

**Kalorimetrische Untersuchungen zu
Magnetismus, Supraleitung und
Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Effekten in Systemen
mit starken Elektronenkorrelationen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Christoph Langhammer
geboren am 29. Juli 1970 in Bad Dürkheim

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR CHEMISCHE PHYSIK FESTER STOFFE
DRESDEN 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.2	Grundzustände von CeT_2X_2	4
2	Kalorimetrie bei tiefen Temperaturen – die Methode der thermischen Relaxation	11
2.1	Grundprinzipien der thermischen Relaxationsmethode	12
2.2	Experimentelle Umsetzung	17
2.2.1	Konzepte	17
2.2.2	Kryotechnik und Meßelektronik	21
2.2.3	Kenngößen	25
2.2.3.1	Thermische Leitfähigkeit κ	26
2.2.3.2	Addendawärmekapazität C_A	30
2.3	Referenzmessungen	33
2.4	Literatur	38
3	Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen – die Beiträge verschiedener Subsysteme	41
3.1	Phononen	41
3.2	Elektronen	43
3.2.1	Das wechselwirkungsfreie Elektronengas	43
3.2.2	Die Fermi-Flüssigkeit	44
3.2.3	Einzelne magnetische Verunreinigungen - der Kondo-Effekt	45
3.2.4	Zwei magnetische Verunreinigungen - konkurrierende Wechselwirkungen	48
3.2.5	Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeits-Verhalten	50
3.2.5.1	der Mehr-Kanal-Kondo-Effekt	50

3.2.5.2	magnetische Quanten-Phasenübergänge	51
3.2.5.3	Der Einfluß von Unordnung - die Griffith-Phase	53
3.2.6	elektronische Ordnungsphänomene - Supraleitung	54
3.3	Atomkerne	55
3.3.1	Die Schottky-Anomalie	56
3.3.2	Die magnetische Hyperfein-Dipol-Wechselwirkung	57
3.3.3	Die elektrische Hyperfein-Quadrupol-Wechselwirkung	58
3.4	Literatur	59
4	Die spezifische Wärme von CeCu₂Si₂	65
4.1	Einführung	65
4.2	Probencharakterisierung	68
4.3	Ergebnisse	70
4.3.1	Einkristalle vom Typ A/S für B=0	70
4.3.2	Einkristalle vom Typ A/S für B//c	74
4.3.2.1	B//c – Temperaturläufe	74
4.3.2.2	B//c – Feldläufe	78
4.3.3	Einkristalle vom Typ A/S für B//a	80
4.3.3.1	B//a – Temperaturläufe	80
4.3.3.2	B//a – Feldläufe	82
4.3.4	Polykristall CeCu ₂ (Si _{0.9} Ge _{0.1}) ₂	84
4.4	B-T-Phasendiagramme von CeCu ₂ Si ₂ Typ A/S	86
4.5	Analysen und Diskussion	89
4.5.1	Tiefemperaturbeiträge zur spezifischen Wärme von CeCu ₂ Si ₂ in konstanten Magnetfeldern	90
4.5.2	Hyperfeinbeiträge	93
4.5.3	Elektronische Beiträge	96
4.5.4	A-Phase und Spin-Dichte-Wellen-Szenario	98
4.5.5	Orientierung der magnetischen Momente in der A-Phase	105
4.6	Literatur	106

4	Die spezifische Wärme von CeNi₂Ge₂	111
5.1	Einführung	111
5.2	Probencharakterisierung	113
5.3	Ergebnisse für B=0	116
5.4	Ergebnisse für B>0	120
5.5	Diskussion	124
5.5.1	Spezifische Wärme von CeNi ₂ Ge ₂ bei tiefen Temperaturen – Vergleiche	126
5.6	Literatur	131
6	Die spezifische Wärme von YbRh₂Si₂	135
6.1	Einführung	135
6.2	Probencharakterisierung	136
6.3	Ergebnisse für B=0	137
6.4	Ergebnisse für B>0	140
6.4.1	Analysen für B//a	142
6.4.2	Analysen für B//c	145
6.5	Diskussion	146
6.6	Literatur	158
7	Die spezifische Wärme von Sr₂RuO₄	161
7.1	Einführung	161
7.2	Probencharakterisierung	164
7.3	Ergebnisse für B=0	166
7.4	Ergebnisse für B≥0	170
7.5	Diskussion	176
7.6	Literatur	184
8	Zusammenfassung	187

1 Einleitung

Supraleitung und Magnetismus sind bis heute die faszinierendsten Phänomene der Festkörperphysik. Die Entdeckung der Supraleitung gelang Heike Kammerlingh Onnes 1911, nachdem mit der erstmaligen Verflüssigung des Heliums im Jahr 1908 das Zeitalter der Forschung bei tiefen Temperaturen begonnen hatte [Onnes 1911]. Die Supraleitfähigkeit, deren Verständnis nur im Rahmen einer quantenmechanischen Beschreibung (in Ansätzen) möglich ist, wurde entdeckt, bevor ein fundiertes Verständnis der metallischen Leitfähigkeit existierte. Die Suche nach einer möglichen Erklärung dieses Phänomens hat die Entwicklung der modernen Festkörperphysik nachhaltig beeinflusst. Die erste, und bis heute einzige umfassende theoretische Beschreibung des supraleitenden Zustands gelang Bardeen, Cooper und Schrieffer (daher BCS-Theorie) 46 Jahre nach der Entdeckung durch Kammerlingh Onnes [Bardeen 1957]. Daß die Physik von einem vollständigen Verständnis der Supraleitung noch weit entfernt ist, hat die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung 1986 durch Bednorz und Müller in spektakulärer Weise gezeigt [Bednorz 1986]. Mit der Möglichkeit Materialien zu synthetisieren, deren Übergang in den supraleitenden Zustand weit oberhalb der Siedetemperatur des Stickstoffs stattfindet, wurden große Hoffnungen bezüglich einer breiten technischen Anwendung der „neuen“, keramischen Supraleiter geweckt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem die mit den Hochtemperatur-Supraleitern eng verwandte Verbindung SrRu_2O_4 untersucht (Ergebnisse in Kapitel 7). Die supraleitenden Eigenschaften dieser Verbindung sind von enormem Interesse, da SrRu_2O_4 die gleiche Perowskit-Kristallstruktur besitzt wie die Hoch- T_c -Verbindungen dabei aber kein Kupfer enthält. Die Entdeckung der Supraleitung in SrRu_2O_4 hat gezeigt, daß das Vorhandensein von Kupfer keine Voraussetzung für das Auftreten von Supraleitung in Perowskit-Verbindungen ist [Maeno 1994]. Die Tatsache, daß der supraleitende Übergang in SrRu_2O_4 bei einer vergleichsweise tiefen Temperatur $T_c \approx 15\text{K}$ stattfindet weist aber auf eine besondere Bedeutung des Kupfers in Bezug auf die Hochtemperatur-Supraleitung hin. Die atypische Natur des supraleitenden Zustands von SrRu_2O_4 hat ein großes Interesse an dieser Verbindung geweckt, welches weit über den bloßen Vergleich mit den Eigenschaften der Hoch- T_c -Verbindungen hinausgeht.

Der Ferromagnetismus, ein auch bei Zimmertemperatur feststellbares makroskopisches Quantenphänomen, ist seit der Antike bekannt. Die Entdeckung der gesamten Vielfalt möglicher magnetisch geordneter Strukturen ist erst durch die Entwicklung moderner experimenteller Nachweismethoden möglich geworden. Eine Erklärung magnetischer Phänomene basiert grundsätzlich auf den elektronischen Eigenschaften des Festkörpers. Die Modellbeschreibungen des magnetischen Ordnungszustands wurden mit dem itineranten bzw. dem lokalen Bild aus zwei sehr gegensätzlichen Richtungen entwickelt. So beruht das heutige Verständnis des Magnetismus der Übergangsmetalle mit teilgefüllter d-Schale auf Wechselwirkungen von im Festkörper frei beweglichen, daher als itinerant bezeichneten Leitungselektronen. Im Gegensatz dazu wird beispielsweise der Magnetismus in den Elementen der Lanthaniden-Reihe von den teilgefüllten 4f-Schalen tief im Inneren der Atomrümpfe bestimmt. Die Elektronen der inneren 4f-Schalen sind im Gegensatz zum itineranten Charakter der Leitungselektronen als in starkem Maße lokalisierte Elektronen zu betrachten.

Ein Großteil der vorgelegten Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen an sogenannten Schwere-Fermionen-Verbindungen [Stewart 1984, Grewe 1991]. Das charakteristische Schwere-Fermionen-Verhalten beobachtet man in Verbindungen, die über ein regelmäßiges Gitter aus Ionen der Lanthaniden- oder Actiniden-Reihe verfügen, welches in eine metallische Matrix eingebettet ist. Die besondere Faszination an diesen intermetallischen Verbindungen liegt darin begründet, daß in diesen Systemen Supraleitung und Magnetismus lokalen und itineranten Charakters zusammentreffen. Im Bereich hoher Temperaturen wird das Verhalten der Schwere-Fermionen-Systeme durch die in den teilgefüllten 4f- bzw. 5f-Schalen lokalisierten Elektronen dominiert. Die Verbindung ist paramagnetisch, die Größe des magnetischen Moments stimmt annähernd mit der von freien 4f- bzw. 5f-Ionen überein. Kühlt man eine Schwere-Fermionen-Verbindung ab, so setzt auf Grund von komplexen Wechselwirkungen zwischen den itineranten Leitungselektronen und den lokalisierten 4f-bzw. 5f-Elektronen eine sukzessive Reduzierung der Größe des magnetischen Moments ein. Für zahlreiche Schwere-Fermionen-Verbindungen verschwindet das magnetische Moment bei tiefen Temperaturen sogar vollständig. Der bei tiefen Temperaturen erreichte Schwere-Fermionen-Zustand ist gekenn-

zeichnet durch eine gigantische Erhöhung der Parameter¹, die den metallischen Zustand charakterisieren. Dieses Verhalten wird im allgemeinen im Rahmen eines Quasi-Teilchen-Konzepts beschrieben. Dieses Konzept bildet die komplizierten Wechselwirkungen auf ein „schweres“ Quasi-Teilchen ab, welches aus lokalen 4f- bzw. 5f-Freiheitsgraden und itineranten Freiheitsgraden der Leitungselektronen besteht. Eine Schwere-Fermionen-Verbindung verhält sich dann wie ein Metall mit Ladungsträgern, deren Masse gegenüber der freien Elektronenmasse stark erhöht ist. Für die Schwere-Fermionen-Verbindungen ist eine Vielzahl verschiedener möglicher Grundzustände festgestellt worden. Ist beispielsweise die bereits dargelegte Kompensation des magnetischen Moments nicht vollständig, so kann für tiefe Temperaturen eine langreichweitige magnetische Ordnung der teilkompensierten magnetischen Momente auftreten. Der bei weitem spektakulärste mögliche Grundzustand einer Schwere-Fermionen-Verbindung wurde 1979 von Steglich et al. entdeckt: in CeCu_2Si_2 erfolgt bei $T_c \approx 07\text{K}$ ein Übergang in den supraleitenden Zustand [Steglich 1979]. Die experimentellen Befunde haben sehr deutlich gezeigt, daß die Supraleitung von den schweren Quasiteilchen getragen wird. Den Grundprinzipien der BCS-Theorie folgend kommt man zu dem Schluß, daß eine anziehende Wechselwirkung zwischen den komplex aufgebauten Quasiteilchen zu der Kondensation in den supraleitenden Paar-Zustand führt. Das unmagnetische Pendant LaCu_2Si_2 ist nicht supraleitend. Im allgemeinen wird der supraleitende Zustand bereits durch wenige magnetische Fremdatome über den paarbrechenden Charakter der magnetischen Momente zerstört. Daher wurden Magnetismus und Supraleitung als Phänomene betrachtet, die sich gegenseitig ausschließen. Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften von LaCu_2Si_2 und CeCu_2Si_2 zeigt, daß in diesem Fall das Vorhandensein von magnetischen Momenten überraschenderweise sogar eine Voraussetzung für das Auftreten von Supraleitung ist. In CeCu_2Si_2 ist neben der supraleitenden Phase eine weitere Tieftemperaturphase, nach heutigem Erkenntnisstand aller Wahrscheinlichkeit nach magnetische Phase von zentraler Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche kalorimetrische Untersuchungen im Hinblick auf das Wechselspiel der beiden Phasen bei tiefen Temperaturen und hohen magnetischen Feldern durchgeführt. Die Messungen der spezifischen Wärme an hochwertigen CeCu_2Si_2 -Einkristallen werden in Kapitel 4 vorgestellt und diskutiert.

¹ Die wichtigsten Größen in diesem Zusammenhang sind der Koeffizient der linearen spezifischen Wärme, die Paulisuszeptibilität und der Koeffizient der quadratischen Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands.

In den letzten Jahren ist in Bezug auf die Physik der Schwere-Fermionen-Verbindungen zunehmend die Frage in das Zentrum des Interesses gerückt, ob das angedeutete Quasi-Teilchen-Konzept unter allen Umständen anwendbar ist. Diese Fragestellung ist neben zahlreichen anderen die interessanteste im mittlerweile äußerst umfangreichen Themenkomplex Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten. Man geht heute davon aus, daß ein Zusammenbruch des Quasiteilchen-Konzepts beispielsweise in der Nähe von magnetischen Quantenphasenübergängen stattfinden könnte. Als magnetische Quantenphasenübergänge bezeichnet man magnetische Phasenübergänge, die als Funktion eines nicht-thermischen Kontrollparameters bei $T=0$ stattfinden. Für CeNi_2Ge_2 existieren zahlreiche Hinweise, daß sich dieses System „von Natur aus“ zumindest in der Nähe eines derartigen quantenkritischen Punktes befindet. Daher können an dieser Verbindung quantenkritische Phänomene ohne Variation von (Kontroll)-Parametern wie Druck oder Stöchiometrie studiert werden. Kapitel 5 befaßt sich mit den an CeNi_2Ge_2 in Hinblick auf diese Fragestellung durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme. Nicht-Fermi-Flüssigkeits-artiges Verhalten spielt ebenfalls eine große Rolle für die Diskussion der physikalischen Eigenschaften von YbRh_2Si_2 in Kapitel 6 und CeCu_2Si_2 in Kapitel 4.

Bevor die durchgeführten Messungen in den Kapiteln 4-7 gemäß den skizzierten Fragestellungen diskutiert werden, erfolgt in Kapitel 2 eine ausführliche Erläuterung der zur Messung der spezifischen Wärme verwendeten Methode der thermischen Relaxation. Kapitel 3 enthält eine Zusammenfassung der verschiedenen für die untersuchten Verbindungen relevanten physikalischen Modellvorstellungen und gibt die zugehörigen charakteristischen Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme an.

1.2 Grundzustände von CeT_2X_2

Die bereits angedeutete Vielfalt von verschiedenen zu beobachtenden Grundzuständen in Schwere-Fermionen-Verbindungen läßt sich besonders deutlich an den Verbindungen des Typs CeT_2X_2 zeigen. T bezeichnet ein Übergangsmetall-Element mit teilgefüllter d-Schale und X steht für die Elemente Si bzw. Ge. Mit CeCu_2Si_2 und CeNi_2Ge_2 wurden zwei Vertreter dieser Klasse von Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersucht. Vergleichende Betrachtungen werden durch die

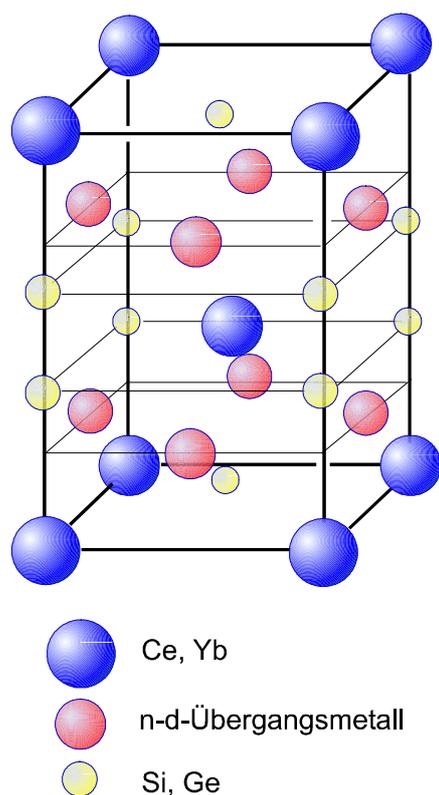


Abb. 1.1:
Graphische Darstellung der ThCr_2Si_2 -Struktur. In dieser Kristallstruktur kristallisieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen CeCu_2Si_2 , CeNi_2Ge_2 und YbRh_2Si_2 .

Tatsache erleichtert, daß alle Verbindungen dieses Typs in der ThCr_2Si_2 -Struktur kristallisieren², die in Abb. 1.1 gezeigt ist. Die Ausführlichkeit mit der die Untersuchungen an dieser Familie von Verbindungen durchgeführt wurden, ist in großen Teilen in dem enormen Interesse an der Physik von CeCu_2Si_2 begründet. Abb. 1.2 zeigt die verschiedenen Grundzustandseigenschaften von 24 Verbindungen des Typs CeT_2X_2 in einer schematischen Darstellung (zusammenfassend in [Mydosh 1993]). Die Auftragung der Verbindungen orientiert sich an den Positionen der enthaltenen n-d-Übergangsmetalle (n=3, 4, 5) im Periodensystem. Ausführliche Untersuchungen existieren für Verbindungen mit 3d-, 4d- und 5d-Übergangsmetallen von Fe bis Cu, Ru bis Ag und Os bis Au. Die 12 Verbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen wurden je-

weils mit X=Si bzw. X=Ge kombiniert, was in Abb. 1.2 durch die Anordnung in einer vorderen (X=Si) bzw. hinteren (X=Ge) „Lage“ angedeutet ist. Die verschiedenen Grundzustandseigenschaften sind durch unterschiedliche Graustufen gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist Abb. 1.2 auf die Unterscheidung magnetisch geordnet, nicht magnetisch geordnet und supraleitend beschränkt. Die hellgrau markierten Verbindungen zeigen keine langreichweitige magnetische Ordnung. Innerhalb der Gruppe der nicht geordneten Verbindungen existiert wiederum eine Vielzahl von verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Diese reichen von stark ausgeprägtem gemischt-valentem Verhalten in CeNi_2Si_2 [Ammarguella 1987] bis hin zu „moderatem“ Schwere-Fermionen-Verhalten in CeNi_2Ge_2 (vgl. Kapitel 5) und CeRu_2Si_2 [Paulsen 1990]. Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten wird beobachtet in CeNi_2Ge_2 (vgl. Kapitel 5), CeFe_2Ge_2 [Ebihara 1995] und CePt_2Si_2 [Ayache 1987]. Mit zunehmender Füllung der d-Bänder wächst die Anzahl der magnetisch geordneten Verbindungen, in Abb. 1.2 dunkelgrau markiert. Die auftretende Ordnung ist in ihrer

² CeIr_2Si_2 , CeIr_2Ge_2 und CePt_2Ge_2 kristallisieren in der verwandten CaBe_2Ge_2 Struktur [Mydosh 1993].

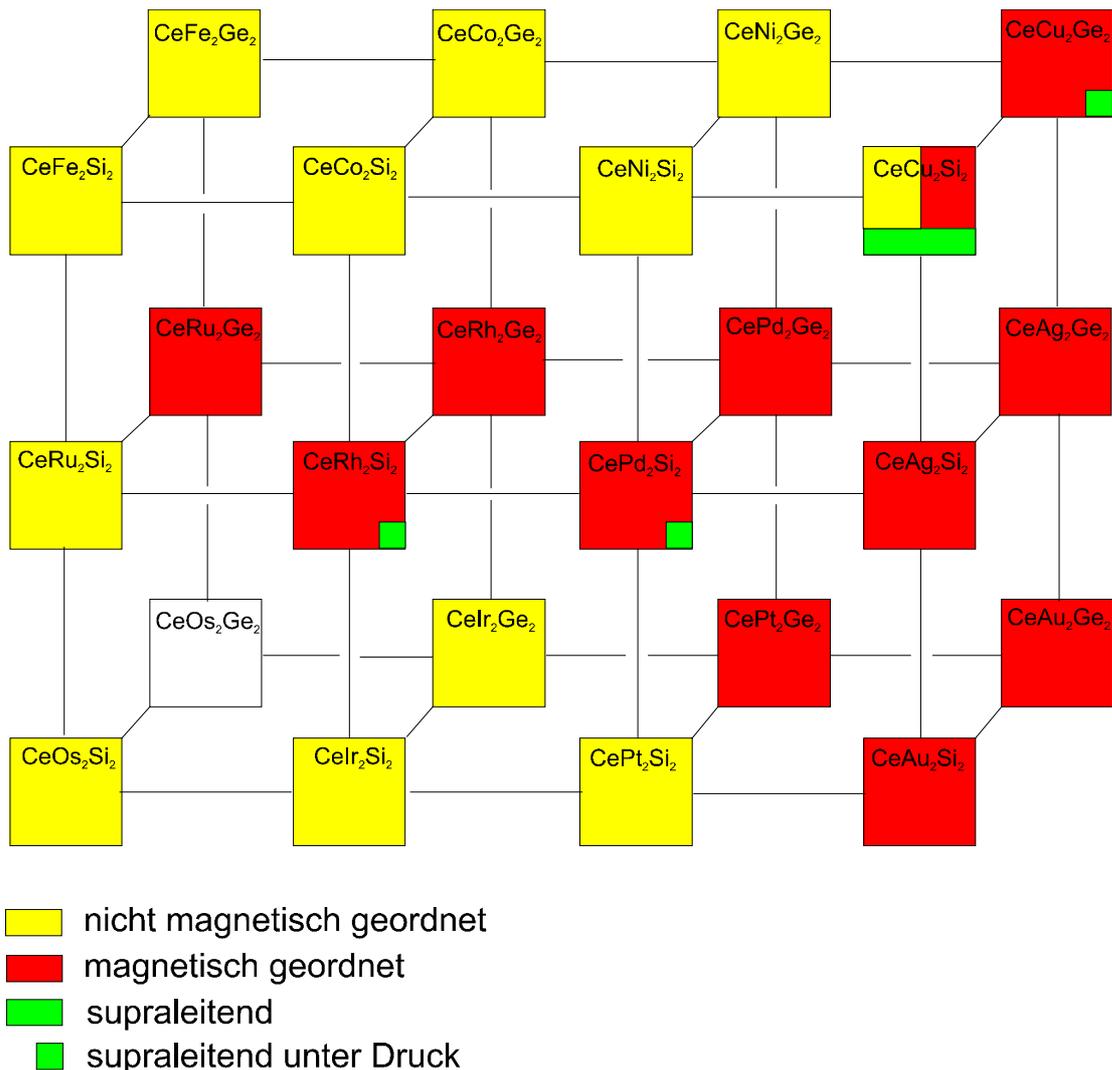


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der Grundzustandseigenschaften von 24 bekannten Verbindungen des Typs CeT_2X_2 (mit T als Übergangsmetall-Element und X=Si bzw Ge).

Natur in der Regel antiferromagnetisch³, tritt aber in einer Vielzahl von verschiedenen Strukturen auf. Es existieren sowohl einfache kolinear geordnete Strukturen, bei welchen die magnetischen Momente in c-Richtung (z. B. $CeAu_2Si_2$ [Grier 1984]) oder in der Basalebene (z. B. $CePd_2Si_2$ [Grier 1984]) liegen können, als auch komplizierte amplitudenmodulierte Strukturen (z. B. $CeAg_2Si_2$ [Grier 1984], $CeRh_2Si_2$ [Grier 1984], $CeCu_2Ge_2$ [Krimmel 1997] oder $CeRh_2Ge_2$ [Venturini 1988]), mit verschiedensten Modulationsvektoren. Die antiferromagnetischen Ordnungstemperaturen T_N variieren in einem weiten Bereich zwischen $T_N=0.7K$ für ($CeCu_2Si_2$ vgl. Kapitel 4) und $T_N=39K$

³ Die einzige bekannte Ausnahme stellt die bei Normaldruck unterhalb von $T_c=8K$ ferromagnetisch geordnete Verbindung $CeRu_2Ge_2$ dar [Godart 1986].

für CeRh_2Si_2 [Graf 1998]. Die Größe des magnetisch geordneten Moments ist ebenfalls stark unterschiedlich (z. B. CePd_2Si_2 $\mu=0.62\text{-}0.66\mu_B$ [Steeman 1988, Grier 1984], CeRh_2Si_2 $\mu=1.69\text{-}2.54\mu_B$ [Grier 1984, Graf 1998]). Die Tatsache, daß für CeCu_2Si_2 sowohl magnetisch ordnende als auch nicht-magnetisch ordnende Proben innerhalb des Homogenitätsbereichs existieren ist einzigartig im Bereich der untersuchten CeT_2X_2 Verbindungen (ausführlich in Kapitel 4). CeCu_2Si_2 zeigt unter Umgebungsdruck als einzige CeT_2X_2 Verbindung, sowohl in der unmagnetischen als auch in der magnetischen „Konfiguration“, einen Übergang in den supraleitenden Zustand.

Es stellt sich die Frage wie es zu einer derart großen Vielfalt von verschiedensten physikalischen Eigenschaften kommt. Ein Grundverständnis läßt sich über die Betrachtung der relevanten Wechselwirkungen ansatzweise entwickeln. Die Grundzustandseigenschaften werden, wie bereits angedeutet, im wesentlichen durch die zwischen den lokalen 4f-Elektronen des Ce und den itineranten Leitungselektronen vorliegenden Wechselwirkungen bestimmt. Die dominante Wechselwirkung ist die Austauschwechselwirkung, deren Stärke durch die Austausch-Kopplungskonstante J gegeben ist. Das regelmäßige Ionen-Gitter mit teilgefüllten 4f-Schalen ist über diese Austauschwechselwirkung mit den Leitungselektronen zwei konkurrierenden Pro-

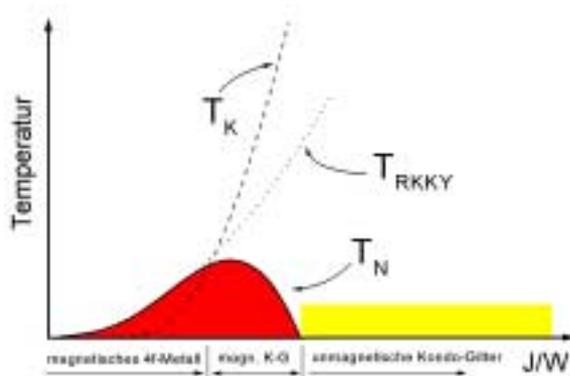


Abb. 1.3: Auftragung der charakteristischen Temperaturen von Kondo- bzw. RKKY-Wechselwirkung T_K bzw. T_{RKKY} sowie der Ordnungstemperatur T_N als Funktion der Austauschkopplungskonstanten J (normiert auf die Leitungsbandbreite W) im sogenannten Doniach-Diagramm. Nach [Doniach 1977] und [Brandt 1984].

zessen ausgesetzt. Zum einen liegt die lokale Kondo-Wechselwirkung (ausführlich in Kapitel 3) vor, die über eine durch die Leitungselektronen erzeugte Abschirmung des magnetischen Moments einen unmagnetischen Grundzustand „anstrebt“. Zum anderen existiert die kooperative RKKY⁴-Wechselwirkung, die eine magnetische Ordnung der 4f-Momente über die Wechselwirkung mit den Leitungselektronen „vermittelt“. Beide Wechselwirkungen sind in unterschiedlicher Weise durch die gleiche Austausch-Kopplungskonstante J gegeben. Abb. 1.3 zeigt eine

⁴ Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida-Wechselwirkung (vgl. Kapitel 3).

Auftragung der charakteristischen Temperaturen als Funktion der Austausch-Kopplungskonstanten J (normiert auf die Leitungsbandbreite W). Diese Auftragung wird im allgemeinen als Doniach-Diagramm bezeichnet [Doniach 1977]. Für kleine J ist die RKKY-Wechselwirkung klar dominant, es ergibt sich ein magnetisch geordnetes „4f-Metall“. Mit steigendem J nimmt die magnetische Übergangstemperatur T_N , wie die charakteristische Temperatur der RKKY-Wechselwirkung T_{RKKY} quadratisch zu. Die charakteristische Temperatur der Kondo-Wechselwirkung T_K ist über einen exponentiellen Zusammenhang mit der Austausch-Kopplungskonstanten verknüpft (ausführlich in Kapitel 3). Im mittleren J -Bereich wird T_K größer als T_{RKKY} . Dadurch kommt es zu einer Teilkompensation der magnetischen Momente bevor die magnetische Ordnung einsetzt. In diesem Bereich des Doniach-Diagramms spricht man von dem Vorliegen eines magnetischen Kondo-Gitters bzw. eines magnetisch konzentrierten Kondo-Systems [Brandt 1984]. Die magnetische Übergangstemperatur T_N nimmt mit steigendem J zunehmend ab. Wird die Kondo-Wechselwirkung für große J dominant, so tritt keine magnetische Ordnung mehr auf, es stellt sich der unmagnetische Schwere-Fermionen-Zustand als Grundzustand ein. Für sehr große J , was zumindest in gewissen Parameterbereichen (ausführlich in Kapitel 3) als sehr starke Hybridisierung von 4f-Wellenfunktionen und Leitungsbändern aufgefaßt werden kann, kommt es in der 4f-Schale zu Ladungsfluktuationen, die Verbindung zeigt zwischenvaleantes Verhalten.

Die skizzierten Modellvorstellungen können lediglich einen groben qualitativen Eindruck des vielfältigen physikalischen Verhaltens der CeT_2X_2 Verbindungen wiedergeben. Ein tiefgreifendes Verständnis existiert bis heute weder für die Supraleitung in $CeCu_2Si_2$ noch für die Vielzahl von Erscheinungsformen der magnetischen Ordnung.

1.3 Literatur

- | | |
|------------------|---|
| Ammarguella 1987 | C. Ammarguella, M. Escorne, A. Mauger, E. Beaurepaire, M. Ravet, G. Krill, F. Lapierre, P. Haen, C. Godart
Phys. stat. sol. (b) 143, 159 (1987). |
| Ayache 1987 | Siehe Ayache 1987 in Kapitel 5. |
| Bardeen 1957 | J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer
Phys. Rev. 108, 1175 (1957). |

- Bednorz 1986 J. Bednorz, K. Müller
Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- Brandt 1984 N. Brandt, V. Moshchalkov
Adv. Phys. 33, 373 (1984).
- Doniach 1977 S. Doniach in:
Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena
(editiert von R. Parks), 169
Plenum New York (1977).
- Ebihara 1995 Siehe Ebihara 1995 in Kapitel 5.
- Godart 1986 A. Godart, A. Umarija, L. Gupta, R. Vijayaraghavan
Phys. Rev. B 34, 7733 (1986).
- Grewe 1991 N. Grewe und F. Steglich in:
Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths
Vol. 14, 343
Elsevier Amsterdam (1991).
- Grier 1984 B. Grier, J. Lawrence, V. Murgai, R. Parks
Phys. Rev. B 29, 2664 (1984).
- Krimmel 1997 B. Krimmel, A. Loidl, H. Schober, P. Canfield
Phys. Rev. B 55, 6416 (1997).
- Maeno 1994 Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, D. Nishizaki, T. Fujita,
J. G. Bednorz, F. Lichtenberg
Nature 372, 532 (1994).
- Mydosh 1993 J. Mydosh, G. Nieuwenhuys, J. Mydosh
Phys. Rev. B 48, 9595 (1993).
- Onnes 1911 H. Kammerlingh Onnes
Comm. Leiden 120b (1911).
- Paulsen 1990 C. Paulsen, A. Lacerda, L. Puech, P. Haen, P. Lejay, J.
Tholence, J. Flouquet
J. of Low Temp. Phys. 81, 317 (1990).
- Steeman 1988 R. Steeman, E. Frikkee, R. Helmhodl, A. Menovsky, J. van
den Berg, G. Nieuwenhuys, J. Mydosh
Solid State Comm. 66, 103 (1988).
- Steglich 1979 F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W.
Franz, H. Schäfer
Phys. Rev. Lett. 43, 1892 (1979).

Stewart 1984

G. Stewart
Rev. Mod. Phys. 56, 755 (1984).

Venturini 1988

G. Venturini, B. Malaman, L. Pontonnier, D. Fruchart
Solid State Comm. 67, 193 (1988).

2 Kalorimetrie bei tiefen Temperaturen – die thermische Relaxationsmethode

Die Wärmekapazität stellt eine der grundlegendsten Meßgrößen der experimentellen Festkörperphysik dar. Gemäß der Definition der Wärmekapazität $C = \Delta Q / \Delta T$ bestimmt diese Größe die eintretende Temperaturerhöhung ΔT eines physikalischen Systems nach Zuführung der Wärmemenge ΔQ [Callen 1985 (siehe auch bezüglich der nachfolgenden thermodynamischen Zusammenhänge)]. Man unterscheidet die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck C_p und konstantem Volumen C_v . Die enorme Bedeutung der Wärmekapazität als Meßgröße ist bestimmt durch den thermodynamischen Zusammenhang zwischen C_v und der Inneren Energie U : $C_v = (\partial U / \partial T)_v$. Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität liefert tiefgreifende Einblicke in die mikroskopisch relevanten Energieskalen eines physikalischen Systems und stellt eine wichtige „Brücke“ zwischen Experiment und Theorie dar. Neben der theoretisch besser zugänglichen Größe C_v wird im Experiment zumeist C_p bestimmt (ein entsprechender thermodynamischer Zusammenhang ist hier über die Enthalpie definiert: $C_p = (\partial H / \partial T)_p$). Die Verknüpfung der beiden Größen C_p und C_v erfolgt mittels des Volumens V , des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung β sowie der isothermen Kompressibilität κ_T gemäß dem Zusammenhang $C_p - C_v = VT(\beta^2 / \kappa_T)$. Im Festkörper wird dieser Unterschied bei tiefen Temperaturen in der Regel vernachlässigbar klein¹ [Gopal 1966].

Aufgrund der immensen Bedeutung der Wärmekapazität als Meßgröße wurden im Laufe der Zeit verschiedene Meßverfahren entwickelt, so daß heute für zahlreiche physikalische Fragestellungen jeweils optimierte Verfahren zur Verfügung stehen. Die direkteste Methode zur Messung der Wärmekapazität ist die adiabatische Pulsmethode [Hemminger 1984]. Die Probe wird mit einem Heizer und einem Thermometer versehen. Über den Heizer wird eine bestimmte Wärmemenge ΔQ aufgebracht, die daraus resultierende Temperaturerhöhung ΔT mittels des Thermometers bestimmt. Die Wärmekapazität ergibt sich dann direkt gemäß der Definition der Wärmekapazität als $C = \Delta Q / \Delta T$. Die Heizleistung ist bei der adiabatischen Pulsmethode durch kurze, aufeinanderfolgende Heizpulse gegeben, auf welche die

¹ Abweichungen können in Ausnahmefällen im Bereich von Phasenübergängen auftreten falls der Koeffizient der thermischen Ausdehnung stark ausgeprägte Anomalien zeigt.

Probentemperatur jeweils durch einen Sprung ΔT reagiert. Im Idealfall ergibt sich ein stufenförmiger Verlauf für die Zeitabhängigkeit der Probentemperatur.

2.1 Grundprinzipien der thermischen Relaxationsmethode

In der Regel beruhen die zur Messung von Wärmekapazitäten verwendeten Verfahren auf der Messung der Zeitabhängigkeit der Probentemperatur. Diese ist für die jeweilige Methode in charakteristischer Weise durch die Zeitabhängigkeit der Heizleistung sowie durch die gewählten experimentellen Randbedingungen gegeben. Da die Wärmekapazität der Probe als Parameter in die für die Methode charakteristische Zeitabhängigkeit der Probentemperatur eingeht, erlaubt die Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Probentemperatur die Berechnung der Probenwärmekapazität. Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten thermischen Relaxationsmethode analysiert man das Abkühlverhalten der zu untersuchenden Probe [Bachmann 1972, Schutz 1974, Schwall 1975, Shepherd 1985]. Im folgenden wird gezeigt, wie die Probenwärmekapazität C_P in die exponentielle Zeitabhängigkeit der Probentemperatur eingeht.

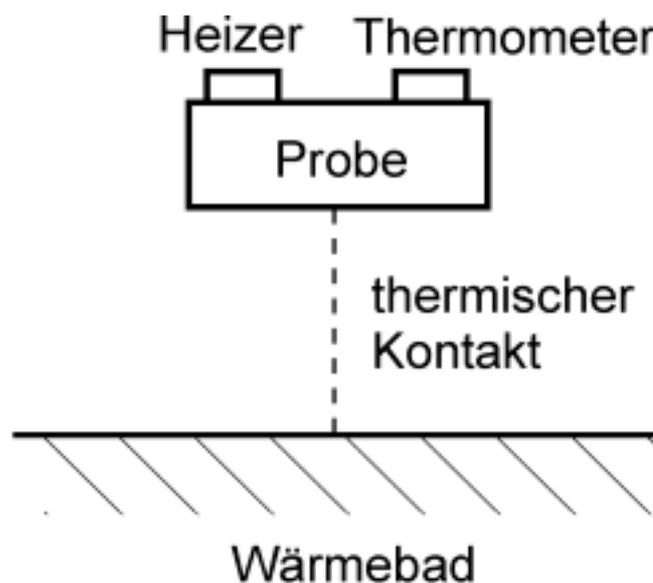


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau des Wärmeflußmodells, das der thermischen Relaxationsmethode zugrunde liegt.

Abb. 2.1 zeigt schematisch den Aufbau des Wärmeflußmodells, welches der thermischen Relaxationsmethode zugrunde liegt. Die Probe wird an ein Wärmebad, definiert als ein Körper mit unendlicher Wärmekapazität², thermisch angekoppelt. Die thermische Ankopplung ist durch deren thermische Leitfähigkeit κ gekennzeichnet. Mit Hilfe des Heizers läßt sich die Probentemperatur „schalten“. Wird über den Heizer keine Heizleistung auf die Probe aufgebracht, besitzt diese die Temperatur des Wärmebads T_0 . Bei einer konstanten Heizleistung P_0 stellt sich im thermischen Gleichgewicht eine Probentemperatur $T_0 + \Delta T$ ein. Unmittelbar nach dem Ausschalten des Heizers beginnt die Probentemperatur von der Temperatur $T_0 + \Delta T$ zurück zur Badtemperatur T_0 zu relaxieren. Unter der Annahme, daß sowohl Heizer als auch Thermometer keine Wärmekapazitäten besitzen und ideal thermisch an die Probe angekoppelt sind, läßt sich der Wärmefluß gemäß folgender Differentialgleichung beschreiben:

$$C_P \frac{dT_P}{dt} = -\kappa(T_P - T_0) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Wird ΔT hinreichend klein gewählt, ist Gl. 2.1 eine Differentialgleichung 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten. Als Lösung für die Zeitabhängigkeit der Probentemperatur $T_P(t)$ ergibt sich eine Exponentialfunktion:

$$T_P(t) = \Delta T e^{-t/\tau} + T_0 \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Durch Aufnahme der Probentemperatur während des exponentiellen Abkühlverlaufs nach Gl. 2.2 wird im Experiment die für die Probe charakteristische Zeitkonstante τ ermittelt. Aus dieser Zeitkonstanten τ läßt sich die Probenwärmekapazität C_P mit Hilfe der thermischen Leitfähigkeit κ zwischen Probe und Wärmebad berechnen:

$$C_P = \kappa \tau \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{P_0}{\Delta T} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

² Die Näherung „unendliche Wärmekapazität“ ist dann gegeben, wenn die im Experiment von der Probe abfließenden Wärmemengen die Temperatur des Wärmebads nicht verändern.

Die thermische Leitfähigkeit κ ergibt sich aus dem Quotienten der konstanten Heizleistung P_0 und der dadurch erreichten Temperaturerhöhung ΔT . Führt man die Analysen der exponentiellen Abkühlkurven bei verschiedenen Badtemperaturen durch, so erhält man die Temperaturabhängigkeit der Probenwärmekapazität wobei der gemäß Gl. 2.3 erhaltene Wert jeweils der Temperatur $(T_0 + \Delta T)/2$ zugeordnet wird. Das einfachste Wärmeflußmodell nach Gl. 2.1 ist nur unter eingeschränkten Bedingungen in ausreichender Genauigkeit anwendbar. Um die thermische Relaxationsmethode zur Messung der Wärmekapazität in großen Parameterbereichen bezüglich Temperatur und Absolutwert der Probenwärmekapazität einsetzen zu können, muß ein erweitertes Modell benutzt werden, das in Abb. 2.2 gezeigt ist. In der Regel wird bei einer experimentellen Realisierung der thermischen Relaxationsmethode sowohl der Heizer als auch das Thermometer an einer geeigneten

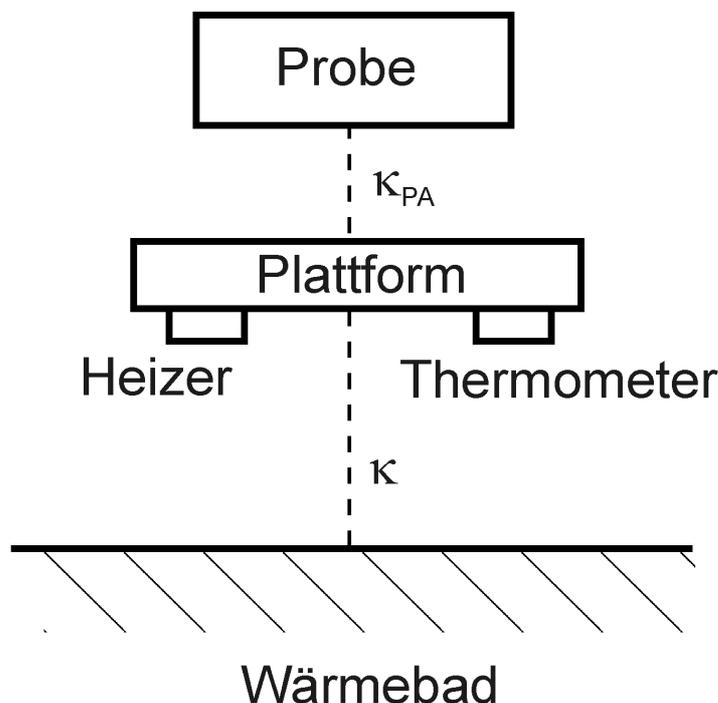


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau des erweiterten Wärmeflußmodell (vgl. Text).

Probenplattform fest installiert, auf der die Probe vor Beginn des Experiments befestigt wird. In einer Erweiterung des Wärmeflußmodells erhält man im Gegensatz zum Grundmodell (vgl. Abb. 2.1) zwei zu berücksichtigende thermische Leitfähigkeiten: einerseits die thermische Leitfähigkeit zwischen Probenplattform und Wärmebad κ , sowie andererseits die thermische Leitfähigkeit zwischen Probe und Probenplattform κ_{PA} . Die Wärmekapazitäten von Heizer, Thermometer und Probenplattform

sind nicht mehr gegenüber der Probenwärmekapazität C_P zu vernachlässigen. Sowohl Heizer als auch Thermometer sind thermisch ideal an die Probenplattform angekoppelt. Dies ermöglicht die Wärmekapazitäten von Heizer, Thermometer und Probenplattform zu einer Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters zusammenzufassen, der sogenannten Addendawärmekapazität C_A .

Unmittelbar nach Ausschalten des Heizers beginnt in der in Abb. 2.2 skizzierten Anordnung die Relaxation der Proben temperatur von $T_0 + \Delta T$ zurück zur Badtemperatur T_0 . Die dabei auftretenden Wärmeflüsse werden mit folgendem gekoppelten Differentialgleichungssystem erster Ordnung für die Proben temperatur T_P sowie die Addendatemperatur T_A beschrieben [Shepherd 1985]:

$$C_P \frac{dT_P}{dt} = -\kappa_{PA} (T_P - T_A) \quad (\text{Gl. 2.4})$$

$$C_A \frac{dT_A}{dt} = -\kappa_{PA} (T_A - T_P) - \kappa (T_A - T_0)$$

Diesem Differentialgleichungssystem erster Ordnung für T_P und T_A entspricht eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, welche nur die Proben temperatur T_P enthält:

$$\frac{C_P C_A}{\kappa \kappa_{PA}} \frac{d^2 T_P}{dt^2} + \left\{ \frac{C_P + C_A}{\kappa} + \frac{C_P}{\kappa_{PA}} \right\} \frac{dT_P}{dt} + T - T_0 = 0 \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Als Lösung von Gl. 2.4 bzw. Gl. 2.5 ergibt sich, unter der Bedingung, ΔT hinreichend klein gewählt zu haben, die Abkühlkurve $T_P(t)$ als Summe zweier Exponentialfunktionen³:

$$T_P(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + T_0 \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Die Probenwärmekapazität läßt sich mit den Amplituden A_1 und A_2 , den Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 sowie der aus Eichmessungen bekannten Addendawärme-

³ Aus diesem Grund findet sich in der Fachliteratur für die Notwendigkeit der Benutzung des erweiterten Wärmeflußmodells oftmals die Bezeichnung „Auftreten des τ_2 -Effekt“.

kapazität C_A und der thermischen Leitfähigkeit zwischen Probenplattform und Wärmebad κ wie folgt berechnen:

$$C_P = \kappa \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2} - C_A \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Dabei ist es ausreichend, experimentell die Größen A_1 und τ_1 zu bestimmen, da A_2 und τ_2 innerhalb des verwendeten Wärmeflußmodells berechenbar sind:

$$A_2 = \Delta T - A_1 \quad (\text{Gl. 2.8a})$$

$$\tau_2 = \tau_1 \frac{(\Delta T - A_1) C_A}{\Delta T \kappa \tau_1 - A_1 C_A} \quad (\text{Gl. 2.8b})$$

Standardmäßig werden die Amplitude A_1 und die zugehörige Zeitkonstante τ_1 aus einer halblogarithmischen Auftragung der gemessenen Abkühlkurve ermittelt.

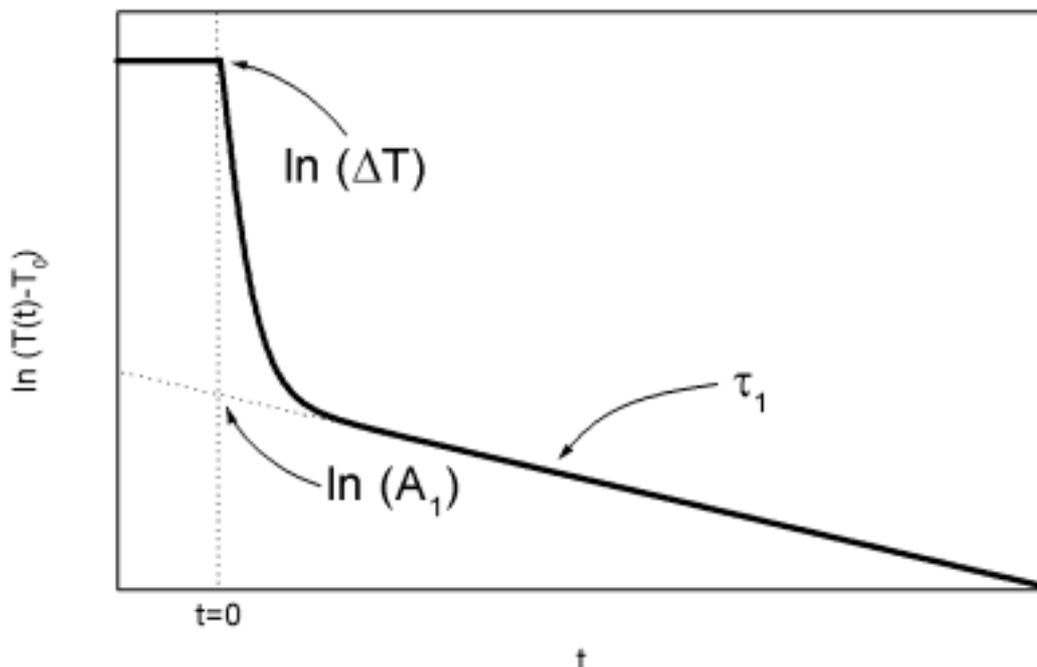


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Bestimmung der Parameter A_1 , τ_1 , und ΔT des erweiterten Wärmeflußmodells aus einer halblogarithmischen Auftragung der Abkühlkurve.

Dieses Verfahren ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt. Der Zeitpunkt $t=0$ entspricht dem Zeitpunkt, zu dem der Heizer ausgeschaltet wird.

2.2 Experimentelle Umsetzung

2.2.1 Konzepte

Im folgenden wird gezeigt, wie die in Abschnitt 2.1 erläuterten Prinzipien der thermischen Relaxationsmethode im Experiment realisiert werden können. Das Design der mit Heizer und Thermometer bestückten Probenplattform ist von zentraler Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Aufbauten der Probenplattform zur Messung von Wärmekapazitäten verwendet. Zunächst wurde eine von U. Ahlheim [Ahlheim 1991] und R. Helfrich [Helfrich 1996] konzipierte Probenplattform (im folgenden als erstes Konzept bezeichnet) übernommen, um später, basierend auf den Erkenntnissen verschiedener in diesem Themenbereich an der Technischen Universität Darmstadt erstellten Dissertationen und Diplomarbeiten [Darmstadt 1991-1997], eine verbesserte Probenplattform (im folgenden als zweites Konzept bezeichnet) zu bauen und einzusetzen.

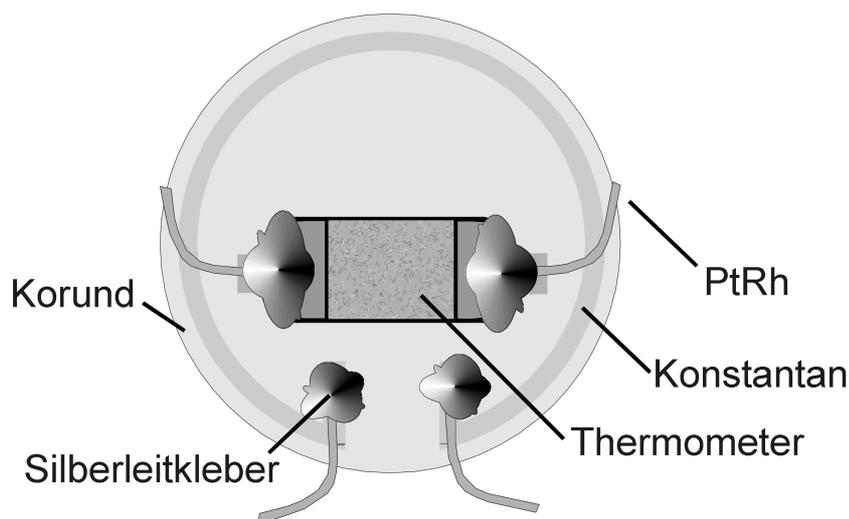


Abb. 2.4: Aufbau der Probenplattform (Unterseite) gemäß des ersten Konzepts (vgl. Text).

Das erste Konzept zum Bau einer Probenplattform basiert auf den Arbeiten von Stewart et al. [Schwall 1975] und ist in Abb. 2.4 dargestellt. Als Probenplattform wird eine einkristalline Korundscheibe (Durchmesser 8 mm, Dicke 100 μm) verwendet, da Korund auch bei tiefen Temperaturen noch über eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit verfügt. Die sehr gute Wärmeleitfähigkeit ist vor allem für die Probenplattform eine unabdingbare Forderung, da diese die Wärmeflüsse zwischen der Probe und den einzelnen Bauteilen sowie dem Wärmebad „vermittelt“. Des Weiteren besitzt Korund bei tiefen Temperaturen eine verschwindend kleine Wärmekapazität⁴ und trägt somit in guter Näherung nicht zur Addendawärmekapazität bei. Die für Wärmekapazitätsmessungen notwendigen Komponenten sind auf der Unterseite der Probenplattform angebracht:

- am Rand der Korundscheibe ein ringförmiger Konstantanfilm als Heizer
- in der Mitte der Korundscheibe ein RuO_2 -Chip-Widerstand zur Aufnahme der Proben temperatur.

Mittels Silberleitkleber werden sowohl Heizer als auch Thermometer elektrisch kontaktiert. Für die Zuleitungsdrähte wird eine gut wärmeleitende Platin-Rhodium-Legierung (Pt90/Rh10, Durchmesser 125 μm) verwendet. In dem in Abb. 2.4 gezeigten ersten Konzept stellen die elektrischen Zuleitungsdrähte ebenfalls die thermische Ankopplung der Plattform an das Wärmebad sicher (vgl. Abb. 2.2). Als Wärmebad fungiert ein mit der Unterseite der Mischkammer verbundener, massiver Probenhalter aus Kupfer⁵. Dessen Unterseite besitzt die Form eines „Käfigs“ (vgl.



Abb. 2.5: Probenhalter (ohne Plattform)

Abb. 2.5), um in dessen Mittelpunkt die Probenplattform durch die Platin-Rhodium-Drähte aufzuhängen. Die Zuleitungsdrähte sind auf Seiten des Probenhalters durch Klebepunkte auf elektrisch isolierender, dabei aber gut wärmeleitender Kupfer-Kapton-Kupfer Folie thermisch abgefangen. Unmittelbar oberhalb des Kupferkäfigs ist am Probenhalter ein geeichtes Germanium-Thermometer (Lake-Shore) montiert, welches als Eichthermometer für das RuO_2 -Probenthermometer fungiert.

Das in Abb. 2.4 gezeigte erste Konzept zur Messung von

⁴ Da Korund ein unmagnetischer Isolator ist, wird dessen Wärmekapazität lediglich durch den Beitrag der Phononen bestimmt, welcher durch die große Debye-Temperatur ($\Theta_D = 1045 \text{ K}$) zu tiefen Temperaturen hin sehr stark abnimmt.

⁵ Das eigentliche Wärmebad ist hierbei die Mischkammer des Kryostaten.

Wärmekapazitäten mit der thermischen Relaxationsmethode war in der beschriebenen Form an der Technischen Universität Darmstadt im Bereich der Tieftemperaturkalorimetrie über mehrere Jahre im Einsatz. Die thermische Relaxationsmethode setzt sich auch im Bereich der kommerziell vertriebenen Kalorimeter zunehmend durch. Die verschiedenen Anbieter verwenden Probenplattformen, die dem oben beschriebenen Konzept entsprechen⁶.

