

**Entwicklung von Methoden zur Untersuchung
luftinstabiler Materialien
und
Messungen der elektrischen und thermodynamischen
Eigenschaften von EuC_2 und LiFeAs**

Inaugural Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Oliver Heyer

aus Mülheim an der Ruhr

Köln, im Dezember 2012

Berichterstatter:	Priv.Doz. Dr. T. Lorenz Prof. Dr. M. Grüninger
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. U. Ruschewitz
Tag der mündlichen Prüfung:	27.01.2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Magnetismus	5
2.1.1	Magnetisierung	7
	Diamagnetismus	7
	Paramagnetismus	7
2.1.2	Wechselwirkungen	8
	Ferromagnetismus	11
	Antiferromagnetismus	11
2.1.3	Theoretische Beschreibung ferromagnetischer Ordnung	12
	Molekularfeld-Näherung für das Heisenberg-Modell	12
	Landau-Theorie des Ferromagnetismus	15
	Spinwellen Theorie des Heisenberg-Modells	16
2.2	Wärmekapazität	18
2.2.1	Gesetz von Dulong und Petit	19
2.2.2	Quantenmechanische Behandlung der Wärmekapazität	20
	Gitteranteil	20
	Elektronischer Beitrag	21
	Magnetischer Beitrag	22
2.3	Thermische Ausdehnung	23
2.3.1	Thermodynamik der thermischen Ausdehnung	24
2.3.2	Thermische Ausdehnung bei Ferromagneten	24
2.3.3	Grüneisenskalierung	25
2.4	Transport von Ladung	26
2.4.1	Elektrische Leitfähigkeit	26
	Drude-Sommerfeld-Modell	26
	Bloch-Wellen und Bänder	27
	Näherung fast freier Elektronen	28
	Näherung stark gebundener Elektronen (Tight-Binding-Modell)	28
	Bänder	29
	Streuprozesse	31
	Semiklassische Beschreibung	34
2.5	Supraleitung	38
2.5.1	London Theorie	38
2.5.2	Ginzburg-Landau-Theorie	39

2.5.3	BCS-Theorie	41
3	Experimentelles	43
3.1	Handschuhboxen	43
3.1.1	Bemerkungen zur Handhabung der Handschuhboxen . . .	44
	Inbetriebnahme	44
	Regeneration der Boxen	45
	Undichtigkeiten	45
3.2	Messung thermodynamischer Größen	46
3.2.1	Magnetisierungsmessungen an luftempfindlichen Proben .	47
	Pulverproben	48
	Probleme bei Pulverproben	49
	Einkristalline Proben	51
3.2.2	Messung der Wärmekapazität	52
	Probleme	54
3.2.3	Messung der thermischen Ausdehnung	54
3.3	Messung von Transportgrößen	56
3.3.1	Die blaue Box	56
3.3.2	Präparation der elektrischen Kontakte	60
	Widerstand	61
	Hall-Effekt	62
3.3.3	Details zu Messung und Auswertung von Widerstand und	
	Hall-Effekt	63
	Hall-Effekt	64
	Widerstand	66
3.4	Messungen mit dem ^3He -Verdampfeinsatz	67
3.4.1	Einsatz zur Messung der Wärmekapazität	69
3.4.2	Einsatz zur Messung der thermischen Ausdehnung	69
3.4.3	Probleme	70
3.5	Abschließende Bemerkungen	71
4	Thermodynamische und elektrische Eigenschaften von EuC_2	73
4.1	Einführung und Motivation	73
4.2	Präparation der verwendeten Proben	76
4.3	Messergebnisse und Diskussion	78
4.3.1	Magnetisierung	78
4.3.2	Spezifische Wärmekapazität	82
4.3.3	Thermische Ausdehnung und Magnetostruktion	86
4.3.4	Elektrischer Widerstand	90
4.4	Zusammenfassung	94
5	LiFeAs	97
5.1	Einführung	97
5.2	Experimentelle Details	104

5.3	Widerstand	104
5.4	Kadowaki-Woods-Verhältnis	109
5.5	Hall-Effekt	113
5.6	Zusammenfassung	116
6	Zusammenfassung	117
	Literaturverzeichnis	133
	Abbildungsverzeichnis	136
	Publikationsliste	137
	Danksagung	139
	Kurzzusammenfassung	141
	Abstract	143
	Offizielle Erklärung	145

1 Einleitung

Neue Materialien spielen in der modernen Festkörperphysik eine wichtige Rolle, denn bei ihrer Erforschung treten regelmäßig spannende Ergebnisse auf, die große Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Ein bekanntes Beispiel ist die 1986 von J.G. Bednorz und K.A. Müller beobachtete Hochtemperatur Supraleitung in Lanthan-Barium-Kupferoxid ($\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$) [1]. Die Entdeckung basiert auf einer systematischen Suche nach Supraleitung bei verschiedenen keramischen Oxiden, wozu auch neue Kupferoxid-Verbindungen, wie das $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$, synthetisiert wurden. Bereits ein Jahr nach ihrer Beobachtung erhielten Bednorz und Müller den Nobelpreis für Physik. Ein weiteres Beispiel ist der 1984 von D.Shechtman aus einer Aluminium-Mangan-Legierung hergestellte erste Quasikristall [2]. In ihrem Experiment kühlten Shechtman und seine Kollegen eine Schmelze aus Aluminium und Mangan enorm schnell ab. Heraus kam eine noch unbekannte quasi-kristalline Form, bei der eine fünfzählige Symmetrie vorfand. Strukturen mit fünfzähligen Symmetrien treten in Kristallen eigentlich nicht auf da sie sich nicht lückenlos aneinanderreihen lassen. Erst 2011 gab es für diese Arbeit den Nobelpreis in Chemie. Sowohl die Hochtemperatursupraleitung als auch die Quasikristalle waren vor ihrer Entdeckung kaum vorstellbar und haben die Forschungslandschaft bis heute geprägt.

Aber wie findet man heute neue Materialien mit ungewöhnlichen, neuartigen Eigenschaften? An den beiden Beispielen wird sichtbar, dass die Physik, Chemie und Kristallographie bei der Suche nach neuen Materialien gleichermaßen beteiligt sind. Gerade bei Chemikern gibt es eine große Motivation neue Materialien mit noch unbekannten Strukturen zu suchen. Das Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre wie Stickstoff oder Argon erweitert die Möglichkeiten bei der Suche enorm, da man sich nicht mehr auf luftstabile Stoffe beschränken muss. In diesen bestimmt der Sauerstoff durch seine hohe Elektronegativität die Oxidationsstufe der anderen Atome und dadurch beispielsweise die elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Beispiele hierzu sind die zahlreichen Metall- und Übergangsmetalloxide, bei denen der Sauerstoff in der Regel als O^{2-} -Ion vorliegt, und die Oxidationsstufe der Metalle bestimmt. Ersetzt man in neuen Materialien den Sauerstoff durch andere Liganden können die Metalle und Übergangsmetalle in ungewöhnlichen Oxidationsstufen oder Koordinationen auftreten. Hier liegt prinzipiell ein großes Potential, Verbindungen mit neuen oder für Anwendungen besser geeignete Materialien zu finden.

Ein Problem ist, dass diese Materialien nicht nur in einer Inertgas-Atmosphäre synthetisiert werden müssen. Viele dieser Proben zerfallen generell mehr oder weniger schnell in Oxide, wenn sie Luft und/oder Feuchtigkeit ausgesetzt werden.

Daher sind physikalische Messungen schwierig, bzw. oft gar nicht möglich, da bestehende Messaufbauten nicht für luftinstabile Proben ausgelegt sind.

Aus diesem Grund war ein Ziel dieser Arbeit, Methoden zu entwickeln, um thermodynamische Eigenschaften und Transportgrößen an luftinstabilen Materialien messen zu können. Hierzu wurden zwei Handschuhboxen aufgebaut, die zur Vorbereitung der Messungen eingesetzt werden können. Als Konzept wurde zugrunde gelegt, die Messungen nicht innerhalb der Boxen durchzuführen, sondern vorhandene Messaufbauten auch für die luftinstabilen Proben einsetzen zu können. Die Umsetzung dieses Konzepts ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. Parallel wurden regelmäßig Testmessungen an EuC_2 durchgeführt, um die neu entwickelten Methoden zu testen. Ein besonderer Vorteil war, dass EuC_2 bei Kontakt mit Luft in die bekannten Oxide EuO und Eu_2O_3 zerfällt und aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit während der Messungen gleichzeitig als „Sauerstoffsensor“ eingesetzt werden konnte.

Über EuC_2 war zu dem Zeitpunkt nur wenig bekannt. Es gab einige wenige Veröffentlichungen über die Synthese und die Struktur, die kontrovers diskutiert wurde [3–5]. Nur in einer Veröffentlichung wurden physikalische Messungen der Magnetisierung und des elektrischen Widerstands gezeigt [5]. Die Magnetisierungs-Daten aus dieser Veröffentlichung lassen eindeutig auf einen Eu^{2+} -Zustand mit einem magnetischen Moment von $7\mu_{\text{Bohr}}$ schließen. Die Momente ordnen unterhalb von $T_C \approx 20$ K ferromagnetisch. Aus den Widerstandsdaten konnte EuC_2 nicht eindeutig den Isolatoren oder Metallen zugeordnet werden. Auffällig war ein Peak im Widerstand am ferromagnetischen Phasenübergang, der in einem Magnetfeld deutlich unterdrückt wird. Während die Magnetisierungs-Daten in dieser Arbeit bestätigt werden konnten, weichen die Widerstandsdaten deutlich von denen in Referenz 5 ab und zeigen bei Temperaturen oberhalb T_C ein klares aktiviertes Verhalten, womit EuC_2 zu den seltenen ferromagnetischen Halbleitern gehört. Mit einsetzender Ordnung fällt der Widerstand um mehr als 4 Größenordnungen. Solche extremen Widerstandsänderungen wurden auch schon bei anderen Eu-Chalkogeniden wie EuO und EuS beobachtet und dort als Metall-Isolator-Übergang (MIT) diskutiert. Insbesondere EuO wird in diesem Zusammenhang seit Anfang der 1970'er Jahre untersucht. Hier konnte nachgewiesen werden, dass das Leitungsband in der magnetisch geordneten Phase, aufgrund der energetischen Differenz zwischen Elektronen mit parallelem und antiparallelem Spin zur Magnetisierung, in zwei Unterbänder aufspaltet [6]. Der MIT kann aber nur bei nicht stöchiometrischen $\text{EuO}_{1+\delta}$ beobachtet werden. Der geringe Überschuss an Europium-Atomen liefert bei diesen Verbindungen zusätzliche Elektronen auf Donator-Niveaus, die innerhalb der magnetischen Phase im energetisch niedrigeren Teil des aufgespaltenen Leitungsbands liegen. Für Anwendungen besonders interessant ist, dass die Elektronen im Leitungsband fast vollständig spinpolarisiert sind. Unter diesem Aspekt ist eine detaillierte Untersuchung von EuC_2 ebenfalls interessant.

Weiterhin werden Widerstands- und Hall-Effekt-Messungen an LiFeAs vorgestellt. LiFeAs gehört zu den seit 2006 heftig diskutierten Eisen-Arsenid-

Supraleitern und ist ebenfalls luftinstabil. Analog zu den Kuprat-Supraleitern gibt es hier zweidimensionale Strukturen aus FeAs-Schichten, die für die Supraleitung eine zentrale Rolle spielen. Anders als die Kuprate sind die Eisenpniktide keine Mottisolatoren, sondern Metalle mit komplexen Bandstrukturen aus bis zu fünf relevanten Bändern im Bereich der Fermikante [7–9]. Der Magnetismus beruht auf der Ausbildung von Spin-Dichte-Wellen (SDW) [10, 11], die auf eine starke Schachtelung (Nesting) der Fermi-Flächen von Elektron- und Loch-Bahnen zurückzuführen sind [12]. Es gibt aber nicht nur eine Konkurrenz, sondern teilweise auch Koexistenz von Antiferromagnetismus und Supraleitung [13, 14]. Diskutiert wird auch die Symmetrie der Cooper-Paar-Wellenfunktion, bei der vieles für ein erweitertes s-Wellen-Szenario spricht [15–17], bei dem die Wellen-Funktionen für die Loch- und Elektron-Bänder beide eine s-Symmetrie aufweisen, aber unterschiedliche Vorzeichen haben. Im Unterschied zu den Kuprat-Supraleitern mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie kann, bei einer solchen „ s^\pm -Welle“, das Vorzeichen der Wellenfunktion wechseln, ohne dass die Energielücke verschwindet.

Im Gegensatz zu den meisten anderen stöchiometrischen Eisen-Pniktid-Verbindungen ist LiFeAs ein intrinsischer Supraleiter, ohne Notwendigkeit von Ladungsträgerdotierung oder äußerem Druck, mit einer relativ hohen Sprungtemperatur von $T_c \approx 18$ K [18–21]. Weiterhin zeigt LiFeAs keine Schachtelung der Fermiflächen und keine Spin-Dichte-Wellen-Ordnung in der Nähe oder innerhalb der supraleitenden Phase [18, 21–23], was auf eine unterschiedliche elektronische Struktur hinweist [24]. Diese These wird von einer aktuellen theoretischen Arbeit gestützt, welche überraschenderweise Spin-Triplett-p-Wellen-Supraleitung in LiFeAs favorisiert [25]. Die Paarbildung soll dabei auf ferromagnetische Fluktuationen zurückzuführen sein, was aber nicht unumstritten ist [26]. Somit sind noch viele Fragen bei den Eisen-Arsenid-Supraleitern ungeklärt.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden allgemeine theoretische Grundlagen, die für die späteren Kapitel relevant sind, aufgeführt. Nach einer kurze Einführung zur Handhabung der Handschuhboxen, wird in Kapitel 3 detailliert beschrieben, wie die Messungen der einzelnen Messgrößen an den luftinstabilen Substanzen durchgeführt werden können. Dies beinhaltet eine Beschreibungen der nötigen Umbauten an den Handschuhboxen, die Vorbereitung der Proben für die Messungen und den Einbau der Proben in die Messapparaturen. Weiterhin wird auch auf Probleme bei den einzelnen Messungen eingegangen. Anschließend werden in den Kapiteln 4 und 5 jeweils die Messungen an den Substanzen EuC_2 und LiFeAs gezeigt und diskutiert. Zum Abschluss wird in Kapitel 6 eine Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Magnetismus

Der Magnetismus begleitet die Menschheit schon seit tausenden von Jahren. Magnetit, eines der komplexesten magnetischen Materialien, faszinierte schon griechische Schüler und Philosophen und der Kompass war eine der ersten technischen Errungenschaften. Dabei ist die fundamentale Ursache für den Magnetismus die längste Zeit verborgen geblieben. Um einen theoretische Zugang zum Magnetismus zu bekommen, betrachtet man allgemein die Bewegung von geladenen Teilchen in einem elektromagnetischem Feld und greift auf die Hamiltonfunktion ¹

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\phi(x, t) \quad (2.1)$$

zurück. Hier sind die Felder mit dem Vektorpotential \mathbf{A} und dem skalaren Potential ϕ über

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi; \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.2)$$

verknüpft. Unter Anwendung des Korrespondenzprinzips $\mathbf{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla$ und der Coulombbeziehung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ lässt sich die Schrödinger-Gleichung schreiben als:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + e\phi \right) \psi. \quad (2.3)$$

Nimmt man das Magnetfeld als konstant an, lässt sich das Vektorpotential schreiben als $-\frac{1}{2}[\mathbf{x} \times \mathbf{B}]$. Setzt man dies ein und betrachtet die Teile der Schrödinger Gleichung, welche vom Vektorpotential \mathbf{A} abhängen ergibt sich:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \underbrace{\frac{-e}{2mc} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}}_{\text{Paramagnetismus}} + \underbrace{\frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{x}^2 \mathbf{B}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{B})^2)}_{\text{Diamagnetismus}} + e\phi \right) \psi, \quad (2.4)$$

wobei \mathbf{L} der Bahndrehimpulsoperator ist. Betrachtet man Atome mit mehreren Elektronen, ist \mathbf{L} der Gesamtdrehimpuls und entsprechend ist L die dazugehörige Quantenzahl. Für weitere Betrachtungen kann $\mathbf{B} \parallel \mathbf{e}_z$ gesetzt werden. Die vom Vektorpotential \mathbf{A} abhängigen Teile in Gleichung 2.4 liefern zwei elementare Formen des Magnetismus.

¹Es wird nicht konsequent in cgs- oder SI-Einheiten gerechnet.

- Paramagnetismus: Betrachtet man den paramagnetischen Term in Gleichung 2.4, so lässt sich interpretieren, dass geladene Teilchen mit einem Drehimpuls \mathbf{L} ein magnetisches Moment erzeugen. Ohne äußeres Feld kann das magnetische Moment in eine beliebige Richtung zeigen. In einem Magnetfeld kommt es zu einer Aufspaltung der Energie bezüglich der Orientierung des magnetischen Momentes zum Magnetfeld. Berechnet man die Energieeigenwerte des paramagnetischen Anteils erhält man:

$$-\frac{e}{2mc}BL_z\psi_{m_l} = -\frac{e\hbar B}{2mc} \cdot m_l\psi_{m_l} \Rightarrow \Delta E_{m_l} = \frac{e}{2mc} \cdot \hbar m_l \cdot B = \mu B \quad (2.5)$$

wobei $\mu = \frac{e}{2mc} \cdot \hbar m_l$ das magnetische Moment ist. Man nennt die durch das Magnetfeld äquidistante Aufspaltung den normalen Zeeman-Effekt. Ganz allgemein lässt sich das magnetische Moment definieren als $\boldsymbol{\mu} \equiv -\partial H/\partial \mathbf{B}$ was für den paramagnetischen Fall

$$\boldsymbol{\mu}_{Bahn} = \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \quad (2.6)$$

bedeutet.

Angeregt durch das 1922 durchgeführte Stern-Gerlach-Experiment wurde klar, dass der paramagnetische Anteil noch um einen Beitrag des Spins erweitert werden muss. Aus dem Experiment geht hervor, dass Elektronen einen inneren Drehimpuls (Spin) besitzen, welcher verbunden ist mit einem magnetischen Moment von

$$\boldsymbol{\mu}_{Spin} = g \frac{e}{2mc} \mathbf{S}. \quad (2.7)$$

Der Faktor g hat hier den Wert 2, kann aber in der Theorie der Quantenelektrodynamik genauer zu $g \approx 2.0023$ bestimmt werden. Das gesamte magnetische Moment eines Elektrons wird damit

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{Bahn} + \boldsymbol{\mu}_{Spin} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}). \quad (2.8)$$

Betrachtet man ein freies Atom mit mehreren Elektronen, sind mit \mathbf{L} und \mathbf{S} die Summen der Bahndrehimpulse bzw. Spins gemeint und mit $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ der Gesamtdrehimpuls des Systems. Für freie Atome kann das gesamte magnetische Moment auch umgeschrieben werden zu

$$\boldsymbol{\mu}_{Gesamt} = \frac{e\hbar}{2mc} \underbrace{\left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right)}_{\text{Landé-Faktor } g_J} \mathbf{J} \quad (2.9)$$

bzw.

$$\boldsymbol{\mu}_{Gesamt} = g_J \mu_{Bohr} \mathbf{J}. \quad (2.10)$$

- Diamagnetismus: Während der paramagnetische Anteil vom Drehimpuls abhängt und dementsprechend null sein kann, ist der diamagnetische Anteil in Gleichung 2.4 immer existent, und lässt sich mit der Einschränkung $\mathbf{B} \parallel \mathbf{e}_z$ vereinfachen zu:

$$\frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \psi, \quad (2.11)$$

woraus sich ein diamagnetisches Moment von

$$\langle \boldsymbol{\mu}_{diamagnet} \rangle = -\frac{e^2 B}{4mc^2} \langle x^2 + y^2 \rangle \quad (2.12)$$

ergibt. Betrachtet man an dieser Stelle beispielsweise ein kugelsymmetrisches Atom (und dies ist insbesondere für $J = 0$ eine gute Annahme), dann ist $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = 1/3 \langle r^2 \rangle$ und das diamagnetische Moment ist in diesem Fall

$$\langle \boldsymbol{\mu}_{diamagnet} \rangle = -\frac{e^2 B}{6mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (2.13)$$

2.1.1 Magnetisierung

Ein Festkörper enthält eine große Anzahl an magnetischen Momenten wie sie im vorherigen Abschnitt eingeführt wurden. Zur Beschreibung des gesamten Körpers wird die Magnetisierung \mathbf{M} eingeführt, welche auf einer Längenskala betrachtet wird bei der die einzelnen magnetischen Momente zu einem mittleren kontinuierlichen Vektorfeld gemittelt werden:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_V \vec{\mu}_{mag}. \quad (2.14)$$

Diamagnetismus

Aus der diamagnetischen Suszeptibilität einer Elementarladung in Gleichung 2.13 kann die Charakterisierung des makroskopischen Diamagnetismus abgelesen werden. Er ist linear abhängig vom äußeren Magnetfeld und wirkt diesem entgegen, dementsprechend ist die diamagnetische Suszeptibilität negativ. Da in Festkörpern Ladungsträger wie Elektronen vorkommen, die sich durch ein äußeres Magnetfeld beeinflussen lassen, ist jeder Festkörper ein Diamagnet. Die diamagnetischen Beiträge von vollbesetzten Elektronenschalen sind in Referenz 27 tabellarisch zusammengefasst. In Metallen gibt es einen zusätzlichen Beitrag der Leitungselektronen an der Fermi-Kante von $\chi_{dia} = 1/3 * DOS(E_F) \cdot \mu_{Bohr}^2$.

Paramagnetismus

Paramagnetische Substanzen verfügen über magnetische Momente, die aufgrund eines Drehimpulses auftreten (siehe 2.10). Beispiele sind Atome oder Ionen mit einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} bzw. Elektronen mit einem Spin \mathbf{S} . Ohne äußeres

Magnetfeld sind die Momente statistisch in alle Richtungen gleichmäßig verteilt und es gibt keine makroskopische Magnetisierung. Dagegen gibt es mit einem äußeren Magnetfeld eine Vorzugsrichtung, entlang der sich die Momente ausrichten können, wobei es energetisch vorteilhaft ist, wenn sich die Momente möglichst parallel zum äußeren Feld ausrichten. Daher gibt es eine resultierende Magnetisierung in Richtung des äußeren Feldes und die Suszeptibilität ist positiv. Betrachtet man allgemein ein System (Atom, Ion, Elektron, etc.) mit einem Drehimpuls \mathbf{J} hat dieses in einem Magnetfeld $2J + 1$ äquidistante Zeeman-Energieniveaus, welche abhängig von der Temperatur über die Boltzmann-Verteilung besetzt werden. Aus der Boltzmann-Verteilung folgt, dass die Niveaus niedrigerer Energie höher besetzt sind, woraus eine makroskopische Magnetisierung folgt. Die Herleitung der Magnetisierung ist in Standardlehrbüchern beschrieben [28] und führt für ein System mit N magnetischen Momenten zu:

$$M(T, B) = N g_J J \mu_{Bohr} \cdot B_J \left(\frac{g_J \mu_{Bohr} J B}{k_B T} \right). \quad (2.15)$$

B_J ist die Brillouin-Funktion, die definiert ist als

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{(2J+1)x}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right). \quad (2.16)$$

Für den Grenzfall, dass $x \ll 1$ kann die Brillouin-Funktion durch eine Taylor-Entwicklung der \coth -Funktionen bis zur ersten Ordnung angenähert werden durch

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x + O(x^3). \quad (2.17)$$

Damit ist für kleine Magnetfelder die Suszeptibilität gegeben durch

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{N \mu_0 g_J^2 \mu_{Bohr}^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{N \mu_0 \mu_{eff}^2}{3k_B T}, \quad (2.18)$$

was auch als Curie-Gesetz bekannt ist. μ_{eff} wird effektives magnetisches Moment genannt und wird häufig als charakteristische Größe angegeben. Es hängt über die Beziehung

$$\mu_S = \mu_{eff} \frac{J}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (2.19)$$

mit dem Sättigungsmoment μ_S zusammen.

2.1.2 Wechselwirkungen

In den bisherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass in Festkörpern unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes eine makroskopische Magnetisierung auftritt, welche ursächlich auf die einzelnen Momente zurückzuführen ist. Warum aber Zustände auftauchen, bei denen die einzelnen Momente ohne äußeres Magnetfeld kollektive Ausrichtung haben ist nicht mit einer Wechselwirkung zwischen den Dipolfeldern der Momente zu verstehen. Diese existiert zwar prinzipiell, ist aber erstens

viel zu schwach, um bei höheren thermischen Energien relevant zu sein, und kann zweitens nicht die vielen verschiedenen beobachteten Ordnungsstrukturen erklären. Magnetische Wechselwirkungen treten letztendlich als Folge der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung auf [29, 30], durch die Tatsache, dass es Energie kostet zwei Ladungen gleichen Vorzeichens nahe zusammen zu bringen, bzw. es Energie spart, wenn sie soweit wie möglich voneinander getrennt werden. Betrachtet man zunächst zwei Elektronen und deren gemeinsame Wellenfunktion, lässt sich zeigen [28], dass der spinabhängige Teil des Hamilton-Operators durch

$$H^{Spin} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad \text{mit } J = \frac{E_S - E_T}{2} \quad (2.20)$$

dargestellt werden kann, wobei E_S und E_T die Energien für Singulett- und Triplett-Zustand der Elektronen sind. J ist die Austauschkonstante, hat die Dimension einer Energie und gibt damit ein Gefühl für die Größe einer Wechselwirkung. Aus dem Vorzeichen lässt sich entsprechend ablesen, ob der Singulett- ($J < 0$, $E_S < E_T$, $S = 0$) oder Triplett-Zustand ($J > 0$, $E_S > E_T$, $S = 1$) Grundzustand des Systems ist. Heisenberg erweiterte diesen einfachen Hamilton-Operator für zwei Spins auf ein Vielteilchensystem, in dem er Wechselwirkungen zwischen allen magnetischen Momenten im Festkörper annahm, auf

$$H^{Spin} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j. \quad (2.21)$$

J_{ij} ist die jeweilige Austauschkonstante zwischen dem i^{ten} und j^{ten} Spin und der Faktor 2 verschwindet, wenn jede Elektronen-Kombination doppelt gezählt wird. Oft werden aber nur die Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbaratomen berücksichtigt. Je nach Vorzeichen und Größe von J können sich langreichweitige Ordnungsstrukturen über den gesamten Festkörper ausbilden, die im nächsten Abschnitt genauer vorgestellt werden.

Damit die Spins zweier Elektronen benachbarter Atome Singulett- oder Triplett-Zustände bilden können, müssen die Wellenfunktionen der Elektronen überlappen. Diesen Fall nennt man **direkten Austausch** und es bilden sich sogenannte bindende Orbitale für den Singulett-Zustand und antibindende für den Triplett-Zustand. Der Singulett-Zustand ist energetisch günstiger und dementsprechend bei direktem Austausch verwicklicht. Bindungen in dieser Form einzugehen erlaubt den Elektronen sich nicht nur bei den eigenen, sondern auch bei den Nachbaratomen aufzuhalten. Durch diesen Raumgewinn wird die kinetische Energie der Elektronen abgesenkt und für den energetisch günstigsten Grundzustand sind nicht mehr ausschließlich Atom-Orbitale sondern Molekül-Orbitale zu betrachten.

Es gibt aber noch andere indirekte Wege auf denen magnetische Momente miteinander wechselwirken, ohne dass die Wellenfunktionen überlappen. Gerade bei Verbindungen der Seltenerd Metalle, die große magnetische Momente auf den räumlich nicht weit ausgedehnten 4f-Orbitalen haben, oder bei ionischen Verbindungen, kann magnetische Ordnung nur durch indirekte Austauschwege

auftreten. Im folgenden werden einige Möglichkeiten indirekter Austauschwechselwirkung vorgestellt:

- In vielen ionischen Verbindungen wie Oxiden und Fluoriden gibt es magnetische Grundzustände, obwohl die Abstände der magnetischen Ionen für einen direkten Austausch viel zu groß sind. In diesen Verbindungen kommt es oft zu einem sogenannten **Superaustausch**, bei dem die voneinander separierten magnetischen Ionen einen indirekten Austausch über die Orbitale dazwischenliegender, nicht magnetischer Ionen haben. In der Regel ist der Grundzustand antiferromagnetisch, es gibt aber auch Beispiele für ferromagnetische Grundzustände. Welche Wechselwirkung größer ist und sich letztendlich ausbildet, hängt oft von dem Winkel ab, den die Orbitalfunktionen der magnetischen Ionen miteinander einschließen. In Verbindungen, bei denen der Superaustausch über die p-Orbitale von Sauerstoff-Ionen stattfindet, führt ein Winkel von 90° beispielsweise zu einer ferromagnetischen, ein Winkel von 180° zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung. Dieser Zusammenhang ist in den Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln zusammengefasst [31–37].
- Bei Metallen gibt es eine weitere Möglichkeit der indirekten Wechselwirkung: Die Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida oder kurz **RKKY-Wechselwirkung**. Der Effekt beruht auf der Polarisation der Leitungselektronen durch lokale magnetische Momente. Die polarisierten Leitungselektronen koppeln an benachbarte lokale Momente, wodurch die Wechselwirkung zwischen diesen indirekt vermittelt wird. Die Kopplungskonstante ist gegeben durch [38]

$$J_{RKKY} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3},$$

wobei eine sphärische Fermi-Fläche mit einem Radius k_F angenommen wird, was nur selten realisiert ist. Das Vorzeichen von J kann positiv oder negativ sein, wodurch sowohl ferromagnetische als auch antiferromagnetische Ordnung durch RKKY-Wechselwirkung realisiert werden kann.

- In einigen Oxiden gibt es eine weitere Möglichkeit für eine ferromagnetische Wechselwirkung, den **Doppelaustausch**. Er findet statt, wenn die magnetischen Ionen verschieden valente Zustände annehmen können, so dass es bei ferromagnetischer Ordnung zu einer Absenkung kinetischer Energie durch tatsächlichen Elektronentransport kommt [39–42]. Damit sind die Elektronen frei beweglich und es kommt zu metallischer Leitfähigkeit innerhalb einer durch Doppelaustausch geordneten, ferromagnetischen Phase. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, bei der für bestimmte x das Mn in den Valenzen $3+$ und $4+$ vorkommt und den Doppelaustausch ermöglicht.

Die vorgestellten Wechselwirkungen können die Momente nur langreichweitig ordnen, solange sie stärker sind als die thermische Energie, die bestrebt ist, sich auf alle zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade zu verteilen. Daher treten magnetische Ordnungen erst unterhalb einer kritischen Temperatur, der sogenannten Phasenübergangstemperatur, auf. Im folgenden werden kurz die wichtigsten magnetischen Ordnungen beschrieben.

Ferromagnetismus

Beim Ferromagnet ist die Austauschkonstante zwischen den magnetischen Momenten positiv. Bei einer kritischen Temperatur T_C durchläuft er einen Phasenübergang zweiter Ordnung und es tritt unterhalb T_C ohne ein äußeres Magnetfeld eine spontane Magnetisierung auf. Bei $T = 0\text{ K}$ sind theoretisch alle Momente im Grundzustand vollständig parallel ausgerichtet, so dass die Sättigungsmagnetisierung M_S erreicht ist. Oberhalb von T_C verhält sich ein Ferromagnet ähnlich wie ein Paramagnet, was durch das Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (2.22)$$

beschrieben wird. θ wird als paramagnetische Curie-Temperatur bezeichnet und stimmt nicht zwingend mit T_C überein. Für Temperaturen unterhalb von T_C ist die qualitative Beschreibung der Magnetisierung schwieriger. Einige theoretische Modelle sind in Kapitel 2.1.3 erläutert. Tatsächlich sind innerhalb eines Ferromagneten nicht alle Momente parallel ausgerichtet, sondern es bilden sich Domänen (Weissche Bezirke) mit Momenten gleicher Ausrichtung. Die Magnetisierungen der Domänen zeigen in unterschiedliche Richtungen und sind durch sogenannte Bloch-Wände voneinander getrennt. Durch die Bildung von Domänenmustern mit vielen überlagerten kleinen Dipolfeldern kann im Vergleich zu einem großen Dipolfeld mehr Energie eingespart werden als durch die Überwindung der Austauschkopplung an den Domänenwänden aufgebracht werden muss.

Antiferromagnetismus

Ist die Austauschwechselwirkung negativ, stellen sich die nächsten magnetischen Momente antiparallel zueinander und die zugehörige langreichweitige Ordnung heißt Antiferromagnetismus. Darstellen lässt sich eine solche Ordnung oft durch zwei ferromagnetische Untergitter, deren Magnetisierungen entgegengesetzt und vom Betrag gleich groß sind. Daraus ergibt sich, dass ohne äußeres Magnetfeld in der geordneten Phase keine Magnetisierung auftritt. Oberhalb der kritischen Ordnungstemperatur T_N , der Néel-Temperatur, lässt sich in einem äußeren Magnetfeld die Suszeptibilität wieder durch ein Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

$$\chi(T) = \frac{C}{T + \theta_N} \quad (2.23)$$

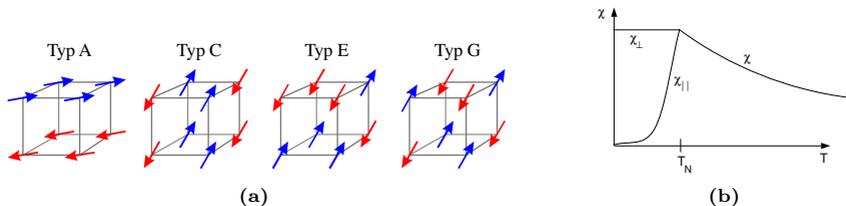


Abbildung 2.1: (a) Mögliche antiferromagnetische Ordnungsstrukturen im einfachen kubischen Gitter: Typ A: lagenartig Typ C: kettenartig Typ E Typ G. (b) Unterhalb der Néel-Temperatur zeigen die transversale Suszeptibilität $\chi_{\perp}(T)$ und die longitudinale Suszeptibilität $\chi_{\parallel}(T)$ deutlich verschiedene Temperaturverhalten.

Unterhalb T_N gibt es verschiedene Szenarien für die Suszeptibilität, je nachdem wie das Magnetfeld zur Achse der magnetischen Momente orientiert ist. Der temperaturabhängige Verlauf der Suszeptibilität ist für den Fall paralleler und orthogonaler Orientierung zum äußeren Magnetfeld in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

Es gibt aber noch viele andere antiferromagnetische Gittertypen, bei denen nicht alle benachbarten magnetischen Momente alternierend ausgerichtet sind, die Gesamtmagnetisierung aber Null ist. Abbildung 2.1 zeigt einige Ordnungsstrukturen für ein einfaches kubisches Gitter. Eine umfassende Übersicht ist beispielsweise in [43] gegeben.

2.1.3 Theoretische Beschreibung ferromagnetischer Ordnung

In diesem Abschnitt sollen einige Modelle zur Berechnung der Magnetisierung eines Ferromagneten vorgestellt werden.

Molekularfeld-Näherung für das Heisenberg-Modell

Ursache für ferromagnetische Ordnung sind die im vorherigen Abschnitt vorgestellten möglichen Wechselwirkungen magnetischer Momente. Der spinabhängige Teil des Hamilton-Operators kann durch 2.21 dargestellt werden. Für einen Ferromagneten in einem von außen angelegten Magnetfeld kann Gleichung 2.21 erweitert werden auf:

$$\mathcal{H}^{Spin} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g \mu_{Bohr} \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B}. \quad (2.24)$$

Der erste Term repräsentiert die Austausch-Energie, wobei die Kopplungskonstante im ferromagnetischen Fall positiv ist, der zweite Term ist die Zeeman-Energie, also die Energie aller magnetischen Dipolmomente im äußeren Magnet-

feld B . Eine einfache Methode die Schrödinger-Gleichung zu lösen ist, die Kopplung der Spins durch ein, innerhalb des Festkörpers, imaginäres Molekularfeld

$$\mathbf{B}_{mf} = -\frac{2}{g\mu_{Bohr}} \sum_j \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_j \quad (2.25)$$

auszudrücken, welches jeder der Spins spürt. Der Hamilton-Operator kann dann umgeschrieben werden in

$$\mathcal{H}^{Spin} = g\mu_{Bohr} \sum_i \mathbf{S}_i (\mathbf{B} + \mathbf{B}_{mf}), \quad (2.26)$$

welcher im wesentlichen dem Hamilton-Operators eines Paramagneten in einem Magnetfeld $\mathbf{B} + \mathbf{B}_{mf}$ entspricht. Die Ordnung der Spins und damit die Magnetisierung ist somit abhängig vom Molekularfeld \mathbf{B}_{mf} , was im einfachsten Fall durch einen linearen Zusammenhang

$$\mathbf{B}_{mf} = \lambda \mathbf{M} \quad (2.27)$$

dargestellt werden kann. Die Molekularfeldkonstante λ steht mit der Austauschkonstanten \mathbf{J}_{ij} in direkter Beziehung. Nimmt man an, dass es nur zwischen den z nächsten Nachbarmomenten eine gleichgroße Austauschwechselwirkung gibt (was bereits eine gute Näherung darstellt), liefern die Gleichungen 2.25 und 2.27 bei vollständiger Sättigung der Magnetisierung die Beziehung

$$\lambda = \frac{2zJ}{Ng_J^2\mu_{Bohr}^2} \quad (2.28)$$

zwischen λ und J . Wie bereits erwähnt ist die Lösung von

$$\mathcal{H}^{Spin} = g\mu_{Bohr} \sum_i \mathbf{S}_i (\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}) \quad (2.29)$$

identisch mit der Lösung 2.15 eines Paramagneten in einem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}$. Damit ergibt sich

$$M(T, B) = Ng_J J \mu_{Bohr} \cdot B_J \left(\frac{gJ\mu_{Bohr} J (B + \lambda M)}{k_B T} \right), \quad (2.30)$$

wobei $Ng_J J \mu_{Bohr} = M_S$ die Sättigungsmagnetisierung ist. Hier wird der Unterschied zum reinen Paramagneten deutlich, da im Argument der Brillouin-Funktion in Gleichung 2.30

$$y = \frac{gJ\mu_{Bohr} J (B + \lambda M)}{k_B T} \quad (2.31)$$

die Magnetisierung selbst vorkommt und nach dieser somit nicht analytisch aufgelöst werden kann. In Lehrbüchern wird hier meist eine graphische Lösungsmethode erläutert: Das Argument y aus 2.31 wird ebenfalls nach der Magnetisierung

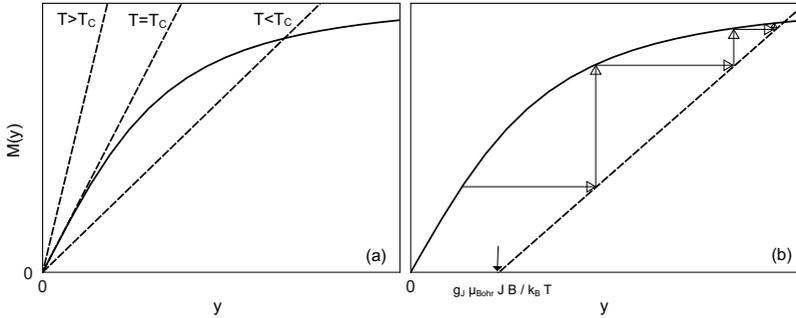


Abbildung 2.2: Grafische Lösung der Sättigungsmagnetisierung eines Ferromagneten ohne äußeres Magnetfeld (a). Nur unterhalb von T_C gibt es eine von 0 verschiedene Lösung und es tritt eine spontane Magnetisierung auf. (b) Im Unterschied zu (a) gibt es mit einem angelegten Magnetfeld immer eine endliche Magnetisierung für alle Temperaturen.

$M(y)$ aufgelöst, wodurch sich zusammen mit Gleichung 2.30 zwei Funktionsgleichungen für die Magnetisierung ergeben:

$$M(y) = M_S B_J(y) \quad (2.32)$$

$$M(y) = \frac{k_B T}{gJ\mu_{Bohr}J\lambda} y - \frac{B}{\lambda} \quad (2.33)$$

In Abbildung 2.2 ist die Auftragung ohne (a) und mit äußerem Magnetfeld (b) schematisch für verschiedene Temperaturen gezeigt. Die Schnittpunkte der beiden Funktionen 2.32 und 2.33 sind die möglichen Lösungen für die Magnetisierung. Betrachtet man zunächst die Magnetisierung ohne äußeres Magnetfeld in Abbildung 2.2(a) gibt es für Temperaturen mit $T > T_C$ nur die Lösung $M = 0$, während es für $T < T_C$ immer eine Lösung $|M| > 0$ gibt. Dabei gibt T_C die Übergangstemperatur, unterhalb der eine langreichweitige Ordnung der magnetischen Momente auftritt, welche ein makroskopisches Moment erzeugt. Bestimmen lässt sich T_C über die Bedingung, dass bei $T = T_C$ die Funktionen 2.32 und 2.33 im Ursprung gleiche Steigungen haben. Aus der Bedingung folgt für die ferromagnetische Übergangstemperatur

$$T_C = \frac{gJ\mu_{Bohr}(J+1)\lambda M_S}{3k_B} = \frac{2zJJ(J+1)}{3k_B}. \quad (2.34)$$

Mit einem äußeren Magnetfeld wird die Geradengleichung 2.33 in positive y -Richtung verschoben und es gibt für jede Temperatur eine Lösung mit $M \neq 0$.

Zur Bestimmung der Schnittpunkte wird ein numerisches Verfahren benutzt, das in Abbildung 2.2(b) schematisch durch die eingezeichneten Pfeile dargestellt

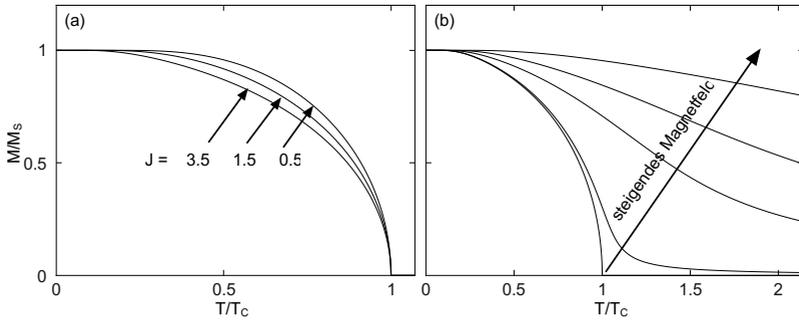


Abbildung 2.3: Magnetisierung eines Ferromagneten für verschiedene Magnetfelder.

ist. Es wird mit einem beliebigen y -Wert gestartet und in Gleichung 2.32 eingesetzt. Mit dem errechneten $M(y)$ wird mit Gleichung 2.31 ein neuer Wert für y errechnet, welcher wieder in Gleichung 2.32 eingesetzt wird. Mit jeder Iteration konvergieren y und M näher an die Koordinaten des Schnittpunktes heran, so dass dieser beliebig genau bestimmt werden kann. Mit diesem Verfahren kann bei Vorgabe von g_J , J , T_C (oder λ) die Magnetisierung nach dem Molekularfeld-Modell in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld berechnet werden. Abbildung 2.3(a) zeigt die numerisch berechnete spontane Magnetisierung von Ferromagneten aufgetragen gegen die Temperatur für verschiedene Drehimpulse J . Um die Kurven vergleichen zu können, sind Magnetisierungs- und Temperatur-Achse jeweils auf M_S bzw. T_C normiert. Die Kurven zeigen alle einen qualitativ ähnlichen Verlauf: Für $T > T_C$ ist die Magnetisierung null und für $T \leq T_C$ steigt die Magnetisierung kontinuierlich an, bis bei $T = 0$ die Sättigungsmagnetisierung M_S erreicht ist. Dies ist ein typischer Verlauf eines Phasenübergangs zweiter Ordnung, bei dem erst in der zweiten Ableitung der freien Energie eine Diskontinuität auftritt, was im vorliegenden Fall die Ableitung der Magnetisierung $\partial M/\partial T$ ist. Die Ergebnisse für $B > 0$ sind in Abbildung 2.3 anhand eines Systems mit $J = 3.5$ zu sehen.

Landau-Theorie des Ferromagnetismus

Es gibt noch andere Ansätze zur Beschreibung des ferromagnetischen Phasenübergangs, die ebenfalls auf einem Molekularfeld beruhen. Lev Landau setzte für die freie Energie eines Ferromagneten

$$F(M) = F_0 + a(T)M^2 + bM^4 \quad (2.35)$$

und bestimmte den Grundzustand des Systems über die Minimierung der freien Energie. Unter der Bedingung, dass die temperaturabhängige Funktion $a(T)$ das

Vorzeichen bei einer bestimmten Temperatur T_C wechselt (z.B. durch $a(T) = a_0(T - T_C)$), folgt für die Magnetisierung

$$M = 0 \tag{2.36}$$

$$M = \pm \left[\frac{a_0(T_C - T)}{2b} \right]^{0.5}, \tag{2.37}$$

wobei die zweite Lösung nur für $T < T_C$ zutrifft. Durch die Linearisierung von $a(T)$ gilt dies allerdings nur im näheren Bereich des Phasenübergangs bei T_C . Molekularfeld-Theorien sind die einfachsten Modelle zur Beschreibung von Phasenübergängen, allerdings können sie den kritischen Bereich des Phasenübergangs nicht gut beschreiben. Gerade im Bereich des Phasenübergangs treten starke Fluktuationen auf, so dass die Voraussetzung eines glatten, gleichmäßigen Molekularfeldes an allen Orten innerhalb des Festkörpers nicht erfüllt ist. Somit ignorieren Molekularfeld-Theorien Korrelationen und Fluktuationen, die im Bereich des Phasenübergangs besonders groß sind und sich gerade im Ordnungsparameter, wie beispielsweise der Magnetisierung, widerspiegeln. So folgt die Magnetisierung $M(T)$ für $T < T_C$ im Bereich des Phasenübergangs, dem Potenzgesetz

$$M(T) = a \cdot (T_C - T)^\beta \tag{2.38}$$

mit dem kritischen Exponenten β . Gleichung 2.37 liefert für die Molekularfeld-Theorie ein $\beta = 0.5$. Aus Messungen bestimmte kritische Exponenten liegen dagegen im Bereich von $\beta = 0.33$ (für EuS) und 0.42 (für Ni) und weichen damit deutlich von der Vorhersage der Molekularfeld-Theorie ab.

Spinwellen Theorie des Heisenberg-Modells

Ebenfalls für $T \rightarrow 0$ sind Molekularfeld-Theorien nicht exakt. Betrachtet man die Situation ohne äußeres Magnetfeld, kommt es rechnerisch zu einer Zeeman-Aufspaltung der magnetischen Energie-Niveaus im Molekularfeld. Bei tiefen Temperaturen wären damit die niedrigsten möglichen magnetischen Anregungen die Besetzung der höher liegenden Zeeman-Niveaus. Die Anregung über eine Energielücke führt zu einer exponentiellen Änderung der Magnetisierung, was aber nicht beobachtet wird. Eine bessere Beschreibung liefert die Anregung von Spinwellen bei tiefen Temperaturen. Betrachtet man eine Kette von Spins die nur mit ihren nächsten Nachbarn koppeln, reduziert sich für $B = 0$ der Heisenberg-Hamilton-Operator zu

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i, \delta \in NN} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\delta}, \tag{2.39}$$

wobei NN bedeutet, dass hier nur die nächsten Nachbarn betrachtet werden. Ein N -Spin-Zustand ist eindeutig charakterisiert durch

$$|\psi\rangle = |S_1, \dots, S_i, \dots, S_N\rangle \tag{2.40}$$

mit den Spinquantenzahlen $S_i = -S, -S + 1, \dots, +S$ am i -ten Gitterplatz. Der ferromagnetische Grundzustand ist dann definiert durch

$$|\psi_0\rangle = |S, \dots, S, \dots, S\rangle \quad (2.41)$$

mit der zugehörigen Grundzustandsenergie

$$E_0 = -ZNJS^2. \quad (2.42)$$

Z ist hier die Anzahl der nächsten Nachbarn. Es ist naheliegend, für den ersten angeregten Zustand

$$|\psi_j\rangle = |S, \dots, S-1, \dots, S\rangle \quad (2.43)$$

zu wählen, welcher offenbar aus dem Grundzustand hervorgeht, indem an dem Gitterplatz j der Spin nicht mehr seinen optimalen (maximalen) Wert S annimmt, sondern den nächst niedrigeren Wert $S-1$. Tatsächlich aber ist $|\psi_j\rangle$ gar kein Eigenzustand des Heisenberg-Hamilton-Operators:

$$\mathcal{H}|\psi_j\rangle = -J[(ZNS^2 - 2ZS)|\psi_j\rangle + 2S \sum_{\delta} |\psi_{j+\delta}\rangle]. \quad (2.44)$$

Es wäre ein Eigenzustand, wenn nur die z -Komponenten der Spins koppeln würden, d. h. die $|\psi_j\rangle$ sind Eigenzustände für das Ising-Modell. Betrachtet man 2.44 wird deutlich, dass durch die Anwendung des Hamilton-Operators auf $|\psi_j\rangle$ die Anregung auf dem j -ten Platz nicht lokalisiert bleibt, sondern sich auf die Nachbarplätze ausweitet. Aus den angeregten Zuständen $|\psi_j\rangle$ können durch den Ansatz

$$|\psi_q\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iqR_j} |\psi_j\rangle \quad (2.45)$$

Eigenzustände konstruiert werden, mit denen sich

$$H|\psi_q\rangle = (E_0 + \underbrace{2ZSJ - 2SJ \sum_{\delta} e^{-iq\delta}}_{E_q}) |\psi_q\rangle \quad (2.46)$$

ergibt. Die Dispersionsrelation der Spinwellenanregung ist damit

$$E_q = 2JS(Z - \sum_{\delta} \cos q \cdot \delta). \quad (2.47)$$

Die Summation läuft dabei über die mit δ bezeichneten Vektoren, die das Zentralatom mit seinen nächsten Nachbarn verbinden. Damit kann 2.47 für ein einfaches kubisches Gitter umgeschrieben werden zu

$$E_q = 4SJ(3 - \cos q_x a - \cos q_y a - \cos q_z a). \quad (2.48)$$

Insbesondere gibt es keine Energielücke zwischen Grundzustand und den angeregten Zuständen, so dass beliebig kleine Energien für eine Spin-Wellen-Anregung ausreichen, woraus sich ein kontinuierliches Anregungsspektrum

ergibt. Solche Anregungen werden auch Goldstone-Moden genannt. Für tiefe Temperaturen kann die Dispersionsrelation wegen $\cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\delta}) \approx 1 - (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\delta})^2/2$ genähert werden durch

$$E_q \approx 2JSa^2 q^2. \quad (2.49)$$

Um die Magnetisierung zu errechnen, benötigt man die Anzahl der angeregten Magnonen, denn jedes Magnon verringert die Magnetisierung um $g\mu_{Bohr}$. Die Anzahl der Magnonen ergibt sich aus

$$n_{magnon} = \int_0^\infty \frac{D(\omega)d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} = \left(\frac{k_B T}{2JSa^2}\right)^{3/2} \cdot 0.0587 \quad (2.50)$$

wobei

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{1}{2\pi}\right) 4\pi k^2 \frac{dk}{d\omega} d\omega = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{\omega} d\omega \quad (2.51)$$

die dreidimensionale Zustandsdichte der Magnonen ist. Die Zahl 0.0587 enthält unter anderem den endlichen Wert des bestimmten Integrals $\int_0^\infty dx\sqrt{x}/(\exp(x) - 1) = 0.0587 \cdot 4\pi$. Für die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen gilt dann

$$M(T) = NgJ\mu_{Bohr}S - gJ\mu_{Bohr}n_{magnon} \quad (2.52)$$

$$= M(0) \left[1 - \frac{1}{NS} \left(\frac{k_B T}{2JSa^2}\right)^{3/2} \cdot 0.0587 \right] \quad (2.53)$$

was auch als Blochsches $T^{3/2}$ -Gesetz bekannt ist. Dieses Ergebnis für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen stimmt recht gut mit den experimentellen Beobachtungen überein und liefert dort ein wesentlich besseres Ergebnis als die Molekularfeld-Näherung des vorigen Abschnitts.

