

Schwere-Fermionen-Supraleitung

Von unkonventioneller Paarbildung und quantenkritischen Punkten

Frank Steglich

Schwere-Fermionen-Metalle enthalten Ladungsträger, die aus dominanten lokalen f-Elektronen- und delokalisierten Leitungselektronen-Anteilen zusammengesetzt sind. In einer wachsenden Zahl solcher Materialien bilden diese „Schweren Fermionen“ anisotrope Cooper-Paare, Träger unkonventioneller Supraleitung. Im Falle von Ce-Verbindungen existiert die Supraleitung häufig nur in unmittelbarer Umgebung eines quantenkritischen Punktes, der nach heutigem Kenntnisstand vom itineranten (Spin-Dichte-Wellen-) Typ ist. In der Nähe eines erst kürzlich entdeckten lokalen quantenkritischen Punktes, an welchem die zusammengesetzten Ladungsträger auseinander zu brechen scheinen, wurde bislang keine Supraleitung beobachtet.

Das Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus hat in den letzten fünfzig Jahren nichts an Aktualität eingebüßt. Bis Ende der 1970er Jahre galten beide Erscheinungen als unverträglich [1]. Ein Blick auf das Periodensystem (Abb. 1) macht deutlich, warum: Abgesehen von wenigen Ausnahmen unter den Alkali- und Edelmetallen, die sich bis zu tiefsten Temperaturen „einfach metallisch“ verhalten, ist der Grundzustand elementarer Metalle entweder supraleitend oder magnetisch geordnet. In den klassischen Supraleitern unterdrücken schon sehr geringe Konzentrationen magnetischer Fremdatome die Supraleitung [1], weil sich aufgrund der starken Coulomb-Abstoßung zwischen den lokalisierten 3d-, 4f- oder 5f-Elektronen in deren partiell besetzten Rumpfschalen magnetische Momente bilden, welche die Cooper-Paare der Supraleitung „aufbrechen“: Erfährt ein Partner eine Austauschstreuung am lokalen Spin, so zerstört der hierdurch erzwungene Spinflip die Spinpaarung mit dem anderen Partner ($S=0$). Cooper-Paare entstehen nach der BCS-Theorie als Folge einer durch Austausch virtueller Phononen vermittelten resultierenden anziehenden Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen des Metalles, welche im Normalzustand durch Landau-Theorie der Fermi-Flüssigkeiten [1] beschrieben werden. Eine wesentliche Voraussetzung für diesen Paarbildungsmechanismus ist die Retardierung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung: Diese existiert vornehmlich in den Metallen aus den Hauptgruppen und häufig auch aus den Übergangsreihen des Periodensystems,

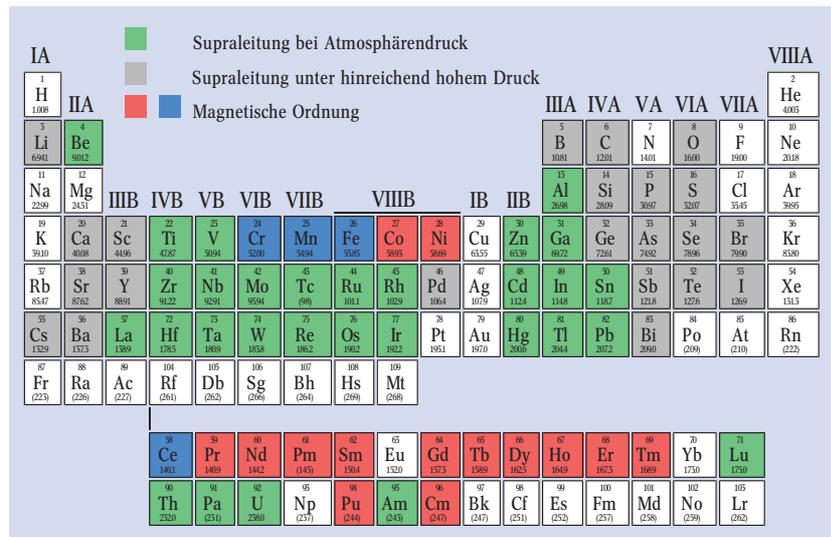


Abb. 1: Das Periodensystem mit den supraleitenden bzw. magnetisch ordnenden Elementen: Fe und Ce werden z. B. unter hohem Druck, Cr und Mn als dünne Schichten unmagnetische Supraleiter. Unter den gegebenen Bedingungen besitzen die allermeisten Metalle entweder einen supraleitenden oder magnetisch geordneten Grundzustand.

wo sich die Leitungselektronen mit Fermi-Geschwindigkeiten durch den Kristall bewegen, welche die für die Gitterdynamik maßgeblichen Schallgeschwindigkeiten ($v_s \approx 10^3$ m/s) um mehrere Größenordnungen übertreffen. Auf diese Weise wird die Coulomb-Abstoßung zwischen den Partnern des Cooper-Paares „umgangen“. Bildlich gesprochen hinterlässt das erste Elektron eine Gitterpolarisation, die das zweite noch „erspürt“, lange nachdem das erste „verschwunden“ ist.

Angesichts der antagonistischen Natur von Supraleitung und Magnetismus kam die Entdeckung von Supraleitung in $CeCu_2Si_2$, einer tetragonalen Verbindung des dreiwertigen Ce, 1979 mehr als überraschend [2] (Abb. 2), denn $Ce^{3+}(4f^1)$ besitzt ein lokales magnetisches Moment! Während in allen damals bekannten Supraleitern weniger als ein Atomprozent (at%) Ce^{3+} -Ionen ausreichen, die Supraleitung zu zerstören, werden im $CeCu_2Si_2$ 100 at% solcher Ionen zur Ausbildung des supraleitenden Zustandes benötigt. Die Referenzverbindung des unmagnetischen $La^{3+}(4f^0)$ ist kein Supraleiter, und bereits wenige at% La auf Ce-Plätzen unterdrücken die Supraleitung im $CeCu_2Si_2$. Im Gegensatz zu den klassischen Supraleitern besitzen unmagnetische Fremdatome demnach in dieser Substanz eine paarbrechende Wirkung.

