

**Aufbau eines Tieftemperatur-Kalorimeters
und
kalorische Messungen an
TlCuCl₃ und Ca_{2-x}Sr_xRuO₄**

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Thomas Zabel

aus Göttingen

Köln, April 2004

Berichterstatter: Prof. Dr. A. Freimuth
Prof. Dr. M. Braden

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Thermodynamische Grundlagen	7
2.1	Spezifische Wärme	7
2.1.1	Phononische Beiträge	8
2.1.2	Elektronische Beiträge	11
2.1.3	Magnetische Beiträge	14
2.2	Magnetokalorischer Effekt	15
2.3	Relationen am Phasenübergang	17
2.3.1	Spezifische Wärme am Phasenübergang	18
2.3.2	Magnetokalorischer Effekt am Phasenübergang	18
3	Das Kalorimeter	21
3.1	^3He -Verdampfer-Einsatz	21
3.2	Methoden zur Messung der spezifischen Wärme	23
3.2.1	Quasiadiabatische Heizimpulsmethode	23
3.2.2	Thermische Relaxationsmethode	27
3.2.3	Kontinuierliche Methode	28
3.2.4	AC-Methode	28
3.3	Experimentelle Realisierung der quasiadiabatischen Heizimpulsmethode	29
3.3.1	Aufbau des Probenhalters	30
3.3.2	Aufbau der Probenplattform	31
3.3.3	Messelektronik	32
3.4	Automatisierter Messablauf	35
3.5	Kalibrierung des Probenthermometers	36
3.6	Bestimmung der Addenda	40
3.7	Auswertung der Messergebnisse	44
3.8	Messung des magnetokalorischen Effektes	47
3.9	Wahl des richtigen Vakuumsfettes	51
4	Eigenschaften von TlCuCl_3	53
4.1	Magnetisches Anregungsspektrum	55
4.2	Goldstone-Mode	57
4.3	Bose-Einstein-Kondensation	58
4.4	Magnetisierung am Phasenübergang	61
4.5	Quantenkritischer Punkt	62

5	Messungen an TlCuCl_3	65
5.1	Spezifische Wärme	65
5.1.1	Phasenübergang bei hohen Magnetfeldern	65
5.1.2	Phasenübergang bei niedrigen Magnetfeldern	67
5.1.3	Schottky-Anomalie	69
5.1.4	Magnetische Anregungen	71
5.2	Magnetokalorischer Effekt	73
5.2.1	Anomalien am Phasenübergang	73
5.2.2	Korrektur der Messkurven	75
5.3	Phasendiagramm	82
5.4	Zusammenfassung und Ausblick	84
6	Eigenschaften der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$	87
6.1	Sr_2RuO_4	88
6.1.1	Kristallstruktur	88
6.1.2	Bandstruktur	88
6.1.3	Supraleitung in Sr_2RuO_4	90
6.1.4	Normalleitender Zustand in Sr_2RuO_4	91
6.2	Ca-Substitution	92
6.2.1	Ferromagnetische Fluktuationen für $0.5 \leq x \leq 2.0$	92
6.2.2	Metamagnetismus für $0.2 \leq x < 0.5$	95
6.2.3	Antiferromagnetismus für $0 \leq x < 0.2$	97
6.2.4	Theoretische Modelle	97
7	Messungen an $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$	99
7.1	Spezifische Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$	99
7.1.1	Spezifische Wärme im Nullfeld	99
7.1.2	Spezifische Wärme im Magnetfeld	101
7.2	$\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$	103
7.2.1	Spezifische Wärme im Nullfeld	103
7.2.2	Spezifische Wärme im Magnetfeld	103
7.2.3	Vergleich mit der thermischen Ausdehnung	104
7.2.4	Vergleich mit der Magnetisierung	106
7.3	Zusammenfassung	109
8	Zusammenfassung	111
A	Einkühlprozess und Temperaturregelung in der Praxis	115
A.1	Einkühlprozess	115
A.2	Temperaturregler	116
B	Messzuleitungen	119

C Struktur und Bedienung des Messprogramms	123
C.1 Allgemeine Struktur	123
C.2 Variablenstruktur	123
C.3 Installation	125
C.4 Bedienung	126
C.5 Typischer Start einer Messung	130
C.6 Format der gesicherten Daten	131
 Literaturverzeichnis	 133

Kapitel 1

Einleitung

Die Messung der spezifischen Wärme stellt eine wichtige Methode für das Studium von Festkörpereigenschaften dar. Jede Art von Wechselwirkung beziehungsweise jedes Anregungsspektrum eines Festkörpers zeigt eine eigene Charakteristik und wird prinzipiell durch die Messung der spezifischen Wärme erfasst. Da die spezifische Wärme unmittelbar mit der Entropie verknüpft ist, lassen sich insbesondere jegliche Arten von Phasenumwandlungen, für die sich die Entropie bei Variation äußerer Parameter deutlich ändert, untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein hochempfindliches Tieftemperaturkalorimeter für den Einsatz in einem kommerziellen ^3He -Verdampferkryostaten aufgebaut. Diese Apparatur ermöglicht die Messung der spezifischen Wärme in einem Temperaturbereich zwischen 0.35 Kelvin und 60 Kelvin und in Magnetfeldern bis 16 Tesla. Das Kalorimeter arbeitet nach der quasiadiabatischen Heizimpulsmethode, die sich durch eine hohe absolute Genauigkeit auszeichnet. Die quasiadiabatische Aufhängung der Probenplattform erlaubt zudem die Messung des magnetokalorischen Effektes. Dadurch wird der Einsatzbereich der Apparatur um kalorische Messungen bei kontinuierlicher Variation des Magnetfeldes erweitert. Dabei wird die Temperatur als Funktion des Feldes bei konstanter Entropie gemessen.

Bei tiefen Temperaturen gibt es viele faszinierende Phänomene zu entdecken, die sich (unter anderem) durch die Messung der spezifischen Wärme studieren lassen. In der Substanz TlCuCl_3 treten zwei sehr spannende Aspekte der aktuellen Forschung in Erscheinung. Zum einen wird das Auftreten einer Bose-Einstein-Kondensation von Magnonen diskutiert. Zum anderen gibt es im Phasendiagramm einen quantenkritischen Punkt, d. h. einen Phasenübergang bei $T = 0$. Der Übergang wird von Quantenfluktuationen getrieben, die auch bei endlichen Temperaturen die Eigenschaften des Systems beeinflussen.

TlCuCl_3 ist ein Quanten-Spin-1/2-System und stellt in Magnetfeldern $B < 5.2$ Tesla eine unmagnetische Spinflüssigkeit dar. In hohen Magnetfeldern findet ein Übergang in eine magnetische Phase mit antiferromagnetischer Ordnung der transversalen Spinkomponente statt. Dieser Übergang wird als Bose-Einstein-Kondensation von magnonischen Anregungen diskutiert. Die Bose-Einstein Kondensation wird für Bosonen, d. h. Teilchen mit ganzzahliger Spinquantenzahl, bei tiefen Temperaturen vorausgesagt. Dabei kommt es im thermodynamischen Limes zu einer makroskopischen Besetzung des Grundzustands. Bisher ist die Bose-Einstein-Kondensation in ultrakalten Gasen und in der suprafluiden Phase von ^4He festgestellt worden. Mit den Magnonen würde man dieses Phänomen an

einer neuen Klasse von Teilchen beobachten können. Für die Kondensation der Magnonen liegt eine klare Voraussage für die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes bei tiefen Temperaturen vor. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Phasendiagramm durch die Messung des magnetokalorischen Effektes bis zu tiefen Temperaturen von 0.35 Kelvin studiert. Die Phasengrenze endet für $T \rightarrow 0$ bei einem Übergangsfeld $B_c(0) \approx 5.2$ Tesla und repräsentiert an dieser Stelle einen quantenkritischen Punkt. Der Quanten-Phasenübergang ereignet sich bei $T = 0$ durch die Änderung eines Kontrollparameters wie Druck, Dotierung oder Magnetfeld. Im Gegensatz zum thermischen getriebenen Übergang wird der Übergang am quantenkritischen Punkt von Quantenfluktuationen getrieben, die auch bei $T = 0$ auftreten. Im Falle von TlCuCl_3 wird die Funktion des Kontrollparameters vom Magnetfeld übernommen, das sich im Experiment sehr einfach variieren lässt. In der Nähe eines quantenkritischen Punktes wird ein divergierender Grüneisenparameter und ein kritisches Verhalten für den magnetokalorischen Effekt im Grenzfall tiefer Temperaturen erwartet. Beide Größen werden im Rahmen dieser Arbeit bei tiefen Temperaturen untersucht.

Ein weiteres System mit interessanten Tieftemperatureigenschaften stellt die Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ dar. Große Aufmerksamkeit erregte vor allem die Entdeckung unkonventioneller Supraleitung in Sr_2RuO_4 bei einer Übergangstemperatur von $T_c = 1.5$ Kelvin. Die Substitution von Ca in Sr_2RuO_4 führt zu einer schnellen Unterdrückung der Supraleitung und zu strukturellen Verzerrungen, die das System zu drastischen Änderungen in den elektronischen und magnetischen Eigenschaften veranlasst. Das Phasendiagramm ist von der Konkurrenz ferromagnetischer und antiferromagnetischer Korrelationen geprägt. Ausgehend von dem Supraleiter Sr_2RuO_4 wird das System mit zunehmendem Ca-Gehalt zu einer ferromagnetischen Instabilität bei $x = 0.5$ getrieben, die sich u. a. durch eine stark erhöhte statische magnetische Suszeptibilität und niederenergetische ferromagnetische Fluktuationen auszeichnet [1–3]. Bei weiterer Ca-Dotierung ($x < 0.5$) dominieren zunehmend antiferromagnetische Korrelationen den Magnetismus, wobei sich für $x = 0.2$ bei tiefen Temperaturen ein metamagnetischer Phasenübergang beobachten lässt. Für $x < 0.15$ wird schliesslich ein Metall-Isolator-Übergang und langreichweitige antiferromagnetische Ordnung in der isolierenden Phase nachgewiesen. In den metallischen Proben ist bei tiefen Temperaturen ein hoher Linearkoeffizient der spezifischen Wärme gemessen worden, der eng mit den magnetischen Korrelationen des Systems verknüpft ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals die spezifische Wärme an Proben mit der Dotierung $x = 0.2$ und $x = 0.5$ in hohen Magnetfeldern untersucht.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich folgendermaßen. In Kapitel 2 wird eine Einführung in wichtige thermodynamische Relationen gegeben. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Kalorimeter wird in Kapitel 3 vorgestellt. Es folgt eine Beschreibung der Eigenschaften des Systems TlCuCl_3 in Kapitel 4 und die Diskussion der Messergebnisse im darauffolgenden Kapitel. Die Eigenschaften der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ werden in Kapitel 6 und die Messergebnisse in Kapitel 7 vorgestellt. In den Anhängen werden einige Details zum Aufbau des Kalorimeters dokumentiert.

Kapitel 2

Thermodynamische Grundlagen

2.1 Spezifische Wärme

Die molare spezifische Wärme bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Druck ist durch die Gleichungen

$$c_v = \frac{N_A}{N}(\partial U/\partial T)_V \quad \text{bzw.} \quad c_p = \frac{N_A}{N}(\partial U/\partial T)_p \quad (2.1)$$

gegeben. Mit U ist die innere Energie des Systems, mit N die Anzahl der Teilchen und mit N_A die Avogadro-Zahl bezeichnet. Die spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck ist experimentell besser zugänglich als c_v , während c_v oft leichter zu berechnen ist. Dies macht allerdings im Falle des Festkörpers unterhalb von 300 K keinen nennenswerten Unterschied, denn es gilt:

$$c_p = c_v + \frac{T\tilde{V}\beta^2}{k_T} \approx c_v. \quad (2.2)$$

Hierbei ist \tilde{V} das Molvolumen, $k_T = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$, β der Volumenausdehnungskoeffizient, und in den meisten Festkörpern gilt $T\tilde{V}\beta^2/k_T < 0.01c_v$. Aus dem thermodynamischen Potential

$$dU = TdS - pdV \quad (2.3)$$

lässt sich der Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v und der Entropie S herstellen:

$$c_v = \frac{N_A}{N}(\partial U/\partial T)_V = \frac{N_A}{N}T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (2.4)$$

Die spezifische Wärme ist eine volumenintensive Größe und misst die Gesamtheit aller thermischen Anregungen. Dies hat den Vorteil, dass prinzipiell alle Anregungen erfasst werden. Andererseits ist es dadurch nicht immer einfach, die einzelnen Beiträge zu identifizieren. Elementare Anregungen wie Phononen oder Magnonen haben jedoch meistens charakteristische Temperatur- bzw. Magnetfeldabhängigkeiten, die die Chance eröffnen, die unterschiedlichen Anteile zu separieren. Im Folgenden werden deshalb einige wohlbekannte Beiträge zur spezifischen Wärme diskutiert.

2.1.1 Phononische Beiträge

Die Anregungen von Gitterschwingungen in einem Kristall werden in erster Näherung durch den quantenmechanischen harmonischen Oszillator beschrieben. Dabei lässt sich der Schwingungszustand eines Kristalls mit N Einheitszellen und einer Basis mit p Atomen aus $3pN$ Schwingungsmoden zusammensetzen, denen jeweils ein Wellenvektor \mathbf{k} und eine Frequenz ω zugeordnet werden kann. Diese Moden verteilen sich auf 3 akustische Äste, bei denen die Basisatome in Phase schwingen, und $3p - 3$ optische Äste, bei denen die Basisatome außer Phase schwingen. Jeder dieser Äste besitzt eine eigene Dispersion $\omega(\mathbf{k})$, wobei für die akustischen Äste $\omega(\mathbf{k} \rightarrow 0) \rightarrow 0$ und für die optischen Äste $\omega(\mathbf{k} \rightarrow 0) \neq 0$ gilt.

Die diskreten Anregungen dieser Schwingungsmoden auf das n -te Niveau eines harmonischen Oszillators werden durch die Erzeugung von n Phononen beschrieben. Diese diskreten Anregungen werden quantenmechanisch als Bosonen beschrieben und unterliegen damit der Bose-Verteilung. Die Berechnung der spezifischen Wärme ergibt sich dann aus der partiellen Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur:

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[U^{eq} + \sum_{r,\mathbf{k}} \frac{1}{2} \hbar \omega_r(\mathbf{k}) + \sum_{r,\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_r(\mathbf{k})}{\exp(\hbar \omega_r(\mathbf{k})/k_B T) - 1} \right]. \quad (2.5)$$

U^{eq} ist die Gleichgewichtsenergie des statischen Gitters, die erste Summe ist die Nullpunktsenergie des harmonischen Oszillators und die zweite Summe ergibt sich aus allen Phononenenergien multipliziert mit der jeweiligen Zahl thermisch aktivierter Phononen. Dabei wird über alle Phononenäste r und alle erlaubten Wellenvektoren \mathbf{k} summiert.

Das Debye-Modell

Gleichung 2.5 ist die Grundlage für das erfolgreiche Modell von Debye. Es geht von der stark vereinfachenden Annahme einer linearen Dispersionsrelation $\omega(k) = v_D k$ für alle Phononenäste aus, wobei v_D die mittlere Schallgeschwindigkeit ist. Für die molare spezifische Wärme pro Basisatom ergibt sich hieraus

$$c_v = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (2.6)$$

R ist die allgemeine Gaskonstante. Die Debye-Temperatur Θ_D legt für die Gitterdynamik des jeweiligen Systems eine charakteristische Energieskala fest.

Das Integral in Gl. 2.6 ist nur numerisch zu lösen. Für die Grenzfälle niedriger und hoher Temperaturen lassen sich jedoch leicht Näherungen angeben:

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \approx 1944 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad T \ll \Theta_D \quad (2.7)$$

$$c_v = 3R \left[1 - \frac{1}{20} (\Theta_D/T)^2 + \dots \right] \approx 3R \approx 24.94 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad T \gg \Theta_D. \quad (2.8)$$

Die Tieftemperaturnäherung ist in der Regel für $T < \Theta_D/50$ sehr gut erfüllt. In diesem Temperaturbereich werden im Wesentlichen langwellige, akustische Phononen angeregt, die in Übereinstimmung mit dem Modell eine lineare Dispersion besitzen. Im mittleren Temperaturbereich weicht die mit Formel 2.6 berechnete spezifische Wärme jedoch stark von den experimentellen Ergebnissen ab. Dies liegt vor allem daran, dass die Annahme einer linearen Dispersion weder den optischen noch den kurzwelligen akustischen Phononen gerecht wird, die mit ansteigender Temperatur zunehmend angeregt werden. Für hohe Temperaturen konvergiert c_v gegen den klassischen Grenzwert $3R$ von Dulong-Petit.

Berücksichtigung optischer Phononen durch das Einstein-Modell

Im Modell von A. Einstein besitzen alle Phononen dieselbe von \mathbf{k} unabhängige Frequenz ω_E . Aus Gl. 2.5 ergibt sich daraus für jeden Phononenast

$$c_v = R \frac{(\hbar\omega_E/k_B T)^2 \exp(\hbar\omega_E/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1]^2}. \quad (2.9)$$

Bei tiefen Temperaturen steigt diese Funktion exponentiell an und konvergiert für hohe Temperaturen gegen den klassischen Wert $3R$ von Dulong-Petit. Bei tiefen Temperaturen liefert dieses Modell einen zu kleinen Beitrag zur spezifischen Wärme, da es die Anregungen niederenergetischer akustischer Phononen nicht berücksichtigt. Für optische Moden mit geringer Dispersion ist das Einstein-Modell jedoch eine gute Approximation. Eine Kombination

$$c_v = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} + \sum_{r=1}^{3p-3} R \frac{(\hbar\omega_r/k_B T)^2 \exp(\hbar\omega_r/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_r/k_B T) - 1]^2} \quad (2.10)$$

der Debye-Funktion 2.6 für die akustischen Phononen und einer Summe von Einstein-Funktionen mit geeigneten effektiven Frequenzen ω_r für die $3(p-1)$ optischen Äste stellt in vielen Fällen eine recht gute Näherung für den gesamten Temperaturbereich dar.

Grüneisenparameter

Die thermische Ausdehnung α lässt sich über die thermodynamischen Relationen

$$\alpha = \frac{\kappa}{3} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.11)$$

$$= -\frac{\kappa}{3} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) \quad (2.12)$$

$$= -\frac{\kappa}{3} \frac{\partial^2}{\partial T \partial V} \left(U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial U(T', V)}{\partial T'} \right) \quad (2.13)$$

durch die innere Energie U ausdrücken, wobei F die freie Energie und κ die Kompressibilität bezeichnet. Damit ist α mit den Phononenenergien bzw. mit deren Volumenabhängigkeit verknüpft [4]:

$$\alpha = \frac{\kappa}{3} \sum_{r, \mathbf{k}} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar\omega_r(\mathbf{k}) \right) \frac{\partial}{\partial T} [\exp(\hbar\omega_r(\mathbf{k})/k_B T)]^{-1} \quad (2.14)$$

Um eine Beziehung zur spezifischen Wärme herzustellen, definiert man zunächst für jede Mode einen Grüneisenparameter

$$\gamma_p^r(\mathbf{k}) = -\frac{V}{\omega_r(\mathbf{k})} \frac{\partial \omega_r(\mathbf{k})}{\partial V} = -\frac{\partial(\ln \omega_r(\mathbf{k}))}{\partial(\ln V)}. \quad (2.15)$$

Ausserdem führt man nun den allgemeinen Grüneisenparameter

$$\gamma_p = \frac{\sum_{r,\mathbf{k}} \gamma_{r,\mathbf{k}} c_{vr}(\mathbf{k})}{\sum_{r,\mathbf{k}} c_{vr}(\mathbf{k})} \quad (2.16)$$

als das mit den spezifischen Wärmen der einzelnen Moden

$$c_{vr}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \omega_r(\mathbf{k})}{V} \frac{\partial}{\partial T} [\exp(\hbar \omega_r(\mathbf{k})/k_B T) - 1]^{-1} \quad (2.17)$$

gewichtete Mittel der Grüneisenparameter $\gamma_p^r(\mathbf{k})$ ein. Dann erhält man die Relation

$$\alpha = \frac{1}{3} \kappa \gamma_p \tilde{c}_v, \quad (2.18)$$

wobei \tilde{c}_v in diesem Fall die auf das Einheitsvolumen bezogene spezifische Wärme ist. Solange die Phononenmoden individuelle Volumenabhängigkeiten zeigen wird γ_p temperaturabhängig sein. Im Debye-Modell skalieren jedoch alle Frequenzen mit der Debye-Frequenz ω_D , so dass

$$\gamma \equiv \gamma_p^r(\mathbf{k}) \equiv -\frac{\partial(\ln \omega_D)}{\partial(\ln V)} \quad (2.19)$$

eine Konstante ist. In diesem Falle sollte die thermische Ausdehnung die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme reproduzieren. Insbesondere gilt dann

$$\alpha \propto T^3 \quad T \rightarrow 0 \quad (2.20)$$

$$\alpha \propto \text{const.} \quad T \gg \Theta_D. \quad (2.21)$$

Born-von Karman-Modell

Um die Phononen in einem System genauer zu beschreiben, kann man die Dispersionsrelation entweder durch aufwendige Berechnungen aus den Kraftkonstanten oder aus Messdaten der inelastischen Neutronenstreuung bestimmen. Im Modell von Born-von Karman wird auf diese detaillierten Daten zurückgegriffen. Zur Berechnung der spezifischen Wärme geht man von der Summierung über alle k -Vektoren zu einer Integration über die Frequenz ω über und führt hierzu eine Zustandsdichte

$$g(\omega) = \sum_r \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega(\mathbf{k})) \quad (2.22)$$

für die Schwingungsmoden ein. Dann erhält man die Formel

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/k_B T} - 1} g(\omega) \quad (2.23)$$

zur Berechnung der spezifischen Wärme, mit der sich z. B. für NaCl die im Experiment gefundene Temperaturabhängigkeit gut reproduzieren lässt [5]. Die Beschreibung der spezifischen Wärme wird durch die genauere Berücksichtigung der Phonondispersionen deutlich verbessert. Allerdings liefert dieser Ansatz keine einfache Charakterisierung der Gitterdynamik durch einen einzelnen Parameter, wie es im Debye-Modell der Fall ist.

2.1.2 Elektronische Beiträge

Ideales Elektronengas

Freie Elektronen mit der Energie $\epsilon = p^2/2m$ werden als Teilchen mit Spin $S = \frac{1}{2}$ durch die Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(T) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T] + 1} \quad (2.24)$$

als so genanntes Fermi-Gas beschrieben. Bei $T = 0$ sind alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie ϵ_F mit genau einem Elektron maximal besetzt, so dass die Verteilungsfunktion eine scharfe Kante zeigt und bei $T_F = \epsilon_F/k_B$ abrupt vom Wert 1 auf 0 springt. Die Fermi-Temperatur liegt für gewöhnliche Metalle wie z. B. Kupfer bei $T_F \approx 10^5$ K, so dass bei Raumtemperatur nur ein Bruchteil $T/T_F \approx 10^{-2}$ der Elektronen thermisch angeregt wird. Die innere Energie des Elektronensystems

$$U = 2V \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) d\epsilon \quad (2.25)$$

kann dann durch eine Näherung zweiter Ordnung in T durch

$$U = U_0 + \frac{\pi^2}{3} V (k_B T)^2 g(\epsilon_F) \quad (2.26)$$

angegeben werden, wobei $g(\epsilon)$ die Zustandsdichte bezeichnet. Die spezifische Wärme ist dann für $T \ll T_F$ linear in T :

$$c_e = \gamma T = \frac{\pi^2}{3n} R (k_B T) g(\epsilon_F). \quad (2.27)$$

Der Linearkoeffizient γ misst damit die Zustandsdichte an der Fermikante und mittelt dabei über den k -Raum. Für hohe Temperaturen $T \approx T_F$ konvergiert c_e gegen den klassischen Grenzwert $\frac{3}{2}R$ für ein ideales Gas. In einem guten Metall mit einer Fermi-Temperatur von $\approx 10^4$ K wird man dies allerdings unterhalb des Schmelzpunktes nicht beobachten können.

Fast freies Elektronengas

In Festkörpern spüren die Elektronen ein periodisches Kristallpotential und die elektronischen Eigenschaften werden durch Bänder beschrieben, deren Struktur deutlich von der quadratischen Dispersion des freien Elektronengases abweichen kann. Insbesondere muss am Rand einer Brillouin-Zone die Dispersion verschwinden, d. h. dort gilt $\nabla_k \epsilon_k = 0$. Dabei ist ∇_k der Gradient im k -Raum. Die Gl. 2.27 ist weiterhin gültig, aber die Zustandsdichte wird jetzt durch die Dispersion des Bandes bestimmt. Durch die Krümmung des Bandes lässt sich den Elektronen eine effektive Masse m^* zuordnen, die über die Relation

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\nu\mu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon_k}{dk_\nu dk_\mu} \quad (2.28)$$

als Tensor definiert ist, wobei ν und μ kartesische Koordinaten sind. Die Elektronen werden damit wie freie Elektronen behandelt, wobei die Wechselwirkung mit dem Kristallpotential durch die effektive Masse berücksichtigt wird. Bei Kenntnis der Ladungsträgerdichte n lässt sich m^* aus dem Linearkoeffizienten γ bestimmen:

$$\gamma = \frac{\pi m^*}{2\hbar^2} N_A (k_B)^2 \left(\frac{3}{n^2 \pi} \right) \propto m^*. \quad (2.29)$$

Fermi-Flüssigkeitsverhalten

Bei schmalen Bändern mit einer hohen Zustandsdichte an der Fermi-Kante oder bei Wechselwirkungen mit magnetischen Momenten kann es zu bedeutenden Korrelationen zwischen den Elektronen kommen. Die von Landau formulierte Fermi-Flüssigkeits-Theorie berücksichtigt Wechselwirkungen zwischen den Elektronen durch eine Renormierung der Elektronenmasse m^* [6, 7]. Die thermodynamischen Größen verhalten sich damit in der Fermi-Flüssigkeit wie in einem fast freien Elektronengas, wobei die Elektronenmasse stark renormiert wird. Insbesondere zeigt die elektronische spezifische Wärme nach wie vor ein lineares Verhalten.

Voraussetzung dafür ist, dass bei tiefen Temperaturen die Wechselwirkung zwischen den Elektronen temperaturunabhängig und sowohl auf der Längen- als auch auf der Zeitskala kurzreichweitig ist. Bei vielen Schwer-Fermionen-Systeme ist c/T bei tiefen Temperaturen konstant an und kann extrem hohe γ -Werte von bis zu 1 J/mol K^2 annehmen. Im Vergleich dazu beträgt der γ -Wert von Kupfer nur etwa 1 mJ/mol K^2 .

Starke Korrelationseffekte entstehen z. B. durch die Wechselwirkung lokaler Momente mit den Leitungselektronen, die im Rahmen des Kondo-Modells [8] durch eine effektive Austauschkonstante

$$J_K = V_{sf}/(\epsilon_f - \epsilon_F) \quad (2.30)$$

beschrieben werden. Hierbei ist V_{sf} das Hybridisierungsmatrixelement zwischen den lokalisierten Spins und den Leitungselektronen, ϵ_f die Energie der lokalisierten Elektronen und ϵ_F die Fermi-Energie. Bei der Kondo-Temperatur

$$T_K = \epsilon_F \exp(-1/J_K N(\epsilon_F)) \quad (2.31)$$

kommt es zu einer resonanten Streuung der Leitungselektronen an den magnetischen Momenten, die sich in einem starken Anstieg des elektrischen Widerstands bemerkbar macht und in Berechnungen von Abrikosov vorausgesagt wird [9, 10]. Für $T < T_K$ werden die lokalen Momente von den Leitungselektronen abgeschirmt und es ergibt sich ein unmagnetischer Singulett-Zustand. Für tiefe Temperaturen verhält sich das Kondosystem wie eine Fermi-Flüssigkeit.

Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten

In einigen Systemen kommt es zu deutlichen Abweichungen vom linearen Verlauf der spezifischen Wärme gemäß $c_e = \gamma T$ [11]. Man spricht dann von einer Nicht-Fermi-Flüssigkeit (NFL).

Ein NFL-Verhalten kann z. B. dann auftreten, wenn am Kondo-Effekt mehrerer Leitungsbänder beteiligt sind, die auch als Kanäle bezeichnet werden. Dies wird im *Multi-Channel-Kondo-Modell* berücksichtigt. Entscheidend für das Verhalten des Systems ist das Verhältnis zwischen der Anzahl der Kanäle n und dem Spin S der magnetischen Momente. Für $n < 2S$ ist keine vollständige Abschirmung der Momente S möglich und es verbleibt ein unkompensiertes Moment mit $S' = S - n/2$, das ferromagnetisch an die übrigen Leitungselektronen koppelt [12]. Der Fall $S = 2n$ führt gerade zu einer vollständigen Abschirmung des Spins S und wird durch den bereits oben erwähnten „normalen“ Kondo-Effekt beschrieben. Bei $n > 2S$ kommt es zum so genannten *overscreening*, und es sind mehr Leitungselektronen vorhanden als für die Abschirmung notwendig sind. In diesem Fall tritt für $T \rightarrow 0$ und $B \rightarrow 0$ ein kritisches Verhalten auf, bei dem die Korrelationslänge ξ für die Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und lokalen Spins divergiert. Für ein verdünntes System magnetischer Momente sind exakte Lösungen berechnet worden, bei denen sich für $n > 2S$ NFL-Verhalten ergibt [13–15]. Die Größen c_e/T und χ sind dann proportional zu $T^{[4/(n+2)]-1}/T_K$ und für den Spezialfall $n = 2$ und $S = 1/2$ wird in der Nähe des kritischen Punktes $B = 0$, $T = 0$ die Temperaturabhängigkeit $c/T \propto \log(T/T_K)$ vorausgesagt [11].

Eine weitere Ursache für NFL-Verhalten ist die Nähe zu einem quantenkritischen Punkt (QKP). Hier findet ein Phasenübergang bei $T = 0$ durch Änderung eines von der Temperatur unabhängigen Kontrollparameters wie z. B. Druck, Dotierung oder Magnetfeld statt. Anstelle thermischer Fluktuationen, die einen klassischen Phasenübergang treiben, treten hier Quantenfluktuationen auf, deren Korrelationslänge bei Annäherung an den QKP divergiert. In der Nähe des QKP dominieren die Quantenfluktuationen auch bei endlichen Temperaturen die Eigenschaften des Systems und führen zu einem NFL-Verhalten. Entscheidend für das konkrete Verhalten sind zum einen die physikalische Dimension d des Systems und zum anderen der Skalierungsexponent z , der die räumliche Korrelationslänge ξ über $\tau \propto \xi^z$ mit der Korrelationszeit τ verknüpft. Berechnungen verschiedener Gruppen treffen konkrete Voraussagen für das NFL-Verhalten der spezifischen Wärme, die allerdings leicht mit den Einzelheiten des jeweiligen Modells variiieren [11]. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

	AFM ($z=2$) d=3	AFM, ($z=2$) d=2	FM, ($z=3$) d=3	FM, ($z=3$) d=2	Modell von
$c/T \propto$	$\gamma - a\sqrt{T}$	$c \log(T_0/T)$	$c \log(T_0/T)$	$T^{-1/3}$	Millis/Hertz
$c/T \propto$	$\gamma_0 - a\sqrt{T}$	$-\log T$	$-\log T$	$T^{-1/3}$	Moriya <i>et al.</i>
$c/T \propto$	$\gamma + \sqrt{T}$	-	$-\log T$	$T^{-1/3}$	Lonzarich

Tabelle 2.1: Ergebnisse verschiedener Modelle für das kritische Verhalten von c/T in der Nähe eines QKP [11].

2.1.3 Magnetische Beiträge

Schottky-Effekt

Ein magnetisches Moment, das durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl I beschrieben wird, erfährt in Magnetfeldern eine Zeeman-Aufspaltung des I -Multipletts mit einem Niveauabstand von $\Delta E = g\mu B$. Hierbei ist g der Landé-Faktor und μ bezeichnet das Bohrsche Magneton μ_B ¹ bzw. das nukleare Magneton μ_N ². Der Abstand der Energieniveaus beträgt bei 1 Tesla für Elektronen typischerweise 0.1 bis 1 K und für die wesentlich kleineren Kernmomente ($\mu_N/\mu_B \sim 5 \cdot 10^{-4}$) etwa 1 mK. Die thermische Besetzung der höherliegenden I -Multipllett-Zustände erzeugt bei tiefen Temperaturen ein ausgeprägtes Maximum in der spezifischen Wärme, die sogenannte Schottky-Anomalie.

Die molare spezifische Wärme eines Systems aus nichtwechselwirkenden Teilchen, die die Energieniveaus E_n mit dem jeweiligen Entartungsgraden g_n einnehmen können, berechnet sich zu

$$c = \frac{N_A}{k_B T^2} \frac{\sum_n g_n E_n^2 \exp(-\beta E_n) Z - [\sum_n g_n E_n \exp(-\beta E_n)]^2}{Z^2}. \quad (2.32)$$

Dabei ist $Z = \sum_n g_n \exp(-\beta E_n)$ die Zustandssumme und $\beta = 1/k_B T$. Für den Spezialfall eines Zweiniveau-Systems mit dem Niveau-Abstand $\Delta = E_1 - E_0$ ergibt sich daraus:

$$c = \frac{N_A \Delta^2}{k_B T^2} \frac{g_1 \exp(-\beta \Delta)}{g_0 \left(1 + \frac{g_1}{g_0} \exp(-\beta \Delta)\right)}. \quad (2.33)$$

Magnetische Momente mit der Drehimpulsquantenzahl I nehmen in einem Magnetfeld B die Energieniveaus $E_I = -g\mu_B I B$ ein, die durch die Zeemanenergie gegeben sind. Für hohe Temperaturen ergibt sich die Näherung

$$c = \frac{\lambda_C B^2}{\mu_0 T^2}. \quad (2.34)$$

Dabei ist $\lambda_C = N_A \frac{I(I+1)\mu_0 \mu^2 g^2}{3k_B}$ die Curie-Konstante und μ_0 die Induktionskonstante. Diese Gleichung ermöglicht es, das Hochtemperaturverhalten eines magnetischen Schottky-Beitrags zu bestimmen. Im Falle von Kernmomenten lassen sich die Werte für I und das effektive magnetische Moment μ_{eff} in Tabellen nachschlagen [16, 17] und der Landé-Faktor ergibt sich dann aus der Gleichung

$$\mu_{eff} = gI\mu_N. \quad (2.35)$$

Magnonen

Magnonen sind die quantisierten Anregungen aus dem Grundzustand eines magnetisch geordneten Spin-Systems. Bei $T = 0$ präzedieren die magnetischen Momente mit einer festen Phasenbeziehung um die durch das Wechselwirkungsfeld festgelegte Richtung. Endliche Temperaturen führen zu Anregungen einzelner Spins in energetisch höherliegende

¹im Falle von elektronischen Momenten

²im Falle von Kernmomenten

Zustände, die im Rahmen einer Fourieranalyse als Wellen mit dem Wellenvektor \mathbf{q} beschrieben werden können. Mit diesem Konzept lassen sich für verschiedene magnetische Ordnungen Dispersionsrelationen angeben. Für eine antiferromagnetische Ordnung lautet die Dispersionsrelation

$$\omega(q) = \alpha_a \frac{2J}{\hbar} S a^2 q \quad \text{für } q \rightarrow 0 \quad (2.36)$$

und für einen Ferri- oder Ferromagneten ergibt sich

$$\omega(q) = \alpha_f \frac{2J}{\hbar} S a^2 q^2 \quad \text{für } q \rightarrow 0. \quad (2.37)$$

Dabei ist a die Gitterkonstante, J die magnetische Austauschkonstante, S die Spinquantenzahl und α_a und α_f sind Konstanten, die von der jeweiligen Kristallstruktur abhängen. Die mittlere Energie dieser Bose-Oszillatoren berechnet sich zu

$$E = 4\pi V \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega(q)}{\exp(\hbar\omega(q)/k_B T) - 1} dq, \quad (2.38)$$

wobei die obere Grenze für tiefe Temperaturen näherungsweise als unendlich gesetzt werden kann. Daraus ergibt sich die magnetische spezifische Wärme im Falle eines Antiferromagneten zu

$$c = N_A \frac{dE}{dT} = c_a N_A k_B \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^3 \propto T^3 \quad (2.39)$$

und bei einem Ferri- bzw. Ferromagneten zu

$$c = N_A \frac{dE}{dT} = c_f N_A k_B \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{3/2} \propto T^{3/2}, \quad (2.40)$$

wobei c_a und c_f wiederum von der Kristallstruktur abhängen. Diese Berechnungen sind für den Tieftemperaturbereich gültig. Bei höheren Temperaturen werden zunehmend Magnon-Magnon-Wechselwirkungen bedeutend. In anisotropen Magneten kann die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen in einen exponentiellen Verlauf übergehen.

2.2 Magnetokalorischer Effekt

In vielen magnetischen Substanzen lässt sich beim Einschalten eines Magnetfeldes eine deutliche Temperaturänderung messen, die als magnetokalorischer Effekt (MKE) bekannt ist und zuerst von Warburg (1881) an Eisen entdeckt wurde [18]. Diesen Effekt kann man leicht verstehen, wenn man die Änderung der Magnetisierung, die ein magnetisches System durch Anlegen eines Magnetfeldes erfährt, und die damit verbundene Änderung der Entropie betrachtet. In einer paramagnetischen Substanz wird z. B. die Entropie des magnetischen Subsystems durch die Ausrichtung der magnetischen Momente im Magnetfeld reduziert. Unter adiabatischen Bedingungen, bei denen die gesamte Entropie konstant bleibt, muss das System mit einer Temperaturerhöhung reagieren, um den Entropieverlust des Spinsystems zu kompensieren. Dies wird durch Abb. 2.1 veranschaulicht, in der

qualitativ die Temperaturverläufe der Entropie mit und ohne Magnetfeld gezeigt sind. Die durch das Einschalten des Magnetfeldes erreichte negative isotherme Entropieänderung ΔS führt unter adiabatischen Bedingungen zu einer positiven Temperaturänderung ΔT . Im Allgemeinen lässt sich also der MKE aus der Kenntnis der Entropiekurven für verschiedene Magnetfelder bestimmen. Letztere kann man z. B. aus der spezifischen Wärme $c(T, B)$ gewinnen:

$$S(T, B) = \int_{T'=0}^T \frac{c(T', B)}{T'} dT'. \quad (2.41)$$

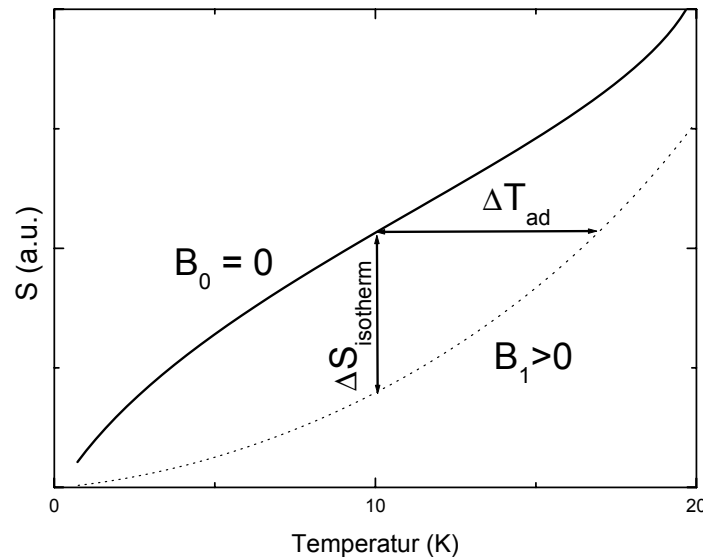


Abbildung 2.1: Schematischer Temperaturverlauf der Entropie für einen Paramagneten ohne und mit Magnetfeld. Dargestellt sind der isotherme Entropiesprung $\Delta S_{isotherm}$ und der adiabatische Temperatursprung ΔT_{ad} , die mit dem Einschalten des Magnetfeldes B_1 verbunden sind.

Einerseits lässt sich der MKE zur effektiven Kühlung von Systemen nutzen, in dem man z. B. paramagnetische Salze adiabatisch entmagnetisiert [19]. Andererseits ergibt die Messung des MKE wertvolle Aufschlüsse über die magnetischen Eigenschaften einer Substanz. Dazu wird unter adiabatischen Bedingungen die Temperatur der Probe als Funktion des Magnetfeldes gemessen. Der MKE wird dann gewöhnlich durch die differentielle Größe

$$\Theta = \left. \frac{dT(B, S)}{dB} \right|_{S=const.} \quad (2.42)$$

beschrieben. Die Berechnung von Θ aus thermodynamischen Größen ergibt sich aus der folgenden Betrachtung. Die adiabatische Bedingung

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \equiv 0 \quad (2.43)$$

führt mit der Maxwell-Relation $(\frac{\partial M}{\partial T})_B = (\frac{\partial S}{\partial B})_T$ zu der Beziehung

$$\Theta = - \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B, \quad (2.44)$$

die den differentiellen MKE direkt mit der spezifischen Wärme c und der Magnetisierung M verknüpft. Da die spezifische Wärme immer positiv ist, hat Θ das entgegengesetzte Vorzeichen von $(\frac{\partial M}{\partial T})_B$. Der MKE wird also durch eine starke Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung getrieben, während beträchtliche nichtmagnetische (z. B. phononische) Beiträge in der spezifischen Wärme den MKE abschwächen. Große Effekte sind vor allem an Phasenübergängen zu erwarten, bei denen sich scharfe Anomalien in der Magnetisierung $M(T)$ finden, wie dies z. B. bei Ferromagneten der Fall ist. Hier beobachtet man auch bei Raumtemperatur trotz hoher phononischer Wärmekapazität bedeutende Effekte, z. B. in der Verbindung $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ [20].

Für ferro- und paramagnetische Stoffe ist $(\frac{\partial M}{\partial T})$ in der Regel negativ. Mit Gl. 2.44 folgt daher, dass Θ positiv sein sollte. In antiferromagnetisch gekoppelten Systemen beobachtet man dagegen oft $(\frac{\partial M}{\partial T})_B > 0$, so dass hier ein negativer differentieller MKE zu erwarten ist.

Bei einem System, das aus n untereinander thermisch perfekt gekoppelten Subsystemen zusammengesetzt ist, lässt sich der resultierende differentielle MKE Θ aus den Effekten Θ_i der Subsysteme berechnen, indem man letztere mit ihren Wärmekapazitäten C_i gewichtet:

$$\Theta = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \Theta_i}{\sum_{i=1}^n C_i}. \quad (2.45)$$

Neben den hier besprochenen reversiblen Prozessen treten bei der Änderung des Magnetfeldes auch dissipative Effekte auf, die z. B. bei der Erzeugung von Wirbelströmen und bei der nichtreversiblen Verschiebung von magnetischen Domanen entstehen. Dies führt zu einer zusätzlichen Erwärmung der Probe, die im Allgemeinen unabhängig vom Vorzeichen der Magnetfelddrift ist.

2.3 Relationen am Phasenübergang

Die spezifische Wärme und der magnetokalorische Effekt spiegeln das Verhalten der Entropie bei Variation der Temperatur bzw. des Magnetfeldes wider. Damit sind beide Größen dafür prädestiniert, Phasenübergänge zu studieren.

2.3.1 Spezifische Wärme am Phasenübergang

Bei der Betrachtung der Gibbsschen freien Enthalpie G mit dem Differential

$$dG = -SdT + Vdp - MdB \quad (2.46)$$

wird im Folgenden die Druckabhängigkeit vernachlässigt, d. h. es soll $dp = 0$ gelten. Für Festkörper ist dies durchaus gerechtfertigt, wenn man Effekte der thermischen Ausdehnung und der Magnetostraktion vernachlässigen kann.

Phasenübergang 1. Ordnung

Für einen Phasenübergang 1. Ordnung ist G an der Phasengrenze stetig, während die Entropie als Funktion von T bzw. B einen Sprung erleidet und $c_V(T)$ divergiert. Da die Differentiale dG_1 und dG_2 in den Phasen 1 und 2 am Übergang gleich sind, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes B_C das Analogon zur Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dB_C}{dT} = -\frac{S_2 - S_1}{M_2 - M_1} = -\frac{\Delta S}{\Delta M}. \quad (2.47)$$

Phasenübergang 2. Ordnung

Für einen Phasenübergang 2. Ordnung sind die partiellen Ableitungen von G nach T und B stetig, also $dS_1 = dS_2$ und $dM_1 = dM_2$. Daraus ergibt sich für die spezifische Wärme ein Sprung am Übergang und es gelten die Ehrenfestrelationen

$$\frac{dB_C}{dT} = -\frac{\Delta(\partial M/\partial T)}{\Delta(\partial M/\partial B)} = -\frac{\Delta(\partial M/\partial T)}{\Delta\chi} \quad (2.48)$$

$$\frac{dB_C}{dT} = -\frac{\Delta(\partial S/\partial T)}{\Delta(\partial S/\partial B)} = -\frac{\Delta C/T}{\Delta(\partial M/\partial T)}. \quad (2.49)$$

Auf der rechten Seite der oberen Gleichungen wird dabei die Maxwell-Relation $\partial S/\partial B = \partial M/\partial T$ verwendet.

In der Nähe der Phasengrenze gilt außerdem die Relation [21]

$$\frac{\partial M}{\partial T} = -\frac{dT_C}{dB} \frac{C}{T} + A_1(T, B). \quad (2.50)$$

Dabei ist $A_1 = \left. \frac{\partial S}{\partial B} \right|_{(T-T_C)}$ eine Funktion, die in der Nähe der Phasengrenze nur langsam variiert.

2.3.2 Magnetokalorischer Effekt am Phasenübergang

Der magnetokalorische Effekt (MKE) ist speziell für das Studium magnetischer Phasenübergänge interessant, da er unmittelbar das Verhalten der Entropie als Funktion des Magnetfeldes widerspiegelt.

Phasenübergang 1. Ordnung

Ein Sprung ΔS in der Entropie bei einem Übergang 1. Ordnung führt unter adiabatischen Bedingungen zu einem Sprung

$$\Delta T_{ad} = -\frac{T_1}{c(T_1)}\Delta S \quad (2.51)$$

in der Temperatur [22], wobei T_1 eine hier nicht näher bestimmte Temperatur zwischen T und $T + \Delta T$ ist. Somit wird Θ an einem Übergang 1. Ordnung divergieren. Da die spezifische Wärme in diesem Fall am Phasenübergang ebenfalls divergiert, ist eine quantitative Auswertung von Gl. 2.51 sehr schwierig. Allerdings lässt das Auftreten eines Temperatursprungs ΔT_{ad} auf die Ordnung des Übergangs schließen. Außerdem liefert das Einsetzen von Gl. 2.51 in Gl. 2.47 einen Zusammenhang zwischen dem adiabatischen Temperatursprung und dem Verlauf der Phasengrenze:

$$\frac{dB_C}{dT} = \frac{c(T_1)\Delta T_{ad}}{T_1\Delta M}. \quad (2.52)$$

Hier ist eine quantitative Aussage wegen der Unkenntnis von T_1 ebenfalls kaum möglich. Im Falle eines verschwindenden Entropiesprungs, bei dem auch ΔT verschwindet, kann man jedoch aus Gl. 2.52 folgern, dass die Steigung der Phasengrenze $B_c(T)$ gleich Null ist.

Phasenübergang 2. Ordnung

Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung treten Sprünge in den partiellen Ableitungen der Entropie auf, also sowohl in $\partial S/\partial T$ als auch in $\partial S/\partial B$. Damit ist Θ wegen Gl. 2.44 gleich dem Quotienten aus zwei Größen, die am Phasenübergang beide nicht stetig sind. Der differentielle MKE Θ selbst zeigt dann beim Übergang ebenfalls einen Sprung

$$\Delta\Theta = \Delta\left(-\frac{T}{c}\frac{\partial M}{\partial T}\right), \quad (2.53)$$

der sich aus dem Verhalten der spezifischen Wärme c und der Temperaturableitung der Magnetisierung $\partial M/\partial T$ ergibt.

Bei Übergängen 2. Ordnung lässt sich für die Umgebung zur Phasengrenze ein Zusammenhang zwischen dem differentiellen MKE und der Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes herstellen. Mit Gl. 2.50 und Gl. 2.44 erhält man die folgende Beziehung:

$$\Theta = \frac{dT_c}{dB} - \frac{A_1(T, B)}{c/T}, \quad (2.54)$$

wobei A_1 entsprechend Gl. 2.50 definiert ist und sich in der Nähe der Phasengrenze nur langsam ändert. Da c/T jedoch in der Umgebung des Phasenübergangs stark variiert, wird dT_c/dB möglicherweise einen sehr kleinen Beitrag zur rechten Seite von Gl. 2.54 liefern und damit durch die Messung von Θ und c/T nur ungenau bestimmbar sein. Analog zu Übergängen 1. Ordnung kann man jedoch hier aus dem Verschwinden von $\partial S/\partial B$ am Phasenübergang $\Theta = 0$ folgern und damit wegen der Ehrenfestrelation 2.49 auf ein Verschwinden der Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes schließen.

Kapitel 3

Das Kalorimeter

Zur Messung der spezifischen Wärme nach der quasiadiabatischen Heizimpulsmethode ist im Rahmen dieser Arbeit eine Messplattform konstruiert und die erforderliche Messelectronik aufgebaut worden. Der Aufbau ist für die Verwendung in einem kommerziellen ^3He -Verdampfer-Einsatz der Firma Oxford konzipiert worden, der im Dewar eines ^4He -Magnetkryostaten betrieben wird. In dieser Konfiguration ist ein Temperaturbereich zwischen 0.25 und 200 K in Magnetfeldern bis zu 16 Tesla experimentell zugänglich. Die schwache Ankopplung der Probenplattform an die ^3He -Kühlstufe, die für die quasiadiabatische Methode notwendig ist, begrenzt die tiefstmögliche Probertemperatur je nach Wärmekapazität auf 0.35 bis 0.38 K. Die obere Temperaturgrenze wurde mit Rücksicht auf das Auflösungsvermögen des verwendeten Thermometers auf 60 K beschränkt. Neben der spezifischen Wärme ist auch die Messung des magnetokalorischen Effektes möglich, wodurch die Einsatzmöglichkeiten der Apparatur um kalorische Messungen bei kontinuierlicher Variation des Magnetfeldes ergänzt werden.

3.1 ^3He -Verdampfer-Einsatz

Die Arbeitsweise des ^3He -Einsatzes beruht auf der allmählichen Verdampfung von flüssigem ^3He und der damit verbundenen Abkühlung der verbleibenden Flüssigkeit. Mit ^3He kann man auf diese Weise Temperaturen von unter 0.3 K erzeugen, während man mit dem schwereren Isotop ^4He in der Praxis bestenfalls Temperaturen um 1.5 K erreicht.

Das Kernstück der Apparatur bildet das in sich abgeschlossene ^3He -System. Es besteht im oberen Teil aus einem Reservoir mit einem Volumen von 2.5 l, das bei Raumtemperatur unter einem ^3He -Partialdruck von ca. 2 bar steht. Im unteren Teil ist das Reservoir über eine Verengung mit dem ^3He -Pot verbunden. Die Verengung ist thermisch an eine ^4He -Verdampfer-Vorkühlstufe, die so genannte 1-Kelvin-Platte, angekoppelt. Hier wird das ^3He vorgekühlt und kondensiert. Das flüssige ^3He sammelt sich im ^3He -Pot, aus dem es dann anschließend wieder ins Reservoir verdampft. Auf diese Weise kühlt sich die Flüssigkeit auf bis zu 0.25 K ab. Der ^3He -Pot ist somit die eigentliche Kühlstufe. Es handelt sich hierbei um eine diskontinuierliche, so genannte "Single-Shot-Methode", bei der das flüssige ^3He vollständig verdampft wird, bevor die Kondensation als separater Arbeitsschritt wieder eingeleitet wird. Das kondensierte und auf 0.25 K abgekühlte ^3He hat bis zur vollständigen Verdampfung eine Standzeit von über 60 h.

