

1 Einleitung

Der Wissens- und Entwicklungsstand eines Landes wird zu einem großen Teil von zielfreier Grundlagenforschung getragen. Diese schafft einerseits das notwendige theoretische Fundament für neue Anwendungen, zum anderen bringt sie bisher unbekannte Methoden hervor, die neue Technologien ermöglichen. So hätte beispielsweise die Menschheit bis heute keinen einzigen Satelliten in den Orbit schicken können, wenn sich nicht vor 200 Jahren Grundlagenforscher auf die Suche nach dem absoluten Nullpunkt begeben hätten. Dabei entdeckten sie, wie sich Gase verflüssigen lassen, und legten so die Basis für die Herstellung von Raketentreibstoff.

Eines der interessantesten heutigen Forschungsgebiete innerhalb der Physik ist die Festkörperlwissenschaft mit ihren vielfältigen Zuständen der Materie, die neben den drei bekanntesten Aggregatzuständen - fest, flüssig und gasförmig - eine Vielzahl anderer klassischer aber auch quantenmechanischer Grundzustände kennt. Der Untersuchung von hochkorrelierten Elektronensystemen in Festkörpern kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da Phänomene, wie beispielsweise Magnetismus und Supraleitung, durch wechselwirkende Elektronen verursacht werden. Ein Meilenstein in der Beschreibung von Elektronen in Metallen im letzten Jahrhundert war die Entwicklung der Theorie der FERMI-Flüssigkeit von LEW D. LANDAU 1957 [Landau 1957a,b]. Durch sie wurde es möglich, sehr komplexe Wechselwirkungen zwischen Elektronen auf ein einfaches Modell nicht-wechselwirkender Fermionen zu übertragen und elektronische Eigenschaften im Festkörper sowohl qualitativ als auch quantitativ richtig zu beschreiben.

In den letzten Jahrzehnten wurde jedoch von Experimentalphysikern in aller Welt physikalisches Verhalten in metallischen Verbindungen gefunden, das diesem Bild widersprach und die Grenzen der LANDAU-FERMI-Flüssigkeitstheorie aufzeigte. Ein Phänomen, welches zum Abweichen von dieser Theorie führt, ist der quantenkritische Punkt. Dieser entsteht, wenn Phasenübergänge mit divergierenden Fluktuationen bei $T = 0$ stattfinden. Der dabei entstehende quantenmechanische Grundzustand beeinflusst aber nicht nur das Verhalten der Elektronen am absoluten Nullpunkt und in unmittelbarer Umgebung des quantenkritischen Punktes bei tiefen Temperaturen, sondern er verändert unter Umständen sogar die elektronischen Eigenschaften des Systems bis hin zu Raumtemperatur. Ein besonderes Beispiel hierfür ist das Auftreten von Hochtemperatursupralei-

tung. Um die Ursachen und Wirkungen dieser neuartigen Phänomene besser verstehen zu können, sind neue theoretische Konzepte über die Grundzustände der Elektronen in Materie erforderlich.

In diesen Kontext möchte sich die hier vorliegende Arbeit einfügen und einen kleinen Beitrag zum besseren Verständnis der Physik kondensierter Materie leisten. Konkret werden drei unterschiedliche hochkorrelierte Elektronensysteme, die den Verbindungsklassen Oxide, Schwere-Fermionen-Systeme und KONDO-Systeme zuzuordnen sind, experimentell untersucht. Die thermodynamischen Mess- und Transportgrößen werden bei tiefen Temperaturen zwischen 30 K und 12 mK und in hohen Magnetfeldern zwischen 0 und 20 T ermittelt und mit theoretischen Modellen, aber auch bereits vorhandenen experimentellen Ergebnissen, verglichen und diskutiert.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: im **zweiten Kapitel** werden kurz die physikalischen Grundlagen erläutert, die für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel notwendig sind. Das beinhaltet die Merkmale von Schwere-Fermionen-Systemen, Grundlagen zur Thermodynamik und zu den verwendeten Messgrößen und eine kurze Einführung in klassische Phasenübergänge und in itineranten Metamagnetismus. Desweiteren werden der derzeitige Erkenntnisstand über quantenkritische Punkte mit und ohne symmetriebrechende Phase sowie ein Modell zur Beschreibung von KONDO-Systemen vorgestellt.