Prof. Dr. Frank Steglich, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden – Vortrag anlässlich der Verleihung der Stern-Gerlach-Medaille 2004 auf der AKF-Tagung in Regensburg.

Ebenso ungewöhnlich wie die Eigenschaften im supraleitenden Zustand sind diejenigen im normalleitenden Zustand von CeCu_2Si_2 . Trotz der sehr hohen Konzentration an lokalen magnetischen Momenten wird bei tiefen Temperaturen keine magnetische Ordnung beobachtet, und die magnetische Suszeptibilität ist wie in einfachen Metallen nahezu temperaturunabhängig

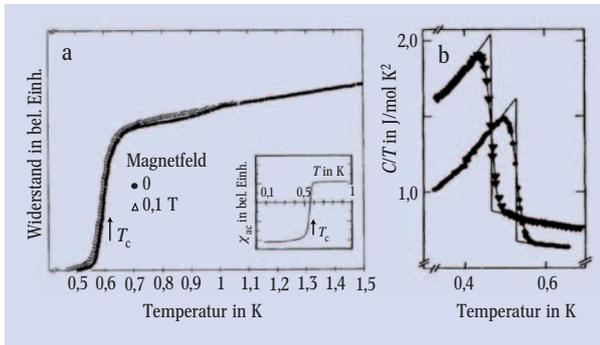


Abb. 2: Der supraleitende Phasenübergang von CeCu_2Si_2 macht sich durch die üblichen Anomalien in den Temperaturabhängigkeiten von (a) elektrischem Widerstand ρ und niederfrequenter magnetischer Anfangssuszeptibilität χ_{ac} sowie (b) von elektronischer spezifischer Wärme C bemerkbar. Die beiden Kurven in b) zeigen die Ergebnisse von zwei verschiedenen Proben (nach [2]).

(„Pauli-Suszeptibilität“) (Insert in Abb. 2a). Diese „Entmagnetisierung“ der 4f-Schale ist eine Folge der Kondo-Wechselwirkung [1], die bewirkt, dass sich die Spins der Leitungselektronen (von s-, p- und d-Symmetrie) bevorzugt antiferromagnetisch (AF) zum lokalen 4f-Spin ausrichten und diesen unterhalb der charakteristischen Kondo-Temperatur abschirmen ($T_K \approx 15$ K für CeCu_2Si_2). Die lokale „Kramers-Ion mit $S_{\text{eff}} = 1/2$ Kristallfeld-Grundzustand] wird dadurch aufgehoben, dass das f-Elektron, z. B. mit „Spin auf“, ins Leitungsband springt und simultan ein Leitungselektron (mit „Spin ab“) in die

f-Schale. Diese niedrig liegenden Loch-Teilchen-Anregungen verursachen die Ausbildung einer Vielteilchen-Resonanz, mit deren extremer Zustandsdichte bei E_F ein extrem hoher Wert für die effektive Masse m^* einhergeht. Abb. 2b zeigt, dass die nach $T = 0$ extrapolierte spezifische Wärme von normalleitendem CeCu_2Si_2 von enormer Größe ist und linear von der Temperatur abhängt: $C = \gamma_0 T$ mit $\gamma_0 = \gamma(T \rightarrow 0) \approx 1 \text{ J/K}^2\text{mol}$. (Im Experiment muss man natürlich $B > B_{c2}$ anlegen, um dies zu realisieren.) Mehr noch, die Sprunghöhe am Phasenübergang zur Supraleitung, $\Delta C/T_c$, ist durchaus vergleichbar mit dem riesigen Wert $\gamma(T_c) = C(T_c)/T_c$, wobei $C(T_c)$ die spezifische Wärme im normalleitenden Zustand bei T_c ist. Das beweist erstens, dass $C(T)$ tatsächlich von elektronischer Natur ist und $\gamma(T)$ die Bedeutung eines temperaturabhängigen Sommerfeld-Koeffizienten besitzt, und zweitens, dass im supraleitenden Zustand Cooper-Paare aus den schweren Ladungsträgern („Schwere Fermionen“, SF) gebildet werden. Der Sommerfeld-Koeffizient γ_0 , der den von Cu ($0,7 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$) bei weitem übertrifft, skaliert sowohl mit dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes als auch mit der Pauli-Suszeptibilität [1]. Dies unterstreicht, dass es sich bei den Schweren Fermionen tatsächlich um elektronische Quasiteilchen mit elektrischer Elementarladung $|e|$ und Spin $1/2$ handelt. Wegen ihres dominanten f-Anteils, dem geringe Leitungselektronen-Anteile beigemischt sind, kann man sie auch als „schwach delokalisierte f-Elektronen“ oder „zusammengesetzte Fermionen“ bezeichnen. Und natürlich sind die Schweren Fermionen auch verantwortlich für die starke Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes im Bereich $T \geq T_c$; es gilt ungefähr $\Delta\rho(T) = [\rho(T) - \rho_0] \sim T$, mit dem Restwiderstand ρ_0 (Abb. 2a).

Quasiteilchen mit großer effektiver Masse m^* verhalten sich entsprechend träge. Im vorliegenden Fall ist die Fermi-Geschwindigkeit nicht mehr um ein Vielfaches größer als die Schallgeschwindigkeit, sondern

Glossar

► **Kondo-Effekt:** Ionen mit lokalen magnetischen Momenten können in Metallen einen anomal hohen Streuquerschnitt für Leitungselektronen bewirken, der beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen nicht zu einem konstanten elektrischen Restwiderstand, sondern zu einer Zunahme des Widerstandes führt. Kondo zeigte 1964, dass zu dieser Anomalie die dynamische Natur der Streuung als Folge der Spin-Austauschwechselwirkung, das Pauli-Prinzip und die Schärfe der Fermi-Fläche bei tiefer Temperatur beitragen.

