

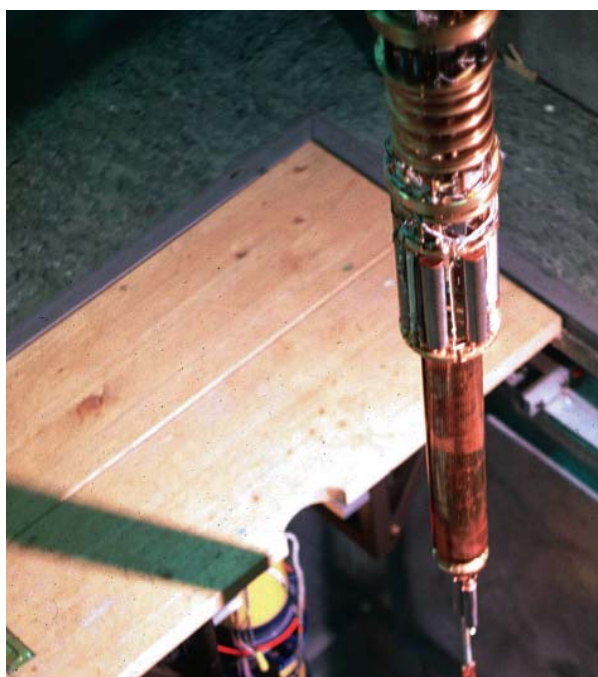
# Magnetismus bei zehner Größenordnungen auf der Temperaturskala

Die Beiträge von Elektronen und Kernen führen zu vielfältigen magnetischen Phänomenen

Thomas Herrmannsdörfer

Magnetische Materialien und Verfahren nehmen in der heutigen Technologie eine wichtige Position ein. Das weite Spektrum der technischen Anwendungen, das sich bis in viele Bereiche des täglichen Lebens erstreckt, nutzt mittlerweile eine Vielfalt magnetischer Effekte. Insbesondere dem Wechselspiel magnetischer und leitungselektronischer Eigenschaften wird in zunehmendem Maße ein hohes Innovationspotential bescheinigt. Die Kenntnis und das quantitative Begreifen magnetischer Materialeigenschaften ist daher von besonderer wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Bedeutung. Mittels moderner kryotechnischer Verfahren und Meßmethoden ist es heute möglich, das gesamte Spektrum magnetischer Materialeigenschaften bis hin zu den kleinsten kernmagnetischen Effekten zu untersuchen. Exemplarisch seien an dieser Stelle Untersuchungen an Übergangsmetallen, Van Vleck-Paramagneten, stark wechselwirkenden Kernspinsystemen und deren Wechselspiel mit supraleitenden Eigenschaften skizziert.

Alle elementaren Bausteine der Materie – Elektronen, u- und d-Quarks bzw. die Gebilde der u- und d-Quarks: Protonen und Neutronen – tragen magnetische Momente. Bereits innerhalb des Gefüges eines einzelnen Atoms kann dies zu interessanten und von Element zu Element stark variierenden magnetischen Eigenschaften führen. Es überrascht daher nicht, daß in kondensierter Materie sehr vielfältige kooperative magnetische Erscheinungsformen auftreten können. Die Atomrümpfe und Leitungselektronen sorgen in Festkörpern z. B. einerseits für diamagnetische Beiträge (Larmor- und Landau-Diamagnetismus), können aber auch gleichzeitig die Ursache paramagnetischer Effekte (z. B. Langevin- und Pauli-Paramagnetismus) und gegebenenfalls auch spontaner magnetischer Ordnung (z. B. Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus) sein. Neben den Spin- und Bahnbeiträgen von freien und lokalisierten Elektronen tragen auch viele Atomkerne zum Magnetismus bei. Fast jedes Element besitzt ein Kernisotop mit einem nichtverschwindenden kernmagnetischen Moment  $\mu_n$ . Kernmagnetische Momente sind allerdings um das Massenverhältnis von Elektron zu Proton, d. h. um den Faktor  $1/1836$ , kleiner als elektronische magnetische Momente ( $\mu_B$ ). Für die Wechselwirkungsenergie  $E$  zwischen magnetischen Momenten gilt



**Abb. 1:** Ansicht der Bayreuther Kernentmagnetisierungsanlage (Helium-Dewar, Magnetsystem (links unten), Vakuumkanne und Strahlungsschilde sind demontiert). Ihr „Herz“, die monolithische, 17,5 kg schwere Kernentmagnetisierungsstufe, wurde aus hochreinem Kupfer gefertigt und anschließend zur Verbesserung der Leitfähigkeit thermisch behandelt [4].

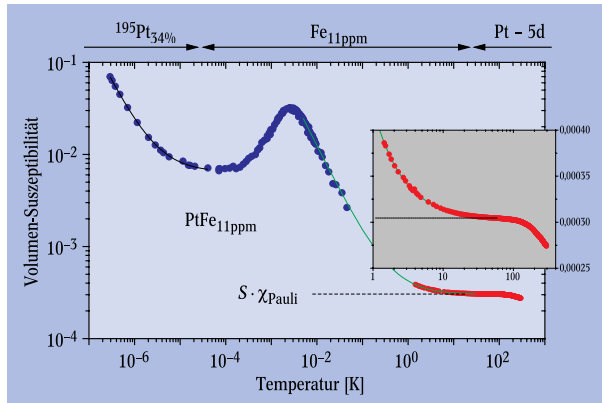
$E \sim \mu^2$ . Daraus ergeben sich äquivalente Temperaturen  $T = E/k_B$ , die bei elektronischen magnetischen Momenten in Festkörpern typischerweise zwischen 1 mK und 1000 K liegen und bei kernmagnetischen Wechselwirkungen zwischen 1 nK und 1 mK. Kryotechnische Methoden sind also sowohl bei der Untersuchung kernmagnetischer als auch bei der Beobachtung der meisten elektronischen magnetischen Materialeigenschaften unerlässlich.

