

## Festkörperphysik

Prof. Dr. Frank Steglich

Die Untersuchung neuartiger Clathrat-Verbindungen, welche im Forschungsbereich Chemische Metallkunde synthetisiert und charakterisiert wurden, stand in den vergangenen beiden Jahren im Zentrum der Aktivitäten des Forschungsbereiches Festkörperphysik. Ziel dieser Zusammenarbeit von Chemikern und Physikern ist es, eine neue Generation von Kondo-Isolatoren zu entwickeln, welche nutzbringend in hochwirksamen Geräten für kühlttechnische Energieumwandlung und Peltier-Kühlung bei Kryo-Temperaturen eingesetzt werden können. Weitere Einzelheiten sind im Forschungsbericht *“Progress in Clathrate Research”* ausgeführt.

Alle experimentalphysikalischen Arbeitsgruppen waren in der zurückliegenden Periode um die Entwicklung neuer Methoden sowie um die Optimierung bereits etablierter Techniken bemüht (vgl. *“Neue Entwicklungen”*). Das Spektrum der untersuchten Materialien ist breit gefächert und erstreckt sich über Systeme von Eisen-Nanosäulen zu Manganiten (S. Wirth), Borkarbid (O. Stockert, in Zusammenarbeit mit der TU Dresden), isolierenden Spinketten (C. Geibel, M. Baenitz, J. Sichelschmidt), speziell dem halbmetallischen antiferromagnetischen  $S=1/2$ -Kettensystem  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  (P. Gegenwart, T. Cichorek, S. Wirth), dem bislang einzigen Kandidaten zur Darstellung eines nichtmagnetischen Kondo-Effekts,  $\text{UAsSe}$  (T. Cichorek), bis hin zu verschiedenen Schwere-Fermionen (SF)-Metallen (C. Geibel, H. Wilhelm).

Zahlreiche Materialien wurden im Institut entdeckt bzw. synthetisiert und anschließend von den Festkörperphysikern untersucht. Dies sind die bereits erwähnten Clathrate und verwandte *“Käfig”*-Verbindungen (in der Gruppe von Yu. Grin hergestellt und von S. Paschen, M. Baenitz und G. Sparn untersucht), Nitridometallate (R. Kniep; J. Sichelschmidt und V. Ivanshin) wie auch die in der Gruppe von C. Geibel präparierten und teilweise untersuchten Substanzen, wie neue Vanadate (von M. Baenitz, V. Yushankhai, J. Sichelschmidt und V. Ivanshin untersucht; siehe auch *“Investigation of Low-Dimensional Vanadium-Oxide Spin-Systems”*), die neue gemischtvalente Verbindung  $\text{YbFe}_2\text{Ge}_2$  (P. Gegenwart) und die erste Schwere-Fermionen-Verbindung auf EU-Basis,  $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ , (Z. Hossain, G. Sparn und M. Baenitz).

Diese Aktivitäten wurden durch die Zusammenarbeit mit Kollegen der TU Dresden, des IFW Dresden, der Univ. Frankfurt/Main, Univ. Augsburg, Univ. Genf, ETH Zürich, Univ. Zürich, Univ. Zagreb, ILTSR PAS Wroclaw, Moscow State Univ., UF Gainesville, FSU Tallahassee, UCSD, Rice Univ. Houston, Rutgers Univ., Osaka Univ., Kyoto Univ., ISSP/Univ. Tokyo, Hiroshima Univ., Tohoku Univ. und vom Tata-Institut Bombay nachhaltig unterstützt. Das von der *“Zeit-Stiftung”* gewährte Stipendium, welches uns die Teilnahme an einem Gemeinschaftsprojekt zum Studium von  $\text{Cu}^{2+}$ -Verbindungen (Ausgangsmaterial) und  $\text{Cu}^0$ -Verbindungen (Katalysatoren) ermöglicht, verdient besondere Erwähnung: Diese Substanzen werden in Zusammenarbeit mit dem FHI Berlin (F. Schlögl), dem MPI für Kohleforschung, Mülheim (F. Schüth) und dem MPI für Gravitationsphysik, Golm (M. Antonietti), als Bestandteil nanostrukturierter Materialien auf Cu-Basis für die bordeigene Wasserstoffgewinnung aus Methanol in zukünftigen Automobilen eingehend untersucht.