2.2 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität gibt an, wieviel Energie ΔQ einer Substanz zugeführt werden muss, um die Temperatur um ΔT zu erhöhen. Vereinfacht ausgedrückt beschreibt diese Messgröße, wie viele Freiheitsgrade eine Substanz hat, um Energie zu speichern. In der statistischen Physik ergibt sich damit die isochore Wärmekapazität C_V zu [44]

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N}. \quad (2.54)$$

Es ist $E(S, V, N) = TS - pV + \mu N$ die innere Energie einer Substanz und S die Entropie. Hier ist aber gefordert, dass das Volumen konstant ist, was experimentell nicht einfach zu verwirklichen ist. Einfacher ist eine Konstanz des Drucks im Experiment zu erreichen. Dann ist allerdings zu beachten, dass nach dem 1. Hauptsatz die zugeführte Energie ΔQ nicht nur in innere Energie der

Substanz umgewandelt wird, sondern eventuell zum Teil für Ausdehnungsarbeit verbraucht wird. Im Falle konstanten Drucks wird die Wärmekapazität mit C_p bezeichnet und ergibt sich aus

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,N} = T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,N}, \quad (2.55)$$

wobei $H(S, p, N)$ die Enthalpie ist. Mit dem Volumenausdehnungskoeffizient β und der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)|_{T,N}$ lässt sich C_p dementsprechend als Summe von C_V und der geleisteten Ausdehnungsarbeit schreiben:

$$C_p = C_V + \frac{TV\beta^2}{\kappa_T}. \quad (2.56)$$

Wie bereits erwähnt, ist die isobare Wärmekapazität für Festkörper die experimentell besser zugängliche Größe. Dagegen lässt sich C_V oft leichter berechnen und ist in Lehrbüchern somit häufiger vertreten. Oft ist die Differenz zwischen C_p und C_V aber vernachlässigbar, da sie bei den meisten Festkörpern unter 5% liegt. Üblicherweise wird die spezifische Wärmekapazität oder auch kurz spezifische Wärme angegeben, die sich auf ein Gramm oder ein Mol Substanz bezieht. In dieser Arbeit wird die spezifische Wärme generell auf ein Mol Substanz bezogen und in der Einheit J/mol K angegeben.

2.2.1 Gesetz von Dulong und Petit

Erste Beobachtungen zur Wärmekapazität von Festkörpern veröffentlichten Dulong und Petit 1819. Die spezifische Wärme zahlreicher von ihnen untersuchter Substanzen war praktisch gleich, was später auch durch einfache Überlegungen von Boltzmann erklärt werden konnte. Nach dem Äquipartitionstheorem verteilt sich die innere Energie eines Festkörpers gleichmäßig auf die zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade. Dabei entfällt auf jeden Freiheitsgrad eine Energie von $1/2k_B T$. Stellt man sich eine einfache Kristallstruktur vor, die aus einer einatomigen Basis besteht, lassen sich die einzelnen Atome als harmonische Oszillatoren auffassen, die in drei Dimensionen jeweils sechs Freiheitsgrade haben. Damit ergibt sich für die Energie jedes Atoms $3k_B T$, woraus sich eine molare Wärmekapazität von

$$c_p = 3N_A k_B = 24.94 \text{ J/mol K} \quad (2.57)$$

ergibt.

Tatsächlich erreichen viele Substanzen mit einfachen Kristallstrukturen bei hohen Temperaturen diesen Wert. Zu tiefen Temperaturen hin weicht die tatsächliche spezifische Wärme aber immer mehr vom Dulong-Petit'schen Wert ab. Dies resultiert aus der Quantisierung der Gitterschwingungen, die bei tiefen Temperaturen nicht mehr angeregt werden können, wenn $k_B T < h\nu$ ist.

2.2.2 Quantenmechanische Behandlung der Wärmekapazität

Gitteranteil

Prinzipiell lässt sich ein Kristallgitter, bestehend aus Atomen bzw. Ionen, als Punktmassen, die über Federkonstanten elastisch miteinander verbunden sind, beschreiben. Für ein solches schwingungsfähiges System lassen sich Bewegungsgleichungen aufstellen, deren Lösungen laufende Wellen mit zugehörigen Dispersionsrelationen $\omega(\vec{k})$ sind. Befinden sich p Atome in der primitiven Einheitszelle eines Kristalls, gibt es $3p$ mögliche Schwingungen für jeden Wellenvektor \vec{k} : 3 akustische Moden, bei denen die Gitterteilchen alle in Phase auf einer Welle liegen und $3p - 3$ optische Moden, bei denen die Teilchen in verschiedenen Kombinationen auch gegenläufig ausgelenkt werden. Der Faktor 3 ergibt sich aus den möglichen Polarisierungen, wobei es sowohl bei den akustischen als auch bei den optischen Moden zwei transversale und eine longitudinale Welle gibt. Da die unterschiedlichen Schwingungsmoden verschiedene Energie haben, gibt es dementsprechend auch $3p$ Äste der Dispersionsrelation. Die Charakteristik von akustischen und optischen Dispersionsrelationen unterscheiden sich deutlich. Während die akustischen Äste zunächst wie bei Schallwellen linear verlaufen und $\omega(\vec{k})$ für $\vec{k} \rightarrow 0$ gegen null strebt, haben die optischen Äste dort einen endlichen Wert und sind im gesamten Verlauf flach. Diese charakteristischen Merkmale werden später bei Näherungen zur Berechnung der spezifischen Wärme benutzt. Die Energie eines Schwingungszustands ist über

$$\epsilon = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (2.58)$$

gequantelt, wobei ein Energiequant als Phonon bezeichnet wird, welches eine Energie $\hbar\omega$ besitzt. Ist ein Zustand mit der Quantenzahl n angeregt, ist dies nun gleichwertig mit der Aussage, dass der Zustand von n Phononen besetzt ist. Phononen sind Bosonen und können damit jeden Zustand unter Berücksichtigung der Bose-Einstein-Verteilung $(\exp(\beta\hbar\omega(\vec{k})) - 1)^{-1}$ beliebig oft besetzen.

Die gesamte Energie aller angeregter Phononen mit Wellenvektor \vec{k} und Polarisation p ergibt sich dann zu [29, 45]

$$U_{ph} = \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{\hbar\omega_p(\vec{k})}{\exp(\hbar\omega_p(\vec{k})/k_B T) - 1}. \quad (2.59)$$

$D_p(\omega)d\omega$ ist die Anzahl an Schwingungszuständen im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ für eine Polarisation und wird Zustandsdichte genannt. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist dann die Ableitung von U_{ph} nach der Temperatur

$$C_V = k_B \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{x^2 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2}, \quad \text{mit} \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (2.60)$$

Rechnerisch gibt es zwei gängige Näherungen:

- Das Debye Modell: Es berücksichtigt nur die drei akustischen Phononenzweige und ordnet ihnen eine lineare Dispersionsrelation $\omega = vk$ zu. Die Schallgeschwindigkeit v wird, wie bei einem kontinuierlichen Medium, als konstant angenommen. Die spezifische Wärme ergibt sich dann zu

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 \exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2}. \quad (2.61)$$

Die Integration wird nur noch bis zu einer festen Grenzfrequenz ω_D ausgeführt, damit nur die akustischen Äste erfasst werden. Wenn ein Kristall N primitive Elementarzellen enthält, gibt es auch N akustische Phononenzustände und die Grenzfrequenz ergibt sich zu $\omega_D = (6\pi^2 v^3 N/V)^{1/3}$. Für tiefe Temperaturen kann das Integral näherungsweise gelöst werden, indem man die obere Integrationsgrenze gegen unendlich laufen lässt. Diese Näherung ist als das Debyesche T^3 -Gesetz bekannt:

$$C_V = 234Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (2.62)$$

$\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ ist die sogenannte Debye-Temperatur und wird oft als charakteristische Größe eines Systems angegeben. In der Regel liegen Debye-Temperaturen im Bereich von einigen 100 K und das T^3 -Gesetz ist nur unterhalb von $\simeq \Theta_D/50$ beobachtbar [44, 45].

- Das Einstein Modell: In diesem Modell wird allen Oszillatoren die gleiche Frequenz $\omega = \omega_0$ zugeordnet, woraus sich eine Wärmekapazität von

$$C_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \quad (2.63)$$

ergibt. Oft werden die Beiträge der optischen Phononen, wegen ihrer meist sehr flachen Dispersion, gut durch das Einstein-Modell beschrieben.

Elektronischer Beitrag

Durch das Pauli-Verbot bzw. die Fermi-Dirac-Verteilung $f(E)$ können nicht alle Elektronen, wie man es klassisch erwarten würde, zur Wärmekapazität beitragen. Quantenmechanisch tragen nur die Elektronen, die in Zuständen in einem Energie-Bereich $k_B T$ um die Fermi-Energie E_F sitzen und in freie Energieniveaus oberhalb E_F angeregt werden können, zur Wärmekapazität bei. Damit ergibt sich für Energiedifferenz $\Delta U = U(T) - U(0)$ eines Systems aus Elektronen im Festkörper

$$\Delta U = \int_0^\infty dE D(E) \cdot E \cdot f(E, T) - \int_0^{E_F} dE D(E) \cdot E. \quad (2.64)$$

Eine gute Näherung der elektronischen Wärmekapazität für Temperaturen $T < 0.01E_F/k_B$, bei denen die Fermi-Kante nur wenig „aufgeweicht“ ist, liefert

$$C_{el} = \frac{1}{2}\pi^2 N k_B^2 \frac{T}{E_F} = \frac{1}{2}\pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (2.65)$$

T_F ist durch $k_B T_F = E_F$ definiert, stellt aber, genau wie Θ_D , keine tatsächliche Temperatur dar, sondern dient als nützliche Referenzgröße.

Magnetischer Beitrag

Um den magnetischen Anteil der Wärmekapazität c_{mag} zu berechnen, wurden verschiedene Ansätze in der Arbeit gemacht. Die eine Möglichkeit ist c_{mag} , analog zu den Gitterschwingungen, über die Energie der Magnonen

$$E_{magnon} = \int \hbar\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle d\omega = \int \frac{\hbar\omega D(\omega) d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (2.66)$$

zu bestimmen. Bei bekannter Dispersionsrelation kann die Zustandsdichte $D(\omega)$ bestimmt und das Integral gelöst werden. In der Regel wird hier die für tiefe Temperaturen genäherte Dispersion aus Gleichung 2.49 benutzt, um E_{magnon} zu berechnen. Aus der Tieftemperaturnäherung ergibt sich weiterhin der Vorteil, dass das Integral nicht nur über den relevanten Bereich in der ersten Brillouin-Zone laufen muss, sondern bis ∞ ausgeführt werden kann, weil durch die Charakteristik der Planck-Verteilung $\langle n(\omega) \rangle$ nur Zustände innerhalb der ersten Brillouin-Zone besetzt sind. Damit wird das Integral analytisch lösbar und es ergibt sich für die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen

$$\frac{dE}{dT} = c_{mag} = 0.628 \cdot \frac{N_A k_B^5/2}{(2\pi J J)^{3/2}} T^{3/2}. \quad (2.67)$$

Würde man die vollständige Dispersionsrelation aus Gleichung 2.47 benutzen, könnte man prinzipiell die spezifische Wärme auch für höhere Temperaturen berechnen. Hier muss allerdings beachtet werden, dass bei einer zu großen Anzahl angeregter Magnonen Wechselwirkungen zwischen diesen auftreten, die nicht berücksichtigt sind.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Wärmekapazität in einer Molekularfeld-Näherung zu berechnen. Ausgehend vom spinabhängigen Teil des Hamilton-Operators mit dem eingesetzten Molekularfeld aus Gleichung 2.29 kann der Erwartungswert

$$\frac{\mathcal{H}^{Spin}}{n} = -\frac{3N_A k_B T_c J}{2(J+1)M_0^2} M^2(T) - N_A \mu_{Bohr} B M \quad (2.68)$$

des Systems berechnet werden. n ist die Anzahl magnetischer Ionen im Material und $M(T)$ die Magnetisierung der einzelnen magnetischen Ionen. Gibt man n

in der Einheit Mol und $M(T)$ in μ_{Bohr} an erhält man den Erwartungswert der Energie in J/mol. Für die spezifische Wärme ergibt sich damit

$$c_{mag}(T) = -\frac{3N_A k_B T_c S}{(S+1)M_0^2} M(T) \frac{dM(T)}{dT} - N_A B \frac{dM(T)}{dT}. \quad (2.69)$$

Eine ausführliche Behandlung der Wärmekapazität eines Ferromagneten ohne äußeres Magnetfeld ist z.B. in Referenz 46 zu finden.

2.3 Thermische Ausdehnung

Der Volumenausdehnungskoeffizient β gibt an, wie sich das Volumen V eines Festkörpers bei einer Temperaturveränderung ΔT ändert:

$$\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \Bigg|_{p,N} = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Bigg|_{p,N}. \quad (2.70)$$

Messtechnisch ist es schwierig die Volumenausdehnung zu bestimmen, deshalb wird in üblicherweise verwendeten Dilatometern die lineare thermische Ausdehnung entlang einer Kristallrichtung i

$$\alpha_i = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{L} \frac{\Delta L_i}{\Delta T} \Bigg|_{p,N} = \frac{1}{L} \frac{\partial L_i}{\partial T} \Bigg|_{p,N} \quad (2.71)$$

gemessen. Für anisotrope Einkristalle ergeben sich unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten α_i für verschiedene Kristallrichtungen, wobei aus drei zueinander orthogonalen Richtungen der Volumenausdehnungskoeffizient über $\beta = \sum_{i=1}^3 \alpha_i$ berechnet werden kann. Für Polykristalle wird dementsprechend bei einer Messung über die verschiedenen Kristallachsen gemittelt, und α ist proportional zum Volumenausdehnungskoeffizienten. Im allgemeinen Fall ist der thermische Ausdehnungskoeffizient ein Tensor zweiter Stufe. In der Theorie der elastischen Konstanten sind Spannungs- σ_{ij} und Deformationstensor ϵ_{ij} über die Elastizitätsmodule c_{ijkl} bzw. deren Reziprokes $s_{ijkl} = c_{ijkl}^{-1}$ miteinander verknüpft:

$$d\sigma_{ij} = c_{ijkl} d\epsilon_{kl} \quad \text{bzw.} \quad d\epsilon_{ij} = s_{ijkl} d\sigma_{kl} \quad (2.72)$$

Der Spannungstensor oder auch Drucktensor beschreibt die Wirkung von Zug- und Scherkräften auf einen Festkörper. Der Deformationstensor ist durch

$$\epsilon_{ij} = 1/2(\partial l_i / \partial x_j + \partial l_j / \partial x_i) \quad (2.73)$$

definiert, wobei x_i die Richtungen bezeichnen, in welche die jeweilige Kraft wirkt. Die thermische Ausdehnung α_{ij} stellt nun die Verbindung zwischen kleinen Änderungen der Verzerrungen ϵ_{ij} und der Temperatur her [47]:

$$d\epsilon_{ij} = \alpha_{ij} dT. \quad (2.74)$$

Für $i = j$ ergibt sich gerade die uniaxiale Längenänderung. Analog gibt es mit

$$d\epsilon_{ij} = m_{ija} dH_a \quad (2.75)$$

auch eine Beziehung zwischen Verzerrungen eines Festkörpers und einem von außen angelegten Magnetfeld. Zu beachten ist hier, daß eine feldinduzierte Längenänderung in einer Richtung keine Aussage über eine gleichzeitig mögliche Querkontraktion zulässt. Statt dessen muß man Längs- und Quirlängenänderung abhängig von der jeweiligen Magnetfeldrichtung berücksichtigen.

2.3.1 Thermodynamik der thermischen Ausdehnung

In der statistischen Physik [48] ergibt sich die isobare Wärmeausdehnung $\beta(T, p)$ als zweite Ableitung aus der freien Enthalpie:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, N} = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p, N} = V \cdot \beta(T, p). \quad (2.76)$$

Das Volumen im thermodynamischen Gleichgewicht eines isotropen Festkörpers bei einem Druck p_0 und einer Temperatur T ist gegeben durch das Minimum der freien Enthalpie

$$G(T, p, N) = E - TS + pV = F(T, V, N) + pV, \quad (2.77)$$

wobei F die freie Energie ist.

2.3.2 Thermische Ausdehnung bei Ferromagneten

Betrachtet man die gekoppelten magnetischen Momente in einem Ferromagneten ist die freie Enthalpie pro Einheitsvolumen in der Molekularfeld-Näherung gegeben durch [49]

$$\begin{aligned} G = & - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N k_B T C \left(\frac{M}{M_S} \right)^2 + \frac{1}{2K} \left(\frac{v - v_0}{v_0} \right)^2 - \frac{1}{\mu_0} B M \\ & + p \frac{v - v_0}{v_0} \\ & - T \cdot S(M/M_S), \end{aligned} \quad (2.78)$$

wobei K die Kompressibilität und p der Druck ist. Der erste Term ist, wie in Kapitel 2.2 zur Berechnung des magnetischen Anteils der spezifischen Wärmekapazität, die Energie der Magnetisierung. Der zweite Term beschreibt die Spannungsenergie durch eine Volumen-Verzerrung, welche bei einem angenommenen Hook'schen Kraftgesetz quadratisch zu $(v - v_0)/v_0$ ist, der dritte die Energie im äußeren Magnetfeld, der vierte die Druckarbeit und der fünfte die Entropie in Abhängigkeit von der Magnetisierung.

Ein zentraler Punkt in dem Modell ist die Volumenabhängigkeit der Kopplungskonstanten J , welche sich in der Annahme

$$T_C = T_0(1 + \beta(v - v_0)/v_0) \quad (2.79)$$

widerspiegelt. T_C ist die tatsächliche Curie-Temperatur, T_0 eine hypothetische Curie-Temperatur für ein inkompressibles Gitter, v ist das Volumen, v_0 das Volumen ohne Austausch-Wechselwirkung und β beschreibt die Abhängigkeit von T_C vom Volumen.

Nimmt man nun $p = 0$ an und setzt Gleichung 2.79 in 2.78 ein, ergibt sich für das Volumen, welches die freie Energie F minimiert:

$$\frac{v - v_0}{v_0} = \frac{3}{2} \frac{J}{(J + 1)} N k_B T_0 K \beta \left(\frac{M}{M_S} \right)^2. \quad (2.80)$$

Hieraus ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit der Volumenausdehnung von der Magnetisierung

$$\frac{v - v_0}{v_0} = \left(\frac{M}{M_S} \right)^2, \quad (2.81)$$

wobei β die magnetoelastische Kopplung ist.

2.3.3 Grüneisenskalierung

Ist die Gibb'sche freie Enthalpie eines Systems, bei konstanter Teilchenzahl, eine Funktion einer einzigen charakteristischen Energieskala E , gibt es eine direkte Skalierungsrelation zwischen dem Volumenausdehnungskoeffizient β und der spezifischen Wärme c_p . In diesem Fall gilt

$$G(T, p) = E \cdot g(T/E) \quad (2.82)$$

$$S = -\frac{G}{T} = g'(T/E) \quad (2.83)$$

$$c_p = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{T}{E} \cdot g''(T/E), \quad (2.84)$$

woraus sich mit der Maxwell-Relation $\partial V / \partial T|_p = -\partial S / \partial p|_T$ für den Volumenausdehnungskoeffizienten

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{T}{E} \cdot g''(T/E) \cdot \frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial \ln(E)}{\partial p} \cdot c_p \quad (2.85)$$

ergibt [50]. Für V ist hier das Volumen der Einheitszelle des betrachteten Materials einzusetzen. Dies gilt allerdings nur, wenn die betrachtete Energieskala E von der Temperatur unabhängig ist. Charakteristische Energieskalen sind beispielsweise die Debye-Temperatur Θ_D bei der Betrachtung akustischer Phononen, oder die Austausch-Wechselwirkung J bei magnetisch ordnenden Systemen.

2.4 Transport von Ladung

Generell bezieht sich die Transport-Theorie auf die Bewegung von Quasi-Teilchen im Festkörper unter dem Einfluss äußerer Kräfte. Eine allgemeine Beschreibung von Transportphänomenen liefert die Boltzmann-Transportgleichung, welche die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronenzustände aufgrund äußerer Kräfte und relaxierender Streuprozesse beschreibt. Äußere Kräfte wirken auf geladene Teilchen durch elektrische und magnetische Felder, können aber auch auf beliebige Teilchen durch Temperaturgradienten hervorgerufen werden. Neben den Kräften, die auf die Teilchen wirken, spielen die Streuprozesse eine wesentliche Rolle bei der Bewegung der Teilchen. Aus der Boltzmann-Transportgleichung lassen sich die Gleichungen für die Ladungs- und Wärmestromdichten und den entsprechenden Koeffizienten ableiten [29, 51–56]. Die Koeffizienten sind die entsprechenden Tensoren für elektrische Leitfähigkeit ρ , Seebeck-Effekt \mathbf{S} , Peltier-Effekt $\mathbf{\Pi}$ und Wärmeleitfähigkeit κ . Im folgenden soll aber nur auf den Transport von Ladungen bei isothermen Bedingungen ($\nabla T \approx 0$) eingegangen werden

2.4.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist seit der Entdeckung des Elektrons eine sehr interessante Eigenschaft von Verbindungen und in der aktuellen Forschung der Festkörperphysik präsent. Die theoretische Beschreibung der Leitfähigkeit ist auf verschiedenen Ebenen der Komplexität möglich. Welche man verwendet ist abhängig von dem Problem. In den folgenden Unterkapiteln werden die Grundzüge und Ergebnisse verschiedener Modelle vorgestellt.

Drude-Sommerfeld-Modell

Das Drude-Modell war der erste Versuch die elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern zu beschreiben. Es basiert auf der Annahme, dass die Elektronen im Festkörper als ein Gas freier nicht wechselwirkender Teilchen vorliegen. Eine weitere wichtige Annahme des Modells ist, dass die Teilchen mit ihrer Umgebung wechselwirken, beispielsweise an Phononen oder Gitter-Defekten streuen und ihren Impuls ändern. Wirkt ein elektrisches Feld E , stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem die Elektronen permanent beschleunigt werden und nach einer mittleren Streuzeit τ durch einen Streuprozess wieder abgebremst werden. Damit bewegen sich die Elektronen mit einer Driftgeschwindigkeit durch den Festkörper, aus welcher sich die Stromdichte zu

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = \frac{1}{\rho} \mathbf{E} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \mathbf{E} \quad (2.86)$$

errechnen lässt. Mit dieser einfachen klassischen Betrachtung lässt sich zumindest das Ohmsche Gesetz ableiten, es kann aber nicht die spezifische Wärme, Thermokraft oder magnetische Suszeptibilität von Metallen erklären. Erst nach der

Formulierung der Quantenmechanik konnte A. Sommerfeld das Drude-Modell erweitern, wodurch die Temperaturabhängigkeiten der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, spezifische Wärme des Elektronengases und der magnetischen Suszeptibilität gezeigt werden konnten. Sommerfeld behandelte die Elektronen als Spin-1/2 Teilchen, also als Fermionen. Diese unterliegen somit dem Paulischen Ausschließungsprinzip, wodurch die Geschwindigkeitsverteilung nicht mit der Maxwell-Boltzmann sondern mit der Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden muss. Obwohl Drude von einem klassischen Elektronengas ausging, ändert sich die Gleichung 2.86 unter quantenmechanischen Betrachtungen nicht, allerdings sind die Folgerungen bzgl. der mittleren freien Weglänge der Elektronen und ihrer Geschwindigkeit falsch. Klassisch würde man bei Raumtemperatur eine thermische Geschwindigkeit der Elektronen von $v_{therm} \approx 10^7$ cm/s erwarten, was auf eine mittlere freie Weglänge von $l \approx 1 - 10$ Å schließen lässt. Die tatsächliche Fermigeschwindigkeit und freie Weglänge sind jedoch um eine Größenordnung größer, ergeben aber die gleiche Streuzzeit. Die deutlich größeren freien Weglängen widersprechen Drude's Annahme, dass die Elektronen an den Atomrümpfen streuen.

Bloch-Wellen und Bänder

Nimmt man die Elektronen nicht mehr als frei an und berücksichtigt den Einfluss eines periodischen Potentials durch die positiven Atomrümpfe ergeben sich weitere Erkenntnisse über die Leitfähigkeit. Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung eines einzelnen Elektrons in einem periodischen Potential kann als eine modulierte ebene Welle (Bloch-Welle)

$$\Psi_k(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r} \qquad u_k(r) = u_k(r + R) \qquad (2.87)$$

geschrieben werden. Die Wellenvektoren k müssen die Randbedingungen erfüllen, die aus den endlichen Probenabmessungen resultieren und $u_k(r)$ ist eine Modulationsfunktion mit der Periodizität des Gitters. Die Blochwellen sagen aus, dass sich ein Elektron in einem Gitter mit perfekter Periodizität ungehindert bewegen kann. Gestreut werden die Elektronen dagegen an Gitterdefekten, Phononen und anderen Elektronen, worauf später noch eingegangen wird. Weiterhin wirkt sich das periodische Potential auf die Dispersionsrelation der Elektronen aus. Während freie Elektronen die Dispersionsrelation $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ haben und damit jeden Energiewert erreichen, treten schon für ein schwaches periodisches Potential Energiebereiche auf, für die keine Bloch-Funktionen als Lösungen der Wellengleichung existieren. Die Energieeigenwerte der Bloch-Wellen für die erlaubten k -Werte ergeben innerhalb der 1.Brillouin-Zone einen Satz von Funktionen $E_n(k)$, die durch Energielücken voneinander getrennt sind. Jede zusammenhängende Funktion $E_n(k)$ bildet ein sogenanntes Band, welche mit dem Index n nummeriert werden. In Abbildung 2.4 sind qualitative Bilder von Energiebändern $E_n(k)$ gezeigt. Ist N die Anzahl der primitiven Elementarzellen in der Probe, beträgt die Zahl der Zustände $2N$ pro Band. Die Berechnung von

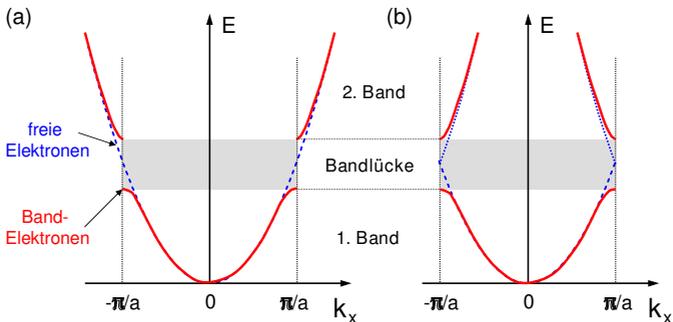


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Elektronen-Dispersion für freie Elektronen (gestrichelt) und Elektronen in einem schwachen periodischen Potential (rot) im erweiterten (a) und reduzierten (b) Zonenschema [56]. Schon bei schwachen periodischen Potentialen treten Energielücken auf, welche die Dispersion in Bänder unterteilt.

Bandstrukturen ist im allgemeinen komplex, aber es gibt zwei einfache Näherungsmethoden für grobe Berechnungen.

Näherung fast freier Elektronen

Bei der Näherung fast freier Elektronen geht man von einem sehr schwachen periodischen Potential $V \ll \hbar^2 k^2 / 2m$ aus. In diesem Fall nimmt man immer noch ebene Wellen an und behandelt den Effekt des Gitterpotentials störungstheoretisch. Ergebnis dieser Betrachtung ist, dass die Dispersionsrelation nur in der Nähe der Grenzen der Brillouin-Zonen von der des freien Elektrons abweicht. Dies geschieht durch Bragg-Reflexionen der Elektronen-Wellen am Zonenrand, was zur Ausbildung von stehenden Wellen führt. Es gibt zwei mögliche Lösungen mit unterschiedlicher Energie, je nachdem ob die Elektronendichte an den Positionen der Ionenrümpfe oder zwischen diesen maximal ist. Dadurch wird am Rand der Brillouin-Zone eine Energielücke in der Dispersionsrelation erzeugt, wie es auf der linken Seite in Abb. 2.4 zu sehen ist.

Näherung stark gebundener Elektronen (Tight-Binding-Modell)

Bei dieser Näherung geht man davon aus, dass die Elektronen durch ein sehr starkes Potential $V \gg \hbar^2 k^2 / 2m$ an die Atome gebunden sind. Wegen der starken Bindung an die Atome beschreibt man die Kristallelektronen nicht mit einer ebenen Welle, sondern mit einer Superposition von atomaren Eigenfunktionen und setzt diese in die Schrödingergleichung ein. Dies führt zu einem Aufspalten

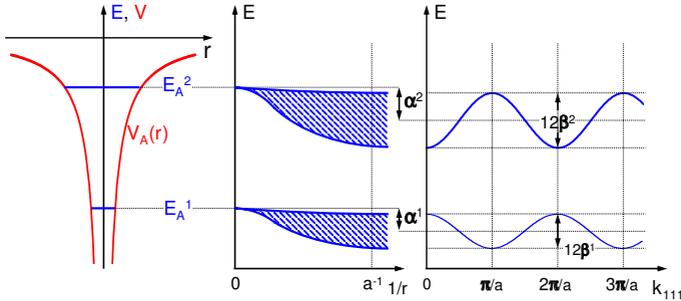


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Aufspaltung von atomaren Niveaus in Energiebänder für ein einfach kubisches Gitter. Links: Lage der atomaren Energieniveaus E_A^i . Mitte: Änderung der Bandbreite durch Variation des Transfer-Integrals mit sich änderndem Abstand der Atome im Gitter. Rechts: Abhängigkeit der Energie E eines Kristallelektrons vom Wellenvektor k in $[111]$ Richtung. [56].

der Energieniveaus der ungebundenen Atome mit einer Dispersionsrelation

$$E(k) = E_A^n - \alpha^n - \beta^n \sum_{N N'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} . \quad (2.88)$$

E_A^n ist der Energieeigenwert des n -ten Niveaus des ungebundenen Atoms, α^n ist das Coulomb-Integral und bewirkt immer eine Energieabsenkung, da ein Elektron am Ort R auch die attraktiven Potentiale der umliegenden Nachbar-Ionen sieht und β^n heißt Transfer-Integral und beschreibt wie schwer es für ein Elektron ist von einem Atom zum nächsten zu hüpfen. Für ein kubisches Gitter lässt sich Gleichung 2.88 umschreiben in

$$E(k) = E_A - \alpha - 2\beta[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)] \quad (2.89)$$

Die Aufspaltung der Energieniveaus von Atomen im Festkörper nach dem Modell stark gebundener Elektronen ist in Abb. 2.5 grafisch dargestellt.

Bänder

Unabhängig von der Näherungsmethode ergeben sich Bänder endlicher Ausdehnung, die durch Energielücken voneinander getrennt sind. Der Grundzustand ergibt sich dann, wenn die zur Verfügung stehenden Energieniveaus unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips aufgefüllt werden. Das höchste besetzte Niveau definiert dann die Fermi-Energie E_F , wobei die Lage von E_F grundsätzlich die Eigenschaft der Substanz bestimmt. Bei Isolatoren liegt E_F innerhalb einer Energielücke auch mit Bandlücke bezeichnet, während bei Metallen E_F innerhalb eines Bandes liegt. Das oberste vollständig besetzte Band wird Valenzband

genannt, die darüber liegenden können prinzipiell als Leitungsbänder fungieren. Elektrische Leitfähigkeit tritt in nicht vollständig besetzten Bändern auf, bei denen die vorhandenen Ladungsträger genügend freie Zustände erreichen können, um zu delokalisieren. Durch spezielle Eigenschaften der Bandstruktur, treten bei den Isolatoren noch die Untergruppe der Halbleiter (kleine Bandlücke zum nächsten unbesetzten Band) und bei den Metallen die Halbmetalle (geringe Ladungsträgerdichten durch Überlapp von Valenz- und Leitungsband) auf.

Auch die Dispersionsrelation hat großen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Hat die Dispersion eine geringe Steigung, wie es beispielsweise bei den schmalen Bändern der stark gebundenen Elektronen der Fall ist, können sich diese nicht schnell bewegen. Dies kann in einem einfachen semiklassischen Modell beschrieben werden, bei dem jedem Elektron eine Position \vec{r} , ein Wellenvektor \vec{k} und ein Bandindex n zugeordnet wird. Die Dynamik der Kristallelektronen lässt sich in diesem Modell mit folgenden Bewegungsgleichungen beschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{r}}{dt} &= \vec{v}_{n(\vec{k})} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \\ \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} &= \vec{F}(\vec{r}, t) = e(\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t)). \end{aligned} \quad (2.90)$$

Aus den Gleichungen 2.90 ergibt sich die klassische Bewegungsgleichung

$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \frac{dk_j}{dt} = \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j, \quad (2.91)$$

wenn man für die Kristallelektronen die skalare Masse m durch einen effektiven Massentensor m_{ij}^* mit

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.92)$$

ersetzt. m_{ij}^* ist symmetrisch und kann somit auf die Hauptachsen transformiert werden. Oftmals kann die Dispersion im Bereich der Fermi-Energie durch $E(k) \propto k^2$ angenähert werden, wodurch m_{ij}^* konstant ist. Die effektiven Masse m^* beinhaltet somit alle nötigen Informationen über den Einfluss der atomaren Potentiale auf die Bewegung eines Elektrons im Kristall. Betrachtet man nun Elektronen mit \vec{k} -Vektoren aus einem Bereich d^3k tragen diese zur Stromdichte j_q mit

$$dj_q = \frac{-e}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) d^3\vec{k} = \frac{-e}{4\pi^3 \hbar} \nabla_k E(\vec{k}) d^3\vec{k} \quad (2.93)$$

bei, wobei $1/4\pi^3$ die Zustandsdichte im \vec{k} -Raum (für Spin- \uparrow und \downarrow) ist. Integriert man über die besetzten Zustände innerhalb der 1. Brillouin-Zone ergibt sich die gesamte Stromdichte zu

$$j_q = \frac{-e}{4\pi^3 \hbar} \int_{\text{besetzte Zust.}} \nabla_k E(\vec{k}) d^3k = \frac{e}{4\pi^3 \hbar} \int_{\text{unbesetzte Zust.}} \nabla_k E(\vec{k}) d^3k. \quad (2.94)$$

Die rechte Seite in Gl. 2.94 entspricht dem Bild der fiktiven elektrischen Leitung durch Defektelektronen (meistens als Löcher bezeichnet), welches bei fast vollständig gefüllten Bändern Vorteile hat, da man hier nur die unbesetzten Zustände betrachtet.

Die Fermi-Energie definiert bei Metallen über die Dispersionsrelation des Leitungsbandes (dies können auch mehrere sein) mit der Bedingung $E(\vec{k}) = E_F$ eine Fläche im \vec{k} -Raum, die sogenannte Fermi-Fläche. Da der Transport von Ladungsträgern in der direkten Umgebung der Fermi-Fläche stattfindet, lassen sich an deren Form die elektrischen Eigenschaften des untersuchten Materials ablesen.

Streuprozesse

Streuprozesse sind unabdingbar für die elektrische Leitfähigkeit im Bändermodell. Berechnet man beispielsweise die Bewegung eines Band-Elektrons in einem einfachen tight-binding Modell mit der Dispersionsrelation

$$E(k) = E_A - 2\beta \cos(k_x a) \quad (2.95)$$

unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes \vec{E} in x-Richtung, ergibt sich die zeitabhängige Position des Elektrons zu [57]

$$x = \frac{2\beta}{eE_x} \left[\cos\left(\frac{aE_x e t}{\hbar}\right) - 1 \right]. \quad (2.96)$$

Das Elektron oszilliert also hin und her und trägt nicht zu einer elektrischen Stromdichte bei. Erst durch die Einführung eines Streumechanismus kommt es zum Transport von Ladungen mit einer netto elektrischen Stromdichte. Alle Abweichungen von der Gitterperiodizität kommen als potentielle Streuzentren in Frage, da Blochwellen gerade die Lösungen für eine ungestörte Ausbreitung der Elektronen in einem Gitter mit perfekter Periodizität sind. Um Streuprozesse zu beschreiben, muss man die Wahrscheinlichkeit $P_{kk'}$ für einen Übergang eines Elektronen Zustandes Ψ_k nach $\Psi_{k'}$ bestimmen. Statische Defekte des Kristallgitters wie Versetzungen, Fehlstellen und Verunreinigungen führen zu elastischen Streuprozessen, während für zeitabhängige Störpotentiale, wie sie bei Phononen vorliegen, inelastische Streuprozesse ebenfalls relevant sind. Sie unterliegen der Energie und Impulserhaltung

$$E(k') - E(k) = \pm \hbar \omega(q) \quad (2.97)$$

$$k' - k + q = G, \quad (2.98)$$

wobei k , k' und q die entsprechenden Kristallimpulse des Elektrons und des Phonons sind. Charakterisiert werden die verschiedenen Streuzentren durch ihre Dichte n_i^{Streu} im Kristall und ihrem Streuquerschnitt S_i , woraus sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu $1/l_i = n_i^{Streu} S_i$ ergibt. Gibt es mehrere voneinander unabhängige Streuzentren, kann jedem eine mittlere freie Weglänge l_i

oberhalb der Debye Temperatur Θ_D gemeint. In diesem Bereich ist der Widerstand in der Regel proportional zum quadratischen Mittelwert der Dichtefluktuationen $\overline{\Delta^2}$, was der temperaturbedingten räumlichen Verschmierung des jeweiligen Gitterplatzes und somit einem endlichen Streuquerschnitt entspricht. Ordnet man jedem Oszillator über das Äquipartitionsprinzip eine Energie $1/2k_B T$ und die Abschneidefrequenz $\omega_D = k_B \Theta_D / \hbar$ zu, ergibt sich aus diesen Überlegungen

$$\rho_{ph} \propto \overline{\Delta^2} \propto \frac{T}{M\Theta_D^2} \quad (T \gg \Theta_D). \quad (2.100)$$

Der lineare Anstieg des Widerstands und dessen Abhängigkeit von der Ionenmasse M und der Debye-Temperatur stimmt im Allgemeinen mit dem Experiment überein. Für tiefe Temperaturen muss die Besetzung der Moden nach der Bose-Einstein-Statistik berücksichtigt werden, wodurch die Wahrscheinlichkeit für eine Streuung unter Beteiligung von Phononen einer Energie $\hbar\omega > k_B T$ stark abnimmt. Dies beinhaltet auch, dass die möglichen Streuwinkel θ der Elektronenimpulse stark von der Temperatur abhängen was in Abbildung 2.6 verdeutlicht ist. Während bei hohen Temperaturen ein für den Widerstand effektiver Streuprozess mit großen Winkeländerungen der Elektronenimpulse möglich ist, sind bei tiefen Temperaturen nur Phononen mit kleinen Impulsen $\hbar q$ am Streuprozess beteiligt und somit auch nur kleine Streuwinkel θ möglich. Betrachtet man nur solche Normalprozesse, ein Phononenspektrum nach dem Debye-Model und Materialien mit einer näherungsweise sphärischen Fermi-Fläche, kann der Beitrag der Elektron-Phonon Wechselwirkung zum elektrischen Widerstand durch das Bloch-Grüneisen Gesetz beschrieben werden, woraus sich die Temperaturabhängigkeit des Widerstands für tiefe Temperaturen zu

$$\rho_{ph} \propto \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \quad (T \ll \Theta_D) \quad (2.101)$$

ergibt [58]. Der T^5 -Verlauf stimmt für viele Metalle mit dem experimentellen Ergebnissen überein, ist aber dennoch nur eine grobe Näherung. Besonders bei Übergangsmetallen finden sich z.T. beträchtliche Abweichungen, welche durch einen in T quadratischen Term beschrieben werden können und auf einen Beitrag der Elektron-Elektron Wechselwirkung zum Widerstand zurückgeführt werden können. Weiterhin kommen Streuprozesse vor, bei denen die Phononen unter Beteiligung eines reziproken Gittervektors G teilnehmen [29, 45, 56]. Diese werden als Umklapp-Prozesse bezeichnet und hängen von dem Abstand der Fermi-Flächen benachbarter Brillouin-Zonen ab. Der Abstand definiert einen minimalen Wellenvektor q_{min} ab dem Umklapp-Prozesse möglich sind. Verlaufen die Fermi-Flächen also dicht an den Rändern der Brillouin-Zonen sind Umklapp-Prozesse auch bei tiefen Temperaturen relevant und überlagern die T^5 -Abhängigkeit des Widerstands [59, 60].

- Bei naiver Betrachtung würde man annehmen, dass Elektron-Elektron-Streuung allgemein eine große Rolle in Metallen spielt, da beispielsweise eine hohe Elektronendichte vorliegt. Allerdings müssen Anfangs- und Endzustände beider an einer Streuung beteiligter Elektronen, Wellenvektoren und Energien innerhalb der thermischen Verschmierung $k_B T$ der Fermi-Fläche liegen, was in Abbildung 2.7 schematisch für eine einfache sphärische Fermi-Fläche verdeutlicht ist. Zusätzlich fordert das Pauli-Prinzip unbesetzte End-Zustände. Damit hängen sowohl die Anzahl der möglichen Streupartner für ein Elektron als auch die möglichen Endzustände von dem Faktor $k_B T/E_F$ ab, wodurch die Streuwahrscheinlichkeit

$$P_{El.El.} \propto \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \quad (2.102)$$

ist [29, 57]. In vielen Metallen ist $P_{El.El.}$ sehr klein, da es nur wenige mögliche Streuprozesse gibt, die sich im Bereich $k_B T$ um die Fermi-Fläche abspielen, wodurch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander in der Regel vernachlässigt werden kann. Es gibt aber Ausnahmen bei denen die Elektron-Elektron Streuung zu einer deutlichen quadratischen Abhängigkeit des Widerstands

$$\rho_{El.El.} \propto T^2 \quad (2.103)$$

führt. Beispielsweise dominiert in den Übergangs-Metallen die Elektron-Elektron Streuung bei tiefen Temperaturen, da es aufgrund der komplizierten Fermi-Flächen viel mehr Möglichkeiten gibt, Energie und Impuls für einen Streuprozess zu erhalten. Eine weitere Ausnahme sind die Schwerfermionen-Systeme, bei denen sich eine größere Wahrscheinlichkeit von Elektron-Elektron-Streuung aufgrund der extrem großen Zustandsdichte an der Fermi-Kante ergibt.

Semiklassische Beschreibung

Eine allgemeine Beschreibung der Bewegung von Teilchen im Festkörper unter dem Einfluss äußerer Kräfte liefert die Boltzmann'sche Transportgleichung. Sie ist eine nichtlineare Integral-Differential-Gleichung der Verteilungsfunktion $g_n(r, k, t)$, die Informationen über die Anzahl der Elektronen im n -ten Band zur Zeit t im Phasen-Raum-Volumen $d\vec{r}d\vec{k}$ um dem Punkt \vec{r}, \vec{k} macht. Im Gleichgewicht ist $g_n(r, k, t)$ die Fermi-Verteilungsfunktion und geht erst unter dem Einfluss äußerer Kräfte in eine Nicht-Gleichgewichtsfunktion über. Die elektronische Stromdichte in einem Leitungsband kann über

$$\vec{j}^n = -e \int_{1.BZ} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) \cdot g(\vec{r}, \vec{k}, t) \quad (2.104)$$

durch Integration über die erste Brillouin-Zone berechnet werden. Die gesamte Stromdichte ist die Summe $\vec{j} = \sum_n \vec{j}^n$ der Beiträge der einzelnen Bänder und

kann auch als

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.105)$$

geschrieben werden. Da \vec{j} und \vec{E} im Allgemeinen nicht parallel zueinander sind ist σ ein Tensor zweiter Stufe, welcher durch

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \quad (2.106)$$

dargestellt werden kann². Für Systeme, die innerhalb der (x, y) -Ebene isotrop sind, gilt weiterhin

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma \quad (2.107)$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \sigma_{Hall}, \quad (2.108)$$

wobei σ die Leitfähigkeit und σ_{Hall} die Hall-Leitfähigkeit ist. In einem äußeren Magnetfeld wird σ auch mit transversaler oder longitudinaler Magnetleitfähigkeit bezeichnet, je nachdem, ob das angelegte Feld transversal ($j \perp B$) oder longitudinal ($j \parallel B$) zum fließenden Strom angelegt wird. Die Onsager-Relationen liefern, aufgrund der Zeitumkehrinvarianz, weitere Beziehungen zwischen den Tensor-Koeffizienten. So ist die Magnetleitfähigkeit σ symmetrisch und die Hallleitfähigkeit σ_{Hall} antisymmetrisch bezüglich des angelegten Magnetfeldes und es gilt

$$\sigma(\vec{B}) = \sigma(-\vec{B}) \quad (2.109)$$

$$\sigma_{Hall}(\vec{B}) = -\sigma_{Hall}(-\vec{B}). \quad (2.110)$$

Die unterschiedlichen Symmetrien bezüglich des Magnetfeldes werden bei der Auswertung benutzt, um die entsprechenden Messsignale zu trennen. Im Experiment wird in der Regel nicht die Leitfähigkeit σ_{ij} , sondern der Widerstand ρ_{ij} bestimmt, woraus sich für die oben eingeschränkte Konfiguration von Strom und Magnetfeld

$$\vec{E} = \sigma^{-1} \cdot \vec{j} = \rho \cdot \vec{j} = \begin{pmatrix} \rho & \rho_{Hall} \\ -\rho_{Hall} & \rho \end{pmatrix} \cdot \vec{j} \quad (2.111)$$

mit dem Widerstandstensor ρ ergibt. Die Komponenten der Tensoren ρ und σ hängen dabei wie folgt zusammen:

$$\rho = \frac{\sigma}{\sigma^2 + \sigma_{Hall}^2} \quad (2.112)$$

$$\rho_{Hall} = \frac{\sigma_{Hall}}{\sigma^2 + \sigma_{Hall}^2}. \quad (2.113)$$

²Wenn \vec{j} und \vec{E} in der (x, y) -Ebene und B immer in z -Richtung zeigt, genügt es σ als 2×2 -Tensor zu schreiben.

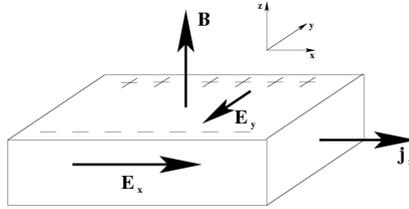


Abbildung 2.8: Einfache Hall-Effekt Messung mit Strom entlang x -Richtung und einem Magnetfeld in z -Richtung. In dieser einfachen Geometrie baut sich die messbare Hall-Spannung in y -Richtung auf.

Eine wichtige Größe im Zusammenhang mit dem Hall-Effekt ist die Hall-Konstante R_H . Sie ist definiert als

$$R_H = \frac{\rho_{Hall}}{B} = \frac{U_y d}{I_x B_z}, \quad (2.114)$$

wobei die rechte Seite der Gleichung die im Experiment messbaren Größen U_y (Hallspannung in y -Richtung), I_x (Strom in x -Richtung), B_z (Magnetfeld in z -Richtung) und die Dicke d der Probe beinhaltet, wie es in Abbildung 2.8 zu sehen ist. Ist $\sigma_{Hall} \ll \sigma$, was im allgemeinen zutrifft, kann näherungsweise

$$\rho_{Hall} = \frac{\sigma_{Hall}}{\sigma^2 + \sigma_{Hall}^2} \approx \frac{\sigma_{Hall}}{\sigma^2} \quad (2.115)$$

geschrieben werden, woraus sich für die Hall-Konstante

$$R_H = \frac{\rho_{Hall}}{B} \approx \frac{\sigma_{Hall}}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{B} \quad (2.116)$$

ergibt.