## Kryotechnik an den Grenzen des Möglichen

Es ist wohl am meisten dem Pioniergeist verschiedener europäischer, amerikanischer und japanischer Arbeitsgruppen in der Tieftemperaturphysik und deren Wettstreit um Tieftemperaturrekorde zu verdanken, daß die Kryotechnik am Ende des zwanzigsten Jahrhunderts so weit entwickelt ist [1]. Experimente bei Gleichgewichtstemperaturen bis zu etwa einem  $\mu\text{K}$

Dr. Thomas Herrmannsdörfer, Physikalisches Institut, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-95440 Bayreuth, e-mail: thomas.herrmannsdorfer@uni-bayreuth.de – Festvortrag anlässlich der Verleihung des Walter-Schottky-Preises 1999 auf der Frühjahrstagung in Münster

oberhalb des absoluten Nullpunkts wurden dadurch ermöglicht [2]. Insbesondere die im Jahr 1956 von N. Kurti an der Universität Oxford erstmals an Kupfer eingesetzte Technik der adiabatischen Kernentmagnetisierung und deren sukzessive Optimierung schafften die Grundlage zum Studium von Phänomenen bei  $\mu\text{K}$ -Temperaturen [3]. Als besonderes Beispiel der einigen zehn mittlerweile weltweit zur Verfügung stehenden Kernentmagnetisierungsanlagen zeigt Abb. 1 die lei-



**Abb. 2:** Die magnetische Suszeptibilität einer hochreinen, mit nur 11 ppm Eisen verunreinigten Platinprobe bei zehn Größenordnungen auf der Temperaturskala. Die Volumenssuszeptibilität (SI-System) wurde mittels SQUID-Magnetometrie (rote Punkte, in Bildeinsatz vergrößert) und Wechselfeldsuszeptometrie (blaue Punkte) gemessen. Die horizontale gestrichelte Linie kennzeichnet die um den Stoner-Faktor  $S$  verstärkte Pauli-Suszeptibilität. Die bei 4 mK  $< T < 40$  K eingezeichnete durchgezogene grüne Linie

verdeutlicht den Curie-Verlauf ( $\chi \sim C/T$ ), der von den „giant magnetic moments“ der 11 ppm Fe hervorgerufen wird. Das bei  $T=2,5$  mK auftretende Maximum der im Nullfeld gemessenen Wechselfeldsuszeptibilität markiert die Spinglas-Einfriertemperatur. Die bei  $0,3 \mu\text{K} \leq T < 40 \mu\text{K}$  eingezeichnete schwarze Linie kennzeichnet den entsprechenden Curie-Verlauf der Suszeptibilität der Pt-Kernmomente (Platin besteht zu 34 % aus dem magnetischen Isotop  $^{195}\text{Pt}$ ).

stungsfähigste der Bayreuther Maschinen. Mit dieser Anlage wurde bereits bei ersten Tests eine Gleichgewichtstemperatur der Kernmomente, Leitungselektronen und Gitterschwingungen von  $12 \mu\text{K}$  erreicht [4]. Wie bei den ersten Kernentmagnetisierungsexperimenten von N. Kurti und Mitarbeitern besteht das „Herz“ dieser Anlage ebenfalls aus Kupfer. Die außerordentliche Leistungsfähigkeit beruht auf der großen Stoffmenge (etwa 100 mol im Feldbereich des 8T-Magneten) bei dennoch geringem Gesamtwärmeleck ( $\approx 1$  nW) sowie der Ausstattung mit optimierten Wärmeschaltern, Thermometern und elektrischen Experimentleitungen. Die hohe Kühlkraft der Kupfer-Kernentmagnetisierungsstufe erlaubt einen routinemäßigen Meßbetrieb für die Dauer einiger Tage bei Temperaturen von wenigen  $10 \mu\text{K}$  (bzw. einiger Wochen bei  $T \approx 100 \mu\text{K}$  und gegebenenfalls einiger Monate bei  $T \approx 1$  mK).

Aufgrund ihrer hohen „Nutzlastkapazität“ lassen sich an der Bayreuther Anlage etwa zehn Experimente unter Anwendung verschiedener Meßmethoden (z. B. Widerstand, Dielektrizität, Magnetisierung, differentielle magnetische Suszeptibilität, Wärmekapazität, Kernspinresonanz, Schwingungssensorik) gleichzeitig durchführen. Besondere Aufmerksamkeit galt in den vergangenen Jahren vor allem Materialien mit guten „Modelleigenschaften“ (z. B. einfache Gitterstruktur und einfache leitungselektronische Eigenschaften), sowie solchen Substanzen, deren magnetische Eigenschaften im Tiefsttemperaturbereich stark mit magnetischen Eigenschaften höherer Energie korrelieren, die also magnetische Vielfalt bei vielen Größenord-

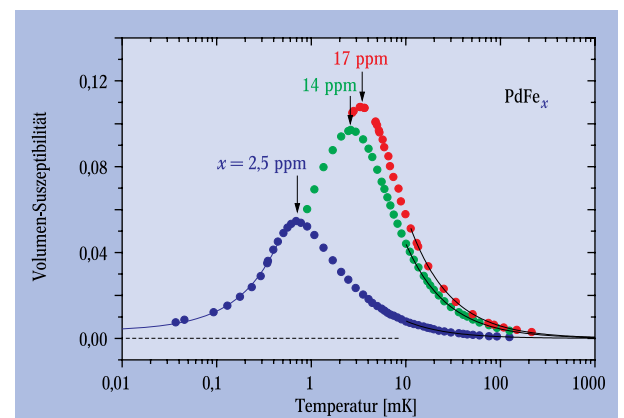
nungen auf der Temperaturskala zeigen (z. B. Pd, Pt,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_5$ ). Vor allem die Kombination mehrerer Meßmethoden, z. B. der differentiellen magnetischen Suszeptibilität, der Wärmekapazität und der Kernspinresonanz, bewährte sich bei der Charakterisierung magnetischer Korrelationseffekte. Die extrem tiefen Temperaturen bis zu wenigen  $\mu\text{K}$  haben dabei quasi nur noch von magnetischen Wechselwirkungen dominierte Experimentbedingungen geschaffen.