Im **dritten Kapitel** werden die experimentelle Messtechnik zur Erzeugung der tiefen Temperaturen und hohen Magnetfelder sowie die Messmethoden, die zur experimentellen Untersuchung der intermetallischen Verbindungen verwendet wurden, erklärt. Dazu gehören: die Zelle zur Messung der Magnetostriktion und daran durchgeführte Verbesserungen zum gleichzeitigen Einsatz für Messungen der thermischen Ausdehnung sowie die Probenhalter für Suszeptibilitätsmessungen, Messungen der spezifischen Wärmekapazität und für die Bestimmung des elektrischen bzw. des Magnetwiderstandes.

Kapitel vier zeigt Ergebnisse einer relativ neuen, bisher noch wenig untersuchten Yb-Verbindung: YbFe_2Ge_2 , an welcher der elektrische Widerstand, die spezifische Wärmekapazität, die thermische Ausdehnung und Magnetostriktion sowie die Magnetisierung sowohl im Nullfeld als auch in hohen Magnetfeldern teilweise bis 60 T gemessen wurden. Der Grundzustand von YbFe_2Ge_2 weist Eigenschaften einer zwischenvalenten Verbindung auf. Im Anschluss an die Darstellung der Messergebnisse werden diese mit einem gängigen Einzelionen-KONDO-Modell, dem COQBLIN-SCHRIEFFER-Modell, verglichen und ein Magnetfeld-Temperatur-Phasendiagramm erstellt. Abschließend erfolgt ein Vergleich mit anderen Yb-Verbindungen, wobei Gemeinsamkeiten aber auch Besonderheiten diskutiert werden.

Die Verbindung $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, welche in **Kapitel fünf** vorgestellt wird, befindet sich in der Nähe eines quantenkritischen Endpunktes. An diesem System werden die Auswirkungen der kritischen Fluktuationen auf das temperatur- und magnetfeldabhängige Verhalten des thermischen Ausdehnungskoeffizienten analysiert und mit einem theoretischen Modell für einen metamagnetischen quantenkritischen Endpunkt verglichen. Im zweiten Teil des Kapitels wird das Auftreten von Anomalien in der thermischen Ausdehnung, der Magnetostriktion, im elektrischen Widerstand und im Magnetwiderstand diskutiert und ein Temperatur-Magnetfeld-Phasendiagramm erstellt. Es zeigt sich, dass in der Nähe des quantenkritischen Endpunktes ein Gebiet mit ungewöhnlichen Eigenschaften auftritt. In der anschließenden Diskussion werden Szenarien für neuartige Phasenbildung in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ erörtert.

Eine Verbindung, an der quantenkritisches Verhalten bisher schon sehr intensiv untersucht wurde, ist $\text{YbRh}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$. Dieses System ist in unmittelbarer Nähe eines antiferromagnetischen, quantenkritischen Punktes lokalisiert. In **Kapitel sechs** werden Einkristalle der neu synthetisierten Dotierungsreihe $\text{Yb}_{1-y}\text{La}_y\text{Rh}_2\text{Si}_2$ sowie der isoelektrischen Verbindung YbIr_2Si_2 mittels elektrischen Widerstandsmessungen charakterisiert. Ein Ziel dieser Untersuchungen war es, den Grundzustand der einzelnen Systeme zu bestimmen und ein Dotierungs-Temperatur-Phasendiagramm zu erstellen, welches es ermöglicht, die kritische Konzentration, bei der sich $\text{Yb}_{1-y}\text{La}_y\text{Rh}_2\text{Si}_2$ genau am druckinduzierten quantenkritischen Punkt befindet, zu ermitteln. Die Ergebnisse werden zudem mit bereits durchgeführten Messungen der spezifischen Wärmekapazität und Experimenten unter Druck verglichen.

Im **siebten** und letzten **Kapitel** werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf weiterführende sinnvolle Untersuchungen gewagt.

2 Grundlagen

In diesem Teil der Arbeit sollen kurz einige wichtige Grundlagen erläutert werden, die für das Verständnis der folgenden Kapitel notwendig sind. Da unmöglich alle Aspekte ausführlich behandelt werden können, sei zur Vertiefung auf die angegebenen Referenzen verwiesen.