Die Lösung der Boltzmann'schen Transportgleichung ist nicht trivial und es gibt zahlreiche Ansätze aus ihr Informationen über die Verteilungsfunktion und letztendlich die Leitfähigkeit (oder andere Transportgrößen) zu erhalten [60]. Im Falle einer homogenen Probe einheitlicher Temperatur ($\nabla_r g(\vec{k}, T) = 0$) im stationären Zustand ($\partial g(\vec{k}, T)/\partial t = 0$) ist die Boltzmann-Gleichung

$$\frac{-e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \times \vec{H} \right] \frac{\partial g(k)}{\partial k} = - \sum_{k'} P_{kk'} (g(k) - g(k')), \quad (2.117)$$

wobei \vec{E} bzw. \vec{H} die wirkenden elektrischen oder magnetischen Felder sind, \vec{v}_k die Geschwindigkeit der Elektronen auf der Fermifläche, $g(k)$ die Elektronen Verteilungsfunktion und $P_{kk'}$ die Wahrscheinlichkeit eines Elektrons vom Zustand k in einen Zustand k' zu streuen. Für eine beliebige, anisotrope Fermi-Fläche kann

eine Entwicklung nach Jones und Zener [60] benutzt werden. Die Verteilungsfunktion kann in Anteile 0ter, 1ter und 2ter Ordnung bezüglich der wirkenden Felder zerlegt werden

$$g(k) = f_0(k) + f_1(k) + f_2(k), \quad (2.118)$$

wobei die 0te Ordnung der Fermi-Verteilung $f(k) = [\exp(E(k)/k_B T + 1)]^{-1}$ entspricht. Aus der Boltzmann-Gleichung 2.117 erhält man mit der Relaxationszeitnäherung Lösungen für $f_1(k)$ und $f_2(k)$ aus denen sich die Stromdichte

$$\vec{j}_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} \cdot E_\beta + \sigma_{\alpha\beta\gamma} \cdot E_\beta \cdot B_\gamma \quad (2.119)$$

mit

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \tau \cdot v_\alpha \cdot v_\beta \cdot \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right), \quad (2.120)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma} = -\frac{e^3}{\hbar} \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \tau^2 \cdot v_\alpha \cdot \varepsilon_{\lambda\mu\nu} \cdot v_\lambda \frac{\partial v_\beta}{\partial k_\mu} \cdot \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \quad (2.121)$$

ergibt. $\sigma_{\alpha\beta}$ und $\sigma_{\alpha\beta\gamma} \cdot B_\gamma$ entsprechen der Magnetleitfähigkeit σ bzw. der Hall-Leitfähigkeit σ_{Hall} , $\varepsilon_{\lambda\mu\nu}$ ist das Levi-Civita-Symbol und $\epsilon(\vec{k})$ ist die Dispersion aus der sich über die Beziehung

$$\hbar \cdot v_\alpha = \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial k_\alpha} \quad (2.122)$$

die Gruppen-Geschwindigkeit in Richtung α ergeben.

2.5 Supraleitung

Kurz nach der ersten Herstellung flüssigen Heliums führte Heike Kamerlingh Onnes eine systematische Untersuchung der Leitfähigkeit von Metallen bei tiefen Temperaturen durch. Überraschend beobachtete er im April 1911, dass der elektrische Widerstand von Quecksilber unterhalb von 4.2 K verschwindet [61]. Diese unerwartete Entdeckung der Supraleitung hat in ihrer hundertjährigen Geschichte nichts an Faszination verloren, denn bis heute gibt es überraschende Wendungen und Entdeckungen bei der Erforschung supraleitender Materialien. Durch Onnes' Monopol auf flüssiges Helium wurde erst 1933 von Walther Meißner und Robert Ochsenfeld der ideale Diamagnetismus als eine weitere zentrale Eigenschaft von Supraleitern entdeckt [62]. Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt und der widerstandsfreie Ladungstransport sind immer noch die zentralen charakteristischen Merkmale von Supraleitern, welche von vielen interessanten technischen Anwendungen träumen lassen. Allerdings haben sich die Supraleiter trotz hundertjähriger Forschung, bis auf wenige Ausnahmen in teuren medizinischen oder labortechnischen Geräten, noch nicht im Alltag etablieren können. Supraleitung ist nach hundert Jahren immer noch ein sehr aktives Forschungsfeld, in dem bis heute viele Erfolge erzielt wurden. Bedeutende sind die 1957 entwickelte mikroskopische Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer [63], welche die sogenannte konventionelle Supraleitung erklärt und die 1986 experimentell von Bednorz und Müller gefundenen Materialien mit Sprungtemperaturen bis zu 138 K [64], bei denen die Supraleitung auf einen unkonventionellen Paarungs-Mechanismus beruht für den es noch keine zufriedenstellende Theorie gibt. Im folgenden soll eine kurze Einführung der verschiedenen Phänomene, charakteristischen Größen und Theorien der Supraleitung gegeben werden, die notwendig sind um später die FeAs-Supraleiter zu diskutieren.

2.5.1 London Theorie

Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt besagt zunächst, dass ein äußeres Magnetfeld durch Ringströme vollständig aus dem Inneren eines Supraleiters verdrängt wird, bis die Supraleitung bei einem kritischen Magnetfeld B_{cth} thermisch zusammenbricht. Tatsächlich zeigt sich im Experiment und folgt aus den Maxwell-Gleichungen, dass ein Magnetfeld am Rand eines Supraleiters geringfügig eindringt und nicht diskontinuierlich verschwindet. Die London Theorie beschreibt phänomenologisch die elektrischen Ringströme und das Eindringen von Magnetfeldern in einen Supraleiter, basierend auf den Maxwell'schen Gleichungen und einem modifizierten Ohmschen Gesetz. Als Ergebnis erhält man, dass ein Magnetfeld vom Rand des Supraleiters mit einer typischen Länge

$$\lambda_L^2 = \frac{m_s}{\mu_0 n_s e_s^2} \quad (2.123)$$

exponentiell ins Innere des Supraleiters abfällt, wobei m_s , n_s und e_s Masse, Dichte und Ladung der Ladungsträger sind. λ_L wird aus den London'schen Gleichungen

chungen

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = \frac{n_s e_s^2}{m_s} \mathbf{E} \quad \text{and} \quad \nabla \times \mathbf{j} + \frac{n_s e_s^2}{m_s} \mathbf{B} = 0 \quad (2.124)$$

abgeleitet und als London'sche Eindringtiefe bezeichnet und ist eine fundamentale Größe für einen Supraleiter.

2.5.2 Ginzburg-Landau-Theorie

V.L. Ginzburg und L.D. Landau entwickelten 1950 eine phänomenologische Theorie der Supraleitung, die auf Landau's Theorie der Phasenübergänge 2ter Ordnung beruht. Die freie Energie eines Supraleiters wird dabei nach einem komplexen Ordnungsparameter Ψ entwickelt. Die Minimierung der freien Energie bezüglich des Ordnungsparameters führt dann zu der Ginzburg-Landau-Gleichung [45, 65, 66], welche hier nicht weiter ausgeführt werden soll. Die Ginzburg-Landau-Gleichung ähnelt der Schrödinger-Gleichung und liefert eine wellenähnliche Lösung für Ψ der Form $\Psi(r) = |\Psi(r)|e^{iax/\xi}$. Für Temperaturen kleiner als die Sprungtemperatur T_C hat Ψ eine nicht-triviale Lösung für die $|\Psi|^2 \propto (T - T_C)$ gilt, was für einen Phasenübergang 2ter Ordnung charakteristisch ist. Aus heutiger Sicht kann man interpretieren, dass $|\Psi|^2$ gerade den Anteil an lokalen Elektronenpaaren (Cooperpaaren) beschreibt, die zur Supraleitung beitragen und damit ein Maß für die Cooperpaar-Dichte n_S darstellt. ξ ist die Kohärenzlänge, eine weitere charakteristische Größe eines Supraleiters. Sie gibt an, auf welcher Längenskala n_S variieren kann, und kann in diesem Sinne als Ausdehnung eines Cooper-Paars interpretiert werden. Aus der Ginzburg-Landau-Theorie können ebenfalls die London'schen Gleichungen und die Eindringtiefe λ_L abgeleitet werden. Das dimensionslose Verhältnis $\kappa = \lambda_L/\xi$ der beiden charakteristischen Längen ist ein wichtiger Parameter in der Theorie der Supraleitung. Je nachdem, ob κ größer oder kleiner $1/\sqrt{2}$ ist, zeigen die Supraleiter einen unterschiedlichen Meißner-Effekt, wie es in Abbildung 2.9 zu sehen ist, und sind in Supraleiter I. bzw. II. Art eingeteilt.

- $\kappa < 1/\sqrt{2}$: Ein Supraleiter I. Art verdrängt ein Magnetfeld nahezu vollständig, bis die Supraleitung bei einem kritischen Feld B_{cth} zusammenbricht, wenn die Energie zur Abschirmung des äußeren Magnetfeldes größer ist als die durch die Supraleitung gewonnene Energie. B_{cth} ist das thermodynamische kritische Magnetfeld, bei dem die freie Energie des supraleitenden und normalen Zustands den selben Wert haben, und definiert die stabilisierende freie Energiedichte des supraleitenden Zustands. Anfangs scheiterten Anwendungen an den extrem tiefen Sprungtemperaturen und den kleinen kritischen Feldern der zunächst gefundenen supraleitenden reinen Elemente, die fast ausnahmslos Supraleiter I. Art sind.
- $\kappa > 1/\sqrt{2}$: Supraleiter II. Art verdrängen Magnetfelder vollständig nur bis zu einer Feldstärke $B_{c1} < B_{cth}$. Oberhalb B_{c1} werden Magnetfelder nur teilweise verdrängt, das Material bleibt aber supraleitend. Erst bei

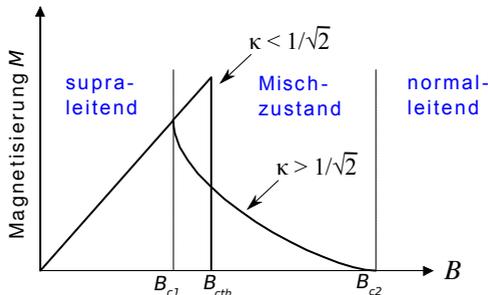


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Magnetisierung von Supraleitern I. und II. Art in Abhängigkeit vom Ginzburg Landau Parameter κ .

einem kritischen Feld $B_{c2} > B_{cth}$, das bei einigen Supraleitern II. Art Werte von über 100 T erreichen kann, dringt das Magnetfeld vollständig ein und das Material wird normal leitend. Die Phase zwischen B_{c1} und B_{c2} wird Wirbelzustand, Misch- oder Shubnikov-Phase bezeichnet. Da die Kohärenzlänge ξ von der mittleren freien Weglänge l abhängt lassen sich sowohl Art und kritische Feldstärken von Supraleitern durch eine Dotierung beeinflussen. Wird l durch gezieltes Dotieren kleiner, werden κ und B_{c2} größer. Für $l < \xi$ gilt $\kappa \propto 1/l$ und man spricht vom „schmutzigen Limit“

Betrachtet man die Oberflächenenergie der Grenzfläche zwischen normal- und supraleitender Phase in der Energiebilanz wird die Existenz von Supraleitern I. und II. Art plausibel. Am Rand des Supraleiters sinkt die Cooperpaar-Dichte n_s innerhalb der charakteristischen Länge ξ auf Null. Die verlorene Energie in diesem Randbereich, durch nicht kondensierte Cooperpaare, ist von der Größenordnung $B_{cth}^2 \xi$ und wird der Oberflächenenergie gutgeschrieben. Auf der anderen Seite wird die Oberflächenenergie durch die Eindringtiefe λ_L des Magnetfelds im Grenzbereich um $B_{cth}^2 \lambda$ abgesenkt, weil hier geringere Abschirmströme fließen. Für $\lambda_L/\xi > 1/\sqrt{2}$ wird die Oberflächenenergie negativ und der Supraleiter kann seine Energie durch Bildung von zusätzlichen Grenzflächen zwischen normal- und supraleitenden-Bereichen absenken. Dazu bilden sich im Supraleiter II. Art normal leitende Gebiete in Form dünner Schläuche, durch die der magnetische Fluss in Einheiten des elementaren magnetischen Flussquantums $\Phi_0 = h/2e$ die Probe durchdringen kann. Solch ein Flussschlauch wird von einem Ringstrom aus Cooper-Paaren umkreist und als Vortex bezeichnet. Das Magnetfeld im Kern eines Flussschlauchs ist gleich dem äußeren Feld und fällt mit λ_L in der supraleitenden Umgebung ab. Daraus ergibt sich, dass mindestens ein Feld von $B_{c1} \simeq \Phi_0/\pi\lambda_L^2$ nötig ist um ein einzelnes Flussquant in einem supraleitenden Material zu erzeugen, was eine gute Abschätzung für B_{c1} ist. Umgekehrt sind bei B_{c2} die Flussschläuche so dicht wie möglich gepackt. Hier ist eine gute Annahme,

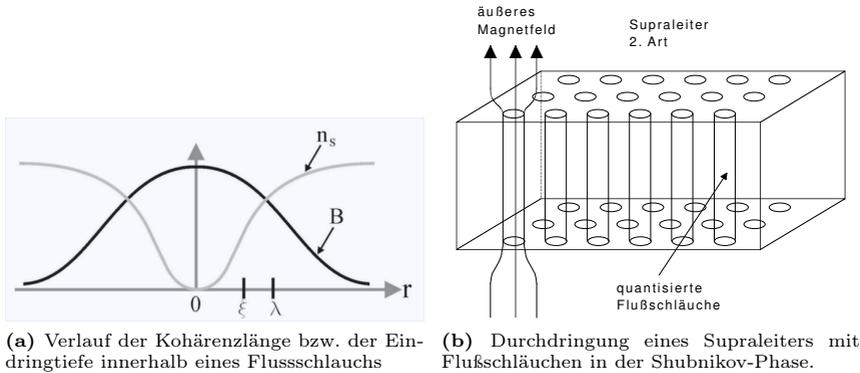


Abbildung 2.10

dass die Fläche eines Fluss Schlauchs nicht kleiner als $\pi\xi^2$ sein sollte und wiederum exakt ein Flussquantum trägt. Damit lässt sich das kritische Magnetfeld zu $B_{c2} \simeq \Phi_0/\pi\xi^2$ abschätzen. Kommen sich zwei Fluss Schlauche nahe überlappen sich die eindringenden Magnetfelder, was zu einer weiteren Absenkung der Kondensationsenergie und einer abstoßenden Kraft führt. Dies wurde zunächst von A.A. Abrikosov vorhergesagt und führt innerhalb der Shubnikov-Phase häufig zu einer Anordnung der Fluss Schlauche in Dreiecksgittern, sogenannten Abrikosov-Gittern [67].

2.5.3 BCS-Theorie

Eine mikroskopische Theorie der Supraleitung wurde 1957 von J. Bardeen, L. Cooper und R. Schrieffer (BCS) veröffentlicht [63]. Ausgangspunkt der Theorie ist die Idee von Cooper, dass schon eine kleine attraktive Wechselwirkung zweier Elektronen in unmittelbarer Nähe der Fermifläche zu einem gebundenen Zustand führt. Für die meisten konventionellen Supraleiter haben die Elektronen dieser „Cooperpaare“ einen entgegengesetzten Spin und entgegengesetzten Impuls gleichen Betrags, bilden also einen Spinsingulett-Zustand. Theoretisch sind auch Cooperpaare im Triplett-Zustand mit Spin 1 möglich und wurden in Experimenten bereits nachgewiesen [68]. Prinzipiell sind Cooperpaare Bosonen mit Spin 0 oder 1 und damit der Bose-Einstein-Statistik unterworfen. Die anziehende Kraft zwischen zwei Elektronen wird über Gitterverzerrungen, oft mit virtuellen Phononen bezeichnet, erzeugt: Ein Elektron, welches sich durch ein Gitter bewegt, zieht die positiv geladenen Atomrümpfe der Umgebung an sich heran, während ein zweites Elektron durch das elektrische Potential der lokal verdichteten positiven Ionen angezogen wird. Ein Cooperpaar hat eine

Bindungsenergie von

$$\Delta(T = 0) = 2\hbar\omega_D e^{\frac{-2}{D(\epsilon_F)U}}, \quad (2.125)$$

wobei U die Kopplungskonstante zwischen den Elektronen und $D(\epsilon_F)$ die Zustandsdichte an der Fermifläche ist. Bei $T = 0$ sind alle Elektronen als Cooperpaare gebunden und bilden nach der BCS-Theorie einen kohärenten Zustand oder „Kondensat“. Der erste Zustand über diesem Kondensat kann mit einer Energie von $E_{gap} = 2\Delta$ angeregt werden. Mit steigender Temperatur wird Δ kleiner, wodurch zunehmend Cooperpaare aus dem Kondensat angeregt und wieder zu normalleitende Elektronen werden. Bei T_c ist $\Delta(T_c) = 0$ und die Supraleitung bricht zusammen. Über eine Mean-Field-Näherung lässt sich innerhalb der BCS-Theorie $\Delta(T)$ für jede Temperatur $T < T_c$ bestimmen. Es ist die zentrale Gleichung der Theorie, da sie sowohl die Übergangstemperatur T_c als auch die Energielücke Δ vorhersagt. Im Falle einer schwachen Elektron-Phonon-Kopplung ergibt sich eine Energie-Lücke von

$$2\Delta(0) = 3.52k_B T_c \quad (2.126)$$

und eine Temperaturabhängigkeit (im Bereich von T_c) von

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}. \quad (2.127)$$

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht zwangsläufig anziehend sein muss. Auch abstoßende Wechselwirkungen können zur Supraleitung führen. Ebenfalls muss der Paarungsmechanismus nicht auf Elektron-Phonon-Wechselwirkung basieren. Konzeptionell ähnliches Verhalten kann auch in Systemen mit rein elektronischem Paarungsmechanismus auftreten, wie er beispielsweise in den Kuprat-Supraleitern vermutet wird. Hier übernehmen magnetische Fluktuationen formal die Rolle der Phononen.

3 Experimentelles

Viele Substanzen müssen vor Umgebungseinflüssen geschützt werden, da sie empfindlich auf Luft und/oder Feuchtigkeit reagieren, wozu auch die untersuchten Substanzen in dieser Arbeit gehören. Um trotzdem physikalische Experimente an ihnen durchführen zu können, sind im Rahmen dieser Arbeit die technischen Voraussetzungen geschaffen worden, die es ermöglichen, an diesen Proben Thermodynamik- und Transportmessungen durchzuführen. Dabei bleiben die Proben während des gesamten Prozesses von der Vorbereitung bis zur Messung immer in Inertgas-Atmosphäre oder Vakuum. In den folgenden Abschnitten wird erläutert, welche Messmethoden für luftempfindliche Proben möglich sind, wie die Proben für die Messungen vorbereitet und in die entsprechenden Messapparaturen eingebaut werden müssen.

3.1 Handschuhboxen

Zwingend notwendig für die Handhabung luftempfindlicher Proben ist eine mit Inertgas betriebene Handschuhbox, in welcher die Proben bearbeitet, kontaktiert und in die entsprechenden Messzellen oder Probenhalter eingebaut werden können. Als Inertgase bieten sich Stickstoff (N_2) oder Argon (Ar) an, wobei in den hier aufgebauten Boxen Argon verwendet wird. Die Handschuhbox selber ist ein abgeschlossener Raum, der in der einfachsten Ausführung etwa 1 m^3 groß und mit dem gewählten Inertgas geflutet ist. Sie sind aus Edelstahl gebaut und von vorne durch eine transparente Plasticscheibe einsehbar.

An der Vorderseite sind in der Regel zwei, manchmal auch mehrere Handschuhe auf O-Ringen angebracht. Durch Einführen der Arme in die Handschuhe bzw. in den Innenbereich können Gegenstände im Inneren der Handschuhbox manipuliert werden. Das Ein- und Ausbringen der Proben, Materialien und Geräte erfolgt durch eine Schleuse an der Seite der Box.

Da die Handschuhbox unter einer Inertgasatmosphäre steht, müssen sämtliche Geräte oder Chemikalien, die in die Box überführt werden sollen, eine Schleuse passieren. Der Raum in dieser Schleuse wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe evakuiert und mit Inertgas geflutet. Durch mehrmaliges Wiederholen des Vorgangs, der oft als Spülen bezeichnet wird, kann die Einbringung von Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff in den Innenraum der Handschuhbox auf ein Minimum reduziert werden. Der Gehalt an Wasser und Sauerstoff in der Box wird jederzeit durch Sensoren angezeigt. Durch das Einschleusen von Gegenständen können dennoch geringe Mengen an Luft und Feuchtigkeit in die Box gelangen. Daher ist eine Handschuhbox mit einem Gasreinigungssystem verbunden, das die gesamte At-

mosphäre in der Box durch Umwälzen reinigt. Das Gasreinigungssystem enthält in der Regel zwei Reinigungsstufen. Ein so genannter BTS-Katalysator nutzt Kupfer(I)-Verbindungen, die mit O_2 unter Bildung von Kupfer(II)oxid reagieren und somit den Restsauerstoff aus der Atmosphäre beseitigen. Zusätzlich erfolgt die Entfernung von Wasser durch ein Molekularsieb mit einer Porengröße von ca. 400 pm, das kleine Moleküle mit hoher Affinität bindet. Der Gehalt an Sauerstoff und Wasser in einer gut gewarteten Handschuhbox beträgt jeweils unter 1 ppm.

Das Umwälzsystem muss regelmäßig regeneriert werden. Die Regeneration des Katalysators erfolgt durch gleichzeitiges Heizen und Spülen mit Formiergas (Mischung: Inertgas : Wasserstoff 95:5). Die Regeneration des Molekularsiebs geschieht durch Erhitzen. Das in beiden Reaktionen entstehende Wasser wird anschließend aus dem System entfernt.

Im Rahmen dieser Arbeit sind zwei Handschuhboxen aufgebaut worden, die für verschiedene Einsatzzwecke modifiziert wurden. Da sich die beiden Boxen, neben vieler anderer Details, äußerlich eindeutig durch ihre blaue bzw. graue Farbe unterscheiden, werden sie im Folgenden dementsprechend benannt.

3.1.1 Bemerkungen zur Handhabung der Handschuhboxen

Die grundlegende Bedienung der Handschuhboxen ist im Handbuch von MBraun ausführlich beschrieben. Es gibt aber einige Erfahrungen, die den Betrieb der Boxen im allgemeinen erleichtern, oder sich aus den speziellen Um- und Anbauten dieser Boxen ergeben.

Inbetriebnahme

Hierzu muss zunächst der Innenraum mit dem Arbeitsgas gefüllt werden, was im vorliegenden Fall Argon ist. Nach Handbuch wird dazu Argon aus einer Druckflasche mit einem Schlauch im Innenraum der Box verteilt. Der Schlauch wird für diesen Vorgang durch einen offenen Flansch auf der Rückseite der Box geführt. Dieser Spülvorgang ist abgeschlossen, wenn nach dem Start der Filter-Umwälzung ein Sauerstoffgehalt von unter 200 ppm erreicht ist. Mit dieser Spülmethode wird, je nach Box, eine komplette 50 l Argonflasche mit 200 Bar Druck benötigt. Der hohe Verbrauch liegt auch in den großen Anbauten begründet, welche noch näher erläutert werden.

Mit einer modifizierten Methode konnte die blaue Handschuhbox mit wesentlich weniger Argon und weniger Aufwand geflutet werden. Die blaue Box besitzt hierzu einen doppelseitigen Flansch in der linken Seitenwand, an dessen Außenseite ein Entlüftungsventil installiert wird. Innen wird ein 90° -Winkel mit einem Wellschlauch, der bis fast unter das Dach der Box reicht, angeflanscht. Anschließend wird die Box wie im normalen Betrieb mit einer Argon-Flasche verbunden und der untere Wert für den Innendruck auf 5 mBar, der obere auf 12 mBar und die Hysterese bei Unterschreiten des unteren Arbeitsdrucks auf 7 mBar eingestellt. Öffnet man nun das Belüftungsventil wird die Box automatisch mit Argon

geflutet. Durch das Belüftungsventil entweicht Gas, bis der Druck in der Box die untere Grenze von 5 mBar erreicht hat. Daraufhin wird automatisch solange Argon aus der Flasche in die Box geleitet, bis wieder die obere Druckgrenze erreicht ist und der Vorgang startet von vorne. Dabei kann nur Gas durch den Wellschlauch aus dem oberen Bereich der Box entweichen. Da Argon sehr viel schwerer ist als die Bestandteile der Luft, sammelt es sich im unteren Bereich der Box, während über den Wellschlauch die leichtere Luft entweicht. Durch Einstellen des Belüftungsventils kann man direkt Einfluss auf die Geschwindigkeit des Vorgangs nehmen. Dabei gilt: Je langsamer der Vorgang desto besser entmischen sich die einzelnen Gase und desto weniger Argon wird benötigt. Die graue Box kann auf die gleiche Weise geflutet werden. Da sich bei dieser Box ein Flansch auf dem Dach befindet, kann dort das Entlüftungsventil installiert werden.

Wieviel Zeit für den Vorgang benötigt wird, bis eine Box geflutet ist, hängt von deren Größe und der Einstellung des Entlüftungsventils ab, weshalb nur ungefähre Zeitangaben gemacht werden können. Außerdem wurde jede Box im Rahmen dieser Arbeit nur einmal mit dieser Methode befüllt, so dass hier noch weitere Erkenntnisse gewonnen werden können. Während des Flutens wurde in etwa stündlichen Intervallen die Umwälzung kurz gestartet und der Sauerstoff- bzw. der Wasser-Sensor ausgelesen. Der Vorgang Flutens wurde beendet, als die Sensoren weniger als 100ppm O₂ bzw. H₂O anzeigten. Bei der grauen Box war dieser Zustand nach etwa 2 h erreicht, während bei der blauen etwa die doppelte Zeit benötigt wurde. Für den gesamten Vorgang wird etwa eine 10 l Flasche Argon mit 200 bar benötigt.

Regeneration der Boxen

Die Intervalle, in denen die Boxen regeneriert werden müssen, sind stark davon abhängig wie die Filter mit Verunreinigungen belastet werden. Konkrete Quellen für Verunreinigungen sind zum Beispiel Chemikalien, die in der Box gelagert, oder wie oft die Schleusen benutzt werden. Die Intervalle sind durch diese Faktoren extrem unterschiedlich und liegen in einem Zeitfenster von 3 Monaten bis mehreren Jahren. Die blaue Box läuft beispielsweise seit über 2 Jahren ohne Regeneration störungsfrei. In der Box werden nur wenige Chemikalien gelagert. Da die Box im wesentlichen nur für Vorbereitungen der Transportmessungen zum Einsatz kommt, wird die Schleuse ein bis zweimal in der Woche benutzt. Dagegen werden in der Grauen Box eine Vielzahl von Chemikalien und Proben gelagert, wodurch täglich mehrere Dinge ein oder ausgeschleust werden. Hier sollte der Filter ein bis zweimal im Jahr regeneriert werden.

Undichtigkeiten

Meistens treten Undichtigkeiten an den Handschuhen in Form von Löchern auf, aber auch andere Bauteile wie die Dichtungen an Schleusen oder Flanschen können undicht werden. Meistens erkennt man undichte Stellen nicht direkt, sondern erst nach längerer Zeit, wenn der Filter soweit gesättigt ist, dass die Sauerstoff-

oder Wasser-Sensoren erhöhte Werte anzeigen. Bei starken Verunreinigungen sollte man die Umwälzung des Filters sofort ausschalten. In diesem Fall muss, nach Beseitigung der undichten Stelle, der Filter regeneriert werden. Ist der Sauerstoffwert höher als 200 ppm muss die Box vor der Inbetriebnahme mit der oben erläuterten Methode geflutet werden.

Während einer Undichtigkeit sollten empfindliche Materialien möglichst tief gelagert werden, da sich bei ausgeschalteter Umwälzung das Argon im unteren Bereich der Box anreichert. Im Notfall kann auch während der Suche nach dem Leck zusätzlich Argon, wie beim oben beschriebenen Fluten, in die Box nachgefüllt werden.

Um einen solchen Notfall zu vermeiden, kann man regelmäßig die Dichtigkeit prüfen. Dazu wird die obere Grenze für den Druck auf 12 mBar gesetzt und der Innendruck der Box manuell über das Druckregulierpedal auf diesen Wert gesetzt. Ein Druck von 12 mBar sollte bei einer dichten Box in einer Zeit von 20 min nicht deutlich abfallen. Hierbei ist zu beachten, dass durch Auswölbungen der Handschuhe und der Temperatur im Innenraum der Box Druckschwankungen im Bereich von 1 mBar auftreten können.

3.2 Messung thermodynamischer Größen

Für Messungen der Magnetisierung und Wärmekapazität steht im II. Physikalischen Institut neben einem Squid-Magnetometer und einem von M. Kriener konstruierten Aufbau für Wärmekapazitäts-Messungen [69] ein Physical Property Measurement System (PPMS) der Firma Quantum Design zur Verfügung. Da für das PPMS-System schon eine Lösung zur Messung der Wärmekapazität luftempfindlicher Proben existierte und dieses System einen großen Temperatur-(2-400 K) und Magnetfeldbereich (0-14 T) zugänglich macht, wurden für dieses System auch Lösungen für die Messung der Magnetisierung empfindlicher Proben entwickelt. Das PPMS besteht aus einem ^4He -Dewar mit einem eingebauten Durchflussskryostaten für den es passende Messeinsätze für Magnetisierung (VSM-Puck), spezifische Wärme (HC-Puck), Widerstand, etc. gibt. Im Institut stehen die Einsätze, die von Quantum Design auch als Puck bezeichnet werden, für Magnetisierungs- und Wärmekapazitätsmessungen zur Verfügung, welche auch für die Messung luftempfindlicher Proben genutzt wurden.

Die Messung der thermischen Ausdehnung luftempfindlicher Proben kann mit einem im Institut entwickelten Messstab durchgeführt werden. Hierzu wurde die graue Handschuhbox so modifiziert, dass die Proben innerhalb der Box unter Argon-Atmosphäre in die Messzelle des Stabes eingebaut werden können. Mit der gleichen Methode können empfindliche Proben in die vorhandenen Messzellen eines He^3 -Verdampferstabes eingebaut werden. Für diesen Stab stehen Messzellen für thermische Ausdehnung, Wärmekapazität und Magnetisierung zur Verfügung. Der mögliche Temperaturbereich wird mit diesem Stab auf etwa 250 mK erweitert.



Abbildung 3.1: Die für die Messung luftempfindlicher Proben eingesetzten Probenhalter des VSM. Auf dem Kunststoffhalter (oben) können die Proben mit einem Schumpfschlauch befestigt werden. Die mit Pulverproben gefüllten Suprasilröhrchen werden in den halbrunden Messinghalter (unten) eingeklebt.

In den folgenden Unterabschnitten wird beschrieben, wie luftempfindliche Proben für Messungen der Magnetisierung, Wärmekapazität und thermischen Ausdehnung vorbereitet und in die entsprechenden Messapparaturen eingebaut werden können.

3.2.1 Magnetisierungsmessungen an luftempfindlichen Proben

Der VSM-Einsatz für Magnetisierungsmessungen des PPMS-Systems ist ein Foner-Magnetometer [70–73]. Die Funktion beruht auf dem Induktionsgesetz von Faraday nach dem eine zeitliche Änderungen der magnetischen Flussdichte ein elektrisches Wirbelfeld erzeugt. Das Foner-Magnetometer besteht aus einem Spulenpaar (Pickup-Spulen), in dem die Probe parallel zur Spulenachse mit einer festen Frequenz oszilliert. Die beiden Pickup-Spulen sind gegensinnig (astatisch) gewickelt, damit das Vorzeichen der induzierten Spannung in beiden Spulen gleich ist und sich damit addiert. Ist die Probe magnetisiert, umgibt sie ein Magnetfeld, welches die Pickup-Spulen durchsetzt. Oszilliert die Probe, kann nach dem Induktionsgesetz eine Spannung

$$U_{ind} \propto \omega AM \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

in den Pickup-Spulen detektiert werden, welche von der Schwingungsfrequenz ω , Amplitude A und dem magnetischen Moment M abhängt. Für Messungen in einem äußeren Magnetfeld ist das Pickup-Spulen-Paar im Zentrum eines supraleitenden Magneten platziert. Ein Linearmotor, der auf den Kryostaten gesetzt wird, erzeugt die Oszillation und überträgt sie über einen Stab, an dessen unterem Ende ein etwa 8 cm langer Probenhalter angeschraubt ist, auf die Probe. Der Probenhalter mit Probe befindet sich im Kryostaten im Zentrum des Pickup-Spulen-Paares und des supraleitenden Magneten.

Mehr Details über die Probenaufhängung und das VSM findet man in Referenz 74. Es stehen Probenhalter mit verschiedenen Formen zur Verfügung, auf denen die Proben befestigt werden können. Standard sind Kunststoffhalter mit einer abgeflachten Seite, auf denen die Proben festgeklebt werden können und

halbrunde Halter aus Kunststoff oder Messing, in denen Röhrrchen mit einem Durchmesser von ~ 2 mm eingeklebt werden können. Für Proben, die mit Kleber oder deren Lösemittel reagieren, gibt es auch Klemmhalter. In Abbildung 3.1 ist ein Bild der Probenhalter zu sehen, die für die Messungen in dieser Arbeit benutzt wurden.

Pulverproben

Für sauerstoff- und/oder wasserempfindliche Proben war es notwendig eine Möglichkeit zu finden, die Proben von der Montage auf den Probenhalter bis zum Einbau in den Kryostaten vor Luft zu schützen. Pulverförmige Proben werden hierzu in der Handschuhbox zunächst in Quarzröhrrchen gefüllt, welche anschließend luftdicht verschlossen werden. Die Quarzröhrrchen selbst sollten möglichst kein magnetisches Signal liefern. Aus diesem Grund werden vollsynthetische Quarzrohre der Marke Suprasil der Firma Heraeus mit einem Außendurchmesser von 2 mm verwendet. Damit diese gut in die Probenhalter passen und mit Pulverproben befüllt werden können, werden sie vorher auf eine Länge von ~ 4 cm geschnitten und auf einer Seite zugeschmolzen. Um Verunreinigungen durch diese Arbeitsschritte anschließend zu beseitigen, werden die Röhrrchen vor ihrer Verwendung nochmals in Königswasser ausgekocht.

In Abbildung 3.2 ist die temperatur- ($M(T)$) und feldabhängige ($M(H)$) Magnetisierung eines leeren Suprasilröhrrchens gezeigt. $M(T)$ (links) wurde in Magnetfeldern $B = 1, 5$ und 10 T gemessen und ist für alle Felder negativ und nahezu temperaturunabhängig, was einem diamagnetischen Signal entspricht. $M(H)$, zu sehen in Abbildung 3.2 rechts für eine feste Temperatur von 2.5 K, ist, wie es für einen Diamagneten zu erwarten ist, linear. Die Größe der Magnetisierung eines Suprasilröhrrchens ist ähnlich dem des Probenhalters [75], kann aber für verschiedene Röhrrchen bis zu einer Größenordnung von den gezeigten Daten abweichen. Eine Ursache dafür liegt im Zuschmelzen der Röhrrchen begründet, da dieser Prozess immer unterschiedliche Ergebnisse in Form, Größe und Verunreinigung des aufgeschmolzenen Materials liefert.

Um die Masse der Probe möglichst exakt bestimmen zu können, werden die Suprasilröhrrchen vor und nach der Befüllung auf einer Präzisionswaage gewogen. Die Pulverproben vor dem Einfüllen auf einem Blatt Wägebepapier zu wiegen und anschließend in das Röhrrchen zu füllen ist schwierig umzusetzen, da beim Umfüllen oft Material verloren geht. Wieviel Probenmaterial eingefüllt werden kann, wird durch die Probengeometrie begrenzt. Für das VSM sind prinzipiell kleine, zylinderförmige Proben, bei denen das Verhältnis von Durchmesser/Höhe etwa $3/4$ beträgt, ideal. Für Proben mit abweichender Geometrie müssen bei der Auswertung Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Zu empfehlen ist, die Probenausdehnung auf 3 mm zu begrenzen.

Nach dem Einfüllen der Probe wird das Suprasilröhrrchen mit einer Dichtmasse (Bostik) verschlossen, um es aus der Box ausschleusen zu können. Um den Verschluss für die weiteren Arbeitsschritte zu festigen, insbesondere da die Messung

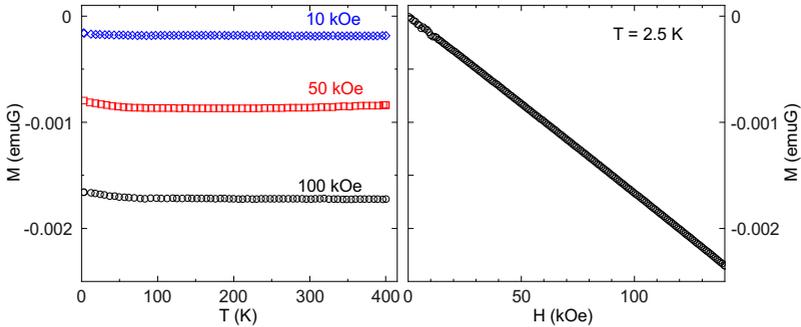


Abbildung 3.2: Links ist die temperaturabhängige Magnetisierung $M(T)$ eines leeren Suprasilröhrchens bei verschiedenen Magnetfeldern zu sehen. Das Signal ist diamagnetisch und liegt in der Größenordnung des Probenhalters. Rechts ist die entsprechende feldabhängige Magnetisierung $M(H)$ des Röhrchens bei einer Temperatur von 2.5 K. $M(H)$ ist linear, wie es für einen Diamagneten zu erwarten ist.

selbst im PPMS bei einem Druck von $\sim 1 - 10$ mBar durchgeführt wird, wird die Dichtmasse mit einem Kleber fixiert. Als Kleber eignen sich Cyanacrylat-Klebstoffe, die gut auf Glas haften. Das auf diese Weise präparierte Suprasilröhrchen kann in einen der halbrunden Probenhalter geklebt werden, wobei die Klebestelle am oberen Ende des Halters positioniert wird. Weiterhin ist darauf zu achten, dass so wenig Kleber wie möglich verwendet wird, damit er für die Messung vernachlässigbar ist. In Abbildung 3.3 ist ein fertig präpariertes Suprasilröhrchen zu sehen, dass in den halbrunden Probenhalter des VSM eingeklebt ist. Für die Messung von Pulverproben ist zu beachten, dass das VSM mit einer maximalen Frequenz von 10 Hz betrieben wird. Bei größeren Frequenzen, insbesondere den voreingestellten 40 Hz, wird bei der Abwärtsbewegung des Messstabes eine Beschleunigung von mehr als 9.81 m/s^2 erreicht, wodurch das Pulver der Bewegung nicht mehr folgen kann.

Probleme bei Pulverproben

Es wurden im Laufe der Zeit auch andere Methoden getestet, um die Quarzröhrchen zu verschließen. Zu Beginn der Arbeit wurde beispielsweise auch das obere Ende der Quarzröhrchen zugeschmolzen. Da innerhalb einer Inertgasatmosphäre keine Flamme erzeugt werden kann, musste dieser Vorgang außerhalb der Handschuhbox durchgeführt werden. Die Quarzröhrchen hatten am oberen Ende einen Trichter, um sie besser mit Probenmaterial füllen zu können. Um die Röhrchen mit einer Flamme erreichen zu können, wurden sie durch ein kleines Loch nach außen geführt, wobei der Trichter in der Endposition das Loch verschloss.

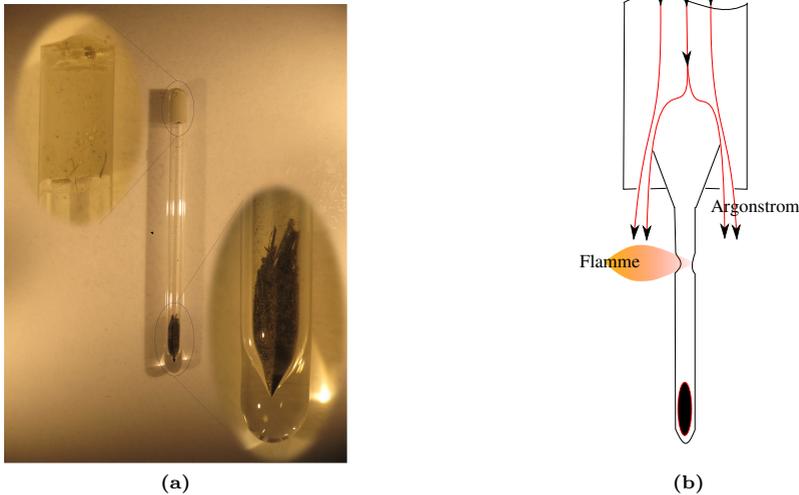


Abbildung 3.3: (a) Präpariertes Suprasilröhrchen für die Magnetisierungsmessung von luftempfindlichen Pulverproben. Das geschmolzene untere Ende und der obere Verschluss mit Dichtmasse und Kleber sind zusätzlich vergrößert gezeigt. (b) Schematische Darstellung des Zuschmelzens eines Suprasilröhrchens im Argonstrom.

Während des gesamten Vorgangs wurden die Quarzröhrchen durch einen geringen Überdruck mit Argon umspült. Nach dieser Vorbereitung konnte der untere Teil der Röhrchen vom Trichter abgeschmolzen werden, was in Abbildung 3.3(b) gezeigt ist.

Auch die EuC_2 Proben, welche später besprochen werden, wurden anfangs auf diese Weise für die Magnetisierungsmessungen vorbereitet. Die Methode erwies sich allerdings als zu unsicher, da häufig EuO -Verunreinigungen in den Magnetisierungskurven detektiert wurden. Abbildung 3.4 zeigt drei Messungen der Suszeptibilität von EuC_2 in verschiedenen präparierten Quarzröhrchen. Für die Messungen 2 und 3 wurden die Quarzröhrchen, wie gerade beschrieben, außerhalb der Handschuhbox abgeschmolzen. Die Kurven zeigen deutliche Stufen bei 69 K, was zweifelsfrei auf den ferromagnetischen Übergang von EuO -Verunreinigungen zurückzuführen ist. EuO ist eines der ersten Reaktionsprodukte von EuC_2 bei Kontakt mit Luft. Zum Vergleich zeigt Messung 1 die Suszeptibilität einer EuC_2 -Probe in einem Quarzröhrchen, das innerhalb der Handschuhbox mit Dichtmasse verschlossen und außerhalb mit Cyanacrylat-Klebstoff versiegelt wurde.

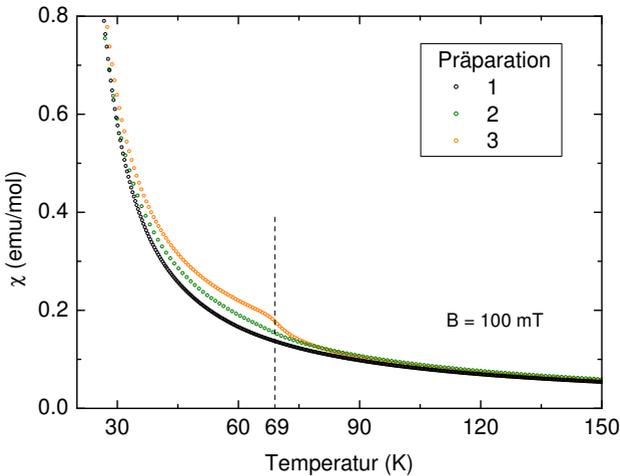
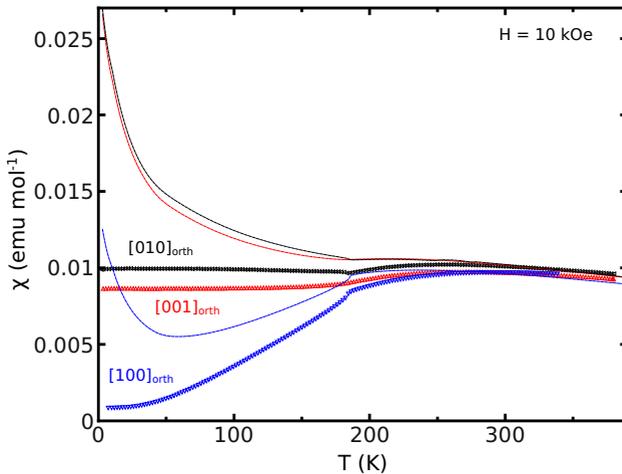


Abbildung 3.4: Messungen der Suszeptibilität an drei EuC_2 -Proben der gleichen Charge. Für Messung 1 wurde das Quarzröhrchen mit Dichtmasse verschlossen, für 2 und 3 mit einer Flamme im Argonstrom zugeschmolzen. Bei den Messungen 2 und 3 treten bei 69 K, der Curie-Temperatur von EuO , Anomalien auf.

Einkristalline Proben

Da einkristalline Proben ab einer bestimmten Größe nicht mehr in die Suprasilröhrchen passen und sich dort nicht fixieren lassen, wurde für diese eine andere Methode entwickelt. Die Einkristalle können innerhalb der Handschuhbox auf einem flachen Probenhalter entsprechend der gewünschten Kristallachsen ausgerichtet und platziert werden. Um sie für den Einbau ins VSM luftdicht zu verschließen, wird ein Schrumpfschlauch über den Probenhalter samt Probe gezogen und erwärmt. Der Schrumpfschlauch sollte vom Durchmesser so gewählt werden, dass er nach der Erwärmung die Probe fest umschließt und dicht am Probenhalter anliegt. Anschließend kann der Probenhalter ausgeschleust und ins VSM eingebaut werden. Dieses Verfahren ist allerdings nur möglich, wenn die Erwärmung der Probe nicht schadet.

Abbildung 3.5 zeigt Suszeptibilitäts-Messungen an BaMn_2O_3 entlang der kristallographischen Achsen, die einmal „herkömmlich“ und ein anderes mal mit der „Schrumpfschlauch-Methode“ durchgeführt wurden. Bei den herkömmlichen Messungen wurde die Oberfläche der Probe kurz vor der Messung von allen Oxiden befreit und anschließend so schnell wie möglich in das VSM eingebaut. Die



(a)



(b)

Abbildung 3.5: (a) Die Symbole zeigen Messungen der Suszeptibilität entlang der [100], [010] und [001]-Achse von BaMn_2O_3 , das mit einem Schrumpfschlauch (b) vor Luftkontakt geschützt wurde. Zum Vergleich zeigen die Linien Daten einer Probe deren Oberfläche vor den Messungen von Oxiden befreit und anschließend zügig ins VSM eingebaut wurde.

Proben waren während des Einbaus für etwa 10 Minuten der Luft ausgesetzt und zeigten keine sichtbare Oxidschicht. Die Daten dieser Messungen zeigen dagegen unterhalb von 200 K deutlich größere Suszeptibilitäten als die durch den Schrumpfschlauch geschützten Proben und unterhalb von 50 K einen starken paramagnetischen Anstieg, der vermutlich durch Verunreinigungen hervorgerufen wird.

BaMn_2O_3 reagiert nur langsam mit Luft, wodurch sich eine poröse bräunliche Oxidschicht an der Oberfläche bildet. Die Oxidschicht ist gut zu erkennen und kann leicht entfernt werden. Das Ergebnis zeigt aber, dass auch nicht sichtbare Oxide, die innerhalb weniger Minuten entstehen, die Magnetisierung stark beeinflussen. Hier kann durch die Vorbereitung der Probe in einer Inertgas-Atmosphäre und einen Schutz der Probe vor Luftkontakt während des Einbaus in die Messapparatur eine deutlich bessere Datenqualität erreicht werden.

3.2.2 Messung der Wärmekapazität

Für die Messung der spezifischen Wärme an luftempfindlichen Proben wurde von H. Hartmann eine Schleuse für das PPMS-System konstruiert [76]. Die Schleuse

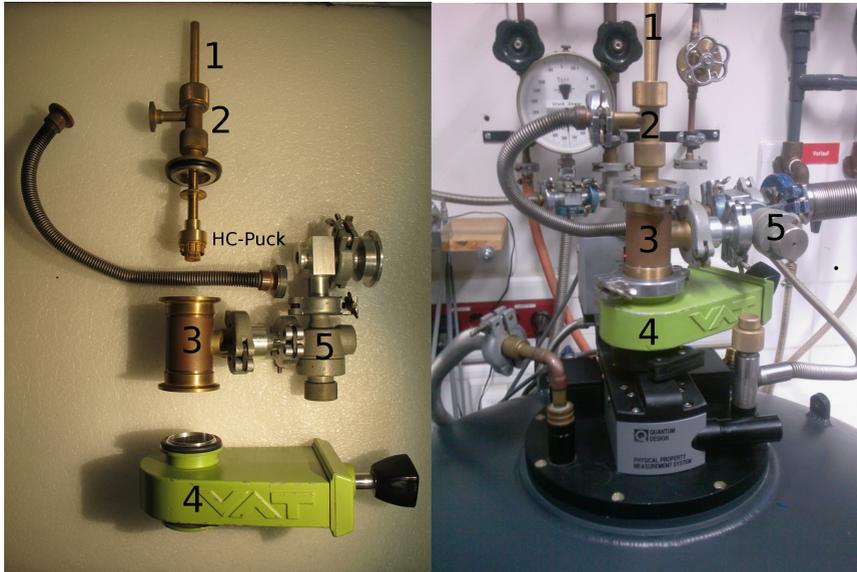


Abbildung 3.6: Die linke Seite zeigt die einzelnen Teile der Schleuse für Wärmekapazitätsmessungen im PPMS. Die Teile werden in der Handschuhbox zusammengesetzt, so dass der HC-Puck geschützt vor Luft zum PPMS transportiert werden kann. Die rechte Seite zeigt die zusammengesetzte Schleuse auf dem Dewar des PPMS. Mit der Stange (1) kann der HC-Puck ins Dewar geschoben und installiert werden.

und deren Handhabung ist in Referenz 76 beschrieben und soll hier nur kurz dargestellt werden. In Abbildung 3.6 sind die wesentlichen Elemente der Schleuse gezeigt. Der Messpuck für die spezifische Wärme (auch HC-Puck bezeichnet) ist an der Stange (1) angeschraubt und befindet sich im Inneren des Rohres (3), welches unten mit einem Schiebeventil (4) verschließbar ist. Die Durchführung der Stange (1) zum Inneren des Rohres ist mit zwei Quetschverschraubungen (2) abgedichtet. Die Teile (1) bis (4) mit dem HC-Puck bilden eine transportable Schleuse, die innerhalb einer Handschuhbox zusammengebaut wird. Sind die Ventile (4) und (5) geschlossen, kann der gesamte Aufbau ausgeschleust und zum PPMS gebracht werden. Dort wird das Schiebeventil mit dem Probenraum des PPMS verbunden und, nach dem Spülen des Systems mit Helium, geöffnet. Der HC-Puck kann danach über die Stange (1) in das PPMS geschoben werden, bis der Puck im Stecker am Boden des Probenraums plaziert ist. Um ein eventuelles Eindringen von Luft durch die Quetschverschraubungen auszuschließen wird während des Arbeitens mit der Schleuse kontinuierlich ein Vakuum zwischen den beiden Quetschverschraubungen gepumpt. In einem zweiten Schritt werden

die Strahlungsschilde (Baffleset) mit dem Aktivkohle-Sorb auf die gleiche Weise installiert. Hierzu muss das Rohr (3) verlängert werden, damit das Baffleset in die Schleuse passt.