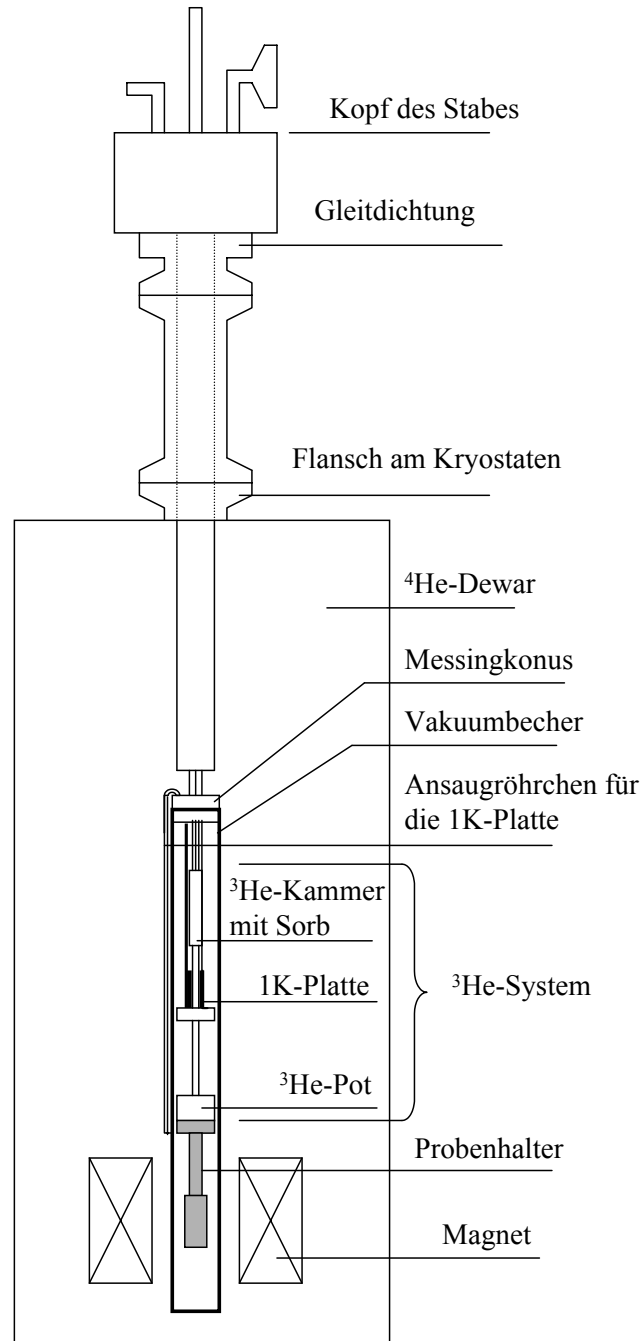


Abbildung 3.1: ^3He -Verdampfer-Einsatz. Schematische Zeichnung.

Als ^3He -Pumpe dient ein ins Reservoir integrierter, beheizbarer Aktivkohlefilter, der so genannte ^3He -Sorb. In gekühltem Zustand ($T \approx 3\text{K}$) adsorbiert er das Gas, das sich als Dampfphase über der Flüssigkeit bildet. Für die Kondensation des ^3He wird das Sorb auf 30K geheizt. Es gibt daraufhin das ^3He wieder ans Reservoir ab, damit es an der 1-Kelvin-Platte kondensiert.

Das ^3He -System ist integraler Bestandteil eines stabförmigen Einsatzes, der durch eine gleitende Dichtung in das Dewar eines ^4He -Kryostaten eingelassen werden kann (s. Abb. 3.1). Das ^4He -Bad stellt die erste Vorkühlstufe dar und liefert der 1-Kelvin-Platte das nötige ^4He . Dieses wird durch eine Kapillare am Stabeinsatz angesaugt und durch das Nadelventil der 1-Kelvin-Platte geleitet, wo es dann in der Pumpleitung expandiert wird. Um das ^3He -System im Dewar thermisch vom Heliumbad zu isolieren, befindet es sich – bis auf den oberen Teil des Reservoirs – in einem evakuierten Messingbecher (Vakuumbecher), der auf einem am Stabeinsatz befindlichen Messingkonus sitzt. Die Außenseite des Vakuumbechers hat im Dewar unmittelbar Kontakt zum ^4He -Bad. Innerhalb dieses Vakuumbechers befinden sich nach der Montage auch die experimentellen Aufbauten, die an der Unterseite des ^3He -Pots an eine polierte Kupferfläche mit einem Durchmesser von 41mm geschraubt werden können. Am Kopf des Einsatzes, der aus dem Dewar herausragt, werden die Mess- und Heizerzuleitungen vakuumdicht herausgeführt. Man hat hier außerdem Zugang zu den Pumpleitungen für den Vakuumbecher und die 1-Kelvin-Platte.

Eine Beschreibung des Einkühlprozesses und der Temperaturregelung wird in Anhang A gegeben.

3.2 Methoden zur Messung der spezifischen Wärme

Die Methoden zur Messung der spezifischen Wärme basieren entweder auf der Bestimmung der Temperaturerhöhung, die durch die Zufuhr einer wohldefinierten Wärmemenge erreicht wird, oder auf der Auswertung des thermischen Relaxationsverhaltens gegen ein Wärmereservoir. Für beide Messprinzipien wird ein ähnlicher experimenteller Aufbau verwendet. Die Probe wird hierbei auf eine Probenplattform aufgebracht, die mit einem Thermometer und einem Heizer versehen ist. In dieser Konstellation misst man also stets die Wärmekapazität der gesamten Plattform inklusive Probe. Um die Wärmekapazität der Probe zu ermitteln, muss der Beitrag der Probenplattform (Addenda) bekannt sein. Dieser wird durch eine Leermessung der Probenplattform oder durch die Messung einer Substanz mit bekannter Wärmekapazität festgestellt.

Im Folgenden wird zunächst im Detail die quasiadiabatische Heizimpulsmethode beschrieben, die auch im Rahmen dieser Arbeit realisiert worden ist. Danach sollen noch kurz einige weitere gebräuchliche Messmethoden diskutiert werden, nämlich die thermische Relaxationsmethode, die kontinuierliche Methode und die AC-Messmethode.

3.2.1 Quasiadiabatische Heizimpulsmethode

Die quasiadiabatische Heizimpulsmethode mißt die Temperaturänderung, die eine Probe durch einen wohldefinierten Heizimpuls erfährt, und basiert damit unmittelbar auf der

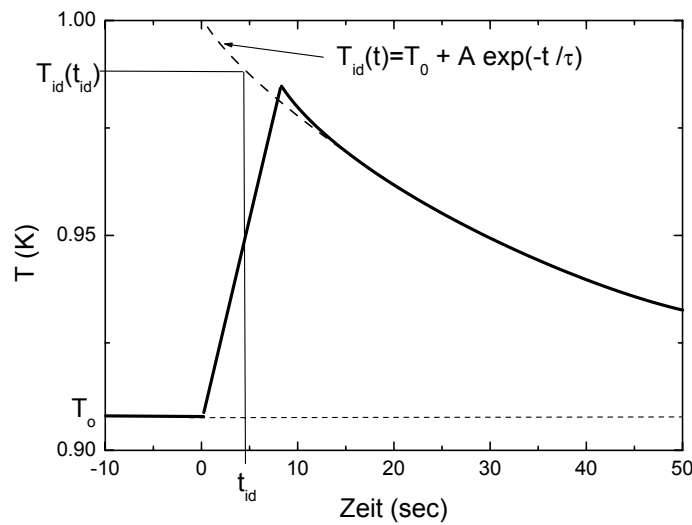


Abbildung 3.2: Realistische Relaxationskurve nach einem Heizimpuls zur Zeit $t = 0$. Die dem idealen quasiadiabatischen Fall entsprechende Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{id}(t_{id}) - T_0$ wird durch eine Flächenausgleichsmethode bestimmt (siehe Text).

Definition der Wärmekapazität

$$C_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{p=const.}, \quad (3.1)$$

wobei Q die zugeführte Wärmemenge ist. Ausgangspunkt für die quasiadiabatische Messmethode ist ein idealisierter adiabatischer Grenzfall, der von folgenden Voraussetzungen ausgeht:

- Vollständige thermische Entkopplung der Probenplattform vom Wärmereservoir, d. h. die externe Relaxationszeit ist unendlich lang ($\tau_{extern} \rightarrow \infty$)
- Verschwindende interne Relaxationszeiten zwischen den Komponenten auf der Probenplattform ($\tau_{intern} \rightarrow 0$).

Alternativ zu einer unendlichen externen Relaxationszeit, kann man auch einen instantanen Heizimpuls annehmen. In beiden Fällen erfolgt während der Heizphase ein Anstieg der Temperatur von T_0 auf $T_0 + \Delta T$ durch die Wärmezufuhr ΔQ des Heizers. Durch Einsetzen in die Gleichung

$$C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (3.2)$$

ergibt sich ein gemittelter Wert für die Wärmekapazität zwischen den Temperaturen vor und nach dem Heizimpuls.

Dieser Grenzfall lässt sich in der Praxis nicht erfüllen. Um die Probe auf eine bestimmte Temperatur herunterzukühlen, ist ein gewisses Maß thermischer Ankopplung an das Wärmereservoir sogar notwendig. Das Ensemble aus Probe und Probenplattform sollte dabei aber so schwach an das äußere Wärmereservoir angekoppelt sein, dass die Relaxationszeit τ_{extern} zwischen Plattform und Wärmereservoir wesentlich länger ist als die interne Relaxationszeit τ_{intern} zwischen den Komponenten auf der Plattform. Merkliche interne Relaxationszeiten ($\sim 1 \text{ sec}$) entstehen hauptsächlich durch schlecht wärmeleitende Proben und die nicht perfekte Ankopplung der Probe an die Plattform. Der Heizimpuls dauert in der Praxis zwischen zwei und zehn Sekunden. Hieraus ergibt sich der in Abb. 3.2 gezeigte realistische Temperaturverlauf für die Heizphase und das Relaxationsverhalten der Probe. Ein Temperatursprung gemäß Gleichung 3.2 ist hier nicht mehr unmittelbar abzulesen, insbesondere, da bereits in der Heizphase Wärme von der Probenplattform zum Reservoir abfließt. Allerdings kann man aus dem realen Temperaturverlauf den Relaxationsprozess rekonstruieren, der dem idealisierten Grenzfall mit instantan erfolgtem Heizimpuls und verschwindender interner Relaxationszeit entspräche. Daraus lässt sich dann der Sprung ΔT wie oben beschrieben sofort ablesen.

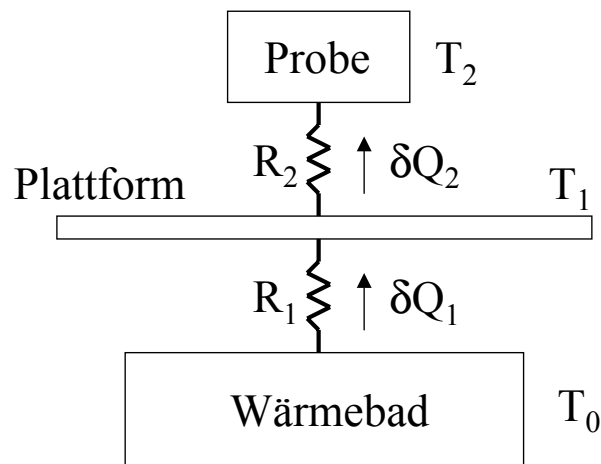


Abbildung 3.3: Skizze zum Wärmeflussmodell für die Probenplattform. Die Wärmeströme δQ_1 und δQ_2 fließen über die Wärmewiderstände R_1 und R_2 .

Zu diesem Zweck muss man die während der Relaxation geflossenen Wärmeströme aus dem tatsächlich gemessenen Temperaturverlauf bestimmen. Der Ausgangspunkt hierfür ist das in Abb. 3.3 skizzierte Wärmeflussmodell. Die auf die Probenplattform fließende Wärme δQ_{PF} und die zur Probe strömende Wärme δQ_{Probe} ergeben sich dann aus den

Wärmemengen δQ_1 und δQ_2 , die über die Wärmewiderstände R_1 und R_2 auf die Plattform fließen, und der Heizleistung P :

$$\delta Q_{PF} = Pdt + \delta Q_1 + \delta Q_2 \quad (3.3)$$

$$\delta Q_{Probe} = -\delta Q_2 \quad (3.4)$$

Die Wärmeströme über die Wärmewiderstände R_1 und R_2 lassen sich auch anders ausdrücken:

$$\delta Q_1 = -\frac{1}{R_1}(T_1 - T_0)dt \quad (3.5)$$

$$\delta Q_2 = -\frac{1}{R_2}(T_1 - T_2)dt \quad (3.6)$$

Durch Addition von 3.3 und 3.4 erhält man dann unter Verwendung von 3.5 und 3.6 mit der Identität

$$\delta Q = CdT \quad (3.7)$$

die folgende Differentialgleichung:

$$C_1dT_1 + C_2dT_2 = Pdt - \frac{1}{R_1}(T_1 - T_0). \quad (3.8)$$

C_1 und C_2 sind dabei die Wärmekapazitäten der Plattform bzw. der Probe. Integration von Gl. 3.8 führt zu der Beziehung

$$\int_{T_1(0)}^{T_1(\infty)} C_1dT_1 + \int_{T_2(0)}^{T_2(\infty)} C_2dT_2 = \int_0^{\infty} Pdt - \frac{1}{R_1} \int_0^{\infty} (T_1 - T_0)dt. \quad (3.9)$$

Unter der Annahme, dass sich die Wärmekapazitäten C_1 und C_2 im betrachteten Temperaturbereich nur unwesentlich ändern, ergibt sich demnach für die vom Heizer abgegebene Wärme $Q_{Heiz} = \int_0^{\infty} Pdt$:

$$Q_{Heiz} = C_1(T_1(\infty) - T_1(0)) + C_2(T_2(\infty) - T_2(0)) + \frac{1}{R_1} \int_0^{\infty} (T_1 - T_0)dt. \quad (3.10)$$

Wenn die Probenplattform unmittelbar vor dem Heizimpuls ($t = 0$) im thermischen Gleichgewicht mit dem Wärmereservoir ist, so ist $T_1(0) = T_1(\infty) = T_0$ und $T_2(0) = T_2(\infty) = T_0$. Damit folgt letztendlich

$$Q_{Heiz} = \frac{1}{R_1} \int_0^{\infty} (T_1 - T_0)dt. \quad (3.11)$$

Das bedeutet, dass die Fläche unter der Relaxationskurve $(T_1(t) - T_0)$ unabhängig von internen Relaxationsprozessen immer gleich der vom Heizer abgegebenen Wärme multipliziert mit dem Wärmewiderstand R_1 ist. Insbesondere gilt diese Beziehung für den

Fall eines instantanen Heizimpulses und bei verschwindender interner Relaxationszeit. Der Temperaturverlauf $T_{id}(t)$ dieses Idealfalles ergibt sich aus Gl. 3.8 mit $dT_{id} = dT_1 = dT_2$ und $P = 0$ ¹:

$$T_{id}(t) - T_0 \propto \exp(-t/\tau) \quad \text{mit} \quad \tau = R_1(C_1 + C_2). \quad (3.12)$$

Für Zeiten $t \gg \tau_{int}$, wenn also die internen Relaxationsprozesse weitgehend abgeschlossen sind, stimmt $T_{id}(t)$ praktisch mit dem realen Temperaturverlauf überein und lässt sich so mit einer Exponentialfunktion gemäß Gl. 3.12 anpassen. Den entsprechenden Zeitpunkt t_{id} für einen instantan erfolgten Heizimpuls kann man dann basierend auf Gl. 3.11 aus der folgenden Relation berechnen:

$$\int_0^{\infty} (T_1(t) - T_0) dt = \int_{t_{id}}^{\infty} (T_{id}(t) - T_0) dt. \quad (3.13)$$

Mit dieser Flächenausgleichsmethode ist der Temperaturverlauf berechnet, der bei instantanem Heizimpuls und verschwindender interner Relaxationszeit erfolgt wäre. Die dem adiabatischen Grenzfall entsprechende Temperaturdifferenz berechnet sich folglich zu $\Delta T = T_{id}(t_{id}) - T_0$.

Die Ergebnisse der quasiadiabatischen Messmethode sind also weitgehend unabhängig von internen Relaxationsprozessen. Damit verspricht diese Methode eine hohe absolute Genauigkeit.

3.2.2 Thermische Relaxationsmethode

Bei der thermischen Relaxationsmethode wird die Wärmekapazität explizit aus dem Relaxationsverhalten der Probe ermittelt. Hierzu wird durch eine kontinuierliche Heizleistung P zunächst eine Temperaturdifferenz ΔT_1 zwischen Probenplattform und Wärmebad erzeugt. Dabei ist im Gleichgewicht die zum Wärmereservoir abfließende Wärme \dot{Q} gleich der Heizleistung, also

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T_1}{R_1} = P. \quad (3.14)$$

Hieraus lässt sich der Wärmewiderstand R_1 bestimmen, der in die nachfolgende Relaxation der Probe eingeht. Wird nämlich der Heizer zum Zeitpunkt t_0 ausgeschaltet, erfolgt ein exponentieller Abfall der Temperatur gegen die Badtemperatur T_0

$$T_1(t) = T_0 + \Delta T_1 \exp(-(t - t_0)/\tau) \quad \text{mit} \quad \tau = R_1(C_1 + C_2). \quad (3.15)$$

Aus dem vorher bestimmten R_1 und der aus dem exponentiellen Temperaturverlauf ermittelten Relaxationszeit τ wird dann die Wärmekapazität bestimmt. Damit der Relaxationsprozess nicht zu lange dauert, wodurch er von Schwankungen der Badtemperatur gestört werden könnte, wählt man bei diesem experimentellen Aufbau im Allgemeinen eine bessere Ankopplung an das Wärmereservoir als bei der quasiadiabatischen Methode. Mit einer schnellen Ausleselektronik für das Probenthermometer, die mit Lockin-Verstärkern

¹Während des Relaxationsprozesses wird keine Heizleistung abgegeben.

realisiert werden kann, lassen sich auch noch sehr kurze Relaxationszeiten bestimmen. Damit können auch die Wärmekapazitäten sehr kleiner Proben mit einer Masse im Milligrammbereich bestimmt werden. Problematisch auf die Auswertung der Relaxationskurve wirken sich merkliche interne Relaxationszeiten aus, die durch eine schlechte Ankopplung der Probe an den Probenhalter oder durch eine schlechte Wärmeleitung in der Probe selbst entstehen. Während letzteres beim Relaxationsprozess im Allgemeinen zu einer unendlichen Reihe von Exponentialfunktionen

$$\Delta T_1(t) = \sum_i \tilde{T}_i \exp(-t/\tau_i) \quad (3.16)$$

führt, die schwer zu berechnen ist, kann man eine schlechte Ankopplung der Probe meist mit einer einzigen zusätzlichen Relaxationszeit τ_2 beschreiben:

$$\Delta T_1(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (3.17)$$

Bei diesem sog. τ_2 -Effekt ist τ_1 die Relaxationszeit für eine perfekte Ankopplung zwischen Probe und Plattform und meistens gilt $\tau_2 \ll \tau_1$. Dann lässt sich die Wärmekapazität näherungsweise durch

$$C_1 + C_2 \simeq \frac{A_1 \tau_1}{R_1 \Delta T_1} \quad (3.18)$$

berechnen [23].

3.2.3 Kontinuierliche Methode

Eine kontinuierliche Heizleistung P führt zu einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung der Probe, wenn die Umgebungstemperatur immer der Proben temperatur nachgeführt wird. Über die zeitliche Ableitung von Gl. 3.8 kann man die Wärmekapazität $C_1 + C_2$ bestimmen:

$$C_1 + C_2 = \frac{P - \frac{1}{R_1}(T_1 - T_0)}{\dot{T}}. \quad (3.19)$$

Die Problematik bei dieser Methode liegt in der Regelung der Badtemperatur T_0 bzw. in der genauen Kenntnis des Wärmewiderstands R_1 . Dies geht oft mit einer Ungenauigkeit im Absolutwert einher. Der Vorteil dieser Methode ist die sehr genaue Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität durch die kontinuierliche Messung, die insbesondere zu einer sehr feinen Auflösung von Anomalien an Phasenübergängen führt. Darüber hinaus führt dieses Verfahren zu einer vergleichsweise schnellen Messung der Wärmekapazität.

3.2.4 AC-Methode

Bei der AC-Methode wird der Heizer mit einer Wechselspannung der Frequenz $\frac{\omega}{2}$ betrieben, so dass die Heizleistung \dot{Q} mit der Frequenz ω oszilliert und die Form

$$\dot{Q} = P_0 \left(\cos \frac{\omega t}{2} \right)^2 = \frac{P_0}{2} [1 + \cos(\omega t)] \quad (3.20)$$

annimmt. Dies führt zu einer um den Winkel α phasenverschobenen Oszillation der Proben-temperatur T_1 [24]:

$$T_1 = T_0 + \frac{1}{2}P_0 \left(R_1 + \frac{1 - \delta}{\omega C} \cos(\omega t - \alpha) \right). \quad (3.21)$$

Der Ausdruck $1 - \delta$ ist dabei sehr kompliziert und hängt von den Wärmekapazitäten, Relaxationszeiten und Wärmewiderständen der einzelnen Komponenten auf der Proben-plattform ab. Unter idealisierten Bedingungen, d. h. bei vernachlässigbaren internen Relaxationszeiten und ausreichend hoher Frequenz ($\omega \gg 1/\tau_1$), lässt sich eine Näherung für $1 - \delta$ angeben:

$$1 - \delta = \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} + \omega^2 (\tau_\theta^2 + \tau_h^2) \right)^{-1/2}. \quad (3.22)$$

Hierbei sind τ_θ , τ_s und τ_h jeweils die Relaxationszeiten für dem Wärmeaustausch zwischen Thermometer, Probe und Heizer einerseits und der Plattform andererseits. Aus der Amplitude der Oszillation der Proben-temperatur lässt sich dann die Wärmekapazität berechnen. Es ist allerdings sehr schwierig, den Absolutwert genau zu bestimmen, da hierfür eine exakte Kenntnis der einzelnen Relaxationszeiten notwendig ist. Andererseits können Änderungen in Abhängigkeit thermodynamischer Größen, wie Temperatur und Magnetfeld, sehr genau aufgelöst werden, da man das Magnetfeld und die mittlere Temperatur der Probe im Zustandsdiagramm festhalten kann und bei der Messung die Proben-temperatur nur geringfügig um die eingestellte mittlere Temperatur oszilliert.

3.3 Experimentelle Realisierung der quasiadiabatischen Heizimpulsmethode

Für die Messung der spezifischen Wärme wurde im Rahmen der vorgestellten Arbeit ein Probenhalter für die quasiadiabatische Heizimpulsmethode aufgebaut, der speziell für den Einsatz im oben beschriebenen ^3He -Verdampfer-Einsatz (siehe. Abschnitt 3.1) konzipiert worden ist. Kernstück dieses Aufbaus ist eine thermisch schwach an die Umgebung angekoppelte Probenplattform, die mit einem Heizer und einem Thermometer versehen ist. Diese Plattform ist an einem kupfernen Probenhalter aufgehängt, der an die Kühlstufe des ^3He -Verdampfer-Einsatzes angekoppelt ist. Der Probenhalter stellt somit das Wärmereservoir für eine stabile Basistemperatur dar, gegen die die Probe nach einem Heizimpuls relaxiert.

Die Praxis hat gezeigt, dass ein Aufbau für quasiadiabatische Messungen bei den tiefen Temperaturen, wie sie mit dieser Apparatur erreicht werden, sehr sorgfältig gegen äußere Störungen wie mechanische Schwingungen und elektromagnetische Strahlung abgeschirmt werden muss. Insbesondere die Messzuleitungen sind gegen die Einspeisung hochfrequenter Strahlung, die von Messgeräten und anderen Störquellen induziert werden kann, anfällig. Deshalb ist beim Aufbau der Messelektronik besondere Aufmerksamkeit auf eine sorgfältige Abschirmung der Messzuleitungen gelegt worden. (siehe Abschnitt 3.3.3).

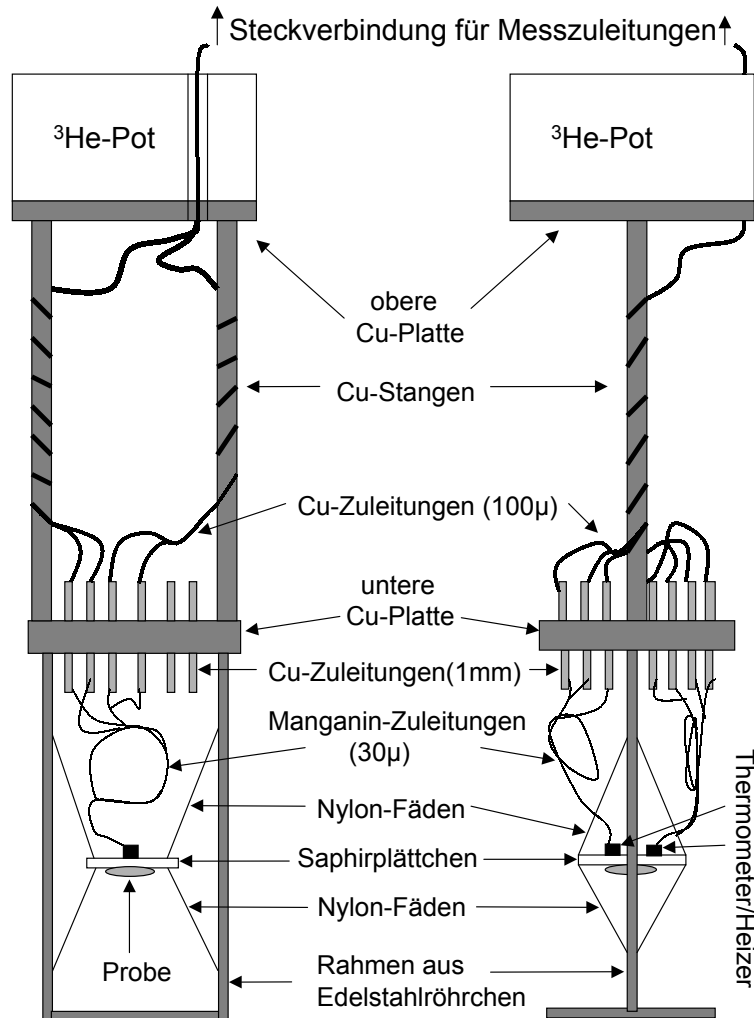


Abbildung 3.4: Probenhalter in zwei um 90 Grad gedrehten Ansichten.

3.3.1 Aufbau des Probenhalters

Der Probenhalter überbrückt die Distanz von 186 mm zwischen dem Magnetfeldzentrum und dem ^3He -Pot. Er sorgt für die thermische Ankopplung der Probenplattform an die Kühlstufe, die notwendig ist, um die Probe zu kühlen. Abb. 3.4 zeigt schematisch den Aufbau des Probenhalters. Am oberen Ende befindet sich eine runde Kupferplatte, die mit ihrer glatt polierten Fläche an die Unterseite des ^3He -Pots geschraubt werden kann. In diese Platte sind vier Kupferstangen eingelötet, die die Verbindung mit der unteren Kup-

ferplatte herstellen. In diese Platte sind wiederum Edelstahlröhrchen gelötet, an denen die Probenplattform aufgehängt wird. Über diese Aufhängung lässt sich ein Abschirmbecher schieben, der dann an die Unterseite der unteren Platte geschraubt werden kann (in Abb. 3.4 nicht gezeigt). Die Messzuleitungen für Thermometer und Heizer werden am Probenhalter nach oben geführt und mit einem Stecker auf dem ^3He -Pot verbunden. Von hier aus werden sie im ^3He -Verdampfer-Einsatz zu einem vakuumdichten Stecker weitergeführt.

Die Messungen zur Kalibrierung des Probenthermometers zeigen, dass der Probenhalter einen hervorragenden thermischen Kontakt zwischen dem ^3He -Pot und der unteren Kupferplatte herstellt. Eine Temperaturdifferenz zwischen der oberen und der unteren Platte ist nicht messbar. Bei der Basistemperatur des ^3He -Pots wird mit einem Temperaturstandard der Firma Oxford (kalibrierter RuO_2 -Sensor) an der unteren Platte eine Temperatur von 254 mK gemessen (s. Abschnitt 3.5), während das in den ^3He -Verdampfer-Einsatz integrierte ^3He -Pot-Thermometer eine Basistemperatur von 247 mK anzeigt.

3.3.2 Aufbau der Probenplattform

Die Probenplattform ist schematisch in Abb. 3.5 dargestellt. Das $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ große und 0.15 mm dünne Saphirplättchen ist an den vier 0.5 mm messenden Bohrungen mit sehr dünnen Nylonfäden am Probenhalter aufgehängt. Die Nylonfäden versprechen einen sehr hohen Wärmewiderstand. Maßgeblich für den thermischen Kontakt zur Umgebung sind dann die Zuleitungen für Thermometer und Heizer. Hier wurden jeweils etwa 8 cm lange, sehr dünne ($30\text{ }\mu\text{m}$) Drähte aus schlecht leitendem Manganin verwendet. Diese Konfiguration hat sich als gelungener Kompromiss zwischen möglichst adiabatischen Messbedingungen und einer ausreichenden Ankopplung zum Herunterkühlen der Probe herausgestellt. Ein alternativer Aufbau mit $50\text{ }\mu\text{m}$ dicken Kupferleitungen hat z.B. zu einer zu starken thermischen Ankopplung geführt.

Saphir ist ein sehr guter phononischer Wärmeleiter ($\kappa(1\text{K}) > 2 \times 10^{-2} \frac{\text{W}}{\text{cmK}}$) mit einer Wärmekapazität, die zu tiefen Temperaturen schnell abfällt. Damit eignen sich dünne, polierte Plättchen, wie das hier verwendete, ausgezeichnet, um die Relaxationszeiten innerhalb der Probenplattform zu minimieren. Auf der einen Seite des Plättchens sind ein Cernox-Sensor als Probenthermometer und ein chipförmiger Widerstand als Heizer mit einem Tieftemperatur-Klebstoff² aufgeklebt. Die Klebeschicht wurde sehr dünn aufgetragen, um einen guten Wärmekontakt zwischen den Widerständen und dem Saphir herzustellen. Auf die andere Seite kann die Probe geklebt werden. Hierzu eignet sich ebenfalls der für das Probenthermometer und den Heizer verwendete Klebstoff. Er wird möglichst dünn aufgetragen, um einerseits einen guten thermischen Kontakt zur Plattform zu erreichen und andererseits den Beitrag zur gemessenen Wärmekapazität gering zu halten. Für dünne Proben mit einer vergleichbar kleinen Wärmekapazität lassen sich die Heizkurven mit einer einzigen Relaxationszeit beschreiben, so dass man davon ausgehen kann, dass die internen Relaxationszeiten der Probenplattform sehr kurz ($\tau \ll 1\text{ sec}$) sind.

Die thermische Ankopplung der Plattform an den Probenhalter ist so gewählt, dass die Relaxationszeit bei Proben mit einer Wärmekapazität in der Größenordnung der Addenda bei 300 mK bei etwa 10 sec liegt. Durch Messungen der Relaxationszeit mit einer Probe

²GE-Varnish 7031 von der Firma Cryophysics

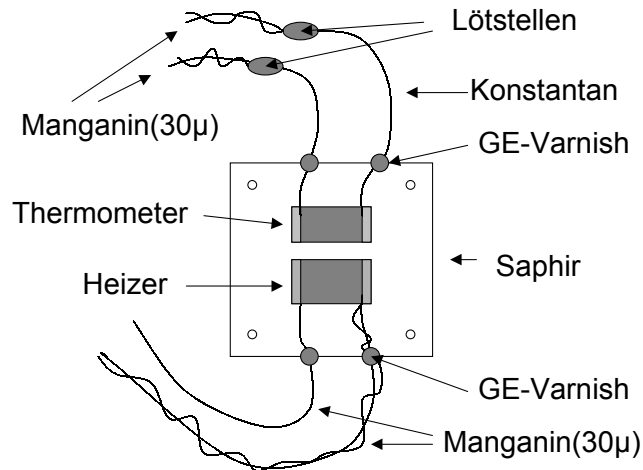


Abbildung 3.5: Probenplattform: Heizer- und Thermometer-Chip sind mit GE-Varnish auf ein $150\ \mu\text{m}$ dünnes Saphirplättchen aufgeklebt. Die Probe wird auf der Rückseite montiert.

sehr hoher Wärmekapazität wurden über die Gleichung $K = C/\tau$ die Wärmeleitzahl K für den thermischen Kontakt zwischen Probenplattform und Probenhalter bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dies ist in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

3.3.3 Messelektronik

Für den hier realisierten Aufbau zur Messung der spezifischen Wärme muss die Messelektronik

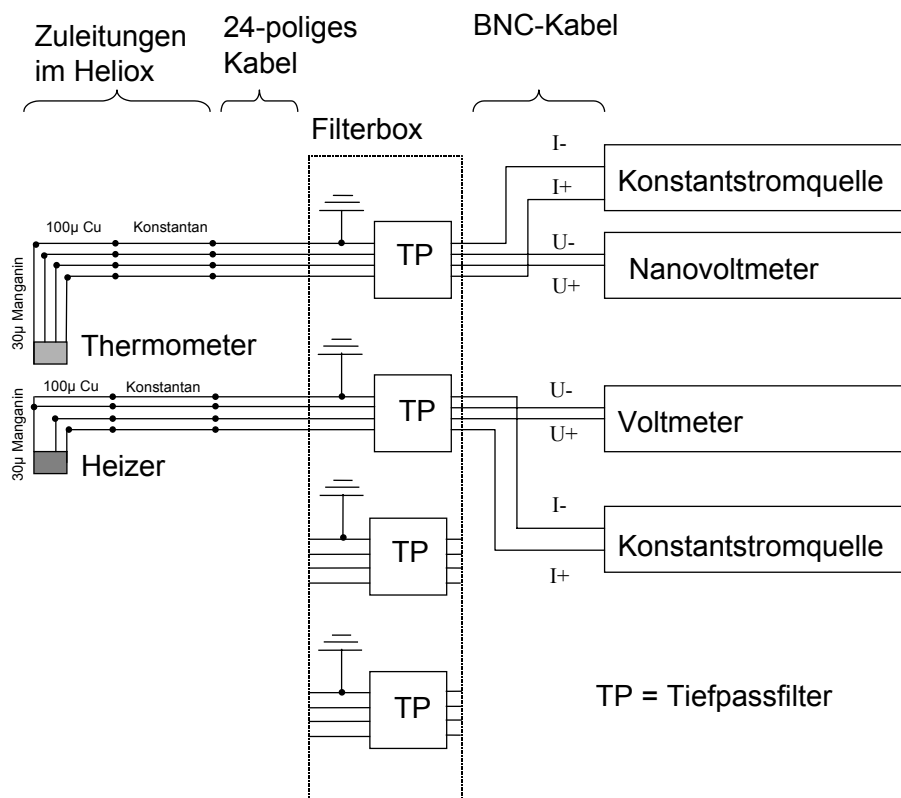
1. den Widerstand des Thermometers messen,
2. wohldefinierte Stromimpulse durch den Heizer schicken und
3. den Widerstand des Heizers messen.

Hierzu wurden für das Thermometer und den Heizer jeweils ein separater DC-Schaltkreis mit einer Konstantstromquelle und einem empfindlichen Voltmeter aufgebaut. Sowohl das Proben-thermometer als auch der Probenheizer sind mit $30\ \mu\text{m}$ dünnen Manganindrähten kontaktiert, die an Kupferstifte am Probenhalter gelötet sind. Von hier aus gehen $100\ \mu\text{m}$ dünne Kupferdrähte zu einem Stecker auf dem ^3He -Pot, von woaus insgesamt 24 Konstantanleitungen zu einem Stecker am Kopf des Stabes führen. Der Widerstand des Thermometers wird mit einer Vierpunkt-Messung bestimmt.

Temperatur (K)	Wärmeleitzahl K (W/K)
1.4	$1.4 \cdot 10^{-7}$
5.0	$1.6 \cdot 10^{-7}$
13.0	$4.0 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 3.1: Wärmeleitzahl für die Ankopplung der Probenplattform an den Probenhalter.

Um die Heizenergie zu bestimmen, die der Probenheizer an die Probe abgibt, muss dessen Widerstand ebenfalls möglichst genau ermittelt werden. Dabei ergibt sich das Problem, dass nicht nur der Chip selbst, sondern auch die $30\mu\text{m}$ dünnen Manganinzuleitungen zur Heizleistung beitragen. Die in der Zuleitung produzierte Wärme fließt aber nur zu einem gewissen Teil zur Probenplattform, während der andere Teil an den Probenhalter ab-

**Abbildung 3.6:** Schaltung zur Messung der Widerstände von Proben-thermometer und Probenheizer.

gegeben wird. Da die jeweiligen Anteile nicht genau ermittelt werden können, wird für die Bestimmung des Heizerwiderstands der Widerstand von einer der beiden stromführenden Zuleitungen mitgemessen. Hierzu wird eine sogenannte Dreipunktmessung durchgeführt, bei der die Minuspole von Strom und Spannung auf einer gemeinsamen Manganinleitung liegen. Der entsprechende Kupferstift am Probenhalter ist jedoch mit zwei Kupferdrähten kontaktiert, so dass von dieser Stelle aus ebenfalls eine Vierpunktmessung erfolgt. Da der Widerstand einer Zuleitung mit $100\ \Omega$ nur etwa 5% des Heizerwiderstands beträgt, ist der dadurch entstehende Fehler für den Absolutwert höchstens 5%. Die Widerstände des Heizers und der Manganindrähte sind nur schwach temperaturabhängig, so dass eine nennenswerte Temperaturabhängigkeit des Fehlers nicht zu befürchten ist.

Die Schaltung zur Messung der beiden Chip-Widerstände ist in Abb. 3.6 schematisch dargestellt. Von der 24-poligen Buchse am Kopf des ^3He -Messeinsatzes werden 16 Leitungen durch ein abgeschirmtes Kabel in eine Filterbox geführt, die den Minuspol aller Stromzuleitungen auf Masse legt und die anderen Leitungen jeweils mit einem Tiefpassfilter versieht, wie es in Abb. 3.7 gezeigt ist. Von hier aus erfolgt die Verbindung mit den Messgeräten über abgeschirmte BNC-Kabel. Zuleitungen, die nicht benötigt werden, können an der Filterbox paarweise auf Masse gelegt werden, um die Messung nicht zu stören.

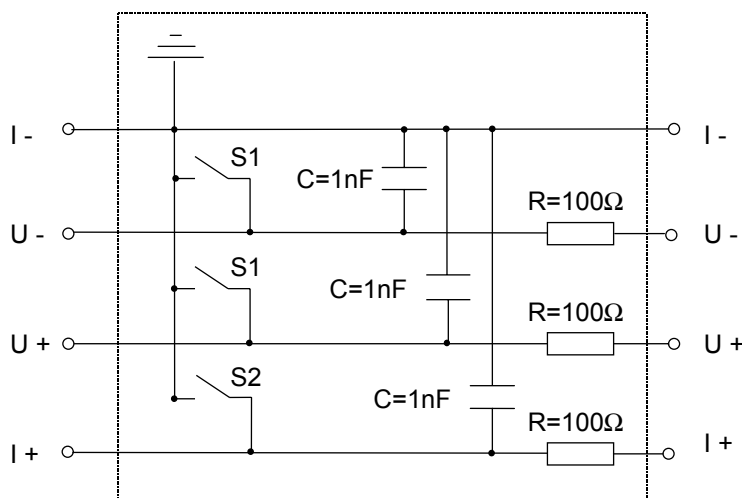


Abbildung 3.7: Schaltung des Tiefpassfilters in der Filterbox.

Beim Aufbau dieser Schaltung ist insbesondere auf die Vermeidung von Masseschleifen geachtet worden, die entstehen, wenn die Masseleitungen statt sternförmig gelegt zu werden Schleifen bilden, in denen elektromagnetische Einstrahlungen von außen ungehindert propagieren können. Es hat sich gezeigt, dass die Nichtbeachtung dieser Maßnahme und

die Nutzung von Abschirmungen von Kabeln als Zuleitung zu erheblichen Störungen im Spannungssignal des Thermometers führt und Aufheizeffekte am ^3He -Pot verursacht, die die Basistemperatur der Kühlstufe von 250 mK auf 400 mK anhebt.

Um Aufheizeffekte durch das Thermometer zu vermeiden, die sich bei tiefen Temperaturen besonders drastisch auswirken, muss die Konstantstromquelle für das Thermometer in der Lage sein, sehr kleine Ströme ($I \approx 90 \text{ nA}$) mit hoher Präzision zu generieren. Bei so geringen Messströmen lassen sich auch bei 300 mK keine Aufheizeffekte mehr beobachten. Da der Widerstand des Thermometerchips bei 300 mK etwa $8 \text{ k}\Omega$ beträgt, entspricht dies einer Heizleistung von etwa $6.5 \cdot 10^{-11} \text{ W}$. Für höhere Temperaturen sinkt einerseits der Thermometerwiderstand aufgrund der Halbleitercharakteristik und andererseits steigt die Wärmekapazität des Probenhalters, so dass man dann zur Gewinnung einer höheren Messgenauigkeit den Messstrom graduell mit der Temperatur erhöhen kann. Tatsächlich wird durch das Messprogramm für jede Heizkurve ein temperaturabhängiger Sollwert an der Konstantstromquelle eingestellt, so dass die Spannung am Thermometer den Wert $U = (3.824 \cdot 10^{-4} \sqrt{T/\text{K}} + 2.906 \cdot 10^{-4}) \text{ V}$ erreicht.

Als Konstantstromquelle für das Proben-thermometer wird ein Keithley 2400 Source-meter verwendet und die Spannung wird mit einem Keithley 2182 Nanovoltmeter gemessen. Ein möglicher Spannungs-Offset (z.B. durch Thermospannungen hervorgerufen) wird vor der Aufnahme jeder Temperaturkurve durch Messung der Spannung mit mehrmaligem Umpolen des Stromes ermittelt. Aus den für beide Polungen gemessenen Spannungen U_+ und U_- wird vom Messprogramm der Offset $\Delta U = (U_+ + U_-)/2$ berechnet und bei der nachfolgenden Messung, die bei fester Polung des Stromes durchgeführt wird, vom Spannungssignal abgezogen.

Der Strom für den Probenheizer wird von einer Keithley 220-Stromquelle geliefert. Die Spannungsmessung zur Bestimmung des Heizerwiderstands erfolgt nach jeder Heizkurve mit einem HP 3457A Multimeter bei mehrmaligem Umpolen des Messstroms, der $1/4$ des Heizstroms beträgt. Zur Berechnung des Widerstands werden dann die Spannungsbeträge gemittelt.

3.4 Automatisierter Messablauf

Die Messung wird von einem Computer gesteuert, so dass sie vollständig automatisiert ablaufen kann. Zu diesen Zweck wird ein menügesteuertes Programm verwendet, das in der Programmiersprache Turbo Pascal geschrieben ist. Das Programm basiert auf einer im hiesigen Institut entwickelten Software, die im Rahmen dieser Arbeit an die Messung mit der hier aufgebauten Apparatur angepasst wurde. Dabei wurden insbesondere der Ablauf der Messung neu gestaltet, der Aufbau des Menüs angepasst und Gerätetreiber für die verwendeten Messgeräte eingefügt. Die Kommunikation des Computers mit den Messgeräten erfolgt über eine GPIB-Schnittstelle. Lediglich das Magnetnetzteil wird via RS232-Schnittstelle angesprochen. Das Messprogramm erfüllt in der neu erstellten Version im Wesentlichen folgende Aufgaben:

1. Ansteuerung des Temperaturreglers

Die Ansteuerung des Temperaturreglers (Oxford ITC-503) ermöglicht die automatische Regelung der ^3He -Potttemperatur. Dies beinhaltet insbesondere die Einstellung der PID-Parameter, die Wahl des Heizers und die Steuerung des Nadelventils, das

zur 1-Kelvin-Platte des ^3He -Systems gehört. Außerdem sind im Programm Routinen implementiert, die zur Kondensation des ^3He führen und die beim Herabsenken des Messeinsatzes in das ^4He -Dewar durch regelmäßiges Öffnen und Schließen des Nadelventils Blockaden desselben verhindern.

2. Ansteuerung des Magnetnetzteils

Für die magnetokalorischen Messungen kann das Magnetnetzteil veranlasst werden, Magnetfelder mit bestimmten Driftraten hinein- und herauszufahren.

3. Einlesen der Messgeräte

Die von den Messgeräten detektierten Spannungen am Thermometer und am Probenheizer werden eingelesen, um daraus dann die Proben temperatur bzw. den Widerstand des Probenheizers zu ermitteln.

4. Einstellung aller relevanten Parameter

Die Einstellung der wichtigsten Geräteparameter kann über den Computer vorgenommen werden. Hierzu gehört z.B. das Festlegen des Thermometerstroms an der Konstantstromquelle Keithley 2400, des Probenheizerstroms an der Konstantstromquelle Keithley 220 und der Einstellungen am Temperaturregler. Daneben können auch die für den Messablauf relevanten Parameter wie z.B. Start und Endwerte für Temperatur bzw. Magnetfeld, die Driftraten und die Stabilitätskriterien eingestellt werden. Alle Parameter können auch während der Messung noch geändert werden.

5. Steuerung des Messablaufs und Erfassung der Messdaten

Bei der Messmethode kann zwischen spezifischer Wärme und Magnetokalorik gewählt werden³. Der Messablauf wird vollständig vom Messprogramm gesteuert und die Messdaten werden erfasst und auf Festplatte gesichert.

Ein Überblick über die Programmstruktur und eine kurze Beschreibung zur Bedienung wird in Anhang C gegeben.

3.5 Kalibrierung des Proben thermometers

Für das Cernox-Proben thermometer wurde eine Kalibrierung im Temperaturbereich zwischen 0.26 K und 60 K durchgeführt. Hierzu wurde der Widerstand des Proben thermometers als Funktion der Temperatur bestimmt, die mit bereits kalibrierten Temperatursensoren gemessen wurde.

Als Temperaturstandards stehen für den Tieftemperaturbereich ein von der Firma Oxford kalibrierter RuO_2 -Widerstand (TLM 134799) und für den Hochtemperaturbereich ein von der Firma Lake Shore kalibrierter Cernox-Widerstand CX-1050-AA (Ser.-Nr. X06035) zur Verfügung. Bei dem RuO_2 -Widerstand handelt es sich um eine so genannte generische Kalibrierung. Hierbei wird die Temperaturabhängigkeit eines repräsentativen RuO_2 -Chips für eine ganze Produktionsreihe verwendet, ohne dass jeder Chip einzeln gemessen wird.

³Das Programm ermöglicht auch die Messung des elektrischen Widerstands als Funktion der Temperatur und des Magnetwiderstands bei fester Temperatur. Da diese Größen im Rahmen der vorgestellten Arbeit nicht durchgeführt wurden, soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden

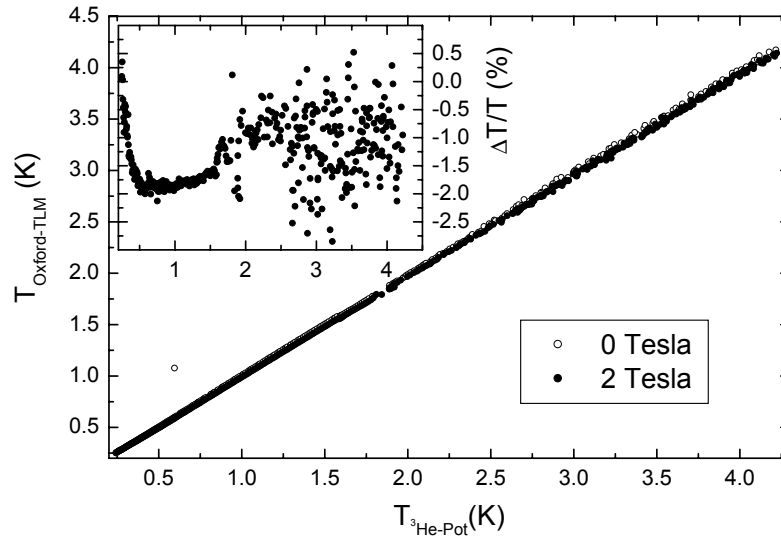


Abbildung 3.8: Temperatur des Eichstandards von Oxford als Funktion der Temperatur des ^3He -Pots. Vergleich der Temperaturbestimmung bei 0 Tesla und 2 Tesla. Der Inset zeigt die Relative Abweichung für die beiden Magnetfelder.

Die relativ großen Fehler, die sich bei diesem Verfahren für die einzelnen Sensoren ergeben, können jedoch durch eine individuelle Messung des Widerstands bei 4.2 K für den entsprechenden Sensor deutlich verringert werden. Dies wurde für den verwendeten RuO_2 -Widerstand durch direkte Ankopplung desselben an ein ^4He -Bad durchgeführt. Die von der jeweiligen Firma gemachten Fehlerangaben sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Sensor	Temperaturbereich	Fehler
Oxford RuO_2 -Chip	0.250 K - 1.0 K	± 15 mK
	1.0 K - 4.2 K	± 30 mK
Lake Shore Cernox Cx-1050-AA	1.2 K - 10 K	$< \pm 8$ mK
	10 K - 50 K	$< \pm 35$ mK
	60 K - 100 K	$< \pm 50$ mK

Tabelle 3.2: Angaben der Firmen Oxford und Lake Shore über Kalibrierungsfehler.

Der Überlapp der beiden Standards erstreckt sich von 1.2 K bis 4.2 K. Da Cernox-Widerstände unterhalb von 4.2 K stark magnetfeldabhängig sind, wurde der RuO_2 -Sensor von Oxford für die Kalibrierung im Tieftemperaturbereich bis 4.2 K verwendet. Oberhalb von 4.2 K fand dann der Temperaturstandard von Lake Shore Verwendung.

Die Messung des Thermometerwiderstandes erfolgte bei mehreren Magnetfeldern bis 16 Tesla. Das Probenchometer befand sich hierfür auf der Probenplattform, also direkt

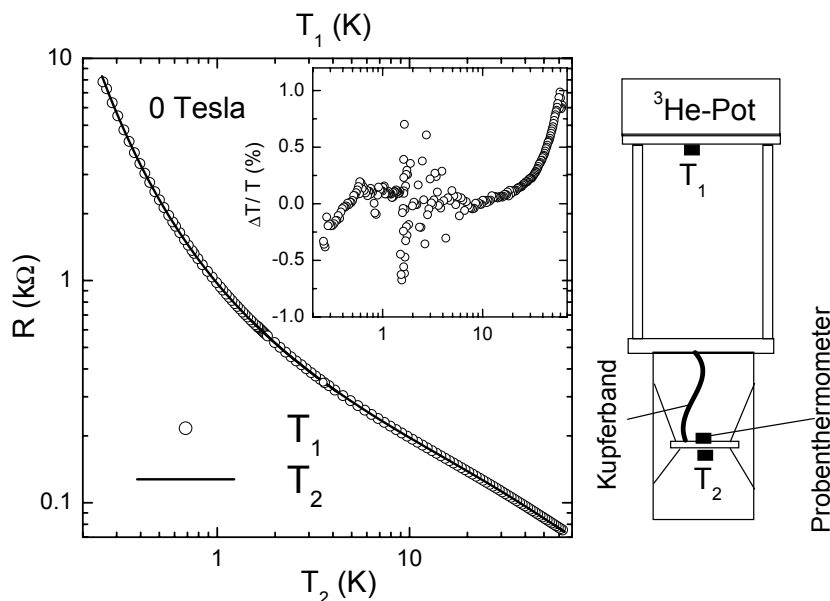


Abbildung 3.9: Widerstand des Proben-Thermometers als Funktion der Temperaturen T_1 und T_2 , die mit den Eich-Thermometern an der Kühlstufe bzw. auf der Probenplattform gemessen wurden. Im Inset ist die relative Temperaturabweichung $\Delta T/T = (T_1 - T_2)/T_1$ gezeigt.

im Magnetfeldzentrum. Die Temperaturstandards wurden für die Kalibrierung an der oberen Kupferplatte des Probenhalters weit ausserhalb des Magnetfeldzentrums aufgeklebt, da ihre Widerstandscharakteristik nicht im Magnetfeld bestimmt worden ist. In dieser Position befinden sie sich etwa 186 mm vom Magnetfeldzentrum entfernt. Das Magnetfeld beträgt hier nur noch etwa 12.5% seines Maximalwerts [25]. Bei 16 Tesla im Zentrum entspricht dies 2 Tesla am Ort der Thermometer. Die Magnetfeldabhängigkeit unterhalb von 2 Tesla verschwindet für Cernox-Widerstände oberhalb von 4.2 K praktisch ganz [26]. Der RuO_2 -Eichstandard wurde im Magnetfeldzentrum platziert und die von ihm gemessene Temperatur als Funktion der ^3He -Pot-Temperatur in 0 Tesla und in 2 Tesla ermittelt. Wie Abb. 3.8 dokumentiert, liegt die Feldabhängigkeit unter 2.5% und kann damit vernachlässigt werden.

Die räumliche Trennung des Proben-Thermometers von den Eichsensoren ergibt für die thermische Ankopplung zunächst kein Problem, da der kupferne Probenhalter sehr gut wärmeleitend ist. Allerdings ist die Probenplattform selbst durch die Aufhängung mit Nylonfäden thermisch weitgehend vom Probenhalter isoliert. Zur Herstellung eines guten thermischen Kontaktes wurde deshalb ein Band aus geflochtenen Kupferdrähten unter Verwendung von GE-Varnish mit dem einen Ende auf die Probenplattform und mit dem anderen Ende auf den Probenhalter geklebt. Die Kalibrierung erfolgte nun in drei Schritten.

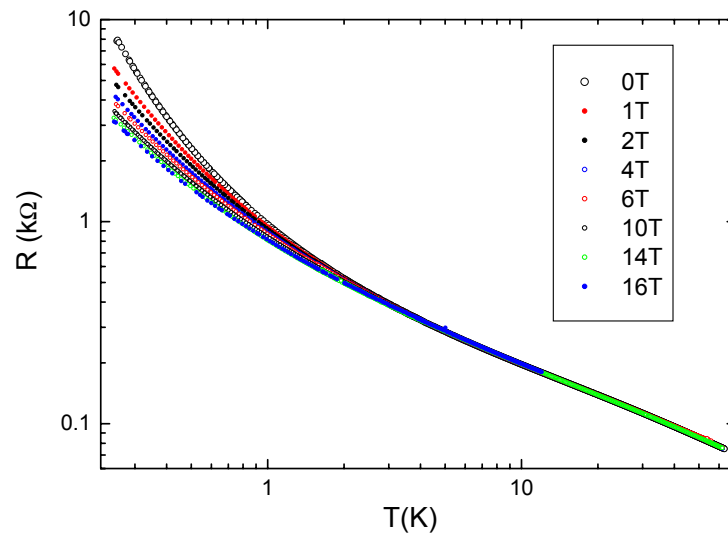


Abbildung 3.10: Widerstand des Proben-thermometers als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder.