Die Dissertation von R. Helfrich enthält Vorschläge bezüglich grundlegender Verbesserungen des ersten Konzepts [Helfrich 1996]. Im Rahmen der vorliegenden

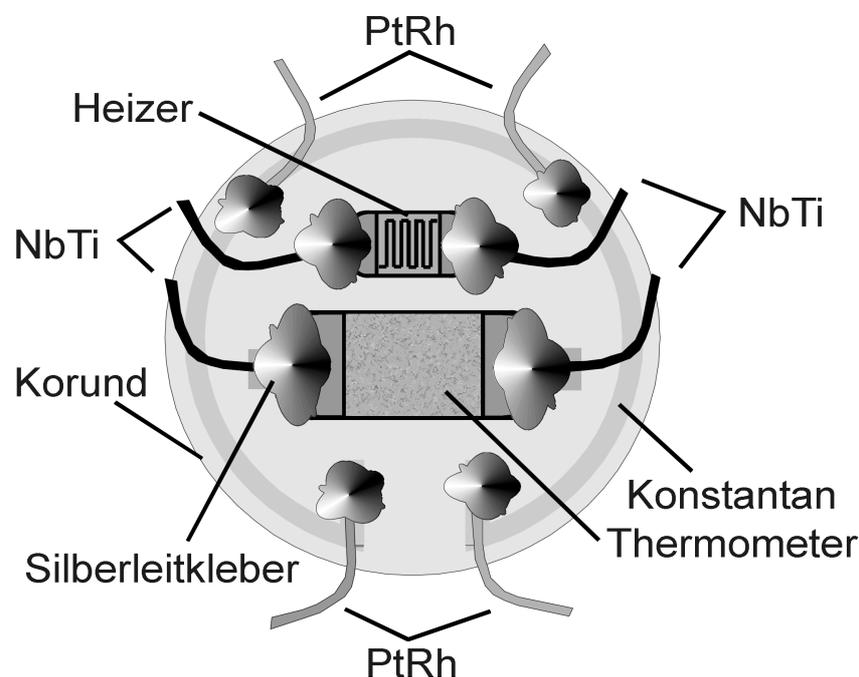


Abb. 2.6: Aufbau der Probenplattform (Unterseite) gemäß des zweiten Konzepts (vgl. Text).

Arbeit wurden einige der entscheidenden Punkte aufgegriffen und mit dem Bau einer neuen Plattform verwirklicht. Abb. 2.6 zeigt den Aufbau der neuen Probenplattform nach dem zweiten Konzept. Eine erste wichtige Änderung ist die Trennung von thermischer und elektrischer Kontaktierung. Das erste Konzept verfügt über den Nachteil, daß bei sehr tiefen Temperaturen ($T < 100 \text{ mK}$) eine thermische Entkopplung des Proben-thermometers einsetzt. Die thermische Leitfähigkeit zwischen Proben-thermometer und Probenplattform ist für tiefe Temperaturen nicht mehr als ideal zu betrachten. Durch die direkte Ankopplung des Proben-thermometers an das Wärmebad stellt sich eine gegenüber der Probenplattformtemperatur tiefere Temperatur ein.

⁶ Siehe z. B. Informationsmaterial der Firmen Oxford oder Quantum Design.

Verhindert man bestmöglich eine direkte thermische Verbindung des Proben-thermometers mit dem Wärmebad, so läßt sich dieser Effekt stark einschränken. Zur elektrischen Kontaktierung von Heizer und Thermometer werden deshalb supra-leitende Zuleitungsdrähte (NbTi in schlecht wärmeleitender Cu-Ni Matrix) verwendet. Die thermische Kontaktierung der Probenplattform erfolgt fast ausschließlich über die vier separat angebrachten Pt-Rh Drähte. Da auf relativ kleinem Raum⁷ acht Klebestellen untergebracht werden müssen, sind die thermischen Zuleitungsdrähte, um Kurzschlüsse zu vermeiden, mit handelsüblichem Sekundenkleber an der Plattform befestigt. Im Gegensatz zum ersten Konzept dient der Konstantanfilm im zweiten Konzept nicht mehr als Heizer. Die Erfahrung zeigt, daß der aufgedampfte Film durch die mehrfache Überwindung der enormen Temperaturdifferenzen beim Abkühlen von Zimmertemperatur auf Heliumtemperatur allmählich brüchig und somit unbrauchbar wird. Wie in Abb. 2.6 zu sehen, wird nun ein Miniatur Chip-Widerstand (Fa. Mini Systems Inc., Nennwiderstand 10 k Ω , m=1,81 mg), welcher wie das Proben-thermometer auf die Unterseite der Korundscheibe geklebt ist, als Proben-heizer verwendet. Als Proben-thermometer wird wieder ein RuO₂-Chip-Widerstand (Fa. Dale, Nennwiderstand 1 k Ω) benutzt. Die ursprüngliche Masse des Widerstands von ca. 10 mg konnte durch Abschleifen des Substratmaterials auf 7,53 mg reduziert werden. Dies ist von Bedeutung da, wie später noch ausführlich gezeigt werden wird, das Substratmaterial maßgeblich zur Addendawärmekapazität beiträgt. Das thermische Abfangen der elektrischen Zuleitungsdrähte erfolgt auf Probenhalterseite wiederum durch Aufkleben der Zuleitungen auf Kupfer-Kapton-Kupfer-Folie. Die Zuleitungsdrähte zur thermischen Ankopplung sind am Probenhalter fest verschraubt, um einen bestmöglichen Wärmeübergang zu gewährleisten.

Wie bereits beschrieben, war der Probenhalter im ersten Konzept aus Kupfer gefertigt. Es hat sich gezeigt, daß man bei Messungen in hohen Magnetfeldern beim Wechseln der Badtemperatur im Bereich tiefer Temperaturen enorm hohe Regelzeiten in Kauf nehmen muß. Dies ist durch den in Kupfer stark ausgeprägten Hyperfeinbeitrag zur Wärmekapazität (vgl. Kapitel 3) bedingt. Um dieses Problem zu umgehen wurde der in Abb. 2.5 gezeigte Probenhalter vollständig aus hochreinem Silber gefertigt, da der Hyperfeinbeitrag von Silber gegenüber Kupfer um ca. einen Faktor 200 reduziert ist [Pobell 1996].

⁷ Auch im Rahmen des zweiten Konzepts wird die bereits beschriebene Korundscheibe als Plattform benutzt.

Die in diesem Abschnitt beschriebene Realisierung der thermischen Relaxationsmethode ist bezüglich des Funktionsprinzips in jedem beliebigen Temperaturbereich zum Messen von Wärmekapazitäten einsetzbar. In der Realität erfolgt aber bereits bei der Auswahl der zum Bau der Versuchsanordnung verwendeten Materialien eine Festlegung auf einen eingeschränkten Temperaturbereich. Dies ist unmittelbar durch Gl. 2.3 zu sehen: Da die thermische Leitfähigkeit zwischen Plattform und Wärmebad κ durch die fest installierten Drähte vorgegeben ist, wird der Bereich der meßbaren Wärmekapazitäten durch den Bereich von Zeitkonstanten bestimmt, deren Messung experimentell zuverlässig machbar ist. Die zu untersuchende Probenwärmekapazität darf dabei ein gewisses Verhältnis zur Addendawärmekapazität nicht unterschreiten, um die Gültigkeit der beschriebenen Wärmeflußmodelle zu wahren. Für jede physikalische Fragestellung ist somit der für Wärmekapazitätsmessungen zur Verfügung stehende Temperaturbereich und die benötigte Probenmasse in gewissen Grenzen festgelegt. Die oben beschriebene Konzeption des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kalorimeters ist in bezug auf den Temperaturbereich auf den typischen Arbeitsbereich des Mischkühlers (50 mK bis 4 K) ausgelegt. Es können Proben untersucht werden, deren absolute Wärmekapazität in diesem Temperaturbereich deutlich unterhalb von $1 \mu\text{J/K}$ liegen⁸. Diese Forderung an die Mindestabsolutwärmekapazität wird bei den im Rahmen dieser Arbeit vornehmlich untersuchten Schwere-Fermionen-Verbindungen bereits ab einer Probenmasse im mg-Bereich erfüllt. Mit diesem Kalorimeter ist man in der Lage auch hochwertige Einkristalle zu untersuchen, die gewöhnlich nur in kleinen Mengen verfügbar sind.

2.2.2 Kryotechnik und Meßelektronik

Um Wärmekapazitätsmessungen mit der thermischen Relaxationsmethode bei Temperaturen unterhalb von 1 K durchführen zu können, muß eine entsprechende Badtemperatur T_0 zur Verfügung stehen. Diese wird durch den Betrieb des im letzten Abschnitt beschriebenen Meßkonzepts in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkühlersystem [Pobell 1996] erreicht. Der in Abb. 2.5 gezeigte Probenhalter wird fest mit der Mischkammer des Kryostaten verschraubt. Auf der Mischkammer befindet sich, im Bereich der magnetfeldkompensierten Zone, ein „Regelpaar“ aus Heizer und Thermometer. Unter Verwendung von standardmäßig im Bereich der Tieftemperaturphysik ein-

⁸ Daher wird oft die Bezeichnung Mikrokalorimeter verwendet.

gesetzten Meß- bzw. Regelbrücken (Elektronikka Oy, AVS 46 bzw. Ts 530) läßt sich eine gewünschte Badtemperatur wählen. Die Untergrenze (ca. 2-60 mK) des für Messungen zur Verfügung stehenden Temperaturbereichs ist durch die Bauart des Mischkühlers bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein Mischkühler des Herstellers S. H. E., Modell DRI-236 benutzt (Minimaltemperatur < 50 mK, Inbetriebnahme 1975). Später war es möglich den Meßaufbau in ein neues Mischkühlersystem der Firma Oxford, Modell Kelvinox 100 (Minimaltemperatur ca. 12 mK, Inbetriebnahme 1998) zu transferieren. Beide Systeme sind mit einer supraleitenden Nb₃Sn- Magnetspule ausgerüstet, die Messungen in Magnetfeldern bis 12 T erlauben (bei Betrieb mit λ -Stufe 13,5 T am S. H. E.-Mischkühler, bzw. 14 T am Oxford-Mischkühler). Die Länge des verwendeten Probenhalters (vgl. Abb. 2.5) bestimmt sich aus der Entfernung des Magnetfeldzentrums, wo sich die Probenplattform befindet, von der Unterseite der Mischkammer (ca. 11cm am S. H. E.-Mischkühler, ca. 40cm am Oxford-Mischkühler).

Um die Ausführungen bezüglich der eingesetzten Elektronik möglichst übersichtlich zu gestalten, soll im folgenden die Aufnahme eines Relaxationszyklus (siehe Abb. 2.7) schrittweise verfolgt werden. Zunächst wird erläutert, in welcher Weise die

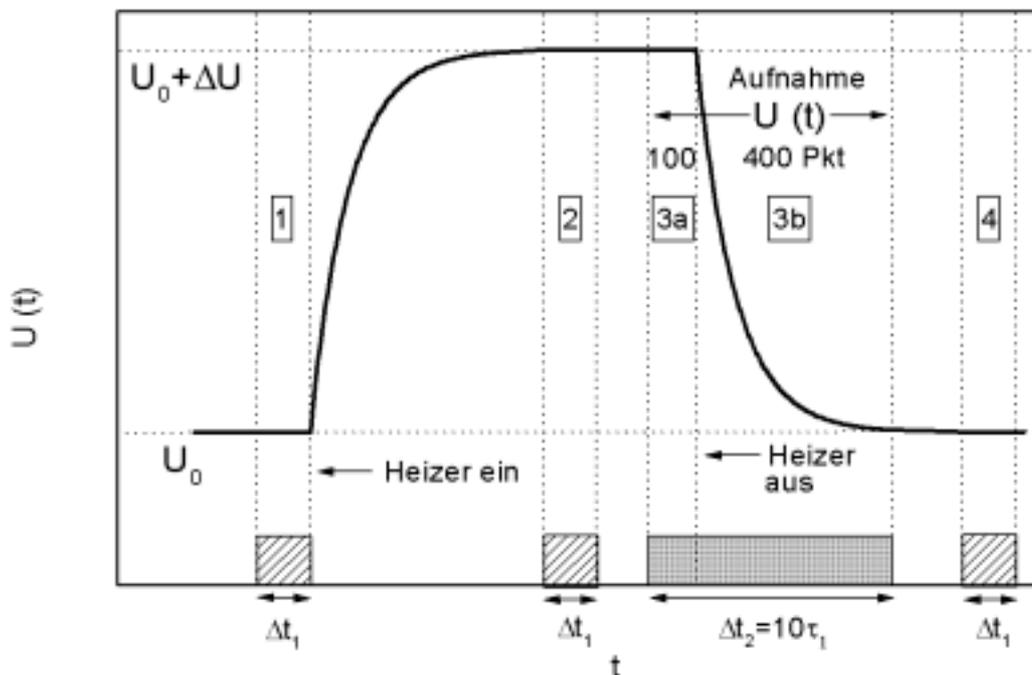


Abb. 2.7: Zeitliches Ablaufdiagramm eines Relaxationszyklus (vgl. Text). Die gegen die Zeit aufgetragene Spannung entspricht der Temperatur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die negative, am Proben-thermometer abfallende Spannung aufgetragen.

in Abb. 2.7 aufgetragene, am Proben-thermometer abfallende Spannung $U(t)$ mit dessen Temperatur zusammenhängt. Durch in Serie-Schaltung des zu messenden RuO_2 -Chip-Widerstands, welcher als Proben-thermometer dient, mit einem hochohmigen Vorwiderstand ($1 \text{ M}\Omega$) und einer Wechselspannungsquelle (Hewlett-Packard 3245A) wird diesem ein konstanter Wechselstrom aufgeprägt ($\nu=113 \text{ Hz}$). Die über dem Meßwiderstand abfallende Wechselspannung $U(t)$ wird mittels eines Lock-In-Verstärkers (Ithaco Dynatrac 393) detektiert⁹. In der Temperaturabhängigkeit dieser Spannung zeigt sich die charakteristische Temperaturabhängigkeit des Meßwiderstands. Indem man diesen Meßkreis durch Verwendung eines Meßstellenumschalters (Keithley 7001) wahlweise mit bekannten Referenzwiderständen (Burster 1423 IEC) anstelle des Temperatursensors betreibt, läßt sich das Lock-In Signal kalibrieren. Mit dem so bestimmten Widerstandswert des Sensors läßt sich aus vorhandenen Eich Tabellen die Temperatur errechnen.

Bei ausgeschaltetem Heizer befindet sich die Probenplattform auf der Temperatur des Wärmebads $T_0(U_0)$. Im ersten Schritt des Zyklus wird die Probenplattformtemperatur vor dem Heizpuls bestimmt. Da der verwendete Lock-In-Verstärker über keine interne Speichermöglichkeit verfügt und außerdem eine Konvertierung der gemessenen Analogsignale in computerlesbare Digitalsignale erfolgen muß, ist ein Digitalmultimeter (Keithley 2000) mit dem Analogausgang des Lock-In-Verstärkers verbunden. Mit diesem Digitalmultimeter werden zur Temperaturbestimmung bei zeitlich konstanter Temperatur (Schritte 1, 2 und 4 in Abb. 2.7, gekennzeichnet durch schraffierte Abschnitte der Zeitachse) jeweils 300 Spannungswerte aufgenommen und anschließend gemittelt. Nachdem die Feststellung der Plattformtemperatur abgeschlossen ist, erfolgt der Heizpuls. Der auf der Probenplattform befestigte Chip-Heizer wird von einem Heizstrom, erzeugt von einer hochpräzisen Gleichstromquelle, (Keithley 220) durchflossen. Dadurch beginnt die Proben-temperatur exponentiell zu steigen. Nach einer Wartezeit, die ca. zehnmal der zu erwartenden Probenzeitkonstante τ_1 entspricht, hat sich in guter Näherung ein thermisches Gleichgewicht im angeheizten Zustand eingestellt. Zur Bestimmung der erreichten Temperaturdifferenz ΔT wird abermals das Proben-thermometer gemessen (Schritt 2 in Abb. 2.7). Die über dem Heizwiderstand abfallende Gleichspannung wird mit einem Digitalmultimeter (Keithley 2000) gemessen, um die deponierte Heizleistung P_0 zu bestimmen.

⁹ Die interne Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers τ_{LI} muß in der Auswertung der Relaxationskurve in Form eines Korrekturfaktors $((\tau_1 - \tau_{LI})/\tau_1)^2$ für die gemessene Amplitude A_1 berücksichtigt werden [Helfrich 1996].

Anschließend wird gemäß Gl. 2.3 die Wärmeleitfähigkeit zwischen Probenplattform und Wärmebad berechnet. Im folgenden Zeitabschnitt (grau markiert in Abb. 2.7) wird die thermische Relaxation aufgenommen. Um diese mit größtmöglicher Genauigkeit zu erfassen, muß die gesamte Meßzeit Δt_2 , in der das Signal des Probenthermometers registriert wird in etwa zehnmal größer sein als die zu erwartende Zeitkonstante. Die Gesamtmeßzeit Δt_2 muß als Parameter vorgegeben werden, was zumindest eine grobe Vorstellung von der zu erwartenden Wärmekapazität verlangt. Im Laufe der Gesamtmeßzeit Δt_2 werden 500 Meßpunkte in äquidistanten Zeitintervallen Δt von dem mit dem Lock-In-Verstärker verbundenen Digitalmultimeter aufgenommen. Die Zeitmessung (Mindestintervall 2ms) sowie die Speicherung der einzelnen Meßergebnisse wird im Multimeter intern durchgeführt. Der Ablauf ist derart gewählt, daß 100 der 500 Punkte noch im angeheizten Zustand gemessen werden (Schritt 3a in Abb. 2.7). Die verbleibenden 400 Punkte (Schritt 3b in Abb. 2.7) werden im Laufe des eigentlichen Temperaturabfalls aufgenommen. Daher muß die Abschaltung des Heizers exakt $\Delta t_2/5$ nach Meßbeginn des Multimeters erfolgen. Die Kenntnis des genauen Abschaltzeitpunkts des Heizers ist von enormer Bedeutung, da dieser Zeitpunkt in der späteren Analyse der Relaxationskurve den Zeitnullpunkt darstellt¹⁰ (vgl. Abb. 2.3). Die Übermittlung der gemessenen Werte vom Digitalmultimeter an den zur Auswertung benutzten Meßrechner erfolgt nach Beendigung der Aufnahme in einem „Gesamtblock“ von 500 Meßwerten. Ein Verfahren bei dem jeder Meßwert einzeln, unmittelbar nach dessen Aufnahme, an den Meßrechner übermittelt wird, ist nicht anwendbar, da die Dauer der Übertragungszeit variieren kann, was eine genaue Zeitmessung unmöglich macht. Nachdem die Aufnahme der Relaxationskurve beendet ist wird nochmals die Temperatur des Probenthermometers bestimmt (Schritt 4). Dies geschieht im wesentlichen, um durch einen Vergleich mit dem Ergebnis der Temperaturmessung in Schritt 1 kontrollieren zu können, ob der Zyklus korrekt durchlaufen wurde. Die Auswertung des gemessenen Relaxationsverlaufs (vgl. Abb. 2.3) wird mit einem hierfür erstellten Programm auf einem handelsüblichen Personalcomputer durchgeführt. Die Bestimmung der Parameter τ_1 und A_1 erfolgt durch Anpassung einer Geraden an die halblogarithmische Darstellung der gemessenen Spannungswerte $U(t)$. Eine Konvertierung der Spannungswerte $U(t)$ in Temperaturwerte $T(t)$ vor der

¹⁰ Der Fehler in der Bestimmung des Zeitnullpunkts schlägt sich hauptsächlich in der Bestimmung der Amplitude A_1 nieder: $\Delta A_1/A_1 = \pm \Delta t / 2\tau \approx 0.01$ für $\Delta t_2 \approx 10\tau_1$ und $\Delta t_2 = 500\Delta t$.

Anpassung ist nicht notwendig, da $U(t)$ für kleine Spannungsbereiche in guter Näherung als proportional zu $T(t)$ betrachtet werden kann. Dies bietet die sehr interessante Möglichkeit isotherme Messungen der Wärmekapazität, d. h. Messungen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit des angelegten Magnetfelds, durchführen zu können. Da die thermische Leitfähigkeit zwischen Probenplattform und Wärmebad in guter Näherung magnetfeldunabhängig ist, äußert sich die Feldabhängigkeit der Probenwärmekapazität in der Feldabhängigkeit der bestimmten Zeitkonstanten τ_1 (wobei bei der Auswertung die Magnetfeldabhängigkeit der Addendawärmekapazität beachtet werden muß, vgl. 2.2.3.2). Da die Zeitkonstante τ_1 direkt aus der gemessenen Zeitabhängigkeit der am Probenthermometer abfallenden Spannung $U(t)$ bestimmt wird, sind die isothermen Messungen der Wärmekapazität ohne Mehraufwand bezüglich Thermometereichungen im Magnetfeld und somit bei beliebigen Magnetfeldern möglich.

Der Rechner steuert alle im letzten Abschnitt beschriebenen Meßgeräte an, so daß der in Abb. 2.7 skizzierte Zyklus automatisch durchlaufen werden kann. Im Zeitraum dieser Arbeit war es möglich, mit der Anschaffung einer rechneransteuerbaren Widerstandsdekade, einer rechneransteuerbaren Wechselspannungsquelle sowie eines rechneransteuerbaren Meßstellenumschalters, die letzten „Lücken“ zu einer Vollautomatisierung des gesamten Meßverfahrens zu schließen.

2.2.3 Kenngrößen

Wie bereits ausgeführt, wird der Einsatzbereich eines Kalorimeteraufbaus zur Messung von Wärmekapazitäten mit Hilfe der thermischen Relaxationsmethode durch die thermische Leitfähigkeit κ zwischen Wärmebad und Probenplattform sowie der Addendawärmekapazität C_A auf einen bestimmten Temperaturbereich festgelegt. Auf Grund dieser Tatsache sollen diese beiden Größen im folgenden als Kenngrößen des Aufbaus bezeichnet werden. Die genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeiten von κ und C_A ist neben der Kalibrierung des Probenthermometers die Basis für jeden Einsatz des Kalorimeters. Im folgenden sollen die charakteristischen Kenngrößen der beiden im letzten Abschnitt beschriebenen Konzepte zum Aufbau des Kalorimeters detailliert verglichen werden.

2.2.3.1 Thermische Leitfähigkeit κ

Gemäß der in Abschnitt 2.1 erläuterten Wärmeflußmodelle ist die thermische Leitfähigkeit zwischen Probenplattform und Wärmebad eine für den jeweiligen Aufbau des Kalorimeters spezifische Größe. Die Wärmeleitfähigkeit muß entweder durch eine Eichmessung vor dem eigentlichen Experiment oder für jeden Meßpunkt separat bestimmt werden. Abb. 2.8 zeigt die gemessenen Temperaturabhängigkeiten von κ für die in Abschnitt 2.2 beschriebenen unterschiedlichen Konzepte zum Aufbau

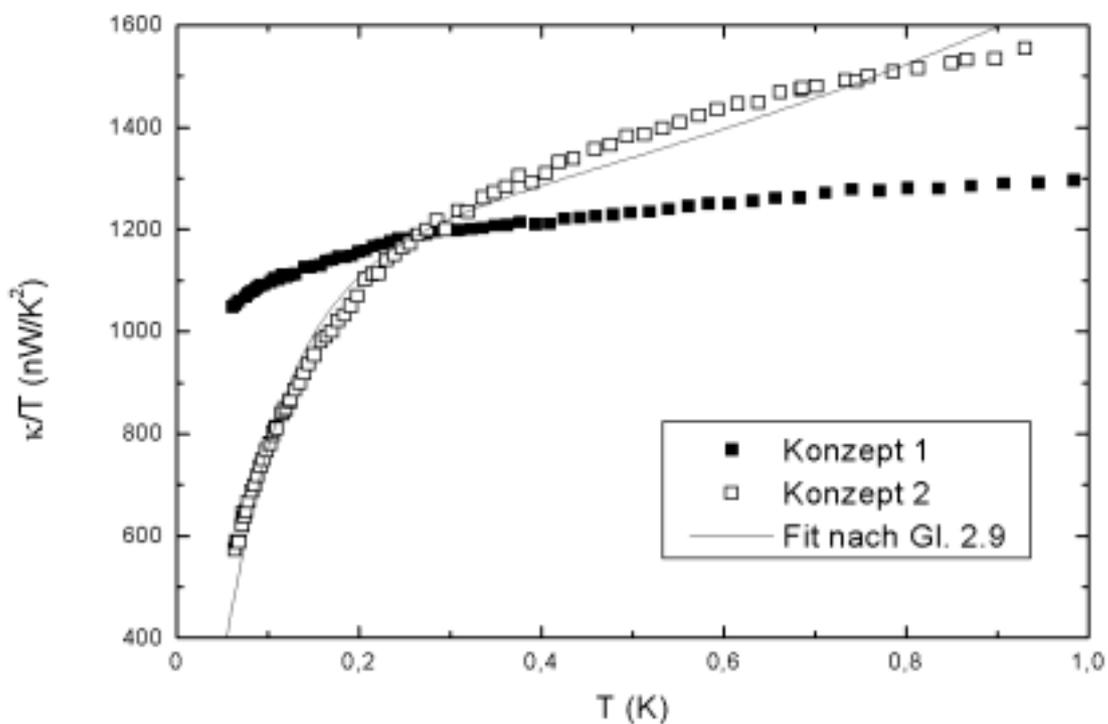


Abb. 2.8: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit zwischen Probenplattform und Wärmebad für die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Konzepte zum Aufbau der Probenplattform in einer Auftragung κ/T gegen T .

der Probenplattform. Die Wärmeleitfähigkeit ist in κ/T als Funktion der Temperatur in einem Bereich von 0.06K bis 1K aufgetragen. Diese Form der Auftragung empfiehlt sich aus folgenden Gründen:

- Die Wärmeleitfähigkeit steigt in dem entsprechenden Temperaturbereich gemäß eines dominanten in T linearen Terms stark an. Die gewählte Auftragung von κ/T erleichtert die Identifizierung zusätzlicher Beiträge.
- Die gemessene Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität setzt sich in erster Näherung aus der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der Tem-

peraturabhängigkeit der gemessenen Zeitkonstanten zusammen. Während die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit durch den Aufbau des Kalorimeters vorgegeben ist, wird die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante durch die Physik des zu untersuchenden Systems bestimmt. Die gemessene Wärmekapazität wird für tiefe Temperaturen zumeist in einer Auftragung C/T analysiert. Eine entsprechende Auftragung von κ/T erlaubt eine kritische Überprüfung im Hinblick auf eventuelle Artefakte. Zum Beispiel kann so überprüft werden, daß eine Anomalie in der gemessenen Wärmekapazität auf einer Anomalie der gemessenen Zeitkonstanten beruht und nicht auf einer (mit großer Wahrscheinlichkeit fehlerhaften) Anomalie in der Wärmeleitfähigkeit.

Für beide zum Aufbau der Probenplattform verwendeten Konzepte zeigt sich für Temperaturen ab 0.8 K ein konstanter Verlauf von κ/T . Zu tiefen Temperaturen nimmt κ/T deutlich ab, wobei diese Abnahme für die gemäß des zweiten Konzepts gebaute Probenplattform drastisch erhöht ist. Der Kurvenverlauf von κ/T im gezeigten Temperaturintervall läßt sich zumindest qualitativ mit einem System aus gekoppelten Wärmeleitfähigkeiten verstehen. Zur thermischen Ankopplung der Probenplattform an das Wärmebad sind Pt-Rh Drähte an der Plattform bzw. dem Probenhalter verklebt. Die thermische Leitfähigkeit eines Metalldrahtes setzt sich zusammen aus einem elektronischen Beitrag proportional zur Temperatur ($\kappa_e = bT$ bzw. Wärmewiderstand $R_e = 1/\kappa_e = 1/bT$) sowie einem phononischen Beitrag proportional zur dritten Potenz der Temperatur ($\kappa_p = aT^3$ bzw. Wärmewiderstand $R_p = 1/\kappa_p = 1/aT^3$) [Pobell 1996]. Die Übergangswärmeleitfähigkeit im Bereich der Klebestellen wird näherungsweise, entsprechend der Kapitza-Wärmeleitfähigkeit im Bereich von Kontaktstellen Metall/Helium, mit einer kubischen Temperaturabhängigkeit $\kappa_K = cT^3$ (bzw. Wärmeübergangswiderstand $R_K = 1/cT^3$) beschrieben [Pobell 1996]. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit dieses Systems, bzw. der Gesamtwärmewiderstand läßt sich mit Hilfe der Kirchhoff'schen Gesetze für elektrische Leitfähigkeiten bzw. Widerstände berechnen [Bergmann 1987]. Unter der Annahme, daß die phononische und elektronische Wärmeleitfähigkeit des Metalldrahts parallel geschaltet sind und diese wiederum mit der Übergangswärmeleitfähigkeit in Reihe, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Gesamtwärmeleitfähigkeit folgender Ausdruck:

$$\frac{\kappa}{T} = \frac{1}{T} \frac{\kappa_K(\kappa_e + \kappa_p)}{\kappa_K + \kappa_e + \kappa_p} = \frac{aT^4 + bcT^2}{aT^2 + b + cT^2} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Die durchgezogene Linie in Abb. 2.9 stellt eine Anpassung dieses Ausdrucks an die gemessenen Daten für κ/T des zweiten Konzepts dar und zeigt eine zumindest qualitativ gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse dieser Anpassung für die freien Parameter a, b und c zeigen, daß die thermische Leitfähigkeit des Metalldrahts in dem betrachteten Temperaturbereich erwartungsgemäß im wesentlichen durch den elektronischen Beitrag bestimmt ist. Der drastische Abfall von κ/T für tiefe Temperaturen wird durch den Übergangswiderstand im Bereich der Klebestellen bestimmt. Führt man eine analoge Anpassung von Gl. 2.9 auch an der für das erste Konzept bestimmten Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit durch, so ergeben sich für die Parameter a und b ähnliche Werte. Dies war zu erwarten, da in beiden Fällen das gleiche Drahtmaterial zur Herstellung der thermischen Ankopplung verwendet wird. Ein Vergleich der erhaltenen Parameter c spiegelt die deutlichen Unterschiede beim Abfall von κ/T zu tiefen Temperaturen wider. Demzufolge wäre die Wärmeübergangseleitfähigkeit im Bereich der Klebestellen in der Realisierung des ersten Konzepts ca. zehn mal besser als bei der nach dem zweiten Konzept gebauten Plattform. Diese Tatsache kann einerseits durch die Verwendung unterschiedlicher Kleber zum Befestigen der Drähte erklärt werden. Andererseits kann eine Überschätzung der thermischen Leitfähigkeit im Bereich tiefer Temperaturen bei Verwendung von Plattformen, die nach dem ersten Konzept gefertigt sind, nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Wie bereits in Abschnitt 2.2 ausgeführt wurde, kann im ersten Konzept, d. h. bei Nutzung der elektrischen Kontaktierung des Thermometers als thermische Ankopplung, bei tiefen Temperaturen eine thermische Entkopplung des Thermometers von der Probenplattform auftreten. Dies hat zur Folge, daß die Thermometertemperatur nicht mehr die Plattformtemperatur erreicht und somit durch ein zu klein bestimmtes ΔT die thermische Leitfähigkeit gemäß $\kappa = P_0/\Delta T$ (Gl. 2.3) zu groß bestimmt wird. Ob, und wenn ja, wie stark ausgeprägt, dieser Effekt bei Messungen mit dem Probenhalter des ersten Konzepts aufgetreten ist, kann nicht beantwortet werden. An dieser Stelle sei auf die von R. Helfrich mit dem Probenhalter des ersten Konzepts durchgeführte Wärmekapazitätsmessung an einer Kupfer-Referenzprobe verwiesen, die im Temperaturbereich $0.08\text{K} < T < 4\text{K}$ die Literaturwerte in sehr gutem Maße wiedergegeben hat ($\Delta C/C < 5\%$ für

0.08K<T<4K) [Helfrich 1996]. Die drastischen Unterschiede von κ/T im Bereich sehr tiefer Temperaturen legen jedoch nahe, daß bei der Analyse von Tieftemperaturdaten, die mit dem ersten Konzept aufgenommen wurden, Vorsicht angebracht ist. Es hat sich gezeigt, daß es nicht genügt, die thermische Leitfähigkeit zwischen Probenplattform und Wärmebad einmal in einer Eichmessung zu ermitteln und anschließend in allen folgenden Messungen zu verwenden. Auf Grund von Alterungserscheinungen, wahrscheinlich im Bereich der Klebestellen, wird die thermische Leitfähigkeit im Laufe mehrerer Meßläufe¹¹ zunehmend schlechter. Abb. 2.9 zeigt die für die Probenplattform des zweiten Konzepts bestimmten Wärmeleitfähigkeiten für verschiedene Meßläufe und zeigt sehr deutlich wie κ/T mit zunehmendem Einsatz der Plattform abnimmt. Auf Grund dieser Tatsache wird die thermische Leitfähigkeit bei jedem Wärmekapazitäts-Meßpunkt separat mitbestimmt.

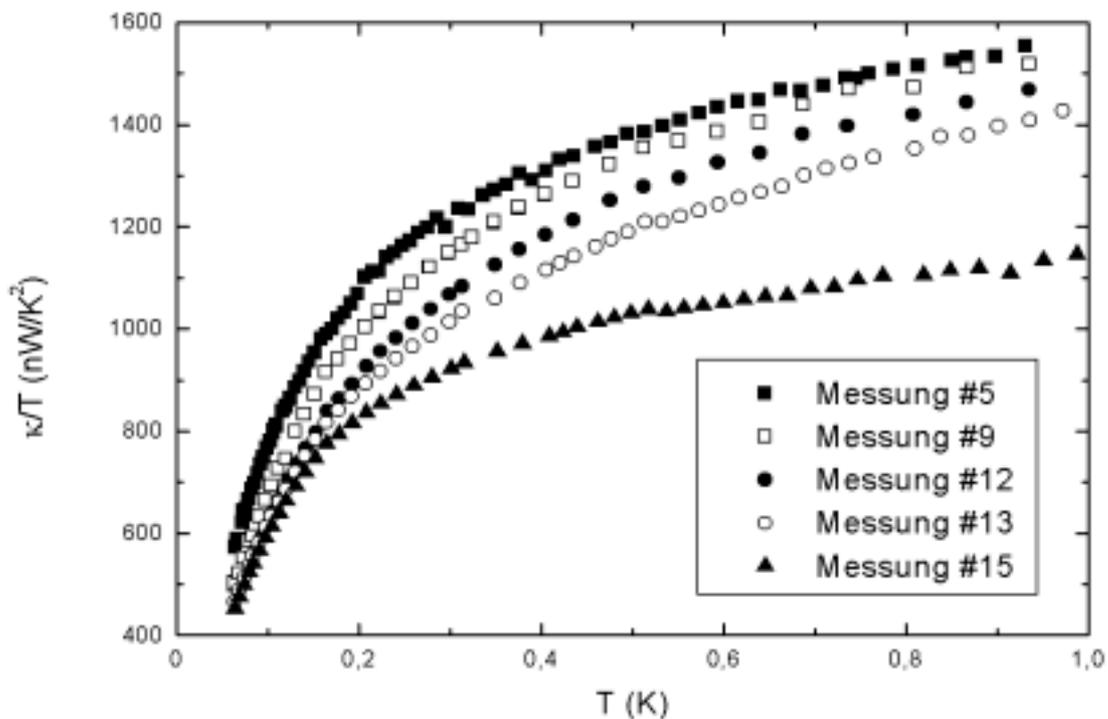


Abb. 2.9: Die Wärmeleitfähigkeit zwischen Probenplattform und Wärmebad in einer Auftragung κ/T gegen T für verschiedene, nummerierte Meßläufe der nach dem zweiten Konzept erstellten Probenplattform. Es zeigen sich deutliche Alterungserscheinungen.

¹¹ Mit Meßlauf ist in diesem Zusammenhang neben der eigentlichen Messung vor allem das Abkühlen von Raumtemperatur und Aufwärmen nach Beendigung der Messungen gemeint.

2.2.3.2 Addendawärmekapazität C_A

Als Addendawärmekapazität bezeichnet man die Wärmekapazität des Meßaufbaus die bei der Auswertung der Meßdaten zu berücksichtigen ist. Bei Verwendung der thermischen Relaxationsmethode ist die Addendawärmekapazität im wesentlichen

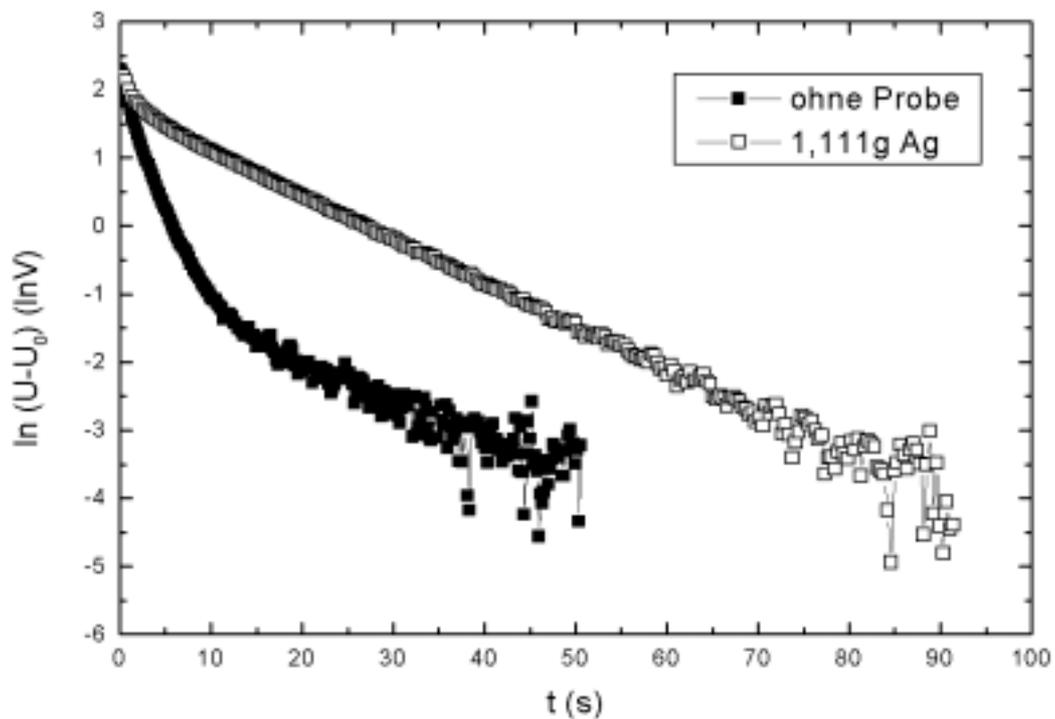


Abb. 2.10: Typische Relaxationsverläufe für eine Messung ohne Probe (■) bzw. mit einer Silberprobe (□) bei einer Temperatur von ca. 103mK.

durch die Wärmekapazität der mit Probenthermometer und Probenheizer bestückten Plattform gegeben. Die Addendawärmekapazität muß im Vorfeld der eigentlichen Messungen durch eine Eichmessung bestimmt werden. Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf die Eichungen der im Rahmen dieser Arbeit gebauten Probenplattform des zweiten Konzepts. Zunächst wurde der naheliegende Versuch unternommen, die Wärmekapazität des Aufbaus direkt zu bestimmen, indem man eine Messung ohne Probe durchführt. Diese Verfahrensweise hat sich, zumindest für tiefe Temperaturen, als untauglich erwiesen. Wie in Abb. 2.10 deutlich zu sehen ist, läßt sich in diesem Fall in der üblichen halblogarithmischen Auftragung des Relaxationsverlaufs keine eindeutige Gerade zur Bestimmung der charakteristischen Zeitkonstante anpassen. Dies wird vor allem im Vergleich mit dem ebenfalls in der halblogarithmischen Auftragung von Abb. 2.10 gezeigten linearen Relaxationsverlauf

einer Silber-Referenz-Probe (Reinheit 5N; Masse $m=1.11115\text{g}$) deutlich, welcher bei der selben Temperatur aufgenommen wurde.

Oberhalb von ca. 0.5K ist auch in der Messung ohne Probe wieder ein linearer Verlauf der Relaxationskurve in der halblogarithmischen Darstellung zu beobachten. In diesem Temperaturbereich kann die Probenplattform als thermische Einheit betrachtet werden, die mit nur einer Zeitkonstante gegen die Badtemperatur relaxiert. Unterhalb von 0.5K scheinen die Bauteile thermisch zu entkoppeln, was das Auftreten mehrerer Zeitkonstanten verursacht. Die Relaxationskurve der Silberprobe in Abb. 2.10 zeigt, daß die thermische Entkopplung der Bauteile der Probenplattform nicht mehr zu beobachten ist, sobald eine Probe auf der Oberseite der Plattform befestigt ist. Interessanterweise ist dies auch noch der Fall, wenn die Probenwärmekapazität bereits in den Bereich der Addendawärmekapazität kommt und sogar auch dann noch, wenn die Probenwärmekapazität kleiner als die Addendawärmekapazität wird. Somit ist die vorliegende Wärmeflußsituation bei Betrieb der Plattform mit Probe auch noch bei tiefen Temperaturen gemäß des in Abschnitt 2.1 erläuterten, erweiterten Wärmeflußmodells beschreibbar, während dieses bei Messungen ohne Probe im Bereich tiefer Temperaturen seine Gültigkeit verliert.

Auf Grund dieser Erfahrungen wird zur Kalibrierung der Addendawärmekapazität ein „gemischtes“ Verfahren verwendet. Da oberhalb von 0.5K für die Messungen ohne Probe eine einzige Zeitkonstante in den exponentiellen Relaxationen zu beobachten ist, kann für diesen Temperaturbereich die Addendawärmekapazität gemäß Gl. 2.3 bestimmt werden. Für den gleichen Temperaturbereich ist dadurch eine Auswertung der Meßkurven für die Silberprobe nach dem erweiterten Wärmeflußmodell möglich (vgl. Abb. 2.3 sowie Gl. 2.7, 2.8a, 2.8b). Die im Temperaturbereich $0.5\text{K} < T < 2\text{K}$ vorliegenden Daten der spezifischen Wärme von Silber lassen sich, wie für einfache Metalle üblich, durch die Summe aus einem elektronischen Beitrag C_e sowie einem phononischen Beitrag C_p (mit Θ_D als Debye-Temperatur) beschreiben [Gopal 1966]:

$$C_{Ag} = C_e + C_p = \gamma T + \beta T^3 = \gamma T + 1944\text{J/molK} \left\{ \frac{T}{\Theta_D} \right\}^3 \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Die Addendawärmekapazität unterhalb von 0,5K wird gemäß Gl. 2.7 so bestimmt, daß sich für jeden Meßpunkt der Silbermessung jeweils der nach Gl. 2.10 zu erwartende Wert $C=C_{Ag} \cdot (m/M_{Ag})$ (mit Probenmasse m und Molmasse M_{Ag}) ergibt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Addendawärmekapazität in Gl. 2.7 mehrfach eingeht und diese daher numerisch bestimmt werden muß.

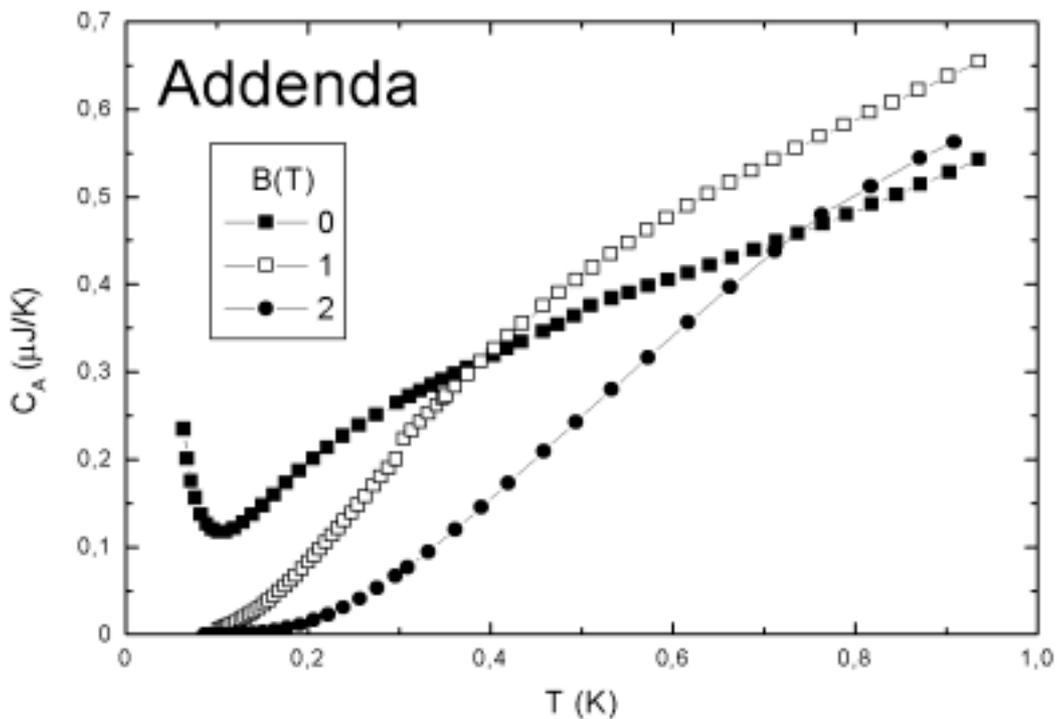


Abb. 2.11: Auftragung der Addendawärmekapazität als Funktion der Temperatur für verschiedene externe Magnetfelder.

Um auch die Magnetfeldabhängigkeit der Addendawärmekapazität nach diesem Verfahren bestimmen zu können, wurden Wärmekapazitätsmessungen mit und ohne Silberprobe in von außen angelegten magnetischen Feldern durchgeführt. In Gl. 2.10, die im Rahmen des verwendeten Eichverfahrens den Sollwert für die Wärmekapazität von Silber liefert, muß neben den magnetfeldunabhängigen Beiträgen γT und βT^3 der magnetfeldabhängige Beitrag $\alpha_{Ag} B^2/T^2$ des Kernspinsystems berücksichtigt werden [Pobell 1996]. Die derart bestimmte Addendawärmekapazität C_A ist in Abb. 2.11 als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in dieser Abbildung neben der Kurve ohne äußeres Magnetfeld lediglich die Kurven für $B=1T$ bzw. $B=2T$ im Temperaturbereich bis 1K gezeigt. In Analogie zu den Eichmessungen an der Probenplattform des ersten Konzepts erhält man auch hier die erwartete

starke Magnetfeldabhängigkeit der Addendawärmekapazität. Insbesondere im Bereich kleiner Magnetfelder wird mit zunehmendem Magnetfeld Entropie in signifikantem Ausmaß zu höheren Temperaturen verschoben. Den Hauptbeitrag zur Addendawärmekapazität liefert das Proben-Thermometer. Volokitin et al. haben durch Wärmekapazitätsmessungen an RuO₂-Chip-Thermometern gezeigt, daß nicht das eigentliche Thermometermaterial RuO₂, sondern höchstwahrscheinlich magnetische Verunreinigungen im Trägermaterial für den Hauptteil der Wärmekapazität der Thermometer verantwortlich sind [Volokitin 1994]. Dieser Verunreinigungsbeitrag zur Wärmekapazität kann durch eine Schottky-Anomalie beschrieben werden, was mit der beobachteten Magnetfeldabhängigkeit der Addendawärmekapazität konsistent ist. Bei den Eichungen des Probenhalters des ersten Konzepts war es möglich, die beobachtete Addendawärmekapazität mit nur einem funktionalen Zusammenhang in Abhängigkeit der Temperatur und des angelegten Magnetfelds zu beschreiben [Bach 1997]. Dies ist für die Probenplattform des zweiten Konzepts nicht mehr möglich. Es hat sich gezeigt, daß neben dem breiten Maximum bei ca. 0.5K für B=0 (siehe Abb. 2.11) auch der Anstieg unterhalb von 0.11K (der Hochtemperaturflanke) einer Schottky-Anomalie zuzuordnen ist¹². Da diese beiden Strukturen verschiedene, aber nicht genau genug identifizierbare Magnetfeldabhängigkeiten besitzen, kommt es bei steigendem Magnetfeld zu einer mathematisch nur schwer erfassbaren Überlagerung. Daher wird für die Addendawärmekapazität der Probenplattform des zweiten Konzepts kein für den gesamten Parameterbereich universell gültiger Ausdruck $C(T; B)$ mehr verwendet. Die Addendawärmekapazität für Magnetfelder, für die keine gemessenen Eichdaten vorliegen, wird gemäß eines Interpolationschemas bestimmt.

2.3 Referenzmessungen

Nach Beendigung der Eichmessungen wurde der weiterentwickelte Probenhalter durch die Messung der Wärmekapazität einer Referenzsubstanz abschließend getestet. Diese Referenzmessung wurde ebenfalls an einer hochreinen (5N) Silberprobe durchgeführt. Um insbesondere die Qualität der Eichung der Addendawärme-

¹² Dies könnte dadurch begründet sein, daß im zweiten Konzept neben dem Chip-Thermometer auch ein Chip-Heizer verwendet wurde, dessen Trägermaterial eventuell ebenfalls magnetische Verunreinigungen enthält.

kapazität zu überprüfen, wurde für die Referenzmessung eine, gegenüber der zur Eichung benutzten Silberprobe kleinere Probe ($m=0.623\text{g}$) verwendet. Vor der Messung wurde die Probe mit Natronlauge (32%) sowie verdünnter Salpetersäure gereinigt und anschließend getempert (24h bei 600°C). Abb. 2.12 zeigt die gemessene spezifische Wärme von Silber in einer Auftragung C/T gegen T sowie einer dieser Auftragung entsprechenden Anpassung der Meßdaten nach Gl. 2.10. Die Koeffizienten des elektronischen bzw. phononischen Beitrags zur spezifischen Wärme ergeben sich zu $\gamma=642.7\mu\text{J}/\text{molK}^2$ sowie $\beta=182.1\mu\text{J}/\text{molK}^4$ ($\Theta_D=220.2\text{K}$) in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten ($\gamma=640.9\mu\text{J}/\text{molK}^2$ sowie $\Theta_D=227.3\text{K}$ für $T>0.3\text{K}$ [Martin 1968]).

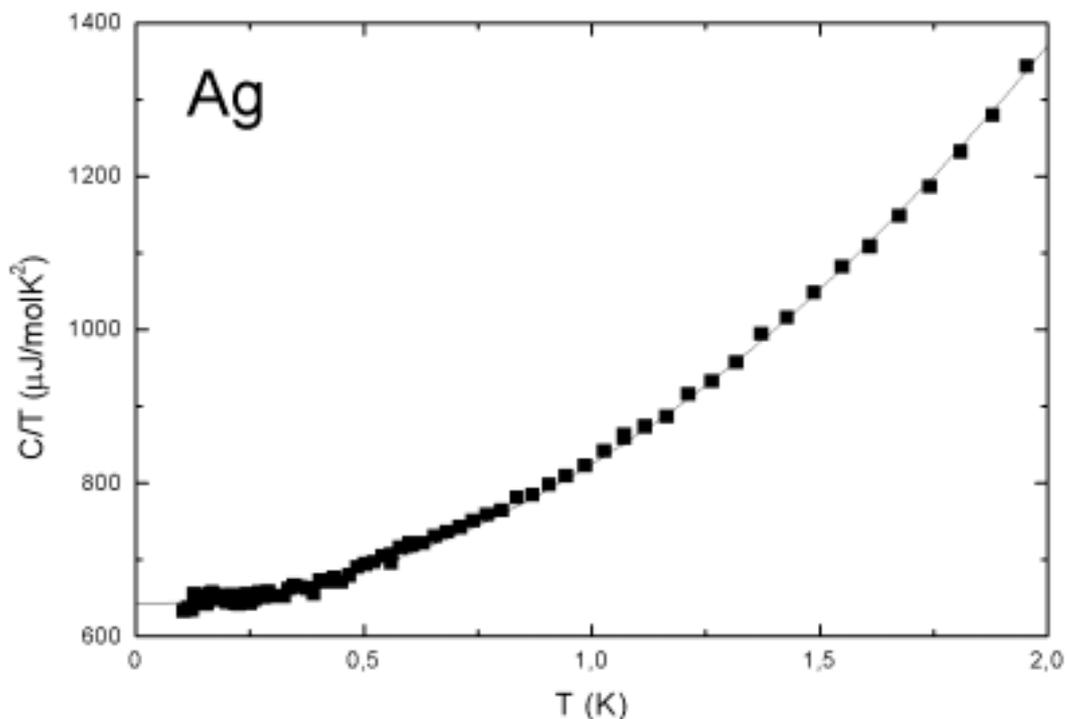


Abb. 2.12: Spezifische Wärme der gemessenen Silber-Referenz-Probe in einer Auftragung C/T gegen T (■) sowie angepaßter Kurvenverlauf gemäß $C/T=\gamma+\beta T^2$ (—).