In der Praxis werden mit diesem Aufbau keine Temperaturen unter 4 K erreicht, was vermutlich an dem für diesen Zweck nachgebauten Baffle-Set liegt. Für den Stab des nachgebauten Baffle-Sets wurde als Material Edelstahl gewählt, welches eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die Originale aus Fieberglass hat.

Probleme

Probleme können bei der Befestigung mancher Proben auf der Messplattform des HC-Pucks auftreten. Üblicherweise werden die Proben mit Apiezon-Fett auf der Plattform festgeklebt. Diese Technik kann nur angewendet werden, wenn die Proben nicht mit dem Apiezon-Fett reagieren, was für jede Probe individuell getestet werden muss. Das Problem einer Reaktion zwischen Probe und dem Apiezon-Fett trat in der Vergangenheit erst einmal bei PrI_2 auf. Prinzipiell kann das verwendete Fett als chemisch inert angesehen werden. Um fettempfindliche Proben zu schützen, können diese in einer Sputteranlage mit Gold bedampft werden. Gold sollte als Edelmetall weder mit den Proben noch mit dem Fett reagieren und somit eine Schutzschicht bilden.

Eine weitere Problematik ist, dass sich manche Pulverproben nicht zu stabilen Pellets pressen lassen, was für die Messung der Wärmekapazität notwendig ist. Die in den Handschuhboxen verwendeten Handpressen erreichen nicht die hohen Drücke von Hydraulik-Pressen, weswegen das Problem instabiler Proben-Pellets in der Praxis häufiger auftritt. In diesem Fall kann das Probenmaterial mit Goldpulver vermischt und anschließend zu einem Pellet gepresst werden. Stabile Pellets wurden mit einem Mischungsverhältnis Gold/Probe = 1/3 erreicht. Ein weiterer Vorteil des Goldes ist seine hohe Wärmeleitfähigkeit, wodurch sich die Wärmeenergie der Heizpulse während der Messung schnell über die Probe verteilt. Für die Auswertung der Daten muss der Goldanteil in der Probe präzise bestimmt werden, um die Wärmekapazität des Goldes von der gemessenen abziehen zu können.

3.2.3 Messung der thermischen Ausdehnung

Die graue Box sollte so modifiziert werden, um einen Messstab für die thermische Ausdehnung aufnehmen zu können. Der ursprünglich dafür gedachte Stab wurde von Pott und Schefzyk aufgebaut und kann die thermische Ausdehnung von Proben in einem Temperaturbereich von 2 bis 180 K ohne äußeres Magnetfeld messen [77]. Der Stab ist relativ schwer, unhandlich und wird bei Messungen unempfindlicher Proben mit Hilfe eines Flaschenzugs und einer unter der Decke verlaufenden Schiene mit Laufkatze vom Probeneinbau zum Kryostaten gebracht. Diesen Stab in eine Handschuhbox einzuschleusen und für eine Messung vorzubereiten hätte einen enormen Aufwand bedeutet, so dass schon nach kurzer Zeit von dem Vorhaben Abstand genommen wurde.

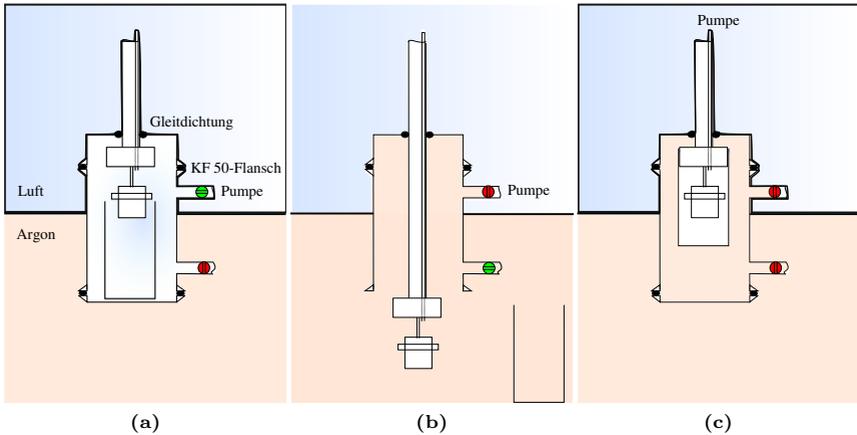


Abbildung 3.7: Die Messstäbe, die in Durchflußkryostaten betrieben werden, oder der Heliox von Oxford, besitzen eine eigene Gleitdichtung und können in der grauen Handschuhbox über die Schleuse auf dem Dach aufgenommen werden. Die Bilder (a) bis (c) verdeutlichen den Vorgang des Ein- und Ausschleusens.

Ausschlaggebend für diese Entscheidung war die Entwicklung eines neuen Messstabes für thermische Ausdehnung, im Folgenden als TAD-Stab bezeichnet, der in einem Durchflußkryostaten in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K betrieben werden kann. Da der Durchflußkryostat prinzipiell in den vorhandenen Magnetkryostaten betrieben wird, sind damit auch Messungen in Magnetfeldern möglich. Weiterhin besitzt dieser Stab eine eigene Schleuse, um ihn einfach und schnell in einen Durchflußkryostaten einbauen zu können. Die Schleuse verhindert, dass während des Einbaus Luft in den Kryostaten gelangt, deren Bestandteile während der Messung kondensieren und den Betrieb beeinträchtigen. Um diese Schleuse auch für die Handschuhbox übernehmen zu können ist im Dach der Box ein doppelseitiger Flansch (KF 50) eingebaut worden, auf dem die stabeigene Schleuse angedockt werden kann. Ein Bild der stabeigenen Schleuse des TAD-Stabes und dem installierten Flansch auf dem Dach der grauen Handschuhbox ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Die Funktion der Schleuse ist schematisch in Abbildung 3.7 gezeigt¹:

- (a) Nachdem der Stab mit dem Flansch verbunden ist, befindet sich die Messzelle in der geschlossenen Schleuse, welche mit einer Pumpe evakuiert wird. Die Vakuum-Becher der Stäbe sollten geöffnet sein und können prinzipiell auch über die große Schleuse getrennt vom Stab eingeschleust

¹Die Prozedur bezieht sich auf den neuesten Messstab für thermische Ausdehnung von S.Orbe [78].

werden.

- (b) Ist die Schleuse evakuiert, wird das Ventil zur Pumpe geschlossen und die Schleuse über das Ventil im Inneren der Handschuhbox mit Argon geflutet. Anschließend kann der untere Deckel der Schleuse entfernt und die Messzelle in den Innenraum der Handschuhbox geschoben werden.
- (c) Nach erfolgreichem Einbau einer Probe in die Messzelle kann der Vakuumbeker des Messstabes montiert und über die stabeigene Pumpleitung evakuiert werden. Anschließend wird die Messzelle, jetzt bereits geschützt im Vakuumbeker, zurück in die Schleuse gezogen. Nach der Montage des unteren Deckels und dem Schließen aller Ventile kann der Stab vom Flansch getrennt und zum Kryostaten gebracht werden.

3.3 Messung von Transportgrößen

In dieser Arbeit wurden Messungen des elektrischen Widerstands und des Hall-Effekts an luftempfindlichen Proben durchgeführt. Dazu musste jede Probe individuell für die Messung der entsprechenden Transportgröße vorbereitet und mit den nötigen elektrischen Kontakten versehen werden. Da die Proben häufig nur wenige Millimeter groß sind, ist die Kontaktierung bereits bei luftstabilen Proben schwierig. Für luftempfindliche Proben musste zunächst ein Platz geschaffen werden, an welchem die Kontaktierung in einer Inertgas-Atmosphäre durchgeführt werden konnte. Hierzu wurde die blaue Handschuhbox umfassend umgebaut und mit zusätzlichem Equipment ausgestattet. Die Umbauten erlauben weiterhin, die kontaktierten Proben, innerhalb der Handschuhbox, in die im Institut entwickelten Messstäbe für Transportgrößen, einzubauen. Die Stäbe können in verschiedenen Magnetkryostaten betrieben werden, wodurch Messungen an luftempfindlichen Proben im Temperatur- und Magnetfeldbereich von 4-300 K bzw. 0-17 T möglich sind. Im Folgenden werden die Umbauten an den Handschuhboxen, die Messungen und deren Auswertung detailliert beschrieben.

3.3.1 Die blaue Box

Die blaue Handschuhbox wird primär zur Vorbereitung von Transportmessungen eingesetzt. Zu diesem Zweck wurde in die Frontscheibe ein Mikroskop integriert und ein Kontaktierplatz mit einem beweglichen Tisch aufgebaut. Der originale Mikroskoptisch erwies sich für die Kontaktierung von Proben als unbrauchbar. Er war über eine starre Edelstahlstange mit dem Mikroskop verbunden und konnte über einen Schneckenantrieb in der Höhe verstellt werden. Für die ersten Kontaktier-Versuche wurde nur die Glasplatte des Mikroskoptisches durch eine Edelstahlplatte ersetzt. Die Edelstahlplatte wird auch weiterhin verwendet und verfügt zusätzlich über eine Halterung für einen LötKolben. Der LötKolben kann so fixiert werden, dass die Spitze im Blickfeld des Mikroskops liegt. Die Proben



(a)



(b)

Abbildung 3.8: (a) Bei der grauen Handschuhbox wurde ein zusätzlicher Flansch im Dach eingebaut. Bei Messstäben mit eigener Gleitdichtung, wie der in (b) abgebildete TAD-Messstab, können die Messzellen über diesen Flansch in die Box eingeschleust werden. Ein Vorteil ist, dass die Proben innerhalb der Box in die Messzellen eingebaut werden können, während die Ventile und Messzuleitungen der Stäbe von außen zugänglich sind.

können mit diesem Aufbau direkt auf der LötKolbenspitze kontaktiert werden, wodurch der Kontaktkleber bei Bedarf durch Zufuhr von Wärme ausgehärtet werden kann (siehe Abschnitt 3.3.2). Um die Kupferkabel präzise auf die Probe kleben zu können, kamen Manipulatoren zum Einsatz, die auf dem Boden der Handschuhbox gestellt wurden. Bei diesem Aufbau traten große Probleme auf, da sich der Druck in der Handschuhbox, abhängig von der Eintauchtiefe der Arme, ständig ändert, und dies zu einer druckabhängigen Verformung der Box führt. Dabei verformt sich die Frontscheibe mit dem integrierten Mikroskop weniger als der Boden der Box, was zu einer relativen Bewegung zwischen Mikroskopisch und Manipulatoren bzw. den ausgerichteten Kontaktdrähten und der Probe führt. Dabei kann das Einschalten des LötKolbens schon eine relative Bewegung



Abbildung 3.9: Die Handschuhbox zur Vorbereitung der Transportmessungen ist mit einem Mikroskop in der Frontscheibe ausgestattet, damit auch an kleinen Proben von wenigen Millimetern Kontakte angebracht werden können. Um die Messstäbe für Transportmessungen ein- und ausschleusen und im Inneren der Box öffnen zu können, wurde an dem Schleusendeckel (rechts) ein Edelstahlrohr angeflanscht und die Box an der linken Seite durch einen zylindrischen Anbau erweitert.

von einigen Millimetern zwischen Kontaktdrähten und Probe bewirken, wodurch eine Kontaktierung von Proben mit wenigen Millimetern unmöglich wird.

Das Problem ließ sich lösen, indem der Mikroskoptisch mit der Höhenverstellung vom Mikroskop getrennt und auf eine Aluminiumplatte montiert wurde. Bei den Kontaktierungen stehen jetzt sowohl der Mikroskoptisch als auch die Manipulatoren auf der Aluminiumplatte am Boden der Box, so dass sich die Kontaktdrähte und die Probe insgesamt aber nicht mehr relativ zueinander bewegen. Der umgebaute Mikroskoptisch mit der LötKolbenhalterung ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Die runde Edelstahlplatte ist drehbar und kann um etwa 0.5 cm in alle Richtungen horizontal verschoben werden. Diese Variabilität des Tisches ist für ein präzises Ausrichten der Kontaktdrähte wichtig, da die Manipulatoren nur in einem eingeschränkten Bereich links und rechts des Tisches aufgestellt werden können.

Weiterhin wurde die Schleuse horizontal erweitert, um komplette Messstäbe für die Transportgrößen vollständig in die Box ein- und ausschleusen zu können. Hierzu kann der originale Schleusendeckel gegen einen modifizierten Deckel, in den ein ≈ 1.5 m langes Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von ≈ 15 cm inte-

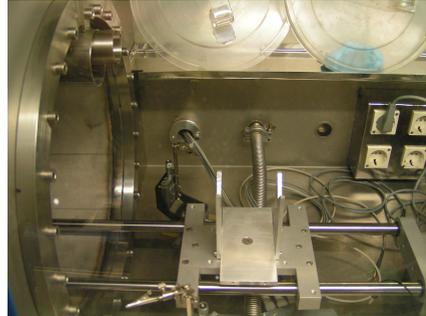


Abbildung 3.10: (Links) Der Kontaktierplatz in der blauen Box besteht aus dem in die Frontscheibe integrierten Mikroskop und dem höhenverstellbaren Mikroskoptisch. Zusätzlich kann der Tisch gedreht und horizontal justiert werden. (Rechts) Das Bild zeigt den Schlitten auf dem die Transportköpfe in den Anbau geschoben werden können.

griert ist, ausgetauscht werden. Das Edelstahlrohr schafft den nötigen Platz, um die langen Messstäbe einschleusen zu können.

Die Box wurde ebenfalls mit einem horizontalen Anbau erweitert, um die eingeschleusten Messstäbe im Inneren zerlegen und zusammenbauen zu können. Dieser Arbeitsschritt erfordert enorm viel Platz. Um das innere Gestänge mit der Probenplattform aus der Edelstahlhülse herauszuziehen ist ein über 3 m langer Raum notwendig. In der Praxis zieht man den Stabkopf nach dem Spülen der Schleuse etwa 20 cm in den Innenraum, löst die Verbindungsklemme der Edelstahlhülse und zieht dann das innere Gestänge des Stabes aus der Hülse in den linken Anbau. Für diesen Arbeitsschritt ist auf den Boden der Box ein Schienen-System mit einem Schlitten montiert das in den linken Anbau führt. Der Schlitten ist so konzipiert, dass die schweren T-förmigen Köpfe der Transportmessstäbe dort abgelegt und in den Anbau geschoben werden können (siehe Abbildung 3.10).

Abbildung 3.9 zeigt die gesamte blaue Handschuhbox mit den beschriebenen Umbauten. Auf der rechten Seite des Bildes ist der modifizierte Schleusendeckel mit dem angeflanschten Rohr zu sehen, in dessen Inneren ein Transportmessstab liegt. Wegen des hohen Gewichts lagert das Rohr mit dem Deckel auf einem rollbaren Gestell und kann an die Schleuse herangefahren werden.

3.3.2 Präparation der elektrischen Kontakte

Um den Widerstand oder den Hall-Effekt experimentell ermitteln zu können, müssen Messleitungen für Strom und Spannung über elektrische Kontakte mit den Proben verbunden werden. Unglücklicherweise haben die Proben in der Regel Abmessungen von wenigen Millimetern, was meist auch kleine Spannungen oder Ströme bedeutet, die für die Bestimmung der physikalischen Effekte gemessen werden müssen. Die auftretenden Spannungen sind sehr klein, im Bereich von einigen Mikrovolt oder weniger. In diesem Zusammenhang bekommen die elektrischen Kontakte eine große Bedeutung für den Erfolg einer Messung, denn schlechte Kontakte haben eine Vielzahl von Problemen zur Folge. Die Qualität eines elektrischen Kontakts wird über seinen Kontaktwiderstand, der nicht auf Messleitung oder Probe zurückzuführen ist, beurteilt. Da die Kontaktwiderstände sehr stark vom Probenmaterial und dessen Besonderheiten wie Oberflächenbeschaffenheit etc. abhängen, gibt es keine generellen Werte wann ein Kontakt gut oder schlecht ist. Bei Metallen lassen sich im Idealfall Kontaktwiderstände von wenigen Ohm erreichen, während bei Isolatoren einige $k\Omega$ schon als guter Kontaktwiderstand bezeichnet werden können. Als Regel ergibt sich aus dieser Erfahrung, den Kontaktwiderstand so klein wie möglich zu halten, was nicht für alle Proben auf dem gleichen Weg erreicht wird. Manchmal müssen verschiedene Möglichkeiten ausprobiert werden, um optimale Ergebnisse zu erhalten.

Generell ist auch zu überprüfen, ob die Proben mit den für die Kontakte verwendeten Klebern und Lacken reagieren, was häufig an den enthaltenden Lösemitteln liegt. Für die elektrischen Kontakte wurde aus diesem Grund ein lösemittelfreier Zwei-Komponenten Silber-Epoxyd-Kleber (EPO-TEK H20E) verwendet. Die beiden Komponenten wurden in getrennten, vakuumdichten Röhrchen in die Handschuhbox eingeschleust, so dass für jede Kontaktierung jeweils eine gewünschte Menge Silberkleber innerhalb der Box aus den Komponenten gemischt werden konnte. Der Kleber kann länger als zwei Tage verarbeitet werden, lässt sich aber schnell durch Erhitzen aushärten. Dabei spielt das Erhitzen, das sogenannte Ausheizen der Kontakte, eine wesentliche Rolle für den Kontaktwiderstand.

In den hier durchgeführten Versuchen wurden etwa 3-4 cm lange und 20-50 μm dicke Kupferkabel nacheinander mit dem Silber-Epoxyd-Kleber auf die Probe geklebt. Die Kabelenden wurden vorher abisoliert und verzinnt, was aus pragmatischen Gründen außerhalb der Handschuhbox vorbereitet werden sollte. Dabei sind Kupferkabel die beste Lösung, da sie eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit haben. Die hohe elektrische Leitfähigkeit verhindert ein Aufheizen der Kabel durch die Messströme, was sich zwangsläufig auf die Probe übertragen würde, die gute Wärmeleitfähigkeit unterstützt die thermische Ankopplung der Probe an die Umgebung.

Um einen geklebten Kontakt zunächst zu fixieren ist es notwendig, den Kleber für etwa 30 s auf höchstens 100°C zu erhitzen. Danach ist der Kleber an diesem Kontakt soweit fest, dass die weiteren Kabel angeklebt werden können. Es ist

175°C	45 s
150°C	5 min
120°C	15 min
100°C	2 h
80°C	3 h

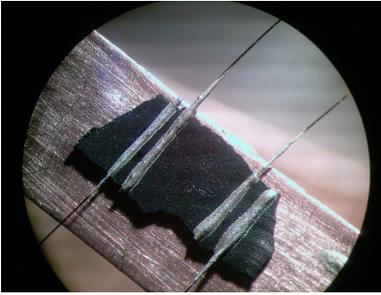
Tabelle 3.1: Aushärtung des EPO-TEK H20E in Abhängigkeit der Temperatur.

wichtig, einen einzelnen Kontakt nicht zu lange und mit zu hohen Temperaturen zu heizen, da zum Schluss nochmal alle Kontakte gemeinsam bei einer höheren Temperatur ausgehärtet werden, die Ersten also mehrfach geheizt werden. Wie lange ausgehärtet werden muss, hängt von der Temperatur ab und wird vom Hersteller grob in der Tabelle 3.1 angegeben. Um bestmögliche Kontaktwiderstände zu erhalten, kann der Widerstand durch zwei nebeneinander liegende Kontakte während des Heizens beobachtet werden. Es kann prinzipiell geheizt werden solange sich der Widerstand verringert. An Luft kommt es bei zu hohen Temperaturen und/oder einer zu langen Zeit des Heizens zu einer Oxidation des Klebers, und die Kontaktwiderstände steigen wieder an. Dieser Effekt ist von mir innerhalb der Handschuhbox unter Argonatmosphäre nicht beobachtet worden, wodurch das Ausheizen der Kontakte innerhalb der Box wesentlich unkritischer ist.

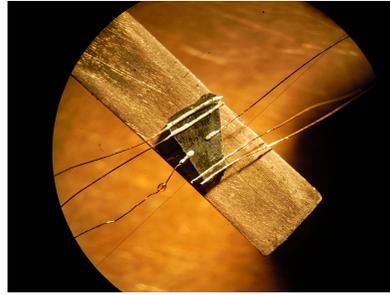
Die mit der obigen Vorgehensweise hergestellten Kontakte lieferten bei einer LiFeAs-Probe Kontaktwiderstände von $\approx 1 - 3 \Omega$. Bei verschiedenen halbleitenden EuC_2 -Proben unterschiedlicher Stöchiometrie variierten die Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Proben von 10Ω bis zu etwa 200Ω . Proben mit einem höheren eigenen Widerstand bei Raumtemperatur zeichneten sich auch durch höhere Kontaktwiderstände aus.

Widerstand

Die Widerstandsmessungen wurden mit der Vierpunkt-Methode durchgeführt, bei der die Probe über zwei Kontakte in einen Stromkreis mit Strom I_{xx} eingebunden wird, und über die anderen beiden Kontakte parallel die abfallende Spannung U_{xx} gemessen wird. Bei dieser Methode wird die Spannung gemessen, die zwischen den Spannungskontakten ausschließlich über die Probe abfällt, nicht über die Kontaktwiderstände. Kritisch bei dieser Methode ist die Wahl des Stroms I_{xx} , der so groß sein sollte, dass eine genügend große messbare Spannung U_{xx} über die Probe abfällt, andererseits die Probe durch den Messstrom nicht nennenswert aufgeheizt wird. Aufheizeffekte aufgrund zu großer Messströme verfälschen generell die Daten und können in Messkurven in ungünstigen Fällen Anomalien erzeugen, die nicht auf die Probe zurückzuführen sind. Abbildung 3.11(a) zeigt eine für Widerstandsmessungen vorbereitete Probe, während Abbildung 3.12 schematisch die Ströme und messbaren Spannungen bei Widerstands- und Hall-Effekt-Messungen verdeutlicht. Für eine exakte Auswer-



(a) EuC_2 Probe.



(b) LiFeAs Probe.

Abbildung 3.11: Kontaktierte Proben für Messung des (a) Widerstands und (b) Hall-Effekt.

tion des spezifischen Widerstands müssen der Abstand der Spannungskontakte b und die Querschnittsfläche der $y - z$ -Ebene bekannt sein. Deshalb wäre eine kubische Form der Probe ideal, die bei den Proben nicht vorlag und nicht einfach hergestellt werden konnte. Bei dem Versuch Proben zu sägen traten zahlreiche Probleme auf. Wegen der großen Reaktivität konnten die Proben für eine Säugung beispielsweise nur eingespannt und nicht zur Stabilisierung auf eine Unterlage geklebt oder mit Kleber überzogen werden, weshalb Risse oder Brüche die Folge waren. Um Verluste durch die Bearbeitung der Proben zu vermeiden, wurde daher auf eine perfekte kubische Form verzichtet.

Hall-Effekt

Um die transversal zum Strom I_{xx} auftretende Hall-Spannung U_{xy} messen zu können, wurden, wie in Abbildung 3.11(b) gezeigt, zwei weitere Kontakte an den Seiten der Probe angebracht. Die Hall-Kontakte sollten sich möglichst exakt gegenüberliegen, da im Fall eines Versatzes, meist Offset genannt, U_{xy} anteilig von der auftretenden longitudinalen Spannung U_{xx} überlagert wird. Diese longitudinale Spannung kann bereits bei geringem Offset der Hall-Kontakte größer sein als die eigentliche Hallspannung und muss später bei der Auswertung korrigiert werden. Weil die Größe von $U_{xy} = R_H BI \cdot 1/d$ nicht nur vom Magnetfeld B und dem Strom I , sondern auch stark von der Probendicke d abhängt, spielt die Probengeometrie auch hier eine große Rolle. Mit zunehmender Dicke d einer Probe sinkt die auftretende Hallspannung U_{xy} .

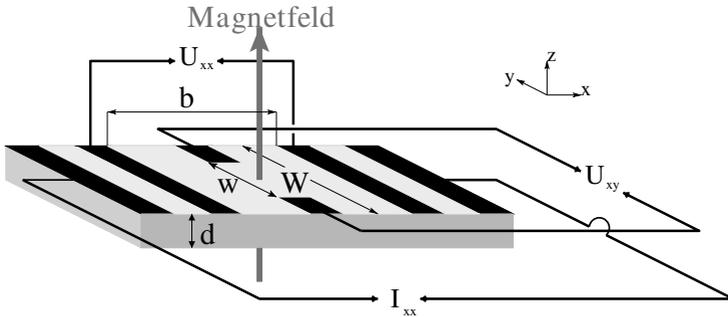


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung einer kontaktierten Probe zur Messung des longitudinalen Widerstands und der Hallspannung.

3.3.3 Details zu Messung und Auswertung von Widerstand und Hall-Effekt

Bei allen hier gezeigten Messungen wurden die vorbereiteten Proben innerhalb der Handschuhbox auf der Messplattform eines Transportmessstabes fixiert und die Kabel an der Pinplatte mit den entsprechenden Messleitungen des Stabes verbunden. Die Ankopplung der Probe an die Plattform, die im wesentlichen aus einem massiven Kupferblock besteht, muss gut sein, da die Temperaturen von Probe und Kupferblock während der Messung idealerweise identisch sein sollten. Für die Messungen von Widerstand und Hall-Effekt, bei denen ein Strom durch die Probe fließt, ist darauf zu achten, dass die Probe elektrisch gegen die Messplattform isoliert ist. In der Praxis hat sich bewährt zwischen Probe und Kupferblock ein doppelseitiges Klebeband zu legen. Als weitere Möglichkeit können Saphir-Plättchen zur elektrischen Isolation der Probe verwendet werden. Saphir ist, trotz seiner elektrisch isolierenden Eigenschaft, mit $\approx 3000 \text{ W/Km}$ bei 30 K ein vergleichbar guter Wärmeleiter wie Kupfer. Die Probe kann mit Apiezon-Fett auf dem Saphirplättchen befestigt werden, während das Saphirplättchen am besten mit Silber-Epoxyd-Kleber auf dem Kupferblock geklebt wird.

Der Messstab kann innerhalb der Handschuhbox vollständig zusammengebaut und anschließend ausgeschleust werden. Im zusammengebauten Zustand sind die Transportmessstäbe vakuumdicht, so dass die Proben während des Transports zum Kryostaten weiterhin in Argon-Atmosphäre verbleiben. Vor der Messung wird der Stab über ein Ventil am Stabkopf an eine Turbopumpe angeschlossen und evakuiert. Hier ist bei luftempfindlichen Proben darauf zu achten, dass zunächst die Pumpleitung bis auf einen Druck $<10^{-4} \text{ mbar}$ abgepumpt werden sollte. Ist dies erreicht, wird der Pumpvorgang unterbrochen und die Pumpleitung mit dem Argon aus dem Messstab geflutet. Anschließend kann der Stab für die Messung evakuiert und in den Kryostaten eingebaut werden. Weitere Infor-

mationen über Bauprinzip und Handhabung der Transportmessstäbe werden in den Referenzen 79, 80 gegeben.

Als Kryostaten stehen verschiedene Modelle von Oxford Instruments und Cryogenic mit eingebauten supraleitenden Magnetspulen zur Verfügung. Die Magnetspulen werden über Netzteile (Oxford IPS 120) mit Strömen von 0-120 A versorgt und erzeugen Magnetfelder bis zu 17 Tesla. Die Temperatur der Probenplattform kann zwischen ≈ 5 bis 300 K variiert werden. Geregelt wird die Temperatur über einen mit Kupferdraht umwickelten Heizbecher, der von einem Temperaturregler (Lakeshore 340) mit eingebauten PID-Algorithmus angesteuert wird. Sowohl die Temperatur als auch das Magnetfeld kann für die Messung entweder stabilisiert oder kontinuierlich variiert (gesweept) werden. Als Kriterien für Stabilität werden bei der Temperatur bei Mittelung über 100 Punkte, sowohl für die Abweichung von der Soll-Temperatur als auch für Standardabweichung 1 mK oder besser erreicht. Das Magnetfeld wird vom zugehörigen Netzteil als stabil vorgegeben.

Zur Datenaufzeichnung wurde das, im II. Physikalischen Institut entwickelte, Messprogramm KSR eingesetzt [81, 82]. Es übernimmt das Ansteuern von Messgeräten und die Datenaufzeichnung und wurde ursprünglich für typische Messabläufe bei der Messung von Transportgrößen entwickelt.

Hall-Effekt

Für die Hall-Effekt-Messungen wurden sowohl die Temperatur als auch das Magnetfeld stabilisiert und ein Gleichstrom (DC-Methode) durch die Probe geschickt. Zusätzlich wurde während der Messung die Stabilität der gemessenen Spannungen überprüft, die für 100 gemessene Werte üblicherweise besser als 10 nV für Standardabweichung und Steigung war. Erst wenn die Stabilitätskriterien über 100 kontinuierliche Messungen der Temperatur und Spannungen erfüllt sind, wird ein Messpunkt aus den gemittelten 100 Daten aufgezeichnet. Um an den Kontakten auftretende Thermospannungen zu eliminieren, wurde bei jeder Temperatur und jedem Magnetfeld der Messstrom umgepolt und die gemittelten Spannungen über $U(I) = (U(+I) - U(-I))/2$ ermittelt. Um die nötigen Ströme zu erzeugen und die Spannungen zu messen, wurden Präzisionsstromquellen (Keithley 2400) und Nanovoltmeter (Keithley 2182, Keithley 182) verwendet. Die Nanovoltmeter wurden bei den Messungen grundsätzlich mit dem internen analogen Filter und der höchsten Integrationszeit betrieben.

Wie schon erwähnt, ist das gemessene Spannungssignal an den Hall-Kontakten nicht die reine Hall-Spannung U_{xy} , sondern wird aufgrund eines Offsets der beiden Kontakte in der Regel von einer longitudinalen Spannung U_{xx} überlagert. U_{xx} ist der Spannungsabfall aufgrund des Ohmschen Widerstands oder, im Falle eines äußeren Magnetfeldes, dem Magnetwiderstand. Die Anteile von U_{xx} und U_{xy} an der gemessenen Spannung können leicht separiert werden, indem sowohl in positiven als auch in, vom Betrag gleichen, negativen Magnetfeldern gemessen wird und anschließend die bezüglich des Feldes symmetrischen und antisymme-

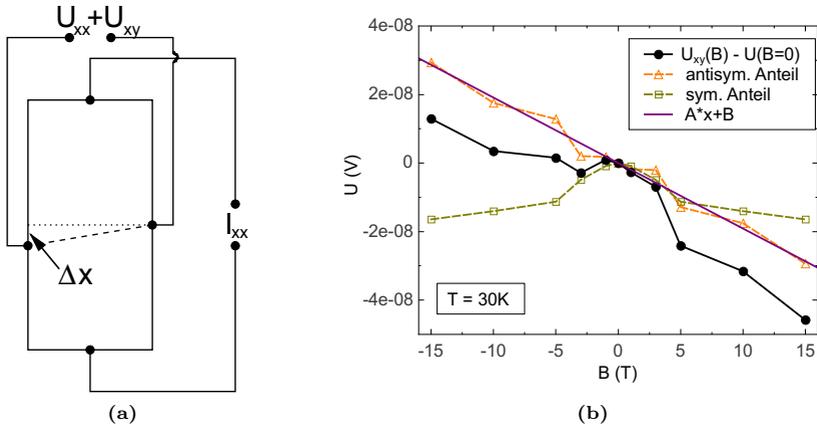


Abbildung 3.13: (a) Schematische Darstellung der Spannungsüberlagerung durch Kontakt-Offset. (b) Extraktion der symmetrischen U_{xx} und antisymmetrischen U_{xy} Anteile der an den Hall-Kontakten gemessenen Spannungen.

trischen Anteile der Spannung extrahiert werden. Aus den Onsager-Relationen folgt, dass der symmetrische Anteil dem Magnetwiderstand zugeordnet werden kann, während der antisymmetrische auf den Hall-Effekt zurückzuführen ist. Abbildung 3.13 verdeutlicht die Problematik der Überlagerung aus longitudinalen und transversalen Spannungen (a) und zeigt eine typische Extraktion der symmetrischen und antisymmetrischen Anteile der gemessenen Spannungen bei verschiedenen Magnetfeldern. Um die Daten besser vergleichen zu können sind von den Messdaten und dem symmetrischen Anteil der konstante Ohmsche Anteil der Spannung $U(B=0)$ abgezogen, so dass alle Datensätze durch den Ursprung gehen. Über

$$U_{Hall} = R_H \frac{I}{w} \cdot B, \quad (3.2)$$

kann der Hallkoeffizient $R_H = A \cdot w / I$ aus der Steigung A der angepassten lila Geraden in Abbildung 3.13(b) ermittelt werden.

Der größte Fehler bei dieser Methode liegt in der exakten Bestimmung des Abstandes auf den sich die gemessene Spannung bezieht. Für die Auswertung wurde der in Abbildung 3.12 eingezeichnete kürzeste Abstand w der Kontakte gewählt, der tatsächliche Abstand kann aber einen Wert zwischen w und W annehmen. Insbesondere für kleine Proben, bei denen $W - w$ die gleiche Größenordnung hat wie w können Fehler $> 100\%$ auftreten. Für die in dieser Arbeit gezeigten Hall-Messungen kann der Fehler allein aus den Kontakten auf etwa 50% abgeschätzt werden.

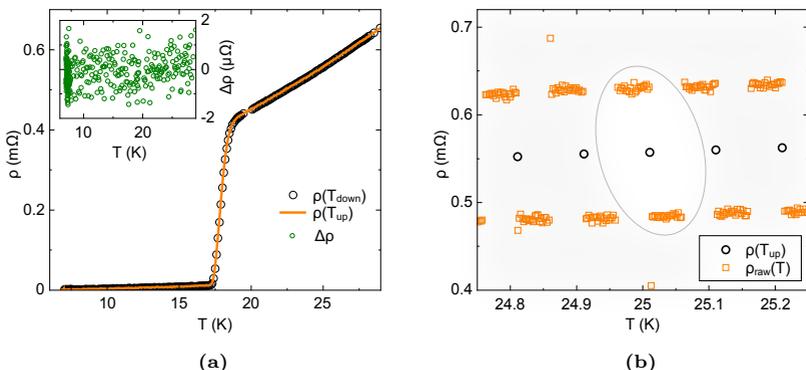


Abbildung 3.14: Die Abbildung (a) zeigt zwei Widerstandsmessungen an Li-FeAs mit steigender (gelbe Linie) und fallender (schwarze Kreise) Temperatur. Die Messwerte stimmen im Rahmen statistischer Abweichungen für beide Temperaturrampen überein. Dies wird durch die im Inset gezeigte Differenz der beiden Datensätze verifiziert. In (b) ist die Abhängigkeit des Widerstands von der Polung des Stroms gezeigt. Die Daten einer Periode werden jeweils zu einem Punkt gemittelt.

Widerstand

Die Widerstandsmessungen wurden während des Durchlaufs von Temperaturrampen mit Rampenraten von $\partial T/\partial t = 0.2$ bis 0.5 K/min durchgeführt. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Messungen im Vergleich zur temperaturstabilisierten Methode schneller sind und eine hohe Messpunktdichte liefern. Um zu gewährleisten, dass die Probe und die Probenplattform die gleiche Temperatur haben, ist eine gute Ankopplung wichtig. Ist dies nicht gegeben, bilden sich innerhalb der Probe Bereiche unterschiedlicher Temperatur und ein Offset zwischen Proben- und gemessener Temperatur. Bei ungenügender Ankopplung einer Probe hat der Temperatur-Offset für steigende und fallende Temperaturrampen verschiedene Vorzeichen, und kann über die entsprechende Verschiebung der Widerstandsdaten bezüglich der Temperaturachse bestimmt werden. Idealerweise sollten die Messwerte unabhängig von der Richtung der Temperaturrampen aufeinander liegen. Abbildung 3.14(a) zeigt zwei Datensätze, gemessen an der gleichen Probe, mit unterschiedlichen Temperaturrampen. Im Inset von Abbildung 3.14 ist die Differenz der beiden Datensätze gezeigt, die für den gesamten Temperaturbereich um die Null streut.

Auch bei Widerstandsmessungen treten Thermospannungen an den Kontakten auf, welche das Spannungssignal überlagern. Deshalb wird hier während der

Messung regelmäßig der Messstrom umgepolt. Die Thermospannungen U_{th} bleiben durch die Umpolung des Stroms unbeeinflusst, während die Ohmsche Spannung U_ρ das Vorzeichen wechselt. Der ohmsche Widerstand R kann durch diese Tatsache über

$$\rho = \frac{1}{2}\rho_+ + \rho_- = \frac{1}{2} \left(\frac{U_\rho + U_{th}}{I} + \frac{-U_\rho + U_{th}}{-I} \right) = \frac{U_\rho}{I} \quad (3.3)$$

bestimmt werden, was in Abbildung 3.14(b) anhand von Rohdaten einer Widerstandsmessung $\rho_{raw}(T)$ aus 3.14(a) veranschaulicht ist. In der eingezeichneten Ellipse sind die Widerstandswerte einer Periode mit positiver und negativer Stromrichtung enthalten, welche zunächst zu jeweils einem Wert ρ_+ und ρ_- gemittelt werden. Anschließend wird über Gleichung 3.3 der entsprechende Datenpunkt für die $\rho(T_{up})$ Kurve ermittelt. Bei den hier gezeigten Daten wurde ein Strom von 5 mA jeweils nach 15 s umgepolt, während eine Temperaturrampe von 0.2 K/min durchlaufen wurde. Nachteil dieser Methode ist, dass die Datenpunkte bei unterschiedlichen Temperaturen aufgezeichnet werden, wodurch sie nicht die Genauigkeit einer Messung mit stabilisierter Temperatur erreicht. Insbesondere wenn sich der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur stark ändert, sollte die Umpolzeit und die Rampenrate möglichst klein gewählt werden.

3.4 Messungen mit dem ^3He -Verdampfereinsatz

Für die Messungen im Temperaturbereich zwischen 0.3-50 K wurde ein ^3He -Verdampfereinsatz der Firma Oxford Instruments verwendet, der unter der Bezeichnung HelioxTM VL vertrieben wird. Das System kann in üblichen Magnetkryostaten betrieben werden und besteht aus einem Gas sorbierenden Speicher material kurz Sorb genannt, einer Lambda-Kühlstufe und einem Kupfertopf. Um Temperaturen unterhalb von ^4He -Bad Temperaturen zu erreichen, kann das ^3He -Gas an der Kühlstufe kondensiert und in dem Kupfertopf gesammelt werden. Gesteuert wird dieser Prozess über die Temperatur des ^3He -Sorb: Heizt man das Sorb über 30 K wird Gas freigesetzt und kondensiert, kühlt man das Sorb auf Bad-Temperatur, nimmt es das Gas wieder auf und arbeitet als Pumpe. Mit diesem Prinzip kann man über die Sorb-Temperatur sehr präzise den Dampfdruck über dem flüssigen ^3He und somit dessen Temperatur regeln. Bei maximaler Pumpleistung des Sorb erreicht das flüssige ^3He in dem verwendeten System eine minimale Temperatur von *approx*250 mK. Oberhalb von ≈ 2 K wird die Kühlung des Systems von der Lambda-Kühlstufe übernommen und die Temperatursteuerung über einen Heizer am Kupfertopf geregelt. An den Kupfertopf können verschiedene Messzellen geschraubt werden, von denen später zwei vorgestellt werden. Eine detaillierte Beschreibung des Systems mit Einkühlleitung ist in Referenz 83 gegeben.

Um luftempfindlichen Proben auch diesen Temperaturbereich zugänglich zu machen, war es notwendig, eine Möglichkeit zu schaffen den ^3He -

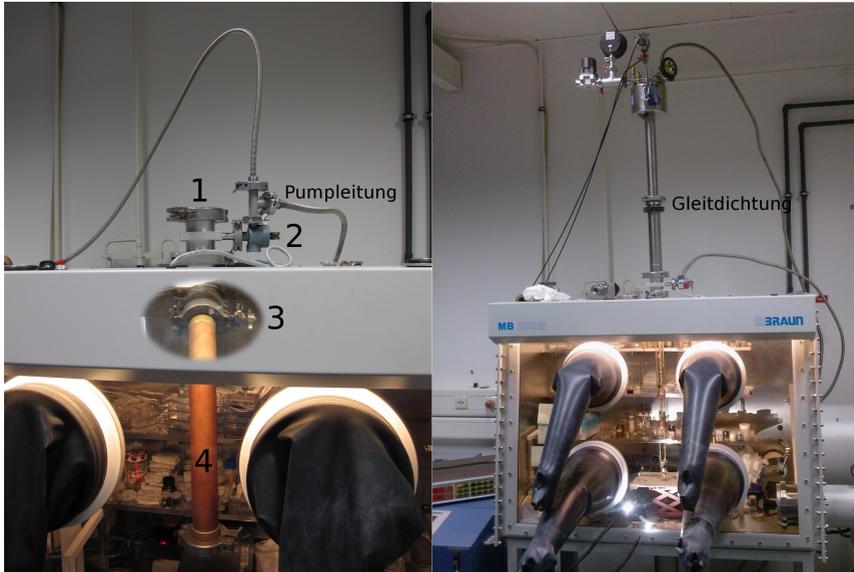


Abbildung 3.15: Links: Vorbereitung der grauen Handschuhbox, um den ^3He -Verdampferstab einschleusen zu können (siehe Text). Rechts: Einbau einer Probe in die Messzelle des ^3He -Verdampferstabs.

Verdampferinsatz in einer Handschuhbox mit den Messzellen bestücken zu können. Hierzu kann der Flansch im Dach der grauen Handschuhboxen durch ein zusätzliches T-Stück und einem Ventil zu einer Schleuse erweitert werden. Das T-Stück ist notwendig, da der ^3He -Verdampferinsatz nur eine eigene Gleitdichtung und keinen eigenen Zugang zum Evakuieren der Schleuse besitzt. Flanscht man die Gleitdichtung des Verdampferstabs auf das T-Stück (1), wie es in Abbildung 3.15 gezeigt ist, kann die Schleuse wie in Abbildung 3.7 benutzt werden. Wegen der großen Vakuumschleuse des Verdampferstabs muss die Schleuse im Innenraum der Handschuhbox mit einem Rohr (4) verlängert werden. Um die einzelnen Schritte zum Ein- und Ausschleusen durchzuführen, kann die Schleuse über das Ventil (2) evakuiert oder über das Belüftungsventil (3), im Innenraum der Box, mit Argon geflutet werden. Zum Öffnen der Schleuse wird das gesamte Rohr (4) demontiert.

Die Schleuse ist nicht dazu gedacht, Materialien oder Zubehör in die Box einzubringen, sondern speziell darauf ausgelegt, um Messstäbe mit einer Gleitdichtung in der Handschuhbox mit Proben oder Messeinsätzen bestücken zu können. Als Beispiel ist auf der rechten Seite von Abbildung 3.15 der in die Handschuhbox eingebaute Heliox zu sehen. Die stabeigene Gleitdichtung wird ausgenutzt, um den unteren Teil des Aufbaus des Stabes in die Box zu schleusen. Dies hat den

Vorteil, dass der obere Teil des Stabes mit den Messleitungen und Ventilen von außen zugänglich bleibt, um beispielsweise Kontakte zu prüfen oder die Kapazität des Dilatometers während des Probeneinbaus auslesen zu können. In diesem Zustand kann der gewünschte Messeinsatz mit der Probe an den Kupfertopf des Heliox angeschraubt werden. Nach dem Einbau der Probe wird das ^3He -System mit dem Messeinsatz in einer Vakuummhülle verschlossen und evakuiert. In diesem Zustand ist die Probe vor Luft geschützt und der Heliox kann ausgeschleust werden. Bei den ^3He -Verdampfern von Oxford müssen im Innenraum der Box größere Vakuumbeker montiert werden. Zu diesem Zweck ist unter der Box ein vertikaler Anbau angebracht, der den nötigen Platz für diese Montage bereitstellt. Abbildung 3.8 zeigt ein Bild der modifizierten zweiten Handschuhbox.

Im folgenden werden zwei der Messeinsätze für das Heliox-System vorgestellt, die für Messungen an EuC_2 benutzt wurden. Prinzipiell sind aber auch Messungen von Transporteigenschaften bzw. der Magnetisierung mit einem entsprechenden Halter möglich.

3.4.1 Einsatz zur Messung der Wärmekapazität

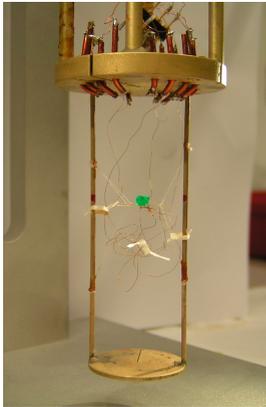
Der Messeinsatz für die spezifische Wärme funktioniert nach der adiabatischen Heizimpuls-Methode. Die Probenplattform ist in Abbildung 3.16(a) gezeigt. Die Probe befindet sich auf einem Saphirplättchen, an dessen Unterseite ein Thermometer und ein Heizer sind. Für einen Messpunkt wird zunächst die Temperatur auf einen Wert stabilisiert und dann eine definierte Wärmemenge auf die Probe übertragen. Während dieses Vorgangs wird kontinuierlich die Temperaturänderung aufgezeichnet. Ist der Vorgang adiabatisch gibt es keinen Energieaustausch mit der Umgebung, weshalb die gesamte Wärme ΔQ des Heizpulses zur Erhöhung der inneren Energie der Probe und des Addendum beiträgt. Damit lässt sich aus dem Temperatursprung ΔT und der durch den Heizimpuls der Probe zugeführten Wärme $\Delta Q - \Delta Q_{\text{Addendum}}$ die Wärmekapazität

$$C_{\text{Probe}} = \frac{\Delta Q - \Delta Q_{\text{Addendum}}}{\Delta T} \quad (3.4)$$

der Probe bestimmen. Eine exakte Beschreibung des Aufbaus und der Auswertung der Daten ist in Referenz 83 gegeben.

3.4.2 Einsatz zur Messung der thermischen Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung im Tieftemperaturbereich wurde mit einem kapazitiven Dilatometer gemessen. Ein Dilatometer dieser Bauart besteht im wesentlichen aus einem Plattenkondensator, dessen Plattenabstand über eine Mechanik von der Probenlänge bestimmt wird. Da die Kapazität sehr genau gemessen werden kann, ist mit dieser Technik eine relative Auflösung der Längenänderung von $\Delta l/l_0 \sim 10^{-9}$ möglich. Das verwendete Dilatometer wurde im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln entwickelt [84, 85] und ist in Abbildung 3.16(b)



(a)



(b)

Abbildung 3.16: (a) Einsatz für Messungen der Wärmekapazität. Das zentrale Bauteil ist ein, mit einem Heizer und Thermometer bestücktes, Saphirplättchen, welches an sehr feinen Nylonfäden in einem Kupfergestell eingehängt ist. Für die Messung wird eine Probe (hier grün) auf des Saphirplättchen geklebt. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Nylonfäden entkoppeln Saphirplättchen und Probe von der Umgebung, so dass adiabatisch gemessen werden kann. (b) Die Messzelle zur Bestimmung der thermische Ausdehnung. Im oberen Teil der Zelle befindet sich ein Plattenkondensator, dessen eine Platte mit der rechten Hälfte und die andere mit der linken Hälfte des Dilatometer-Rahmens verbunden ist. Die beiden Rahmenhälften sind über zwei Ringfedern miteinander verbunden (Spalt in der Mitte) und lassen sich gegeneinander parallel verschieben. Die Proben werden im Inneren des Dilatometers zwischen den beiden Rahmenhälften so eingespannt, dass eine Längenänderung der Probe die Rahmenhälften gegeneinander verschiebt und den Plattenabstand des Kondensators ändert.

zu sehen. Die Handhabung der Messzelle und die Auswertung der Daten sind ebenfalls in den angegebenen Referenzen ausgeführt.

3.4.3 Probleme

Bei empfindlichen Proben, womit im konkreten Fall EuC_2 gemeint ist, zeigten sich nach allen Messungen mit dem Verdampferstab weiße oder gelbliche Färbungen an der Probenoberfläche, die auf eine geringfügige Oxidation schließen lassen. Bei der Suche nach der Ursache und vor allem dem Zeitpunkt der Oxidation wurde festgestellt, dass das Problem erst nach dem Ausbau des Verdampferstabes aus dem Kryostaten auftrat. Dies konnte eindeutig anhand von Messungen der thermischen Ausdehnung verifiziert werden, da die Oxidation

von EuC_2 von einer drastischen Ausdehnung des Materials begleitet wird. Bei gezielten Tests zeigte sich, dass nach dem Einbau der Probe die Kapazität des Dilatometers auch außerhalb der Handschuhbox über 20 Stunden stabil blieb. Das gleiche konnte auch vor und zwischen den einzelnen Messungen im Kryostaten bestätigt werden. Hierzu wurde die Kapazität des Dilatometers bei konstanter Temperatur über einen Zeitraum von mehreren Stunden beobachtet. Nach dem Ausbau aus dem Kryostaten kann der Stab, aufgrund starker Kondensation von Wasser auf den kalten Außenflächen, nicht sofort in die Handschuhbox eingeschleust werden. Erst nach 1-2 h, wenn der Stab Raumtemperatur angenommen hat, kann er in die Box eingeschleust und die Probe ausgebaut werden. Genau in der Aufwärmphase konnte eine Ausdehnung der Probe beobachtet werden, die auf eine Oxidation der Probe zurückzuführen ist. Bei einem Test über 5 h zeigte sich, dass die Oxidation, auch nach dem Erreichen der Raumtemperatur, weiter fortschritt und eine Ausdehnung von $50 \mu\text{m}$ bei einer $\approx 0.5 \text{ mm}$ langen Probe verursachte. Nach dem Ausbau der Probe befand sich eine dichte, weiße Schicht auf der gesamten Oberfläche, die auf die Bildung von Eu_2O_3 schließen lässt.

Weshalb diese Oxidation auftritt, ist nicht eindeutig geklärt. Eine mögliche Quelle für die Verunreinigung der Vakuumkammer während der Aufwärmphase könnte ein in der Kammer vorhandenes Kohlesorb sein. Seine eigentliche Funktion besteht darin, Heliumgas, das als Kontaktgas während des Einkühlens benötigt wird, bei Messungen unter 4 K aufzunehmen, um ein Isolationsvakuum gegen das Helium zu erreichen. Im üblichen Gebrauch wird das Sorb vor dem Einbau kurzzeitig erwärmt, um eventuell gebundene Feuchtigkeit auszuheizen. Wird dies nicht gemacht, kann es vorkommen, dass das Sorb nicht genügend Kapazität hat, um das Kontaktgas vollständig aufzunehmen. Vermutlich ist aber grundsätzlich ein wenig Wasserdampf im Sorb gebunden, welcher während der Aufwärmphase neben dem gebundenen Helium in die Vakuumkammer gelangt. Wenn dies die Ursache ist, könnte eine aufwändigere Reinigung des Sorbs, wie beispielsweise die Erwärmung des Sorbs in einem Vakuum über längere Zeit, eine deutliche Verbesserung bringen.

