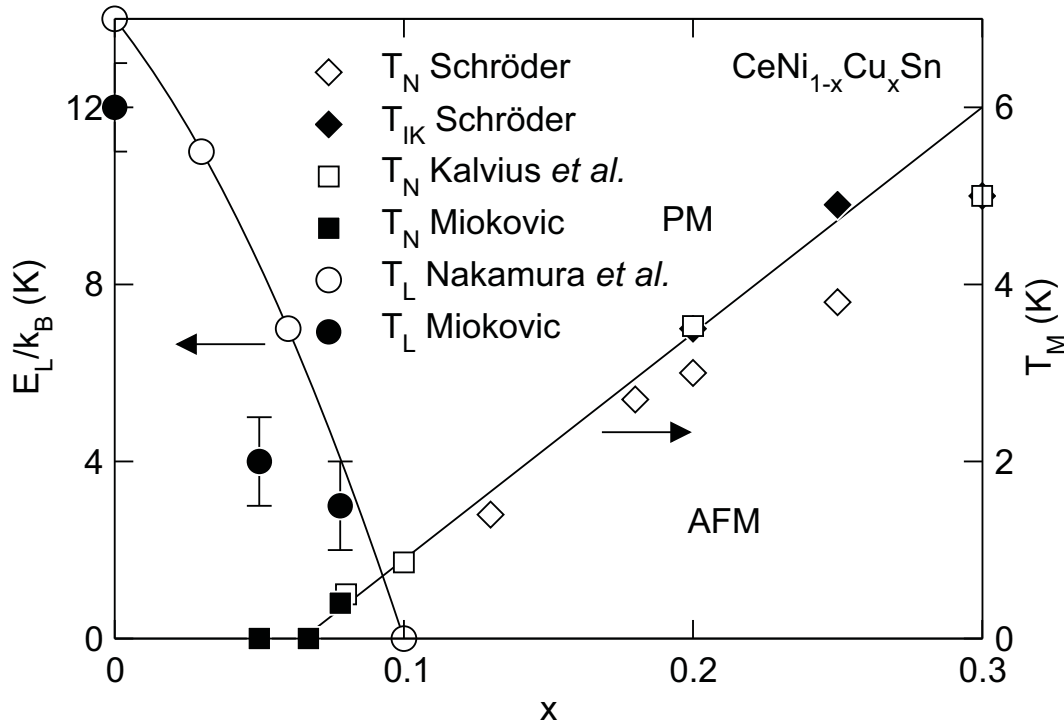


Abb. 5.4: Energieskala der Energielücke E_L und magnetische Übergangstemperatur T_M der Legierungsreihe $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$. Die Werte für T_M von Kalvius *et al.* sind aus der spezifischen Wärme gewonnen und Ref. [108] entnommen, die Werte für E_L von Nakamura *et al.* entstammen NMR-Messungen aus Ref. [107]. Die Werte für E_L sowie T_M von Mioković sind Ref. [109] entnommen. Die Werte für die Ausbildung der kommensurablen und inkommensurablen magnetischen Ordnung, T_N und T_{IK} , von Schröder entstammen Ref. [110, 111]. Die Linien dienen der optischen Führung.

zeigt sind. Ab einer Substitution von etwa 7.8% Ni durch Cu wird ein magnetisch geordneter Grundzustand beobachtet. Dieser wurde für $x \geq 0.2$ auf Grund von μSR -Experimenten an Polykristallen als stark ungeordnete spinglasartige Phase identifiziert [93], in Neutronenstreuexperimenten an Einkristallen für $x = 0.13$ konnte jedoch antiferromagnetische Ordnung nachgewiesen werden [110]. Die kritische Cu-Konzentration, ab der magnetische Ordnung einsetzen sollte, kann zu $x_c = 0.065$ abgeschätzt werden. Gleichzeitig wird die Pseudoenergielücke mit zunehmender Cu-Konzentration kleiner und für $x \approx 0.1$ wird sie nicht mehr beobachtet. Für $0.065 < x < 0.1$ beobachtet man eine Koexistenz von magnetischer Ordnung mit der Pseudoenergielücke. In der Nähe der kritischen Konzentration wurde für $x \approx 0.05$ Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten in der spezifischen Wärme berichtet [113].

Zur theoretischen Beschreibung der Pseudoenergielücke in CeNiSn wurde von einem tief liegenden Kristallfeldniveau ausgegangen [114]. Durch die Wahl des Kristallfeldgrundzustands ergibt sich eine Winkelabhängigkeit der Hybridisierung zwi-

schen f - und Leitungselektronen, die sich in einer Anisotropie der renormierten Energielücke widerspiegelt, die insbesondere entlang bestimmter Richtungen verschwinden kann. Für die Zustandsdichte ergibt sich eine Lücke an der Fermikante, jedoch mit einer Restzustandsdichte, sowie zwei Stufen. Durch Störstellen wird die Energielücke rasch weiter aufgefüllt. Im Rahmen dieses Modells gelang die Beschreibung vieler Messgrößen zumindest qualitativ.

Der in Ref. 114 ausgewählte Kristallfeldgrundzustand ergibt sich, wenn der Einfluss der Hundschen Wechselwirkungen, die die Form des Ce-Ions bestimmen, berücksichtigt wird [115]. Es ergibt sich zusätzlich ein weiterer möglicher Grundzustand, der eine V-förmige Zustandsdichte aufweist, ähnlich wie es experimentell für $CeNiSn$ beobachtet wird (vgl. Abb. 5.3).

Die Bedeutung niedrig liegender Kristallfeldniveaus wird auch in Ref. 116 berücksichtigt. Im Rahmen ihrer Theorie der Spinflüssigkeit in Ce-Verbindungen mit fast ganzzahliger Besetzung der f -Zustände [117] ergibt sich für den Fall niedrigliegender Kristallfeldniveaus, d. h. $\Delta_{CF} < T^*$, eine Modifikation der Zustandsdichte infolge der Wechselwirkungen zwischen Spinon-Anregungen und Kristallfeldanregungen, die zu lückenartigen Strukturen in der Spin-Zustandsdichte führen können. Die beobachtete Anisotropie im Spinonspektrum wird auf die Anisotropie der RKKY-Wechselwirkung zurückgeführt.

Die verschiedenen Ansätze zu Kondoisolatoren und Kondosemimetallen unterscheiden sich in ihrer Beschreibung der Energielücke. Während für Kondoisolatoren eine vollständige Energielücke vorausgesagt wird, in der sich durch das Einbringen von Störstellen ein Störstellenband auszubilden beginnt, sagen die Modelle für Kondosemimetalle keine Energielücke voraus, sondern lediglich eine stark reduzierte Zustandsdichte nahe der Fermikante.

Die Legierungsreihe $CeNi_{1-x}Cu_xSn$ bietet als einziges bekanntes Kondosemimetall die Möglichkeit, einen quantenkritischen Punkt in einem ladungsträgerarmen System zu untersuchen. Es stellt sich die Frage, inwiefern die Existenz einer Energielücke im Anregungsspektrum Einfluss auf die Ausbildung der magnetischen Ordnung nimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher systematische Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen in der Nähe dieses quantenkritischen Punktes für $x_c = 0.065$ durchgeführt.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 5.1 ist eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten $CeNi_{1-x}Cu_xSn$ -Einkristalle gegeben. Die Kristalle wurden von Y. Echizen in der Arbeitsgruppe von T. Takabatake¹ nach dem Czochralskiverfahren gezogen. Der Kristall mit einer nominellen Cu-Konzentration von $x = 0.078$ stellte das Mittelstück eines Kristalls mit einem Konzentrationsgradienten von $x = 0.072$ an einem Ende zu $x = 0.084$ am anderen Ende dar. Für die Messungen der spezifischen Wärme

¹Dept. Quantum Matter, ADSM, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8529, Japan

wurden die Kristalle mit dem Magnetfeld parallel zur magnetisch weichen a -Achse orientiert. Die Messungen der Magnetisierung an dem $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ -Kristall vervollständigen Messungen, die bereits früher für die Konzentrationen $x = 0.05$ sowie $x = 0.078$ durchgeführt wurden [109].

5.2.1 Spezifische Wärme

In Abb. 5.5 ist die spezifische Wärme durch die Temperatur C/T über der Temperatur von $\text{CeNi}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}$ in einer halblogarithmischen Darstellung für $B = 0, 3\text{ T}$ und 6 T im Bereich tiefer Temperaturen aufgetragen. Im Nullfeld steigt C/T mit abnehmender Temperatur stark an. Dieser Anstieg lässt sich nur ungenügend durch einen Ausdruck der Form $C/T \propto \ln(T)$, wie er zur Beschreibung eines Nicht-Fermiflüssigkeitsverhaltens in verschiedenen Materialien, wie beispielsweise $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ [7], herangezogen wird, beschreiben. Eine bessere Beschreibung gelingt, wie in der eingefügten Abbildung zu sehen, in einem Temperaturbereich von 90 mK bis 1 K durch ein Potenzgesetz der Form $C/T = aT^\alpha$ mit einem Exponenten $\alpha = -0.29$. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes von 3 T wird die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen unterdrückt. Wird das Magnetfeld auf 6 T erhöht, wird C/T unterhalb $T \approx 0.6\text{ K}$ weiter reduziert. Zu tiefsten Temperaturen steigt C/T im Magnetfeld infolge nuklearer Hyperfeinbeiträge der ^{61}Ni -, ^{63}Cu -, ^{65}Cu -, ^{113}Sn -, ^{115}Sn - und ^{117}Sn -Kerne wieder an (vgl. Anhang). Für das effektive Feld am Kernort ergibt sich unter der Annahme, dass sich die spezifische Wärme in der Form $C = b_N/T^2 + \gamma T$ darstellen lässt, unter Verwendung von Formel 3.5 $B_{\text{eff}} = 9.9\text{ T}$. Der Verlauf der spezifischen Wärme nach Abzug des so bestimmten Hyperfeinbeitrags für $B = 6\text{ T}$ ist in Abb. 5.5 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die hier gezeigte Messung der spezifischen Wärme für $B = 0$ befindet sich in qualitativer Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [93]; jedoch ist die spezifische Wärme in Ref. 93 bei $T = 4\text{ K}$ etwa 20% größer, zeigt jedoch eine geringere Zunahme mit abnehmender Temperatur, sodass sie für $T = 100\text{ mK}$ etwa 20% tiefer liegt.

Durch weitergehende Substitution von Ni durch Cu in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ auf $x = 0.067$ ergibt sich für die spezifische Wärme durch die Temperatur C/T der in Abb. 5.6 gezeigte Verlauf als Funktion der Temperatur T . Der Verlauf ist in qualitativer Übereinstimmung mit der Messung für $x = 0.05$, die spezifische Wärme

x	Masse (mg)
0.05	474.7
0.067	85.75
0.078	113.8

Tabelle 5.1: Übersicht über die untersuchten $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ -Kristalle.

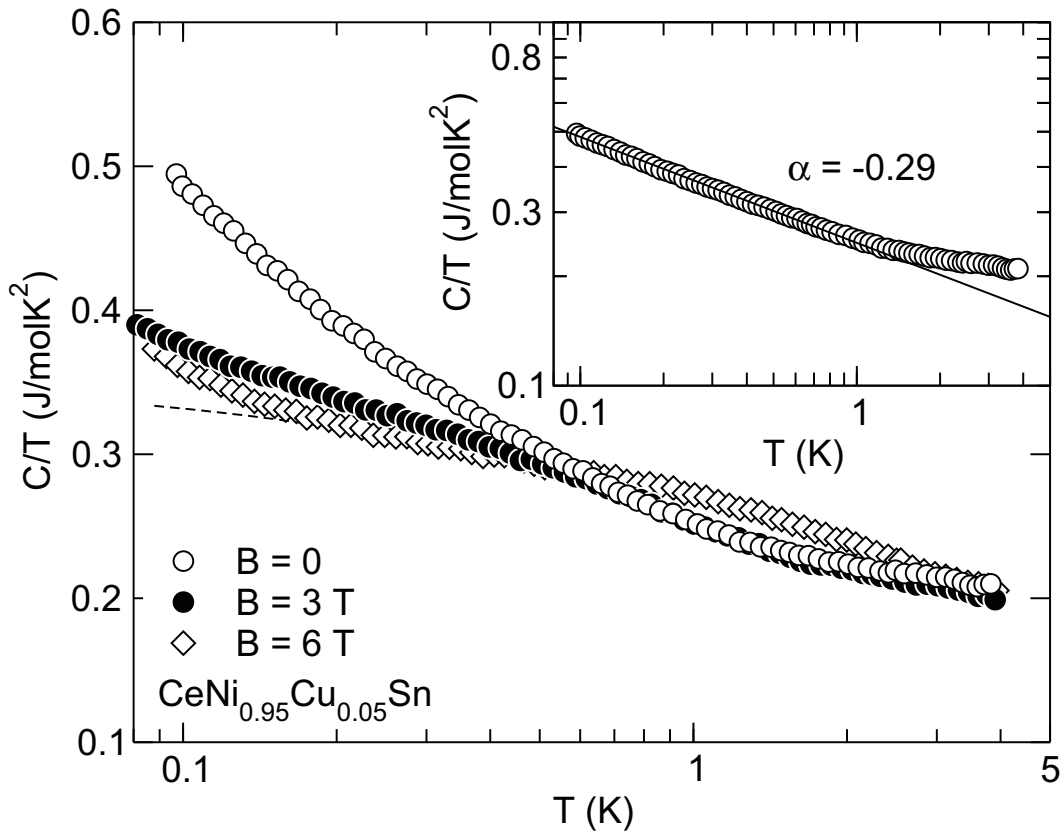


Abb. 5.5: Spezifische Wärme C/T von $\text{CeNi}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}$ über der Temperatur T für $B = 0$, 3 T und 6 T . Die gestrichelte Kurve stellt den Verlauf der spezifischen Wärme für $B = 6 \text{ T}$ nach Abzug des nuklearen Hyperfeinbeitrags dar. Die eingefügte Abbildung zeigt die spezifische Wärme über der Temperatur in einer doppeltlogarithmischen Darstellung; die durchgezogene Linie beschreibt eine Darstellung in der Form $C/T \propto T^{-\alpha}$.

liegt jedoch im gesamten Temperaturbereich etwa 20% höher als für $x = 0.05$. Für $B = 0$ wird die spezifische Wärme im Temperaturbereich $70 \text{ mK} < T < 600 \text{ mK}$ durch einen Ausdruck der Form $C/T = -a \ln(T/T_0)$ mit $a = 0.149 \text{ J/molK}^2$ und $T_0 = 6.53 \text{ K}$ beschrieben, wie er durch die durchgezogene Linie dargestellt ist. Für $T < 70 \text{ mK}$ wird ein zusätzlicher Anstieg beobachtet. In der eingefügten Abbildung ist die spezifische Wärme in der Form C/T als Funktion der Temperatur T in einer doppeltlogarithmischen Darstellung aufgetragen. Ein klares Potenzgesetz wie für $x = 0.05$ ist nicht zu erkennen. Für $B = 3 \text{ T}$ und 6 T wird der Anstieg von C/T wie für $x = 0.05$ unterdrückt, ehe bei tiefsten Temperaturen ein starker Anstieg durch die nuklearen Hyperfeinbeiträge einsetzt. Für das effektive Feld ergibt sich durch eine analoge Überlegung wie für $x = 0.05$ ein Wert von $B_{\text{eff}} = 13.2 \text{ T}$, der Verlauf der spezifischen Wärme nach Abzug des Hyperfeinbeitrags ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. Aus dem Phasendiagramm von $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ wurde die

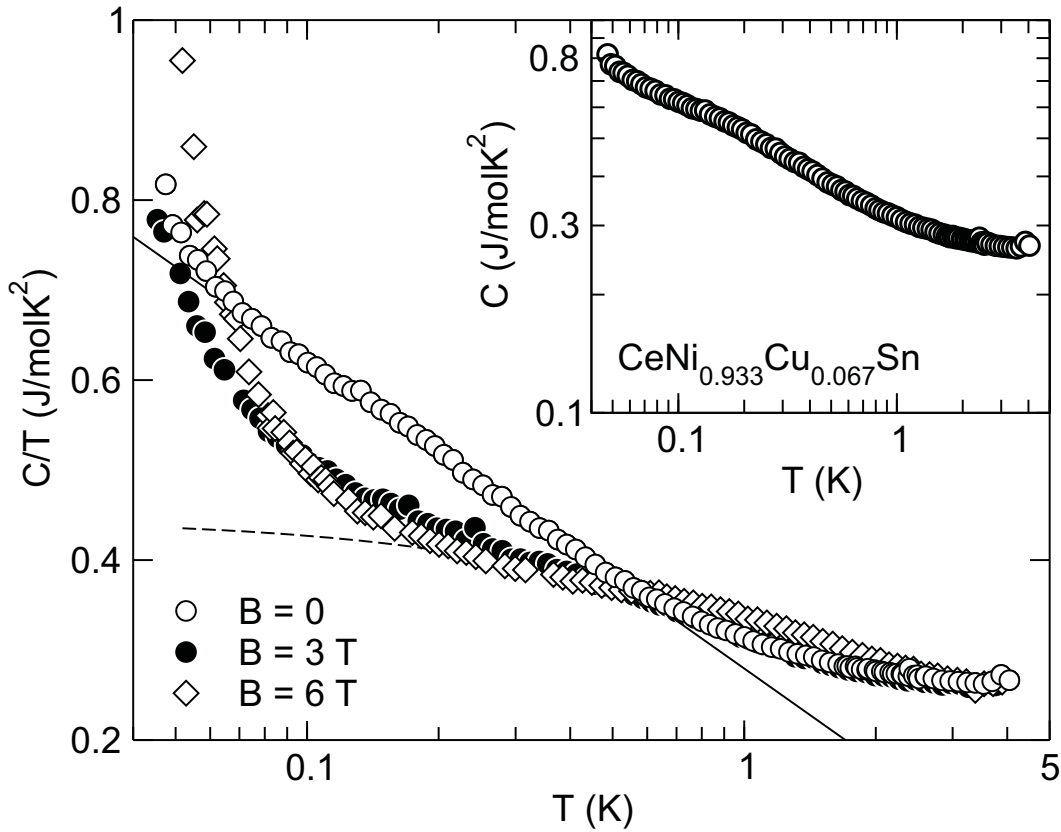


Abb. 5.6: Spezifische Wärme C/T von $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ über der Temperatur für $B = 0$, 3 T und 6 T. Die durchgezogene Linie stellt eine Beschreibung der Form $C/T = -a \ln(T/T_0)$ für $B = 0$ dar, die gestrichelte Kurve stellt den Verlauf der spezifischen Wärme für $B = 6$ T nach Abzug des nuklearen Hyperfeinbeitrags dar. Die eingefügte Abbildung zeigt die spezifische Wärme über der Temperatur in einer doppeltlogarithmischen Darstellung für $B = 0$.

kritische Konzentration, ab der magnetische Ordnung erwartet wird, zu $x = 0.067$ abgeschätzt. In der spezifischen Wärme ist für diese Konzentration bis 50 mK kein Phasenübergang zu beobachten, eventuell zeigt jedoch der Anstieg für $T < 70$ mK das Einsetzen magnetischer Ordnung an.

Für $x = 0.078$ wird der Bereich magnetischer Ordnung erreicht. Dies ist in der spezifischen Wärme geteilt durch die Temperatur, C/T , die in Abb. 5.7 für verschiedene Magnetfelder als Funktion der Temperatur gezeigt ist, durch ein Abknicken der Kurve für $B = 0$ bei $T = 470$ mK zu erkennen. In der Abbildung sind die Kurven, ausgehend von $B = 6$ T, mit abnehmendem Feld um jeweils 50 mJ/molK² gegeneinander verschoben. Ein magnetisches Feld von $B = 0.5$ T unterdrückt diesen Übergang; eine deutliche Struktur, die mit einem Phasenübergang zu verbinden wäre, ist nicht mehr zu erkennen, lediglich eine schulterartige Struktur bei etwa 500 mK ist vorhanden. Mit Erhöhen des Magnetfeldes wird diese Struktur weiter

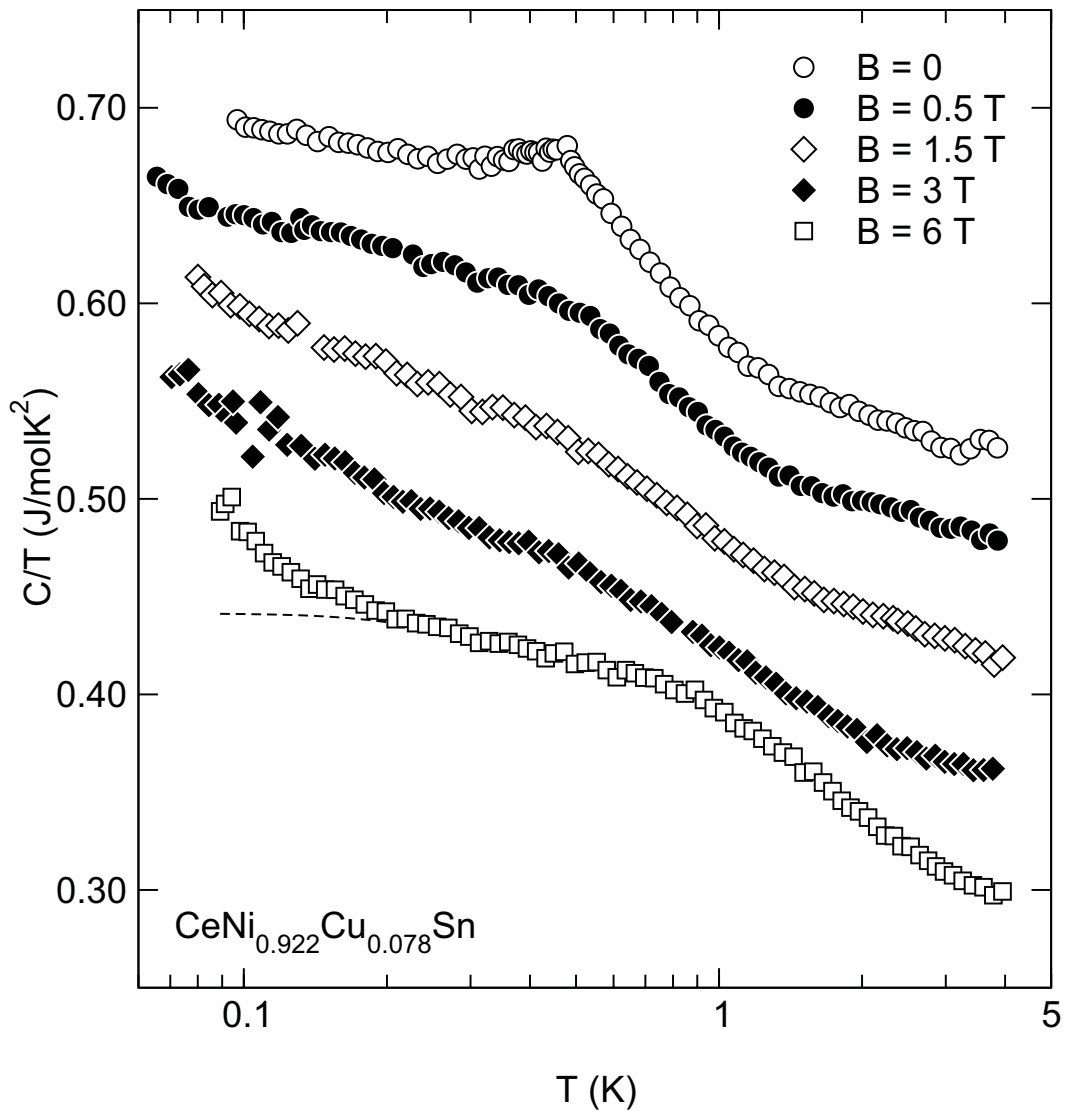


Abb. 5.7: Spezifische Wärme C/T von $\text{CeNi}_{0.922}\text{Cu}_{0.078}\text{Sn}$ über der Temperatur in verschiedenen Magnetfeldern. Die Kurven sind, ausgehend von der Kurve für 6 T, um jeweils 50 mJ/molK^2 gegeneinander verschoben. Die gestrichelte Kurve stellt den Verlauf der spezifischen Wärme für $B = 6$ T nach Abzug des nuklearen Hyperfeinbeitrags dar.

unterdrückt, bis sie für $B = 6$ T vollständig verschwunden ist. Der analog zu den vorigen Messungen für $x = 0.05$ und 0.067 bestimmte Hyperfeinbeitrag in $B = 6$ T ergibt ein effektives Feld von $B_{\text{eff}} = 9.8$ T. Der Verlauf der spezifischen Wärme nach Abzug des Hyperfeinbeitrags ist in der Abbildung durch die gestrichelte Linie dargestellt.