### Magnetismus von Platin und Palladium

Als beeindruckende Beispiele magnetischer Vielfalt mögen die Übergangsmetalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems – Platin und Palladium – dienen. Am Beispiel von Platin zeigt Abb. 2 die Suszeptibilität zwischen  $0,3 \mu\text{K}$  und 300 K, d. h. im Bereich von zehn Größenordnungen auf der Temperaturskala.

Oberhalb von etwa 30 K dominieren in beiden Systemen zunächst die magnetischen Beiträge der 4d- (Pd) bzw. 5d-Leitungselektronen (Pt). Ihre hohen Zustandsdichten bei der Fermi-Energie und ihre starken Austauschwechselwirkungen untereinander bewirken das Auftreten ferromagnetischer Spinfuktuationen (parallele Ausrichtung benachbarter magnetischer Momente auf kurzer Zeit- und Längenskala), die sich im Experiment als verstärkte Pauli-Suszeptibilitäten  $\chi = S\chi_{\text{Pauli}}$  äußern (als Maß der Verstärkung dient der sogenannte Stoner-Faktor:  $S(\text{Pt}) = 3,9$ ). Unterhalb von 30 K steigt die Suszeptibilität bis in den mK-Bereich an. Dieser Anstieg wird durch magnetische Verunreinigungen wie Fe, Mn, Co verursacht und folgt dem Curie-Gesetz, d. h. die Suszeptibilität ist umgekehrt proportional zur Temperatur. Die magnetischen Momente der Verunreinigungen polarisieren dabei benachbarte 4d- (Pd) bzw. 5d-Momente (Pt) und treten in engem Wechselspiel mit diesen als sogenannte „giant magnetic moments“ auf.

Unser spezielles Anliegen war es nun, den magnetischen Grundzustand dieser zufällig verteilten „giant magnetic moments“ im Pd bzw. Pt zu charakterisieren. Bei entsprechenden Suszeptibilitätsmessungen fanden wir dabei sowohl in  $\text{PtFe}_x$  (Abb. 2) als auch in  $\text{PdFe}_x$  (Abb. 3) bei  $x < 100$  ppm (0,01 %) Spinglasverhalten mit besonderen Eigenschaften idealisierter Spinglassysteme



**Abb. 3:** Die Wechselfeldsuszeptibilität der hochverdünnten  $\text{PdFe}_x$ -Legierung bei  $x=2,5, 14, 17$  ppm. Die vertikalen Pfeile kennzeichnen die jeweilige Spinglas-Einfriertemperatur  $T_f(x) \sim x$ . Die schwarzen durchgezogenen Linien verdeutlichen die Übereinstimmung der Meßwerte mit dem Curie-Gesetz. Die durchgezogene blaue Kurve zeigt exemplarisch die lineare Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi(T) \sim T$  bei  $T < T_f$  für  $x=2,5$  ppm.

[5, 6]. Die linear mit  $x$  anwachsende Spinglas-Einfrier-temperatur  $T_f(x)$ , die vergleichsweise vernachlässigbare Weiß-Temperatur  $\theta(x) = 0,1 \cdot T_f(x)$  und das zur Temperatur proportionale Absinken der Suszeptibilität unterhalb von  $T_f$  weisen deutlich auf eine modellhafte, d. h. gut mit theoretischen Ansätzen vergleichbare Frustration der dominanten Austauschkopplungen hin [5, 6]. Aufgrund des hohen Verdünnungsgrades ( $x < 100$  ppm), d. h. der weiten Abstände zwischen Fe-Momenten, spielen in den untersuchten  $\text{PtFe}_x$ - und  $\text{PdFe}_x$ -Proben Paar- und Cluster-Effekte keine wesentliche Rolle mehr.

Für  $\text{PtFe}_x$  haben wir außerdem das Wechselspiel von kern- und elektronischen magnetischen Eigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck führten wir Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität (Abb. 2), der Wärmekapazität und der Kernspinresonanz bei Gleichgewichtstemperaturen von bis zu  $1,5 \mu\text{K}$ , bzw. bei Kernspintemperaturen von bis zu  $0,3 \mu\text{K}$  durch. Auf diesem Wege gelang es uns nachzuweisen, daß die spezifische Wärme bei den tiefen Temperaturen erhöht ist. Das liegt an dem kleinen Anteil der Kernmomente im Bereich der hohen Polarisationsfelder der „giant magnetic moments“. Zusätzlich konnten wir beobachten, daß die „giant magnetic moments“ die Relaxationsparameter in Kernspinresonanzexperimenten deutlich beeinflussen [2]. Im Gegensatz dazu wird die Gültigkeit des Curie-Gesetzes für die  $^{195}\text{Pt}$ -Kernmomente nicht merklich beeinflusst.