Die Theoriegruppe (P. Thalmeier, B. Schmidt) hat sich wichtigen Fragen der Physik der kondensierten Materie gestellt, z.B. der anisotropen Supraleitfähigkeit in SF-Metallen und Borkarbid (vgl. *“Nodal Superconductors”*), der dualen Natur von  $5f$ -Elektronen in SF-Metallen auf U-Basis, Spin- und Ladungsanregungen in niedrigdimensionalen Übergangsmetalloxiden ( $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaV}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ ), multipolaren Anregungen in  $\text{CeB}_6$ , gemischten Valenzen sowie der Bildung von Hybridisierungslücken in Kondo-Isolatoren. Darüber hinaus wurden Elektronenstruktur und Phononentransport in Clathraten sowie Transportkoeffizienten aus ersten Prinzipien berechnet, die beiden letztgenannten Themen in Zusammenarbeit mit Chemikern des MPI-CPfS. Weitere Partner für die oben genannten Projekte waren Theoretiker am MPI-PKS Dresden, an der TU Braunschweig, Univ. Tübingen, Univ. Stuttgart, Univ. Leuven, Univ. Madrid, Univ. Inchon, USC Los Angeles, Univ. Kobe, Metropolitan Univ. Tokyo sowie Experimentalphysiker des MPI-CPfS, ILL Grenoble und ISSP Univ. Tokyo.

Im folgenden gehen wir etwas ausführlicher auf unsere Bemühungen ein, unkonventionelle Me-

## Solid State Physics

Prof. Dr. Frank Steglich

During the past two years the main emphasis of the activities of the Solid State Physics Department has been put on investigating filled-cage (clathrate) materials, synthesized and characterized in the research field Chemical Metal Science. The growing collaboration between chemists and physicists was intended to eventually create a new generation of “Kondo insulators”. These materials are expected to be favorably used in high-efficiency devices for cryogenic energy conversion and Peltier cooling. For more details see research report “*Progress in Clathrate Research*”.

Much effort was directed, in all of the experimental physics groups, towards developing new techniques as well as to optimizing already established experimental tools (cf. “*New Developments*”). The spectrum of materials studied during the past two years was widely spread and spans systems from Fe nanopillars to manganites (S. Wirth), borocarbides (O. Stockert, in collaboration with TU Dresden), insulating spin chains (C. Geibel, M. Baenitz, J. Sichelschmidt), in particular the semi-metallic AF  $S = 1/2$  chain system  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  (P. Gegenwart, T. Cichorek, S. Wirth), the first and only candidate to show a non-magnetic Kondo-effect,  $\text{UAsSe}$  (T. Cichorek), to various heavy-fermion (HF) metals (C. Geibel, H. Wilhelm).

A large number of materials has been discovered and/or synthesized in the institute and were subsequently investigated in house. These are clathrates and related “cage” compounds (prepared in Yu. Grin’s group and studied by S. Paschen, M. Baenitz and G. Sparn), nitridometalates (R. Kniep; J. Sichelschmidt and V. Ivanshin) as well as materials prepared and studied in C. Geibel’s group, e.g., new vanadates (also investigated by M. Baenitz, V. Yushankhai, J. Sichelschmidt and V. Ivanshin; in addition, cf. “*Investigation of Low-Dimensional Vanadium-Oxide Spin-Systems*”), the new Yb-based intermediate-valence compound  $\text{YbFe}_2\text{Ge}_2$  (P. Gegenwart) and the first Eu-based HF compound,  $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ , (Z. Hossain, G. Sparn, M. Baenitz).