Zum Abschluß der Diskussion der Silber-Referenzmessung wird gezeigt, daß es in Ausnahmefällen möglich ist, bereits anhand des Relaxationsverlaufs verschiedene, zur Gesamtwärmekapazität beitragende Subsysteme zu identifizieren. Abb. 2.13 zeigt eine bei $B=8\text{T}$ und $T=0.103\text{K}$ aufgenommene Relaxationskurve von Silber in der üblichen halblogarithmischen Darstellung. Vergleicht man diese Relaxationskurve mit der in Inset a) gezeigten Relaxationskurve, welche bei derselben Temperatur ohne äußeres Magnetfeld aufgenommen wurde, so fällt auf, daß die Relaxationszeit-

konstante in einem Magnetfeld von $B=8\text{T}$ um einen Faktor fünf größer ist als für $B=0$. Wie bereits erwähnt, ist bei Messungen der Wärmekapazität von Silber in externen Magnetfeldern neben dem elektronischen und phononischen Beitrag noch der magnetfeldabhängige Beitrag des Kernspinsystems zu berücksichtigen. Da der elektronische sowie der phononische Beitrag nicht vom Magnetfeld abhängen, ist davon auszugehen, daß sowohl das elektronische als auch das phononische System auch in der Messung bei $B=8\text{T}$ nach ca. 150s den Großteil der vorher dort gespeicherten Energie wieder abgegeben haben. Der für große Zeiten zu beo-

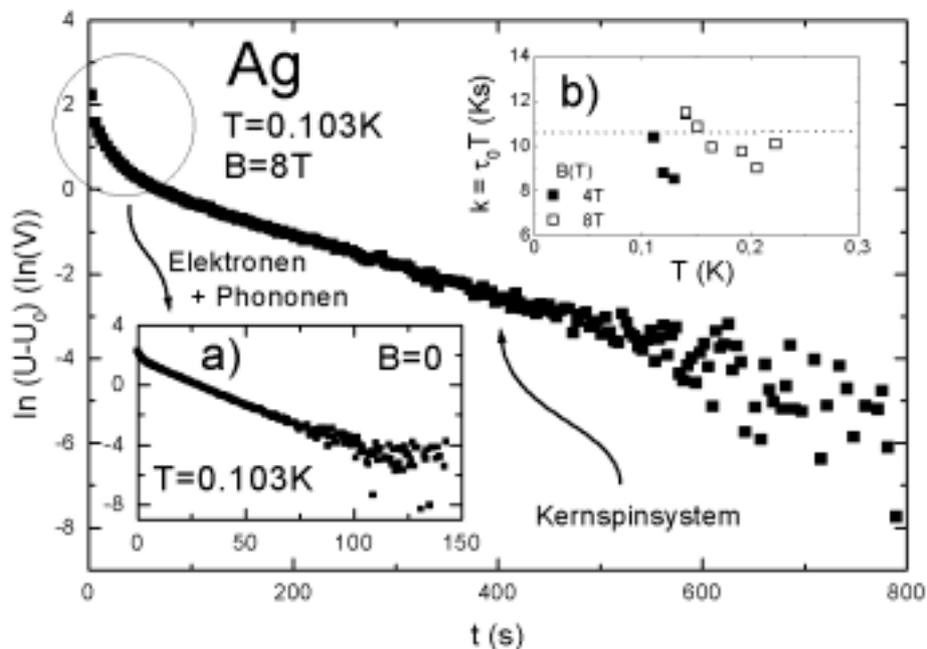


Abb. 2.13: Relaxationsverlauf einer Silberprobe aufgenommen bei $B=8\text{T}$ und $T=0.103\text{K}$ in halblogarithmischer Darstellung. Inset a) zeigt einen bei gleicher Temperatur aufgenommenen Relaxationsverlauf ohne äußeres Magnetfeld. Inset b) zeigt einen Vergleich des Produkts aus Temperatur und der im Magnetfeld zusätzlich zu beobachtenden Zeitkonstante τ_0 mit dem für Silber bekannten Wert der Korringa-Konstanten k (...).

bachtende Verlauf der Relaxationskurve entspricht dann größtenteils dem Abkühlverhalten des Kernspinsystems. Da die charakteristische Spin-Gitter-Relaxationszeit, mit der das Kernspinsystem gegen das Elektron-Phonon-System abkühlt, für das hier gezeigte Beispiel in den Bereich der Meßzeit fällt, lassen sich auf der Zeitskala deutlich drei verschiedene Zeitkonstanten identifizieren (siehe auch [Panitz 1993, Langhammer 1996]). Paßt man nun den Verlauf der Relaxationskurve für große Zeiten an, so läßt sich eine charakteristische Zeitkonstante τ_0 bestimmen. Diese

Zeitkonstante τ_0 ist nicht mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 identisch, da die gemessene Relaxationskurve die thermische Relaxation der gesamten Probe gegen das Wärmebad darstellt und nicht nur die des Kernspinsystems gegen das Elektron-Phonon-System. Dennoch sollte die gemessene Zeitkonstante τ_0 eine gute Näherung für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 darstellen. Dies zeigt sich durch Multiplikation der experimentell bestimmten Zeitkonstante τ_0 mit der Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wurde. Dieser Wert kann gemäß dem für einfache Metalle gültigen Korringa-Gesetz $k=T_1T$ [Pobell 1996] mit der Korringa-Konstanten k von Silber verglichen werden. Die relativ gute Übereinstimmung ist in Inset b) von Abb. 2.13 zu sehen. Die eingezeichnete Linie entspricht dem gemäß ihres natürlichen Vorkommens gewichteten Mittelwert der Literaturwerte der Korringa-Konstante der beiden Silber-Isotope ($k=12\text{Ks}$ für ^{107}Ag und $k=9\text{Ks}$ für ^{109}Ag [Pobell 1996]).

Zum Abschluß dieses Abschnitts wird auf Wärmekapazitätsmessungen an einem YbRh_2Si_2 -Einkristall eingegangen. Aus physikalischer Sicht war die Untersuchung der Anisotropie der Wärmekapazität im Hinblick auf verschiedene Orientierungen der tetragonalen Kristallachse bezüglich der Richtung des angelegten Magnetfelds von zentralem Interesse (siehe ausführliche Diskussion in Kapitel 6). Die Richtung des angelegten Magnetfelds ist durch die Lage der Probenplattform in der Magnetspule fest vorgegeben. Durch Drehung der Probe kann die Richtung der tetragonalen Achse bezüglich der Magnetfeldachse variiert werden. Um richtungsabhängige Wärmekapazitätsmessungen zu ermöglichen, wurden in die Probe zwei zueinander rechtwinklige Auflageflächen eingeschliffen, die genau parallel bzw. senkrecht zur tetragonalen Kristallachse orientiert sind. Nach Beendigung der ersten Messung wurde die Probe um 90° gedreht eingebaut. Durch die verschiedene Größe und Beschaffenheit der beiden Auflageflächen ergibt sich eine unterschiedliche thermische Ankopplung der Probe an die Probenplattform (k_{PA} in Abb. 2.2). Daraus resultiert die meßtechnische Bedeutung dieses Experiments als Referenzmessung. Obwohl man einen der Parameter des Wärmeflußmodells entscheidend verändert hat, darf sich bei der Messung ohne Magnetfeld das Ergebnis für die Wärmekapazität nicht ändern. Abb. 2.14 zeigt die Ergebnisse der beiden Messungen für die spezifische Wärme von YbRh_2Si_2 in einer Auftragung C/T gegen T . Es ergibt sich im untersuchten Temperaturbereich eine sehr gute Übereinstimmung der Resultate ($\Delta C/C < 3\%$ für $0.08\text{K} < T < 1\text{K}$). In Inset a) von Abb. 2.14 ist die relative

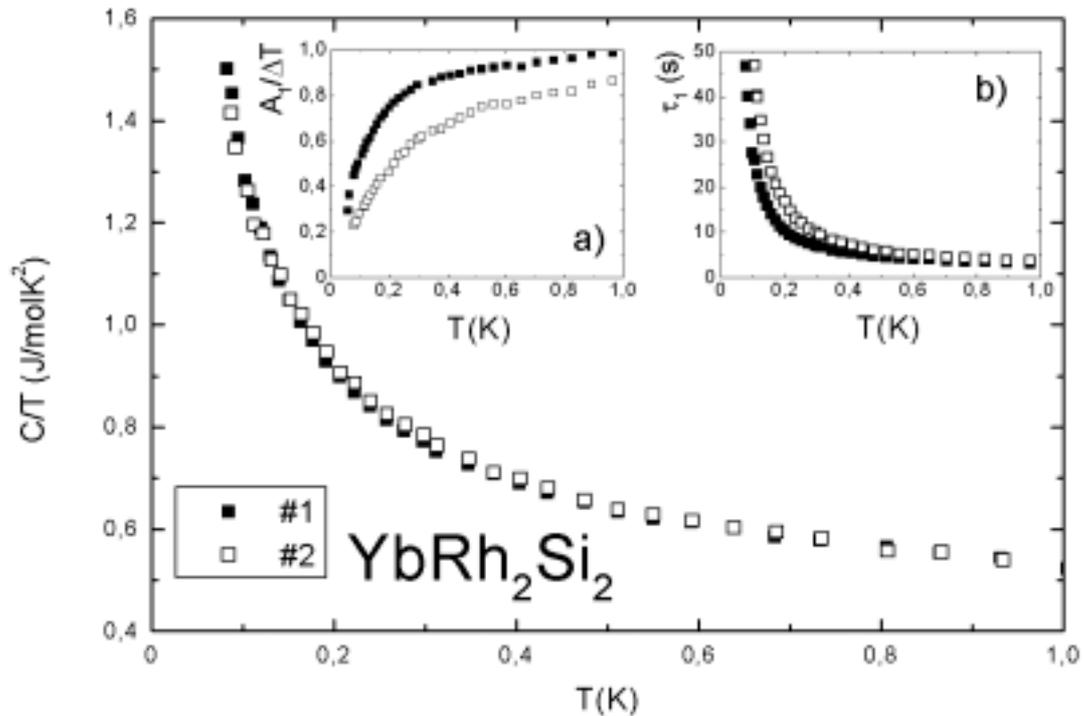


Abb. 2.14: Spezifische Wärme eines YbRh_2Si_2 -Einkristalls für $B=0$ in einer Auftragung C/T gegen T . Die beiden gezeigten Messungen unterscheiden sich durch die Verwendung verschiedener Auflageflächen (#1 bzw. #2) der gleichen Probe. Die unterschiedliche thermische Ankopplung der Probe führt zu unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der relativen Amplitude $A_1/\Delta T$ (Inset a) bzw. der Zeitkonstante τ_1 (Inset b). Das Resultat für die spezifische Wärme ist im Rahmen des Fehlers identisch.

Amplitude $A_1/\Delta T$ für die beiden Messungen in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen (Die Messungen mit verschiedenen Auflageflächen sind als #1 bzw. #2 bezeichnet). Ein Vergleich von Gl. 2.3 mit Gl. 2.7 zeigt, daß die Größe $A_1/\Delta T$ ein Maß für die Abweichung der vorliegenden Wärmeflußsituation von der des Grundmodells darstellt (Grundmodell gültig für $A_1/\Delta T \rightarrow 1$ d. h. $A_2, \tau_2 \rightarrow 0$). Die Unterschiede in der thermischen Ankopplung der Probe an die Probenplattform spiegeln sich erwartungsgemäß in stark unterschiedlichen Werten von $A_1/\Delta T$ wider. Um gemäß Gl. 2.7 für die verschiedenen Messungen die gleiche Wärmekapazität zu erhalten, müssen die Unterschiede in $A_1/\Delta T$ durch Unterschiede in der Zeitkonstante τ_1 wieder „ausgeglichen“ werden. Daß dies der Fall ist, zeigt die Auftragung der Temperaturabhängigkeit von τ_1 in Inset b) von Abb. 2.14.

Dieses Experiment zeigt sehr anschaulich, daß es notwendig ist, zur Auswertung der Relaxationskurven ein gegenüber dem Grundmodell erweitertes Wärmeflußmodell zu benutzen. Die hervorragende Übereinstimmung der gemessenen Wärmekapazität für die beiden an der selben Probe mit deutlich unterschiedlichen Modellparametern

durchgeführten Experimente zeigt, daß das erweiterte Wärmeflußmodell mit der im Rahmen dieser Arbeit gebauten Probenplattform experimentell zuverlässig umgesetzt ist.

2.4 Literatur

- Ahlheim 1991 U. Ahlheim
Dissertation, TH Darmstadt (1991), unveröffentlicht.
- Bach 1997 A. Bach
Diplomarbeit, TU Darmstadt (1997), unveröffentlicht.
- Bachmann 1972 R. Bachmann, F. J. Di Salvo Jr., T. H. Geballe, R. L. Greene,
R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E.
Schwall, H. U. Thomas, R. B. Zubeck
Rev. Sci. Instr. 43, 205 (1972).
- Bergmann 1987 Bergmann-Schaefer
Lehrbuch der Experimentalphysik
Band II – Elektrizität und Magnetismus
de Gruyter (1987).
- Callen 1985 H. B. Callen
Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics
Wiley&Sons (1985).
- Darmstadt 1991-1997 R. Helfrich
Diplomarbeit, TH Darmstadt (1991), unveröffentlicht.
D. Jaeckel
Diplomarbeit, TH Darmstadt (1993), unveröffentlicht.
siehe außerdem:
Ahlheim 1991
Panitz 1993
Langhammer 1996
Helfrich 1996
Bach 1997
- Gopal 1966 E. S. R. Gopal
Specific Heat at Low Temperatures
Heywood Books London (1966).
- Helfrich 1996 R. Helfrich
Kalorimetrische Untersuchungen an Schwere-Fermionen-
Systemen
Der Neue Verlag (ISBN 3-932373-22-7).

- Hemminger 1984 W. Hemminger, G. Höhne
Calorimetry – Fundamentals and Practice
Verlag Chemie (1984).
- Langhammer 1996 C. Langhammer
Diplomarbeit, TH Darmstadt (1996), unveröffentlicht.
- Martin 1968 D. L. Martin
Phys. Rev. 174, 1082 (1968).
- Panitz 1993 C. Panitz
Diplomarbeit, TH Darmstadt (1993), unveröffentlicht.
- Pobell 1996 F. Pobell
Matter and Methods at Low Temperatures
Springer (1996).
- Schutz 1974 R. J. Schutz
Rev. Sci. Instr. 45, 584 (1974).
- Schwall 1975 R. E. Schwall, R. E. Howard, G. R. Stewart
Rev. Sci. Instrum. 46, 1064 (1975).
- Shepherd 1985 J. P. Shepherd
Rev. Sci. Instrum. 46, 1054 (1985).
- Volokitin 1994 Y. E. Volokitin, R. C. Thiel, J. L. de Jongh
Cryogenics 34, 771 (1994).



3 Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen – die Beiträge verschiedener Subsysteme

Im Anschluß an die in Kapitel 2 behandelten meßtechnischen Aspekte, erfolgt in Kapitel 3 eine Beschreibung der physikalischen Modellvorstellungen, die es ermöglichen, die erhaltenen Meßergebnisse zu analysieren. Ausgangspunkt der Meßdatenanalyse ist eine Zerlegung der gemessenen Gesamtwärmekapazität in die Beiträge der einzelnen Subsysteme. Dies setzt voraus, daß Beiträge unterschiedlichen Ursprungs voneinander unabhängig sind und deutlich verschiedene Temperaturabhängigkeiten haben.

Die wichtigsten zur spezifischen Wärme des Festkörpers beitragenden Anteile sind das phononische, das elektronische und das nukleare Subsystem. Die folgenden Abschnitte zeigen eine Auswahl physikalischer Modelle, die Vorhersagen über die spezifische Wärme von Phononen, Elektronen bzw. Atomkernen treffen.

3.1 Phononen

Die quantenmechanische Beschreibung der Schwingungen eines Kristallgitters zeigt, daß das Gitter nur ganzzahlige Vielfache bestimmter Energien aufnehmen bzw. abgeben kann [Ashcroft 1976, Bergmann 1981, Kittel 1996]. Im Quasiteilchenkonzept ist die Aufnahme bzw. Abgabe eines Energiequants $\hbar\omega_i(\vec{k})$ gleichbedeutend mit der Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons im Dispersionszweig i mit dem Wellenvektor \vec{k} . Die Gesamtenergie der Kristallgitterschwingungen ergibt sich aus der Summe aller Phononenenergien:

$$U^G = \sum_{i,\vec{k}} \hbar\omega_i(\vec{k}) \left\{ n_{i\vec{k}} + \frac{1}{2} \right\} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die Summation in Gl. 3.1 erfolgt über alle Dispersionszweige i und Wellenvektoren \vec{k} , wobei $n_{i\vec{k}}$ die Besetzungszahl der Normalmoden bezeichnet. Die spezifische Wärme der Schwingungen des Kristallgitters ergibt sich gemäß:

$$C_V^G = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \sum_{i,k} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_i(\vec{k})}{e^{\frac{\hbar \omega_i(\vec{k})}{k_B T}} - 1} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Um Gl. 3.2 weiter zu vereinfachen werden Näherungen für die Dispersionsrelation $\omega(\vec{k})$ gemacht. Die Debye'sche Näherung berücksichtigt nur die akustischen Zweige der Dispersionsrelation. Mittels der konstanten Schallgeschwindigkeit c werden die akustischen Zweige durch eine lineare Dispersion $\omega=c\bar{k}$ approximiert. Die in Gl. 3.2 auszuführende Summe über alle \vec{k} -Werte wird durch ein \vec{k} -Raum-Integral über eine Kugel mit Radius k_D ersetzt. Nach Einführen der dimensionslosen Größen $x = \hbar \alpha / k_B T$ bzw. $x_D = \hbar \alpha_D / k_B T$, ergibt sich der Debye'sche Ausdruck für den phononischen Beitrag zur spezifischen Wärme, welcher im Grenzfall tiefer Temperaturen $x_D \rightarrow \infty$, mit $\Theta_D = \hbar c k_D / k_B$ als Debye-Temperatur, das bekannte Debye'sche T^3 -Gesetz für die spezifische Wärme der quantisierten Kristallgitterschwingungen liefert (R bezeichnet die molare Gaskonstante $R=8.314\text{J/molK}$):

$$C_V^{\text{Debye}} = 9R \left\{ \frac{T}{\Theta_D} \right\}^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \frac{12\pi^4}{5} R \left\{ \frac{T}{\Theta_D} \right\}^3 \quad \text{für } T \ll \Theta_D \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Eine andere Näherung der Dispersionsrelation stellt die Einstein'sche Näherung dar. Im Gegensatz zur Debye'schen Näherung werden hier lediglich die optischen Zweige betrachtet und mit einer \vec{k} -unabhängigen Dispersion $\omega=\omega_E$ (ω_E als Einstein-Frequenz) beschrieben. Die spezifische Wärme von (optischen) Phononen ergibt sich nach dem Einstein-Modell zu:

$$C_V^{\text{Einstein}} = 3R \left\{ \frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right\}^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}}}{\left\{ e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1 \right\}^2} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Für tiefe Temperaturen verschwindet die spezifische Wärme des Einstein-Modells exponentiell, da eine thermische Anregung der energetisch hoch liegenden optischen Moden fast nicht mehr stattfindet.

3.2 Elektronen

Der Bereich der elektronischen Beiträge zur spezifischen Wärme umfaßt ein weites Themengebiet. Die vorgestellten Modelle zur Beschreibung des Elektronensystems, beginnend mit dem wechselwirkungsfreien Elektronengas bis hin zur Beschreibung hochkorrelierter Elektronensysteme und Ordnungszuständen wie Magnetismus und Supraleitung, können nur einen kleinen Ausschnitt aus diesem Bereich wiedergeben.

3.2.1 Das wechselwirkungsfreie Elektronengas

Die Elektronen-Zustände eines Gases aus nicht-wechselwirkenden Elektronen sind charakterisiert durch den Wellenvektor \vec{k} und die Spin-Quantenzahl s [Ashcroft 1976, Ziman 1992, Kittel 1996]. Unter Wahrung des Pauli'schen Ausschließungsprinzips besetzen jeweils zwei Elektronen, mit verschiedener Spin-Quantenzahl s , einen \vec{k} -Zustand. Nachdem für $T=0$ alle Elektronen auf die zur Verfügung stehenden Zustände verteilt sind, ergibt sich im \vec{k} -Raum die sogenannte Fermi-Kugel, deren Oberfläche die besetzten Elektronenzustände von den unbesetzten trennt. Für endliche Temperaturen können thermische Anregungen dieses Grundzustands nur in unmittelbarer Umgebung der Oberfläche der Fermi-Kugel stattfinden, da nur hier Elektronen von besetzten in unbesetzte Zustände angeregt werden können. Die Gesamtenergie des freien Elektronengases ist nach Gl. 3.5 gegeben durch die Summe über alle Einzel-Elektronenenergien $E(\vec{k})$ multipliziert mit der durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E(\vec{k}))$ bestimmten mittleren Anzahl der Elektronen im jeweiligen Zustand:

$$U^{\text{el}} = 2 \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) f(E(\vec{k})) \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Die Gesamtenergie des Elektronensystems kann unter anderem durch Einführung des Begriffs der Zustandsdichte $D(E)$ ¹ in eine Integraldarstellung bezüglich der Elektronenenergie überführt werden:

¹ $D(E)dE$ gibt die Anzahl der möglichen Elektronenzustände im Energieintervall von E bis $E+dE$ an.

$$U^{\text{el}} = \int f(E) D(E) E \, dE \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Gl. 3.6 ist durch eine Reihenentwicklung, der sogenannten Sommerfeld-Entwicklung, darstellbar [Ashcroft 1976]. Da die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E)$ für endliche Temperaturen nur in einem Bereich $k_B T$ um die Fermi-Energie E_F von der Verteilung bei $T=0$ abweicht und die betrachteten Temperaturen immer klein im Verhältnis zur Fermi-Temperatur sind, kann die Reihenentwicklung nach dem ersten temperaturabhängigen Term abgebrochen werden. Für die spezifische Wärme des wechselwirkungsfreien Elektronengases ergibt sich mit dem Sommerfeld-Koeffizienten γ_0 die bekannte lineare Temperaturabhängigkeit:

$$C_V^{\text{el}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(E_F) T = \gamma_0 T \quad (\text{Gl. 3.7})$$

3.2.2 Die Fermi-Flüssigkeit

Eine Möglichkeit, elektronische Korrelationen zu berücksichtigen, ohne die exakte Form der mikroskopischen Wechselwirkungen anzugeben, bietet Landau's Theorie der Fermi-Flüssigkeit [Nozières 1964]. Eine Fermi-Flüssigkeit liegt vor, wenn sich die energetisch niedrig liegenden Anregungen des wechselwirkenden Elektronensystems als Anregungen von Quasiteilchen beschreiben lassen und jeder Quasiteilchenanregung genau eine Elektronenanregung im nicht-wechselwirkenden Elektronengas entspricht. Die physikalischen Eigenschaften der Fermi-Flüssigkeit entsprechen dadurch dem eines Gases nicht-wechselwirkender Elektronen mit einer gegenüber der Elektronenmasse m_0 veränderten Masse m^* . Dies führt für die Fermi-Flüssigkeit zu einer linearen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme mit entsprechend der renormierten Elektronenmasse m^* verändertem Proportionalitätsfaktor:

$$C_V^{\text{FF}} = \left\{ \frac{m^*}{m_0} \right\} \gamma_0 T \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Die Bestimmung von m^* kann entweder durch eine mikroskopische Theorie oder das Experiment erfolgen.

3.2.3 Einzelne magnetische Verunreinigungen - der Kondo-Effekt

Für einfache Metalle wird im Grenzfall tiefer Temperaturen auf Grund von Störstellen ein temperaturunabhängiger Beitrag zum elektrischen Widerstand beobachtet [Ashcroft 1976]. Dieses Verhalten ändert sich dramatisch, wenn die Störstellen ein magnetisches Moment tragen. Im Experiment zeigt sich für Metalle, die magnetische Fremdatome in sehr kleinen Konzentrationen enthalten, ein zu tiefen Temperaturen ansteigender Beitrag zum elektrischen Widerstand, der sogenannte Kondo-Effekt [Ashcroft 1976 und dortige Referenzen]. Ausgangspunkt einer Erklärung dieses Effekts durch die Wechselwirkung einer einzelnen magnetischen Verunreinigung mit den Leitungselektronen ist das Kondo- oder s-d-Austausch-Modell² [Kasuya 1956, Hewson 1993, Fulde 1991]:

$$H_{s-d} = \sum_{k,\sigma} E_k c_{k,\sigma}^+ c_{k,\sigma} + J \vec{S}_d \cdot \vec{s}_c(0) \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Der erste Term in Gl. 3.9 stellt die kinetische Energie der Leitungselektronen dar. Die Wechselwirkung der magnetischen Verunreinigung mit den Leitungselektronen berücksichtigt der zweite Term in Gl. 3.9 als Heisenberg-Austausch-Wechselwirkung mit einer Kopplungskonstante J zwischen einem lokalen magnetischen Moment \vec{S}_d und dem Spin der Leitungselektronen am Ort ($\vec{r} = 0$) der Verunreinigung. Kondo konnte zeigen, daß eine störungstheoretische Behandlung des s-d-Austauschmodells (in dritter Ordnung für J) zu einem divergierenden magnetischen Streuquerschnitt führt. Die magnetischen Spin-Flip-Streuungen der Leitungselektronen am Verunreinigungsspin erklären den beobachteten logarithmischen Anstieg des Widerstands zu tiefen Temperaturen [Kondo 1964]. Für $T \rightarrow 0$ ergibt sich ein unmagneti-

² Das s-d-Austausch-Modell, entwickelt zur Beschreibung von magnetischen Verunreinigungen durch 3d-Übergangsmetall-Elemente, geht von einem Verunreinigungsspin $S=1/2$ aus. Eine Erweiterung auf beliebige Verunreinigungsspins ist das Coqblin-Schrieffer-Modell [Coqblin 1969].

scher Viel-Teilchen-Grundzustand, da das magnetische Moment des Störatoms von den Spins der Leitungselektronen kompensiert wird.

Eine allgemeinere Betrachtung der Wechselwirkung von magnetischen Verunreinigungen mit Leitungselektronen stellt das Anderson-Modell dar [Anderson 1961, Hewson 1993, Fulde 1991]:

$$H = \sum_m E_d n_m^d + \frac{U}{2} \sum_{m \neq m'} n_m^d n_{m'}^d + \sum_{\vec{k}, \sigma} E(\vec{k}) c_{\vec{k}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\vec{k}, m, \sigma} \left\{ V_{m, \sigma}(\vec{k}) d_m^+ c_{\vec{k}, \sigma} + V_{m, \sigma}^*(\vec{k}) c_{\vec{k}, \sigma}^+ d_m \right\} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Das Anderson-Modell erfaßt die Modifizierung der atomaren d-Elektronen-Wellenfunktionen der magnetischen Verunreinigung durch das Vorhandensein eines „Sees“ von Leitungselektronen. Der erste bzw. dritte Term stellt die kinetische Energie der d-Elektronen bzw. der Leitungselektronen dar. Die Coulomb-Abstoßung zweier d-Elektronen am gleichen Ort wird durch den zweiten Term beschrieben. Der vierte Term berücksichtigt die Hybridisierung der Wellenfunktionen von d-Elektronen und Leitungselektronen. Das s-d-Austausch-Modell und das Anderson-Modell sind identisch, falls das d-Niveau weit unterhalb der Fermi-Energie liegt (Grenzfall lokaler magnetischer Momente) und $V_{m, \sigma}(\vec{k})$ hinreichend klein ist. Für diesen Grenzfall liefert die Schrieffer-Wolff-Transformation einen Zusammenhang zwischen der Kopplungskonstante J des s-d-Austauschmodells und der Hybridisierungsstärke $V_{m, \sigma}(\vec{k})$ des Anderson-Modells [Schrieffer 1966]. Beide Modelle können mit Hilfe des Bethe-Ansatzes exakt gelöst werden [Andrei 1980, Wiegmann 1981]. Die auf der Basis der Lösung des s-d-Austausch-Modells von Desgranges und Schotte berechnete spezifische Wärme ist in Abb. 3.1 gezeigt [Desgranges 1982]. Die charakteristische Energieskala des s-d-Austausch-Modells ist die in Abb. 3.1 zur Normierung der Temperaturachse verwendete Kondo-Temperatur T_K , die über den Zusammenhang $T_K = (2E_F/\pi) \exp(-\pi/2J)$ mit der Kopplungskonstante J verknüpft ist [Desgranges 1982]. Da die Berechnung der spezifischen Wärme gemäß der exakten Lösung des s-d-Austausch-Modells einen enormen numerischen Aufwand erfordert, wird zur Anpassung von Meßdaten oft das gut approximierende Resonanz-Level-Modell benutzt [Schotte 1975]. Das Resonanz-Level-Modell „simuliert“ die infolge der Wechselwirkungen von lokalen Momenten und Leitungselektronen entstehende

Abrikosov-Suhl-Resonanz als Lorentz-artige Resonanz in der Zustandsdichte an der Fermikante. Die Breite der Resonanz ist Δ . Im Magnetfeld erfolgt eine Zeeman-Aufspaltung der Resonanz gemäß $E=g\mu_B H$, g ist der Landé-Faktor und μ_B das Bohr'sche Magneton. Die spezifische Wärme des Resonanz-Level-Modells ergibt sich für einen Verunreinigungsspin mit $S=1/2$ nach Gl. 3.11 zu [Schotte 1975]:

$$C = 2k_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{\Delta + iE}{2\pi k_B T} \left[1 - \frac{\Delta + iE}{2\pi k_B T} \Psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta + iE}{2\pi k_B T} \right) \right] \right\} \quad \text{Gl. 3.11}$$

Ψ' ist die Ableitung der Digamma-Funktion [Bronstein 1989]. In Abb. 3.1 ist zu sehen, daß die Ergebnisse der spezifischen Wärme, berechnet nach der exakten Lösung des Kondo-Modells, und die des Resonanz-Level-Modells mit $\Delta/k_B = T_K$ um weniger als zehn Prozent voneinander abweichen. Die normierte Auftragung $CT_K/k_B T$ gegen T/T_K im Inset von Abb. 3.1 zeigt, daß sich für beide Modelle im Grenzfall $T \rightarrow 0$

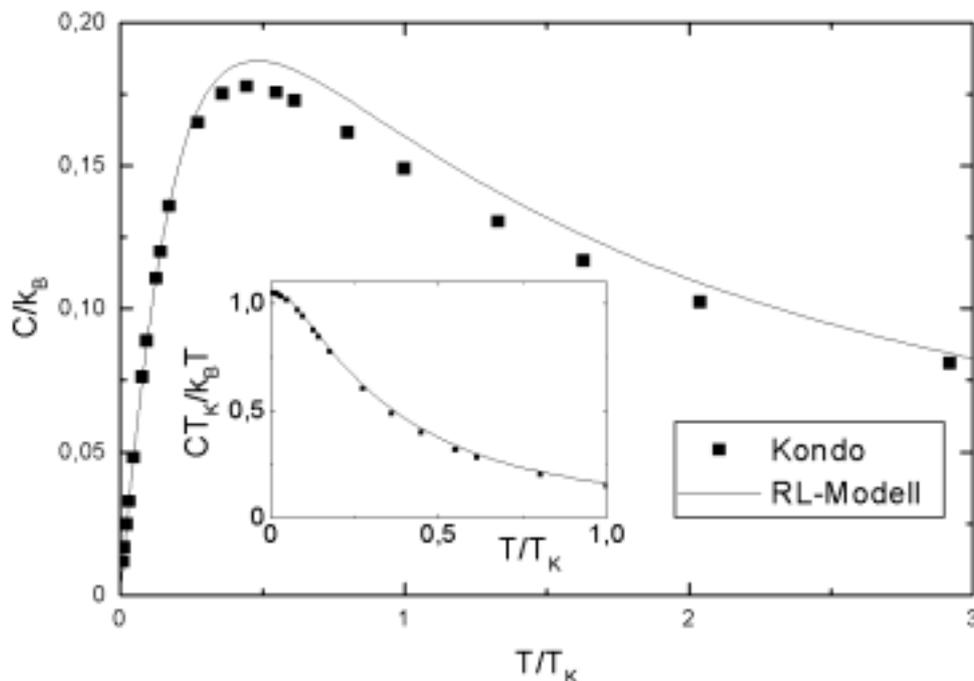


Abb. 3.1: Vergleich der von Desgranges und Schotte [Desgranges 1982] gemäß der exakten Lösung des Kondo-Modells (■) berechneten spezifische Wärme mit der des Resonanz-Level-Modells (—) in einer normierten Auftragung C/k_B gegen T/T_K . Im Inset sind die gleichen Daten einer entsprechend normierten Auftragung von C/T zu sehen.

ein konstanter Wert für $\gamma=C/T$ ergibt. Ein Vergleich mit Gl. 3.8 macht deutlich, daß das Tieftemperaturverhalten des s-d-Austausch-Modells dem einer Fermi-Flüssigkeit entspricht. Der für $T \rightarrow 0$ erreichte Wert von γ skaliert mit $1/T_K$.

Zur Beschreibung der Schwere-Fermionen-Systeme müssen die von einer einzelnen magnetischen Verunreinigung ausgehenden Modelle auf ein regelmäßiges Gitter von magnetischen Atomen erweitert werden. Eine mögliche Erweiterung ist das Anderson-Gitter-Modell, dessen Lösung allerdings bis heute aussteht [Hewson 1993, Grewe 1991].

3.2.4 Zwei magnetische Verunreinigungen - konkurrierende Wechselwirkungen

In einer Erweiterung des Kondo-Modells betrachtet man zwei magnetische Ionen (an den Positionen \vec{r}_1 und \vec{r}_2) in einem „See“ aus Leitungselektronen [Jayaprakash 1981, Jones 1987]. Neben der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Wechselwirkung des einzelnen Störatoms mit den Leitungselektronen, der Einzel-Ionen-Kondo-Wechselwirkung, ist im Zwei-Ionen-Kondo-Modell die RKKY-Wechselwirkung der Störatome untereinander zu berücksichtigen. Als RKKY-Wechselwirkung bezeichnet man die durch Leitungselektronen vermittelte, dadurch indirekte, Austausch-Wechselwirkung magnetischer Ionen [Kittel 1968]. Der Wechselwirkungsanteil des Zwei-Ionen-Kondo-Modells ist gegeben durch [Jones 1988]:

$$H_{\text{ww}} = J \left\{ \vec{s}_c(\vec{r}_1) \cdot \vec{S}_1 + \vec{s}_c(\vec{r}_2) \cdot \vec{S}_2 \right\} \quad (\text{Gl. 3.12})$$

Durch die RKKY- Wechselwirkung tritt neben der charakteristischen Energieskala T_K der Einzel-Ionen-Kondo-Wechselwirkung eine weitere Energieskala T_{RKKY} auf. Der Grundzustand des Zwei-Ionen-Kondo-Modells wird durch das Verhältnis der relevanten Energieskalen T_K und T_{RKKY} bestimmt. Falls $T_K \gg T_{\text{RKKY}}$ ergibt sich ein unmagnetischer Grundzustand zweier unabhängiger magnetischer Verunreinigungen, die jeweils nach dem Einzel-Ionen-Kondo-Modell zu beschreiben sind. Der andere Extremfall $T_{\text{RKKY}} \gg T_K$ führt zu einer magnetischen Ordnung der Verunreinigungen. Eine Kompensation der magnetischen Momente durch den Kondo-Effekt findet nicht mehr statt. Sind T_K und T_{RKKY} von gleicher Größenordnung,

entsteht durch die Konkurrenz von Einzel-Ionen-Kondo-Wechselwirkung und RKKY-Wechselwirkung eine komplizierte Situation. Jones et al. konnten zeigen, daß im Phasendiagramm³ des Zwei-Ionen-Kondo-Modells ein kritischer Punkt auftritt, wenn das Verhältnis der renormierten RKKY-Temperatur und der Kondo-Temperatur einen Wert von ca. 2.2 annimmt und volle Teilchen-Loch-Symmetrie vorliegt [Jones 1988]. In der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punkts ist die RKKY-Temperatur von gleicher Größenordnung wie die Kondo-Temperatur, stellt aber im Gegensatz zur Kondo-Temperatur keine charakteristische Energieskala des Systems mehr dar [Gan 1995a]. Die Konkurrenz der Wechselwirkungen führt auf eine neue Energieskala T_c , mit $T_c \ll T_K$ (exakt am kritischen Punkt: $T_c=0$). Weit unterhalb der neuen Temperaturskala T_c ($T \ll T_c$) ist das System als Fermi-Flüssigkeit beschreibbar. Im Gegensatz dazu zeigen sich für Temperaturen $T \gg T_c$ starke Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeits-Verhalten [Gan 1995a, Fabrizio 1995]. Ähnlich wie beim Erreichen der Kondo-Temperatur im Einzel-Ionen-Kondo-Modell eine drastische Erhöhung von $\gamma=C/T$ auftritt (vgl. Abb. 3.1), erwartet man für das Zwei-Ionen-Kondo-Modell eine weitere Erhöhung von $\gamma=C/T$ beim Erreichen von T_c [Gan 1995a]. Die spezifische Wärme des Zwei-Ionen-Kondo-Modells für den Übergangsbereich von Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten zu Fermi-Flüssigkeits-Verhalten wurde von Gan in Abhängigkeit der Temperaturskalen T_K und T_c berechnet⁴ [Gan 1995a]:

$$\frac{C}{T} = 2T_K^2 \beta^4 \int_0^{\infty} \frac{dx}{\pi} \frac{x}{e^x + 1} \frac{x^4 T_K - T_c (x^2 - \beta^2 T_c T_K) (3x^2 + \beta^2 T_c T_K)}{\{(x^2 - \beta^2 T_c T_K)^2 + (x\beta T_K)^2\}^2} \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Die spezifische Wärme des Übergangsbereichs nach Gl. 3. 13 ist in Abb. 3.2 in einer Auftragung $C T_K / T$ gegen T / T_K für verschiedene Werte von T_c / T_K zu sehen (Abb. 3.2 ist der Veröffentlichung [Gan 1995a] entnommen).

Die Physik des Zwei-Ionen-Kondo-Modells läßt sich im Bereich des kritischen Punkts auf ein Zwei-Kanal-Kondo-Modell (vgl. nächster Abschnitt) abbilden [Gan 1995b]. Obwohl das Zwei-Ionen-Kondo-Modell lediglich zwei magnetische Verunreinigungen berücksichtigt, wird vermutet, daß die wesentlichen Ergebnisse dieses Modells auch

³ Als Phasendiagramm bezeichnen die Autoren die Angabe der verschiedenen Lösungsbereiche des Zwei-Ionen-Kondo-Modells in Abhängigkeit des Verhältnisses aus renormalisierter RKKY-Temperatur und Kondo-Temperatur sowie der normierten Brechungsstärke der Teilchen-Loch-Symmetrie [Gan 1995a].

⁴ $\beta=1/T$; mit $k_B=1$.

für das regelmäßige Gitter von magnetischen Atomen in den Schwere-Fermionen-Verbindungen gültig bleiben [Gan 1995a].

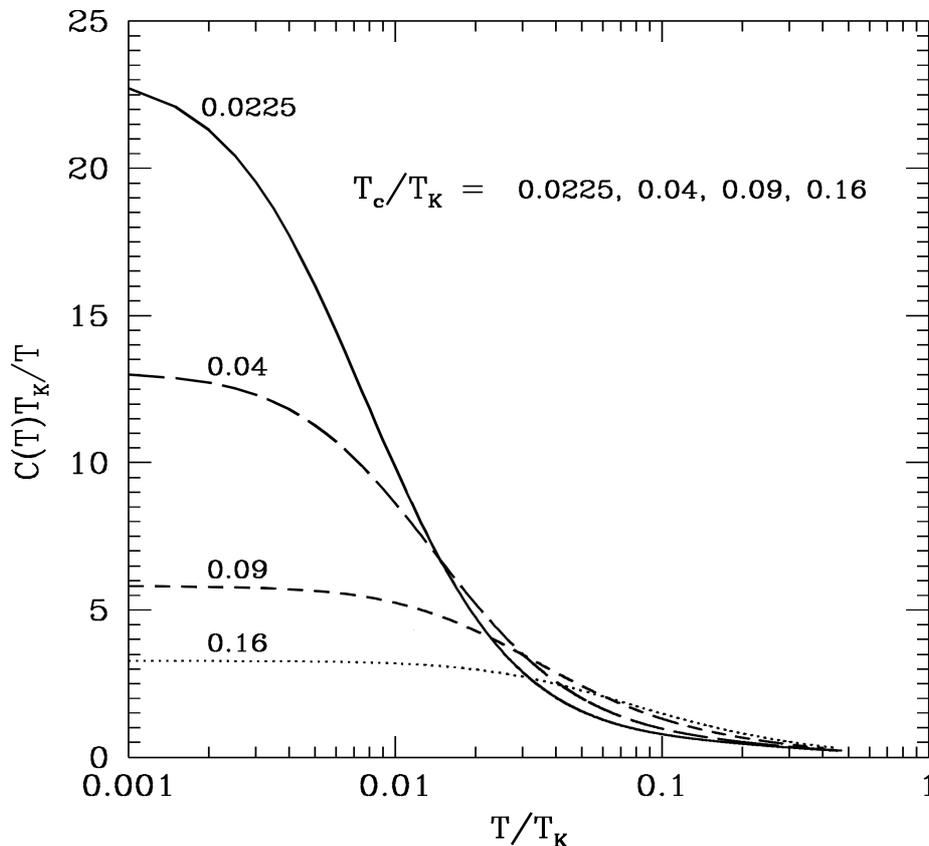


Abb. 3.2: Spezifische Wärme des Zwei-Ionen-Kondo-Modells im Übergangsbereich von Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten zu Fermi-Flüssigkeits-Verhalten nach Gl. 3.13 für verschiedene Werte von T_c/T_K (vgl. Text). Die Abbildung ist der Veröffentlichung [Gan 1995a] entnommen.

3.2.5 Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeits-Verhalten

3.2.5.1 Der Mehr-Kanal-Kondo-Effekt

Die in Abschnitt 3.2.3 erläuterte Behandlung des Kondo-Effekts berücksichtigt bei der Beschreibung der Wechselwirkung von Leitungselektronen und magnetischem Fremdatom nur einen „Typ“ von Leitungselektronen. In einer Verallgemeinerung, dem Mehr-Kanal-Kondo-Modell, läßt man mehrere, in einer bestimmten Art und Weise verschiedene, Typen von Leitungselektronen zu⁵ [Nozières 1980]. Leitungs-

⁵ Dies können zum Beispiel aus verschiedenen Bändern stammende Leitungselektronen sein.

elektronen verschiedenen Typs ordnet man verschiedenen Kanälen zu. Der Kanalindex wird somit zu einem zusätzlichen Freiheitsgrad des Modells [Cox 1993]. In der mathematischen Beschreibung des Mehr-Kanal-Kondo-Modells muß die Charakterisierung der Leitungselektronenzustände durch die Angabe des Kanalindex erweitert werden (vgl. Gl. 3.9 bzw. Gl. 3.10). Die Grundzustandseigenschaften des Mehr-Kanal-Kondo-Modells werden durch die Anzahl der vorhandenen Kanäle N und den Spin S der magnetischen Verunreinigung bestimmt [Nozières 1980, Kim 1997]. Ist die Anzahl der Kanäle $N=2S$ wird das magnetische Moment des Störatoms, wie im Fall des 1-Kanal-Kondo-Effekts ($N=1$; $S=1/2$), im Bereich tiefer Temperaturen durch die Wechselwirkung mit den Leitungselektronen vollständig abgeschirmt. Der Grundzustand ist für $N=2S$ unmagnetisch. Für $N<2S$ reicht die Anzahl der Leitungselektronen nicht zu einer vollständigen Kompensation des Verunreinigungsmoments aus, der Grundzustand ist magnetisch mit einem teilkompensierten Moment. Für $N>2S$ ist das magnetische Moment der Verunreinigung durch die Leitungselektronen überkompensiert, was physikalisch zu einer völlig neuen Situation führt. Es läßt sich zeigen, daß für den Fall $N>2S$ grundlegende Prinzipien der Fermi-Flüssigkeits-Theorie verletzt sind [Nozières 1980, Ludwig 1994]. Für den einfachsten nicht-trivialen Fall $N=2$; $S=1/2$ führt das Mehr-Kanal-Kondo-Modell bei tiefen Temperaturen auf eine logarithmisch divergierende spezifische Wärme [Cox 1993, und dort angegebene Referenzen]:

$$\frac{C}{T} = a \ln \left\{ \frac{T_k}{T} \right\} \quad (\text{Gl. 3. 14})$$

Das System kann zu einer Fermi-Flüssigkeit zurückkehren, wenn entweder eine Anisotropie bezüglich des Kanals auftritt, d.h. die Entartung bezüglich des Kanalindex aufgehoben wird, oder ein magnetisches Feld an die z-Komponente des Verunreinigungsspins koppelt [Affleck 1992].

3.2.5.2 Magnetische Quanten-Phasenübergänge

Als magnetischen Quanten-Phasenübergang bezeichnet man den Phasenübergang von einer langreichweitig magnetisch geordneten Phase in eine magnetisch ungeordnete Phase als Funktion eines nicht-thermischen Kontrollparameters bei der

Temperatur $T=0$ ⁶ [Hertz 1976, Millis 1993, Zülicke 1995, Moriya 1995, Mishra 1998]. An die Stelle der thermischen Fluktuationen, die einen klassischen Phasenübergang „treiben“, treten Quantenfluktuationen. Das System befindet sich genau am Quantenkritischen Punkt, wenn der Kontrollparameter seinen kritischen Wert annimmt, d. h. der Phasenübergang genau bei $T=0$ stattfindet. Obwohl das System am kritischen Punkt für kleine, aber endliche, Temperaturen $T>0$ noch nicht magnetisch geordnet ist, werden die Tieftemperatureigenschaften, in Form von kritischen magnetischen Fluktuationen, bereits maßgeblich durch den Magnetismus bestimmt. Renormierungs-Gruppentheorie [Millis 1993] sowie phänomenologische Spinfluktuationstheorie [Moriya 1995] sagen für die spezifische Wärme eines fermionischen Systems in der Nähe einer antiferromagnetischen Instabilität bei $T=0$ folgendes Tieftemperaturverhalten voraus⁷:

$$\frac{C}{T} = \gamma_0 - a\sqrt{T} \quad (\text{Gl. 3. 15})$$

Dieser Ausdruck für die spezifische Wärme ist gültig, wenn die charakteristische Energie der Spinfluktuationen im Bereich der thermischen Energie $k_B T$ liegt (Region II und III im Phasendiagramm von [Millis 1993]). Der Beitrag γ_0 ist durch die Nähe zum Quantenkritischen Punkt erhöht. Die charakteristische T -Abhängigkeit $\propto\sqrt{T}$ geht auf die kritischen (dreidimensionalen, vgl. Fußnote 8) Fluktuationen zurück. Der Begriff Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten in der Nähe eines Quantenkritischen Punkts ist so zu verstehen, daß $\gamma=C/T$ bis zu tiefsten Temperaturen in der Form $\gamma(T)=\gamma_0+\gamma_r(T)$ temperaturabhängig bleibt und die Rest-Temperaturabhängigkeit $\gamma_r(T)$ nicht durch Korrekturterme im Rahmen der Fermi-Flüssigkeits-Theorie erklärt werden kann. Die beobachtete Rest-Temperaturabhängigkeit führt auf einen neuen Beitrag, den Beitrag der kritischen Fluktuationen.

Die Physik der Schwere-Fermionen-Systeme ist entscheidend durch die Konkurrenz von Kondo-Wechselwirkung und RKKY-Wechselwirkung geprägt [Doniach 1977, Steglich 1996]. Ob ein unmagnetischer oder ein langreichweitig, magnetisch geord-

⁶ Ein Beispiel hierfür ist der für $T=0$ durch Variation der Austauschkopplung (in diesem Beispiel der Kontrollparameter) zwischen den elektronischen Spins herbeigeführte Phasenübergang des itineranten Ferromagneten zum Paramagneten.

⁷ Moriya et al. sagen zusätzlich für höhere Temperaturen einen Bereich voraus, indem die \sqrt{T} -Abhängigkeit von $\gamma=C/T$ in eine logarithmische Temperaturabhängigkeit übergeht [Moriya 1995].

netter Grundzustand erreicht wird, hängt von der empfindlichen Balance dieser Wechselwirkungen ab. Meist ist es möglich langreichweitige magnetische Ordnung in diesen Verbindungen durch Druck oder Zulegierung von Fremdatomen leicht zu unterdrücken bzw. herbeizuführen [z. B. Löhneysen 1995, Steglich 1996, Graf 1997, Bauer 1999]. Aus diesem Grund wird für viele Schwere-Fermionen-Verbindungen die Nähe zu einem Quanten-Phasenübergang vermutet, wobei Druck bzw. Stöchiometrie als Kontrollparameter fungieren.

3.2.5.3 Der Einfluß von Unordnung - die Griffith-Phase

Zur Untersuchung von magnetischen Grundzustandseigenschaften wird oftmals in einer Legierungsreihe die Stöchiometrie der zu untersuchenden Verbindung systematisch verändert. Um Grundzustandseigenschaften von Proben mit verschiedener Stöchiometrie vergleichen zu können, muß der Einfluß von zwangsläufig auftretender Unordnung erfaßt werden.

Wie sich Unordnung auf die physikalischen Eigenschaften eines magnetischen Systems auswirken kann, zeigt sich in der sogenannten Griffith-Phase. Als Griffith-Phase bezeichnet man ein gestörtes magnetisches System im Temperaturbereich $T_c < T < T_G$. Die untere Grenze der Griffith-Phase ist die magnetische Übergangstemperatur des gestörten Systems T_c . Zu hohen Temperaturen ist die Existenz der Griffith-Phase durch die Griffith-Temperatur T_G begrenzt, welche der kritischen Temperatur des ungestörten Systems entspricht [Binek 1995]. Griffith konnte am Beispiel des gestörten Ising-Ferromagneten zeigen, daß innerhalb der Griffith-Phase die Magnetisierung M eine nicht-analytische Funktion des externen Magnetfelds H für $H=0$ ist [Griffith 1969]. Physikalische Größen können im Bereich der Griffith-Phase divergieren, noch bevor das System langreichweitig magnetisch ordnet [McCoy 1969]. Physikalisch läßt sich das Verhalten innerhalb der Griffith-Phase als kontinuierliche Abfolge lokaler Phasenübergänge deuten, bei denen sich auf einem paramagnetischen „Hintergrund“ magnetisch geordnete Cluster verschiedener Ausdehnung bilden (Quasikritisches Verhalten [Binek 1995]).

Für gewisse Schwere-Fermionen-Systeme wird die durch Unordnung verursachte Bildung von magnetisch geordneten Clustern, d. h. die Existenz einer Griffith-Phase in der Nähe eines Quantenkritischen Punkts ($T_c=0$, vgl. Abschnitt 3.2.6) diskutiert

[Castro Neto 1998]. Die Autoren erklären beobachtete Nicht-Fermi-Flüssigkeits-artige, d. h. zu tiefen Temperaturen ansteigende Werte von $\gamma=C/T$, durch den divergierenden Beitrag der Griffith-Phase:

$$\frac{C}{T} = aT^{-1+\lambda} ; \lambda < 1 \quad (\text{Gl. 3.16})$$

Ein eindeutiger Nachweis der Existenz einer Griffith-Phase in einem schweren Fermionen-System ist noch nicht erfolgt. Die gemäß Gl. 3. 16 vorhergesagte Divergenz von $\gamma=C/T$ ist für $0.8 \lesssim \lambda < 1$ im Rahmen der experimentellen Auflösung nicht von einer logarithmischen Divergenz⁸ (vgl. Gl. 3.14) zu unterscheiden [Andrade 1998].

3.2.6 Elektronische Ordnungsphänomene - Supraleitung

Sind für Teilchenanregungen unmittelbar oberhalb der Fermi-Energie freie Zustände verfügbar, spricht man von einem normalen metallischen Zustand. In der bisherigen Diskussion von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen wurde nur die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt. Existiert im Bereich der Fermi-Energie eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Elektronen, so kann es unterhalb der kritischen Temperatur T_c zur Bildung von Elektronen-Paaren kommen – das Metall wird supraleitend [Parks 1969, Buckel 1990]. Diese Cooper-Paar-Bildung führt zu einer Energielücke im Anregungsspektrum, welche für tiefe Temperaturen zu einer exponentiellen Abhängigkeit der elektronischen spezifischen Wärme des Supraleiters führt:

$$C = a \gamma T_c e^{-\frac{cT_c}{T}} \quad (\text{Gl. 3.17})$$

⁸ Neben dem in Abschnitt 3.2.6 erläuterten Zwei-Kanal-Kondo-Modell liefern auch folgende Modelle logarithmische Temperaturabhängigkeiten für $\gamma=C/T$:

- eine durch Unordnung verursachte statistische Verteilung von Einzel-Ionen-Kondo-Temperaturen [Bernal 1995].
- Kopplung von dreidimensionalen Leitungselektronen an zweidimensionale ferromagnetische Spin-Fluktuationen in der Nähe eines quantenkritischen Punkts [Rosch 1997].

Die Konstanten a und c liegen für einfache Element-Supraleiter im Bereich von $a \approx 9$ bzw. $b \approx 1.5$ [Buckel 1990], γ bezeichnet den Koeffizienten der linearen spezifischen Wärme des normalleitenden Zustands. Falls sich die Energielücke nicht über der gesamten Fermi-Fläche öffnet, werden für die spezifische Wärme des supraleitenden Zustands Potenzgesetze der Form $C = aT^n$ erwartet. Der Exponent n wird durch die Form der Nullstellen der Energielücke bestimmt ($n=2$ für linienförmige Nullstellen, $n=3$ für punktförmige Nullstellen [Grewe 1991]).

Der Phasenübergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand bei der kritischen Temperatur T_c ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung (für $B=0$), was in der spezifischen Wärme einen Sprung ΔC bei T_c bedingt. Die BCS-Theorie der Supraleitung gibt die Größe dieses Sprungs normiert auf die spezifische Wärme des normalleitenden Zustand bei T_c an [Parks 1969]:

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1.43 \quad (\text{Gl. 3. 18})$$

Die BCS-Theorie kann, neben der Beschreibung des Phasenübergangs zur Supraleitung durch Elektron-Elektron-Paarung auch einen magnetischen Übergang in einen Spin-Dichte-Wellen-Grundzustand aufgrund einer Elektron-Loch-Paarung übertragen werden [Grüner 1994].

Die Entdeckung von Supraleitung in der Schwere-Fermionen-Verbindung CeCu_2Si_2 durch Steglich et al. hat gezeigt, daß die Kondensation in einen Paarzustand auch für die sehr komplexen Quasiteilchen des hochkorrelierten Schwere-Fermionen-Zustands möglich ist [Steglich 1979].

3.3 Atomkerne

Atomkerne tragen dann zur spezifischen Wärme des Festkörpers bei, wenn diese einen Kernspin besitzen und die Entartung der Kernspin-Niveaus durch Wechselwirkungen aufgehoben wird. Der nukleare Beitrag ist dann als Schottky-Anomalie zu beschreiben.