Der Verlauf der spezifischen Wärme in einem äußeren Magnetfeld von 3 T ent-

spricht weitgehend dem Verlauf für $B = 0$, lediglich der Phasenübergang ist unterdrückt. Unter der Annahme, dass in einem äußeren Feld von 3 T der Phasenübergang vollständig unterdrückt ist, das Magnetfeld ansonsten aber nur einen geringen Einfluss auf die spezifische Wärme ausübt, ergibt sich aus der Entropiedifferenz zwischen der Messung im Nullfeld und der für $B = 3$ T ein Anteil von $\sim 0.5\%$ Ce-Atomen, die an der magnetischen Ordnung teilhaben. Dies ist in Übereinstimmung mit dem aus Messungen der Magnetisierung ermittelten Wert von 0.16% der Ce-Momente, die an der Ordnung teilhaben [109].

5.2.2 Magnetisierung

In Abb. 5.8 ist die Magnetisierung M/B von $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ als Funktion der Temperatur T für verschiedene Magnetfelder zwischen 1 T und 12 T für $B \parallel a$, $B \parallel b$ sowie $B \parallel c$ aufgetragen. Die Daten für $B \parallel a$ mit $B = 1$ T stellen hierbei das Ergebnis einer Messung dar, die bei einem weiteren Probeneinbau durchgeführt wurde, da die Messung für $B = 1$ T beim erstmaligen Einbau unterhalb 10 K im Vergleich zu anderen Messungen im Magnetfeld zu hoch lag. Auch die Messungen für $B \parallel c$ mussten ein zweites Mal durchgeführt werden, da die erste Messung starken Störungen unterworfen war, die eventuell auf eine Berührung des Probenstabs mit der Kryostatenwandung zurückzuführen sind. Diese Messungen für $B = 1$ T und 12 T zeigten einen vergleichbaren Verlauf, lagen aber um etwa $7 \cdot 10^{-4} \mu_{\text{B}}/\text{T}$ höher. Man beobachtet die bereits in der Einführung für CeNiSn beschriebene Anisotropie im Tieftemperaturbereich mit $\chi_a : \chi_b : \chi_c \approx 4 : 2 : 1$.

In der Magnetisierung lassen sich drei verschiedene Temperaturbereiche unterscheiden. Für hohe Temperaturen lässt die Magnetisierung eine Beschreibung durch ein Curie–Weiss-Gesetz zu, d. h. das Verhalten entspricht dem fast freier Ce-Momente. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts ist in Abb. 5.9 die inverse Magnetisierung B/M für $B = 1$ T parallel zu den kristallographischen Hauptachsen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Eine Beschreibung durch ein Curie–Weiss-Gesetz ist für $B \parallel a$ sowie $B \parallel b$ oberhalb 200 K möglich, für $B \parallel c$ zeigen sich bereits unterhalb 250 K deutliche Abweichungen. Die daraus ermittelten Werte für das effektive Moment und die Curie–Weiss-Temperatur sind in Tab. 5.2.2 angegeben.

	μ_{eff} (μ_{B}/Ce)	Θ (K)
$B \parallel a$	2.59	-33.4
$B \parallel b$	2.34	-71.3
$B \parallel c$	2.45	-262.6

Tabelle 5.2: Aus linearer Ausgleichsrechnung im Bereich hoher Temperaturen gewonnene Curie–Weiss-Parameter für $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ (vgl. Abb. 5.9).

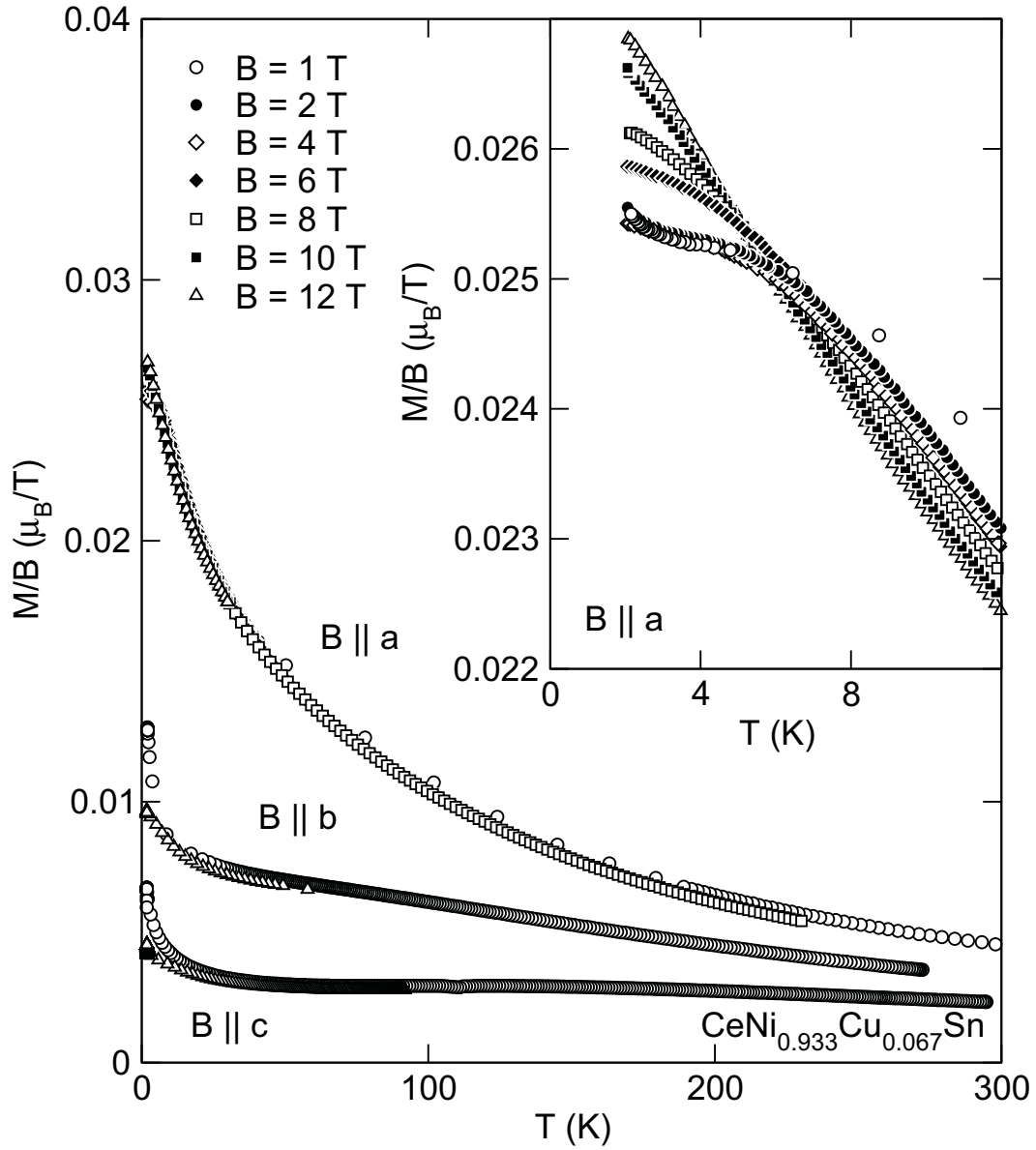


Abb. 5.8: Magnetisierung M/B als Funktion der Temperatur T von $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ für verschiedene Magnetfelder für $B \parallel a$, $B \parallel b$ sowie $B \parallel c$. Die eingefügte Abbildung zeigt die Magnetisierung M/B als Funktion der Temperatur T für $B \parallel a$ im Bereich tiefer Temperaturen.

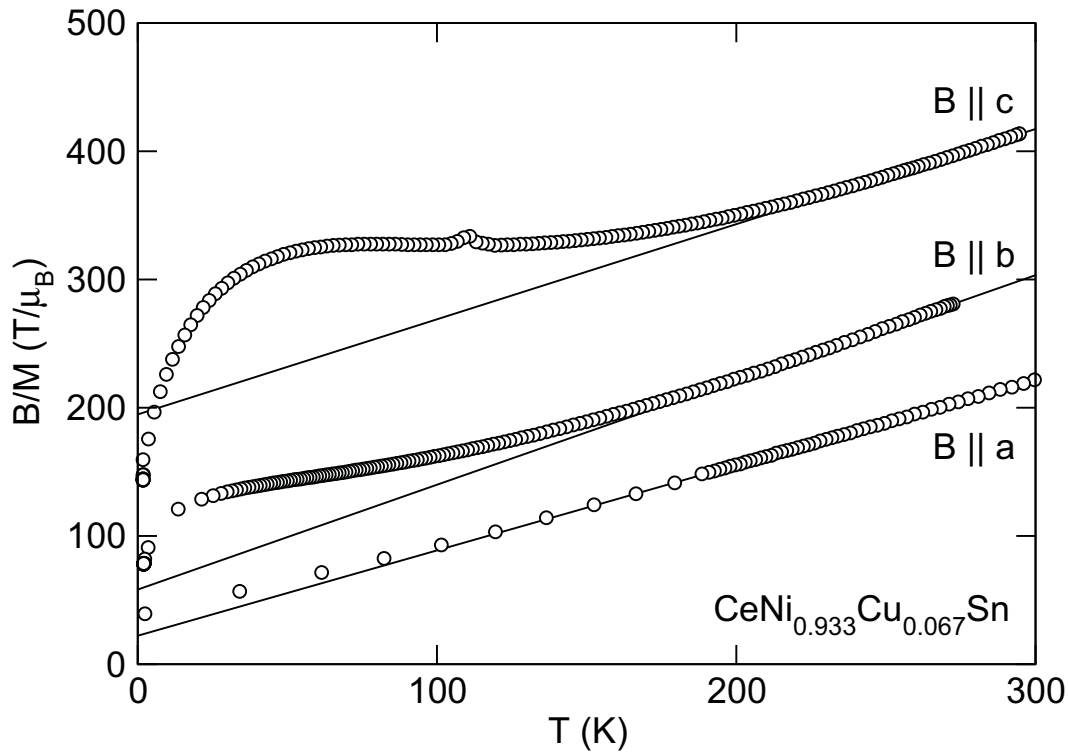


Abb. 5.9: Die inverse Magnetisierung B/M als Funktion der Temperatur für $B = 1$ T mit B entlang der drei kristallographischen Hauptachsen. Die Geraden stellen eine Beschreibung mittels des Curie-Weiss-Gesetzes dar (vgl. Text).

geben. Speziell für $B \parallel a$ liegt der beobachtete Wert nahe an dem für ein freies Ce-Ion erwarteten Wert $\mu_{eff} = 2.54 \mu_B$. Unterhalb einer Temperatur von 200 K treten, speziell für $B \parallel b$ und $B \parallel c$, deutliche Abweichungen auf, die möglicherweise auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen sind, da es in Neutronenstreuexperimenten Hinweise auf ein Kristallfeldniveau bei 40 meV [104] bzw. 14 meV gibt [118]. Die Abweichung gegenüber den in [109] im Hochtemperaturbereich bestimmten Werten für die Curie-Weiss-Temperatur und das effektive magnetische Moment für $B \parallel a$ in $\text{CeNi}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}$ ($\Theta = -67.1$ K, $\mu_{eff} = 2.83 \mu_B$) sowie in $\text{CeNi}_{0.922}\text{Cu}_{0.078}\text{Sn}$ ($\Theta = -53.1$ K, $\mu_{eff} = 2.85 \mu_B$) ist durch die unterschiedlichen Temperaturbereiche, in denen die Anpassung des Curie-Weiss-Gesetzes erfolgte, begründet. Die Bestimmung von Θ für $B \parallel a$ erlaubt auch eine Abschätzung der Kondotemperatur von $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ zu $T_K = \Theta/\sqrt{2} = 24$ K [71].

Die eingefügte Abbildung in Abb. 5.8 zeigt die Magnetisierung für $B \parallel a$ im Bereich tiefer Temperaturen. Unterhalb einer Temperatur von etwa 10 K zeigt die Magnetisierung für $B = 1$ T Abweichungen von einem Curie-Weiss-artigen Verhalten (vgl. Abb. 5.9). Man beobachtet in einem Magnetfeld von $B = 1$ T ein Abflachen der Magnetisierung, das auf einen unmagnetischen Grundzustand hindeutet. Für

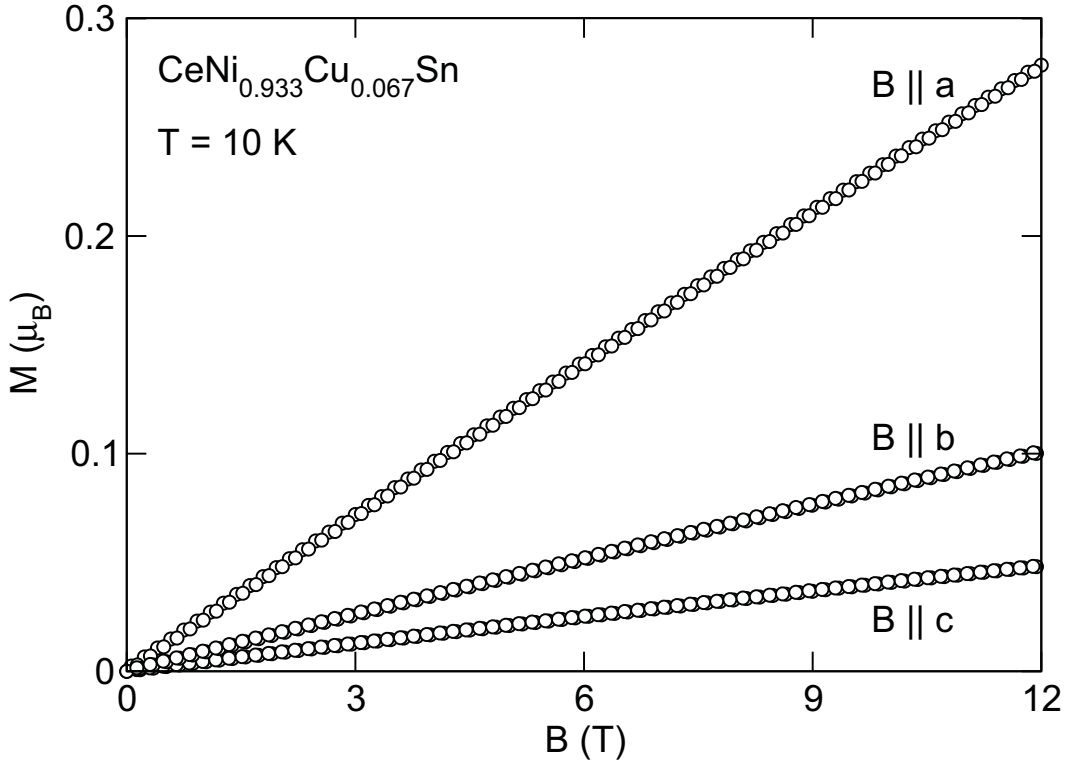


Abb. 5.10: Magnetisierung M als Funktion des Magnetfeldes B für $T = 10 \text{ K}$ für die kristallographischen Hauptachsen.

CeNiSn wird ein Maximum in der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei etwa 10 K durch die Pseudoenergielücke erklärt. Demgegenüber ist in den dotierten Proben kein Maximum zu erkennen. Stattdessen wird in den dotierten Proben eine schulterartige Struktur beobachtet [109], deren charakteristische Temperatur ein Maß für die Größe der Energielücke darstellt. Diese Struktur kann zumindest qualitativ durch die Zeemanaufspaltung der Leitungselektronenbänder beschrieben werden, wobei für deren Zustandsdichte ein V-förmiges Spektrum angenommen wird (vgl. Abb. 5.3). Im Fall von $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ ergibt sich eine charakteristische Temperatur $T^* \approx 4 \text{ K}$ für die Größe der Pseudoenergielücke, in Übereinstimmung mit den für $\text{CeNi}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}$ ($T^* \approx 4 \text{ K}$) sowie $\text{CeNi}_{0.922}\text{Cu}_{0.078}\text{Sn}$ ($T^* \approx 3 \text{ K}$) ermittelten Werten. Bei weiter abnehmender Temperatur beobachtet man einen Curie-artigen Anstieg für $T < 3 \text{ K}$, der sich in der Form $M/B = C/T + a$ mit $C = 0.0011 \mu_B \text{ K}/\text{T}$ beschreiben lässt. Dies lässt sich als Beitrag fast freier magnetischer Momente interpretieren, die ihre Ursache sowohl in der Dotierung mit Cu als auch in magnetischen Störstellen haben können. Für die sich daraus ergebende Konzentration an magnetischen Momenten erhält man $n = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$, ausgehend vom Wert für freie Ce-Momente von $2.54 \mu_B$ in der Curiekonstanten $C = \mu_{\text{eff}}^2/3k_B$. In höheren Feldern werden die Abweichungen der Suszeptibilität von einem Curie-Weiss-artigen Ver-

halten immer geringer, bis in einem Feld von $B = 12$ T kein Abflachen von M/B bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von $T = 2$ K mehr zu beobachten ist.

Für $B \parallel b$ und $B \parallel c$ zeigen sich bereits bei Temperaturen kleiner 200 K deutliche Abweichungen vom Curie–Weiss-Verhalten (vgl. Abb. 5.9). Die Magnetisierung zeigt für $B \parallel b$ oberhalb $T \gtrsim 40$ K eine lineare Temperaturabhängigkeit, der unterhalb 40 K ein Curie-artiger Anstieg überlagert ist. Aus einer Beschreibung in der Form $M/B = C/(T - \Theta) + a + bT$ unterhalb 60 K erhält man einen Anteil von $\sim 1\%$ fast freier Ce-Momente sowie $\Theta = 0.9$ K.

Die Magnetisierung für $B \parallel c$ ist in dem Temperaturbereich 70 K $< T < 120$ K nahezu temperaturunabhängig, zeigt aber bei tieferen Temperaturen auf diesem temperaturunabhängigen Untergrund einen einem Curie–Weiss-Gesetz entsprechenden Anstieg, $M/B = C/(T - \Theta) + a$, woraus man einen Anteil von $\sim 1.5\%$ fast freier Ce-Momente sowie $\Theta = 3.8$ K ableiten kann.

In einem Magnetfeld von $B = 12$ T wird der Curie–Weiss-artige Anteil der Magnetisierung sowohl für $B \parallel b$ als auch für $B \parallel c$ unterdrückt.

Die hier gezeigten Messdaten der Magnetisierung von $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ im Temperaturbereich 1.7 K $< T < 300$ K befinden sich in qualitativer Übereinstimmung mit den von $\text{CeNi}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}$ und $\text{CeNi}_{0.922}\text{Cu}_{0.078}\text{Sn}$ bekannten Ergebnissen [109].

Wie in Abb. 5.10 dargestellt, zeigt die Magnetisierung bei einer Temperatur von 10 K als Funktion des Magnetfelders bis 12 T entlang der kristallographischen Hauptachsen einen annähernd linearen Anstieg. Eine Sättigung der Magnetisierung ist nicht zu erkennen.

In Abb. 5.11 ist die magnetische Suszeptibilität dM/dB als Funktion des äußeren Magnetfeldes $B \parallel a$ für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Daten wurden aus den Magnetisierungsdaten durch numerische Differentiation gewonnen. Vereinzelte starke Abweichungen vom mittleren Verlauf, die auf Temperaturschwankungen während der Messung zurückzuführen waren, wurden aus den Daten entfernt. Für $T = 1.65$ K mussten die Daten oberhalb 5 T wegen starken Rauschens vollständig verworfen werden. Anschließend wurde bei allen Kurven über 50 Datenpunkte gemittelt, um das Rauschen zu verringern. Das scharfe Maximum, das für alle Temperaturen um $B = 0$ beobachtet wird, ist vermutlich auf den Beitrag der schon in der Temperaturabhängigkeit beobachteten fast freien magnetischen Momente zurückzuführen.

Während die Messungen für $T = 10$ K, 9 K und 7 K nur eine geringe Feldabhängigkeit zeigen, bildet sich bei tieferen Temperaturen ein Maximum aus, das mit abnehmender Temperatur an Gewicht gewinnt und zu höheren Feldern verschoben wird. Dies ist vermutlich mit der Unterdrückung der noch im Spinanregungsspektrum vorhandenen Pseudoenergielücke im Magnetfeld zu erklären. Mit der bereits zuvor erwähnten Zeemanaufspaltung einer V-förmigen Zustandsdichte erwartet man einen stärkeren Anstieg der Magnetisierung, sobald die Zeemanaufspaltung größer ist als die Breite der Energielücke. Die aus der Lage der Maxima B^* von dM/dB bestimmte Temperaturabhängigkeit der Pseudoenergielücke ist in der eingefügten Abbildung zu Abb. 5.11 dargestellt. Die durchgezogene Linie dient hierbei der opti-

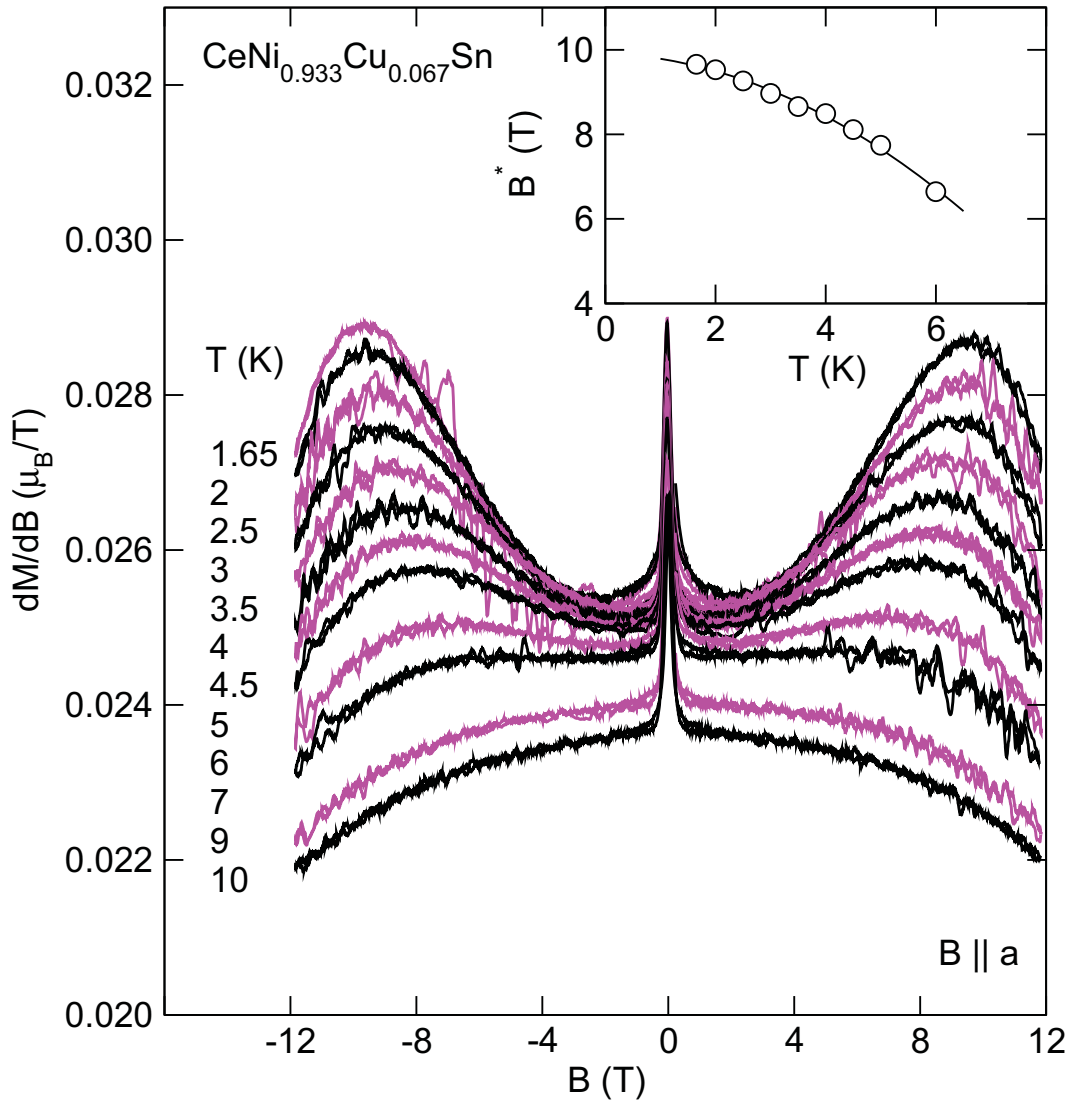


Abb. 5.11: Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität dM/dB bei verschiedenen Temperaturen T für $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ mit $B \parallel a$. Für $T = 1.65$ K sind für $B > 5$ T keine Daten dargestellt. Die eingefügte Abbildung zeigt das aus der Lage der Maxima bestimmte Feld B^* als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Kurve dient der optischen Führung.

sehen Führung. Durch eine Extrapolation zu $T = 0$ K erhält man $B^*(T = 0) \approx 9.9$ T.