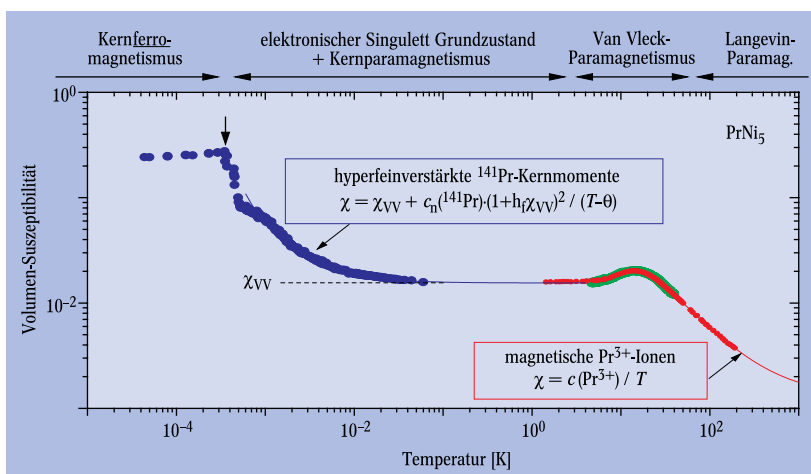
Die Vielfalt der magnetischen Eigenschaften macht Platin zur wohl flexibelsten Thermometriesubstanz. Die Untersuchungen an Platin erlangten kürzlich wieder eine besondere Aktualität: Wir konnten erstmalig bei  $T \leq 1,5$  mK und kritischen Feldern von bis zu etwa  $70 \mu\text{T}$  Supraleitung in Pt-Proben nachweisen [7]. Platin galt bislang als eines der wenigen metallischen Elemente, in denen Supraleitung nicht auftritt. Die entscheidenden Experimente hierzu führten wir an Proben aus hochreinem, gepreßtem Platinpulver durch. Im Unterschied zu massivem Platin zeigt dieses granulare Platin einen deutlich schwächeren und im Detail noch nicht verstandenen magnetischen Beitrag der lokalisierten Verunreinigungsmomente, während die sonstigen magnetischen Materialeigenschaften mit denen des massiven Platins weitgehend übereinstimmen. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung setzt sich in granularem Platin anscheinend gerade noch gegen die konkurrierenden magnetischen Beiträge durch.

### Van Vleck-Paramagnete und „High $T_c$ “-Kernspinordnung

Eine besonders interessante Materialklasse, bei der elektronische und kernmagnetische Beiträge unterschiedlicher Energieskalen auf einzigartige Weise miteinander wechselwirken, sind die Van Vleck-Paramagnete. Als Beispiel ihrer magnetischen Vielfalt ist in Abb. 4 die magnetische Suszeptibilität der intermetallischen Verbindung  $\text{PrNi}_5$  über acht Größenordnungen auf der Temperaturskala gezeigt. Der Magnetismus in dieser intermetallischen Verbindung wird von den Pr-Atomen dominiert, und zwar von den stark Spinbahn-gekoppelten 4f-Momenten der  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen (das „Ni-3d-Band“ ist in  $\text{PrNi}_5$  komplett gefüllt und trägt nicht mehr signifikant bei). Erste Abweichungen vom Langevin-Paramagnetismus (d. h. vom Curie-Gesetz der elektronischen Suszeptibilität) treten etwa unterhalb von  $100$  K auf. Hier beginnt die Kristallfeldaufspaltung der 4f-Niveaus, die schließlich nach Durchlaufen eines

runden Suszeptibilitätsmaximums bei  $15$  K aufgrund der Entpopulation höherenergetischer Nicht-Singulett-Zustände zugunsten des unmagnetischen Singulett-Grundzustandes zu einer temperaturunabhängigen elektronischen Van Vleck-Suszeptibilität unterhalb von etwa  $4$  K führt. Bedingt durch die gegenüber der Kristallfeldaufspaltung kleine elektronische Austauschenergie kann in  $\text{PrNi}_5$  bis zu  $T=0$  keine elektronische magnetische Ordnung auftreten.

Bei tiefen Temperaturen ( $T < 0,1$  K) erkennt man in Abb. 4 einen Suszeptibilitätsanstieg gemäß dem Curie-Weiß-Gesetz, d. h. die Suszeptibilität ist proportional zu  $C/(T - \theta)$ . Die Curie-Konstante  $C$  ist dabei um den Wert  $(1 + k)^2$  gegenüber dem Anteil isolierter  $^{141}\text{Pr}$ -Kerne verstärkt. Die Verstärkung  $k$  eines  $^{141}\text{Pr}$ -Kernmoments ist hierbei das Produkt aus dem intraatomaren Hyperfeinfaktor  $h_f$  (einem Maß für die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung der 4f-Elektronen am Kernort) und der bereits ermittelten Van Vleck-Sus-



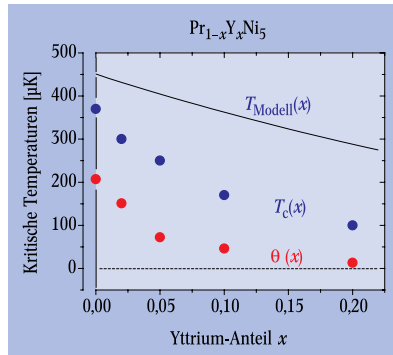
**Abb. 4:** Magnetische Vielfalt der intermetallischen Verbindung  $\text{PrNi}_5$  bei Temperaturen bis zu acht Größenordnungen unterhalb der Raumtemperatur. Die Suszeptibilität (SI-Volumenssuszeptibilität) wurde mittels SQUID-Magnetometrie (rote Punkte) und Wechselfeldsuszeptometrie (grüne und blaue Punkte) gemessen. Die rote durchgezogene Linie ist eine Anpassung des Curie-Gesetzes an den von den magnetischen  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen verursachten