3.3.1 Die Schottky-Anomalie

Als Schottky-Anomalie bezeichnet man allgemein den Beitrag eines Systems diskreter Energieniveaus zur spezifischen Wärme. Die Gesamtenergie E eines Systems von N unabhängigen, thermisch besetzten Energieniveaus E_1 bis E_m (Grundzustand $E_0=0$) mit einer jeweiligen Entartung g_1 bis g_m , ist gegeben durch [Gopal 1966]:

$$E = N \frac{\sum_{r=0}^m E_r g_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{\sum_{r=0}^m g_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}} \quad (\text{Gl. 3. 19})$$

Die spezifische Wärme dieses Systems ergibt sich durch Differentiation von Gl. 3. 19 nach der Temperatur⁹. Für den einfachsten Fall von $N=N_A$ (N_A Avogadro-Zahl, $R=N_A k_B$ allgemeine Gaskonstante) unabhängigen Zwei-Niveau-Systemen, d. h. neben dem Grundzustand $E_0=0$ existiert ein angeregter Zustand $E_1/k_B=\Delta$, ergibt sich mit der Annahme gleicher Entartung $g_0=g_1$:

$$C = R \left\{ \frac{\Delta}{T} \right\}^2 \frac{e^{-\frac{\Delta}{T}}}{\left\{ 1 + e^{-\frac{\Delta}{T}} \right\}^2} \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Für tiefe Temperaturen $T \ll \Delta$ steigt die spezifische Wärme nach Gl. 3.20 näherungsweise exponentiell an. Bei $T_m = 0.42\Delta$ ergibt sich im Kurvenverlauf ein Maximum. Für hohe Temperaturen $T \gg \Delta$ erhält man in guter Näherung einen zu $1/T^2$ -proportionalen Abfall der spezifischen Wärme. Diese charakteristische Kurvenform der Schottky-Anomalie tritt als signifikanter Beitrag zur spezifischen Wärme auf, wenn die Aufspaltungsenergie der diskreten Energieniveaus in die Größenordnung der Meßtemperaturen fällt. Die Beobachtung einer Schottky-Anomalie kann noch keinen Aufschluß darüber geben, in welchem Teilsystem des Festkörpers diskrete Energieniveaus vorliegen. Beiträge nuklearer Schottky-Anomalien, verursacht durch die

⁹ Das Ergebnis für die spezifische Wärme diskreter Energie-Niveaus kann auch über den Grenzfall $\Delta=0$ des bereits diskutierten Resonanz-Level-Modells hergeleitet werden (vgl. Gl. 3.10).

Aufspaltung entarteter Kernspin-Niveaus, treten im allgemeinen erst bei sehr tiefen Temperaturen auf und sind daher einfacher zu identifizieren. Wertvolle Informationen können einer gemessenen Schottky-Anomalie dann entnommen werden, wenn die zur Aufspaltung führenden Wechselwirkungen bekannt sind und die Energieniveaus berechnet werden können.

3.3.2 Die magnetische Hyperfein-Dipol-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung des magnetischen Kern-Dipolmoments $\vec{\mu}$ mit einem am Kernort (in z-Richtung) auftretenden effektiven Magnetfeld \vec{B}_{eff} ist mit dem Kernspin \vec{I} , den möglichen z-Komponenten des Kernspins m , dem nuklearen g-Faktor g_n und dem Kernmagneton μ_n gegeben durch [Schatz 1997]:

$$H_{\text{hf}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} = -g_n \mu_n \vec{I} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} = -g_n \mu_n m B_{\text{eff}} \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Da m nur ganzzahlige Werte zwischen $-I$ und I annehmen kann, tritt eine äquidistante Aufspaltung der entarteten $2I+1$ Kernspin-Niveaus im effektiven Magnetfeld auf:

$$\Delta E = E(m) - E(m') = -g \mu_n B_{\text{eff}} \quad (\text{Gl. 3.22})$$

Da diese Aufspaltungsenergie in der Regel sehr klein ist, ist in der spezifischen Wärme meist nur die Hochtemperaturflanke der nuklearen Schottky-Anomalie $C_n = \alpha/T^2$ an der unteren Grenze des Meßbereichs aufzulösen. Der Proportionalitätsfaktor α (pro Mol) ist über folgenden Zusammenhang mit dem effektiven Magnetfeld am Kernort verknüpft:

$$\alpha = \alpha_0 B_{\text{eff}}^2 = N_A \frac{I(I+1)}{3 k_B} (h\nu_{\text{NMR}})^2 B_{\text{eff}}^2 \quad (\text{Gl. 3.23})$$

Jede Kernart verfügt über einen charakteristischen Proportionalitätsfaktor α_0 [Pobell 1996]. Dieser kann gemäß Gl. 3. 23 aus der für alle Element-Isotope bekannten

NMR-Frequenz ν_{NMR} [Sheffield 1999] berechnet werden (N_A bezeichnet die Avogadro-Konstante). Die NMR-Frequenz (zumeist angegeben kHz/T) entspricht mit $h\nu_{\text{NMR}}$ der Aufspaltungsenergie des jeweiligen Kerns bei einem Magnetfeld am Kernort von $B_{\text{eff}}=1\text{T}$.

Das am Kernort vorliegende Magnetfeld B_{eff} setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen [Freeman 1965]. Neben von außen angelegten Feldern B_{ext} tragen interne Magnetfelder zum effektiven Hyperfeinfeld bei [Schatz 1997]. Die elektronisch bedingten Hyperfeinfelder sind proportional zur elektronischen Magnetisierung [Freeman 1965]. Das heißt, daß jeder elektronische Effekt, der zur elektronischen Magnetisierung beiträgt, auch ein Hyperfeinfeld verursacht. Die Proportionalitätsfaktoren zwischen Hyperfeinfeld und elektronischer Magnetisierung werden als Hyperfeinkopplungskonstanten bezeichnet und können z. B. durch NMR-Messungen bestimmt werden. Die Hyperfeinkopplungskonstanten können sehr große Werte annehmen. Durch Induktion eines stark an den Kern koppelnden elektronischen Moments, kann daher ein von außen angelegtes, vergleichsweise kleines Magnetfeld, ein sehr großes Hyperfeinfeld verursachen [Bonville 1994].

3.3.3 Die elektrische Hyperfein-Quadrupol-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung des elektrischen Kern-Quadrupolmoments Q mit dem elektrischen Feldgradienten eq (e Elementarladung) ist mit η als Asymmetrie-Parameter gegeben durch [Schatz 1997]:

$$H_Q = \frac{3 e^2 q Q}{4 I (2I - 1)} \left\{ m^2 - \frac{1}{3} I (I + 1) + \frac{\eta}{3} (I_x^2 - I_y^2) \right\} \quad (\text{Gl. 3. 24})$$

Die Hyperfein-Quadrupol-Wechselwirkung tritt nur für Kerne mit $I > 1/2$ auf, da $Q=0$ für $I \leq 1/2$. Für sphärische und kubische Kristallsymmetrie erfolgt ebenfalls keine Aufspaltung, da alle Komponenten des Feldgradienten verschwinden. Für Kerne mit $I > 1/2$ in niedrig-symmetrischer Kristallumgebung erhält man unter Vernachlässigung des Asymmetrieterms eine Aufspaltung der Kernspin-Niveaus der Größe:

$$\Delta E_Q = E_Q(m) - E_Q(m') = \frac{3 e^2 q Q}{4 I (2I - 1)} |m^2 - m'^2| \quad (\text{Gl. 3. 25})$$

Die nukleare Quadrupol-Aufspaltung nach Gl. 3. 25 führt in der spezifischen Wärme zu einer Schottky-Anomalie. Der Koeffizient α_Q (pro Mol) der Hochtemperaturflanke $C_n = \alpha_Q/T^2$ ist gegeben durch [Pobell 1996]:

$$\alpha_Q = \frac{R}{80} \left\{ \frac{e^2 q Q}{k_B} \right\}^2 \frac{(I+1)(2I+3)}{I(2I-1)} \quad (\text{Gl. 3.26})$$

Der aus Messungen der spezifischen Wärme bestimmte Wert α_Q erlaubt für bekannte Kern-Quadrupolmomente die Berechnung des elektrischen Feldgradienten. Das Ergebnis ermöglicht interessante Vergleiche mit spektroskopischen Untersuchungen, wie Messungen des Mößbauer-Effekts oder der Kern-Quadrupol-Resonanz (NQR) [Schatz 1997].

3.4 Literatur

- | | |
|---------------|--|
| Affleck 1992 | I. Affleck, A. W. W. Ludwig, H.- B. Pang, D. L. Cox
Phys. Rev. B 45, 7918 (1992). |
| Anderson 1961 | P. W. Anderson
Phys. Rev. 124, 41 (1961). |
| Andrade 1998 | M. C. Andrade, R. Chau, N. R. Dilley, E. J. Freeman, D. A. Gajewski, M. B. Maple, R. Movshovich, A. H. Castro Neto G. Castilla, B. A. Jones
Phys. Rev. Lett. 81, 5620 (1998). |
| Andrei 1980 | N. Andrei
Phys. Rev. Lett. 45, 379 (1980). |
| Ashcroft 1976 | N. W. Ashcroft, N. D. Mermin
Solid State Physics
Saunders College Publishing (1976). |
| Bauer 1999 | E. Bauer
J. Magn Magn. Mater. 196-197, 873 (1999). |

- Bergmann 1981 Bergmann-Schaefer
Lehrbuch der Experimentalphysik
Band IV – Aufbau der Materie, Teil1.
de Gruyter (1981).
- Bernal 1995 O. O. Bernal
Phys. Rev. Lett. 75, 2023 (1995).
- Binek 1995 C. Binek, W. Kleemann
Phys. Rev. B 51, 12888 (1995).
- Bonville 1994 P. Bonville, A. Ochiai, T. Suzuki, E. Vincent
J. Phys. I France 4, 595 (1994).
- Bronstein 1989 L. N. Bronstein, K. A. Semendjajew
Taschenbuch der Mathematik
Teubner Verlag (1989).
- Buckel 1990 W. Buckel
Supraleitung
VCH-Verlagsgesellschaft (1990).
- Castro Neto A. H. Castro Neto, G. Castilla, B. A. Jones
Phys. Rev. Lett. 81, 3531 (1998).
- Coqblin 1969 B. Coqblin, J. R. Schrieffer
Phys. Rev. 185, 847 (1969).
- Cox 1993 D. L. Cox
Physica B 186-188, 312 (1993).
- Desgranges 1982 H.- U. Desgranges, K. D. Schotte
Physics Lett. A 91, 240 (1982).
- Doniach 1977 S. Doniach
Physica B 91, 231 (1977).
- Fabrizio 1995 M. Fabrizio, A. O. Gogolin, P. Nozières
Phys. Rev. Lett. 74, 4503 (1995).
- Freeman 1965 A. J. Freeman, R. E. Watson
Magnetism Vol. IIA, eds. G. T. Rado, H. Suhl
Academic Press (1965).
- Fulde 1991 P. Fulde
Electron Correlations in Molecules and Solids
Springer Verlag 1991.
- Gan 1995a J. Gan
Phys. Rev. B 51, 8287 (1995).

-
- Gan 1995b J. Gan
Phys. Rev. Lett. 74, 2583 (1995).
- Gopal 1966 siehe Gopal 1966 in Kapitel 2.
- Graf 1997 T. Graf, J. D. Thompson, M. F. Hundley, R. Movshovich, Z. Fisk, D. Mandrus
Phys. Rev. Lett 78, 3769 (1997).
- Grewe 1991 siehe Grewe 1991 in Kapitel 1.
- Griffith 1969 R. B. Griffith
Phys. Rev. Lett. 23, 17 (1969).
- Grüner 1994 G. Grüner
Density Waves In Solids
Addison-Wesley Publishing Company (1994).
- Hertz 1976 J. A. Hertz
Phys. Rev. B 14, 1165 (1976).
- Hewson 1993 A. C. Hewson
The Kondo Problem to Heavy Fermions
Camebridge University Press (1993).
- Jayaprakash 1981 B. Jayaprakash, H. R. Krishna-murthy, J. R. Wilkins
Phys. Rev. Lett. 47, 737 (1981).
- Jones 1987 C. A. Jones, C. M. Varma
Phys. Rev. Lett. 58, 843 (1987).
- Jones 1988 D. A. Jones, C. M. Varma, J. W. Wilkins
Phys. Rev. Lett. 61, 125 (1988).
- Kasuya 1956 T. Kasuya
Progr. Theor. Phys. 16, 45 (1956).
- Kim 1997 T. S. Kim, D. L. Cox
Phys. Rev. B 55, 12594 (1997).
- Kittel 1968 C. Kittel
Solid State Physics 22, 1 (1968).
- Kittel 1996 C. Kittel
Introduction to Solid State Physics
John Wiley & Sons (1996).
- Kondo 1964 J. Kondo
Progr. Theor. Phys. 32, 37 (1964).

- Löhneysen 1995 H. v. Löhneysen
Physica B 206&207, 101 (1995).
- Ludwig 1994 A. W. W. Ludwig
Physica B 199&200, 406 (1994).
- McCoy 1969 B. McCoy
Phys. Rev. Lett. 23, 383 (1969).
- Millis 1993 J. Millis
Phys. Rev. B 48, 7183 (1993).
- Mishra 1998 S. G. Mishra, P. A. Sreeram
Phys. Rev. B 57, 2188 (1998).
- Moriya 1995 T. Moriya, T. Takimoto
J. Phys. Soc. Jpn. 64, 960 (1995).
- Nozières 1980 P. Nozières, A. Blandin
J. de Physique 41, 193 (1980).
- Nozières 1996 P. Nozières
Theory of Interacting Fermi Systems
Benjamin (1964).
- Parks 1969 R. D. Parks
Superconductivity
Marcel Dekker INC. (1969).
- Pobell 1996 siehe Pobell 1996 in Kaptitel 2.
- Rosch 1997 A. Rosch, A. Schröder, O. Stockert, H. v. Löhneysen
Phys. Rev. Lett. 79, 159 (1997).
- Schatz 1997 G. Schatz, A. Weidinger
Nukleare Festkörperphysik
Teubner Studienbücher (1997).
- Schotte 1975 K. D. Schotte, U. Schotte
Physics Lett. A 55, 38 (1975).
- Schrieffer 1966 J. R. Schrieffer, P. A. Wolff
Phys. Rev. 149, 491 (1966).
- Sheffield 1999 Ein vollständiges Verzeichnis findet sich z. B. auf den
Internet-Seiten des Fachbereichs Chemie der Universität
Sheffield: www.webelements.com

- Steglich 1979 F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer
Phys. Rev. Lett. 43, 1892 (1979).
- Steglich 1996 F. Steglich, B. Buschinger, P. Gegenwart, M. Lohmann, R. Helfrich, C. Langhammer, P. Hellmann, L. Donnevert, S. Thomas, A. Link, C. Geibel, M. Lang, G. Sparn, W. Assmus
J. Phys.: Condens. Matter 8, 9909 (1996).
- Wiegmann 1981 P. B. Wiegmann
Phys. Lett. A 31, 163 (1981).
- Ziman 1992 J. M. Ziman
Prinzipien der Festkörpertheorie
Verlag Harri Deutsch (1992).
- Zülicke 1995 U. Zülicke, A. J. Millis
Phys. Rev. B 51, 8996 (1995).



4 Die spezifische Wärme von CeCu_2Si_2

4.1 Einführung

Die Entdeckung der Supraleitfähigkeit von CeCu_2Si_2 durch Steglich et al. hat vor mehr als 20 Jahren [Steglich 1979] eine intensive Forschungsarbeit auf dem Gebiet der stark korrelierten Elektronensysteme ausgelöst. Dennoch ist CeCu_2Si_2 bis heute der einzige bekannte Schwere-Fermionen-Supraleiter (unter Normaldruck) auf Cer-Basis. Der Übergang in den supraleitenden Zustand erfolgt deutlich unterhalb der charakteristischen Temperatur $T^* \approx 15\text{K}$, bei der die Bildung „schwerer“ Quasiteilchen einsetzt [Steglich 1998]. Im Bereich von $T_c \approx 07\text{K}$ hat die elektronische spezifische Wärme $\gamma=C/T$ einen enorm großen Wert von $\gamma \approx 07\text{J/molK}^2$ erreicht. Der normalleitende Zustand von CeCu_2Si_2 ist somit durch eine extrem hohe effektive Masse der Quasiteilchen ($m^* \approx 300m_{\text{EI}}$) gekennzeichnet. Beim Übergang in den supraleitenden Zustand zeigt die spezifische Wärme von CeCu_2Si_2 einen Sprung ΔC . Da die Größe dieses Sprungs mit dem riesigen γ -Wert skaliert, muß die Cooper-Paar-Kondensation im System der schweren Quasiteilchen stattfinden [Steglich 1979]. Messungen des isothermen Magnetwiderstands [Rauchschwalbe 1987], der magnetischen Kernspin-Resonanz (NMR) [Nakamura 1988] und der Thermischen Ausdehnung [Lang 1991] lieferten erste Hinweise auf die Existenz einer weiteren (nicht-supraleitenden) Phase in CeCu_2Si_2 . Da die Natur dieser Phase unklar war, wurde die bis heute übliche Bezeichnung A-Phase gewählt. Das Auftreten eines Phasenübergangs in die A-Phase erwies sich als ein extrem probenabhängiges Phänomen (vgl. Abschnitt 4.2). Daher ist man dazu übergegangen, CeCu_2Si_2 -Proben an Hand der für $B=0$ auftretenden Phasenübergänge zu klassifizieren¹:

Typ „A“	↔	nur A-Phasen-Übergang
Typ „S“	↔	nur supraleitender Übergang
Typ „A/S“	↔	A-Phasen-Übergang und supraleitender Übergang

¹ Es existiert noch ein weiterer Typ „X“. Da Proben dieses Typs in den folgenden Ausführungen keine Rolle spielen wird bei der Auflistung auf diesen Typ aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Auf der Basis von Messungen der elastischen Konstanten konnte für A/S-Proben die Existenz einer weiteren Phase bei hohen Magnetfeldern etabliert werden [Bruls 1994]. Diese Hochfeldphase wird als B-Phase bezeichnet. Das erste umfassende B-T-Phasendiagramm von CeCu_2Si_2 des Typs A/S, welches die „neuen“ Phasen A und B enthält, konnte 1994 von Bruls et al. angegeben werden [Bruls 1994]. Dieses in Abb. 4.1 wiedergegebene Phasendiagramm zeigt, daß die supraleitende Phase in die A-Phase eingebettet ist. Im Laufe weiterer Untersuchungen verdichteten sich die Hinweise auf einen magnetischen Ursprung der A-Phase. Mit Messungen der Myonen-Spin-Rotation (μSR) ist es möglich den magnetischen Volumenanteil zu bestimmen [Feyerherm 1997]. Es hat sich gezeigt, daß unterhalb der Temperatur T_A , bei der der Übergang in die A-Phase einsetzt, der magnetische Volumenanteil kontinuierlich zunimmt. Während bei Proben des Typs S der magnetische Volumenanteil beim Abkühlen unterhalb von 1K unverändert bei ca. 10-20% verbleibt, wird für Proben des Typs A im Grenzfall $T \rightarrow 0$ ein magnetischer Volumenanteil von mehr als 90% erreicht. Für Proben des Typs A/S tritt bei $T_c \lesssim T_A$ ein Übergang in den supraleitenden Zustand auf. Der magnetische Volumenanteil von A/S-Proben nimmt unterhalb von T_A zunächst zu. Nach dem Eintritt in den supraleitenden Zustand bei T_c nimmt der magnetische Volumenanteil mit fallender Temperatur

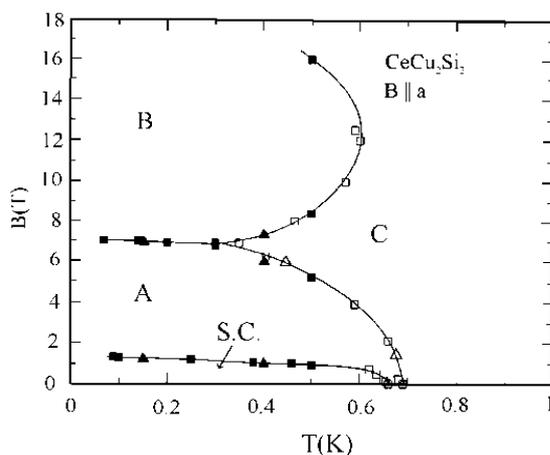


Abb. 4.1: B-T-Phasendiagramm von CeCu_2Si_2 des Typs A/S (vgl. Text). Aus [Bruls 1994].

wieder ab. Dieses Ergebnis wird als Anzeichen einer Konkurrenz von A-Phase und Supraleitung gewertet. Bruls et al. gelangen durch Analysen der Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten von CeCu_2Si_2 [Bruls 1994] zu dem Schluß, daß sich A-Phase und Supraleitung gegenseitig ausschließen. Bei einer isothermen ($T=0.5\text{K}$) Reduzierung des ange-

legten Magnetfelds kommt es bei $B=B_{c2}$ zu einem Übergang von der A-Phase in den supraleitenden Zustand (vgl. Abb. 4.1). Der bei $B=B_{c2}$ beobachtete positive Sprung der normierten elastischen Konstante c_{11}/c_0 kann nur verstanden werden, wenn angenommen wird, daß der Ordnungsparameter der A-Phase bei $B=B_{c2}$ vollständig

verschwindet² [Bruls 1994]. Messungen der Kern-Quadrupol-Resonanz (NQR) zeigen, daß unterhalb von T_A keinerlei Verbreiterung der Resonanzlinie auftritt [Ishida 1999]. Daher kann es sich bei der A-Phase nicht um eine herkömmliche Ordnung von statischen magnetischen Momenten handeln. In Übereinstimmung mit μ SR-Ergebnissen [Feyerherm 1997] wird auf residuelle Fluktuationen ($\nu \approx 3\text{--}3.5\text{MHz}$) der elektronischen Momente unterhalb von T_A geschlossen [Ishida 1999]. Dieser vorgeschlagene dynamische Charakter der A-Phase könnte erklären, warum eine direkte Beobachtung der magnetischen Struktur der A-Phase mittels Neutronenbeugungsexperimenten bis heute nicht gelungen ist [Ishida 1999]. Ausgehend von der antiferromagnetisch geordneten Verbindung CeCu_2Ge_2 ($T_N=4.15\text{K}$ z.B. in [Steglich 1996]) hat man versucht, in einer Legierungsreihe $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ mittels elastischer Neutronenstreuung die Änderung der magnetischen Struktur mit steigender Si-Dotierung zu verfolgen [Knebel 1999]. Die Spektren der untersuchten Kristalle mit kleinen Si-Konzentrationen $x=0.8$ und $x=0.6$ sind gegenüber dem Spektrum von CeCu_2Ge_2 kaum verändert. Die Größe des geordneten Moments wird mit steigendem Si-Gehalt signifikant reduziert ($\mu=1.05\mu_B$ für $x=1$; $\mu=0.46\mu_B$ für $x=0.8$; $\mu=0.36\mu_B$ für $x=0.6$). Bei einer Auflösungsgrenze von $0.25\mu_B$ waren für $x=0.4$ keine magnetischen Signaturen mehr zu identifizieren [Knebel 1999]. Mit Messungen der spezifischen Wärme ist es gelungen, die in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ auftretenden Phasenübergangsanomalien als Funktion von x bis in den Bereich sehr großer Si-Konzentrationen zu verfolgen [Trovarelli 1996]. Im Grenzfall $x \rightarrow 0$ extrapoliert die beobachtete dotierungsabhängige Übergangstemperatur $T_N(x)$ gegen die Temperatur $T_A \approx 0.7\text{K}$, bei der in CeCu_2Si_2 der Übergang in die A-Phase auftritt.

Für die im Bereich hoher Magnetfelder auftretende B-Phase ist auf Grund des in Abb. 4.1 gezeigten Phasendiagramms eine enge Verwandtschaft mit der A-Phase zu vermuten. Berechnungen der renormierten Bandstruktur von CeCu_2Si_2 durch Zwicknagl et al. haben gezeigt, daß „schwere“ und „leichte“ Quasiteilchen auf unterschiedlichen Teilen der Fermifläche existieren [Zwicknagl 1993]. Bei Anliegen eines kritischen externen Magnetfelds kommt es zu einer Änderung der Topologie der Fermifläche. Die berechneten (richtungsabhängigen) Werte des kritischen Magnetfelds stimmen gut mit den Magnetfeldern überein, bei welchen im Experiment ein Übergang von der A-Phase in die B-Phase beobachtet wird (vgl. Abb. 4.1).

² Für einen Supraleiter muß bei $B=B_{c2}$ aus Symmetriegründen immer ein negativer Sprung von C_{11}/C_0 auftreten. Ein in der Summe positiver Sprung kann dann auftreten, wenn der negative Sprung durch den supraleitenden Übergang durch einen positiven Sprung in Folge des Verschwindens der A-Phase übertroffen wird [Bruls 1994].

Zwicknagl et al. vermuten, daß die Änderung der Topologie der Fermifläche den beobachteten A-B-Phasenübergang auslöst. Messungen des de Haas-van Alphen Effekts in CeCu_2Si_2 haben bestätigt, daß beim Übergang von der A-Phase in die B-Phase Veränderungen der Fermifläche stattfinden [Hunt 1990]. Bei diesen Messungen waren aber lediglich die „leichten“ Quasiteilchen ($m^* = 4.5-6m_{el}$) zu beobachten.

Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten (NFL-Verhalten) tritt in CeCu_2Si_2 genau dann auf, wenn die A-Phase verschwindet. Wie bereits beschrieben, ist dies für Kristalle vom Typ S immer der Fall. In Proben des Typs A/S kann die Ausbildung der A-Phase durch Anlegen eines hydrostatischen Drucks verhindert werden [Hellmann 1997]. In beiden Fällen läßt sich vermuten, daß die NFL-Signaturen durch die Nähe zu einem Quantenkritischen Punkt ($T_A \rightarrow 0$) verursacht werden (vgl. Abschnitt 3.2.6) [Gegenwart 1998, Helfrich 1996]. Für CeCu_2Si_2 sind die Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Widerstands und der spezifischen Wärme im Rahmen der vorgeschlagenen NFL-Szenarien (vgl. Kapitel 3) oft nicht konsistent zu interpretieren. Für Kristalle vom Typ S ist in Magnetfeldern $B_{c2} < B < 6T$ für beide Meßgrößen im Temperaturbereich $T > 0.2K$ NFL-Verhalten festzustellen: $C/T = \gamma - aT^{1/2}$ und $\rho = \rho_0 + aT^{3/2}$. Während für Magnetfelder $B > 6T$ keine Änderung in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme auftritt, erfolgt in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ein sehr deutlicher Übergang zu einem quadratischen Verhalten $\rho = \rho_0 + aT^2$. Eine quadratische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands wird ebenfalls für A/S-Proben oberhalb von T_A beobachtet. Im Gegensatz dazu ist $\gamma = C/T$ für Temperaturen $T > T_A$ stark temperaturabhängig. Das durch $\rho = \rho_0 + aT^2$ suggerierte Vorliegen einer Fermi-Flüssigkeit hätte ein konstantes $\gamma = C/T$ zu Folge. Die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten von elektrischem Widerstand und spezifischer Wärme führten auf die Spekulation, daß die aus lokalen f-Freiheitsgraden und itineranten Leitungselektronen-Freiheitsgraden zusammengesetzten schweren Quasiteilchen, in der Nähe von $T_A = 0$ aufbrechen [Gegenwart 1999].

4.2 Probencharakterisierung

Das Auftreten von unterschiedlichen Grundzuständen zeigt, daß die Probenherstellung bzw. thermische Nachbehandlung einen außergewöhnlich großen Einfluß

auf die physikalischen Eigenschaften von CeCu_2Si_2 hat. Die in Abschnitt 4.1 erläuterten experimentellen Befunde motivieren die bereits dargelegte Unterscheidung der Probentypen A, S und A/S. Proben verschiedener Typen weisen im Rahmen der Auflösung keine Unterschiede in den Gitterkonstanten a und c bei Raumtemperatur auf [Steglich 1996]. Durch die Bestimmung der Grundzustandseigenschaften von polykristallinen Proben mit gezielt variiertes Zusammensetzung ist es gelungen, die verschiedenen Typen unterschiedlichen Sektoren des Homogenitätsbereichs von CeCu_2Si_2 zuzuordnen [Müller-Reisener 1995, Steglich 1996]. Ausführliche Untersuchungen haben gezeigt, daß Proben mit Ce-Überschuß und/oder Cu-Überschuß vom Typ S sind. Im Gegensatz dazu sind Proben, welche mit Cer-Unterschuß und/oder Cu-Unterschuß hergestellt wurden, vom Typ A. Proben vom Typ A/S liegen dem exakten Stöchiometriepunkt am nächsten. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, daß A/S-Proben im allgemeinen über die kleinsten Restwiderstände verfügen [Gegenwart 1998].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der spezifischen Wärme an vier verschiedenen Proben durchgeführt. Neben einem dotierten Polykristall der Zusammensetzung $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ wurden drei unterschiedliche Einkristalle vom Typ A/S untersucht. Die zur Verfügung stehenden Einkristalle des Typs A/S wurden in der Gruppe von Professor Assmus an der Johann Wolfgang von Goethe Universität in Frankfurt/Main mit dem „Cold-Boat-Verfahren“ hergestellt und anschließend in einer gesättigten Cu-Atmosphäre getempert. Der erste untersuchte A/S-Einkristall trägt die Bezeichnung #3S. An dieser Probe wurde von Bruls et al. das in Abb. 4.1 gezeigte B-T-Phasendiagramm ermittelt. Zwei weitere einkristalline A/S-Proben wurden speziell im Hinblick auf richtungsabhängige Messungen der spezifischen Wärme präpariert. Die beiden Proben entstammen dem gleichen Herstellungsprozeß. Die Teilstücke wurden so zugeschnitten, daß externe Magnetfelder entlang der Kristallachsen a bzw. c anliegen (entsprechend die Bezeichnungen EK Neumann a bzw. EK Neumann c). Die für die vier untersuchten Proben vorliegenden Kenndaten sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt. Neben der Probenmasse sind die Restwiderstände ρ_0 (entnommen aus [Gegenwart 1998b] und [Bruls 1994]) und eine Auflistung der sonstigen für die jeweiligen Proben vorliegenden Meßergebnisse angegeben.

Probe	Bezeichnung	Masse (mg)	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	Sonstige Ergebnisse
CeCu_2Si_2 Typ A/S	EK #3S	4.66	5 ± 1	Bruls [1994] Modler [1995]
CeCu_2Si_2 Typ A/S	EK Neumann a	5.36	10.0	Gegenwart [1998b] Deppe [1997]
CeCu_2Si_2 Typ A/S	EK Neumann c	4.84	5.9	Gegenwart [1998b]
$\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$	#30042	3.82	³	Gegenwart [1998b]

Tab. 4.1: Kenndaten der untersuchten A/S-Einkristalle und des Polykristalls $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$. Neben der Probenmasse und dem Restwiderstand ist in der letzten Spalte eine Auflistung der für die jeweiligen Proben vorliegenden Ergebnisse anderer Meßgrößen angegeben.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Einkristalle vom Typ A/S für $B=0$

Abb. 4.2 zeigt die gemessene spezifische Wärme des Einkristalls #3S in einer Auftragung C/T gegen T . Für Temperaturen $T \gtrsim T_A$ ist ein für CeCu_2Si_2 vergleichsweise großer Wert von $C/T = \gamma_A = 0.82 \text{ J/molK}^2$ festzustellen. Beim Abkühlen setzt im Bereich von 0.69K ein sehr scharfer Sprung ein. Da die kritischen Temperaturen von A-Phase und Supraleitung T_A bzw. T_C in dieser Probe annähernd entartet sind (vgl. Abb. 4.1 und [Bruls 1994]), ermöglichen die Meßdaten keine klare Unterscheidung verschiedener Anomalien. Als einziges Anzeichen für das Vorhandensein von zwei Phasenübergängen könnte das breite Abflachen des Kurvenverlaufs zwischen 0.63K und 0.67K gedeutet werden. Die übliche Bestimmung der Übergangstemperatur durch einen „Zwickel-Abgleich“ kann nur durchgeführt werden, wenn der gesamte in C/T auftretende Sprung wie ein thermodynamischer Phasenübergang behandelt wird. Die Konstruktion „gleicher Flächen“ ergibt eine kritische Temperatur von $T_M = 0.67\text{K}$. Aus dem von Bruls et al. für diesen Kristall angegebenen Phasendia-

³ In [Gegenwart 1998b] ist für diese Probe lediglich das Restwiderstandsverhältnis ($\rho_{300\text{K}}/\rho_0 = 3.3$) angegeben.

gramm (vgl. Abb. 4.1) lassen sich die kritischen Temperaturen getrennt zu $T_A=0.689\text{K}$ und $T_C=0.659\text{K}$ bestimmen. Die aus dem Zwickel-Abgleich bestimmte Übergangstemperatur T_M entspricht in etwa dem Mittelwert von T_A und T_C . Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ extrapoliert C/T im supraleitenden Zustand gegen einen endlichen Wert γ_0 . Der zunächst sehr langsame Anstieg der spezifischen Wärme im Tieftemperaturbereich $T < 0.1\text{K}$ deutet auf eine exponentielle Temperaturabhängigkeit hin. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Tieftemperaturbereich $T < 0.2\text{K}$ kann mit:

$$\frac{C}{T} = \gamma_0 + \frac{A}{T} e^{-\frac{\Delta}{T}} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

als Summe aus einem residuellen normalleitenden Beitrag $\gamma_0 T$ und einem exponentiell ansteigenden Beitrag $A e^{-\Delta/T}$ beschrieben werden. Der nach Gl. 4.1 angepaßte Kurvenverlauf ist im Inset von Abb. 4.2 zu sehen (ermittelte Parameter vgl. Tab. 4.2).

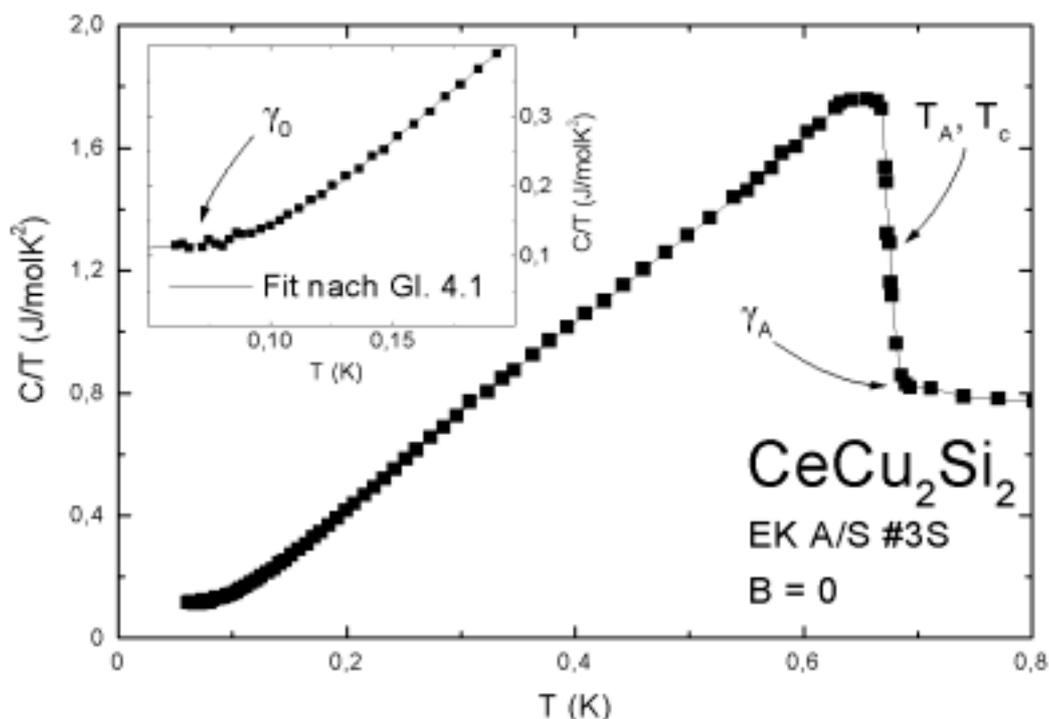


Abb. 4.2: Gemessene spezifische Wärme der einkristallinen Probe #3S in einer Auftragung C/T gegen T . Im Inset ist das Ergebnis einer im Tieftemperaturbereich $T < 0.2\text{K}$ durchgeführten Anpassung von Gl. 4.1 gezeigt.

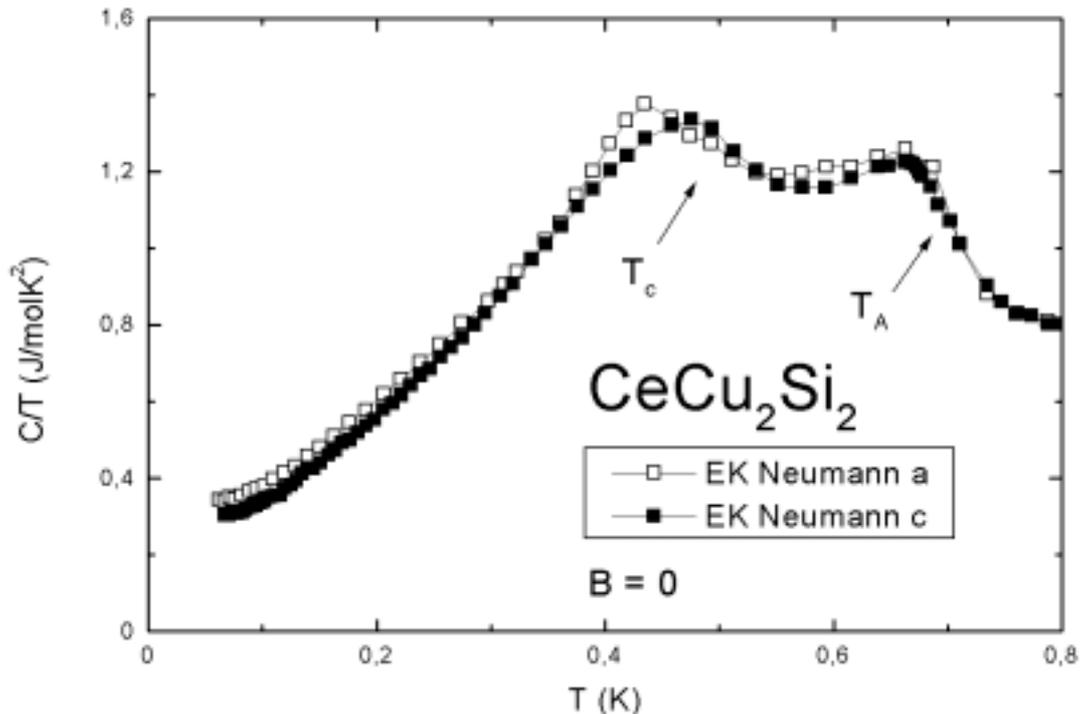


Abb. 4.3: Gemessene spezifische Wärme der einkristallinen Proben EK Neumann a und EK Neumann c in einer Auftragung C/T gegen T . Im Gegensatz zu EK #3S (vgl. Abb. 4.2) ist in diesen Proben eine klare Trennung von T_A und T_c möglich.

Die Ergebnisse der an den beiden Teilstücken EK Neumann a und EK Neumann c durchgeführten Messungen zeigt Abb. 4.3 in einer Auftragung C/T gegen T . Obwohl beide Teilstücke dem selben Herstellungsprozeß entstammen, sind die gemessenen spezifischen Wärmen nicht identisch. Die größten Unterschiede in den Meßdaten sind unterhalb von T_c mit maximal 13% zu beobachten. Im Gegensatz zu EK #3S liegt in den beiden Teilstücken EK Neumann a und c eine klare Trennung der beiden Phasenübergangsanomalien vor. Bei $T_A=0.710\text{K}$ erfolgt für beide Teilstücke der Übergang in die A-Phase. Der supraleitende Übergang tritt in beiden Proben deutlich unterhalb des A-Phasenübergangs auf. Für die beiden Proben EK Neumann a/c sind leicht unterschiedliche Sprungtemperaturen festzustellen: $T_c=0.51\text{K}$ für EK Neumann c und $T_c=0.48\text{K}$ für EK Neumann a. Vergleicht man die ermittelten Restwiderstände ρ_0 (vgl. Tab. 4.1) mit den gemessenen Kurvenverläufen der spezifischen Wärme, so zeigt sich, daß das beobachtete Verhältnis von kritischer Temperatur der A-Phase T_A und Sprungtemperatur T_c keine einfache Funktion des Restwiderstands ist. An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß bei Widerstandsmessungen an den Proben EK Neumann a und c sehr hohe Sprungtemperaturen festgestellt wurden: $T_c=0.68\text{K}$ für EK Neumann a und $T_c=0.77\text{K}$ für EK Neumann c [Gegenwart 1998b]. Derart

große Unterschiede zwischen resistiv bzw. thermodynamisch bestimmten Sprungtemperaturen sind außergewöhnlich. Das Tieftemperaturverhalten der spezifischen Wärme ist in beiden Proben Neumann a und c qualitativ dem der Probe EK #3S sehr ähnlich. Für beide Proben wurde ebenfalls eine Anpassung gemäß Gl. 4.1 im Temperaturbereich $T < 0.2\text{K}$ durchgeführt (in Abb. 4.3 nicht gezeigt). Der Hauptunterschied im Tieftemperaturverhalten der Proben EK#3S und EK Neumann a und c besteht in den für γ_0 bestimmten Werten. Die deutliche Erhöhung des residuellen normalleitenden Beitrags zur spezifischen Wärme in den Proben Neumann a und c zeigt die erwartete starke Abhängigkeit dieser Größe von der jeweils vorliegenden Sprungtemperatur. Die aus den drei dargelegten Messungen der spezifischen Wärme ermittelten Parameter sind zusammenfassend in Tab. 4.2 angegeben. Tab. 4.2 enthält die durch Anpassung von Gl. 4.1 an die Tieftemperaturdaten bestimmten Parameter γ_0 , A und Δ sowie die, in Bezug auf die beobachteten Phasenübergangs-anomalien relevanten Kenngrößen kritische Temperatur der A-Phase T_A , Sprungtemperatur T_c , γ_A -Wert aus dem der Sprung bei $T=T_A$ erfolgt und die normierten Sprunghöhen $\Delta C/\gamma_A T_A$ und $\Delta C/\gamma_c T_c$.

Probe	T_A (K)	T_c (K)	γ_A (J/molK ²)	$\Delta C/\gamma_A T_A$	$\Delta C/\gamma_c T_c$
EK #3S	0.67±0.03		0.82±0.01	1.30±0.1	
EK Neumann a	0.71±0.01	0.48±0.03	0.83±0.01	0.55-0.6	0.45-1
EK Neumann c	0.71±0.01	0.51±0.03	0.83±0.01	0.55-0.6	0.45-1

Probe	γ_0 (J/molK ²)	A (J/molK)	Δ (K)
EK #3S	0.112	1.07	0.576
EK Neumann a	0.345	0.92	0.573
EK Neumann c	0.300	0.72	0.528

Tab. 4.2: Aus den Messungen der spezifischen Wärme ermittelte Parameter der untersuchten CeCu_2Si_2 Einkristalle vom Typ A/S für $B=0$. Die in der oberen Tabelle für den EK #3S angegebenen Parameter resultieren aus der Annahme nur eines Phasenübergangs (vgl. Text). Da in den beiden Proben EK Neumann a bzw. c eine unbekannte Überlagerung verschiedener Beiträge auftritt, läßt sich für die normierten Sprunghöhen $\Delta C/\gamma_c T_c$ und $\Delta C/\gamma_A T_A$ nur eine Unter- bzw. Obergrenze angeben. Die untere Tabelle zeigt die durch Anpassung von Gl. 4.1 für $T < 0.2\text{K}$ bestimmten Werte.

4.3.2 Einkristalle vom Typ A/S für B//c

Der folgende Abschnitt befaßt sich mit der spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 in entlang der c-Achse anliegenden magnetischen Feldern. Diese Messungen wurden an den Proben EK Neumann c und EK #3S durchgeführt. Um die B-T-Ebene mit einem systematischen Raster von Meßdaten überziehen zu können, werden zueinander „rechtwinklige“ Meßpfade benutzt. Als Temperaturpfad bzw. Temperaturlauf werden im folgenden Messungen bezeichnet, die bei konstantem Magnetfeld unter Variation der Temperatur durchgeführt wurden. Dementsprechend bezeichnet im folgenden ein Feldpfad bzw. Feldlauf eine Messung bei konstanter Temperatur unter Variation des anliegenden Magnetfelds.

4.3.2.1 B//c - Temperaturläufe

Abb. 4.4 zeigt die spezifische Wärme der einkristallinen Probe EK Neumann c für kleine Magnetfelder $B \leq T$. Für den bei hohen Temperaturen auftretenden A-Phasenübergang ist mit steigendem Magnetfeld bis $B=0.6\text{T}$ keinerlei Verschiebung oder Verbreiterung festzustellen. Der bei tieferen Temperaturen auftretende supraleitende Phasenübergang verschiebt bei abnehmender Sprunghöhe im Magnetfeld schnell zu tieferen Temperaturen. Das Inset von Abb. 4.4 zeigt die spezifische Wärme des Einkristalls #3S bei $B=1\text{T}$ ebenfalls in einer Darstellung C/T gegen T . Ähnlich wie für $B=0$ (vgl. Abb. 4.2) sind auch in einem externen Magnetfeld von $B=1\text{T}$ der A-Phasenübergang und der supraleitende Phasenübergang noch nicht klar voneinander zu trennen. Die Steigungsänderung im Bereich von $T=0.59\text{K}$ macht aber deutlich, daß tatsächlich eine Überlagerung zweier Phasenübergänge vorliegt. Bei einem angelegten Magnetfeld von $B=2\text{T}$ sind für beide Proben in der spezifischen Wärme keine Anzeichen von Supraleitung mehr festzustellen (vgl. Abb. 4.5). Die auftretende Anomalie wird ausschließlich durch den Übergang vom paramagnetischen Zustand in die A-Phase verursacht. Eine weitere Erhöhung des Magnetfelds auf $B=4\text{T}$ führt auf eine signifikante Verbreiterung der Anomalie bei T_A sowie zu einer drastischen

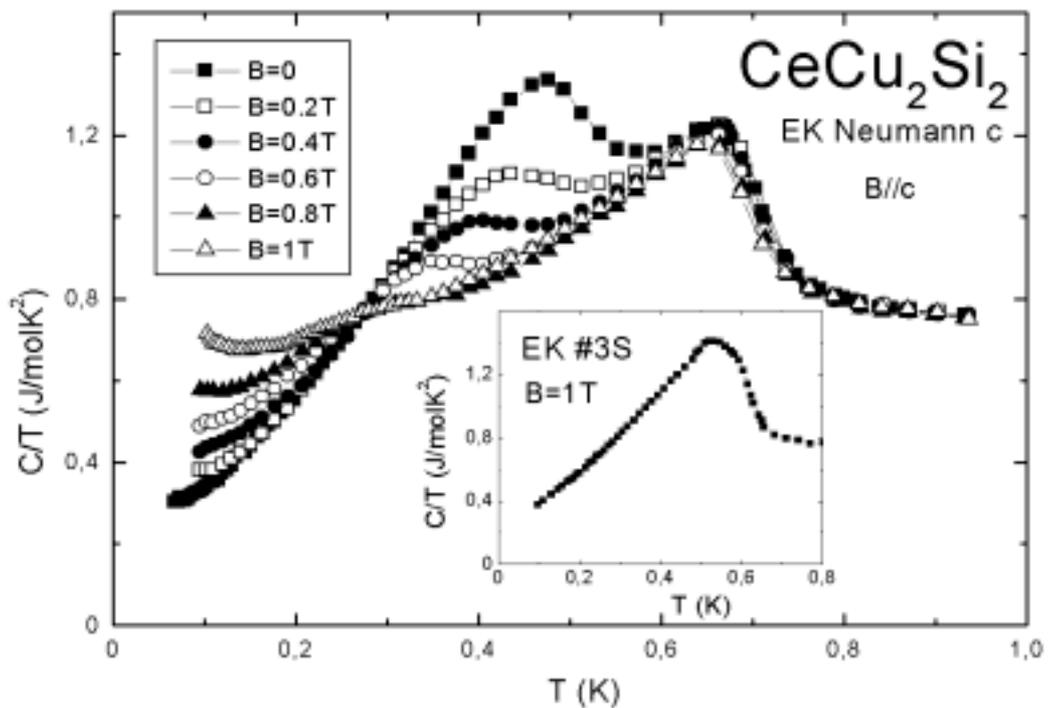


Abb. 4.4: Spezifische Wärme der einkristallinen Probe EK Neumann c für verschiedene Magnetfelder $B \leq 1\text{T}$ entlang der tetragonalen c-Achse in einer Auftragung C/T gegen T . Das Inset zeigt zum Vergleich die spezifische Wärme des Einkristalls #3S für $B=1\text{T}$ in der gleichen Auftragung.

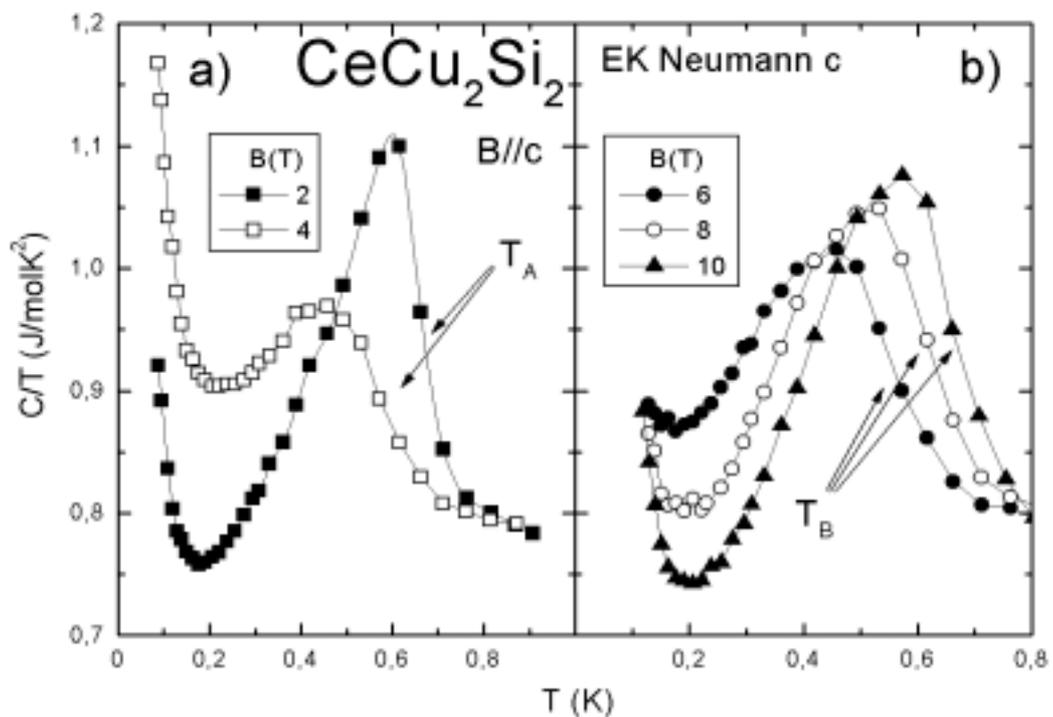


Abb. 4.5: Spezifische Wärme der Probe EK Neumann c für verschiedene Magnetfelder $B \geq 2\text{T}$ ($B//c$) in einer Auftragung C/T gegen T . In Teilbild a) sind die für $B=2\text{T}$ und $B=4\text{T}$ vorliegenden A-Phasenübergänge zu sehen. Ab $B=5\text{T}$ treten die in Teilbild b) gezeigten B-Phasenübergänge auf.

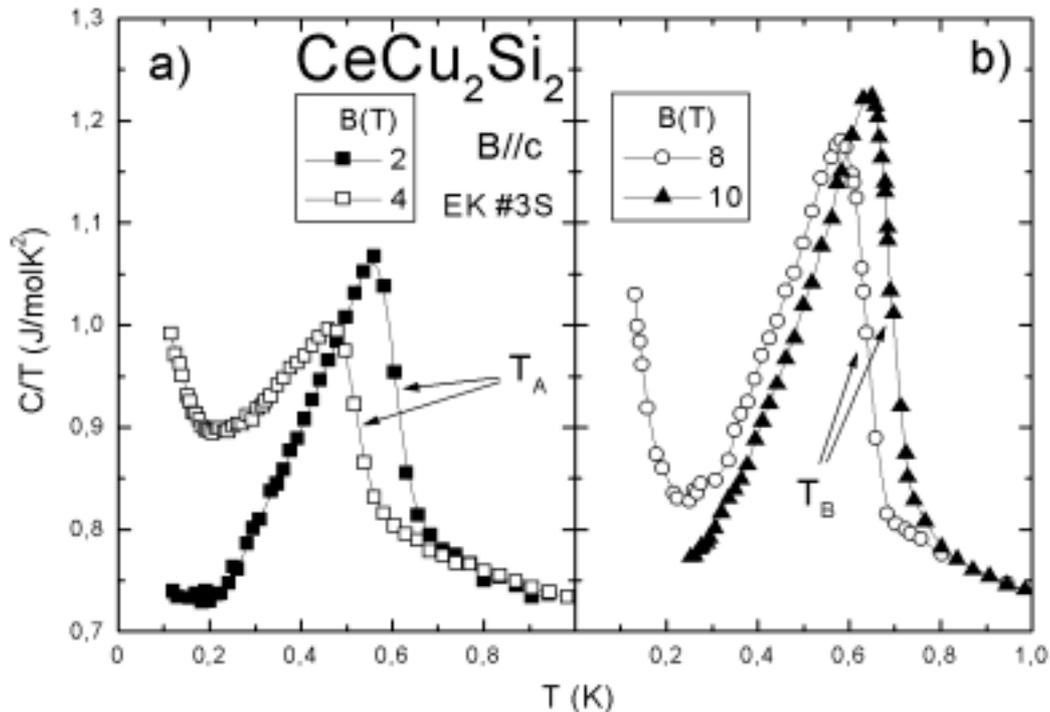


Abb. 4.6: Spezifische Wärme der Probe EK #3S für verschiedene Magnetfelder $B \geq 2\text{T}$ ($B//c$) in einer Auftragung C/T gegen T . Teilbild a zeigt A-Phasenübergänge für $B=2\text{T}$ und $B=4\text{T}$. In Teilbild b sind Übergänge in die B-Phase in den Magnetfeldern $B=8\text{T}$ und $B=10\text{T}$ zu sehen.

Reduzierung der Sprunghöhe (vgl. Abb. 4.5 und Tab. 4.3). Ab einem Magnetfeld von $B \geq 6\text{T}$ beginnt die Übergangstemperatur mit steigendem Magnetfeld wieder zu höheren Temperaturen zu verschieben. Ein Vergleich mit dem in Abb. 4.1 für $B//a$ angegebenen Phasendiagramm legt nahe, Anomalien, die im untersuchten Magnetfeldbereich für $B//c$ mit steigendem Magnetfeld bei höheren Temperaturen auftreten, zunächst als B-Phasenübergänge einzuordnen⁴. Die Übergänge in die B-Phase äußern sich in der spezifischen Wärme wie die A-Phasenübergänge als verbreiterte Sprünge und entsprechen damit der typischen Form von thermodynamischen Phasenübergängen zweiter Ordnung. Daß B-Phasenübergänge für $B//c$ bereits ab einem Magnetfeld von 5-6T auftreten (vgl. Abb. 4.1 für $B//a$: Übergang A-B bei $B=7\text{T}$), ist eine Folge der Anisotropie des B-T Phasendiagramms [Wolf 1993]. Mit dem Anstieg der Übergangstemperatur ist wieder eine Zunahme der Sprunghöhe beim Phasenübergang verbunden. Abb. 4.6 zeigt die an der Probe EK #3S in hohen Magnetfeldern durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme. Die Ergebnisse

⁴ Die Berücksichtigung der durchgeführten Feldläufe führt in Abschnitt 4.4 auf den Vorschlag einer A(2)-Phase für $B//c$. Die in Abschnitt 4.3.2.1 als B-Phasenübergänge bezeichneten Phasenübergänge entsprechen in dieser Interpretation einem Übergang vom paramagnetischen Zustand in die A(2)-Phase (ausführlich in Abschnitt 4.4).

sind qualitativ sehr gut mit den an der Probe EK Neumann c (vgl. Abb. 4.5) gewonnenen Daten vergleichbar. Die an der Probe EK #3S gemessenen Phasenübergangsanomalien erscheinen jedoch schärfer ausgeprägt als bei der Probe EK Neumann c.