Ähnliche Maxima werden auch in der magnetischen Suszeptibilität von CeCu_6 für $B \sim 2$ T für $T < 0.9$ K beobachtet [119]. In Ref. 119 gelingt ihre qualitative Beschreibung im Rahmen des Resonanzniveau-Modells [38].

Die Magnetfeldabhängigkeit der Suszeptibilität dM/dB für $B \parallel b$ und $B \parallel c$ ist in Abb. 5.12 dargestellt. Bei tiefen Temperaturen wird das für $B \parallel a$ für die

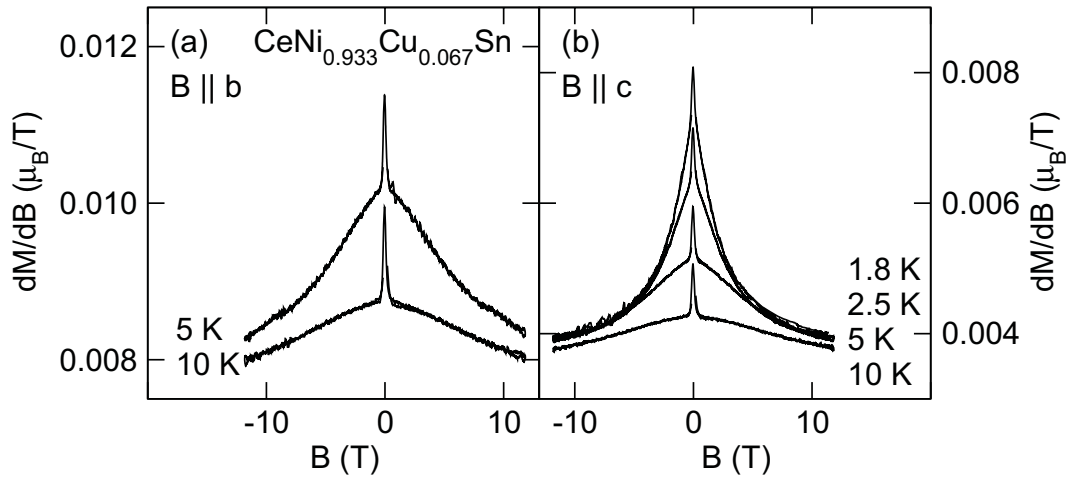


Abb. 5.12: Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität dM/dB bei verschiedenen Temperaturen T für $\text{CeNi}_{0.933}\text{Cu}_{0.067}\text{Sn}$ mit $B \parallel b$ (a) und $B \parallel c$.

Energielücke typische Ansteigen von dM/dB mit zunehmendem Magnetfeld nicht beobachtet. Auch hier wird wieder ein starker Anstieg zu kleinen Magnetfeldern beobachtet, der vermutlich auf fast freie magnetische Momente zurückgeht.

5.2.3 Diskussion

In Abb. 5.13 ist ein Vergleich der spezifischen Wärmen normiert auf die Cu-Konzentration für die untersuchten Konzentrationen $x = 0.05, 0.067$ und 0.078 für $B = 0$ (a) und 6 T (b) dargestellt. Auffällig ist, dass die spezifische Wärme als Funktion der Cu-Dotierung mit der Cu-Konzentration x für $T > T_N$ skaliert, d. h. die Messkurven zu unterschiedlichen Konzentrationen liegen aufeinander. Dies deutet auf ein lokales Verhalten in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ hin. In der Umgebung eines Cu-Atoms könnte das Verhalten des Kondoisolators CeNiSn zu dem eines Kondosystems mit starken magnetischen Wechselwirkungen modifiziert werden.

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch, wenn man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der untersuchten Konzentrationen für $B = 0$ mit der Magnetisierung für $B = 0.1 \text{ T}$ im Bereich tiefer Temperaturen vergleicht, wie es in Abb. 5.14 dargestellt ist. Die Daten der Magnetisierung sind Ref. 109 entnommen. Die spezifische Wärme und die Magnetisierung zeigen einen ähnlichen Verlauf.

Für eine Fermiflüssigkeit wird für das Wilsonverhältnis $\chi/\gamma 4 \pi^2 k_B^2 / 3 (g\mu_B)^2 = 2$ erwartet. Für die Konzentrationen $x = 0.05$ und $x = 0.067$ nahe der kritischen Konzentration ergibt sich jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, während die Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen zu sättigen scheint und nur ein Beitrag durch Störstellenspins beobachtet wird [109]. Die oben beschriebene Interpretation der spezifischen Wärme als lokaler Effekt legt jedoch nahe, dass man in beiden Messgrößen zwei verschiedene Beiträge beobachten kann. Zum einen einen

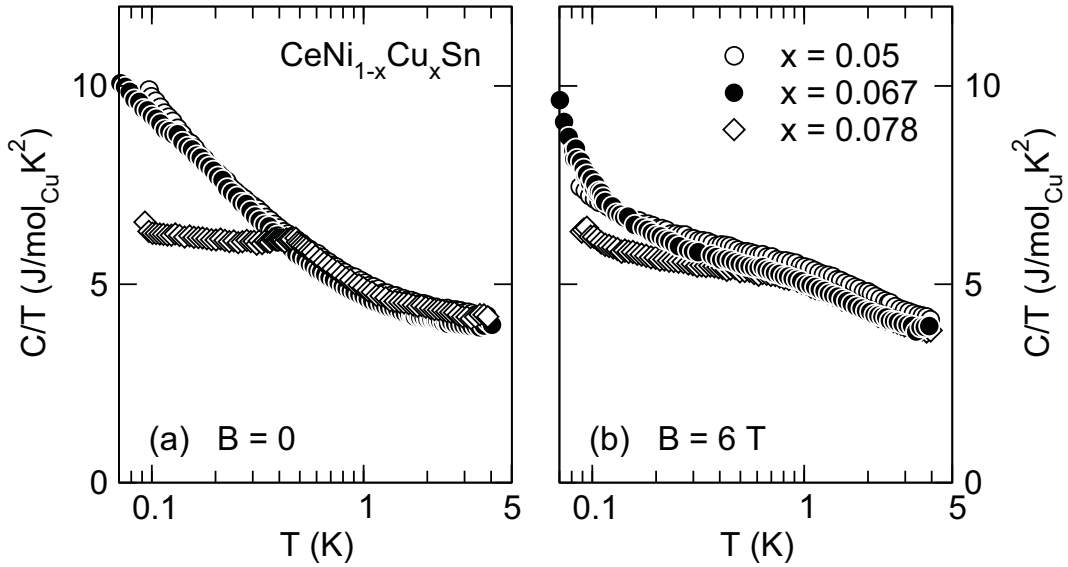


Abb. 5.13: Auf die Cu-Konzentration x normierte spezifische Wärme von $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ für (a) $B = 0$ und (b) $B = 6$ T.

Beitrag durch die lokalen Momente infolge der Ni-Substitution, der die spezifische Wärme dominiert und die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung verursacht, und zum anderen einen Beitrag, der eine Energielücke im Anregungsspektrum beschreibt. Der erste Beitrag wäre mit den in der Magnetisierung beobachteten fast freien magnetischen Momenten verknüpft, die, wie in Abb. 5.14 zu erkennen ist, die magnetische Ordnung in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ verursachen. Der zweite Beitrag würde die schulterartige Struktur in der Magnetisierung verursachen und zur spezifischen Wärme nur wenig beitragen.

Die Ursache des starken Anstiegs zu tiefen Temperaturen für $B = 0$ für die Konzentrationen nahe x_c könnten in der Nähe zu einem quantenkritischen Punkt liegen. Dort bricht infolge der starken Fluktuationen die übliche Beschreibung von wechselwirkenden Elektronen durch eine Fermiflüssigkeit zusammen. Die Situation wird jedoch durch den Einfluss der Unordnung im System durch die statistische Ersetzung von Ni durch Cu kompliziert. Darauf deutet der kleine Beitrag der geordneten Momente zur Entropie für $x = 0.078$ sowie auch die Identifikation der geordneten Phase für $x \geq 0.08$ als spinglasartige Phase hin [93]. Für $x = 0.05$ legt die Beobachtung eines Verhaltens der Form $C/T \propto T^\alpha$ mit $\alpha = -0.29$ eine Interpretation im Rahmen einer Griffithsphase nahe [17], wie sie zuvor schon für $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ gegeben wurde [120].

Eine numerische Integration von C/T ergibt für alle Konzentrationen eine Entropie, die mit ~ 1 J/molK für $T = 4$ K deutlich unter $R \ln 2$, der Entropie eines aufgespaltenen Dubletts, liegt. Allerdings divergiert C/T zu tiefen Temperaturen für $x = 0.05$ und $x = 0.067$. Darüber hinaus legt die Abschätzung der Kondotempe-

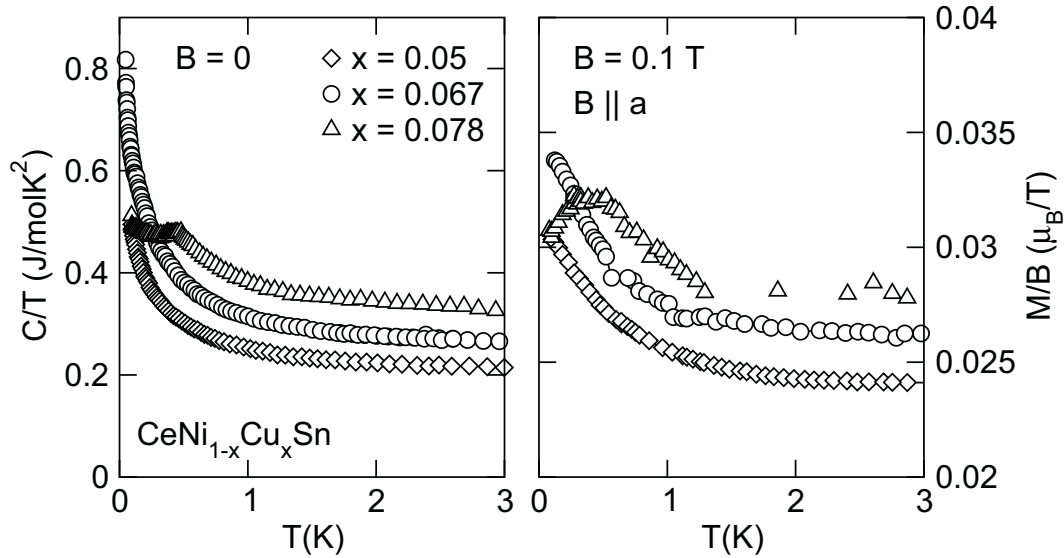


Abb. 5.14: Vergleich der spezifischen Wärme C/T (a) und der Magnetisierung M/B (b) von $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ als Funktion der Temperatur T .

ratur sowie die Eigenschaften von CeNiSn nahe, dass die Ausbildung eines stark korrelierten Grundzustands bereits bei $T \sim 20$ K beginnt.

Bei der Bestimmung des nuklearen Hyperfeinbeitrags zur spezifischen Wärme fällt auf, dass für die Proben mit einer Konzentration nahe der kritischen Konzentration die effektiven Felder stark erhöht sind. Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, dass die spezifische Wärme C/T für $B = 6$ T der elektronische Beitrag zu C nicht wie in der Analyse angenommen linear in T verläuft, und somit eine Beschreibung als Summe eines Hyperfeinterms und eines konstanten Elektronenbeitrags nicht angemessen ist. Besonders ausgeprägt ist diese Abweichung für die erwartete kritische Konzentration $x = 0.067$. Auf eine Temperaturabhängigkeit deuten auch die Messungen für $B = 3$ T hin, die noch eine deutliche Steigung aufweisen. Zur Beschreibung der spezifischen Wärme im Magnetfeld wird daher ein Ausdruck der Form $C/T = b_N/T^3 + aT^{-\alpha}$ herangezogen. Die daraus für $B = 6$ T gewonnenen Parameter für die verschiedenen Konzentrationen sind in Tab. 5.3 angegeben.

Während dies für $x = 0.05$ und 0.078 Werte für die effektiven Felder ergibt, die nahe dem angelegten Feld von $B = 6$ T liegen, ist der Wert von B_{eff} für $x = 0.067$ noch immer deutlich erhöht. Die Ursache für diese Erhöhung ist unklar. Um diese Erhöhung zu erzielen, ist eine magnetische Polarisation des Materials notwendig. Es scheint, dass diese Polarisierung nahe der kritischen Konzentration, für die die magnetische Ordnung auftritt, besonders leicht erzeugt werden kann.

Wie in den Abb. 5.5 und 5.6 zu sehen ist, zeigt die spezifische Wärme für $x = 0.05$ und $x = 0.067$ in Magnetfeldern $B \lesssim 3$ T nur eine geringe Magnetfeldabhängigkeit für $T > 0.6$ K. Demgegenüber weicht der Verlauf der spezifischen Wärme für $B = 6$ T

im gesamten Temperaturbereich mit einer deutlich anderen Krümmung von dem für $B = 0$ beobachteten ab. Es lässt sich also in der Magnetfeldabhängigkeit von $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ ein kritisches Feld $B_C^* \sim 6$ T identifizieren, für das sich die Tieftemperatureigenschaften ändern. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie das aus dem Maximum von dM/dB bestimmte kritische Feld B^* . In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass für CeNiSn kleine Magnetfelder eine Zeemanaufspaltung der V-förmigen Zustandsdichte bewirken, während dieses Modell für $B \sim 8$ T nicht mehr anwendbar scheint [107].

Wie in Abb. 5.15, die die Streuintensität als Funktion des Streuvektors zeigt, zu sehen ist², zeigen Neutronenstreuexperimente für die in dieser Arbeit untersuchte Konzentration $x = 0.078$ klare Anzeichen für antiferromagnetische Ordnung unterhalb 450 mK. Diese Temperatur ist in Übereinstimmung mit der aus der spezifischen Wärme bestimmten Übergangstemperatur. Man beobachtet die Ausbildung zweier Maxima in der Neutronenstreuintensität für Streuvektoren $\mathbf{q}_1 = (0 \ 0.5 \ 0)$ sowie $\mathbf{q}_2 = (0 \ 0.511 \ 0)$, wobei sich die inkommensurable Komponente \mathbf{q}_2 erst bei tieferen Temperaturen auszubilden scheint. Sie bildet die Hauptkomponente der magnetischen Ordnung für $x = 0.078$. Die gleiche Kombination eines kommensurablen und inkommensurablen Ordnungsvektors wird auch für $x = 0.178$ beobachtet, hier wird die inkommensurable Komponente mit Ausbildung der kommensurablen Komponente jedoch wieder unterdrückt. Für Einkristalle wird für $x = 0.078$ also antiferromagnetische Ordnung mit einem inkommensurablen Anteil beobachtet.

$\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ zeigt im Bereich der kritischen Konzentration eine Koexistenz von magnetischer Ordnung sowie einer in der Magnetisierung noch sichtbaren Energielücke, während in der spezifischen Wärme keine Anzeichen für eine Lücke im Anregungsspektrum sichtbar sind. Man beobachtet einen stark anisotropen Zustand, in dem für manche Richtungen eine Energielücke auftritt, während für andere Richtungen quantenkritisches Verhalten aufzutreten scheint. Darüber hinaus scheinen lokale Effekte eine große Rolle zu spielen. Ob die in [116] beschriebene Trennung von Spin- und Ladungsfreiheitsgraden eine Rolle spielt, ist unklar. Eine weitergehende Untersuchung sollte Neutronenstreuexperimente nahe der kritischen Konzentration in der

²Mein Dank gilt Frau Prof. Dr. A. Schröder für die Bereitstellung der Daten.

x	b_N (JK/mol)	a (J/molK ^{-($\alpha+2$)})	α	B_{eff} (T)
0.05	$1.85 \cdot 10^{-5}$	0.273	0.098	7.2
0.067	$6.51 \cdot 10^{-5}$	0.358	0.089	12.6
0.078	$3.55 \cdot 10^{-5}$	0.415	0.033	8.9

Tabelle 5.3: Parameter zur Beschreibung der spezifischen Wärme für $B = 6$ T bei tiefen Temperaturen, sowie das daraus gewonnene effektive Feld B_{eff} .

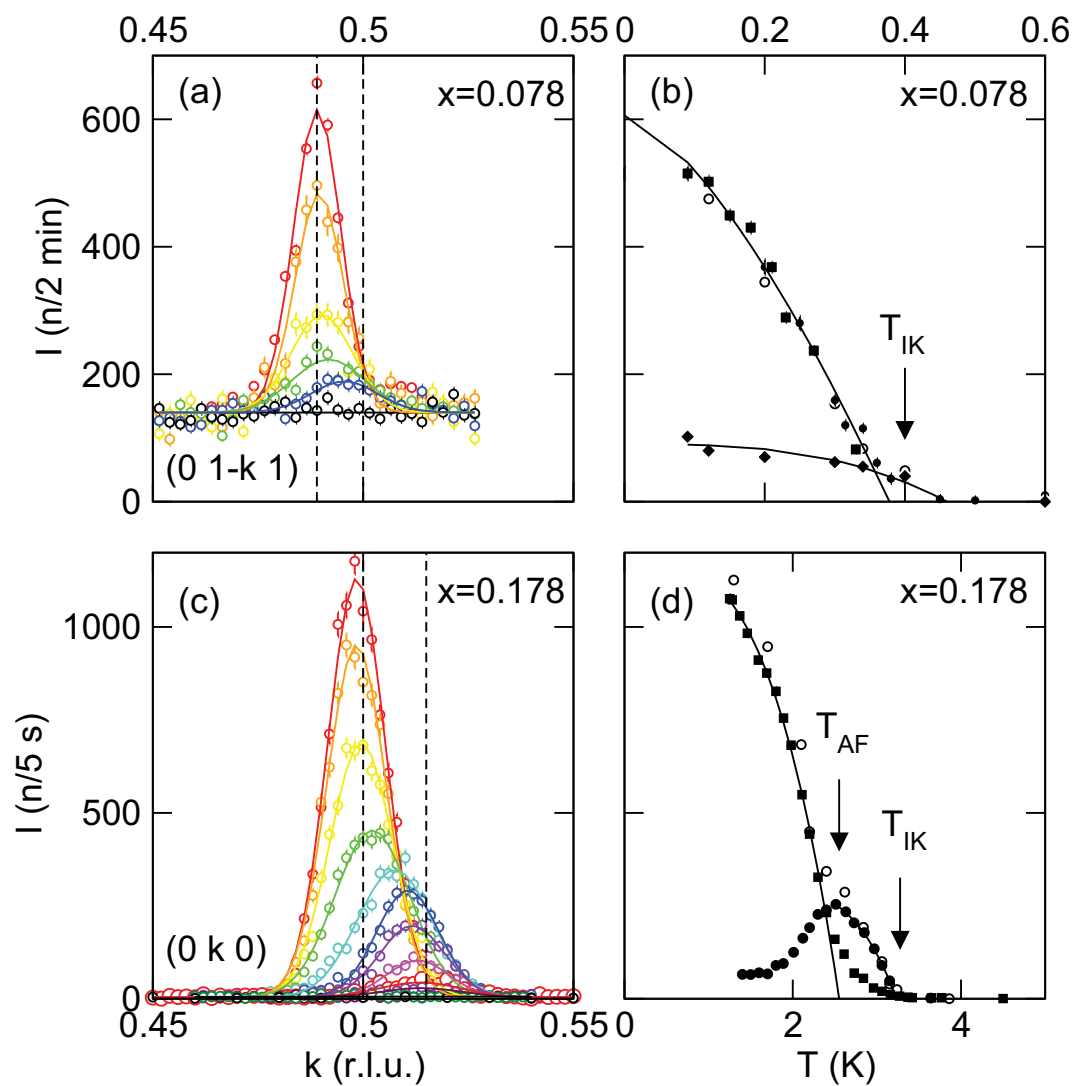


Abb. 5.15: Streuintensitäten als Funktion des Streuvektors k für verschiedene Temperaturen (a) und die Intensität der magnetischen Streuvektoren als Funktion der Temperatur (b) für $x = 0.078$. Streuintensitäten als Funktion des Streuvektors k für verschiedene Temperaturen (c) und die Intensität der magnetischen Streuvektoren als Funktion der Temperatur (d) für $x = 0.178$.

paramagnetischen Phase umfassen.

Kapitel 6

Spezifische Wärme des ferromagnetischen Supraleiters UGe₂

Die Entdeckung von Supraleitung in UGe₂ [121] markiert einen Wendepunkt in der bis dahin ergebnislosen Suche nach Supraleitung in itineranten Ferromagneten¹. Bereits zur Zeit der Erklärung der Supraleitung im Rahmen der BCS-Theorie [48] gab es erste theoretische Arbeiten zur Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus [122, 123], die auf der Ginzburg–Landau-Theorie bzw. auf mikroskopischen Modellen basierten und darauf hinwiesen, dass phononische Supraleitung durch Ferromagnetismus stark unterdrückt werden sollte². Jedoch konnte durch die Analyse der Kopplung von supraleitenden Fermionen an magnetische Störstellen ein Koexistenzbereich vorhergesagt werden [125, 126]. Etwa gleichzeitig erschienen dann erste Arbeiten, die sich mit der Möglichkeit nichtphononischer Kopplungsmechanismen beschäftigten [127, 128]. Auch eine Elektron-Elektron-Kopplung über longitudinale Spinfluktuationen³ wurde bereits früh diskutiert [129], insbesondere im Zusammenhang mit der Möglichkeit des Auftretens von Supraleitung in schwachen und starken Ferromagneten wie MnSi, ZrZn₂ und Ni oder in austauschverstärkten Paramagneten wie Pd und Pt. In Ref. 129 wird von Spintriplett-paarung im Majoritätsband ausgegangen. Dies ist in Analogie zur A-Phase der superfluiden Phasen von ³He zu sehen, bei denen ebenfalls infolge magnetischer Fluktuationen ein in diesem Fall superfluider Grundzustand beobachtet wird.

Ein experimenteller Hinweis auf die Koexistenz von Bandferromagnetismus und Supraleitung konnte jedoch lange nicht gefunden werden. Im Fall von MnSi wird

¹Darunter soll Ferromagnetismus verstanden werden, der nicht durch lokalisierte Elektronen zu erklären ist, sondern das geordnete magnetische Moment den Leitungselektronen zuordnet.

²Jedoch weisen neuere Arbeiten darauf hin, dass dies nur in der paramagnetischen Phase nahe einem ferromagnetischen Übergang gilt [124].

³Im Falle longitudinaler Spinfluktuationen wird die Fluktuation des Betrags der lokalen Magnetisierung betrachtet, für transversale Fluktuationen deren Auslenkung senkrecht zur Gleichgewichtslage.