Suszeptibilitätsanstieg. Die blaue durchgezogene Linie ist eine Anpassung des Curie-Weiß-Gesetzes an den von den hyperfeinverstärkten magnetischen  $^{141}\text{Pr}$ -Kernmomenten verursachten Suszeptibilitätsanstieg, welcher der bei  $T < 4$  K konstanten elektronischen Van Vleck-Suszeptibilität überlagert ist. Der vertikale Pfeil markiert den Übergang in die kernferromagnetisch geordnete Phase.

zeptibilität  $\chi_{\text{VV}}$ . Während in einfachen metallischen Elementen nur  $k$ -Werte (Knight-Shift) von wenigen Prozent gefunden werden, erreicht nun  $k(\text{PrNi}_5)$  die enorme Größe  $11,1$  [8]. Die  $^{141}\text{Pr}$ -Kernmomente induzieren sozusagen effektive elektronische Momente im elektronischen Singulett-Grundzustand und treten in Einheit mit diesen als hyperfeinverstärkte Kernmomente  $\mu = (1 + k) \cdot \mu(^{141}\text{Pr}) = 52 \mu_n = 0,028 \mu_B$  auf. Die im Vergleich zu unverstärkten Kernspinsystemen nun auch wesentlich höhere Austauschkopplung zwingt das hyperfeinverstärkte Kernspinsystem  $\text{PrNi}_5$  bereits bei  $T_c = 0,37$  mK zur kernmagnetischen Ordnung (Abb. 4). Die positive Weiß-Temperatur  $\theta = +0,21$  mK belegt den ferromagnetischen Ordnungscharakter dieses Phasenüberganges.

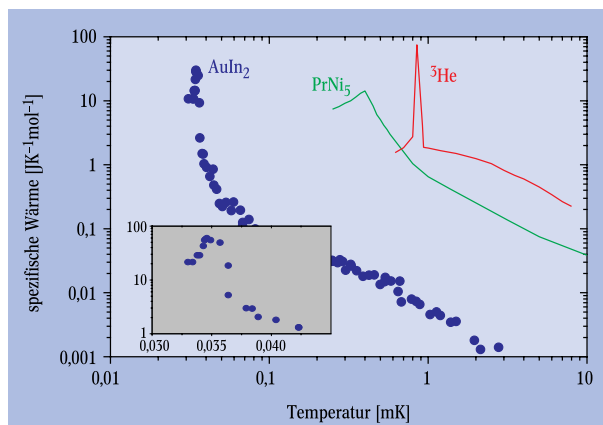
Die dabei für heutige kryotechnische Möglichkeiten noch gut erreichbare kernmagnetische Ordnungstemperatur motivierte uns, erstmalig ein gezielt verdünntes Kernspinsystem,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_5$ , zu untersuchen. Als Substituenten für die  $^{141}\text{Pr}$ -Atome wählten wir das che-

misch ähnliche  $^{89}\text{Y}$ trium, welches keine 4f-Elektronen und ein nur kleines Kernmoment  $\mu = 0,14 \mu_n$  besitzt, d. h. keine vergleichbaren elektronischen und kernmagnetischen Beiträge liefert. Wir konnten neben einer starken Beeinflussung der elektronischen Van Vleck-Suszeptibilität vor allem eine deutliche Reduktion der kernmagnetischen Weiß- und Ordnungstemperatur,  $\theta(x)$  und  $T_c(x)$ , mit wachsender  $^{89}\text{Y}$ -Konzentrationen im Bereich  $0 < x < 0,20$  nachweisen [8] (Abb. 5). Während die Konzentrationsabhängigkeiten der Van Vleck-Suszeptibilität und des zugehörigen Hyperfeinverstärkungsfaktors  $k(x)$  noch einem einfachen Molekularfeldmodell folgen, deutet die gegenüber einer Molekularfeldabschätzung überproportional große Reduktion von Weiß- und Ordnungstemperatur auf eine Änderung des zunächst ferromagnetischen Ordnungscharakters hin. Neben der technischen Bedeutung dieses Ergebnisses (z. B. Verwendung von  $\text{Pr}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{Ni}_5$  als Kernkühlsubstanz hoher Kühlkraft und niedriger Endtemperatur,  $T_c \approx 100 \mu\text{K}$ ) wird damit erstmals die Perspektive geschaffen, ein Kernspinglas im thermodynamischen Gleichgewicht untersuchen zu können.



**Abb. 5:** Die mit Hilfe der Wechselfeldsuszeptibilitätsmethode ermittelten kritischen Temperaturen – gemessene Ordnungstemperatur  $T_c(x)$  (blaue Punkte), Weiß-Temperatur  $\theta(x)$  (rote Punkte), bzw. im Rahmen einer Molekularfeldabschätzung berechnete Werte  $T_{\text{Modell}}(x) = T_c = \theta$  (durchgezogene Linie) – des hyperfeinverstärkten verdünnten Kernspinsystems  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_5$  in Abhängigkeit des Yttrium-Anteils  $x$ .

Während die Untersuchungen an den Übergangsmetallen Platin und Palladium sowie an den Van Vleck-Paramagneten vor allem durch deren magnetische Vielfalt motiviert wurden, sind die im folgenden skizzierten Ergebnisse aufgrund des einzigartigen Modellcharakters der intermetallischen Verbindung  $\text{AuIn}_2$  von Bedeutung (kubische Gitterstruktur, Leitungselektronenmasse =  $1,00 m_e$ , einfacher elektronischer Diamagnetismus, Typ-I-Supraleitung) (siehe auch [10, 11]).