3.5 Abschließende Bemerkungen

Mit den vorhandenen Messstäben und Messapparaturen sind, in Kombination mit den beiden neu aufgebauten Handschuhboxen, Messungen der Magnetisierung, Wärmekapazität und verschiedener Transportgrößen in einem großen Temperatur- und Magnetfeldbereich möglich. Die hier beschriebenen Methoden funktionierten nicht nur für die in dieser Arbeit gezeigten Messungen, sondern auch für einige andere luftempfindliche Materialien, an denen im Laufe der Arbeit Messungen durchgeführt wurden. Trotzdem ist hier keine Allgemeingültigkeit zu erwarten, so dass jede Probe vor der Messung auf ihre Verträglichkeit mit den verwendeten Materialien, die im direkten Kontakt mit der Probe sind, getestet werden muss.

Generell muss auch darauf geachtet werden, dass alle Behälter und Werkzeuge

mit denen die Proben in Kontakt kommen, sauber sind. Außerhalb der Handschuhbox bilden sich an allen glatten Oberflächen Hydroxid-Schichten, die mit den Gegenständen in die Handschuhbox eingeschleust werden. Um die Hydroxid-Schichten zu reduzieren sollten alle Gegenstände vor dem Einschleusen in die Handschuhbox bei über 100 °C mindestens 12 h in einen Ofen gelagert werden. Dies ist insbesondere für alle Gegenstände empfohlen, die mit den Proben direkt in Kontakt kommen.

Ausgehend von der Reaktionsgeschwindigkeit, waren die EuC_2 Proben die empfindlichsten, die in dieser Arbeit gemessen wurden. Sie legen in diesem Sinne auch die Qualität der entwickelten Methoden fest. Die größte Schwierigkeit bei der Beurteilung, ob eine Methode funktioniert oder nicht, besteht darin den genauen Zeitpunkt eines Zerfalls der Probe durch Luftkontakt zu bestimmen. Hierzu wäre eine permanente Kontrolle der Probe notwendig, was nicht möglich ist, da die Proben in den Messstäben nicht zugänglich sind. Wie eine Kontrolle, wenn sie möglich ist, aussehen soll, ist ebenfalls nicht klar. Hier vor und nach jeder Messung die Proben auf Fremdphasen zu untersuchen, wäre nicht die Lösung gewesen, da beispielsweise die Proben im Verdampferstab grundsätzlich während der Aufwärmphase nach der Messung zerfallen. Darüber hinaus wäre die Untersuchung selbst den gleichen Problemen wie jede andere Messung unterworfen.

Im Fall von EuC_2 war vorteilhaft, dass die Zerfallsprodukte EuO und Eu_2O_3 , sowohl durch einfache Sichtkontrolle, als auch in den einzelnen Messungen, gut erkannt werden konnten. Vor allem der ferromagnetische Phasenübergang von EuO bei 69 K und die demgegenüber geringe Magnetisierung von Eu_2O_3 konnten in den Messdaten deutlich detektiert werden. Dies machte EuC_2 zu einer prädestinierten Probe, um die Methoden, Schleusen und Messstäbe für luftempfindliche Proben zu testen und gleichzeitig neue Messdaten zu produzieren.

Die Substanz LiFeAs , die später besprochen wird, ist im Gegensatz zu EuC_2 eine mäßig empfindliche Probe. Die Messungen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, sind alle an dem gleichen Probenstück durchgeführt worden. Die Probe musste dazu mehrfach in einen Transportmessstab eingebaut und nach der Messung wieder ausgebaut werden, um z.B. die Orientierung der Probe zum Magnetfeld zu ändern. In Abbildung 5.7(b) sind beispielsweise zwei Datensätze von Widerstandsmessung für verschiedene Magnetfeldkonfigurationen gezeigt. Die beiden Datensätze liegen nahezu perfekt aufeinander², so dass davon ausgegangen werden kann, dass keine Oxidation der Probe stattgefunden hat.

²Dies soll auch so sein, weil bezüglich der beiden Konfigurationen keine Anisotropie erwartet wird.

4 Thermodynamische und elektrische Eigenschaften von EuC_2

4.1 Einführung und Motivation

Carbide sind binäre chemische Verbindungen aus einem Element E und Kohlenstoff C mit der allgemeinen Formel E_xC_y . Hergestellt werden Carbide in der Regel aus elementarem Kohlenstoff, der bei hohen Temperaturen mit dem entsprechenden Element, Elementoxid oder Elementcarbonat in einer Festkörperreaktion umgesetzt wird. Je nach der Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem betreffenden Element und Kohlenstoff entstehen ionische, kovalente oder metallische Carbide. Ionische Carbide haben starken Salzcharakter und werden typischerweise von den stark elektropositiven Elementen der Alkali und Erdalkalielemente gebildet. Sie enthalten Kohlenstoff als den elektronegativeren Bestandteil. Typische Beispiele sind Li_4C , Be_2C , Mg_2C_3 , CaC_2 oder Al_4C_3 . Sie enthalten in ihrem Ionengitter das jeweilige Metallkation sowie ein Carbidion. Die Bezeichnung des jeweils in den Verbindungen enthaltenen Carbidions leitet sich von ihrem Vorkommen in verschiedenen Kohlenwasserstoffen ab. Dies ergibt eine weitere Differenzierung in Methanide, C^{4-} , z.B. Li_4C , Acetylide, C_2^{2-} , z.B. CaC_2 , Allenide, C_3^{4-} , Mg_2C_3 . Ein bekannter Vertreter ist das in der Karbidlampe verwendete Calciumcarbid (CaC_2), oft einfach Karbid genannt. Kovalente Carbide werden zwischen Kohlenstoff und Elementen mit annähernd gleicher Elektronegativität gebildet. Die beiden wichtigsten Beispiele sind SiC (Siliciumcarbid) und B_4C (Borcarbid). Sie besitzen kovalente Bindungen zwischen Kohlenstoff und dem jeweiligen Element. Die sehr starken kovalenten Bindungen, verbunden mit einer Kristallstruktur, die denen anderer harter Stoffe sehr ähneln (SiC besitzt Diamantstruktur) führt zu einer hohen mechanischen Stabilität. Metallische Verbindungen können unterteilt werden in die Carbide der Übergangsmetalle und der 4f- bzw. 5f-Elemente. Typische Beispiele für Übergangsmetallcarbide sind TiC, NdC, MoC und WC. Bei genügend großen Radien der Metallatome lassen sich diese als Einlagerungscarbide mit isolierten Kohlenstoffatomen auffassen, wobei die Kohlenstoffatome in die Lücken einer dichtesten oder dichten Packung der Metallatome eingelagert werden. YC_2 zeigt sogar Supraleitung unterhalb von 4.02 K. Die meisten Seltenerd Carbide (LaC_2 , CeC_2) bilden metallische Verbindungen, wobei die mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt die allgemeine Form SEC_2 haben.

Um die elektrischen Eigenschaften zu erklären, werden die Seltenerd Carbide oft durch $\text{SE}^{n+}\text{C}_2^{2-}(\text{n}-2)(\text{e}^-)$ in einem vereinfachten ionischen Bild beschrieben. In diesem einfachen Bild bestimmt die bevorzugte Valenz n des Metallatoms

die elektrischen Eigenschaften der Verbindung. Eine Valenz des Metallatoms von $2+$ bedeutet dementsprechend isolierend, da keine zusätzlichen Elektronen auftauchen, größer als $2+$ metallisch, wobei die $(n-2)$ zusätzlichen Elektronen für die metallische Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Die oben genannten Beispiele machen deutlich, dass Carbide schon bei einfacher Betrachtung eine Vielzahl an verschiedenen physikalischen Eigenschaften zeigen, wobei Materialien, deren Eigenschaften sich durch äußere Parameter beeinflussen lassen, von besonderem Interesse sind. Beschränkt man sich auf elektrische und magnetische Materialeigenschaften, spielen die Seltenerd Carbide eine wichtige Rolle. Bei einfacher Betrachtung könnte man davon ausgehen, dass es bei diesen Verbindungen keine überraschenden Ergebnisse mehr geben wird. Der Magnetismus bei den Seltenerd-Atomen wird primär durch die Spin- und Bahn-Momente der $4f$ Orbitale erzeugt und ist prinzipiell sehr gut verstanden (siehe Kapitel 2.1). Die elektrischen Eigenschaften werden, wie in der Einleitung erwähnt, in der Regel durch die Valenz der Seltenerd-Ionen bestimmt.

Betrachtet man das Periodensystem, bevorzugen die meisten Seltenerd-Elemente in Verbindungen eine Valenz von $3+$ oder $4+$, so dass diese in Verbindungen vom Typ SEC_2 zu metallischer Leitfähigkeit beitragen. Nur die Elemente Sm, Eu, Tm und Yb haben auch in der Valenz $2+$ stabile Bindungen und könnten somit prinzipiell isolierende Acetylide bilden. Etwas differenzierter lassen sich die unterschiedlichen elektrischen Leitungseigenschaften der SE-Dicarbide mit Hilfe von Molekül-Orbital-Theorien (siehe auch Abbildung 4.1) beschreiben und erklären. So sind die Dicarbide der Erdalkalimetalle Isolatoren, der Lanthanoide Halbleiter und die der Actinoide elektrische Leiter [86]. Die elektrische Leitung findet dabei über antibindende Orbitale der C_2 -Anionen statt. Die höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den Orbitalen führt zu einer messbar größeren C-C-Bindungslänge und einer formal anderen Valenz des C_2 -Anions [87–89]. Während CaC_2 eine C-C Bindungslänge von 11.9 \AA hat, findet man bei den Lanthanoiddicarbiden $12.8\text{--}12.9 \text{ \AA}$ und bei UC_2 z.B. 13.4 \AA . Die Bandlücken korrespondieren mit den Bindungslängen, so dass CaC_2 ein guter Isolator mit einer Bandlücke über 2 eV ist [90], während bei UC_2 die Fermi-Energie soweit angehoben ist, dass die antibindenden π_g^* -Zustände etwa zur Hälfte besetzt sind und metallische Leitfähigkeit auftritt [91]. In Abbildung 4.1 ist das Molekül-Orbital Schema einer C_2 -Einheit gezeigt. Die Orbitale vom σ -Typ entstehen durch Mischen von zwei $2s$ und zwei $2p_z$ -Orbitalen, die vom π -Typ durch Mischen von je zwei $2p_x$ - und zwei $2p_y$ -Orbitalen. Im Falle des C_2^{2-} -Ions ist das $3\sigma_g$ -Orbital das höchste besetzte Orbital. Die Besetzung der antibindenden π_g^* -Orbitale führt zur Vergrößerung des C-C Abstandes. Betrachtet man die Verbindung UC_2 sind die π_g^* -analogen Orbitale etwa zur Hälfte besetzt und formal wird die C_2 Einheit zu einem C_2^{4-} -Ion und UC_2 entspricht der salzartigen Formel $\text{U}^{(4+)}\text{C}_2^{(4-)}$. Dieses Bild hat aber nur Modellcharakter, weil bei salzartigen bzw. ionischen Bindungen die Elektronen letztendlich lokalisiert sind, während die Metalle der Actinoiden kovalente Metall- C_2 -Bindungen eingehen. Die metallischen Eigenschaften für UC_2 und die isolierenden von CaC_2 sind experimentell belegt [93].

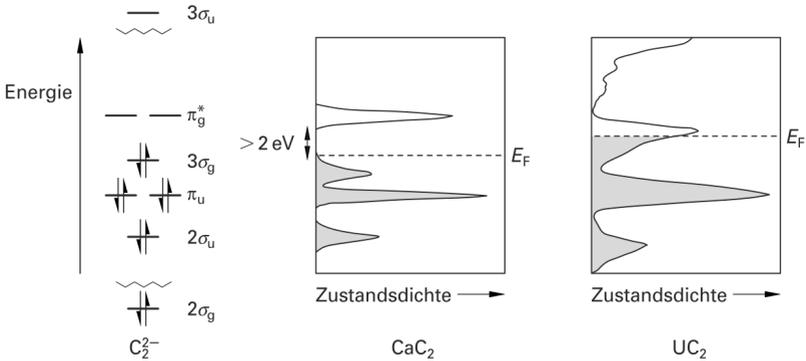


Abbildung 4.1: Schematisches Molekülorbital-Schema von C_2^{2-} und Zustandsdichten für CaC_2 und UC_2 [92]. Für CaC_2 lassen sich die Molekülorbitale eindeutig einer projizierten Zustandsdichte zuordnen. Die Verbreiterung der Zustände bei UC_2 ist auf Wechselwirkungen zwischen Metall und C_2 -Anion zurückzuführen. Die Fermienergie ist bei UC_2 soweit angehoben, dass eine Halbbesetzung des π_g^* Orbitals auftritt, was formal der Formel $U^{4+}C_2^{2-}$ entspricht.

Die Lanthanoidmetaldicarbide bilden in der Regel, wie UC_2 , ebenfalls Metalle.

Unter den aufgeführten Aspekten ist es interessant zu untersuchen, ob die Selten-Erd-Elemente, welche mit Valenzen von 2+ oder 3+ stabile Acetylid-Verbindungen eingehen, eventuell die Valenz bezogen auf Parameter wie Temperatur, Magnetfeld oder Druck wechseln. Dies würde eine drastische Änderung sowohl der magnetischen Eigenschaften als auch der Leitfähigkeit bedeuten. Eu ist ein Metall aus der Lanthanoid-Gruppe, welches das obige Kriterium erfüllt und prinzipiell Verbindungen vom Typ SEC_2 eingeht. Seit 1964 berichten einige wenige Arbeiten über die Synthese von EuC_2 , aber bis heute gibt es Uneinigkeit über die Struktur. Zwei Arbeiten, eine von R.E. Gebelt aus dem Jahre 1964 und eine zweite von T. Sakai aus dem Jahr 1982 [3, 5], berichten über eine tetragonale Struktur bei Raumtemperatur und darunter. In der letzteren wurden auch physikalische Eigenschaften der tetragonalen Modifikation und einigen mit La und Gd dotierten Mischsystemen gemessen. Die Ergebnisse sind aber nicht vollständig übereinstimmend mit den oben beschriebenen einfachen Modellen. Zum Beispiel zeigt die Magnetisierung einen ferromagnetischen Übergang, was auf einen divalenten Zustand des Europiums deutet, es ist aber aus dem Widerstand nicht zu entscheiden, ob die Verbindung leitet oder isolierend ist (siehe Abbildung 4.2). Eine andere Arbeit aus dem Jahr 1968 von Faircloth et al. [4] findet eine monokline Struktur bei EuC_2 . Um eine weitere Strukturanalyse an EuC_2 durchzuführen, wurden von D. Wandner aus dem Arbeitskreis U. Ruschewitz erneut polykristalline Proben von EuC_2 synthetisiert [94]. Die Präparation und

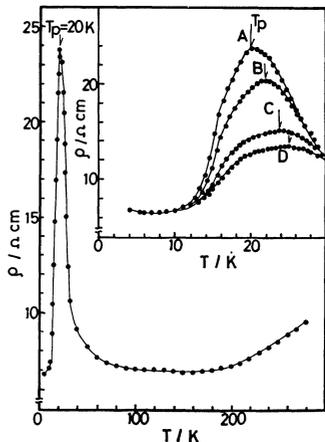
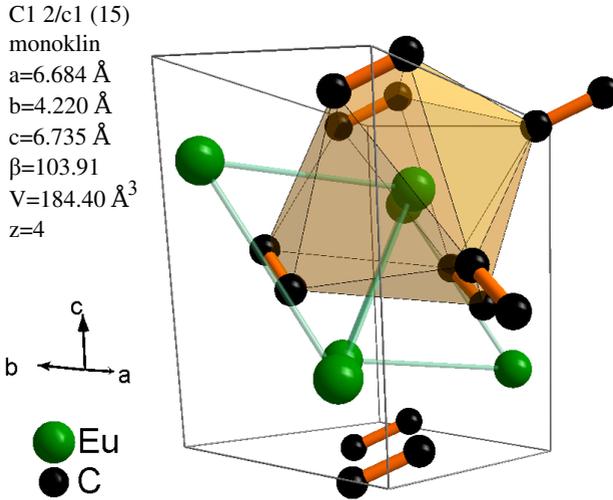


Abbildung 4.2: Widerstandsmessungen an EuC_2 von T. Sakai *et al.* [5]. Erwartet hätte man ein isolierendes Verhalten, da aufgrund der Magnetisierung Europium im divalenten Zustand ist.

Strukturanalyse dieser Proben ist in der Dissertation von D. Wandner [94] und in Referenz 95 beschrieben. Diese Proben besitzen die monokline ThC_2 -Struktur, welche in Abbildung 4.3 gezeigt ist. EuC_2 reagiert sehr stark und schnell mit Sauerstoff und ist somit nur unter einer Inertgasatmosphäre stabil. Bei Kontakt mit Luft reagiert es in kurzer Zeit zu EuO und weiter zu Eu_2O_3 . Aus diesem Grund wurden die Messungen in den neu aufgebauten Argonboxen vorbereitet und unter Heliumatmosphäre oder Vakuum durchgeführt (siehe Kapitel 3.1). Die Ergebnisse dieser Messungen werden in den nächsten Kapiteln gezeigt und diskutiert.

4.2 Präparation der verwendeten Proben

In dieser Arbeit wurden Messungen sowohl an stöchiometrischen als auch an nicht stöchiometrischen Proben durchgeführt. Prinzipiell wird die Präparation in der Arbeit von Derk Wandner beschrieben, doch einige Details der Herstellung, insbesondere der nicht stöchiometrischen Proben, sind wichtig für das Verständnis und die Interpretation der Ergebnisse. EuC_2 wird mittels einer Festkörperreaktion zwischen Europium-Metall und Graphit bei etwa 1000°C synthetisiert. Bei einem typischen Synthese-Ansatz werden etwa 0.15 g eines Gemisches aus Eu- und Graphit-Pulver innerhalb einer mit Argon gefüllten Handschuhbox in einer Kugel-Mühle gemischt. Die gemischten Pulver werden anschließend in einer Tantal-Ampulle in einem Ofen auf die zur Reaktion nötigen Temperaturen erhitzt. Erfahrungswerte zeigen, dass während dieses Synthese-Prozesses ein kleiner Anteil des Graphit mit der Ampulle reagiert. Ein weiteres Problem ist, dass das metallische Eu trotz Lagerung in einer Inertgas-Atmosphäre und vorheriger gründlicher mechanischer Säuberung zu einem geringen Teil oxidiert ist.

Abbildung 4.3: Struktur von EuC_2 .

Beide Probleme können durch einen kleinen Graphit-Überschuss x im Edukt-Verhältnis $\text{Eu}:\text{C}=1 : (2 + x)$ gelöst werden. Das überschüssige Graphit sorgt einerseits dafür, dass die Verluste ausgeglichen werden und verhindert die Bildung von EuO . Um den genauen Graphit-Überschuss x zu finden, wurde eine ganze Reihe Proben mit unterschiedlichen Edukt-Verhältnissen im Bereich von $-0.6 \leq x \leq 1$ präpariert. In Proben für $x \leq 0$ konnten, wie erwartet, sowohl nicht reagiertes metallisches Eu als auch EuO Verunreinigungen nachgewiesen werden. Für $x \geq 0$ erwartet man ab einem kritischen Wert Graphit als Fremdphase, jedoch konnte dies mit einem einfachen Röntgen-Diffraktometer wegen des kleinen Streuquerschnitts des Kohlenstoffs nicht nachgewiesen werden. Extrapoliert man die Menge der gefundenen Verunreinigungen, erwartet man für einen Kohlenstoff-Überschuss von $x = 0.2$ im Edukt-Verhältnis $\text{Eu}:\text{C}=1 : (2 + x)$ nach der Reaktion sauberes, stöchiometrisches EuC_2 .

Die Auswertung der Röntgen-Diffraktogramme der gesamten Probenreihe zeigt, dass es eine kleine aber systematische Vergrößerung des Volumens der Einheitszelle mit steigendem x gibt. Ändert man Δx um 1 vergrößert sich die Einheitszelle um $\approx 0.5\%$, was ein klares Indiz für die Bildung von nicht stöchiometrischem $\text{EuC}_{2\pm\delta}$ ist.

Leider kann das δ der nicht stöchiometrischen Proben nicht exakt bestimmt werden. Es wird sich aber später zeigen, dass die Stöchiometrie maßgeblichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Proben hat, was auch ohne die

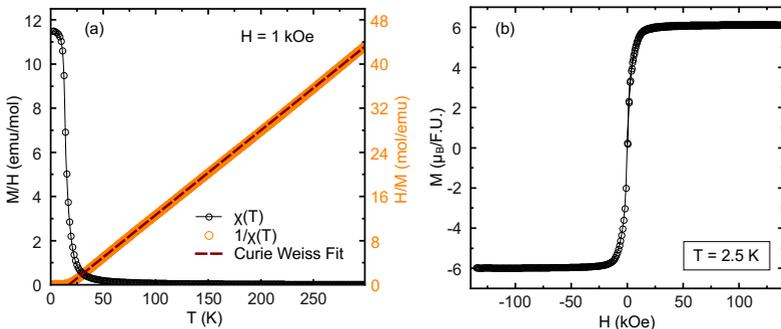


Abbildung 4.4: (a) Die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität von EuC_2 folgt innerhalb der paramagnetischen Phase dem Curie-Weiss-Gesetz. (b) Die feldabhängige Magnetisierung der Probe entspricht der eines weichen Ferromagneten mit einem Sättigungs-Moment von $\mu_{Sat} \approx 6.1\mu_{Bohr}/\text{F.U.}$

exakte Kenntnis von δ qualitativ diskutiert werden kann. Für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften wurden nur Proben verwendet bei denen kein Eu-Metall oder EuO als Fremdphase festgestellt und der Einfluss von möglichem Kohlenstoff Verunreinigungen als vernachlässigbar angesehen wurde.

4.3 Messergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse der Magnetisierung, der Wärmekapazität, der thermischen Ausdehnung und Magnetostraktion und des Widerstandes vorgestellt.

4.3.1 Magnetisierung

In Abbildung 4.4 ist die magnetische Suszeptibilität $\chi = M/H$ bzw. $1/\chi = H/M$ gegen die Temperatur (a) und die Magnetisierung M gegen das magnetische Feld H (b) aufgetragen. Betrachtet man zunächst den Auftrag $\chi(T)$, so entspricht die Kurve der eines Ferromagneten wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben ist. Das während der Messung angelegte Magnetfeld von 1 kOe ist in dem Sinne klein, dass das Curie-Weiss-Gesetz gilt (siehe 2.22). In diesem Fall lässt sich der paramagnetische Bereich mit der Funktionsgleichung

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - \theta)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\chi} = \frac{H}{M} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C}$$

beschreiben. Dies ist in Abbildung 4.4 anhand der inversen Suszeptibilität gezeigt, die eine lineare Abhängigkeit in Bezug auf die Temperatur von 20 bis 300 K zeigt. Aus einer angepassten Geradengleichung kann die Curie-Temperatur

$\theta = 17.4\text{ K}$ und die Curiekonstante $C = 6.5\text{ emu K/mol}$ bestimmt werden. Aus der Curiekonstanten lässt sich weiter das effektiv wirkende Moment

$$\mu_{Eff} = \sqrt{3k_B C N_A^{-1}} \cdot \mu_{Bohr}^{-1} = 7.22 \mu_{Bohr} \quad (4.1)$$

bestimmen, welches auf eine Formeleinheit (F.U.) bezogen ist. Im Fall von EuC_2 kann man davon ausgehen, dass die magnetischen Momente (bis auf einen geringen diamagnetischen Anteil) von den Eu-Ionen erzeugt werden. Wie schon erwähnt, liegt Eu in Verbindungen als Eu^{2+} oder Eu^{3+} vor. Ein Vergleich mit dem theoretischen Wert des effektiven Moments von

$$\mu_{Eff} = g_J \mu_{Bohr} \sqrt{J(J+1)}$$

lässt darauf schließen, dass es sich nicht um Eu^{3+} -Ionen handeln kann, da diese nach den Hund'schen Regeln einen Drehimpuls von $J = 0$ haben, woraus auch ein $\mu_{Eff} = 0$ folgt¹. Demgegenüber hat Eu^{2+} eine halbvolle f-Schale, woraus sich die Drehimpulsquantenzahlen $L = 0$, $S = 7/2$, $J = 7/2$ und der Landé-Faktor $g_J = 2$ ergibt, was zu einem theoretischen effektiven magnetischen Moment von $\mu_{Eff} = 7.94 \mu_{Bohr}/\text{F.U.}$ führt. Der theoretische Wert für ein $J=7/2$ -System ist zwar etwas größer als der gemessene, passt aber deutlich besser, als der für $J = 0$. Deswegen wird für weitere Überlegungen davon ausgegangen, dass der Magnetismus primär von Eu^{2+} -Ionen erzeugt wird. Aus dem effektiven Moment kann nun das tatsächliche Moment eines Eu-Ions in der Verbindung über

$$\mu = \mu_{eff} \cdot J / \sqrt{J \cdot (J+1)} = 6.4 \mu_{Bohr}/\text{F.U.} \quad (4.2)$$

berechnet werden und mit dem Sättigungswert M_S der Magnetisierungs-Kurve aus Abbildung 4.4 verglichen werden. Auffällig ist, dass der Sättigungswert höchstens $6.1 \mu_{Bohr}/\text{F.U.}$ erreicht und somit nicht mit dem aus den $\chi(T)$ bestimmten Moment von $6.4 \mu_{Bohr}/\text{F.U.}$ übereinstimmt. Der Grund für diese Abweichung ist eine ungenaue Bestimmung der Probenmasse. Eine ausreichend genaue Bestimmung der Masse für die Magnetisierungs-Messung war nicht möglich, da die Proben innerhalb einer Handschuh-Box für die Messung vorbereitet werden mussten, und dort zu diesem Zeitpunkt noch keine Präzisionswaage zur Verfügung stand. Da μ aus Gl. 4.2 proportional zu $1/\sqrt{m_{Probe}}$ und M_S proportional zu $1/m$ ist, kann die Masse nachträglich bestimmt werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} M_S \frac{m_{gewogen}}{m_{korr}} &= \mu_{Eff} \sqrt{\frac{m_{gewogen}}{m_{korr}}} \cdot J / \sqrt{(J \cdot (J+1))} \\ \Leftrightarrow m_{korr} &= \left(\frac{M_S}{\mu_{Eff}} \right)^2 m_{gewogen} \frac{J+1}{J} \approx 6.6 \text{ mg} \end{aligned} \quad (4.3)$$

und mit Gl. 4.3 kann die bei der Messung vorhandene Probenmasse bestimmt werden, wobei die falsch gewogene Masse $m_{gewogen} = 7.2\text{ mg}$ beträgt. Die kor-

¹ Eu^{3+} ist nicht vollständig unmagnetisch, sondern besitzt ebenfalls ein diamagnetisches und darüberhinaus eine, verglichen mit anderen Ionen, große van Vleck Suszeptibilität. Diese magnetischen Anteile sind aber vernachlässigbar, wenn man sie mit dem permanenten Moment eines Eu^{2+} -Ions mit $J = 7/2$ vergleicht

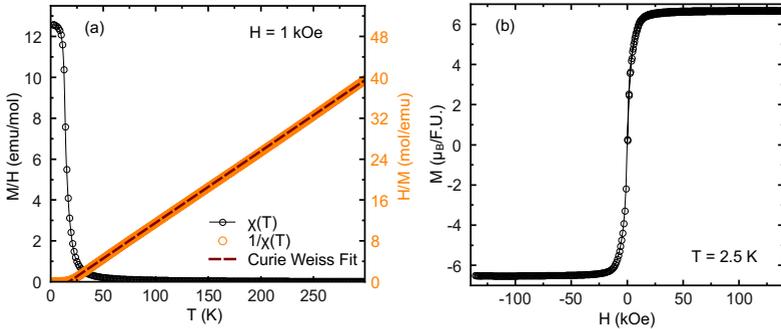


Abbildung 4.5: Magnetische Suszeptibilität von EuC_2 mit der korrigierten Masse. Hier erreicht die Sättigungsmagnetisierung ein magnetisches Moment von $6.7\mu_{Bohr}$.

rigierten Daten der Suszeptibilität und Magnetisierung sind in Abbildung 4.5 gezeigt und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Ergänzend kann hier noch gesagt werden, dass es Magnetisierungs-Messungen an anderen EuC_2 -Proben gibt, bei denen die Massen mit einer Präzisionswaage bestimmt wurden. Eine entsprechende Messung ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Bei diesen Messungen konnten nicht nur die theoretischen Werte eines $4f^7$ -Systems, sondern auch der Zusammenhang des effektiven Moments mit dem Sättigungsmoment nach Gleichung 4.2 bestätigt werden. Trotzdem wurde hier entschieden die ersten Messungen mit ungenauer Wägung zu zeigen, da an Teilen des gleichen Probenstücks auch die Widerstandsmessungen durchgeführt wurden.

Das Curie-Weiss-Gesetz gilt nicht in der direkten Umgebung des ferromagnetischen Übergangs, sondern es beschreibt die paramagnetische Phase in der die Korrelationen zwischen den magnetischen Momenten als kleine Störung betrachtet werden können. Deswegen gibt die Temperatur θ nicht die Übergangstemperatur der ferromagnetischen Ordnung an, sondern eine etwas höhere Temperatur. Die Übergangstemperatur, wird später aus Messungen der Wärmekapazität oder

	$C \left(\frac{\text{emu K}}{\text{mol}} \right)$	$\mu_{Eff} \frac{\mu_{Bohr}}{\text{F.U.}}$	$M_S \frac{\mu_{Bohr}}{\text{F.U.}}$	$\theta(\text{K})$
7.2mg (gewogen)	6.5	7.22	6.1	17.4
6.6mg (korrigiert)	7.14	7.56	6.7	17.4
($4f^7$) (gerechnet)		7.94	7.0	

Tabelle 4.1: Tabelle mit den Ergebnissen aus der Curie-Weiss-Analyse für die gewogene und korrigierte Probenmasse. Zum Vergleich sind die theoretischen Werte des effektiven magnetischen Moments und der Sättigungsmagnetisierung eines $4f^7$ -Systems angegeben.

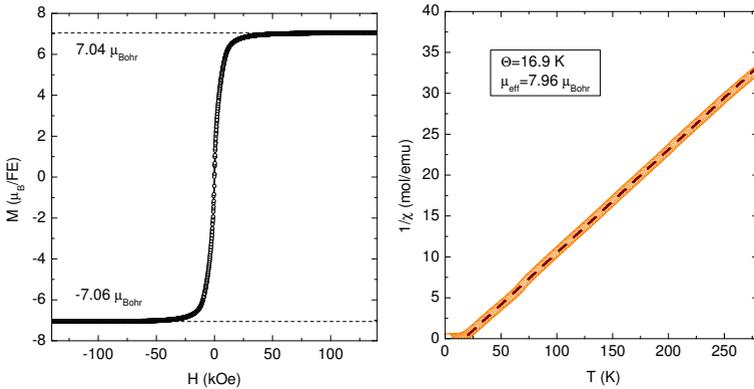


Abbildung 4.6: Magnetische Suszeptibilität von $\text{EuC}_{1.9}$, bei der die Masse mit einer Präzisionswaage gewogen wurde. Das Sättigungsmoment aus der feldabhängigen Messung (links) und das effektive Moment aus der temperaturabhängigen Messung (rechts) erfüllen Gleichung 4.2.

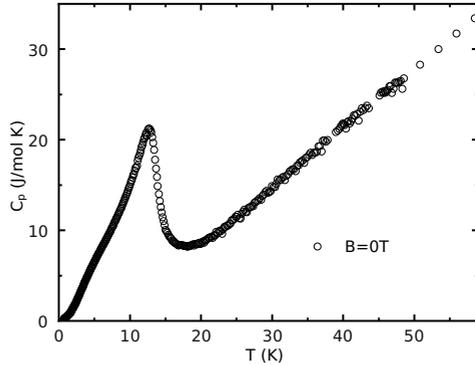
thermischen Ausdehnung (siehe 4.3.2 bzw. 4.3.3) auf $T_C \approx 14 \text{ K}$ bestimmt werden. Betrachtet man in einer Molekularfeld Näherung nur die Austauschwechselwirkung zwischen den nächsten Eu-Atomen, lässt sich, mit Gleichung 2.34, aus T_C die Austauschkonstante mit der Formel

$$J = \frac{3k_B T_C}{2zJ(J+1)}$$

berechnen. Hier ist z die Zahl der nächsten magnetischen Nachbarn, welche bei EuC_2 6 ist, womit sich für EuC_2 eine Austauschkonstante von $J \approx 3.06 \cdot 10^{-17} \text{ erg}$ ergibt.

Zusammenfassend lassen sich die Daten der magnetischen Suszeptibilität und Magnetisierung verstehen, wenn in EuC_2 das Europium im Zustand Eu^{2+} vorliegt. Die halb besetzte f-Schale besitzt dann gemäß den Hund'schen Regeln die Quantenzahlen $L = 0$, $S = 7/2$ und damit einen Gesamtdrehimpuls von $J = 7/2$, der theoretisch ein magnetisches Moment von $7\mu_{\text{Bohr}}$ liefert. Es ist nicht eindeutig zu sagen, warum das gemessene Moment etwa 4% kleiner ist. Es könnte aber auf einen entsprechenden Anteil Eu^{3+} -Ionen, aufgrund einer geringen Verunreinigung mit Eu_2O_3 zurückzuführen sein, da Eu^{3+} -Ionen nur eine kleine paramagnetische van Vleck Suszeptibilität haben. Erstaunlich wäre unter diesem Aspekt,

Abbildung 4.7: Die Wärmekapazität von EuC_2 im Nullfeld zeigt eine ausgeprägte λ -förmige Anomalie unterhalb von 15 K aufgrund des ferromagnetischen Phasenübergangs.



dass keine Verunreinigung an EuO nachzuweisen ist. Bei Mößbauer-Messungen an einer Probe aus einer anderen Präparations-Charge wurde ebenfalls ein Anteil von 4-5% Eu^{3+} festgestellt [95] Damit könnte es sich auch um eine intrinsische Eigenschaft von EuC_2 handeln.

4.3.2 Spezifische Wärmekapazität

In Abbildung 4.7 ist die spezifische Wärmekapazität $c_p^{0T}(T)$ von EuC_2 gegen die Temperatur aufgetragen. Unterhalb von 15 K ist eine λ -förmige Anomalie zu sehen wie es bei Phasenübergängen zweiter Ordnung typisch ist. Die Anomalie beschreibt somit einen Phasenübergang, der in Ordnung und Übergangstemperatur mit der in Abschnitt 4.3.1 festgestellten ferromagnetischen Ordnung übereinstimmt. Auffällig ist ein kleiner Buckel im Bereich um 5 K, der an eine Schottky-Anomalie erinnert. Ob die λ -Anomalie zu einer ferromagnetischen Ordnung mit Momenten von der Größe $7 \mu_{Bohr}$ gehört, kann mit einer differenzierteren Analyse der Daten geklärt werden. Dazu muss zunächst der Anteil der spezifischen Wärme $c_{p,pho}(T)$ abgeschätzt werden, der auf Phononen beruht. Subtrahiert man diesen Anteil von den Daten $c_p^{0T}(T)$, bleibt der Teil der spezifischen Wärme übrig, der aufgrund der magnetischen Ordnung auftritt. Im weiteren wird der magnetische Anteil mit $c_{p,mag}(T)$ bezeichnet. Aus $c_{p,mag}(T)$ kann die Entropie der magnetischen Ordnung über

$$S_{mag} = \int_0^{T > T_c} \frac{c_p^{0T}(T') - c_{p,pho}(T')}{T'} dT' = \int_0^{T > T_c} \frac{c_{p,mag}(T')}{T'} dT' \quad (4.4)$$

aus den Daten berechnet werden und mit dem theoretischen Wert eines $J = 7/2$ -Systems von $N_A k_B \ln(2J + 1) \approx 17.23 \text{ J/mol K}$ verglichen werden. Eine Schwierigkeit besteht darin, den phononischen Anteil der spezifischen Wärme zu bestimmen. Für den Tieftemperatur-Bereich wäre sicher die einfachste Möglichkeit, nach der Debye'schen Näherung (vgl. Kapitel 4.3.2) eine $const \cdot T^3$ -Funktion an

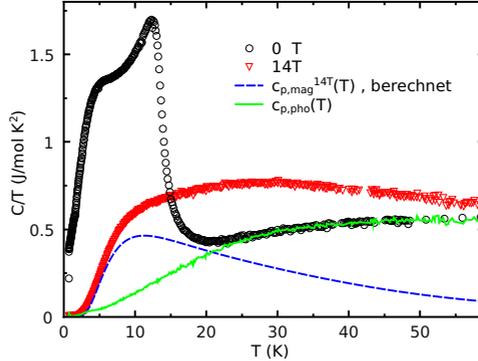


Abbildung 4.8: Gezeigt sind die Daten der spezifischen Wärmekapazitäten von EuC_2 in 0 T (schwarze Kreise) und 14 T (rot Dreiecke) in der Darstellung C_p/T gegen T . Die blaue gestrichelte Kurve ist die berechnete magnetische Wärmekapazität in einem Magnetfeld von 14 T, welche subtrahiert von den Messdaten den phononischen Anteil der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,phon}$ (grüne Linie) ergibt.

die Daten anzupassen, allerdings wird in diesem Temperaturbereich die spezifische Wärme von dem magnetischen Anteil dominiert, so dass keine zuverlässige Anpassung gemacht werden kann. Aus diesem Grund wird eine komplexere Methode verwendet:

Zunächst wird die magnetische Wärmekapazität in einem Magnetfeld von 14 T mittels einer Meanfield-Näherung berechnet und diese anschließend von den Daten der gesamten Wärmekapazität $c_p^{14T}(T)$ abgezogen. Die Berechnung in einem hohen Magnetfeld ist sinnvoll, da in kleinen Feldern bzw. ohne Magnetfeld, Spinwellen und kritische Fluktuationen eine große Rolle spielen, die durch eine Meanfield-Näherung nicht beschrieben werden. Zur Berechnung der magnetischen Wärmekapazität wird die Gleichung 2.69

$$c_{p,mag}(T) = -\frac{3N_A k_B T_c S}{(S+1)M_0^2} M(T) \frac{dM(T)}{dT} - N_A B \frac{dM(T)}{dT}. \quad (4.5)$$

aus Kapitel 2.2 verwendet, wobei T_c die Ordnungstemperatur, S die Spin-Quantenzahl und $M(T)$ die Magnetisierung ist. Die temperaturabhängige Magnetisierung eines Ferromagneten ist in Kapitel 2.1.3 ausführlich erläutert und wird mit einem Computerprogramm numerisch berechnet. In Abbildung 4.8 ist die berechnete Wärmekapazität $c_{p,mag}^{14T}(T)$ (blau gestrichelt) zusammen mit den Messdaten der Wärmekapazitäten zu den Magnetfeldern 0 T (schwarze Kreise) und 14 T (rote Dreiecke) in der Auftragung C_p/T gegen T gezeigt. Die Auftragung betont den Tieftemperaturbereich und vermittelt ein besseres Gefühl für die Entropie, da diese die Fläche unter der betrachteten Kurve darstellt. Den phononischen

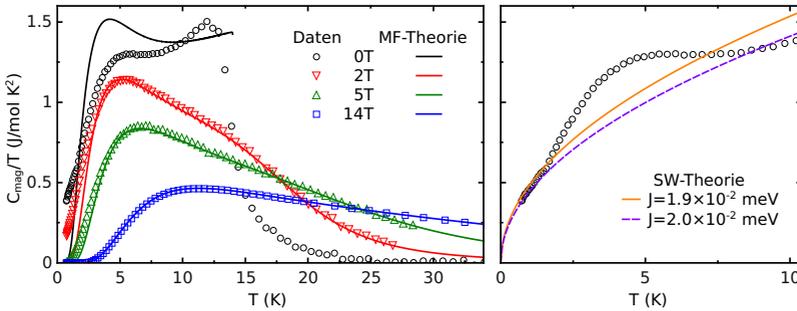


Abbildung 4.9: Links: Magnetische Anteile der Wärmekapazität bei EuC_2 für verschiedene Magnetfelder. Die Linien repräsentieren Rechnungen im Rahmen der Molekularfeld-Theorie. Rechts: Die Daten für $B = 0$ können für Temperaturen < 2 K mit der Spinwellen-Theorie beschrieben werden (Linien). Die Rechnungen sind abhängig von der Kopplungskonstanten J , die angepasst (lila gestrichelt) bzw. aus den Magnetisierungsdaten (orange Linie) ermittelt wurde.

Anteil $c_{p,\text{pho}}(T)$ (grüne Linie) erhält man entsprechend der obigen Idee mittels

$$c_{p,\text{pho}}(T) = c_p^{14T}(T) - c_{p,\text{mag}}^{14T}(T). \quad (4.6)$$

Der phononische Anteil der Wärmekapazität ist magnetfeldunabhängig und kann somit auch für die Messungen mit anderen Werten des Magnetfeld verwendet werden. Eine Auftragung der magnetischen Anteile der spezifischen Wärmekapazität für verschiedene Magnetfelder ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Gut zu sehen ist, dass ohne äußeres Feld der magnetische Beitrag oberhalb von 25 K verschwindend gering ist, während er unterhalb der ferromagnetischen Ordnungstemperatur T_c den Hauptbeitrag zur spezifischen Wärme liefert. Mit zunehmendem Magnetfeld wird der Bereich des Phasenübergangs stark verbreitert und zu höheren Temperaturen verschoben, so dass mit wachsendem Feld deutliche magnetische Beiträge zur spezifischen Wärmekapazität oberhalb von T_c auftreten. Bei einem äußeren Feld von 14 T ist bei T_c kein Phasenübergang mehr zu erkennen und es gibt noch magnetische Beiträge zur spezifischen Wärme bis zur höchsten gemessenen Temperatur von 60 K. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 4.10 die zugehörigen Entropien gezeigt. Betrachtet man auch hier zunächst den Verlauf ohne äußeres Magnetfeld, steigt die Entropie von 0 K bis 14 K auf etwa 16 J/mol K an, und erreicht oberhalb von 20 K einen endgültigen Sättigungswert von $\approx 17.6 \text{ J/mol K}$. Die Sättigung bedeutet, dass oberhalb von 20 K die magnetische Ordnung durch thermische Energie vollständig zerstört und in ein statistisches ungeordnetes magnetisches System übergegangen ist. Der Sättigungswert ist nur geringfügig höher als der theoretische Wert von 17.23 J/mol K einer ferromagnetischen Ordnung eines Systems mit $J = 7/2$, was die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3.1 bestätigt. Weiterhin zeigen die temperaturabhängigen

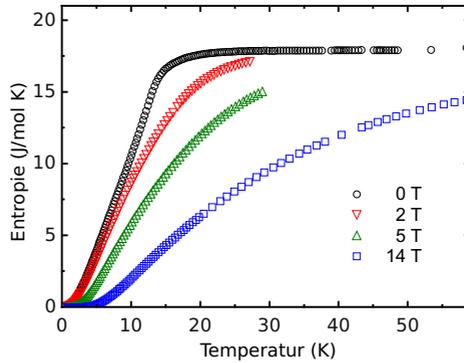


Abbildung 4.10: Entropie der magnetischen Ordnung von EuC_2 für verschiedene Magnetfelder.

Entropien $S(T)$ für verschiedene Magnetfelder, dass, je höher das angelegte Feld ist, die Sättigung der Entropie erst bei höheren Temperaturen erreicht wird. Dieses Verhalten ist für einen Ferromagneten typisch, da das Magnetfeld der statistischen Ausrichtung der Momente entgegen wirkt.

Weiterhin lässt sich nun überprüfen, wie gut Gleichung 4.5 die magnetischen Anteile der Wärmekapazität beschreibt. In Abbildung 4.9 sind zum Vergleich die gemessenen Daten und die nach Gleichung 4.5 numerisch berechneten Kurven zu sehen. Ohne äußeres Magnetfeld wird die spezifische Wärme durch die Molekularfeld-Theorie nicht gut beschrieben, denn gerade in diesem Fall werden die Schwachpunkte der MF-Theorie sichtbar. Insbesondere bei tiefen Temperaturen, wo Spinwellen über eine Dispersionsrelation kontinuierlich angeregt werden, beschreibt die MF-Theorie magnetische Anregungen über eine Energielücke. Während die Rechnungen ohne Feld den Verlauf der Daten allenfalls qualitativ wiedergeben, werden die Daten der Messungen mit angelegtem äußerem Magnetfeld quantitativ gut beschrieben. Bei der MF-Theorie werden die Wechselwirkungen der magnetischen Momente untereinander durch das molekulare Magnetfeld B_{MF} dargestellt (siehe Kapitel 2.1.3) und es kommt, wenn man in diesem Bild weiter argumentiert, zu einer Zeeman-Aufspaltung der magnetischen Energieniveaus. Startet man nun bei 0 K bzw. bei sehr tiefen endlichen Temperaturen, sind zunächst alle Momente parallel zu B_{MF} ausgerichtet (Grundzustand), und werden mit steigender Temperatur in höhere Niveaus angeregt. In den höheren Zeeman-Niveaus sind die Momente nicht mehr parallel zu B_{MF} , wodurch die magnetische Ordnung zerstört, B_{MF} kleiner und letztendlich auch die Zeeman-Aufspaltung kleiner wird. Die magnetische spezifische Wärmekapazität ist dann gleichzusetzen mit der thermischen Anregung der diskreten Zeeman-Niveaus, was sich in einem typischen exponentiellen Verhalten der Wärmekapazität bei

tiefsten Temperaturen widerspiegelt.

Tatsächlich weisen die ferromagnetischen Magnonen nach der Spinwellen-Theorie keine Energielücke auf, sondern haben eine stetige Dispersionsrelation. Diese Abweichung ist in Abbildung 4.9 bei tiefen Temperaturen für $B = 0\text{ T}$ und 2 T deutlich zu erkennen. Für ein endliches Magnetfeld tritt jedoch eine Anregungslücke auf, die mit steigendem Feld größer wird. Deshalb beschreibt die MF-Rechnung die Daten für größere Magnetfelder zunehmend besser. In Abbildung 4.9 ist zum Vergleich das Ergebnis der Spinwellen-Theorie gezeigt, welches in Kapitel 2.2 erläutert wurde. Danach kann die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen durch

$$c_{p,mag} = 0.628 \cdot \frac{N_A k_B^{5/2}}{(2\pi J)^{3/2}} T^{3/2} \quad (4.7)$$

angenähert werden. Für die Kopplungsenergie wird einmal der Wert $J = 1.91 \cdot 10^{-2} \text{ meV}$ ($= 3.06 \cdot 10^{-17} \text{ erg}$) aus Kapitel 4.3.1 verwendet und außerdem ein Wert von $J = 2.02 \cdot 10^{-2} \text{ meV}$, welcher aus einer Anpassung an die Wärmekapazität-Daten im Temperaturbereich unter 2 K ermittelt wurde. Die beiden Werte für J liegen nur 5% auseinander und beschreiben die Daten der spezifischen Wärme im Temperaturbereich unter 2 K gut. Darüber weichen die Ergebnisse stark ab, was aufgrund der verwendeten Näherungen für $T/J \ll 1$ plausibel ist. Betrachtet man ein Eu-Ion das mit seinem Moment aus $J = 7/2$ mit den 6 nächsten Nachbarn koppelt, ergibt sich daraus eine Energie von $E \approx 7/2 \cdot 6 \cdot J$, was für eine Kopplungskonstante von der Größenordnung $J \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ meV}$ einer Energie von $E \approx 0.4 \text{ meV}$ entspricht. Dies entspräche einer Temperatur von $\approx 5\text{ K}$, was in etwa $1/3T_C$ ist.