► **Ordnungsparameter:** Ein Phasenübergang mit spontaner Symmetriebrechung wird charakterisiert durch einen Ordnungsparameter, d. h. eine physikalische Größe, die in der ungeordneten Phase verschwindet

und in der geordneten Phase von Null verschieden ist. Es gibt mehrere Möglichkeiten, den Ordnungsparameter in einem geordneten System zu definieren. Im Antiferromagneten kann die Untergittermagnetisierung als ein solcher verwendet werden. Im Supraleiter übernimmt die Amplitude der Paarwellenfunktion die Rolle des Ordnungsparameters. Ein supraleitender Ordnungsparameter vom konventionellen Typ besitzt die gleiche Symmetrie wie die Fermi-Fläche im Normalzustand, einer vom unkonventionellen Typ eine niedrigere.

► **Paramagnonen:** Paramagnetische Metalle in der Nähe einer magnetischen Instabilität besitzen Spin-Fluktuationen, die meist keine Dispersion zeigen, nur eine geringe Korrelationslänge aufweisen und

überdämpft sind. Bei Annäherung an den magnetischen Phasenübergang klingen die Spin-Fluktuationen nur sehr langsam ab und werden langreichweitig. Es entstehen und zerfallen dann ständig mehr oder weniger große magnetisch geordnete Bereiche. Diese kollektiven magnetischen Anregungen nennt man Paramagnonen.

► **RKKY-Wechselwirkung:** Die magnetischen Momente lokalisierter Elektronen polarisieren die Leitungselektronen und richten deren Momente aus. Die Leitungselektronen ihrerseits treten in Wechselwirkung mit den lokalisierten Elektronen benachbarter Atome. Effektiv entsteht dadurch eine indirekte Kopplung zwischen benachbarten lokalisierten Elektronen. Diese über die Leitungselektronen vermittelte Wechselwirkung

bezeichnet man als RKKY-Wechselwirkung, benannt nach Ruderman und Kittel (1954), Kasuya (1956) und Yosida (1957). Aufgrund ihres oszillatorischen Charakters als Funktion des Abstandes der Atome erhält man sowohl ferro- als auch antiferromagnetische Kopplung der lokalisierten Elektronen. Dadurch können komplizierte magnetische Strukturen entstehen.

► **Spin-Dichte-Welle:** Itinerante bzw. Leitungselektronen zeigen häufig antiferromagnetische Ordnung, bei der die Spindichte der Leitungselektronen und damit deren magnetische Momente periodisch moduliert sind. Diese spontane Modulation nennt man Spin-Dichte-Welle. Sie entsteht aufgrund von parallelen Teilen der Fermi-Fläche.

höchstens noch mit ihr vergleichbar. Dies schließt nach dem oben Gesagten eine Cooper-Paarbildung à la BCS aus [2]. Als Alternative wurden wegen der phänomenologischen Ähnlichkeit zwischen SF-Supraleitung und Superfluidität von ^3He [3] sehr früh schon *magnetische* Paarbildungsmechanismen favorisiert. Davon soll später noch die Rede sein.

Heute sind fast zwanzig SF-Supraleiter bekannt, in der Mehrzahl Ce-, aber auch U-Verbindungen, von denen vier (UPt_3 , URu_2Si_2 , UNi_2Al_3 und UPd_2Al_3) eine Sonderstellung einnehmen: Sie ordnen unterhalb von $T_N = 5 - 17 \text{ K}$ (i. a. kompliziert) antiferromagnetisch und besitzen im geordneten Zustand die Eigenschaften einer schweren Landau-Fermi-Flüssigkeit (LFF), die bei $T_c (< T_N)$ instabil wird gegenüber einem SF-supraleitenden Phasenübergang. Es erscheint inzwischen aber mehr als fraglich, ob die Entstehung der schweren Quasiteilchen auch in diesen U-Verbindungen durch den Kondo-Effekt (s. Glossar) verursacht wird [4].

Quantenkritischer Punkt vom Spin-Dichte-Wellen-Typ: unkonventionelle Supraleitung!

Die meisten SF-Supraleiter zeigen im Normalzustand sog. Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Phänomene (NFF-), die auf die Nähe eines Quantenphasenübergangs zurückgeführt werden [5]. Im Gegensatz zu seinem klassischen Pendant bei endlicher Temperatur wird der, beispielsweise durch Druck, bei $T=0$ erzwungene Quantenphasenübergang zwischen der AF geordneten und der magnetisch ungeordneten Phase nicht durch thermische, sondern durch Quantenfluktuationen getrieben [6]. Der „quantenkritische Punkt“ (QKP) bei $p=p_c$, $T=0$ ist dafür verantwortlich, dass die physikalischen Eigenschaften des Materials in weiten Bereichen des Phasendiagramms anomale (NFF-) Temperaturabhängigkeiten besitzen. Der QKP verdankt in den SF-Metallen auf Lanthanidbasis seine Existenz der Tatsache, dass sich zwei konkurrierende fundamentale Wechselwirkungen gegenseitig vollständig aufheben: die nach Rudermann, Kittel, Kasuya und Yosida (RKKY) benannte indirekte Austauschkopplung und die lokale Kondo-Wechselwirkung (s. Glossar) [1]. Hierdurch werden „Restwechselwirkungen“ zwischen den Quasiteilchen sichtbar. So sind z. B. CePd_2Si_2 und CeIn_3 [7] in unmittelbarer Nähe des QKP bei sehr tiefen Temperaturen Supraleiter, allerdings nur im Falle hochreiner Proben. Schon sehr geringe Verunreinigungs-Konzentrationen wirken hier also paarbrechend, d. h. zerstören einen offensichtlich hoch-anisotropen, unkonventionellen [3, 8] supraleitenden Ordnungsparameter (s. Glossar), der auf unterschiedlichen Bereichen der Fermi-Fläche unterschiedliches Vorzeichen besitzen kann und für $l < \xi$ (mittl. freie Weglänge $<$ Kohärenzlänge) gegen 0 strebt.

Die Physiker sind sich heute weitgehend darüber einig, dass in den oben erwähnten Ce-Verbindungen sowohl die quantenkritischen Phänomene als auch die Supraleitung auf ausgedehnte Fluktuationen des AF-Ordnungsparameters zurückzuführen sind: auf niedrigliegende quantenkritische und höher frequente, für die Bildung von Cooper-Paaren benötigte sog. Paramagnonen (s. Glossar) [8]. Der experimentelle Nachweis Paramagnonen-vermittelter Supraleitung steht allerdings noch aus, und zwar nicht nur für die SF-Metalle, sondern auch für andere Klassen unkonventioneller Supraleiter. Da CeCu_2Si_2 , im Gegensatz zu CePd_2Si_2 und CeIn_3 [7], schon bei Umgebungsdruck ein NFF-Supraleiter ist, konnten seine ungewöhnlichen Eigen-

schaften in den letzten Jahren mit einem beträchtlichen Arsenal experimenteller Methoden studiert werden. Einige Ergebnisse dieser Aktivitäten werden im Folgenden vorgestellt.