These activities have been benefiting from collaborations with colleagues from TU Dresden, IFW Dresden, Univ. Frankfurt/Main, Univ. Augsburg,

Univ. Geneva, ETH Zürich, Univ. Zürich, Univ. Zagreb, ILTSR PAS Wroclaw, Moscow State Univ., UF Gainesville, FSU Tallahassee, UCSD, Rice Univ. Houston, Rutgers Univ., Osaka Univ., Kyoto Univ., ISSP/Univ. Tokyo, Hiroshima Univ., Tohoku Univ. and Tata Institute Bombay. Our Grant from “Zeit-Stiftung” for a multi-front approach to study  $\text{Cu}^{2+}$  compounds (precursors) and  $\text{Cu}^0$  compounds (catalysts) deserves special mentioning: These materials are investigated in collaboration with the FHI Berlin (F. Schlögl), the MPI for Coal Research, Mülheim (F. Schüth) and the MPI of Colloids and Interfaces, Golm (M. Antonietti) as part of nano-composite Cu-based materials for the on-board gain of hydrogen from methanol in future car technology.

The theorists (P. Thalmeier, B. Schmidt) have been addressing key issues of current condensed-matter physics, e.g., anisotropic and nodal superconductivity in HF metals and borocarbides (cf. “*Nodal superconductors*”), the dual nature of  $5f$  electrons in U-based HF metals (i.e., partially localized and itinerant  $5f$  states), spin- and charge excitations in low-dimensional transition-metal oxides ( $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaV}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ ), multipolar excitations in  $\text{CeB}_6$ , intermediate valence and hybridization-gap formation in Kondo insulators as well as electronic structure and phonon transport in clathrates and first principle calculations of transport coefficients, the latter two topics being dealt with in collaboration with chemists of the MPI-CPfS. Further partners for the afore-mentioned projects are theorists from MPI-PKS Dresden, TU Braunschweig, Univ. Tübingen, Univ. Stuttgart, Univ. Leuven, Univ. Madrid, Univ. Incheon, USC Los Angeles, Univ. Kobe, Metropolitan Univ. Tokyo as well as experimentalists from MPI-CPfS, ILL Grenoble and ISSP Univ. Tokyo.

In the following we list slightly more detailed our attempts to unravel the fascinating, often unprecedented properties of unconventional metals, superconductors as well as semiconductors/semimetals. This is a joint research including all physics groups of the institute. The unconventional metallic behavior, found in clean HF metals in the vicinity of an

talle, Supraleiter sowie Halbleiter/Halbmatale und deren überraschende Eigenschaften besser zu verstehen. Dabei handelt es sich um ein gemeinsames Forschungsprojekt, das alle Physikgruppen des Instituts umfasst. Unkonventionelles metallisches Verhalten, welches für saubere SF-Verbindungen in der Nähe eines antiferromagnetischen quantenkritischen Punktes (QKP) beobachtet wird, ist von besonders aktuellem Interesse. Gegenwärtig untersuchen wir in unserem Institut verschiedene Cer-Verbindungen:  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  (O. Stockert in Zusammenarbeit mit H. von Löhneysen, Univ. Karlsruhe),  $\text{Ce}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$  (C. Geibel und O. Stockert mit J. Sereni, CA Bariloche),  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  und  $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  (vgl. "Evolution of Magnetism in  $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ").

Das erste Nicht-Fermiflüssigkeits (NFF)-Metall auf Yb-Basis,  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , welches vor zwei Jahren im Institut entdeckt wurde, spielt in unserer Forschung eine Schlüsselrolle (vgl. "Quantum Criticality in  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ "). Zu den bemerkenswertesten Entdeckungen, die an dieser Verbindung gemacht wurden, gehört das "ungleichartige" Verhalten in den Temperatur-Abhängigkeiten von elektrischem Widerstand und Sommerfeld-Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme. Darin äußert sich eine bislang unbekannte "Separation von Spin- und Ladungsfreiheitsgraden" in dreidimensionalen Metallen: Die zusammengesetzten Quasiteilchen ("composite fermions") scheinen bei Annäherung an den QKP auseinanderzubrechen.