4.3.3 Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion

In Abbildung 4.11 ist die thermische Ausdehnung von EuC_2 ohne äußeres Magnetfeld im Auftrag $\alpha(T)/T$ gegen T gezeigt. Auch hier ist eine ausgeprägte Anomalie bei 14 K und ein Schottky-artiges Maximum bei $\approx 4\text{ K}$ zu sehen, was stark an den Verlauf der spezifischen Wärme erinnert. Für weitere quantitative Analysen kann auch die thermische Ausdehnung als Überlagerung von Gitter- und magnetischen Beiträgen $\alpha_{tot} = \alpha_{ph} + \alpha_{mag}$ angenommen werden. Der Gitteranteil wird durch eine Funktion $\alpha_{ph}(T) = A \cdot T^3$ abgeschätzt, welche an die Daten oberhalb der Anomalie angepasst wurde. Die grüne gestrichelte Linie in Abbildung 4.11 zeigt das Ergebnis dieser Abschätzung. Anders als bei der spezifischen Wärme, ist bei den Daten der thermischen Ausdehnung ein T^3 -Verhalten von 25 bis 45 K zu beobachten, so dass die angepasste Funktion die Daten oberhalb von 25 K sehr gut beschreibt. In Abbildung 4.12 (a) sind die magnetischen Anteile der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung im Nullfeld zusammen gegen T aufgetragen, welche man durch Subtraktion der abgeschätzten Gitteranteile erhält. Die beiden Kurvenverläufe sind qualitativ gleich und

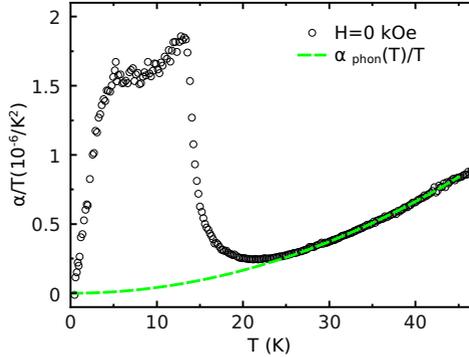


Abbildung 4.11: Thermische Ausdehnung von EuC_2 . Die grüne gestrichelte Linie ist der phononische Anteil und wurde bestimmt durch die Anpassung der Funktion $A \cdot T^3$ an die Daten oberhalb von 25 K.

haben nur leicht unterschiedliche Absolutwerte. Im unteren Auftrag ist der Quotient $\alpha_{\text{mag}}/c_{\text{mag}}$ gezeigt, welcher im Temperaturbereich von 2 bis 22 K nahezu konstant ist und damit eine Proportionalität zwischen α_{mag} und c_{mag} in diesem Temperaturbereich verifiziert. Kleinere Abweichungen in der Nähe von T_C können teilweise auf eine eventuelle Abweichung der Thermometer der verschiedenen Messaufbauten zurückgeführt werden. Eine zusätzliche Quelle kann ebenfalls ein unterschiedliches kritisches Verhalten von α_{mag} und c_{mag} sein. Ein näherungsweise proportionaler Zusammenhang zwischen der thermischen Ausdehnung und

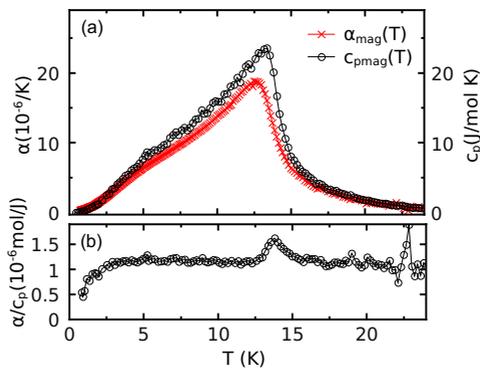


Abbildung 4.12: Bestimmung der Druckabhängigkeit von T_c und des Grüneisenparameters bei EuC_2 .

der spezifischen Wärme, die sogenannte Grüneisenskalierung, wird bei Festkörpern häufig beobachtet und lässt sich auch theoretisch über Maxwell-Relationen herleiten [96, 97]. Der Zusammenhang ist in Kapitel 2.3.3 näher erläutert. Für Heisenberg-Spin-Magnete wurde die Grüneisen-Skalierung zwischen den magnetischen Anteilen der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme schon explizit gezeigt [98–100], wobei sich die Proportionalitätskonstante als Druck- bzw. Volumenabhängigkeit der Kopplungskonstanten J ausdrücken lässt:

$$\alpha_{\text{mag}} = \frac{\partial \ln J}{\partial p} \frac{c_{\text{mag}}}{3V_{\text{mol}}}. \quad (4.8)$$

Der zusätzliche Faktor 3 im Nenner berücksichtigt, dass es sich nicht um die Volumenausdehnung, sondern den linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ handelt, welcher bei einem Polykristall $1/3$ der Volumenausdehnung beträgt. Weiterhin lässt sich aus α_{mag} und c_{mag} die Druckabhängigkeit von T_C bestimmen. Im Falle eines Phasenübergangs zweiter Ordnung ist die Druckabhängigkeit gegeben durch die Ehrenfest-Relationen

$$\left. \frac{\partial T_c}{\partial p} \right|_{p_0} = 3T_c V_{\text{mol}} \frac{\Delta\alpha}{\Delta c_p}, \quad (4.9)$$

wobei $\Delta\alpha$ und Δc_p die Sprünge der thermischen Ausdehnung bzw. spezifischen Wärme am Phasenübergang bezeichnen. Real sind aber keine scharfen Sprünge zu beobachten, weshalb die im Experiment gemessenen Anomalien mittels flächenerhaltenden Konstruktionen durch Sprünge angenähert werden müssen. Eine andere Methode besteht darin, die Anomalien α und c in der Umgebung von T_C aufeinander zu skalieren und so einen Wert für $\partial \ln T_C / \partial p$ zu erhalten. Die zweite Methode ist eine Umformulierung von Gleichung 4.9 in Gleichung 4.8, bei der im wesentlichen die Kopplungskonstante J durch T_C ersetzt wird. Innerhalb der Molekularfeld-Theorie ist J proportional zu T_C , woraus direkt folgt, dass $\partial \ln T_c / \partial p = \partial \ln J / \partial p$ ist. Dies bedeutet, dass innerhalb einer Molekularfeld-Theorie Gl. 4.8 und Gleichung 4.9 äquivalent sind. In dieser Stelle sei nochmal erwähnt, dass dies in Realität aufgrund von Fluktuationen nicht gilt, aber näherungsweise zu erwarten ist. Betrachtet man Abbildung 4.12 ist der Quotient $\alpha_{\text{mag}}/c_{\text{mag}}$ über einen großen Bereich nahezu konstant $\approx 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J}$ und steigt nur in der direkten Umgebung von T_C auf einen Wert von $\approx 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J}$ an. Damit lassen sich mit einem Molvolumen von $V_{\text{mol}} \approx 34 \text{ cm}^3/\text{mol}$ die Druckabhängigkeiten von J bzw. T_C auf

$$\left. \frac{\partial \ln T_c}{\partial p} \right|_{p_0} \simeq \left. \frac{\partial \ln J}{\partial p} \right|_{p_0} \approx 0.14 / \text{GPa} \quad (4.10)$$

abschätzen, woraus sich $\partial T_c / \partial p \approx 2 \text{ K/GPa}$ ergibt. Daraus lässt sich auf eine deutliche Erhöhung der Curie Temperatur unter äußerem Druck, aufgrund einer starken Spin-Gitter-Kopplung, schließen.

Abbildung 4.13 zeigt $\alpha_{\text{mag}}(T)/T$ für verschiedene Magnetfelder. Die Daten ähneln qualitativ denen der spezifischen Wärme. Wie in Kap. 2.3.2 gezeigt, sagt

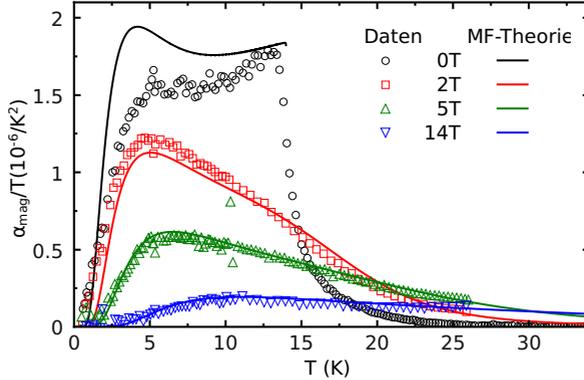


Abbildung 4.13: Gemessene Daten und nach Gl. 4.11 gerechnete magnetische thermische Ausdehnung von EuC_2 .

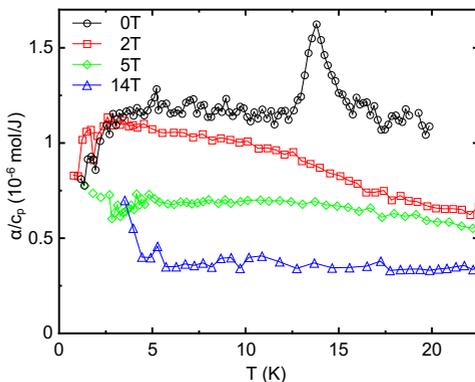
die Molekularfeld-Näherung für einen Ferromagneten mit einer druckabhängigen Austauschkonstanten J eine anomale Längenänderung $\Delta L/L_0$ voraus, die proportional zum Quadrat der Magnetisierung $M^2(T)$ ist [49, 99, 101]. Der magnetische Anteil der thermischen Ausdehnung kann dementsprechend nach Gleichung 2.80 durch

$$\alpha_{mag} = -A \cdot \frac{3N_A k_B T_c S M}{(S+1)M_0^2} \frac{dM}{dT} \quad (4.11)$$

ausgedrückt werden. Vergleicht man Gleichung 4.11 mit der Gl. 4.5 wird der enge Zusammenhang zwischen α_{mag} und c_{mag} bestätigt. Die beiden Gleichungen sind nur im Nullfeld direkt proportional zueinander, im Magnetfeld ist Gleichung 4.11 proportional zum ersten Term der spezifischen Wärme in Gleichung 4.5, welches der Beitrag aus der Magnetisierung ist. Der Faktor A entspricht damit dem in Abb. 4.12(b) gezeigten Quotienten $\alpha_{mag}/c_{mag} \approx 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J}$, womit alle Parameter in Gleichung 4.11 festgelegt sind. Die Rechnungen von α_{mag} für verschiedene Magnetfelder werden in Abbildung 4.13 mit den ermittelten Daten verglichen. Wie schon bei der spezifischen Wärme weicht die Rechnung für die Nullfeld-Messung deutlich von den gemessenen Daten ab. Demgegenüber beschreiben die Rechnungen für Magnetfelder $\geq 2 \text{ T}$ die Daten gut, wobei die Abweichungen mit wachsendem Magnetfeld immer kleiner werden.

Es ist bemerkenswert, dass die Grüneisenskalierung im Magnetfeld nicht erhalten bleibt. Dies ist innerhalb der Molekularfeld-Theorie aus den Gleichungen 4.5 und 4.11 ersichtlich und wird von den Daten bestätigt. In Abbildung 4.14 ist der Quotient von $\alpha(T)/c_p(T)$ für verschiedene Felder aufgetragen. Es ist gut zu sehen, dass die Unterdrückung der Anomalien mit wachsendem Magnetfeld in der thermischen Ausdehnung größer ist als bei der spezifischen Wärme. In Magnetfeldern von 2 und 5 T ist gut zu sehen, dass $\alpha(T)/c_p(T)$ eine deutliche

Abbildung 4.14: Auftrag des Quotienten $\alpha(T)/c_p$ für verschiedene Magnetfelder. Die Grüneisenskalierung ist in endlichen Magnetfeldern nicht gültig, da mit wachsendem Magnetfeld der magnetische Anteil der thermischen Ausdehnung stärker unterdrückt wird als bei der spezifischen Wärme. Für 2 und 5 T ist zu sehen, dass $\alpha(T)$ und c_p generell nicht mehr skalieren.



Temperaturabhängigkeit zeigt, die auf den zweiten Term in Gleichung 4.5 zurückzuführen ist. Im wesentlichen spiegelt sich hier die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung $M(T)$ wieder. In einem Magnetfeld von 14 T ist $\alpha(T)/c_p(T)$ wieder näherungsweise konstant, da die Magnetisierung aufgrund des hohen äußeren Magnetfeldes gesättigt, und damit von der Temperatur unabhängig ist.

4.3.4 Elektrischer Widerstand

In Abbildung 4.15 ist der Widerstand ρ einer EuC_2 Probe bei verschiedenen Magnetfeldern bis 14 T gezeigt. Im weiteren wird der Widerstand bei einem äußeren Magnetfeld von x T mit $\rho^{xT}(T)$ bezeichnet. Die Nullfeld-Kurve $\rho^{0T}(T)$ hat bei Raumtemperatur einen Widerstand von $\approx 10 \Omega\text{cm}$ der beim Abkühlen bis 15 K auf fast $10^7 \Omega\text{cm}$ ansteigt. Unterhalb von 15 K fällt $\rho^{0T}(T)$ drastisch und erreicht unterhalb von ≈ 7 K einen Wert kleiner als $2 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$. Diese eindrucksvolle Änderung des Widerstands von mehr als 4 Größenordnungen fällt mit dem ferromagnetischen Phasenübergang zusammen. Zwar ist auch in Referenz 5 von T. Sakai eine Widerstandsänderung am ferromagnetischen Phasenübergang zu beobachten, aber diese ist nicht annähernd so groß, genauer gesagt, bleibt in Referenz 5 der Widerstand auf dem gesamten Temperaturbereich von derselben Größenordnung. Weiterhin wird der Widerstand im Magnetfeld stark unterdrückt. Betrachtet man den Bereich des Phasenübergangs, wird der Widerstand in einem äußeren Feld von $B = 1$ T bereits um etwa drei Größenordnungen verringert, bei $B = 14$ T sind es mehr als 5 Größenordnungen. Man kann spekulieren, dass für noch größere Magnetfelder keine weitere nennenswerte Absenkung des Widerstands mehr eintritt, da die Differenz zwischen $\rho^{10T}(T)$ und $\rho^{14T}(T)$ nur gering ist. Das Verhalten von $\rho^{0T}(T)$ im paramagnetischen Bereich, also im Temperaturbereich ≥ 15 K, entspricht dem eines Halbleiters und sollte dementsprechend mit $\rho(T) \propto \exp(-E_g/k_B T)$ beschreibbar sein. Im Arrhenius-Auftrag

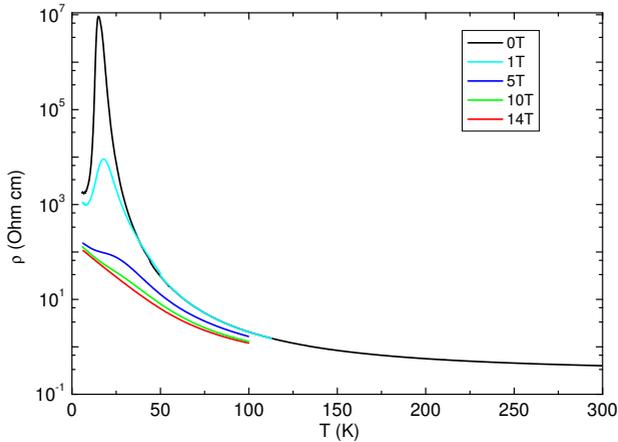


Abbildung 4.15: Elektrischer Widerstand von EuC_2 in verschiedenen Magnetfeldern. Die Nullfeldkurve zeigt oberhalb der magnetischen Ordnung aktiviertes Verhalten. Mit Einsetzen der magnetischen Ordnung verringert sich der Widerstand um mehr als 4 Größenordnungen innerhalb weniger Kelvin. Mit wachsendem äußeren Magnetfeld wird dieser Übergang stark unterdrückt, so dass im Bereich des Phasenübergangs ein Riesen-Magnetwiderstand auftritt.

in Abb. 4.16 ist gut zu sehen, dass die Nullfeld-Messung von ≈ 25 bis 300 K nahezu linear verläuft, was einem aktivierten Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von ≈ 260 K bzw. ≈ 22 meV entspricht. Unterhalb von 25 K weicht der Widerstand stark vom aktivierten Verhalten ab. Unklar ist, warum der ferromagnetische Übergang so eine drastische Auswirkung auf den Widerstand hat. Das aktivierte Verhalten eines Halbleiters beruht einerseits auf der Anzahl thermisch über die Bandlücke angeregter Ladungsträger, die zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, andererseits auf Streumechanismen, welche die elektrische Leitfähigkeit senken. Demnach ändert sich am Phasenübergang entweder die Ladungsträgerdichte oder die Streuung im Leitungsband. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch EuO , ein ferromagnetischer Halbleiter mit $T_C \approx 69$ K. Hier tritt ebenfalls, wenn ein geringer Überschuss an Eu-Atomen in der Verbindung vorliegt, ein Metall-Isolator Übergang (MIT) am ferromagnetischen Phasenübergang auf.

Ein erstes physikalisches Bild für den MIT bei europiumreichem EuO ist von M.R. Oliver et al. [102] vorgeschlagen worden. Sie postulierten temperaturunabhängige Donator-Niveaus E_D an den Sauerstofffehlstellen, welche von den überschüssigen Elektronen besetzt sind, und energetisch direkt unterhalb eines Leitungsbandes angesiedelt sind. In diesem Zustand ist EuO ein Isolator bzw. Halbleiter. Kühlt man die Temperatur unter T_C , spaltet das Leitungsband energetisch in zwei Bänder auf, deren Spins entweder parallel oder antiparallel

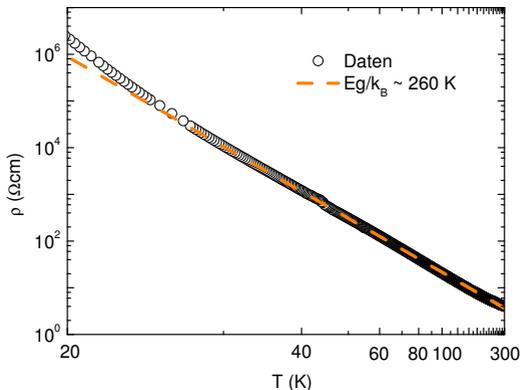


Abbildung 4.16: Arrhenius-Auftrag des EuC_2 -Widerstands im Nullfeld. Die gestrichelte Linie entspricht einer konstanten Aktivierungsenergie $E_a = 260 \cdot k_B$ K.

zur Magnetisierung orientiert sind. Damit stehen unterhalb T_C ein Leitungsband für Elektronen mit einem Spin parallel e_{\uparrow} und eins für Elektronen mit Spins antiparallel e_{\downarrow} zur Magnetisierung zur Verfügung, wobei das Band e_{\uparrow} für den parallelen Fall energetisch abgesenkt wird. Ist die Absenkung so groß, dass die Donator-Niveaus E_D im abgesenkten Leitungsband liegen, tragen die e_{\uparrow} zur Leitfähigkeit bei und die Verbindung wird metallisch. Interessant ist, dass die Leitungselektronen in diesem Fall spinpolarisiert sind, was für elektronische Schaltungen vielfältige neue Möglichkeiten beinhaltet.

Neuere Untersuchungen an EuO -Filmen von Steeneken et al. [6] mittels spin aufgelöster Röntgen-Absorptions-Spektroskopie betonen gerade diesen Aspekt und zeigen eine Aufspaltung des Leitungsbandes von über 0.6 eV und eine fast 100 % Polarisierung der Leitungselektronen. Auch an theoretischen Modellen zum MIT in EuO wird nach wie vor gearbeitet. P. Sinjukow und W. Nolting zeigen beispielsweise in Referenz 104, dass der MIT mit einem erweiterten Kondo-Gitter-Modell quantitativ für verschiedene Stöchiometrien bzw. Sauerstofffehlstellen berechnet werden kann. In Ref. 102 und 103 sind zahlreiche Messungen des Widerstands an verschiedenen EuO Proben gezeigt, die verschiedene Temperprozesse durchlaufen haben. Der gewählte Temperprozess beeinflusst die Sauerstofffehlstellen in den Proben und hat somit maßgeblichen Einfluss auf den Widerstand. In Abb. 4.17 ist eine Übersicht der Widerstandsmessungen von Oliver et al. aus Referenz 103 gezeigt. Für Proben mit verschiedenen Sauerstofffehlstellen ändert sich sowohl der Absolutwert des Widerstandes als auch der Sprung am MIT über mehrere Größenordnung. Mit dem Modell von P. Sinjukow und W. Nolting können die extrem großen Unterschiede in den Sprunghöhen

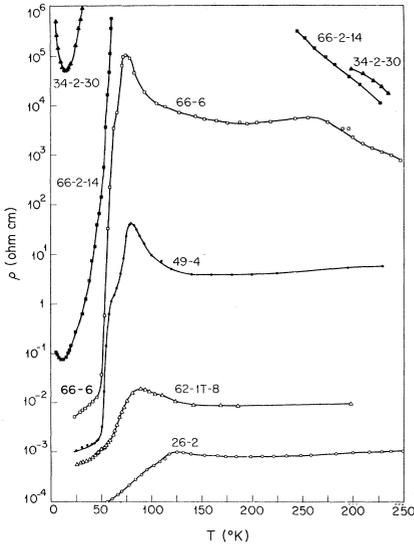


Abbildung 4.17: Temperaturabhängiger Widerstand verschiedener europiumreicher EuO Proben. Die Kurven sind qualitativ ähnlich, haben aber sehr unterschiedliche Absolutwerte [103].

des MIT quantitativ nachvollzogen werden, wobei der entscheidende Parameter die Anzahl der Sauerstofffehlstellen, also die exakte Stöchiometrie der Probe ist.

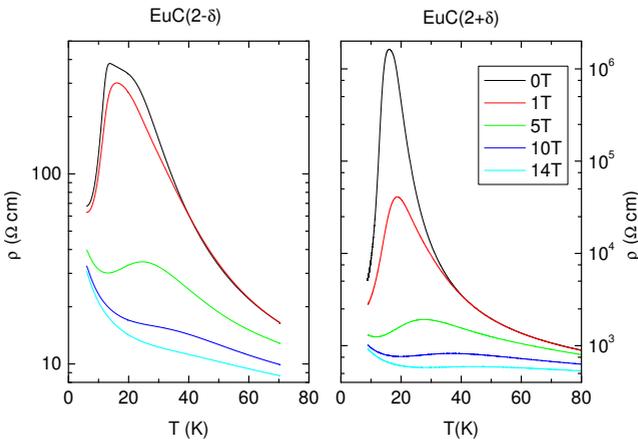


Abbildung 4.18: Widerstands-Daten der nicht-stöchiomerischen $\text{EuC}_{2\pm\delta}$ -Proben in verschiedenen Magnetfeldern.

In diesem Zusammenhang wurden, wie oben beschrieben, nicht-stöchiometrische $\text{EuC}_{2\pm\delta}$ Proben präpariert, um den Einfluss eines Europium- oder Kohlenstoff-Überschusses auf den Widerstand zu prüfen, was im wesentlichen einer Elektronen- bzw. Löcher-Dotierung entspricht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.18 zu sehen. Der Verlauf des Widerstands $\rho(T)$ der nicht stöchiometrischen Proben ähnelt qualitativ dem der stöchiometrischen. Werden die Proben gekühlt, steigen die Widerstände bis T_C an und fallen unterhalb T_C drastisch ab. Einen großen Unterschied gibt es auch hier bei den Absolutwerten. Betrachtet man die Maxima der Nullfeld-Messungen am bzw. direkt oberhalb des ferromagnetischen Phasenübergangs, erreicht die nominell stöchiometrische Probe den höchsten Wert von $\gtrsim 10^7 \Omega\text{cm}$. Die Probe mit Kohlenstoff-Überschuss $\text{EuC}_{2+\delta}$ erreicht einen etwas kleineren Maximalwert von $\gtrsim 10^6 \Omega\text{cm}$, während die Probe $\text{EuC}_{2-\delta}$ mit Europium-Überschuss ein durch ein Plateau verbreitertes Maximum hat, und einen deutlich kleineren Maximalwert von $\approx 400 \Omega\text{cm}$ erreicht. Auch bei tiefen Temperaturen ist der Widerstand von $\text{EuC}_{2-\delta}$ um eine Größenordnung kleiner als ρ von den anderen Proben. Bei allen Proben wird das Maximum der Nullfeld-Kurve durch ein äußeres Magnetfeld stark unterdrückt und ist in einem Magnetfeld von 14 T nicht mehr zu sehen.

In Abbildung 4.19 sind die Nullfeld-Messungen zweier nominell stöchiometrischer Proben und die von zwei nicht-stöchiometrischen Proben $\text{EuC}_{2-\delta}$ und $\text{EuC}_{2+\delta}$ in einem Arrhenius-Plot aufgetragen. Im Temperaturbereich über 30 K ist $\rho(T)$, in dieser Auftragung, bei allen Proben praktisch linear, allerdings mit unterschiedlichen Steigungen, was für ein aktiviertes Verhalten mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien E_a spricht. Bemerkenswert ist, dass die $\text{EuC}_{2\pm\delta}$ Proben eine vergleichbare Aktivierungsenergie von $E_a \approx 120$ K haben, welche deutlich kleiner als die der stöchiometrischen EuC_2 Proben von $E_a \approx 260$ K ist. Daraus lässt sich schließen, dass Variationen in der Stöchiometrie Donator- oder Akzeptor-Niveaus in der Bandlücke induzieren, welche den Widerstand stark beeinflussen. Dagegen wird die ferromagnetische Ordnung bzw. T_C durch die Stöchiometrie kaum beeinflusst. Da zum jetzigen Zeitpunkt eine präzise Angabe der Stöchiometrie von Seiten der Präparation nicht möglich ist, kann die Ladungsträgerdichte nicht abgeschätzt werden und keine differenziertere Analyse erfolgen.

4.4 Zusammenfassung

Es wurden Magnetisierung, spezifische Wärme, thermische Ausdehnung und elektrischer Widerstand an EuC_2 Proben hoher Qualität gemessen. Die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung passen zu magnetischen Momenten, die man für Eu^{2+} -Ionen mit einer Drehimpulsquantenzahl $S = 7/2$ erwartet, die bei einer Curie-Temperatur von ≈ 14 K ferromagnetisch ordnen. Sowohl die spezifische Wärme $c_p(T)$ als auch die thermische Ausdehnung $\alpha(T)$ zeigen ausgeprägte Anomalien an diesem ferromagnetischen Phasenübergang, und die magnetischen Beiträge c_{mag} und α_{mag} konnten für

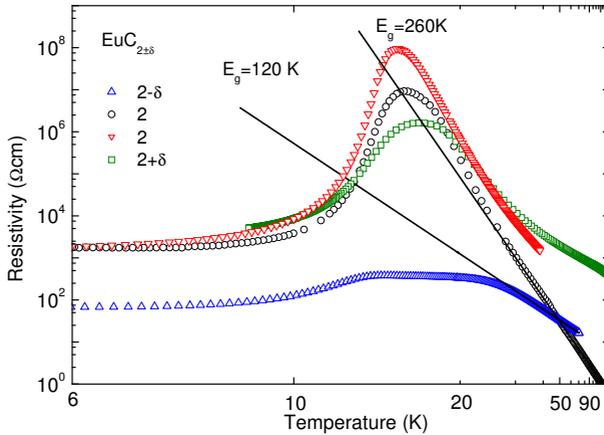


Abbildung 4.19: Arrhenius-Auftrag der Widerstands-Daten verschiedener $\text{EuC}_{2\pm\delta}$ -Proben im Nullfeld. Die Linien entsprechen konstanten Aktivierungsenergien E_g .

weitere Analysen bestimmt werden. Aus den magnetischen Anteilen konnte über die Ehrenfest-Relation die Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur bzw. deren anfängliche Steigung zu $\partial T_C / \partial p \approx 2 \text{ K/G Pa}$ bestimmt werden. Eine weitere Auswertung der Nullfeld-Daten von c_{mag} erbringt eine Entropie der magnetischen Ordnung von $S_{mag} \approx 17.6 \text{ J/mol K}$, was sehr nah an dem theoretischen Wert für ein $S = 7/2$ -System ist. Der Quotient α_{mag}/c_{mag} ist im Temperaturbereich zwischen 2 bis 22 K nahezu konstant und erfüllt somit eine “magnetische” Grüneisenskalierung. Diese Skalierung ist allerdings nicht gültig in endlichen Magnetfeldern, dies wird sowohl durch Molekularfeld-Rechnungen als auch durch die experimentellen Daten bestätigt. Die Molekularfeld-Rechnungen beschreiben die gemessenen Daten in höheren Magnetfeldern gut, können aber die Nullfeld-Daten aufgrund von zusätzlichen Spinwellen-Anregungen bei tiefen Temperaturen und Fluktuationen in der Umgebung von T_C nicht wiedergeben. Der Widerstand von EuC_2 ist innerhalb der paramagnetischen Phase halbleitend und erreicht bei T_C Maximalwiderstände von $\approx 10^7 \text{ } \Omega \text{ cm}$ und fällt mit Einsetzen der magnetischen Ordnung um mehr als vier Größenordnungen. Es konnte durch einen Vergleich des Widerstands von stöchiometrischen EuC_2 -Proben mit nicht-stöchiometrischen Proben $\text{EuC}_{2\pm\delta}$ gezeigt werden, dass kleine Variationen δ in der Stöchiometrie der Proben maßgeblichen Einfluss auf die Größe dieses Metall-Isolator-Übergangs haben. Vermutlich werden durch die Variationen δ Donator- bzw. Akzeptor-Niveaus in der Probe erzeugt, welche die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflussen, wohingegen der Einfluss auf T_C gering ist. In vielen Aspekten erinnern diese Ergebnisse der physikalischen Eigenschaften an

die ersten experimentellen Untersuchungen an EuO . In diesem Sinne kann man EuC_2 als Tieftemperatur-Analogon von EuO bezeichnen.

5 LiFeAs

5.1 Einführung

Bis 1986 wurde Supraleitung nur unterhalb 30 K beobachtet, was im Einklang mit den Vorhersagen der BCS-Theorie war. Bis zu diesem Zeitpunkt lag das höchste gefundene T_c bei gerade mal 23 K in Nb_3Ge . Erst 2001 wurde bei MgB_2 eine deutlich höhere Sprungtemperatur von 38 K gefunden. Um so erstaunlicher war die 1986 von Bednorz und Müller entdeckte Familie der Kuprat-Supraleiter [1], bei denen nach kurzer Zeit Sprungtemperaturen oberhalb der Siedetemperatur flüssigen Stickstoffs gefunden wurden [105–109]. Den Rekord hält zur Zeit $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ [108], ein Kuprat mit Perowskit-Struktur und einem T_c von ≈ 135 K, welches unter Druck bis auf ≈ 164 K erhöht werden kann [109]. Bis zur Entdeckung der FeAs-Supraleiter 2008 war der Begriff Hochtemperatursupraleiter über 20 Jahre gleichzusetzen mit den Kuprat-Supraleitern wie beispielsweise $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (BSCCO) oder $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO). Kuprate sind quasi-2-dimensionale Materialien, deren supraleitende Eigenschaften durch Ladungsträger in untereinander schwach gekoppelten Kupfer-Oxid(CuO_2)-Schichten hervorgerufen werden. Die benachbarten Schichten, bestehend aus La, Ba, Sr etc., stabilisieren die Struktur und dienen zur Dotierung der CuO_2 -Schichten. Die Dotierung spielt eine wichtige Rolle für die Supraleitung, da die undotierten Muttersubstanzen Mottisolatoren sind, die bei ausreichend tiefen Temperaturen antiferromagnetisch ordnen. Erst eine Elektron- oder Loch-Dotierung der CuO_2 -Schichten durch die Elemente der Zwischenschicht induziert Supraleitung. Dabei hängt T_c von der Dotierung und der Anzahl der zusammenhängenden CuO_2 -Schichten ab und erreicht für optimale Werte dieser Parameter ein Maximum. Ein typisches Phasendiagramm eines Kuprat-Supraleiters ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Obwohl die klassischen Merkmale wie Flußquantisierung, Meißner-Ochsenfeld-Effekt und verschwindender Widerstand der Hochtemperatur-Supraleiter denen eines konventionellen Supraleiters II. Art entsprechen, ist der quantenmechanische Ursprung der Cooper-Paarung grundsätzlich verschieden von dem „konventionellen“ Konzept der Elektronen-Anziehung über virtuelle Phononen.

Was ist aber „unkonventionell“ an der Cooper-Paar-Wellenfunktion oder wie unterscheiden sich konventionelle und unkonventionelle Supraleiter? Die Zweiteilchenfunktion eines Cooper-Paares lässt sich als

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_2) = e^{i\mathbf{k}_{cm} \cdot \mathbf{R}_{cm}} \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Phi_{\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2}^{spin} \quad (5.1)$$

schreiben [111], wobei \mathbf{R}_{cm} die Koordinate und $\hbar\mathbf{k}_{cm}$ der Impuls des Schwerpunktes sind und $\Phi_{\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2}^{spin}$ die Spinwellenfunktion ist. Im Grundzustand ist

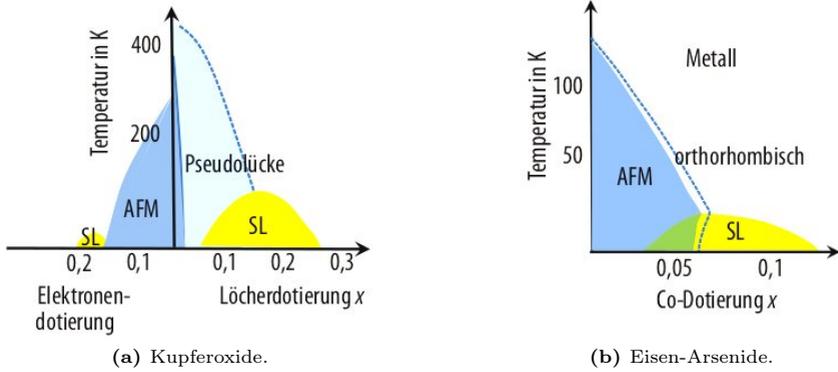


Abbildung 5.1: Unkonventionelle Supraleiter weisen trotz sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Kristallstruktur Gemeinsamkeiten im Phasendiagramm auf. So kommt es in vielen Fällen zum Zusammentreffen von Antiferromagnetismus und Supraleitung. Wenn der geordnete Magnetismus schwächer wird und magnetische Fluktuationen zunehmen, tritt Supraleitung auf. Entfernt man sich noch weiter vom magnetisch geordneten Zustand, verschwindet auch die supraleitende Phase (Bilder aus [110]).

$\hbar\mathbf{k}_{cm} = 0$. Bei fast allen Supraleitern, egal ob konventionell oder unkonventionell, befinden sich die Elektronen im Spin-Singulett-Zustand

$$\Phi_{\sigma_1, \sigma_2}^{spin} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (5.2)$$

Die Antisymmetrie der Fermionen fordert

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \sigma_2, \mathbf{r}_1, \sigma_1), \quad (5.3)$$

so dass $\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ eine gerade Funktion sein muss und damit einen ganzzahligen Drehimpuls hat. In den seltenen Fällen eines Spin-Triplett-Supraleiters, wie es z.B. für UPt_3 und Sr_2RuO_4 diskutiert wird, wäre es umgekehrt. Allgemein haben die Lösungen die Form

$$\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.4)$$

wobei $Y_{lm}(\theta, \phi)$ die Kugelflächen-Funktionen sind. In Anlehnung an die Atom-Orbitale werden diese Zustände auch mit $s, p, d \dots$ bezeichnet. Fast alle konventionellen Supraleiter sind s-Wellen-Supraleiter und bevorzugen die Kombination $S = L = 0$, während bei den Kuprat-Supraleitern der Zustand $S = 0$ und $L = 2\hbar$ realisiert ist, was dann als d-Wellen-Supraleitung bezeichnet wird. Ist $L = 2\hbar$ gibt es prinzipiell 5 mögliche Zustände für die z -Komponente, die in der Regel im

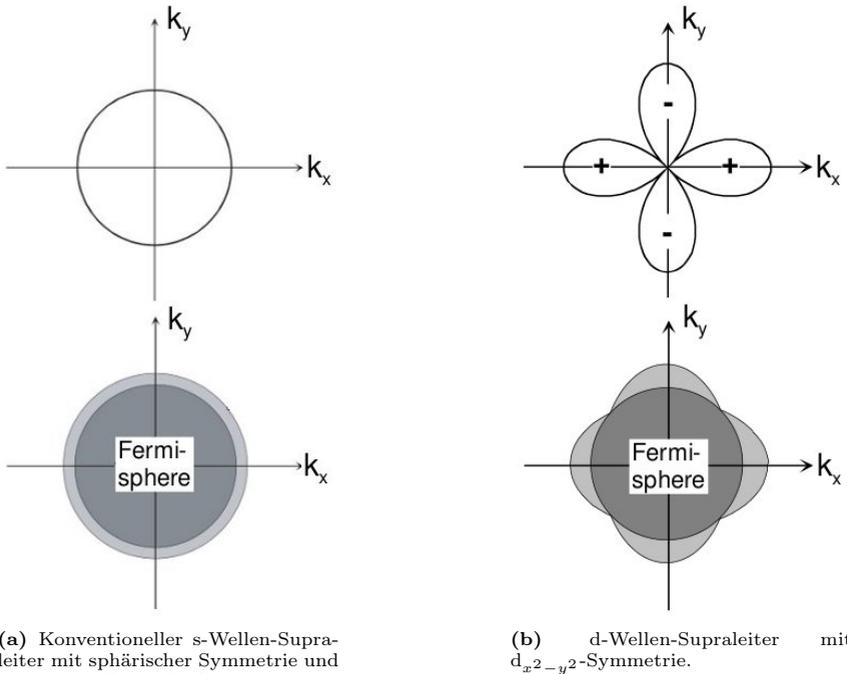


Abbildung 5.2: Die oberen Abbildungen [114] zeigen die Amplituden der Wellenfunktionen eines s- bzw. d-Wellen-Supraleiters, welche eng mit der Cooperpaar-Dichte verknüpft sind. Bezieht man sich. Für s-Wellen Supraleiter ist die Wellenfunktion isotrop und die Energielücke unabhängig von der Richtung im k -Raum, für d-Wellen Supraleiter nicht.

Kristallfeld energetisch nicht gleich sind ¹. Interessant ist, welche Konsequenzen sich aus einem Drehimpuls $L > 0$ für die Cooper-Paar-Wellenfunktion und die Energielücke Δ ergeben. In Abbildung 5.2 sind die Amplituden der Wellenfunktionen und die Energielücken im k -Raum für einen konventionellen s-Wellen-Supraleiter ($S = 0, L = 0$) und einen unkonventionellen d-Wellen-Supraleiter ($S = 0, L = 2$) mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie gezeigt. Für den s-Wellen Supraleiter ergibt sich im einfachsten Fall eine isotrope Cooperpaar-Dichte ($|\Psi|^2 = n_S$), woraus sich eine konstante Energielücke Δ oberhalb der Fermifläche ergibt. Dagegen ist der d-Wellen-Supraleiter stark anisotrop. Entlang der Achsen k_x und

¹Cooperpaare im Spin-Triplett-Zustand lassen prinzipiell Lösungen wie in Gleichung 5.4 mit ungeraden Drehimpulsen zu. Ein Beispiel für p-Wellen-Supraleitung ist Sr_2RuO_4 [112, 113], ein Oxid, das den Kupraten strukturell ähnlich ist.

k_y erreichen die Cooperpaar-Dichte n_S und die Energielücke Δ maximale Werte, während sie entlang der Diagonalen der (k_x, k_y) -Ebene verschwinden. In diese Richtungen können die Cooper-Paare ohne Energie angeregt werden. Weiterhin müssen Wellenfunktion und Energielücke mit der Kristallstruktur konsistent sein, so dass beispielsweise für eine orthorhombische Symmetrie k_x und k_y nicht mehr gleich sind. In den Kuprat-Supraleitern kann sowohl das Verschwinden der Energielücke bzw. der zugehörige Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion als auch die $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie experimentell bestätigt werden [115–120].

Weiterhin liegt die supraleitende Phase bei den Hochtemperatur-Supraleitern häufig in unmittelbarer Nähe von magnetischen, strukturellen oder ladungsgeordneten Phasen. Beispielsweise grenzt bei den Kupraten und den Eisenarseniden die supraleitende Phase direkt an eine antiferromagnetische Phase, bzw. es wird teilweise eine geringfügige Überlappung der Phasen beobachtet. Dies ist um so erstaunlicher, da in konventionellen Supraleitern die Supraleitung durch magnetische Verunreinigungen drastisch unterdrückt wird [121]. Theoretische Ansätze gehen deshalb von einem elektronischen Paarungsmechanismus in den Hochtemperatur-Supraleitern aus, bei dem antiferromagnetische Spinfluktuationen die Rolle der Phononen übernehmen [122]. Analog zu den konventionellen Supraleitern kann durch einen magnetischen Mechanismus eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen oder Löchern zur Bildung von Cooperpaaren führen. Diese Theorien werden von Experimenten unterstützt [123–126] und erklären sehr robust den $d_{x^2-y^2}$ -Zustand. Trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der Supraleiter gibt es bis heute keine vollständig akzeptierte Theorie [127], welche die Hochtemperatursupraleitung erklärt.

Seit 2006 erregen die Eisen-Pniktide mit Sprungtemperaturen bis zu 55 K enormes Aufsehen [128–131]. Sie bilden nicht nur eine neue Familie der Hochtemperatur-Supraleiter mit den zweithöchsten Sprungtemperaturen nach den Kupraten, sondern zeigen ein interessantes Wechselspiel und sogar Koexistenz von Supraleitung und Antiferromagnetismus, die in diesen Materialien teilweise auf der gleichen Energieskala auftreten [132–145]. Strukturell besitzen sie Schichten aus Eisen und Pnictogenen (As,P) oder Chalkogeniden und sind damit, ähnlich wie die Kuprat-Supraleiter, zweidimensionale Materialien. In Abbildung 5.3 sind Kristallstrukturen einiger Eisenpniktide gezeigt. Mittlerweile wird die stark gewachsene Familie der FeAs-Supraleiter nach Zusammensetzung und Anzahl der Eisen-Pniktogen-Schichten eingeteilt:

- 1111-Strukturen wie $\text{SE O}_{1-x}\text{F}_x \text{FeAs}$ erreichen Sprungtemperaturen T_c von bis zu 56 K [146]
- bei 122-Strukturen wie z.B. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ und Verwandten kommen die FeAs-Schichten paarweise vor, wobei das Fe auch durch Co substituiert werden kann. Supraleitung tritt zur Zeit bis maximal 38 K auf [147, 148].
- LiFeAs und NaFeAs werden als stöchiometrische Verbindungen angesehen und dementsprechend als 111-Verbindungen bezeichnet. Die Sprungtem-

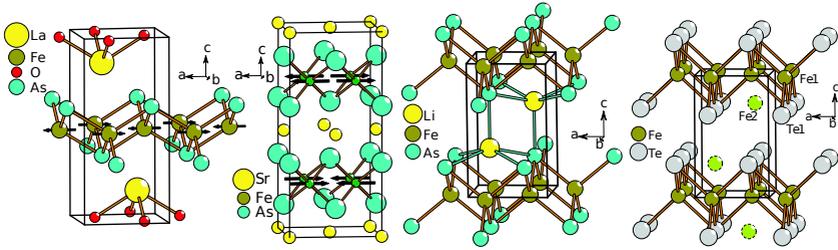


Abbildung 5.3: Kristallstrukturen der Eisenpniktide von links nach rechts: 1111-; 122-; 111-; 11-Struktur

peraturen liegen bei etwa $T_c \approx 20$ K [18, 21, 139, 149–152].

- FeSe-Verbindungen haben geringe Abweichungen von der Stöchiometrie oder werden mit Te dotiert.

Die meisten undotierten Eisen-Pniktid-Supraleiter zeigen einen strukturellen Phasenübergang von tetragonal nach orthorhombisch [18, 19, 139] und ordnen wie die Kuprate bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch [133–139, 144, 145, 153]. Supraleitung tritt in der Regel durch Dotieren der FeAs-Schichten mit Elektronen [129, 131, 132] oder Löchern [147] auf. Die ähnlichen Phasendiagramme der Eisenpniktide und der Kuprate lassen auf ähnliche Mechanismen der Supraleitung schließen [154–156].

Anders als die Kuprate sind die Eisenpniktide aber keine Mottisolatoren sondern Metalle mit komplexen Bandstrukturen aus bis zu fünf relevanten Bändern im Bereich der Fermikante [7–9]. Der Magnetismus beruht auf der Ausbildung von Spin-Dichte-Wellen (SDW) [10, 11], die auf eine starke Schachtelung (Nesting) der Fermi-Flächen von Elektron- und Loch-Bahnen zurückzuführen sind [12]. Deshalb ergibt sich kollektiv ein relativ kleines magnetisches Moment der Eisenatome von etwa 12-16% der theoretischen maximal möglichen $2\mu_{Bohr}$ [134, 135]. Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch die Fermi-Flächen eines elektron- und eines lochdotierten FeAs-Supraleiters (a) und die Schachtelung der Elektron- und Loch-Bahnen in Abhängigkeit von der Dotierung. Bei den undotierten Proben sind Elektron- und Loch-Bahnen nahezu gleich groß und zeigen demnach ein starke Schachtelung der Fermi-Flächen über einen Wellenvektor \mathbf{Q} . Dotieren der Proben mit Elektronen oder Löchern ändert die jeweilige Größe der Elektron- oder Loch-Bahn, die Schachtelung bricht zusammen und die Spindichte-Wellen werden unterdrückt. In den dotierten supraleitenden Verbindungen sind die Spindichte-Wellen generell stark unterdrückt oder fehlen ganz. Antiferromagnetische Fluktuationen treten aber auch in der supraleitenden Phase auf und können experimentell mit inelastischer Neutronenstreuung nachgewiesen werden [13]. Ein bekanntes Beispiel ist die magnetische Resonanz bei dem Wellenvektor \mathbf{Q} , die

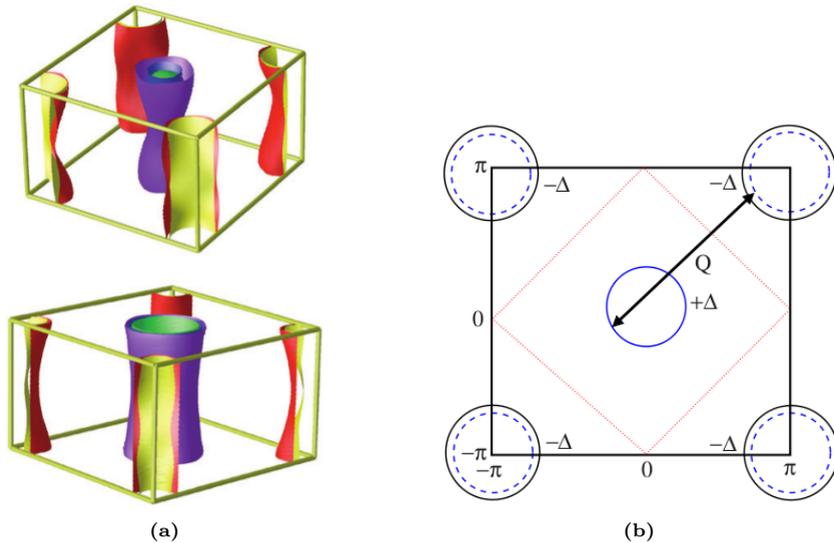


Abbildung 5.4: (a) Fermiflächen von 10% elektrondotiertem $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ (oben) und 10% lochdotiertem $(\text{Ba}_{0.8}\text{Cs}_{0.2})\text{Fe}_2\text{As}_2$ (unten) [157]. Die beiden Bilder zeigen, dass sich die Loch-Bahnen im Zentrum und die Elektron-Bahnen in den Ecken der Brillouin-Zone je nach Dotierung ausdehnen oder schrumpfen. (b) zeigt ein vereinfachtes Schema der Fermiflächen eines Eisen-Pniktid-Supraleiters, bei dem die Fermi-Flächen für Löcher und Elektronen zu jeweils einem Kreis zusammengefasst werden. Undotiert existiert dann eine Elektronen-Bahn um (π, π) (blau-gestrichelter Kreis) und eine Loch-Bahn mit ähnlicher Größe um $(0,0)$ (blauer Kreis), die eine fast perfekte Schachtelung (Nesting) über einem Wellenvektor \mathbf{Q} zeigen. Durch eine Dotierung mit Elektronen wächst die Größe der Elektronen-Bahn (schwarzer Kreis), die Schachtelung bricht zusammen und Supraleitung entsteht.

unterhalb T_c im Spin-Fluktuations-Spektrum auftritt [14]. Diskutiert wird auch die Symmetrie der Cooperpaar-Wellenfunktion, bei der es starke Hinweise auf weitere Vorzeichenwechsel in unterschiedlichen Sektoren der Fermi-Flächen gibt [26, 158–162]. Dies würde für ein erweitertes s-Wellen-Szenario sprechen [15–17], bei dem die Wellen-Funktionen für die Loch- und Elektron-Fermi-Flächen beide eine s-Symmetrie aufweisen, aber unterschiedliche Vorzeichen haben. Im Unterschied zu den Kuprat-Supraleitern mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie kann, bei einer solchen „s $^\pm$ -Welle“, das Vorzeichen der Wellenfunktion wechseln, ohne dass die Energielücke verschwindet. Die Abhängigkeit der supraleitenden Energielücke vom Impuls k_x, k_y für die verschiedenen Wellenfunktionen ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Theoretische Untersuchungen bestätigen auch die mögliche Koexistenz

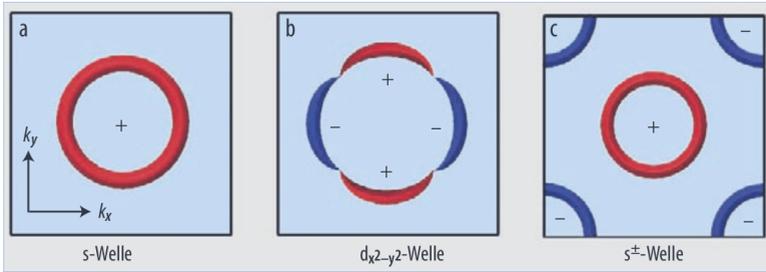


Abbildung 5.5: Die Energielücke hängt beim konventionellen s-Wellen-Supraleiter nicht vom Impuls ab. Bei Supraleitern mit $d_{x^2-y^2}$ -Welle wie den Kupraten ist der Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion mit einer verschwindenden Energielücke verknüpft. Bei der s^{\pm} -Welle, wie sie bei den Eisen-Pniktid-Supraleitern diskutiert wird, ist ein Vorzeichenwechsel möglich, ohne dass die Lücke verschwindet [157].

von Supraleitung und Spin-Dichte-Wellen bei Eisen-Pniktiden unter der Voraussetzung einer s^{\pm} -Cooper-Paar-Symmetrie [163].

Es gibt allerdings Ausnahmen unter den Eisen-Pniktid-Supraleitern, deren physikalische Eigenschaften nicht in das generelle Muster passen, und die somit eine Sonderstellung haben. Im Gegensatz zu den meisten anderen stöchiometrischen Eisen-Pniktid-Verbindungen ist LiFeAs ein intrinsischer Supraleiter, ohne Notwendigkeit von Ladungsträgerdotierung oder äußerem Druck, mit einer relativ hohen Sprungtemperatur von $T_c \approx 18$ K [18–21]. Weiterhin zeigt LiFeAs nicht den typischen strukturellen tetragonal nach orthorhombischen Phasenübergang [164, 165], keine Schachtelung der Fermiflächen und keine Spin-Dichte-Wellen-Ordnung in der Nähe oder innerhalb der supraleitenden Phase [18, 21–23], was teilweise konträr zu theoretischen Vorhersagen ist [166–168]. Diese für einen FeAs-Supraleiter außergewöhnlichen Eigenschaften könnten bedeuten, dass die Supraleitung in einigen Aspekten anders ist als in den meisten anderen Eisen-Pniktiden. Das unterschiedliche Schachtelungs-Verhalten der Fermi-Fläche von LiFeAs, im Vergleich zu den anderen Eisen-Pniktiden, lässt darauf schließen, dass die abweichenden physikalischen Eigenschaften auf die unterschiedliche elektronische Struktur zurückzuführen sind [24]. Diese These wird von einer aktuellen theoretischen Arbeit, basierend auf ARPES-Messungen, gestützt, welche überraschenderweise Spin-Triplett-p-Wellen-Supraleitung in LiFeAs favorisiert [25], wobei die Paarbildung auf ferromagnetische Fluktuationen zurückzuführen ist. Dies ist allerdings umstritten, da bei Experimenten mit inelastischer Neutronen-Streuung keine ferromagnetischen Fluktuationen, stattdessen starke Fluktuationen von antiferromagnetischen Spin-Dichte-Wellen nachgewiesen werden konnten [26]. Dies könnte bedeuten, dass die Supraleitung in LiFeAs ähnlich der in anderen Eisen-Pniktiden ist [169–171].

