



Tobias Görlach (Autor)

**Tieftemperatureigenschaften der intermetallischen
Ce- und Yb-Verbindungen CePtAl₃, La_{1-x}Ce_xCu₆,
YbAl₂ und YbPd_{1-x}Pt_xSn**

Tobias Görlach

**Tieftemperatureigenschaften der
intermetallischen Ce- und Yb-Verbindungen
CePtAl₃, La_{1-x}Ce_xCu₆, YbAl₂ und YbPd_{1-x}Pt_xSn**

Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1961>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

Lange Zeit galten die Lanthanide, die chemischen Elemente zwischen Lanthan und Lutetium, als monolithischer Block durchgehend dreiwertiger Elemente. Erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts ergab sich – nicht zuletzt durch bessere Trennverfahren – ein differenzierteres Bild. Gekennzeichnet sind die Lanthanide durch eine unvollständig gefüllte 4f-Schale. Durch die relativ große Drehimpulsquantenzahl $l = 3$ führt das effektive Potential

$$V_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.1)$$

zu einer starken Lokalisierung der 4f-Elektronen. Die ungepaarten 4f-Elektronen führen daher zu lokalisierten magnetischen Momenten, deren direkte Wechselwirkung untereinander relativ schwach ist. Von entscheidender Bedeutung ist deshalb die Wechselwirkung der 4f-Elektronen mit den (delokalisierten) Leitungselektronen. Sie führt in intermetallischen Lanthanid-Verbindungen zu einer Vielzahl an Phänomenen, die in Kapitel 2 eingehender behandelt werden. Von zentraler Bedeutung ist hierbei der Kondo-Effekt, der auf die Streuung von Leitungselektronen an einer magnetischen Störstelle zurückzuführen ist.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Lanthanide Cer (Ce) und Ytterbium (Yb); zum einen, weil aufgrund der relativ einfachen Elektronenkonfigurationen dieser Elemente eine genauere theoretische Beschreibung ihrer Verbindungen möglich ist, zum anderen, weil sowohl Ce als auch Yb je zwei mögliche Elektronenkonfigurationen haben, die energetisch sehr nah bei einander liegen. Bei Ce sind dies die Konfigurationen $4f^0$ und $4f^1$ (0 bzw. 1 4f-Elektronen), bei Yb die Konfigurationen $4f^{13}$ und $4f^{14}$ (1 bzw. 0 4f-Löcher). Yb verhält sich also genau spiegelbildlich zu Ce. Die Existenz zweier energetisch benachbarter Konfigurationen macht eine quantenmechanische Hybridisierung dieser Zustände möglich, die ebenfalls in Kapitel 2 genauer

behandelt wird. Mit dieser Hybridisierung verbunden ist die so genannte *Zwischenvalenz*, die bereits sehr früh bei reinem Ce unter Druck beobachtet wurde [1]. In engem Zusammenhang mit Zwischenvalenz stehen so genannte Schwer-Fermion-Systeme, bei denen die Hybridisierung zwischen 4f- und Leitungselektronen zu einer stark erhöhten Zustandsdichte an der Fermi-Kante führt. Andererseits tritt in Lanthanidverbindungen oft magnetische Ordnung auf, und gerade Schwer-Fermion-Systeme können oft durch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung oder durch äußeren Druck in einen magnetisch geordneten Zustand überführt werden. Durch geschickte Wahl der Parameter kann die Übergangstemperatur auf $T_c = 0$ eingestellt werden, was zu einem Quantenphasenübergang führt, der auch bei endlichen Temperaturen die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindung beeinflusst.

In dieser Arbeit wird anhand von Cer- und Ytterbium-Verbindungen und -Legierungsreihen das Wechselspiel zwischen Zwischenvalenz, Kondo-Effekt und magnetischer Ordnung untersucht. Da die charakteristischen Energie- (und damit Temperatur-) Skalen der hier erwähnten Effekte meistens eher klein sind, beobachtet man diese Effekte oft erst bei tiefen Temperaturen ($T < 10$ K). Die Physik der Lanthanide ist deshalb untrennbar mit der Tieftemperaturphysik verbunden. Die apparative Ausstattung, die zur Durchführung dieser Doktorarbeit notwendig war, wird in Kapitel 3 beschrieben. In den darauf folgenden Kapiteln werden die Eigenschaften der Ce-Verbindungen CePtAl₃ (Kapitel 4) und La_{1-x}Ce_xCu₆ (Kapitel 5), sowie der Yb-Verbindungen YbAl₂ (Kapitel 6) und YbPd_{1-x}Pt_xSn (Kapitel 7) vorgestellt; im Anschluss daran werden jeweils Messungen der spezifischen Wärme, der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes präsentiert und diskutiert.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Stark korrelierte Elektronensysteme