Ähnliche Beobachtungen haben wir bereits früher in den normalleitenden Tieftemperatur-eigenschaften der prototypischen SF-Supraleiter  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  und  $\text{UBe}_{13}$  gemacht: Hier scheinen die zusammengesetzten Fermionen nur im supraleitenden Zustand (durch Bildung massiver Cooper-Paare) zu existieren, nicht aber im konkurrierenden Normalzustand. Die Ursache der NFF-Phänomene, die wir im normalleitenden Tieftemperaturzustand von  $\text{UBe}_{13}$  über einen weiten Magnetfeldbereich ( $4 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$ ) etablieren konnten, wurde kürzlich in Zusammenarbeit mit M. Lang (Univ. Frankfurt) und G. R. Stewart (UF Gainesville) zumindest teilweise aufgeklärt: Offenbar besteht ein enger Zusammenhang zwischen den NFF-Effekten und gewissen Tieftemperaturanomalien im supraleitenden Zustand, die wir sowohl in der Wärmeausdehnung als auch in der spezifischen Wärme nachweisen und durch Anwendung eines Magnetfeldes  $B_0^* \not\approx 4,5 \text{ T}$  vollständig unterdrücken konnten. Diese Anomalien, vermutlich durch kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen

verursacht, erweisen sich als "Vorläufer" des unteren der beiden Phasenübergänge zweiter Ordnung, die in thoriertem  $\text{UBe}_{13}$  (Th-Konzentration  $0,019 < x < 0,046$ ) auftreten. Die Analyse unserer Daten untermauert Schlussfolgerungen der AT&T-Gruppe aus Ultraschalldämpfungs-Experimenten (1985), wonach sich unterhalb von  $T_{c2}$  eine langreichweitige antiferromagnetisch-geordnete Phase (wahrscheinlich vom Spindichtewellen-Typ) ausbildet, welche in der gesamten Probe mit der unterhalb  $T_{c1}$  ( $> T_{c2}$ ) entstehenden Supraleitung koexistiert. Allerdings scheint diese Interpretation unseren früheren Ergebnissen zum unteren kritischen Feld  $B_{c1}$  zu widersprechen. Letztere hatten nahegelegt, dass der  $T_{c2}$ -Übergang *supraleitender* und nicht *magnetischer* Natur sei. Um die Phänomenologie dieses Phasenübergangs aufzuklären, haben wir in Zusammenarbeit mit A.C. Mota (ETH Zürich) in jüngster Zeit damit begonnen, den Mischzustand von supraleitendem  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ ,  $x \not\approx 0,03$ , genauer zu studieren.

Andere, in den letzten beiden Jahren untersuchte Supraleiter sind  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  (von C. Geibel et al. 1991 entdeckt, der *erste* und *einzige* Supraleiter, für den bislang ein nicht-phononischer, d.h. magnetischer Paarungsmechanismus mittels Tunnel- und inelastischen Neutronenstreu-Experimenten überzeugend nachgewiesen werden konnte), vgl. "Nodal Superconductors";  $\text{CeTIn}_5$  ( $T = \text{Rh, Ir, Co}$ ), vgl. "Quantum Criticality and Superconductivity in  $\text{CeCoIn}_5$ ";  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , vgl. "B-T Phase Diagram of  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  ..."; die quasi-zweidimensionalen organischen ET-Salze (mit bemerkenswerten Ähnlichkeiten zu den Kuprat-Supraleitern), vgl. "Exploring the Phase Diagram of the Quasi 2D Organic Superconductors  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ ", und  $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$  (mit extrem großem positiven Druckkoeffizienten von  $T_c$ ), vgl. "Progress in Clathrate Research".

Der Forschungsbereich Festkörperphysik beteiligte sich im Berichtszeitraum außerdem intensiv an der Untersuchung der tetragonalen Verbindung  $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ , die zuerst von P. de V. du Plessis und A. M. Strydom (Witwatersrand Univ., Johannesburg) als *nicht-kubischer* Kondo-Isolator beschrieben worden war: Die von M. Baenitz, S. Paschen und Mitarbeitern vorgelegten NMR- und Transport-Ergebnisse belegen augenfällige Ähnlichkeiten mit dem orthorhombischen Kondo-Isolator  $\text{CeNiSn}$ , allerdings mit zehnmal größerer Energielücke ( $\Delta/k_B = 140 \text{ K}$  für  $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$  und  $\not\approx 14 \text{ K}$  für  $\text{CeNiSn}$ ).

(antiferro-) magnetic quantum critical point (QCP) is of high timely interest. Several Ce-based compounds are currently under investigation in our institute, e.g.,  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  (O. Stockert in collaboration with H. von Löhneysen, Univ. Karlsruhe),  $\text{Ce}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$  (C. Geibel and O. Stockert with J. Sereni, CA Bariloche),  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  (cf. “*Evolution of Magnetism in  $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$* ”).