In der Anfangszeit hatten die Experimentatoren mit erheblichen „Probenabhängigkeiten“ zu kämpfen (s. z.B. Abb. 2b), die erst Jahre später mit der Erforschung des ternären chemischen Ce-Cu-Si-Phasendiagramms durch C. Geibel und Mitarbeiter [9] aufgeklärt werden konnten. Im schmalen Homogenitätsbereich der 1:2:2-Phase, in dem nicht mehr als etwa 1 % der Cu- und Si-Atome

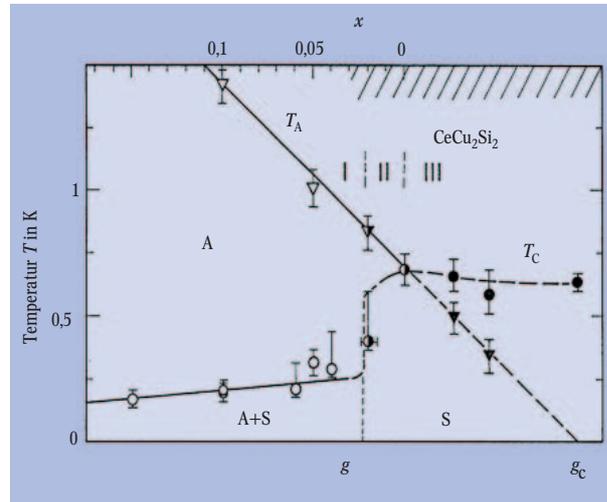


Abb. 3: Physikalisches Phasendiagramm von CeCu_2Si_2 , gewonnen aus Widerstands- und Wärmekapazitätsmessungen an homogenen undotierten (schraffiert) und Ge-dotierten Polykristallen [$\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$]. Der Parameter g ist ein Maß für die Kopplungsstärke zwischen den lokalisierten 4f- und den delokalisierten Ligandenzuständen. Er kann durch Druck bzw. Cu-Überschuss vergrößert und durch Zulegieren von Ge verringert werden. Proben aus Bereich I („Typ A“) ordnen unterhalb T_A antiferromagnetisch („A-Phase“) [10] und zeigen bei sehr tiefen Temperaturen Koexistenz zwischen der A-Phase und Supraleitung. Für Proben aus Bereich II („Typ A/S“) folgt dem A-Phasen-Übergang (2. Ordnung) bei $T_c < T_A$ ein supraleitender Phasenübergang 1. Ordnung: Die Supraleitung verdrängt die A-Phase im gesamten Volumen. Dies gilt auch für Proben aus Bereich III („Typ S“: $T_c > T_A \geq 0$). Durch Anlegen eines überkritischen Magnetfeldes, das die Supraleitung unterdrückt, lassen sich die magnetischen Phasenübergangsanomalien „zurückgewinnen“ und T_A durch Extrapolation auf $B \rightarrow 0$ ermitteln. Bei $g = g_c$ verschwindet T_A kontinuierlich als Funktion von g . Dies markiert einen quantenkritischen Punkt, der als Ursache für die ausgeprägten Nicht-Fermi-Flüssigkeitsphänomene angesehen wird, welche im normalleitenden Tieftemperaturzustand ($B > B_{c2}$) poly- und einkristalliner CeCu_2Si_2 -Proben vom „Typ S“ beobachtet wurden [11]. Da T_A linear mit der Ge-Konzentration anwächst, wurde angenommen, dass g linear mit $(1-x)$, d.h. mit $(1-T_A)$ zunimmt (nach [9]).

ihre Plätze vertauschen können, wurden mehrere unterschiedliche Grundzustandseigenschaften nachgewiesen. Diese erscheinen im physikalischen Phasendiagramm (Abb. 3) bei unterschiedlich starker Kopplung zwischen den lokalisierten 4f- und den Leitungselektronen [9]. Starke Kopplung, als Folge von Druck bzw. Cu-Überschuss, begünstigt Supraleitung. Schwache Kopplung, als Folge von Cu-Defizit oder Ge-Dotierung, führt dagegen zur Ausbildung der sog. „A-Phase“ [10]. Aus richtungsabhängigen Widerstandsmessungen an Einkristallen schloss man darüber hinaus [11], dass es sich bei der A-Phase um eine Spin-Dichte-Welle (SDW, s. Glossar) mit sehr kleinem geordneten Moment, d. h. um AF-Ordnung im System der itineranten schweren Quasiteilchen

handelt. Neutronendiffraktionsmessungen konnten diese Interpretation kürzlich überzeugend bestätigen [12]. Daher spricht man von einem „itineranten“ oder SDW-QKP. Er bezeichnet den Punkt im Phasendiagramm von CeCu_2Si_2 , an dem die A-Phase als Funktion von äußerem Druck oder Cu-Überschuss kontinuierlich verschwindet. Die in einem hinreichend weiten Temperaturfenster beobachteten [11] NFF-Potenzgesetze für den elektrischen Widerstand ($\Delta\varrho \sim T^{1,5}$) und Sommerfeld-Koeffizienten ($\gamma = \gamma_0 - \beta T^{0,5}$) sind charakteristisch für dreidimensionale (3D) kritische Fluktuationen [6]. In diesem Fall bezeichnet man den quantenkritischen Zustand oft als „nahezu antiferromagnetische Fermi-Flüssigkeit“ (NAFF), womit zum Ausdruck gebracht wird, dass die Quasiteilchen am QKP wohl definiert sind, d. h. eine endliche (wenn auch kritisch erhöhte) effektive Masse besitzen. Nach heutigem Kenntnisstand erscheint es durchaus möglich, dass sämtliche NFF-Supraleiter aus der Familie der SF-Metalle solch einen normalleitenden NAFF-Zustand ausbilden.