2.1.1 Schwer-Fermion-Systeme

Metalle sind dadurch charakterisiert, dass sie ihre äußeren Elektronen – insbesondere die s-Elektronen – an das Kristallgitter abgeben, so dass diese Elektronen näherungsweise als freie Elektronen aufgefasst werden können. Da diese Elektronen maßgeblich für die elektrische Leitfähigkeit von Metallen sind, spricht man auch von Leitungselektronen. Freie Elektronen werden durch die Fermi-Dirac-Statistik beschrieben und stellen im Idealfall ein so genanntes Fermi-Gas dar. Charakteristisch hierfür ist u. a. der lineare Beitrag zur spezifischen Wärme: $C_{el} = \gamma T$, wobei man γ als Sommerfeld-Koeffizienten bezeichnet. In der Realität handelt es sich bei Leitungselektronen streng genommen jedoch nicht um freie Elektronen, da sowohl Wechselwirkungen der Elektronen untereinander als auch mit dem Kristallgitter auftreten. Da diese Wechselwirkungen in den meisten Fällen relativ schwach sind, kann man zumindest näherungsweise von freien Elektronen ausgehen. In diesem Zusammenhang wurde von Landau das Fermi-Flüssigkeitsmodell entwickelt, das anwendbar ist, solange eine 1:1-Korrespondenz zwischen den Anregungen des Fermi-Gases (freie Elektronen) und denen der Fermi-Flüssigkeit (wechselwirkende Elektronen) besteht (*adiabatische Kontinuität*)¹.

Einen Sonderfall stellen Metalle mit einer unvollständig gefüllten f-Schale dar, also Lanthanide (4f) und Actinide (5f) und Verbindungen solcher Metalle mit anderen Metallen. Insbesondere die 4f-Elektronen sind im Gegensatz zu den Leitungselektronen relativ stark lokalisiert; aufgrund der unvollständig gefüll-

¹Eine detailliertere Abhandlung über Fermi-Gas und Fermi-Flüssigkeit findet man z.B. in [2]

ten f-Schale kommt es so zu lokalisierten magnetischen Momenten. Die Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und f-Elektronen kann zu stärkeren Änderungen im Verhalten der Leitungselektronen führen. Für den Fall, dass das 4f-Niveau sehr nah an der Fermi-Energie E_F liegt, kommt es zu einer Hybridisierung zwischen 4f-Elektronen und Leitungselektronen, die zu einer stark erhöhten Zustandsdichte bei der Fermi-Energie führt². Besonders der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme ist in diesem Fall bei tiefen Temperaturen stark erhöht, zeigt aber dennoch oft ein lineares Verhalten. Da im Modell freier Elektronen $\gamma \propto m_e$ gilt, wird diese erhöhte Zustandsdichte oft in Form einer erhöhten effektiven Masse beschrieben. Hierher rührt die Bezeichnung *Schwer-Fermion-Systeme* oder *Schwere Fermionen* [3, 4]. In einem Schwer-Fermion-System sind spezifische Wärme dividiert durch die Temperatur C/T und magnetische Suszeptibilität χ bei tiefen Temperaturen nahezu temperaturunabhängig. Man definiert deshalb das Wilson-Verhältnis:

$$R = \frac{\chi/\chi_0}{\gamma/\gamma_0} = \frac{\chi}{\mu_0 \mu_B^2 g^2 J(J+1)} \frac{\pi^2 k_B^2}{\gamma} \quad (2.1)$$

Dabei sind χ_0 und γ_0 jeweils Suszeptibilität und Sommerfeld-Koeffizient des freien Elektronengases. Für ein „normales“ Metall (in dem χ und C/T praktisch temperaturunabhängig sind) ist definitionsgemäß $R = 1$, für Schwer-Fermion-Systeme gilt wegen der Wechselwirkungen meistens $R \geq 2$.