1. Um sicherzustellen, dass am Ort der Thermometer tatsächlich die gleiche Temperatur wie auf der Probenplattform herrscht, wurden die Eichsensoren zunächst zusammen mit der Probe auf die Plattform montiert und der Widerstand des Proben-thermometers als Funktion der Temperatur der Eichsensoren im Nullfeld gemessen. Dies entspricht der Bestimmung der Temperatur T_2 in Abb. 3.9.
2. Danach erst wurden die Eichsensoren wie oben beschrieben ausserhalb des Magnetfeldzentrums direkt unterhalb des ^3He -Pots positioniert. Abb. 3.9 dokumentiert, dass die Widerstandsmessungen im Nullfeld für beide Positionen in sehr guter Übereinstimmung sind. Die relative Abweichung der gemessenen Temperaturen für die unterschiedlichen Positionen der Eichthermometer ist kleiner als 1%.
3. Schließlich wurde die Kalibrierung im Magnetfeld durchgeführt, wobei sich die Temperaturstandards wie bei Punkt 2 außerhalb des Magnetfeldzentrums befanden. Die Widerstandskurven des Proben-thermometers für einige ausgewählte Magnetfelder sind in Abb. 3.10 gezeigt. Unterhalb von 4.2 K zeigt sich bereits bei kleinen Magnetfeldern eine drastische Verminderung des Widerstands, die sich mit steigender Temperatur abschwächt. Mit steigendem Feld werden die Veränderungen zunehmend kleiner. Die Widerstandskurven sind deshalb für kleinere Magnetfelder in engeren Intervallen aufgenommen worden. Oberhalb von 10 K ergibt sich keine nennenswerte Magnetfeldabhängigkeit.

Die gemessenen Widerstandskurven wurden mit Tschebychev-Polynomen 11. Grades

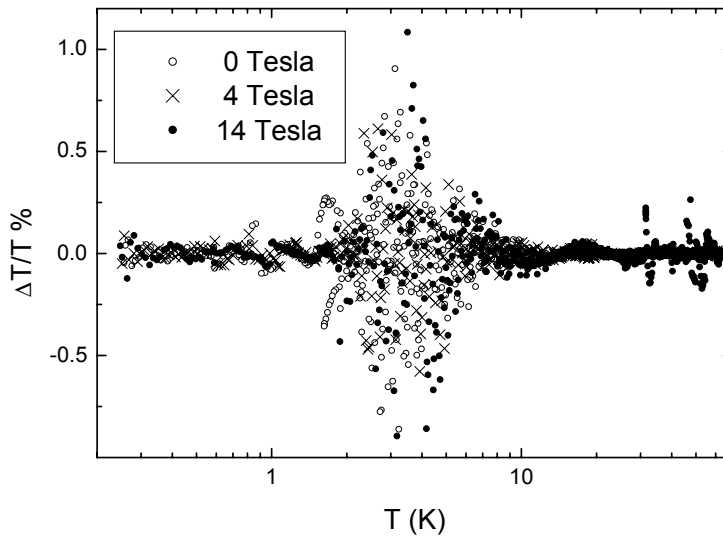


Abbildung 3.11: Abweichungen des Fits von der Eichkurve des Probenthermometers für verschiedene Magnetfelder.

angepasst. Die Abweichungen der Polynome von den Messkurven sind für einige Magnetfelder exemplarisch in Abb. 3.11 dokumentiert. Für Messungen bei einem Feld B , für das die Widerstandscharakteristik nicht explizit gemessen ist, wird folgendermaßen verfahren. Aus der Liste der Magnetfelder, für die das Thermometer kalibriert wurde, werden die zu B benachbarten Felder B_1 und B_2 mit $B_1 < B < B_2$ herausgesucht. Zwischen den beiden daraus berechneten Temperaturen $T_1 = T(R, B_1)$ und $T_2 = T(R, B_2)$ wird bzgl. der Magnetfelder linear interpoliert, d. h.

$$T(B) = \frac{B_2 - B}{B_2 - B_1} T_1 + \frac{B - B_1}{B_2 - B_1} T_2. \quad (3.23)$$

Im Messprogramm werden die angepassten Polynome auf diese Weise zur Berechnung der Probestemperatur verwendet.

3.6 Bestimmung der Addenda

Da bei der verwendeten Messmethode die Wärmekapazität der Probe und die der gesamten Probenplattform zusammen gemessen wird, müssen die Beiträge der Plattform, auch Addenda genannt, als Funktion von Temperatur und Magnetfeld bekannt sein. Zur Bestimmung der Addenda wurden zwei Proben aus hochreinem Silber mit unterschiedlichen Massen m_1 und m_2 gemessen. Wenn man die Messkurven $C(T, m_1)$ und $C(T, m_2)$ auf

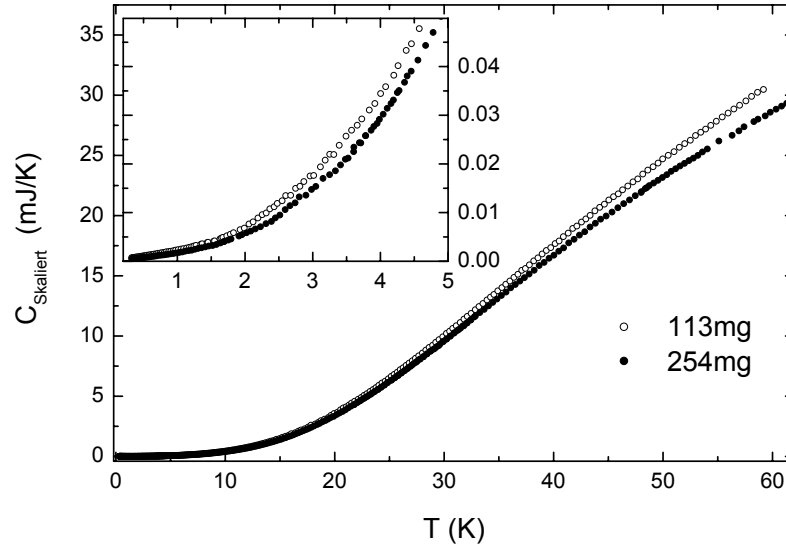


Abbildung 3.12: Skalierte Wärmekapazität $C_{Skaliert} = \frac{m_i}{m_2 - m_1} \tilde{C}_p(m_i)$ für die Messung an Silberproben mit den Massen $m_1 = 113 \text{ mg}$ und $m_2 = 254 \text{ mg}$. Dabei ist $\tilde{C}_p(m_i)$ die um den Beitrag des Klebstoffs korrigierte Wärmekapazität.

die Silbermassen skaliert und voneinander subtrahiert, fällt der Beitrag der Silberproben heraus. Auf diese Weise erhält man die Addenda $C(T)_{Add}$ mit der folgenden Formel:

$$C(T)_{Add} = \frac{m_2 \tilde{C}(T, m_1) - m_1 \tilde{C}(T, m_2)}{m_2 - m_1} \quad (3.24)$$

Dabei bezeichnet \tilde{C} die Differenz zwischen der gemessenen Wärmekapazität und der Wärmekapazität des Klebstoffs, der zum Aufbringen der Probe verwendet wurde. Diese Methode führt unabhängig von der Kenntnis des Beitrags der Referenzproben zum Ergebnis. Da die spezifische Wärme von Silber jedoch bereits sehr genau untersucht worden ist [27, 28], bietet der Vergleich mit diesen Referenzdaten eine weitere von der Differenzbildung unabhängige Methode, die ermittelte Addenda zu verifizieren.

Als Referenzproben wurden mehrere Stücke aus einer 1 mm dünnen Folie von hochreinem Silber (99.9985%) der Firma Alfa Aesar geschnitten. Diese wurden zunächst in Aceton und dann in destilliertem Wasser gereinigt. Anschließend erfolgte eine Spülung in 32%iger Natronlauge, bei der die Lauge schrittweise mit destilliertem Wasser verdünnt wurde. Nach dem gleichen Verfahren wurden die Proben danach in 65%iger Salpetersäure gespült. Abschließend wurde das Silber in einem Ofen 24 Stunden lang bei 600 °C getempert.

Für die Addendamessung wurden zwei Silberstücke mit den Massen $m_1 = 113 \text{ mg}$ und $m_2 = 254 \text{ mg}$ ausgewählt. In Abb. 3.12 ist für die beiden Proben jeweils die nach Gl. 3.24 skalierte Wärmekapazität bei 0 Tesla gezeigt. Die Differenz der Kurven ergibt die

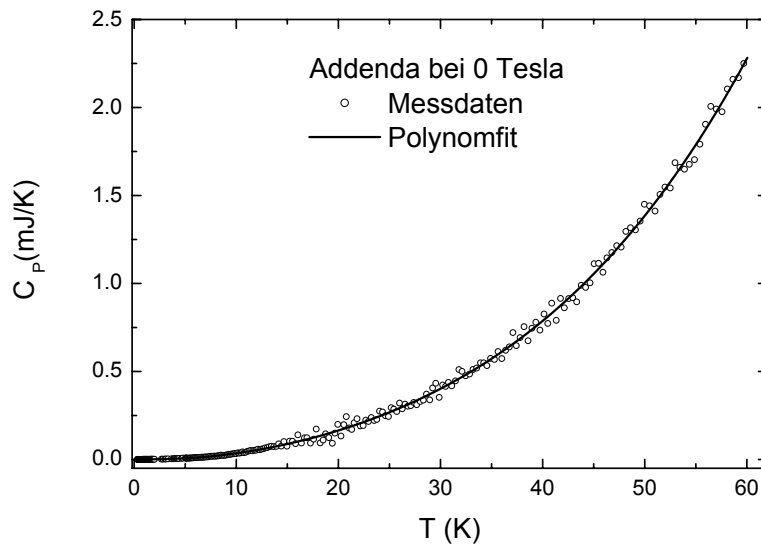


Abbildung 3.13: Aus der Differenz der Silbermessungen bestimmte Addenda und die Anpassung durch ein Polynom.

Addenda, die im Tieftemperaturbereich mit einem Polynom 8. Grades und im Hochtemperaturbereich oberhalb von 6.0 K mit einem Polynom 5. Grades angepasst wurde (siehe Abb. 3.13).

Mit der so bestimmten Addenda kann nun für jede der beiden Messungen der Referenzproben die spezifische Wärme von Silber ermittelt und mit Literaturdaten verglichen werden. Dies ist im oberen Teil von Abb. 3.14 dokumentiert. Es kann eine gute Übereinstimmung der hier durchgeführten Messungen im Vergleich mit den Literaturdaten festgestellt werden.

Darüber hinaus wurde die Addenda in Magnetfeldern bis 14 Tesla untersucht, indem die Wärmekapazität der Silberproben bei verschiedenen Magnetfeldern gemessen werden. Eine Magnetfeldabhängigkeit bei diesen Messungen müsste auf die Addenda zurückgeführt werden, da für Silber keine Magnetfeldabhängigkeit erwartet wird. In Abb. 3.14 (unten) ist die Wärmekapazität für die Silberprobe mit der Masse 254 mg in 0 Tesla und 14 Tesla gezeigt. Im gesamten Temperaturbereich ist keine nennenswerte Magnetfeldabhängigkeit erkennbar. Im Inset ist die Differenz der Wärmekapazität normiert auf die Addenda $[C(0T) - C(14T)]/C_{Add}(0T)$ gezeigt. Die Abweichungen sind kleiner als 10%. Da die Wärmekapazität der Proben üblicherweise um mindestens einen Faktor 10 größer ist als die Addenda, ist der Effekt für die Messung einer Probe kleiner als 1%.

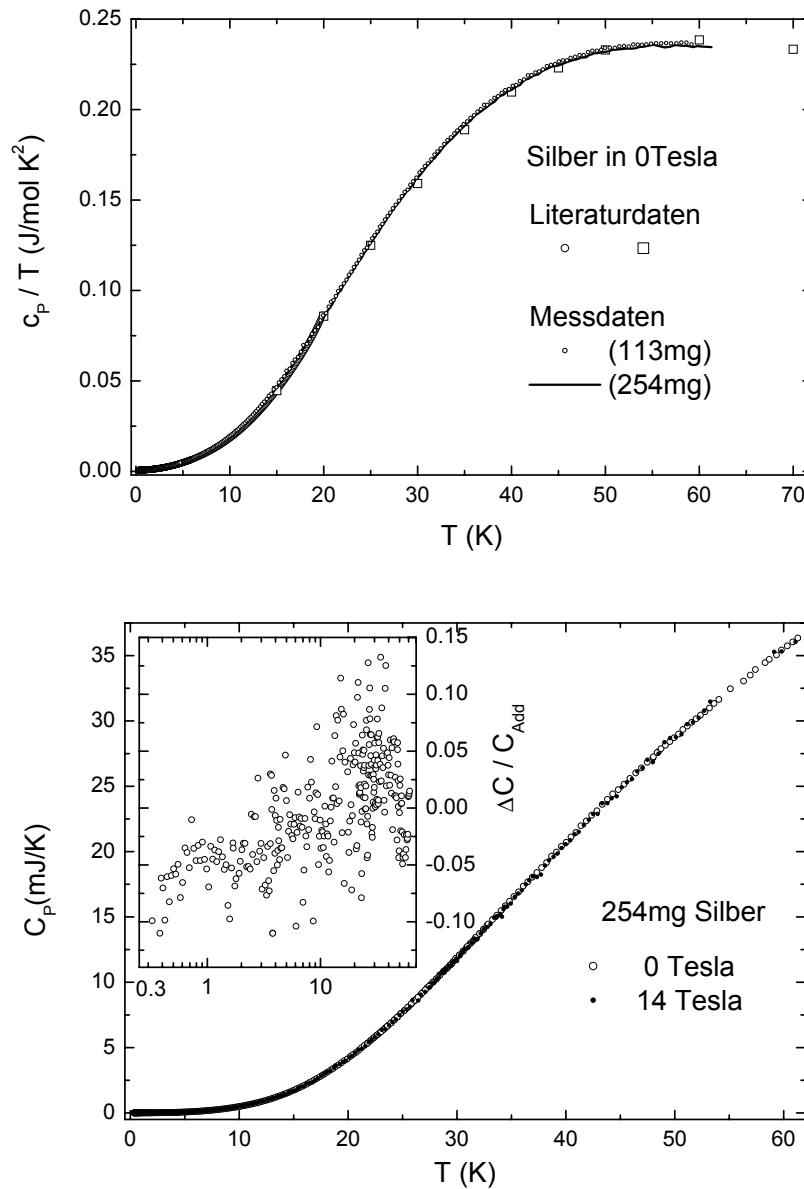


Abbildung 3.14: Oben: Spezifische Wärme von Silber in einer Auftragung c_p/T als Funktion von T . Aus den Messungen der Referenzproben mit der ermittelten Addenda bestimmte Daten im Vergleich mit Literaturdaten [27, 28]. Unten: Messung der Wärmekapazität von 254 mg Silber inklusive Addenda in 0 Tesla und 14 Tesla. Der Inset zeigt die auf die Addenda normierte Differenz $[C(0T) - C(14T)]/C_{\text{Add}}(0T)$.

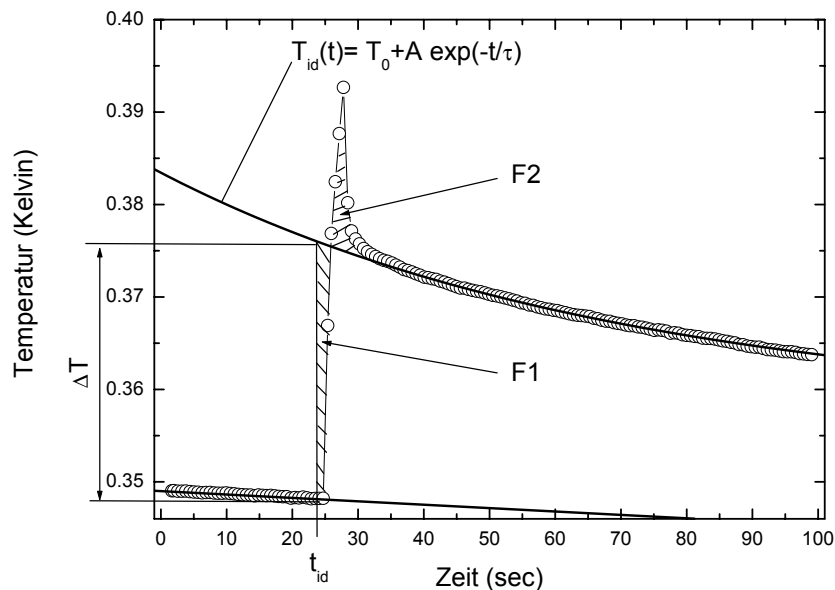


Abbildung 3.15: Temperaturverhalten vor, während und nach dem Heizimpuls. Der hypothetische Zeitpunkt t_{id} für einen instantanen Heizimpuls mit idealer Relaxation T_{id} , wird mit einer Flächenausgleichsmethode durch $F1=F2$ ermittelt.

3.7 Auswertung der Messergebnisse

Die Messung der spezifischen Wärme nach der quasiadiabatischen Heizimpulsmethode basiert auf der Auswertung des thermischen Verhaltens nach einem definierten Heizimpuls. Das Ziel dabei ist, den Temperatursprung ΔT für den entsprechenden idealen adiabatischen Fall zu extrahieren (s. Abschnitt 3.2.1). In Abb. 3.15 ist ein Beispiel für den vom Proben-thermometer gemessenen zeitlichen Temperaturverlauf gezeigt. Der Verlauf gliedert sich in eine Grundlinie (ca. 25 sec.), in die Heizphase (ca. 3 sec.) und in die anschließende Relaxation gegen die Umgebungstemperatur (ca. 70 sec.). Das Beispiel zeigt einen starken Überheizeffekt, der sich als scharfes Maximum im Temperaturverlauf kurz nach dem Heizimpuls bemerkbar macht. Ein solches Verhalten resultiert z.B. aus einer schlechten Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Probe. Dabei fließt die Wärme vom Heizer zunächst vorwiegend zum Thermometer, dessen Temperatur stark ansteigt, um danach innerhalb der internen Relaxationszeit, in der sich das thermische Gleichgewicht zwischen den Komponenten der Probenplattform bzw. in der Probe weitgehend einstellt, wieder stark abzusinken.

Die Auswertung dieser Temperaturkurve beruht auf der Konstruktion einer idealisierten Temperaturkurve $T_{id}(t) = T_0 + A \cdot \exp(-t/\tau)$, die man bei instantan erfolgtem Heizimpuls und verschwindender interner Relaxationszeit erhalten würde. Der Parameter τ entspricht der externen Relaxationszeit und lässt sich aus dem realen Temperaturverlauf in genügendem zeitlichen Abstand vom Heizimpuls bestimmen, wenn die internen Relaxati-

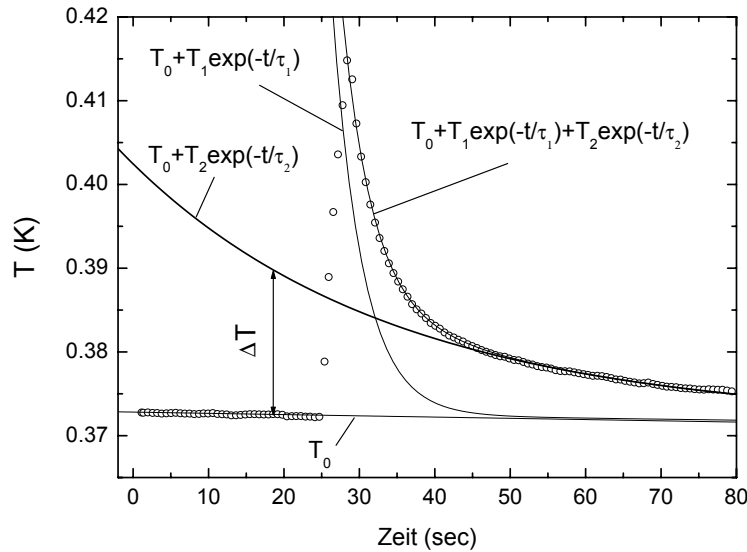


Abbildung 3.16: Analyse der Relaxationskurve mit zwei Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 , die jeweils den internen bzw. den externen Relaxationsprozess beschreiben.

onsprozesse auf der Probenplattform abgeklungen sind. Hierfür muss die quasiadiabatische Bedingung $\tau_{extern} \gg \tau_{intern}$ erfüllt sein. Der hypothetische Zeitpunkt t_{id} des instantanen Heizimpulses für den idealisierten Fall wird so ermittelt, dass die in Abb. 3.15 gezeigten Flächen F1 und F2 gleich sind. Dann ist nämlich die Beziehung 3.13 aus Abschnitt 3.2.1 erfüllt. Der gesuchte Temperatursprung wird über die Gleichung $\Delta T = T_{id}(t_{id}) - T_0$ errechnet.

Für das Beispiel in Abb. 3.15 ist es einfach, den internen und den externen Relaxationsprozess zu unterscheiden, da die entsprechenden Relaxationszeiten sehr verschieden sind. Es gibt jedoch auch Fälle, bei denen sich die internen Prozesse nicht so klar von den externen trennen lassen. Bei einer schlechten Ankopplung der Probe an die Plattform nimmt z. B. die interne Relaxationszeit zu und bei einer kleinen Wärmekapazität wird die externe Relaxationszeit kürzer. Beide Effekte führen zu einer Angleichung von τ_{extern} an τ_{intern} und erschweren eine Auswertung. In einem solchen Fall hat man die Möglichkeit, die Temperaturkurve mit zwei Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 zu analysieren. In Abb. 3.16 ist ein Temperaturverlauf mit einem großen Überheizeffekt gezeigt, bei dem der interne Relaxationsprozess fließend in den externen übergeht. Wenn zwei Relaxationszeiten das Temperaturverhalten bestimmen, lässt sich dieses durch eine Summe $T(t) - T_0 = T_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + T_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$ darstellen [23]. Die Anpassung einer solchen Funktion an den gemessenen Temperaturverlauf gibt den Relaxationsprozess gut wieder (siehe Abb. 3.16). Mit der Funktion $T_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$, die die externe Relaxation beschreibt, lässt sich durch die Flächenausgleichsmethode der Temperatursprung für den entsprechenden idealisierten Fall bestimmen.

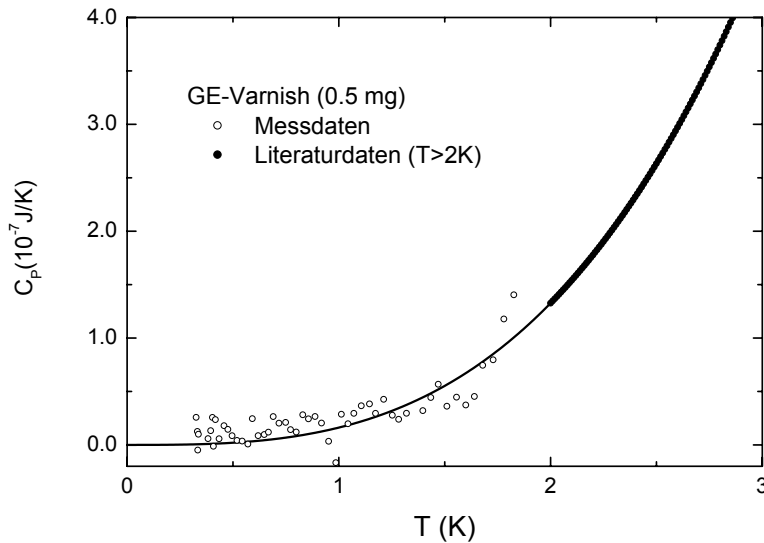


Abbildung 3.17: Wärmekapazität von 0.05 mg GE-Varnish. Offene Symbole: gemessen für $T < 2$ K. Geschlossene Symbole: Literaturdaten von Heessels *et al.* für $T > 2$ K [29]. Linie: Fortsetzung der von Heessels *et al.* angegebenen Fitfunktion außerhalb des eigentlichen Gültigkeitsbereichs $T > 2$ K.

Die Auswertung einer Relaxationskurve mit großer interner Relaxationszeit wird prinzipiell durch die Erfassung eines großen Zeitfensters begünstigt. Dabei werden natürlich umso höhere Anforderungen an die Stabilität der Temperatur des ^3He -Pots gestellt. Die Variation der Länge und der Leistung des Heizimpulses stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Form der Relaxationskurve zu verändern. Jedoch wird hierdurch in den meisten Fällen keine entscheidende Verbesserung herbeigeführt.

Aus dem Temperatursprung $\Delta T = T_{id}(t_{id}) - T_0$ berechnet man dann die Wärmekapazität zu $C_{ges} = \Delta Q / \Delta T$. Dabei ergibt sich die Heizenergie $\Delta Q = RI^2 \Delta t$ aus dem Heizstrom I , der von einer Konstantstromquelle ausgegeben wird, der Heizdauer Δt und dem Heizerwiderstand R , der für jede Temperaturkurve gemessen wird.

Um die Wärmekapazität C_{Pr} der Probe zu bestimmen, wird sowohl der Beitrag des Probenhalters C_{Add} (Addenda, siehe Abschnitt 3.6) als auch der Beitrag C_{GE} des zum Aufbringen der Probe verwendeten Klebers (GE-Varnish) abgezogen, d. h.

$$C_{Pr} = C_{ges} - C_{Add} - C_{GE}. \quad (3.25)$$

Die Menge des Klebers wird durch Wiegen der Probe mit und ohne Klebstoff auf einer Feinwaage mit einer Genauigkeit von $\pm 10^{-2}$ mg bestimmt. Für die Wärmekapazität des GE-Varnish werden für Temperaturen oberhalb von 2 K Literaturdaten verwendet [29, 30]. Für Temperaturen unterhalb von 2 K wurde die Wärmekapazität von 0.5 mg GE-Varnish in der hier aufgebauten Apparatur gemessen. In Abb. 3.17 das Ergebnis dieser Messung

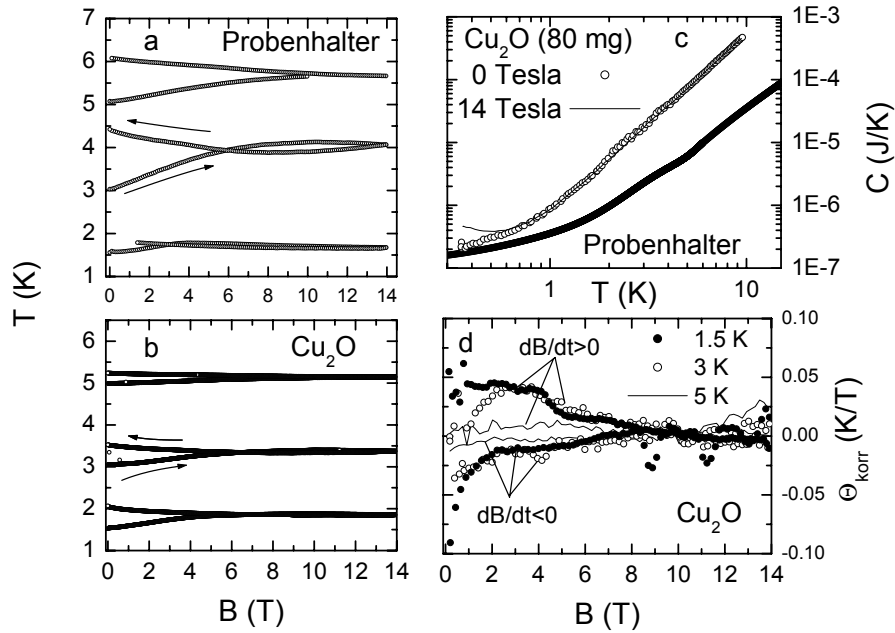


Abbildung 3.18: Temperatur als Funktion des Magnetfeldes bei der Messung des magnetokalorischen Effektes für den Probenhalter ohne (a) und mit Cu_2O -Probe (b). In (c) ist die Wärmekapazität des Probenhalters mit und ohne Cu_2O -Probe gezeigt. (d) Der um den Effekt des Probenhalters korrigierte MKE Θ_{kor} von Cu_2O (vgl. Gl. 3.27).

für $T < 2$ K (offene Symbole) und die von Heessels *et al.* angegebene Fitfunktion für $T > 2$ K (geschlossene Symbole) dargestellt [29]. Es wird deutlich, dass man keinen grossen Fehler macht, wenn man diese Funktion (durchgezogene Linie in Abb. 3.17) auch für $T < 2$ K zur Bestimmung des Klebstoff-Beitrags verwendet. Die Addenda ist in diesem Temperaturbereich um einen Faktor 10 grösser als die Wärmekapazität von 0.5 mg GE-Varnish. Zum Ankleben der Probe auf die Probenplattform benötigt man in der Regel nur 0.05 - 0.2 mg des Klebstoffs.

3.8 Messung des magnetokalorischen Effektes

Der magnetokalorische Effekt (MKE) $\Theta = (dT/dB)_{S=\text{const.}}$ misst die Temperaturänderung, die bei isentropischen Verhältnissen aufgrund einer Magnetfeldänderung erfolgt. Da die Probenplattform für die quasiadiabatische Messmethode nur schwach an die Umgebung angekoppelt ist, eignet sich der hier verwendete Aufbau prinzipiell auch zur Messung des MKE. In der Praxis wird dazu die Probentemperatur zunächst auf die Temperatur des ^3He -Pots stabilisiert. Daraufhin wird das Magnetfeld mit einer Geschwindigkeit von typischerweise 0.2 Tesla/min geändert. Das aktuelle Magnetfeld und die Probentemperatur werden in Abständen von etwa zwei Sekunden eingelesen. Um die Entropie der

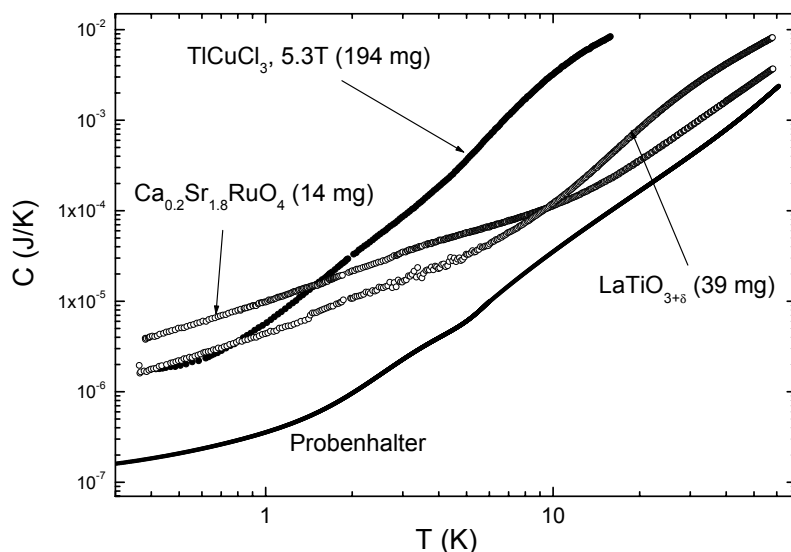


Abbildung 3.19: Wärmekapazität der gemessenen Proben im Vergleich zur Wärmekapazität des Probenhalters (Addenda).

Probenplattform während einer Magnetfelddrift auch über längere Zeiträume möglichst konstant zu halten, muss der Wärmestrom zwischen Probenplattform und Wärmereservoir minimiert werden. Dafür wird während der Messung die Temperatur des ^3He Pots zu jedem Zeitpunkt auf die aktuelle Probentemperatur eingestellt.

Zur Auswertung des Gesamteffektes ist die Kenntnis des von der Probenplattform produzierten MKE notwendig. Hierzu wurde eine Messung des Probenhalters ohne Probe durchgeführt. Dies ergab oberhalb von 1.6 K einen MKE $\Theta < 0.2 \text{ K/T}$ (siehe Abb. 3.18 a). Da die Addenda praktisch magnetfeldunabhängig ist (siehe Abschnitt 3.6), sollte eigentlich kein MKE beobachtet werden. Die während der durchfahrenen Magnetfeldschleife beobachtete Temperaturänderung beruht wahrscheinlich auf dissipativen Effekten, da sich die Temperatur nach dem Durchlaufen Schleife gegenüber der Anfangstemperatur erhöht hat.

Bei der Messung des MKE addieren sich die Effekte von Probenhalter (Θ_{Add}) und Probe (Θ_{Pr}), gewichtet mit der jeweiligen Wärmekapazität, d. h.

$$\Theta = \frac{C_{Pr}\Theta_{Pr} + C_{Add}\Theta_{Add}}{C_{Pr} + C_{Add}}. \quad (3.26)$$

Der Beitrag des Probenhalters wird damit bei Proben hoher Wärmekapazität in den Hintergrund gestellt. Da die Addenda im Allgemeinen wesentlich kleiner ist als die Wärmekapazität der Probe (typischerweise um ein bis zwei Größenordnungen), kann in den meisten Fällen der Beitrag des Probenhalters sogar vernachlässigt werden. Ein Vergleich der Wärmekapazität einiger Proben mit der Addenda ist in Abb. 3.19 gegeben.

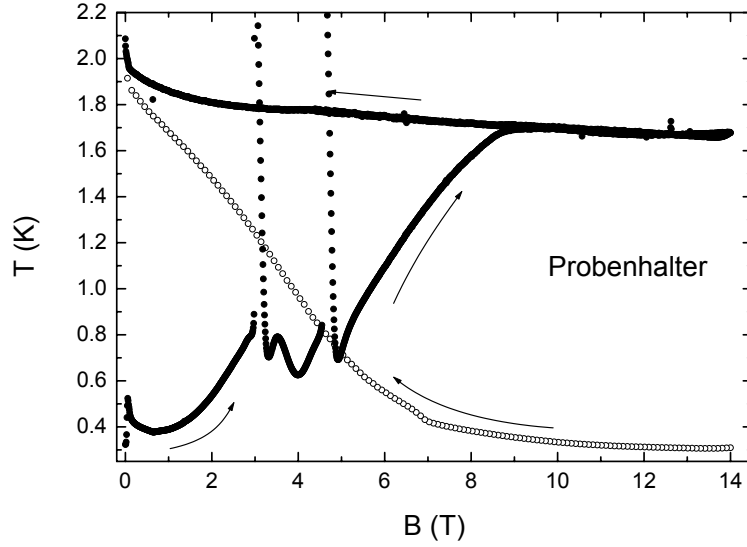


Abbildung 3.20: Magnetokalorischer Effekt des Probenhalters bei tiefen Temperaturen.

In Abb. 3.18 b ist die Messung des MKE mit einer Cu_2O -Probe gezeigt. Die Wärmekapazität der Probe zeigt bei tiefen Temperaturen im Magnetfeld eine Schottky-Anomalie der Kupferkerne, ist aber oberhalb von 1 K magnetfeldunabhängig (Abb. 3.18 c), so dass für $T > 1$ K von der Cu_2O -Probe kein MKE zu erwarten ist. Die gesamte Wärmekapazität von Probe und Probenhalter ist zwischen 3 K und 5 K etwa um einen Faktor 10 und bei 1.5 K um einen Faktor 5 größer als die Addenda. Daher sollten sich bei der Messung mit der Cu_2O -Probe nur noch etwa 10% bzw. 20% des Probenhaltereffektes zeigen. Tatsächlich ist der mit Probe gemessene MKE aber nur um etwa einen Faktor 4 kleiner. Um diesem Problem nachzugehen, wird der differentielle MKE $\Theta = (dT/dB)_S$ betrachtet. Löst man Gl. 3.26 nach Θ_{Pr} auf, erhält man eine Gleichung, mit der man den gemessenen MKE Θ um den Beitrag des Probenhalters korrigieren kann. Man erhält so einen korrigierten MKE

$$\Theta_{\text{korrr}} = \frac{C_{Pr} + C_{\text{Add}}}{C_{Pr}} \Theta - \frac{C_{\text{Add}}}{C_{Pr}} \Theta_{\text{Add}}, \quad (3.27)$$

der in Abb. 3.18(d) gezeigt ist. Unterhalb von 8 Tesla weichen die Werte von $\Theta_{Pr}(B)$ deutlich von Null ab. Dabei ist $\Theta_{Pr} > 0$ bei positiver und $\Theta_{Pr}(B) < 0$ bei negativer Magnetfelddrift. Das deutet darauf hin, dass ein dissipativer Effekt auftritt, der nicht durch die Addition der Einzeleffekte gemäß Gl. 3.26 berücksichtigt wird. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass in dem Thermometer ein MKE auftritt, der nicht ausreichend schnell mit dem Rest der Probenplattform ins thermische Gleichgewicht gelangt. Der Temperaturregler würde daraufhin die Temperatur der Kühlstufe auf die vom Probenmeter angegebene Temperatur anheben, ohne dass sich die Probe in diesem Maß

erwärmt hätte. Um dieses Problem zu lösen, kann man den Mittelwert von den Kurven für positive und negative Drift bilden. Der dissipative Effekt mittelt sich dann weitestgehend heraus. Dieses Verfahren ist bei der Auswertung des MKE von TlCuCl_3 angewendet worden (siehe Abschnitt 5.2.2).

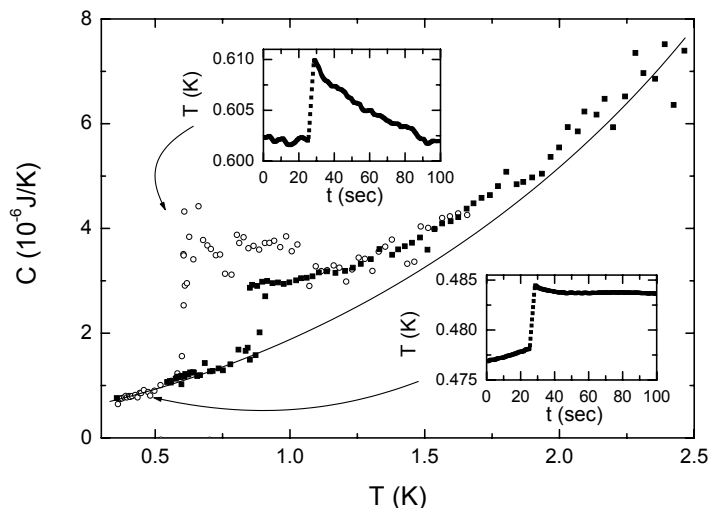


Abbildung 3.21: Auftreten einer unerwarteten Anomalie bei der Messung einer Kupferprobe. In den Insets sind eine Heizkurve oberhalb und eine Heizkurve unterhalb des Sprungs gezeigt.

Die Messung des MKE ist in dieser Apparatur über einen weiten Temperaturbereich von 1.6 K bis 1.9 K und von 2.8 K bis 25 K gut möglich. Allerdings gibt es einige problematische Temperaturbereiche. Unterhalb von 1.6 K ist die Bestimmung nicht aussagekräftig, da hier sehr starke Effekte des Probenhalters auftreten, deren Ursprung bisher nicht geklärt ist. In Abb. 3.20 sind Messungen von $T(B)$ bei tiefen Temperaturen gezeigt, die einen starken MKE unterhalb von 1.6 K in Magnetfeldern $B < 9$ Tesla aufweisen. Bei der Messung mit steigendem Magnetfeld sind unterhalb von 6 Tesla mehrere Temperatursprünge zu sehen. Diese Effekte sind sehr überraschend, da für die Addenda nur eine sehr geringe Magnetfeldabhängigkeit gefunden wird. Die Sprünge sind möglicherweise auf starke Effekte in einer einzelnen Komponente der Probenplattform zurückzuführen, bei denen die Plattform kurzzeitig nicht im thermischen Gleichgewicht ist. Zudem kommt es zwischen 1.9 K und 2.8 K im ^3He -Verdampfer-Einsatz bezüglich der ^3He -Temperatur zu Regelschwierigkeiten, da hier der Kühlmechanismus von ^3He -Verdampfung auf die Kühlung mit der 1-Kelvin-Platte umgestellt wird. In diesem Bereich sollte nur in kleinen Feldbereichen oder an Proben mit hoher Wärmekapazität gemessen werden. Bei Temperaturen oberhalb von 25 K ergibt sich das Problem, dass die Kühlleistung des ^3He -Pots sehr gering ist und das System damit kaum noch auf eine Erniedrigung der Solltemperatur reagiert.

3.9 Wahl des richtigen Vakuumfetts

Bei der Messung von Kupfer-Eichproben ist zeitweise „ApiezonN-Grease“ statt des üblicherweise verwendeten „Dow-Corning“-Vakuumfetts zur Abdichtung des Vakuumbekchers benutzt worden. Dieser Wechsel bringt einen sehr unangenehmen Effekt mit sich. Während der Messung der Wärmekapazität sind unerwartete Anomalien aufgetreten, die in Abb. 3.21 gezeigt sind. Die offenen Symbole zeigen einen Temperaturgang, der bei 0.36 K gestartet wird. Bei 0.6 K tritt ein plötzlicher Sprung auf und das Signal beginnt stark zu streuen. Im unteren Inset der Abbildung ist eine Relaxationskurve unterhalb des Sprungs zu sehen, die einen normalen Temperaturverlauf zeigt. Oberhalb des Sprungs schwnkt die Proben temperatur dagegen sehr stark und relaxiert sehr schnell gegen die Badtemperatur (siehe oberen Inset), obwohl die Wärmekapazität am Sprung scheinbar grösser geworden ist. Dies ist ein Zeichen dafür, dass viel Wärme vom Probenhalter abfließt.

Wenn die Probe auf 6 K erwärmt und danach auf 0.55 K abgekühlt wird, ergibt sich anschliessend die mit den geschlossenen Symbolen dargestellte Messkurve. Es tritt wieder ein Sprung auf, aber diesmal bei einer höheren Temperatur (0.88 K). Der für diese Probe eigentlich erwartete Verlauf ist mit der durchgezogenen Linie angedeutet. Es fällt auf, dass die gemessene Kurve bei etwa 2.1 K wieder mit dieser Linie zusammen fällt.

Dieses Problem trat nur bei der Verwendung von „ApiezonN-Grease“ auf, und es ist seit dem erneuten Wechsel auf das „Dow-Corning“-Vakuumfett nicht mehr in Erscheinung getreten. Daraus ist die folgende Vermutung erwachsen. Möglicherweise kann durch die „ApiezonN-Grease“-Schicht langsam Helium aus dem Dewar in den Vakuumbekcher diffundieren. Zunächst wird das Helium von dem Aktivkohlefilter (^4He -Sorb) adsorbiert. Irgendwann ist der Filter jedoch gesättigt und das Helium kann sich auf dem Probenhalter sammeln. Bei einer kritischen Menge bildet sich ein suprafluider Film, der die Probenplattform erreicht und zu dem beobachteten Sprung in der gemessenen Wärmekapazität führt. Erst bei Temperaturen oberhalb von 2.1 K, bei denen ^4He nicht mehr suprafluid ist, erreicht die gemessene Wärmekapazität den erwarteten Verlauf. Das Ausheizen der Probe auf 6 K ermöglicht dann nach anschliessendem Abkühlen eine Messung mit dem erwarteten Signal. Das erneute Auftreten eines Sprungs ist nicht von der Temperatur abhängig, sondern von der Zeit, die zur Ansammlung der kritischen Menge Helium benötigt wird.

Überraschenderweise beeinträchtigt dieser Effekt nicht die Kühlleistung des ^3He -Pots. Offenbar ist die Rate des einströmenden Heliums sehr klein. Bei Raumtemperatur kann mit einem Lecktester auch tatsächlich keine undichte Stelle gefunden werden. Trotzdem ist von der Verwendung des „ApiezonN-Grease“ für die Abdichtung des Vakuumbekchers abzuraten.

Kapitel 4

Eigenschaften von TlCuCl_3

TlCuCl_3 kristallisiert in einer monoklinen Kristallstruktur mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die wesentlichen Strukturelemente sind Doppelketten aus kantenverknüpften CuCl_6 -Oktaedern in a -Richtung (siehe Abb. 4.1), die in b - und c -Richtung durch Tl^+ -Ionen voneinander getrennt sind [31]. Für die magnetischen Eigenschaften dieses Isolators sind die zweifach positiv geladenen Cu-Ionen verantwortlich, die in einer $3d^9$ -Konfiguration vorliegen, wobei das Loch im $3d_{x^2-y^2}$ -Zustand sitzt und den Spin $S = 1/2$ trägt. Gegenüberliegende Spins (A_i und B_i in Abb. 4.1) sind auf den Doppelketten paarweise durch eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung zu Dimeren gekoppelt [32].

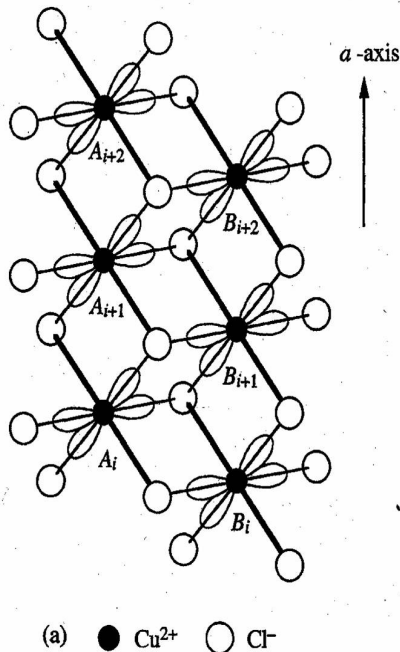


Abbildung 4.1: Struktur der Doppelketten aus CuCl_6 -Oktaedern a -Richtung [31].

TlCuCl_3 ist ein Quanten-Spin- $\frac{1}{2}$ -System mit unmagnetischem Grundzustand und einer Energielücke zum ersten angeregten Zustand. Die Energielücke beträgt in etwa $\Delta/k_B \approx 7.5$ K und kann in einem externen Magnetfeld von 5.5 Tesla geschlossen werden, indem die Energie des ersten angeregten Triplettzustands mit $S_z = -1$ durch das Magnetfeld abgesenkt wird. Dabei wird durch die Zeeman-Aufspaltung $\Delta E = g\mu_B S_z B$ die Entartung der Zustände mit $S_z = -1, 0, 1$ aufgehoben und bei einem kritischen Feld B_c kostet

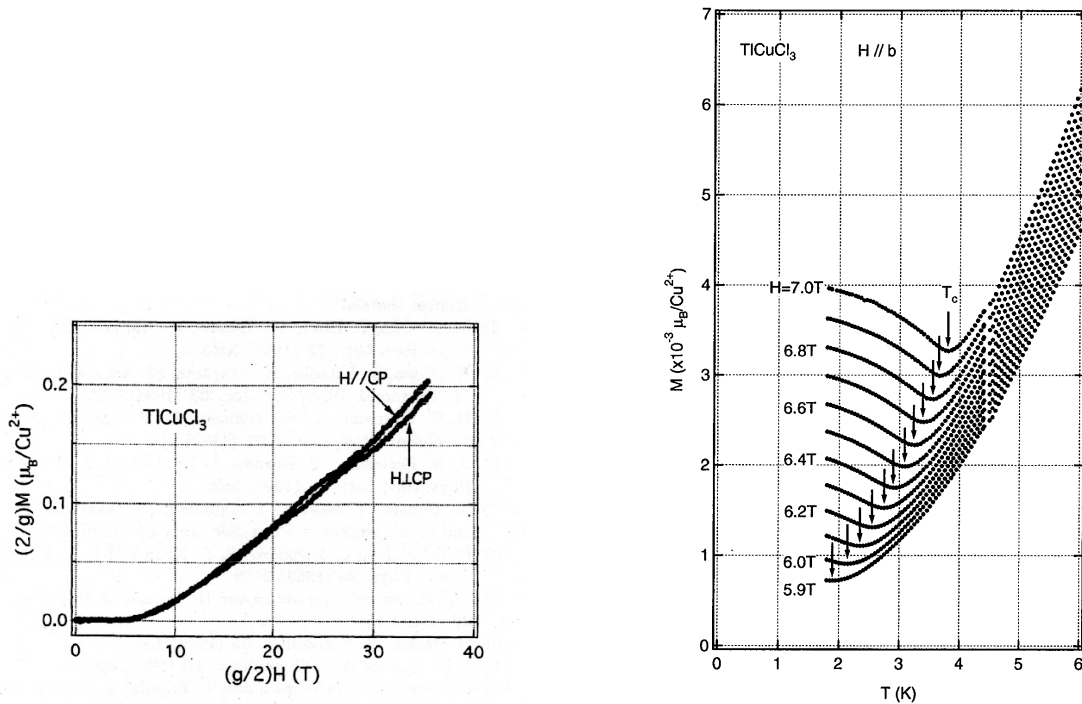


Abbildung 4.2: Links: Magnetisierungskurve $M(B)$ bei $T = 1.7$ K mit dem Magnetfeld parallel bzw. senkrecht zur Spaltfläche [31]. Rechts: Magnetisierung als Funktion der Temperatur [33].

die Erzeugung eines Triplettzustands mit paralleler Orientierung zum Feld ($S_z = -1$) keine Energie mehr. Für $B > B_c$ wird somit der Übergang zu einem neuen, feldinduzierten Grundzustand erwartet. In TlCuCl_3 lässt sich tatsächlich oberhalb eines kritischen Magnetfeldes B_c ein Übergang in einen magnetischen Zustand beobachten, der durch Anomalien in der spezifischen Wärme eindeutig als Phasenübergang identifiziert werden kann [34]. Sehr prägnant macht sich dieser Übergang in der Magnetisierung bemerkbar. Der linke Teil von Abb. 4.2 zeigt die Magnetisierung $M(B)$ als Funktion des Magnetfeldes bei $T = 1.7$ K [35]. Die Magnetisierungskurve $M(B)$ ist unterhalb von B_c zunächst flach und zeigt bei $B_c \approx 5.7$ Tesla einen Knick, und steigt für $B > B_c$ stark an. Hieran wird der Übergang von einem unmagnetischen in einen magnetischen Zustand deutlich sichtbar. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ist rechts in Abb. 4.2 zu sehen. $M(T)$ zeigt am Phasenübergang ein Minimum, um dann in der geordneten Phase zu tiefen Temperaturen wieder anzusteigen [33].

Im Rahmen einer Meanfield-Beschreibung lässt sich dieses Verhalten nicht erklären. Entsprechende Berechnungen für ein Dimer-System im Magnetfeld können den experimentell beobachteten Verlauf der Magnetisierung $M(T)$ nicht richtig beschreiben [36]. Insbesondere der Wiederanstieg von $M(T)$ bei tiefen Temperaturen kann durch den Meanfield-Ansatz nicht verstanden werden. Zudem wird die experimentell bestimmte Phasengrenze $B_c(T)$ [33], für die die Temperaturabhängigkeit $B - B_c \propto T^\Phi$ mit $\Phi \approx 2.2$ gefunden wird (siehe Abb. 4.3), durch den Mean-Field-Ansatz nicht richtig wiedergegeben.

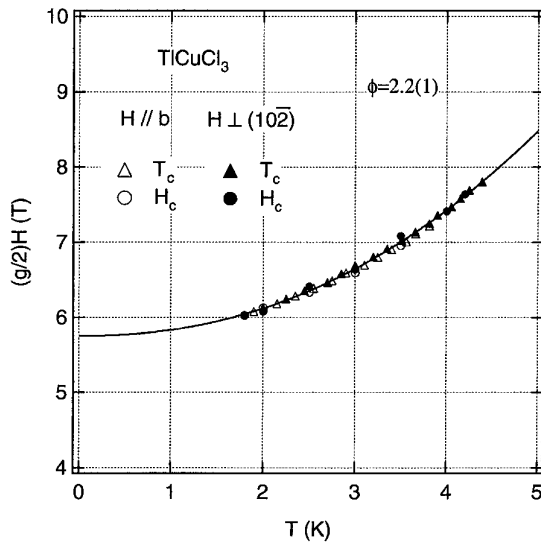


Abbildung 4.3: Phasengrenze zwischen der unmagnetischen und der geordneten magnetischen Phase [33].

4.1 Magnetisches Anregungsspektrum

Um die Eigenschaften von TiCuCl_3 besser zu verstehen, ist von verschiedenen Gruppen das magnetische Anregungsspektrum mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuung bestimmt worden. Die experimentellen Daten sind in verschiedenen Arbeiten durch ein antiferromagnetisches Heisenberg-Modell im Grenzfall starker Kopplung [37–39] bzw. durch eine Cluster-Reihen-Entwicklung [32] gut reproduziert worden.

In Abb. 4.4 ist das dreidimensionale Netzwerk aus magnetischen Wechselwirkungen gezeigt, für das die Austauschkonstanten mit Hilfe der Cluster-Reihen-Entwicklung bestimmt worden sind [32]. Das Ergebnis für die effektiven Austauschkonstanten zwischen den jeweiligen Spin-Paaren ist in Tabelle 4.1 dargestellt. In den Doppelketten sind jeweils gegenüberliegende Spins durch eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung von $J = 5.68$ meV gekoppelt, während die Wechselwirkungen zu den jeweils anderen Nachbarn deutlich schwächer sind.