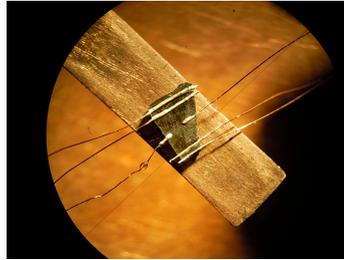


Abbildung 5.6: Für Widerstands- und Hall-Effekt-Messungen kontaktierte LiFeAs-Probe.

Die Supraleitung in den Eisen-Pniktiden basiert höchstwahrscheinlich, wie in den Kupraten auf einer elektronischen Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern. Die Details, wie Symmetrie der supraleitenden Wellenfunktion oder der Mechanismus der Cooperpaar-Bildung, unterscheiden sich von den Kupraten und werden, wie am Beispiel von LiFeAs, noch heftig diskutiert. Detaillierte Untersuchungen dieser Materialien sind sinnvoll und tragen zum Verständnis unkonventioneller Supraleitung bei. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der elektrische Widerstand und der Hall-Effekt an einer einkristallinen LiFeAs-Probe untersucht.

5.2 Experimentelle Details

Die Messungen wurden an einer $\approx 0.8\text{mm}$ dicken und $\approx 5\text{mm}$ langen, einkristallinen Probe durchgeführt, deren äußere Form an ein rechtwinkliges Trapez erinnert (siehe Abbildung 5.6), dessen Basislängen $\approx 2\text{mm}$ bzw. $\approx 3.5\text{mm}$ sind. Synthetisiert wurde die Probe am IFW Dresden von S. Wurmehl. Details über die Präparation und erste Charakterisierung von Proben derselben Charge sind in Referenz 149 beschrieben. Die Probe wurde, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, für Widerstands- und Hall-Effekt-Messungen kontaktiert, wobei die Kontakte für Spannung und Strom parallel zur tetragonalen ab-Fläche lagen (siehe Abbildung 5.3). Der Stromfluss ist demzufolge parallel zu den FeAs-Schichten, die exakte Orientierung der a-Achsen wurde jedoch nicht bestimmt. Ein Bild der kontaktierten Probe ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Für die Hall-Effekt-Messungen wurde das magnetische Feld ausschließlich in c-Richtung angelegt, während für die Widerstandsmessungen das Magnetfeld sowohl in c-Richtung als auch in zwei Richtungen innerhalb der ab-Ebene angelegt wurde, die parallel bzw. senkrecht zur Stromrichtung orientiert waren.

5.3 Widerstand

In Abbildung 5.7 ist der Widerstand in unmittelbarer Nähe des supraleitenden Phasenübergangs für die verschiedenen Konfigurationen eines äußeren Magnetfeldes B gezeigt. Abbildung 5.7(a) zeigt den temperaturabhängigen Widerstand

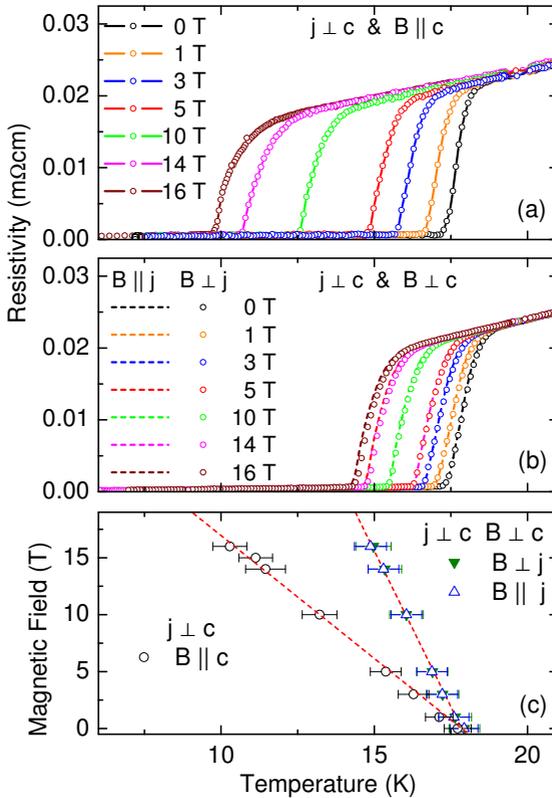


Abbildung 5.7: Widerstand entlang der FeAs-Schichten einer LiFeAs-Probe. Das Magnetfeld ist (a) parallel und (b) senkrecht zur c -Achse angelegt. In (b) sind die beiden Datensätze für die Stromrichtungen parallel bzw. senkrecht zum Magnetfeld aufgetragen. In (c) sind die Phasengrenzen des supraleitenden Bereichs bezüglich der Magnetfeldkonfiguration gezeigt. Die Sprungtemperaturen sind über $T_c = (T_{90} + T_{10})/2$ bestimmt, woraus sich die Übergangsbreiten $\Delta = T_{90} - T_{10}$ ergeben, welche als horizontale Balken eingezeichnet sind.

der LiFeAs-Probe bei verschiedenen, parallel zur tetragonalen c -Achse ($B \parallel c$) des Kristalls angelegten Magnetfeldern, während in Abbildung 5.7(b) die Ergebnisse für die beiden Konfigurationen ($B \parallel j$) und ($B \perp j$), bei denen das Magnetfeld in den ab-Ebenen ($B \perp c$) liegt, dargestellt sind. Die beiden Datensätze für $B \parallel j$ und $B \perp j$ sind in Abbildung 5.7(b) durch gestrichelte Linien bzw.

offene Symbole gekennzeichnet. Sie liegen fast perfekt aufeinander, weshalb die beiden Datensätze im Folgenden nicht mehr getrennt betrachtet werden. Ohne Magnetfeld liegt der supraleitende Phasenübergang bei $T_c^0 = 17.85$ K, der durch die Mittelung der beiden Temperaturen T_{10} und T_{90} definiert ist. T_{10} und T_{90} sind abgeschätzte Temperaturen, bei denen der Widerstand beim Eintritt in die supraleitende Phase um 10 bzw. 90%, bezogen auf den extrapolierten Widerstand der normalleitenden Phase, abgefallen ist. Mit diesen beiden Werten kann ebenfalls die Breite des Übergangs durch $\Delta = T_{90} - T_{10}$ definiert werden, die mit einer Größe von $\Delta \approx 0.9$ K vergleichbar mit den Übergangsbreiten anderer LiFeAs-Einkristalle ist [150, 172, 173]. Durch ein äußeres Magnetfeld wird T_c in allen Konfigurationen unterdrückt, der Effekt ist aber deutlich größer wenn B senkrecht zu den FeAs-Ebenen angelegt wird. Für diese Konfiguration sinkt die Sprungtemperatur bei einem Feld von 16 T auf $T_c^{16} \approx 11$ K, während ein in Richtung der Ebene angelegtes gleichgroßes Feld die Sprungtemperatur auf $T_c^{16} \approx 15$ K drückt. Die Übergangsbreiten vergrößern sich, unabhängig von der Konfiguration, mit steigendem Magnetfeld von $\Delta \approx 0.9$ K auf $\Delta \approx 1.1$ K bei 16 T. Diese geringfügige Verbreiterung lässt auf ein starkes Pinning der Flussschläuche in der supraleitenden Phase schließen, was ein wesentlicher Unterschied zu den Kuprat-Supraleitern ist. Durch die scharfen Übergänge können die Phasengrenzen für die einzelnen Magnetfeldkonfigurationen gut bestimmt werden und sind in Abbildung 5.7(c) in ein Diagramm eingetragen. Für alle Magnetfeld-Orientierungen ergibt sich bis zur höchsten gemessenen Feldstärke von 16 T eine lineare Magnetfeldabhängigkeit, was durch die gestrichelten roten Linien verdeutlicht wird. Vergleicht man die Steigungen der Geraden zwischen den Magnetfeld-Konfigurationen parallel und senkrecht zu den FeAs-Schichten, ergibt sich ein Anisotropie-Verhältnis von ≈ 2.5 , welches vergleichbar den in 122-FeAs-Supraleitern gefundenen Werten von 2-3.5 ist [174–177]. Größere Anisotropien mit Werten > 5 wurden in $\text{NdO}_{0.82}\text{F}_{0.18}\text{FeAs}$ und LaFePO beobachtet [178, 179]. Bezieht man sich auf die Werthamer-Helfand-Hohenberg-Formel (WHH), kann das obere kritische Feld B_{c2} aus einer linearen Extrapolation der $T_c(B)$ -Daten bei kleinen Magnetfeldstärken über

$$B_{c2} \approx -0.69T_c^0 \left. \frac{\partial B_{c2}}{\partial T_c^0} \right|_{T=T_c^0} \quad (5.5)$$

bestimmt werden. Aus den Extrapolationen ergeben sich für die Magnetfeldorientierung die kritischen Feldstärken $B_{c2}^{\parallel c} \approx 27$ T und $B_{c2}^{\perp c} \approx 65$ T, welche jedoch deutlich höher sind als die kürzlich aus Hochfeld-Messungen ermittelten oberen kritischen Felder von LiFeAs. Cho *et. al.* berichten in Referenz 170 von wesentlich kleineren oberen kritischen Feldern $B_{c2}^{\parallel c} \approx 17$ T und $B_{c2}^{\perp c} \approx 26$ T, während die Messungen von Khim *et. al.* mit $B_{c2}^{\parallel c} \approx 24$ T und $B_{c2}^{\perp c} \approx 30$ T zwischen den hier ermittelten und denen von Cho *et. al.* liegen [173]. Trotz der unterschiedlichen quantitativen Ergebnisse zeigen beide Datensätze der Hochfeld-Messungen Abweichungen der $B_{c2}(T)$ -Kurven vom erwarteten WHH-Verhalten, besonders unterhalb von 15 K für $B \parallel c$ und 10 K für $B \perp c$. Prinzipiell könnte dies

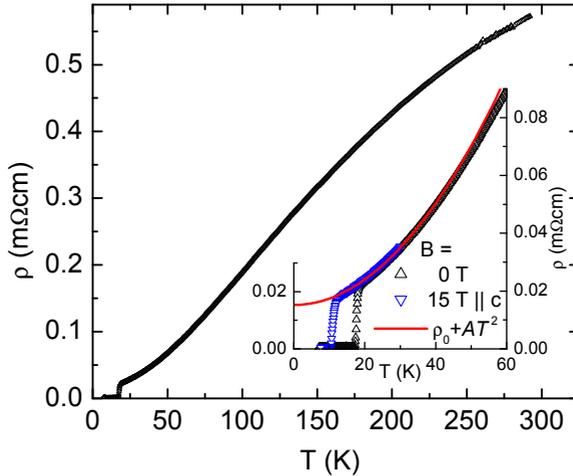


Abbildung 5.8: Widerstand entlang der FeAs-Schichten einer LiFeAs-Probe im Temperaturbereich von 6 bis 290 K. Im Inset ist der Widerstand bei tiefen Temperaturen von LiFeAs im Nullfeld und in $B = 15$ T, zusammen mit einer quadratischen Funktion (rote Linie), gegen die Temperatur aufgetragen.

die, im Vergleich zu den Referenzen 170 und 173, deutlich höheren B_{c2} -Werte erklären. Jedoch liegen die $B_{c2}(T)$ -Daten des hier gemessenen Kristalls auch oberhalb 15 bzw. 10 K systematisch höher als die von Cho *et. al.* und Khim *et. al.*. Hierzu kann noch ergänzt werden, dass am IFW-Dresden ebenfalls LiFeAs-Kristalle aus verschiedenen Präparations-Chargen gibt, die ebenfalls untereinander abweichende $T_c(B)$ -Kurven zeigen. Hierzu werden zur Zeit systematische Untersuchungen durchgeführt. Die Ursache, warum sich die $B_{c2}(T)$ -Daten der LiFeAs-Einkristalle unterschiedlicher Quellen unterscheiden, könnte unter Umständen mit der Luftempfindlichkeit des Materials zusammenhängen.

In Abbildung 5.8 ist der Widerstand von LiFeAs entlang der FeAs-Schichten über einen Temperaturbereich von 6 bis 290 K gezeigt. Der Absolut-Wert von $\rho(T)$ ist im gesamten Temperaturbereich bis Raumtemperatur im sub-m Ω cm-Bereich. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich, durch Anpassung einer quadratischen Funktion an die $\rho(T)$ -Daten der normalleitenden Phase, ein Restwiderstand von $\rho_0 = 15.2 \mu\Omega\text{cm}$. Um die quadratische Funktion $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ ($A = 0.022 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$) in einem möglichst großen Temperatur-Bereich anpassen zu können, wurden für die Anpassung die Daten einer Messung in einem Ma-

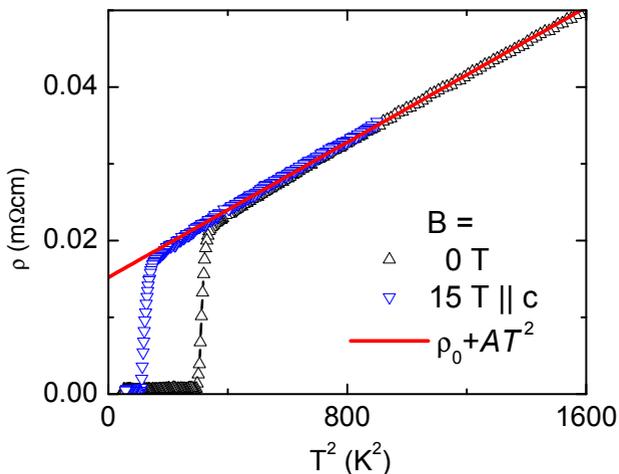


Abbildung 5.9: Auftrag des Widerstands von LiFeAs bei tiefen Temperaturen im Nullfeld und in $B = 15$ T gegen T^2 . Die rote Linie repräsentiert die quadratische Funktion $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ mit $\rho_0 = 15.2 \mu\Omega\text{cm}$ und $A = 0.022 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$.

gnetfeld von 15 T verwendet. Der Widerstand des hier gemessenen Kristalls ist vergleichbar mit den Widerstandsdaten anderer Veröffentlichungen [150, 172]. Im Vergleich dazu haben die undotierten 122-Systeme bei Raumtemperatur Widerstände von 250 bis 800 $\mu\Omega\text{cm}$ [174, 180–184]. Werden die Spin-Dichtewellen durch Dotierung oder äußeren Druck unterdrückt, reduzieren sich die Raumtemperaturwiderstände typischerweise um den Faktor 2. Der Raumtemperaturwiderstand des hier gemessenen LiFeAs-Kristall liegt damit einerseits an der oberen Grenze typischer Widerstände der 122-Systeme, andererseits ist der extrapolierte Restwiderstand einer der kleinsten, der bei FeAs-Verbindungen gemessen wurde, was zu einem sehr großen Restwiderstands-Verhältnis (RRR) $\rho(300 \text{ K})/\rho_0 \approx 38$ führt. Größere RRR-Werte sind bisher nur in KFe_2As_2 berichtet worden [185, 186]. Geht man davon aus, dass bei Raumtemperatur die Streuung der Ladungsträger an Phononen dominiert, und sich dieser Mechanismus bei den verschiedenen FeAs nicht stark unterscheidet, hängt der Widerstand von der Ladungsträgerdichte ab. In diesem Fall ist es plausibel, dass die, durch Substitution oder Druck, mit Ladungsträgern dotierten 122-Systeme einen kleineren Widerstand haben als das undotierte LiFeAs. Der Restwiderstand beruht dagegen auf Kristalldefekten und/oder Verunreinigungen und sollte dementsprechend bei den chemisch dotierten Systemen höher sein als bei stöchiometrischem LiFeAs oder den 122-FeAs-Supraleitern, was auch experimentell bestätigt wird.

In Abbildung 5.9 ist der gemessene Widerstand von LiFeAs in 0 und 15 T gegen T^2 aufgetragen. Offensichtlich folgen die Daten in der normalleitenden Phase bis ≈ 40 K einer geraden Linie. Dies bedeutet, dass in diesem Temperaturbereich $\rho(T) \propto T^2$ ist, was ein klares Indiz für dominante Elektron-Elektron-Streuung ist. Die rote Linie ist wieder die an die Daten angepasste quadratische Funktion $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ ($\rho_0 = 15.2 \mu\Omega\text{cm}$, $A = 0.022 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$).

5.4 Kadowaki-Woods-Verhältnis

Im Zusammenhang mit der quadratischen Temperaturabhängigkeit des Widerstands bei tiefen Temperaturen ist das sogenannte Kadowaki-Woods-Verhältnis (KW-Verhältnis) A/γ^2 von Interesse, welches den Vorfaktor A aus der Widerstandsbeschreibung mit dem Sommerfeld-Koeffizienten der spezifischen Wärme vergleicht [187]. Das KW-Verhältnis ist so bemerkenswert, da A/γ^2 für verschiedene Materialklassen wie die Übergangsmetalle oder Schwer-Fermionen-Systeme fast konstante Werte annimmt, obwohl innerhalb einer Klasse γ^2 um bis zu zwei Größenordnungen variiert. In Referenz 188 ist $\gamma = 10 \text{ mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$, an einem LiFeAs-Kristall der gleichen Charge wie der hier gemessene, bestimmt worden. Damit ergibt sich für LiFeAs ein KW-Verhältnis von $A/\gamma^2 \approx 220 \mu\Omega\text{cmK}^2\text{mol}^2\text{J}^{-2}$, welches deutlich größer ist als die Werte der Übergangsmetalle ($\approx 0.4 \mu\Omega\text{cmK}^2\text{mol}^2\text{J}^{-2}$) [189] oder der Schwer-Fermionen-Systeme ($\approx 10 \mu\Omega\text{cmK}^2\text{mol}^2\text{J}^{-2}$) [187], aber kleiner als die Werte einiger Übergangsmetalloxide, welche bis zu $\approx 10^4 \mu\Omega\text{cmK}^2\text{mol}^2\text{J}^{-2}$ reichen [190, 191]. Noch größere KW-Verhältnisse sind von einigen organischen Ladungs-Transfer-Salzen berichtet worden [192, 193]. Eine Übersicht der KW-Werte der einzelnen Materialien ist in Abbildung 5.10 gezeigt.

Der KWR-Wert streut für verschiedene Materialien über viele Größenordnungen und ist damit nicht wirklich universell für alle Metalle. In einer Veröffentlichung von 2009 wird die große Streuung der verschiedenen Materialien auf spezifische Eigenschaften der Bandstruktur zurückgeführt [194]. Die Autoren zeigen, dass die Einbeziehung spezifischer Eigenschaften der Bandstruktur die Kadowaki-Woods-Ratio in ein fundamentaleres Verhältnis überführt. Ausgangspunkt der Überlegungen ist der diagonale Koeffizient des Leitfähigkeitstensors [195]

$$\sigma_{xx} = \hbar e^2 \iiint v_x^2(\vec{k}) \left(\int A^2(\vec{k}, \omega) \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \frac{d\omega}{2\pi} \right) \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (5.6)$$

$v_x = \hbar^{-1} \partial E(\vec{k}) / \partial k_x$ ist die Geschwindigkeit auf der Fermifläche in x -Richtung, $f(\omega)$ ist die Fermi-Funktion und $A(\vec{k}, \omega)$ ist die spektrale Dichte Funktion für die, im Fall geringer Streuung, $A^2(\vec{k}, \omega) \approx 2\pi \cdot \delta(\omega - E(\vec{k})) / \Delta(\vec{k}, \omega)$ genähert werden kann. Die Selbstenergie $\Delta(\vec{k}, \omega)$ ist in stark korrelierten Systemen unabhängig von k [196] und kann durch

$$\Delta(\vec{k}, \omega) = -\frac{\hbar}{2\tau_0} - s \cdot \frac{\omega^2 + (\pi k_B T)^2}{\omega^{*2}} \quad (5.7)$$

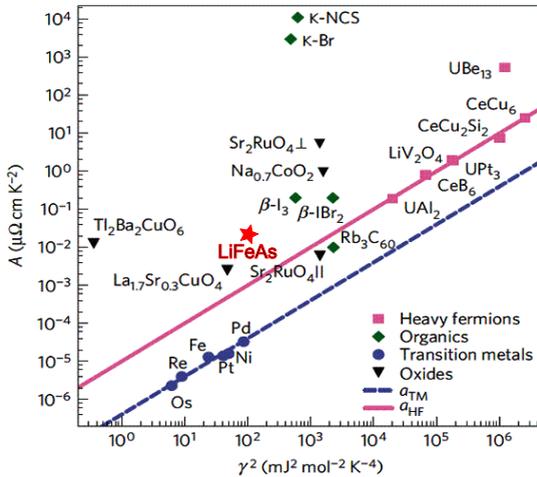


Abbildung 5.10: Kadowaki-Woods-Auftrag einiger Materialklassen. Die rosa und blau gestrichelten Linien zeigen die Konstanz des KWR-Wertes für die Schwer-Fermionen-Systeme bzw. Übergangsmetalle an [194].

dargestellt werden. Für den Fall tiefer Temperaturen führt Gleichung 5.6 auf den temperaturabhängigen Widerstand

$$A \cdot T^2 = \rho(T) - \rho_0 = \frac{1}{\hbar e^2 \langle v_x^2 \rangle D_0} \left(\frac{16nk_B^2}{\pi D_0 \omega^*} \cdot T^2 \right) \quad (5.8)$$

$$\Leftrightarrow A = \frac{16nk_B^2}{\pi \hbar e^2 \langle v_x \rangle D_0^2 \omega^{*2}}, \quad (5.9)$$

wobei D_0 die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie und $\langle v_x^2 \rangle$ die über die gesamte Fermi-Fläche gemittelte Geschwindigkeit ist. Der Sommerfeld-Koeffizient wird über

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{\partial \sum'}{\partial \omega} \right) \approx \frac{8nk_B^2}{9\omega^*} \quad (5.10)$$

hergeleitet. $\gamma_0 = \pi^2 k_B^2 D_0 / 3$ ist hier der Koeffizient der spezifischen Wärme eines nicht wechselwirkenden Gases aus Fermionen und \sum' der Real-Teil der Selbst-Energie, welche über die Kramers-Kronig-Relation gelöst werden kann [197, 198].

Kombiniert man Gleichung 5.9 und 5.10 erhält man für die Kadowaki-Woods-Ratio:

$$\frac{A}{\gamma^2} \simeq \frac{81}{4\pi \hbar k_B^2 e^2} (f(n))^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{A}{\gamma^2} \simeq \frac{81}{4\pi \hbar k_B^2 e^2} (V_m^2 n D^2 \langle v_x^2 \rangle)^{-1} \quad (5.11)$$

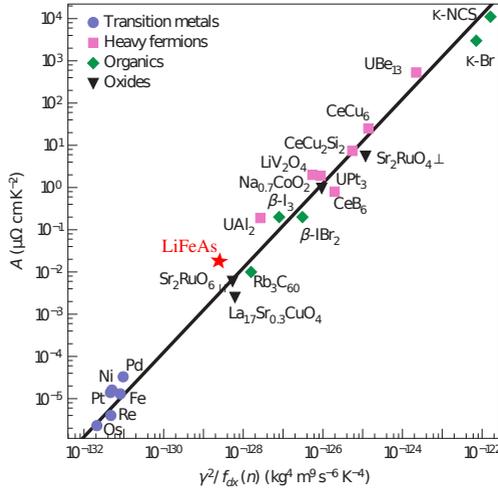


Abbildung 5.11: Vergleich der erweiterten KWR aus Gleichung 5.11 mit den experimentellen Ergebnissen zahlreicher Materialien.

Der Vorfaktor auf der rechten Seite von Gleichung 5.11 ist aus Zahlen und Naturkonstanten zusammengesetzt, während der mit $f(n)$ bezeichnete Faktor nur materialspezifische Größen beinhaltet. $f(n)$ setzt sich aus dem Molvolumen V_m , Ladungsträgerdichte n , Zustandsdichte D und durchschnittlicher Ladungsträgergeschwindigkeit $\langle v_x^2 \rangle$ auf der Fermi-Fläche zusammen, wobei x die Richtung des Stroms kennzeichnet.

Diese Größen können prinzipiell aus Bandstrukturrechnungen gewonnen werden, wie sie beispielsweise für LiFeAs in Referenz 199 beschrieben sind. Die Ermittlung der materialspezifischen Parameter aus der Bandstruktur von LiFeAs, wodurch es möglich ist die Idee von Referenz 194 auf LiFeAs zu übertragen, wurde von V. Zabolotnyy vom IFW-Dresden durchgeführt. Für die Umsetzung wurde eine Bandstruktur von LiFeAs betrachtet, welche innerhalb eines tight-binding Modells an experimentelle ARPES-Daten angepasst wurde [23, 200].

Wie schon erwähnt, zeigt die Bandstruktur von LiFeAs einige Besonderheiten, wie z.B. keine Verschachtelung zwischen elektron- und lochartigen Fermi-Flächen. Weiterhin verlaufen zwei der lochartigen Bänder sehr flach und dicht unterhalb der Fermi-Energie und sind somit Kandidaten für van Hove-Singularitäten. Aus der Bandstruktur des angepassten tight-binding Modells können die einzelnen Größen des Faktors $f(n)$ aus Gleichung 5.11 berechnet werden. Dabei werden Größen wie $\langle v_x^2 \rangle$ über die gesamte Brillouin-Zone gemittelt. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich mit Gleichung 5.11 aus den Bandstrukturrechnungen $A/\gamma^2 = 36\mu\Omega\text{cmK}^2\text{mol}^2\text{J}^{-2}$. Obwohl dies nur $\approx 1/6$ des experimentellen Wertes

ist, entspricht das Ergebnis etwa dem anderer in Referenz 194 untersuchten Materialien (siehe Abbildung 5.11) und ist sicherlich akzeptabel, wenn man bedenkt, dass ohne Einbeziehung der materialspezifischen Eigenschaften A/γ^2 über mehr als 6 Größenordnungen streut.

Für Temperaturen über 40 K steigt der Widerstand weiter, hat bei etwa 150 K einen Wendepunkt, und steigt immer schwächer bis Raumtemperatur an. Dieser Verlauf könnte prinzipiell den Beginn einer Sättigung des Widerstands andeuten, in der die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger die Größenordnung der Gitterkonstanten erreicht.

Um diese Überlegung zu prüfen, müssen wieder die Ergebnisse der Bandstruktur betrachtet und für den Leitfähigkeitstensor σ verwendet werden. Für die Berechnung des Leitfähigkeitstensors wird festgelegt, dass das elektrische Feld in der ab -Ebene und das magnetische Feld parallel zur c -Achse orientiert ist, was eine übliche Geometrie für die Untersuchung zweidimensionaler Materialien ist. Mit diesen Festlegungen kann der elektrische Strom mit dem in Kapitel 2.4.1 eingeführten Leitfähigkeitstensor beschrieben werden. Die Koeffizienten des Leitfähigkeitstensors können über die Lösung der Boltzmann-Gleichung mit dem Jones-Zener-Verfahren bestimmt werden. Berücksichtigt man die zweidimensionale Bandstruktur von LiFeAs, kann die Abhängigkeit der Dispersion von k_z vernachlässigt werden. Eine weitere Vereinfachung liefert die tetragonale Kristallstruktur, bei der a - und b -Achse als identisch angesehen werden können. Durch diese Vereinfachungen kann σ_{xx} durch Integrale über den Rand der Fermi-Fläche ausgedrückt werden [201–204]:

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar c} \sum_i \int \tau_i(\vec{k}) v_F(\vec{k}) dk \quad (5.12)$$

Hier ist $[v_F]$ die Geschwindigkeit auf der Fermi-Fläche und τ die Lebensdauer der Quasiteilchen. Weiterhin ist $c = 6.35 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante in Richtung der c -Achse und i indiziert bei der Summe das betrachtete Band. Um die Leitfähigkeit berechnen zu können, fehlt noch eine Abschätzung der \vec{k} -abhängigen Streuzzeit $\tau_i(\vec{k})$. Im Fall einer einfachen Abschätzung der Widerstandssättigung kann $\tau_i(\vec{k})$ als unabhängig von \vec{k} angenommen werden und aus dem Integral in Gleichung 5.12 herausgezogen werden. Damit kann für jedes Band des angepassten tight-binding Modells der Quotient σ_i/τ_i bestimmt werden. Die Relaxationzeit lässt sich ebenfalls über die mittlere freie Weglänge l , die für die Abschätzung der Widerstandssättigung auf den minimalen Wert einer Gitterkonstanten $l_{min} = a$ gesetzt wird, und der durchschnittlichen Geschwindigkeit auf der Fermi-Fläche $\langle v_i \rangle$ durch $\tau_i = l/\langle v_i \rangle$ ausdrücken. Auch hier wurden die Bandstrukturrechnungen von S. Zabolotny vom IFW Dresden durchgeführt.

Mit diesen Annahmen ergibt sich für die Sättigung ein Wert von $\rho_{Sat} \simeq 300 \mu\Omega\text{cm}$, welcher eindeutig zu klein abgeschätzt ist, da der Raumtemperaturwert des Widerstands bereits um einen Faktor 2 größer ist, obwohl eine Sättigung offensichtlich noch nicht erreicht ist. Trotzdem liefert diese einfache Abschätzung

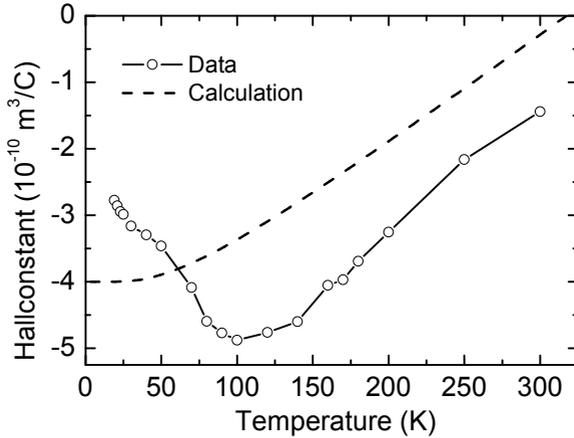


Abbildung 5.12: Hall-Koeffizient von LiFeAs in Abhängigkeit von der Temperatur (Symbole). Die gestrichelte Linie zeigt, basierend auf den ARPES-Daten, den aus Bandstrukturrechnungen erwarteten Hall-Koeffizienten (siehe Text).

einen Sättigungswert von derselben Größenordnung wie der Raumtemperaturwiderstand und bestärkt somit die Spekulation, dass der Verlauf der Widerstandskurve bei hohen Temperaturen eine Sättigung oberhalb Raumtemperatur andeutet.

5.5 Hall-Effekt

Abbildung 5.12 zeigt die Ergebnisse aus den Hall Effekt Messungen. Die offenen Symbole zeigen die experimentell ermittelte Hall-Konstante $R_H(T)$ als Funktion der Temperatur. Das Vorzeichen der Hall-Konstanten R_H ist im gesamten Temperaturbereich negativ und lässt auf Elektronen als dominierende Ladungsträger in LiFeAs schließen. $R_H(T)$ zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit mit einem breiten Minimum im Bereich von ≈ 100 K. Würde man nur ein einzelnes Leitungsband betrachten, fiel die Ladungsträgerdichte n im Temperaturbereich von 20 bis 100 K von 1 auf 0.6 Elektronen pro Formeleinheit, und stiege bis Raumtemperatur auf über 2 Elektronen pro Formeleinheit an. Tatsächlich ist die Bandstruktur, wie schon beschrieben, deutlich komplizierter und besteht aus mehreren Fermi-Flächen mit elektron- bzw. lochartigem Charakter, deren Beiträge zum Hall-Effekt sich teilweise gegenseitig kompensieren.

Um die Temperaturabhängigkeit von R_H besser zu verstehen ist es notwendig,

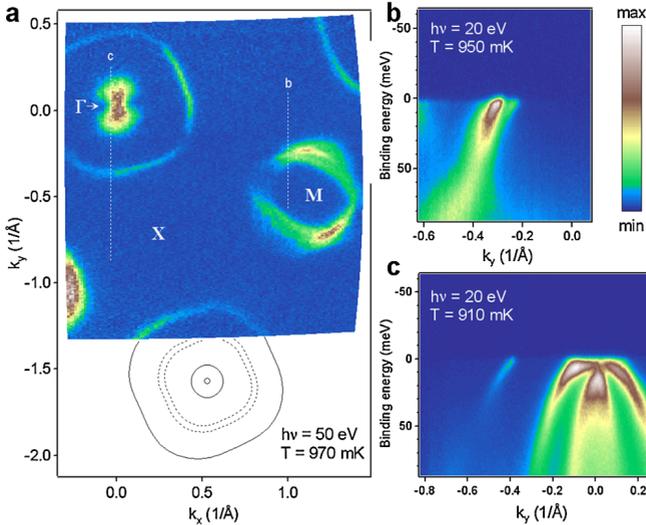


Abbildung 5.13: Fermi-Flächen-Form und -Topologie von LiFeAs [23]. (a) Impulsabhängige Beiträge der Photoemissionintensität im Bereich der Fermi-Energie. Die durchgezogenen Linien sind Konturen der Fermi-Flächen um Γ , während die gestrichelten Linien die um M zentrierten Konturen repräsentieren. (b) und (c) sind vertikale Schnitte entlang der weiß gestrichelten Linien in Bild (a).

die Details der Bandstruktur genauer zu betrachten. Abbildung 5.13 zeigt einige Ergebnisse der ARPES-Messungen an LiFeAs aus Referenz 23. Die Fermi-Fläche besteht auf der einen Seite aus einer großen, lochartigen, zylinderförmigen Fläche um den Γ -Punkt und zwei elektronartigen, zylinderförmigen Flächen, die um M zentriert sind. Auf der anderen Seite gibt es, wie in Abbildung 5.13(c) zu sehen, zwei weitere lochartige Bänder deren „Gipfel“ sehr nahe unterhalb der Fermi-Energie beobachtet werden. Mit den Koeffizienten des Leitfähigkeitstensors kann der Hall-Koeffizient als

$$R_H = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2} \frac{1}{B} \quad (5.13)$$

geschrieben werden (siehe Gleichung 2.116), wobei σ_{xx} schon für die Abschätzung der Sättigung des Widerstands in Gleichung 5.12 bestimmt wurde. σ_{xy} lässt sich auf dem gleichen Weg und den gleichen Annahmen aus der Boltzmann-Gleichung gewinnen und ergibt sich nach Referenz 201 zu

$$\sigma_{xy} = \frac{e^3 B}{4\pi^2 \hbar^2 c} \sum_i \int \frac{\tau(\vec{k})^2 v_F(\vec{k})^2}{\rho(\vec{k})} dk. \quad (5.14)$$

Nimmt man $\tau(\vec{k})$ näherungsweise als konstant an, kann der Hall-Koeffizient R_H für LiFeAs bei tiefen Temperaturen durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$R_H = \frac{4\pi^2}{e} c \cdot \frac{\sum_i \int v_F^2(\vec{k})/\rho(\vec{k}) dk}{(\sum_i \int v_F(\vec{k}) dk)^2} \quad (5.15)$$

ρ ist der Krümmungsradius der Fermi-Fläche. Die Integration wird über alle Konturen der Fermi-Flächen ausgeführt und schließt somit alle elektron- und lochartigen Bahnen ein. Unter Benutzung der Bandstruktur aus den ARPES-Daten liefert Gleichung 5.15 $R_H = -4 \times 10^{-10} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$ bei tiefen Temperaturen, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist. Beachtet man alle möglichen Unsicherheiten der ermittelten Parameter bei der Berechnung der Bandstruktur, kann R_H zwischen -1.5×10^{-10} bis $-6 \times 10^{-10} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$ variieren. Im wesentlichen wird R_H durch die Differenz zweier Terme gebildet, die ihren Ursprung in großen loch- und den beiden elektronartigen Bahnen um den Γ - bzw. M -Punkt haben.

Würde man die beiden Beiträge zum Hall-Effekt einzeln betrachten, hätte der Hall-Koeffizient aufgrund der lochartigen Flächen einen Wert von $R_H = 16 \times 10^{-10} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$, während die beiden elektronartigen Flächen ein $R_H = 16 \times 10^{-10} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$ liefern würden. Das heißt, dass sich diese Beiträge größtenteils gegenseitig aufheben. Interessant ist die Frage, in wie weit die beiden lochartigen Bänder mit der van Hove-Singularität unterhalb der Fermi-Energie Auswirkungen auf den Hall-Effekt haben. Die drei großen Bahnen, bei denen die Bänder die Fermi-Energie deutlich schneiden, verleihen LiFeAs metallische Eigenschaften, während die beiden Bänder unterhalb der Fermi-Energie eher an die Situation in einem dotierten Halbleiter erinnern. Thermische Anregungen der Ladungsträger dieser „halbleitenden“ Bänder haben damit sicherlich Einfluss auf makroskopische Größen der Ladungsträgerdynamik. Da davon ausgegangen werden kann, dass die „metallischen“ Bänder keinen wesentlichen Beitrag zum Hall-Effekt liefern, muss bei der Berechnung des Hall-Koeffizienten R_H genau diese thermische Anregung von Ladungsträgern berücksichtigt werden.

Ein wichtiger Parameter ist in diesem Zusammenhang der Abstand zwischen dem Maximum des innersten Loch-Bandes und der Fermi-Energie E_{h1} , da dieses Band die kleinste effektive Masse und damit die größte Mobilität der Ladungsträger hat. Das Band zeigt eine deutliche Dreidimensionalität und E_{h1} wurde aus ARPES-Messungen mit unterschiedlichen Photonen-Energien auf 10 meV und größer für verschiedene Werte k_z bestimmt. Die gestrichelte Linie in Abbildung 5.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit des, mit dieser Bandlücke, berechneten Hall-Koeffizienten. Die Rechnung beschreibt die experimentellen Daten oberhalb von 100 K gut, obwohl sie ausschließlich auf den ARPES-Daten basiert und keine weitere Anpassungen der Parameter bezüglich der Hall-Effekt-Messungen durchgeführt wurden. Aus diesem Grund ist die geringe systematische Abweichung der Rechnung von den $R_H(T)$ -Daten akzeptabel und könnte durch eine weitere Anpassung der Bandstruktur-Parameter, innerhalb derer Fehlergrenzen, reduziert werden.

Dagegen reproduziert die Rechnung den Temperaturbereich unterhalb 100 K nicht. Während der berechnete Hall-Koeffizient unterhalb 100 K weiter fällt und ab etwa 50 K einen konstanten Wert annimmt, steigen die auf dem gemessenen Hall-Effekt basierenden $R_H(T)$ wieder an. Dies könnte auf eine Lokalisierung der Ladungsträger und/oder einer Änderung der Fermi-Fläche zurückzuführen sein, was in Gleichung 5.15 nicht berücksichtigt ist.

5.6 Zusammenfassung

Es wurden temperatur- und magnetfeldabhängige Messungen des Widerstand und des Hall-Effekts an LiFeAs durchgeführt. Dabei wurde die Probe so kontaktiert, dass sich der Widerstand auf die Leitung innerhalb der FeAs-Schichten bezieht. Im Temperaturbereich unterhalb von 40 K zeigt der Widerstand eine deutliche quadratische Abhängigkeit von der Temperatur, was auf einen dominanten Elektron-Elektron-Streumechanismus in diesem Temperaturbereich schließen lässt. Im Bereich hoher Temperaturen bis 300 K zeigt die Widerstandskurve eine Tendenz zur Sättigung. Diese Vermutung wird durch eine einfache Abschätzung des Sättigungswiderstandes unterstützt, bei der die Gitterkonstante die kleinste mögliche Streulänge definiert.

Aus den Messungen des Widerstandes für verschiedene Magnetfeldkonfigurationen parallel und orthogonal zu den FeAs-Schichten wurde ein Phasendiagramm erstellt. Aus der Magnetfeldabhängigkeit der Sprungtemperaturen für die beiden Konfigurationen lässt sich eine schwache Anisotropie von ≈ 2.5 ablesen, was in Übereinstimmung mit anderen Veröffentlichungen ist. Trotzdem ist die Verschiebung der Sprungtemperatur durch äußere Magnetfelder, bei dem hier untersuchten Kristall, deutlich kleiner als bei LiFeAs-Kristallen anderer Herkunft, deren Widerstand in hohen Magnetfeldern bis zu 30 T untersucht wurde. Diese differierenden Ergebnisse an LiFeAs-Kristallen unterschiedlicher Herkunft bedürfen sicher weiterer Untersuchungen.

Die Messungen des Hall-Effekts zeigen, dass die Hall-Konstante R_H im gesamten normalleitenden Temperaturbereich bis 300 K negativ ist. Hieraus lässt sich schließen, dass Elektronen die dominanten Ladungsträger in LiFeAs sind. Weiterhin zeigt $R_H(T)$ eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit mit einem Minimum bei ≈ 100 K. Die Daten wurden mit einem berechneten Hall-Koeffizienten verglichen. Die Berechnung basiert wieder auf einer aus ARPES-Daten gewonnenen Bandstruktur. Ohne eine weitere Anpassung von Parametern der Bandstruktur wird sowohl der Absolutwert als auch die Temperaturabhängigkeit von R_H oberhalb von 100 K reproduziert. Dagegen konnte der erneute Anstieg von R_H bei tiefen Temperaturen nicht aus dieser Bandstruktur abgeleitet werden, was vermutlich auf Lokalisations-Effekte der Ladungsträger, welche von ARPES-Messungen nicht aufgelöst werden können, zurückzuführen ist.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Methoden zur Messung der Magnetisierung, spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung sowie des elektrischen Widerstands und Hall-Effekts an luftinstabilen Materialien entwickelt. Darüberhinaus können mit diesen Methoden in gleicher Weise weitere Transporteigenschaften, wie z.B. die Wärmeleitfähigkeit oder Thermokraft gemessen werden. Die Grundlage für alle Messungen bilden zwei spezielle Argon-Handschuhboxen, innerhalberer die Proben vorbereitet und in die einzelnen Messeinsätze eingebaut werden können.

Für Magnetisierungsmessungen werden die Proben innerhalb einer Handschuhbox in Quarzröhrchen gefüllt, die für die Messung luftdicht verschlossen werden. Die Quarzröhrchen können anschließend in ein Vibrating-Sample-Magnetometer (VSM) der Firma Quantum Design eingebaut und gemessen werden. Das Messsignal der Quarzröhrchen wird vor der eigentlichen Messung separat bestimmt und dann vom Gesamtsignal abgezogen. Ergebnisse verschiedener Verschluss-Methoden zeigen, dass die Röhrchen am besten innerhalb der Handschuhbox mit einer elastischen Dichtmasse verschlossen und außerhalb der Box mit Cyanacrylat-Kleber verklebt werden. Im Gegensatz zu verschiedenen anderen Methoden, trat auf diese Weise keine Oxidation der Proben auf.

Die spezifische Wärme kann ebenfalls in dem Gerät von Quantum Design mit dem zugehörigen Messeinsatz gemessen werden. Der Einsatz besteht aus einer Messplattform mit Thermometer und Heizer, die in der Handschuhbox mit der Probe bestückt wird. Für den Einbau in den Kryostaten wurde eine transportable Schleuse verwendet, die es ermöglicht den Messeinsatz zum Kryostaten zu transportieren und einzubauen. Da die Proben mit Apiezon-Fett auf der Messplattform befestigt werden, besteht hier die Einschränkung, dass die Proben durch das Fett nicht angegriffen werden dürfen. Die Magnetisierung und die spezifische Wärme werden in demselben Magnetkryostaten gemessen, der Messungen von $\approx 2\text{--}400\text{ K}$ in Magnetfeldern bis 14 T ermöglicht.

Messungen der thermischen Ausdehnung luftinstabiler Proben erfolgen in einem am II. Physikalischen Institut entwickelten Messstab. Für den Probeneinbau wurde eine spezielle Schleuse entwickelt, durch die nur der Teil des Messstabes in die Handschuhbox geschleust wird, der die eigentliche Messzelle enthält. Nach dem Einbau befindet sich die Messzelle mit der Probe in einer luftdichten Kammer. Es besteht die Möglichkeit temperaturabhängige Messungen der thermischen Ausdehnung von $\approx 2\text{--}300\text{ K}$ in Magnetfeldern bis 17 T durchzuführen.

Für Transportmessungen wurde zunächst ein Platz innerhalb einer Handschuhbox konzipiert, der es ermöglicht luftempfindliche Proben mit den nöti-

gen Kontakten zu versehen. Als weiteres Kriterium ist hier die Verträglichkeit der Probe mit den für die Kontaktierung verwendeten Materialien und Kleber zu beachten. Diesbezüglich sind keine allgemein gültigen Aussagen möglich. Bei den hier untersuchten Proben hat sich Epotek H20 als Leitkleber bewährt. Die verwendeten Messstäbe wurden speziell für Transportmessungen am II. Physikalischen Institut entwickelt. Für den Einbau der kontaktierten Proben, wurde eine der Handschuhboxen durch Anbauten erweitert. Hier besteht jetzt die Möglichkeit, die gesamten Stäbe in die Handschuhbox zu schleusen und im Inneren zu öffnen. Nach dem Einbau der Proben werden die Stäbe in der Box zusammengesetzt und sind luftdicht verschlossen. Während der Messung befinden sich die Proben im Vakuum. Die Transportmessstäbe können in Magnetkryostaten bis 17 T betrieben werden und ermöglichen temperaturabhängige Messungen im Bereich von $\approx 4\text{--}300$ K.

Weiterhin wurde ein ^3He -Verdampferstab von Oxford Instruments für Messungen an luftempfindlichen Proben verwendet. Der Stab wird ebenfalls nur zum Teil in eine der Handschuhboxen eingeschleust, so dass die empfindlichen Proben innerhalb der Box in die Messzellen gesetzt werden können. Für den Stab gibt es Plattformen für thermische und elektrische Transportmessungen sowie Einsätze zur Messung der Magnetisierung, spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung. Der Stab erlaubt Messungen im Temperaturbereich von 0.25–60 K in Magnetfeldern bis 17 T, es besteht jedoch die Einschränkung, dass die Proben nach der Messung in der Regel nicht unbeschadet ausgebaut werden können.

Mit den entwickelten Methoden konnten umfangreiche Messungen an EuC_2 durchgeführt werden. Bei EuC_2 handelt es sich um ein stark luftempfindliches Karbid, dessen Kristallstruktur aus Eu-Ionen und C_2^{2-} -Hanteln besteht, die in einer NaCl-ähnlichen Struktur angeordnet sind. Die Magnetisierungsmessungen an dem System bestätigen, dass Eu im Valenzzustand 2+ mit einer Drehimpulsquantenzahl von $J = 7/2$ vorliegt, woraus sich ein magnetisches Moment von $7\mu_{\text{Bohr}}$ pro Eu-Ion ergibt. Unterhalb einer Curie-Temperatur von $T_C \approx 14$ K ordnen die Momente ferromagnetisch. Der Phasenübergang wurde sowohl durch Messungen der spezifischen Wärme als auch der thermischen Ausdehnung temperatur- und magnetfeldabhängig studiert. Für die weiteren Analysen konnten zunächst die phononischen und magnetischen Beiträge der jeweiligen Messgrößen voneinander getrennt werden, wobei hier lediglich die magnetischen Beiträge von Interesse sind.

Ohne Magnetfeld zeigen beide Messgrößen deutliche λ -förmige Anomalien im Bereich des Phasenübergangs. Über einen weiten Temperaturbereich lassen sich die magnetischen Beiträge der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung mithilfe eines „magnetischen“ Grüneisenparameters aufeinander skalieren und anhand der Ehrenfest-Relation konnte aus diesen Daten die Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur, bzw. deren anfängliche Steigung, auf 2 K/GPa bestimmt werden. Eine weitere Analyse der spezifischen Wärme liefert eine Entropie der magnetischen Ordnung von ≈ 17.6 J/molK, was gut mit dem theoretischen Wert eines $J = 7/2$ Systems übereinstimmt.

Weiterhin wurde die spezifische Wärme und der Ausdehnungs-Koeffizient im Rahmen einer Molekularfeld-Näherung berechnet. Die Rechnungen beschreiben die Daten in endlichen Magnetfeldern gut, während zu den Nullfeld-Daten deutliche Abweichungen auftreten. Dies betrifft zum einen den Bereich tiefer Temperaturen. Hier resultieren die Abweichungen aus der Anregung ferromagnetischer Magnonen, die in einer Molekularfeld-Näherung nicht berücksichtigt werden. Im Rahmen der Spinwellen-Theorie konnten die Daten im Tief-Temperaturbereich jedoch ebenfalls gut beschrieben werden. Zum anderen liegen im Temperaturbereich um T_C starke Abweichungen vor, da hier zusätzlich Fluktuationen auftreten, die in einer Molekularfeld-Näherung ebenfalls nicht beachtet werden. Sowohl aus den Daten als auch aus den Molekularfeld-Rechnungen ergibt sich, dass die Grüneisen-Skalierung für endliche Magnetfelder nicht erhalten bleibt.

Zusätzlich wurde an EuC_2 der elektrische Widerstand gemessen. Innerhalb der paramagnetischen Phase zeigt EuC_2 ein aktiviertes Verhalten mit einer Anregungsenergie von ≈ 260 K. Im Bereich von T_C erreicht der Widerstand ein Maximum von $\approx 10^8$ Ωcm und fällt mit einsetzender Ordnung um mehr als 4 Größenordnungen. Ähnliches Verhalten wird bei EuO und EuS beobachtet und der Metall-Isolator-Übergang (MIT) in EuO wird seit etwa 40 Jahren intensiv untersucht. Großen Einfluss auf den MIT hat bei EuO die exakte Stöchiometrie. Exakt stöchiometrische Proben zeigen hier gar keinen MIT, sondern (verschieden) aktiviertes Verhalten ober- und unterhalb des ferromagnetischen Übergangs. Erst durch einen geringen Eu -Überschuss, der zusätzliche Donator-Elektronen unterhalb des Leitungsbandes liefert, kommt es zu einem MIT, der mit dem ferromagnetischen Übergang einhergeht. Durch Aufspaltung des Leitungsbandes innerhalb der ferromagnetischen Phase, aufgrund der energetischen Differenz zwischen Elektronen mit parallelem und antiparallelem Spin zur Magnetisierung, tragen die Donatorelektronen mit parallelem Spin zum Stromtransport bei. Um den Einfluss einer Ladungsträger-Dotierung in EuC_2 zu studieren, wurden weitere nicht-stöchiometrische Proben $\text{EuC}_{2\pm\delta}$ bezüglich ihrer Leitfähigkeit untersucht. Bereits kleine Variationen von δ zeigen einen drastischen Einfluss auf den Widerstand, wohingegen die Änderung von T_C nur sehr gering ist. Da an den vorhandenen Proben eine exakte Bestimmung von δ nicht möglich war, sind hier zunächst lediglich qualitative Analysen vorgenommen worden.