Eine Zusammenfassung der verschiedenen in externen Magnetfeldern für B//c bestimmten Übergangstemperaturen T_c , T_A oder T_B ist mit den jeweiligen normierten Sprunghöhen in Tab. 4.3 angegeben.

Probe	B//c (T)	T_c (K)	$\Delta C/\gamma_c T_c$	T_A (K)	$\Delta C/\gamma_A T_A$	T_B (K)	$\Delta C/\gamma_B T_B$
EK #3S	1	0.57 ± 0.04	≈ 0.3	0.63 ± 0.05	≈ 0.6	-	-
EK #3S	2	-	-	0.61 ± 0.02	0.41 ± 0.02	-	-
EK #3S	4	-	-	0.52 ± 0.03	0.26 ± 0.03	-	-
EK #3S	8	-	-	-	-	0.63 ± 0.02	0.54 ± 0.03
EK #3S	10	-	-	-	-	0.67 ± 0.02	0.65 ± 0.03
EK N c	0.2	0.48 ± 0.02	0.30 ± 0.03	0.71 ± 0.01	0.55-0.6	-	-
EK N c	0.4	0.44 ± 0.02	0.23 ± 0.03	0.71 ± 0.01	0.55-0.6	-	-
EK N c	0.6	0.39 ± 0.02	0.16 ± 0.03	0.70 ± 0.01	0.55-0.6	-	-
EK N c	0.8	0.34 ± 0.03	0.13 ± 0.04	0.70 ± 0.02	0.51 ± 0.03	-	-
EK N c	1	0.28 ± 0.04	0.11 ± 0.05	0.69 ± 0.02	0.48 ± 0.03	-	-
EK N c	2	-	-	0.66 ± 0.02	0.40 ± 0.03	-	-
EK N c	4	-	-	0.56 ± 0.03	0.23 ± 0.04	-	-
EK N c	5	-	-	-	-	0.53 ± 0.03	0.27 ± 0.03
EK N c	6	-	-	-	-	0.56 ± 0.03	0.27 ± 0.03
EK N c	8	-	-	-	-	0.60 ± 0.02	0.33 ± 0.03
EK N c	10	-	-	-	-	0.67 ± 0.02	0.36 ± 0.03

Tab. 4.3: Auflistung der kritischen Temperaturen, welche bei Messungen der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur bei konstanten, entlang der c-Richtung angelegten Magnetfeldern zu beobachten sind (EK N c bezeichnet die Probe EK Neumann c). T_c bezeichnet die supraleitende Sprungtemperatur, T_A und T_B die Temperaturen bei denen die Übergänge vom paramagnetischen Zustand in die A-bzw. B-Phase erfolgen (vgl. Fußnote 4). Zu jeder kritischen Temperatur ist die zugehörige normierte Sprunghöhe angegeben. Die angegebenen kritischen Temperaturen sowie die normierten Sprunghöhen wurden mit dem Verfahren des „Zwickelabgleichs“ bestimmt.

4.3.2.2 B//c - Feldläufe

Abb. 4.7a-f zeigt die Ergebnisse von Messungen der spezifischen Wärme bei verschiedenen konstanten Temperaturen unter Variation des angelegten Magnetfelds. B_{c2} markiert für die jeweiligen Kurven den Übergang vom supraleitenden Zustand in die A-Phase. Der Eintritt in die B-Phase äußert sich in $\gamma=C/T$ durch den im mittleren Feldbereich auftretenden Vorzeichenwechsel der Magnetfeldabhängigkeit $d\gamma/dB$. Die Bestimmung des kritischen Übergangsmagnetfelds $B_{A(2)/B}$, erfolgt wie in Abb. 4.7c skizziert, über die Konstruktion eines idealisierten Übergangs. Der Eintritt in die B-Phase erfolgt gemäß dieser Konstruktion für B//c (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Temperaturläufe und [Wolf 1993]) bei kleineren Magnetfeldern als für B//a. Ein Vergleich der in Abb. 4.7 für Magnetfelder $B > B_{c2}$ auftretenden Anomalien mit dem in Abb. 4.1 für B//a angegebenen Phasendiagramm zeigt, daß für B//c eine komplexere Situation vorliegt. Im Magnetfeldbereich, in dem $d\gamma/dB > 0$, tritt eine weitere Anomalie bei $B = B_{A(1)/A(2)}$ auf⁵. Das Auftreten dieser Anomalie legt die Vermutung nahe, daß zwei Phasen A(1) und A(2) im Niederfeldbereich existieren, wenn das magnetische Feld entlang der tetragonalen c-Achse anliegt. Vergleichbare Hinweise auf die Existenz einer zusätzlichen Phasengrenzlinie für B//c ergaben bereits Messungen des de Haas-van Alphen-Effekts [Hunt 1990], der thermischen Ausdehnung [Modler 1996] sowie des Magnetwiderstands [Gegenwart 1998b]. Bei einer Temperatur $T = 0.813\text{K}$, die für alle Magnetfelder knapp oberhalb der Ordnungstemperaturen T_A bzw. T_B liegt, zeigt sich im Feldbereich $B = 0-10\text{T}$ lediglich eine äußerst schwache Feldabhängigkeit von γ (vgl. Abb. 4.7d).

In Tab. 4.4 sind die aus den Feldläufen bestimmten kritischen Magnetfelder B_{c2} , $B_{A(1)/A(2)}$, $B_{A(2)/B}$ und $B_{A(1)/P}$ für die beiden untersuchten Proben EK Neumann c und EK #3S für B//c zusammenfassend angegeben. Das für B//c konstruierte B-T-Phasendiagramm wird in Abschnitt 4.4 ausführlich diskutiert.

⁵ Die Position von $B_{A(1)/A(2)}$ wird über das in $\gamma(B)$ auftretende „Abknicken“ bestimmt (vgl. Abb. 4.7b).

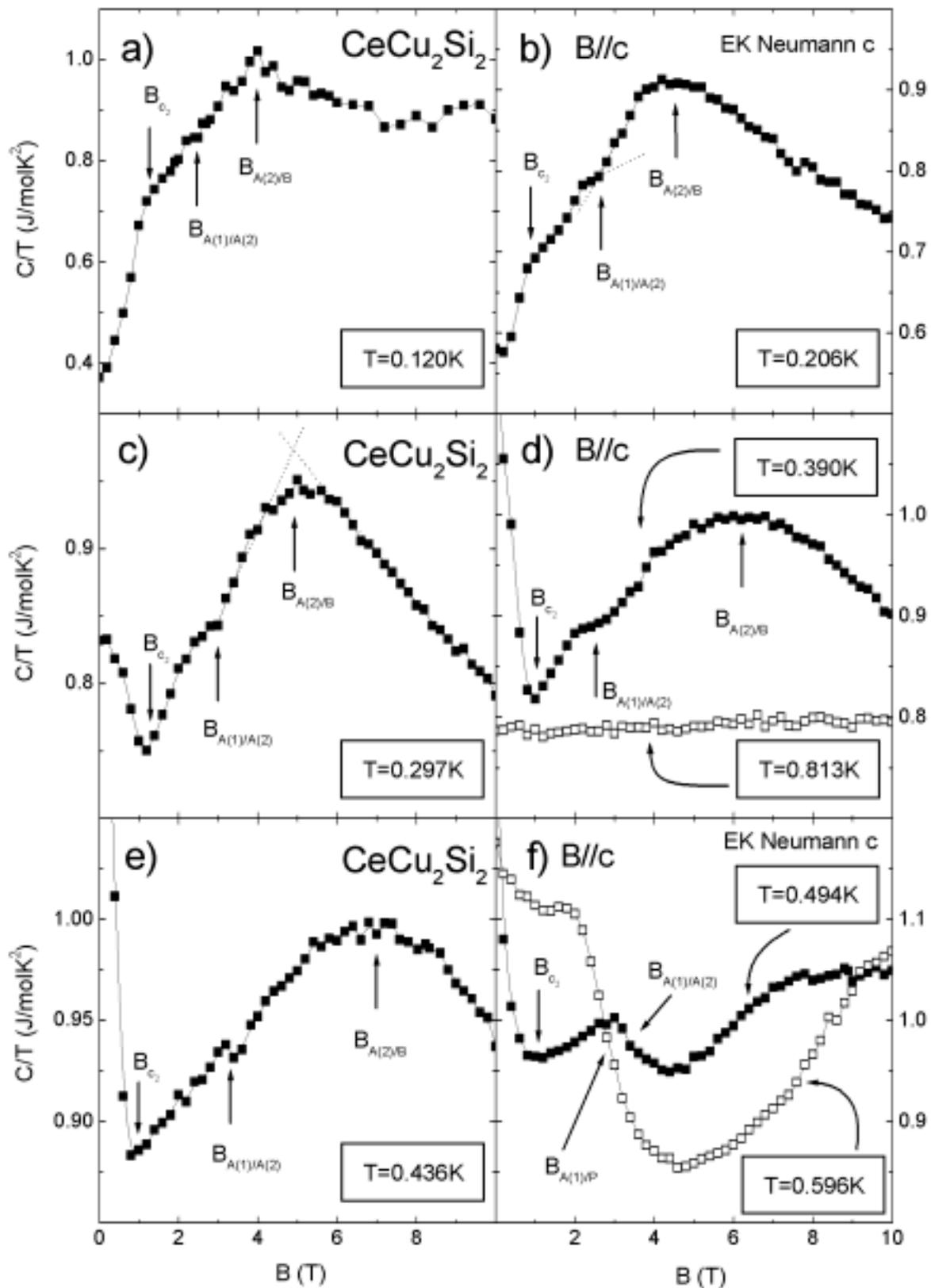


Abb. 4.7: Spezifische Wärme der Probe EK Neumann c für verschiedene konstante Temperaturen (Teilbilder a bis f) als Funktion des entlang der tetragonalen c-Achse anliegenden externen Magnetfelds in einer Auftragung C/T gegen B (zu den Positionen der auftretenden Anomalien vgl. Tab. 4.4 und Text)

Probe	T (K)	B_{c2} (T)	$B_{A(1)/A(2)}$ (T)	$B_{A(2)/B}$ (T)	$B_{A(1)/P}$ (T)
EK #3S	0.208	1.8 ± 0.2	3.0 ± 0.5	4.2 ± 0.2	-
EK Neumann c	0.120	1.2 ± 0.2	2.5 ± 0.5	4.0 ± 0.3	-
EK Neumann c	0.206	1.0 ± 0.2	2.6 ± 0.5	4.2 ± 0.4	-
EK Neumann c	0.297	1.0 ± 0.2	3.0 ± 0.5	4.7 ± 0.5	-
EK Neumann c	0.390	0.6 ± 0.2	2.9 ± 0.5	5.8 ± 0.6	-
EK Neumann c	0.436	0.4 ± 0.2	3.4 ± 0.5	7.2 ± 1	-
EK Neumann c	0.494	0.2 ± 0.2	3.5 ± 0.5	≈ 10	-
EK Neumann c	0.596	-	-	-	3 ± 0.3

Tab. 4.4: Auflistung der kritischen Magnetfeldwerte bei welchen die durchgeführten Feldläufe (B//c) Anomalien aufweisen. Die unterschiedlichen, konstanten Badtemperaturen sind in Spalte eins angegeben. B_{c2} markiert den Übergang vom supraleitenden Zustand in die Phase A(1). $B_{A(1)/A(2)}$ trennt die beiden Phasen A(1) und A(2) im Niederfeldbereich $B < 5\text{T}$. Bei $B_{A(2)/B}$ erfolgt der Eintritt in die B-Phase.

4.3.3 Einkristalle vom Typ A/S für B//a

Die Messungen der spezifischen Wärme für B//a angelegte Magnetfelder sind auf die Probe EK Neumann a beschränkt.

4.3.3.1 B//a - Temperaturläufe

Die für verschiedene Magnetfelder B//a durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme sind in Abb. 4.8 in einer Auftragung C/T gegen T gezeigt. Teilbild 4.8a enthält die bei $B=2\text{T}$, 4T und 6T aufgenommenen Daten, die bei $T=T_A(B)$ einen Übergang vom paramagnetischen Zustand in die A-Phase aufweisen. Verglichen mit den für B//c aufgenommenen Meßkurven erscheinen die für B//a vorliegenden Phasenübergangs-anomalien wesentlich schärfer ausgeprägt (vgl. Abb. 4.5). Der im Bereich des Phasenübergangs auftretende Sprung der spezifischen Wärme wird im Gegensatz zu dem für B//c beobachteten Verhalten für B//a mit steigendem Magnetfeld nur leicht reduziert (vgl. Tab. 4.3 und 4.5). In Übereinstimmung mit dem von Bruls et al. publizierten Phasendiagramm (vgl. Abb. 4.1 und [Bruls 1994]) finden für Magnetfelder

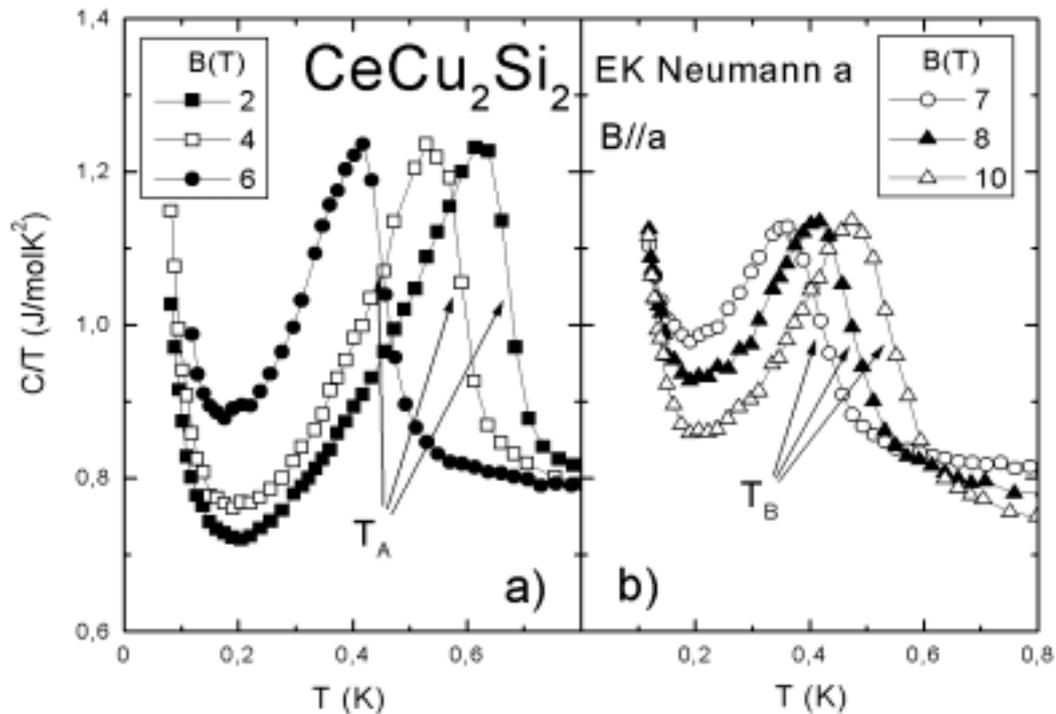


Abb. 4.8: Spezifische Wärme der Probe EK Neumann a für verschiedene Magnetfelder $B \geq 2\text{ T}$ ($B//a$) in einer Auftragung C/T gegen T . Teilbild a zeigt A-Phasenübergänge für $B=2\text{ T}$, $B=4\text{ T}$ und $B=6\text{ T}$. In Teilbild b sind Übergänge in die B-Phase in den Magnetfeldern $B=7\text{ T}$, $B=8\text{ T}$ und $B=10\text{ T}$ zu sehen.

$B \geq 7\text{ T}$ die in Abb. 4.8b gezeigten Übergänge in die B-Phase statt. Abb. 4.8 verdeutlicht, daß für $B//a$ eine Unterscheidung von A- bzw. B-Phasenübergängen an Hand der beim Phasenübergang in der spezifischen Wärme auftretenden Diskontinuität erfolgen kann, da die Sprunghöhen für A- bzw. B-Phasenübergänge deutlich unterschiedlich sind. Die für verschiedene Magnetfelder bestimmten kritischen Temperaturen T_A bzw. T_B sind mit den zugehörigen normierten Sprunghöhen $\Delta C/\gamma_A T_A$ und $\Delta C/\gamma_B T_B$ in Tab. 4.5 angegeben. Für tiefe Temperaturen tritt in den Meßkurven, wie für $B//c$, ein starker Anstieg von $C(T)/T$ auf. Die ausführliche Analyse des Tieftemperaturverhaltens wird in Abschnitt 4.5.1 durchgeführt.

Probe	B//a (T)	T _A (K)	$\Delta C/\gamma_A T_A$	T _B (K)	$\Delta C/\gamma_B T_B$
EK Neumann a	2	0.67±0.02	0.58±0.02	-	-
EK Neumann a	4	0.60±0.02	0.56±0.02	-	-
EK Neumann a	6	0.45±0.02	0.47±0.02	-	-
EK Neumann a	7	-	-	0.41±0.02	0.40±0.03
EK Neumann a	8	-	-	0.47±0.02	0.44±0.03
EK Neumann a	10	-	-	0.54±0.02	0.52±0.03

Tab. 4.5: Auflistung der kritischen Temperaturen T_A bzw. T_B und zugehörigen normierten Sprunghöhen $\Delta C/\gamma_A T_A$ und $\Delta C/\gamma_B T_B$, welche bei Messungen der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur bei konstanten, innerhalb der Basalebene angelegten Magnetfeldern zu beobachten sind (Bestimmung gemäß „Zwickelabgleich“).

4.3.3.2 B//a – Feldläufe

Die für B//a bei unterschiedlichen Temperaturen an der Probe EK Neumann a durchgeführten Feldläufe sind in Abb. 4.9 in einer Auftragung C/T gegen B zu sehen. Wie in den Temperaturläufen so sind für B//a auch in den Feldläufen alle charakteristischen Signaturen wesentlich schärfer ausgeprägt als dies für B//c der Fall ist. Der bei T=0.120K für B//a durchgeführte Feldlauf (vgl. Abb. 4.9a) ist der einzige, bei dem im Bereich von B_{c2} ein Maximum von γ auftritt. Ein vergleichbares Maximum ist im Feldlauf bei T=0.120K für B//c nicht zu beobachten (vgl. Abb. 4.7a). Dieses anisotrope Verhalten am Phasenübergang Supraleitung/A-Phase wird in der gleichen Form bei Messungen des Magnetwiderstands gefunden [Hunt 1990, Gegenwart 1998b]. Der feldinduzierte Übergang von der A- in die B-Phase bei B=B_{A/B} resultiert wie für B//c in einem Vorzeichenwechsel der Feldabhängigkeit d γ /dB. Im Gegensatz zu dem für B//c beobachteten breiten Übergang A–B als Funktion des anliegenden Magnetfelds (vgl. Abb. 4.7a,b), wird für B//a am Übergang die Ausbildung einer scharfen Spitze in der Feldabhängigkeit von γ beobachtet (vgl. Abb. 4.9a,b,c). Ab einer Temperatur von T \approx 03K wird in den Feldläufen eine zunehmende Aufspaltung der scharfen Spitze in $\gamma(B)$ am A/B-Übergang in zwei getrennte Phasenübergänge deutlich (vgl. Abb. 4.9d). Bei Temperaturen T \gtrsim 0.3K erfolgt der Übergang mit wachsendem Magnetfeld nicht mehr direkt von der A- in die B-Phase. Beim Verlassen der

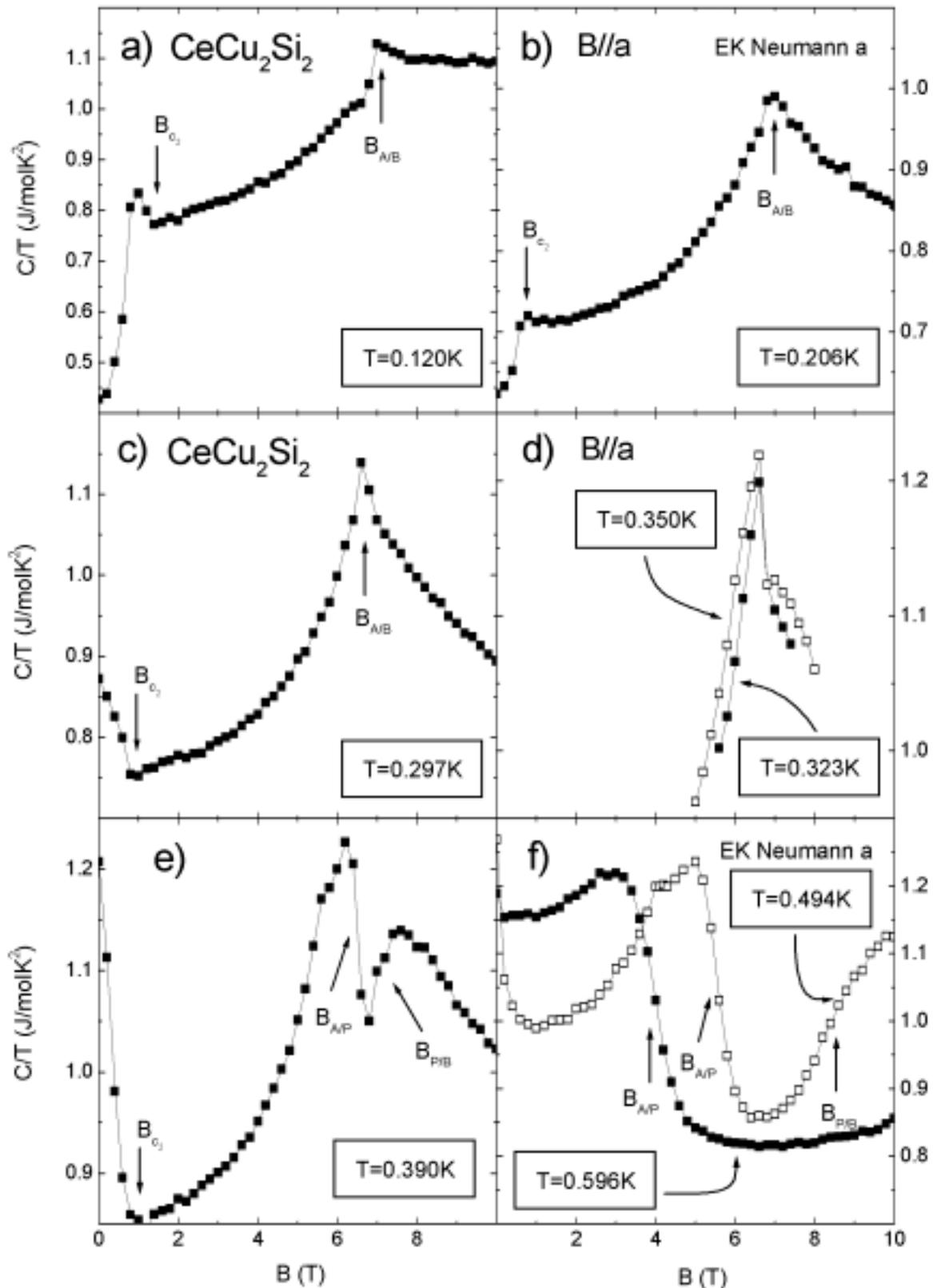


Abb. 4.9: Spezifische Wärme der Probe EK Neumann a für verschiedene konstante Temperaturen (Teilbilder a bis f) als Funktion des //a anliegenden externen Magnetfelds B in einer Auftragung C/T gegen B . B_{c_2} markiert den Übergang vom supraleitenden Zustand in die A-Phase. $B_{A/B}$ trennt die beiden Phasen A und B. B_{AP} bzw. B_{BP} gibt das kritische Feld für die Übergänge paramagnetisch/A-Phase bzw. paramagnetisch/B-Phase an.

A-Phase kommt es mit dem Eintritt in die paramagnetische Phase (P) bei $B=B_{A/P}$ zunächst zu einem drastischen Abfall von $\gamma(B)$. Eine weitere Erhöhung des angelegten Magnetfelds führt mit Annäherung an die B-Phase wieder zu einem Anstieg von $\gamma(B)$ bis bei $B=B_{P/B}$ der Eintritt in die B-Phase erfolgt. Die kritischen Magnetfelder, bei welchen die jeweiligen Phasenübergänge in den gemessenen $\gamma(B)$ -Verläufen auftreten, sind in Tab. 4.6 zusammengefaßt. Bei den Übergängen A/P und P/B werden die kritischen Felder $B_{A/P}$ und $B_{P/B}$ bei der halben Höhe des in $\gamma(B)$ auftretenden Übergangs festgelegt. Der Übergang A/B wird über die Position der in $\gamma(B)$ auftretenden Spitze bestimmt. Das für B//a konstruierte Phasendiagramm wird in Abschnitt 4.4 angegeben.

Probe	T (K)	B_{c2} (T)	$B_{A/B}$ (T)	$B_{A/P}$ (T)	$B_{P/B}$ (T)
EK Neumann a	0.120	1.0 ± 0.4	7.0 ± 0.1	-	-
EK Neumann a	0.206	1.0 ± 0.2	6.9 ± 0.2	-	-
EK Neumann a	0.297	1.0 ± 0.2	6.6 ± 0.2	-	-
EK Neumann a	0.323	-	-	6.6 ± 0.1	6.7 ± 0.1
EK Neumann a	0.350	-	-	6.6 ± 0.1	6.8 ± 0.1
EK Neumann a	0.390	0.8 ± 0.2	-	6.5 ± 0.2	7.0 ± 0.2
EK Neumann a	0.494	-	-	5.6 ± 0.3	8.4 ± 0.3
EK Neumann a	0.596	-	-	4.0 ± 0.3	-

Tab. 4.6: Auflistung der kritischen Magnetfeldwerte B_{c2} (Übergang Supraleitung/A-Phase), $B_{A/B}$ (Übergang A-Phase/B-Phase), $B_{A/P}$ (Übergang A-Phase/Paramagnetische Phase) und $B_{P/B}$ (Übergang B-Phase/Paramagnetische Phase) bei welchen die für B//a durchgeführten Feldläufe Anomalien aufweisen (vgl. Abb. 4.9 und Text).

4.3.4 Polykristall $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$

Kleine Ge-Dotierungen führen zu einer Stabilisierung der A-Phase [Trovarelli 1996, Gegenwart 1998b], die sich in einer Zunahme der Übergangstemperatur T_A äußert. In Widerstandsmessungen an $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ wurde bei $T_c=0.19\text{K}$ weit unterhalb von T_A ein supraleitender Übergang detektiert [Gegenwart 1998b]. Messungen des Meißner-Effekts ergaben, daß für $T < T_c$ mindestens in 30% des Probenvolumens Supraleitung vorliegt, was auf eine intrinsische Natur des supraleitenden Übergangs

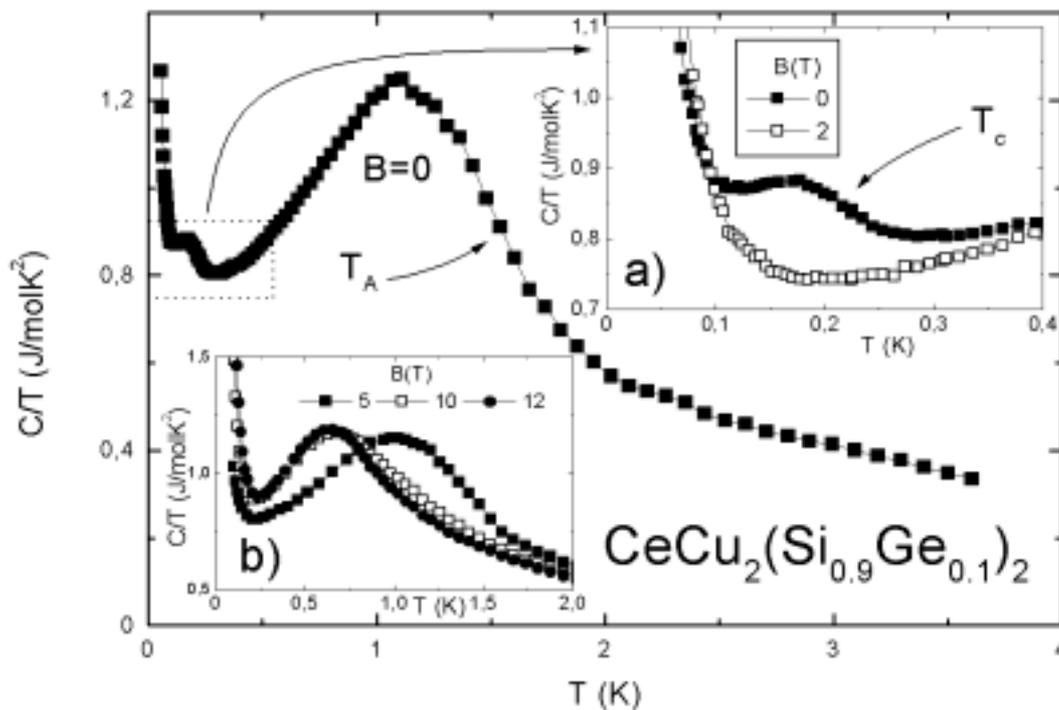


Abb. 4.10: Spezifische Wärme einer polykristallinen $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ Probe in einer Auftragung C/T gegen T . Der A-Phasenübergang erfolgt bei $T_A=1.47\text{K}$. Inset a) zeigt den Tieftemperaturbereich mit dem supraleitenden Phasenübergang in einem vergrößerten Ausschnitt. Der supraleitende Übergang erfolgt bei $T_c=0.225\text{K}$ und ist in einem angelegten Magnetfeld von $B=2\text{T}$ vollständig unterdrückt. Inset b) zeigt die spezifische Wärme im Bereich hoher Magnetfelder $B=5\text{T}, 10\text{T}$ und 12T .

in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ schließen läßt. Im Gegensatz zu undotiertem CeCu_2Si_2 vom Typ A/S (vgl. Abschnitt 4.1) wird in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ in μSR -Messungen keine Abnahme des magnetischen Volumenanteils beim Eintritt in den supraleitenden Zustand beobachtet. Diese Beobachtung führte zu dem Schluß, daß der in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ realisierte supraleitende Grundzustand mit der A-Phase koexistiert [Gegenwart 1998b]. Abb. 4.10 zeigt die gemessene spezifische Wärme von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ in einer Auftragung C/T gegen T . Oberhalb von 1K wurden die gemessenen Daten teilweise durch Hochtemperaturergebnisse von L. Donnevert ergänzt [Donnevert 1997]. Der Übergang in die A-Phase erfolgt für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ bei $T_A=1.47\pm 0.1\text{K}$. Mit der drastischen Zunahme von T_A gegenüber den undotierten Proben ist eine vergleichbar deutliche Zunahme des bei T_A auftretenden Sprungs in der spezifischen Wärme ($\Delta C/\gamma T_A=1.5\pm 0.2$) verbunden. Im Bereich tiefer Temperaturen $T<0.3\text{K}$ ist eine weitere Anomalie in C/T zu beobachten. Inset a) von Abb. 4.10 zeigt den Temperaturbereich bis $T=0.4\text{K}$ in einer vergrößerten Darstellung. Ein Vergleich der bei $B=0$ und $B=2\text{T}$ gemessenen Daten zeigt deutlich, daß die bei tiefen

Temperaturen für $B=0$ auftretende Anomalie erwartungsgemäß durch den supraleitenden Phasenübergang verursacht wird. Die Ausführung eines „Zwickelabgleichs“ liefert eine Sprungtemperatur von $T_c=0.225\pm 0.02\text{K}$ bei einer normierten Sprunghöhe im Bereich von $0.15 < \Delta C / \gamma T_c < 0.25$. Die gemäß der spezifischen Wärme ermittelte Sprungtemperatur $T_c(C)=0.225\pm 0.02\text{K}$ liegt etwas höher als das aus Widerstandsmessungen ermittelte $T_c(\rho)=0.19\text{K}$. Dies ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß beide Messungen an unterschiedlichen Teilstücken des ursprünglichen Probenmaterials durchgeführt wurden. Die beobachteten Unterschiede zwischen $T_c(\rho)$ und $T_c(C)$ liegen im Rahmen der für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ festgestellten Probenabhängigkeit von T_c [Gegenwart 1998b]. In Inset a von Abb. 4.10 ist zu erkennen, daß die Meßkurven für $B=0$ und $B=2\text{T}$ bereits ab $T=0.4\text{K}$ geringfügig voneinander abweichen. Dieser Unterschied weit oberhalb von T_c deutet auf eine in der Probe vorliegende Verteilung von verschiedenen Sprungtemperaturen hin, was in der Regel immer $T_c(\rho) \neq T_c(C)$ zur Folge hat. Inset b von Abb. 4.10 zeigt die im Bereich hoher Magnetfelder gemessene spezifische Wärme von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ ebenfalls in einer Auftragung C/T gegen T . Bei einer Erhöhung des angelegten Magnetfelds von $B=5\text{T}$ auf $B=10\text{T}$ ist eine drastische Veränderung der auftretenden Phasenübergangsanomalie festzustellen. Eine weitere Erhöhung auf $B=12\text{T}$ führt lediglich zu einer schwachen Veränderung der Anomalie. Dieses Ergebnis führt, in Übereinstimmung mit Widerstandsmessungen [Gegenwart 1998b] zu dem Schluß, daß für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$, wie für undotiertes CeCu_2Si_2 vom Typ A/S eine B-Phase im Bereich hoher Magnetfelder existiert. Im Gegensatz zu den einkristallinen, undotierten Proben (vgl. Abschnitt 4.3.1) ist für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ bereits ohne äußeres Magnetfeld ein starker Anstieg der spezifischen Wärme im Tieftemperaturbereich $T < T_c$ festzustellen. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Messungen der spezifischen Wärme an einem CeCu_2Si_2 Einkristall vom Typ S beobachtet [Helfrich 1996]. Wachsende externe Magnetfelder verstärken den Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme zunehmend (vgl. Inset a und b in Abb. 4.10).

4.4 B-T-Phasendiagramme von CeCu_2Si_2 Typ A/S

Die in den Abschnitten 4.3.2 (B//c) bzw. 4.3.3 (B//a) beschriebenen Auswertungen der in $C(T; B)$ aufgelösten Phasenübergangsanomalien erlauben die Konstruktion

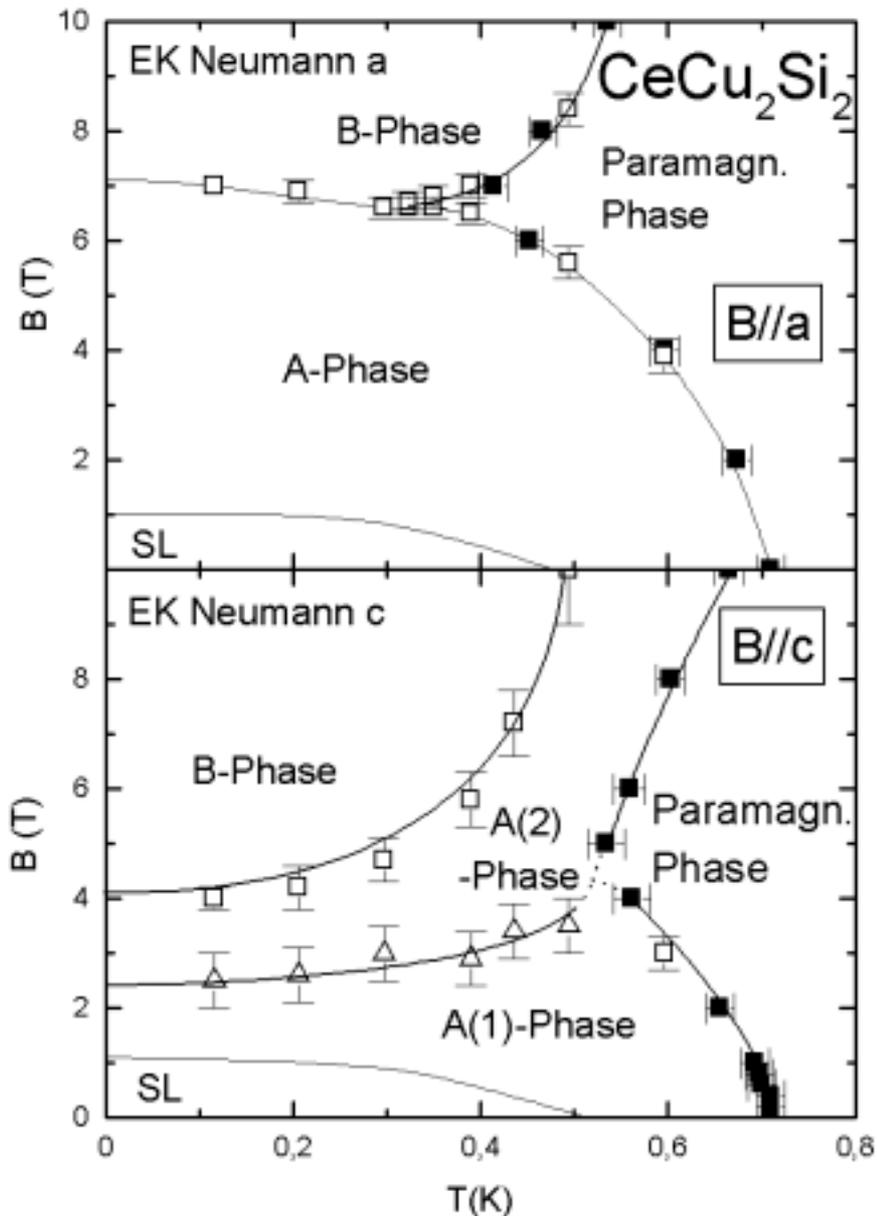


Abb. 4.11: B-T-Phasendiagramme von CeCu_2Si_2 des Typs A/S für B//a (oben) und B//c (unten) basierend auf Messungen der spezifischen Wärme an den Proben EK Neumann a bzw. EK Neumann c. Die offenen Symbole (\square , \triangle) kennzeichnen die aus Feldläufen $C(T=\text{const}; B)$ bestimmten Phasenübergänge. Die geschlossenen Symbole (\blacksquare) beruhen auf den Auswertungen der Temperaturläufe $C(T; B=\text{const.})$. SL bezeichnet die supraleitende Phase.

der B-T-Phasendiagramme. Abb. 4.11 zeigt die deutlich unterschiedlichen Phasendiagramme für die beiden untersuchten Orientierungen des angelegten Magnetfelds. Die in Temperaturläufen identifizierten Phasenübergänge sind in Abb. 4.11 durch geschlossenen Symbole gekennzeichnet. Entsprechend sind die mit Hilfe von Feldläufen lokalisierten Übergänge mit offenen Symbolen markiert. Der obere Teil von

Abb. 4.11 zeigt das für B//a anliegende Magnetfelder gültige Phasendiagramm. Dieses beruht auf den an der Probe EK Neumann a durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme. Der Vergleich mit Abb. 4.1 bzw. [Bruls 1994] zeigt für den untersuchten Temperatur- und Feldbereich eine vollständige Übereinstimmung mit den für B//a bekannten Resultaten. Vor allem die Ergebnisse der Feldläufe legen die Existenz eines kritischen Punkts bei $\{B=6.6\pm 0.2\text{T}; T=0.3\pm 0.02\text{K}\}$ im B-T-Phasendiagramm für B//a nahe. In diesem Punkt vereinigen sich die beiden Phasengrenzlinien zweiter Ordnung A-Phase/P-Phase⁶ und B-Phase/P-Phase zu einer Phasengrenzlinie erster Ordnung A-Phase/B-Phase (vgl. Entwicklung der Anomalien von $T=0.297\text{K}$ nach $T=0.390\text{K}$ in Abb. 4.9c bis 4.9e). Die Vermutung einer Phasengrenzlinie erster Ordnung für den A/B-Übergang wird durch die für B//a scharf ausgeprägten Strukturen in $\gamma(B)$ gestützt.

Basierend auf den an der Probe EK Neumann c durchgeführten Messungen wird das im unteren Teil von Abb. 4.11 gezeigte Phasendiagramm für entlang der tetragonalen c-Achse anliegende Magnetfelder vorgeschlagen. Innerhalb der A-Phase tritt eine weitere Phasengrenzlinie auf, welche die Phasen A(1) und A(2) trennt. Im Bereich dieser Phasengrenzlinie konnten an dieser Probe durchgeführte, hochauflösende Magnetisierungsmessungen einen Phasenübergang erster Ordnung nachweisen [Tayama 2000]. Der Übergang von A(1) nach A(2) ist mit einer äußerst kleinen Zunahme der elektronischen Magnetisierung von $\Delta M=10^{-3}\mu_B/\text{Ce}$ verbunden. Für hohe Temperaturen scheint die A(1)/A(2)-Phasengrenzlinie genau in den Bereich des Phasendiagramms einzumünden, in welchem die Übergangstemperatur T_A mit wachsendem Magnetfeld wieder zu steigen beginnt. Im untersuchten Feldbereich bis $B=10\text{T}$ liegen P/A(1)-Phasenübergänge vor, wenn $dT_{A(1)}/dB < 0$. P/A(2) Phasenübergänge treten auf im Bereich $dT_{A(2)}/dB > 0$. Dies spricht für die Existenz eines kritischen Punkts im Phasendiagramm bei $\{B_{kr}\approx 4\text{T}; T_{kr}\approx 0.53\text{K}\}$. In der Umgebung dieses Punkts ist eine ausgeprägte Verbreiterung der Anomalien festzustellen. Der genaue Verlauf der Phasengrenzlinien in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punkts kann mit den vorliegenden Daten nicht geklärt werden, daher sind die Linien in diesem Bereich des Phasendiagramms in einer gepunkteten Form gezeichnet. Der Eintritt in die B-Phase erfolgt für B//c bei signifikant tieferen Magnetfeldern als für B//a. Der Übergang von der A(2)-Phase in die B-Phase äußert sich bei konstanter Temperatur als Funktion des angelegten Magnetfelds in Form von stark verbreiterten

⁶ P-Phase bezeichnet im folgenden die paramagnetische Phase.

Anomalien, die im Gegensatz zu der für B//a vorliegenden Situation nicht auf Phasenübergänge erster Ordnung hinweisen. Winkelabhängige Messungen der Magnetfeldabhängigkeit von elastischen Konstanten am A/B-Übergang (bei konstanter Temperatur) zeigen in Übereinstimmung mit den dargelegten Ergebnissen eine kontinuierliche Verbreiterung und Verschiebung der Anomalie, wenn die Meßkonfiguration von B//a nach B//c gedreht wird [Wolf 1993]. In temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen konnten für B//c sowohl im Bereich der A(1)/P-Phasengrenzlinie als auch im Bereich der A(2)/P-Phasengrenzlinie Steigungsänderungen in $M(B=\text{const.}; T)$ aufgelöst werden [Tayama 2000]. In den temperaturabhängigen Messungen der spezifischen Wärme bei konstanten Magnetfeldern $B=6\text{T}$, 8T und 10T ist nur eine stark ausgeprägte Anomalie zu beobachten. In Anlehnung an die für B//a bekannte Situation wurden die für $B \geq 6\text{T}$ in $C(T; B=\text{const.})$ auftretenden Phasenübergangsanomalien in Abschnitt 4.3.2.1 zunächst als B-Phasenübergänge bezeichnet. Die Berücksichtigung der für B//c durchgeführten Feldläufe führt auf die in Abb. 4.11 vorgeschlagene Existenz einer A(2)-Phase und somit zu einer Einstufung der für $B \geq 6\text{T}$ in $C(T; B=\text{const.})$ beobachteten Anomalien als P/A(2)-Phasenübergänge. Fraglich erscheint warum für $B \geq 6\text{T}$ in $C(T; B=\text{const.})$ für B//c keine deutliche Anomalie im Bereich der Phasengrenzlinie A(2)/B, d. h. beim Eintritt in die B-Phase auftritt. Es ist lediglich eine Steigungsänderung auf der Tieftemperaturseite des Phasenübergangs P/A(2) zu beobachten (vgl. Abb. 4.5). Die jeweilige $\{B; T\}$ Position dieser Steigungsänderung ist mit der aus Feldläufen bestimmten A(2)/B-Phasengrenzlinie kompatibel. Allerdings ist festzustellen, daß eine vergleichbare Steigungsänderung in den Messungen an der Probe EK#3S im entsprechenden Feld- bzw. Temperaturbereich nicht auftritt (vgl. Abb. 4.6).

4.5 Analysen und Diskussion

In Abschnitt 4.5.1 wird erläutert welche Teilbeiträge in die Beschreibung der gemessenen spezifischen Wärme eingehen. Die Diskussion bezieht sich im wesentlichen auf die in konstanten Magnetfeldern als Funktion der Temperatur durchgeführten Untersuchungen. In den folgenden Abschnitten wird detailliert auf die einzelnen Teilbeiträge eingegangen.

4.5.1 Tieftemperaturbeiträge zur spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 in konstanten Magnetfeldern

Alle in externen Magnetfeldern bis zu hinreichend tiefen Temperaturen durchgeführten Messungen zeigen einen steilen Anstieg von $C(T)/T$ im Tieftemperaturbereich. Da dieser Anstieg zumindest teilweise durch nukleare Beiträge bedingt ist, wird die Beschreibbarkeit dieses Beitrags gemäß $C=\alpha/T^2$ als Hochtemperaturflanke einer Schottky-Anomalie bei der Anpassung der Meßdaten vorausgesetzt. Des Weiteren ist für Temperaturen $T \ll T_A$ bzw. T_B ein elektronischer Beitrag $C=\gamma_0 T$ zu berücksichtigen, da aus Widerstandsmessungen bekannt ist, daß CeCu_2Si_2 auch innerhalb der A- bzw. B-Phase metallisch bleibt [Gegenwart 1998b]. Zur Beschreibung der spezifischen Wärme des A- bzw. B-Phasenzustands bei tiefen Temperaturen sind derzeit noch keine allgemein akzeptierten Modelle verfügbar. Eine Beschreibung der spezifischen Wärme des A- bzw. B-Phasenzustands mittels eines Potenzgesetzes der Form $C=aT^n$ liefert keine aussagekräftigen Ergebnisse. Die Anpassung von Potenzgesetzen an die in verschiedenen Magnetfeldern gemessene spezifische Wärme zeigt, daß der ermittelte Exponent n stark feldabhängig ist, was eine physikalische Interpretation unmöglich macht. Da in Bezug auf die A-Phase unter anderem ein Spin-Dichte-Wellen-Szenario zur Diskussion steht [Bruls 1994, Steglich 1996, Gegenwart 1998a/b], wird eine exponentielle Temperaturabhängigkeit zur Beschreibung der spezifischen Wärme des A- bzw. B-Phasenzustands verwendet⁷. Um trotz der niedrigen Übergangstemperaturen T_A bzw. T_B (die Anpassung eines exponentiellen Zusammenhangs sollte bei Temperaturen $T \ll T_A$ bzw. $T \ll T_B$ erfolgen) aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wird ein aus der BCS-Theorie abgeleiteter Näherungsausdruck der Form $C_{\text{BCS}}(T)=Ae^{-c\Delta/T}$ (mit $\Delta=T_c$ für Supraleiter) benutzt. Dieser Ausdruck legt das Argument der Exponentialfunktion über eine Konstante c durch die kritische Temperatur Δ (im folgenden $\Delta=T_A$ bzw. $\Delta=T_B$) fest. Der Vorfaktor A dieses Ausdrucks geht als freier Parameter in die Anpassung ein. Der Wert der Konstante c wird durch den für die Anpassung relevanten Temperaturbereich (relativ zur kritischen Temperatur Δ) bestimmt. Für die einkristallinen CeCu_2Si_2 - Proben liegen die kritischen Temperaturen T_A bzw. T_B im Bereich von 0.5-0.7K. Entsprechend wird die für den Temperaturbereich $0.17\Delta < T < 0.4\Delta$ gültige

⁷ Bei der Anpassung von Potenzgesetzen werden teilweise sehr große Exponenten $3 \leq n < 4$ festgestellt, was ebenfalls auf das Vorliegen einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit hindeutet.

Konstante $c=1.5$ benutzt [Parks 1969]. Die Untergrenze des Gültigkeitsbereichs stimmt in guter Näherung für die beobachteten Übergangstemperaturen T_A bzw. T_B mit der Untergrenze des Meßbereichs überein. Die Temperatur-Obergrenze des Anpaßbereichs muß aus numerischen Gründen bei $0.5T_A$ (bzw. $0.5T_B$) festgesetzt werden. Der Ansatz zur Anpassung der Meßdaten im Tieftemperaturbereich setzt sich wie folgt aus den beschriebenen Teilbeiträgen zusammen:

$$\frac{C}{T} = \frac{\alpha}{T^3} + \gamma_0 + \frac{A}{T} e^{-\frac{c\Delta}{T}} \quad \text{mit } \Delta=T_A \text{ bzw. } \Delta=T_B. \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Die spezifische Wärme des untersuchten Polykristalls $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ wird im Tieftemperaturbereich mit einem modifizierten Näherungsausdruck für die exponentielle Temperaturabhängigkeit angepaßt. Auf Grund der gegenüber den undotierten Proben stark erhöhten Übergangstemperaturen T_A bzw. T_B wird im Tieftemperaturbereich der Gültigkeitsbereich eines anderen Näherungsausdrucks erreicht. Die Anpassung von Gl. 4.2 an die Meßdaten erfolgt unter Verwendung der Konstanten $c=1.62$ [Parks 1969]. Die gemäß der Gl. 4.2 ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.7 angegeben.

Probe	B (T)	α ($\mu\text{JK/mol}$)	α_P ($\mu\text{JK/mol}$)	γ_0 (J/molK^2)	A (J/molK)
EK Neumann c	2	144	26	0.72	0.71
EK Neumann a	2	212	26	0.67	0.87
EK Neumann c	4	208	103	0.88	0.074
EK Neumann a	4	262	103	0.70	0.63
EK Neumann c	6	169	232	0.81	0.53
EK Neumann a	6	387	232	0.74	0.61
EK Neumann c	5	184	161	0.85	0.43
EK Neumann a	7	398	316	0.86	0.36
EK Neumann c	8	277	412	0.73	0.71
EK Neumann a	8	560	412	0.77	0.58
EK Neumann c	10	391	644	0.65	1.09
EK Neumann a	10	658	644	0.71	0.75
EK #3S	2	86	26	0.70	0.61
EK #3S	4	207	103	0.87	0.085
EK #3S	8	543	412	0.74	0.56
$\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$	2	163	26	0.71	4.74
$\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$	5	330	161	0.75	5.52
$\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$	10	860	644	0.77	9.15
$\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$	12	1291	928	0.73	17.6

Tab. 4.7: Die aufgelisteten Parameter ergeben sich aus einer im Temperaturbereich $T < T_A/2$ (bzw. $T_B/2$) durchgeführten Anpassung von Gl. 4.2 an die in externen Magnetfeldern für $B//a$ bzw. $B//c$ gemessene spezifische Wärme. Die Messungen an der Probe EK Neumann c und EK #3S wurden für entlang der tetragonalen Achse anliegende Magnetfelder ($B//c$) durchgeführt. Für die Messungen an der Probe EK Neumann a wurde das Magnetfeld innerhalb der Basalebene angelegt ($B//a$). Die in Spalte vier angegebenen Werte α_P bestimmen den im externen Magnetfeld erwarteten Hyperfeinbeitrag zur spezifischen Wärme $C_n = \alpha_P(B)/T^2$ mit $\alpha_P(B) = 2\alpha_{\text{Cu}}B^2$ (vgl. Text).

4.5.2 Hyperfeinbeiträge

Die elektrische Hyperfein-Quadrupolwechselwirkung verursacht nur für Kerne mit $I > 1/2$ eine Aufspaltung der entarteten Kernspin-Niveaus (vgl. Abschnitt 3.3.3). Da sowohl für Ce als auch für Si keine Isotope mit einem Kernspin $I > 1/2$ existieren, müssen lediglich die Isotope ^{63}Cu ($I=3/2$) und ^{65}Cu ($I=3/2$) im Hinblick auf den magnetfeldunabhängigen Kern-Quadrupolbeitrag zur nuklearen spezifischen Wärme berücksichtigt werden. Die für CeCu_2Si_2 bestimmten Kern-Quadrupol-Resonanzfrequenzen⁸ betragen $\nu=3.435\text{MHz}$ für ^{63}Cu und $\nu=3.160\text{MHz}$ für ^{65}Cu [Ishida 1999]. Nach Gl. 3.26 ergibt sich der Kern-Quadrupolbeitrag zur nuklearen spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 zu $C_Q=\alpha_Q/T^2$, mit $\alpha_Q=0.1\mu\text{JK/mol}$. Da die im letzten Abschnitt erläuterte Anpassung der gemessenen spezifischen Wärme auf Werte für α in der Größenordnung von $\alpha=100\text{-}1000\mu\text{JK/mol}$ führt, kann der Kern-Quadrupolbeitrag in der folgenden Diskussion vollständig vernachlässigt werden. Die Diskussion des magnetischen Hyperfein-Dipolbeitrags zur spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 basiert auf den gemäß Gl. 4.2 bestimmten Werte für den Proportionalitätsfaktor α des nuklearen Beitrags $C_n=\alpha/T^2$ (vgl. Abschnitt 3.3). Abb. 4.12a zeigt die ermittelten α -Werte für die Proben EK Neumann a ($B//a$) bzw. EK Neumann c ($B//c$) als Funktion des angelegten Magnetfelds B . Die gepunktete Linie entspricht der erwarteten parabolischen Feldabhängigkeit $\alpha_P(B)=2\alpha_{\text{Cu}}B^2$ mit $\alpha_{\text{Cu}}=3.22\mu\text{JK/T}^2\text{mol}$ (Der Beitrag von ^{29}Si $\alpha_{\text{Si}}=0.0161\mu\text{JK/T}^2\text{mol}$ kann gegenüber dem dominanten Cu-Beitrag vernachlässigt werden) [Pobell 1996]. Die experimentell bestimmten Werte für α sind über den gesamten untersuchten Feldbereich anisotrop. Für kleine externe Magnetfelder $B=2\text{T}, 4\text{T}$ kommt es zu einer signifikanten Erhöhung gegenüber den erwarteten Werten $\alpha_P(B)$. Im Grenzfall $B\rightarrow 0$ muß diese Erhöhung wieder deutlich abnehmen, da für $B=0$ keine Beiträge der Größenordnung $\alpha=100\text{-}200\mu\text{JK/mol}$ auftreten (vgl. Abb. 4.2 und Abb. 4.3). In beiden experimentell bestimmten $\alpha(B)$ -Verläufen scheint der Übergang von der A- in die B-Phase (vgl. Abb. 4.11) sichtbar zu sein. Besonders überraschend erscheint die Tatsache, daß $\alpha(B)$ für $B//c$ oberhalb von $B=5\text{T}$, d. h. nach dem Eintritt in die B-Phase, unter den erwarteten Verlauf $\alpha_P(B)$ absinkt. α ist mit dem effektiven, am Kernort auftretenden Magnetfeld B_{eff} über $B_{\text{eff}}=(\alpha/(2\alpha_{\text{Cu}}))^{1/2}$ ver-

⁸ Das Verhältnis der beiden auftretenden Frequenzen entspricht genau dem Verhältnis der Quadrupolmomente von ^{63}Cu und ^{65}Cu . Die für die jeweiligen Frequenzen auftretenden Intensitäten sind bestimmt durch das Verhältnis der natürlichen Vorkommen von ^{63}Cu und ^{65}Cu .