Eine der vielen Merkwürdigkeiten, mit denen CeCu_2Si_2 aufwartet, betrifft die Druckabhängigkeit von T_c (Abb. 4). Im Gegensatz zu CePd_2Si_2 und CeIn_3 [7] verhält sich die Supraleitung im undotierten CeCu_2Si_2 äußerst robust gegenüber Anlegen von Druck. Yuan et al. sind diesem interessanten Problem nachgegangen [13]. Sie nahmen an, dass der supraleitende Ordnungsparameter auch in CeCu_2Si_2 stark anisotrop ist, also bereits durch Streuung der Cooper-Paare an geringfügigen Konzentrationen normaler (unmagnetischer) Defekte entscheidend geschwächt wird. Und tatsächlich ist $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ für $x=0,25$ kein Supraleiter mehr, während Supraleitung für die Probe mit $x=0,1$ nur unterhalb einer deutlich erniedrigten Übergangstemperatur existiert. Der durch Dotierung von Ge auf Si-Platz erzeugte „negative Druck“ schwächt die Kopplung zwi-

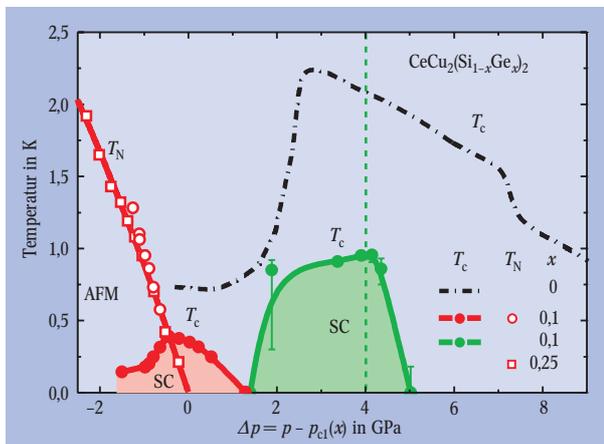


Abb. 4: Die ungewöhnliche Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur T_c von CeCu_2Si_2 (strich-punktierte Kurve) ergibt sich aus der Überlagerung zweier Supraleitungsbereiche (SC), die man auf der Druckachse durch Zulegen von 10 at% Ge voneinander trennen kann. Die durch das Ge verursachte Vergrößerung des mittleren Zellvolumens erlaubt es, auch den magnetischen Bereich des Phasendiagramms zu erforschen (AFM = A-Phase unterhalb T_N). Der kritische Druck p_{c1} , der benötigt wird, die magnetische Ordnung zu zerstören, nimmt mit der Ge-Konzentration x zu. Auf der Abszisse wurde $p_{c1}(x)$ vom angelegten Druck subtrahiert. Die beiden für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1})_2$ beobachteten supraleitenden „Dome“ besitzen Maximalwerte von T_c in der Nähe des antiferromagnetischen quantenkritischen Punktes bei $\Delta p = p - p_{c1} = 0$ bzw. in der Nähe einer schwachen Valenzinstabilität der Ce-Ionen bei $\Delta p \approx 4$ GPa (grüne gestrichelte Linie) (nach [13]).

schen 4f- und Leitungsbandzuständen und erschließt damit auch den Existenzbereich der A-Phase. Die so erzwungene Expansion des Zellvolumens kann im Experiment durch Anlegen von hydrostatischem Druck wieder rückgängig gemacht werden. In Abb. 4 wurde der angelegte Druck deshalb um den für das Erreichen des QKP ($T_N \rightarrow 0$) benötigten kritischen Druck $p_{c1}(x)$ reduziert. Tatsächlich zeigt das Phasendiagramm von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1})_2$ in der Umgebung des QKP eine ver-

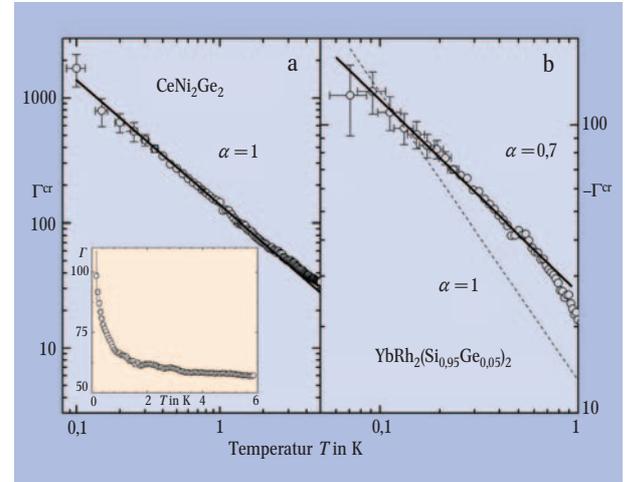


Abb. 5: Das kritische Grüneisen-Verhältnis $\Gamma^{cr} = (V_m/\kappa_T) (\beta^{cr}/C^{cr})$ divergiert für CeNi_2Ge_2 bei Temperaturniedrigung gemäß $\Gamma^{cr} \sim T^{-\alpha}$ (mit $\alpha=1$) (a). Hierbei bedeuten V_m das molare Volumen, κ_T die isotherme Kompressibilität sowie $\beta^{cr} = \beta(T) - bT$ bzw. $C^{cr} = C(T) - (\gamma T + \delta/T^2)$ die quantenkritischen Beiträge zur thermischen Volumenexpansion bzw. spezifischen Wärme. Für $\text{YbRh}_2(\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05})_2$ gilt unterhalb von $T \approx 0,3$ K: $-\Gamma^{cr} \sim T^{-\alpha}$ mit $\alpha \approx 0,7$ (b) (nach [22]).

blüffende Ähnlichkeit mit dem von CePd_2Si_2 bzw. CeIn_3 [7]: Supraleitung existiert auch hier nur unterhalb des um den QKP zentrierten „Doms“ mit vergleichsweise niedrigem $T_{c,max}$. Bei höheren Drücken allerdings entsteht ein zweiter supraleitender „Dom“, der offensichtlich mit einer Valenzinstabilität des Ce ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{(3+\delta)+}$) zusammenfällt (Abb. 4). Fazit: Durch Verringerung der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger bei Dotierung mit 10 at% Ge lassen sich für CeCu_2Si_2 zwei Supraleitungsbereiche voneinander trennen [13], die, wie Didier Jaccard von der Universität Genf schon seit langem vermutet hatte [14], auf unterschiedliche Paarbildungsmechanismen zurückgehen. Beide sind wahrscheinlich unkonventioneller Natur und beruhen auf dem Austausch virtueller Fluktuationen der Spindichte (bei niedrigen Drücken) bzw. der Ladungsdichte (bei hohen Drücken). Unnötig zu betonen, dass auch diese Vermutung experimentell erst noch verifiziert werden muss.