2.1 Zur Physik der Schwere-Fermionen-Systeme

Ein wichtiges Teilgebiet der Festkörperphysik beschäftigt sich mit der Physik von Schwere-Fermionen-Systemen (SFSen). In dieser Gruppe von Verbindungen treten hochkorrelierte Elektronen auf, die neuartige Phänomene zeigen, wie beispielsweise Nicht-FERMI-Flüssigkeitsverhalten (NFF-Verhalten) oder Supraleitung. Ein Vorteil der SFSe ist, dass sie relativ leicht untersucht werden können, da die physikalisch zugänglichen Messgrößen gegenüber anderen Verbindungen stark erhöht und somit experimentell gut messbar sind. Einen ersten Überblick über SFSe vermitteln die Übersichtsartikel: [Geibel 1997, Löhneysen 1995, Steglich 1993, 2004]. Die Grundlagen der Theorie von SFSen werden in [Grewe und Steglich 1991] und [Fulde 1995] behandelt. Hier ein kurzer Abriss:

Das zunächst von DRUDE und später von SOMMERFELD weiter entwickelte Modell des freien Elektronengases zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von Metallen geht von der Existenz wechselwirkungsfreier Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$ aus, die dem PAULI-Prinzip gehorchen [Ashcroft und Mermin 1976]. Diese Theorie wurde im Folgenden von LANDAU auf wechselwirkende Elektronen erweitert [Landau 1957a,b]. Das Ergebnis ist eine 1:1 Korrespondenz der Anregungen einer sogenannten LANDAU-FERMI-Flüssigkeit (LFF) mit denen eines freien Elektronengases bei sehr tiefen Temperaturen. Die auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Elektronen untereinander bzw. mit den Atomrümpfen und magnetischen Ionen äußern sich in einer renormierten Masse m^* der *entstehenden* Quasiteilchen, welche dem 100- bis 1000-fachen der Elektronenmasse m_e entspricht und den Namen SFS erklärt.

Ein weit verbreitetes Wechselwirkungsphänomen, welches u. a. zu Schwere-Fermionen-Verhalten führt, ist die Austauschwechselwirkung. Sie beruht auf dem

Vorhandensein von magnetischen Momenten, z. B. gebildet aus nicht vollständig gefüllten $4f$ - oder $5f$ -Schalen der Lanthanide und Aktinide, wie Ce, Yb und U, welche sich in einer metallischen Matrix befinden. Die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung $\Gamma < 0$ führt zur Hybridisierung der f -Elektronen mit Drehmoment $\vec{J}$ und den Leitungselektronen mit Spin $\vec{s}$

$$\hat{H}_{sf} = \Gamma \vec{s} \vec{J}. \quad (2.1)$$

KONDO konnte dieses Problem 1964 für $J = \frac{1}{2}$ lösen [Kondo 1964]. Im Ergebnis bildet sich ein lokales Spinsingulett, d. h. die Leitungselektronen lagern sich antiparallel als *Wolke* um die magnetische Störstelle und schirmen diese nach außen hin ab. Gleichzeitig wird ein logarithmischer Anstieg im elektrischen Widerstand zu tiefen Temperaturen hin beobachtet. Die zugehörige Energieskala wird durch die KONDO-Temperatur T_K bestimmt und liegt in der Größenordnung zwischen 10 K und 100 K.

Im Falle einer periodischen Anordnung der magnetischen *Störstellen*, wie sie in einem regelmäßigen Kristallgitter vorkommt, spricht man von einem KONDO-Gitter. Dies hat zur Folge, dass der elektrische Widerstand unterhalb des KONDO-Maximums stark abfällt, da sich aufgrund der Periodizität des Gitters BLOCH-Wellen ausbilden. Die zugehörige charakteristische Temperatur wird Kohärenztemperatur T_{koh} genannt. Die Hybridisierung der f - und Leitungselektronen führt unterhalb T_{koh} zu einer resonanzartigen Erhöhung der Zustandsdichte $g(E_F)$ an der FERMI-Kante E_F der Breite $k_B T_{koh}$ (ABRIKOSOV-SUHL-Resonanz). Im Bild der LFF wird dies mit schweren Quasiteilchen, welche aus f - und Leitungselektronen zusammengesetzt sind, beschrieben. Für deren Masse m^* gilt