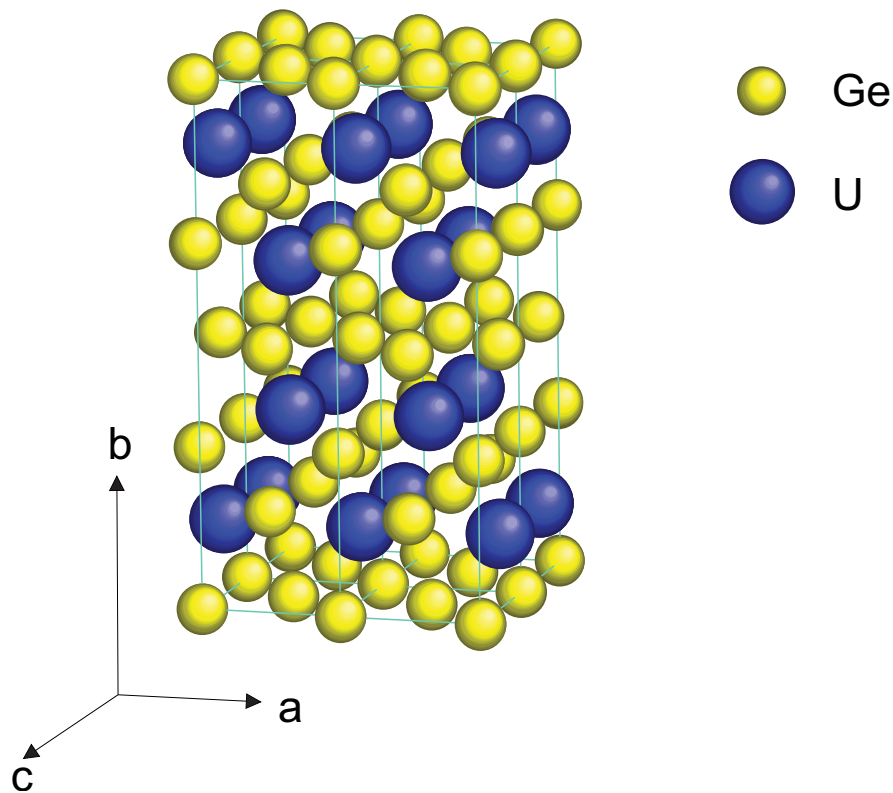


Abb. 6.1: Elementarzelle der $ZrGa_2$ -Kristallstruktur von UGe_2 (vgl. Text).

die Supraleitung vermutlich durch die nicht gegebene Inversionssymmetrie der Elementarzelle unterdrückt, die die Kopplung von Elektronen mit entgegengesetztem Impuls erschwert [130]. Supraleitung in Ferromagneten mit Spintriplett-paarung erfordert darüber hinaus auch eine hohe Güte der Kristalle, infolge der stark paarbrechenden Eigenschaften von nichtmagnetischen Defekten im Falle von Spintriplett-paarung. Daneben ist auch die Nähe zu einem ferromagnetischen quantenkritischen Punkt mit den daraus resultierenden starken magnetischen Fluktuationen zu berücksichtigen, die nicht in jedem System gegeben ist.

In $ZrZn_2$ wurden in jüngster Vergangenheit ebenfalls Anzeichen für Supraleitung bei Umgebungsdruck entdeckt [131]. Auch in der strukturell mit UGe_2 verwandten Substanz $URhGe$ zeigt sich bei Umgebungsdruck eine Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus [132]. Diese Substanz wird wegen der kleineren Gitterkonstante als analog zu UGe_2 unter hydrostatischem Druck betrachtet.

UGe_2 scheint als erstes Material die Möglichkeit zu bieten, eine Koexistenz von Supraleitung und Bandferromagnetismus zu beobachten, bei der diese beiden Effekte nicht als konkurrierende Phänomene auftreten. Es gibt eine Reihe von Verbindungen, in denen Supraleitung und Magnetismus vermutlich räumlich getrennt beobachtet

werden. Beispielsweise wird in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ Supraleitung und Magnetismus lokaler Momente in verschiedenen Schichten der Perovskitstruktur beobachtet. Die Supraleitung tritt in den CuO_2 -Ebenen auf, während der Ferromagnetismus auf die RuO_2 -Ebenen begrenzt zu sein scheint [133]. In Y_9Co_7 wird ein Verständnis durch eine Vielzahl von Schwierigkeiten behindert [134]. Auch in den ferromagnetischen Supraleitern ErRh_4B_4 [135] und HoMo_6S_8 [136] wird eine räumlich inhomogene Verteilung von Supraleitung und Ferromagnetismus beobachtet, wobei der Ferromagnetismus durch lokale Momente hervorgerufen wird. Auch ist die Curietemperatur, anders als für UGe_2 , niedriger als die supraleitende Übergangstemperatur. Die Supraleitung wird darüber hinaus durch vollständige ferromagnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen wieder unterdrückt.

6.1 Bisherige Ergebnisse

UGe_2 kristallisiert in der orthorhombischen ZrGa_2 -Kristallstruktur mit der Raumgruppe $Cmmm$, die in Abb. 6.1 dargestellt ist [138]. Die U-Atome bilden Zickzackketten nächster Nachbarn entlang der a -Achse, wobei jedoch Inter- und Intra-bandkopplungen in der gleichen Größenordnung liegen. Im Gegensatz zur Kristallstruktur von MnSi liegt hier Inversionssymmetrie vor. Die aus der Kristallstruktur resultierende Anisotropie spiegelt sich auch in den physikalischen Eigenschaften wider. Die Magnetisierung zeigt eine starke Anisotropie mit einem Anisotropiefeld von $B \sim 100$ T [121], wobei die magnetisch weiche Achse entlang der a -Achse liegt, während die b - und c -Achsen magnetisch hart sind [139]. Diese Anisotropie zeigt sich auch im elektrischen Widerstand, der für $\mathbf{j} \parallel b$ maximal und für $\mathbf{j} \parallel c$ minimal ist. Die Kristalle können in hervorragender Qualität hergestellt werden, mit den daraus resultierenden hohen mittleren freien Weglängen [121].

Das schematische magnetische Phasendiagramm als Funktion des hydrostatischen Drucks für Einkristalle ist in Abb. 6.2 (a) nach Ref. 137 gezeigt, in Abb. 6.2 (b) ist das schematische magnetische Phasendiagramm für polykristalline Proben nach Ref. 58 dargestellt.

Ausgehend von einer Curietemperatur $T_C(p=0) = 53$ K bei Umgebungsdruck nimmt die ferromagnetische Übergangstemperatur mit zunehmendem Druck ab, bis sie für den kritischen Druck von $p_c \approx 15.8$ kbar für Einkristalle bzw. $p_c \approx 16$ kbar für Polykristalle gegen Null geht. In der Nähe des kritischen Drucks wandelt sich der Phasenübergang von zweiter zu erster Ordnung, wie aus Messungen der Magnetisierung und aus Neutronenstreuexperimenten deutlich wird [137, 140].

Zusätzlich wird in verschiedenen Messgrößen eine zweite Übergangstemperatur T_x identifiziert [141]. Diese nimmt von $T_x(p=0) \approx 32$ K aus mit zunehmendem Druck ab. Darüber, ob sie für einen kritischen Druck $p_x \approx 12$ kbar in die supraleitende Phase eintritt [137] oder im gesamten ferromagnetischen Bereich endlich bleibt [58], herrscht Unklarheit. Zusammen mit Messungen der Magnetfeldabhängigkeit von T_x scheint die erste Möglichkeit jedoch wahrscheinlicher zu sein. Diese

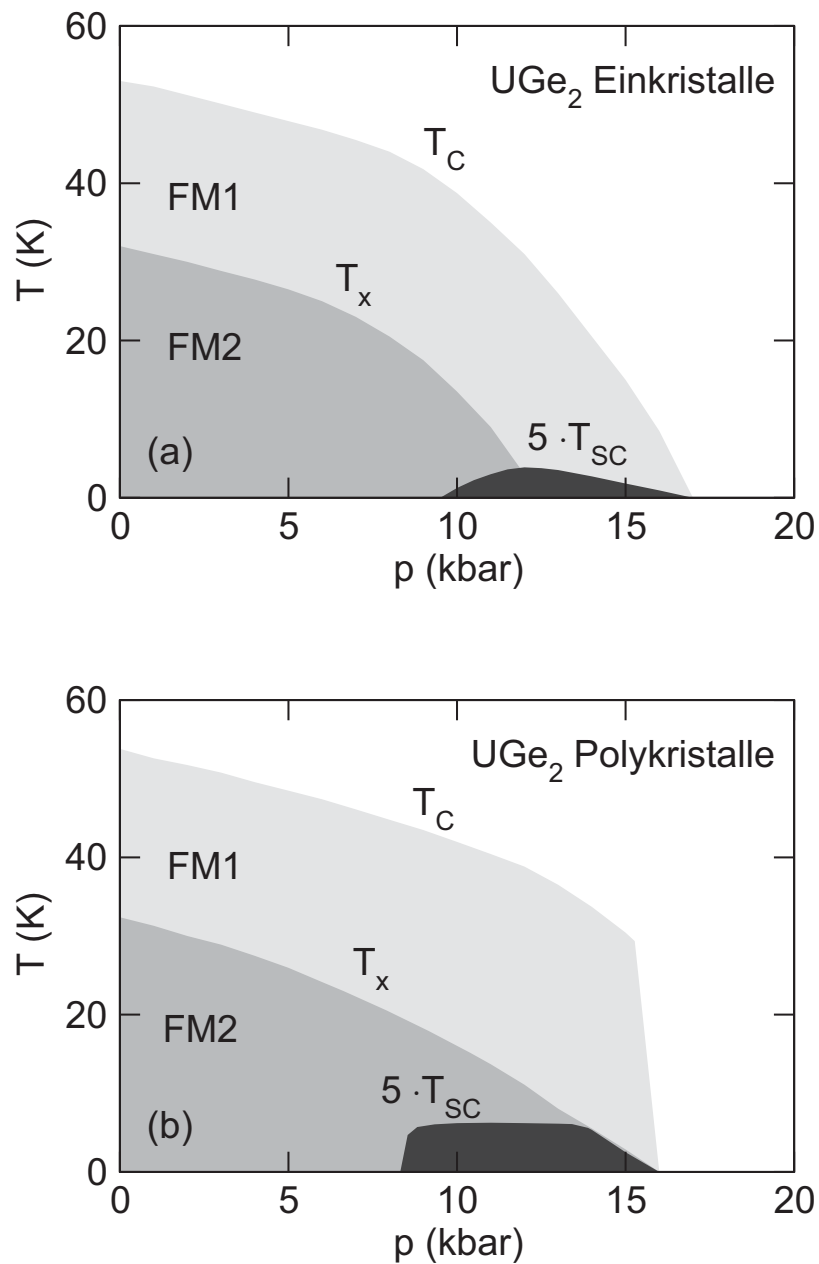


Abb. 6.2: Schematisches (T, p) -Phasendiagramm für UGe_2 -Einkristalle nach Ref. 137 (a) und UGe_2 -Polykristalle nach Ref. 58 (b). Die beiden ferromagnetischen Phasen sind mit FM1 und FM2 benannt.

zweite geordnete Phase wird im folgenden als FM2-Phase bezeichnet. Für den Phasenübergang zur FM2-Phase wurde in ersten Arbeiten von einem Phasenübergang zweiter Ordnung ausgegangen, neuere Ergebnisse zur Magnetisierung deuten jedoch auf einen Phasenübergang erster Ordnung hin [142].

Für Drücke mit $10 \text{ kbar} \lesssim p < p_c$ wird bei tiefen Temperaturen Supraleitung beobachtet, die sich in Ein- und Polykristallen sowohl im elektrischen Widerstand als auch in der magnetischen Suszeptibilität zeigt. Die supraleitende Phase bildet sich also in der ferromagnetischen Phase aus und verschwindet zusammen mit dem Ferromagnetismus.

Durch Neutronenstreuexperimente konnte für $p = 13.5 \text{ kbar}$ gezeigt werden, dass sich das geordnete magnetische Moment von $1 \mu_B$ beim Übergang in die supraleitende Phase nicht messbar ändert [137]. Auch das obere kritische Feld H_{c2} überschreitet das Clogstonlimit [137], d. h. den Wert, der für Spinsingulettpaarung erwartet wird [143], wobei auch der Verlauf von H_{c2} mit Wiederauftreten von Supraleitung bei hohen Feldern ungewöhnlich ist. Die supraleitende Übergangstemperatur erreicht den höchsten Wert für den kritischen Druck der Tieftemperaturphase p_x .

Beim Ferromagnetismus in UGe_2 handelt es sich um Bandferromagnetismus, d. h. der Ferromagnetismus wird auf die Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen zurückgeführt und nicht auf eine Wechselwirkung zwischen lokalisierten Spins wie beispielsweise in Gd. Dafür spricht zum einen die beobachtete Diskrepanz zwischen dem geordneten Moment von $\sim 1.4 \mu_B$ und dem effektiven paramagnetischen Moment von $\sim 2.7 \mu_B$ oberhalb des Übergangs und zum anderen das Fehlen von Sättigung in der Magnetisierung in Magnetfeldern bis $B = 12 \text{ T}$ [142]. Auch die Ergebnisse von Bandstrukturechnungen in Verbindung mit Bandstrukturanalysen beruhend auf Messungen des de Haas-van Alphen-Effekts weisen in diese Richtung. Die Ergebnisse von Neutronenstreuexperimenten zeigen jedoch, dass die Magnetisierung stark an den U-Plätzen lokalisiert ist [144], die f -Elektronen also auch einen lokalisierten Charakter aufweisen.

Infolge des Bandmagnetismus beobachtet man eine Bandaufspaltung in der Größe von 70 meV mit Quasiteilchen, deren Masse bei etwa 20 freien Elektronenmassen liegt [145, 146]. Diese starke Aufspaltung der Bänder macht s -Wellensupraleitung, die von einer Kopplung zwischen Elektronenzuständen mit entgegengesetztem Impuls und entgegengesetztem Spin ausgeht, unwahrscheinlich. Statt dessen erwartet man Cooperpaare, die aus Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und parallelem Spin gebildet sind.

Ein quantenkritischer Punkt könnte in UGe_2 bei p_x realisiert sein, dem Druck, für den die Tieftemperaturphase FM1 unterdrückt wird. Für die Tieftemperaturphase FM1 wird ein Zusammenhang mit der Ausbildung einer Ladungsdichtewelle diskutiert, die in einem spinpolarisierten Material wahrscheinlich auch eine Spindichtewelle darstellt. In diesem Zusammenhang sei auf Bandstrukturechnungen hingewiesen, die die Möglichkeit von Nesting in UGe_2 ergeben [147]. So weist das Majoritätsband einen stark zweidimensionalen Charakter auf, der das Ausbilden einer Spin/Ladungsdichtewelle unterstützen würde. Dieser Übergang zu einer Spin/Ladungsdichtephase kann als Ursache für p -Wellensupraleitung dienen, da sie nur für Elektronen einer Spinrichtung eine Wechselwirkung vermitteln sollte [121]. Die Ausbildung einer Spin/Ladungsdichtewelle wird durch die Analogie zu α -Uran nahegelegt. α -Uran besitzt eine ähnliche Kristallstruktur wie UGe_2 und die Exi-

stanz einer Ladungsdichtewelle wurde durch Neutronenstreuexperimente nachgewiesen [148]. Diese zeigt sich in verschiedenen Messgrößen in ähnlicher Weise wie in UGe_2 [149].

In Neutronenstreuexperimenten konnten jedoch kein Hinweis auf eine solche Struktur gefunden werden [137, 144], wobei für Messungen bei $p = 0$ die Obergrenze für eine nicht zu detektierende antiferromagnetische Modulation bei $0.06 \mu_B/FE$ lag [144]. Darüber hinaus deuten jüngste Magnetisierungsmessungen darauf hin, dass es sich bei dem Übergang in die Tieftemperaturphase um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt [142]. Ein quantenkritischer Punkt setzt dagegen die Existenz eines Phasenübergangs zweiter Ordnung voraus [150].

Die Entdeckung der Supraleitung in UGe_2 hat auch theoretische Arbeiten zur Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus stimuliert, die sich insbesondere mit der Unterdrückung der Supraleitung in der paramagnetischen Phase beschäftigen. Arbeiten zur Supraleitung in Ferromagneten, die auf Paramagnonen als Ursache der Kopplung beruhen, sagen eine supraleitende Phase auch auf der paramagnetischen Seite eines quantenkritischen Punkts voraus [129]. In den frühen Arbeiten wurden die maximalen Übergangstemperaturen in der ferro- und paramagnetischen Phase als ungefähr gleich hoch bestimmt. Dies steht im Widerspruch zu den Messergebnissen an UGe_2 , da in der paramagnetischen Phase bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen keine Supraleitung beobachtet wird. Durch die Kopplung zwischen den transversalen Magnonen und der longitudinalen Suszeptibilität in der ferromagnetischen Phase kann die Übergangstemperatur hier jedoch stark erhöht sein [151]. Nach diesem Modell kann das Maximum in T_c als Funktion des Abstands vom kritischen Punkt dann auftreten, wenn die Magnetisierung ihren Sättigungswert erreicht und damit ihren Charakter von Heisenberg- zu Ising-artig ändert. Allerdings gilt der ferromagnetische Übergang für Drücke nahe p_c als Übergang erster Ordnung, sodass die Anwendbarkeit der obigen Theorie fragwürdig erscheint.

Durch eine selbstkonsistente Lösung der Gleichungen für die supraleitende Energielücke und die Magnetisierung ergibt sich im Rahmen einer Molekularfeldtheorie eine Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen, wenn die Magnetisierung nicht zu groß ist [152]. In diesem Fall sollte eine Energielücke nur für eine Spinrichtung zu beobachten sein. Daraus ergibt sich für die spezifische Wärme im supraleitenden Zustand für $T \rightarrow 0$ ein Verhalten der Form $C = 2\pi^2/3N(0)k_B^2T$ mit der Zustandsdichte $N(0) = N^+(0) + N^-(0)$ der Fermionen. Sie sollte also gegenüber einem Zustand mit s -Wellen-Paarung erhöht sein und von der Magnetisierung abhängen. In diesem Modell wird die supraleitende Energielücke nicht von Spinfluktuationen verursacht.

Eine andere Arbeit untersucht den Einfluss einer Spin/Ladungsdichtewelle auf die physikalischen Eigenschaften [153, 154]. Die Autoren können den Anstieg der Magnetisierung und die spezifische Wärme im Bereich von T_x für UGe_2 beschreiben. Die Beschreibung des ungewöhnlichen Verhaltens von H_{c2} für $p = 13.5$ kbar [137] gelingt ebenfalls mit einem Ansatz für starke Kopplung. Die paarbildende Wechselwirkung zwischen Quasiteilchen im Majoritätsband wird hierbei durch ferromagnetische

Fluktuationen, die mit den erhöhten Spin/Ladungsdichtefluktuationen verbunden sind, vermittelt.

Mit einem phänomenologischen Ansatz basierend auf einem Ginzburg–Landau-Ansatz für einen nichtunitären Tripletzustand ergibt sich das folgende Bild [155]. Bei der supraleitenden Übergangstemperatur öffnet sich die Energielücke nur auf der Fermifläche einer Spinrichtung, wodurch der Sprung in der spezifischen Wärme gegenüber dem von der BCS-Theorie vorhergesagten Wert vermindert sein sollte. Falls die zweite Spinrichtung keinen Übergang zur Supraleitung durchführt, wird eine Restzustandsdichte an der Fermikante erwartet. Ein Wiederauftreten der Supraleitung leicht oberhalb von T_C im Magnetfeld wird vorhergesagt.

Messungen der spezifischen Wärme C/T unter hydrostatischem Druck p zeigen für $p = 11.3$ kbar ein Maximum in C/T bei $T = 0.6$ K; bei dieser Temperatur wird der supraleitende Übergang auch in der ac-Suszeptibilität beobachtet [156]. Für tiefere Temperaturen nimmt $\gamma = C/T$ ab und kann auf einen Wert $\gamma(T = 0) \approx 70$ mJ/molK² extrapoliert werden, der auf einen Rest von normalleitenden Elektronen für $T = 0$ hindeutet. Der aus Messungen der spezifischen Wärme gewonnene Wert für $\gamma(T = 0)$ als Maß für die effektive Masse der Elektronen und damit ihre Wechselwirkungen, nimmt mit zunehmendem Druck ab etwa 10 kbar stark zu und sättigt für $12 \text{ kbar} < p < 15 \text{ kbar}$. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch der T^2 -Koeffizient des elektrischen Widerstands, für den man infolge des empirischen Kadowaki–Woods-Verhältnisses auch einen Zusammenhang mit der effektiven Masse erwartet. Auch die aus dem de Haas–van Alphen-Effekt gewonnene Zyklotronmasse zeigt für $B \parallel b$ ein ähnliches Verhalten [157].

Die beobachtete Supraleitung in Polykristallen wirft die Frage auf, ob auch in Polykristallen Volumensupraleitung auftritt und ob ein Unterschied zu Einkristallen besteht. Darüber hinaus ist für das Verständnis der Supraleitung in UGe₂ auch die Frage wichtig, ob es sich bei p_x um einen quantenkritischen Punkt handelt. Diese Fragen sollten im Rahmen dieser Arbeit durch Messungen der spezifischen Wärme angegangen werden.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an vier verschiedenen UGe₂-Proben durchgeführt. Eine Übersicht ist in Tab. 6.1 gegeben. Die polykristallinen Proben wurden von E. D. Bauer in der Arbeitsgruppe von Prof. M. B. Maple⁴ hergestellt. Dazu wurden die hochreinen Ausgangsstoffe (U, 3N7; Ge, 8N) unter einer reinen Ar-Atmosphäre bei Verwendung eines Zr-Getters in einem Lichtbogenofen aufgeschmolzen. Anschließend wurden die Proben bei 1100 °C für eine Woche getempert.

⁴Department of Physics and Institute For Pure and Applied Physical Sciences, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA

Die Einkristalle wurden von A. Huxley⁵ zur Verfügung gestellt. In diesem Fall erfolgte die Probensynthesierung aus einem zonenschmelzgereinigten Ingot nach der Czochralskimethode, ebenfalls in einer Ar-Atmosphäre. Die Einkristalle wurden zwei Tage im Ultrahochvakuum getempert.

Einer der Einkristalle (EK2) zerbrach während des Beladens einer Druckzelle in mehrere Teile, daher wurde das größte Bruchstück zusammen mit einigen kleineren Bruchstücken für die Messungen verwendet. Für die Messungen der spezifischen Wärme wurde eine Druckzelle mit dem entsprechenden Kristall beladen und unter Druck gesetzt. Falls sich in der Messung zeigte, dass der erreichte Druck hoch genug war, um Supraleitung zu beobachten, wurde für die folgenden Messungen etwas Druck von der Druckzelle abgelassen, und eine neuerliche Messung vorgenommen. Für die Messungen an EK1 wurde der hydrostatische Druck zwischen dem zweiten und dritten Einbau noch einmal erhöht. Im folgenden sind jeweils die Messungen zu einer Beladung der Druckzelle sowie die nachfolgenden Messungen bei geändertem Druck in einer Abbildung zusammengefasst.

Eine Druckbestimmung mittels des in der Druckzelle befindlichen Sn-Stücks wurde durch das magnetische Streufeld der ferromagnetischen UGe_2 -Probe unmöglich gemacht. In Abb. 6.3 ist eine Messung der Magnetisierung M als Funktion der Temperatur T im Temperaturbereich von 2 K bis 100 K, wie sie zur Druckbestimmung durchgeführt wurde, dargestellt⁶. Ein Abzug des Druckzellenbeitrags wurde nicht durchgeführt, da er im Vergleich zum Probenbeitrag zu vernachlässigen war. Man erkennt deutlich das Einsetzen des Ferromagnetismus bei etwa 43 K. Für eine genaue Bestimmung der Übergangstemperatur ist in der eingefügten Abbildung die Suszeptibilität als numerische Ableitung $\Delta M/\Delta T$ aufgetragen. Die Temperatur des Übergangs wurde als Temperatur des Minimums in $\Delta M/\Delta B$ bestimmt. Für die Messungen an den Polykristallen wurde das Phasendiagramm aus Ref. 58 verwandt, für die Messungen an den Einkristallen das Phasendiagramm aus Ref. 137.

⁵Département de Recherche Fondamentale sur la matière condensée, SPSMS, CEA-Grenoble, Grenoble 38054, France

⁶Einige der Druckbestimmungen wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. C. Pfeiderer durchgeführt.

	Bezeichnung	Masse (mg)	Kommentare
Einkristalle	EK1	159.2	
	EK2	105.6	mehrere Probenstücke
Polykristalle	PK1	188.0	
	PK2	169.8	

Tabelle 6.1: Übersicht über die untersuchten UGe_2 -Kristalle.