Hier sei angemerkt, dass eine unkonventionelle, d. h. nicht durch Austausch von Phononen vermittelte Cooper-Paarung bislang nur für einen einzigen Supraleiter überhaupt, den LFF-Supraleiter UPd_2Al_3 [9], experimentell überzeugend nachgewiesen werden konnte: Durch Kombination von Quasiteilchen-Tunneln [15] und inelastischer Neutronenstreuung [16] ließ sich zeigen, dass in diesem stark-koppelnden Supraleiter ($T_c \approx 2$ K) das akustische Magnon im Zentrum der AF-Brillouin-Zone ($T_N = 14,3$ K) als Austausch-Teilchen fungiert und damit die Rolle der optischen Phononen in den klassischen stark-koppelnden Supraleitern, wie z. B. Pb und Hg, übernimmt [17].

Kehren wir zu den NFF-Supraleitern auf Ce-Basis zurück. Wie bereits erwähnt, spricht vieles dafür, dass sich diese in der Nähe eines QKP befinden, der ausgedehnte kritische Fluktuationen verursacht. Eine neue Ära im Studium quantenkritischer Phänomene begann mit detaillierten Neutronenstreu-Untersuchungen an der quantenkritischen Legierung $\text{CeCu}_{5,9}\text{Au}_{0,1}$; denn diese ergaben vom Wellenvektor unabhängige und damit *lokale* anstelle von *räumlich ausgedehnten* kritischen Fluktuationen [18]. Im nächsten Abschnitt soll mit YbRh_2Si_2 ein neues Beispiel für lokal quantenkritisches Verhalten [19, 20] vorgestellt werden.

Unkonventioneller quantenkritischer Punkt: keine Supraleitung?

Zhu et al. haben kürzlich darauf hingewiesen, dass sich die Messung des kritischen Grüneisen-Verhältnisses $\Gamma^{\text{cr}} \sim \beta^{\text{cr}}/C^{\text{cr}}$ besonders gut zum Nachweis von QKP eignet [21]. Hierbei bedeuten β^{cr} und C^{cr} die von den quantenkritischen Fluktuationen hervorgerufenen Beiträge zur thermischen Volumenausdehnung bzw. spezifischen Wärme: Bei Annäherung an einen QKP muss nach den Berechnungen von Zhu et al. $\beta^{\text{cr}}(T)$ immer stärker als $C^{\text{cr}}(T)$ divergieren [21]. Daraus ergibt sich dann eine Divergenz des kritischen Grüneisen-Verhältnisses $\Gamma^{\text{cr}} \sim T^{-\alpha}$ ($\alpha > 0$). Es handelt sich hierbei also um eine notwendige Bedingung für die Existenz des QKP! Der Exponent α , der das Temperaturskalen-Verhalten von $\Gamma^{\text{cr}}(T)$ beschreibt, erlaubt es, zwischen verschiedenen QKP-Szenarien zu unterscheiden [21]. Diese Vorhersagen konnten erstmals durch Küchler et al. [22] bestätigt werden, die für CeNi_2Ge_2 $\Gamma^{\text{cr}} \sim T^{-1}$, d. h. $\alpha = 1$ beobachteten (Abb. 5a), was exakt mit dem theoretischen Ergebnis für die NAFF am QKP vom 3D-SDW-Typ übereinstimmt [21]. Wie man außerdem aus Abb. 5b erkennt, divergiert das kritische Grüneisen-Verhältnis ebenfalls für Ge-dotiertes YbRh_2Si_2 , wenn auch schwächer als bei CeNi_2Ge_2 . Der beobachtete Exponent von $\alpha \approx 0,7$ steht im Einklang mit noch un-

veröffentlichten theoretischen Ergebnissen zum lokalen QKP-Szenario (Q. Si, private Mitteilung).

YbRh_2Si_2 , ebenso wie CeNi_2Ge_2 isostrukturell zu CeCu_2Si_2 , ordnet unterhalb der niedrigen Néel-Temperatur von 70 mK schwach antiferromagnetisch. Durch Anlegen eines kleinen kritischen Magnetfeldes B_c lässt sich diese Ordnung unterdrücken und so der QKP erreichen. In höheren Feldern bildet sich bei hinreichend tiefen Temperaturen eine schwere LFF-Phase aus. NFF-Phänomene werden in der Nähe von B_c bis zu tiefsten Temperaturen und darüber hinaus in weiten Bereichen des Phasendiagramms konstatiert [23] (Abb. 6a).

Da die unmagnetische Yb^{2+} ($4f^{14}$)-Konfiguration einen größeren Ionenradius als magnetisches Yb^{3+} ($4f^{13}$) besitzt, kann man Yb^- , im Gegensatz zu Ce^- , Ionen durch Anlegen von „negativem Druck“ entmagnetisieren. Der in Abb. 5b diskutierte Einkristall mit nomineller Ge-Konzentration von 5 at% besitzt deshalb eine Néel-Temperatur von lediglich 20 mK, s. Abb. 6b. In diesem Fall genügt also für das Erreichen des QKP ein noch kleineres kritisches Feld. Abb. 7a zeigt, dass der Sommerfeld-Koeffizient und damit die effektive Masse m^* im Temperaturbereich $0,3 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ logarithmisch divergieren, während der elektrische Widerstand linear mit der Temperatur anwächst, $\Delta Q \sim T$ (Abb. 7b). Der Quasiteilchen-Quasiteilchen-Streuquerschnitt, proportional zu $A = \Delta Q/T^2$, divergiert also wie $1/T$. Dies sind genau die Temperaturabhängigkeiten, die die Theoretiker bei Annäherung an einen QKP vom SDW-Typ mit streng zweidimensionalen Fluktuationen erwarten [6]. Messungen der inelastischen Neutronenstreuung, mit denen sich deren Existenz überprüfen lässt, sind derzeit in Vorbereitung.