$$m^* \propto \frac{1}{T_{koh}} \quad (2.2)$$

und bei Verwendung des dimensionslosen LANDAU-Parameters f

$$m^* = m_e \left(1 + \frac{f}{3} \right). \quad (2.3)$$

SFSe werden durch folgende physikalische Eigenschaften charakterisiert: der SOMMERFELD-Koeffizient $\gamma_0 = \left(\frac{\Delta c}{T} \right)_{T \rightarrow 0}$ der spezifischen Wärmekapazität der Leitungselektronen, der im Elektronengas ein konstantes Verhalten bei tiefen Temperaturen zeigt, ist infolge der erhöhten Zustandsdichte an der FERMI-Kante $g(E_F) \propto m^*$ stark erhöht,

$$\gamma_0 = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(E_F), \quad (2.4)$$

und liegt im Bereich von einem $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$. Zum Vergleich sei die Größenordnung von einigen $\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ für reine Metalle ohne magnetische Ionen genannt. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes,

$$\Delta\rho = AT^2, \quad (2.5)$$

resultiert aus der Streuung der schweren Quasiteilchen aneinander, da dieser Streumechanismus bei tiefen Temperaturen dominiert. Der Vorfaktor A ist dabei ein Maß für den effektiven Streuquerschnitt und proportional zur effektiven Masse m^* zum Quadrat. Die KADOWAKI-WOODS-Relation (KWR) $\frac{A}{\gamma_0^2}$ charakterisiert das Verhältnis des aus dem Widerstand erhaltenden A -Koeffizienten zum quadrierten SOMMERFELD-Koeffizienten der spezifischen Wärmekapazität und nimmt in SFSen einen konstanten Wert von etwa $1 \cdot 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}(\text{mJ})^{-2}\text{mol}^2\text{K}^2$ an. Demnach liegen Systeme dieser Gruppe im KADOWAKI-WOODS-Diagramm, γ_0^2 versus A , auf einer Geraden [Kadowaki und Woods 1986]. Die Suszeptibilität χ ist für $T \rightarrow 0$ temperaturunabhängig und entspricht der PAULI-Suszeptibilität freier Elektronen, nur dass aufgrund der Abhängigkeit

$$\chi = \mu_B^2 g(E_F) \quad (2.6)$$

die Werte von χ ebenfalls stark erhöht sind. Das daraus resultierende WILSON-Verhältnis $\frac{\chi}{\gamma_0}$ nimmt im Falle eines SFSs Werte zwischen 1 und 2 an [Wilson 1975]. Da dies sowohl für eine LFF als auch für ein Elektronengas gilt, macht es die 1:1 Korrespondenz beider Theorien noch einmal deutlich.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial \Delta V}{\partial T}$ zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit

$$\alpha_V \propto T \quad (2.7)$$

und ist aufgrund der Existenz von schweren Quasiteilchen um das 10^4 -fache größer als in einfachen Metallen.

Elektron-Loch-Analogon zwischen Ce und Yb

Die ersten Verbindungen, deren Schwere-Fermionen-Verhalten intensiv untersucht wurde, waren KONDO-Gitter auf Ce-Basis wie beispielsweise CeAl_3 [Ott u. a. 1984], CeCu_2Si_2 [Steglich u. a. 1979] und U-Verbindungen wie UBe_{13} [Ott u. a. 1983] und UPd_2Al_3 [Geibel u. a. 1991]. Theoretische Modelle beziehen sich deshalb hauptsächlich auf magnetische Ionen im Elektronengas, deren Eigenschaften genau durch ein Elektron in der $4f$ - bzw. $5f$ -Schale erzeugt werden. Erst in jüngster Zeit wird Yb-Systemen ein größeres experimentelles Interesse entgegen gebracht. Deren physikalisches Verhalten zeigt Ähnlichkeiten mit