Eine weitere untersuchte Substanz ist das LiFeAs , das zu der spannenden Gruppe der 2008 entdeckten Eisen-Arsenid-Supraleiter gehört. Elementare Bestandteile der Struktur sind FeAs -Schichten, die für die Supraleitung relevant sind. Die Eisenarsenide sind im Gegensatz zu den Kuprat-Supraleitern keine Mott-Isolatoren, sondern Metalle mit komplexen Fermi-Flächen, die aus bis zu 5 relevanten Bändern an der Fermi-Energie bestehen. In der Regel zeigen diese Supraleiter eine Konkurrenz und teilweise auch Koexistenz von Supraleitung und antiferromagnetischen Spindichtewellen, die durch ein starkes Nesting zwischen elektron- und lochartigen Bändern hervorgerufen werden. Die Supraleitung tritt in der Regel auf, wenn das Nesting durch Dotierung der Proben unterdrückt wird. In diesem Sinne ist LiFeAs außergewöhnlich unter den Eisen-Arsenid-

Supraleitern, da es zum einen eine undotierte, stöchiometrische Verbindung ist und zum anderen keine Hinweise auf ein Nesting oder magnetische Ordnung zeigt.

In dieser Arbeit wurden der elektrische Widerstand und der Hall-Effekt an einem LiFeAs-Einkristall mit $T_c \simeq 18$ K untersucht. Unterhalb von 40 K konnte eine quadratische Temperaturabhängigkeit $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ des Widerstands nachgewiesen werden, was auf einen dominanten Elektron-Elektron-Streumechanismus in diesem Temperaturbereich schließen lässt. Die Daten im Temperaturbereich von 200 bis 300 K lassen eine Sättigung des Widerstands oberhalb Raumtemperatur vermuten. Dies konnte durch eine Abschätzung des Widerstandes mit Hilfe von Bandstruktur-Rechnungen unterstützt werden. Die Bandstruktur beruht auf einem tight-binding-Modell, das an ARPES(Angular-Resolved Photoemission Spectra)-Daten angepasst wurde. Der Quotient aus A und dem Quadrat des Sommerfeld-Koeffizienten γ wird als Kadowaki-Woods-Verhältnis bezeichnet und unter Berücksichtigung materialspezifischer Parameter aus der genannten Bandstruktur folgt, dass A/γ^2 ein kürzlich vorgeschlagenes Skalierungsverhalten erfüllt. Weiterhin wurde der Widerstand in endlichen Magnetfeldern parallel und orthogonal zu den FeAs-Schichten ermittelt. Aus der Magnetfeldabhängigkeit der Übergangstemperatur $T_c(B)$ der beiden Konfigurationen, ergibt sich eine Anisotropie von ≈ 2.5 , was mit anderen Publikationen übereinstimmt. Die Magnetfeldabhängigkeit $T_c(B)$ der in dieser Arbeit untersuchten Probe ist aber deutlich kleiner als bei LiFeAs-Kristallen anderer Herkunft. Die Ursache dieser Unterschiede ist zur Zeit unklar, wobei hier auch die Luftempfindlichkeit von LiFeAs eine Rolle spielen könnte.

Die Messungen des Hall-Effekts liefern eine negative Hall-Konstante im gesamten Temperaturbereich von 18–300 K, was auf Elektronen als dominante Ladungsträger schließen lässt. Die Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten zeigt ein ausgeprägtes Minimum bei ≈ 100 K und steigt von da bis Raumtemperatur stetig an. Die Daten des Hall-Koeffizienten wurden mit Rechnungen des Hall-Koeffizienten verglichen, die ebenfalls auf der Bandstruktur aus den ARPES-Daten beruhen. Obwohl hier keine weiteren Parameter angepasst wurden, konnte sowohl der Absolutwert, als auch der Temperaturverlauf des Hall-Koeffizienten oberhalb von 100 K reproduziert werden. Unter 100 K weichen die Daten von den Rechnungen ab, insbesondere das Minimum konnte nicht aus der Bandstruktur abgeleitet werden. Hier können Lokalisations-Effekte der Ladungsträger eine Rolle spielen, die durch ARPES-Messungen nicht aufgelöst werden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz und K. A. Müller. Zeitschrift Fur Physik B-condensed Matter **64**(2), 189 (1986). 1, 97
- [2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias und J. W. Cahn. Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984). 1
- [3] R. E. Gebelt und H. A. Eick. Inorg. Chem. **3**(3), 335 (1964). 2, 75
- [4] R.L. Faircloth, R.H. Flowers und F.C.W. Pummery. J. Inorg. Nucl. Chem **30**, 499 (1968). 2, 75
- [5] T. Sakai, G. Adachi, T. Yoshida, S. Ueno und J. Shiokawa. Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**(3), 699 (1982). 2, 75, 76, 90, 135
- [6] P. G. Steeneken, L. H. Tjeng, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N. B. Brookes und D.-J. Huang. Phys. Rev. Lett. **88**(4), 047201 (2002). 2, 92
- [7] Haiyun Liu, G. F. Chen, Wentao Zhang, Lin Zhao, Guodong Liu, T.-L. Xia, Xiaowen Jia, Daixiang Mu, Shanyu Liu, Shaolong He, Yingying Peng, Junfeng He, Zhaoyu Chen, Xiaoli Dong, Jun Zhang, Guiling Wang, Yong Zhu, Zuyan Xu, Chuangtian Chen und X. J. Zhou. Phys. Rev. Lett. **105**(2), 027001 (2010). 3, 101
- [8] S. V. Borisenko, A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, B. Buchner, A. N. Yaresko, V. D. Borisenko und H. Berger. Journal of Physics and Chemistry of Solids **72**(5), 562 (2011). 3, 101
- [9] V. B. Zabolotnyy, D. S. Inosov, D. V. Evtushinsky, A. Koitzsch, A. A. Kordyuk, G. L. Sun, J. T. Park, D. Haug, V. Hinkov, A. V. Boris, C. T. Lin, M. Knupfer, A. N. Yaresko, B. Buchner, A. Varykhalov, R. Follath und S. V. Borisenko. Nature **457**(7229), 569 (2009). 3, 101
- [10] S. Raghu, Xiao-Liang Qi, Chao-Xing Liu, D. J. Scalapino und Shou-Cheng Zhang. Phys. Rev. B **77**(22), 220503 (2008). 3, 101
- [11] Chao Cao, P. J. Hirschfeld und Hai-Ping Cheng. Phys. Rev. B **77**(22), 220506 (2008). 3, 101
- [12] D.J. Singh. Physica C: Superconductivity **469**(9-12), 418 (2009). 3, 101

- [13] M D Lumsden und A D Christianson. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**(20), 203203 (2010). 3, 101
- [14] A. D. Christianson, E. A. Goremychkin, R. Osborn, S. Rosenkranz, M. D. Lumsden, C. D. Malliakas, I. S. Todorov, H. Claus, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, R. I. Bewley und T. Guidi. *Nature* **456**(7224), 930 (2008). 3, 102
- [15] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes und M. H. Du. *Phys. Rev. Lett.* **101**(5), 057003 (2008). 3, 102
- [16] T. A. Maier und D. J. Scalapino. *Phys. Rev. B* **78**(2), 020514 (2008). 3, 102
- [17] M. M. Korshunov und I. Eremin. *Phys. Rev. B* **78**(14), 140509 (2008). 3, 102
- [18] J. H. Tapp, Z. J. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu und A. M. Guloy. *Physical Review B* **78**(6), 060505 (2008). 3, 101, 103
- [19] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli und S. J. Clarke. *Chemical Communications* (45), 5918 (2008). 3, 101, 103
- [20] X.C. Wang, Q.Q. Liu, Y.X. Lv, W.B. Gao, L.X. Yang, R.C. Yu, F.Y. Li und C.Q. Jin. *Solid State Communications* **148**(11-12), 538 (2008). 3, 103
- [21] C. W. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. M. Guloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. J. Tang, J. H. Tapp und Y. Y. Xue. *Physica C-superconductivity and Its Applications* **469**(9-12), 326 (2009). 3, 101, 103
- [22] F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, H. J. Lewtas, P. Adamson, M. J. Pitcher, D. R. Parker und S. J. Clarke. *Phys. Rev. B* **79**(5), 052508 (2009). 3, 103
- [23] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath und B. Buchner. *Physical Review Letters* **105**(6), 067002 (2010). 3, 103, 111, 114
- [24] Michael J. Pitcher, Tom Lancaster, Jack D. Wright, Isabel Franke, Andrew J. Steele, Peter J. Baker, Francis L. Pratt, William Trevelyan Thomas, Dinah R. Parker, Stephen J. Blundell und Simon J. Clarke. *Journal of the American Chemical Society* **132**(30), 10467 (2010). 3, 103
- [25] P. M. R. Brydon, Maria Daghofer, Carsten Timm und Jeroen van den Brink. *Phys. Rev. B* **83**(6), 060501 (2011). 3, 103

-
- [26] A. E. Taylor, M. J. Pitcher, R. A. Ewings, T. G. Perring, S. J. Clarke und A. T. Boothroyd. *Phys. Rev. B* **83**(22), 220514 (2011). 3, 102, 103
- [27] R.R. Gupta. *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen Band II - Neue Serie*. Springer-Verlag Berlin 1. Auflage (1986). 7
- [28] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series. Oxford University Press Inc. (2001). 8, 9
- [29] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing New York (1976). 9, 20, 26, 33, 34
- [30] C. Kittel und H. Krömer. *Physik der Wärme*. R. Oldenburg Verlag 2. Auflage (1984). 9
- [31] H.A. Kramers. *Physica* **1**, 182 (1934). 10
- [32] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950). 10
- [33] J.B. Goodenough und A.L. Loeb. *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955). 10
- [34] J.B. Goodenough. *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958). 10
- [35] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959). 10
- [36] J. Kanamori. *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959). 10
- [37] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott und N. Menyuk. *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961). 10
- [38] P. Fazekas. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism Band 5 von Series in Modern Condensed Matter Physics*. World Scientific Singapore (1999). 10
- [39] C. Zener. *Phys. Rev.* **81**, 440 (1950). 10
- [40] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951). 10
- [41] P.W. Anderson und H. Hasegawa. *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955). 10
- [42] P.-G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960). 10
- [43] J.B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. John Wiley & Sons New York (1963). 12
- [44] E.S.R. Gopal. *Specific Heat at Low Temperatures*. Plenum Press New York (1966). 18, 21
- [45] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenburg Verlag 12. Auflage (1999). 20, 21, 33, 39

- [46] J Fernandez Rodriguez und J A Blanco. *Physica Scripta* **71**(2), CC19 (2005). 23
- [47] B.S. Chandrasekhar und E. Fawcett. *Adv. in Phys.* **20**, 775 (1971). 23
- [48] R.E. Taylor. *Thermal expansion of solids*. Cindas data series on material properties. C.Y. Ho (1998). 24
- [49] C.P. Bean und D.S. Rodbell. *Phys. Rev.* **126**(1), 104 (1962). 24, 89
- [50] T. Lorenz. Dissertation, Universität zu Köln (1998). 25
- [51] L.D. Landau und E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. V: Statistische Physik I*. Akademie Verlag Berlin (1987). 26
- [52] S.R.de Groot und P. Masur. *Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse*. BI-Hochschultaschenbcher 162/162a (1969). 26
- [53] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill (1985). 26
- [54] W. Greiner, L. Neise und H. Stöcker. *Thermodynamik und Statistische Mechanik* Band 9. Verlag Harri Deutsch (1993). 26
- [55] T. Fließbach. *Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH 3. Auflage (1999). 26
- [56] R. Gross und A. Marx. *Vorlesung über Festkörperphysik*. (2004). 26, 28, 29, 32, 33
- [57] J. Singleton. *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. Oxford University Press Oxford (2001). 31, 34
- [58] E. Grüneisen. *Annalen der Physik* **408**(5), 530 (1933). 33
- [59] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford University Press (1960). 33
- [60] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press (1972). 33, 36, 37
- [61] H. Kamerlingh Onnes. *Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden* **124c**, 818 (1911). 38
- [62] W. Meissner und R. Ochsenfeld. *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933). 38
- [63] J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer. *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957). 38, 41
- [64] J.G. Bednorz und K.A. Müller. *Z. Physik B* **64**, 189 (1986). 38
- [65] V.L. Ginzburg und L.D. Landau. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950). 39

-
- [66] W. Buckel. *Supraleitung*. VCH Verlagsgesellschaft mbH 5. Auflage (1994). 39
- [67] A. A. Abrikosov. Soviet Physics JETP-USSR **5**, 1174 (1957). 41
- [68] D. Sprungmann, K. Westerholt, H. Zabel, M. Weides und H. Kohlstedt. Phys. Rev. B **82**(6), 060505 (2010). 41
- [69] M. Kriener. Dissertation, Universität zu Köln (2005). 46
- [70] S. Foner. Rev. Sci. Instrum. **30**, 548 (1959). 47
- [71] S. Foner. Rev. Sci. Instrum. **45**, 1181 (1974). 47
- [72] R.P. Guertin und S. Foner. Rev. Sci. Instrum. **45**, 863 (1974). 47
- [73] S. Foner. Rev. Sci. Instrum. **46**, 1425 (1975). 47
- [74] S. Jodlauk. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005). 47
- [75] N. Hollmann. Diplomarbeit, Universität zu Köln (in Vorbereitung). 48
- [76] H. Hartmann. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005). 52, 53
- [77] R. Pott. Dissertation, Universität zu Köln (1982). 54
- [78] S. Orbe. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2011). 55
- [79] M. Hofmann. Dissertation, Universität zu Köln (2001). 64
- [80] S. Uhlenbruck. Dissertation, Universität zu Köln (2000). 64
- [81] C. Zobel. Dissertation, Universität zu Köln (2002). 64
- [82] K. Berggold. Dissertation, Universität zu Köln (2006). 64
- [83] T. Zabel. Dissertation, Universität zu Köln (2004). 67, 69
- [84] O. Heyer. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005). 69
- [85] S. Stark. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2007). 69
- [86] R. Alsfasser, C. Janiak, T.M. Klapötke und H.-J. Meyer. *Moderne Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter (2007). 74
- [87] E.B. Hunt und R.E. Rundle. J. Am. Chem. Soc. **73**, 4777 (1951). 74
- [88] M. Knapp und U. Ruschewitz. Chem.-Eur. J. **7**(4), 874–880 (2001). 74
- [89] M. Atoji. J. Chem. Phys. **35**(6), 1950 (1961). 74
- [90] J. R. Long, R. Hoffmann und H. J. Meyer. Inorg. Chem. **31**(10), 1734–1740 (1992). 74

- [91] J. R. Long, J. F. Halet, J. Y. Saillard, R. Hoffmann und H. J. Meyer. *New J. Chem.* **16**(8-9), 839–846 (1992). 74
- [92] C. Janiak, T.M. Klapötke, H.J. Meyer und E. Riedel. *Moderne anorganische Chemie*. De Gruyter (2003). 75
- [93] H. Matsui, M. Tamaki, S. Nasu und T. Kurasawa. *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 351 (1979). 74
- [94] D. Wandner. Dissertation, Universität zu Köln (2007). 75, 76
- [95] D. Wandner, P. Link, O. Heyer, J. Mydosh, M.A. Ahmida, M.M. Abd-Elmeguid, M. Speldrich, H. Lueken und U. Ruschewitz. *Inorg. Chem.* **49**, 312 (2010). 76, 82
- [96] Lijun Zhu, Markus Garst, Achim Rosch und Qimiao Si. *Phys. Rev. Lett.* **91**(6), 066404 (2003). 88
- [97] T. Lorenz, S. Stark, O. Heyer, N. Hollmann, A. Vasiliev, A. Oosawa und H. Tanaka. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**(2), 291 (2007). 88
- [98] D.C. Mattis und T.D. Schultz. *Phys. Rev.* **129**, 175 (1963). 88
- [99] Earl Callen und Herbert B. Callen. *Phys. Rev.* **139**, A455 (1965). 88, 89
- [100] B. E. Argyle, N. Miyata und T. D. Schultz. *Phys. Rev.* **160**(2), 413 (1967). 88
- [101] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press Inc. (1997). 89
- [102] M. R. Oliver, J. A. Kafalas, J. O. Dimmock und T. B. Reed. *Phys. Rev. Lett.* **24**(19), 1064–1067 (May 1970). 91, 92
- [103] M. R. Oliver, J. O. Dimmock, A. L. McWhorter und T. B. Reed. *Phys. Rev. B* **5**(3), 1078 (1972). 92, 93
- [104] P. Sinjukow und W. Nolting. *Phys. Rev. B* **68**(12), 125107 (Sep 2003). 92
- [105] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang und C. W. Chu. *Physical Review Letters* **58**(9), 908 (1987). 97
- [106] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi und T. Asano. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-letters* **27**(2), L209 (1988). 97
- [107] Z. Z. Sheng und A. M. Hermann. *Nature* **332**(6160), 138 (1988). 97
- [108] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng und Y. Y. Xue. *Nature* **365**(6444), 323–325 (1993). 97

-
- [109] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert und H. K. Mao. *Physical Review B* **50**(6), 4260 (1994). 97
- [110] J. Schmalian. *Physik Journal* **06**, 37 (2011). 98
- [111] J.F. Annett. *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. Oxford Master Series. Oxford University Press Inc. (2003). 97
- [112] J. F. Annett, G. Litak, B. L. Gyorffy und K. I. Wysokinski. *Physical Review B* **66**(13), 134514 (2002). 99
- [113] R. Heeb und D. F. Agterberg. *Phys. Rev. B* **59**, 7076 (1999). 99
- [114] W. Buckel und R. Kleiner. *Superconductivity: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2004). 99
- [115] N. Bulut und D. J. Scalapino. *Phys. Rev. B* **45**(5), 2371 (1992). 100
- [116] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, Ruixing Liang und Kuan Zhang. *Phys. Rev. Lett.* **70**(25), 3999 (1993). 100
- [117] S. Kamal, Ruixing Liang, A. Hosseini, D. A. Bonn und W. N. Hardy. *Phys. Rev. B* **58**(14), R8933 (1998). 100
- [118] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper und W. Y. Liang. *Phys. Rev. Lett.* **71**(11), 1740 (1993). 100
- [119] K. A. Moler, D. J. Baar, J. S. Urbach, Ruixing Liang, W. N. Hardy und A. Kapitulnik. *Phys. Rev. Lett.* **73**(20), 2744 (1994). 100
- [120] D. J. Van Harlingen. *Rev. Mod. Phys.* **67**(2), 515 (1995). 100
- [121] E. MüllerHartmann und J. Zittartz. *Phys. Rev. Lett.* **26**(8), 428 (1971). 100
- [122] P. Monthoux, A. V. Balatsky und D. Pines. *Physical Review B* **46**(22), 14803 (1992). 100
- [123] V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin und A. Barone. *Physical Review B* **36**(1), 235 (1987). 100
- [124] J. R. Kirthley, C. C. Tsuei, J. Z. Sun, C. C. Chi, L. S. Yujahnes, A. Gupta, M. Rupp und M. B. Ketchen. *Nature* **373**(6511), 225 (1995). 100
- [125] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, Z. F. Ren, J. H. Wang, H. Raffy und Z. Z. Li. *Nature* **387**(6632), 481 (1997). 100
- [126] J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, A. Ariando, C. J. M. Verwijs, S. Harkema und H. Hilgenkamp. *Nature Physics* **2**(3), 190 (2006). 100

- [127] A. J. Leggett. *Nature Physics* **2**(3), 134 (2006). 100
- [128] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya und H. Hosono. *Journal of the American Chemical Society* **128**(31), JA063355C (2006). 100
- [129] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano und H. Hosono. *Journal of the American Chemical Society* **130**(11), 3296 (2008). 100, 101
- [130] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano und H. Hosono. *Nature* **453**(7193), 376 (2008). 100
- [131] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen und D. F. Fang. *Nature* **453**(7196), 761 (2008). 100, 101
- [132] G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo und N. L. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **100**(24), 247002 (2008). 100, 101
- [133] J. Dong, H. J. Zhang, G. Xu, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, D. Wu, G. F. Chen, X. Dai, J. L. Luo, Z. Fang und N. L. Wang. *EPL (Europhysics Letters)* **83**(2), 27006 (2008). 100, 101
- [134] Clarina de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, Jiying Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang und Pengcheng Dai. *Nature* **453**(7197), 899 (2008). 100, 101
- [135] H.-H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F. J. Litterst, M. Kraken, M. M. Korshunov, I. Eremin, S.-L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner und B. Büchner. *Phys. Rev. Lett.* **101**(7), 077005 (2008). 100, 101
- [136] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner und B. Buchner. *Nat Mater* **8**(4), 305 (2009). 100, 101
- [137] Y. Laplace, J. Bobroff, F. Rullier-Albenque, D. Colson und A. Forget. *Phys. Rev. B* **80**(14), 140501 (2009). 100, 101
- [138] J. T. Park, D. S. Inosov, Ch. Niedermayer, G. L. Sun, D. Haug, N. B. Christensen, R. Dinnebier, A. V. Boris, A. J. Drew, L. Schulz, T. Shapoval, U. Wolff, V. Neu, Xiaoping Yang, C. T. Lin, B. Keimer und V. Hinkov. *Phys. Rev. Lett.* **102**(11), 117006 (2009). 100, 101
- [139] D. R. Parker, M. J. Pitcher, P. J. Baker, I. Franke, T. Lancaster, S. J. Blundell und S. J. Clarke. *Chemical Communications* (16), 2189 (2009). 100, 101

-
- [140] C. Hess, A. Kondrat, A. Narduzzo, J. E. Hamann-Borrero, R. Klingeler, J. Werner, G. Behr und B. Büchner. *EPL (Europhysics Letters)* **87**(1), 17005 (2009). 100
- [141] Dirk Johrendt und Rainer Pöttgen. *Physica C: Superconductivity* **469**(9-12), 332 (2009). 100
- [142] R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, D. F. Fang, H. Chen, S. Y. Li, K. Liu, Y. L. Xie, X. F. Wang, R. L. Yang, L. Ding, C. He, D. L. Feng und X. H. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **101**(8), 087001 (2008). 100
- [143] P. Richard, K. Nakayama, T. Sato, M. Neupane, Y.-M. Xu, J. H. Bowen, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, X. Dai, Z. Fang, H. Ding und T. Takahashi. *Phys. Rev. Lett.* **104**(13), 137001 (2010). 100
- [144] S. Sanna, R. De Renzi, T. Shiroka, G. Lamura, G. Prando, P. Carretta, M. Putti, A. Martinelli, M. R. Cimberle, M. Tropeano und A. Palenzona. *Physical Review B* **82**(6), 060508 (2010). 100, 101
- [145] M. G. Kim, D. K. Pratt, G. E. Rustan, W. Tian, J. L. Zarestky, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, A. Kreyssig und A. I. Goldman. *Phys. Rev. B* **83**(5), 054514 (2011). 100, 101
- [146] Zhi-An Ren, Guang-Can Che, Xiao-Li Dong, Jie Yang, Wei Lu, Wei Yi, Xiao-Li Shen, Zheng-Cai Li, Li-Ling Sun, Fang Zhou und Zhong-Xian Zhao. *EPL (Europhysics Letters)* **83**(1), 17002 (2008). 100
- [147] M. Rotter, M. Tegel und D. Johrendt. *Physical Review Letters* **101**(10), 107006 (2008). 100, 101
- [148] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y. Y. Xue und C. W. Chu. *Physical Review Letters* **101**(10), 107007 (2008). 100
- [149] I. Morozov, A. Boltalin, O. Volkova, A. Vasiliev, O. Kataeva, U. Stockert, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, A. Bachmann, L. Harnagea, M. Fuchs, H. J. Grafe, G. Behr, R. Klingeler, S. Borisenko, C. Hess, S. Wurmehl und B. Buchner. *Crystal Growth & Design* **10**(10), 4428 (2010). 101, 104
- [150] B. Lee, S. Khim, J. S. Kim, G. R. Stewart und K. H. Kim. *Epl* **91**(6), 67002 (2010). 101, 106, 108
- [151] Y. J. Song, J. S. Ghim, B. H. Min, Y. S. Kwon, M. H. Jung und J. S. Rhyee. *Applied Physics Letters* **96**(21), 212508 (2010). 101
- [152] O. Heyer, T. Lorenz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. V. Borisenko, I. Morozov, L. Harnagea, S. Wurmehl, C. Hess und B. Büchner. *Phys. Rev. B* **84**(6), 064512 (2011). 101

- [153] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. L. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang und P. C. Dai. *Nature Materials* **7**(12), 953 (2008). 101
- [154] Qimiao Si und Elihu Abrahams. *Phys. Rev. Lett.* **101**(7), 076401 (2008). 101
- [155] M. Daghofer, A. Moreo, J. A. Riera, E. Arrigoni, D. J. Scalapino und E. Dagotto. *Phys. Rev. Lett.* **101**(23), 237004 (2008). 101
- [156] Fengjie Ma und Zhong-Yi Lu. *Phys. Rev. B* **78**(3), 033111 (2008). 101
- [157] I.I. Mazin und J. Schmalian. *Physica C: Superconductivity* **469**(9-12), 614 (2009). 102, 103
- [158] A. V. Chubukov, D. V. Efremov und I. Eremin. *Phys. Rev. B* **78**(13), 134512 (2008). 102
- [159] Patrick A. Lee und Xiao-Gang Wen. *Phys. Rev. B* **78**(14), 144517 (2008). 102
- [160] Wei-Qiang Chen, Fengjie Ma, Zhong-Yi Lu und Fu-Chun Zhang. *Phys. Rev. Lett.* **103**(20), 207001 (2009). 102
- [161] Daisuke Inotani und Yoji Ohashi. *Phys. Rev. B* **79**(22), 224527 (2009). 102
- [162] R. Chan, M. Gulacsi, A. Ormeci und A. R. Bishop. *Phys. Rev. B* **82**(13), 132503 (2010). 102
- [163] A. B. Vorontsov, M. G. Vavilov und A. V. Chubukov. *Phys. Rev. B* **81**(17), 174538 (2010). 103
- [164] Masaki Mito, Michael J. Pitcher, Wilson Crichton, Gaston Garbarino, Peter J. Baker, Stephen J. Blundell, Paul Adamson, Dinah R. Parker und Simon J. Clarke. *Journal of the American Chemical Society* **131**(8), 2986 (2009). 103
- [165] S. J. Zhang, X. C. Wang, R. Sammynaiken, J. S. Tse, L. X. Yang, Z. Li, Q. Q. Liu, S. Desgreniers, Y. Yao, H. Z. Liu und C. Q. Jin. *Phys. Rev. B* **80**(1), 014506 (2009). 103
- [166] Y.-F. Li und B.-G. Liu. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **72**, 153 (2009). 103
- [167] Zhi Li, J. S. Tse und C. Q. Jin. *Phys. Rev. B* **80**(9), 092503 (2009). 103
- [168] Xinxin Zhang, Hui Wang und Yanming Ma. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**(4), 046006 (2010). 103

-
- [169] C. Platt, Thomale R. und Hanke W. e-print [arXiv:1103.2101v1](#) [**to be published**] (2011). 103
- [170] K. Cho, H. Kim, M. A. Tanatar, Y. J. Song, Y. S. Kwon, W. A. Coniglio, C. C. Agosta, A. Gurevich und R. Prozorov. *Phys. Rev. B* **83**(6), 060502 (2011). 103, 106, 107
- [171] Y. J. Song, J. S. Ghim, J. H. Yoon, K J Lee, M. H. Jung, H.-S. Ji, J. H. Shim, Y. Bang und Y. S. Kwon. *EPL* **94**(5), 57008 (2011). 103
- [172] H. Kim, M. A. Tanatar, Yoo Jang Song, Yong Seung Kwon und R. Prozorov. *Phys. Rev. B* **83**(10), 100502 (2011). 106, 108
- [173] S. Khim, B. Lee, J. W. Kim, E. S. Choi, G. R. Stewart und K . H. Kim. e-print [arXiv:1103.3582v2](#) (2011). 106, 107
- [174] G. F. Chen, Z. Li, J. Dong, G. Li, W. Z. Hu, X. D. Zhang, X. H. Song, P. Zheng, N. L. Wang und J. L. Luo. *Phys. Rev. B* **78**(22), 224512 (2008). 106, 108
- [175] Zhao-Sheng Wang, Hui-Qian Luo, Cong Ren und Hai-Hu Wen. *Phys. Rev. B* **78**(14), 140501 (2008). 106
- [176] A. Yamamoto. *Applied Physics Letters* **94**(6), 062511 (2009). 106
- [177] M. A. Tanatar, N. Ni, C. Martin, R. T. Gordon, H. Kim, V. G. Kogan, G. D. Samolyuk, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield und R. Prozorov. *Phys. Rev. B* **79**(9), 094507 (2009). 106
- [178] J J Hamlin, R E Baumbach, D A Zocco, T A Sayles und M B Maple. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(36), 365220 (2008). 106
- [179] Y. Jia. *Applied Physics Letters* **93**(3), 032503 (2008). 106
- [180] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima und Y. Matsuda. *Phys. Rev. B* **81**(18), 184519 (2010). 108
- [181] Hisashi Kotegawa, Hitoshi Sugawara und Hideki Tou. *Journal of the Physical Society of Japan* **78**(1), 013709 (2009). 108
- [182] F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget und H. Alloul. *Phys. Rev. Lett.* **103**(5), 057001 (2009). 108
- [183] M. A. Tanatar, N. Ni, G. D. Samolyuk, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield und R. Prozorov. *Phys. Rev. B* **79**(13), 134528 (2009). 108
- [184] Kazuyuki Matsubayashi, Naoyuki Katayama, Kenya Ohgushi, Atsushi Yamada, Koji Munakata, Takehiko Matsumoto und Yoshiya Uwatoko. *Journal of the Physical Society of Japan* **78**(7), 073706 (2009). 108

- [185] Taichi Terashima, Motoi Kimata, Hidetaka Satsukawa, Atsushi Harada, Kaori Hazama, Shinya Uji, Hisatomo Harima, Gen-Fu Chen, Jian-Lin Luo und Nan-Lin Wang. *Journal of the Physical Society of Japan* **78**(6), 063702 (2009). 108
- [186] K. Hashimoto, A. Serafin, S. Tonegawa, R. Katsumata, R. Okazaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Ikeda, Y. Matsuda, A. Carrington und T. Shibauchi. *Phys. Rev. B* **82**, 014526 (2010). 108
- [187] K. Kadowaki und S.B. Woods. *Solid State Communications* **58**(8), 507 (1986). 109
- [188] U. Stockert, M. Abdel-Hafiez, D. V. Evtushinsky, V. B. Zabolotnyy, A. U. B. Wolter, S. Wurmehl, I. Morozov, R. Klingeler, S. V. Borisenko und B. Büchner. *Phys. Rev. B* **83**, 224512 (2011). 109
- [189] M. J. Rice. *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1439 (1968). 109
- [190] N. E. Hussey. *Journal of the Physical Society of Japan* **74**(4), 1107 (2005). 109
- [191] S. Y. Li, Louis Taillefer, D. G. Hawthorn, M. A. Tanatar, Johnpierre Paglione, M. Sutherland, R. W. Hill, C. H. Wang und X. H. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 056401 (2004). 109
- [192] M. Dressel, G. Grüner, Eldridge und J. M. Williams. *Synthetic Metals* **85**, 1503 (1997). 109
- [193] B J Powell und Ross H McKenzie. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**(45), R827 (2006). 109
- [194] A. C. Jacko, J. O. Fjaerestad und B. J. Powell. *Nat Phys* **5**(6), 422 (2009). 109, 110, 111, 112
- [195] G. D. Mahan. *Many-Particle Physics*. Plenum Press 2. Auflage (1990). 109
- [196] Antoine Georges, Gabriel Kotliar, Werner Krauth und Marcelo J. Rozenberg. *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996). 109
- [197] J. M. Luttinger. *Phys. Rev.* **121**, 942 (1961). 110
- [198] G. F. Giuliani und G. Vignale. *Quantum Theory of the Electron Liquid*. Cambridge University Press (2005). 110
- [199] Alexander Lankau, Klaus Koepernik, Sergey Borisenko, Volodymyr Zabolotnyy, Bernd Büchner, Jeroen van den Brink und Helmut Eschrig. *Phys. Rev. B* **82**, 184518 (2010). 111

- [200] A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, M. L. Kulić, R. Follath, G. Behr, B. Büchner und S. V. Borisenko. Phys. Rev. B **83**, 134513 (2011). 111
- [201] D. V. Evtushinsky, A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. S. Inosov, B. Büchner, H. Berger, L. Patthey, R. Follath und S. V. Borisenko. Phys. Rev. Lett. **100**, 236402 (2008). 112, 114
- [202] T. P. Beaulac, F. J. Pinski und P. B. Allen. Phys. Rev. B **23**, 3617 (1981). 112
- [203] N. P. Ong. Phys. Rev. B **43**, 193 (1991). 112
- [204] W. H. Butler. Phys. Rev. B **29**, 4224 (1984). 112

Abbildungsverzeichnis

2.1	Mögliche antiferromagnetische Ordnungsstrukturen im einfachen kubischen Gitter	12
2.2	Grafische Lösung der Sättigungsmagnetisierung eines Ferromagneten	14
2.3	Magnetisierung eines Ferromagneten	15
2.4	Schematische Darstellung der Elektronen-Dispersion	28
2.5	Aufspaltung von atomaren Niveaus in Energiebander für ein einfach kubisches Gitter	29
2.6	Schematische Darstellung der Elektron-Phonon-Streuung	32
2.7	Veranschaulichung der Elektron-Elektron-Streuung	32
2.8	Einfache Hall-Effekt Messung	36
2.9	Schematische Darstellung der Magnetisierung von Supraleitern I. und II. Art	40
2.10	Kohärenzlänge, Eindringtiefe und Flußschläuchen in Supraleitern	41
3.1	Probenhalter des VSM	47
3.2	Magnetisierung eines leeren Suprasilröhrchens	49
3.3	Für Magnetisierungsmessung präpariertes Suprasilröhrchen	50
3.4	Testmessungen der Suszeptibilität an drei EuC_2 -Proben	51
3.5	Messungen der Suszeptibilität an BaMn_2O_3	52
3.6	Schleuse für Wärmekapazitätsmessungen im PPMS	53
3.7	Ein- und Ausschleusen von VTI- bzw. Heliox-Stab	55
3.8	Graue Handschuhbox und VTI-Stab	57
3.9	Blaue Handschuhbox	58
3.10	Der Kontaktierplatz der blauen Box	59
3.11	Kontaktierte Proben	62
3.12	Schematische Darstellung einer kontaktierten Probe	63
3.13	Darstellung der Spannungsüberlagerung durch Kontakt-Offset	65
3.14	Widerstandsmessungen mit steigender und fallender Temperatur	66
3.15	Einbau einer Probe in die Messzelle des ^3He -Verdampferstabs	68
3.16	Einsatz für Messungen der Wärmekapazität und thermischen Ausdehnung	70
4.1	Schematisches MO-Schema von C_2^{2-}	75
4.2	Widerstandsmessungen an EuC_2 von T. Sakai <i>et al.</i> [5]	76
4.3	Struktur von EuC_2	77
4.4	Magnetisierungsdaten von EuC_2	78

4.5	Magnetisierungsdaten von EuC_2	80
4.6	Magnetisierungsdaten von EuC_2	81
4.7	Die Wärmekapazität von EuC_2 im Nullfeld	82
4.8	Die Wärmekapazität von EuC_2 im Feld	83
4.9	Magnetische Anteile der Wärmekapazität bei EuC_2 für verschiedene Magnetfelder	84
4.10	Entropie der magnetischen Ordnung von EuC_2	85
4.11	Thermische Ausdehnung von EuC_2	87
4.12	Bestimmung der Druckabhängigkeit von T_c und des Grüneisenparameters bei EuC_2	87
4.13	Magnetische Anteile der thermischen Ausdehnung	89
4.14	Auftrag des Quotienten $\alpha(T)/c_p$ für verschiedene Magnetfelder	90
4.15	Elektrischer Widerstand von EuC_2 in verschiedenen Magnetfeldern	91
4.16	Arrhenius-Auftrag des EuC_2 -Widerstands im Nullfeld	92
4.17	Temperaturabhängiger Widerstand verschiedener europiumreicher EuO Proben	93
4.18	Widerstands-Daten der nicht-stöchiomerischen $\text{EuC}_{2\pm\delta}$ -Proben in verschiedenen Magnetfeldern.	93
4.19	Arrhenius-Auftrag der Widerstands-Daten verschiedener $\text{EuC}_{2\pm\delta}$ -Proben im Nullfeld	95
5.1	Phasendiagramme unkonventioneller Supraleiter	98
5.2	Wellenfunktionen eines s- bzw. d-Wellen-Supraleiters	99
5.3	Kristallstrukturen der Eisenpniktide	101
5.4	Fermiflächen von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ und $(\text{Ba}_{0.8}\text{Cs}_{0.2})\text{Fe}_2\text{As}_2$	102
5.5	Energielücken von s-, d- und s^\pm -Wellen Supraleiter	103
5.6	Für Widerstands- und Hall-Effekt-Messungen kontaktierte LiFeAs -Probe.	104
5.7	Widerstand entlang der FeAs -Schichten einer LiFeAs -Probe	105
5.8	Widerstand entlang der FeAs -Schichten einer LiFeAs -Probe	107
5.9	Auftrag des Widerstands von LiFeAs gegen T^2	108
5.10	Kadowaki-Woods-Auftrag einiger Materialklassen	110
5.11	Erweiterte KWR nach Jacko.	111
5.12	Hall-Koeffizient von LiFeAs in Abhängigkeit von der Temperatur	113
5.13	Fermi-Flächen Form und Topologie von LiFeAs	114

Publikationsliste

Teilpublikationen dieser Arbeit

D. Wandner, P. Link, O. Heyer, J. Mydosh, M.A. Ahmida, M.M. Abd-Elmeguid, M. Speldrich, H. Lueken und U. Ruschewitz
Structural Phase Transitions in EuC_2
Inorg. Chem. **49**(1), 312 (2010)

M. Valldor, O. Heyer, A.C. Komarek, A. Senyshyn, M. Braden und T. Lorenz
Magnetostrictive Néel ordering of the spin-5/2 ladder compound BaMn_2O_3 : Distortion-induced lifting of geometrical frustration
Phys. Rev. B **83**(2), 024418 (2011)

O. Heyer, P. Link, D. Wandner, U. Ruschewitz und T. Lorenz
Thermodynamic properties and resistivity of the ferromagnetic semiconductor EuC_2
New Journal of Physics **13**, 113041 (2011)

O. Heyer, T. Lorenz, V.B. Zabolotnyy, D.V. Evtushinsky, S.V. Borisenko, I. Morozov, L. Harnagea, S. Wurmehl, C. Hess und B. Büchner
Resistivity and Hall effect of LiFeAs : Evidence for electron-electron scattering
Phys. Rev. B **84**(6), 064512 (2011)

Weitere Publikationen

S.K. Niesen, O. Heyer, T. Lorenz und M. Valldor
J. Magn. Magn. Mater. **323**(21), 2575 (2011)

M.K. Forthaus, G.R. Hearne, N. Manyala, O. Heyer, R.A. Brand, D.I. Khomskii, T. Lorenz und M.M. Abd-Elmeguid
Phys. Rev. B **83**(8), 085101 (2011)

A.V. Kalinov, O.Yu. Gorbenko, A.N. Taldenkov, J. Rohrkamp, O. Heyer, S. Jodlauk, N.A. Babushkina, L.M. Fisher, A.R. Kaul, D.I. Khomskii, K.I. Kugel und T. Lorenz
In Ustinov, V., Herausgeber, *TRENDS IN MAGNETISM* Band (168-169) von *Solid State Phenomena* Seiten 465–468
Russian Acad Sci, Inst Metal Phys (2011)

- M.K. Forthaus, K. Sengupta, O. Heyer, N.E. Christensen, A. Svane, K. Syassen, D. I. Khomskii, T. Lorenz und M. M. Abd-Elmeguid
Phys. Rev. Lett. **105**(15), 157001 (2010)
- S. Zimmermann, M. Bruehmann, F. Casper, O. Heyer, T. Lorenz, C. Felser, A.-V. Mudring und G. Meyer
Eur. J. Inorg. Chem. **18**, 2613 (2010)
- A.V. Kalinov, O.Yu. Gorbenko, A.N. Taldenkov, J. Rohrkamp, O. Heyer, S. Jodlauk, N.A. Babushkina, L.M. Fisher, A.R. Kaul, A.A. Kamenev, T.G. Kuzmova, D.I. Khomskii, K.I. Kugel und T. Lorenz
Phys. Rev. B **81**(13), 134427 (2010)
- A. Moeller, U. Loew, T. Taetz, M. Kriener, G. Andre, F. Damay, O. Heyer, M. Braden und J.A. Mydosh
Phys. Rev. B **78**(2), 024420 (2008)
- F. Anfuso, M. Garst, A. Rosch, O. Heyer, T. Lorenz, Ch. Rueegg und K. Kraemer
Phys. Rev. B **77**(23), 235113 (2008)
- D. Bichler, V. Zinth, D. Johrendt, O. Heyer, M.K. Forthaus, T. Lorenz und M.M. Abd-Elmeguid
Phys. Rev. B **77**(21), 212102 (2008)
- T. Lorenz, O. Heyer, M. Garst, F. Anfuso, A. Rosch, Ch. Rüeegg und K. Kraemer
Phys. Rev. Lett. **100**(6), 067208 (2008)
- T. Lorenz, S. Stark, O. Heyer, N. Hollmann, A. Vasiliev, A. Oosawa und H. Tanaka
J. Magn. Magn. Mater. **316**(2), 291 (2007)
- J. Rohrkamp, O. Heyer, T. Fickenscher, R. Poettgen, S. Jodlauk, H. Hartmann, T. Lorenz und J.A. Mydosh
J. Phys.: Condens. Matter **19**(48), 486204 (2007)
- S. Stark, O. Heyer, A. Vasiliev, A. Oosawa, H. Tanaka und T. Lorenz
J. Magn. Magn. Mater. **310**(2, Part 2), 1374 (2007)
- O. Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, S. Jodlauk, L. Bohaty, P. Becker, J.A. Mydosh, T. Lorenz und D. Khomskii
J. Phys.: Condens. Matter **18**(39), L471 (2006)

Danksagung

An dieser Stelle wird es aller höchste Zeit allen denjenigen zu danken, die mich während dieser Arbeit begleitet haben. Da sind zum einen die aktuellen und ehemaligen Kollegen und Leidensgenossen am II. Physikalischen Institut zu nennen, mit denen es wirklich Spaß gemacht hat zusammen zu arbeiten.

P.D. Thomas Lorenz, nicht nur ein unerschöpflicher Quell an thermodynamischen Relationen, sondern auch spannender Gesprächspartner beim alltäglichen Kindergarten- und sonstigen Wahnsinn. Zugegebenermaßen ist er bereits den ein oder anderen Schritt weiter auf der Suche nach der Altersweisheit. Danke für die schöne Zeit.

Dank auch an Herrn Prof. Ruschewitz für die gute und produktive Zusammenarbeit. Aus seinem Arbeitskreis möchte ich mich vor allem bei Derk und Pascal für die High-Quality-Proben bedanken.

Prof. Markus Grüninger danke ich insbesondere für die Rettung meiner Arbeit in letzter Sekunde durch den standhaften Einsatz bei Frau Gotzmann.

Dank an Reinhard Rückamp für die vielen Tipps, das Material und die Anekdoten aus seinem Lehrerdasein und, natürlich, die bereitwillige Übernahme des Protokolls.

Dank gebührt vor allem der Surströmming-Runde Niko und Martin, mit denen man unermüdlich die Welt sezieren kann. Hier wurde oftmals eine neue Ebene, außerhalb jedweder Physik, erreicht und noch lange sind nicht alle Fragen geklärt: Wer ist eigentlich Hennoch Kohn? Ich stoße jetzt schon auf eine weitere Zusammenarbeit im Institut of Chaotic Research an.

Sandra, die lange Zeit nur in den Pausen ihrer eigentlichen Profession im Event-Management bei uns tätig war, tobt sich nun vollends im II. Physikalischen Institut aus. Vorbei ist's mit dem ruhigen, beschaulichen Arbeiten. Nochmal Danke für den Druck und das Zusammenpuzzeln der Arbeit.

Gerhard, Fundgrube für Tipps und Tricks aller Art. Von Steuerbetrug bis Karton-Messtechnik bleibt nichts unbeantwortet. Aber eigentlich gibt es nur eine wesentliche Information: Ist der Mischa warm oder kalt?

Ohne Jens geht halt auch nix: Organisationen aller Art meistert er im Schlaf. Ob Doktoranden-Seminar oder Anti-Homöopathie-Kampagne: Jens organisiert was.

Prof. Abd-Elmeguid und Martin Forthaus danke ich für die Zusammenarbeit in und um die Argonbox herum. Und Martin: Brenn bloß nicht den Laden ab.

Daniel der gitarrespielende PPMS-Schrauber und I. Vorsitzender der Problemfindungskommission. Denk immer dran: Ken wins. Oliver B. dank ich dafür, dass mein alter Rechner noch nicht ausgebrannt ist. Julia und Thomas F. dank

ich für die netten Frühstücke in Dresden.

Danke an Harald für zahlreiche organisatorische Dinge und vor allem die zuverlässige Verwaltung des Heliums. In diesem Zusammenhang muss natürlich auch Rolf Dommel erwähnt werden, ohne den es kein flüssiges Helium gäbe.

Ralf Müller sei gedankt für die Fädenzieherei hinter den Kulissen der Kaffee-Mafia und der Versorgung mit Skalpellklingen, Spritzen und was der Transportler sonst noch braucht.

Dank an die Werkstätten für die Umsetzung so manch seltsamer Skizze, auch wenn's nicht immer heute noch fertig wird :-)

Dank an Carmen, Inge, Susanne für die vielen Dinge, die einem den Alltag erleichtert haben und natürlich für das ein oder andere Schwätzchen zwischendurch.

Besonderer Dank an meine Kinder Matilda, Lotte und Frida, ohne die die Arbeit vermutlich viel früher fertig geworden wäre, dass aber mit viel weniger Spaß und das ist doch viel wichtiger. Auch einen großen Dank an meine Mutter und Schwiegermutter, die stets bereit waren, die Kinder, soweit es ging, in Schach zu halten. Den größten Dank kriegt aber meine Frau, ohne die das alles nix geworden wäre.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Methoden zur Untersuchung extrem luftinstabiler Materialien entwickelt. Da die Elemente bei solchen Materialien in ungewöhnlichen Oxidationsstufen oder Koordinationen auftreten können, ist es prinzipiell möglich auch neuartige Eigenschaften zu finden.

EuC_2 ist ein solch interessantes Material, welches in dieser Arbeit umfassend untersucht wird. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass EuC_2 einer der seltenen ferromagnetischen Halbleiter mit einer Curie-Temperatur von $\simeq 14$ K ist. Darüberhinaus fällt der Widerstand mit Einsetzen der magnetischen Ordnung um mehr als 4 Größenordnungen, was als Metall-Isolator-Übergang interpretiert werden kann. Die elektrischen und thermodynamischen Eigenschaften von EuC_2 erinnern an EuO , einem intensiv untersuchten Material was für die Forschung im Bereich der Spintronic-Anwendungen von großem Interesse ist.

Weiterhin werden Messungen des Widerstands und des Hall-Effekts an LiFeAs gezeigt. LiFeAs ist ein luftempfindlicher Vertreter der 2008 entdeckten Eisen-Arsenid-Supraleiter. Im Tieftemperaturbereich zeigen die Widerstandsdaten eine eindeutige quadratische Temperaturabhängigkeit, die auf einen dominanten Elektron-Elektron-Streumechanismus schließen lassen. Im Bereich von Raumtemperatur deutet sich bereits eine Widerstandssättigung an. Messungen des Hall-Effekts liefern über den gesamten Temperaturbereich eine negative Hall-Konstante, die eine Dominanz elektronartiger Ladungsträger belegt. Außerdem ist die Hall-Konstante stark temperaturabhängig mit einem ausgeprägten Minimum bei 100 K. Bandstrukturechnungen, die auf ARPES-Daten basieren, reproduzieren die wesentlichen Eigenschaften sowohl der Widerstandsdaten als auch der Hall-Effekt-Messungen.

Abstract

In this work, methods for studying extremely air-sensitive materials have been developed. Since the elements can occur in such materials in unusual oxidation states or coordinations, it appears possible to find novel properties.

EuC_2 is such an interesting material, which is extensively studied in this work. As a result, it can be stated that EuC_2 is one of the rare examples of ferromagnetic semiconductors with a Curie temperature of $\simeq 14$ K. With the onset of ferromagnetic order, the resistance drops by more than 4 orders of magnitude, which can be interpreted as a metal-insulator transition. The electrical and thermodynamic properties of EuC_2 are reminiscent of EuO , an intensively studied material that is particular interest in the research field of spintronic applications.

Furthermore, the resistivity and the Hall effect of LiFeAs has been studied. LiFeAs is an air-sensitive material belonging to the iron-arsenide superconductors discovered in 2008. In the low temperature range, the resistivity data show a clear quadratic temperature dependence, suggesting a dominant electron-electron scattering mechanism. Close to room temperature, there are indications of a resistance saturation. Measurements of the Hall effect over the entire temperature range reveal a negative sign of the Hall coefficient indicating the dominance of electron-like charge carriers. Moreover, the Hall coefficient is strongly temperature dependent with a distinct minimum around 100 K. Band structure calculations based on ARPES data reproduce the essential features of both the resistivity data as well as the Hall-effect measurements.

Offizielle Erklärung

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 anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von den in der Publikationsliste 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 Priv. Doz. T. Lorenz betreut worden.

Köln, den 16. Dezember 2011

Oliver Heyer