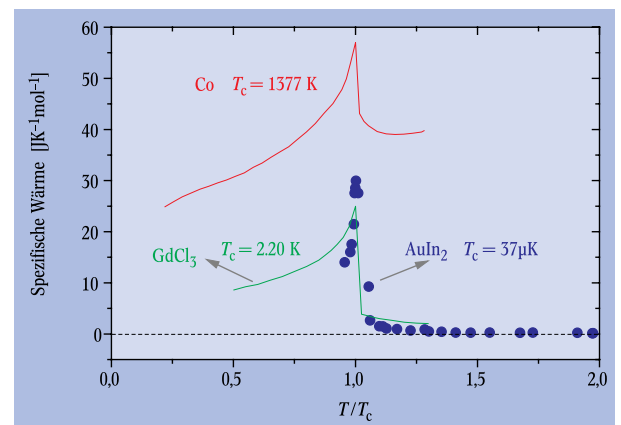


**Abb. 6:** Die vom Kernmagnetismus dominierten Wärmekapazitäten der Kernferromagnete  $\text{AuIn}_2$  (in Bildeinsatz vergrößerte Skala) und  $\text{PrNi}_5$  sowie des Kernantiferromagneten  $^3\text{He}$  (in festem Zustand bei 35 bar). Zur Untersuchung der spontanen Ordnung wurden die angelegten statischen Felder klein gegenüber inneren Wechselwirkungsfeldern gewählt. Die Daten für  $\text{PrNi}_5$  und  $^3\text{He}$  sind aus [8] und [9] zitiert.

## Unverstärkte Kernspinsysteme

Ist spontane magnetische Ordnung auch in einem System unverstärkter Kernmomente im thermodynamischen Gleichgewicht beobachtbar? Diese Frage wurde über Jahrzehnte hinweg gestellt, da bereits seit Beginn der 70er Jahre Kernspinordnungsphänomene in Isolatoren (z. B. in  $\text{CaF}_2$ ), in unverstärkten Kernspinsystemen mit *geringer* Hyperfeinkopplung (z. B. Cu), in hyperfeinverstärkten Kernspinsystemen (z. B.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_5$ , Abb. 4 und 5) und festem  $^3\text{He}$  (kernantiferromagnetische Ordnung bei etwa 1 mK aufgrund eines direkten Atomaustauschs) entdeckt wurden [8, 9]. Einzig die Klasse der unverstärkten Kernspinsysteme mit *guter* Hyperfeinkopplung blieb bis dahin ausgespart.

Durch die Etablierung verschiedener Arbeitsmethoden im Bereich ultratiefer Temperaturen bis zu wenigen  $\mu\text{K}$ , insbesondere der Kalorimetrie [10, 2] und Suszeptometrie [5, 8], gelang schließlich bei Untersuchungen an der einfachen kubischen intermetallischen Verbindung  $\text{AuIn}_2$  erstmalig der Nachweis einer spontanen kernmagnetischen Ordnung im thermodynamischen Gleichgewicht von Leitungselektronen, Gitterschwingungen und unverstärkten Kernmomenten bei  $T_c = 37 \mu\text{K}$  (Abb. 6). Die positive Weiß-Temperatur  $\theta = +(42 \pm 11) \mu\text{K}$ , die kleine kritische Entropiereduktion  $\Delta S/S_{\text{max}} \gg 10\%$  und die tendenzielle Erhöhung der Ordnungstemperatur bei zunehmendem äußeren Feld belegen dabei den ferromagnetischen Ordnungscharakter [10]. Die gemessene Anomalie der Wärmekapazität bei Eintreten der magnetischen Ordnung ist in ihrer Größe mit anderen kernmagnetischen Phasenübergängen vergleichbar. Der Vergleich der um  $T_c$  gewonnenen Wärmekapazitätsdaten mit denen elektronischer Ferromagnete veranschaulicht die Bedeutung magnetischer Untersuchungen bei ultratiefen Temperaturen: Die Wärmekapazitätswerte sind hier nur noch von magnetischen Beiträgen bestimmt, d. h. ein direkter Vergleich der Meßdaten mit thermodynamischen Modellen ist möglich (Abb. 7). Unter diesem Gesichtspunkt konnte gezeigt werden, daß die für  $\text{AuIn}_2$  gemessenen kritischen makroskopischen Parameter mit den Voraussagen des Heisenberg-Modells für einen Ferro-



**Abb. 7:** Spezifische Wärme der Ferromagnete Co,  $\text{GdCl}_3$  und  $\text{AuIn}_2$  als Funktion der reduzierten Temperatur  $T/T_c$ . Im Unterschied zu den elektronischen Ferromagneten Co und  $\text{GdCl}_3$ , bei denen die Meßwerte deutlich von Beiträgen der Leitungselektronen und Gitterschwingungen überlagert sind, wird die spezifische Wärme des Kernferromagneten  $\text{AuIn}_2$  nahe  $T_c$  nur von magnetischen Beiträgen bestimmt. Die Daten für Co und  $\text{GdCl}_3$  sind aus Standardlehrbüchern zitiert.