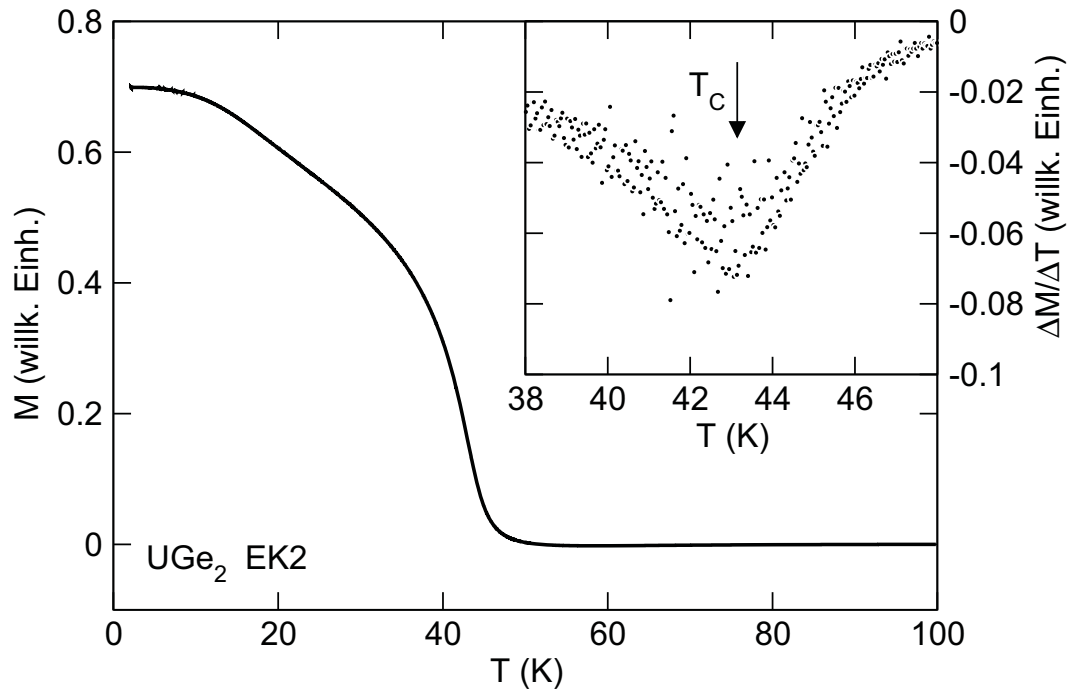


Abb. 6.3: Typische Messung der Magnetisierung von UGe_2 als Funktion der Temperatur, wie sie zur Druckbestimmung benutzt wurde. In diesem Fall ist die Magnetisierung vor dem Einbau des Einkristalls EK 2 bei 8.5 kbar gezeigt. Ein (geringer) Druckzellenbeitrag wurde nicht abgezogen. Die eingefügte Abbildung zeigt die numerische Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur, $\Delta M/\Delta T$, als Funktion der Temperatur.

Die beiden verwendeten Phasendiagramme⁷ zeigen für T_C im Bereich $p \lesssim p_c$ ein unterschiedliches Verhalten, insbesondere ist dT_C/dp unterhalb p_c für die Polykristalle viel größer als für die Einkristalle. Dadurch ergibt sich für gleiche T_C ein unterschiedlicher Druck. Diese Unterschiede in der Druckabhängigkeit können ihre Ursache in Gitterverzerrungen in den Polykristallen haben, oder auf den unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung von T_C in Ref. 137 (aus der Magnetisierung) und Ref. 58 (aus dem elektrischen Widerstand) beruhen.

Um abschätzen zu können, in welchem Maße sich der Druck während einer Messung geändert hatte, wurde die Druckbestimmung für die Probe EK2 vor und nach jeder Messung durchgeführt, dadurch ergibt sich der Druck in Abb. 6.9 als Mittelwert und der Fehler als die Hälfte der Differenz der bestimmten Drücke vor und nach der Messung der spezifischen Wärme.

In den folgenden Abbildungen sind teilweise Messungen der ac-Suszeptibilität mit eingefügt. Bei diesen handelt es sich um Messungen, die mit den zur Druckbestimmung gedachten Spulen durchgeführt wurden. Um eine Vergleichbarkeit der

⁷Abb. 6.2 (a) für Einkristalle und Abb. 6.2 (b) für Polykristalle

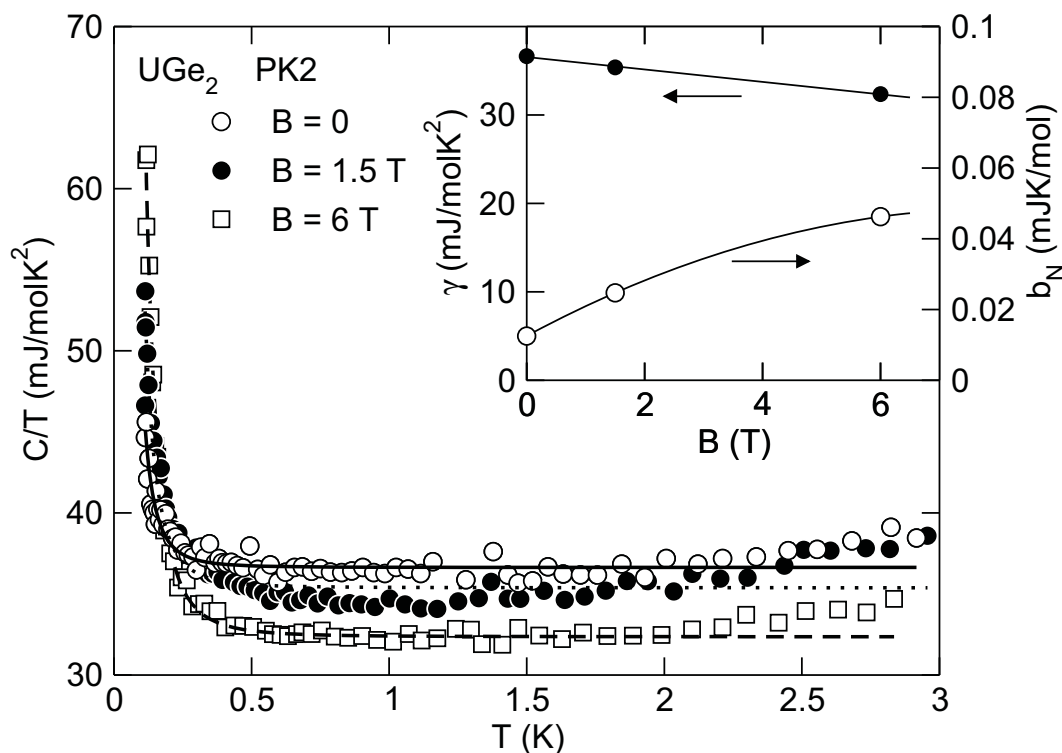


Abb. 6.4: Spezifische Wärme C/T des UGe_2 -Polykristalls PK2 als Funktion der Temperatur T für verschiedene Magnetfelder B bei Umgebungsdruck. Die durchgezogene, gepunktete und gestrichelte Kurve stellen jeweils das Ergebnis einer Ausgleichsrechnung für $B = 0, 1.5 \text{ T}$ und 6 T dar. Die eingefügte Abbildung zeigt die aus dieser Ausgleichsrechnung bestimmten Koeffizienten γ und b_N (vgl. Text), die Linien dienen hier der optischen Führung.

Signale zu gewährleisten, wurde die Auftragung so gewählt, dass die Signalgröße einen Vergleich des diamagnetischen Signals auch für verschiedene Proben zulässt. Es fanden zwei verschiedene Spulen Verwendung, die unterschiedliche Empfindlichkeiten aufwiesen. Da der Unterschied jedoch im Bereich von nur einigen 10% lag⁸, ist eine Vergleichbarkeit trotzdem gegeben.

Abbildung 6.4 zeigt die spezifische Wärme C/T des Polykristalls PK2 über der Temperatur T bei Umgebungsdruck $p = 0$ für verschiedene Magnetfelder B . Die Daten lassen sich durch einen Ausdruck der Form $C/T = b_N/T^3 + \gamma$ beschreiben. Der Term proportional zu $1/T^3$ kann sowohl auf die Zeemanaufspaltung von Kernniveaus des ^{73}Ge im inneren Feld des Ferromagneten UGe_2 als auch auf einen Quadrupolbeitrag des ^{73}Ge zurückgeführt werden. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes beobachtet man ein Abnehmen von γ und ein Ansteigen von b_N . Die eingefügte

⁸Dies wurde aus der Messung des diamagnetischen Signals des in der Druckzelle befindlichen Sn-Stücks geschlossen, die auch die Identifikation eines diamagnetischen Signals ermöglichte.

Abbildung zeigt die aus einer nichtlinearen Ausgleichsrechnung gewonnenen Werte für γ und b_N als Funktion von B . Die Bestimmung der Koeffizienten wurde dadurch erschwert, dass die Eigenerwärmung des U infolge seiner Radioaktivität Messungen der spezifischen Wärme unterhalb 100 mK mit der hier verwendeten quasiadiabatischen Heizpulsmethode verhinderte und deswegen der Bereich eines deutlichen $1/T^2$ -Verhaltens noch nicht erreicht wurde. Eine lineare Ausgleichsrechnung der Form $CT^2 = b_N + \gamma T^3$ wäre sehr stark vom Temperaturbereich, in dem die Ausgleichsrechnung vorgenommen würde, abhängig. Für die bestimmten Werte für b_N erhält man die in Tab. 6.2 angegebenen effektiven Felder B_{eff} am Kernort. Die berechneten Felder B_{eff} sind in qualitativer Übereinstimmung mit einem Wert von 230 T für das bei tiefen Temperaturen mittels Mössbauerspektroskopie bestimmte Hyperfeinfeld am Ort der U-Kerne [158]. Für die Feldabhängigkeit von γ beobachtet man eine etwa lineare Abnahme mit dem äußeren Feld, das vermutlich eine Unterdrückung von Spinfluktuationen und damit eine verminderte Renormierung der Quasiteilchenmasse bewirkt. Der beobachtete Wert $\gamma = 36$ mJ/molK² für $B = 0$ ist etwas höher als der Wert $\gamma \approx 30$ mJ/molK² für Einkristalle [156]. Eine Schwierigkeit bei der Interpretation der Magnetfeldabhängigkeit liegt darin begründet, dass für die hier untersuchten Polykristalle eine Orientierung relativ zum Feld nicht möglich war. Daher ergibt sich im Magnetfeld eine Mittelung des Feldeinflusses entlang der magnetisch harten und weichen Achsen. Messungen der Magnetisierung ergaben eine isotrope Verteilung der Orientierung der magnetisch weichen Achse relativ zu einem äußeren Magnetfeld für die hier untersuchten Polykristalle [159].

Die spezifische Wärme der Polykristalle PK1 und PK2 unter einem hydrostatischem Druck von 5.1 kbar bzw. 11.6 kbar ist in Abb. 6.5 als Funktion der Temperatur dargestellt. Während PK1 einen Wert für γ zeigt, der dem unter Umgebungsdruck entspricht, ist die spezifische Wärme von PK2 erhöht. Anzeichen für Supraleitung zeigen sich in keiner der beiden Messungen.

In Abb. 6.6 ist die spezifische Wärme C/T und die ac-Suszeptibilität χ_{ac} des Polykristalls PK2 für hydrostatische Drücke p zwischen 11.1 kbar und 14.7 kbar gegen die Temperatur aufgetragen. Bei allen Messungen war die spezifische Wärme gegenüber der Messung unter Umgebungsdruck erhöht, wobei die Erhöhung mit

B (T)	b_N (mJK ² /mol)	B_{eff} (T)
0	0.013	480
1.5	0.025	680
6	0.046	920

Tabelle 6.2: Die aus nichtlinearer Ausgleichsrechnung gewonnenen Koeffizienten b_N für verschiedene äußere Magnetfelder B sowie die daraus berechneten effektiven Felder am Kernort B_{eff} .

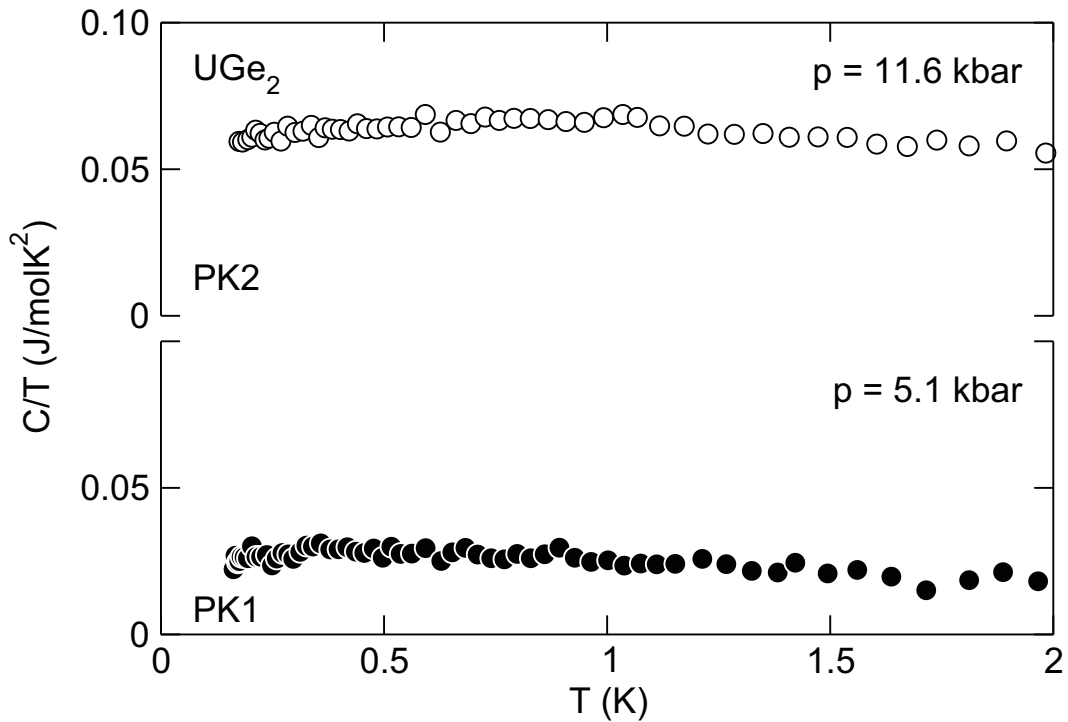


Abb. 6.5: Spezifische Wärme C/T der UGe_2 -Polykristalle PK1 und PK2 als Funktion der Temperatur T unter hydrostatischem Druck p .

dem Druck zunimmt. Das diamagnetische Signal der ac-Suszeptibilität zeigt den supraleitenden Übergang an. Beim höchsten untersuchten Druck $p = 14.7$ kbar zeigt C/T bei Temperaturen unterhalb des diamagnetischen Signals in der Suszeptibilität ein Maximum, das vermutlich auf den supraleitenden Übergang zurückzuführen ist. Dieses Maximum ist jedoch kleiner als es zuvor für Einkristalle berichtet wurde [156], was eventuell auf mechanische Verspannungen in der polykristallinen Probe zurückzuführen ist. Unterhalb des Maximums nimmt C/T ab und kann auf einen Wert von $\gamma \approx 80$ mJ/molK^2 für $T = 0$ extrapoliert werden. Sowohl der Sprung in C/T als auch T_c können aus einer Entropieüberlegung, wie in der Abbildung dargestellt, gewonnen werden. Dazu wurde ein konstanter Wert für γ oberhalb des Übergangs vorausgesetzt, und die Sprungtemperatur so gewählt, dass die Flächen A1 und A2 sowie B1 und B2 gleich sind. Diese Konstruktion ergibt $\Delta C/\gamma T_{SC} \approx 0.4$ sowie $T_c \approx 610$ mK. Ein Vergleich mit dem von der BCS-Theorie vorhergesagten Wert $\Delta C/\gamma T_{SC} = 1.43$ legt nahe, dass etwa 20% der Probe supraleitend werden. Andererseits kann eine verminderte Größe des Sprungs zusammen mit dem endlichen γ für $T \rightarrow 0$ darauf hindeuten, dass nur eine Spinrichtung der Leitungselektronen an der Supraleitung teilnimmt, wie es für Spintriplett-paarung möglich ist [155]. Setzt man in $\Delta C/\gamma T_{SC}$ für γ den Anteil von 20% der Elektronen ein, die an der Supraleitung teilnehmen, so kommt man auf $\Delta C/\gamma T_{SC} \sim 1.1$, nahe am BCS-Wert.

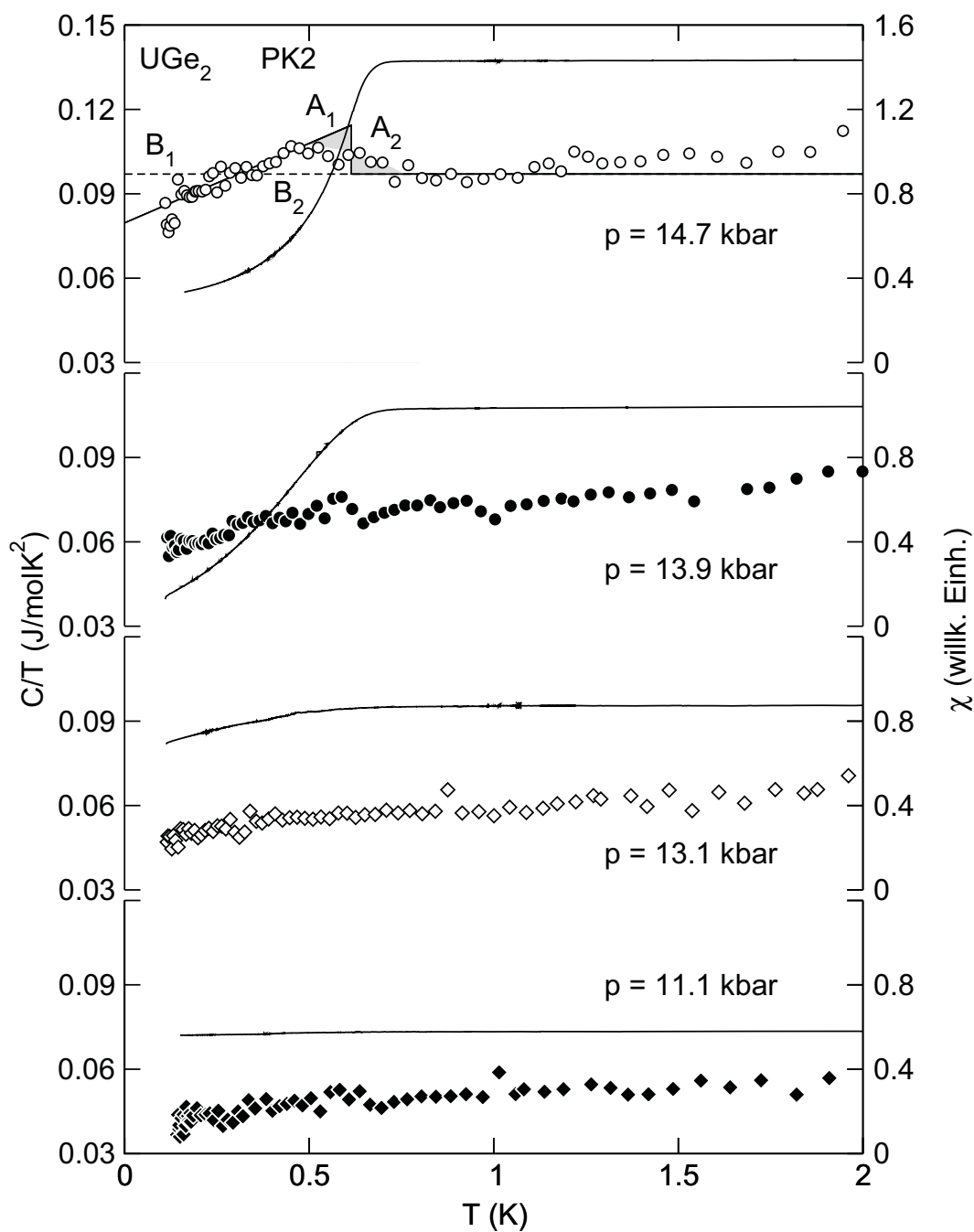


Abb. 6.6: Spezifische Wärme C/T (Symbole) und ac-Suszeptibilität χ (durchgezogene Kurven) des UGe_2 -Polykristalls PK2 als Funktion der Temperatur T für verschiedene hydrostatische Drücke p . Die Linien im Falle $p = 14.7$ kbar beschreiben eine entropieerhaltende Konstruktion für den Phasenübergang in der spezifischen Wärme.

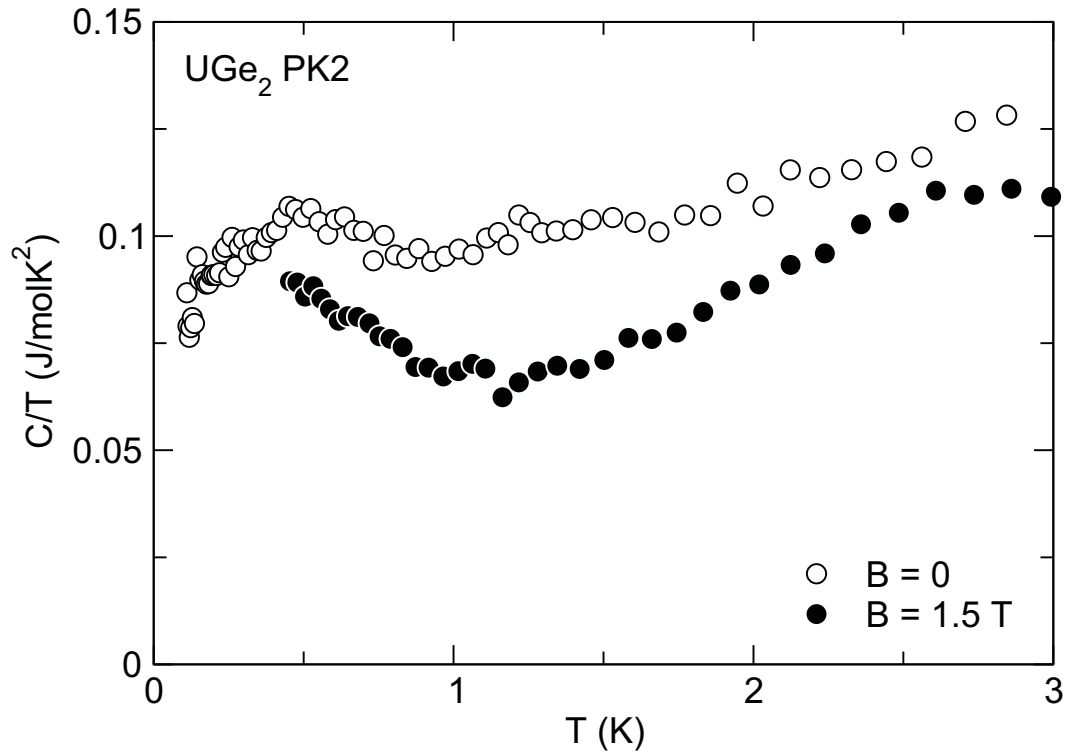


Abb. 6.7: Spezifische Wärme C/T des Polykristalls PK2 unter hydrostatischem Druck p als Funktion der Temperatur T für $B = 0$ und $B = 1.5$ T.

Eine Reduzierung der Sprunghöhe wird auch für einen konventionellen Supraleiter in einem äußeren Magnetfeld erwartet [160]. Allerdings sollte in diesem Fall auch ein verschwindendes γ für $T = 0$, sowie latente Wärme am Phasenübergang beobachtet werden. Eine reduzierte Sprunghöhe wird auch für unkonventionelle Paarung, wie etwa für d -Wellenpaarung, erwartet.

Während χ_{ac} bei abnehmendem Druck weiterhin das Einsetzen der Supraleitung durch ein diamagnetisches Signal für $p = 13.9$ kbar und 13.1 kbar anzeigt, ist für 13.9 kbar kein deutliches Maximum mehr zu erkennen. Falls das angedeutete Maximum für $T \approx 0.6$ K auf den supraleitenden Übergang zurückzuführen ist, kann ihm durch eine analoge Konstruktion wie für den Fall $p = 14.7$ kbar eine Sprunghöhe $\Delta C \approx 7$ mJ/molK² zugeordnet werden. Der Übergang in der Suszeptibilität ist im Vergleich zur Suszeptibilität für $p = 14.7$ kbar stark verrundet und eine vollständige Ausbildung des supraleitenden Zustands bis zur tiefsten gemessenen Temperatur noch nicht erreicht. Für $p = 11.1$ kbar sind weder in der spezifischen Wärme noch in der ac-Suszeptibilität Anzeichen von Supraleitung bis hinunter zu 150 mK zu erkennen. Das schwache Abknicken der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen (unterhalb 250 mK) ist vermutlich auf den Druckzellenabzug zurückzuführen, da der Probenbeitrag für $T \approx 150$ mK bei 10 % für $p = 13.9$ kbar lag.