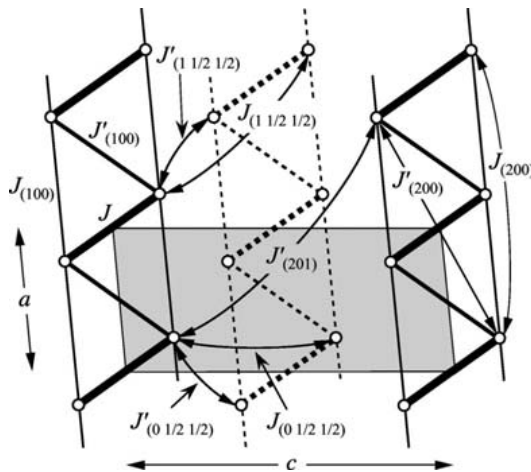


Abbildung 4.4: Struktur der magnetischen Wechselwirkungen [32].

J	5.68 meV
J_{100}	-0.46 meV
J_{200}	0.05 meV
$J_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$	0.49 meV
$J_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$	-0.06 meV
J_{201}	-1.53 meV

Tabelle 4.1: Intradimer-Kopplung J und die effektiven Inter-Dimer-Austauschwechselwirkungen J_{hkl} [32].

Die Abbildung 4.5 zeigt das Anregungsspektrum der Tripletzustände [39]. Die starke Dispersion führt zu einer gegenüber $J \approx 5.7$ meV vergleichsweise kleinen Anregungslücke $\Delta \approx 0.65$ meV bei $\mathbf{Q}_c = (0, 0, 2\pi)$ [32]. Durch Anlegen eines Magnetfeldes wird die Entartung der Tripletzustände zwar aufgehoben, aber die Form des Anregungsspektrums bleibt für jeden Tripletzustand nahezu unverändert [38, 39]. Bei $B = B_c \ll J$ wird die Energielücke Δ durch die Zeeman-Energie bei \mathbf{Q}_c geschlossen. Da Δ im Anregungsspektrum nur in einem kleinen Bereich um \mathbf{Q}_c verschwindet, ist die Besetzung des Tripletzustands mit paralleler Feldausrichtung auch bei Magnetfeldern deutlich über $B_c \approx 5.7$ Tesla relativ gering. Die Magnetisierung zeigt beispielsweise bei $B = 22$ Tesla einen Wert von lediglich $M \approx 0.1\mu_B/\text{Cu}^{2+}$. Der Zustand des Systems in der Hochfeldphase lässt sich unter diesen Voraussetzungen als geringfügige Beimischung von Tripletzuständen zu einem System

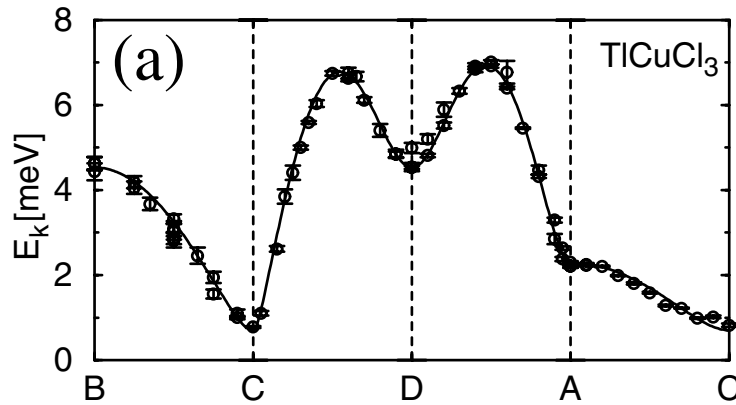


Abbildung 4.5: Magnetisches Anregungsspektrum, das mit elastischer Neutronenstreuung bestimmt wurde, im Vergleich zu einer theoretischen Berechnung (durchgezogene Linie) [39]. Auf der x-Achse sind die Punkte $A=(\pi \ 0 \ 0)$, $B=(0 \ 2\pi \ 2\pi)$, $C=(0 \ 0 \ 2\pi)$ und $D=(0 \ 0 \ 0)$ des reziproken Gitters aufgetragen.

aus Dimerzuständen beschreiben [39]. Das Anregungsspektrum ist kontinuierlich und die Anregungen werden durch Magnonen beschrieben.

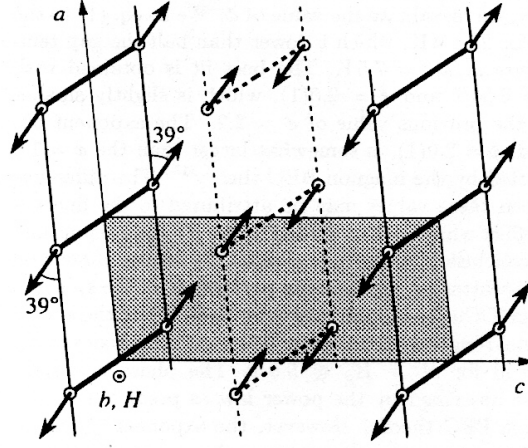


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der antiferromagnetischen Ordnung des transversalen Spinnmomentes [40].

4.2 Goldstone-Mode

Beim Eintritt in die geordnete Hochfeldphase beobachtet man in der elastischen Neutronenstreuung magnetische Bragg-Reflexe, die einer Néel-Ordnung der transversalen Spinkomponente zugeordnet werden [40]. Die daraus abgeleitete Spin-Struktur ist in Abb. 4.6 dargestellt.

Ein nennenswerter Erwartungswert für die transversale Spinkomponente tritt auf, wenn man den Dimerzuständen einen kleinen Anteil Tripletzustände beimischt. Das Dimersystem in TlCuCl_3 lässt sich in einem einfachen Bild innerhalb einer Orthonormalbasis aus dem Singulett-Zustand

$$|s_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (4.1)$$

und den Tripletzuständen

$$|t_{-1}\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (4.2)$$

$$|t_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (4.3)$$

$$|t_{+1}\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (4.4)$$

darstellen. Dabei bezeichnen die Pfeile den Spinzustand des ersten bzw. zweiten Spins innerhalb eines Spinpaares (Dimers). Mit elementarer Quantenmechanik lässt sich zeigen,

dass es zu einem großen Erwartungswert für die transversale Spinkomponente kommt, wenn man den Zustand $|\Psi\rangle$ in der Hochfeldphase durch eine geringfügige Beimischung von Tripletzuständen $|\uparrow\uparrow\rangle$ zu den Dimeren $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ mit einer kleinen Amplitude α ($|\alpha| \ll 1$) beschreibt, d. h.

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) + \alpha|\uparrow\uparrow\rangle. \quad (4.5)$$

Für die Aufsteiger-Operatoren S_1^+ , S_2^+ , die Absteiger-Operatoren S_1^- , S_2^- und S_1^z bzw. S_2^z , die jeweils nur auf den ersten bzw. zweiten Spin wirken, ergeben sich aus einer einfachen Rechnung:

$$\langle\Psi|S_1^+|\Psi\rangle = +\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \quad \langle\Psi|S_2^+|\Psi\rangle = -\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \quad (4.6)$$

$$\langle\Psi|S_1^-|\Psi\rangle = -\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \quad \langle\Psi|S_2^-|\Psi\rangle = +\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \quad (4.7)$$

$$\langle\Psi|S_1^z|\Psi\rangle = +\frac{|\alpha|^2}{2} \quad \langle\Psi|S_2^z|\Psi\rangle = +\frac{|\alpha|^2}{2}. \quad (4.8)$$

Bei einer Überlagerung mit der komplexen Amplitude $\alpha = a(1+i)$ mit reellem a erhält man dann für die Erwartungswerte von $S_1^x = (S_1^+ + iS_1^-)/2$, $S_2^x = (S_2^+ + iS_2^-)/2$, S_1^z und S_2^z :

$$\langle\Psi|S_1^x|\Psi\rangle = +\frac{\alpha(1-i)}{2\sqrt{2}} = +\frac{a}{\sqrt{2}} \quad (4.9)$$

$$\langle\Psi|S_2^x|\Psi\rangle = -\frac{\alpha(1-i)}{2\sqrt{2}} = -\frac{a}{\sqrt{2}} \quad (4.10)$$

$$\langle\Psi|S_1^z|\Psi\rangle = \frac{|\alpha|^2}{2} = \frac{a^2}{2} \quad (4.11)$$

$$\langle\Psi|S_2^z|\Psi\rangle = \frac{|\alpha|^2}{2} = \frac{a^2}{2} \quad (4.12)$$

$$(4.13)$$

Für kleine Werte von $|\alpha|$ ist das magnetische Moment der transversalen Komponente wesentlich grösser als das der longitudinalen. Ausgehend von dieser Idee sind von Matsumoto *et al.* Berechnungen durchgeführt worden, die u. a. Angaben über die Magnetisierung parallel und senkrecht zum Magnetfeld machen [39]. Die experimentellen Daten können allerdings erst dann gut reproduziert werden, wenn auch die Beimischung der energetisch höheren Tripletzustände $|t_{-1}\rangle$ und $|t_0\rangle$ berücksichtigt wird.

Im Anregungsspektrum wird für eine antiferromagnetische Ordnung der transversalen Spinkomponente eine lineare Mode ohne Anregungslücke zum Grundzustand erwartet, die sogenannte Goldstone-Mode [39]. Tatsächlich ist in der inelastischen Neutronenstreuung für $B > B_c$ eine solche Mode mit linearer Dispersion gemessen worden [41].

4.3 Bose-Einstein-Kondensation

Von vielen Gruppen wird der Phasenübergang in TlCuCl₃ inzwischen im Rahmen einer Bose-Einstein-Kondensation (BEK) von Magnonen interpretiert. Die Magnonen können dabei auf ein verdünntes Bose-Gas abgebildet werden.

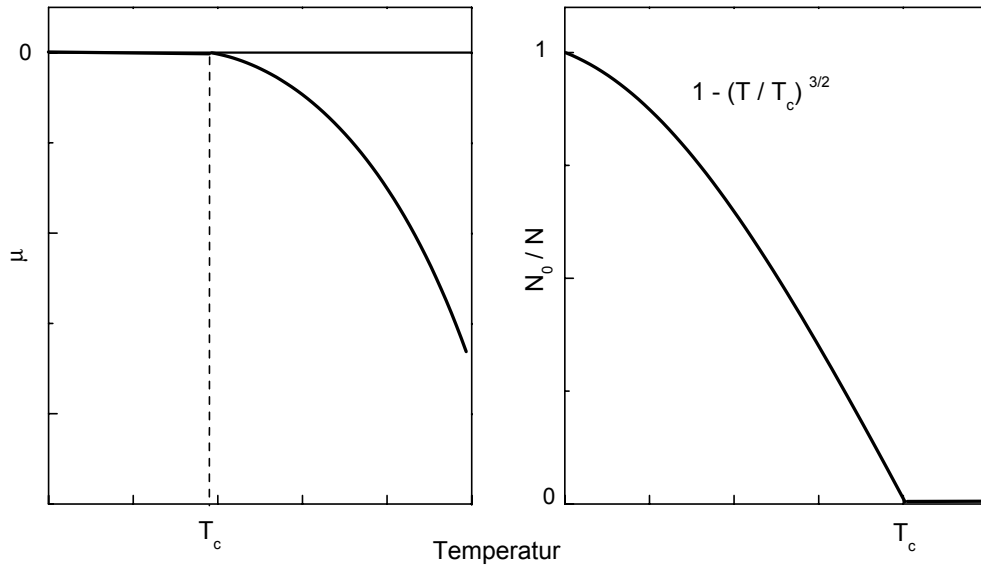


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials μ und der Kondensatdichte N_0/N eines Bose-Einstein-Kondensats.

Bei der theoretischen Beschreibung eines idealen Bose-Gases, in dem keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen berücksichtigt sind, wird eine Bose-Einstein-Kondensation (BEK) bei tiefen Temperaturen vorausgesagt. Hierzu betrachtet man die Besetzungszahlen n_k von Zuständen mit der Quantenzahl k und der Energie $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$, die durch die Bose-Verteilung

$$n_k = \frac{1}{\exp((\epsilon_k - \mu)/k_B T) - 1} \quad (4.14)$$

beschrieben werden. Damit keine Singularitäten in der Besetzungszahl n_k auftreten, muss das chemische Potential μ stets negativ sein, d.h.

$$\mu < 0. \quad (4.15)$$

Um den Ausdruck für die Gesamtteilchenzahl

$$N(T, V, \mu) = \sum_k n_k = \sum_k \frac{1}{\exp((\epsilon_k - \mu)/k_B T) - 1} \quad (4.16)$$

analytisch behandeln zu können, geht man von der Summation über alle Zustände k zu einer Integration über den Phasenraum $d^3p dV$ über. Mit einer Entwicklung der einzelnen Besetzungszahlen nach Potenzen von $\exp[-(\epsilon_k - \mu)/k_B T]$ erhält man [42]:

$$N(T, V, \mu) = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\exp(\mu l/k_B T)}{l^{3/2}} = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z). \quad (4.17)$$

Hierbei ist $z = \exp(\mu/k_B T)$ und $g_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^\nu}$ die verallgemeinerte Riemann'sche Zetafunktion. Durch $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ ist die thermische de Brooglie-Wellenlänge der Bosonen gegeben. Bei vorgegebenem $v = V/N$ und T bestimmt sich aus dieser Gleichung das chemische Potential $\mu(v, T)$. Die Temperaturabhängigkeit von μ ist in Abb. 4.7 skizziert. Für $T \rightarrow \infty$ strebt das chemische Potential gegen $-\infty$ und bei endlichen Temperaturen ist $\mu \leq 0$. Mit fallender Temperatur steigt μ an und bei einer kritischen Temperatur¹

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{[g_{3/2}(1)]^{2/3} m k_B v^{2/3}} \approx 4.56 \frac{\hbar^2}{m k_B v^{2/3}} \quad (4.18)$$

verschwindet das chemische Potential. Für $T < T_c$ lässt sich das System nicht mehr mit $\mu < 0$ nach Gl. 4.16 beschreiben. Die Lösung dieses Problems besteht in einer starken Besetzung des Grundzustands mit $\epsilon_0 = 0$ unterhalb von T_c . Die Anzahl der Teilchen $N_{\epsilon>0}$ mit $\epsilon_k > 0$ ist dann durch Gl. 4.16 mit $\mu = 0$ gegeben, und wird mit fallender Temperatur immer kleiner. Die restlichen $N_0 = N - N_{\epsilon>0}$ Teilchen nehmen den Grundzustand ein.

Während für $T > T_c$ die relative Besetzungszahl des Grundzustands im thermodynamischen Limes² mit $N_0/N \approx 1/N$ verschwindend gering ist, kommt es unterhalb von T_c zu einer makroskopischen Besetzung des Grundzustands, die durch

$$N_0/N = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (4.19)$$

gegeben ist (siehe Abb. 4.7, rechts). Für $T \rightarrow 0$ steigt N_0/N an, bis bei $T = 0$ der Grundzustand vollständig besetzt ist. Diese Ansammlung der Teilchen im Grundzustand wird als Bose-Einstein-Kondensation bezeichnet. Die Dichte der kondensierten Teilchen N_0/N steigt dabei beim Unterschreiten von T_c von $1/N \approx 0$ auf endliche Werte, so dass man tatsächlich von einem Phasenübergang sprechen kann. Die de Brooglie-Wellenlänge nimmt mit fallender Temperatur zu und entspricht am Phasenübergang mit

$$\lambda_c = \sqrt[3]{g_{3/2}(1)v} \approx 1.38 \sqrt[3]{v} \quad (4.20)$$

dem mittleren Teilchenabstand. Die Teilchen im Kondensat befinden sich dabei in einem gemeinsamen Grundzustand und werden quantenmechanisch durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben.

¹ T_c ergibt sich durch Einstzen von $\mu = 0$ in Gl.4.17.

² $N \rightarrow \infty$, $v = v/N = \text{const.}$

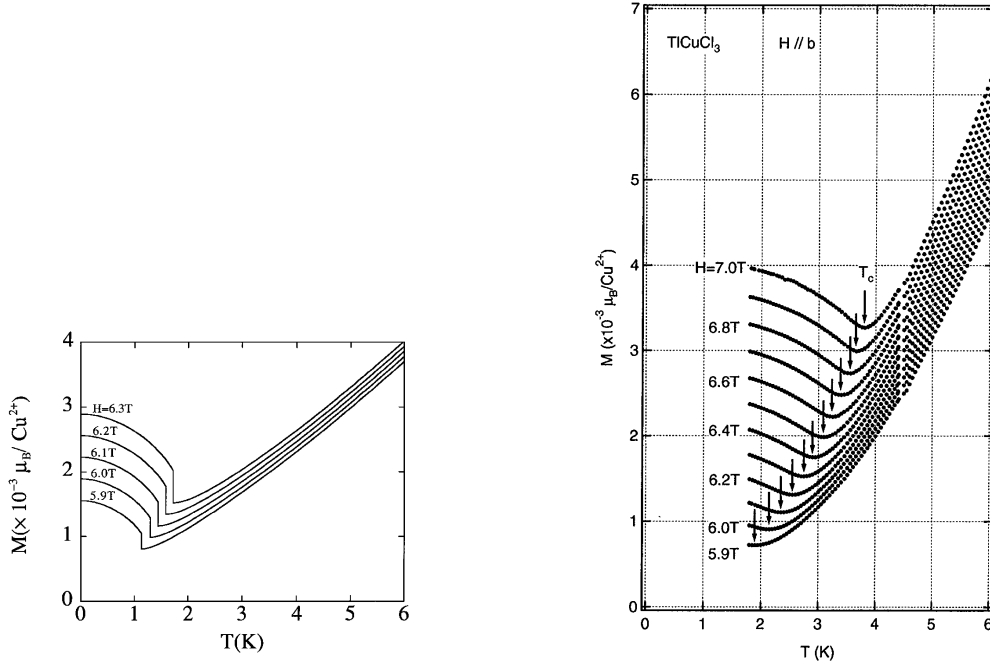


Abbildung 4.8: Vergleich der von T. Nikuni *et al.* berechneten (links) und gemessenen Magnetisierung als Funktion der Temperatur [33].

4.4 Magnetisierung am Phasenübergang

Die Magnetisierung von TlCuCl_3 ist von Nikuni *et al.* im Rahmen einer Bose-Einstein-Kondensation von Magnonen beschrieben worden [33]. Bei $B > B_c$ setzt die Kondensation der Magnonen ein, die zu einer starken Besetzung des Triplet-Grundzustands durch die Magnonen und damit zu einem Anstieg der Magnetisierung mit fallender Temperatur führt. Die im Rahmen dieses Modells berechnete Magnetisierung gibt die experimentellen Ergebnisse am Phasenübergang zumindest qualitativ wieder (siehe Abb. 4.8). Für die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes folgt aus den Rechnungen

$$B - B_c \propto T^{3/2}, \quad (4.21)$$

während im Experiment für den Exponenten Werte zwischen 1.7 und 2.21 gefunden werden [33, 34, 40, 43]. Die relativ große Streuung der experimentell bestimmten Exponenten ist darauf zurückzuführen, dass die Phasengrenze von den verschiedenen Gruppen in unterschiedlichen Temperaturbereichen ermittelt worden ist.

Eine Arbeit von S. Wessel *et al.* basiert auf der Anwendung einer Quanten-Monte-Carlo-Simulation auf den Heisenberg-Hamiltonoperator eines dreidimensional wechselwirkenden Dimer-Systems [44]. Für die magnetischen Wechselwirkungen wird dabei eine dreidimensionale Anordnung von Dimeren angenommen, die mit einer Intradimerkopplung J und einer Interdimerkopplung J' beschrieben wird. Die Rechnungen sind für verschiedene Verhältnisse J/J' der Austauschwechselwirkungen und insbesonde-

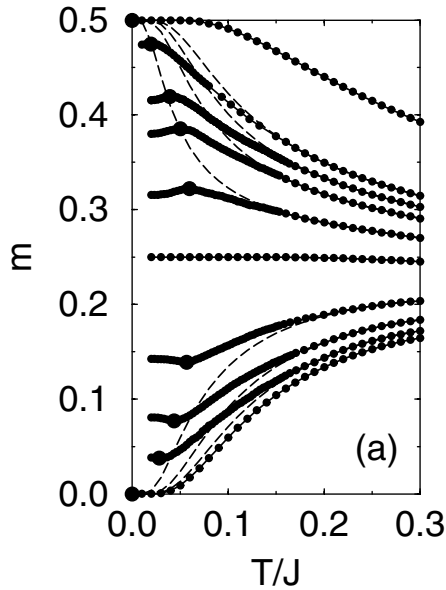


Abbildung 4.9: Mittels Monte-Carlo-Technik berechnete Magnetisierung als Funktion der Temperatur für ein Verhältnis $J'/J=1/15$ zwischen Inter- und Intra-Dimerkopplung. Dargestellt sind die Kurven für verschiedene Magnetfeldparameter $h/J = 0.80, 0.86, 0.90, 0.97, 1.08, 1.17, 1.23, 1.27, 1.32$ und 1.37 (von unten nach oben) [44].

re für schwach gekoppelte Dimere durchgeführt worden. Für Werte des Feldparameters $h > h_{c1} \approx J - 5J'/2$ setzt der teilweise spinpolarisierte Zustand ein, der für $h > h_{c2} \approx J + 5J'$ schliesslich vollständig polarisiert ist. Die berechneten Magnetisierungskurven $m(T)$ zeigen für moderate Felder $h_{c1} < h < h_m = (h_{c1} + h_{c2})/2$ ein Minimum und für hohe Felder $h_m < h < h_{c2}$ ein Maximum, das jeweils das Einsetzen der dreidimensionalen magnetischen Ordnung zeigt. In Abb. 4.9 sind die Magnetisierungskurven als Funktion der skalierten Temperatur T/J für Magnetfelder zwischen $h = 0.8J$ (unterste Kurve) und $1.37J$ (oberste Kurve) gezeigt [44]. Im experimentell zugänglichen Feldbereich $h < h_m$ stimmen die Ergebnisse qualitativ mit denen des oben beschriebenen BEK-Modells von T. Nikuni *et al.* überein. Über den Parameter J'/J kann h_{c1} variiert werden [45]. Mit einem Wert $0.2 < J'/J < 0.25$ wird das experimentell bestimmte Übergangsfeld $B_c(T \rightarrow 0)$ erreicht. Angesichts der größten experimentell bestimmten Inter-Dimer-Wechselwirkung von $|J_{201}^{eff}| = 1.53 \text{ meV} \approx 0.27J$ ist dies ein realistisches Ergebnis. Für den Exponenten Φ , der die Temperaturabhängigkeit $B_c(T) - B_c(0) \propto T^\Phi$ des Übergangsfeldes beschreibt erhält man in diesem Modell $\Phi = 2.7$. Dies liegt deutlich über dem für eine BEK erwarteten Wert von 1.5. Allerdings beschreibt die Quanten-Monte-Carlo-Simulation das Verhalten bei endlichen Temperaturen, während der Wert aus der Theorie der BEK für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ gilt.

4.5 Quantenkritischer Punkt

Für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ wird in TlCuCl_3 der Phasentübergang durch ein äußeres Magnetfeld herbeigeführt. Damit repräsentiert der Übergang in die geordnete Hochfeldphase bei $T = 0$ einen quantenkritischen Punkt (QKP). In Abb. 4.10 ist schematisch das Phasendiagramm in der Umgebung eines QKP gezeigt. Es gliedert sich in drei Teile:

- Die **ungeordnete Phase** für $r > r_c$ stellt das klassische Regime dar, dessen Verhalten durch eine Renormierung thermodynamischer Grössen gekennzeichnet ist.

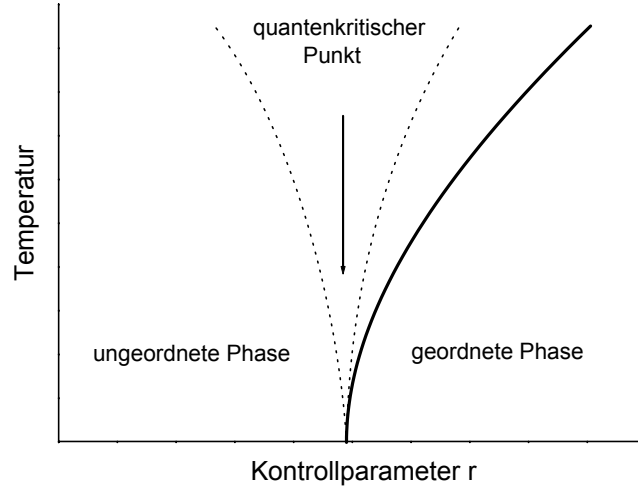


Abbildung 4.10: Phasendiagramm in der Umgebung eines quantenkritischen Punktes [46].

- Der **quantenkritische Bereich** läuft trichterförmig auf den quantenkritischen Punkt zu und ist in Abb. 4.10 durch gestrichelte Linien eingeschlossen. Hier bestimmen quantenkritische Fluktuationen auch bei endlichen Temperaturen die Eigenschaften des Systems und es wird ein charakteristisches Skalierungsverhalten gefunden.
- In der **geordneten Phase** befindet sich das System in einem neuen Grundzustand und es treten keine Quanten-Fluktuationen auf.

Wenn das Verhalten des Systems durch eine einzige Energieskala E^* bestimmt wird und die molare Entropie S/N eine Funktion von T/E^* ist, so gilt für den Grüneisenparameter [46]

$$\Gamma_r = \frac{\alpha}{c_p} = -\frac{N}{VT} \frac{(\partial S/\partial r)_T}{(\partial S/\partial T)_r} = \frac{N}{V} \frac{1}{E^*} \frac{\partial E^*}{\partial r}. \quad (4.22)$$

Im Falle von TlCuCl_3 übernimmt das Magnetfeld die Rolle des Kontrollparameters r . Für das kritische Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich die Relation

$$\Gamma_{cr}(T, r = 0) = \frac{\alpha_{cr}}{c_{cr}} = -G_T T^{-1/(\nu z)}. \quad (4.23)$$

Dabei enthält der Vorfaktor $G_T = \frac{(d+z-1/\nu)z f'(0)}{(d+z)df(0)} \frac{T_0^{1/(\nu z)}}{V_m} \frac{\partial r}{\partial p}$ die universellen Größen ν , z , d , $f(0)$, $f'(0)$ und die nichtuniverselle Grösse T_0 . In TlCuCl_3 übernimmt das Magnetfeld die Rolle des Kontrollparameters, d. h. $r = (B - B_c)/B$. Für $T \rightarrow 0$ divergiert demnach der Grüneisenparameter.

Ausserdem lässt sich ein magnetischer Grüneisenparameter³

$$\Gamma_B = -\frac{(\partial M/\partial T)_B}{c_B} = -\frac{1}{T} \frac{(\partial S/\partial B)_T}{(\partial S/\partial T)_B} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_S \quad (4.24)$$

definieren, der unmittelbar durch den magnetokalorischen Effekt gemessen werden kann [46]. Das Verhalten eines Systems nahe des QKP hängt von der physikalischen Dimension d und dem Skalierungsexponenten z , der die räumliche Korrelationslänge ξ über $\xi_\tau \propto \xi^z$ mit der Korrelationszeit ξ_τ verknüpft, ab. Für TlCuCl₃ lassen sich mit $d = 3$ und $z = 2$ konkrete Voraussagen für das kritische Verhalten bei tiefen Temperaturen in der Nähe der Phasengrenze treffen. Die spezifische Wärme soll sich für $B = B_c$ und $T \rightarrow 0$, d. h. im quantenkritischen Bereich des Phasendiagramms, wie folgt verhalten [46]:

$$c \propto T^{3/2} \quad (4.25)$$

Der Grüneisenparameter $\Gamma_B = 1/T(\partial T/\partial B)_S$ wird in der Nähe des QKP als Funktion der Temperatur mit $1/T$ divergieren [47], d. h.

$$\Gamma_B \propto \frac{1}{T} \quad \text{für } B = B_c, T \rightarrow 0. \quad (4.26)$$

Der magnetokalorische Effekt $\Theta = \left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_S$ sollte daher für $B = B_c$ und $T \rightarrow 0$ konstant bleiben. Als Funktion des Feldes wird für $T \rightarrow 0$ folgendes Verhalten prognostiziert [47]:

$$\Gamma_H \propto \begin{cases} \frac{1}{B_c - B} & \text{für } B < B_c \\ \frac{1}{2(B_c - B)} & \text{für } B > B_c. \end{cases} \quad (4.27)$$

Bei endlichen Temperaturen wird aus der Divergenz eine verrundete Anomalie, wobei der Absolutwert beim Übergang sein Vorzeichen ändert. Die Voraussagen gelten dabei nur für die kritischen Beiträge zu der jeweiligen Messgrösse und können unter Umständen von nicht-kritischen Beiträgen überdeckt werden.

³Abweichend von Referenz [46] wird hier der Einheitlichkeit wegen für den äusseren Kontrollparameter die externe magnetische Flussdichte B statt des Magnetfeldes H gewählt. Im Vakuum sind beide Größen durch die Induktionskonstante gemäß $B = \mu_0 H$ verknüpft.

Kapitel 5

Messungen an TlCuCl_3

Die spezifische Wärme von TlCuCl_3 ist bereits von Oosawa *et al.* in Magnetfeldern bis 12 Tesla und bei tiefen Temperaturen bis 0.6 K studiert worden [34]. Aus den Anomalien am Übergang in die geordnete Hochfeldphase ist von dieser Gruppe die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes bestimmt und im Hinblick auf das Modell einer Bose-Einstein-Kondensation von Magnonen diskutiert worden. Die Motivation für die hier vorgestellten Messungen fußt auf zwei Punkten. Zum einen bieten die Ergebnisse von Oosawa *et al.* die Möglichkeit, die Zuverlässigkeit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Apparatur zu testen, und zum anderen konnte das Experiment auf Temperaturen bis unter 0.4 K, Magnetfelder bis 14 Tesla und die Messung des magnetokalorischen Effektes ausgeweitet werden. Damit kann die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes auch im Tieftemperaturbereich bis $T = 0.35$ K untersucht werden. Außerdem bietet der magnetokalorische Effekt die Möglichkeit, quantenkritisches Verhalten zu studieren, für das konkrete theoretische Vorhersagen vorliegen [46].

Für die Messungen an diesem System stand ein Einkristall von H. Tanaka vom *Tokyo Institute of Technology* mit einer relativ großen Masse von 194 mg zur Verfügung. Der Kristall wurde mit der b-Achse parallel zum Magnetfeld gemessen. Eine definierte Ausrichtung bezüglich des Magnetfeldes ist dabei wegen einer leichten Anisotropie des g-Faktors von Interesse.

5.1 Spezifische Wärme

5.1.1 Phasenübergang bei hohen Magnetfeldern

Für Magnetfelder oberhalb von $B_c(0\text{K}) \approx 5.2$ Tesla lässt sich in der spezifischen Wärme von TlCuCl_3 der Phasenübergang in eine geordnete Hochfeldphase erkennen. Im linken Teil der Abb. 5.1 sind die Messungen von Oosawa *et al.* für Magnetfelder zwischen 0 und 12 Tesla zu sehen [34]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind im rechten Teil der Abbildung dargestellt. Es lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung feststellen. Die Anomalie ist für 14 Tesla deutlich bei 8.1 K sichtbar. Sie wird mit abnehmendem Magnetfeld zu tieferen Temperaturen verschoben.

Wie in Abb. 5.1 zu sehen ist, wird die Anomalie mit fallendem Feld immer kleiner bis für $B = 5.2$ Tesla kein Phasenübergang mehr zu erkennen ist. Durch Subtraktion der

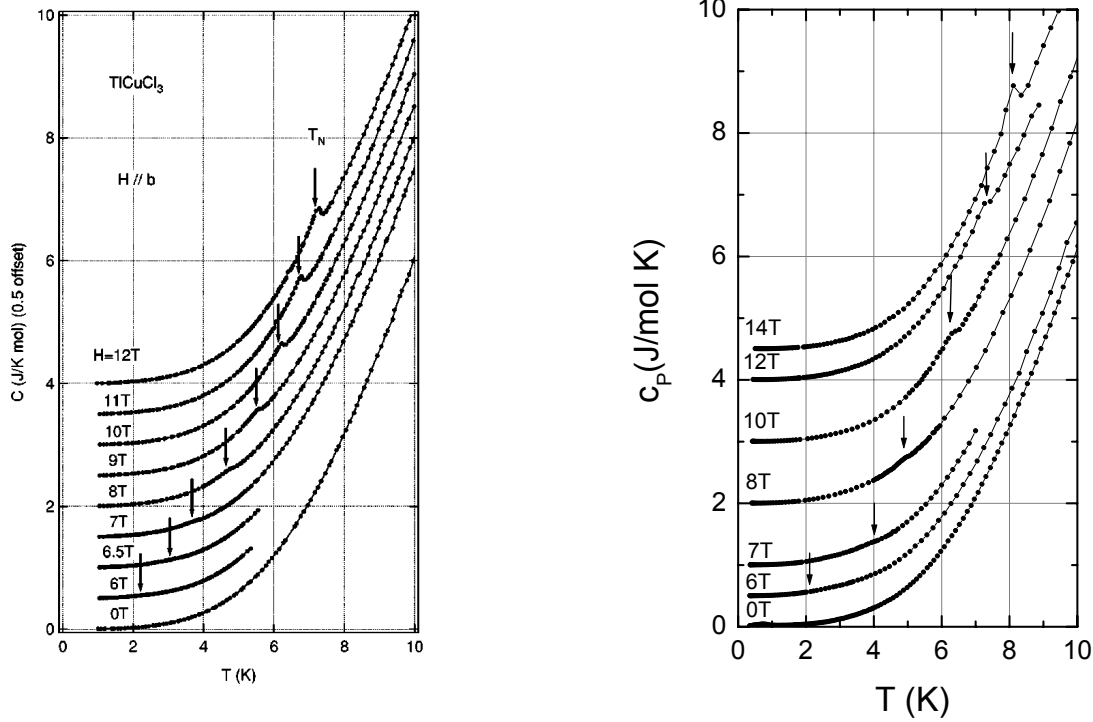


Abbildung 5.1: Links: Spezifische Wärme von TlCuCl_3 . Daten von Oosawa *et al.*, entnommen aus [34]. Die Kurven sind um jeweils 0.5 J/molK verschoben. Pfeile markieren den Übergang in die Hochfeldphase. Rechts: Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messungen. Die Kurven sind entsprechend dem linken Graphen gegeneinander verschoben.

$c(T)$ -Kurve mit $B = 5.2$ Tesla kann die Anomalie bei höheren Feldern in der Form

$$\Delta c(T, B) = c(T, B) - c(T, 5.2 \text{ T}) \quad (5.1)$$

deutlicher sichtbar gemacht werden, so wie es im linken Teil von Abb. 5.2 gezeigt ist. Die Entropie $\Delta S(T)$, die zwischen 2 K und der Temperatur T freigesetzt wird, wurde mit

$$\Delta S(T, B) = \int_{2\text{K}}^T \frac{\Delta c(T', B)}{T'} dT' \quad (5.2)$$

berechnet und ist im rechten Teil der Abb. 5.2 gezeigt. Der Entropiegewinn beim Überqueren des Phasenübergangs nimmt mit steigendem Magnetfeld deutlich zu. Dabei ist eine lineare Abhängigkeit des Entropiegewinns als Funktion von $B - B_c(0)$ zu erkennen (siehe Inset von Abb. 5.2). Dies lässt sich mit der im Magnetfeld ansteigenden Dichte geordneter Spins N_0 in der Tieftemperaturphase gut verstehen, da bei tiefen Temperaturen $N_0 \propto M \propto B - B_c(0)$ gilt.

Für 6 Tesla beträgt der Entropiegewinn etwa 0.02 J/molK und erreicht bei 14 Tesla 0.22 J/molK. Dies entspricht etwa 0.4% bzw. 3.8% des Wertes $R \ln 2$, den man für den

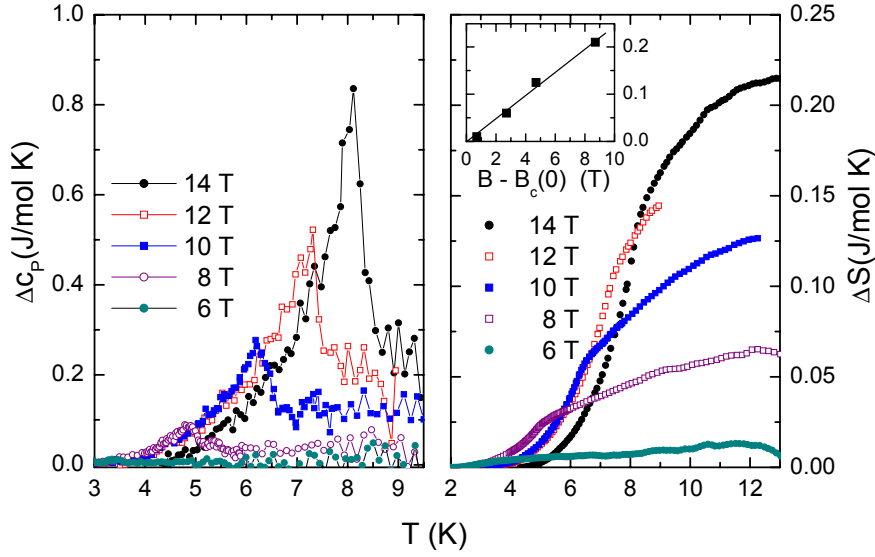


Abbildung 5.2: Links: Anomalien $\Delta c_p = c_p - c_p(5.2 \text{ T})$. Rechts: Entropiegewinn beim Überschreiten des Phasenübergangs $\Delta S(T) = \int_{2\text{K}}^T \Delta c_p / T' dT'$. Im Inset ist der Entropiegewinn $\Delta S(13\text{K})$ am Phasenübergang als Funktion von $B - B_c(0)$ gezeigt ($B_c(0) \approx 5.2 \text{ T}$).

Übergang von vollständig geordneten Spins $S = 1/2$ in einen paramagnetischen Zustand erwarten würde. Die Zahlen verdeutlichen, wie weit das System von diesem Entropiegewinn entfernt ist.

5.1.2 Phasenübergang bei niedrigen Magnetfeldern

Betrachtet man die Messungen von $c(T)$ bei Feldern $B \leq 5.2$ Tesla im linken Teil von Abb. 5.3, erkennt man bei tiefen Temperaturen das Auftreten einer weiteren Anomalie. Bei 0 Tesla wird ein verrundetes aber prägnantes Maximum in $c_p(T)$ bei etwa 720 mK sichtbar. Mit zunehmendem Feld wird das Maximum schwächer und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Oberhalb von 2 Tesla ist die Anomalie kaum mehr zu erkennen und sie ist bei 5.2 Tesla gänzlich verschwunden. Aus zwei Gründen kann man davon ausgehen, dass diese Anomalie einem anderen Phänomen zugeschrieben werden muss als dem für $B > 5.2$ Tesla beobachteten Übergang. Zum einen wird das Maximum, das bei niedrigen Feldern beobachtet wird mit zunehmendem Feld kleiner, während die Anomalie am Übergang in die Hochfeldphase mit steigendem Feld immer schärfer wird. Zum anderen wird beim magnetokalorischen Effekt der Phasenübergang in die Hochfeldphase (HF-Phase) für Temperaturen bis 0.35 K immer für Felder $B_c > 5.2$ Tesla beobachtet. Hieraus ergibt sich die Phasengrenze, die den kleinen dreieckigen Symbolen in Abb. 5.4 entspricht. Die aus der spezifischen Wärme bestimmte Phasengrenze für $B_c > 5.2$ Tesla (offene Symbole in Abb. 5.4) stimmt gut mit den Ergebnissen des magnetokalorischen Effektes überein, während die Übergänge für $B < 5.2$ Tesla (geschlossene Symbole in Abb. 5.4)

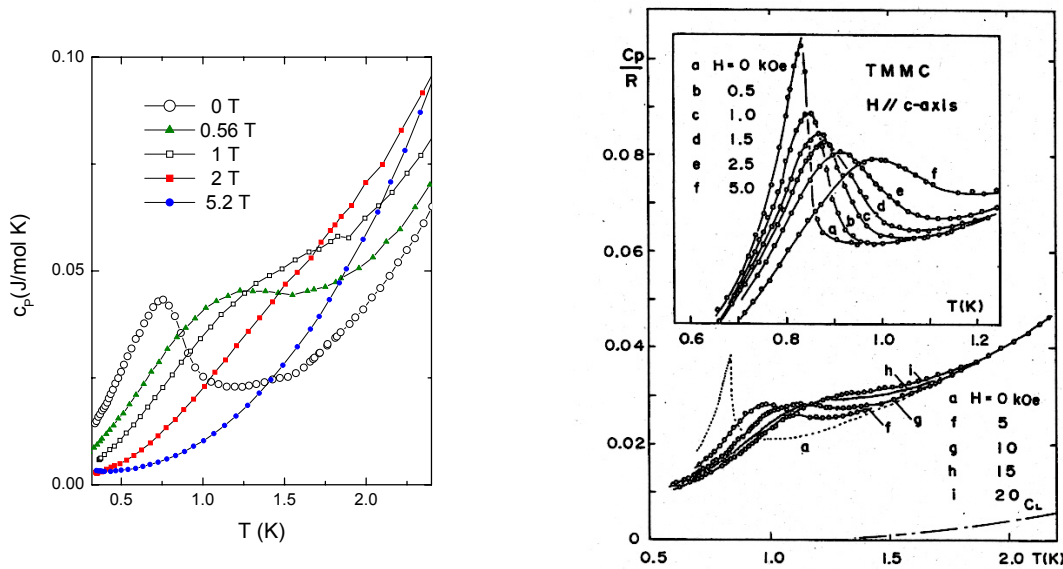


Abbildung 5.3: Links: Anomalie in TlCuCl_3 bei Feldern $B < 5.2$ T. Rechts: Anomalie in TMMC beim Übergang in die AFM-Phase [48].

eindeutig die Grenze zu einer anderen Phase (TT-Phase) markieren.

Bei der Frage nach dem Ursprung der Tieftemperaturanomalie, die hier in Magnetfeldern $B < 5.2$ Tesla gefunden wurde, fällt die frappierende Ähnlichkeit zu Messungen von K. Takeda *et al.* an dem quasi-eindimensionalen Spin-5/2-System $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ (TMMC) auf, das bei einer Néel-Temperatur von $T_N = 0.835$ K antiferromagnetisch ordnet [48]. Der rechte Teil von Abb. 5.3 zeigt die Ergebnisse dieser Gruppe. Die Nullfeld-

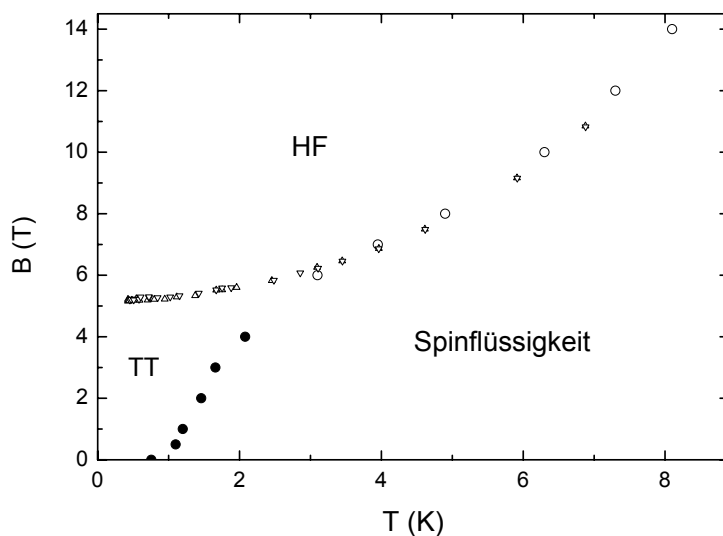


Abbildung 5.4: Phasendiagramm. Die Phasengrenzen wurden durch Messungen des magnetokalorischen Effektes (Dreiecke) und der spezifischen Wärme (offene und geschlossene Kreise) bestimmt.

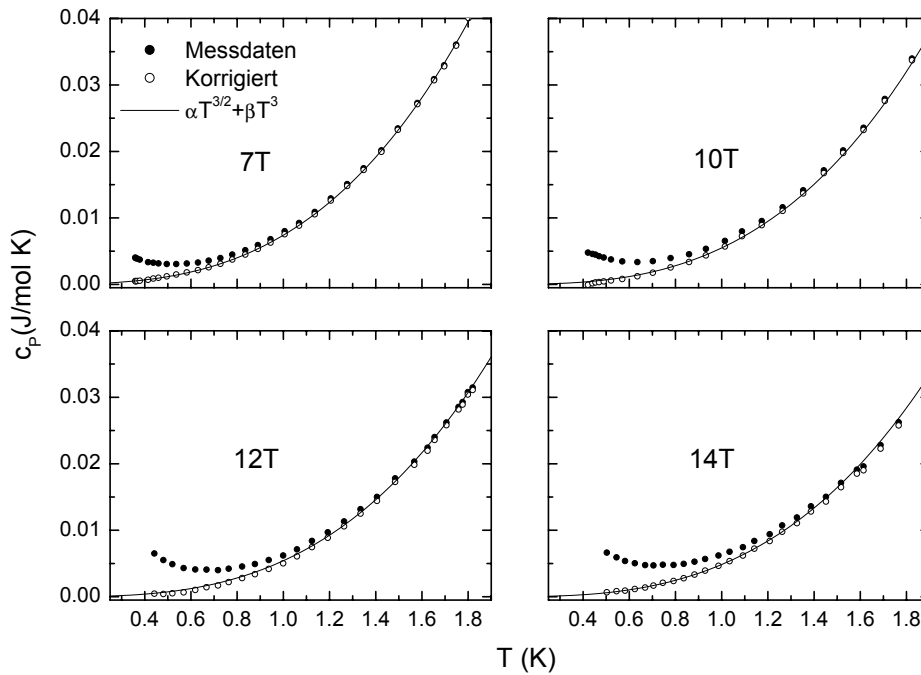


Abbildung 5.5: Spezifische Wärme c_p in hohen Magnetfeldern. Die offenen Symbole zeigen c_p nach Abzug des Schottky-Beitrags. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung an eine Funktion $\alpha T^{3/2} + \beta T^3$.

Anomalie in TMMC ist zwar wesentlich schärfer, aber die Magnetfeldabhängigkeit stimmt sehr gut mit dem für TlCuCl_3 gefundenen Verhalten überein. Die mit dem Feld ansteigende Néel-Temperatur wird mit einer Feldorientierung senkrecht zur leichten Magnetisierungsachse erklärt. In TlCuCl_3 ist die $[10\bar{2}]$ -Richtung die leicht magnetisierbare Achse, so dass in den hier durchgeführten Messungen tatsächlich auch annähernd senkrecht zu dieser Achse gemessen wurde. Eine antiferromagnetische Ordnung jenseits der geordneten Hochfeldphase ist jedoch in TlCuCl_3 bisher noch nicht festgestellt worden, so dass in dem hier gemessenen Kristall Verunreinigungen zu befürchten sind. Diese wären nämlich als quasi freie, schwach gekoppelte Spins in der Lage, bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch zu ordnen.

5.1.3 Schottky-Anomalie

In hohen Magnetfeldern tritt bei tiefen Temperaturen ein Wiederanstieg der spezifischen Wärme auf, wie er in Abb. 5.5 durch die geschlossenen Symbole dargestellt ist. Hierbei handelt es sich um die Hochtemperaturschulter einer Kern-Schottky-Anomalie. Dabei besitzt jedes der Elemente Thallium, Kupfer und Chlor ein Kernmoment, das zur Anomalie beiträgt. Die Hochtemperaturnäherung für einen solchen Kern-Schottky-Beitrag, der sein

Maximum für 1 Tesla gewöhnlich bei ca. 1 mK hat, ist durch die Gleichung

$$c_{Sch} = \sum_j \frac{\lambda B^2}{\mu_0 T^2} \quad (5.3)$$

gegeben, wobei

$$\lambda = N_A \frac{I(I+1)\mu_0\mu_N^2 g^2}{3k_B} \quad (5.4)$$

die effektive Curiekonstante für N_A Formeleinheiten ist. Dabei bezeichnet N_A die Avogadro-Zahl, I das Kernmoment, μ_0 die Induktionskonstante und μ_N das nukleare Magneton. Diese setzt sich anteilmäßig aus den Werten λ_{Tl}^i , λ_{Cu}^i und λ_{Cl}^i für die einzelnen Isotope, die hier jeweils mit dem Index i abgezählt werden, zusammen. Es gilt also

$$\lambda = \sum_i n_{Tl}^i \lambda_{Tl}^i + \sum_i n_{Cu}^i \lambda_{Cu}^i + 3 \sum_i n_{Cl}^i \lambda_{Cl}^i \quad (5.5)$$

und n_{Tl}^i, n_{Cu}^i und n_{Cl}^i bezeichnen die relativen Häufigkeiten der Isotope. Die Kernspinzquantenzahl I und das effektive Kernmoment

$$\mu_{eff} = gI\mu_N. \quad (5.6)$$

lassen sich in Tabellen nachschlagen [16, 17], woraus sich dann auch der Landé-Faktor g bestimmen lässt. Die entsprechenden Werte für die einzelnen Isotope sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Für die Curie-Konstante einer gesamten Formeleinheit ergibt sich dann $C_{ges} = 9.318 \cdot 10^{-12} \text{ Jm}^3/\text{mol}$, also

$$c_{sch} = 7.415 \cdot 10^{-6} \frac{B^2}{T^2} \frac{\text{JK}}{\text{T}^2 \text{mol}}. \quad (5.7)$$

Zieht man diesen Beitrag von den Messkurven ab, erhält man die um den Schottky-Effekt bereinigte spezifische Wärme (offene Symbole in Abb. 5.5). Auf diese Weise ergeben sich ohne Verwendung eines Fitparameters Kurven für $c(T)$, die bei allen Magnetfeldern keinen Wiederanstieg für $T \rightarrow 0$ mehr zeigen, und die mit Funktionen $c(T) = \alpha T^{3/2} + \beta T^3$ gut beschrieben werden (durchgezogene Linien in Abb. 5.5).

Isotop	Häufigkeit	I	μ_{eff}/μ_N	g
^{35}Cl	76%	3/2	0.822	0.547
^{37}Cl	24%	3/2	0.684	0.466
^{63}Cu	69.48%	3/2	2.226	1.484
^{65}Cu	30.52%	3/2	2.386	1.591
^{203}Tl	29.46%	1/2	1.611	3.222
^{205}Tl	70.54%	1/2	1.627	3.254

Tabelle 5.1: Daten für die Kernmomente einzelner Isotope zur Berechnung der Curie-Konstanten λ [17].

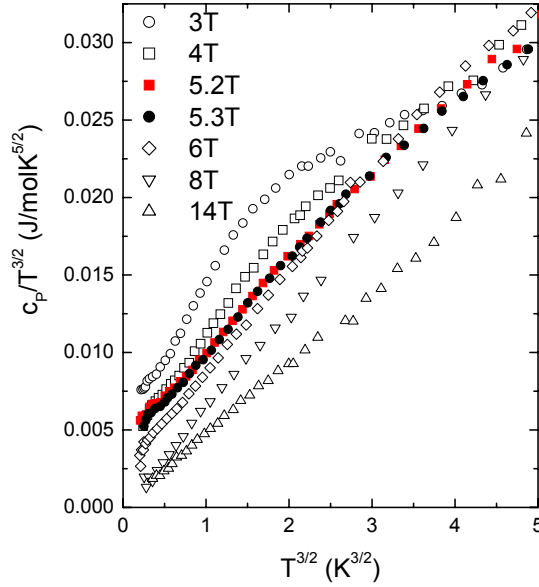


Abbildung 5.6: Die um den Schottky-Beitrag bereinigte spezifische Wärme in einer Auftragung $c_p/T^{3/2}$ gegen $T^{3/2}$. Für ein Verhalten gemäß $c(T) = \alpha T^{3/2} + \beta T^3$ wird in dieser Darstellung ein lineares Verhalten erwartet.

5.1.4 Magnetische Anregungen

Die um den Schottky-Beitrag bereinigte spezifische Wärme sollte nur noch aus magnetischen Anregungen der Elektronenspins und Phononen bestehen. Für ein magnetisches System nahe eines quantenkritischen Punktes (QKP) wird die Proportionalität $c \propto T^{3/2}$ vorausgesagt [46]. Die korrigierte spezifische Wärme sollte sich deshalb für tiefe Temperaturen in der Umgebung von $B_c(0) \approx 5.2$ Tesla an eine Funktion

$$c(T) = \alpha T^{3/2} + \beta T^3 \quad (5.8)$$

anpassen lassen. In einer Auftragung $c_p/T^{3/2}$ gegen $T^{3/2}$ wie in Abb. 5.6 ist für die Messkurven dann ein linearer Verlauf mit der Steigung β und dem Achsenabschnitt α zu erwarten. Bei 14 T lässt sich die korrigierte spezifische Wärme durch eine reine T^3 -Abhängigkeit mit $\beta = 4.9 \cdot 10^{-3} \text{ J/molK}^4$ darstellen. Wenn der T^3 -Term ausschliesslich auf Phononen zurückzuführen wäre, würde sich eine Debye-Temperatur von 73 K ergeben. Für TlCuCl_3 ist meines Wissens kein Wert für Θ_D publiziert. Eine derartig niedrige Debye-Temperatur wäre allerdings sehr überraschend und es ist davon auszugehen, dass β auch magnetische Anregungen beschreibt. Mit abnehmendem Feld steigt β an und unterhalb von 8 Tesla macht sich das Auftreten eines endlichen Wertes für α bemerkbar, der allerdings auch unterhalb von 5.2 Tesla weiter ansteigt. Für $B < 5.2$ Tesla zeigt sich eine starke Krümmung der Kurven, die auf die magnetischen Anregungen der Tieftemperaturanomalie zurückzuführen ist. Es lässt sich damit keine klare Evidenz für das Auftreten eines quantenkritischen Beitrags feststellen, zumal die Kurven in der Nähe von $B = 5.2$ Tesla nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich wirklich ein lineares Verhalten in der Auftragung $c_p/T^{3/2}$ gegen $T^{3/2}$ zeigen. Die vielfältigen magnetischen Anregungen, die das System bei niedrigen Magnetfeldern zeigt, überdecken möglicherweise den quantenkritischen Beitrag.