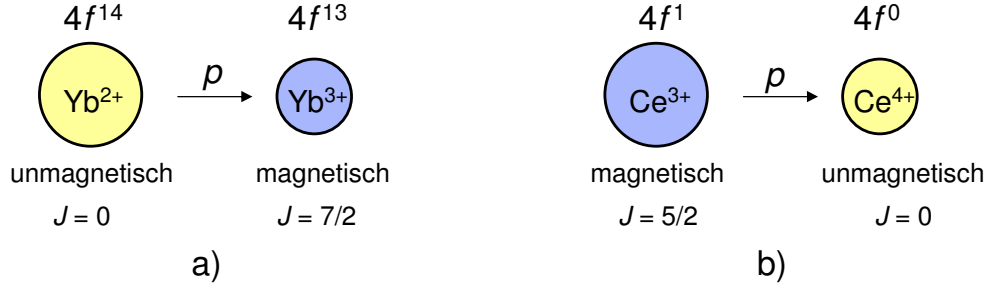


Abbildung 2.1: Schematische Gegenüberstellung der Druckabhängigkeit der 4f-Schale von Yb a) mit Ce b).

dem von Ce-Verbindungen. Im einfachsten Fall wird daher vom Elektron-Loch-Analogon zwischen Yb und Ce ausgegangen und die für Ce-Systeme geltende Physik auf Yb-Verbindungen übertragen, da Yb im magnetischen 3+-Zustand 13 Elektronen, d. h. ein Loch in der 4f-Schale besitzt.

Die Druckabhängigkeit der Valenzzustände von Ce und Yb ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Durch Anlegen eines hydrostatischen Drucks p wird in Ce die Hybridisierung zwischen den Leitungs- und f -Elektronen verstärkt und die unmagnetische mit $J = 0$ gegenüber der magnetischen Konfiguration mit $J = \frac{5}{2}$ begünstigt, Teilabbildung b). Genau das Gegenteil tritt in Yb, Teilbild a), auf. Hier stabilisiert von außen angelegter Druck den magnetischen $4f^{13}$ -Zustand mit $J = \frac{7}{2}$. Alternativ kann in intermetallischen Verbindungen eine Änderung der Hybridisierungsstärke durch Aufweiten bzw. Verkleinern der Elementarzelle erreicht werden. Dabei werden die Kristallgitter durch chemisches Dotieren mit isoelektrischen Atomen, deren Radien größer oder kleiner sind als die der Referenzelemente, verändert. In der vorliegenden Arbeit wird z. B. das Gitter von YbRh_2Si_2 durch Dotieren mit La am Yb-Platz aufgeweitet und somit *negativer*, chemischer Druck angelegt, um den unmagnetischen Grundzustand von Yb zu favorisieren.

2.2 Thermodynamik

Ausgehend vom GIBBSschen Potenzial eines Systems

$$G(p, T) = E - TS + pV, \quad (2.8)$$

welches von der Temperatur T und dem Druck p abhängt, folgt unter Verwendung der inneren Energie (1. Hauptsatz der Thermodynamik) E

$$dE = TdS - pdV \quad (2.9)$$

der Ausdruck

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.10)$$

für das totale Differenzial dG [Landau und Lifschitz 1987]. Bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes H wird der Ausdruck 2.10 um einen Term $-MdH$ erweitert. Daraus können nun die partiellen Ableitungen

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,H}, \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,H} \quad \text{und} \quad -M = \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p,T} \quad (2.11)$$

gebildet werden, die das Volumen V , die Entropie S und die Magnetisierung M charakterisieren. Die thermodynamischen Größen Suszeptibilität

$$\chi_{AC} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(-\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right)_{T,p}, \quad (2.12)$$

Kompressibilität

$$\kappa = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,H} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T,H} \quad (2.13)$$

und Wärmekapazität

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} = \left(-\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{H,p} \quad (2.14)$$

können ebenfalls aus dem GIBBSschen Potenzial abgeleitet werden. Aus den gemischten partiellen Ableitungen ergeben sich folgende MAXWELL-Relationen für die thermische Ausdehnung

$$\alpha_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_H = \left(-\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H}, \quad (2.15)$$

die Magnetostriktion

$$\lambda_V = \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial H} \right)_T = \left(-\frac{\partial M}{\partial p} \right)_{H,T} \quad (2.16)$$

und die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} = \left(-\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T}. \quad (2.17)$$

Oben genannte Gleichungen gelten für den theoretischen Fall eines Systems mit konstanter Teilchenzahl. In der Praxis ist es hingegen notwendig, Normierungen der experimentell bestimmten thermodynamischen Messgrößen bezüglich der Stoffmenge, siehe auch nächster Abschnitt, einzuführen.