2.1.2 Zwischenvalenz

In engem Zusammenhang mit schweren Fermionen steht das Phänomen der Zwischenvalenz, das typisch für Lanthanidverbindungen mit Cer, Samarium, Europium oder Ytterbium ist. Auch reines Ce zeigt unter Druck zwischenvalentes Verhalten: Bei $p = 7$ kbar gibt es einen Phasenübergang; Gitterkonstanten und Hall-Effekt deuten ab diesem Druck auf eine Valenz von $z \approx 3,6$ hin [1]. Bei zwischenvalenten Verbindungen nimmt die Valenz des beteiligten Lanthanids nicht-ganzzahlige Werte an. Zwischenvalenz sollte nicht mit *gemischter* Valenz verwechselt werden: Bei gemischter Valenz nehmen verschiedene Atome verschiedene, aber ganzzahlige Valenzen an (beispielsweise Fe^{2+} und Fe^{3+} in Fe_3O_4), bei Zwischenvalenz nimmt hingegen jedes Atom einen Zwischenzustand ein. Die Ursache für Zwischenvalenz ist eine alternative, energetisch benachbarte Elektronenkonfiguration. Bei Ce ist dies eine leere 4f-Schale ($4f^0$), bei Eu eine halbgefüllte ($4f^7$), bei Yb eine vollständig gefüllte 4f-Schale ($4f^{14}$). Für die Zwischenvalenz gibt es zwei Erklärungsansätze:

²Diese Hybridisierung kann im Rahmen des Kondo-Modells verstanden werden, das in Abschnitt 2.2 vorgestellt wird.

Man geht entweder von einer Fluktuation der Elektronen zwischen beiden Konfigurationen mit einer Frequenz von $\approx 10^{13}$ Hz aus³, oder man nimmt an, dass eine quantenmechanische Hybridisierung der beiden Konfigurationen stattfindet [4]. Die genaue Elektronenkonfiguration kann mit spektroskopischen Verfahren wie z.B. der Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPES) ermittelt werden. Dabei beobachtet man für zwischenvaleante Systeme die Emissionslinien für beide Elektronenkonfigurationen, wohingegen man mit Mössbauer-Spektroskopie eine Linie zwischen den für die jeweiligen Konfigurationen erwarteten Linien erhält [5]. Im Valenzfluktuationsbild interpretiert man diese Tatsache so, dass XPES schnell genug ist, um die Valenzfluktuationen aufzulösen, im Hybridisierungsbild dagegen als ein Aufbrechen der Hybridisierung [4].

2.2 Kondo-Effekt und Kondo-Gitter

Von einem gewöhnlichen Metall (z.B. Kupfer) erwartet man, dass sich bei tiefsten Temperaturen der elektrische Widerstand kaum noch ändert, sondern den vor allem durch Kristalldefekte wie Versetzungen und Korngrenzen hervorgerufenen Restwiderstand annimmt. Dies ändert sich, wenn man magnetische Verunreinigungen (beispielsweise Eisen) in das Metall einbringt. Man beobachtet dann, dass der elektrische Widerstand $\rho(T)$ bei Abkühlung ein Minimum durchläuft und zu tieferen Temperaturen hin wieder ansteigt. Dieses Phänomen wurde 1964 durch J. Kondo als Streuung von Leitungselektronen an der magnetischen Verunreinigung in zweiter Bornscher Näherung erklärt [6] und ist seitdem als *Kondo-Effekt* bekannt. Das Verhalten für $T \rightarrow 0$ kann so allerdings nicht befriedigend erklärt werden, da das Kondo-Modell eine logarithmische Divergenz von $\rho(T)$ vorhersagt, während experimentell (bei verdünnten magnetischen Störstellen) für $T \rightarrow 0$ Sättigung beobachtet wird. Die Spins der Leitungselektronen in der Umgebung der magnetischen Störstelle werden entgegengesetzt zum Störstellen-Spin polarisiert, so dass es unterhalb der Kondo-Temperatur T_K zur Ausbildung eines Spin-Singulett-Zustands kommt. Für $T \gg T_K$ zeigen Kondo-Systeme dagegen Curie-Weiss-Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{ng^2\mu_B^2 J(J+1)\mu_0}{3k_B(T-\Theta)} = \frac{C}{T-\Theta} \quad (2.2)$$

Dabei ist die Curie-Weiss-Temperatur Θ ein Maß für die Kondo-Temperatur des Systems.