Die Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme des Polykristalls PK2 unter hydrostatischem Druck $p = 14.7$ kbar ist in Abb. 6.7 dargestellt. Die Nullfeldmessungen wurde bereits in Abb. 6.6 gezeigt. Man beobachtet eine Abnahme von γ von $\gamma = 100$ mJ/molK² für $B = 0$ auf $\gamma \approx 75$ mJ/molK² für $B = 1.5$ T bei $T = 1$ K. Unterhalb von 0.45 K war durch einen starken Anstieg der spezifischen Wärme des verwendeten WC-Druckstempels der Probenbeitrag zur gesamten spezifischen Wärme mit $C(\text{Probe})/C(\text{Probe} + \text{Druckzelle}) = 18\%$ für $T = 500$ mK und $C(\text{Probe})/C(\text{Probe} + \text{Druckzelle}) = 6\%$ für $T = 190$ mK so gering, dass auf eine Darstellung dieser Daten verzichtet wird. Im Temperaturbereich $0.45 \text{ K} < T < 1 \text{ K}$ ist jedoch ein deutlicher Anstieg von C/T mit abnehmender Temperatur zu sehen. Eine Beschreibung durch nukleare Beiträge erscheint durch einen Vergleich mit den Ergebnissen unter Umgebungsdruck und durch den qualitativen Kurvenverlauf unwahrscheinlich. Allerdings wurde bereits in der Übersicht über die bisherige Ergebnisse darauf hingewiesen, dass die bei p_x unterdrückte Phase im Falle von $p > p_x$ für Magnetfelder entlang der weichen magnetischen Achse wieder auftreten kann. Somit ist dieser Anstieg möglicherweise mit der Annäherung an diesen feldinduzierten quantenkritischen Punkt zu erklären. In diesem Fall ließe sich der Anstieg auch in der Form $C/T \propto \ln(T)$ darstellen, wie es in anderen Systemen bei einer Annäherung an einen quantenkritischen Punkt beobachtet wird [7]. Der supraleitende Übergang ist wegen des eingeschränkten Temperaturbereichs dieser Messung nicht zu beobachten, obwohl H_{c2} oberhalb von p_x stark erhöht ist [137].

Die Messergebnisse zur spezifischen Wärme unter hydrostatischem Druck im Magnetfeld in Ref. 156 zeigen ein ähnliches Verhalten wie die oben dargestellten. Der supraleitende Übergang wird in einem Feld von 1 T ebenfalls unterdrückt und der Wert für γ geht von 100 mJ/molK² auf etwa 75 mJ/molK² in $B = 1.5$ T und auf 50 mJ/molK² in $B = 6$ T zurück. Allerdings wird in Ref. 156 kein deutlicher Anstieg von C/T zu tiefen Temperaturen beobachtet. Eventuell liegt dies daran, dass für $p = 11.5$ kbar das Magnetfeld, das nötig ist, um die Tieftemperaturphase zu induzieren, deutlich kleiner ist als das kleinste nach Ref. 156 angelegte Feld von $B = 1$ T.

In Abb. 6.8 ist die spezifische Wärme zusammen mit der ac-Suszeptibilität über der Temperatur für den Einkristall EK1 gezeigt. Für $p = 10.5$ kbar und 10.9 kbar zeigen leicht diamagnetische Signale für $T < 0.3$ K möglicherweise das Einsetzen der Supraleitung an. (Man achte auf die gestreckte Ordinate im Vergleich zu Abb. 6.6.) Ein vergleichbares Signal zeigt sich auch für 9.6 kbar, wobei hier jedoch die Streuung der Messkurve infolge technischer Probleme mit der Suszeptibilitätsmessbrücke stark erhöht ist. Alle drei Messungen zeigen in C/T ein gegenüber den Ergebnissen bei Umgebungsdruck erhöhtes γ , aber kein Anzeichen für einen supraleitenden Übergang. Zu tiefsten Temperaturen zeigen die Messungen für $p = 9.6$ kbar und 10.9 kbar einen Anstieg von C/T .

Die Messungen an EK2 sind in Abb. 6.9 für $p = 8.5$ kbar, 10.3 kbar, 10.6 kbar und 11.25 kbar dargestellt. Alle vier Messungen zeigen in der ac-Suszeptibilität das Einsetzen der Supraleitung durch ein diamagnetisches Signal bei tiefen Tempera-

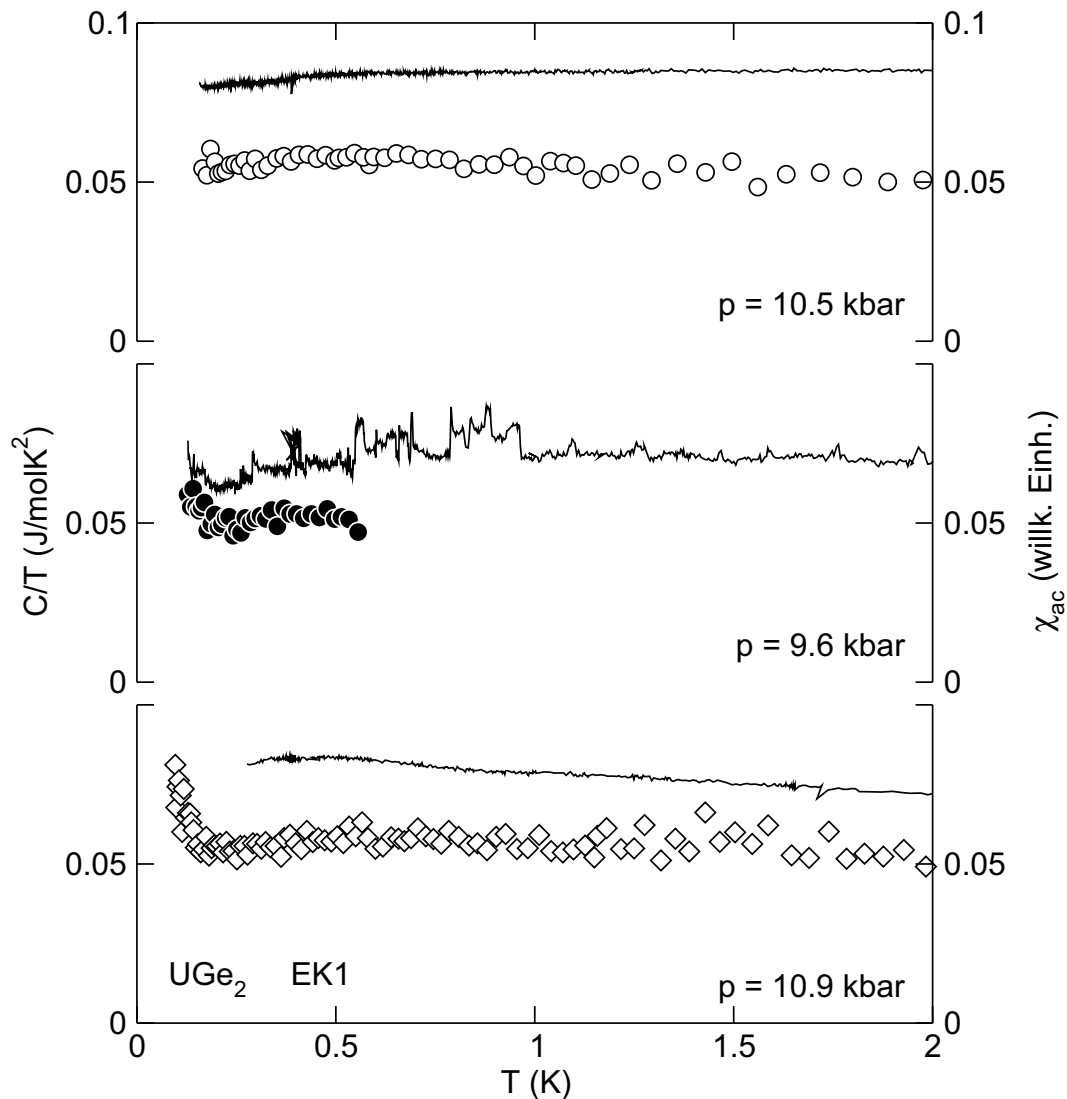


Abb. 6.8: Spezifische Wärme C/T (Symbole) und ac-Suszeptibilität χ (durchgezogene Kurven) des UGe_2 -Einkristalls EK1 als Funktion der Temperatur T für verschiedene hydrostatische Drücke p .

turen, wobei keine der Messungen einen ähnlich scharfen Übergang zeigt, wie für den Polykristall PK2 unter einem Druck von $p = 14.7$ kbar beobachtet. (Auch hier sei wieder auf die gestreckte Ordinate im Vergleich zu Abb. 6.6 hingewiesen.) Von besonderem Interesse ist die Messung für $p = 11.25$ kbar. Die Suszeptibilität zeigt, in der Abbildung durch einen Pfeil gekennzeichnet, ein paramagnetisches Signal bei tiefsten Temperaturen. Dieses paramagnetische Signal konnte in einer zweiten Suszeptibilitätmessung, die hier nicht gezeigt ist, reproduziert werden. Allerdings zeigten beide Messungen für $T < 3.2$ K ein diamagnetisches Signal, in der Abbildung oberhalb des supraleitenden Übergangs zu erkennen, das möglicherweise auf das zur

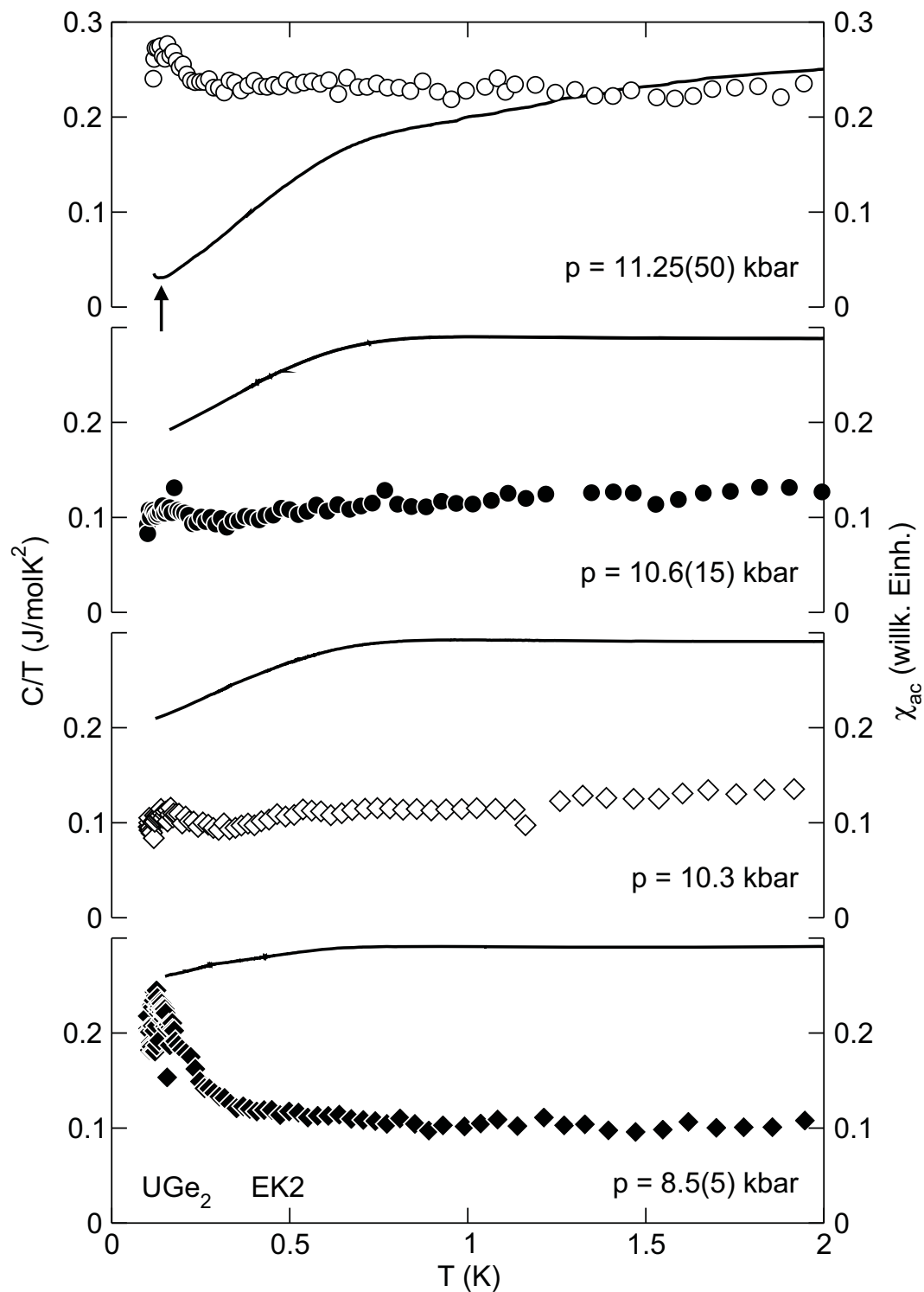


Abb. 6.9: Spezifische Wärme C/T (Symbole) und ac-Suszeptibilität χ (durchgezogene Kurven) des UGe_2 -Einkristalls EK2 als Funktion der Temperatur T für verschiedene hydrostatische Drücke p .

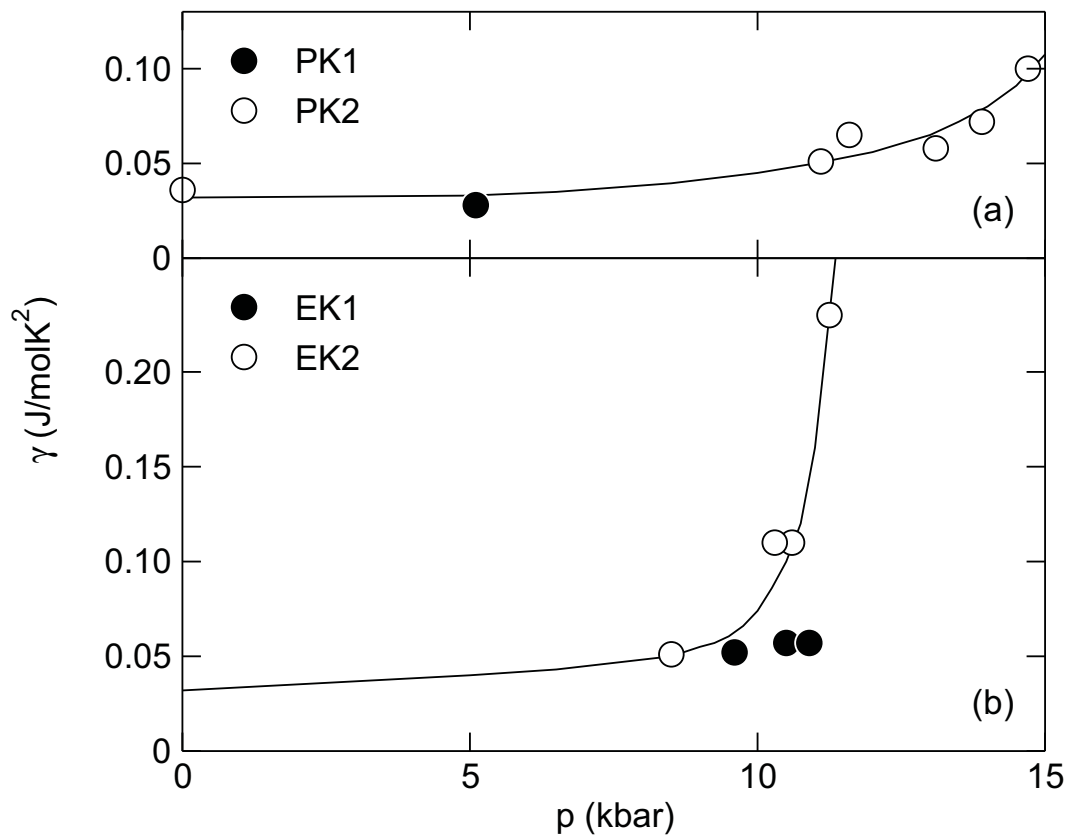


Abb. 6.10: Der lineare Koeffizient der spezifischen Wärme γ als Funktion des hydrostatischen Drucks p . In (a) sind die Ergebnisse für die polykristallinen Proben gezeigt, in (b) für die Einkristalle.

Druckbestimmung verwendete Sn-Stück zurückzuführen ist. Für $T \approx 150$ mK, die Temperatur bei der das paramagnetische Signal einsetzt, sieht man auch in C/T ein schwach ausgeprägtes Maximum, das Ähnlichkeit mit dem zuvor schon für einkristalline Proben berichteten Phasenübergang in C/T aufweist [156]. Ein vergleichbares Maximum wurde auch in einer hier nicht gezeigten zweiten Messung der spezifischen Wärme während des gleichen Messlaufs beobachtet. Auch der gemessene Wert für γ ist bei diesem Druck mit 230 mJ/molK^2 stark erhöht. Demgegenüber zeigen die anderen Messungen nur eine Erhöhung von γ , die mit der in den polykristallinen Proben beobachteten vergleichbar ist. Hier wird auch kein Maximum mehr zu tiefen Temperaturen beobachtet. Allerdings zeigt die Messung für $p = 8.5$ kbar einen starken Anstieg zu tiefen Temperaturen.

In Abb. 6.10 ist der Wert von γ als Funktion des hydrostatischen Drucks getrennt für die polykristallinen (Abb. 6.10 (a)) und die einkristallinen Proben (Abb. 6.10 (b)) aufgetragen. Für beide Kristallarten ergibt sich ein ähnliches Bild. Zunächst ist der Wert von γ konstant und nimmt dann mit zunehmendem Druck zu. Für 14.7 kbar

erreicht γ in Polykristallen einen Wert von 100 mJ/molK^2 . In den Einkristallen erreicht γ für $p \approx 11.25 \text{ kbar}$ einen Wert von 230 mJ/molK^2 . Der höhere maximale Wert von γ in Einkristallen im Vergleich zu den Polykristallen ist eventuell auf die höhere Qualität der Einkristalle (im Sinne einer geringeren Zahl von Gitterfehlern) zurückzuführen oder aber auf das Erreichen des Drucks, für den die Tieftemperaturphase unterdrückt wird. Auf die unterschiedliche Skalierung der Druckachsen wurde bereits im Zusammenhang mit der Druckbestimmung eingegangen. Sie befindet sich in Übereinstimmung mit der Druckabhängigkeit von A , dem T^2 -Koeffizienten des elektrischen Widerstands in Ein- und Polykristallen [58, 121].

Die gezeigte Druckabhängigkeit von γ stimmt mit Ergebnissen an Einkristallen überein. Darüberhinaus befindet sie sich in Übereinstimmung mit dem Kadowaki-Woods-Verhältnis, da der Koeffizient des T^2 -Terms des Widerstands, der allerdings für Polykristalle bestimmt wurde, ebenfalls mit dem Druck zunimmt [58]. Auch Messungen des de Haas-van Alphen-Effekts zeigen eine ähnliche Druckabhängigkeit der effektiven Zyklotronmasse [157] für ein Magnetfeld parallel der magnetisch harten b -Achse, das auf die magnetische Ordnung keinen Einfluss haben sollte.

Die deutliche Erhöhung von γ nahe p_x für UGe_2 lässt sich auch so interpretieren, dass γ beim Übergang von der Tieftemperaturphase in die Hochtemperaturphase eine sprunghafte Änderung erfährt. Einen derartigen Verlauf zeigen auch bereits bekannte Messungen der spezifischen Wärme [156] sowie de Haas-van Alphen-Experimente [157]. Im Fall eines quantenkritischen Punktes bei p_x würde man dagegen eine Divergenz von γ bei einer Annäherung an p_x von hohen und niedrigen Drücken erwarten. Insofern befindet sich die Druckabhängigkeit von γ in Übereinstimmung damit, dass der Phasenübergang zur Tieftemperaturphase erster Ordnung sein soll [142].

Eine Struktur in der spezifischen Wärme scheint nur für Drücke $p \geq p_x$ aufzutreten, obwohl die Supraleitung auch in einem Druckbereich unterhalb p_x beobachtet wird. Dies legt den Gedanken nahe, dass für $p < p_x$ und $p > p_x$ verschiedene supraleitende Phasen auftreten. Dies würde mit gruppentheoretischen Überlegungen übereinstimmen, nach denen ein Wechsel des Ordnungsparameters auftreten sollte, wenn der Ferromagnetismus und die Supraleitung in UGe_2 durch einen einzigen Ordnungsparameter beschrieben werden können (mit der Magnetisierung und dem supraleitenden Ordnungsparameter als Komponenten), d. h. auf einer gemeinsamen Ursache basieren [161].

Für die einkristallinen Proben wird im Fall, dass keine Supraleitung auftritt, in der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen ein Anstieg beobachtet, wie er in der Messung an dem Polykristall PK2 auch unter Umgebungsdruck beobachtet wird. Die Supraleitung scheint diesen Anstieg also zu unterdrücken. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass innere Magnetfelder, die zu einer Zeemanaufspaltung der Kernmomente führen, in der supraleitenden Phase unterdrückt sind. Dies würde jedoch bedeuten, dass maßgebliche Teile der untersuchten Probe ihren ferromagnetischen Charakter verlieren. Dagegen sprechen jedoch Neutronenstreuexperimente, die keine Verminderung der geordneten magnetischen Momente in der supralei-

tenden Phase nachweisen konnten [137]. Eine andere Möglichkeit wäre, dass der Anstieg mit der Spin/Ladungsdichtewelle zusammenhängt. Falls diese den Elektronen eine Modulation aufzwingt, die das effektive Feld am Ort der Ge-Atome stark reduziert, so würde dies zu einer deutlichen Reduzierung der Hyperfeinaufspaltung führen. Alternativ könnte auch eine Kopplung an das Gitter der ausschlaggebende Mechanismus für eine Quadrupolaufspaltung sein. Die mit einer Spin/Dichtewelle verbundene Gitterverzerrung kann elektrische Feldgradienten am Ort der Ge-Kerne hervorrufen. Wird diese Gitterverzerrung reduziert, so könnte dies zu einer reduzierten Hyperfeinaufspaltung führen. Eine solch starke Gitterverzerrung sollte jedoch in Neutronenstreuexperimenten nachzuweisen sein, was bisher nicht gelang. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Magnetisierung nahe der U-Atome lokalisiert zu sein scheint, während ein nuklearer Beitrag zur spezifischen Wärme nur von ^{73}Ge -Kernen herrühren kann. Möglicherweise ist auch die Druckabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit für das beobachtete Verschwinden des nuklearen Beitrags zur spezifischen Wärme verantwortlich.

In Ref. 156 behaupten die Autoren, der endliche Wert von $\gamma(T = 0) = 60 \text{ mJ/molK}^2$ in der supraleitenden Phase deute auf eine starke Abhängigkeit von der Probenqualität hin. Da jedoch in einem der hier untersuchten Polykristalle ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet wurde, mit ähnlichen Werten für γ oberhalb T_c und für $\gamma(T = 0)$ erscheint diese Erklärung unwahrscheinlich. Vielmehr scheint es sich bei der hier beobachteten Supraleitung um ein sehr robustes Phänomen zu handeln, das in ähnlicher Güte sowohl in Ein- als auch in Polykristallen auftritt.

Für einen p -Wellensupraleiter infolge eines magnetischen Kopplungsmechanismus ist es erforderlich, dass die mittlere freie Weglänge ℓ größer ist als die Korrelationslänge ξ_0 [162]. Dies ist für die untersuchten Einkristalle, in denen Supraleitung beobachtet wird, der Fall [121]. Jedoch wird für die untersuchten Polykristalle eine kürzere mittlere freie Weglänge bestimmt [58]. Dies würde einen auf p -Wellen-Supraleitung beruhenden Mechanismus unterdrücken, dass trotzdem Supraleitung beobachtet wird, spricht nach Ref. 58 für einen s -Wellen-Mechanismus. Würde der Restwiderstand in den Polykristallen jedoch hauptsächlich von Streuung an Korngrenzen herrühren, so könnte ein supraleitender Zustand in einkristallinen mikroskopischen Bereichen vorliegen [58].