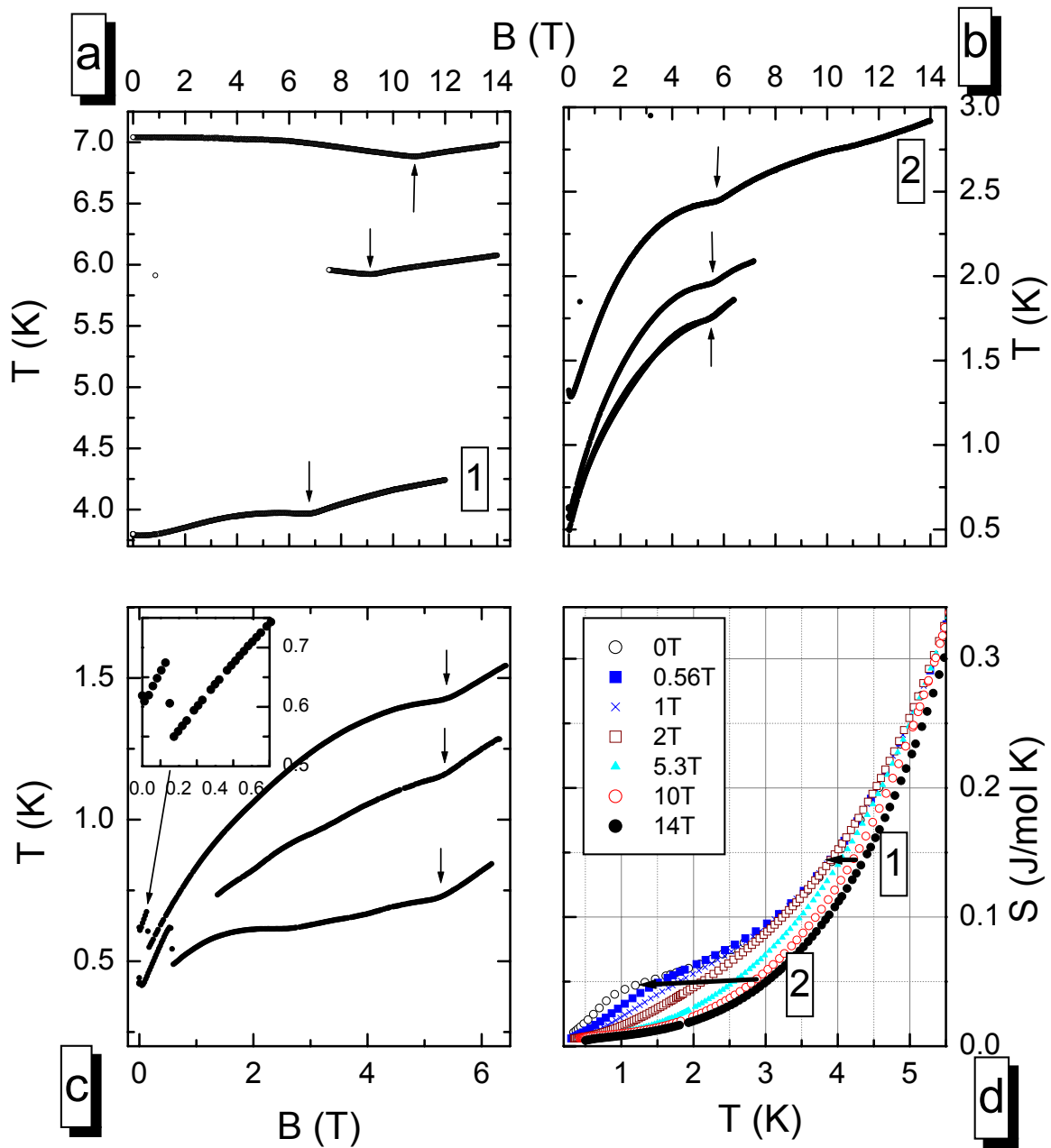


Abbildung 5.7: Abb. a-c: Messurven $T(B)|_S$ des magnetokalorischen Effektes. Die vertikalen Pfeile markieren den Übergang in die Hochfeldphase. Aus der Magnetfeldabhängigkeit der Entropie (Abb. d) lässt sich $T(B)|_S$ abschätzen.

5.2 Magnetokalorischer Effekt

Der magnetokalorische Effekt (MKE) bietet die Möglichkeit, kalorische Messungen bei kontinuierlicher Variation des Magnetfeldes durchzuführen, wobei die Proben­temperatur unter möglichst isentropischen Verhältnissen während einer Magnetfelddrift aufgenommen wird. Eine Auswahl von Messkurven $T(B)|_S$, die mit negativer Magnetfelddrift $dB/dt < 0$ aufgenommen wurden, ist in Abb. 5.7 gezeigt. Der Übergang in die geordnete Hochfeldphase wird durch einen Knick in der $T(B)|_S$ -Kurve deutlich, der in der Abbildung jeweils durch einen Pfeil markiert ist.

Zunächst sei auf den Temperaturverlauf über den ganzen Feldbereich hingewiesen. Bei hohen Temperaturen zeigt sich nur ein sehr kleiner MKE (Abb. 5.7a). Unterhalb von 4 K wird der Effekt deutlich grösser. Dies lässt sich gut verstehen, wenn man die Entropiekurven $S(T)|_B$ bei verschiedenen Magnetfeldern vergleicht, die über die Relation

$$S(T, B) = \int_{0.4 \text{ K}}^T \frac{c(T', B)}{T'} dT' \quad (5.9)$$

aus der spezifischen Wärme berechnet wurden und in Abb. 5.7d dargestellt sind. Ein großer MKE ist immer dann zu erwarten, wenn die Temperatur, für die die Entropie einen bestimmten Wert einnimmt, stark feldabhängig ist. Gerade im Tieftemperaturbereich zeigt sich eine starke Magnetfeldabhängigkeit der Entropie. Die Tieftemperatur-Anomalie in der spezifischen Wärme bei 0 Tesla führt zu einem starken Anstieg in der Entropie-Kurve $S(T)|_{B=0}$. Dem Verhalten der Anomalie entsprechend wird der Anstieg der Entropie mit zunehmendem Feld immer kleiner. Bei hohen Temperaturen $T > 6$ K liegen die Entropiekurven eng zusammen und die Magnetfeldabhängigkeit wird sehr klein. Es wird deutlich, dass der MKE für $B < 5.3$ T und bei Temperaturen $T < 4$ K von der Feldabhängigkeit der Tieftemperaturanomalie bestimmt wird und zu sehr großen Effekten führt. Die Pfeile in Abb. 5.7d deuten Linien konstanter Entropie für die mit den Ziffern 1 und 2 bezeichneten $T(B)|_S$ -Kurven an. Die Pfeile starten auf der Entropie-Kurve für 14 Tesla (bzw. 12 Tesla) bei der jeweiligen Starttemperatur und zeigen auf die bei 0 Tesla erwartete Temperatur.

In Abschnitt 3.8 wurde das magnetokalorische Verhalten des Probenhalters beschrieben und auf die Probleme bei Temperaturen unterhalb 1.6 K hingewiesen. In den Messungen, die an der TlCuCl_3 -Probe durchgeführt wurden, lassen sich jedoch auch bei Temperaturen unter 1.6 K Ergebnisse erzielen, die relativ gut mit den Abschätzungen aus den Entropiekurven übereinstimmen. Dies liegt im wesentlichen an der großen Wärmekapazität der Probe, die die Addenda bei 0.5 K um ca. einen Faktor 10 und bei 1 K um ca. einen Faktor 20 übertrifft, und damit den MKE dominiert. Lediglich bei niedrigen Feldern und tiefen Temperaturen sind Anomalien wie im Inset von Abb. 5.7c zu beobachten, die auf unkontrollierbare Effekte des Probenhalters zurückzuführen sind (siehe Abschnitt 3.8).

5.2.1 Anomalien am Phasenübergang

Da die Phasengrenze im $B(T)$ -Phasendiagramm für tiefe Temperaturen $T < 3$ K sehr flach wird, bietet sich hier die Messung des magnetokalorischen Effektes zur Bestimmung der Phasengrenze an. Die kontinuierliche Variation des Magnetfeldes führt auch bei tiefen Temperaturen zu sehr deutlichen Anomalien. Der Phasenübergang in die Hochfeldphase

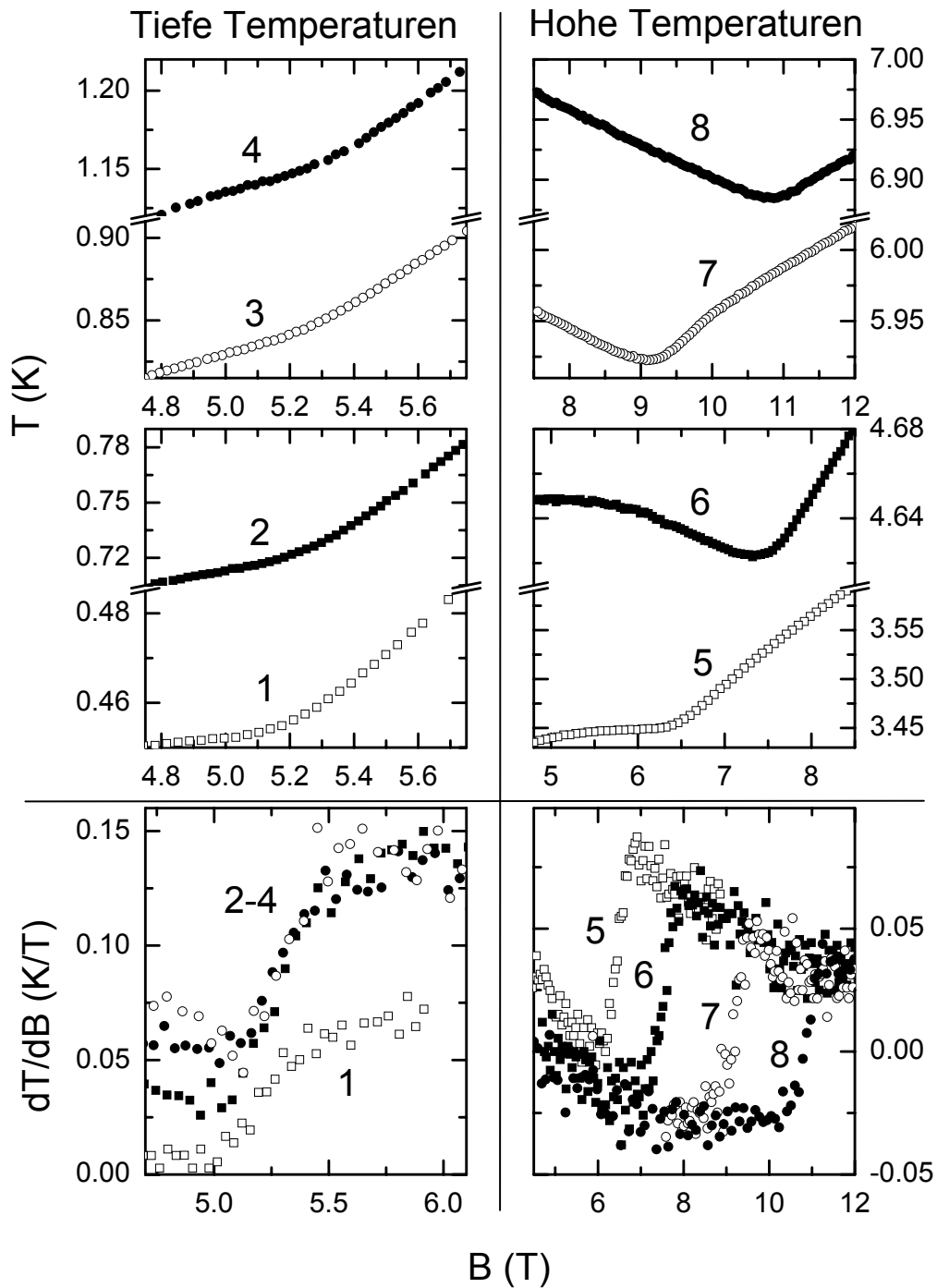


Abbildung 5.8: Oben und Mitte: Anomalien in $T(B)|_S$ am Phasenübergang. Unten: Stufe in der Ableitung $\Theta = (dT/dB)_S$. Die zugehörige $T(B)|_S$ -Kurve ist an der Nummerierung zu erkennen.

ist in den Messungen des MKE als Knick in der $T(B)|_S$ -Kurve zu sehen. Die Abb. 5.8 zeigt diese Anomalien für verschiedene Übergangsfelder für Messungen mit negativer Magnetfelddrift. Im unteren Teil der Abbildung ist die Ableitung $\Theta = (dT/dB)_S$ gezeigt, die am Phasenübergang einen Sprung vollzieht. Ein Knick in $T(B)|_S$ und ein Sprung in Θ sind ein deutlicher Hinweis auf einen Phasenübergang 2. Ordnung.

5.2.2 Korrektur der Messkurven

Die Untersuchung des MKE ist besonders interessant im Hinblick auf ein mögliches quantenkritisches Verhalten, da auch hier für die Annäherung an einen QKP eine konkrete Voraussage, nämlich

$$\Theta/T \propto 1/T \quad \Leftrightarrow \quad \Theta = \text{const.} \quad \text{für } T \rightarrow 0, B \lesssim B_c \quad (5.10)$$

gemacht wird [47]. Dies erfordert eine genaue Kenntnis des MKE über grössere Temperatur- und Feldbereiche, die allerdings nur bedingt erreichbar ist. Zum einen treten im Temperaturbereich unterhalb von 1.6 K apparative Schwierigkeiten auf, die in Abschnitt 3.8 beschrieben sind und eine Bestimmung des MKE mit der erforderlichen Genauigkeit nicht möglich machen. Deshalb wird im folgenden für die Diskussion eines quantenkritischen Verhaltens nur noch der Temperaturbereich oberhalb von 1.6 K betrachtet. Zum anderen hat die Auswertung der Messergebnisse gezeigt, dass für $T > 1.6$ K deutliche Korrekturen der Messkurven notwendig sind, die im folgenden beschrieben werden.

Separation des reversiblen Anteils

Der MKE ist sowohl mit positiver als auch mit negativer Felddrift gemessen worden. Bei den Messungen wurde die Temperatur zunächst bei ansteigendem Feld gemessen und bei einem bestimmten Magnetfeld wurde die Magnetfelddrift umgekehrt und mit abnehmendem Magnetfeld weitergemessen. Entsprechende Kurven $T(B)|_S$ sind in Abb. 5.9a, 5.9c und 5.9e dargestellt. Es zeigt sich, dass die Kurven mit positiver und negativer Drift nicht zur Deckung kommen und mit zunehmender Entfernung vom Driftumkehrpunkt auseinanderlaufen. Die Steigung $\Theta = dT/dB$ macht am Umkehrpunkt einen Sprung (siehe Abb. 5.9b, d und f) und deutet damit auf einen dissipativen Beitrag hin, der z. B. durch Wirbelströme entstehen kann.

Während der reversible differentielle MKE Θ_{rev} als Funktion des Magnetfeldes unabhängig vom Vorzeichen der Magnetfelddrift ist, kehrt sich das Vorzeichen des dissipativen Effektes Θ_{dis} zusammen mit dem der Magnetfelddrift um.¹ Die Kurven $\Theta^{up}(B, T(B))$ und $\Theta^{do}(B, T(B))$ für Messungen mit positiver und negativer Felddrift lassen sich demnach wie folgt in zwei Anteile zerlegen:

$$\Theta^{up}(B, T(B)) = \Theta_{rev}(B, T(B)) + |\Theta_{dis}(B, T(B))| \quad (5.11)$$

$$\Theta^{do}(B, T(B)) = \Theta_{rev}(B, T(B)) - |\Theta_{dis}(B, T(B))| \quad (5.12)$$

¹Als Funktion der Zeit verhält sich der Sachverhalt genau umgekehrt: die Zeitableitung der Temperatur ist beim dissipativen Effekt unabhängig vom Vorzeichen der Drift, während die Zeitableitung für den reversiblen Effekt das Vorzeichen mit der Drift umkehrt.

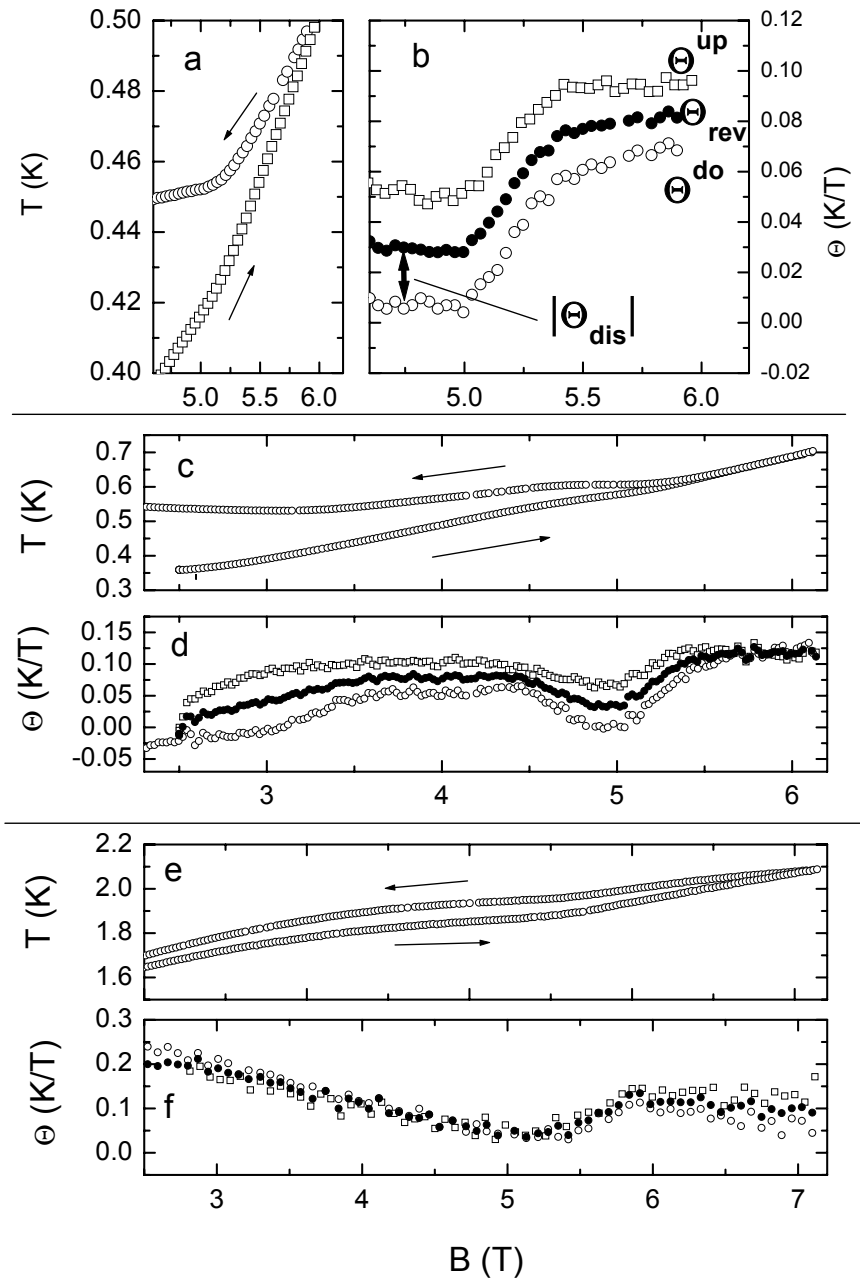


Abbildung 5.9: Bestimmung des reversiblen differentiellen MKE Θ_{rev} aus den Messdaten mit positiver Drift (up) und negativer Drift (do). Für drei Messungen sind jeweils Θ und $T(B)|_S$ dargestellt. Messkurven mit positiver und negativer Drift sind mit offenen Kreisen bzw. offenen Quadraten dargestellt und der berechnete reversible differentielle MKE Θ_{rev} ist durch geschlossene Kreise gekennzeichnet.

Die Betragsstriche sind gesetzt, weil $\Theta_{dis}(B, T(B))$ bei positiver Drift positiv und bei negativer Drift negativ ist. Hieraus lässt sich jeweils der reversible bzw. der dissipative Anteil separieren:

$$\Theta_{rev}(B, T(B)) = \frac{1}{2}[\Theta^{up}(B, T(B)) + \Theta^{do}(B, T(B))] \quad (5.13)$$

$$|\Theta_{dis}(B, T(B))| = \frac{1}{2}[\Theta^{up}(B, T(B)) - \Theta^{do}(B, T(B))] \quad (5.14)$$

Dieses Verfahren ist exemplarisch im oberen Teil von Abb. 5.9 dargestellt. Auf der linken Seite ist die Messkurve $T(B)|_S$ gezeigt. Bei 6 Tesla ist die Magnetfelddrift umgekehrt worden und wechselt ihr Vorzeichen. Für die Kurve mit positiver und negativer Drift sind jeweils die Ableitungen Θ^{up} und Θ^{do} berechnet worden, die mit offenen Quadraten bzw. Kreisen dargestellt sind. Hieraus ergibt sich der nach den oben aufgeführten Gleichungen berechnete reversible Anteil, der mit geschlossenen Symbolen dargestellt ist. Im unteren Teil der Abbildung ist die Bestimmung von Θ_{rev} an weiteren Messkurven in anderen Temperaturbereichen gezeigt. Man erkennt, dass die dissipativen Anteile bei Temperaturen unterhalb von 2 K bedeutend sind, während sie bei hohen Temperaturen kaum noch ins Gewicht fallen. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit einer zu tiefen Temperaturen abnehmenden Wärmekapazität, so dass für $T \rightarrow 0$ dissipative Effekte zunehmend höhere Temperaturänderungen herbeiführen.

Das hier angewendete Verfahren zur Bestimmung von Θ_{rev} ist für kleine Feldintervalle durchaus gerechtfertigt. In der Nähe des Driftumkehrpunktes liegen die Temperaturen der $T(B)|_S$ -Kurven mit positiver und negativer Felddrift bei gleichem Feld nahe beieinander, so dass die Probe hier nahezu im selben thermodynamischen Zustand ist. Für niedrige Felder, die weit vom Driftumkehrpunkt entfernt liegen, unterscheiden sich die Temperaturen jedoch teilweise erheblich. Hier sind quantitative Aussagen nur eingeschränkt möglich.

Beitrag von magnetischen Defekten

Ein Vergleich von Θ_{rev} als Funktion des Magnetfeldes im Bereich des Phasenübergangs ist für verschiedene Temperaturen in Abb. 5.10 gegeben. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der Übergangstemperatur, wobei sich die Proben temperatur im Verlauf der jeweiligen Kurve gemäß $T(B)|_S$ leicht verändert. Im linken Teil der Abbildung ist der Hochtemperaturbereich dargestellt. Da der Phasenübergang in der Magnetisierung durch ein Minimum in Erscheinung tritt, muss dort $\partial M/\partial T = 0$ gelten und es folgt (vgl. Gl. 2.44):

$$\Theta(T, B) = -\frac{T}{c_p} \frac{\partial M}{\partial T} = 0. \quad (5.15)$$

Während dies bei 6 K erfüllt ist, steigen die Absolutwerte von Θ mit fallender Temperatur kontinuierlich an und Θ wird am Phasenübergang im Widerspruch zu Gl. 5.15 größer als Null.

Dieses Verhalten deutet auf einen Zusatzbeitrag zum differentiellen MKE hin, der aus magnetischen Verunreinigungen mit $\partial M/\partial T < 0$ resultiert. Dies würde zu einer endlichen Steigung von $M(T)$ am Phasenübergang und damit zu einem von Null verschiedenen Wert für Θ führen. Aus diesem Grund sind von S. Jodlauk Magnetisierungsmessungen an einem Teil der Probe durchgeführt worden [49].

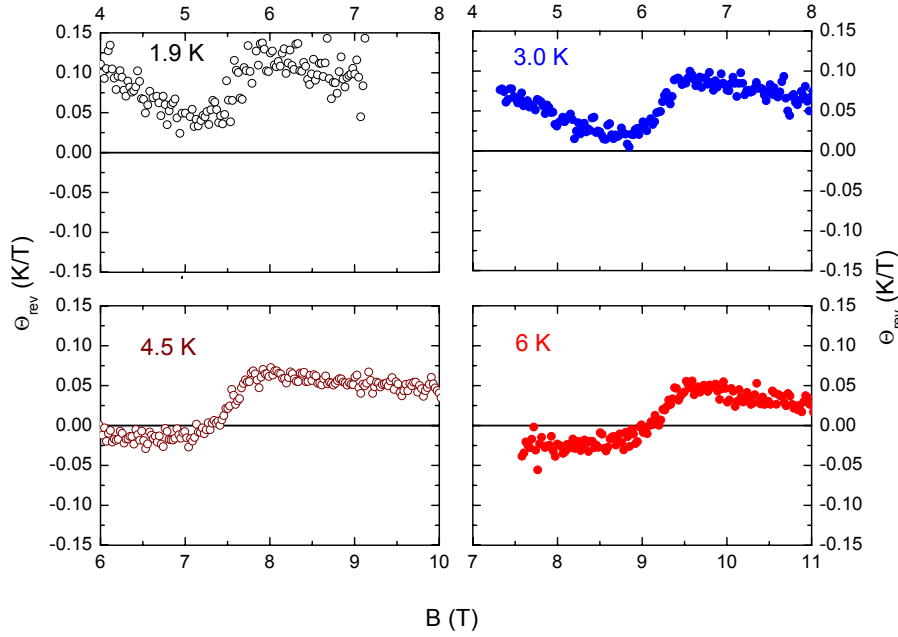


Abbildung 5.10: Reversibler Anteil des differentiellen MKE Θ_{rev} im Bereich des Phasenübergangs für verschiedene Übergangstemperaturen.

Die Magnetisierungskurve $M(B)$ bei 1.8 K ist in Abb. 5.11 oben dargestellt. Sie zeigt einen deutlichen Beitrag schwach wechselwirkender magnetischer Momente, die annähernd durch eine Brillouin-Funktion $B_J(x)$ beschrieben werden können. Da die Messungen der spezifischen Wärme eine antiferromagnetische Ordnung dieser Momente bei tiefen Temperaturen nahelegt, wird eine entsprechende Wechselwirkung durch einen Meanfield-Ansatz berücksichtigt werden. Zur Anpassung an die Messdaten wird die Meanfield-Magnetisierung $M_{MF}(B, T)$ durch ein iteratives Verfahren

$$M_{MF}^1(B, T) = cg\mu_B JB_J(g\mu_B JB/k_B T) \quad (5.16)$$

$$M_{MF}^n(B, T) = cg\mu_B JB_J(g\mu_B J(B + IM_{MF}^{n-1})/k_B T) \quad (5.17)$$

berechnet. Die Iteration wurde bis zur Ordnung $n = 5$ durchgeführt und die Drehimpulsquantenzahl J , die Konzentration c und der Wechselwirkungsparameter I dienten als Fitparameter. Das Resultat ist in Abb. 5.11 oben gezeigt. Als Parameter erhält man einen Wechselwirkungsparameter $I = -0.01$, eine Drehimpulsquantenzahl $J = 1.0$ und eine Defektkonzentration von $c = 0.81\%$. Dies bekräftigt die Vermutung, dass die Tieftemperaturanomalien in der spezifischen Wärme auf eine antiferromagnetische Ordnung von Defektspins zurückzuführen ist.

Aus der angepassten Funktion lässt sich die Magnetisierung $M_D(T)$ der Defekte als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder berechnen (siehe Abb. 5.11 unten links). Hieraus kann man mit Hilfe der spezifischen Wärme den Beitrag der Defekte $\Delta\Theta = -T/c_p \partial M_D / \partial T$ zum differentiellen MKE berechnen.

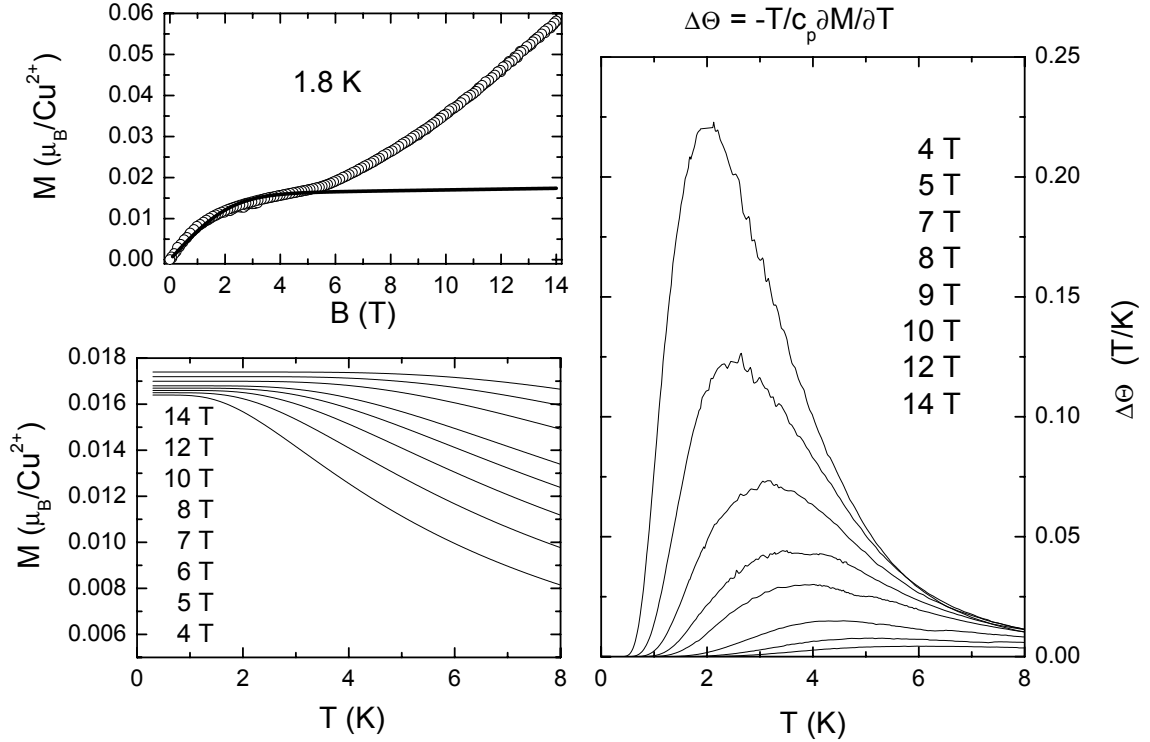


Abbildung 5.11: Oben links: Magnetisierungskurve der TlCuCl_3 -Probe bei 1.8 K. Die durchgezogene Linie beschreibt den Beitrag von Verunreinigungen, der durch eine Meanfield-Näherung $M_{MF}(B, T)$ angepasst wird. Unten links: Temperaturabhängigkeit von $M_{MF}(B, T)$ für verschiedene Magnetfelder. Rechts: Berechneter differentieller MKE der Verunreinigungen.

Damit ist $\Delta\Theta(B, T)$ für jeden Punkt im B, T -Phasendiagramm bestimmbar und es lässt sich für jeden Punkt einer $T(B)|_S$ -Kurve die entsprechende Korrektur für den zugehörigen reversiblen differentiellen MKE $\Theta_{rev}(B, T)$ berechnen:

$$\Theta_{rev}^{korr}(B, T) = \Theta_{rev}(B, T) - \Delta\Theta(B, T). \quad (5.18)$$

Der so korrigierte reversible differentielle MKE ist in Abb. 5.12 gezeigt. Tatsächlich verschwindet Θ_{rev}^{korr} jetzt auch für tiefe Temperaturen am Phasenübergang.

Quantenkritisches Verhalten von Θ/T

Für ein mögliches quantenkritisches Verhalten werden konkrete Voraussagen für den Grüneisenparameter $\Gamma = \alpha/c_p$ und den magnetokalorischen Effekt $\Gamma_B = -(\partial M/\partial T)/c_p = \Theta/T$ gemacht [46]. Der kritische Beitrag zum magnetokalorischen Effekt Γ_B besitzt dem-

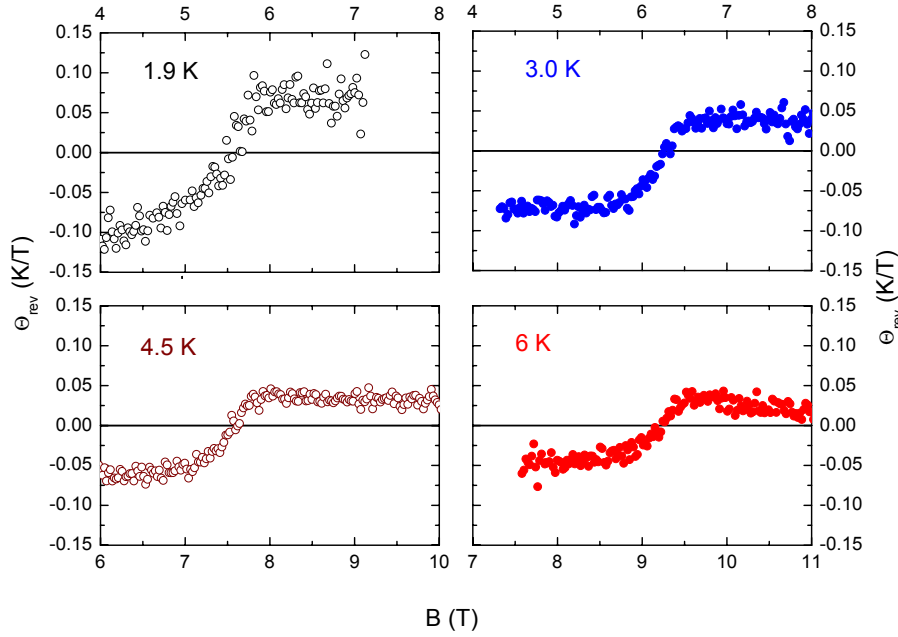


Abbildung 5.12: Reversibler Anteil des MKE Θ_{rev}^{korr} , bereinigt um den Beitrag von magnetischen Defekten. Die Temperatur am Phasenübergang ist angegeben.

nach nahe des quantenkritischen Punktes, d. h. im Limes $T \rightarrow 0$ und $B = B_c(T)$, die folgende universelle Magnetfeldabhängigkeit [46]:

$$\Gamma_B(T \rightarrow 0, r) = \Theta/T(T \rightarrow 0, B) = \begin{cases} \frac{1}{B-B_c} & : B < B_c \\ \frac{1}{2(B-B_c)} & : B > B_c \end{cases} \quad (5.19)$$

Dabei ist der Kontrollparameter r für das quantenkritische Verhalten in diesem Fall das reduzierte Magnetfeld $(B - B_c)/B_c$ und für die in Referenz [46] verwendeten Skalierungsgrößen wurden die Werte $\nu = 1/2$, $z = 2$, $d = 3$ und $y_0 = \infty$ für $B < B_c$ bzw. $y_0 = 3$ für $B > B_c$ eingesetzt [47]. Ein Vergleich mit dem in Abb. 5.13 dargestellten durch die Temperatur geteilten differentiellen magnetokalorischen Effekt zeigt, dass im Experiment keinerlei Anzeichen für ein divergierendes Verhalten gemäß Gleichung 5.19 beobachtet werden kann. Für $B - B_c = 1$ T wird nach Gl. 5.19 bei 4.5 K ein magnetokalorischer Effekt von 4 K/T vorhergesagt, der den gemessenen Effekt um mehr als zwei Größenordnungen übersteigt. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt möglicherweise darin, dass die Messungen bei endlichen Temperaturen $T > 1.8$ K durchgeführt wurden, während Gl. 5.19 im Grenzfall $T \rightarrow 0$ gültig ist. Somit wäre eine Untersuchung dieses Verhaltens für noch tiefere Temperaturen wünschenswert. Dies ist allerdings wegen der oben festgestellten apparativen Schwierigkeiten unterhalb von 1.6 K leider nicht möglich.

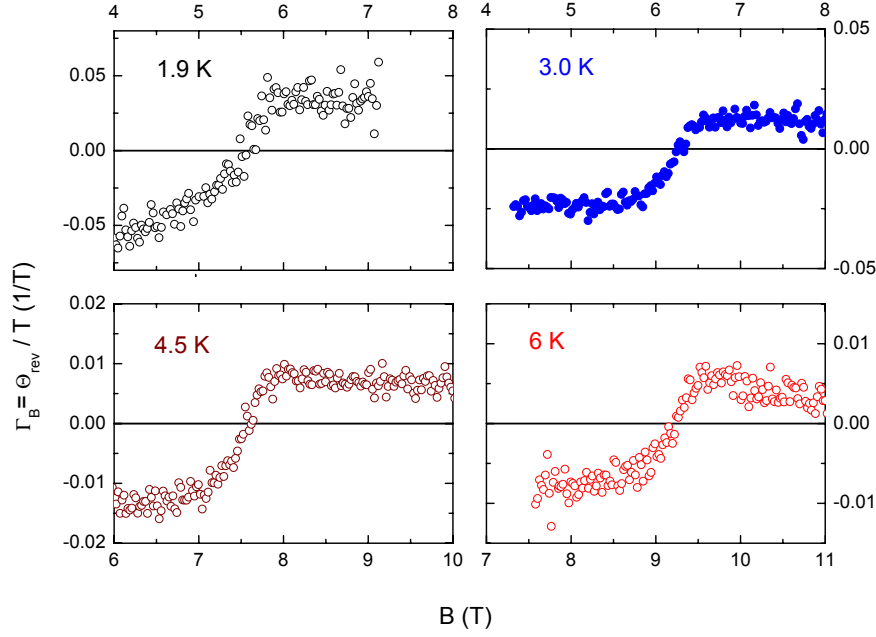


Abbildung 5.13: Magnetischer Grüneisenparameter $\Gamma_B = \Theta_{rev}^{korr}(T)|_B/T$.

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Größen Γ und Γ_B beim Übergangsfeld $B = B_c(T = 0)$ ist nach Referenz [46] durch die Relationen

$$\Gamma(T, B = B_c(T = 0)) = -\frac{2f'(0)}{5f(0)} \frac{T_0}{V_m T} \frac{-\partial \ln B_c(0)}{\partial p} \propto \frac{1}{T} \quad (5.20)$$

$$\Gamma_B(T, B = B_c(T = 0)) = -\frac{2f'(0)}{5f(0)} \frac{T_0}{T} \frac{1}{B_c(0)} \propto \frac{1}{T} \quad (5.21)$$

gegeben. Hierbei ist f eine universelle Funktion, T_0 eine nicht universelle Größe und V_m ist das Molvolumen. Aus den Gleichungen wird ersichtlich, dass sowohl Γ als auch Γ_B sich proportional zu $1/T$ verhalten. Die Größen $f(0)$, $f'(0)$ und T_0 lassen sich eliminieren, indem man das Verhältnis von Γ und Γ_B bildet:

$$\Gamma/\Gamma_B = -\frac{1}{V_m} \frac{\partial B_c}{\partial p}. \quad (5.22)$$

Anhand der Messungen von Θ , α und c_p lässt sich zunächst überprüfen, ob Γ und Γ_B proportional zu $1/T$ sind. Der um den Beitrag der magnetischen Defekte bereinigte reversible differentielle MKE ist in Abb. 5.14 als Funktion der Temperatur bei festem Magnetfeld dargestellt. In der geordneten Phase bei $B = 7.1$ T steigt $\Theta_{rev}^{korr}(T)|_B$ mit sinkender Temperatur an. Für $B = 4.5$ T und $B = 5.2$ T ist der reversible differentielle MKE dagegen innerhalb der Streuung der Messdaten zwischen 1.9 und 4.7 K temperaturunabhängig. Damit verhält sich $\Gamma_B = \Theta/T$ annähernd proportional zu $1/T$. Der Grüneisenparameter

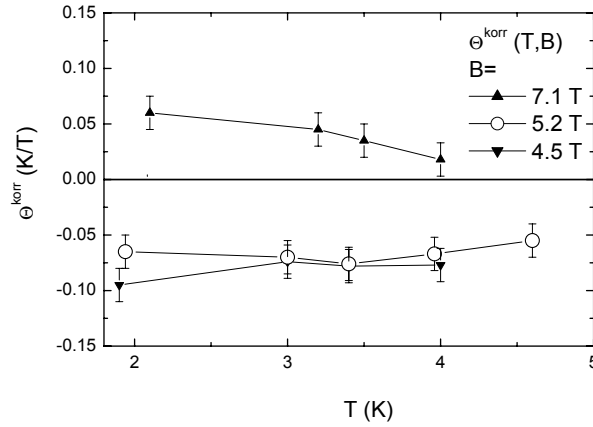


Abbildung 5.14: $\Theta_{rev}^{\text{korr}}(T)|_B$, bereinigt um den Beitrag von magnetischen Defekten, als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern B . Die Fehlerbalken geben die Streuung der Messdaten in der Kurve $\Theta_{rev}^{\text{korr}}(B)$ wieder (siehe Abb. 5.12).

$\Gamma = \alpha/c_p$ wurde anhand von Messungen der thermischen Ausdehnung [50] und der spezifischen Wärme bestimmt, und ist in Abb. 5.15 gezeigt. Für tiefe Temperaturen findet sich in Magnetfeldern $B < B_c$ eine Temperaturabhängigkeit $T^{-1.3}$ die zumindest annähernd mit der Voraussage übereinstimmt. Hieraus lässt sich zusammen mit dem magnetokalorischen Effekt das Verhältnis $V_m\Gamma/\Gamma_B$ bestimmen, wobei $V_m = 75\text{cm}^3$ ist[50]. Für $T = 5$ K und $B = 6$ T erhält man $(V_m\Gamma/\Gamma_B)_{exp} \approx -20\text{T/GPa}$. Der theoretisch zu erwartende Wert ergibt sich mit Hilfe von Magnetostruktionsmessungen [50] zu $(V_m\Gamma/\Gamma_B)_{th} = -10\text{T/GPa}$ und liegt damit zumindest in der Größenordnung des experimentell gefundenen Wertes.

5.3 Phasendiagramm

Aus den Messungen der spezifischen Wärme und des magnetokalorischen Effektes konnte die Phasengrenze für den als BEK diskutierten Übergang in die Hochfeldphase in einem Temperaturbereich zwischen 0.3 K und 8 K bestimmt werden. Dabei erweist sich der magnetokalorische Effekt aufgrund der kontinuierlichen Messmethode als äusserst effektiv zur Bestimmung der Übergangsfelder. Ein Unterschied zwischen Messungen mit positiver und negativer Magnetfeldrichtung ist dabei kaum messbar. Dies steht im Widerspruch zu Ultraschallmessungen, bei denen eine deutliche Hysterese am Phasenübergang festgestellt wurde [51].

In der spezifischen Wärme $c_p(T)$ zeigen sich nur recht kleine Anomalien, anhand derer die Phasengrenze weniger gut ermittelt werden kann. Dafür ist in $c_p(T)$ für $B < 5.2$ K eine weitere, sehr breite Anomalie zu finden, die sich wiederum bei der Messung des MKE nicht als Anomalie, sondern nur durch einen bei tiefen Temperaturen sehr großen Absolutwert von Θ bemerkbar macht. Ein Vergleich mit Messungen von Takeda *et al.* an dem

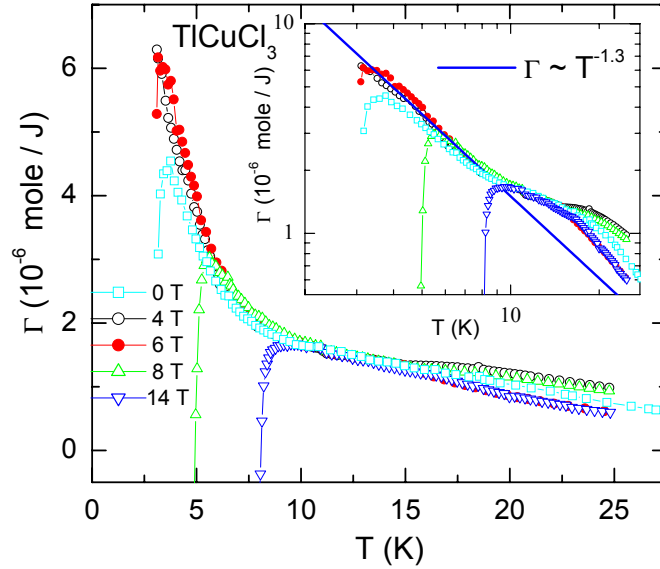


Abbildung 5.15: Grüneisenparameter $\Gamma = \alpha/c_p$. Der Inset zeigt eine doppellogarithmische Auftragung.

Spinkettensystem $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ legen nahe, dass es sich hier um einen Übergang in eine zumindest kurzreichweitig geordnete AFM-Phase handelt, die vermutlich von Verunreinigungen herrührt. [48].

Das so ermittelte B/T -Phasendiagramm ist in Abb. 5.16 gezeigt. Die Übergangstemperaturen, die durch die spezifische Wärme bestimmt wurden, liegen etwas niedriger als die mit dem magnetokalorischen Effekt ermittelten. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten der Magnetostriktion, die von N. Johannsen [50] durchgeführt wurden.

Für eine Bose-Einstein-Kondensation wird eine Temperaturabhängigkeit der Phasengrenze der Form $\Delta B_N(T) = B_N(T) - B_N(0) \propto T^\Phi$ mit $\Phi = 1.5$ für $T \rightarrow 0$ erwartet. Bei der Anpassung der hier bestimmten Phasengrenze $B_c(T)$ an die Funktion $B_c(0) + b \cdot T^\Phi$ stellt sich heraus, dass das Ergebnis sehr stark von dem gewählten Temperaturbereich abhängt. Dies ist in Abb. 5.17 veranschaulicht. Wenn man versucht die Funktion im ganzen Bereich an die Phasengrenze anzupassen, erhält man für den kritischen Exponenten Φ den Wert 2.2. Beschränkt man den Fitbereich auf hohe Temperaturen wird der Exponent sogar grösser und das Übergangsfeld für $T \rightarrow 0$ wird offenbar mit einem zu hohen Wert bestimmt. Da das kritische Verhalten für den Grenzfall tiefer Temperaturen erwartet wird, erscheint es sinnvoll, den Tieftemperaturbereich zu betrachten. Da hier die Steigung von $B_c(T)$ sehr klein ist, ist die Wahl kleiner Temperaturbereiche $[0.3 \text{ K}, 0.3 \text{ K} + \delta]$ mit sehr großen Fehlern behaftet. Für kleine Werte von δ erhält man sehr große Exponenten, die mit steigendem δ kleiner werden und ab einem bestimmten Wert wieder ansteigen.

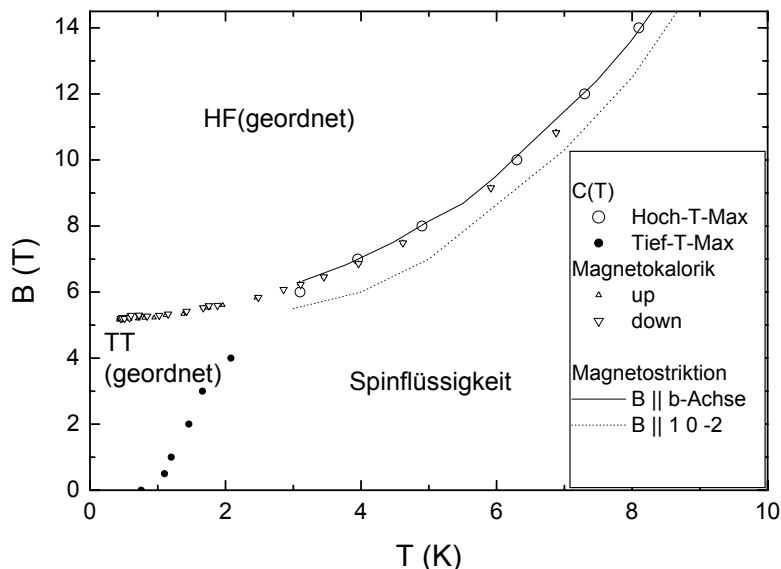


Abbildung 5.16: Phasendiagramm, das mit Hilfe des magnetokalorischen Effektes, der spezifischen Wärme und der Magnetostriktion [50] ermittelt wurde.

Der kleinste so erhaltene Exponent hat den Wert $\Phi_{min} = 1.91$ und ist damit immer noch grösser als 1.5. Das Übergangsfeld für $T \rightarrow 0$ ergibt sich dann zu $B(0) = 5.18$ Tesla.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die hier durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Oosawa *et al.* [34], die die Phasengrenze bis zu einer tiefsten Temperatur von 0.6 K bestimmt haben. In der vorliegenden Arbeit konnte der Temperaturbereich zur Bestimmung von $B_c(T)$ durch die Messung des MKE auf 0.35 K ausgedehnt werden. Dadurch kann das Übergangsfeld für $T \rightarrow 0$ mit $B_c(0) = 5.18$ Tesla angegeben werden. Die viel diskutierte Bose-Einstein-Kondensation legt für die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes ein Potenzgesetz mit dem Exponenten $\Phi = 1.5$ fest. Diese Gesetzmäßigkeit ist für den Grenzfall tiefer Temperaturen gültig. In vielen Veröffentlichungen sind deutlich grössere Exponenten $\Phi \approx 2.2$ gefunden worden^{1.7} und 2.21 gefunden werden [33, 34]. Allerdings wurden hier die Phasengrenzen bei relativ hohen Temperaturen $T > 1$ K ermittelt. Es hat sich gezeigt, dass die Bestimmung des Exponenten stark von der Wahl des Temperaturbereichs abhängt. Der kleinste ermittelte Exponent $\Phi = 1.91$ ist jedoch immer noch deutlich grösser als 1.5. Am Phasenübergang ereignet sich bei der Messung des MKE ein Knick in der $T(B)|_S$ -Kurve und es konnte im Rahmen der Auflösung von 0.05 T bis zu tiefsten Temperaturen ($T = 0.35$ K) keine Hysterese festgestellt werden. Somit ist von einem Phasenübergang 2. Ordnung auszugehen.

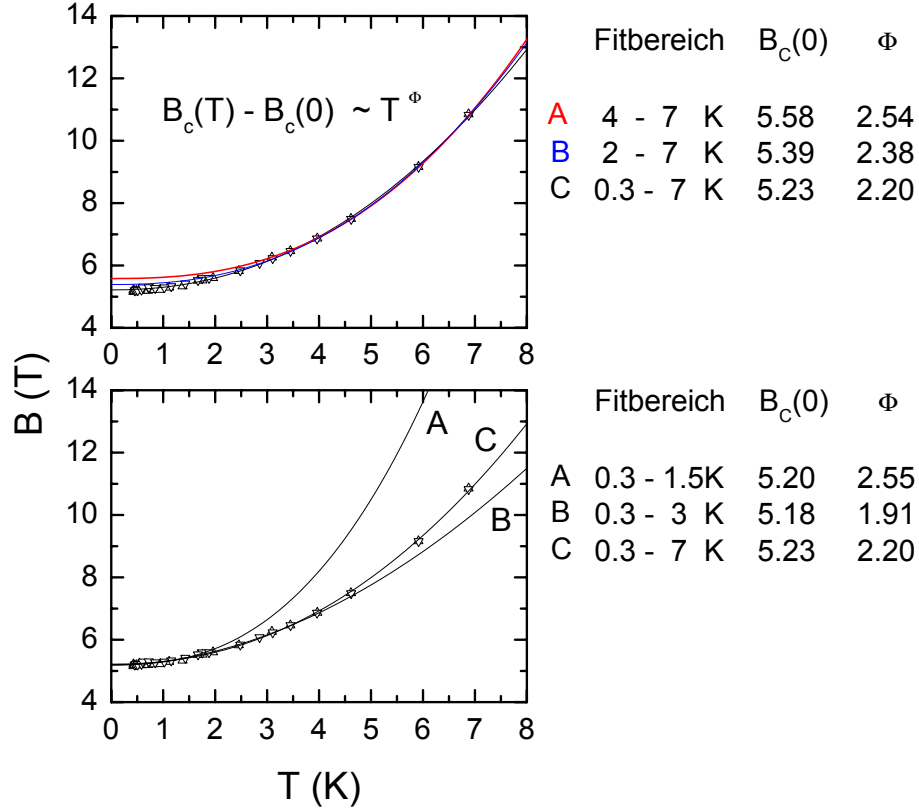


Abbildung 5.17: Anpassung der Phasengrenze $B_c(T)$ an die Funktion $B_c(0) + b \cdot T^\Phi$ für verschiedene Temperaturbereiche.

Eine weitere Frage ist, ob sich für TlCuCl_3 Hinweise auf die Nähe zu einem quantenkritischen Punkt zeigen. Hierfür ist einerseits das Verhalten der spezifischen Wärme und andererseits der MKE sehr interessant.