Bei Temperaturen unterhalb $T = 0,3 \text{ K}$ divergieren $\gamma(T)$ bzw. $m^*(T)$ stärker als logarithmisch, nämlich $\sim T^{-\eta}$, mit $\eta \approx 0,4$ (Abb. 7a), während die lineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bis herunter zur tiefsten Messtemperatur $T = 10 \text{ mK}$ beobachtet wird (Abb. 7b). Diese „Disparität“ zwischen den Temperatur-

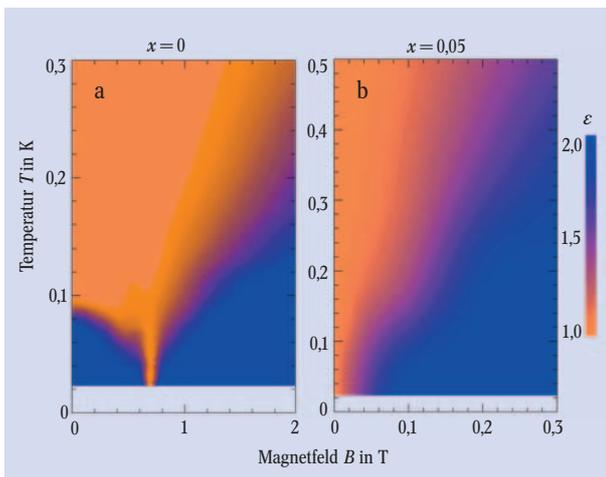


Abb. 6: Im Temperatur-Magnetfeld-Phasendiagramm von $\text{YbRh}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ für $x = 0$ (B parallel zur magnetisch harten c -Richtung, a) und $x = 0,05$ (B senkrecht zu c , d. h. in der magnetisch leichten Basalebene, b) sind Bereiche zu erkennen, in denen der elektrische Widerstand linear (gelb) bzw. quadratisch (blau) von der Temperatur abhängt. Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten ($\Delta Q \sim T^2$, $\epsilon = 1$) kann in unmittelbarer Nähe des feldinduzierten quantenkritischen Punktes [$B_c = 0,66 \text{ T}$ (a) bzw. $0,027 \text{ T}$ (b)] bis zur tiefsten Messtemperatur verfolgt werden (nach [24]).

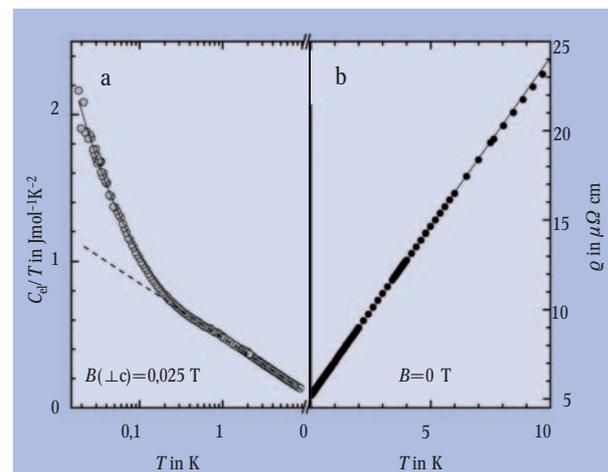


Abb. 7: Die Temperaturabhängigkeiten von Sommerfeld-Koeffizient $\gamma = C_{\text{el}}/T$ (a) und elektrischem Widerstand ρ (b) verhalten sich für $\text{YbRh}_2(\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05})_2$ am feldinduzierten quantenkritischen Punkt bei $B(\perp c) \approx B_c = 0,027 \text{ T}$ disparat (die $\rho(T)$ -Daten sind für $B = 0$ und $B(\perp c) \approx B_c$ ununterscheidbar): Für $0,3 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ werden gleichzeitig $\Delta Q \sim T$ und $\gamma(T) \sim (-\ln T)$ beobachtet, wie theoretisch im Falle zweidimensionaler Spin-Dichtewellen-Fluktuationen erwartet [6]. $\gamma(T)$ divergiert unterhalb $T \approx 0,3 \text{ K}$ stärker als logarithmisch, nämlich wie $\gamma \sim T^{-0,4}$ (durchgezogene Linie in a). Zur Bestimmung der elektronischen spezifischen Wärme wurden die nuklearen Quadrupol- und Zeeman-Beiträge von den Messwerten subtrahiert (nach [24]).

abhängigkeiten der thermodynamischen Größe $\gamma(T)$ und der Transportgröße $\Delta Q(T)$ wurde als Indiz für das *Auseinanderbrechen* der zusammengesetzten Quasiteilchen bei Annäherung an den QKP angesehen [24], eine Interpretation, die unterstützt wird durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität [24] und der Elektronen-Spin-Resonanz [25]. Diese liefern nämlich *keinen* Hinweis dafür, dass die magnetischen Yb^{3+} -Momente weit unterhalb der Kondo-Temperatur von YbRh_2Si_2 ($T_K \approx 25$ K) durch den Kondo-Effekt geschwächt, geschweige denn vollständig abgeschirmt würden.

Interessanterweise ist YbRh_2Si_2 mindestens oberhalb von $T = 10$ mK kein Supraleiter, und dies, obwohl es der Dresdner Materialentwicklungsgruppe um C. Geibel kürzlich gelang, Einkristalle von exzellenter Qualität ($\rho_0 \approx 1 \mu\Omega\text{cm}$) zu züchten.