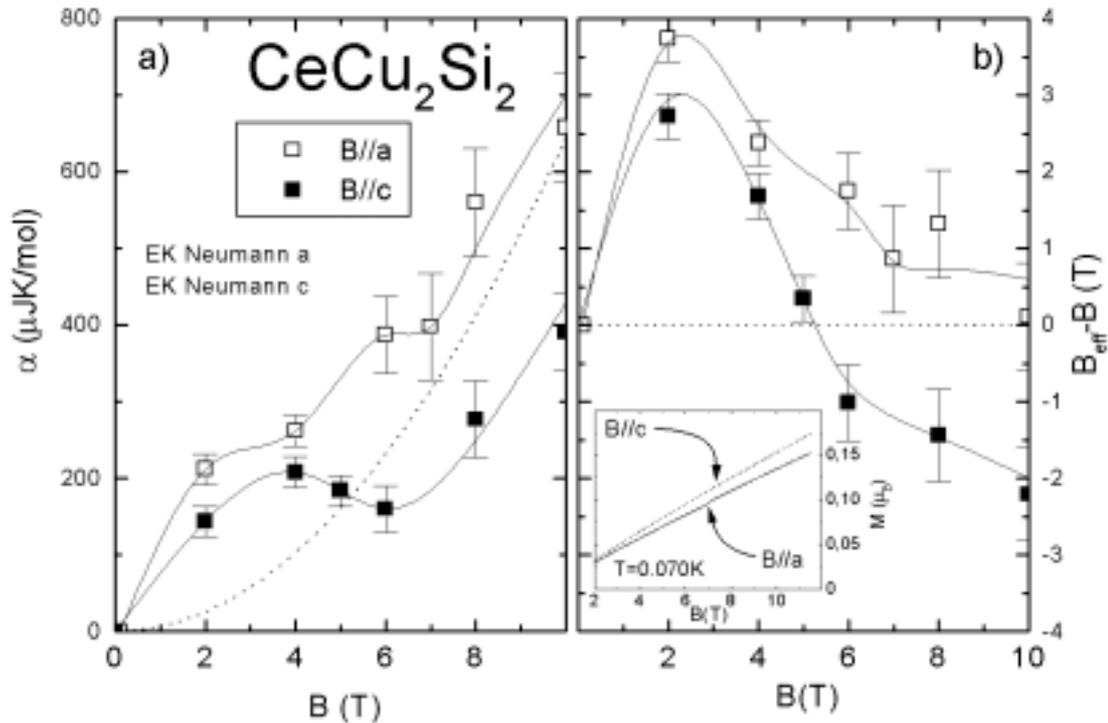


Abb. 4.12: Bild a zeigt für die beiden Proben EK Neumann a und EK Neumann c eine Auftragung der in Tab. 4.7 angegebenen Werte von α als Funktion des angelegten Magnetfelds B . α ist der Proportionalitätsfaktor des durch Anpassung von Gl. 4.2 bestimmten nuklearen Beitrags zur spezifischen Wärme $C_n = \alpha/T^2$. Die gepunktete Linie entspricht dem erwarteten parabolischen Verlauf $\alpha_p(B) = 2\alpha_{\text{Cu}}B^2$. Als Maß für das vorliegende interne Magnetfeld zeigt Bild b eine Auftragung von $B_{\text{eff}} - B$ als Funktion des angelegten Magnetfelds B . Das Inset von Bild b zeigt die Magnetisierungskurven der Proben EK Neumann a ($B//a$) und EK Neumann c ($B//c$) bei $T = 0.070\text{K}$ [Tayama 2000].

knüpft. Das effektive Magnetfeld B_{eff} setzt sich aus dem angelegten Magnetfeld B und einem internen Magnetfeld B_{int} zusammen. In einfachster Näherung wird angenommen, daß die internen Magnetfelder entlang der jeweils durch das externe Magnetfeld vorgegebenen Achse auftreten. Im Rahmen dieser Näherung lassen sich die Beträge von externem und internem Magnetfeld zum effektiven Feld am Kernort addieren $B_{\text{eff}} = B + B_{\text{int}}$. Abb. 4.12b zeigt eine Auftragung des approximierten internen Magnetfelds $B_{\text{int}} = B_{\text{eff}} - B$ als Funktion des angelegten Magnetfelds B . Die Werte für B_{eff} sind entsprechend den in Abb. 4.12a aufgetragenen Werten $\alpha(B)$ berechnet. Die für $B > 5\text{T}/c$ auftretenden negativen internen Felder zeigen, daß das interne Magnetfeld in der negativen c -Richtung orientiert sein muß, da das entlang der positiven c -Richtung angelegte externe Magnetfeld teilweise kompensiert wird. Das interne Magnetfeld wird durch die im äußeren Magnetfeld induzierte statische elektronische Magnetisierung verursacht. Für den vorliegenden Fall ist zu vermuten, daß das in positiver c -Richtung orientierte elektronische Moment des Ce ein in der negativen c -

Richtung orientiertes Hyperfeinfeld („transferiertes Hyperfeinfeld“) am Cu-Kern erzeugt. Bei der weiteren Analyse muß die elektronische Magnetisierung mit einbezogen werden. Das Inset von Abb. 4.12b zeigt die von T. Tayama bei $T=0.070\text{K}$ an den beiden Proben EK Neumann c ($B//c$) bzw. EK Neumann a ($B//a$) gemessene elektronische Magnetisierung von CeCu_2Si_2 [Tayama 2000]. Die Magnetisierung ist anisotrop und für beide Richtungen in guter Näherung linear. Für ein entlang der c-Achse angelegtes Magnetfeld von $B=10\text{T}$ tritt eine Magnetisierung von $M=0.15\mu_B$ auf. Um das bei $B=10\text{T}$ für $B//c$ beobachtete interne Magnetfeld von ca. $B_{\text{int}}=-2\text{T}$ erklären zu können, müßte in CeCu_2Si_2 für $B//c$ eine negative Hyperfeinkopplungskonstante der Größenordnung $A_{//c}=-13\text{T}/\mu_B$ gelten (mit $B_{\text{int}}=A \cdot M$). Für innerhalb der Basalebene anliegende große externe Magnetfelder ist im Rahmen des Fehlers kein internes Magnetfeld festzustellen (vgl. $B=10\text{T}$ in Abb. 4.12b). Der Betrag der Hyperfeinkopplungskonstante $A_{//a}$, die eine in der Basalebene am Ce-Platz auftretende elektronische Magnetisierung mit dem Hyperfeinfeld am Cu-Kern verbindet, muß somit deutlich kleiner sein als $|A_{//c}|$. Die bisherigen Analysen der auftretenden Hyperfeinbeiträge lassen sich mit den Resultaten von NMR-Messungen vergleichen. In Übereinstimmung mit den dargelegten Analysen zeigen auch die NMR-Untersuchungen, daß für CeCu_2Si_2 eine negative Hyperfeinkopplungskonstanten $A_{//c}$ vorliegt, die betragsmäßig deutlich größer ist als $A_{//a}$ (>0) [Ohama 1995]. Die auf der Basis von NMR-Messungen bestimmten Hyperfeinkopplungskonstanten sind jedoch um mehr als eine Größenordnung kleiner als die oben angegebene Abschätzung $A_{//c}=-13\text{T}/\mu_B$. Die den NMR-Publikationen entnommenen relativ kleinen Hyperfeinkopplungskonstanten $A_{//c} \approx -0.45 \text{T}/\mu_B$ und $A_{//a} \approx 0.15 \text{T}/\mu_B$ [Kitaoka 1987, Ohama 1995] können die in Abb. 4.12 dargestellten Anisotropien im Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme nicht erklären. Da für $B=10\text{T}$ neben den (NMR-) Hyperfeinkopplungskonstanten auch die elektronische Magnetisierung verhältnismäßig klein ist, sind keine in Messungen der nuklearen spezifischen Wärme auflösbaren internen Magnetfelder zu erwarten. Da die NMR-Untersuchungen bei Temperaturen $T > 2\text{K}$ durchgeführt wurden, könnte eine starke Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinkopplungskonstanten für $T < 2\text{K}$ die auftretende Diskrepanz verursachen. In der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinkopplungskonstanten oberhalb von 2K deutet sich ein solches Verhalten jedoch nicht an [Ohama 1995]. An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß das für hohe Magnetfelder beobachtete Tieftemperaturverhalten der spezifischen Wärme sehr probenabhängig ist. Wie Tab. 4.7 zu

entnehmen ist, führt die Auswertung des an Probe EK #3S für $B//c=8\text{T}$ gemessenen Tieftemperaturanstiegs, im Gegensatz zu der für EK Neumann c beobachteten Situation auf ein positives, internes Magnetfeld. Ob auch in der Probe EK #3S Anisotropien des Hyperfeinfelds auftreten, ist nicht bekannt, da für in der Basalebene anliegende magnetische Felder keine Daten der spezifischen Wärme vorliegen. Die für hohe Magnetfelder in den Proben EK Neumann a bzw. EK Neumann c auftretenden anisotropen Hyperfeinbeiträge zur spezifischen Wärme können qualitativ durch eine anisotrope Hyperfeinkopplung erklärt werden. Die ermittelten Hyperfeinkopplungskonstanten stimmen in ihrer Größe jedoch nicht mit den aus NMR-Messungen abgeleiteten Werten überein.

4.5.3 Elektronische Beiträge

Für kleine Magnetfelder tritt in allen bisher untersuchten CeCu_2Si_2 Proben eine Überhöhung des in der spezifischen Wärme zu beobachtenden Tieftemperaturanstiegs gegenüber dem zu erwartenden Hyperfeinbeitrag auf [Bredl 1983, Ahlheim 1991, Helfrich 1996]. Da das in $\alpha(B)$ für kleine Magnetfelder auftretende Maximum nicht mit einem Maximum in der elektronischen Magnetisierung einhergeht, (vgl. Abb 4.12a und Inset Abb. 4.12b) kann die Überhöhung von α nicht durch das Auftreten von internen Feldern erklärt werden. Dies führt zu dem Schluß, daß auch eine mögliche elektronische Natur des zu tiefen Temperaturen ansteigenden Beitrags zur spezifischen Wärme zu berücksichtigen ist. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich der bisher vorgestellten Ergebnisse (Einkristalle vom Typ A/S) mit der spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des Typs S von besonderem Interesse. Ausführliche kalorimetrische Untersuchungen an einer einkristallinen CeCu_2Si_2 Probe des Typs S (Probenbezeichnung EK 5L) wurden von R. Helfrich durchgeführt [Helfrich 1996]. Abb. 4.13 zeigt die spezifische Wärme der Probe EK 5L für $B=4\text{T}$ nach Abzug des zu erwartenden Hyperfeinbeitrags $C_n=\alpha_p(B=4\text{T})/T^2$ (mit $\alpha_p(B=4\text{T})=103\mu\text{JK/mol}$) in einer Auftragung $(C-C_n)/T$ gegen T . Die spezifische Wärme der Probe EK 5L ist gekennzeichnet durch das, für Proben des Typs S typische, Fehlen der A-Phasen-anomalie. Oberhalb von $T=0.2\text{K}$ kann die spezifische Wärme in guter Näherung auf der Basis der Spinfluktuationstheorie (vgl. Abschnitt 3.2.5.2) gemäß $C/T=\gamma_0-aT^{1/2}$ beschrieben werden [Helfrich 1996]. In Übereinstimmung mit der gemessenen Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ($\rho=\rho_0+aT^{3/2}$)

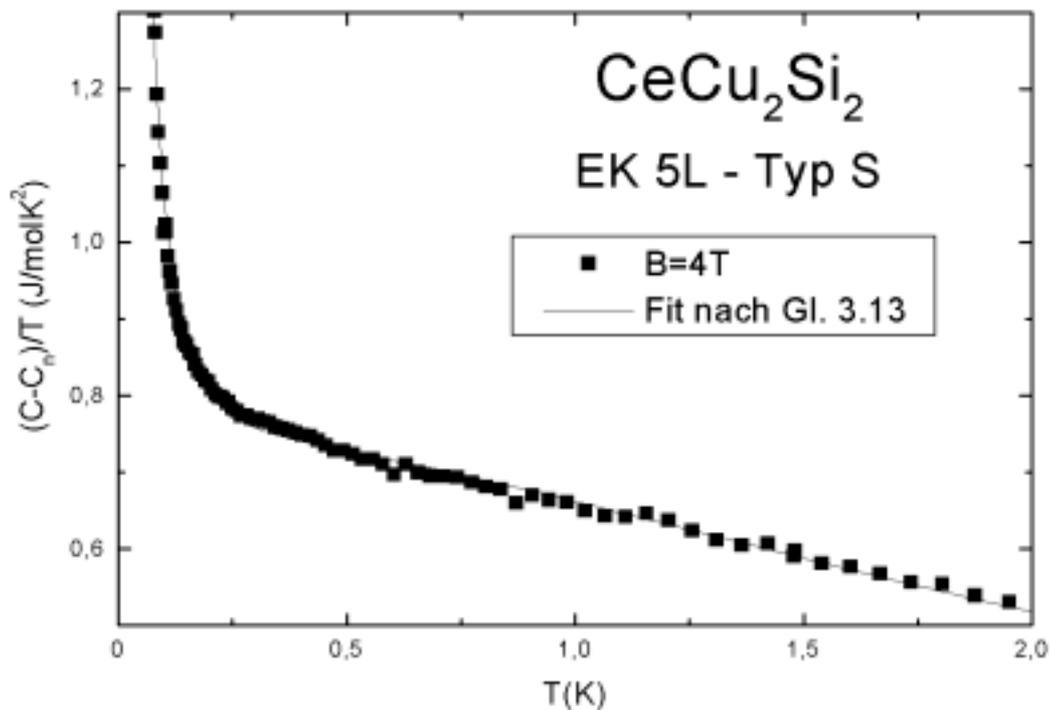


Abb. 4.13: Spezifische Wärme der einkristallinen CeCu₂Si₂ Probe EK 5L des Typs S für B=4T in einer Auftragung $(C-C_n)/T$ gegen T [Helfrich 1996]. C_n entspricht dem bei einem externen Magnetfeld von B=4T für CeCu₂Si₂ zu erwartenden Hyperfeinbeitrag $C_n=(103\mu\text{JK/mol})/T^2$. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Anpassung von Gl. 3.13, der spezifischen Wärme des Zwei-Ionen-Kondo-Modells, an die gezeigten Meßdaten.

wurde geschlossen, daß sich CeCu₂Si₂ des Typs S in unmittelbarer Nähe eines Quantenkritischen Punkts ($T_A=0$) befindet [Helfrich 1996, Gegenwart 1998a/b]. Im Bereich tiefer Temperaturen $T < 0.15\text{K}$ ist, auch nach Abzug des zu erwartenden Hyperfeinbeitrags, ein steiler Anstieg von $C(T)/T$ zu verzeichnen. Obwohl dieser ansteigende Beitrag, wie oben ausgeführt wurde, nicht als Hyperfeinbeitrag zu verstehen ist, so kann aber die Ermittlung des „effektiven Felds am Kernort“, berechnet aus einem vermuteten α/T^2 -Verhalten, zumindest ein Maß für die Bedeutung dieses unverstandenen Tieftemperaturbeitrags liefern. Betrachtet man den in EK 5L auftretenden residuellen Anstieg der spezifischen Wärme zu tiefen Temperaturen in diesem Sinne als Hyperfeinbeitrag, so führt dies auf die Existenz von internen Magnetfeldern der Größenordnung $B_{\text{int}}=B_{\text{eff}}-B=4-5\text{T}$. Ein Vergleich mit den bisher ausgeführten Analysen zeigt (vgl. Abb. 4.12b), daß der in CeCu₂Si₂ für kleine externe Magnetfelder B=4T auftretende Tieftemperaturanstieg in Proben des Typs S gegenüber Proben des Typs A/S verstärkt ist. Ein erster möglicher Ansatz zur Beschreibung des unverstandenen Tieftemperaturanstiegs als elektronischen Beitrag

wird mit der Anpassung einer auf den Vorhersagen des Zwei-Ionen-Kondo-Modells (2IK-Modell) beruhenden Modellkurve verfolgt. Die in Abb. 4.13 gezeigte Fitkurve ist das Ergebnis einer Anpassung⁹ von Gl. 3.13 an die für $B=4\text{T}$ im Temperaturbereich $0.08\text{K} \leq T \leq 2\text{K}$ vorliegenden Meßdaten der spezifischen Wärme (abzüglich des für $B=4\text{T}$ zu erwartenden Hyperfeinbeitrags) von Probe EK 5L. Für die freien Parameter des 2IK-Modells: den Vorfaktor V , die Kondo-Temperatur T_K und die Tieftemperatur-Energieskala T_c (vgl. Abschnitt 3.2.4), liefert die in Abb. 4.13 gezeigte Anpassung von Gl. 3.13 folgende Werte: $V=13.53\text{J/molK}$, $T_K=9.43\text{K}$ und $T_c=1.59\text{mK}$. Neben der sehr guten Übereinstimmung von Modellkurve und Meßdaten ($(C-C_{\text{Fit}})/C_{\text{Fit}}=\pm 2\%$) ist festzustellen, daß die Anpassung auch auf durchaus sinnvolle Werte für die freien Parameter führt. So entspricht die ermittelte Kondo-Temperatur T_K in guter Näherung den für CeCu_2Si_2 publizierten Werten $T_K \approx 10\text{-}15\text{K}$ [Steglich 1996, Steglich 1998]. Für CeCu_2Si_2 des Typs S kann spekuliert werden, daß das 2IK-Modell den beobachteten Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme als Konkurrenzsituation von „on-site“ Kondo-Wechselwirkung und „inter-site“ RKKY-Wechselwirkung in der Nähe eines Quantenkritischen Punkts $T_A=0$ erfaßt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristalle vom Typ A/S weisen einen vergleichbaren Anstieg der spezifischen Wärme zumindest im Bereich kleiner externer Magnetfelder auf (vgl. Abb. 2.12a und b). Dies weist darauf hin, daß das dominierende, physikalische Verhalten auf der magnetischen (Typ A/S) bzw. unmagnetischen Seite (Typ S) des Quantenkritischen Bereichs ähnlich ist. Diese Interpretation steht im Widerspruch zu den Messungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands. Im Gegensatz zu der für Kristalle des Typs S beobachteten Nicht-Fermi-Flüssigkeitsartigen Temperaturabhängigkeit $\rho=\rho_0+aT^{3/2}$ erfolgt in Proben des Typs A/S der Übergang in die A-Phase aus einem Bereich, welcher durch eine quadratische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands charakterisiert ist.

4.5.4 A-Phase und Spin-Dichte-Wellen-Szenario

Die Gestalt der für $B>B_{c2}$ bei $T=T_A$ in der spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des Typs A/S auftretenden Diskontinuität sowie die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme für $T<T_A$ ist den Kurvenformen $C(T)$ bekannter Schwere-Fermionen-

⁹ Zur Anpassung des 2IK-Modells wurde Gl. 3.13 um einen Vorfaktor V ergänzt.

SDW-Systeme sehr ähnlich (vgl. $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.9}\text{Rh}_{0.1})_2\text{Si}_2$ in [Taniguchi 1997]). Die in den Feldläufen $C(T=\text{const.}; B)$ im Bereich der diversen Phasengrenzlinien beobachteten Anomalien sind vergleichbar mit den Messungen an $[(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4]$. Das Bechgaard-Salz $[(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4]$ besitzt eine Reihe von verschiedenen Magnetfeld-induzierten SDW-Phasen. Messungen der spezifischen Wärme von $[(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4]$ bei konstanter Temperatur als Funktion des angelegten Magnetfelds haben ergeben, daß in $C(B; T=\text{const})$ eine scharfe Spitze auftritt, wenn ein Übergang zwischen zwei unterschiedlichen SDW-Phasen vorliegt [Pesty 1985]. Im Gegensatz dazu wird bei einem Übergang vom paramagnetischen Zustand in eine SDW-Phase ein Sprung in $C(T; B=\text{const.})$ registriert. Die an CeCu_2Si_2 des Typs A/S durchgeführten Messungen von $C(T; B=\text{const.})$ stimmen mit dieser Phänomenologie vollständig überein. Es läßt sich spekulieren, daß die in CeCu_2Si_2 des Typs A/S auftretende B-Phase ebenfalls eine SDW-Phase ist. Hochauflösende Magnetisierungsmessungen haben gezeigt, daß der Übergang von der A-Phase in die B-Phase für $B//a$ mit einem Sprung der Magnetisierung $\Delta M \approx 2.5 \cdot 10^3 \mu_B$ verbunden ist [Steglich 2000]. Die von Zwicknagl et al. vorgeschlagene Änderung der Fermi-Fläche im Bereich des A/B-Übergangs [Zwicknagl 1993] könnte einen gegenüber der A-Phase veränderten „Nesting-Vektor“ begünstigen. Einen weiteren Hinweis auf eine SDW-Natur der A-Phase liefern die Dotierungs-Experimente an CeRu_2Si_2 . CeRu_2Si_2 ist ein unmagnetisches Schwere-Fermionen-System, in welchem kleine Dotierungen sowohl durch Rh am Ru-Platz als auch durch La am Ce-Platz magnetische Ordnung hervorruft. In beiden Fällen, d.h. für $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ mit $x > 0.08$ und $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{Si}_2$ mit $x > 0.03$, ist der induzierte langreichweitige Magnetismus für kleine x eine SDW [Quezel 1988, Yamamoto 1999, Miyako 1997, Taniguchi 1997, Murayama 1997]. Somit scheint es für Schwere-Fermionen-Systeme nicht ungewöhnlich, an einem kritischen Punkt, an dem Magnetismus auftaucht bzw. verschwindet, Magnetismus von der Natur einer SDW-Ordnung zu finden. CeCu_2Si_2 wäre in diesem Zusammenhang besonders interessant, da der kritische Punkt innerhalb des Homogenitätsbereichs zu liegen scheint, was auf die verschiedenen Proben-Typen S und A/S führt.

In Abschnitt 4.5.1 wurde ausführlich dargelegt, daß die Annahme einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit für die spezifische Wärme des A-Phasenzustands eine umfassende Beschreibung der gemessenen Daten zuläßt. Im folgenden wird geprüft, ob die in Gl. 4.2 vorausgesetzte Beschreibbarkeit des vermuteten SDW-Zustands im Rahmen der BCS-Theorie gerechtfertigt ist. Die exponentielle Tempera-

turabhängigkeit der spezifischen Wärme des SDW-Zustands beruht auf der Ausbildung einer Energielücke im elektronischen Anregungsspektrum. Da CeCu_2Si_2 nach dem Eintritt in die A-Phase metallisch bleibt, kann die Ausbildung eines SDW-Grundzustands nur auf Teilen der Fermi-Fläche erfolgen. Für die weiteren Analysen wird angenommen, daß der Anteil der Fermi-Fläche, welcher bei $T=T_A$ gegen die Bildung eines SDW-Zustands instabil wird, in einem von dem metallisch verbleibenden Anteil getrennten Bereich existiert. Dies läßt vermuten, daß sich die beiden Anteile nur wenig beeinflussen, was eine Abschätzung der beiden Anteile ermöglicht. Abb. 4.14a zeigt eine Auftragung des gemäß Gl. 4.2 bestimmten Koeffizienten des für $T \ll T_A$ auftretenden elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme γ_0 als Funktion der A-Phasen-Übergangstemperatur T_A . Der Koeffizient γ_0 ist bestimmt durch die Größe des Anteils der Fermi-Fläche, der für Temperaturen $T < T_A$ metallisch bleibt. Die für verschiedene Richtungen des anliegenden Magnetfelds an den Proben EK Neumann a und EK Neumann c ermittelten Werte von γ_0 werden in Abb. 4.14a zu

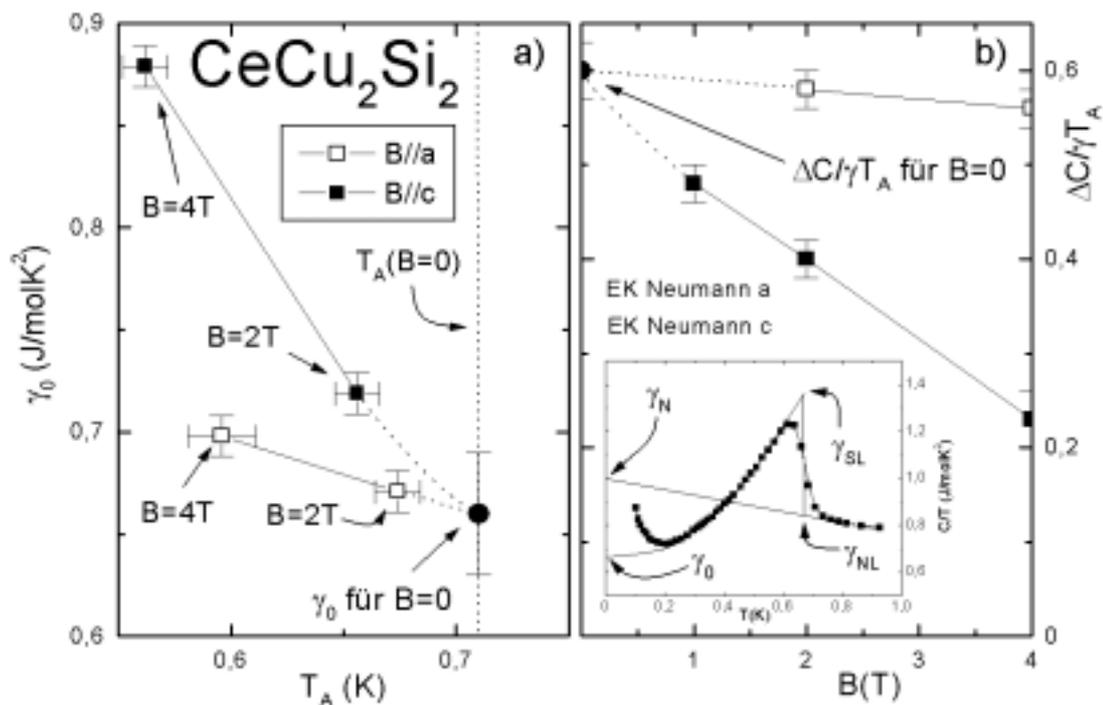


Abb. 4.14: Bild a zeigt eine Auftragung des durch Anpassung von Gl. 4.2 bestimmten Koeffizienten des elektronischen Beitrags γ_0 als Funktion der A-Phasen-Übergangstemperatur T_A . In Bild b ist die normierte Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_A$ in Abhängigkeit des angelegten Magnetfelds aufgetragen. In den beiden Auftragungen wird eine Extrapolation nach $T_A(B=0)$ bzw. $B=0$ vorgenommen, um die Größen γ_0 und $\Delta C/\gamma T_A$ für den „hypothetischen“ A-Phasen-Grundzustand für $B=0$ zu erhalten. Das Inset von Bild b veranschaulicht die Bestimmung der im Text verwendeten Größen γ_0 , γ_{NL} und γ_{SL} .

der Temperatur extrapoliert, bei welcher für $B=0$ der A-Phasenübergang auftritt. Der auf diese Weise bestimmte Wert $\gamma_0(B=0)=0.66\pm 0.03\text{J/molK}^2$ entspricht dem Wert, den man im Grenzfall $T\rightarrow 0$ für $B=0$ erhalten würde, wenn kein Übergang in den supraleitenden Zustand bei $T_c < T_A$ stattfinden würde. Der extrapolierte Wert $\gamma_N=1\text{J/molK}^2$, dessen Bestimmung im Inset von Abb. 4.14b veranschaulicht ist, entspricht näherungsweise dem Wert von $\gamma=C/T$, der für $T\rightarrow 0$ zu erwarten wäre, wenn weder ein A-Phasen-Übergang noch ein supraleitender Übergang für $B=0$ auftreten würde. Der Quotient $f_M=\gamma_0(B=0)/\gamma_N$ entspricht demnach dem metallischen Anteil der Fermi-Fläche bei $T=0$, wenn nur der A-Phasenübergang bei $T=T_A$ für $B=0$ auftreten würde. Dieser abgeschätzte metallische Anteil $f_M=66\pm 5\%$ ist nicht der Anteil an der Gesamt-Fermi-Fläche, sondern nur der metallische Anteil an den „schweren“ Abschnitten der Fermi-Fläche, da die „leichten“ Anteile der Fermi-Fläche in der elektronischen spezifischen Wärme nicht aufzulösen sind. Der maximale zur Ausbildung der A-Phase zur Verfügung stehende Anteil der Fermifläche beträgt $f_A=1-f_M=1-\gamma_0(B=0)/\gamma_N=34\pm 5\%$. Ein alternativer Zugang zur Bestimmung des A-Phasen-Anteils besteht in der Auswertung der normierten Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_A=\gamma_{SL}/\gamma_N-1$. Im Bereich des Sprungs der spezifischen Wärme bei $T=T_A$ werden die Größen γ_N und γ_{SL} , wie im Inset von Abb. 4.14b verdeutlicht, durch einen „Zwickelabgleich“ bestimmt. Abb. 4.14b zeigt die ermittelten normierten Sprunghöhen als Funktion des angelegten Magnetfelds. Für beide Orientierungen des externen Magnetfelds wird eine Extrapolation der Magnetfeldabhängigkeit der normierten Sprunghöhe nach $B=0$ vorgenommen. Die für $B=0$ auf Grund der Extrapolation zu erwartende normierte Sprunghöhe für den Übergang in die A-Phase beträgt $\Delta C/\gamma T_A=0.6$. Eine Auswertung der bei $B=0$ gemessenen spezifischen Wärme liefert $\Delta C/\gamma T_A=0.55$. Vermutet man eine Beschreibbarkeit des A-Phasenzustands im Rahmen der BCS-Theorie, so wäre bei einer Ausbildung der A-Phase auf der gesamten Fermi-Fläche eine normierte Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_A=1.43$ zu erwarten. Die tatsächlich beobachtete Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_A=0.55-0.6$ führt auf einen A-Phasen-Anteil von $f_A=38-42\%$, welcher mit dem gemäß $f_A=1-f_M=1-\gamma_0(B=0)/\gamma_N$ bestimmten Anteil annähernd übereinstimmt. Es ist festzustellen, daß die bei $T=T_A$ zu erwartende normierte Sprunghöhe bei den untersuchten Proben EK Neumann a bzw. EK Neumann c fast vollständig erreicht wird (vgl. Abb. 4.3, Tab. 4.2). Einen Aufschluß über das Ausmaß der Verdrängung des A-Phasen-Zustands durch den supraleitenden

Zustand ermöglichen Daten der thermischen Längenausdehnung. Abb. 4.15 zeigt die in a-Richtung gemessene, relative Längenänderung $\Delta l/l$ der Proben EK Neumann a und EK #3S als Funktion der Temperatur [Modler 1995, Deppe 1997]. Ein Vergleich der für $T \rightarrow 0$ in $B=0$ und $B=2T$ erreichten, stark unterschiedlichen Achsenabschnitte zeigt, daß der supraleitende bzw. A-Phasen-Grundzustand über deutlich unterschiedliche Grundzustands-Gitterparameter verfügen. Für die Probe EK #3S kommt es in $B=0$ nur zu einer schwachen Ausbildung der A-Phase bevor der supraleitende Zustand einsetzt und die A-Phase vollständig verdrängt. Im Gegensatz dazu kommt es in der Probe EK Neumann a für $B=0$, in Übereinstimmung mit den vorgestellten Ergebnissen der spezifischen Wärme, zu einer wesentlich stärkeren Ausprägung der A-Phase. Die Tatsache, daß die Probe EK Neumann a im Grenzfall $T \rightarrow 0$ dennoch den selben Achsenabschnitt erreicht wie die Probe EK #3S zeigt in eindrucksvoller Weise, daß auch in der Probe EK Neumann a eine vollständige Verdrängung des A-Phasen-Zustands auftritt. Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß der supraleitende Zustand die gesamte Fermi-Fläche erfaßt und den lediglich auf Teilen der Fermi-Fläche auftretenden SDW-Zustand verdrängt. Eine derartige Konkurrenz

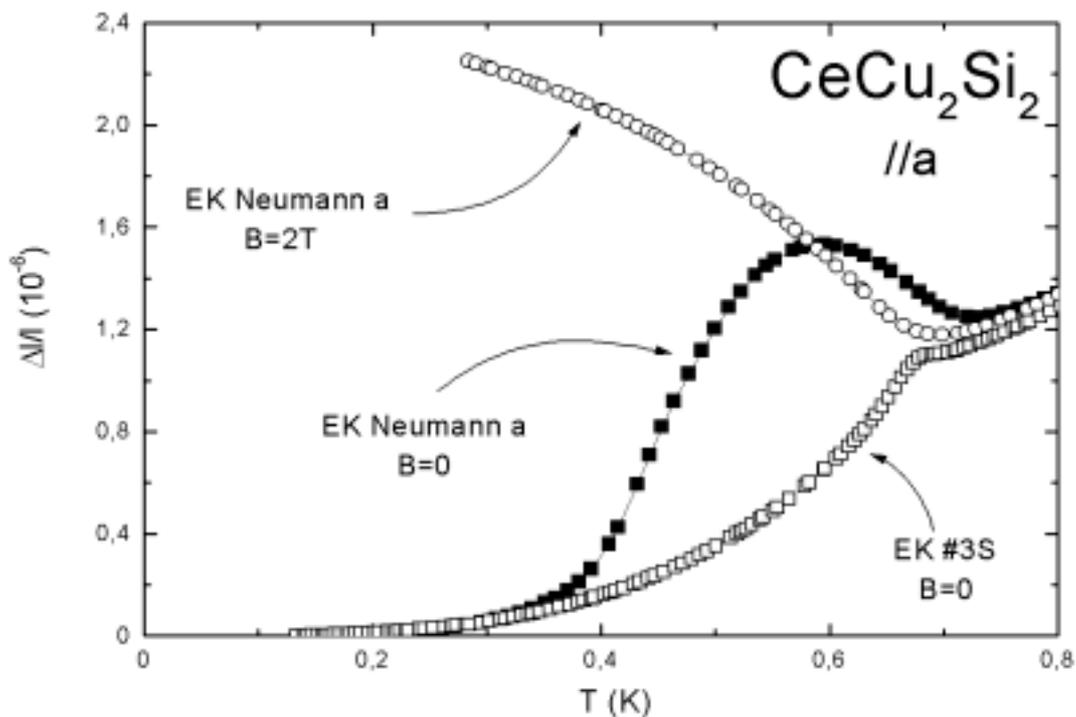


Abb. 4.15: Temperaturabhängigkeit der in a-Richtung gemessenen relativen Längenänderung der Proben EK Neumann a und EK #3S in einer Auftragung $\Delta l/l$ gegen T. Die Meßkurven sind den Arbeiten [Deppe 1997], [Modler 1995] entnommen.

von Ordnungsparametern ist mit einem Phasenübergang erster Ordnung verbunden. Es ist festzustellen, daß in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der Proben EK Neumann a bzw. EK Neumann c keine deutlichen Anzeichen eines Phasenübergangs erster Ordnung auftreten. Die im Temperaturbereich $T_c < T < T_A$ vorliegende Kurvenform ähnelt eher einer verbreiterten Überlagerung verschiedener Beiträge. Eine Bestimmung der normierten Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_c$, aus der beim Übergang in den supraleitenden Zustand auftretenden Diskontinuität der spezifischen Wärme wird für die Proben EK Neumann a bzw. EK Neumann c durch die Überlagerung verschiedener Beiträge erschwert. Alle möglichen Konstruktionen eines „Zwickelabgleichs“ führen auf Werte $\Delta C/\gamma T_c < 1$. Diese Werte sind signifikant kleiner als die für Proben des Typs S bekannten Werte $\Delta C/\gamma T_c \approx 14$ [Ahlheim 1991, Helfrich 1996]. Ein Vergleich mit den Messungen der thermischen Längenausdehnung (vgl. Abb. 4.15 und obige Anmerkungen) zeigt, daß die normierte Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_c$ keinen direkten Aufschluß darüber geben kann, ob eine vollständige Verdrängung der A-Phase stattfindet. Dies gilt auch für den untersuchten Polykristall $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$. Für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ wird auf der Basis von μSR -Messungen und Messungen der thermischen Längenausdehnung eine Koexistenz von A-Phase und Supraleitung favorisiert [Gegenwart 1998b]. Aus der stark reduzierten Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_c$ in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ kann nicht direkt geschlossen werden, daß die Supraleitung in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ nur noch auf Teilen der Fermi-Fläche stattfindet. Berücksichtigt man alle untersuchten Proben, so zeigt sich, daß die bei $T=T_c$ auftretende normierte Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_c$ sowohl mit der Sprungtemperatur T_c als auch mit dem residuellen elektronischen Beitrag γ_0 korreliert ist. Der für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ bestimmte Wert $\Delta C/\gamma T_c = 0.15-0.25$ wäre mit einer einfachen Extrapolation der an den einkristallinen A/S-Proben bestimmten Werte als Funktion von T_c oder γ_0 kompatibel. Insbesondere die Bedeutung des residuellen elektronischen Beitrags γ_0 ist in diesem Zusammenhang unklar. Messungen der spezifischen Wärme an Proben des Typs S bestätigen durch das Fehlen eines residuellen, metallischen Beitrags $C/T = \gamma_0$ für $T \rightarrow 0$ [Ahlheim 1991], daß die Kondensation in den supraleitenden Zustand auf der gesamten Fermi-Fläche stattfindet. Für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben des Typs A/S ist für $T \rightarrow 0$ ein residueller, elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärme vorhanden. Dies kann einerseits bedeuten, daß ein Teilbereich der Fermifläche für $T \rightarrow 0$ metallisch bleibt oder, daß

(oder ggf. zusätzlich) Paarbrechungsmechanismen für diesen Beitrag verantwortlich sind. Die Vermutung von residuellen metallischen Bereich auf der Fermi-Fläche wird für die A/S-Proben durch die Ergebnisse der thermischen Längenausdehnung (vgl. Abb. 4.15) eindeutig widerlegt. Da γ_0 mit der Sprungtemperatur T_c skaliert, könnte dieser Beitrag durch Defektstreuung verursacht sein [Hirschfeld 1986]. Diese Defektstreuung müßte dann auf einen magnetischen Ursprung zurückgeführt werden (z. B. residuelle A-Phasenbereiche), da Proben des Typs A/S bei geringerem Restwiderstand ein gegenüber den Proben des Typs S erhöhtes γ_0 aufweisen.

Die zu Beginn des Abschnitts ausgeführten Analysen der normierten Sprunghöhe des A-Phasenübergangs sowie des Koeffizienten der residuellen elektronischen spezifischen Wärme γ_0 lassen sich zumindest teilweise auf den gesamten untersuchten Magnetfeldbereich ausdehnen. Abb. 4.16 zeigt den Quotienten $\gamma_0(B)/\gamma_N$ sowie die normierten Sprunghöhen $\Delta C/\gamma T_A$ bzw. $\Delta C/\gamma T_B$ als Funktion des externen Magnetfelds B für zwei unterschiedliche Orientierungen. Es zeigt sich wie erwartet eine Symmetrie zwischen $\gamma_0(B)/\gamma_N$ und der normierten Sprunghöhe. Eine Zunahme

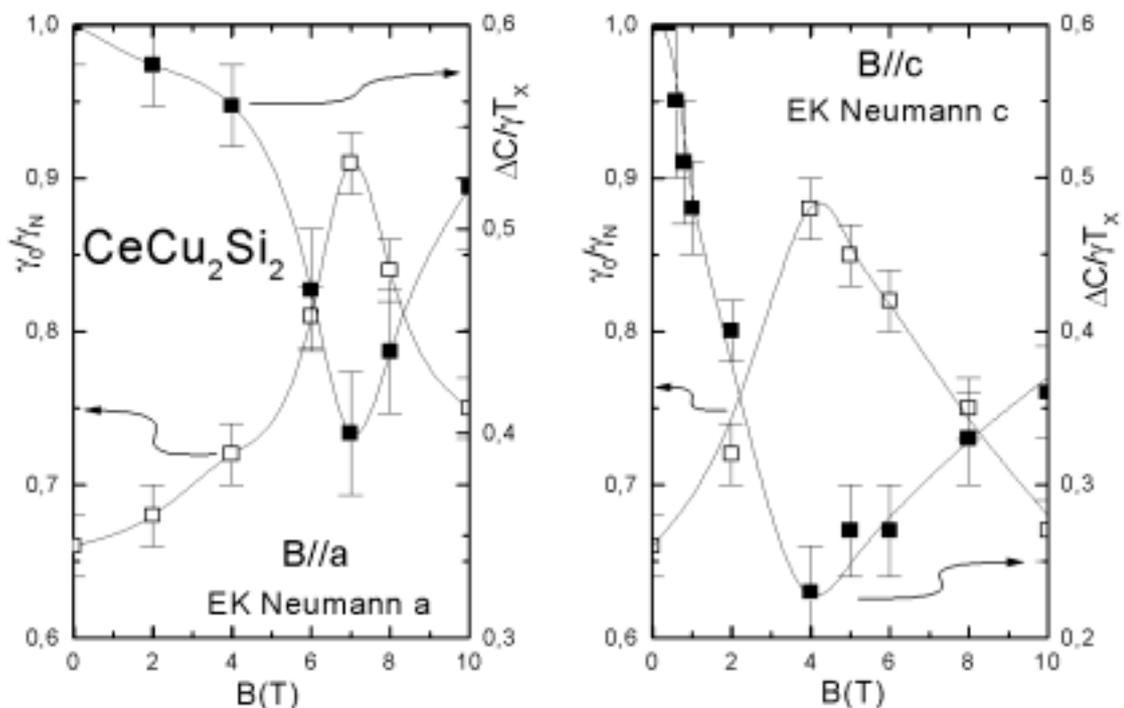


Abb. 4.16: Auftragung des Quotienten $\gamma_0(B)/\gamma_N$ (Bestimmung vgl. Inset Abb. 4.14b) sowie der normierten Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_x$, mit $x=A; B$ als Funktion des angelegten Magnetfelds. Das linke (rechte) Bild zeigt die für $B//a$ ($B//c$), durch Messungen an der Probe EK Neumann a (c) ermittelten Werte. Die gewählte Auftragung verdeutlicht die zwischen beiden Größen bestehende Symmetrie.

bzw. Abnahme von $\gamma_0(B)/\gamma_N$ mit steigendem Magnetfeld, zu verstehen als eine Zunahme bzw. Abnahme des metallischen Charakters, ist verbunden mit einer Abnahme bzw. Zunahme der auftretenden Sprunghöhe, zu verstehen als Maß für den magnetischen Charakter des Systems. Die Entwicklung der normierten Sprunghöhe als Funktion des externen Magnetfelds kann nur qualitativ verfolgt werden, da sich das anliegende Magnetfeld auf mehrere, nicht trennbare Weisen auf die Sprunghöhe auswirkt. Im Gegensatz dazu sollte der Quotient $\gamma_0(B)/\gamma_N$ auch eine quantitative Analyse ermöglichen. Der bei $T=0.816\text{K}$, d. h. oberhalb der Ordnungstemperaturen T_A bzw. T_B , durchgeführte Feldlauf zeigt, daß für diese Temperatur annähernd keine Feldabhängigkeit von $\gamma=C/T$ vorliegt (vgl. Abb. 4.7). Aus einem konstanten $\gamma(B)$ läßt sich schließen, daß die Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Kante und somit der für tiefe Temperaturen vorliegende Schwere-Fermionen-Zustand im untersuchten Magnetfeldbereich nicht stark durch das anliegende Magnetfeld beeinflusst wird. Die magnetfeldabhängige Variation von γ_0 , dem extrapolativ bestimmten Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme für $T \rightarrow 0$, ist demzufolge ausschließlich auf den Einfluß von A- bzw. B-Phase zurückzuführen. Somit kann der Quotient $\gamma_0(B)/\gamma_N$ zumindest als grobes Maß für den metallischen Charakter des Systems dienen. In Abb. 4.15 ist zu erkennen, daß für beide Orientierungen des angelegten Magnetfelds, der Übergang von der A- in die B-Phase erfolgt, wenn das System ca. 90% metallischen Charakter erreicht hat.

4.5.5 Orientierung der magnetischen Momente in der A-Phase

Die Anisotropie des Phasendiagramms von CeCu_2Si_2 im Bereich des A-Phasenzustands kann einen Aufschluß über die Orientierung des magnetischen Moments innerhalb der A-Phase geben. Ein Vergleich der Phasendiagramme zeigt, daß die A-Phasen-Ordnungstemperatur T_A für kleine ($B \ll T$), entlang der tetragonalen c-Achse anliegende magnetische Felder deutlich stärker unterdrückt wird, als dies für innerhalb der Basalebene anliegende Felder der Fall ist. Eine stärkere Unterdrückung der magnetischen Übergangstemperatur erwartet man in Antiferromagnetischen Systemen generell, wenn das Feld in Richtung der Momente, der sogenannten „leichten“ Richtung anliegt. Demzufolge wäre für die A-Phase eine Orientierung des Moments in c-Richtung zu favorisieren. Das für $B//c$ vorliegende Phasendiagramm ist durch

das Auftreten einer zusätzlichen Phase komplexer als das für $B//a$ gültige. Dies ist ebenfalls im Einklang mit einer Momentorientierung entlang der c -Achse. Im Allgemeinen erwartet man nur bei Anlegen des Magnetfelds in Momentrichtung das Auftreten von zusätzlichen Phasen, wie z. B. einer Spin-Flop-Phase. Ein weiterer Punkt, der die vorgeschlagene Momentkonfiguration stützt, kann einer allgemeinen Betrachtung magnetischer Phänomene in Verbindungen des Typs RET_2X_2 mit ThCr_2Si_2 -Struktur (vgl. Abb. 1.1) entnommen werden. Leciejewicz et al. geben einen Überblick über die in den Verbindungen RET_2X_2 (vgl. Abschnitt 1.2) auftretenden magnetischen Strukturen [Leciejewicz 1987]. Nach den Autoren ist es möglich, die Orientierung des auftretenden magnetischen Moments mit dem Vorzeichen des B_2^0 -Koeffizienten des Kristallfeld-Hamilton-Operators zu verknüpfen. Für $B_2^0 > 0$ liegen die geordneten Momente in der Basalebene oder bilden einen Winkel mit der c -Achse. Ist $B_2^0 < 0$, wie dies mit $B_2^0 = -0.3$ für CeCu_2Si_2 der Fall ist, liegen die geordneten Momente entlang der tetragonalen c -Achse. Neben dem Einfluß des Kristallfelds scheint auch das Verhältnis der Gitterparameter a/c ein die magnetische Struktur bestimmender Parameter zu sein. Nach [Leciejewicz 1987] tritt in RET_2X_2 Verbindungen mit $a/c < 0.416$ immer eine einfache kolineare Ordnung der magnetischen Momente auf. Falls $a/c > 0.416$, so wird die auftretende magnetische Ordnung in komplexeren Formen mit oszillierenden Richtungen und/oder Momenten realisiert. Das in CeCu_2Si_2 vorliegende a/c -Verhältnis ist mit $a/c = 0.413$ sehr nahe an dem „kritischen“ Wert $a/c = 0.416$. Dies könnte einen weiteren Hinweis auf der Suche nach den Ursachen für die in vielerlei Hinsicht ungewöhnliche magnetische Phase A darstellen.

4.6 Literatur

- | | |
|--------------|---|
| Ahlheim 1991 | Siehe Ahlheim 1991 in Kapitel 2. |
| Bredl 1983 | C. D. Bredl, H. Spille, U. Rauchschwalbe, W. Lieke, F. Steglich, G. Cordier, W. Assmus, M. Herrmann, J. Aarts
J. Magn. Magn. Mat. 31-34, 373 (1983). |
| Bruls 1994 | G. Bruls, B. Wolf, D. Finsterbusch, P. Thalmeier, I. Kouroudis, W. Sun, W. Assmus, B. Lüthi
Phys. Rev. Lett. 72, 1754 (1994). |

- Deppe 1997 M. Deppe
Diplomarbeit, TH Darmstadt (1997), unveröffentlicht.
- Donnevert 1997 L. Donnevert
unveröffentlichte Ergebnisse (1997).
- Gegenwart 1998 P. Gegenwart, C. Langhammer, C. Geibel, R. Helfrich, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich, R. Horn, L. Donnevert, A. Link, W. Assmus
Phys. Rev. Lett. 81, 1501 (1998).
- Gegenwart 1998b P. Gegenwart
Supraleitung und Magnetismus in Schwere-Fermionen-Systemen sowie anomaler „Peak-Effekt“ in Supraleitern mit erhöhter Spinsuszeptibilität
Shaker Verlag 1998 (ISBN 3-8265-3552-9).
- Helfrich 1996 Siehe Helfrich 1996 in Kapitel 2.
- Hellmann 1997 P. Hellmann
Dissertation, TH Darmstadt (1997), unveröffentlicht.
- Hirschfeld 1986 P. Hirschfeld, D. Vollhardt, P. Wölfle
Solid State Comm. 59, 111 (1986).
- Hunt 1990 M. Hunt, P. Meeson, P.-A. Probst, P. Reinders, M. Springford, W. Assmus, W. Sun
J. Magn. Magn. Mat. 90&91, 374 (1990).
- Ishida 1999 K. Ishida, Y. Kawasaki, K. Tabuchi, K. Kashima, Y. Kitaoka, K. Asayama, C. Geibel, F. Steglich
Phys. Rev. Lett. 82, 5353 (1999).
- Kitaoka 1987 Y. Kitaoka, H. Yamada, K. Ueda, Y. Kohori, T. Kohara, Y. Oda
Jap. Jour. of Appl. Phys. 26, 1221 (1987).
- Knebel 1999 G. Knebel
Grundzustandseigenschaften von elektronisch hochkorrelierten Cer-Verbindungen mit ThCr_2Si_2 -Struktur
Shaker Verlag 1999 (ISBN 3-8265-6086-8).
- Lang 1991 M. Lang
Dissertation, TH Darmstadt (1991), unveröffentlicht.
- Leciejwicz 1987 J. Leciejwicz; A. Szytula
J. Magn. Magn. Mat. 63&64, 190 (1987).

- Miyako 1997 Y. Miyako, S. Kawarazaki, T. Taniguchi, T. Takeuchi, K. Marumoto, R. Hamada, Y. Yamamoto, M. Sato, Y. Tabata, H. Tanabe, M. Ocio, P. Pari, J. Hammann
Physica B 230-232, 1011 (1997).
- Modler 1995 R. Modler
Dissertation, TH Darmstadt (1995), unveröffentlicht.
- Müller-Reisener 1995 R. Müller-Reisener
Diplomarbeit, TH Darmstadt (1995), unveröffentlicht.
- Murayama 1997 S. Murayama, C. Sekine, A. Yokoyanagi, K. Hoshi, Y. Onuki
Phys. Rev. B 56, 11092 (1997).
- Nakamura 1988 H. Nakamura, Y. Kitaoka, H. Yamada, K. Asayama
J. Magn. Magn. Mat. 76&77, 517 (1988).
- Ohama 1995 T. Ohama, H. Yasuoko, D. Mandrus, Z. Fisk, J. L. Smith
J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2628 (1995).
- Parks 1969 siehe Parks 1969 in Kapitel 3.
- Pesty 1985 F. Pesty, P. Garoche, K. Bechgaard
Phys. Rev. Lett. 55, 2495 (1985).
- Pobell 1996 siehe Pobell 1996 in Kapitel 2.
- Quezel 1988 S. Quezel, P. Burtlet, J. Lacoud, L. Renault, J. Rossat-Mignaud, C. Vettier, P. Lejay, J. Flouquet,
J. Magn. Magn. Mat. 76&77, 403 (1988).
- Rauchschwalbe 1987 U. Rauchschwalbe, F. Steglich, J. Franse, A. de Visser
J. Magn. Magn. Mat. 63&64, 347 (1987).
- Steglich 1979 siehe Steglich 1979 in Kapitel 1.
- Steglich 1996 F. Steglich, P. Gegenwart, C. Geibel, R. Helfrich, P. Hellmann, M. Lang, A. Link, R. Modler, G. Sparn, N. Büttgen, A. Loidl
Physica B 223&224, 1 (1996),
- Steglich 1998 F. Steglich, C. Geibel, R. Helfrich, F. Kromer, M. Lang, G. Sparn, P. Gegenwart, L. Donnevert, C. Langhammer, A. Link, J. Kim, G. Stewart
J. Phys. Chem. Solids 59, 2190 (1998).