Der MKE zeigt zwischen 1.8 K und 4.5 K innerhalb der Messgenauigkeit ein temperaturunabhängiges Verhalten $\Theta(T) \approx \text{const.}$ bei $B_c(0) \approx 5.2$ T, das der vorausgesagten Abhängigkeit $\Theta/T \propto 1/T$ entspricht. Der Grüneisenparameter $\Gamma = \alpha/c_p$ ist für tiefe Temperaturen ebenfalls annähernd proportional zu $1/T$ und das Verhältnis von Γ und $\Gamma_B = \Theta/T$ liegt in der Größenordnung des theoretisch vorhergesagten Wertes.

Leider hat sich gezeigt, dass in dem gemessenen Kristall ein erheblicher Anteil von Defekten (0.81%) vorliegt, der unterhalb von 4 K und für $B < 6$ Tesla starke Anregungen zur spezifischen Wärme und einen großen MKE beisteuert. Hierdurch wird ein quantenkritisches Verhalten möglicherweise überdeckt. In der spezifischen Wärme besteht aus diesem Grund nicht die Möglichkeit, Anregungen mit einer Temperaturabhängigkeit $c_p \propto T^{3/2}$ in der Nähe von $B_c(0) \approx 5.2$ T überzeugend nachzuweisen. Der magnetokalorische Effekt

zeigt in der Umgebung des Übergangsfeldes keine Anzeichen für eine Divergenz gemäß $\Theta/T \propto 1/(B - B_c)$. Allerdings sind die betrachteten Messungen oberhalb von 1.8 K durchgeführt worden, während die Divergenz am Phasenübergang für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ gilt.

Die Messungen des MKE mussten gravierenden Korrekturen um einen dissipativen Effekt und um einen von magnetischen Defekten hervorgerufenen Beitrag unterworfen werden. Deshalb lässt sich leider keine eindeutige Aussage über ein quantenkritisches Verhalten treffen. Trotzdem können die hier gefundenen Ergebnisse zumindest als Hinweis darauf gewertet werden. Es wäre deshalb sehr aufschlussreich, die durchgeführten Experimente an einer Probe höherer Qualität zu wiederholen.

Kapitel 6

Eigenschaften der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

Die Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ist ein faszinierendes Beispiel für das komplexe Wechselspiel struktureller, elektronischer und magnetischer Freiheitsgrade und verbindet in seinem reichhaltigen Phasendiagramm den unkonventionellen Supraleiter Sr_2RuO_4 mit dem Mott-Hubbard-Isolator Ca_2RuO_4 . Im folgenden sollen die Eigenschaften dieser Dotierungsreihe beginnend mit dem Supraleiter Sr_2RuO_4 dargestellt werden.

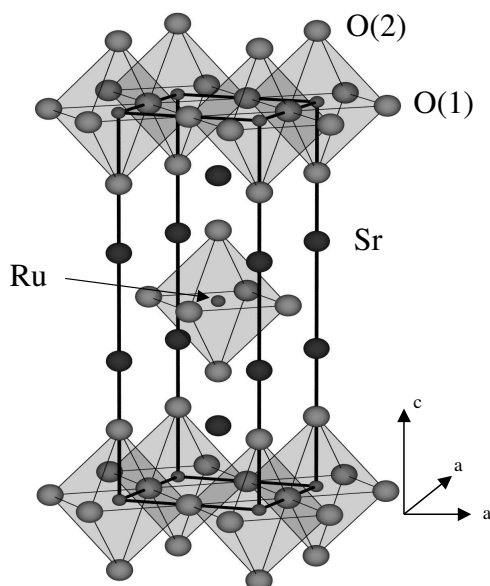


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von Sr_2RuO_4 .

6.1 Sr_2RuO_4

6.1.1 Kristallstruktur

Sr_2RuO_4 ist ein Vertreter der Ruddlesden-Popper-Reihe $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ und kristallisiert in K_2NiF_4 -Struktur (tetragonale Raumgruppe $I4mmm$), die bis zu tiefsten Temperaturen nachgewiesen wird [52–55]. Die Struktur setzt sich aus RuO_2 -Ebenen zusammen, die durch Sr-O-Schichten getrennt sind (siehe Abb. 6.1). Benachbarte RuO_2 -Ebenen sind dabei um $[a/2, a/2, 0]$ gegeneinander verschoben. Das zentrale Strukturelement bilden die in den Ebenen eckenverknüpften RuO_6 -Oktaeder mit quadratischer Basalebene. Die Oktaeder sind leicht gestreckt, wobei der Ru-O(1) Abstand in der Basalebene 1.94 \AA und die Ru-O(2)-Bindungslänge mit dem Apex-Sauerstoff-Ion $\simeq 2.06 \text{ \AA}$ beträgt. Die $4d^4$ -Konfiguration des Ru^{4+} -Ions ist schematisch in Abb. 6.2 dargestellt. Durch die Kristallfeldaufspaltung werden die t_{2g} -Orbitale energetisch gegenüber den e_g -Orbitalen abgesenkt. Dabei ist die Kristallfeldaufspaltung größer als die Hund'sche Kopplung [56, 57] und die t_{2g} -Orbitale d_{xz}, d_{yz} und d_{xy} sind mit insgesamt vier Elektronen besetzt, während die e_g -Orbitale leer sind.

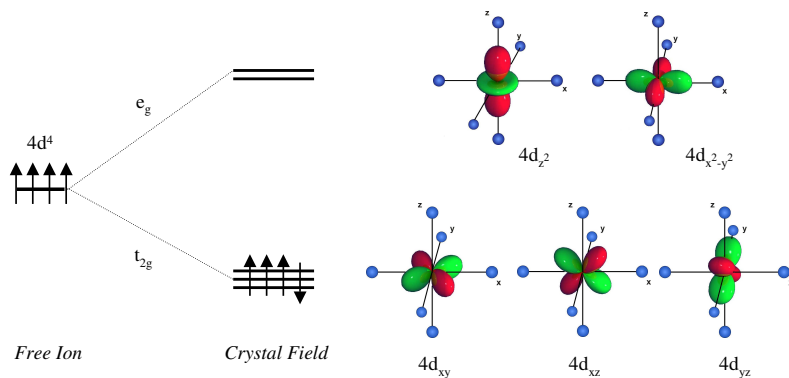


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration für die $4d^4$ -Orbitale. Die Kristallfeldaufspaltung führt zu einer Absenkung der t_{2g} -Orbitale.

6.1.2 Bandstruktur

Sr_2RuO_4 lässt sich in hoher stöchiometrischer Qualität herstellen und ermöglicht daher detaillierte Bandstrukturuntersuchungen anhand des de Haas-van Alphen-Effektes. Entsprechende Experimente sind von Mackenzie *et al.* [58] durchgeführt worden, deren Ergebnisse in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Es ergeben sich drei Leitungsbänder, die mit α, β, γ -Band bezeichnet sind und in dieser Reihenfolge mit den hybridisierten t_{2g} -Orbitalen d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} assoziiert werden. Die Projektion der Fermifläche auf die $k_x k_y$ -Ebene ist in Abb. 6.3 zu sehen. Die Flächen des lochartigen α -Bandes und das elektronartigen β -Bandes verlaufen jeweils nahezu parallel zur k_x - bzw. k_y -Richtung und

zeigen damit quasi-eindimensionalen Charakter. Das γ -Band besitzt dagegen eine fast zylinderförmige Fermi-Fläche.

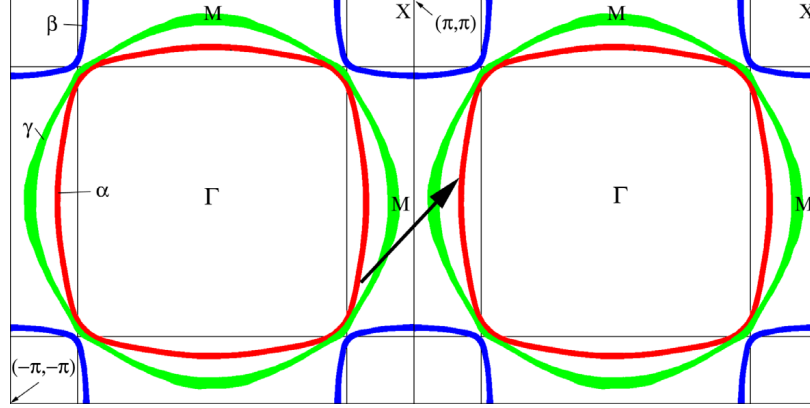


Abbildung 6.3: Schematische Zeichnung der Fermi-Fläche, die durch LDA-Berechnungen bestimmt wurde [59]. Für die quasi-eindimensionalen α - und β -Bänder wird ein Fermiflächen-Nesting mit dem Wellenvektor $\mathbf{q}_{ic} = (0.3, 0.3, 0)$ erwartet. Der Nesting-Vektor ist durch den Pfeil dargestellt.

Bandstrukturrechnungen sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund der Fermiflächentopologie [56, 57, 59] und liefern für das γ -Band eine Bandbreite, die um einen Faktor zwei größer ist als die des α - und des β -Bandes. Der elektrische Transport in den RuO_2 -Ebenen wird somit hauptsächlich vom γ -Band getragen. Da die Bindungslänge der Ru-Atome zu den Apex-Sauerstoff-Atomen etwas größer ist als die Bindungslänge innerhalb der Basalebene, sollte das γ -Band gegenüber dem α - und β -Band energetisch leicht abgesenkt sein. Die Bandbreite des γ -Bandes ist jedoch groß genug, um trotzdem mit den schmalen α - und β -Bändern zu überlappen [56, 57]. Die Besetzungszahlen von α , β und γ -Band sind 1.72, 1 und 1.28 [57].

Für das γ -Band wird eine van Hove-Singularität nahe der Fermi-Kante prognostiziert [56, 57], woraus eine stark asymmetrische und an der Fermikante erhöhte Zustandsdichte des t_{2g} -Bandes resultieren sollte.

Die magnetische Suszeptibilität $\chi_0(q)$ ist durch elektronische Korrelationen über eine Stoner-Wechselwirkung $I(q)$ erhöht. Die renormierte Suszeptibilität $\chi_{St}(q)$ ergibt sich aus der Beziehung

$$\chi_{St}(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 - I(q) N(\epsilon_F)}. \quad (6.1)$$

Aus der Bandstruktur von Sr_2RuO_4 lassen sich zwei konkurrierende magnetische Wechselwirkungen ableiten. Zum einen ergibt die Hybridisierung der $2p$ -Zustände mit den Ru- t_{2g} -Orbitalen nach Berechnungen von Mazin und Singh eine Stoner-Wechselwirkung $I(q) = 0.43 \text{ eV}/(1 + q^2)$, wobei der Wellenvektor q in Einheiten von π/a angegeben

wird [59, 60]. Dies führt zu ferromagnetischen Korrelationen in der RuO_2 -Ebene und ergibt eine deutliche Erhöhung der Suszeptibilität. Mit einer Zustandsdichte an der Fermikante von $N(\epsilon_F) = 2.06/\text{eV}$ folgt für $q = 0$ ein Renormierungsfaktor $1/[1 - N(\epsilon_F)I(0)] = 9$, der im Vergleich zu dem Verhältnis $\chi_{exp}/\chi_{Pauli} = 7.3$ aus experimentell bestimmter Suszeptibilität und der Pauli-Suszeptibilität $\chi_{Pauli} = N(\epsilon_F)(g\mu_B)^2/2$ etwas zu groß ist.

Neben diesen ferromagnetischen Korrelationen impliziert die quasi-eindimensionale Struktur der α - und β -Bänder ein Fermi-Flächen-Nesting [59, 60]. In Sr_2RuO_4 sind die Fermi-Flächen des α - und des β -Bandes etwas gewölbt. Der daraus resultierende Nestingvektor $\mathbf{q}_{ic} = (0.3, 0.3, 0)$ ist in Abb. 6.3 eingezeichnet. Dies führt zu einer Verstärkung des Realteils der dynamischen Suszeptibilität $\chi(\mathbf{q}_{ic})$, der sich aus der Lindhard-Funktion [61]

$$\chi(q) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{f_{k+q} - f_k}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k} \quad (6.2)$$

berechnen lässt. Mit d ist dabei die Dimension, f_k die Fermi-Verteilungsfunktion und mit ϵ_k die Einteilchenenergie bezeichnet. Das Phasendiagramm von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ist vom Wettstreit dieser beiden magnetischen Wechselwirkungen geprägt. Das drückt sich auch darin aus, dass verwandte Substanzen sehr unterschiedliche magnetische Eigenschaften zeigen, die sowohl ferro- als auch antiferromagnetische Ordnung beinhalten. So ist z. B. SrRuO_3 ein Ferromagnet mit einer Ordnungstemperatur von $T_c = 165$ K [62, 63]. In Sr_2YRuO_6 , das die gleiche Kristallstruktur besitzt, wobei aber jedes zweite Ru durch ein Y ersetzt wird, tritt dagegen antiferromagnetische Ordnung auf ($T_N = 26$ K).

6.1.3 Supraleitung in Sr_2RuO_4

Die Entdeckung der Supraleitung in Sr_2RuO_4 erregte grosse Aufmerksamkeit [64], zumal sich einige Gemeinsamkeiten mit dem isostrukturellen Hochtemperatursupraleiter $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ergeben. So ist z.B. in beiden Systemen die elektronische Struktur quasi-zweidimensional und in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ tritt bei niedriger Sr-Dotierung ebenso wie in Ca_2RuO_4 langreichweitige antiferromagnetische Ordnung auf. Zudem beruht die Supraleitung in beiden Fällen auf einem unkonventionellen Paarbildungsmechanismus. Andererseits werden aber auch deutliche Unterschiede sichtbar. Die Elektronenkonfiguration des Übergangsmetall-Ions Cu^{2+} im undotierten LaCuO_4 ist mit $3d^9$ deutlich anders als die des Ru^{4+} -Ions ($4d^4$) und die Supraleitung induziert man in den Kupraten durch Ladungsträgerdotierung, indem das dreiwertige La teilweise durch zweiwertiges Sr substituiert wird.

Der supraleitende Zustand in Sr_2RuO_4 weist außerdem noch weitere Besonderheiten im Vergleich zu den Kupraten auf. Die Sprungtemperatur ist mit $T_c = 1.5$ K vergleichsweise niedrig und die supraleitende Phase in Sr_2RuO_4 ist extrem empfindlich gegenüber Abweichungen von der reinen Stöchiometrie. Letzteres gibt Evidenz für einen unkonventionellen Paarbildungsmechanismus, der inzwischen von zahlreichen Experimenten bestätigt wird [65–69]. So wird z.B. in der Nuklear-Quadrupol-Resonanz (NQR) kein kohärentes Signal in der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ gesehen. Einige experimentelle Ergebnisse [70, 71] geben sogar Hinweise auf eine Spin-Triplett-Paarung. Damit unterstützen sie einen frühen theoretischen Ansatz von Rice und Sigrist [72, 73], der in Analogie

zur Suprafluidität in ^3He ferromagnetische Fluktuationen als Ursache für die Cooper-Paarbildung in Sr_2RuO_4 verantwortlich macht. Allerdings sind in der inelastischen Neutronenstreuung bisher keine bedeutenden Anzeichen für ferromagnetische Fluktuationen beobachtet worden [74–76]. Zudem zeigen die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme [77, 78], NQR-Relaxation [79] und die Wärmeleitfähigkeit [80, 81] im supraleitenden Zustand, dass die Energielücke auf Linien der Fermifläche verschwindet. Dies steht im Widerspruch zu einem isotropen p-Wellenzustand des Ordnungsparameters, der eine vollständig ausgebildete Energielücke impliziert.

Inzwischen gibt es zahlreiche neue theoretische Ansätze [82–85], die diesen Experimenten Rechnung tragen, und die vorwiegend von einer f-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters ausgehen. Dagegen schlagen Zhitomirsky und Rice [86] eine Paarbildung mit p-Wellen-Symmetrie und einer vollständigen Energielücke vor, die hauptsächlich im γ -Band entsteht, und im α - und β -Band Supraleitung mit einer unvollständigen Energielücke induziert. Dies würde auch den kürzlich in der spezifischen Wärme beobachteten zweifachen Übergang zur Supraleitung im Magnetfeld erklären [87]. Bis jetzt sind alle diese Vorschläge unter intensiver Diskussion und weder der Mechanismus zur Bildung der Cooper-Paare, noch die Symmetrie des Ordnungsparameters sind vollständig geklärt.

Magnetische Fluktuationen sind ein hoffnungsvoller Kandidat für die Vermittlung einer attraktiven Wechselwirkung im Paarbildungsmechanismus unkonventioneller Supraleiter. Insbesondere werden für den Spin-Triplett-Zustand ferromagnetische Fluktuationen verantwortlich gemacht. Das Auftreten von ferromagnetischer Ordnung in der zu Sr_2RuO_4 verwandten Substanz SrRuO_3 beflügelte daher zunächst die Vermutung nach einer p-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters. Statt ferromagnetischer Fluktuationen beobachtet man stattdessen in inelastischer Neutronenstreuung inkommensurable antiferromagnetische Fluktuationen in den RuO_2 -Ebenen bei $\mathbf{q}_{\text{ic}} = (0.3, 0.3, 0)$ [74–76], die auf Nesting-Effekte im α - und β -Band zurückgeführt werden. Deren Zusammenhang mit der Supraleitung ist jedoch fraglich.

6.1.4 Normalleitender Zustand in Sr_2RuO_4

Im normalleitenden Zustand ist Sr_2RuO_4 ein Pauli-Paramagnet, dessen metallisches Verhalten im Rahmen einer quasi-zweidimensionalen Fermiflüssigkeit beschrieben werden kann. Die Anisotropie des elektrischen Widerstands spiegelt die Schichtstruktur des Systems wider. Während der Transport innerhalb der Ebenen metallisch ist, zeigt sich senkrecht dazu (in c-Richtung) bei hohen Temperaturen halbleitendes Verhalten, das allerdings mit fallender Temperatur bei $T = 130 \text{ K}$ in ein breites Maximum läuft und bei tiefen Temperaturen ebenfalls metallisch wird. Unterhalb von $T = 20 \text{ K}$ sind sowohl $\rho_{\text{ab}} - \rho_{\text{ab}}(0)$ als auch $\rho_{\text{c}} - \rho_{\text{c}}(0)$ proportional zu T^2 und zeigen damit anisotropen aber kohärenten dreidimensionalen Transport, der als Fermi-Flüssigkeit mit anisotroper effektiver Masse beschrieben werden kann. Die spezifische Wärme liefert bei tiefen Temperaturen für den Linear-Koeffizienten den Wert $\gamma = 39 \text{ mJ/mol K}^2$, der gegenüber Bandstrukturechnungen (LDA) um einen Faktor 3-4 erhöht ist [88, 89].

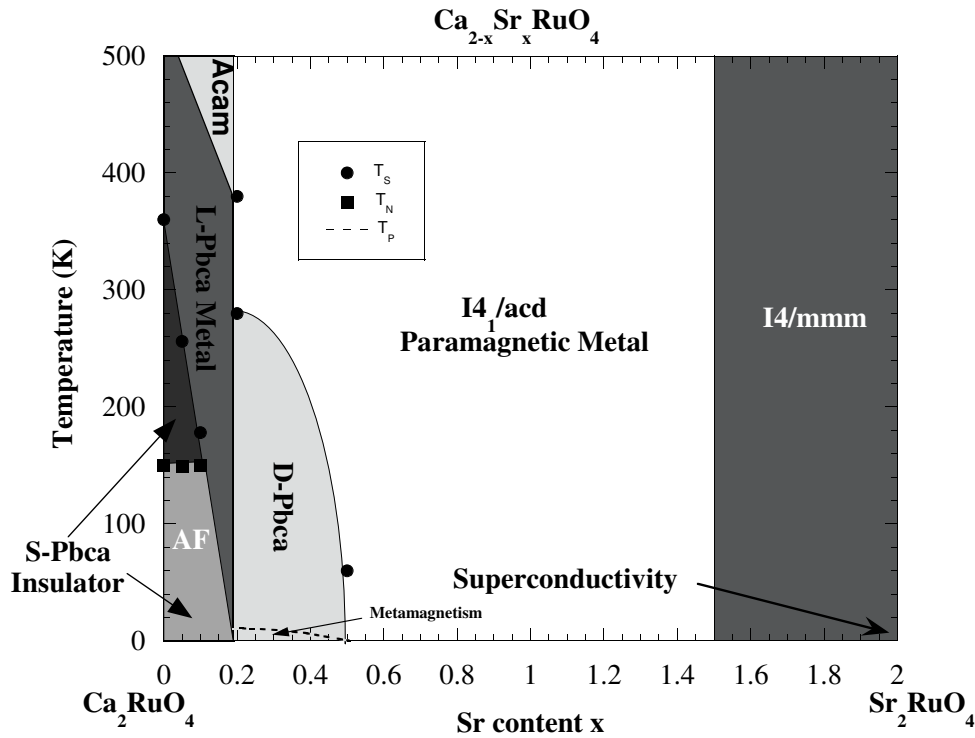


Abbildung 6.4: Phasendiagramm von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ [1].

6.2 Ca-Substitution

Die Substitution von Sr durch Ca führt nicht zu einer direkten Ladungsträgerdotierung, da Ca und Sr isovalent sind. Allerdings treten strukturelle Verzerrungen auf, die im wesentlichen mit Rotationen der Oktaeder um die c -Achse und einer Verkippung der Oktaeder um eine Achse in der ab -Ebene beschrieben werden [1, 90]. Diese Verzerrungen führen zu einer drastischen Änderung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften. In Abb. 6.4 ist das daraus resultierende Phasendiagramm gezeigt, das im folgenden ausgehend von dem Supraleiter Sr_2RuO_4 ($x = 2$) beschrieben wird.

6.2.1 Ferromagnetische Fluktuationen für $0.5 \leq x \leq 2.0$

Für Dotierungen $1.8 \leq x < 2$ sind zunächst keine strukturellen Veränderungen zu erkennen. Bei $x = 1.5$ lässt sich in der elastischen Neutronentreueung ein diffuses Signal beobachten, das einer Rotationsmode der Oktaeder um die c -Achse entspricht. Für zunehmenden Ca-Gehalt wird dieses Signal schärfer und bei $x = 1.0$ wird eine langreichweitige Ordnung der Rotationsmode detektiert, die allerdings zwischen benachbarten RuO_6 -Ebenen phasenverschoben sein kann, d.h., diese strukturelle Verzerrung ist entlang der c -Achse noch unkorreliert. Der Rotationswinkel beträgt allerdings schon $\Phi \approx 11.13^\circ$. Bei der Konzentration $x = 0.5$ hat sich das Rotationsschema vollständig ausgebildet ($\Phi \approx 12.78^\circ$ bei 10 K).

Die Kristallsymmetrie wird jetzt mit der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ beschrieben. Der kontinuierliche Übergang von $I4/mmm$ zu der Struktur mit verdrehten Oktaedern hat dabei einen ausgeprägten Ordnungs-/Unordnungs-Charakter. Für tiefe Temperaturen $T < 65$ K wird bei $x = 0.5$ bereits zusätzlich eine kleine Verkippung beobachtet, die sich in den Ca reicheren Proben weiter ausbildet.

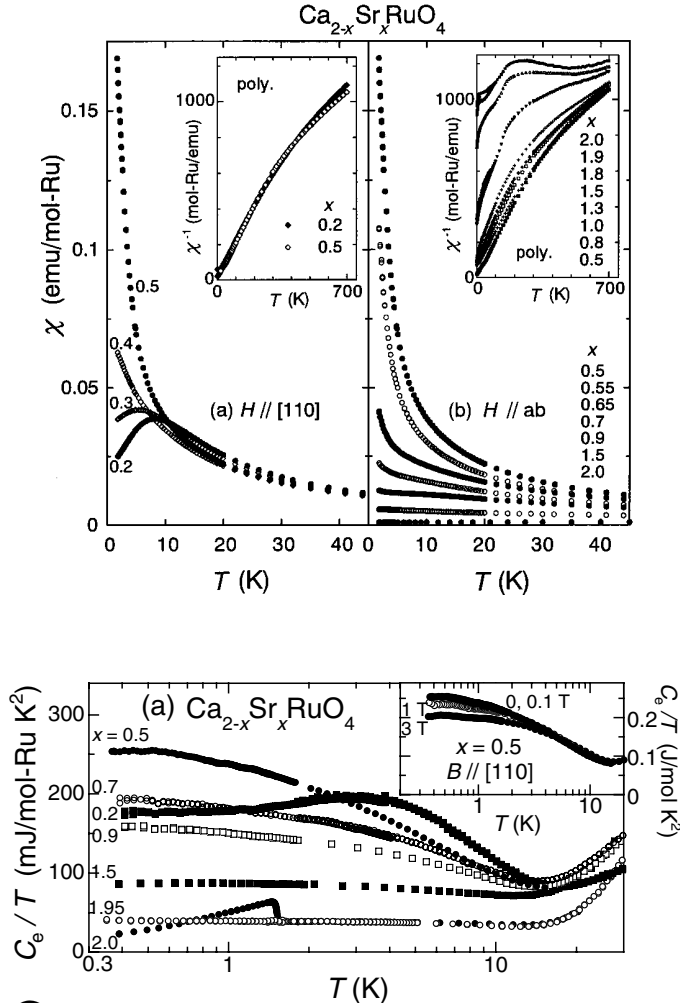


Abbildung 6.5: Oben: Suszeptibilität $\chi = M/H$ für verschiedene Dotierungen $x \leq 0.5$ (links) und $x \geq 0.5$ (rechts) [91]. Unten: Spezifische Wärme in einer halblogarithmischen Auftragung von c/T für unterschiedliche Dotierungen im Nullfeld [92].

Bei Annäherung an die Dotierung $x = x_c = 0.5$ erfolgt eine kritische Zunahme der renormierten Elektronenmasse und es werden starke ferromagnetische Fluktuationen beobachtet. Eine Untersuchung des Widerstands, der spezifischen Wärme und der Magnetisierung im Hinblick auf dieses kritische Verhalten ist von Nakatsuji *et al.* [92] durchgeführt worden, und die Ergebnisse werden im folgenden dargestellt. SrRuO_4 zeigt ein wohldefiniertes Fermiflüssigkeitsverhalten $\rho_{ab} - \rho_0 = AT^2$. Mit der Ca-Dotierung nimmt

die Temperaturabhängigkeit von ρ_{ab} zu. Gleichzeitig wird der Bereich, in dem das Fermiflüssigkeitsverhalten beobachtet werden kann, mit dem Ca-Gehalt zunehmend auf tiefe Temperaturen beschränkt. Bei $x = 0.5$ ist ρ_{ab} schliesslich nur noch für $T < 0.5$ K proportional zu T^2 . Der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme wird mit zunehmendem Ca-Gehalt deutlich größer und der Linearkoeffizient γ erreicht bei $x = 0.5$ einen enorm hohen Wert von 255 mJ/K^2 (siehe Abb. 6.5, unten). Die für stark korrelierte Systeme empirische Relation $A/\gamma^2 = a_0 \approx 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}$ ist für $x \geq 0.5$ gut erfüllt und legt nahe, dass die renormierten Quasiteilchen gleichermaßen für das Verhalten der elektronischen spezifischen Wärme c_e und des elektrischen Widerstands ρ_{ab} verantwortlich sind.

Eine deutliche Änderung macht sich mit zunehmendem Ca-Gehalt auch in der statischen Suszeptibilität χ bemerkbar. Während χ bei kleinen Ca-Konzentrationen eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigt, bildet sich bei Annäherung an $x = 0.5$ ein divergierendes Verhalten für T gegen 0 aus (siehe Abb. 6.5, oben). Bei $x=0.5$ wird ein fast reines Curie-Verhalten sichtbar, wobei die Suszeptibilität bei $T = 1.8 \text{ K}$ 100 mal größer ist als in reinem Sr_2RuO_4 [3]. Das aus $\chi(1.8\text{K})$ berechnete Wilson-Verhältnis $R_W = (\pi^2 k_B^2 / 3\mu_B^2) \chi / \gamma$ hat für $x = 2$ den Wert 2 und steigt für $x = 0.5$ auf einen Wert von über 40.

Das kritische Verhalten der statischen Suszeptibilität für $x \rightarrow x_c = 0.5$ wird begleitet von zunehmenden magnetischen Fluktuationen um das Zentrum der zweidimensionalen Brillouin-Zone, die für die Dotierungen $x = 0.62$ und $x = 0.52$ in der inelastischen Neutronenstreuung bei Streuvektoren $\mathbf{Q} = (1, \pm 0.22, 0)$ gefunden werden [1, 2]. Dabei ist die Streuintensität für die Dotierung $x = 0.52$ deutlich höher als bei $x = 0.62$. Die Maxima des zugehörigen Absorptionsspektrums weisen eine bemerkenswert hohe Halbwertsbreite auf, die zu einem merklichen Überlapp im Zonenzentrum führt und als Ursache für die Erhöhung der statischen Suszeptibilität diskutiert werden [2]. Diese inkommensurablen ferromagnetischen Fluktuationen werden im Supraleiter Sr_2RuO_4 nicht beobachtet. Umgekehrt sind die antiferromagnetischen Fluktuationen in Sr_2RuO_4 bei dem inkommensurablen Wellenvektor $\mathbf{q}_{ic} = (\pm 0.3, \pm 0.3, 0)$ in den Ca-dotierten Proben nach wie vor präsent, aber bei $x = 0.52$ in der Intensität um einen Faktor 3 unterdrückt.

Die inkommensurablen Fluktuationen bei $\mathbf{Q} = (1, \pm 0.22, 0)$ sind für Dotierungen nahe $x = 0.5$ in der inelastischen Neutronenstreuung bei 1.6 K für verschiedene Energieüberträge zwischen 2.1 meV ($24 \text{ K} \cdot k_B$) und 8.3 meV ($96 \text{ K} \cdot k_B$) gemessen worden. O. Friedt *et al.* haben anhand dieser Messdaten den Beitrag der magnetischen Fluktuationen zum Linearkoeffizienten der spezifischen Wärme berechnet [2]. Die Methode, die zu diesem Ergebnis führt, sei im folgenden kurz beschrieben. Die inelastische Neutronenstreuung misst den Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$. Beschreibt man die Anregungen durch Relaxoren, d. h. durch überdämpfte Oszillatoren, mit einer Dämpfungsenergie $\Gamma(q)$, so lässt sich $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ über die Relation

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \chi'(\mathbf{q}, 0) \frac{\Gamma\omega}{\Gamma^2 + \omega^2} \quad (6.3)$$

mit dem Realteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi'(\mathbf{q}, 0)$ verknüpfen. Wenn man diese Frequenzabhängigkeit an die Messdaten der inelastischen Neutronenstreuung anpasst, lassen sich die Dämpfungsenergie Γ und $\chi'(\mathbf{q}, 0)$ bestimmen. Für die Dämpfungsenergie wird ein relativ kleiner Wert $\Gamma = 2.5 \text{ meV}$ gefunden [2]. Über die Relation

$$\gamma = \frac{\pi k_B^2}{\hbar} \left\langle \frac{1}{\Gamma(\mathbf{q})} \right\rangle_{BZ}, \quad (6.4)$$

bei der die inverse Dämpfungsenergie über die Brillouin-Zone (BZ) gemittelt wird, lässt sich der Beitrag der Fluktuationen zur spezifischen Wärme quantitativ bestimmen. Da die Dämpfungsenergie relativ klein ist und die Streuintensitäten eine grosse Halbwertsbreite aufweisen ist ein hoher Wert für γ zu erwarten. Unter der Annahme, dass Γ in der Brillouin-Zone innerhalb eines Zylinders mit dem Radius 0.255 \AA^{-1} konstant ist, erhält man für γ in guter Übereinstimmung mit dem Experiment den Wert 250 mJ/molK^2 [2]. Das gibt einen deutlichen Hinweis darauf, dass die stark erhöhte spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen auf die ferromagnetischen Fluktuationen zurückzuführen ist.

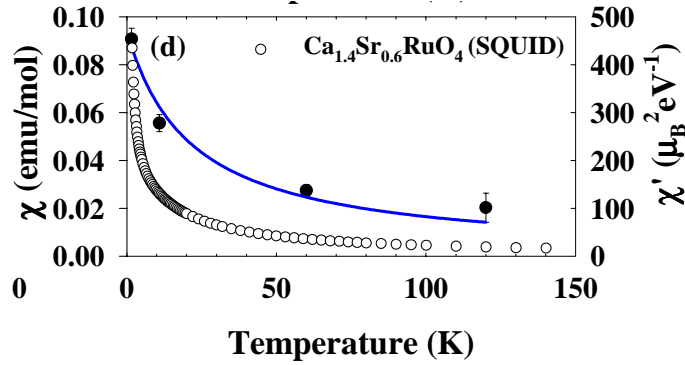


Abbildung 6.6: Realteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi'(\mathbf{Q}, 0)$ (geschlossene Symbole) im Vergleich zur makroskopischen, statischen Suszeptibilität χ als Funktion der Temperatur (offene Symbole). Die Abbildung ist aus Ref. [2] entnommen. Die Daten der statischen Suszeptibilität stammen aus Ref. [3].

Der Realteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi'(\mathbf{q}, 0)$ lässt sich über Gl. 6.3 ebenfalls aus den Messdaten der inelastischen Neutronenstreuung gewinnen. Die Temperaturabhängigkeit von $\chi'(\mathbf{Q}, 0)$ ist im Vergleich zu der der statischen Suszeptibilität $\chi(q = 0)$ in Abb. 6.6 gezeigt. Offenbar steigt $\chi(q = 0)$ für $T \rightarrow 0$ stärker an als $\chi'(\mathbf{Q}, 0)$. In Analogie dazu steigt die statische Suszeptibilität bei Annäherung an die Dotierung $x = 0.5$ deutlich stärker an als des Linearkoeffizient γ . Dies lässt sich damit erklären, dass die statische Suszeptibilität bei einem Wellenvektor $q = 0$ misst, während die dynamische Suszeptibilität und die spezifische Wärme über die Brillouin-Zone integrieren.

Zusammenfassend kann für die Annäherungen an $x=0.5$ eine kritische Zunahme ferromagnetischer Fluktuationen und das Auftreten einer für $T \rightarrow 0$ divergierenden statischen Suszeptibilität festgestellt werden. Damit geht eine deutliche Erhöhung der renormierten Elektronenmasse einher, die sich sowohl in der spezifischen Wärme als auch im elektrischen Widerstand manifestiert.

6.2.2 Metamagnetismus für $0.2 \leq x < 0.5$

Schon bei $x = 0.5$ kündigt sich unterhalb von 65 K eine leichte Verkipfung der Oktaeder zusätzlich zu deren Rotation als weitere strukturelle Verzerrung an. Das Einsetzen

der Verkipfung macht sich als Phasenübergang bemerkbar, dessen Übergangstemperatur T_0 mit steigendem Ca-Gehalt anwächst und für $x = 0.2$ bei $T_0 = 284$ K liegt. Die Verkipfung führt von der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ zu einer orthorhombischen Tieftemperatur-Phase ($D - Pbc_a$), in der es zu einer Stauchung der Oktaeder entlang der c -Achse kommt.

Die hohen Werte für die Tieftemperatursuszeptibilität und den Linearkoeffizienten γ der spezifischen Wärme, die man für $x = 0.5$ findet, werden durch noch höhere Ca-Substitution wieder reduziert. Beim Einsetzen der orthorhombischen Verzerrungen unterhalb von T_0 scheint sich der Magnetismus grundlegend zu ändern. Zwar lässt sich die Suszeptibilität in beiden Phasen durch ein Curie-Weiss-Verhalten mit $S = 1/2$ beschreiben, aber am Übergang wechselt die Curie-Weiss-Konstante θ_W ihr Vorzeichen und wird unterhalb von T_0 negativ. Die Brechung der tetragonalen Kristallsymmetrie wird unterhalb von T_0 in einer Anisotropie der Suszeptibilität χ mit der weichen Achse entlang $[1\ 1\ 0]$ und der harten Achse entlang $[1\ \bar{1}\ 0]$ deutlich. Bei einer Dotierung $x = 0.2$ läuft χ bei ungefähr 8 K über ein breites Maximum. Bei etwa derselben Temperatur fällt der elektrische Widerstand zu tiefen Temperaturen stark ab und zeigt mit $\rho_{ab} \propto T^{1.4}$ ein Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten [3].

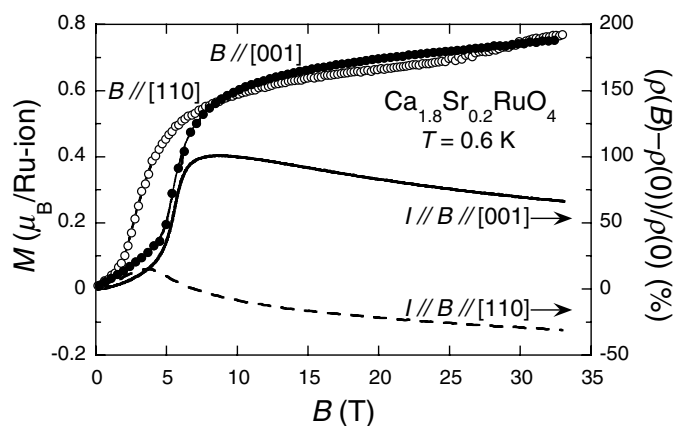


Abbildung 6.7: Magnetisierung und Magnetowiderstand in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ [92].

Bei tiefen Temperaturen wird bei der Dotierung $x = 0.2$ ein metamagnetischer Übergang gefunden, der von Nakatsuji *et al.* eingehend studiert wurde [3, 92]. Die Magnetisierung steigt bei einem Magnetfeld von 2.5 T entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Achse bzw. von 6 Tesla entlang der $[0\ 0\ 1]$ -Achse abrupt an und scheint bei hohen Magnetfeldern mit einem Wert von etwa $0.8\mu_B$ zu sättigen (siehe Abb. 6.7). Das entspricht in etwa einem lokalen ferromagnetisch ausgerichteten Moment $S = 1/2$. Der Magnetowiderstand $\Delta\rho(B) = (\rho(B) - \rho(0))/\rho(0)$ steigt für beide Feldorientierungen ($B\parallel[1\ 1\ 0]$ und $B\parallel[0\ 0\ 1]$) am Übergang stark an, um danach wieder leicht abzufallen (ebenfalls in Abb. 6.7 gezeigt). In $[1\ 1\ 0]$ -Richtung wird $\Delta\rho(B)$ sogar negativ, während der Effekt in $[0\ 0\ 1]$ -Richtung deut-

lich stärker ist und auch oberhalb von 30 Tesla noch größer ist als 50%. Die Eigenschaften der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale, die hauptsächlich für den Transport in c -Richtung verantwortlich sind, werden durch den metamagnetischen Übergang offenbar mehr beeinflusst als die der d_{xy} -Orbitale.

6.2.3 Antiferromagnetismus für $0 \leq x < 0.2$

Strukturell unterscheidet sich Ca_2RuO_4 von Sr_2RuO_4 durch ausgeprägte Verzerrungen, die im wesentlichen durch eine Rotation und eine Verkippung der RuO_6 -Oktaeder beschrieben werden. Bei $T_S = 356 \text{ K}$ ereignet sich in Ca_2RuO_4 ein struktureller Phasenübergang von der fast tetragonalen L-Pbca-Phase in eine orthorhombische Tieftemperaturphase (S-Lbca). Dies macht sich durch eine sprunghafte Änderung der Gitterparameter bemerkbar. Die Koexistenz der beiden Phasen im Übergangsbereich lässt auf einen Phasenübergang 1. Ordnung schließen. Er wird begleitet von einem Mott-Hubbard Metall-Isolator-Übergang, der in direktem Zusammenhang mit dem strukturellen Übergang zu sehen ist [93, 94]. Unterhalb von $T_N = 150 \text{ K}$ tritt eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung auf. Die Untergittermagnetisierung ist mit einem magnetischen Moment von $1.3\mu_B$ entlang der b -Achse ausgerichtet [95].

Durch die Sr-Dotierung von Ca_2RuO_4 werden die Eigenschaften am Metall-Isolator-Übergang qualitativ beibehalten. Allerdings wird die isolierende Phase schnell unterdrückt und die strukturellen Verzerrungen, insbesondere die Verkippung der Oktaeder, gehen zurück. Bei Dotierungen über $x = 0.1$ hinaus wird die antiferromagnetische Ordnung schnell unterdrückt und in $\text{Ca}_{0.185}\text{Sr}_{0.15}\text{RuO}_4$ ist bereits weder ein Metall-Isolator-Übergang noch langreichweitige magnetische Ordnung zu entdecken.

6.2.4 Theoretische Modelle

Die Änderung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften durch die Ca-Dotierung ergibt sich aus den in Abschnitt 6.2 beschriebenen strukturellen Verzerrungen, die die Bandstruktur des Systems verändern. Vor diesem Hintergrund sind verschiedene theoretische Ansätze formuliert worden, die die Eigenschaften des Systems zumindest qualitativ beschreiben.

Von I.I. Mazin und D.J. Singh [59, 60] bzw. von Z. Fang und K. Terakura [96] sind Berechnungen durchgeführt worden, die den Einfluss der strukturellen Verzerrungen auf die Bandstruktur beschreiben. Dem zufolge lässt sich die starke Zunahme der Suszeptibilität bei Ca-Dotierung von Sr_2RuO_4 im Dotierungsbereich $0.5 \leq x \leq 2$ durch eine Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante und die durch zunehmende Stoner-Wechselwirkung erklären [59, 60, 96]. Die durch die Ca-Dotierung verursachte Rotation der Oktaeder bewirkt dabei in erster Linie eine Schwächung der Hybridisierung zwischen den Ru- d_{xy} - und den O(1)- $2p$ -Zuständen, während die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale weitgehend unbeeinflusst bleiben [59, 60]. Dies führt zu einer kleineren Bandbreite und zu einer energetischen Absenkung des γ -Bandes, wobei letzteres die van Hove Singularität näher an die Fermi-Fläche schiebt und damit zu einer Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante führt.

Im Dotierungsbereich $0.2 \leq x < 0.5$ erfolgt ein struktureller Phasenübergang, der eine Verkippung der Oktaeder und eine orthorhombische Aufspaltung der a - und b -Achse

mit sich bringt. Das Einsetzen der Verkipfung reduziert die Breite aller Bänder und unterdrückt Hüpfprozesse zwischen benachbarten d_{xz} - bzw. d_{yz} -Orbitalen. Dies verringert die Dispersion des α - und des β -Bandes und verstärkt damit den Nesting-Effekt. Daraus ergibt sich die Zunahme antiferromagnetischer Korrelationen für $x < 0.5$ [59, 60, 96].

In der antiferromagnetisch geordneten Phase für $x < 0.15$ kommt es aufgrund der weiter zunehmenden orthorombischen Verzerrung zu einem Elektronentransfer in das γ -Band, da dieses energetisch weiter abgesenkt wird. Der Nesting-Vektor wird dadurch zum Zonenrand verschoben. Im Endeffekt wird hierdurch der kommensurable AFM Zustand stabilisiert, der für hohe Ca-Dotierungen zu einer AFM-Ordnung führt [96].

Ein anderer Mechanismus für die Dotierungsabhängigkeit der elektronischen und magnetischen Eigenschaften wird von Anisimov *et al.* vorgeschlagen. Demzufolge wird die Entwicklung der ferromagnetischen Instabilität bei $x = 0.5$ durch einen Elektronentransfer vom γ -Band zum α - und β -Band und eine partielle Mott-Lokalisierung verursacht [97]. In Sr_2RuO_4 ist die Besetzungszahl für d_{xz} - und d_{yz} -Orbital zusammen $8/3$ und für das d_{xy} -Orbital $4/3$. Durch die Rotation der Oktaeder kommt es zu einer Reduzierung der Bandbreite und zu einer Umverteilung der Elektronen. Bei $x = 0.5$ verbleibt im d_{xy} -Orbital genau ein itinerantes Elektron. Im α - und β -Band findet aufgrund der geringen Bandbreite ein Mott-Isolator-Übergang statt und die drei dort sitzenden lokalisierten Elektronen tragen den Spin $1/2$. Die hohe Suszeptibilität um $x = 0.5$ wird dabei durch eine antiferroorbitale Ordnung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale erklärt, die zu einem ferromagnetischen Spinaustausch führt. Im Dotierungsbereich $0.2 < x < 0.5$ setzt die Verkipfung der Oktaeder ein. Dadurch wird die antiferroorbitale Ordnung und damit die ferromagnetische Spinwechselwirkung geschwächt. Der Metall-Isolator-Übergang für $x < 0.2$ ist schließlich auf einen weiteren Elektronentransfer zurückzuführen, der zu einem mit zwei Elektronen vollbesetzten d_{xy} -Orbital führt. Die Besetzung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale mit den verbleibenden zwei Elektronen führt zu einem $S = 1$ -Zustand.

Für dieses Modell spricht, dass es für $x = 0.2$ ein Spin-Moment von $S = 1/2$ für die 3 Elektronen im α - und β -Band voraussagt, das experimentell bestätigt wird [3, 98, 99]. Andererseits ist in polarisierter Neutronenstreuung eine Dichteverteilung des magnetischen Moments gesehen worden, die der Symmetrie des d_{xy} -Orbitals entspricht und damit im Widerspruch zu der Generierung des Spinmoments im α - und β -Band steht [100].

Kapitel 7

Messungen an $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

Die magnetischen Eigenschaften der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ werden von dem Wettstreit zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Korrelationen bestimmt. Die Substitution von Sr durch Ca führt von dem Pauli-Paramagneten Sr_2RuO_4 zu dem langreichweitig geordneten Antiferromagneten Ca_2RuO_4 . In dem Zwischenbereich markieren die Dotierungen $x = 0.5$ und $x = 0.2$ zwei besondere Punkte. Bei Annäherung an $x = 0.5$ zeigt sich eine bei tiefen Temperaturen stark ansteigende Suszeptibilität und es treten niederenergetische magnetische Fluktuationen um das Zentrum der zweidimensionalen Brillouin-Zone auf. In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ wird bei tiefen Temperaturen ein metamagnetischer Übergang beobachtet. Beide Systeme sind metallisch und der Linearkoeffizient der elektronischen spezifischen Wärme nimmt sehr hohe Werte an. Dies lässt auf eine starke Korrelation der itineranten Elektronen in der Nähe der magnetischen Instabilitäten schließen. Die Messung der spezifischen Wärme in hohen Magnetfeldern bietet daher die Möglichkeit, Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen den elektronischen und magnetischen Freiheitsgraden bei $x = 0.2$ und $x = 0.5$ zu gewinnen.

Die hier vorgestellten kalorischen Messungen wurden an einem $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ - und an einem $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ -Einkristall durchgeführt. Die Probe mit der Dotierung $x = 0.5$ wurde von O. Friedt an der *Université Paris Sud* im Zonenschmelz-Verfahren hergestellt. Die Messungen erfolgten zum einen mit einer Orientierung des Magnetfeldes parallel zur c-Achse und zum anderen mit dem Magnetfeld in der ab-Ebene liegend. Der $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ -Kristall wurde von S. Nakatsuji an der *Kyoto University* präpariert und ist mit der c-Achse parallel zum Magnetfeld gemessen worden.

7.1 Spezifische Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$

7.1.1 Spezifische Wärme im Nullfeld

In Abb. 7.1 ist die spezifische Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ als Funktion der Temperatur bei 0 Tesla gezeigt. Bei tiefen Temperaturen ist der lineare Anstieg des elektronischen Beitrags deutlich zu erkennen. Oberhalb von 7 K treten zusätzliche, mit der Temperatur schnell anwachsende Beiträge auf, die höchstwahrscheinlich phononischen Ursprungs sind.

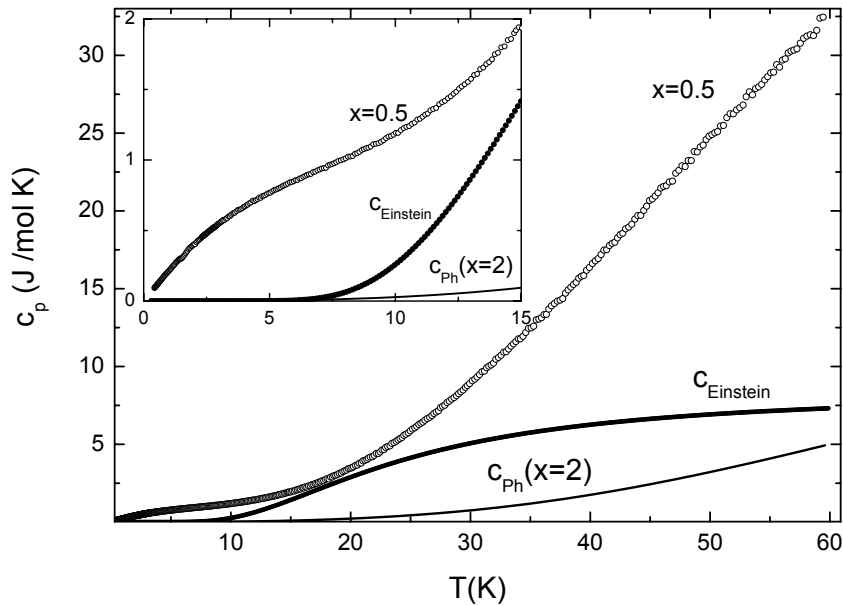


Abbildung 7.1: Spezifische Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ im Nullfeld. Es ist außerdem die phononische spezifische Wärme von Sr_2RuO_4 gezeigt, die anhand eines Schalenmodells aus der Phononendispersion berechnet wurde ($c_{\text{ph}}(x=2)$). Mit c_{Einstein} ist eine Einsteinfunktion mit $\nu_E = 1.2$ THz bezeichnet. Der Inset zeigt den Tieftemperaturbereich.

Phononische Beiträge

Für Sr_2RuO_4 ist die phononische Wärmekapazität aus der Phononendispersion anhand eines gitterdynamischen Schalenmodells berechnet worden, die ebenfalls in Abb. 7.1 gezeigt ist [101]. Für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ ist jedoch ein deutlich höherer phononischer Beitrag bei tiefen Temperaturen zu erwarten, da in der inelastischen Neutronenstreuung für $x = 0.5$ niederenergetische optische Phononenmoden bei ca. 1.2 THz und 1.75 THz beobachtet werden, die in Sr_2RuO_4 nicht zu finden sind [1]. Um den Beitrag dieser Phononen abzuschätzen, ist in der Abb. 7.1 eine Einsteinfunktion mit $\nu_E = 1.2$ THz ≈ 60 K $\cdot k_B/h$ eingezeichnet, die den Beitrag für einen kompletten Phononenast mit konstanter Energie wiedergibt. Unterhalb von 7.5 K ist dieser Beitrag sehr klein, steigt aber für $T > 7.5$ K stark an und führt offenbar zu einer Überbewertung der zusätzlichen Anregungen. Die niederenergetischen optischen Phononen in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ sind nur entlang einer Linie im k -Raum gemessen worden, so dass die Überschätzung durch die Einsteinfunktion nicht verwunderlich ist.

Eine Bestimmung der phononischen Anteile ist somit nicht möglich. Aus den oben angestellten Überlegungen lässt sich jedoch die Erkenntnis gewinnen, dass die phononischen Beiträge unterhalb von 7.5 K gegenüber dem elektronischen Anteil vernachlässigt werden können.

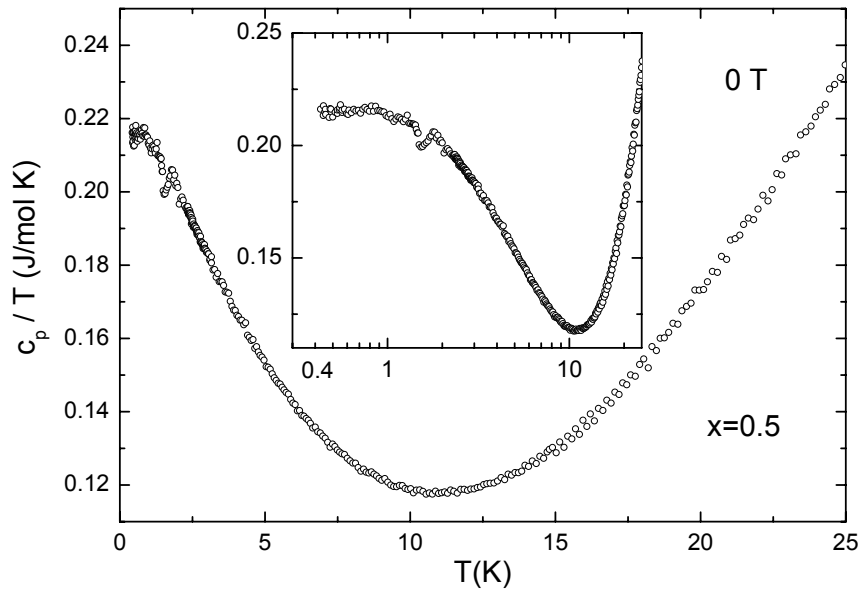


Abbildung 7.2: Spezifische Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ im Nullfeld in einer Auftragung c_p/T . Der Inset zeigt eine halblogarithmische Darstellung von c_p/T .

Elektronischer Anteil

Unterhalb von 10 K zeigt c_p/T einen steilen Anstieg zu tiefen Temperaturen, der unterhalb von 1 K bei einem sehr hohen Wert $\gamma = c_p/T = 216 \text{ mJ/mol K}^2$ sättigt (siehe Abb. 7.2). Qualitativ erhalten Nakatsuji *et al.* das gleiche Ergebnis, allerdings finden sie einen noch höheren Wert $\gamma=255 \text{ mJ/mol K}^2$.