The first Yb-based “non-Fermi liquid” (NFL) metal,  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , discovered two years ago at MPI-CPFS plays a key role in this type of research (cf. “*Quantum Criticality in  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$* ”). One of the most remarkable discoveries made with this compound is “disparate” behavior in the T-dependences of both the electrical resistivity and the Sommerfeld coefficient of the electronic specific heat. This hints at some kind of spin and charge separation in the system of the heavy quasiparticles (“composite fermions”) on the approach to the QCP.

Similar disparities had been noticed by us in the low-T normal-state properties of the prototypical HF superconductors  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  and  $\text{UBe}_{13}$ . It thus appears that the composite fermions persist in the superconducting (sc) state to the lowest temperature, i.e., by forming massive Cooper pairs, while they start to disintegrate at sufficiently low temperatures in the competing normal state. The behavior of these “NFL superconductors”, thus, seems to be phenomenologically related to some extent to that of high- $T_c$  cuprates. The distinct NFL properties found in the low-T normal state of  $\text{UBe}_{13}$  in a wide range of magnetic fields ( $4 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$ ) could recently be traced back, in a collaboration with M. Lang (Univ. Frankfurt) and G. R. Stewart (UF Gainesville), to unique anomalies both in the thermal expansion and specific heat which were found at  $T_L \neq 0.7 \text{ K}$  in the sc state and could be completely suppressed ( $T_L \rightarrow 0$ ) by applying a magnetic field  $B_0^* \neq 4.5 \text{ T}$ . These anomalies are likely to indicate the existence of short-range antiferromagnetic (af) correlations in pure  $\text{UBe}_{13}$ . In addition, they turn out to act as the “precursor” of the lower-lying of the two second-order phase transitions which occur in  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$  with  $0.019 < x < 0.046$ .

According to our analysis, and in close agreement with previous ultrasound attenuation results by the AT&T group, the transition at  $T_{c2}$  signals the formation of a *long-range antiferromagnetically ordered state*, presumably of the *spin-density wave* type, coexisting with superconductivity which forms at  $T_{c1}$  ( $> T_{c2}$ ). By contrast, our previous results concerning the lower critical field,  $B_{c1}$ , suggested a *superconducting* origin of the  $T_{c2}$  transition. In collaboration with A.C. Mota (ETH Zürich) we started a thorough study of the mixed state of  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ ,  $x \neq 0.03$ , in order to unravel the nature of this  $T_{c2}$  transition.

Other superconductors investigated in the past two years include  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  (discovered by C. Geibel et al. in 1991, the *first* and *only* superconductor for which a non-phononic, i.e., magnetic-exciton mediated pairing mechanism could yet be demonstrated with the aid of tunneling and inelastic neutron-scattering experiments), cf. “*Nodal superconductors*”;  $\text{CeTIn}_5$  ( $T = \text{Rh, Ir, Co}$ ), cf. “*Quantum Criticality and Superconductivity in  $\text{CeCoIn}_5$* ”;  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , cf. “*B-T Phase Diagram of  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  Studied by Low Temperature Thermal Expansion and Magnetostriction*”; the quasi-2D organic ET salts (which share remarkable similarities with the high- $T_c$  cuprate superconductors), cf. “*Exploring the Phase Diagram of the Quasi 2D Organic Superconductors  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$* ” and  $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$  (with an extremely large positive pressure coefficient of  $T_c$ ), cf. “*Progress in Clathrate Research*”.

Concerning strongly correlated semiconductors/semimetals our group was heavily involved in establishing the tetragonal compound  $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ , discovered a few years ago by P. de V. du Plessis and A. M. Strydom (Witwatersrand Univ., Johannesburg), as being one of the rare *non-cubic* Kondo insulators. In particular, NMR (M. Baenitz) and transport (S. Paschen) measurements revealed striking similarities to the prototypical orthorhombic Kondo insulator  $\text{CeNiSn}$ , however, with a ten times bigger energy gap ( $\Delta/k_B = 140 \text{ K}$  for  $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$  and  $14 \text{ K}$  for  $\text{CeNiSn}$ ).