Ausblick

Schwere-Fermionen-Metalle der Lanthaniden und Aktiniden gelten heute als Modellsustanzen für „stark korrelierte Elektronen-Systeme“. Die Bildung extrem schwerer Quasiteilchen ist das Resultat eines Zusammenspiels zwischen der starken Coulomb-Abstoßung in den offenen 4f- bzw. 5f-Schalen und der schwachen Mischung dieser lokalisierten Rumpfschalen mit den Valenzelektronenorbitalen der Liganden. Schwere-Fermionen-Supraleitung entsteht vermutlich auf unkonventionelle Weise, also *nicht* durch den Austausch von Gitterschwingungen. Allerdings konnte dies bis heute nur im Falle von UPd_2Al_3 experimentell überzeugend nachgewiesen werden.

Für die Mehrzahl der Schwere-Fermionen-Supraleiter auf Ce-Basis ist der supraleitende Zustand offensichtlich eng an die Existenz eines quantenkritischen Punktes vom Spin-Dichte-Wellen-Typ geknüpft. Es wird deshalb allgemein angenommen, dass hier Cooper-Paare durch Austausch ausgedehnter Fluktuationen der Spinpolarisation des Systems schwerer Ladungsträger entstehen. Zusätzlich kommen hierfür außerdem Fluktuationen der Ladungsträger-Dichte in der Nähe einer Valenzinstabilität infrage, wie die jüngsten Hochdruckexperimente an CeCu_2Si_2 nahelegen.

Weshalb aber ist die quantenkritische Verbindung YbRh_2Si_2 kein Supraleiter? Hängt dies mit der *lokalen* Natur ihres quantenkritischen Punktes zusammen? Verhindert also das Auseinanderbrechen der schweren Quasiteilchen die Bildung von Cooper-Paaren? Diese und weitere offene Fragen dürften dafür sorgen, dass Schwere-Fermionen-Metalle auch in Zukunft das Interesse von Experimentatoren und Theoretikern auf sich ziehen werden.

Danksagung

Die hier vorgestellten Resultate zur Schwere-Fermionen-Supraleitung wurden im Team erarbeitet. Ich bedanke mich bei meinen Mitarbeitern und Kollegen für die stets konstruktive Zusammenarbeit. Einige von ihnen seien namentlich erwähnt: C. Geibel, M. Lang und G. Sparn haben die Darmstädter und Dresdner Aktivitäten entscheidend mitgeprägt. H. Adrian, W. Assmus, C. D. Bredl, B. Elschner, A. Loidl, B. Lüthi, P. Fulde, N. Grewe und J. Kübler waren wichtige Mitstreiter im SFB 252 Darmstadt/Frankfurt/Mainz. Die in der jüngsten Zeit gewonnenen Einsichten sind ganz wesentlich den Beiträgen von J. Custers, P. Gegenwart, M. Gro-

sche, R. KÜchler, K. Neumaier, S. Paschen, N.K. Sato, J. Sichelschmidt, O. Stockert, Y. Tokiwa, O. Trovarelli, H. Wilhelm, S. Wirth, H. Q. Yuan, P. Coleman, C. Pépin, Q. Si, P. Thalmeier und G. Zwickyngl zu verdanken

Literatur

- [1] P. Fulde und F. Steglich, Phys. Bl., Februar 1985, S. 49; N. Grewe und F. Steglich, in: K. A. Gschneidner Jr. und L. Eyring (Hrsg.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 14, North Holland, Amsterdam (1991), S. 343; F. Steglich, Phys. Bl., Mai 1993, S. 395; H. von Löhneysen, Phys. Bl., Oktober 1995, S. 941
- [2] F. Steglich et al., Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979)
- [3] D. Vollhardt und P. Wölfle: The Superfluid Phases of ^3He , Taylor and Francis, London (1990)
- [4] G. Zwickyngl et al., Phys. Rev. B **65**, 081103 (2002)
- [5] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001)
- [6] A. Rosch, Physik in unserer Zeit, März 1999, S. 118; S. Sachdev, Science **288**, 475 (2000); M. Vojta, Physik Journal, März 2002, S. 55
- [7] N. D. Mathur et al., Nature **394**, 39 (1998)
- [8] A. J. Millis et al., Phys. Rev. B **37**, 4975 (1988); T. Moriya und K. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1871 (1994); G. G. Lonzarich in: M. Springford (Hrsg.), The Electron, Cambridge University Press (1997), Kap. 6; P. McHale und P. Monthoux, Phys. Rev. B **67**, 214512 (2003)
- [9] C. Geibel, Phys. Bl., Juli/August 1997, S. 689; F. Steglich et al. in: N. P. Ong und R. N. Bhatt (Hrsg.), More is Different – Fifty years of condensed matter physics, Princeton University Press (2001), S. 191
- [10] G. Bruls et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 1754 (1994)
- [11] P. Gegenwart et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1501 (1998); G. Sparn et al., Rev. High Press. Sci. Technol. **7**, 431 (1998)
- [12] O. Stockert et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 136401 (2004)
- [13] H.Q. Yuan et al., Science **302**, 2104 (2003)
- [14] A. Holmes et al., Phys. Rev. B **69**, 024508 (2003)
- [15] M. Jourdan et al., Nature **398**, 47 (1999)
- [16] N. K. Sato et al., Nature **410**, 340 (2001)
- [17] P. Thalmeier et al., Physik Journal, Juni 2002, S. 51
- [18] A. Schröder et al., Nature **407**, 351 (2000)
- [19] Q. Si et al., Nature **413**, 804 (2001)
- [20] P. Coleman et al., Physica B **312**, 383 (2002)
- [21] L. Zhu et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 066404 (2003)
- [22] R. KÜchler et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 066405 (2003)
- [23] O. Trovarelli et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 626 (2000); P. Gegenwart et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 056402 (2002)
- [24] J. Custers et al., Nature **424**, 524 (2003)
- [25] J. Sichelschmidt et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 156401 (2003)

Der Autor

Frank Steglich studierte Physik in Münster und Göttingen, wo er 1969 promovierte. 1976 habilitierte er sich in Köln und folgte 1978 einem Ruf nach Darmstadt. 1996 wechselte er als Gründungsdirektor an das MPI für Chemische Physik fester Stoffe nach Dresden. Seine Entdeckung der Schwere-Fermionen-Supraleitung veränderte das Verständnis von Supraleitung und Magnetismus grundlegend.