³Daher wird in der Literatur oft von *valenzfluktuierenden* Verbindungen gesprochen

Dieses Verhalten ändert sich mit zunehmender Konzentration der Störstellen. Liegen die magnetischen „Verunreinigungen“ so dicht, dass es nicht mehr sinnvoll ist, von Störstellen zu sprechen, hat man es mit einem *Kondo-Gitter* zu tun. Viele Cer-Verbindungen können als Kondo-Gitter aufgefasst werden, wobei Ce die magnetische „Störstelle“ ist. In einem solchen Fall beobachtet man mit sinkender Temperatur zunächst einen Anstieg des elektrischen Widerstandes, dann allerdings wieder einen Abfall zu tieferen Temperaturen. Dieser erneute Abfall hängt mit dem Einsetzen von *kohärenter Streuung* zusammen, d.h. die lokalisierten magnetischen Momente streuen die Leitungselektronen nicht mehr unabhängig voneinander. Der genaue Mechanismus für das Einsetzen der Kohärenz ist noch nicht geklärt [5].

2.2.1 Theoretische Beschreibung des Kondo-Effektes

Für die theoretische Beschreibung des Kondo-Effekts gibt es verschiedene Ansätze. Kondo hat bei seiner theoretischen Erklärung das s-d-Austauschmodell verwendet [6], das von Zener [7], Kasuya [8] und Yosida [9] entwickelt worden war. Der Hamilton-Operator des s-d-Modells hat folgende Form:

$$\mathcal{H}_{\text{sd}} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', s, s'} \mathcal{J}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathbf{S} c_{\mathbf{k}'s'}^{\dagger} \boldsymbol{\sigma} c_{\mathbf{k}s} \quad (2.3)$$

Dabei ist $\mathcal{J}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ die Kopplungsstärke zwischen 4f- und Leitungselektronen, $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ der Vektor der Spin-Operatoren, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ der Vektor der Pauli-Matrizen; $c_{\mathbf{k}s}^{\dagger}$ und $c_{\mathbf{k}s}$ sind Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für Elektronen mit Impuls \mathbf{k} und Spin s . Das s-d-Modell ist analog zum Heisenberg-Modell formuliert; es wurde zunächst von Wilson numerisch mit Hilfe der Renormierungsgruppentheorie gelöst [10]. Andrei und Wiegmann haben später eine exakte Lösung für den Grundzustand des s-d-Modells mit Hilfe des Bethe-Ansatzes gefunden. [11, 12]. Auf der Basis dieser exakten Lösung haben Desgranges und Schotte numerisch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme berechnet [13]. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten ausführlich diskutiert.

Ein weiteres sehr verbreitetes Modell ist das Anderson-Modell [14], auf das hier kurz eingegangen werden soll:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \varepsilon_{\text{f}} (f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow} + f_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow}) + U f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow} f_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (V_{\text{fk}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + V_{\text{fk}} f_{\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}) \quad (2.4)$$

Dabei sind c und c^{\dagger} Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren für die Leitungselektronen, f und f^{\dagger} die entsprechenden Operatoren für f-Elektronen, $c^{\dagger}c$ bzw. $f^{\dagger}f$ die jeweiligen Anzahloperatoren. Die ersten beiden Terme stellen

die Energie der jeweiligen Elektronen ohne Wechselwirkung dar, der dritte Term beschreibt die Coulomb-Abstoßung zwischen den 4f-Elektronen, und der vierte Term stellt die Wechselwirkung zwischen 4f- und Leitungselektronen dar. Für das Anderson-Modell gibt es sowohl numerische als auch exakte Lösungen (mit dem Bethe-Ansatz), letztere allerdings nur für hohe und tiefe Temperaturen⁴ Im mittleren Temperaturbereich ist man dagegen auf numerische Lösungen angewiesen [15]. Schrieffer und Wolf haben gezeigt, dass für $|\varepsilon_f| \gg \Delta$ und $U \gg \Delta$ das Anderson-Modell (2.4) äquivalent zum s-d-Modell (2.3) ist [16]. In den meisten Fällen kann zusätzlich $k \approx k' \approx k_F$ angenommen werden, so dass auch die k -Abhängigkeit von $\mathcal{J}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ vernachlässigt werden kann. Die effektive Kopplungsstärke \mathcal{J} aus (2.3) zwischen 4f- und Leitungselektronen lässt sich in diesem Fall aus $V_{\mathbf{k}}$ ermitteln:

$$\mathcal{J} = 2|V_{\mathbf{k}_F}|^2 \frac{U}{\varepsilon_f(\varepsilon_f + U)} \quad (2.5)$$