-
- Steglich 2000 F. Steglich, N. Sato, T. Tayama, T. Lühmann, C. Langhammer, P. Gegenwart, P. Hinze, C. Geibel, G. Sparn, M. Lang, P. Thalmeier, W. Assmus
Proceedings M2S-HTSC-VI, Houston 2000, wird veröffentlicht in Physica C.
- Taniguchi 1997 T. Taniguchi, Y. Tabata, H. Tanabe, Y. Miyako
Physica B 230-232, 123 (1997).
- Tayama 2000 T. Tayama
Veröffentlichung in Vorbereitung (2000).
- Trovarelli 1996 O. Trovarelli, M. Weiden, R. Müller-Reisener, M. Gomez-Berisso, J. Sereni, C. Geibel, F. Steglich
Physica B 223&224, 295 (1996).
- Wolf 1993 B. Wolf
Dissertation, Johann Wolfgang von Goethe Universität Frankfurt/Main (1993), unveröffentlicht.
- Yamamoto 1999 Y. Yamamoto, Y. Miyako, S. Kawarazaki, T. Taniguchi, M. Ocio, P. Pari, J. Hamman, I. Watanabe, K. Nishiyama, K. Simomura, K. Nagamine
Physica B 259-261, 66 (1999).
- Zwicknagl 1993 G. Zwicknagl, U. Pulst
Physica B 186-188, 895 (1993).



5 Die spezifische Wärme von CeNi_2Ge_2

5.1 Einführung

CeNi_2Ge_2 ist eine der seltenen Schwere-Fermionen-Verbindungen, die weder einen supraleitenden noch einen magnetischen Phasenübergang zeigen. Erste Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen ergaben einen Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme im Bereich von $\gamma=0.35\text{J/molK}^2$ [Knopp 1988]. In Anlehnung an diesen γ -Wert wird CeNi_2Ge_2 von manchen Autoren als „mittelschweres-Fermionen-System“ bezeichnet. Sowohl die magnetischen als auch die Transporteigenschaften sind durch starke Anisotropien gekennzeichnet. Das Verhältnis der elektrischen Widerstände, gemessen entlang bzw. senkrecht zur tetragonalen c-Achse (CeNi_2Ge_2 kristallisiert in der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur, vgl. Abb. 1.1), erreicht für tiefe Temperaturen den Wert $\rho_{//c}/\rho_{//a} \approx 2$ [Fukuhara 1995]. Die magnetische Suszeptibilität zeigt bei Messungen in Magnetfeldern parallel zur c-Achse ein breites Maximum bei $T=30\text{K}$, während die Suszeptibilität für $B//a$ monoton ansteigt [Fukuhara 1995]. In Magnetisierungsmessungen an Pulverproben wurde für $T=1.3\text{K}$ ein metamagnetischer Übergang bei $B_M=42\text{T}$ aufgelöst [Fukuhara 1996].

Die Entdeckung von Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten (im folgenden NFL- Verhalten) in CeNi_2Ge_2 durch Steglich et al. hat enormes Interesse an dieser Verbindung geweckt [Steglich 1996]. Da eine teilweise Ersetzung von Nickel durch Kupfer langreichweitige magnetische Ordnung induziert (in $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$ $T_N(x) \rightarrow 0$ für $x=0.2$ [Steglich 1996]), wird vermutet, daß die in CeNi_2Ge_2 beobachteten NFL-Eigenschaften durch die Nähe zu einem Quanten-Kritischen-Punkt (im folgenden als QKP bezeichnet) bedingt sind. In CeNi_2Ge_2 kann NFL-Verhalten bereits ohne Variation eines Kontrollparameters (z. B. Druck oder Dotierung) studiert werden. In anderen Schwere-Fermionen-Verbindungen tritt NFL-Verhalten oft erst nach Variation der chemischen Zusammensetzung auf (z. B. $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ [v. Löhneysen 1998]). Der Einfluß der durch die Dotierung zwangsläufig auftretenden Unordnung ist nur schwer zu erfassen. Im Gegensatz dazu können stöchiometrische CeNi_2Ge_2 Proben mit einem sehr geringen Unordnungsgrad hergestellt werden. Obwohl es möglich ist,

CeNi_2Ge_2 Proben mit Restwiderständen ρ_0 herzustellen, die gegenüber den meisten Schwere-Fermionen-Systemen um mindestens eine Größenordnung reduziert sind [Koerner 1999], hat die Probenqualität scheinbar noch dramatische Einflüsse auf die gemessenen physikalischen Eigenschaften. Dies zeigt sich daran, daß die bisher vorliegenden experimentellen Daten noch kein einheitliches Bild des in CeNi_2Ge_2 vorliegenden Grundzustands ergeben. Steglich et al. finden für die spezifische Wärme von CeNi_2Ge_2 im Temperaturbereich $1\text{K} \leq T \leq 4\text{K}$ eine logarithmische Temperaturabhängigkeit der Form $C/T = \gamma_0 \ln(T_0/T)$ [Steglich 1996]. Für Temperaturen $T < 1\text{K}$ geht diese, in Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Spinfluktuationstheorie [Moriya 1995 in Kapitel 3], in ein Verhalten gemäß $C/T = \gamma_0 - \alpha T^{0.5}$ über. Ein Vergleich mit Messungen der thermischen Ausdehnung zeigt, daß eine logarithmische Beschreibung der spezifischen Wärme auch für den gesamten untersuchten Temperaturbereich $0.3\text{K} \leq T \leq 4\text{K}$ möglich erscheint [Gegenwart 1999]. Die NFL-Beiträge zur spezifischen Wärme der untersuchten Proben konnten durch Anlegen von hydrostatischem Druck vollständig unterdrückt werden. Ab einem Druck von $p = 1.3\text{GPa}$ ergibt sich für tiefe Temperaturen ein temperaturunabhängiger Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme von $\gamma = 0.15\text{J/molK}^2$ [Steglich 1996]. Bei einer weiteren Erhöhung des angelegten Drucks auf $p = 1.7\text{GPa}$ ist bei $T = 1\text{K}$ in der spezifischen Wärme ein Phasenübergang unbekanntes (nicht-supraleitendes) Ursprungs aufzulösen [Hellmann 1997]. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands folgt über mehr als zwei Dekaden ($0.02\text{K} \leq T \leq 2.5\text{K}$) in guter Näherung der Form $\rho = \rho_0 + \beta T^{3/2}$ [Steglich 1996, Gegenwart 1998]. Im Gegensatz dazu finden Koerner et al. für CeNi_2Ge_2 im Bereich von ca. 0.3K sowohl in der spezifischen Wärme als auch im elektrischen Widerstand einen Übergang zu FL-Verhalten ($C/T = \gamma = \text{const.}$; $\rho = \rho_0 + \beta T^2$) für $T < 0.3\text{K}$ [Koerner 1999]. Die bisher beschriebenen experimentellen Szenarien stehen beide im Widerspruch mit den Ergebnissen von Aoki et al. und Knopp et al.: Aoki et al. können ihre Meßdaten der spezifischen Wärme in einem weiten Temperaturbereich $0.2\text{K} \leq T \leq 3\text{K}$ gemäß $C/T = \gamma_0 - \alpha T^{0.5}$ beschreiben [Aoki 1997] und Knopp et al. dokumentieren das Auftreten eines Maximums in der spezifischen Wärme von CeNi_2Ge_2 bei ca. 0.13K [Knopp 1988]. Ein Maximum bei tiefen Temperaturen deutet sich ebenfalls in Messungen der thermischen Ausdehnung an [Gegenwart 1999, Kromer 2000]. Allerdings sind auch bei Messungen der Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung ausgeprägte Probenabhängigkeiten festzustellen [Oeschler 1999].

Durch Anlegen von magnetischen Feldern können die auftretenden NFL-Effekte unterdrückt werden. Die spezifische Wärme, der elektrische Widerstand und der Koeffizient der thermischen Ausdehnung zeigen übereinstimmend, daß mit steigendem Magnetfeld die NFL-Effekte bei immer höheren Temperaturen verschwinden. Während der elektrische Widerstand im Magnetfeld in eine quadratische Temperaturabhängigkeit übergeht, ist die genaue Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Meßgrößen unterhalb des magnetfeldabhängigen Übergangsbereichs noch unklar.

Auch das Auftreten von Supraleitung in CeNi_2Ge_2 ist von einer starken Probenabhängigkeit geprägt. CeNi_2Ge_2 gilt zwar als nicht-supraleitend, dennoch existieren vereinzelt Proben, die Anzeichen eines supraleitenden Übergangs zeigen. Teilweise wird ein supraleitender Übergang nach Anlegen eines hydrostatischen Drucks beobachtet, wobei allerdings nur in einer Probe ein vollständiger Übergang mit $\rho=0$ auftritt [Grosche 1998]. Grosche et al. finden an einer anderen CeNi_2Ge_2 Probe einen vollständigen supraleitenden Übergang bei $T=0.2\text{K}$ bereits bei Umgebungsdruck [Grosche 1998]. P. Gegenwart konnte bei SQUID-Messungen an CeNi_2Ge_2 Proben, welche für $T<0.1\text{K}$ einen Widerstandsabfall aufwiesen, kein diamagnetisches Signal auflösen [Gegenwart 1998]. Koerner et al. berichten ebenfalls von einem Widerstandsabfall um 30% bei 39mK. AC-Suszeptibilitätsmessungen an der gleichen Probe ergaben jedoch statt eines diamagnetischen Signals einen starken positiven Anstieg der Suszeptibilität im entsprechenden Temperaturbereich [Koerner 1999].

5.2 Probencharakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen an drei verschiedenen polykristallinen CeNi_2Ge_2 Proben gemessen. Die ersten beiden Messungen erfolgten an zwei unterschiedlichen Teilstücken, die dem gleichen Herstellungsprozeß entstammen. Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit A. Bach [Bach 1997] und R. Helfrich durchgeführt. Die dritte untersuchte Probe ist eine leicht nicht-stöchiometrische Probe $\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$. Dieser Polykristall entstammt einer Serie von Proben der Zusammensetzung $\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$. Mit der Herstellung und Untersuchung dieser Proben wurde begonnen, die Abhängigkeit der Grundzustandseigenschaften von der Zusammensetzung systematisch zu studieren. Es hat

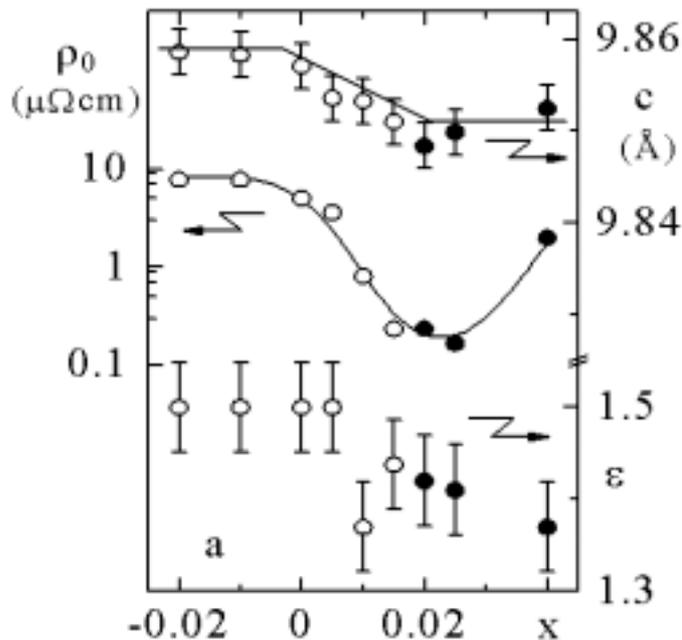


Abb. 5.1: Restwiderstand ρ_0 , Gitterparameter c und Exponent ε (gemäß Anpassung $\rho(T)=\rho_0+aT^\varepsilon$) als Funktion der Variation des Ni-Gehalts x in der Dotierungsreihe $\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$. Aus [Gegenwart 1999].

sich gezeigt, daß die Gitterparameter von CeNi_2Ge_2 unterschiedlich auf die Variation des Nickel-Gehalts reagieren. Während ein kleiner Ni-Überschuß zu einer Verkleinerung des c -Achsen Parameters führt, ist in der a -Richtung keine Änderung des Gitterparameters festzustellen [Gegenwart 1999b]. Ausführliche Widerstandsmessungen an den Proben $\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$ konnten den vermuteten Zusammenhang [Gegenwart 1999a] zwischen Restwiderstand und dem Expo-

ponenten ε der NFL-artigen Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands $\rho(T)=\rho_0+aT^\varepsilon$ bestätigen [Gegenwart 1999b]. $\varepsilon=1.5$ wird beobachtet für Proben mit einem Restwiderstand $\rho_0 \geq 3 \mu\Omega\text{cm}$. Eine deutliche Abnahme von ε tritt mit abnehmendem Restwiderstand ρ_0 im Bereich kleiner Nickel-Überschüsse auf ($1.3 \leq \varepsilon \leq 1.5$ für $0.17 \mu\Omega\text{cm} \leq \rho_0 \leq 3 \mu\Omega\text{cm}$). Anzeichen von Supraleitung finden sich nur in Proben, die dem Nickel-reichen Teil des Homogenitätsbereich entstammen [Gegenwart 1999b]. Die Ergebnisse für den c -Gitterparameter, den Restwiderstand ρ_0 und den Exponenten ε als Funktion der Variation des Nickel-Gehalts x sind in Abb. 5.1, die der Veröffentlichung [Gegenwart 1999b] entnommen wurde zusammengefaßt. Die Probe $\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$ ($x=0.025$) war die einzige Probe der Reihe $\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$, die einen vollständigen supraleitenden Übergang (bei $T_c=0.05\text{K}$) mit $\rho=0$ zeigte. Die intrinsische Natur dieses supraleitenden Übergangs ist noch nicht bewiesen. Die Tatsache, daß der supraleitende Übergang mit $\rho=0$ in der Probe mit dem geringsten Restwiderstand auftritt, kann zumindest als Anzeichen für eine intrinsische Natur gewertet werden [Gegenwart 1999b]. Im Bereich hoher Magnetfelder $B > 6\text{T}$ konnten in dieser Probe ($x=0.025$) mit Hilfe von Widerstandsmessungen deutlich ausgeprägte Anomalien aufgelöst werden [Steglich 1999a]. Die Form der beobachteten Anomalien und der Magnetfeldbereich, in dem diese auftreten, erinnert sehr stark an den für

CeCu₂Si₂ bekannten und ausführlich untersuchten Übergang in die B-Phase (vgl. Kapitel 4). Im Gegensatz hierzu wurden in der Probe mit $x=0.005$ im elektrischen Widerstand Anomalien im Niederfeldbereich (z. B. $B=0.5T$) entdeckt. Die beobachteten Widerstandsverläufe sind vergleichbar mit den in CeCu₂Si₂ beim Übergang in die A-Phase (vgl. Kapitel 4) auftretenden Anomalien. Mit der Beobachtung dieser Anomalien für $x=0.005$ verknüpft sich die Hoffnung, auch für CeNi₂Ge₂ die Existenz einer magnetischen A-Phase etablieren zu können. Würde dies gelingen, so könnte durch gezielte Variation von x die Lage des QKP ($T_A-\theta$) genau fixiert werden [Steglich 1999a].

Für die Messungen der spezifischen Wärme wurde die Probe mit $x=0.025$ ausgewählt, da diese über den geringsten Restwiderstand verfügt. Der in Widerstandsmessungen gefundene supraleitende Übergang ist mit $T_c=0.05K$ in den Messungen der spezifischen Wärme nicht zugänglich. Zudem sollte geklärt werden, wie sich der in Widerstandsmessungen für hohe Felder ($B\geq 6T$) entdeckte „B-Phasen-artige“ Übergang in einer thermodynamischen Meßgröße äußert. Die Kenngrößen der drei untersuchten Kristalle sind in Tab. 5.1 zusammengefaßt. Aufgrund der dargelegten sehr starken Probenabhängigkeit, werden in Tab. 5.1 die an den gleichen Proben durchgeführten Messungen anderer physikalischer Größen explizit aufgeführt.

Messung	Proben- Bezeichnung	Masse (mg)	RRR	andere Meßgrößen
#1	#30274	2.05	140	α [Kromer 2000] ρ [Gegenwart 1998] C [Donnevert 1997]
#2	#30274	9.13	140	α [Kromer 2000] ρ [Gegenwart 1998] C [Donnevert 1997]
#3	#30497	19.28	353	ρ [Gegenwart 1999b] ρ [Steglich 1999a]

Tab. 5.1: Kenndaten der drei untersuchten CeNi₂Ge₂ Polykristalle. Neben der Probenbezeichnung, der verwendeten Probenmasse und dem Restwiderstandsverhältnis RRR (entspricht ρ_{300K}/ρ_0) [Gegenwart 1998, Gegenwart 1999b] ist eine Auflistung der sonstigen vorliegenden Meßergebnisse für die jeweiligen Proben angegeben.

5.3 Ergebnisse für $B=0$

Abb. 5.2 zeigt die spezifische Wärme der drei untersuchten Proben für $B=0$ in einer Auftragung C/T gegen T . Die verschiedenen Messungen werden im folgenden, gemäß der Auflistung in Tab. 5.1, als #1- #3 bezeichnet. Im Bereich tiefer Temperaturen sind deutliche Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme festzustellen. Daher zeigt das Inset von Abb. 5.2 den Tieftemperaturbereich in einem vergrößerten Ausschnitt. Während die Proben #1 und #2 einen starken Anstieg von $\gamma=C/T$ für $T<0.14\text{K}$ aufweisen, scheint in sich in Probe #3 das Hochtemperaturverhalten kontinuierlich fortzusetzen. In Probe #1 deutet sich im Temperaturbereich $0.14\text{K}<T<0.25\text{K}$ ein Abflachen von $\gamma=C/T$ an, welches in Probe #2, die dem gleichen Herstellungsprozeß entstammt (vgl. Abschnitt 5.2), nicht auftritt. Für hohe Temperaturen besteht ein annähernd konstanter Versatz zwischen den Daten

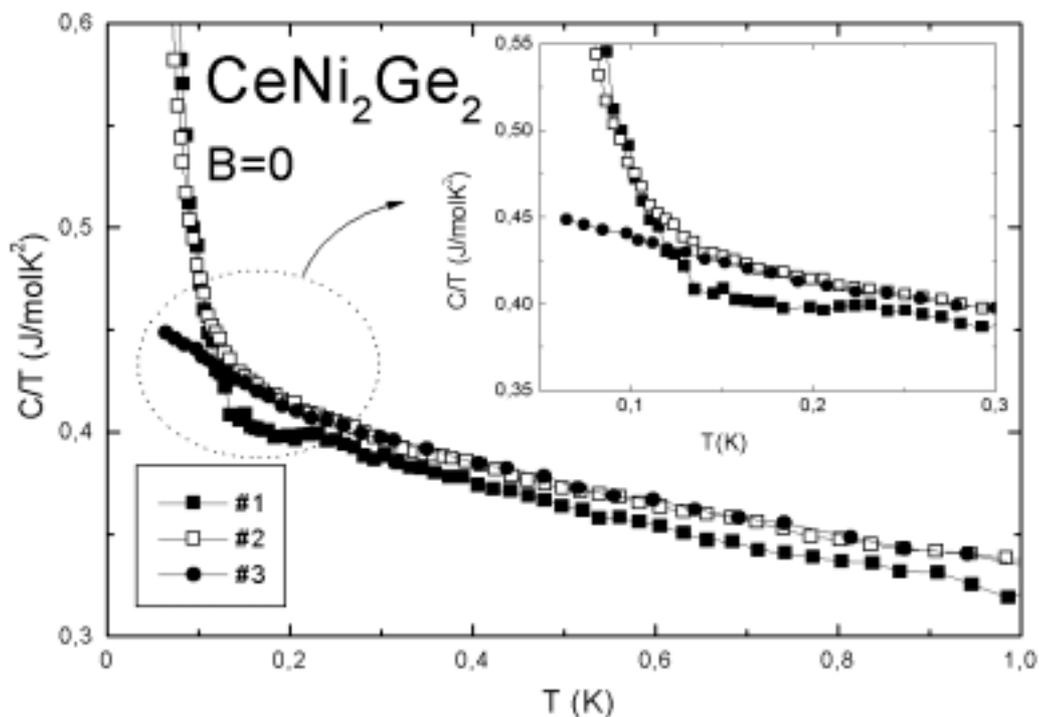


Abb. 5.2: Spezifische Wärme der drei untersuchten CeNi_2Ge_2 Polykristalle (vgl. Tab. 5.1) in einer Auftragung C/T gegen T . Das Inset zeigt den Tieftemperaturbereich in einem vergrößerten Ausschnitt.

von Probe #1 und #2. Das Hochtemperaturverhalten von Probe #3 ist mit dem von Probe #2 im Rahmen der Auflösung identisch. Zur Anpassung der Meßdaten wird in

einem ersten Ansatz nach Gl. 5.1 ein elektronischer Beitrag (vgl. Abschnitt 3.2.5.2) der Form $C/T = \gamma - aT^{1/2}$ (vgl. Abschnitt 3.2.6), welcher im wesentlichen das Hochtemperaturverhalten beschreibt, mit einem für tiefe Temperaturen angenommenen Hyperfeinbeitrag $C/T = \alpha/T^3$ kombiniert. Die Anpassung von Gl. 5.1 erfolgt für die drei untersuchten Proben im Temperaturbereich $0.07\text{K} \leq T \leq 1\text{K}$. Eine Zusammenfassung der ermittelten Parameter ist in Tab. 5.2 angegeben. Der an die Meßdaten von Probe #2 angepaßte Kurvenverlauf ist in Abb. 5.3 gezeigt (publiziert in [Steglich 1999b]). Eine ausführliche Diskussion der Fitergebnisse erfolgt in Abschnitt 5.4.

$$\frac{C}{T} = \frac{\alpha}{T^3} + \gamma - a\sqrt{T} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Probe	α ($\mu\text{J/K/mol}$)	γ_0 (J/molK^2)	a ($\text{J/molK}^{5/2}$)
#1 ¹	88	0.457	0.133
#2	62	0.458	0.121
#3	2.9	0.478	0.145

Tab. 5.2: Die aufgelisteten Parameter ergeben sich aus einer Anpassung von Gl. 5.1 an die in Abb. 5.2 gezeigten Daten der spezifischen Wärme von drei verschiedenen CeNi_2Ge_2 Polykristallen.

In einem zweiten Ansatz zur Beschreibung der Meßdaten für B=0 wird versucht, den Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme über das Zwei-Ionen-Kondo-Modell (im folgenden 2IK-Modell) als elektronischen Beitrag zu erfassen. Abb. 5.3 zeigt das Ergebnis einer Anpassung der spezifischen Wärme von Probe #2 durch die Modellkurve des 2IK-Modells nach Gl. 3.13 im Vergleich mit dem Ergebnis der Anpassung von Gl. 5.1. Im untersuchten Temperaturbereich ergibt sich mit den Parametern $V=5.5\text{J/molK}^2$, $T_c=1.1\text{mK}$ und $T_K=7.2\text{K}$ eine qualitative Übereinstimmung von Meßdaten und dem gemäß des 2IK-Modell berechneten Kurvenverlauf. Das Inset von Abb. 5.5 verdeutlicht aber, daß der gemäß Gl. 3.13 berechnete Kurvenverlauf im mittleren Temperaturbereich systematisch von den Meßdaten abweicht. Die nach Gl. 5.1 angepaßte Modellkurve kann den gemessenen Kurvenverlauf mit der glei-

¹ Die Meßpunkte im Temperaturbereich $0.1\text{K} < T < 0.23\text{K}$ wurden zur Anpassung von Gl. 5.1 für Probe #1 nicht berücksichtigt.

chen Anzahl von freien Parametern deutlich besser beschreiben. Die Beschreibung der spezifischen Wärme von CeNi_2Ge_2 mit dem 2IK-Modell erreicht somit nicht das für CeCu_2Si_2 festgestellte Maß an Übereinstimmung zwischen Meßdaten und Modell (vgl. Abschnitt 4.5.4).

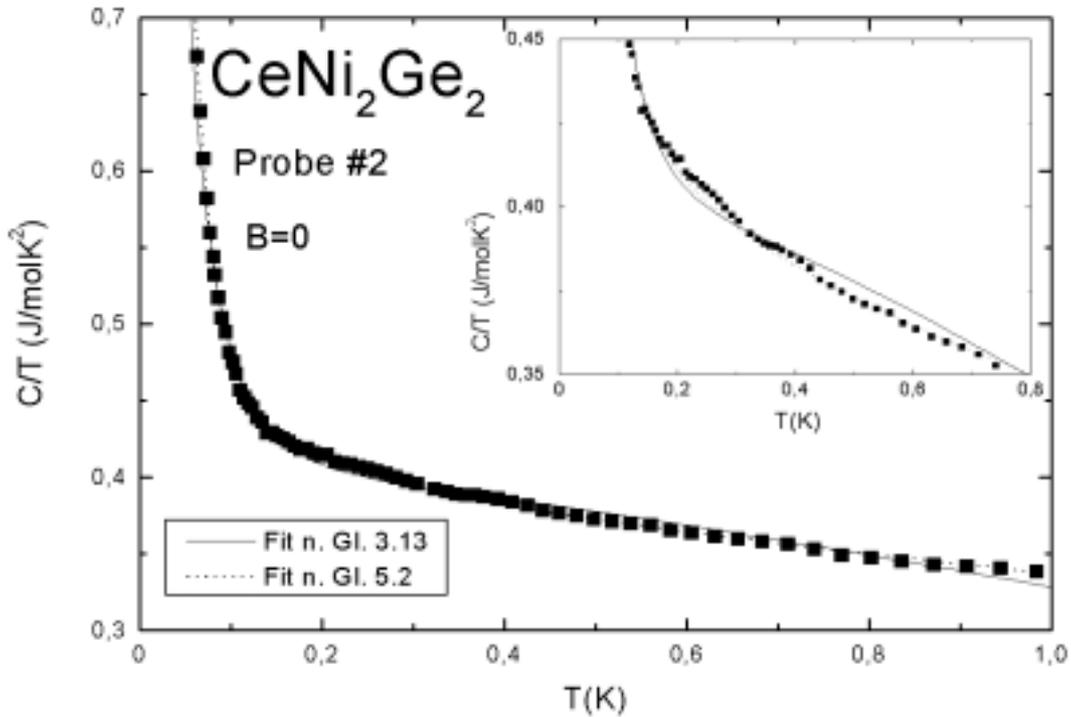


Abb. 5.3: Gemessene spezifische Wärme von Probe #2 im Vergleich mit den angepaßten Kurvenverläufen nach Gl. 3.13 bzw. Gl. 5.1 (vgl. Text) in einer Auftragung C/T gegen T . Das Inset verdeutlicht die systematischen Abweichungen des gemäß dem 2IK-Modell berechneten Kurvenverlaufs in einem vergrößerten Ausschnitt.

Die Messungen der spezifischen Wärme an Probe #3 wurden in einem erweiterten Temperaturbereich bis $T=2\text{K}$ durchgeführt. Abb. 5.4a zeigt die spezifische Wärme von Probe #3, aufgetragen in C/T über einer logarithmischen Temperaturskala. Die Auftragung zeigt, daß in Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Spinfluktuationstheorie ein „Cross-over“-Bereich auftritt, in welchem sich die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme deutlich verändert. Für Temperaturen $T>1\text{K}$ deutet sich bis $T=2\text{K}$ eine logarithmische Temperaturabhängigkeit von $\gamma=C/T$ an. Die logarithmische Temperaturabhängigkeit ist in Abb. 5.4 durch die gestrichelte Gerade angedeutet. Unterhalb von $0.7\text{-}1\text{K}$ ist die Temperaturabhängigkeit von $\gamma=C/T$, wie bereits durch die Anpassung von Gl. 5.1 gezeigt wurde, gemäß eines Wurzelausdrucks (durchgezogene Linie) gegeben. Im Bereich von $T=0.14\text{K}$ weichen die Meßdaten für Probe #3 von der wurzelförmigen Temperaturabhängigkeit zu größeren Werten von $\gamma=C/T$ ab.

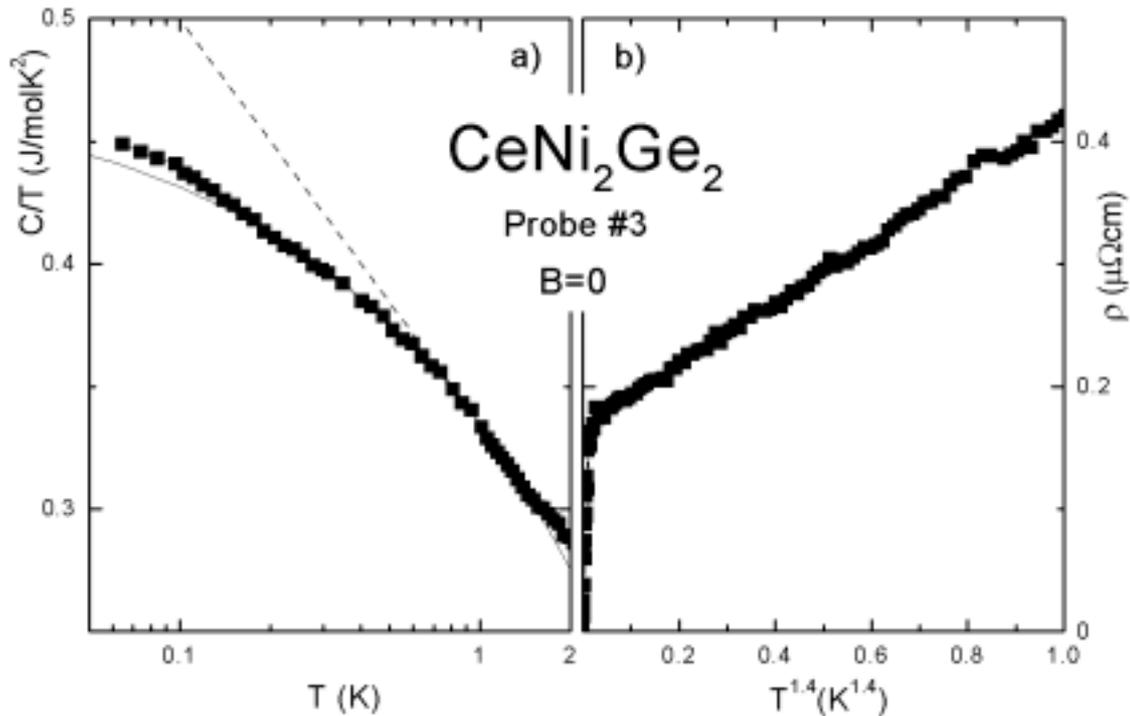


Abb. 5.4: Bild a zeigt die spezifische Wärme von Probe #3 aufgetragen in C/T über einer logarithmischen Temperaturskala. Die gestrichelte Linie deutet eine logarithmische Temperaturabhängigkeit für $T > 0.8$ K an. Unterhalb eines Übergangsbereichs $T = 0.7$ - 1 K ist die Temperaturabhängigkeit von C/T gemäß des Wurzelausdrucks nach Gl. 5.1 gegeben (durchgezogene Linie). Bild b zeigt zum Vergleich den elektrischen Widerstand von Probe #3 in einer Auftragung ρ gegen $T^{1.4}$.

Bei der gleichen Temperatur setzt in den beiden anderen untersuchten Proben #1 und #2 ein dort wesentlich stärker ausgeprägter Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme ein (vgl. Abb. 5.2).

In Abb. 5.4b sind zum Vergleich Meßdaten des elektrischen Widerstands von Probe #3 im Temperaturbereich $0.007\text{K} \leq T \leq 1$ K gezeigt [Hinze 1999, Gegenwart 1999b]. Bei $T_c = 0.05\text{K}$ tritt in Probe #3 ein vollständiger supraleitender Übergang ($\rho = 0$) auf. Die gewählte Auftragung ρ gegen $T^{1.4}$ verdeutlicht, daß die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands im gesamten Temperaturbereich $T_c \leq T \leq 1$ K gemäß $\rho(T) = \rho_0 + aT^{1.4}$ zu beschreiben ist. Eine Änderung der Temperaturabhängigkeit, wie für die spezifische Wärme in Abb. 5.4a erkennbar, findet im elektrischen Widerstand für $B=0$ weder bei 0.7 - 1 K noch bei $T = 0.14$ K statt.

5.4 Ergebnisse für $B > 0$

Abb. 5.5 zeigt die in verschiedenen externen Magnetfeldern gemessene spezifische Wärme von CeNi_2Ge_2 in einer Auftragung C/T gegen T . Die Messung in $B=3\text{T}$ wurde an Probe #2 durchgeführt. Alle weiteren in Abb. 5.5 gezeigten Daten wurden an Probe #3 gemessen. Das externe Magnetfeld induziert ein Abweichen von der bei $B=0$ für $0.14\text{K} < T < 1\text{K}$ gültigen wurzelförmigen Temperaturabhängigkeit $C/T = \gamma - aT^{1/2}$. Die Temperatur T_L , bei welcher diese Abweichung einsetzt, nimmt mit steigendem Magnetfeld deutlich zu. Für Magnetfelder $B \geq 3\text{T}$ ist $T_L(B)$ im untersuchten Temperaturbereich noch aufzulösen und in Abb. 5.5 durch einen Pfeil markiert (eine Auftragung von T_L als Funktion des angelegten Magnetfelds ist im Inset von Abb. 5.7 gezeigt). Im elektrischen Widerstand wird eine vergleichbare Veränderung der Temperaturabhängigkeit im äußeren Magnetfeld beobachtet [Hinze 1999]. Mit steigendem Magnetfeld kommt es bei immer höheren Temperaturen zu einem Übergang

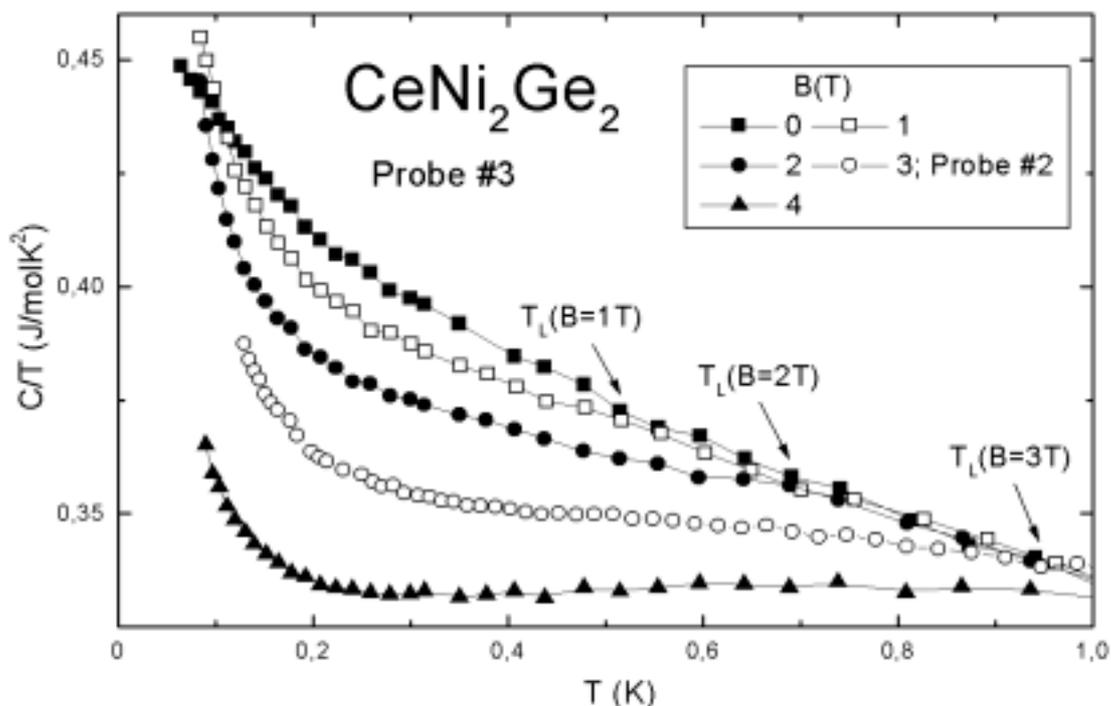


Abb. 5.5: Spezifische Wärme von CeNi_2Ge_2 in verschiedenen angelegten magnetischen Feldern in einer Auftragung C/T gegen T . Bis auf die Messung bei $B=3\text{T}$ (Probe #2) sind die gezeigten Daten das Ergebnis von Messungen an Probe #3. $T_L(B)$ markiert die Abweichung von der für $B=0$ im Temperaturbereich $0.14\text{K} < T < 1\text{K}$ gültigen wurzelförmigen Temperaturabhängigkeit von $\gamma = C/T$.

von einem Verhalten gemäß $\rho(T) = \rho_0 + aT^{1.4}$ zu einer quadratischen Temperaturabhängigkeit $\rho(T) = \rho_0 + aT^2$. Für Temperaturen $T < T_L(B)$ ist in der spezifischen Wärme kein der quadratischen Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands direkt entsprechendes konstantes $\gamma = C/T$ zu beobachten. Es kann lediglich festgestellt werden, daß die Temperaturabhängigkeit von $\gamma = C/T$ für $T < T_L(B)$ mit steigendem Magnetfeld deutlich schwächer wird. Bei der Präsentation der spezifischen Wärme ohne äußeres Magnetfeld (vgl. Abb. 5.2) ist bereits darauf hingewiesen worden, daß der Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme für $T < 0.14\text{K}$ in Probe #3 gegenüber den Proben #1 und #2 stark reduziert ist. Abb. 5.5 verdeutlicht, daß für Probe #3 bereits ein vergleichsweise kleines magnetisches Feld von $B = 1\text{T}$ eine signifikante Verstärkung des Tieftemperaturanstiegs der spezifischen Wärme bewirkt. Eine Erweiterung der Beschreibung gemäß Gl. 5.1 auf die in externen Magnetfeldern gemessene spezifische Wärme ist nicht möglich, da nicht klar ist, welcher Ausdruck dem für $B = 0$ gültigen Wurzelausdruck bei $B > 0$ und $T < T_L(B)$ entspricht. Unter Verwendung von verschiedenen für $T < T_L(B)$ mit sinkender Temperatur schwach ansteigenden Beiträgen, läßt sich die Entwicklung des Tieftemperaturanstiegs, wiederum in der Form $C = \alpha/T^2$ angenommen, mit steigendem Magnetfeld abschätzen. Für Probe #3 ergeben sich nach diesem Verfahren im Magnetfeldbereich $1\text{T} \leq B \leq 4\text{T}$ Werte für α im Bereich von $\alpha = 20\text{--}30 \mu\text{JK/mol}$, was das enorme Anwachsen dieses Beitrags gegenüber der für $B = 0$ vorliegenden Situation zumindest ansatzweise wiedergibt.

Widerstandsmessungen in hohen Magnetfeldern $6\text{T} \leq B \leq 15\text{T}$ an Probe #3 ergaben Hinweise auf die Existenz einer Hochfeldphase in CeNi_2Ge_2 [Hinze 1999]. Aufgrund von Analogien der experimentellen Resultate wird eine Verwandtschaft mit der in Kapitel 4 ausführlich diskutierten, in CeCu_2Si_2 auftretenden B-Phase vermutet. Um zu überprüfen, ob die in Widerstandsmessungen auftretenden Anomalien einen thermodynamischen Phasenübergang zuzuordnen sind, wurden Messungen der spezifischen Wärme an Probe #3 in Magnetfeldern $B = 6\text{T}$ und $B = 8\text{T}$ durchgeführt. Abb. 5.6a zeigt den elektrischen Widerstand von Probe #3 in einem externen Magnetfeld von $B = 8\text{T}$ über einer quadratischen Temperaturskala. Die gestrichelte Linie verdeutlicht die für hohe Temperaturen vorliegende quadratische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands. Im Bereich von $T_B \approx 0.5\text{K}$ tritt ein zusätzlicher, positiver Streubeitrag auf, welcher bei tiefen Temperaturen zu einem deutlichen Abweichen von der quadratischen Temperaturabhängigkeit führt. Das Inset von Abb. 5.6b zeigt in einer hochaufgelösten Auftragung, daß die in $B = 8\text{T}$

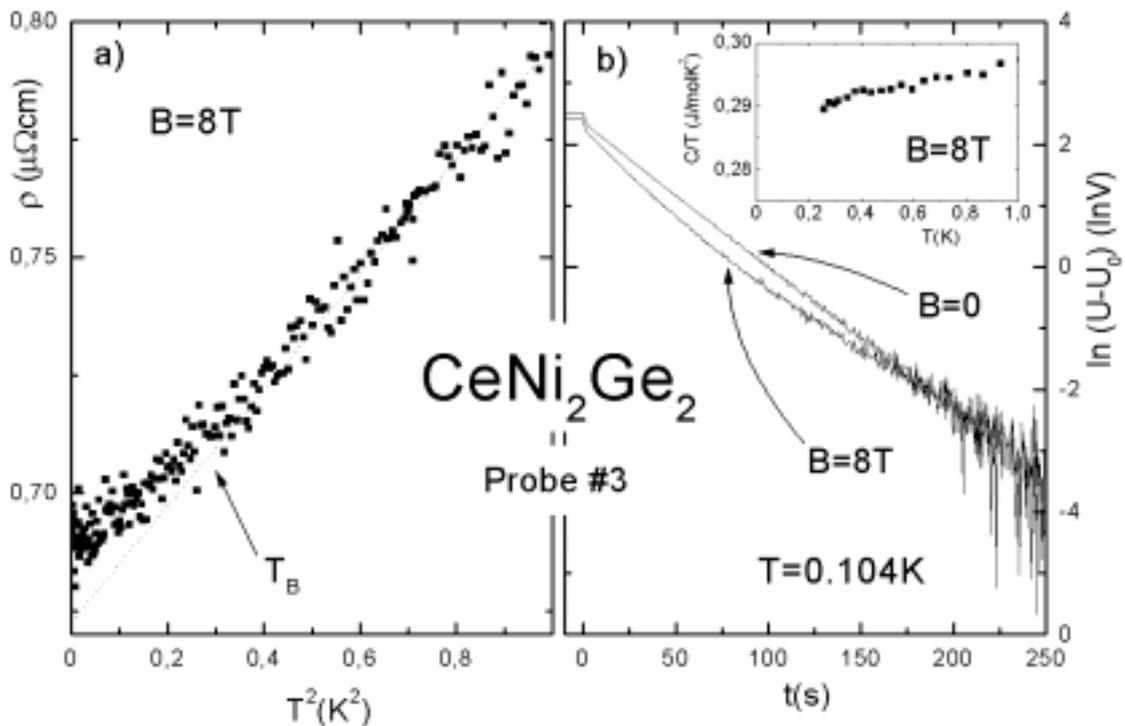


Abb. 5.6: Bild a zeigt den elektrischen Widerstand von Probe #3 in $B=8\text{T}$ als Funktion von T^2 [Hinze1999]. Unterhalb von $T_B \approx 05\text{K}$ erfolgt eine positive Abweichung von der bei hohen Temperaturen gültigen quadratischen Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands. Das Inset von Bild b verdeutlicht, daß für $B=8\text{T}$ im entsprechenden Temperaturbereich keine Anomalie in der spezifischen Wärme auftritt. Für tiefe Temperaturen $T \ll T_B$ sind in $B=8\text{T}$ nicht-exponentielle Relaxationsverläufe zu beobachten. Diesen Effekt verdeutlicht Bild b durch einen Vergleich der bei $T=0.104\text{K}$ in $B=0$ und $B=8\text{T}$ aufgenommenen Relaxationskurven in der üblichen halblogarithmischen Darstellung (vgl. Kapitel 2).

gemessene spezifische Wärme im entsprechenden Temperaturbereich keine Anomalie aufweist. Allerdings hat sich gezeigt, daß für Probe #3 in $B=8\text{T}$ unterhalb von $T=0.24\text{K}$ keine Auswertung der aufgenommenen Relaxationsverläufe mehr möglich ist. Abb. 5.6b zeigt zwei bei $T=0.104\text{K}$ aufgenommene Relaxationsverläufe für $B=0$ und $B=8\text{T}$ im Vergleich. Beide Relaxationskurven sind in der üblichen halblogarithmischen Darstellung aufgetragen (vgl. Kapitel 2). Es ist deutlich zu erkennen, daß für $B=8\text{T}$, im Gegensatz zu $B=0$ eine nicht-exponentielle Temperaturrelaxation auftritt. Die Krümmung der halblogarithmisch dargestellten, in $B=8\text{T}$ aufgenommenen Relaxationskurve läßt keine Bestimmung der Probenwärmekapazität zu. Dieser Effekt ist eindeutig mit dem anomalen Verhalten des elektrischen Widerstands korreliert. In Proben, für die keine Widerstandsanomlie im Bereich hoher Magnetfelder auftritt, sind keine nicht-exponentiellen Relaxationsverläufe zu beobachten (z. B. Messungen an Probe #2 vgl. [Bach 1997] und [Gegenwart 1998]). Nicht-

exponentielle Relaxationskurven treten in Probe #3 bereits bei einem externen Magnetfeld von $B=6\text{T}$ auf. Allerdings setzt der beschriebene Effekt in $B=6\text{T}$, verglichen mit der Situation bei $B=8\text{T}$, bei deutlich tieferen Temperaturen $T < 0.19\text{K}$ ein. Die Tatsache, daß die Temperatur, unterhalb welcher nicht-exponentielle Temperaturverläufe zu beobachten sind, in ähnlicher Weise wie die auftretende Widerstands-anomalie im Magnetfeld verschiebt [Hinze 1999] zeigt ebenfalls, daß beide Effekte auf die gleiche Ursache zurückgehen.

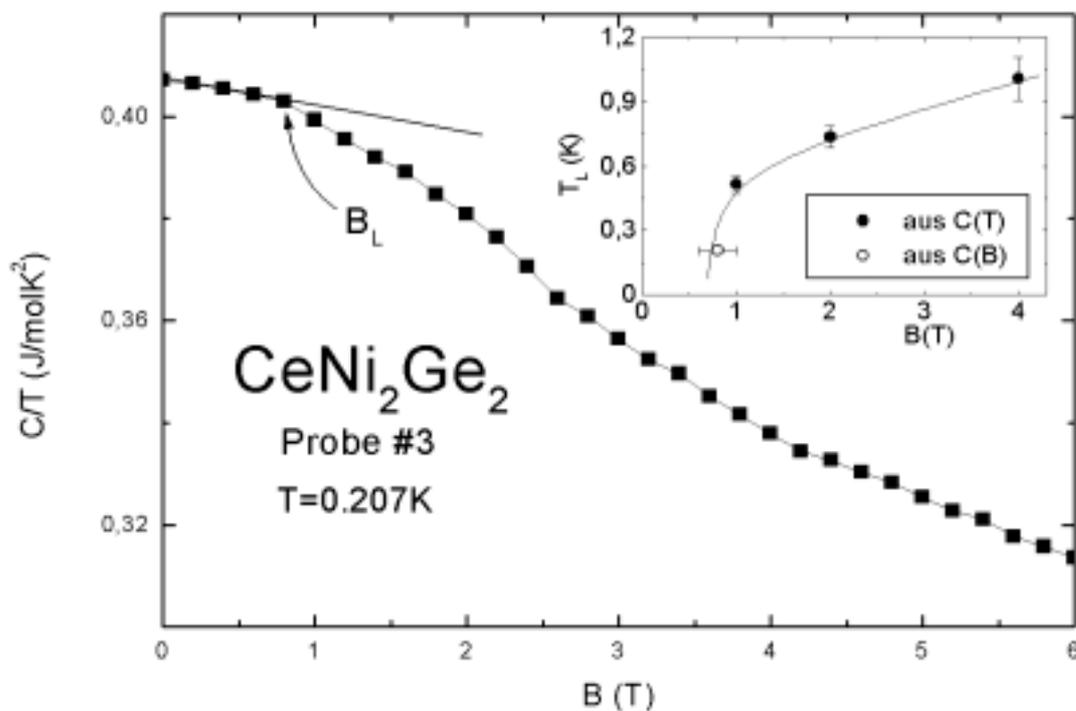


Abb. 5.7: C/T als Funktion des angelegten Magnetfelds, gemessen an Probe #3 bei einer konstanten Temperatur $T=0.207\text{K}$ in einer Auftragung C/T gegen B . Bei $B=B_L$ ist eine Veränderung der Magnetfeldabhängigkeit von $\gamma=C/T$ zu beobachten. Das Inset zeigt eine zusammenfassende Auftragung der Feld- bzw. Temperaturwerte, bei welchen Veränderungen der Feld- bzw. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Probe #3 festzustellen sind. Die ausgefüllten Kreise entsprechen den in Abb. 5.5 markierten Temperaturen $T_L(B)$.

An Probe #3 wurde zusätzlich eine Messung der spezifischen Wärme als Funktion des angelegten Magnetfelds bei einer konstanten Temperatur $T=0.207\text{K}$ (im folgenden wie in Kapitel 4 als Feldlauf bezeichnet) durchgeführt. Abb. 5.7 zeigt die Ergebnisse des Feldlaufs in einer Auftragung C/T gegen B . Durch das bereits beschriebene Phänomen des Auftretens von nicht-exponentiellen Relaxationskurven in hohen Magnetfeldern ist der bei $T=0.207\text{K}$ zur Verfügung stehende Feldbereich auf $0 < B < 6\text{T}$

begrenzt. Abb. 5.7 zeigt, daß im Bereich kleiner Magnetfelder bei $B_L=0.8\text{T}$ eine verbreiterte Änderung der Feldabhängigkeit von $\gamma=C/T$ auftritt. Diese Änderung der Feldabhängigkeit korrespondiert zu dem in den Temperaturläufen für $B>0$ bei $T=T_L(B)$ auftretenden Abweichen von der für $B=0$ gültigen wurzelförmigen Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb. 5.5). Das Inset von Abb. 5.7 zeigt eine Auftragung von T_L als Funktion des angelegten Magnetfelds B . Zusammen mit dem für $T=0.207\text{K}$ bestimmten Wert von B_L ergibt sich eine Linie in der B - T -Ebene, welche Bereiche mit unterschiedlichen Feld- bzw. Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme trennt. Das im Inset von Abb. 5.7 gezeigte „Phasendiagramm“ ist in vollständiger Übereinstimmung mit den auf der Basis von Widerstandsmessungen publizierten Ergebnissen [Gegenwart 1998, Gegenwart 1999].

5.5 Diskussion

Die Interpretation der spezifischen Wärme von CeNi_2Ge_2 wird mit der Suche nach möglichen Ursachen des unbekanntem Tieftemperaturanstiegs begonnen. Da der Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme in den Proben #1 und #2 bereits für $B=0$ deutlich vorhanden ist, und die Anpassung mit Gl. 5.1 eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit einem $1/T^2$ -Verhalten ergeben hat (vgl. Abb. 5.3), wäre prinzipiell ein signifikanter Hyperfein-Quadrupol-Beitrag denkbar (vgl. Abschnitt 3.3.3 und 4.5.2). Jedoch zeigen bereits die starken Probenabhängigkeiten (vgl. Abschnitt 5.3), daß ein Hyperfein-Quadrupolbeitrag die auftretenden Tieftemperaturanstiege nicht erklären kann. Der Ausschluß der Hyperfein-Quadrupol-Wechselwirkung als Ursache des Tieftemperaturverhaltens soll im folgenden quantitativ verifiziert werden. In Bezug auf mögliche Hyperfein-Quadrupolbeiträge kommen die Isotope ^{61}Ni mit Kernspin $I=3/2$ und ^{73}Ge mit $I=9/2$ in Frage. Für beide Isotope sind keine Meßdaten der Kern-Quadrupol-Resonanz verfügbar. Für CeCu_2Si_2 konnte auf der Basis von Messungen der Kern-Quadrupol-Resonanz in Abschnitt 4.5.2 gezeigt werden, daß für CeCu_2Si_2 ein vernachlässigbar kleiner Kern-Quadrupolbeitrag zur spezifischen Wärme der Größenordnung $\alpha_Q/T^2=(0.1\mu\text{JK/mol})/T^2$ zu erwarten ist. Die Kern-Quadrupolmomente von sowohl ^{61}Ni ($Q_{\text{Ni}}=0.16 \cdot 10^{-28}\text{m}^2$) als auch ^{73}Ge ($Q_{\text{Ge}}=-0.2 \cdot 10^{-28}\text{m}^2$) sind mit den Kern-Quadrupolmomenten von ^{63}Cu ($Q_{63}=-0.211 \cdot 10^{-28}\text{m}^2$) bzw. ^{65}Cu ($Q_{65}=-0.195 \cdot 10^{-28}\text{m}^2$) grob vergleichbar [Sheffield 1999]. Ein in CeNi_2Ge_2 gegenüber

CeCu₂Si₂ wesentlich erhöhter Kern-Quadrupolbeitrag zur spezifischen Wärme könnte somit nur auftreten, wenn die elektrischen Feldgradienten an den Kernorten in CeNi₂Ge₂ um mehrere Größenordnungen erhöht wären (vgl. Abschnitt 3.3.3). Da beide Verbindungen über die gleiche Kristallsymmetrie verfügen, erscheint dieser Fall äußerst unwahrscheinlich. Ein in CeNi₂Ge₂ erhöhter Hyperfein-Quadrupolbeitrag kann gänzlich ausgeschlossen werden, wenn in den dargelegten Abschätzungen berücksichtigt wird, daß die natürlichen Vorkommen von ⁶¹Ni und ⁷³Ge nur bei 1.1% bzw. 7.8% liegen.

Neben dem vernachlässigbaren Kern-Quadrupolbeitrag ist auf Grund des geringen natürlichen Vorkommens der beiden relevanten Isotope für CeNi₂Ge₂ (im Unterschied zu CeCu₂Si₂) auch kein signifikanter Kern-Dipolbeitrag zur spezifischen Wärme zu erwarten. In CeNi₂Ge₂ führt ein effektives Magnetfeld am Kernort B_{eff} zu einem vergleichsweise kleinen nuklearen Beitrag zur spezifischen Wärme $C_n = (\alpha_0 B_{\text{eff}}^2) / T^2 = \{0.061 \mu\text{JK/molT}^2\} B_{\text{eff}}^2 / T^2$ (vgl. CeCu₂Si₂ in Abschnitt 4.5.2: $C_n = (\alpha_0 B_{\text{eff}}^2) / T^2 = \{6.44 \mu\text{JK/molT}^2\} B_{\text{eff}}^2 / T^2$). Da der für CeNi₂Ge₂ gültige Proportionalitätsfaktor α_0 derart klein ist, führen die durch Anpassung von Gl. 5.1 bestimmten Werte für α auf die Existenz von riesigen internen Magnetfeldern am Kernort. Gemäß $B_{\text{eff}} = B_{\text{int}} = (\alpha / \alpha_0)^{1/2}$ für $B = 0$ (B bezeichnet das von außen angelegte Magnetfeld) entspräche beispielsweise der für Probe #2 in $B = 0$ bestimmte Wert $\alpha = 62 \mu\text{JK/mol}$ dem Vorliegen eines internen Magnetfelds von $B_{\text{int}} \approx 32T$. Da für $B = 0$ keine statischen elektronischen Momente am Ce-Platz vorliegen und außerdem die relevanten Hyperfeinkopplungskonstanten $A_{\text{Ce-Ge}}$ und $A_{\text{Ce-Ni}}$ klein sind (vgl. Ausführungen Abschnitt 4.5.2), ist ein internes Magnetfeld dieser Größenordnung auszuschließen. Nach momentanem Stand der Erkenntnisse muß bezüglich des beobachteten Tieftemperaturanstiegs der spezifischen Wärme in CeNi₂Ge₂ von einem elektronischen Ursprung ausgegangen werden, da Hyperfeinprozesse als Ursache dieses Beitrags ausscheiden.