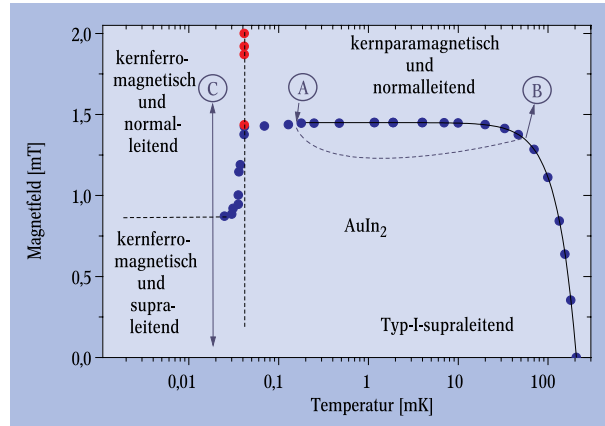
magneten mit hoher Spinquanzenzahl ( $I(^{113}\text{In}, ^{115}\text{In}) = 9/2$ ) übereinstimmen [10]. Als dominierende Wechselwirkung, die die spontane kernferromagnetische Ordnung verursacht, identifizierten wir die indirekte Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida-Austauschwechselwirkung (RKKY) zwischen den In-Kernmomenten. Diese ist in  $\text{AuIn}_2$  aufgrund der modellhaften leitungs-elektronischen Eigenschaften zumindest auch qualitativ abschätzbar: In Einklang mit den Messungen berechnen wir eine positive (ferromagnetische) Austauschsumme [10].

### Kernmagnetismus und Supraleitung

Neben der spontanen kernferromagnetischen Ordnung haben wir an  $\text{AuIn}_2$  auch das Wechselspiel von kernmagnetischer Ordnung und Supraleitung untersucht. Bei der Ausdehnung der Untersuchungen auf den supraleitenden Bereich standen wir allerdings zunächst vor dem Dilemma, daß sich die Meßmethoden, mit denen es gelungen war, unsere bisherigen Ziele zu realisieren, nicht mehr direkt anwenden ließen. Der Meißner-Effekt und der vollständige Zusammenbruch der Wärmeleitung bei ultratiefen Temperaturen in der supraleitenden Phase schließen ja gerade Wechselfeldsuszeptibilitäts-, Magnetisierungs-, Kernspinresonanz- und Wärmekapazitätsmessungen aus. Wir konzentrierten uns daher auf Messungen an der Phasengrenze zwischen normal- und supraleitendem Zustand. Als Meßgröße wählten wir das extern angelegte kritische Feld der Supraleitung, welches bei unmagnetischen Typ-I-Supraleitern streng der Gleichung  $B_S = B_{S0}(1 - T^2/T_S^2)$  folgt. Wir konnten dieses Verhalten an  $\text{AuIn}_2$  bei Temperaturen im Bereich  $200 \mu\text{K} < T < T_S = 207 \text{ mK}$ , d. h. bei vernachlässigbarer Kernspinpolarisation, sehr gut bestätigen (Abb. 8). Bei weiterem Abkühlen der  $\text{AuIn}_2$ -Probe beobachten wir aber ein zur Kernmagnetisierung etwa proportionales Abfallen des kritischen Feldes gegenüber dem Maximalwert  $B_{S0} = 1,45 \text{ mT}$ . Beim Übergang in die kernferromagnetisch geordnete Phase der In-Kernmomente tritt schließlich eine dramatische Reduktion des kritischen Feldes auf, begleitet von einer deutlichen Verbreiterung des Phasenüberganges, d. h. es besteht eine starke Konkurrenz zwischen Kernferromagnetismus und Supraleitung. Das kritische Feld wird aber nur auf einen endlichen, wenn auch gegenüber  $B_{S0}$  deutlich verkleinerten Wert reduziert, der bereits eine mögliche Koexistenz beider Zustandsformen erahnen läßt. Einen definitiven Hinweis auf die Koexistenz von Kernferromagnetismus und Supraleitung erhielten wir schließlich bei Experimenten, in denen Übergänge aus der normalleitenden und kernferromagnetisch geordneten Phase in die supraleitende Phase näher untersucht wurden (Abb. 8). Überraschenderweise traten bei der Rückkehr in den normalleitenden Zustand keine nennenswerten Erhöhungen der kernmagnetischen Entropie auf. Insbesondere blieb die Kernsuszeptibilität auch bei hoher experimenteller Auflösung gegenüber dem Anfangszustand ungeändert, d. h. die Kernspin-Struktur blieb im supraleitenden Zustand unverändert, koexistierte also. Dies ist umso erstaunlicher, als die Kopplung der geordneten In-Kernspins in normalleitendem  $\text{AuIn}_2$  von der indirekten Austauschwechselwirkung getragen und über polarisierte Leitungselektronen vermittelt wird. Bei einer vollständigen Kondensation der Leitungselektronen zu Cooper-Paaren könnte man im supraleitenden Zustand weit unterhalb der supraleiten-

den Sprungtemperatur (207 mK) mit einem vollständigen Wegfall dieser Kopplung rechnen.

$\text{AuIn}_2$  ist bislang das einzige Material, in dem eine Koexistenz von langreichweitiger kernferromagnetischer Ordnung und Supraleitung beobachtet werden konnte. Insbesondere wurde bisher noch keine vergleichbare Substanz unter der Vielzahl elektronischer Magnete gefunden. Speziell die zuletzt gezeigten Expe-



**Abb. 8:** Phasendiagramm der intermetallischen Verbindung  $\text{AuIn}_2$ . Während die Phasengrenzlinie (blaue Punkte) im Bereich „hoher“ Temperaturen ( $0,2 \text{ mK} < T < 207 \text{ mK}$ ), d. h. kleiner Kernspinpolarisationen, sehr präzise der für Typ-I-Supraleiter typischen Beziehung gehorcht (durchgezogene Linie), fällt sie im Bereich nicht mehr vernachlässigbarer Kernspinpolarisation, bei  $40 \mu\text{K} < T < 0,2 \text{ mK}$ , zunächst etwa proportional zur kernparamagnetischen Magnetisierung und schließlich in der kernferromagnetisch geordneten Phase, bei  $T < 40 \mu\text{K}$ , sprunghaft ab. Magnetfeldsweeps aus der normalleitenden und kernparamagnetischen Phase in die supraleitende Phase (A →

