



Ralf Heinz Vollmer (Autor)

**Untersuchung unkonventioneller Grundzustände in intermetallischen f-Elektronen-Verbindungen: PrPb<sub>3</sub>, PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, CeNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn und UGe<sub>2</sub>**

Ralf Vollmer

Untersuchung unkonventioneller  
Grundzustände in intermetallischen  
f-Elektronen-Verbindungen:  
PrPb<sub>3</sub>, PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, CeNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn und  
UGe<sub>2</sub>

Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3306>

Copyright:

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

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

# 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  $f_{\sigma}^{\dagger}$  und  $c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}$  sowie dem Teilchenzahloperator für die  $f$ -Elektronen  $n_{f,\sigma} = f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}$ , der Index  $\sigma$  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:

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

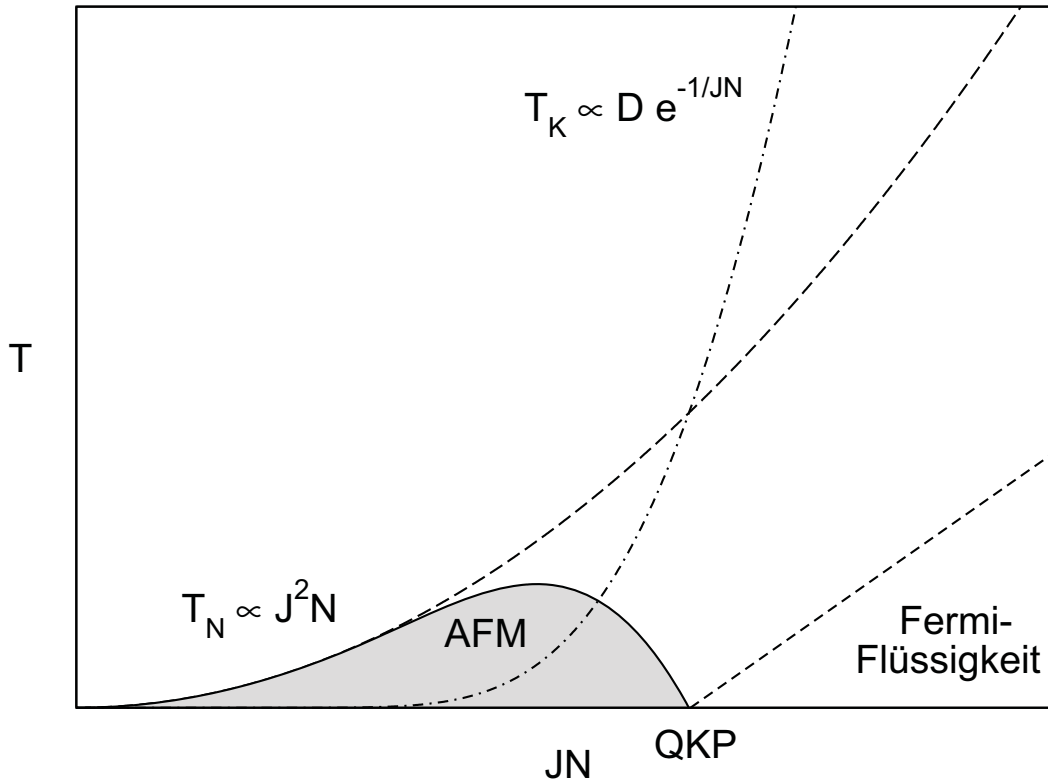


Abb. 1.1: Kondotemperatur  $T_K$  und  $T_{\text{RKKY}}$  infolge der Energieabsenkung durch die RKKY-Wechselwirkung als Funktion der Hybridisierung zwischen  $f$ - und Leitungselektronen. QKP kennzeichnet einen quantenkritischen Punkt.

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  $F_l^\lambda$  beschrieben werden. Für den Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma$  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  $\gamma_0$  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  $\text{CeIn}_3$  und  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  [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  $\text{PrPb}_3$  zu erreichen, als auch die Beobachtung möglicherweise unkonventioneller Supraleitung in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Für den Kondoisolator  $\text{CeNiSn}$  wurde der Dotierungsbereich untersucht, für den ein quantenkritischer Punkt durch die Substitution von Ni durch Cu gegeben ist. Der Ferromagnet  $\text{UGe}_2$  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.