Bei $T = 1.5 \text{ K}$ ist eine kleine Anomalie zu sehen, die möglicherweise auf den Eintritt in eine ferromagnetische Cluster-Glasphase zurückzuführen ist, die von Nakatsuji *et al.* unterhalb von 1.5 K beobachtet wird [92]. In ähnlicher Weise tritt eine Anomalie auch in einer Messung von S. Nakatsuji [102] auf, allerdings bei 0.5 K. Die Form der Anomalie ist sehr ungewöhnlich und es ist nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um einen apparativen Effekt handelt.

7.1.2 Spezifische Wärme im Magnetfeld

Neben der hohen elektronischen spezifischen Wärme treten in der Dotierung $x = 0.5$ starke niederenergetische ferromagnetische Fluktuationen auf. Friedt *et al.* haben mithilfe inelastischer Neutronenstreuung starke Evidenz dafür finden können, dass der hohe γ Wert auf die magnetischen Fluktuationen zurückzuführen ist [2] (siehe Abschnitt 6.2.1). Die Intensität des Streusignals für die magnetischen Fluktuationen steigt bei Energieüberträgen zwischen 2.1 meV ($24 \text{ K}k_B$) und 8.3 meV mit fallender Energie an und lässt damit auch ein hohes spektrales Gewicht bei noch geringeren Energien vermuten [1]. Somit sollten

auch Magnetfelder in der Größenordnung von 10 Tesla in der Lage sein, die Fluktuationen über die Zeeman-Energie zu unterdrücken und zu einer Reduzierung des γ -Wertes führen.

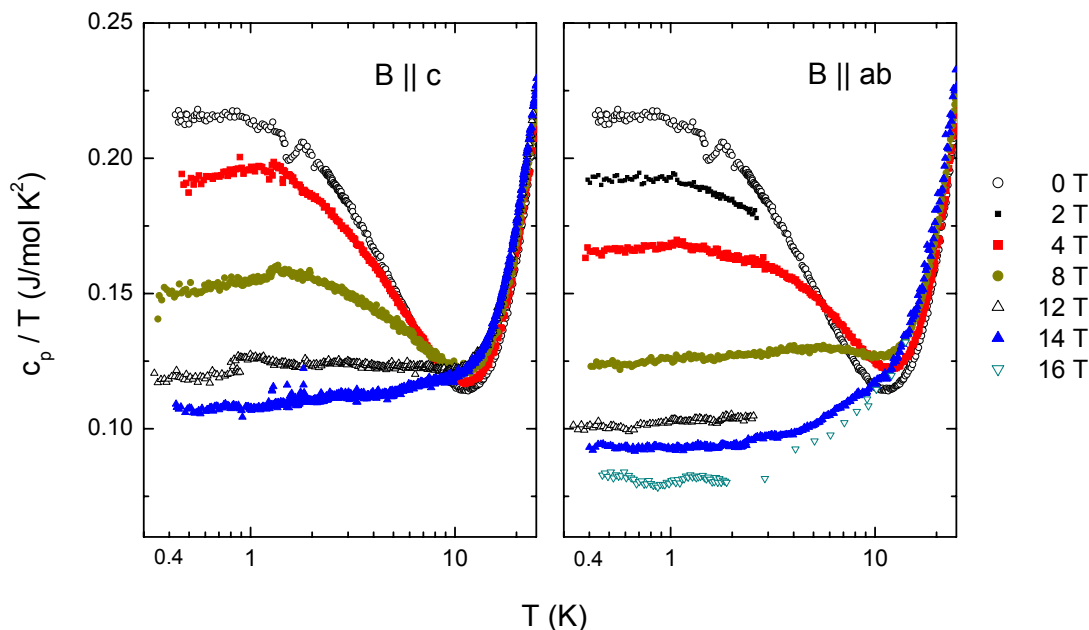


Abbildung 7.3: Spezifische Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ in verschiedenen Magnetfeldern.

Im linken Teil von Abb. 7.3 ist c_p/T für Magnetfelder entlang der c -Achse in einer halblogarithmischen Auftragung gezeigt. Es zeigt sich eine deutliche Reduzierung des γ -Wertes und der Anstieg zu tiefen Temperaturen wird im Magnetfeld zunehmend unterdrückt. Legt man das Magnetfeld in die ab -Ebene, erhält man qualitativ das gleiche Ergebnis, wobei der Effekt bei dieser Magnetfeldorientierung größer ist (siehe rechter Teil von Abb. 7.3). Bei 16 Tesla in ab -Richtung beträgt γ mit 82.8 mJ/mol K^2 nur noch 38% des Nullfeldwertes.

In Abb. 7.4 sind Messungen der spezifischen Wärme für verschiedene Dotierungen im Nullfeld gezeigt, die von Nakatsuji *et al.* durchgeführt worden sind [92]. Bei einer Sr-Dotierung von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ tritt ebenfalls eine deutliche Abnahme von c/T bei tiefen Temperaturen auf. Der γ -Wert von 82.8 mJ/mol für $x = 0.5$ bei 16 Tesla entlang der ab -Richtung entspricht dem Wert für $x = 1.5$ im Nullfeld und verdeutlicht damit den starken Einfluss des Magnetfeldes. Die deutliche Abnahme von γ im Magnetfeld unterstützt die Aussage von Friedt *et al.*, dass der hohe γ -Wert in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ auf die magnetischen Fluktuationen zurückzuführen ist.

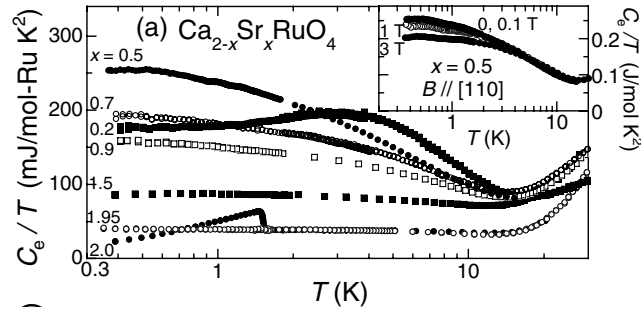


Abbildung 7.4: Spezifische Wärme in einer halblogarithmischen Auftragung von c/T für unterschiedliche Dotierungen im Nullfeld [92].

7.2 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$

Erhöht man den Ca-Gehalt ausgehend von $x = 0.5$, sinkt der γ -Wert bei tiefen Temperaturen wieder ab. In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ vollzieht das System bei $T_0 = 284$ K einen strukturellen Phasenübergang in eine orthorhombisch verzerrte Struktur. Die Tieftemperatureigenschaften ändern sich dadurch drastisch. Die statische Suszeptibilität ist stark anisotrop und läuft bei $T = 8.5$ K über ein Maximum, statt wie in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ Curie-artig für $T \rightarrow 0$ zu divergieren. Zudem tritt bei einem Magnetfeld von ≈ 6 Tesla parallel zur c -Achse ein metamagnetischer Übergang auf [92], der das System bei hohen Magnetfeldern in einen stark spinpolarisierten Zustand treibt.

7.2.1 Spezifische Wärme im Nullfeld

In Abb. 7.5 ist c_p/T für $x = 0.2$ und $x = 0.5$ bei $B = 0$ T im Vergleich gezeigt. Die Kurve für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ steigt zu tiefen Temperaturen zunächst stark an und liegt zwischen 3 K und 10 K deutlich über der Kurve für $x = 0.5$. Unterhalb von 8 K wird für $x = 0.2$ der Anstieg schwächer und c_p/T läuft bei etwa 3 K durch ein breites Maximum. Der γ -Wert sättigt bei einem deutlich tieferen Wert (≈ 175 mJ/molK²) als es in der Probe mit $x = 0.5$ der Fall ist. Das Maximum in c_p/T bei 3 K ist auch von Nakatsuji *et al.* beobachtet worden [92], allerdings ist bisher noch keine Erklärung dafür gefunden worden.

7.2.2 Spezifische Wärme im Magnetfeld

Durch Anlegen eines Magnetfeldes wird das System zu einem metamagnetischen Übergang getrieben. In Abb. 7.6 ist die spezifische Wärme in einer Auftragung c_p/T gegen T für verschiedene Magnetfelder mit $B||c$ gezeigt. Die Annäherung an den metamagnetischen Übergang bei zunehmendem Magnetfeld wird durch einen deutlichen Anstieg des Tieftemperaturbeitrags ($T < 3$ K) der spezifischen Wärme deutlich (siehe linker Teil von Abb. 7.6). Oberhalb von 3 K wird c_p/T dagegen vom Magnetfeld nur wenig beeinflusst. Bei 5.3 Tesla steigt die Kurve mit fallender Temperatur monoton an und der Wert

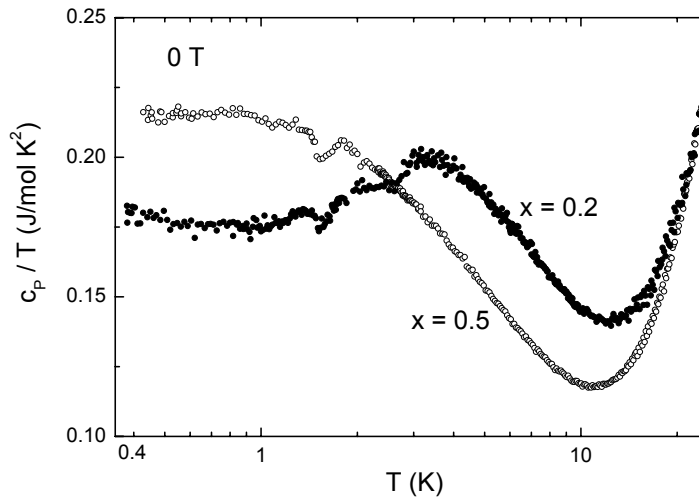


Abbildung 7.5: Spezifische Wärme der Dotierungen $x = 0.2$ und $x = 0.5$ in einer Auftragung c_p/T gegen $\log T$.

für $\gamma = c_p/T$ bei 0.4 K beträgt 246 mJ/molK^2 . Das ist vergleichbar mit dem γ -Wert von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ im Nullfeld. Das Verhalten bei noch höheren Magnetfeldern ist im rechten Teil der Abb. 7.6 dargestellt. Der Wert von c_p/T für tiefe Temperaturen fällt oberhalb des Übergangs wieder stark ab. Bei $B = 7 \text{ T}$ ist in c_p/T wieder annähernd der gleiche Temperaturverlauf wie in 0 Tesla hergestellt und in 14 Tesla beträgt $c_p/T(T = 0.4 \text{ K})$ nur noch 85 mJ/molK^2 . Am metamagnetischen Übergang steigt die Magnetisierung sprunghaft an. Somit ist auch in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ die elektronische spezifischen Wärme dann besonders groß, wenn die Suszeptibilität hoch ist.

Sehr interessant ist das Verhalten des Maximums, das in 0 Tesla bei 3 K beobachtet wird. Unterhalb von 5.3 T bleibt die Form und die Position im Magnetfeld weitgehend erhalten. Es wird mit steigendem Feld nur geringfügig zu tieferen Temperaturen verschoben und steigt dabei leicht an. Oberhalb des metamagnetischen Übergangs, d. h. für $B > 5.3 \text{ T}$, wird es allerdings mit zunehmendem Magnetfeld breiter und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Der unmittelbare Zusammenhang mit dem metamagnetischen Übergang ist offensichtlich. Zudem zeigt sich auch in der thermischen Ausdehnung ein ähnlicher Verlauf.

7.2.3 Vergleich mit der thermischen Ausdehnung

Im oberen Teil von Abb. 7.7 ist die thermische Ausdehnung $\alpha = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T}$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ entlang der c-Achse in verschiedenen Magnetfeldern dargestellt [104]. Im Nullfeld zeigt sich unterhalb von 25 K eine zu tiefen Temperaturen stark anwachsende thermische Ausdehnung, die bei etwa 6 K ein Maximum erreicht. Das Auftreten dieser Anomalie im

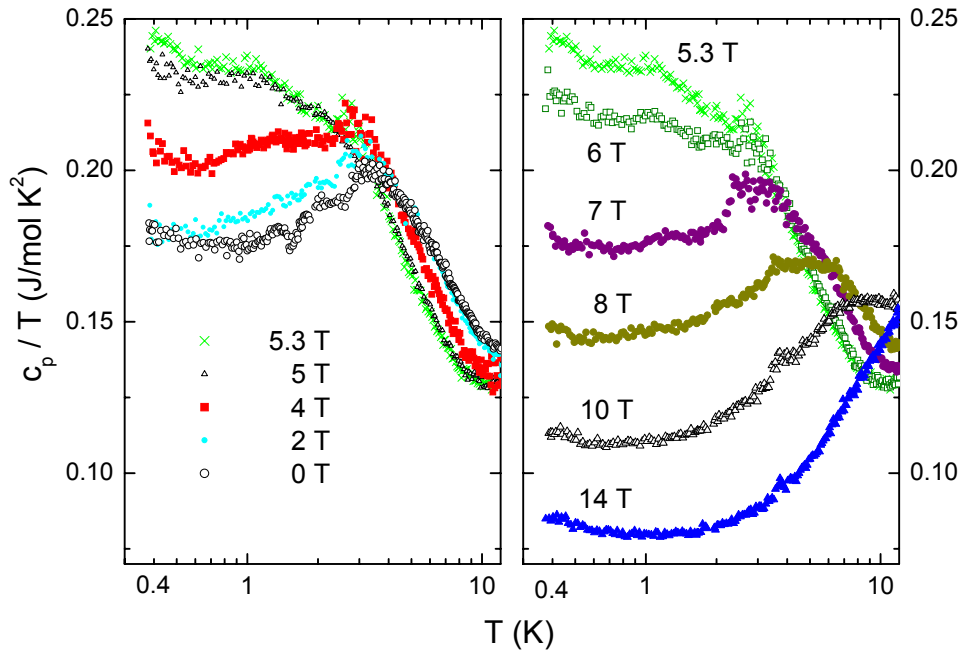


Abbildung 7.6: Spezifische Wärme von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in einer Auftragung c_p/T gegen $\log T$ für verschiedene Magnetfelder $B||c$.

Tieftemperaturbereich unterhalb von 25 K legt einen elektronischen Ursprung nahe, da es in dem Energiebereich um 1-2 meV keine entsprechenden optischen Moden gibt [103]. Der relativ große positive Wert von α führt dabei zu einer Stauchung der c -Achse beim Abkühlen. In einem Magnetfeld von 4 T bleibt der Verlauf im wesentlichen erhalten und das Maximum verschiebt sich nur leicht zu tieferen Temperaturen. Oberhalb des metamagnetischen Übergangs wechselt die thermische Ausdehnung offenbar sprunghaft das Vorzeichen und ändert damit beim Eintritt in die spinpolarisierte Phase drastisch ihr Verhalten. Für 8 Tesla bildet sich ein Minimum aus, das sich mit weiter zunehmendem Feld verbreitert und zu höheren Temperaturen verschiebt. Die thermische Ausdehnung für 10 Tesla ist aus Messungen der Magnetostriktion bestimmt worden. Entsprechende Berechnungen für 8 und 14 Tesla (große offene Symbole) zeigen die gute Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Kurven $\alpha(T)$.

Zum Vergleich ist die spezifische Wärme in einer Auftragung c_p/T gegen T im unteren Teil der Abbildung 7.7 gezeigt. Für die Magnetfelder $B \leq 6$ T, in denen die thermische Ausdehnung positiv ist, nimmt c_p/T ein Maximum bei 3 K ein, dessen Position weitgehend unabhängig vom Magnetfeld ist. Für Magnetfelder $B \geq 8$ T oberhalb des metamagnetischen Übergangs korreliert das Minimum in der thermischen Ausdehnung mit dem Maximum in c_p/T . In beiden Messgrößen verschiebt sich das Extremum systematisch mit dem Magnetfeld zu höheren Temperaturen und verbreitert sich dabei. Dies deutet daraufhin, dass das Verhalten der thermodynamischen Messgrößen mit dem Magnetfeld

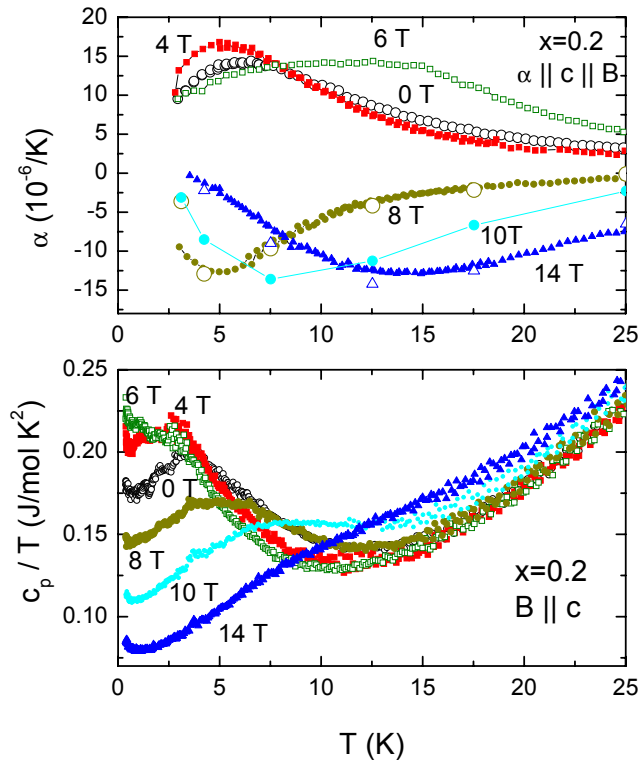


Abbildung 7.7: Oben: Thermische Ausdehnung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ entlang der c -Achse für verschiedene Magnetfelder $B \parallel c$. Die großen Symbole für 8, 10 und 14 Tesla sind aus der Magnetostriktion ermittelt [103]. Unten: spezifische Wärme in einer Auftragung c_p/T .

skaliert. Ein solches Skalierungsverhalten lässt sich durch eine Darstellung mit einer auf das Magnetfeld normierten Temperaturskala überprüfen. In Abb. 7.8 sind die Kurven α und c_p/T für $B \geq 7$ Tesla mit unterschiedlich normierten Temperaturachsen gezeigt. Im linken Teil sind die unskalierten Daten gezeigt. Der mittlere Graph zeigt eine Auftragung gegen T/B , während rechts eine Auftragung gegen $T/(B - B_c)$ mit $B_c = 5.3$ T gezeigt ist. Es wird deutlich, dass sich mit einer Skalierung $T/(B - B_c)$ die Daten der thermischen Ausdehnung für Magnetfelder zwischen 7 und 14 Tesla zur Deckung bringen lassen, während dies mit einer Skalierung T/B nicht gelingt.

Die Maxima in der spezifischen Wärme lassen sich durch eine Normierung $T/(B - B_c)$ der Temperaturskala annähernd auf die gleiche Position bringen. Das Skalierungsverhalten der relevanten elektronischen Anregungen wird allerdings hier nicht so deutlich, da ein erheblicher Beitrag zusätzlicher Anregungen, wie z. B. Phononen, vorliegt.

7.2.4 Vergleich mit der Magnetisierung

In der Magnetisierung wird der metamagnetische Übergang als sprunghafter Anstieg der $M(B)$ -Kurve bei 6 T parallel zur c -Achse sichtbar [92]. Die Suszeptibilität $\chi = \partial M / \partial B$, die aus der von Nakatsuji *et al.* gemessenen Magnetisierung berechnet wurde, ist zusammen mit dem Wert für $\gamma = c_p/T$ in Abb. 7.9 als Funktion des Magnetfeldes gezeigt. Hier zeigt sich einmal mehr der unmittelbare Zusammenhang zwischen elektronischer spezifischer Wärme und Suszeptibilität. Die Suszeptibilität reagiert allerdings sehr viel stärker auf den metamagnetischen Übergang als die spezifische Wärme. Im Inset ist das Wilson-Verhältnis $R_W = (\pi^2 k_B^2 / 3 \mu_B^2) (\chi / \gamma)$ als Funktion des Magnetfeldes gezeigt. Jenseits des

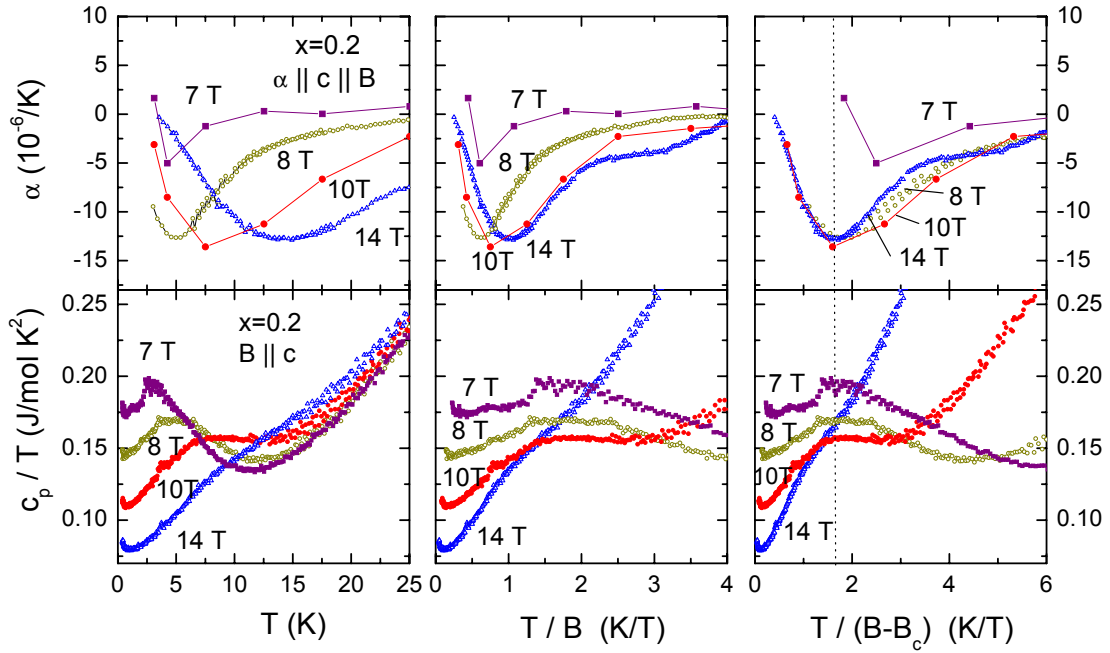


Abbildung 7.8: Thermische Ausdehnung α und c_p/T als Funktion von T (links), T/B (mitte) und $T/B - B_c$ mit $B_c = 5.3$ T.

metamagnetischen Übergangs nimmt R_W Werte von etwa 5 an. Am Übergang erreicht das Wilson-Verhältnis dagegen einen sehr hohen Wert von $R_W = 40$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Wilson-Verhältnis der Dotierung $x = 0.5$ überein, der mit Hilfe der Magnetisierung in einem Feld von 10 mT bestimmt wurde [92]. Ein möglicher metamagnetischer Übergang in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ wäre somit in Magnetfeldern von der Größenordnung $B \approx 10$ mT vorstellbar, da das Wilson-Verhältnis im Falle eines metamagnetischen Übergangs nur in unmittelbarer Nähe zum Übergangsfeld einen hohen Wert einnimmt. In Abb. 7.10 ist die Magnetisierungskurve von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ für $B \parallel [110]$ bei 1.5 K und mit $B \parallel [001]$ bei 1.7 K dargestellt. Es ist kein Anzeichen für einen metamagnetischen Übergang zu erkennen. Allerdings würde ein Übergang in einem Feld von 10 mT bei einer Temperatur von 1.5 K höchstwahrscheinlich vollständig von thermischen Anregungen überdeckt sein. Um den Übergang nachzuweisen, müsste das Experiment bei deutlich niedrigeren Temperaturen in der Größenordnung von $10 \text{ mT} \cdot \mu_B/k_B \approx 7 \text{ mK}$ durchgeführt werden. Dies wird von Messungen der Magnetostriktion in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ unterstrichen [103]. Der Übergang tritt hier bei ca. 5.8 T und 2.8 K als sprunghafter Anstieg der Gitterkonstante in Erscheinung, wird aber mit steigender Temperatur immer undeutlicher und ist bei $T = 20 \text{ K} = 5 \cdot B_c \mu_B/k_B$ praktisch nicht mehr zu erkennen. Um die Unterdrückung des metamagnetischen Übergangs durch die Sr-Dotierung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ zu prüfen, wären daher Messungen an Proben mit einem Sr-Gehalt im Bereich zwischen $x = 0.2$ und

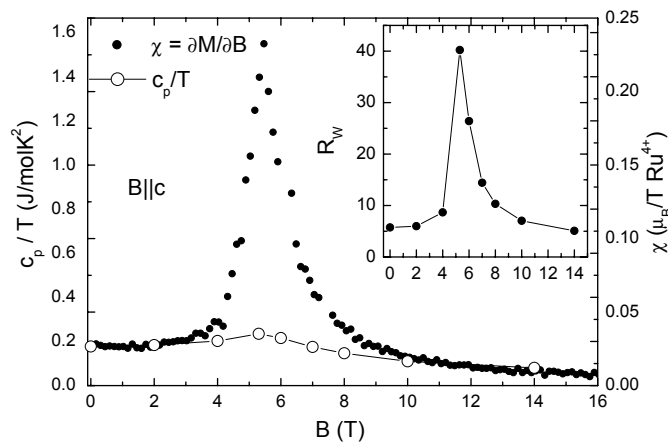


Abbildung 7.9: Spezifische Wärme geteilt durch die Temperatur c_p/T und die Suszeptibilität $\chi = \partial M/\partial B$ als Funktion des Magnetfeldes. Inset: Wilson-Verhältnis $R_W = (\pi^2 k_B^2/3\mu_B^2)(\chi/\gamma)$ als Funktion des Magnetfeldes.

$x = 0.5$ wünschenswert. In diesem Dotierungsbereich sind jedoch meines Wissens keine Messungen bei ausreichend hohen Magnetfeldern veröffentlicht.

Von R. Jin *et al* sind Messungen der spezifischen Wärme und der Suszeptibilität an $\text{Ca}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{RuO}_4$ durchgeführt worden, aber die spezifische Wärme ist nur im Nullfeld und

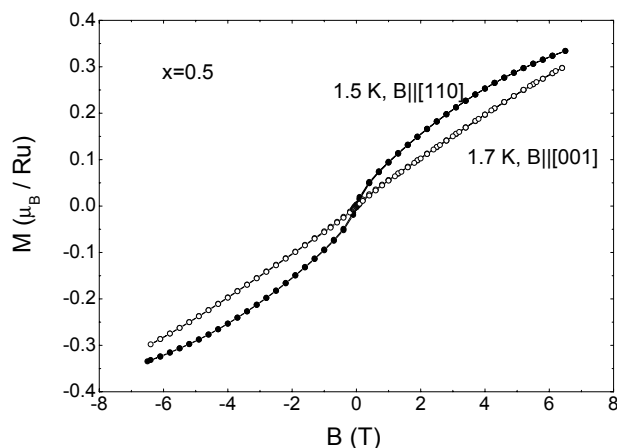


Abbildung 7.10: Magnetisierungskurven von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$.

die Suszeptibilität lediglich in einem Feld von 0.1 T gemessen worden [99]. Überraschenderweise zeigt die spezifische Wärme in diesem Fall kein Maximum wie in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$. Vielmehr steigt c/T kontinuierlich mit fallender Temperatur an und erreicht bei 0.38 K den Wert $c/T = 0.266 \text{ mJ/molK}^2$.

Ein metamagnetischer Übergang wird für die verwandte Substanz $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_7$ im Zusammenhang mit quantenkritischem Verhalten diskutiert [105–108]. Für den metamagnetischen Übergang wird ein Übergang 1. Ordnung erwartet. Im B - T -Phasendiagramm ergibt sich daraus eine Phasengrenze, die in einen kritischen Endpunkt (B^*, T^*) mündet, bei dem ein Phasenübergang 2. Ordnung stattfindet. Durch die Variation eines weiteren Kontrollparameters, wie Druck oder Dotierung, ergibt sich die Möglichkeit, die kritische Temperatur T^* zu reduzieren. Bei $T^* = 0$ erhält man einen quantenkritischen Endpunkt, in dessen Umgebung Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten erwartet wird [105].

7.3 Zusammenfassung

Die elektronische spezifische Wärme in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ erreicht bei tiefen Temperaturen einen hohen γ -Wert von 216 mJ/mol K^2 . Im Magnetfeld wird ein drastischer Effekt deutlich, bei dem c_p/T stark reduziert wird. Bei einer Orientierung des Magnetfeldes innerhalb der ab -Ebene zeigt sich ein größerer Effekt als in c -Richtung. Bei 16 Tesla in ab -Richtung reduziert sich der Wert für γ auf 83 mJ/mol K^2 und erreicht damit den Nullfeldwert der Dotierung $x = 1.5$. Die starke Magnetfeldabhängigkeit spricht für das Ergebnis von Friedt *et al.*, dass die hohe elektronische spezifische Wärme aus der Wechselwirkung mit den niederenergetischen magnetischen Fluktuationen resultiert [2].

In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ wächst c_p/T für $T < 3 \text{ K}$ bei Annäherung an den metamagnetischen Übergang bei $B = B_c = 5.3 \text{ T}$ stark an und erreicht einen Höchstwert von 246 mJ/molK^2 , der vergleichbar mit dem von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bei $B = 0$ ist. Für $B < B_c$ erscheint bei 3 K ein Maximum in c_p/T , das sich bei steigendem Feld zunächst wenig verändert. Oberhalb des metamagnetischen Übergangs ($B > B_c$) verbreitert sich das Maximum und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Die Lage des Maximums skaliert dabei mit $B - B_c$, d. h. $T_{max}/(B - B_c) = \text{const.}$ Noch deutlicher wird dieses Verhalten in der thermischen Ausdehnung. Durch eine Normierung der Temperaturskala auf $B - B_c$ lassen sich die Kurven $\alpha(T)$ für Magnetfelder $B > B_c$ fast vollständig zur Deckung bringen. Offenbar legt $B - B_c$ in der spinpolarisierten Phase eine Energieskala fest, die das thermodynamische Verhalten des Systems bestimmt.

Am metamagnetischen Phasenübergang steigt die Suszeptibilität wesentlich stärker an als der Linearkoeffizient γ . Dies führt zu einem hohen Wilson-Verhältnis von 40, das vergleichbar ist mit dem in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bei kleinen Feldern. Möglicherweise wird das Übergangsfeld des metamagnetischen Übergangs durch Sr-Dotierung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei $x = 0.5$ nahezu auf $B_c = 0$ reduziert. Der Nachweis eines metamagnetischen Übergangs wäre in diesem Fall sehr schwierig, da dieser möglicherweise bereits bei Temperaturen im Bereich von 1 K vollständig von thermischen Fluktuationen überdeckt wäre. Aus diesem Grund wäre es wichtig, Experimente in hohen Magnetfeldern an Dotierungen zwischen $x = 0.2$ und $x = 0.5$ durchzuführen.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Tieftemperaturkalorimeter zur Messung der spezifischen Wärme und des magnetokalorischen Effektes in Magnetfeldern bis 16 Tesla aufgebaut worden. Das Kalorimeter wird in einem kommerziellen ^3He -Verdampfer-Einsatz betrieben. Der Aufbau umfasste die Konstruktion einer Probenplattform zur Realisierung der quasiadiabatischen Heizimpulsmethode, das Zusammenstellen der geeigneten Messelektronik und die Erstellung einer Messroutine für einen rechnergesteuerten Messablauf. Die Eichung der Apparatur beinhaltet eine aufwändige Kalibrierung des Probenthermometers in Magnetfeldern bis 16 Tesla und die Bestimmung der Addenda. Die spezifische Wärme kann in einem Temperaturbereich zwischen 0.35 K und 60 K gemessen werden. Literaturdaten der spezifischen Wärme von hochreinem Silber und von TlCuCl_3 können mit der aufgebauten Apparatur sehr gut reproduziert werden.

Neben der spezifischen Wärme bietet die Apparatur die Möglichkeit, den magnetokalorischen Effekt bei kontinuierlicher Änderung des Magnetfeldes zu messen. Dies gelingt Dank der quasiadiabatischen Aufhängung der Probenplattform, die die notwendigen isentropischen Verhältnisse in ausreichendem Maße gewährleisten kann. Der magnetokalorische Effekt ermöglicht in sehr effektiver Weise die Durchführung kalorischer Messungen in Abhängigkeit des Magnetfeldes. Diese Messmethode eignet sich sehr gut, um Phasengrenzen in einem magnetischen Phasendiagramm zu studieren. Bei der Messung des magnetokalorischen Effektes in der hier vorgestellten Messapparatur gibt es allerdings einige problematische Temperaturbereiche. Unterhalb von 1.6 K ist die genaue Bestimmung des Absolutwertes nicht möglich, da hier sehr starke Effekte des Probenhalters auftreten, deren Ursprung bisher nicht geklärt ist. Anomalien an Phasenübergängen können allerdings trotzdem bis zu tiefen Temperaturen von 0.35 K detektiert werden. Außerdem ergeben sich zwischen 1.9 K und 2.8 K und oberhalb von 25 K Regelschwierigkeiten, die die Bestimmung des magnetokalorischen Effektes nur bedingt ermöglichen.

Mit der aufgebauten Apparatur sind kalorische Messungen an TlCuCl_3 und an den Vertretern $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ und $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ durchgeführt worden.

Für TlCuCl_3 ließ sich anhand der Messung des magnetokalorischen Effektes die Phasengrenze zur magnetischen Hochfeldphase bis zu tiefen Temperaturen von 0.35 K ermitteln. Damit kann das Übergangsfeld für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ sehr genau mit $B_c(0) = 5.18$ Tesla angegeben werden. Für die Bose-Einstein-Kondensation wird erwartet, dass die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes durch ein Potenzgesetz

$B_c(T) - B_c(0) \propto T^\Phi$ mit einem Exponenten $\Phi = 1.5$ beschrieben wird. Diese Gesetzmäßigkeit ist für den Grenzfall tiefer Temperaturen gültig. Es hat sich gezeigt, dass die Bestimmung des Exponenten stark von der Wahl des Temperaturbereichs abhängt. Der kleinste ermittelte Exponent $\Phi = 1.91$ ist jedoch immer noch deutlich grösser als 1.5.

Am Phasenübergang ereignet sich bei der Messung des magnetokalorischen Effektes ein Knick im Verlauf der Proben temperatur als Funktion des Magnetfeldes und es konnte im Rahmen der Auflösung von 0.05 T bis zu tiefsten Temperaturen keine Hysterese festgestellt werden. Somit kann auf einen Phasenübergang 2. Ordnung geschlossen werden. Dieses Ergebnis widerspricht Ultraschallmessungen, bei denen eine deutliche Hysterese am Phasenübergang beobachtet wurde [51].

Durch die Messung der spezifischen Wärme konnte der Übergang in die Hochfeldphase ebenfalls durch eine kleine Anomalie nachgewiesen werden. Der daraus berechnete Entropiegewinn beim Übergang beträgt bei 14 Tesla etwa 0.22 J/mol K. Dies entspricht weniger als 4% des Wertes $R \ln 2$ und zeigt, wie klein die Entropie im Vergleich zum Übergang vollständig geordneter Spins mit $S = 1/2$ in eine paramagnetische Phase ist. Mit abnehmendem Feld wird der Entropiegewinn kleiner und verhält sich proportional zu $B - B_c(0)$. Dies lässt sich mit der im Magnetfeld ansteigenden Dichte geordneter Spins N_0 in der Tieftemperaturphase gut verstehen, da bei tiefen Temperaturen $N_0 \propto M \propto B - B_c(0)$ gilt.

In niedrigen Magnetfeldern wurde eine weitere Phase bei tiefen Temperaturen $T \lesssim 1$ K entdeckt, die höchstwahrscheinlich einer antiferromagnetischen Ordnung magnetischer Defekte zuzuordnen ist. Magnetisierungsmessungen bei 2 K [49] zeigen tatsächlich einen relativ großen Beitrag, der auf magnetische Verunreinigungen mit schwacher antiferromagnetischer Kopplung zurückzuführen ist.

Für den Nachweis quantenkritischer Fluktuationen, die in der Nähe von $B_c(0) = 5.2$ T und $T = 0$ erwartet werden, ist einerseits das Verhalten der spezifischen Wärme und andererseits der magnetokalorische Effekt sehr interessant. Der magnetokalorische Effekt zeigt zwischen 1.8 K und 4.5 K innerhalb der Messgenauigkeit ein temperaturunabhängiges Verhalten $\Theta(T) \approx \text{const}$ bei $B_c(0) \approx 5.2$ T. Dies entspricht der für einen quantenkritischen Punkt vorausgesagten Abhängigkeit $\Theta/T \propto 1/T$. Der Grüneisenparameter $\Gamma = \alpha/c_p$ ist für tiefe Temperaturen ebenfalls annähernd proportional zu $1/T$ und das Verhältnis von Γ und $\Gamma_B = \Theta/T$ liegt in der Größenordnung des theoretisch vorhergesagten Wertes.

Allerdings zeigt der magnetokalorische Effekt in der Umgebung des Übergangsfeldes keine Anzeichen für eine Divergenz gemäß $\Theta/T \propto 1/(B - B_c)$, die ebenfalls in der Nähe des quantenkritischen Punktes auftreten sollte. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die betrachteten Messungen oberhalb von 1.8 K durchgeführt worden sind, während die Divergenz am Phasenübergang für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ gilt. In der spezifischen Wärme sollen die quantenkritischen Fluktuationen in der Nähe von $B_c(0) \approx 5.2$ T einen Beitrag $c_p \propto T^{3/2}$ liefern. Ein solcher Beitrag konnte jedoch nicht überzeugend nachgewiesen werden. Es hat sich gezeigt, dass der Anteil von Defekten (0.81%) in der gemessenen Probe unterhalb von 4 K und für $B < 6$ Tesla starke Anregungen zur spezifischen Wärme und einen großen magnetokalorischen Effekt beisteuert. Hierdurch wird ein quantenkritisches Verhalten möglicherweise überdeckt.

Die Messungen des magnetokalorischen Effektes mussten deutlichen Korrekturen um einen dissipativen Effekt und um einen von magnetischen Defekten hervorgerufenen Beitrag unterworfen werden. Trotzdem können die hier gefundenen Ergebnisse zumindest als

Hinweis auf ein quantenkritisches Verhalten gewertet werden. Es wäre sehr aufschlussreich, die durchgeführten Experimente an einer Probe höherer Qualität zu wiederholen.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit die Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ untersucht. Die Substitution von Ca in Sr_2RuO_4 führt zu strukturellen Verzerrungen und es ereignen sich drastische Änderungen in den elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Ausgehend von dem Supraleiter Sr_2RuO_4 wird das System mit zunehmendem Ca-Gehalt zu einer ferromagnetischen Instabilität bei $x = 0.5$ getrieben, die sich durch das Auftreten niederenergetischer ferromagnetischer Fluktuationen auszeichnet [1–3]. In $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ ergibt sich eine deutliche Korrelation zwischen einem erhöhten Linearkoeffizienten γ der spezifischen Wärme und magnetischen Fluktuationen. Die hier durchgeführten Messungen zeigen einen drastischen Effekt des Magnetfeldes auf den Wert von γ , der von $\gamma = 216 \text{ mJ/mol}$ im Nullfeld auf 83 mJ/molK^2 in einem Feld von 16 Tesla reduziert wird. Die starke Magnetfeldabhängigkeit stützt das Ergebnis von Friedt *et al.*, dass die hohe elektronische spezifische Wärme aus der Wechselwirkung mit den niederenergetischen magnetischen Fluktuationen resultiert [2].

In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ wird durch ein Magnetfeld ein metamagnetischer Übergang herbeigeführt. Bei Annäherung an den Übergang wächst c_p/T für $T < 3 \text{ K}$ stark an und erreicht bei $B = B_c = 5.3 \text{ T}$ einen Höchstwert von 246 mJ/molK^2 , der vergleichbar mit dem von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bei $B = 0$ ist. Für $B < B_c$ erscheint bei 3 K ein Maximum in c_p/T , das sich bei steigendem Feld zunächst wenig verändert. Oberhalb des metamagnetischen Übergangs ($B > B_c$) verbreitert sich das Maximum und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Die Lage des Maximums skaliert dabei mit $B - B_c$, d. h. $T_{max}/(B - B_c) \simeq \text{const.}$ Noch deutlicher lässt sich dieses Verhalten in der thermischen Ausdehnung beobachten. Durch eine Normierung der Temperaturskala auf $B - B_c$ lassen sich die Kurven $\alpha(T)$ für Magnetfelder $B > B_c$ fast vollständig zur Deckung bringen. Offenbar legt $B - B_c$ in der spinpolarisierten Phase eine charakteristische Energieskala fest, die das thermodynamische Verhalten des Systems bestimmt.

Am metamagnetischen Phasenübergang steigt die Suszeptibilität χ wesentlich stärker an als der Linearkoeffizient γ der spezifischen Wärme. Dies führt zu einem hohen Verhältnis χ/γ , das vergleichbar ist mit dem in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bei kleinen Feldern. Möglicherweise wird das Übergangsfeld des metamagnetischen Übergangs von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ durch die höhere Sr-Konzentration bei $x = 0.5$ nahezu auf $B_c = 0$ reduziert. Der Nachweis eines metamagnetischen Übergangs wäre in diesem Fall sehr schwierig, da dieser bereits bei Temperaturen im Bereich von 1 K stark von thermischen Fluktuationen überdeckt wäre. Aus diesem Grund wäre es sehr aufschlussreich, Experimente in hohen Magnetfeldern an Proben im Dotierungsbereich zwischen $x = 0.2$ und $x = 0.5$ durchzuführen.

Anhang A

Einkühlprozess und Temperaturregelung in der Praxis

A.1 Einkühlprozess

Im folgenden soll der Weg von der Montage des Vakuumbechers bis zum Erreichen der Basistemperatur von 0.25 K beschrieben werden. Die Angaben über Abkühlzeiten, Pumpdrücke etc. beziehen sich auf den in der Arbeit verwendeten Aufbau und dienen als grobe Markierung für einen reibungslosen Ablauf.

Zunächst wird der Probenhalter an den ^3He -Pot geschraubt. Die Messzuleitungen werden in der Kerbe am ^3He -Pot nach oben geführt und mit dem entsprechenden Stecker auf dem ^3He -Pot verbunden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Zuleitungen so geführt werden, dass nachher kein Kontakt zum Vakuumbecher entsteht. Die Zuleitungen können hierfür mit Zahnseide an geeigneten Stellen fixiert werden. Das ^4He -Sorb sollte nun gesäubert werden. Hierfür wird das Kupfernetz mit der Aktivkohle aus dem Kupferbecher an der oberen Kupferplatte des ^3He -Systems entnommen, mit einem Heissluftfön kurz erwärmt und wieder zurück in den Kupferbecher gesteckt. Danach wird der Vakuumbecher montiert. Hierzu werden die passgenau geschliffenen Flächen von Messingkonus und Becher mit Ethanol gereinigt und (grosszügig) mit Vakuum-Fett versehen¹. Der Becher wird dann auf den Konus geschoben und sofort evakuiert. Dadurch wird der Becher angesaugt und die Kontaktflächen werden aufeinandergepresst. Ein leichtes Drehen des Bechers kurz nach dem Aufschieben fördert dabei die gleichmässige Verteilung des Vakuumfetts. Normalerweise reicht es aus, bis auf etwa 10^{-1} mbar zu evakuieren. Für die kalorischen Messungen wurde jedoch mit einer Turbopumpe bis auf etwa 10^{-5} mbar abgepumpt, um sicherzustellen, dass beim Einkühlen keine Partikel auf der Probe kondensieren. Danach wird wenig (etwa 2cm^3) ^4He als Kontaktgas in den Becher gelassen. Anschliessend evakuiert man die Pumpleitung der 1K-Platte und flutet die Kapillare mit ^4He ². Nun ist der Verdampfereinsatz bereit, in das Dewar gelassen zu werden. Man lässt den Einsatz durch die gleitende Dichtung in mehreren Stufen langsam ins heliumgefüllte Dewar herab. Dies

¹Hierzu benutzt man z.B. High Vacuum Grease der Firma Dow Corning. Dagegen hat sich Apiezon N Grease als ungeeignet erwiesen.

²Dieser Schritt kann gegebenenfalls auch ausgelassen werden, ohne zunächst die Funktion des Nadelventils zu beeinträchtigen. Allerdings riskiert man möglicherweise auf Dauer eine Kontamination mit Kondenswasser, die irgendwann zur Blockade des Ventils unterhalb von 273 K führt.

dauert etwa 45 min. Es hat sich als notwendig erwiesen, während dieser Prozedur das Nadelventil in regelmässigen Abständen zu öffnen und wieder zu schliessen (eine entsprechende Routine ist ins Messprogramm unter dem Menüpunkt *Testen\ Heliox in Kryosenken* integriert). Ansonsten können offenbar thermische Verspannungen aufgrund von grossen Temperaturgradienten das Nadelventil blockieren. Eine solche Blockade lässt sich nur wieder lösen, wenn der Verdampfer-Einsatz bis zur höchstmöglichen Position aus dem Dewar gezogen und an den entsprechenden Stellen mit einem Heissluftfön erwärmt wird. Wenn der Stab schließlich ganz in das Dewar eingelassen ist, dauert es eine Weile bis das ^3He -Sorb genügend abgekühlt ist. Dieser Prozess kann durch frühzeitiges Einschalten der 1K-Platte, d.h. bei einer Sorb-Temperatur unterhalb von 200 K, beschleunigt werden.

Sobald der ^3He -Pot auf unter 3.5 K abgekühlt ist, kondensiert das ^3He im ^3He -Pot. Die ^3He -Sorb-Temperatur wird mit dem Temperaturregler (siehe A.2) auf 30 K eingestellt. Dies kann auch vom Messprogramm unter *Testen\ Recondense* veranlasst werden. Die 1K-Platte arbeitet dann zunächst am besten mit einem Druck von etwa 20 mbar. Die Öffnung des Nadelventils kann man im Programm unter *Testen\ Nadelventil* einstellen, wobei der Menüpunkt *Recondense* mit der Taste „n“ verlassen werden muss, um die Kondensation nicht abubrechen (siehe auch Anhang C.4 und C.5). Die Temperatur des ^3He -Pots kühlt nun schnell auf die Temperatur der 1K-Platte ab, woraufhin beide weiter sinken. Der Druck am Nadelventil kann jetzt schrittweise auf etwa 7 mbar reduziert werden, so dass die Temperatur weiter sinkt bis etwa 1.56 K erreicht werden. Der Kondensationsprozess ist dann nach insgesamt etwa 25 min abgeschlossen. Für Messungen, die nicht länger als 12 Stunden dauern, kann die Kondensation auch bereits bei 1.65 K abgebrochen werden. Der ^3He -Sorb-Heizer wird nun ausgeschaltet (siehe auch Anhang C.5) und die Temperatur des ^3He -Pots sinkt schnell auf 0.25 K. Durch eine Erhöhung des Drucks an der 1K-Platte (auf etwa 12 mbar) kann das ^3He -Sorb effektiver von 30 K auf 2.2 K gekühlt werden, wodurch die ^3He -Pot-Temperatur bereits nach 10 min 0.25 K erreicht. Für die Messung sollte dieser Druck (12 mbar) beibehalten werden, um bei Temperaturen um 1.7 K genug Kühlleistung zur Verfügung zu haben.

Um die Temperatur des ^3He -Pots unterhalb von 1.4 K am Temperaturregler einzustellen, muss an der Heaterbox der Stecker für den RuO_2 -Sensor des ^3He -Pots anstelle des entsprechenden Steckers für die 1K-Platte eingesteckt werden (siehe A.2). ACHTUNG: Falls die Temperaturregelung bereits auf Kanal 2 umgestellt wurde, muss bei diesem Schritt auf jeden Fall die Temperaturregelung auf manuellen Betrieb gestellt werden, da ansonsten wegen des Umsteckens eine unkalkulierbare Reaktion der Heizersteuerung zu befürchten ist!

Sobald die Probe ebenfalls abgekühlt ist, kann die Messung begonnen werden und die Aufheizung des ^3He -Pot durch den Temperaturregler eingeleitet werden (siehe Anhang C.5).

A.2 Temperaturregler

Die Temperatursteuerung wird von dem Temperaturregler ITC-503 der Firma Oxford übernommen. Die Regelung ist relativ komplex, da für den Betrieb des ^3He -Einsatzes zwei Heizer (für ^3He -Pot und ^3He -Sorb) und vier Thermometer (2 für den ^3He -Pot und jeweils eines für ^3He -Sorb und die 1-K-Platte) verwendet werden. Der Regler besitzt drei Kanäle,

Zeit Min	Handgriffe	$T_{\text{He-Pot}}$	T_{Sorb}	$T_{\text{1K-Platte}}$	$p_{\text{1K-Platte}}$
0	Stab schrittweise ins Dewar lassen, Nadelventil regelmäßig öffnen und schliessen	300 K (3)	249 K (1)	-	-
45	Stab ganz ins Dewar herablassen	29 K (3)	240 K (1)	-	-
55	Pumpen an 1K-Platte starten	5 K(3)	200 K (1)	-	20 mbar
60		4.5 K(3)	100 K (1)	4.5 K (2)	20 mbar
65	Beginn der ^3He -Kondensation: Nadelventil auf $\sim 32\%$ stellen, ^3He -Sorb Temp. auf 30 K regeln	3.5 K (3)	40 K (1)	2.5 K (2)	20 mbar
70		2.3 K(3)	30 K (1)	2.1 K (2)	20 mbar
70	Nadelventil etwas schliessen				
71		1.9 K(3)	30 K(1)	1.8 K(2)	10 mbar
75		1.7 K(3)	30 K(1)	1.7 K(2)	10 mbar
75	Nadelventil etwas schliessen				
76		1.7 K(3)	30 K(1)	1.7 K(2)	7 mbar
85	Kondensation beendet: Sorb-Heizer ausschalten	1.6 K(3)	30 K(1)	1.6 K(2)	7 mbar
85	Nadelventil etwas öffnen				
86		1.5 K(2)	28 K(1)	-	12 mbar
115	Basistemperatur ist erreicht.	0.25 K(2)	2.6 K(1)	-	12 mbar

Tabelle A.1: Ablauf des Einkühlvorgangs.

von denen jeder einen separaten Temperatursensor einliest und einen separaten Heizer ansteuert. Einer dieser Kanäle kann als aktiver Regelkanal ausgewählt werden, während die Temperaturen aller drei Kanäle simultan ausgelsen werden können. Die einzelnen Kanäle (Sensor1 - Sensor3) erfüllen folgende Aufgaben:

- **Sensor 1: ^3He -Sorb.** Kanal 1 liest die Temperatur des ^3He -Sorb-Thermometers (Cernox) ein und regelt den entsprechenden Heizer. Dieser Kanal wird ausschliesslich für die ^3He -Kondensation als Regelkanal aktiviert und soll die Temperatur des ^3He -Sorbs für diesen Vorgang konstant auf 30 K halten.
- **Sensor 2: ^3He -Pot (Tiefemperaturbereich) oder 1K Platte.** Kanal 2 kann einen RuO_2 -Sensor einlesen. Er ist entweder für das Thermomter an der 1-K-Platte oder für den Tiefemperatursensor des ^3He -Pots vorgesehen, der im Temperaturbereich zwischen Basistemperatur und 4.2 K eingesetzt werden kann. In der Praxis sollte die Regelung der ^3He -Pot Temperatur nur bis 1.6 K mit Kanal 2 erfolgen. Die Auswahl zwischen dem Sensor für die 1 K-Platte und dem des ^3He -Pots an Kanal 2 erfolgt über das Verbinden des entsprechenden Steckers mit der sog. Heater-Box (siehe Handbuch für Oxford Heliox VL Insert). Dieses Verfahren ist etwas umständlich, spart der Firma Oxford aber einen zusätzlichen Kanal für das ITC-503. Das Thermometer der 1-K-Platte wird im Hochtemperaturbereich ($T > 1.6$ K) und

während der ^3He -Kondensation verwendet und dient dann nur als Monitor für die Temperatur der 1-K-Platte. Die Temperatur des ^3He -Pots wird in diesem Fall vom Cernox-Thermometer an Kanal 3 ermittelt (und gesteuert). Im Tieftemperaturbereich ($T < 1.6\text{ K}$) soll der RuO_2 -Sensor des ^3He -Pots in Kanal 2 eingelesen werden. Die Bestimmung der Temperatur an der 1-K-Platte ist dann nicht möglich (aber auch nicht erforderlich). Die Regelung der ^3He -Pot-Temperatur über Kanal 2 erfolgt bei Temperaturen unterhalb von 1.2 K ausschliesslich über die Beheizung des ^3He -Sorbs und die damit verbundene Variation der Pumpleistung am ^3He -Bad. Oberhalb von 1.2 K wird vom Temperaturregler mit steigender Temperatur die Heizleistung zunehmend auch direkt auf den Heizer des ^3He -Pots gegeben.

- **Sensor 3: ^3He -Pot (Hochtemperaturbereich).** Kanal 3 misst und regelt die ^3He -Pot-Temperatur oberhalb von 1.6 K (sein Messbereich endet unterhalb von 1.4 K).