6.3 Die spezifische Wärme von UGe_2 im Vergleich zu der von $ZrZn_2$

Zum Abschluss sollen die hier gefundenen Ergebnisse kurz mit Messungen der spezifischen Wärme von $ZrZn_2$ verglichen werden, die in Abb. 6.11 dargestellt sind. Die Messungen wurden an einer Probe durchgeführt, in der zuvor Anzeichen für Supraleitung bei Umgebungsdruck gefunden wurden. In $ZrZn_2$ scheint das Auftreten von Supraleitung eng an die Kristallqualität gebunden zu sein, da sie bisher nur in der qualitativ besten Probe mit einem Restwiderstand von $\rho = 0.62 \mu\Omega\text{cm}$ be-

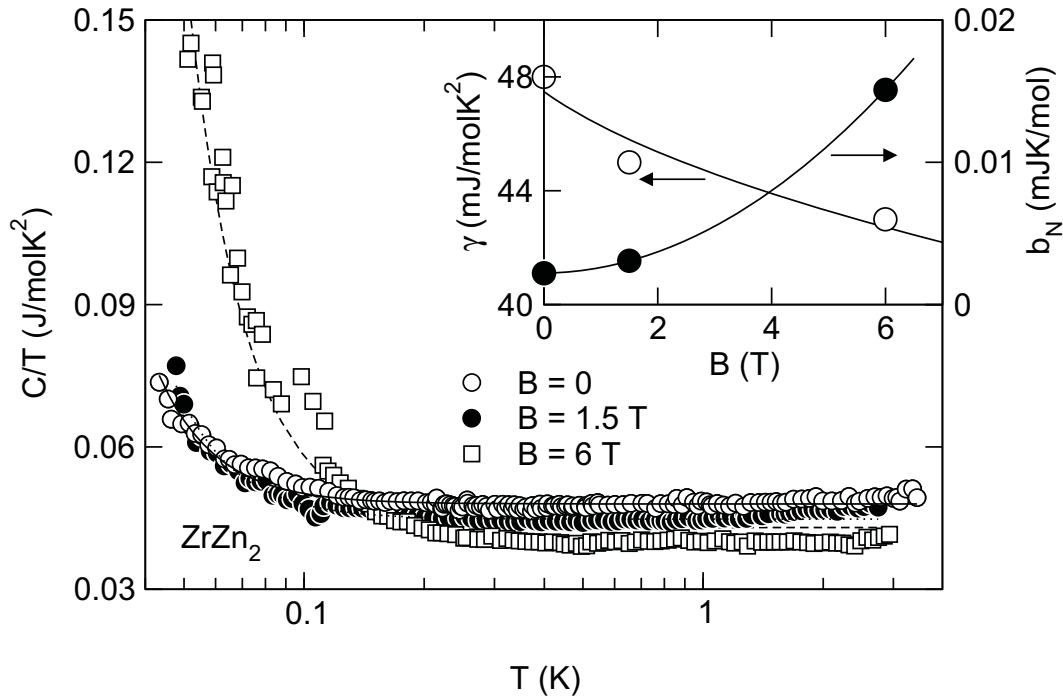


Abb. 6.11: Spezifische Wärme C/T als Funktion der Temperatur T von $ZrZn_2$ in verschiedenen Magnetfeldern B . Die Linien stellen eine Beschreibung in der Form $C/T = b_N/T^3 + \gamma$ dar. Die eingefügte Abbildung zeigt die Koeffizienten b_N (ausgefüllte Symbole) sowie γ (offene Symbole) als Funktion des äußeren Magnetfelds, die Linien dienen der optischen Führung.

obachtet wurde. Die spezifische Wärme ist ähnlich der des UGe_2 -Polykristalls PK2 bei Umgebungsdruck (vg. Abb. 6.4) und lässt sich durch einen Ausdruck der Form $C = b_N/T^2 + \gamma T$ beschreiben. Anzeichen für Supraleitung, die für $T < 0.3$ K im elektrischen Widerstand und der magnetischen Suszeptibilität auftreten, sind nicht zu erkennen. Der supraleitende Übergang ist jedoch auch im elektrischen Widerstand nicht vollständig, während ein annähernd ideal diamagnetischer Beitrag gefunden wird [131]. Die spezifischen Wärmen von UGe_2 und $ZrZn_2$ lassen sich möglicherweise aber auch in Analogie zu einem klassischen Supraleiter in der energielückenlosen Region nahe H_{c2} [68] erklären.

Der Anstieg zu tiefen Temperaturen ist vermutlich auf eine Zeemanaufspaltung oder eine Quadrupolaufspaltung der ^{67}Zr - und ^{91}Zn -Kerne zurückzuführen. Die daraus in gleicher Weise wie für UGe_2 ermittelten effektiven Felder sind in Tab. 6.3 aufgeführt. Die effektiven Felder sind geringer als für UGe_2 ; dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem geringeren geordneten Moment von $ZrZn_2$ von $0.17 \mu_B$ [131] im Vergleich zu UGe_2 .

B (T)	b_N (mJK ² /mol)	B_{eff} (T)
0	0.002	4.0
1.5	0.003	4.8
6	0.02	10

Tabelle 6.3: Die aus nichtlinearer Ausgleichsrechnung gewonnenen Koeffizienten b_N für verschiedene äußere Magnetfelder B sowie die daraus berechneten effektiven Felder am Kernort B_{eff} für $ZrZn_2$.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen UGe_2 , PrPb_3 , $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ und die Legierungsreihe $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ weisen eine Vielzahl ungewöhnlicher Grundzustände auf, in denen sich unter anderem auch die Stärke der Hybridisierung der $4f$ - bzw. $5f$ -Elektronen mit den Leitungselektronen widerspiegelt.

Die beiden untersuchten Pr-Verbindungen zeigen einen stark lokalisierten Charakter der $4f$ -Elektronen. Dies zeigt sich in PrPb_3 in der beobachteten antiferroquadrupolaren Ordnung bei gleichzeitiger Kristallfeldaufspaltung dieser Elektronenniveaus. Die beobachtete Ordnung lässt sich gut in einem Molekularfeldmodell beschreiben. Hybridisierungseffekte zwischen $4f$ - und Leitungselektronen scheinen nur unterhalb 1 K eine Rolle zu spielen. Experimente zur Druckabhängigkeit der quadrupolaren Ordnungstemperatur zeigten nur eine geringe Druckabhängigkeit von T_{AFQ} .

Auch in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ weisen Kristallfeldeffekte auf einen im wesentlichen lokalisierten Charakter der $4f$ -Elektronen hin. Zusätzlich werden jedoch noch fermionische Quasiteilchen mit erhöhter effektiver Masse beobachtet, die bei $T_c \approx 1.8\text{ K}$ einen Übergang zur Supraleitung durchführen, der einen ähnlichen Doppelcharakter wie der Übergang in UPt_3 aufweist. Ob die erhöhte Masse dieser Quasiteilchen von der Hybridisierung zwischen Leitungselektronen und $4f$ -Elektronen herrührt, ist unklar. In Magnetfeldern, in denen die Supraleitung unterdrückt ist, findet man bei tiefen Temperaturen einen weiteren Phasenübergang unbekannter Natur vor.

Die Messungen der spezifischen Wärme und der Magnetisierung an Einkristallen der Legierungsreihe $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ zeigen, dass die in reinem CeNiSn infolge der Hybridisierung beobachtete Pseudoenergielücke im Spin- und Ladungsanregungsspektrum mit zunehmender Substitution von Ni durch Cu, d. h. mit Einbringen eines weiteren Elektrons ins Leitungsband, unterdrückt wird. Weiterhin wird durch diese Substitution für $x > 0.065$ ein antiferromagnetischer Grundzustand induziert. Das Skalenverhalten der spezifischen Wärme mit der Cu-Konzentration legt nahe, dass die Tieftemperatureigenschaften durch lokales Verhalten beschrieben werden können.

In UGe_2 haben die $5f$ -Elektronen infolge der größeren räumlichen Ausdehnung

dieser Schale einen deutlicher ausgeprägten itineranten Charakter. In diesem Bandferromagneten wird bei tiefen Temperaturen eine Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus beobachtet. Die Messungen der spezifischen Wärme an Polykristallen und Einkristallen deuten darauf hin, dass die Probenqualität einen kleineren Einfluss auf die Supraleitung hat, als erwartet. Dies ergab sich aus der Beobachtung eines Volumenübergangs für eine der polykristallinen Proben. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit früheren Messungen an Einkristallen. Die Druckabhängigkeit von γ ist auch mit der Existenz eines Phasenübergangs erster Ordnung zwischen den beiden in UGe_2 beobachteten ferromagnetischen Phasen kompatibel.

Anhang A

Zur numerischen Lösung des Hamiltonoperators der Quadrupolwechselwirkungen in Molekularfeldnäherung

Bei der Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften und des Phasendiagramms von PrPb_3 wurde die Lösung des folgenden Hamiltonoperators in Molekularfeldnäherung numerisch bestimmt.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{A(B)}^I &= \mathcal{H}_{KF} - g_J \mu_B \mathbf{J} \mathbf{H} - (K_1 \langle \mathbf{J} \rangle_{B(A)} + K_2 \langle \mathbf{J} \rangle_{A(B)}) \mathbf{J} - \\ &\quad - K_{\Gamma_3} [\langle O_2^0 \rangle_{B(A)} O_2^0 + \langle O_2^2 \rangle_{B(A)} O_2^2] \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Dazu wurden, ausgehend von einem Satz von Startwerten für $\langle \mathbf{J} \rangle_A$, $\langle \mathbf{J} \rangle_B$, $\langle O_2^0 \rangle_A$, $\langle O_2^0 \rangle_B$, $\langle O_2^2 \rangle_A$ und $\langle O_2^2 \rangle_B$ zunächst die neuen Erwartungswerte für das entsprechende Untergitter bestimmt. Dazu wurden die Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix, die den Hamiltonoperator im neundimensionalen Unterraum ${}^3\text{H}_4$ darstellt, bestimmt. Aus den Eigenwerten kann dann direkt die Zustandssumme bestimmt werden. Um die Erwartungswerte der Spin- und Quadrupoloperatoren zu berechnen wurde dann die aus der statistischen Mechanik bekannte Dichtematrix benutzt, womit man für die Erwartungswerte eines Operators A

$$\langle A \rangle = \text{Spur}(\rho A)$$

erhält.

Mit den gewonnenen neuen Erwartungswerten für das Untergitter wurde dann ein neuerlicher Iterationsschritt begonnen. Die gute Konvergenz wurde durch die physikalische Natur des Phasenübergangs garantiert.

Anhang B

Eigenschaften der Atomkerne ausgewählter Isotope

Natürlicher Isotopenanteil (in %), Kernspin, magnetisches Kernmoment und elektrisches Quadrupolmoment des Kerns der in der Natur vorkommenden Isotope von Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce, Pr, Os, Pb und U, nach Ref. 163.

Isotop	Natürliches Vorkommen (%)	Spin Parität	magnetisches Kernmoment (μ_N)	Elektrisches Quadrupolmoment (barn)
^{58}Ni	68.077(9)	0+		
^{60}Ni	26.223(8)	0+		
^{61}Ni	1.140(1)	3/2-	-0.75002	+0.16
^{62}Ni	3.634(2)	0+		
^{64}Ni	0.926(1)	0+		
^{63}Cu	69.17(3)	3/2-	+2.2233	-0.211
^{65}Cu	30.83(3)	3/2-	+2.3817	-0.195
^{64}Zn	48.6(3)	0+		
^{66}Zn	27.9(2)	0+		
^{67}Zn	4.1(1)	5/2-	+0.8755	+0.15
^{68}Zn	18.8(4)	0+		

Isotop	Natürliches Vorkommen (%)	Spin Parität	magnetisches Kernmoment (μ_N)	Elektrisches Quadrupolmoment (barn)
^{70}Zn	0.6(1)	0+		
^{70}Ge	21.23(4)	0+		
^{72}Ge	27.66(3)	0+		
^{73}Ge	7.73(1)	9/2+	-0.879467	-0.17
^{74}Ge	35.94(2)	0+		
^{76}Ge	7.44(2)	0+		
^{90}Zr	51.45(3)	0+		
^{91}Zr	11.22(4)	5/2+	-1.30362	-0.21
^{92}Zr	17.15(2)	0+		
^{94}Zr	17.38(4)	0+		
^{96}Zr	2.80(2)	0+		
^{112}Sn	0.97(1)	0+		
^{114}Sn	0.65(1)	0+		
^{115}Sn	0.34(1)	1/2+	-0.9188	
^{116}Sn	14.54(1)	0+		
^{117}Sn	7.68(7)	1/2+	-1.0010	
^{118}Sn	24.22(11)	0+		
^{119}Sn	8.59(4)	1/2+	-1.0473	
^{120}Sn	32.59(10)	0+		
^{122}Sn	4.63(3)	0+		

Isotop	Natürliches Vorkommen (%)	Spin Parität	magnetisches Kernmoment (μ_N)	Elektrisches Quadrupolmoment (barn)
^{124}Sn	5.79(5)	0+		
^{121}Sb	57.21(5)	5/2+	+3.363	-0.4
^{123}Sb	42.79(5)	7/2+	+2.550	-0.5
^{136}Ce	0.19(1)	0+		
^{138}Ce	0.25(1)	0+		
^{140}Ce	88.48(10)	0+		
^{142}Ce	11.08(10)	0+		
^{141}Pr	100	5/2+	+4.275	-0.059
^{184}Os	0.020(3)	0+		
^{186}Os	1.58(10)	0+		
^{187}Os	1.6(1)	1/2-	+0.0646519	
^{188}Os	13.3(2)	0+		
^{189}Os	16.1(3)	3/2+	+0.65993	+0.86
^{190}Os	26.4(4)	0+		
^{192}Os	41.0(3)	0+		
^{204}Pb	1.4(1)	0+		
^{206}Pb	24.1(1)	0+		
^{207}Pb	22.1(1)	1/2-	+0.59258	
^{208}Pb	52.4(1)	0+		

Isotop	Natürliches Vorkommen (%)	Spin Parität	magnetisches Kernmoment (μ_N)	Elektrisches Quadrupolmoment (barn)
^{234}U	0.0055(5)	0+		
^{235}U	0.720(1)	7/2-	-0.38	4.6
^{238}U	99.2745(15)	0+		

Literaturverzeichnis

- [1] P. W. Anderson, *Localized Magnetic States in Metals*, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [2] J. Kondo, *Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys*, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
- [3] J. R. Schrieffer, P. A. Wolff, *Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians*, Phys. Rev. **149**, 491 (1966).
- [4] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- [5] S. Doniach, *The Kondo lattice and weak antiferromagnetism*, Physica **91B**, 231 (1977).
- [6] L. D. Landau, *The Theory of a Fermi Liquid*, Sov. Phys. JETP **3**, 920 (1957).
- [7] H. v. Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H. G. Schlager, A. Schröder, M. Sieck, T. Trappmann, *Non-Fermi-Liquid Behavior in a Heavy-Fermion Alloy at a Magnetic Instability*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3262 (1994).
- [8] C. M. Varma, Z. Nussinov, W. van Saarloos, *Singular or non-Fermi liquids*, Phys. Rep. **361**, 267 (2002).
- [9] T. Holstein, R. E. Norton, P. Pincus, *de Haas-van Alphen Effect and the Specific Heat of an Electron Gas*, Phys. Rev. B **8**, 2649 (1973).
- [10] Ph. Nozières, A. Blandin, *Kondo effect in real metals*, J. Phys. **41**, 193 (1980).
- [11] D. L. Cox, A. Zawadowski, *Exotic Kondo effects in metals: magnetic ions in a crystalline electric field and tunneling centres*, Adv. Phys. **47**, 599 (1998).
- [12] D. L. Cox, *Quadrupolar Kondo Effect in Uranium Heavy-Electron Materials?*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1240 (1987).
- [13] J. A. Hertz, *Quantum critical phenomena*, Phys. Rev. B **14**, 1165 (1976).

- [14] A. J. Millis, *Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems*, Phys. Rev. B **48**, 7183 (1993).
- [15] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julien, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, G. G. Lonzarich, *Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds*, Nature **394**, 39 (1998).
- [16] O. O. Bernal, D. E. MacLaughlin, H. G. Lukefahr, B. Andraka, *Copper NMR and Thermodynamics of $UCu_{5-x}Pd_x$: Evidence for Kondo Disorder*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2023 (1995).
- [17] A. H. Castro Neto, G. Castilla, B. A. Jones, *Non-Fermi Liquid Behavior and Griffiths Phase in f -Electron Compounds*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3531 (1998).
- [18] K. Albert, H. v. Löhneysen, W. Sander, H. J. Schink, *A calorimeter for small samples in the temperature range from 0.06 K to 3 K*, Cryogenics **22**, 417 (1982).
- [19] M. Waffenschmidt, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1995.
- [20] W. F. Sherman, A. A. Stadtmüller, *Experimental techniques in high-pressure research* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1987).
- [21] M. Sieck, *Thermische Eigenschaften von Schwer-Fermion-Systemen unter uniaxialem und hydrostatischem Druck: Anisotropie der magnetischen Ordnung in $CeCu_{6-x}Au_x$ und (B, T, p) -Phasendiagramm von UPt_3* , Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995.
- [22] F. Huster, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1996.
- [23] T. F. Smith, C. W. Chu, M. B. Maple, *Superconducting Manometers for high pressure measurements at low temperature*, Cryogenics **9**, 53 (1969).
- [24] D. A. Gajewski, R. Chau, M. B. Maple, *Metallurgical and low-temperature electronic properties of $M_{1-x}U_xPd_3$ ($M = Sc, Y, La$) alloys*, Phys. Rev. B **62**, 5496 (2000).
- [25] A. Yatskar, R. Movshovich, P. C. Canfield, *Possible Correlated-Electron Behavior from Quadrupolar Fluctuations in $PrInAg_2$* , Phys. Rev. Lett. **77**, 3637 (1996).
- [26] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Tenya, H. Amitsuka, D. Aoki, Y. Ōnuki, Z. Kletowski, *Magnetization study on the antiferro-quadrupolar ordering in $PrPb_3$* , Physica B **259-261**, 340 (1999).

- [27] Y. Aoki, T. Namiki, S. Ohsaki, S. R. Saha, H. Sugawara, H. Sato, *Thermodynamic Study on the Heavy-Fermion Superconductor $PrOs_4Sb_{12}$: Evidence for Field-Induced Phase Transition*, arXiv:cond-mat/02026193 (<http://www.lanl.gov>) (2002).
- [28] D. Aoki, Y. Katayama, R. Settai, Y. Inada, Y. Ōnuki, H. Harima, Z. Kletowski, *Fermi Surface Properties and Metamagnetism in the Antiferroquadrupolar Compound $PrPb_3$* , J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3988 (1997).
- [29] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, 1. ed. (McGraw–Hill Book Company, New York, 1970).
- [30] K. W. H. Stevens, *Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions*, Proc. phys. Soc. Lond. **A65**, 209 (1952).
- [31] K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf, *The raising of angular momentum degeneracy of f-electron terms by cubic crystal fields*, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).
- [32] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Kitami, M. Yokoyama, K. Tenya, H. Amit-suka, D. Aoki, Y. Ōnuki, Z. Kletowski, *Antiferro-Quadrupolar Ordering and Multipole Interactions in $PrPb_3$* , J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 248 (2001).
- [33] W. Groß, K. Knorr, A. P. Murani, K. H. J. Buschow, *Crystal field splitting of some rare earth intermetallic compounds with Cu_3Au structure*, Z. Physik B **37**, 123 (1980).
- [34] M. Nicksch, W. Assmus, B. Lüthi, H. R. Ott, J. K. Kjems, *Low temperature structural and magnetic properties of $PrPb_3$* , Helv. Phys. Acta **55**, 688 (1982).
- [35] P. Morin, D. Schmitt, E. du Tremolet de Lacheisserie, *Magnetic and quadrupolar properties of $PrPb_3$* , J. Magn. Magn. Mater. **30**, 257 (1982).
- [36] R. Vollmer, G. Goll, C. Pfleiderer, H. v. Löhneysen, M. B. Maple, P. C. Canfield, *Magnetic Phase diagram of $PrPb_3$ investigated by specific heat and magnetocaloric effect*, Physica B **312-313**, 855 (2002).
- [37] E. Bucher, K. Andres, A. C. Gossard, J. P. Maita, in *Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. LT13*, edited by E. F. Hammel K. D. Timmerhaus, W. J. O’Sullivan (Plenum press, New York, 1974), 322–326.
- [38] K. D. Schotte, U. Schotte, *Interpretation of Kondo Experiments in a magnetic Field*, Phys. Lett. **55A**, 38 (1975).
- [39] Z. Kletowski, P. Sławiński, T. Cichorek, *Very low temperature resistivity of the $PrPb_3$ compound*, J. Magn. Magn. Mater. **162**, 277 (1996).

- [40] I. P. Fittipaldi, R. A. Tahir-Kheli, *Excitations and long-range order in quadrupolar-coupled system at zero temperature*, Phys. Rev. B **12**, 1839 (1975).
- [41] C. Herring, C. Kittel, *On the Theory of Spin Waves in Ferromagnetic Media*, Phys. Rev. **81**, 869 (1951).
- [42] A. J. Freeman, R. E. Watson, in *Magnetism*, edited by G. T. Rado, H. Suhl (Academic Press, New York and London, 1965), Vol. II Part A, Chap. Hyperfine Interactions in Magnetic Materials, 167–306.
- [43] O. V. Lounasmaa, in *Hyperfine Interactions*, edited by A. J. Freeman, R. B. Frankel (Academic Press, New York London, 1967), Chap. Nuclear Specific Heats in Metals and Alloys, 467–497.
- [44] G. A. Gehring, K. A. Gehring, *Co-operative Jahn-Teller effects*, Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
- [45] P. Thalmeier, B. Lüthi, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneider Jr., L. Eyring (Elsevier Science Publishers B.V., ADDRESS, 1991), Vol. 14, Chap. The electron-phonon interaction in intermetallic compounds, 225–341.
- [46] H. v. Löhneysen, F. Huster, S. Mock, A. Neubert, T. Pietrus, M. Sieck, O. Stockert, M. Waffenschmidt, *Non-Fermi-liquid behavior in strongly correlated electron systems*, Physica B **230-232**, 550 (1997).
- [47] Y. Rocard, *Thermodynamics*, first english ed. (Sir Isaac Pitman & Sons, Ltd., London, 1961).
- [48] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [49] C. Pfleiderer, H. v. Löhneysen, *Ferromagnetic superconductors*, J. Low Temp. Phys. **126**, 933 (2002).
- [50] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, *SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications*, Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 89 (1999).
- [51] D. J. Singh, W. E. Pickett, *Skutterudite antimonides: Quasilinear bands and unusual transport*, Phys. Rev. B **50**, 11235 (1994).
- [52] L. Nordström, D. J. Singh, *Electronic structure of Ce-filled skutterudites*, Phys. Rev. B **53**, 1103 (1996).
- [53] D. T. Morelli, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, J. Vandersande, B. Chen, C. Uher, *Low-temperature transport properties of p-type CoSb₃*, Phys. Rev. B **51**, 9622 (1995).