B) führten zu einem Verlust der Kernspinpolarisation bzw. zu einer Erhöhung der Kernspinentropie und Temperatur. Vergleichsexperimente, die aus der kernferromagnetisch geordneten Phase starteten, zeigten keine Verluste (C → C) bzw. Umorientierungen des Kernspinsystems (die Suszeptibilität blieb nach Rückkehr aus dem supraleitendem Zustand ebenfalls unverändert), d. h. Kernferromagnetismus und Supraleitung koexistieren in  $\text{AuIn}_2$ . Die roten Punkte markieren die Phasengrenze zwischen kernpara- und kernferromagnetischem Zustand. Die gestrichelten Geraden sollen lediglich die Abgrenzung der jeweiligen Phasen verdeutlichen.

perimente zum Wechselspiel von Kernmagnetismus und Supraleitung motivieren zu weiteren Untersuchungen bei ultratiefen Temperaturen: hier insbesondere an Elementen (z. B. Aluminium, Zinn und Platin) und intermetallischen Verbindungen (z. B. supraleitenden Van Vleck-Paramagnete:  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Te}$ ). Die experimentellen Ergebnisse motivierten letztendlich auch zur Durchführung neuer theoretischer Arbeiten zum Wechselspiel von (Kern)Magnetismus und Supraleitung [12].

### Dank

Alle hier dargestellten Ergebnisse waren nur im Rahmen bester Teamarbeit möglich. Neben den in der Literaturliste zitierten Autoren und Koautoren haben viele Kollegen aus den Bereichen der Experimentalphysik, der theoretischen Physik und nicht zuletzt auch der technischen Dienste zum Gelingen der Arbeiten beigetragen. Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Pobell, der als Leiter und Vorbild der Bayreuther Tieftemperaturgruppe das Engagement und die Kreativität aller Beteiligten motivierte und würdigte, sowie täglich mit Diskussion, Rat und Tat zur Seite stand. Die Arbeiten wurden finanziell von der DFG u. a. durch den Sonderforschungsbereich 279 „Wechselspiel zwischen Ordnung und Transport in Festkörpern“ bzw. das Graduiertenkolleg „Materialien und Phänomene bei tiefen Temperaturen“, vom BMBF durch das Verbund-

forschungsprogramm und von der Europäischen Kommission durch das Large Scale Facility Program unterstützt.

#### Literatur

- [1] *O. Lounasmaa*, Experimental Principles and Methods Below 1 K, Academic Press, London 1974; *R. Richardson, E. Smith*, Experimental Techniques in Condensed Matter Physics at Very Low Temperatures, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts 1988; *F. Pobell*, Matter and Methods at Low Temperatures, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1992
- [2] *W. Wendler, T. Herrmannsdörfer, S. Rehmman, F. Pobell*, Phys. Bl., April 1996, S. 331; Europhys. Lett. **38**, 619 (1997); J. Low. Temp. Phys. **111**, 99 (1998)
- [3] *N. Kurti, N. H. Robinson, F. Simon, D. A. Spohr*, Nature **178**, 450 (1956); Prof. Nicholas Kurti starb im November 1998 im hohen Alter von 90 Jahren. Besucher der 21. International Conference of Low Temperature Physics (1996) in Prag konnten Prof. Kurti noch als ausgezeichneten und engagierten Redner erleben (siehe: *N. Kurti*, Czech. J. Phys. **46**, 3371 (1996)).
- [4] *K. Gloos et al.*, J. Low Temp. Phys. **73**, 101 (1988)
- [5] *R. P. Peters et al.*, Phys. Rev. Lett. **53**, 1108 (1984); *T. Herrmannsdörfer et al.*, J. Low Temp. Phys. **104**, 49 (1996)
- [6] *M. Mezard, G. Parisi, M. Virasoro*, World Scientific Lecture Notes in Physics Vol. 9, World Scientific, Singapore, New Jersey, Hong Kong (1987); *J. Mydosh*, Spin glasses: An Experimental Introduction, Taylor and Francis, London 1994
- [7] *R. König, A. Schindler, T. Herrmannsdörfer*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4528 (1999)
- [8] *K. Andres, E. Bucher*, Phys. Rev. Lett. **24**, 1181 (1987); *M. Kubota et al.*, Phys. Rev. Lett. **45**, 1812 (1980); *T. Herrmannsdörfer, H. Uniewski, F. Pobell*, Phys. Rev. Lett. **72**, 148 (1994); J. Low Temp. Phys. **97**, 189 (1994)
- [9] *M. Chapellier, M. Goldman, V. Chau, A. Abragam*, J. Appl. Phys. **41**, 849 (1970); *D. Osheroff*, J. Low Temp. Phys. **87**, 297 (1992); *A. Oja, O. Lounasmaa*, Rev. Mod. Phys. **69**, 1 (1997)
- [10] *T. Herrmannsdörfer et al.*, z. B.: Phys. Bl., September 1994, S. 853; Phys. Rev. Lett. **74**, 1665 (1995); J. Low Temp. Phys. **100**, 253 (1995)
- [11] *T. Herrmannsdörfer et al.*, z. B.: Phys. Bl., Oktober 1997, S. 987; Phys. Rev. Lett. **78**, 1122 (1997)
- [12] *M. Kubic, A. Buzdin, L. Bulaevskii*, Phys. Rev. B **56**, R11415 (1997); *E. Sonin*, J. Low. Temp. Phys. **110**, 411 (1998)