[16]. Als charakteristischen Parameter definiert man die Kondo-Temperatur wie folgt:

$$T_K \sim T_F \exp\left(-\frac{1}{\mathcal{J}N(E_F)}\right) \quad (2.6)$$

mit der Fermi-Energie $E_F = k_B T_F$. Durch die Streuung der Leitungselektronen am magnetischen Moment des lokalisierten Elektrons kommt es zur Ausbildung einer Resonanz in der Zustandsdichte bei der Fermi-Energie (*Kondo-Resonanz*, man spricht auch von resonanter Streuung). Diese Resonanz hat näherungsweise die Form einer Lorentz-Kurve [17]:

$$\varrho(\varepsilon) = \frac{\Delta/\pi}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \Delta^2} \quad (2.7)$$

mit $\varepsilon_0 \approx \varepsilon_F$. Für die Breite der Kondo-Resonanz gilt $\Delta \approx k_B T_K$ [18]. Auf dieser Grundlage haben K. D. und U. Schotte ein Modell (das so genannte *resonance level model*, RLM) entwickelt, mit dem sich – ausgehend von der Freien Energie F – die thermodynamischen Größen eines verdünnten Kondo-Systems berechnen lassen [18]. Insbesondere die Magnetfeldabhängigkeiten dieser Größen lassen sich mit diesem Modell einfach berechnen. Es liefert in vielen Punkten weitgehende Übereinstimmung mit den Experimenten [18], hat aber auch seine Grenzen: Da in diesem Modell die Wechselwirkungen zwischen den Quasiteilchen nicht berücksichtigt werden, liefert es für das Wilson-Verhältnis (2.1) den Wert $R = 4$, während nach dem s-d-Modell für dieses Verhältnis bei Kondo-Systemen der universelle Wert $R = 2$ vorhergesagt wird [17, 18].

⁴bezüglich der im Folgenden definierten Kondo-Temperatur: $T \gg T_K$ bzw. $T \ll T_K$.

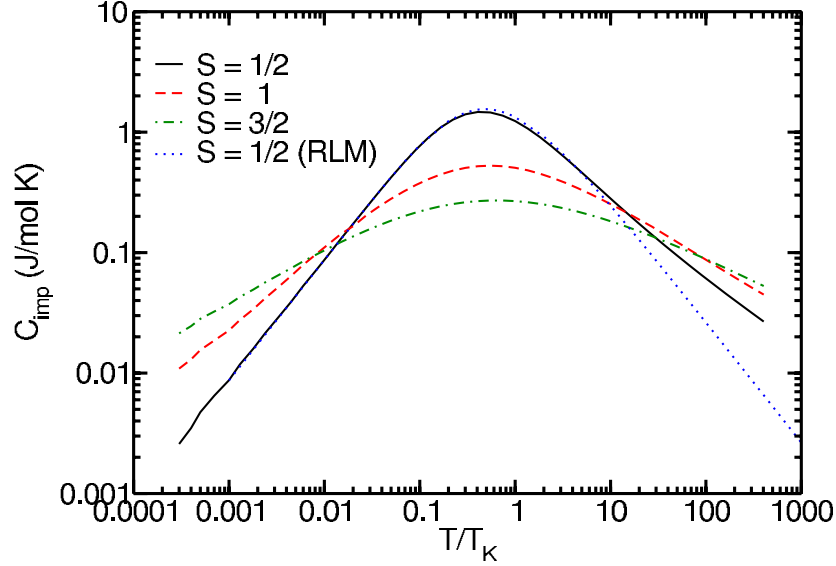


Abbildung 2.1: Beitrag zur spezifischen Wärme eines Kondo-Systems als Funktion der Temperatur relativ zur Kondo-Temperatur (Daten aus [15]). Zum Vergleich sind zusätzlich die mit dem Resonanzmodell (2.8) berechneten Daten für $S = 1/2$ aufgetragen.

Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme eines Kondo-Systems skaliert für $B = 0$ mit der Kondo-Temperatur T_K , d.h. als Funktion von T/T_K verhält sie sich (für einen gegebenen Spin) universell. In Abbildung 2.1 ist die spezifische Wärme C_{Kondo} eines Kondo-Systems für verschiedene Spins als Funktion von T/T_K aufgetragen. Dabei handelt es sich um den Beitrag der Kondo-Störstelle zur spezifischen Wärme, nicht um die gesamte spezifische Wärmekapazität. Charakteristisch für C_{Kondo} ist das Maximum bei $T \approx 0,5T_K$, das mit zunehmendem Spin weniger ausgeprägt ist. Im RLM erhält man für ein Spin $1/2$ -System folgenden Ausdruck [18, 19]:

$$C_{\text{RLM}} = 2k_B \text{Re} \left[\frac{\Delta + ig\mu_B B}{2\pi k_B T} \left(1 - \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + ig\mu_B B}{2\pi k_B T} \right) \right) \right] \quad (2.8)$$

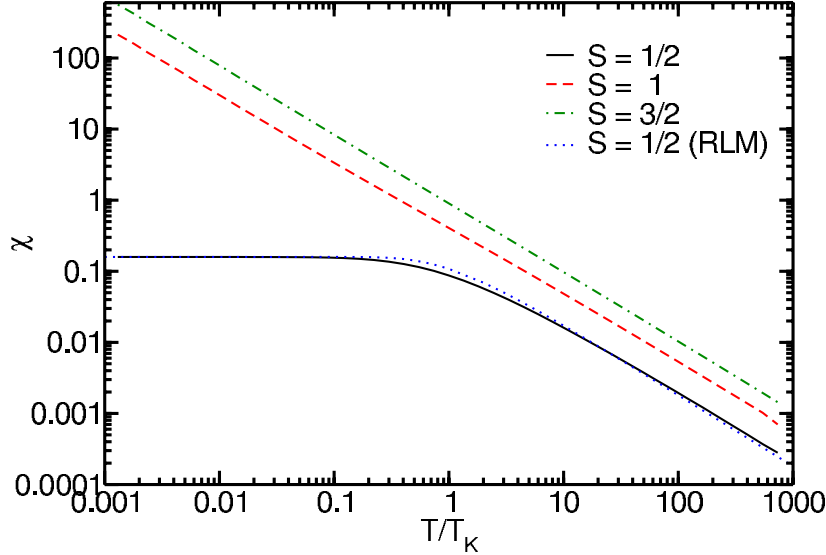


Abbildung 2.2: Magnetische Suszeptibilität eines Kondo-Systems als Funktion der Temperatur relativ zur Kondo-Temperatur (Daten aus [15]). Zum Vergleich sind zusätzlich die mit dem Resonanzmodell (2.9) berechneten Daten für $S = 1/2$ aufgetragen.

Dabei ist Δ die Breite der Kondo-Resonanz aus (2.7) und ψ' die Ableitung der Digamma-Funktion⁵. Wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, ist die Übereinstimmung mit den Daten aus [15] bis etwa $10T_K$ gut, für höhere Temperaturen beobachtet man deutliche Abweichungen.

Magnetische Suszeptibilität und Magnetisierung

Die durch den Kondo-Effekt verursachte Polarisation der Leitungselektronenspins in der Umgebung der magnetischen Störstelle, die antiparallel zum Störstellenspin erfolgt, bewirkt eine Abschirmung des magnetischen Moments der Störstelle und damit eine Verringerung der magnetischen Suszeptibilität gegenüber dem Curie-Weiss-Gesetz. Diese Abschwächung wird in Abbildung 2.2 deutlich: Hier ist die numerisch berechnete magnetische Suszeptibilität eines Kondo-Systems mit $S = 1/2$, $S = 1$ und $S = 3/2$ doppelt

⁵Unter der Digamma-Funktion versteht man die logarithmische Ableitung der Gamma-Funktion: $\psi(x) = (\ln(\Gamma(x)))' = \Gamma'(x)/\Gamma(x)$