- [54] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, D. Mandrus, *Thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites*, Phys. Rev. B **61**, 2475 (2000).
- [55] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, *Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses*, Phys. Rev. B **56**, 15081 (1997).
- [56] D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl, *Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals*, Phys. Rev. B **46**, 6131 (1992).
- [57] E. D. Bauer, N. A. Frederick, P.-C. Ho, V. S. Zapf, M. B. Maple, *Superconductivity and heavy fermion behavior in $PrOs_4Sb_{12}$* , Phys. Rev. B **65**, 100506/1 (2002).
- [58] E. Bauer, St. Berger, A. Galatanu, M. Galli, H. Michor, G. Hilscher, Ch. Paul, B. Ni, M. M. Abd-Elmeguid, V. H. Tran, A. Grytsiv, P. Rogl, *Crystal structure and physical properties of $Eu_{0.83}Fe_4Sb_{12}$* , Phys. Rev. B **63**, 224414 (2001).
- [59] M. S. Torikachvili, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, R. P. Guertin, M. W. McElfresh, C. Rossel, M. B. Maple, G. P. Meisner, *Low-temperature properties of rare-earth and actinide iron phosphide compounds MFe_4P_{12} ($M=La, Pr, Nd, and Th$)*, Phys. Rev. B **36**, 8660 (1987).
- [60] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, K. Matsushita, T. Sakakibara, T. Goto, T. Yaki, *Magnetic properties of the filled skutterudite-type structure compounds $GdRu_4P_{12}$ and $TbRu_4P_{12}$ synthesized under high pressure*, Phys. Rev. B **62**, 11581 (2000).
- [61] D. T. Morelli, G. P. Meisner, *Low temperature properties of the filled skutterudite $CeFe_4Sb_{12}$* , J. Appl. Phys. **77**, 3777 (1995).
- [62] N. R. Dilley, E. J. Freeman, E. D. Bauer, M. B. Maple, *Intermediate valence in the filled skutterudite compound $YbFe_4Sb_{12}$* , Phys. Rev. B **58**, 6287 (1998).
- [63] N. Takeda, M. Ishikawa, *Magnetic field effect on non-Fermi liquid behaviors in $CeRu_4Sb_{12}$* , Physica B **281&282**, 388 (2000).
- [64] M. B. Maple, P.-C. Ho, V. S. Zapf, N. A. Frederick, E. D. Bauer, W. Yuhasz, F. M. Woodward, J. W. Lynn, *Heavy Fermion Superconductivity in the Filled Skutterudite Compound $PrOs_4Sb_{12}$* , wird veröffentlicht in Suppl. J. Phys. Soc. Jpn. (2002).
- [65] A. Faißt, *Zur spezifischen Wärme von Seltenerd- und Übergangsmetallverbindungen*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002.
- [66] T. Vorenkamp, A. de Visser, R. Wester, A. A. Menovsky, J. J. M. Franse, E. A. Knetsch, *UPt_3 : Specific heat, critical fields, and the Ginzburg-Landau models for the superconducting phase diagram*, Phys. Rev. B **48**, 6385 (1993).

- [67] N. Oeschler, persönliche Mitteilung.
- [68] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, 2. ed. (McGraw-Hill Book Co., New York, 1996).
- [69] J. Hagel, unveröffentlichte Messung.
- [70] B. Coqblin, J. R. Schrieffer, *Exchange Interaction in Alloys with Cerium Impurities*, Phys. Rev. **185**, 847 (1969).
- [71] A. C. Hewson, in *The Kondo Problem to Heavy Fermions, Cambridge Studies in Magnetism*, 1. ed., edited by D. Edwards, D. Melville (Cambridge University Press, New York, 1993).
- [72] D. Vollhardt, *Characteristic Crossing Points in Specific Heat Curves of Correlated Systems*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1307 (1997).
- [73] F. B. Anders, *Composite Spin-Triplet Superconductivity in an $SU(2) \otimes SU(2)$ Symmetric Lattice Model*, cond-mat/0204469 (<http://xxx.lanl.gov>) (2002).
- [74] G. Aeppli, Z. Fisk, *Kondo Insulators*, Comments Cond. Mat. Phys. **16**, 155 (1992).
- [75] P. S. Riseborough, *Heavy fermion semiconductors*, Adv. Phys. **49**, 257 (2000).
- [76] A. Menth, E. Buehler, T. H. Geballe, *Magnetic and semiconducting properties of SmB_6* , Phys. Rev. Lett. **22**, 295 (1969).
- [77] M. Kasaya, F. Iga, K. Negishi, S. Nakai, T. Kasuya, *A new and typical valence fluctuating system, YbB_{12}* , J. Magn. Magn. Mater. **31-34**, 437 (1983).
- [78] M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson, Z. Fisk, J. M. Lawrence, *Hybridization gap in $Ce_3Bi_4Pt_3$* , Phys. Rev. B **42**, 6842 (1990).
- [79] T. Takabatake, F. Teshima, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, Y. Yamaguchi, J. Sakurai, D. Jaccard, *Formation of an anisotropic energy gap in the valence-fluctuating system $CeNiSn$* , Phys. Rev. B **41**, 9607 (1990).
- [80] S. K. Malik, D. T. Adroja, *Evidence of pseudogap formation in a new valence-fluctuating compound: $CeRhSb$* , Phys. Rev. B **43**, 6277 (1991).
- [81] S. Yoshii, M. Kasuya, H. Takahashi, N. Mori, *Effect of pressure on the size of energy gap in semiconducting mixed-valent rare-earth compounds*, Physica B **223&224**, 421 (1996).
- [82] S. Doniach, C. Fu, S. A. Trugman, *Kondo insulators: are simple theories good enough?*, Physica B **199 & 200**, 450 (1994).

- [83] R. M. Martin, *Fermi-Surface Sum Rule and its Consequences for Periodic Kondo and Mixed-Valence Systems*, Phys. Rev. Lett. **48**, 362 (1982).
- [84] C. C. Yu, S. R. White, *Numerical Renormalization Group Study of the One-Dimensional Kondo Insulator*, Phys. Rev. Lett. **71**, 3866 (1993).
- [85] A. M. Tsvelik, *Semiclassical Solution of One Dimensional Model of Kondo Insulator*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1048 (1994).
- [86] P. Schlottmann, *Influence of a Kondo-hole impurity band on magnetic instabilities in Kondo insulators*, Phys. Rev. B **54**, 12324 (1996).
- [87] A. Hiess, I. Zobkalo, M. Bonnet, J. Schweizer, E. Lelièvre-Berna, F. Tasset, Y. Isikawa, G. H. Lander, *Polarized neutron studies of CeNiSn*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9321 (1997).
- [88] T. Takabatake, G. Nakamoto, T. Yoshino, H. Fujii, K. Izawa, S. Nishigori, H. Goshima, T. Suzuki, T. Fujita, K. Maezawa, T. Hiraoka, Y. Okayama, I. Oguro, A. A. Menovsky, K. Neumaier, A. Brückl, K. Andres, *Localization effects in Kondo semimetals CeNiSn and CeRhSb*, Physica B **223&224**, 413 (1996).
- [89] T. Takabatake, F. Iga, T. Yoshino, Y. Echizen, K. Katoh, K. Kobayashi, M. Higa, N. Shimizu, Y. Bando, G. Nakamoto, H. Fujii, K. Izawa, T. Suzuki, T. Fujita, M. Sera, M. Hiroi, K. Maezawa, S. Mock, H. v. Löhneysen, A. Brückl, K. Neumaier, K. Andres, *Ce- and Yb-based Kondo semiconductors*, J. Magn. Magn. Mater. **177-181**, 277 (1998).
- [90] T. Hiraoka, E. Kinoshita, T. Takabatake, H. Tanaka, H. Fujii, *Pressure dependence of the Hall effect in single crystals of CeNiSn*, Physica B **199&200**, 440 (1994).
- [91] M. Sera, N. Kobayashi, T. Yoshino, K. Kobayashi, T. Takabatake, G. Nakamoto, H. Fujii, *Anisotropic pseudogap in CeNiSn and CeRhSb studied by a thermal-conductivity measurement*, Phys. Rev. B **55**, 6421 (1997).
- [92] S. Paschen, B. Wand, G. Sparn, F. Steglich, Y. Echizen, T. Takabatake, *Thermal-transport properties of CeNiSn*, Phys. Rev. B **62**, 14912 (2000).
- [93] A. Brückl, K. Neumaier, Ch. Probst, K. Andres, S. J. Flaschin, A. Kratzer, G. M. Kalvius, T. Takabatake, *Disorder-induced heavy fermion behavior in CeNi_{1-x}Cu_xSn-alloys*, Physica B **240**, 199 (1997).
- [94] T. Takabatake, M. Nagasawa, H. Fujii, G. Kido, M. Nohara, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, R. Helfrich, U. Ahlheim, K. Fraas, C. Geibel, F. Steglich, *Anisotropic suppression of the energy gap in CeNiSn by high magnetic field*, Phys. Rev. B **45**, 5740 (1992).

- [95] K. Izawa, T. Suzuki, M. Kitamura, T. Fujita, T. Takabatake, G. Nakamoto, H. Fujii, K. Maezawa, *The origin of Magnetic Field Dependence of Specific Heat in Single-Crystalline CeNiSn*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3119 (1996).
- [96] K. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, T. Takabatake, H. Tanaka, H. Fujii, *Low-Energy Excitation in Kondo Semiconductors CeNiSn and CeRhSb*, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 433 (1994).
- [97] T. Shibauchi, N. Katase, T. Tamegai, K. Uchinokura, T. Takabatake, G. Nakamoto, A. A. Menovsky, *Strong reduction of quasiparticle scattering rate with gap formation in CeNiSn*, Phys. Rev. B **56**, 8277 (1997).
- [98] M. Udagawa, Y. Fujita, N. Ogita, T. Yoshino, T. Takabatake, H. Fujii, *Phonon and electronic excitation study of CeRhSb and CeNiSn by Raman scattering*, Physica B **259-261**, 290 (1999).
- [99] T. Ekino, T. Takabatake, H. Tanaka, H. Fujii, *Tunneling Evidence for the Quasiparticle Gap in Kondo Semiconductors CeNiSn and CeRhSb*, Phys. Rev. Lett. **75**, 4262 (1995).
- [100] D. N. Davydov, S. Kambe, A. G. M. Jansen, P. Wyder, N. Wilson, G. Lapertot, J. Flouquet, *Anisotropic magnetic-field-induced crossover from a pseudogap to a heavy-fermion state in CeNiSn*, Phys. Rev. B **55**, R7299 (1997).
- [101] T. Ekino, T. Takabatake, H. Fujii, *Break-junction measurements of CeNiSn under magnetic fields*, Physica B **230-232**, 635 (1997).
- [102] T. E. Mason, G. Aeppli, A. P. Ramirez, K. N. Clausen, C. Broholm, N. Stücheli, E. Bucher, T. T. M. Palstra, *Spin Gap and Antiferromagnetic Correlations in the Kondo Insulator CeNiSn*, Phys. Rev. Lett. **69**, 490 (1992).
- [103] H. Kadowaki, T. Sato, H. Yoshizawa, T. Ekino, T. Takabatake, H. Fujii, L. P. Regnault, Y. Isikawa, *Quasi-One-Dimensional Antiferromagnetic Correlation in the Kondo Semiconductor CeNiSn*, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2074 (1994).
- [104] J.-G. Park, D. T. Adroja, K. A. McEwen, Y. J. Bi, J. Kulda, *Possible crystal-field excitation in single-crystal CeNiSn*, Phys. Rev. B **58**, 3167 (1998).
- [105] M. Kurisu, T. Takabatake, H. Fujiwara, *Gap suppression in CeNiSn under hydrostatic pressure*, Solid State Commun. **68**, 595 (1988).
- [106] K. Umeo, T. Igaue, H. Chyono, Y. Echizen, T. Takabatake, M. Kosaka, Y. Uwatoko, *Uniaxial-stress induced magnetic order in CeNiSn*, Phys. Rev. B **60**, R6957 (1999).
- [107] K. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, T. Takabatake, G. Nakamoto, H. Tanaka, H. Fujii, *Impurity and doping effects on the pseudoenergy gap in CeNiSn: A Sn NMR study*, Phys. Rev. B **53**, 6385 (1996).

- [108] G. M. Kalvius, S. J. Flaschin, T. Takabatake, A. Kratzer, R. Wäppling, D. R. Noakes, F. J. Burghart, A. Brückl, K. Neumaier, K. Andres, R. Kadono, I. Watanabe, K. Kobayashi, G. Nakamoto, H. Fujii, *μ SR studies of magnetic correlations in Pt and Cu doped CeNiSn*, Physica B **230-232**, 655 (1997).
- [109] T. Mioković, Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe, 2000.
- [110] A. Schröder, G. Aeppli, T. E. Mason, E. Bucher, *Spin dynamics of the Kondo insulator CeNiSn approaching the metallic phase*, Physica B **234-236**, 861 (1997).
- [111] A. Schröder, unveröffentlichte Messung.
- [112] T. Takabatake, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Sakakibara, K. Koga, I. Oguro, *Transition from valence-fluctuating state with a gap to magnetic kondo state in CeNi_{1-x}Cu_xSn*, J. Magn. Magn. Mater. **76 & 77**, 87 (1988).
- [113] R. Vollmer, T. Mioković, A. Schröder, H. v. Löhneysen, G. M. Kalvius, Y. Echizen, T. Takabatake, *Low-temperature thermodynamic properties of CeNi_{1-x}Cu_xSn*, Physica B **291**, 307 (2000).
- [114] H. Ikeda, K. Miyake, *A Theory of Anisotropic Semiconductor of Heavy Fermions*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1769 (1996).
- [115] J. Moreno, P. Coleman, *Gap-Anisotropic Model for the Narrow-Gap Kondo Insulators*, Phys. Rev. Lett. **84**, 342 (2000).
- [116] Yu. Kagan, K. A. Kikoin, A. S. Mishchenko, *Interplay between heavy fermions and crystal-field excitations in Kondo lattices: Low temperature thermodynamics and inelastic neutron scattering spectra of CeNiSn*, Phys. Rev. B **55**, 12348 (1997).
- [117] Yu. Kagan, K. A. Kikoin, N. V. Prokof'ev, *Nature of the pseudogap in the energy spectrum of CeNiSn*, JETP Lett. **57**, 600 (1993).
- [118] P. A. Alekseev, E. S. Klement'ev, V. N. Lazukov, E. V. Nefedova, I. P. Sadikov, M. N. Khlopkin, A. Yu. Muzychka, I. L. Sashin, N. N. Efremova, W. Bührer, *4f Electrons and the formation of the ground state in the Kondo insulator CeNiSn*, JETP **79**, 665 (1994).
- [119] A. Schröder, *Magnetische Eigenschaften des Schwer-Fermion-Systems CeCu_{6-x}Au_x*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991.
- [120] R. Vollmer, T. Pietrus, H. v. Löhneysen, R. Chau, M. B. Maple, *Phase transition and non-Fermi-liquid behavior in UCu_{5-x}Pd_x at low temperatures*, Phys. Rev. B **61**, 1218 (2000).

- [121] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julien, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, *Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2* , Nature **406**, 587 (2000).
- [122] V. L. Ginzburg, *Ferromagnetic Superconductors*, Sov. Phys. JETP **4**, 153 (1957).
- [123] N. F. Berk, J. R. Schrieffer, *Effect of ferromagnetic spin correlations on superconductivity*, Phys. Rev. Lett. **17**, 433 (1966).
- [124] K. B. Blagoev, J. R. Engelbrecht, K. S. Bedell, *Effect of Ferromagnetic Spin Correlations on Superconductivity in Ferromagnetic Metals*, Phys. Rev. Lett. **82**, 133 (1999).
- [125] P. Fulde, R. A. Ferrell, *Superconductivity in a Strong Spin-Exchanged Field*, Phys. Rev. **135**, A550 (1964).
- [126] I. Larkin, Y. N. Ovchinnikov, *Inhomogenous state of superconductors*, Sov. Phys. JETP **20**, 762 (1965).
- [127] W. A. Little, *Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor*, Phys. Rev. **134**, A1416 (1964).
- [128] V. L. Ginzburg, *Concerning surface superconductivity*, Soviet Phys. JETP **20**, 1549 (1965).
- [129] D. Fay, J. Appel, *Coexistence of p-state superconductivity and itinerant ferromagnetism*, Phys. Rev. B **22**, 3173 (1980).
- [130] C. Pfleiderer, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, *Non-Fermi-liquid nature of the normal state of itinerant-electron ferromagnets*, Nature **414**, 427 (2001).
- [131] C. Pfleiderer, M. Uhlarz, S. M. Hayden, R. Vollmer, H. v. Löhneysen, N. R. Bernhoeft, G. G. Lonzarich, *Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in the d-band metal $ZrZn_2$* , Nature **412**, 58 (2001).
- [132] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J.-P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen, *Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in $URhGe$* , Nature **413**, 613 (2001).
- [133] W. E. Pickett, R. Weht, A. B. Shick, *Superconductivity in Ferromagnetic $RuSr_2GdCu_2O_8$* , Phys. Rev. Lett. **83**, 3713 (1999).
- [134] A. Kolodziejczyk, B. V. B. Sarkissian, B. R. Coles, *Magnetism and superconductivity in a transition metal compound: Y_4Co_3* , J. Phys. F: Metal Phys. **10**, L333 (1980).

- [135] D. E. Moncton, D. B. McWhan, P. H. Schmidt, G. Shirane, W. Thomlinson, M. B. Maple, H. B. MacKay, L. D. Woolf, Z. Fisk, D. C. Johnston, *Oscillatory Magnetic Fluctuations near the Superconductor-to-Ferromagnet Transition in $ErRh_4B_4$* , Phys. Rev. Lett. **45**, 2060 (1980).
- [136] J. W. Lynn, G. Shirane, W. Thomlinson, R. N. Shelton, *Competition between Ferromagnetism and Superconductivity in $HoMo_6S_8$* , Phys. Rev. Lett. **46**, 368 (1981).
- [137] A. Huxley, I. S. Sheikin, E. Ressouche, N. Kernavanois, D. Braithwaite, R. Calemczuk, J. Flouquet, *UGe_2 : A ferromagnetic spin-triplet superconductor*, Phys. Rev. B **63**, 144519/1 (2001).
- [138] P. Boulet, A. Daoudi, M. Potel, H. Noël, G. M. Gross, G. André, F. Bourée, *Crystal and magnetic structure of the uranium digermanide UGe_2* , J. Alloys. Compd. **247**, 104 (1997).
- [139] Y. Ōnuki, I. Ukon, S. W. Yun, I. Umehara, K. Satoh, T. Fukuhara, H. Sato, S. Takayanagi, M. Shikama, A. Ochiai, *Magnetic and Electrical Properties of U-Ge Intermetallic Compounds*, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 293 (1992).
- [140] A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, *Metamagnetic behavior near the quantum critical point in UGe_2* , Physica B **284-288**, 1277 (2000).
- [141] G. Oomi, T. Kagayama, K. Nishimura, S. W. Yun, Y. Ōnuki, *Electrical resistivity of single crystalline UGe_2 at high pressure and high magnetic field*, Physica B **206 & 207**, 515 (1995).
- [142] C. Pfeleiderer, A. D. Huxley, *Pressure dependence of the magnetization in the ferromagnetic superconductor UGe_2* , submitted to Phys. Rev. Lett. (2002).
- [143] A. M. Clogston, *Upper Limit for the Critical Field in Hard Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **9**, 266 (1962).
- [144] N. Kernavanois, B. Grenier, A. Huxley, E. Ressouche, J. P. Sanchez, J. Flouquet, *Neutron scattering study of the ferromagnetic superconductor UGe_2* , Phys. Rev. B **64**, 174509/1 (2001).
- [145] K. Satoh, S. W. Yun, I. Umehara, Y. Ōnuki, S. Uji, T. Shimizu, H. Aoki, *de Haas-van Alphen Effect in UGe_2* , J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1827 (1992).
- [146] H. Yamagami, A. Hasegawa, *Fermi surface of the ferromagnetic heavy-electron compound UGe_2* , Physica B **186-188**, 182 (1993).
- [147] A. B. Shick, W. E. Pickett, *Magnetism, Spin-Orbit Coupling and Superconducting Pairing in UGe_2* , Phys. Rev. Lett. **86**, 300 (2001).

- [148] J. C. Marmeggi, R. Currat, A. Bouvet, G. H. Lander, *Phonon softening in alpha-uranium associated with the CDW transition*, Physica B **263-264**, 624 (1999).
- [149] G. H. Lander, E. S. Fisher, S. D. Bader, *The solid-state properties of uranium A historical perspective and review*, Adv. Phys. **43**, 1 (1994).
- [150] S. L. Sondhi, S. M. Girvin, J. P. Carini, D. Shahar, *Continuous quantum phase transitions*, Rev. Mod. Phys. **69**, 315 (1997).
- [151] T. R. Kirkpatrick, D. Belitz, T. Vojta, R. Narayanan, *Strong Enhancement of Superconducting T_c in Ferromagnetic Phases*, Phys. Rev. Lett. **87**, 127003/1 (2001).
- [152] N. I. Karchev, K. B. Blagoev, K. S. Bedell, P. B. Littlewood, *Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism in Ferromagnetic Metals*, Phys. Rev. Lett. **86**, 846 (2001).
- [153] S. Watanabe, K. Miyake, *Coupled CDW and SDW Fluctuations as an Origin of Anomalous Properties of Ferromagnetic Superconductor UGe_2* , arXiv:cond-mat/0110492 (<http://xxx.lanl.gov>) (2001).
- [154] S. Watanabe, K. Miyake, *Coupled charge and spin fluctuations and mechanism of superconductivity in UGe_2 under pressures*, Physica B **312-313**, 115 (2002).
- [155] K. Machida, T. Ohmi, *Phenomenological Theory of Ferromagnetic Superconductivity*, Phys. Rev. Lett. **86**, 850 (2001).
- [156] N. Tateiwa, T. C. Kobayashi, K. Amaya, Y. Haga, R. Settai, Y. Ōnuki, *Heat capacity of the pressure-induced superconductivity in itinerant ferromagnet UGe_2* , Physica B **312-313**, 109 (2002).
- [157] T. Terashima, T. Matsumoto, C. Terakura, S. Uji, N. Kimura, M. Endo, T. Komatsubara, H. Aoki, *Evolution of Quasiparticle Properties in UGe_2 with Hydrostatic Pressure Studied via the de Haas-van Alphen Effect*, Phys. Rev. Lett. **87**, 166401/1 (2001).
- [158] S. Tsutsui, M. Nakada, M. Saeki, S. Nasu, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, *^{238}U Mössbauer spectroscopy of UGe_2* , Phys. Rev. B **60**, 37 (1999).
- [159] C. Pfeleiderer, unveröffentlichte Messung.
- [160] Jr. C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, *Superconductivity* (Academic Press, 525 B Street, Suite 1900, San Diego, California 92101-4495, 1995).
- [161] I. A. Fomin, *Symmetry of the Order Parameter in the UGe_2 Superconductor*, JETP Lett. **74**, 111 (2001).

- [162] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki, Y. Maeno, *Extremely Strong Dependence of Superconductivity on Disorder in Sr_2RuO_4* , Phys. Rev. Lett. **80**, 161 (1998).
- [163] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995-1996).

Danksagung

Jetzt ist es an der Zeit, all denen zu danken, die ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. von Löhneysen danken, der mir die Möglichkeit gab, interessante Fragestellungen aus dem Bereich der stark korrelierten Elektronensysteme zu bearbeiten. Er hat meine Arbeit bestmöglich gefördert und immer Zeit für Diskussionen gefunden, auch wenn eigentlich keine vorhanden war.

Herrn Prof. Dr. E. Dormann danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Den Postdocs unserer Arbeitsgruppe, Frau Prof. Dr. Almut Schröder sowie die Herren Dr. Gernot Goll und Dr. Christian Pfeiderer, danke ich für die stete Bereitschaft, mir bei all meinen physikalischen und experimentellen Fragen hilfreich zur Seite zu stehen. Von ihren Erfahrungen konnte ich in vielfacher Hinsicht profitieren.

Herrn Prof. Dr. Jochen Wosnitza danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen nicht nur über Fragen der Physik.

Stellvertretend für die Mitarbeiter der feinmechanischen und der Elektrowerkstatt möchte ich Herrn Dehm und Herrn Schröder für die gute und schnelle Bearbeitung aller Aufträge danken. Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Bieringer, der stets für eine gute Versorgung mit flüssigem Helium sorgte. Während meiner Versuche zur Kristallzucht waren mir die Mitarbeiter des Kristall- und Materiallabors, insbesondere Frau Walther, immer eine große Hilfe, auch ihnen mein Dank. Herr Dr. Christoph Sürgers war bei allen Problemen, die die Labors des dritten Stock betrafen, hilfreich zur Stelle. Dafür danke ich ihm.

Bei Computerproblemen war Dr. Andreas Faißt immer ein kompetenter und hilfreicher Ansprechpartner. Auch ihm gebührt mein Dank.

Stellvertretend für viele, die für das gute Arbeitsklima verantwortlich zeichneten, und die die gemeinsame Zeit am Physikalischen Institut auch persönlich zu einem Gewinn machten, möchte ich Franziska Rohlfing, Michael Burst, Dr. Frank Laube, Heiko Stalzer sowie Marc Uhlarz danken. Aber auch allen Ungenannten gebührt mein Dank.

Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg im Rahmen des Landesgraduiertenförderungsgesetzes unterstützt.