Für die einzelnen Aufgaben des Temperaturreglers ergeben sich damit folgende Einstellungen:

- **Kondensation:** Sensor 1 ist als Regelkanal aktiviert und der Setpoint steht auf 30 K. Die Heaterbox ist in Kanal 2 mit dem Stecker des Sensors für die 1 K-Platte verbunden. Auf Kanal 3 kann die ^3He -Temperatur abgesehen werden.
- **Temperaturregelung unterhalb von 1.6 K:** Kanal 2 der Heaterbox ist mit dem Stecker für den ^3He -Sensor verbunden. Er ist als Regelkanal aktiviert und die gewünschte ^3He -Temperatur ist als Setpoint angegeben. Kanal 1 zeigt die ^3He -Sorb-Temperatur an und Kanal 3 ist ausserhalb des Messbereichs.
- **Temperaturregelung oberhalb von 1.6 K:** Kanal 3 misst und regelt die ^3He -Pot-Temperatur oberhalb von 1.6 K. Die Heaterbox ist in Kanal 2 mit dem Stecker des Sensors für die 1 K-Platte verbunden.

Bei einer Messung ausgehend von tiefen Temperaturen muss also bei 1.6 K der Regelkanal von Kanal 2 auf Kanal 3 umgestellt werden. Dies wird vom Messprogramm automatisch durchgeführt. Die PID-Parameter, die für verschiedene Messmethoden geeignet sind, werden in Tabelle A.2 zusammengefasst.

	Temperaturbereich	P	I	D
Kondensation		40	1.0	0
Spezifische Wärme	0.25 - 1.6K	40	1.0	0
	1.6 - 5K	10	0.8	0
	5 - 60K	20	1.0	0
Magnetokalorik	0.25 - 1.6K	5	0.8	0
	5 - 60K	10	0.8	0

Tabelle A.2:

Die Schritte zur Kondensation des ^3He und zur Durchführung einer Messung mit Hilfe des Messprogramms werden in Anhang C.5 beschrieben.

Anhang B

Messzuleitungen

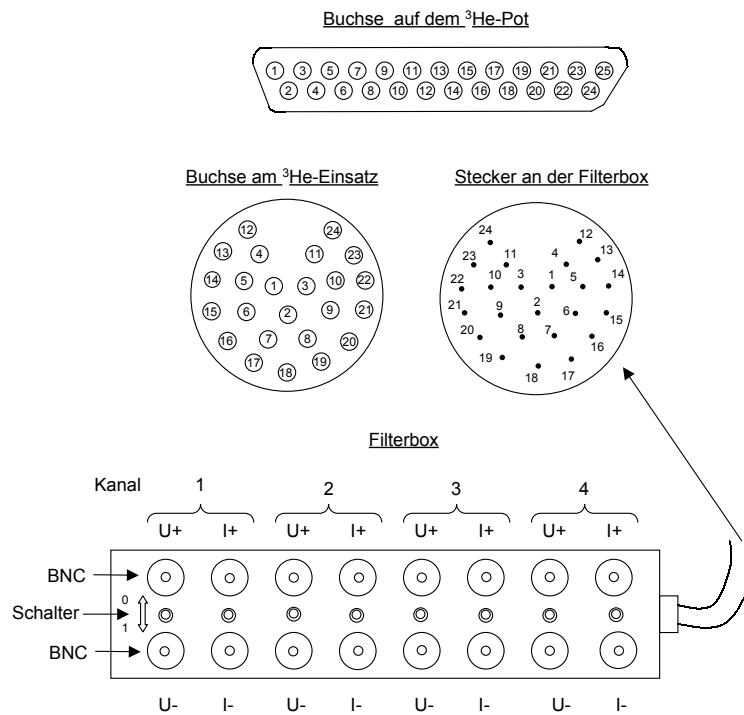


Abbildung B.1: Steckverbindungen für die Messzuleitungen. Die Schalter an der Filterbox legen in der Stellung „0“ die jeweiligen Leitungen auf Masse.

In Abb. B.1 ist die Bezeichnung der Pins an den einzelnen Steckern dargestellt. Die Zuordnung der einzelnen Pole ist in Tabelle B.1 wiedergegeben. Nach dem Verbinden aller

Stecker misst man bei Raumtemperatur mit einem Handmultimeter an der Filterbox die folgenden elektrischen Widerstände:

Probenthermometer

$$R(U1+,U1-) = 635 \Omega$$

$$R(I1+,I1-) = 536 \Omega$$

$$R(U1+,I1+) = 613 \Omega$$

$$R(U1-,I1-) = 501 \Omega$$

Probenheizer

$$R(U2+,U2-) = 2.61 \text{ k}\Omega$$

$$R(I2+,I2-) = 2.59 \text{ k}\Omega$$

$$R(U2+,I2+) = 603 \Omega$$

$$R(U2-,I2-) = 403 \Omega$$

Buchse am ^3He -Pot bzw. Stecker am Kopf des Stabes	Filterbox	Widerstand
1	U1+	Thermometer
2	U1-	
3	I1+	
4	I1-	
5	U2+	Heizer
6	U2-	
7	I2+	
8	I2-	
9	U3+	
10	U3-	
11	I3+	
12	I3-	
13	U4+	
14	U4-	
15	I4+	
16	I4-	

Tabelle B.1: *Verbindung der Messzuleitungen.*

Direkt am Stecker des Probenhalters, der zur Buchse auf dem ^3He -Pot gehört, ergeben sich für die entsprechenden Pins i und j die folgenden Widerstände $R_{i,j}$:

Probenthermometer

$$R_{1,2} = 111 \, \Omega$$

$$R_{3,4} = 99 \, \Omega$$

$$R_{1,4} = 133 \, \Omega$$

$$R_{2,3} = 135 \, \Omega$$

Probenheizer

$$R_{5,6} = 110 \, \Omega$$

$$R_{7,8} = 1.8 \, \Omega$$

$$R_{5,8} = 2.21 \, \text{k}\Omega$$

$$R_{6,7} = 2.21 \, \text{k}\Omega$$

Anhang C

Struktur und Bedienung des Messprogramms

C.1 Allgemeine Struktur

Das Messprogramm gliedert in sich in mehrere hierarchische Ebenen von Unterstrukturen, die in Turbo-Pascal als Units bezeichnet werden. Dis ist in Abb. C.1 schematisch dargestellt. Die Aufgaben der einzelnen Units sind in Tabelle C.1 zusammengefasst. Die oberste Ebene *heliox* legt einige Compileroptionen fest und ruft die Prozedur *startwindow* in der Unit *screen* auf. Hier werden zunächst Initialisierungen von Variablen und Messgeräten vorgenommen und danach die oberste Ebene der Menustruktur aufgerufen, von wo aus sich das Programm weiter verzweigt. Hierauf soll im einzelnen nicht weiter eingegangen werden. Die einzelnen Funktionen des Menues werden in Abschnitt C.4 erläutert.

C.2 Variablenstruktur

Die Variablen sind in der Unit *messvariablen* deklariert. Die für die einzelnen Messungen relevanten Werte wie Dateiname, Messmethode, Magnetfeld, Probenmasse etc. sind in der Variable *sample* vom Typ *record* gespeichert. Diese Variable ist als dreikomponentiges *array* definiert, so dass die Werte für drei Proben pro Messung parrallel erfasst werden können. In die Komponente *messwert* werden die Messdaten geschrieben. *messwert* ist ein Zeiger, der als einfach verkettete Liste angelegt ist.

Die für den Messablauf relevanten Parameter sowie Geräteparameter werden in der Unit *messvariablen* als initialisierte Variable, also mit einem Anfangswert, deklariert. Diese Defaultwerte für PID-Parameter, Heizströme etc. können also bei Bedarf in dieser Unit geändert werden. Der aktuelle Temperatursollwert wird in der Variablen *Tsoll* gespeichert. Die automatische Änderung für den nächsten Messwert erfolgt in der Prozedur *newtemperature* in der Unit *mcproc*. Der Heizstrom für den Probenheizer wird in der Prozedur *step_check* (Unit *relaxcur*) nach jeder Heizkurve dem angestrebten Temperatursprung angepasst.

Weitere wichtige Datenstrukturen sind die Zeiger *par_a* und *par_b*, die als *record* mit den als *array* angelegten Komponenten *parameter*, *p1* und *p2* definiert sind. In *parameter*

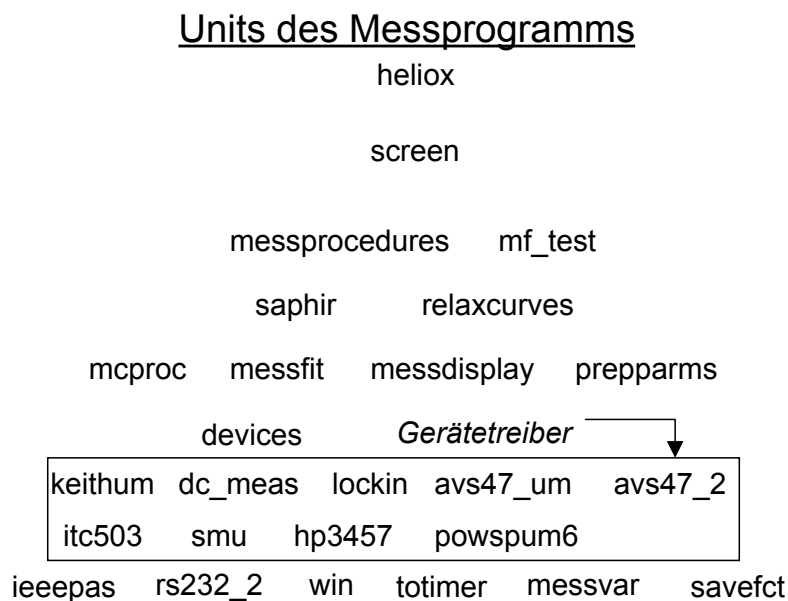


Abbildung C.1: Hierarchische Struktur der Turbo-Pascal Units.

sind die Fitparameter für die Widerstandscharakteristik des Proben-thermometers für verschiedene Magnetfelder gespeichert. Dabei ist *par_a* für den Hochtemperaturbereich und *par_b* für den Tieftemperaturbereich vorgesehen. Die Wertzuweisung erfolgt in der Prozedur *lade_Zeiger* der Unit *mcproc*. Das aktuelle Magnetfeld wird in der globalen Variablen *field* gespeichert. Bei jeder Änderung von *field* werden die entsprechenden Fitparameter durch Aufruf der Prozedur *load_parameter* (Unit *mcproc*) jeweils in die Komponenten *p1* und *p2* von *par_a* und *par_b* geladen. Dabei werden aus der Liste der Magnetfelder, für die das Thermometer kalibriert wurde, die zum Wert *field* benachbarten Magnetfelder herausgesucht und die entsprechenden Parameter jeweils in *p1* und *p2* gespeichert. Zwischen den beiden daraus berechneten Temperaturen (function *T_Probe_Cernox* in der Unit *mcproc*) wird bzgl. der Magnetfelder linear interpoliert.

Die Fitparameter für die Addenda werden als lokale Konstante in der function *addenda* (in der Unit *devices*) gespeichert.

Name der Unit	Dateiname der Unit	Funktion
heliox	heliox.pas	Start des Programms, Aufruf der ersten Prozedur
screen	screen.pas	Initialisierung der Variablen und Geräte, oberste Ebene der Menuesteuerung
messprocedures	messproc.pas	Steuerung des jeweiligen Messablaufs
mf_test	mf_test.pas	Monitor der Proben temperatur, ^3He -Kondensation, Test des Probenheizers
saphir	saphir.pas	Proben temperaturbestimmung (u.a. Berechnung von T aus R), Menue für Proben thermometer
relaxcur	relaxcur.pas	Prozeduren zur Aufnahme der Heizkurven für C(T)
mcproc	mcproc.pas	^3He -Temperatur, Temperaturregelung, Fitparameter für das Thermometer, Menue für Geräte
messfit	messfit.pas	Fitroutinen für Relaxationskurven
messdisplay	messdisp.pas	Graphische Darstellung der Messkurven
prepparms	prepparm.pas	Speichern von Testdateien
devices	devices.pas	Subroutinen für Grafik, Menuesteuerung DOS-Fkt., Addendaparameter
itc503	itc503.pas	Gerätetreiber für Oxford-ITC503 Temperaturregler
dc_meas	dc_meas.pas	Gerätetreiber für Keithley 2400, Keithley 2182
keithum	keithum.pas	Gerätetreiber für Keithley 220
smu	smu.pas	Gerätetreiber für Keithley SMU 236-238
hp3457b	hp3457b.pas	Gerätetreiber für HP 3457A
avs47_um	avs47_um.pas	Gerätetreiber für Oxford AVS47
avs47_2	avs47_2.pas	Gerätetreiber für Oxford AVS47
lockin	lockin.pas	Gerätetreiber für Stanford SR 830 DSP Lock-In-Verstärker
powspum6	powspum6.pas	Gerätetreiber für diverse Magnetnetzteile
ieeepas	ieeepas.pas	Treiber für GPIB-Schnittstelle
rs232_2	rs232_2.pas	Treiber für RS232-Schnittstelle
win	win.pas	Subroutinen für Grafikenfenster
totimer	totimer.pas	DOS-Funktionen zur Zeitmessung
savefct	savefct.pas	Mathematische Funktionen wie Potenzen, Log etc.
messvariablen	messvar.pas	Variablendeklarationen
	pas488.obj	Gerätetreiber für Keithley ieee488 GPIB-Karte

Tabelle C.1: Liste der Turbo-Pascal-Units für das Messprogramm heliox.

C.3 Installation

Das Messprogramm läuft unter dem Betriebssystem DOS. Für die Kompilierung des Programmes durch Turbopascal sind die in Tabelle C.1 aufgelisteten Dateien notwendig und

es wird die lauffähige Programmdatei *heliox.exe* erzeugt. Um das Programm unter DOS zu starten, sollte sich der Grafiktreiber *Egavga.bgi* im gleichen Verzeichnis befinden. Ausserdem ist es empfehlenswert die speichererweiternden Dateien *himem.sys* und *Emm386.exe* direkt durch entsprechende Einträge in den Systemdateien *autoexec.bat* und *config.sys* zu aktivieren. Die aktuelle Version trägt die Bezeichnung „TZ160204“, die als Schriftzug im oberen Teil des Startmenues zu sehen ist.

C.4 Bedienung

Die einzelnen Menüpunkte werden mit den Pfeiltasten angesteuert und mit Return ausgewählt. Das Verlassen einer Menüebene erfolgt mit der Escape-Taste. Im folgenden werden die einzelnen Funktionen des Menues kurz erläutert.

1. Vorbereiten

1. **Standardwerte** Es wird das Menue geöffnet, um manuell alle Parameter einzugeben, die für den Start einer Messung erforderlich sind. Wenn als Messmethode Magnetokalorik gewählt wird, erfolgt eine Umstellung des Defaultwertes für *Solltemperatur-Modus* im Menue *Parameter\Pot-Temperatur* auf den Wert *Probe*. Die Wahl des Magnetfeldes ist nur für die spezifische Wärme wirklich relevant und lädt hier gleichzeitig die entsprechenden Fitparameter für das Probenthermometer. Der hier eingestellte Wert wird auch in den Filekopf geschrieben. Das Magnetfeld selbst muss außer für die Messung der Magnetokalorik und des Magnetwiderstands manuell am Netzteil eingestellt werden. Bei Eingabe des Filenamens sollte im Falle der spezifischen Wärme auf eine Extension verzichtet werden, da für die einzelnen Heizkurven-Dateien an diesen Namen eine Extension mit fortlaufender Nummerierung angehängt wird. Bei Verlassen der Ebene besteht die Möglichkeit, die Einstellungen als Datei abzuspeichern, die dann bei einer späteren Messung mit Punkt 2 dieses Menues geladen werden können.
2. **Filewerte** Lädt die unter Punkt 1 geforderten Einstellungen aus einer Datei.
3. **Konfiguration abspeichern** Speichert die unter Punkt 1 eingegebenen Einstellungen in einer Datei.

2. Messen

Startet die Messung. Es wird ein Fenster geöffnet in dem nochmals die Messmethode ausgewählt werden kann. Die Messung kann während des Ablaufs durch Drücken einer beliebigen Taste unterbrochen werden, um im Menue Einstellungen zu ändern. Ein Fortsetzen der Messung ist dann einfach möglich, indem man den hier besprochenen Menüpunkt erneut auswählt.

3.Paramter

1. **ITC.** Einstellungen für den Temperaturregler *Oxford ITC-503*. Die Defaultwerte sind so gewählt, dass hier in der Regel nichts umgestellt werden muss. Mit *Control* schaltet man das Gerät zwischen Local- und Remote-Betrieb. Mit *Pot-Therm umschalten* wird die Temperatur gesetzt, bei der der Heizer für die Kühlstufe von Kanal 2 auf Kanal 3 umgestellt wird. *Heater-Control* gibt an, ob der Heizer von Hand oder vom Temperaturregler selbst gesteuert wird. Mit *PID Control* kann entschieden werden, ob PID-Parameter per Hand, vom Messprogramm oder vom Temperaturregler selbst eingestellt werden. *Heater Sensor switch* entscheidet, ob der Kühlstufen-Heizer vom Messprogramm bei der in *Pot-Therm umschalten* eingestellten Temperatur umgeschaltet wird.
2. **Pot-Temperatur.** Unter *Solltemperatur* kann der aktuelle Temperatursetpoint eingegeben werden. Die Temperaturprogression während der Messung kann unter *Sollschrittweitenfaktor* geändert werden. Es wird die Variable *MCfaktor* für die Formel

$$T_{neu} = T_{alt} + 1.12 \cdot 10^{-4} \cdot MCfaktor \cdot X \cdot \sqrt{T_{alt} \cdot 1000/K} \ln(T_{alt} \cdot 1000/K) K$$

im Falle der spezifischen Wärme und

$$T_{neu} = T_{alt} \pm 0.01 \cdot MCfaktor \cdot \sqrt{T_{alt}/K} K$$

für die Widerstandsmessung eingegeben. Die Variable *X* bestimmt dabei auch den angestrebten Temperatur-Sprung für die Heizkurve bei der spezifischen Wärme und lässt sich unter *Parameter\Pot-Temperatur\Korrekturfaktor X f. Heizstep* einstellen. Die Punkte 3-5 betreffen die Stabilitätskriterien für die Temperatur des ³He-Pots. *Ist/Soll-Abweichung* gibt die maximal tolerierte Abweichung der ³He-Temperatur vom Sollwert (Punkt *Solltemperatur*) an. Die *Ist/Soll-Abweichung* kann genauso wie die Bedingungen für Drift und Varianz als Absolutwert oder als relative Größe angegeben werden. Im letzteren Fall ist bei der Eingabe hinter die Zahl ein %-Zeichen zu setzen. Die Wahl zwischen absolut und relativ für Drift und Varianz gilt immer für beide Größen simultan. Dabei ist die letzte Eingabe massgeblich. *Ist/Soll-Abweichung MANUELL/AUTO* entscheidet, ob unter *Ist/Soll-Abweichung* eingebene Wert gültig ist, oder der Wert während des Messablaufs automatisch geändert wird. Bei der Messung der spezifischen Wärme bedeutet beim Punkt *Solltemperatur-Modus* der Wert *pot*, dass der nächste Temperatursollwert gemäß der oben genannten Gleichung vom Rechner ermittelt wird, während für die Einstellung *probe* die Proben temperatur selbst für den nächsten Setpoint maßgeblich ist. Diese Einstellung ist für sehr langsam relaxierende Proben sinnvoll. Bei der Messung des magnetokalorischen Effektes bedeutet die Einstellung *probe* (in diesem Falle der Default-Wert), dass der Temperatur-Setpoint der Proben temperatur nachgeführt wird, während sonst der Setpoint auf einem konstanten Wert gehalten

wird. Für die anderen Messgrößen ist diese Einstellung nicht von Bedeutung. Der Korrekturfaktor X f. Heizstep regelt die angestrebte Höhe der Temperatursprünge

$$\Delta T = 0.0875 \cdot X \cdot \sqrt{T_{\text{soll}} \cdot 1000/\text{K}} \ln(T_{\text{soll}} \cdot 1000/\text{K}) \text{ K}$$

bei der Messung der spezifischen Wärme. Er wirkt sich dann auch auf die Progression der Solltemperatur aus (s.o.).

3. **Probentemperatur.** Einstellungen für das Probenthermometer bzw. für den Probenwiderstand (letzteres im Falle der Messung des spezifischen Widerstands und des Magnetwiderstands). Für die Eingabe der Stabilitätsbedingungen unter den Punkten 2-4 gilt das gleiche wie für die der Pot-Temperatur (Punkte 3-5 in *Parameter\Pot-Temperatur*). Dabei beziehen sie sich im Falle der Widerstandsmessungen auf die Spannungen an der Probe. Unter *Messmodus AC/DC* kann bei der Messmethode zwischen DC-Messung (*Keithley 2400 und 2182*), AC-Messung (*Oxford AVS-47*) oder Lock-IN-Messmethode (*Stanford SR-830*) gewählt werden. Mit *Th.-Strom setzen* wird eingestellt, ob für den Thermometer- bzw. Proben-Strom der unter Punkt 1 gewählte Wert gesetzt wird (*MANUELL*) oder ob ein Wert eingestellt wird, für den die Spannung den Wert

$$U = 2.906 \cdot 10^{-4} \text{ V} + 3.82410^{-4} \text{ V} \cdot \sqrt{T_{\text{soll}}/\text{K}}$$

besitzt (*AUTO*).

4. **Heizkurvenparameter.** Hier können die Parameter für die Heiz- und Relaxationskurven zur Messung der spezifischen Wärme eingestellt werden. Der Faktor X für die Pulshöhe ist derselbe wie in *Parameter\Pot-Temperatur\Korrekturfaktor X f. Heizstep*.
5. **Lock-In.** Einstellungen für den Lock-In-Verstärker Stanford SR-830. Für *R-Strom* wird der Vorwiderstand am Ausgang des Verstärkers zur Berechnung des Probenstroms eingegeben. In der momentanen Konstellation beträgt dieser 2 M Ω . Ebenso muss der am Lock-In eingestellte Verstärkungsfaktor bei *Verstärkungsfaktor* eingegeben werden. Der Punkt *SINE-output* entscheidet, ob ein manuell am Gerät eingestellter Spannungswert ausgegeben wird, oder ob dieser vom Messprogramm gesetzt wird.
6. **Graphik.** Ermöglicht die Darstellung bereits aufgenommener Messkurven.
7. **AVS.** Einstellungen an der AC-Messbrücke *Oxford AVS-47*. Der Menüpunkt *Eich-Channel AVS(1)* gibt an, ob in der Eich-Routine zur Kalibrierung eines Thermometers bei 1.6 K zwischen dem Tieftemperatur- und dem Hochtemperaturstandard umgeschaltet wird.

4. Testen

1. **He3-Temperatur.** Monitor für die Temperatur des ^3He -Pots. Beendigung durch Drücken einer beliebigen Taste.
2. **Probentemperatur.** Monitor für die Probentemperatur. Im Falle der Widerstandsmessungen sind die Temperaturangaben ungültig, der Widerstand wird angezeigt. Im Falle der DC-Messung muss die Stromquelle Keithley 2400 bereits einen Strom ausgeben, ansonsten schlägt die Kommunikation mit dem Rechner fehl. Beendigung durch Drücken einer beliebigen Taste.
3. **Recondense He3.** Leitet die Kondensation des ^3He ein, indem am Temperaturregler der Setpoint für die ^3He -Sorbtemperatur (Channel 1) auf 31 K gesetzt wird. Die Recondense-Prozedur wird durch Drücken einer beliebigen Taste (ausser „n“ oder „N“) abgebrochen. Durch Betätigen der Tasten „n“ oder „N“ kann man das *Recondense*-Fenster verlassen, ohne die Kondensation selbst abubrechen. Dies ist z.B. notwendig, um unter dem Menüpunkt *Nadelventil* die geeignete Stellung des Nadelventils einzustellen. Ein Abbruch der Kondensation selbst erfolgt dann durch erneutes Anwählen des Menüpunktes *Recondense He3* und Drücken einer beliebigen Taste (ausser „n“ oder „N“).
4. **Nadelventil.** Stellt die prozentuale Öffnung des Nadelventils für die 1-K-Platte des ^3He -Systems ein. Die Eingabe erfolgt als Zahl ohne das %-Zeichen.
5. **Heizkurve.** Erzeugt eine einzelne Heizkurve (nur für spezifische Wärme).
6. **Heizer testen.** Misst den Widerstand des Probenheizers (nur für spezifische Wärme).
7. **C-Testreihe.** Erzeugt eine Testreihe zur Messung der spezifischen Wärme (nur für spezifische Wärme).
8. **Heliox in Kryo senken.** Erzeugt einen Monitor für die Probentemperatur und wechselt die Öffnung des Nadelventils in regelmässigen Abständen zwischen 30 % und 70 %, um beim Herablassen des Messstabes in den Kryo Blockaden des Nadelventils zu verhindern. Beendigung durch Drücken einer beliebigen Taste.

5. Magnetfeld

1. **Start-Magnetfeld.** Gibt den Startpunkt für Magnetfeldschleifen, die bei der Messung des Magnetokalorischen Effektes und des Magnetwiderstands gefahren werden. Das Feld muss nicht von Hand eingestellt werden, sondern wird ggf. vor dem Start der Messung vom Messprogramm eingestellt.
2. **Ziel-Magnetfeld.** Die Magnetfeldschleifen werden zwischen dem positiven bzw. negativen Wert dieses Feldes gefahren.

3. **Anzahl der Schleifen.** Gibt die Zahl der Schleifen an. Die gefahrene Schleife wird in der darunter liegenden Zeile angezeigt.
4. **Sweep-Rate.** Setzt die Drift, mit der das Magnetfeld gefahren wird.
5. **Setpoint.** Teilt dem Magnetnetzteil einen neuen Setpoint mit und lädt die entsprechenden Fitparameter für das Proben-thermometer.
6. **Goto Setpoint!** Veranlasst das Magnetnetzteil den unter Punkt 5 angegebenen Setpoint einzufahren. Zunächst wird das aktuelle Feld angefahren, der Netzteilheizer eingeschaltet, um dann zum eingestellten Setpoint zu fahren.
7. **Freeze Setpoint!** Veranlasst das Magnetnetzteil den unter Punkt 5 angegebenen Setpoint einzufrieren. Zunächst wird das aktuelle Feld angefahren, der Netzteilheizer eingeschaltet, um dann zum eingestellten Setpoint zu fahren. Der Netzteilheizer wird daraufhin ausgeschaltet und dann der Netzteilstrom heruntergefahren.
8. **Lambdastufe?** Begrenzt das maximal mögliche Magnetfeld auf 14 Tesla, wenn der Wert *aus* angezeigt wird und auf 16 Tesla, wenn der Wert *an* gewählt wird.

6.Ende.

Stellt die Messgeräte auf lokalen Modus, entlädt die Zeigervariablen und beendet das Programm.

C.5 Typischer Start einer Messung

Nach dem Aufruf des Programms *heliox.exe* erfolgt zunächst eine Initialisierung aller Geräte und Variablen. Die Initialisierung der Messgeräte wird durch Meldungen auf dem Bildschirm angezeigt. Da für die Konstantstromquelle des Probenheizers zwei Möglichkeiten vorgesehen sind (Keithley 220 oder Keithley SMU 236) ist die Anzeige der Fehlermeldung „SMU-IEC-Fehler...“ nicht weiter zu beachten, falls das Keithley 220 benutzt wird.

Zuerst wird die Messung unter *Vorbereiten* vorbereitet. Danach sollten die Vorkehrungen zum Erreichen der gewünschten Starttemperatur getroffen werden. Gegebenenfall muss hierfür das ^3He kondensiert werden, indem *Testen\Recondense* angewählt wird. Dieses Menüfenster wird daraufhin direkt wieder mit der Taste „n“ verlassen, um die geeignete Öffnung des Nadelventils unter *Testen\Nadelventil* einzustellen. Bei einer ^3He -Temperatur unter 1.6 K kann die Kondensation beendet werden (wähle *Testen\Recondense* und drücke beliebige Taste ausser „n“). Die Starttemperatur wird unter *Parameter\Pot-Temperatur\Solltemperatur* eingegeben. Bei der Messung der spezifischen Wärme und des Widerstands wird noch die Maximaltemperatur *Parameter\Pot-Temperatur\Maximaltemperatur* angegeben und für den Widerstand zusätzlich unter *Parameter\Pot-Temperatur\Minimaltemperatur* die Endtemperatur gewählt. Für die

spezifische Wärme sollte unter *Parameter\Heizkurvenparameter\Heizströme* ein geeigneter Heizstrom für den Probenheizer eingegeben werden. Falls die Wärmekapazität der Probe schlecht abzuschätzen ist, können unter *Testen\Heizkurve* einige Heizströme ausprobiert werden.

Im Falle der Magnetokalorik bzw. des Magnetwiderstands werden unter *Magnetfeld* die Angaben für das Fahren der Magnetfeldschleife angegeben. Ohne Anwählen dieses Menues werden für diese beiden Messgrößen die Standardschleife zwischen 0 und 14 Tesla mit 0.2 Tesla/min gefahren.

Bei Erreichen der gewünschten Starttemperatur kann die Messung unter *Messen* gestartet werden. Bei Messungen, die mit der Basistemperatur des ^3He -Pots starten, kann man direkt nach dem ersten Messpunkt den Heizer manuell auf 2.4 V stellen, damit der nächste Temperaturpunkt schneller erreicht wird. Nach dem Einstellen des Heizers muss der Temperaturregler wieder auf HEATER-AUTO und REMOTE gestellt werden! Die Messung läuft jetzt automatisch ab.

C.6 Format der gesicherten Daten

Die Daten werden im ASCII-Format gespeichert. Bei der Messung der spezifischen Wärme wird eine Hauptdatei erzeugt, in der u.a. der vorläufig berechnete Wert für die spezifische Wärme gespeichert ist. Die einzelnen Heizkurven werden separat in Dateien gespeichert, die den Namen der Hauptdatei tragen und an den dann noch eine laufende Nummerierung als File-Extension angehängt wird. Ausserdem wird eine Heizdatendatei mit dem Namen der Hauptdatei und der Extension „p1“ erzeugt, in der für jeden Messpunkt die Kenndaten des Probenheizers (Heizstrom, Widerstandsmessstrom, Heizerwiderstand etc.) stehen. Die für die Auswertung der Heizkurven relevanten Heizer-Daten befinden sich jedoch auch in der Hauptdatei, so dass die Heizdatendatei hierfür nicht notwendig ist. Für alle anderen Messgrößen wird eine einzelne Datei mit allen Messdaten erzeugt. Alle Dateien bestehen aus einem Dateikopf mit Informationen über die Messung (Magnetfeld, Probenname etc.), einer Deklaration der einzelnen Spalten, die mit der Zeile „@ACHSEN“ eingeleitet wird und schliesslich den Messdaten, die mit der Zeile „@DATEN“ beginnt. Die Dateien werden im Hauptverzeichnis des Messprogramms abgespeichert.

Literaturverzeichnis

- [1] O. Friedt. *Interplay between electronic, magnetic and structural instabilities in $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$* . Ph.D. thesis, Université de Paris XI (2003).
- [2] O. Friedt, P. Steffens, M. Braden, Y. Sidis, S. Nakatsuji und Y. Maeno, cond-mat/**0311652** (2003).
- [3] S. Nakatsuji und Y. Maeno, Physical Review Letters **84(12)**, 2666 (2000).
- [4] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (1976).
- [5] S. Lundqvist, V.Lundstrom, E. Tenerz und I.Walker, Ark. Fysik **15**, 193 (1959).
- [6] L. Landau, Sov. Phys. JETP **3**, 920 (1957).
- [7] L. Landau, Sov. Phys. JETP **5**, 101 (1957).
- [8] J. Kondo, J. Progr. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
- [9] A. Abrikosov, Zhurn. Eksp. Teor. Fiz. **48**, 992 (1965).
- [10] A. Abrikosov, Physics **2**, 21 (1965).
- [11] G.R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001).
- [12] P. Nozières und A. Blandin, J. Physique **41**, 193 (1980).
- [13] N. Andrei und C. Destri, Phys. Rev. Lett. **52**, 364 (1984).
- [14] A. Tsvetik und P.B. Wiegmann, Z. Phys. B: Condens. Matter **54**, 201 (1984).
- [15] I. Affleck und A.W.W. Ludwig, Nucl. Phys. B **352**, 849 (1991).
- [16] D.E. Gray, *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill Book Company, New York (1957).
- [17] W. Kunz und J. Schintlmeister, *Tabellen der Atomkerne, Teil1*, Akademie-Verlag, Berlin (1958).
- [18] E. Warburg, Annalen der Physik **13**, 141 (1881).

-
- [19] O. Lounasmaa, *Experimental Principles and Methods Below 1 K*, Academic Press, London (1974).
- [20] V. Pecharsky, *J. Magnetism Magnetic Materials* **200**, 44 (1999).
- [21] W. Paul, *J. Magnetism Magnetic Materials* **87**, 38 (1990).
- [22] V. Pecharsky, *Phys. Rev. B* **64**, 144406 (2001).
- [23] J. Shepherd, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 273 (1985).
- [24] P. Sullivan und G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).
- [25] *User Manual for Magnet Power Supply*, Oxford Instruments (1998).
- [26] B. Brandt, W. Liu und L. Rubin, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 104 (1999).
- [27] D. Martin, *Phys. Rev. B* **8**, 5357 (1973).
- [28] D. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1902 (1941).
- [29] J. Heessels, *Cryogenics* **10**, 483 (1971).
- [30] J. Cude und L. Finegold, *Cryogenics* **10**, 394 (1971).
- [31] K. Takatsu, W. Shiramura und H. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66(6)**, 1611 (1997).
- [32] A. Oosawa, T. Kato, H. Tanaka, K. Kakurai, M. Muller und H. Mikeska, *Phys. Rev. B* **65**, 094426 (2002).
- [33] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa und H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **84(25)**, 5868 (2000).
- [34] A. Oosawa, H. Katori und H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **63**, 134416 (2001).
- [35] W. Shiramura, K. Takatsu, H. Tanaka, K. Kamishima, M. Takahashi, H. Mitamura und T. Goto, *Journal of the Physical Society of Japan* **66(7)**, 1900 (1997).
- [36] Tachiki und Yamada, *Journal of the Physical Society of Japan* **28(6)**, 1413 (1970).
- [37] N.Cavadini, G.Heigold, W.Henggeler, A.Furrer, H.U.Gudel, K.Kramer und H.Mutka, *Phys. Rev. B* **63**, 172414 (2001).
- [38] N.Cavadini, C.Ruegg, A.Furrer, H.U.Gudel, K.Kramer, H.Mutka und P.Vorderwisch, *Phys. Rev. B* **65**, 132415 (2002).
- [39] M. Matsumoto, B. Normand, T. Rice und M. Sigrist, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 077203 (2002).
- [40] H. Tanaka, A. Oosawa, T.K.H. Uekusa, Y. Ohashi, K. Kakurai und A. Hoser, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70(4)**, 939 (2001).
- [41] C. Rüegg, N. Cavadini und A. Furrer, *Nature* **423**, 62 (2003).

- [42] T. Fließbach, *Statistische Physik*, Spektrum (1999).
- [43] A. Oosawa, M. Ishii und H. Tanaka, *Journal of Physics-Condensed Matter* **11**, 265 (1999).
- [44] S. Wessel, M. Olshanii und S. Haas, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 206407 (2001).
- [45] O. Nohadami, S. Wessel, B. Normand und S. Haas, *cond-mat /* **0307126** (2003).
- [46] L. Zhu, M. Garst, A. Rosch und Q. Si, *cond-mat /* **0212335** (2003).
- [47] A. Rosch, *Private Mitteilung* .
- [48] K. Takeda, T. Koike, T. Tonegawa und I. Harada, *J. Phys. Soc. Jpn* **48(4)**, 1115 (1980).
- [49] S. Jodlauk, Diplomarbeit (in Vorbereitung). .
- [50] N. Johannsen, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2003).
- [51] E. Sherman, P. Lemmens, B. Busse, A. Oosawa und H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 057201 (2003).
- [52] J.J. Neumeier, M.F. Hundley, M.G. Smith, J.D. Thompson, C. Allgeier, H. Xie, W. Yelon und J.S. Kim, *Physical Review B* **50**, 17910 (1994).
- [53] T. Vogt und D.J. Buttrey, *Physical Review B* **52**, R9843 (1995).
- [54] O. Chmaissem, J.D. Jorgensen, H. Shaked, S. Ikeda und Y. Maeno, *Physical Review B* **57(9)**, 5067 (1998).
- [55] M. Braden, A.H. Moudden, S. NishiZaki, Y. Maeno und T. Fujita, *Physica C* **279**, 248 (1997).
- [56] T. Oguchi, *Physical Review B* **51**, 1385 (1995).
- [57] D.J. Singh, *Physical Review B* **52**, 1358 (1995).
- [58] A.P. Mackenzie, S.R. Julian, A.J. Diver, G.J. McMullan, M.P. Ray, G.G. Lonzarich, Y. Maeno, S. NishiZaki und T. Fujita, *Physical Review Letters* **76(20)**, 3786 (1996).
- [59] I.I. Mazin und D.J. Singh, *Physical Review Letters* **79**, 733 (1997).
- [60] I.I. Mazin und D.J. Singh, *Physical Review Letters* **82(21)**, 4324 (1999).
- [61] G. Grüner, *Density waves in solids*, Perseus Publishing, Cambridge (Massachusetts) (2000).
- [62] A. Callaghan, C.W. Moeller und R. Ward, *Inorganic Chemistry* **5**, 1573 (1966).
- [63] J.M. Longo, P.M. Racciah und J.B. Goodenough, *Journal of Applied Physics* **39**, 1327 (1968).
- [64] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. NishiZaki, T. Fujita, J.G. Bednorz und F. Lichtenberg, *Nature* **372**, 532 (1994).

- [65] Y. Maeno, T.M. Rice und M. Sigrist, *Physics Today* **54(1)**, 42 (2001).
- [66] Y. Maeno, S. NishiZaki und Z.Q. Mao, *Journal of Superconductivity* **12(4)**, 535 (1999).
- [67] A. Mackenzie, Y. Maeno und S. Julian, *Physics World* **04(4)**, 535 (2002).
- [68] A.P. Mackenzie und Y. Maeno, *Reviews of Modern Physics* **75**, 657 (2003).
- [69] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, S. Ikeda, S. Nishizaki und Y. Maeno, *Physical Review B* **56**, R505 (1997).
- [70] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z.Q. Mao, Y. Mori und Y. Maeno, *Nature (London)* **396(6712)**, 658 (1998).
- [71] J.A. Duffy, S.M. Hayden, Y. Maeno, Z. Mao, J. Kulda und G.J. McIntyre, *Physical Review Letters* **85(25)**, 5412 (2000).
- [72] T.M. Rice und M. Sigrist, *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**, L643 (1995).
- [73] T.M. Rice, *Nature (London)* **396**, 627 (1998).
- [74] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. NishiZaki, Y. Maeno und Y. Mori, *Physical Review Letters* **83(16)**, 3320 (1999).
- [75] F. Servant, B. Fåk, S. Raymond, J.P. Brison, P. Lejay und J. Flouquet, *Physical Review B* **65**, 184511 (2002).
- [76] M. Braden, Y. Sidis, P. Bourges, P. Pfeuty, J. Kulda, Z. Mao und Y. Maeno, *Physical Review B* **66**, 064522 (2002).
- [77] S. NishiZaki, Y. Maeno und Z. Mao, *Journal of Low Temperature Physics* **117**, 1581 (1999).
- [78] S. NishiZaki, Y. Maeno und Z. Mao, *Journal of the Physical Society of Japan* **69**, 572 (2000).
- [79] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z.Q. Mao, Y. Mori und Y. Maeno, *Physical Review Letters* **84**, 5387 (2000).
- [80] M.A. Tanatar, M. Suzuki, S. Nagai, Z.Q. Mao, Y. Maeno und T. Ishiguro, *Physical Review Letters* **86**, 2649 (2001).
- [81] M.A. Tanatar, S. Nagai, Z.Q. Mao, Y. Maeno und T. Ishiguro, *Physical Review B* **63**, 064505 (2001).
- [82] Y. Hasegawa, K. Machida und M. Ozaki, *Journal of the Physical Society of Japan* **69**, 336 (2000).
- [83] H. Won und K. Maki, *Europhysics Letters* **52**, 427 (2000).
- [84] K. Miyake und O. Narikiyo, *Physical Review Letters* **83**, 1423 (1999).

- [85] M. Graf und A.V. Balatsky, *Physical Review B* **62**, 9697 (2000).
- [86] M.E. Zhitomirsky und T.M. Rice, *Physical Review Letters* **87**, 057001/1 (2001).
- [87] K. Deguchi, M. Tanatar, Z. Mao, T. Ishiguro und Y. Maeno, Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter pages cond-mat/0210537 (2002).
- [88] Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. NishiZaki, S.I. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A.P. Mackenzie, N.E. Hussey, J.G. Bednorz und F. Ficttenberg, *Journal of the Physical Society of Japan* **66(5)**, 1405 (1997).
- [89] Y. Maeno, *Physica C* **282-287**, 206 (1997).
- [90] O. Friedt, M. Braden, G. André, P. Adelmann, S. Nakatsuji und Y. Maeno, *Physical Review B* **63(17)**, 174432 (2001).
- [91] S. Nakatsuji und Y. Maeno, *Physical Review B* **62(10)**, 6458 (2000).
- [92] S. Nakatsuji, D. Hall, L. Balicas, Z. Fisk, K. Sugahara, M. Yoshioka und Y. Maeno, *Physical Review Letters* **90**, 137202 (2003).
- [93] C.S. Alexander, G. Cao, V. Dobrosavljevic, S. McCall, J.E. Crow, E. Lochner und R.P. Guertin, *Physical Review B* **60(12)**, R8422 (1999).
- [94] G. Cao, S. McCall, V. Dobrosavljevic, C.S. Alexander, J.E. Crow und R.P. Guertin, *Physical Review B* **61(8)**, R5053 (2000).
- [95] M. Braden, G. André, S. Nakatsuji und Y. Maeno, *Physical Review B* **58(2)**, 847 (1998).
- [96] Z. Fang und K. Terakura, *Physical Review B* **64(2)**, 020509/1 (2001).
- [97] V.I. Anisimov, I.A. Nekrasov, D.E. Kondakov, T.M. Rice und M. Sigrist, *The European Physical Journal B* **25**, 191 (2002).
- [98] S. Nakatsuji und Y. Maeno, *Journal of Solid State Chemistry* **156(1)**, 26 (2001).
- [99] R. Jin, J.R. Thompson, J. He, J.M. Farmer, N. Lowhorn, G.A. Lamberton, T.M. Tritt und D. Mandrus, Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter pages 1–5, arXiv:cond-mat/0112405 (2001).
- [100] A. Gukasov, M. Braden, R.J. Papoular, S. Nakatsuji und Y. Maeno, *Physical Review Letters* **89**, 087202 (2002).
- [101] M. Braden, *Private Mitteilung* .
- [102] S. Nakatsuji. *Quasi-two-dimensional Mott transition system $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$* . Ph.D. thesis, Graduate School of Science, Kyoto University (2000).
- [103] M. Kriener, P. Steffens, J. Baier, O. Schumann, T. Lorenz, R. Müller, A.Gukasov, P. Radelli, P. Reutler, A. Revcolevschi, S. Nakatsuji, Y. Maeno und M. Braden (*in Vorbereitung*).

-
- [104] J. Baier. Dissertation, Universität zu Köln (in Vorbereitung).
- [105] A.J. Millis, A.J. Schofield, G.G. Lonzarich und S.A. Grigera, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 217204 (2002).
- [106] E. Ohmichi, Y. Yoshida, S. Ikeda, N. Mushunikov, T. Goto und T. Osada, *Physical Review B* **67**, 024432 (2003).
- [107] S.A. Grigera, R.S. Perry, A.J. Schofield, M. Chiao, S.R. Julian, G.G. Lonzarich, S.I. Ikeda, Y. Maeno, A.J. Millis und A.P. Mackenzie, *Science (Washington, DC, United States)* **294(5541)**, 329 (2001).
- [108] R.S. Perry, L.M. Galvin, S.A. Grigera, L. Capogna, A.J. Schofield, A.P. Mackenzie, M. Chiao, S.R. Julian, S.I. Ikeda, S. Nakatsuji, Y. Maeno und C. Pfeleiderer, *Physical Review Letters* **86(12)**, 2661 (2001).

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Kalorimeter zur Messung der spezifischen Wärme und des magnetokalorischen Effektes bei Temperaturen zwischen 0.35 K und 60 K und in Magnetfeldern bis 16 Tesla aufgebaut worden. Mit dieser Apparatur wurden Messungen an TlCuCl_3 und an den Vertretern $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ und $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ durchgeführt.

Für TlCuCl_3 wird eine Bose-Einstein-Kondensation von Magnonen beim Eintritt in eine Hochfeldphase diskutiert. Die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes soll in diesem Fall durch ein Potenzgesetz beschrieben werden. Der im Experiment ermittelte Exponent $\Phi = 1.91$ ist jedoch deutlich grösser als der theoretisch erwartete Wert von 1.5.

Es ergaben sich einige Hinweise auf ein quantenkritisches Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit des magnetokalorischen Effektes und des Grüneisenparameters entsprechen der für einen quantenkritischen Punkt gemachten Voraussage. Allerdings zeigt der magnetokalorische Effekt in der Umgebung des Übergangsfeldes keine Anzeichen für eine Divergenz. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die Messungen bei endlichen Temperaturen durchgeführt worden sind, während die Divergenz am Phasenübergang für den Grenzfall $T = 0$ erwartet wird.

Außerdem wurde in dieser Arbeit die Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ untersucht. Es zeigt sich eine drastische Reduzierung des Linearkoeffizienten der spezifischen Wärme γ durch das Magnetfeld, die sich mit der Unterdrückung magnetischer Fluktuationen erklären lässt.

In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ wird durch ein Magnetfeld ein metamagnetischer Übergang herbeigeführt. Bei tiefen Temperaturen tritt ein Maximum in c_p/T auf, dessen Lage oberhalb des metamagnetischen Übergangs mit $B - B_c$ skaliert. Offenbar legt $B - B_c$ in der spinpolarisierten Phase eine charakteristische Energieskala fest. Am metamagnetischen Phasenübergang ergibt sich ein sehr hoher Wert für das Verhältnis χ/γ , das vergleichbar ist mit dem in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bei kleinen Feldern.

Abstract

A calorimeter has been built up for measurements of the specific heat and the magnetocaloric effect in the temperature range between 0.35 K and 60 K in magnetic fields up to 16 Tesla. The low temperature properties of TlCuCl_3 and as well those of $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ and $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ have been studied.

For TlCuCl_3 a *Bose-Einstein condensation* of magnons is supposed when the system enters a magnetic high field phase. The temperature dependence of the transition field in this case should follow a power law. The experimental estimated exponent $\Phi = 1.91$ exceeds the theoretical predicted value of 1.5.

Some evidences have been found for a quantum critical behavior. The temperature dependence of the magnetocaloric effect and the *Grüneisen Parameter* are in agreement with the predictions for the vicinity to a quantum critical point. On the other hand the magnetocaloric effect does not show a divergent behavior as proposed at the transition field for $T = 0$. Maybe the temperature in the experiment is too high to observe this effect.

Moreover the specific heat of the system $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ has been studied. One observes a dramatic reduction of the linear coefficient of the specific heat γ in an external magnetic field. There has been proposed a correlation of the high specific heat at zero field and magnetic fluctuations which are suppressed in a magnetic field.

In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ a metamagnetic transition occurs at high fields. At low temperature one finds a maximum in the specific heat and the corresponding temperature scales with $B - B_c$ at high fields. Obviously $B - B_c$ defines a characteristic energy scale for the spinpolarized phase. At the metamagnetic transition the ratio χ/γ reaches a very high amount which is comparable to that one of $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ at low fields.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. Freimuth betreut worden.

Köln, den 27.04.04

Lebenslauf

Name		Thomas Zabel
Wohnsitz		Alteburgerstr. 261 50968 Köln
Geburtstag		30.01.1971
Geburtsort		Göttingen (Niedersachsen)
Staatsangehörigkeit		deutsch
Schule	08/1977 - 12/1978	Grundschule Göttingen
	01/1979 - 07/1981	Grundschule Wuppertal
	08/1981 - 05/1990	Gymnasium Wuppertal
	05/1990	Abitur
Zivildienst	07/1990 - 10/1991	Troxlerhaus Wuppertal
Studium	seit 10/1991	Physikstudium an der Universität zu Köln
	07/1994	Vordiplom
	06/1997 - 07/1998	Diplomarbeit bei Prof. Gross mit dem Titel „Magnetisierung des Spin-Peierls-Systems CuGeO_3 “
	08/1998	Diplom an der Universität zu Köln
Promotion	10/1998	Beginn der Promotion bei Prof. Freimuth

Danksagung

An dieser Stelle danke ich denen, die mir diese Arbeit ermöglicht und mir ihre Unterstützung gegeben haben:

Bei Herrn Prof. Freimuth bedanke ich mich für die Bereitstellung des Themas dieser Arbeit und den großzügigen Rahmen, den er für die Durchführung der Arbeit geschaffen hat.

Herrn Prof. Bohaty sei dafür Dank ausgesprochen, dass er sich bereit erklärt hat, den Vorsitz für meine Disputation zu übernehmen.

Bei Herrn Prof. Braden möchte ich mich für die Bereitstellung der Ruthenate-Proben und die hilfreichen Diskussionen über die Ruthenate bedanken, die mir sehr bei der Interpretation meiner Messergebnisse sehr geholfen haben.

Herrn Prof. Rosch sei gedankt für seine Zusammenarbeit bei der Suche nach dem quantenkritischen Punkt.

Ganz besonders danke ich Thomas Lorenz für die anregende wissenschaftliche Anleitung, seine beharrliche, engagierte Unterstützung, seine Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Korrekturvorschläge beim Verfassen der Arbeit; für die zahlreichen vollgeschriebenen Zettel, die von allen möglichen Richtungen, aber nie einfach von oben nach unten zu lesen sind (das hat sich aber schon deutlich geändert, muss ich zugeben); das virtuose Jonglieren mit thermodynamischen Relationen („bis aufs Vorzeichen“), die deutlichen Statements („Das ist doch hochgradiger Schwachsinn.“ ; „Euch kann man aber auch nichts machen lassen!“) und dafür, dass er einen immer wieder in die „Oase“ geführt hat.

Ralf Müller möchte ich danken für die Unterstützung im Chemielabor und einige interessante Ausführungen über Methanolvergiftungen...

Harald Kierspel danke ich für kompetente Beratung bei der Konstruktion des Kalorimeters.

Kostas Kordonis danke ich für seine impulsiven Ausbrüche im Transportlabor (und nicht nur da natürlich), für seinen Frohsinn und die zahlreichen griechischen Flüche („Malaka“), die noch zahlreicheren Kaugummis (und jedesmal eine andere Sorte!) und die langversprochene Ska-Musik.

Kai Bergglod danke ich für die angenehme Gesellschaft und das Revival der Bee Gees im Transport-Labor („Ah, ah, ah, ah, Stayin' alive...“).

Markus Kriener danke ich für sein äußerst genaues Korrekturlesen und die zuverlässige Versorgung mit dem schwarzen Gold.

Bei Oliver „Ofriedt“ Friedt bedanke ich mich für seinen 05er-Kristall und für die brandheißen Informationen aus Paris über das II.Institut...

Christina Hilgers und Markus Grüninger möchte ich für die äußerst angenehme Atmosphäre in Raum 221 danken. Markus danke ich für Tipps und Tricks und für die kleinen Überraschungen mit dem Netzkabel („Ach übrigens...“). Christina danke ich für ihre aufmunternden Worte in der Schreibphase, die Versorgung mit wichtigen Kleinigkeiten (Druckertreiber, Süßigkeiten) und ihren grenzenlosen Optimismus (Ist das Jahr wirklich schon vorbei?).

Holgi, Holgi Roth danke ich für die unzähligen bissigen Bemerkungen, neue Billardvarianten und einige nächtliche Diskussionen vor dem Spiegelofen.

Jörg Baier sei für seine Ruthenate-OGG's gedankt, die seltsamerweise manchmal etwas aus dem Rahmen laufen.

Sven Jodlauk danke ich für seine beharrlichen Magnetisierungsmessungen.

Bei Nico Johannsen bedanke ich mich für das Korrekturlesen, einen fetten Stabel Paper und dafür, dass er sich um mein „Baby“ kümmern wird.

Marco Windt danke ich für seine Tex-Vorlage und bei Eva Benckiser möchte ich mich für Unterstützung bei der Transformation der Marco Windtschen Tex-Vorlage bedanken.

Reinhard Rückamp sei für die Kurzeinführung in die Gruppentheorie gedankt.

Der „Gruppe Braden“ möchte ich für den Nesting-Vektor danken.

Der alten Truppe mit Quoc Nguyen, Bing ‚Bananax‘ Fan Ni und Jochen Plessel danke ich für die lustige Zeit und die ein oder andere Descent-Session.

Der Elektrowerkstatt, insbesondere Herrn Menz, sei Dank für die große Hilfsbereitschaft ausgesprochen.

Der mechanischen Werkstatt danke ich für die Umsetzung meiner Konstruktionspläne für den Probenhalter.

Herrn Dommel danke ich für die zuverlässige und flexible Versorgung mit Helium.

Allen weiteren Angehörigen des II.Physikalischen Instituts, die hier nicht namentlich erwähnt wurden, möchte ich für die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre danken.