Die Vermutung einer elektronischen Natur des beobachteten Tieftemperaturanstiegs wurde in Abschnitt 5.3 bereits mit der Anpassung des auf dem 2IK-Modell basierenden Ausdrucks nach Gl. 3.13 verfolgt. Dieses Modell ist in der Lage die Meßdaten für $B = 0$ zumindest qualitativ zu beschreiben. Das Auftreten des ungewöhnlichen elektronischen Tieftemperaturbeitrags zur spezifischen Wärme weist auf die Existenz einer zusätzlichen, zur Beschreibung der Physik von CeNi₂Ge₂ maßgeblichen, Energieskala hin. Unklar ist die Diskrepanz zwischen den Temperaturabhängigkeiten

des elektrischen Widerstands und der spezifischen Wärme. Wie bereits in Kapitel 4 für CeCu_2Si_2 des Typs S dargelegt, so zeigt auch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von CeNi_2Ge_2 keinerlei Veränderung in dem Temperaturbereich, in welchem der Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme einsetzt. Es stellt sich die Frage, ob das für CeCu_2Si_2 (Typ S; $B > B_{c2}$) und CeNi_2Ge_2 beobachtete Verhalten eventuell in eine allgemeinere Phänomenologie einzuordnen ist. Die für $B=0$ gemessene Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von CeNi_2Ge_2 , eine Kombination von Nicht-Fermi-Flüssigkeits-artigem und einem zu tiefsten Temperaturen ansteigenden Verhalten, ist in der Tat in ähnlicher Form auch für andere Verbindungen dokumentiert: $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ [Takeda 1999], $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.4}\text{Rh}_{0.6})_2\text{Si}_2$ [Souletie 1999], $\text{U}_{3-x}\text{Ni}_3\text{Sn}_{4-y}$ [Shlyk 1999], $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ [Dilley 1998], CeFe_2Ge_2 [Ebihara 1995], $\text{Y}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Pd}_3$ [Seaman 1991], CePtIn [Fujita 1988], CePt_2Si_2 [Ayache 1987]. In diesen Publikationen von Tieftemperaturdaten der spezifischen Wärme vergleichbarer Systeme, d. h. nicht magnetisch ordnende Schwere-Fermionen-Systeme, welche Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten (im folgenden NFL-Verhalten) zeigen, werden die auftretenden Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme nicht im Zusammenhang mit einem elektronischen Ursprung diskutiert.

5.5.1 Spezifische Wärme von CeNi_2Ge_2 bei tiefen Temperaturen - Vergleiche

Da die experimentellen Ergebnisse für CeNi_2Ge_2 durch außergewöhnlich starke Probenabhängigkeiten geprägt sind, kann eine Diskussion nur unter Berücksichtigung aller zur Verfügung stehenden Tieftemperaturdaten² der spezifischen Wärme erfolgen. Die vergleichende Diskussion ist im wesentlichen auf die $B=0$ Situation beschränkt, da Feldmessungen nicht für alle Proben in gleichem Ausmaß zur Verfügung stehen. Abb. 5.8 zeigt eine Zusammenstellung der zur Zeit für $B=0$ vorliegenden Tieftemperaturdaten der spezifischen Wärme von CeNi_2Ge_2 in einer Auftragung C/T gegen T . Neben den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben #1-#3 (vgl. Abb. 5.2) enthält Abb. 5.8 Meßdaten aus den Quellen: [Caspary 1988], [Aoki 1997], [Kambe 1997], [Koerner 1999] und [Cichorek 2000]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Daten auf zwei Diagramme verteilt. Abb. 5.8 macht die

² Tieftemperaturbereich bezeichnet in diesem Zusammenhang den unter Verwendung eines $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkühlers zugänglichen Temperaturbereich (vgl. Kapitel 2).

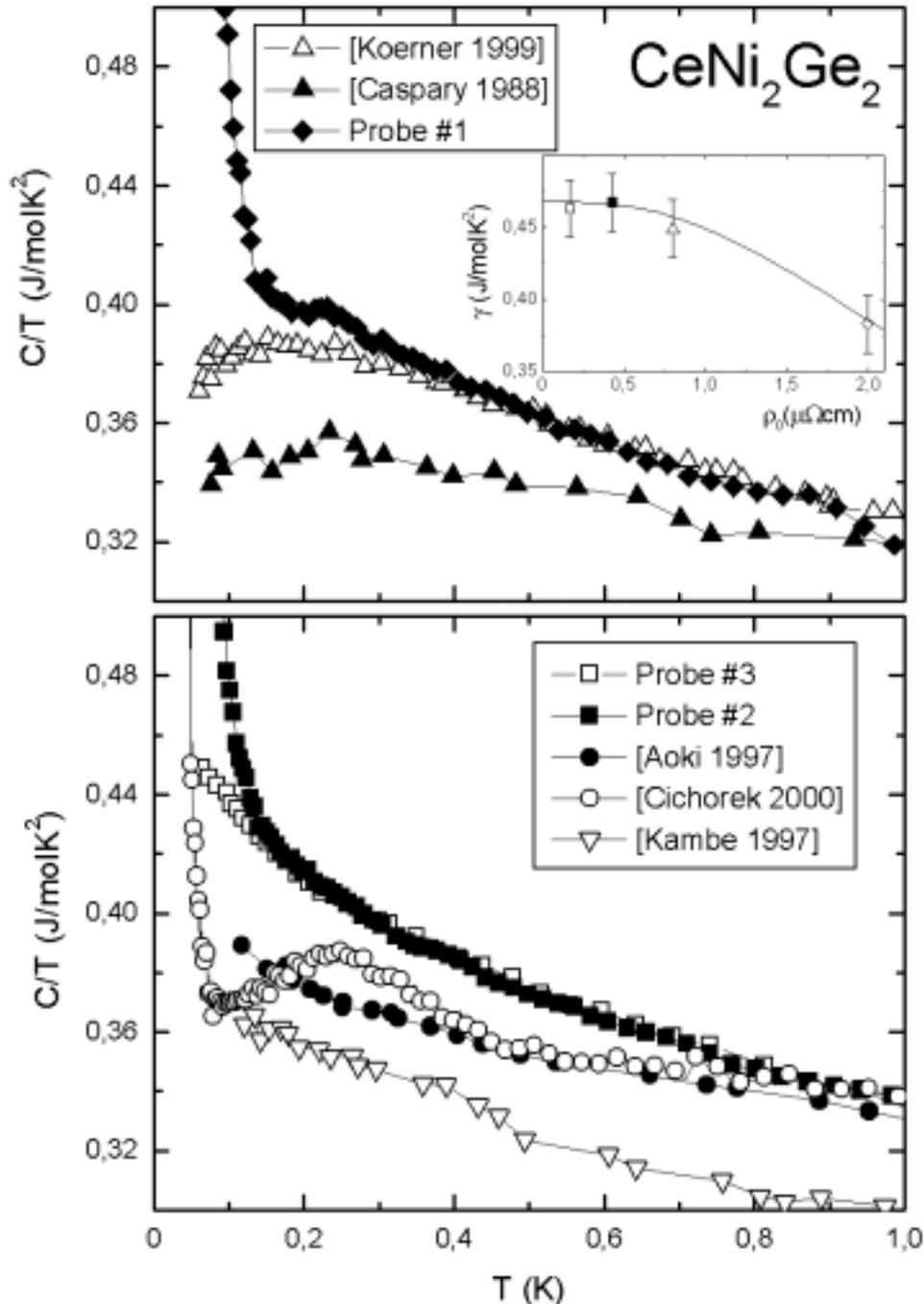


Abb. 5.8: Zusammenfassung aller für CeNi_2Ge_2 im Tieftemperaturbereich vorliegenden Daten der spezifischen Wärme in einer Auftragung C/T gegen T . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Meßkurven auf zwei Diagramme verteilt. Die gezeigten Daten können im mittleren Temperaturbereich $0.4 < T < 1\text{T}$ gemäß $C/T = \gamma - aT^{1/2}$ beschrieben werden. Das Inset zeigt eine Auftragung des auf diese Weise extrapolativ bestimmten γ als Funktion des Restwiderstands ρ_0 . Die im Inset für die verschiedenen Proben verwendeten Symbole entsprechen den Symbolen der C/T gegen T Auftragung.

dramatischen Unterschiede im dokumentierten Tieftemperaturverhalten der spezifischen Wärme von CeNi_2Ge_2 sehr deutlich. Starke Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme treten in den vorgestellten Messungen an den Proben #1 und #2 sowie in den Daten [Cichorek 2000] auf. Im Gegensatz zu der im Rahmen dieser Arbeit zur Messung der spezifischen Wärme benutzten thermischen Relaxationsmethode (vgl. Kapitel 2) wurden die Messungen [Cichorek 2000] unter Verwendung der quasi-adiabatischen Pulsmethode durchgeführt. Daher kann eine Verursachung des Tieftemperaturanstiegs durch Meßmethoden-spezifische Artefakte ausgeschlossen werden. In den Daten aus [Casparly 1988], [Koerner 1999] und [Cichorek 2000] entwickelt sich im Temperaturbereich $0.1\text{K} < T < 0.3\text{K}$ ein unterschiedlich stark ausgeprägtes lokales Maximum der spezifischen Wärme. Die Form dieses Maximums erinnert an die in magnetischen Feldern auftretenden Maxima von $\gamma = C/T$, welche offenbar mit der Änderung des Widerstandsexponenten von $\varepsilon = 1.3-1.5$ nach $\varepsilon = 2$ korreliert sind [Hellmann 1997, Gegenwart 1999a]. Koerner et al. interpretieren ihre Widerstands-bzw. spezifische Wärme Ergebnisse für $B=0$ genau in dieser Hinsicht. Die Autoren vermuten einen Übergang von CeNi_2Ge_2 in ein Fermi-Flüssigkeits-Regime für $B=0$ und Temperaturen $T < 0.25\text{K}$ [Koerner 1999]. Im Widerspruch zu dieser Interpretation steht die Tatsache, daß in den publizierten Meßdaten unterhalb von $T=0.25\text{K}$ deutlich kein konstantes $\gamma = C/T$ vorliegt (vgl. Abb. 5.8). Ebenfalls kann die in [Koerner 1999] gezeigte Veränderung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ($\varepsilon = 1.28$ nach $\varepsilon = 2$) im Bereich von $T=0.25\text{K}$ nicht als eindeutig erachtet werden (vgl. Fig. 2 in [Koerner 1999]). Am stärksten ist das lokale Maximum der spezifischen Wärme in den Messungen von Cichorek et al. bei $T_{\text{max}}=0.25\text{K}$ ausgeprägt [Cichorek 2000]. Widerstandsmessungen von M. Grosche, durchgeführt an einem anderen Teilstück des gleichen „batchs“ (Probennr. #30179), zeigen im Widerspruch zu den Ergebnissen von [Koerner 1999], keine Änderung des Exponenten im Bereich $T=T_{\text{max}}$. Der ermittelte Exponent ist mit $\varepsilon = 1.7-1.8$ ungewöhnlich, aber deutlich kleiner als $\varepsilon = 2$ [Grosche 1999]. Die Meßdaten aus [Kambe 1997] und [Aoki 1997] steigen im untersuchten Temperaturbereich kontinuierlich an. Es kann keine Ausbildung eines Maximums in $\gamma = C/T$ festgestellt werden. Alle vorliegenden Daten können in einem mittleren Temperaturbereich $0.4\text{K} < T < 1\text{K}$ für $B=0$ zumindest näherungsweise mit einer wurzelförmigen Temperaturabhängigkeit $C/T = \gamma - aT^{1/2}$ beschrieben werden. Das Inset von Abb. 5.8 zeigt, daß das auf diese Weise extrapolativ bestimmte γ mit dem Restwiderstand ρ_0 korreliert

ist. Der ermittelte Wert für γ nimmt bei fallendem Restwiderstand ρ_0 deutlich zu. Demzufolge liegt im mittleren Temperaturbereich mit steigender Probenqualität ein zunehmend steilerer Kurvenverlauf von $\gamma=C/T$ vor. Für Restwiderstände $\rho_0 < 0.5 \mu\Omega\text{cm}$ setzt scheinbar eine Sättigung der ermittelten γ -Werte ein. Im Gegensatz zur dargelegten Situation im mittleren Temperaturbereich läßt sich an Hand des Restwiderstands und somit der Probenqualität keine Aussage über das Tieftemperaturverhalten treffen. Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme erscheinen deutlich ausgeprägt in den Messungen an Probe #2 ($\rho_0=0.43 \mu\Omega\text{cm}$ [Gegenwart 1998]) und in [Cichorek 2000] ($\rho_0=2 \mu\Omega\text{cm}$ [Grosche 1999]). Die spezifische Wärme aus [Koerner 1999], gemessen an einer Probe mit $\rho_0=0.8 \mu\Omega\text{cm}$, zeigt dagegen keinen Tieftemperaturanstieg im Grenzfall sehr tiefer Temperaturen. In [Körner 1999] sind neben der spezifischen Wärme auch Tieftemperaturdaten der AC-Suszeptibilität von CeNi_2Ge_2 publiziert. Unterhalb von $T \approx 0.050\text{K}$ beginnt die AC-Suszeptibilität sehr stark anzusteigen. Dieses Verhalten der AC-Suszeptibilität könnte auf das Vorhandensein von magnetischen Anregungen in CeNi_2Ge_2 im Bereich sehr tiefer Temperaturen hinweisen. Diese Interpretation wäre, im Gegensatz zu dem in [Körner 1999] gezeigten Verhalten, eher in Verbindung mit einer zu tiefen Temperaturen ansteigenden spezifischen Wärme in Einklang zu bringen. Somit ließe sich spekulieren, daß auch für die von Koerner et al. untersuchte Probe ein Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme unterhalb von $T=0.05\text{K}$ einsetzt.

Die Messungen an Probe #3 haben gezeigt, daß der Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme in CeNi_2Ge_2 durch externe magnetische Felder stabilisiert wird (vgl. Abb. 5.4). Ein ähnliches Szenario wurde auch in [Caspary 1988] beobachtet. In einem externen Magnetfeld von $B=4\text{T}$ setzt ebenfalls ein Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme ein. In [Caspary 1988] wurde dieser Anstieg als Hyperfeinbeitrag gedeutet. Die Ausführungen zu Beginn dieses Abschnitts zeigen aber, daß eine derartige Interpretation für CeNi_2Ge_2 quantitativ nicht nachvollziehbar ist. An einem Teilstück, das dem gleichen Herstellungsprozeß wie die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben #1 und #2 entstammt, wurden Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α durchgeführt. Während für $B=0$ keine Tieftemperaturanstiege in $\alpha(T)$ auftreten, erscheinen diese in endlichen magnetischen Feldern sehr deutlich ausgeprägt [Oeschler 1999, Kromer 2000]. In wieweit die in $C(T)$ und $\alpha(T)$ beobachteten Effekte auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind ist unklar. Im Gegensatz zur Stabilisierung der Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme

wird die NFL-artige wurzelförmige Temperaturabhängigkeit von $\gamma=C/T$ durch das externe Magnetfeld unterdrückt. Es ist festzustellen, daß in $B>0$ für Temperaturen $T<T_L(B)$ kein „einfacher“ Fermi-Flüssigkeits-Zustand erreicht wird. Das für die Fermi-Flüssigkeit charakteristische $\gamma=\text{const.}$ (vgl. Abschnitt 3.2.2) wird nur in einem mittleren „Übergangs“-Feldbereich von $B=3T-4T$ für $T<T_L(B)$ realisiert. Für kleinere Magnetfelder steigt $\gamma(T)$ unterhalb von $T_L(B)$ mit abnehmender Temperatur an, während $\gamma(T)$ für große Magnetfelder (vgl. $B=8T$ Inset von Abb. 5.6) im Temperaturbereich $T<T_L(B)$ kontinuierlich zu tieferen Temperaturen abfällt. Die Tatsache, daß die in den Widerstandsmessungen an Probe #3 im Bereich hoher Magnetfelder aufgelöste Anomalie (vgl. Abb. 5.6) nicht in den vorgestellten Messungen der spezifischen Wärme zu beobachten ist, läßt deutliche Ähnlichkeiten mit der für CeCu_2Si_2 (vgl. Kapitel 4) bekannten Phänomenologie erkennen. Für CeCu_2Si_2 Einkristalle des Typs S deuten Widerstandsmessungen ebenfalls die Existenz einer Hochfeldphase an [Gegenwart 1998]. Messungen der spezifischen Wärme an der gleichen Probe (EK #5L) im entsprechenden Feld- und Temperaturbereich ergaben keinerlei Hinweise auf anomales Verhalten [Helfrich 1996]. Wie in Kapitel 4 bereits dargelegt treten in CeCu_2Si_2 ebenfalls Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme elektronischen Ursprungs auf. Im Unterschied zu CeNi_2Ge_2 ist die wurzelförmige Temperaturabhängigkeit von $\gamma=C/T$ in CeCu_2Si_2 des Typs S äußerst stabil gegen externe Magnetfelder [Helfrich 1996]. Das in Abschnitt 5.3 erläuterte, mit den Widerstands-anomalien korrelierte, Auftreten von nicht-exponentiellen Temperaturrelaxationen in CeNi_2Ge_2 (Probe #3) tritt in ähnlicher Weise für CeCu_2Si_2 nicht auf. Die nicht-exponentiellen Temperaturrelaxationen, die für CeNi_2Ge_2 in Probe #3 zu beobachten sind, könnten darauf hindeuten, daß in bestimmten B-T-Parameterbereichen elektronische Teilsysteme zunehmend thermisch entkoppeln. Es ist festzustellen, daß dieser Effekt nicht plötzlich einsetzt, es kommt vielmehr zu einer kontinuierlichen Zunahme mit steigendem Magnetfeld und/oder abnehmender Temperatur. Die Beobachtung einer stetigen Entwicklung spricht gegen die Existenz eines thermodynamischen Phasenübergangs als Ursache der auftretenden Widerstands-anomalien. Messungen der Wärmeleitfähigkeit könnten hierüber weitere Aufschlüsse ergeben. Grundlage einer theoretischen Beschreibung des unbekanntem Tieftemperaturanstiegs der spezifischen Wärme muß eine vollständige Erfassung der Phänomenologie dieses Beitrags sein. Die ersten Widerstandsmessungen an Proben mit gezielt variiertem Ni-Gehalt haben bereits gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen dem

Exponenten ε der Temperaturabhängigkeit des Widerstands $\rho(T)=\rho_0+aT^\varepsilon$ und der genauen Stöchiometrie besteht (vgl. Abb. 5.1). Abb. 5.8 verdeutlicht in eindringlicher Weise, daß die systematischen Untersuchungen ebenfalls auf die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen ausgedehnt werden müssen. Die Entdeckung der systematischen Variation des Widerstands-Exponenten mit der Proben-Zusammensetzung läßt hoffen, vergleichbare Systematiken für den Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme etablieren zu können. Somit könnte die Frage beantwortet werden, ob die für CeNi_2Ge_2 aufgezeigten Diskrepanzen in der Interpretation von elektrischem Widerstand und spezifischer Wärme generell bestehen, oder eventuell mit einer Art „Entfernung“ zum Quanten-kritischen Punkt korreliert werden können.

5.6 Literatur

- | | |
|----------------|--|
| Aoki 1997 | Y. Aoki, J. Urakawa, H. Sugawara, H. Sato, T. Fukuhara, K. Maezawa
J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997). |
| Ayache 1987 | C. Ayache, J. Beille, E. Bonjour, R. Calmuczuk, G. Creuzet, D. Gignoux, A. Najib, D. Schmitt, J. Voiron, M. Zerguine
J. Magn. Magn. Mat. 63&64, 329 (1987). |
| Bach 1997 | A. Bach
Diplomarbeit, TU Darmstadt (1997), unveröffentlicht. |
| Casparly 1988 | R. Casparly
Diplomarbeit, TH Darmstadt (1988), unveröffentlicht. |
| Cichorek 2000 | T. Cichorek, T. Lühmann
unveröffentlichte Ergebnisse (2000). |
| Dilley 1998 | N. Dilley, E. Freeman, E. Bauer, M. Maple
Phys. Rev. B 58, 6287 (1998). |
| Donnevert 1997 | L. Donnevert
unveröffentlichte Ergebnisse (1997). |
| Ebihara 1995 | T. Ebihara, K. Motoki, H. Toshima, M. Takashita, N. Kimura, H. Sugawara, K. Ichihashi, R. Settai, Y. Onuki, Y. Aoki, H. Sato
Physica B 206&207, 219 (1995). |

- Fujita 1988 T. Fujita, K. Satoh, Y. Maeno, Y. Uwatoko, H. Fuji
J. Magn. Magn. Mat. 76&77, 133 (1988).
- Fukuhara 1995 T. Fukuhara, K. Maezawa, H. Ohkuni, J. Sakurai, H. Sato
J. Magn. Magn. Mat. 140-144, 889 (1995).
- Fukuhara 1996 T. Fukuhara, K. Maezawa, H. Ohkuni, J. Sakurai, H. Sato, H.
Azuma, K. Sugiyama, Y. Onuki, K. Kindo
J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1559 (1996).
- Gegenwart 1998 siehe Gegenwart 1998b in Kapitel 4.
- Gegenwart 1999a P.Gegenwart, F. Kromer, M. Lang, G. Sparn, C. Geibel, F.
Steglich
Phys. Rev. Lett. 82, 1293 (1999).
- Gegenwart 1999b P. Gegenwart, P. Hinze, C. Geibel, M. Lang, F. Steglich
Proceedings SCES Nagano 1999, wird veröffentlicht in
Physica B.
- Grosche 1998 M. Grosche, P. Agarwal, S. Julien, N. Wilson, R.
Haselwimmer, S. Lister, N. Mathur, F. Carter, S. Saxena, G.
Lonzarich
cond-mat/9812133.
- Grosche 1999 M. Grosche
unveröffentlichte Ergebnisse (1999).
- Helfrich 1996 siehe Helfrich 1996 in Kapitel 2.
- Hellmann 1997 P. Hellmann
Dissertation, TH Darmstadt (1997), unveröffentlicht.
- Hinze 1999 P. Hinze
Unveröffentlichte Ergebnisse (1999).
- Kambe 1997 S. Kambe, J. Flouquet, T. Heagreaves
J. Low Temp. Phys. 108, 383 (1997).
- Knopp 1988 G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C. Bredl, H.
Spille, F. Steglich, A. Murani,
J. Mag. Mag. Mater. 74, 341 (1988).
- Koerner 1999 S. Koerner, E.-W. Scheidt, T. Schreiner, K. Heuser, G.
Stewart
erscheint in J. Low Temp. Phys.
- Kromer 2000 F. Kromer
Dissertation, TU Dresden in Vorbereitung.

-
- Seaman 1991 C. Seaman, M. Maple, B. Lee, S. Ghamaty, M. Torikchvili, J. Kang, J. Liu, J. Allen, D. Cox
Phys. Rev. Lett. 67, 2882 (1991).
- Shlyk 1999 L. Shlyk, J. Waerenborgh, P. Estrela, A. deVisser, L. deJongh, A. Gurevich, M. Almeida
Physica B 259-261, 423 (1999).
- Sheffield 1999 Siehe Sheffield 1999 in Kapitel 7.
- Souletie 1999 J. Souletie, Y. Tabata, T. Taniguchi, Y. Miyako
Proceedings zu „Frontiers in Magnetism“, Kyoto 1999, wird veröffentlicht in J. Phys. Soc. Jpn.
- Steglich 1996 F. Steglich, B. Buschinger, P. Gegenwart, M. Lohmann, R. Helfrich, C. Langhammer, P. Hellman, L. Donnevert, S. Thomas, A. Link, C. Geibel, M. Lang, G. Sparn, W. Assmus
J. Phys.: Condens. Matter 8, 9909 (1996).
- Steglich 1999a F. Steglich, P. Gegenwart, C. Geibel, P. Hinze, M. Lang, C. Langhammer, G. Sparn, O. Trovarelli
Proceedings LT22, Helsinki 1999, wird veröffentlicht in Physica B.
- Steglich 1999b F. Steglich, P. Gegenwart, P. Hinze, C. Langhammer, C. Geibel, M. Lang, G. Sparn
Proceedings zu „Frontiers in Magnetism“, Kyoto 1999, wird veröffentlicht in J. Phys. Soc. Jpn.
- Takeda 1999 N. Takeda, M. Ishikawa
Physica B 259-261, 92 (1999).
- v. Löhneysen 1998 Siehe v. Löhneysen 1998 in Kapitel 6.



6 Die spezifische Wärme von YbRh_2Si_2

6.1 Einführung

Mit der Einkristallzüchtung von YbRh_2Si_2 sowie der systematischen Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung wurde 1999 am Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe begonnen. Bis dahin war für dieses System nur der unter Druck an polykristallinen Proben gemessene elektrische Widerstand bei hohen Temperaturen publiziert [Thompson 1994]. Erste Messungen der spezifischen Wärme an den neuen einkristallinen Proben im Hochtemperaturbereich $T > 2\text{K}$ haben gezeigt, daß der Quotient aus spezifischer Wärme und Temperatur C/T in YbRh_2Si_2 im Temperaturbereich $2\text{K} < T < 10\text{K}$ eine logarithmische Temperaturabhängigkeit aufweist. Für den elektrischen Widerstand ergibt sich im gleichen Temperaturbereich in guter Näherung ein lineares Temperatursgesetz. YbRh_2Si_2 ist somit das erste stöchiometrische Yb-System, das Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten (im folgenden NFL-Verhalten) für $p=B=0$ zeigt [Trovarelli 2000]. Die bis zu einer Temperatur von 0.005K durchgeführten Widerstandsmessungen zeigen keinerlei Anzeichen für magnetische Ordnung oder Supraleitung. Bei Anliegen eines hydrostatischen Drucks $p > 0.5\text{GPa}$ werden Anomalien in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands beobachtet. Diese Anomalien könnten durch eine unter Druck auftretende magnetische Ordnung verursacht sein. Messungen des Mößbauer-Effekts unter Druck an YbRh_2Si_2 konnten diese Interpretation der Widerstandsmessungen bislang nicht bestätigen. Das Studium des NFL-Verhaltens in YbRh_2Si_2 ist insbesondere im Vergleich zu den ebenfalls in dieser Arbeit untersuchten Cer-Systemen CeNi_2Ge_2 (vgl. Kapitel 5) und CeCu_2Si_2 (vgl. Kapitel 4) interessant, da die $4f^{13}$ -Konfiguration des Ytterbiums das „Loch-Analogon“ zur $4f^1$ -Konfiguration des Cers darstellt. YbRh_2Si_2 kristallisiert wie die erwähnten Cer-Systeme in der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur (vgl. Abb. 1.1) mit den Gitterparametern $a=0.4007\text{nm}$ und $c=0.9858\text{nm}$.

Das folgende Kapitel beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Fortsetzung der Messungen der spezifischen Wärme an YbRh_2Si_2 in den Tieftem-

peraturbereich $0.07\text{K} \leq T \leq 2\text{K}$ für verschiedene externe Magnetfelder im Bereich von $0 \leq B \leq 6\text{T}$. Die zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit noch nicht beendeten Messungen der hochauflösenden Tieftemperatur-Magnetisierung sowie der AC-Suszeptibilität finden in Abschnitt 6.1 noch keine Berücksichtigung. Vorliegende Ergebnisse werden nach Möglichkeit in die Diskussion der spezifischen Wärme in Abschnitt 6.5 einbezogen.

6.2 Probencharakterisierung

Der zur Verfügung stehende YbRh_2Si_2 -Einkristall wurde von O. Trovarelli aus hochreinen Ausgangsmaterialien mit der „molten-metal-solvent“-Technik hergestellt. Röntgenuntersuchungen ergaben keinerlei Hinweise auf Fremdphasenanteile. Die hohe Qualität des Einkristalls zeigt sich in dem beobachteten Restwiderstandsverhältnis (RRR) von $\rho_{300\text{K}}/\rho_0 \approx 35$. Richtungsabhängige Magnetisierungsmessungen an YbRh_2Si_2 ergaben erste Hinweise auf eine starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften [Trovarelli 1999a]. Aus diesem Grund wurden zwei Messungen der spezifischen Wärme an der gleichen Probe bei unterschiedlicher Orientierung des angelegten Magnetfelds durchgeführt. In Messung Nr.1 war das Magnetfeld entlang der tetragonalen c-Achse angelegt. Danach wurde die Probe um 90° gedreht und anschließend wieder auf der Probenplattform befestigt, so daß in Messung Nr.2 Magnetfelder innerhalb der Basalebene anlagen¹. In Tabelle 6.1 sind die Kenndaten des untersuchten Einkristalls, bezeichnet als 37081a#1, zusammengefaßt.

Nr.	Bezeichnung	RRR	Masse (mg)	Orientierung
1	37081a#1	35	3.12	B//c
2	37081a#1	35	3.12	B//a

Tab. 6.1: Kenndaten des untersuchten YbRh_2Si_2 -Einkristalls, an dem zwei Messungen der spezifischen Wärme mit unterschiedlicher Orientierung des angelegten Magnetfelds durchgeführt wurden.

¹ Die meßtechnische Bedeutung dieses Experiments (identische Probe, verschiedene Auflageflächen) ist in Abschnitt 2.3 ausgeführt.

6.3 Ergebnisse für B=0

Abb. 6.1 zeigt die spezifische Wärme von YbRh_2Si_2 im untersuchten Temperaturbereich $0.07\text{K} < T < 250\text{K}$ in einer Auftragung C/T über einer logarithmischen Temperaturachse. Die Messungen im Temperaturbereich $T > 2\text{K}$ wurden von O.Trovarelli durchgeführt. Um lediglich die 4f-relevanten Beiträge analysieren zu können, ist die spezifische Wärme C_{Lu} des Referenzsystems mit vollständig gefüllter 4f-Schale LuRh_2Si_2 [Trovarelli 1999b] für $T > 2\text{K}$ von den Daten subtrahiert worden. Im Bereich von ca. 60-80K bildet sich ein Maximum in C/T aus. Dieses Maximum ist wahrscheinlich einer Schottky-Anomalie, verursacht durch die im Kristallfeld aufgespalteten 4f-Zustände, zuzuordnen. Unterhalb von etwa 10K beginnt $\gamma = C/T$ logarithmisch anzusteigen. Dieser logarithmische Anstieg setzt sich bis ca. 0.3-0.4K fort. Bei dieser Temperatur beginnt ein zu tiefen Temperaturen steil ansteigendes Verhalten einzusetzen. Die in diesem Kapitel ausgeführten Analysen der spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 konzentrieren sich im folgenden auf den Tieftemperaturbereich

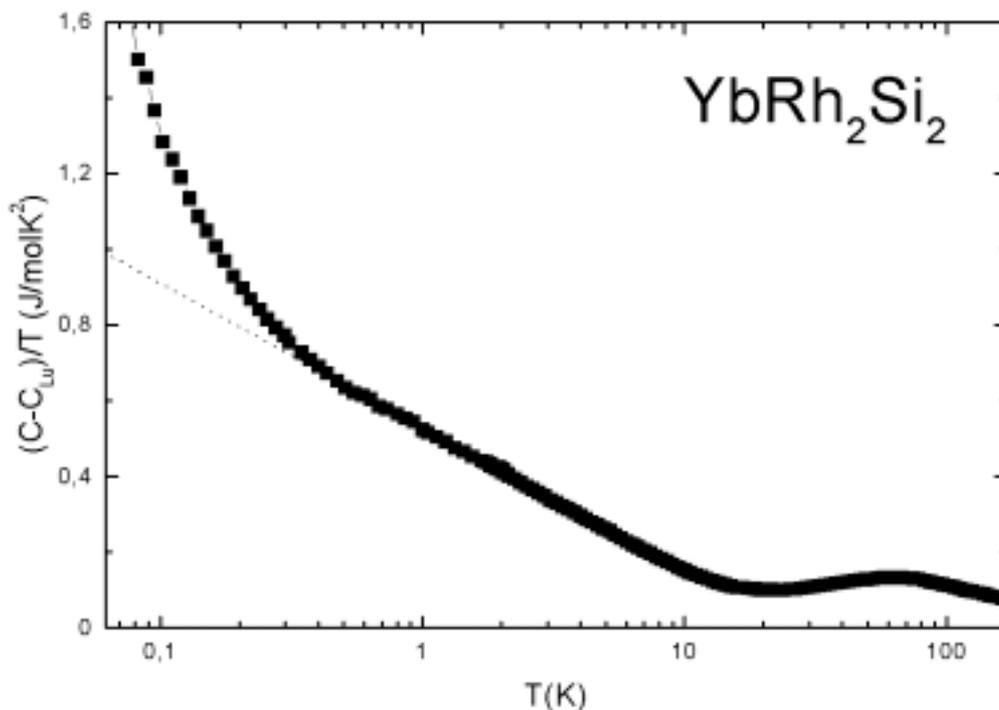


Abb. 6.1: Spezifische Wärme von YbRh_2Si_2 in einer Auftragung $(C - C_{\text{Lu}})/T$ über einer logarithmischen Temperaturachse. C_{Lu} bezeichnet die spezifische Wärme des Referenzsystems mit vollständig gefüllter 4f-Schale LuRh_2Si_2 .

unterhalb von 2K. In einem ersten Ansatz wird die spezifische Wärme für $T < 2\text{K}$ mit Gl. 6.1 beschrieben:

$$\frac{C}{T} = \frac{\beta}{T^n} + \gamma - a \log T \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Neben dem logarithmischen Anstieg wird versucht, die beobachtete Tieftemperaturabweichung von diesem Anstieg mit einem Term der Form β/T^n zu erfassen. Durch Anpassung von Gl. 6.1 an die Meßdaten (im folgenden als Fit #1 bezeichnet) gibt der ermittelte Exponent n einen ersten Aufschluß über die „Stärke“ des Tieftemperaturanstiegs der spezifischen Wärme. Da der nach Gl. 6.1 bestimmte Wert für n mit $n=1.40$ (vgl. Tab. 6.2) nahe $n=3/2$ liegt, wird Fit #1 mit einem fest vorgegebenen Wert $n=1.5$ wiederholt und in Tab. 6.2 als Fit #2 bezeichnet. Alternativ zu Gl. 6.1 wird versucht, die gemessene spezifische Wärme mittels der Lösung des Zwei-Ionen-Kondo-

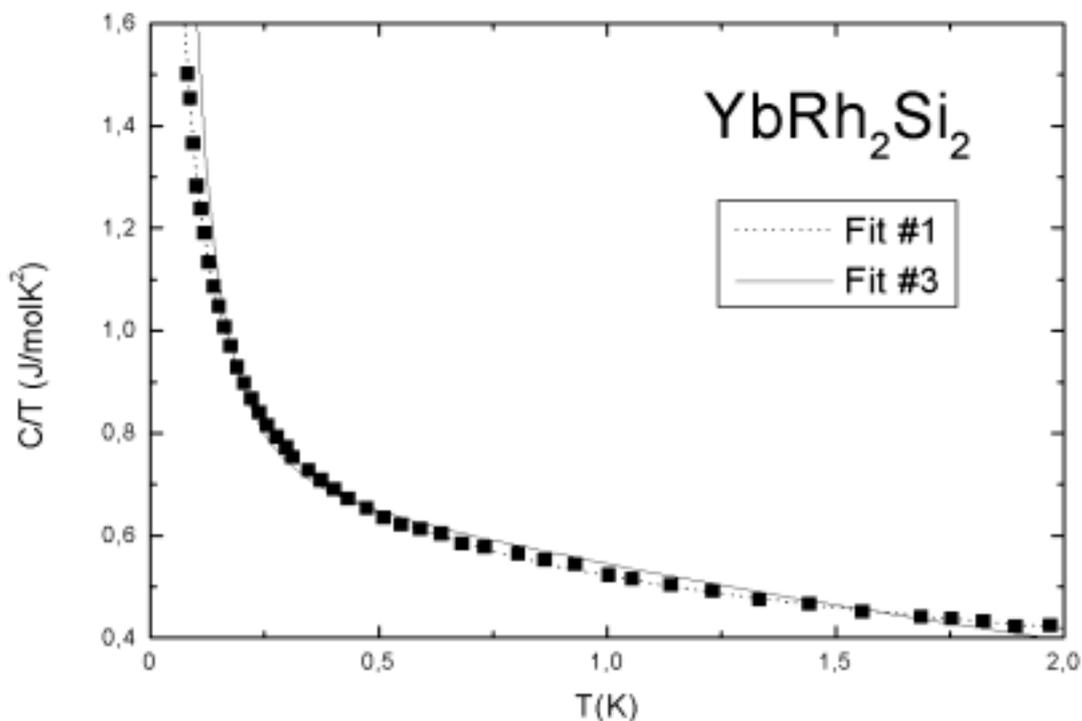


Abb. 6.2: Spezifische Wärme von YbRh_2Si_2 in einer Auftragung C/T gegen T im Vergleich mit angepaßten Kurvenverläufen nach Gl. 6.1 (Fit #1) und Gl. 3.13 (Fit #3). Die Ergebnisse der Fits #2, #4 und #5 sind nicht eingezeichnet, da sie von gleicher Qualität wie Fit #1 sind.

Modells (vgl. Abschnitt 3.2.4) nach Gl. 3.13 anzupassen (im folgenden als Fit #3 bezeichnet)². In einem vierten Fitansatz wird der Ausdruck für die spezifische Wärme des Zwei-Ionen-Kondo-Modells nach Gl. 3.13 mit einer logarithmischen Temperaturabhängigkeit der Form $C/T = \gamma - a \log T$ kombiniert (Fit #4). Im Gegensatz zu Fit #3 (gesamter Temperaturbereich) erfolgt bei diesem Ansatz im wesentlichen nur die Beschreibung des zu tiefsten Temperaturen ($T < 0.3\text{K}$) ansteigenden Beitrags durch das Zwei-Ionen-Kondo-Modell. Da Fit #4 über fünf freie Parameter verfügt, ist eine starke Korrelation der Parameter zu erwarten. Um ein Maß für den Einfluß der Parameterkorrelation zu erhalten, wird Fit #4 mit fest vorgegebenen Parametern γ und a (Fit #5) wiederholt. Abb. 6.2 zeigt die Meßdaten sowie die beiden angepaßten Kurvenverläufe nach Gl. 6.1 (Fit #1) bzw. Gl. 3.13 (Fit #3). Die Ergebnisse der Fits #2, #4 und #5 sind in Abb. 6.2 nicht gezeigt, da sie (wegen annähernd gleicher Fitqualität) in dieser Auftragsung von dem Ergebnis Fit #1 nicht zu unterscheiden sind. Die ermittelten Parameter sind für die beschriebenen Fittypen #1-#5 in Tabelle 6.2 angegeben.

Fit #	V (J/molK)	T_K (K)	T_c (mK)	β ($10^{-2} \text{ JK}^{-2+n}/\text{mol}$)	n	γ (J/molK ²)	a (J/molK ² logK)
1	-	-	-	2.11	1.40	0.500	0.129
2	-	-	-	1.52	1.5 (*)	0.503	0.149
3	8.9	7.0	5.5	-	-	-	-
4	2.65	30.1	10.9	-	-	0.478	0.166
5	0.68	26.0	72.2	-	-	0.503(*)	0.149(*)

Tab. 6.2: Durch Anpassung an die Meßdaten ($T < 2\text{K}$) ermittelte Parameter für die im Text beschriebenen Fittypen #1 bis #5. Die mit (*) markierten Werte sind bei der Anpassung fest vorgegeben.

Der nach Fit #1 bestimmte Exponent $n=1.4$ läßt bereits an dieser Stelle Hyperfeinprozesse ($n=3$) als Ursache des beobachteten Tieftemperaturanstiegs der spezifischen Wärme für $T < 0.3\text{K}$ ausscheiden. Ein signifikanter nuklearer Beitrag zur spezifischen Wärme für $B=0$ ist im untersuchten Temperaturbereich nicht zu erwarten. Messungen des Mößbauer-Effekts ergaben eine, durch die elektrische Kern-Quadrupol-Wechselwirkung (vgl. Abschnitt 3.3.3) verursachte Aufspaltung der Kernspin-

² Gl. 3.13 wurde zur Anpassung an die Meßdaten um einen Vorfaktor V ergänzt.

Niveaus von ^{173}Yb ($I=5/2$, natürliches Vorkommen 16.12%) im Bereich von $e^2qQ/k_B=11\pm 1\text{mK}$ [Abd-Elmeguid 1999]. Nach Gl. 3.26 berechnet sich der Kern-Quadrupolbeitrag zur spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 zu $C_Q=\alpha_Q/T^2$ mit $\alpha_Q=5.68\mu\text{JK/mol}$. Bei einer Temperatur von 0.080K liegt der Anteil von C_Q an der gesamten gemessenen spezifischen Wärme deutlich unterhalb von 1% und kann daher in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden. Eine Beschreibung der Meßdaten nach Gl. 6.1 mit einem fest vorgegebenen Exponenten $n=3/2$ (Fit #2) ist im Vergleich zu Fit #1 mit gleicher Qualität möglich. Abb. 6.2 verdeutlicht, daß Fit #3 nach Gl. 3.13 die Meßdaten im untersuchten Temperaturbereich deutlich schlechter beschreibt. Dies war zu erwarten, da Gl. 3.13 lediglich über drei freie Parameter verfügt. Für Fit #3, nach dem Zwei-Ionen-Kondo-Modell, ist festzustellen, daß dieser Ansatz in der Lage ist, den Übergang vom logarithmischen Hochtemperaturverhalten zu dem bei tiefen Temperaturen stark ansteigenden Verhalten der spezifischen Wärme zumindest qualitativ zu beschreiben. Eine Erweiterung des Ansatzes durch einen zusätzlichen logarithmischen Term (Fit #4) führt auf eine hervorragende Übereinstimmung mit den Meßdaten. Allerdings zeigt ein Vergleich der Fits #4 und #5, daß die ermittelten Parameter extrem korreliert sind, was eine zuverlässige Interpretation erschwert. Die ausführliche Diskussion der Fitergebnisse unter Berücksichtigung der verschiedenen Messungen in magnetischen Feldern ($B//c$ und $B//a$) erfolgt in Abschnitt 6.5.

6.4 Ergebnisse für $B>0$

In Abschnitt 6.4 werden die Ergebnisse für die spezifische Wärme von YbRh_2Si_2 bei Anlegen eines magnetischen Felds in verschiedener Orientierung bezüglich der Kristallachsen vorgestellt. Abb. 6.3 zeigt die erhaltenen Meßergebnisse bei Orientierung des Magnetfelds entlang der tetragonalen c -Achse. Für ein externes Magnetfeld von $B=1\text{T}$ liegt C/T im Temperaturbereich $0.1\text{K}<T<0.8\text{K}$ deutlich oberhalb der Nullfeld-Ergebnisse. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß Tieftemperaturbeiträge zur spezifischen Wärme durch das externe Magnetfeld zu höheren Temperaturen verschoben werden. Bei einer weiteren Erhöhung des angelegten Magnetfelds setzt sich dieser Trend deutlich fort. Ab einem Feld von $B=2\text{T}$ liegt der Tieftemperaturteil der Meßkurven mit zunehmendem Feld immer weiter unterhalb der

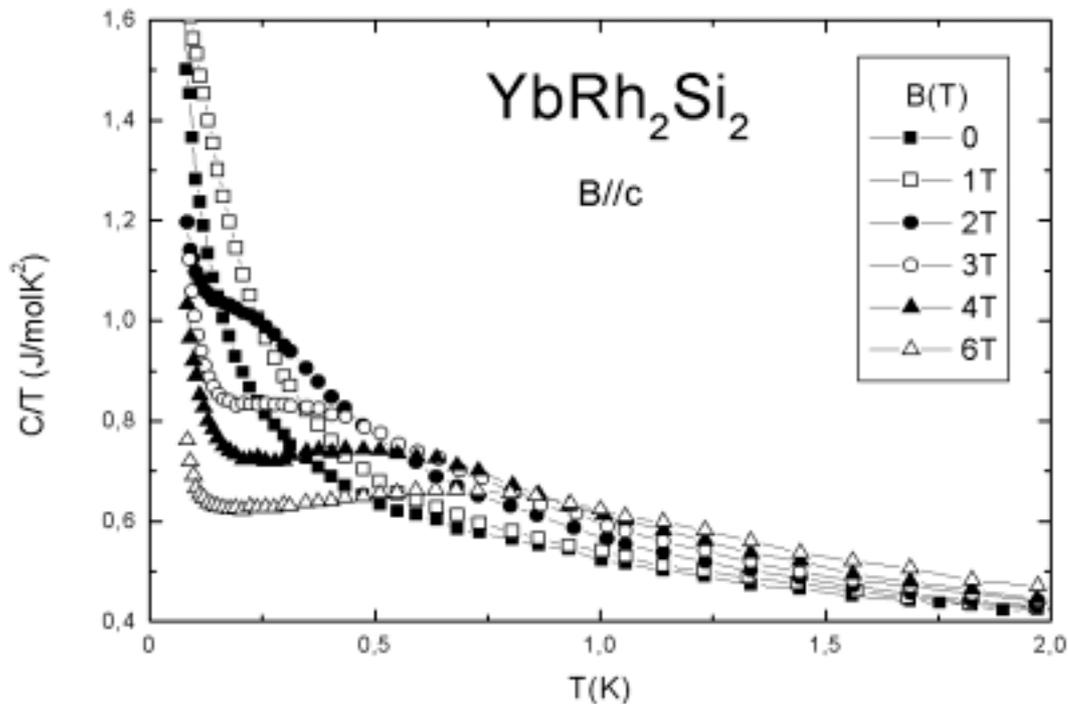


Abb. 6.3: Spezifische Wärme des untersuchten YbRh_2Si_2 Einkristalls für verschiedene, entlang der tetragonalen c -Achse angelegte Magnetfelder in einer Auftragung C/T gegen T .

Nullfeldkurve, während im Hochtemperaturteil, im Vergleich zu dem Ergebnis bei $B=0$ zusätzliche Entropie auftaucht. In den Meßkurven entwickelt sich ein lokales Maximum, welches mit steigendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen verschiebt. Am unteren Ende des untersuchten Temperaturbereichs tritt für alle Magnetfelder ein Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme auf. Eine veränderte Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme ergibt sich, wenn das Magnetfeld, wie in Abb. 6.4 gezeigt, innerhalb der Basalebene ($B//a$) anliegt. Eine starke Unterdrückung der spezifischen Wärme im Tieftemperaturbereich setzt bereits bei einem Magnetfeld von $B=1\text{T}$ ein. Im mittleren Temperaturbereich zeigen alle im Magnetfeld gemessenen Kurven ein konstantes $\gamma=C/T$, welches mit zunehmendem Magnetfeld kleiner wird. Die Ausbildung eines ausgeprägten Maximums, wie für $B//c$ beobachtet, findet nicht statt. Der Übergang von einem mit steigender Temperatur zunehmendem $\gamma=C/T$ in den Temperaturbereich mit konstantem $\gamma=C/T$ ist magnetfeldabhängig. Im oberen Temperaturbereich ist dieser Übergang für $B=1\text{T}$ ($T_{\text{NFL/FL}} \approx 1\text{K}$) und $B=2\text{T}$ ($T_{\text{NFL/FL}} \approx 2\text{K}$) noch aufzulösen. Für höhere Magnetfelder liegt dieser Übergang oberhalb des zur Verfügung stehenden Meßbereichs. Auch für $B//a$ ergibt sich am unteren Ende des untersuchten Temperaturbereichs ein starker Anstieg von C/T . Im Gegensatz zur

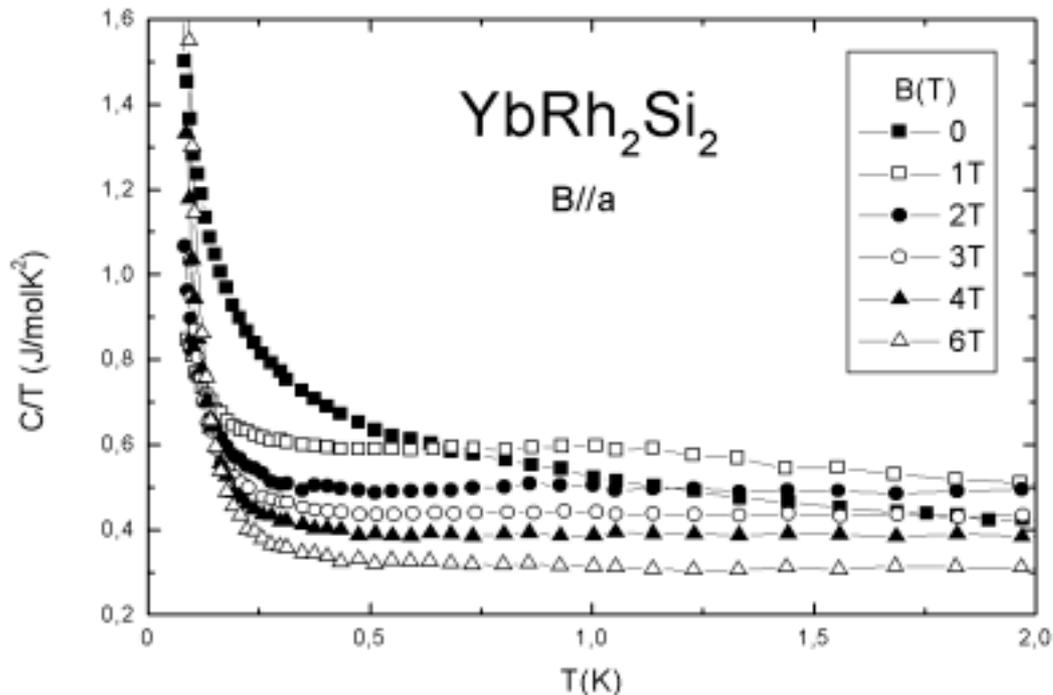


Abb. 6.4: Spezifische Wärme des untersuchten YbRh_2Si_2 Einkristalls für verschiedene, in der Basalebene angelegte Magnetfelder in einer Auftragung C/T gegen T .

Situation bei $B//c$ ist für $B//a$ unmittelbar eine Feldabhängigkeit dieses Tieftemperaturanstiegs zu erkennen. Da sich im Bereich tiefer Temperaturen (0.1-0.15K) ein Schnittpunkt der Kurven ausbildet, muß der Tieftemperaturanstieg mit steigendem Magnetfeld stark zunehmen.

6.4.1 Analysen für $B//a$

Die Analyse der magnetfeldabhängigen spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 für $B//a$ wird, wie in Abb. 6.4 deutlich erkennbar ist, durch das klar erkennbare Auftreten eines konstanten Beitrags $\gamma=C/T$ erleichtert. Zur Beschreibung des zu tiefsten Temperaturen ansteigenden Verhaltens der spezifischen Wärme wird angenommen, daß eine Überlagerung von zwei Tieftemperaturbeiträgen stattfindet. Erstens ein entsprechend der Situation für $B=0$, näherungsweise mit $C_\beta=\beta/T^{1/2}$ beschriebener Beitrag, welcher mit steigendem Magnetfeld abnimmt. Als zweiter Beitrag ist ein mit steigendem Magnetfeld stark zunehmender Hyperfeinbeitrag der Form $C_n=\alpha/T^2$ zu erwarten. Die für $B//a$ gemessene spezifische Wärme von YbRh_2Si_2 wird durch die Summe der beschriebenen Beiträge angepaßt:

$$\frac{C}{T} = \frac{\beta}{T^{3/2}} + \frac{\alpha}{T^3} + \gamma \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Für die bei verschiedenen Magnetfeldern aufgenommenen Meßkurven ergeben sich die in Tab. 6.3 angegebenen Parameter. Ein Vergleich der Meßdaten für B//a mit den nach Gl. 6.2 angepaßten Kurvenverläufen zeigt Abb. 6.5.

B (T)	β (10^{-2} J/molK ^{1/2})	γ (J/molK ²)	α (μ JK/mol)	B _{hf} (T)	M _C (μ_B /Yb)	M (μ_B /Yb)
1	0.54	0.578	56.8	26	0.25	0.26
2	0.49	0.486	216	53	0.50	0.39
3	0.3	0.432	407	73	0.69	0.50
4	0.26	0.384	578	87	0.81	0.60
6	0.14	0.313	925	110	1.02	0.79
6	-	0.319	950	112	1.04	0.79

Tab. 6.3: Durch Anpassung von Gl. 6.2 an die Meßdaten für B//a ermittelte Parameter zur Beschreibung des Tieftemperaturanstiegs der spezifischen Wärme. Die gemäß des ermittelten Hyperfeinbeitrags bestimmten Magnetfelder am Yb-Kernort B_{hf} sowie die daraus berechnete elektronische Magnetisierung M_C sind in den Spalten fünf bzw. sechs angegeben (vgl. Text). Spalte sieben enthält zum Vergleich die bei T=0.07K für B//a gemessene Magnetsisierung einer anderen einkristallinen YbRh₂Si₂-Probe [Tayama 2000].

Der nach Gl. 6.2 bestimmte Parameter β zeigt deutlich die erwartete Abnahme mit steigendem Magnetfeld. Für B=6T zeigt eine zweite Anpassung unter der Vorgabe $\beta=0$, daß an Hand der Fitqualität keine Aussage mehr getroffen werden kann, ob der Beitrag $C_\beta=\beta/T^{1/2}$ für B=6T noch vorhanden ist. Da die Anpassung mit vorgegebenem $\beta=0$, d. h. mit einem freien Parameter weniger, die Meßdaten gleich gut beschreibt, wird im folgenden davon ausgegangen, daß für B=6T nur noch der Hyperfeinbeitrag den Anstieg der spezifischen Wärme zu tiefen Temperaturen verursacht. Ausgehend von den ermittelten Werten $\alpha(B)$ läßt sich das im externen Magnetfeld B am Yb-Kernort auftretende Hyperfeinfeld B_{hf} (Spalte fünf in Tab. 6.3) berechnen³. Das gesamte Hyperfeinfeld am Yb-Kern ergibt sich zu: $B_{hf}(B)=((\alpha(B)-\alpha_Q)/\alpha_{Yb})^{1/2}$; mit

³ Die nuklearen Beiträge von ¹⁰³Rh und ²⁹Si können in diesem Zusammenhang vollständig vernachlässigt werden.

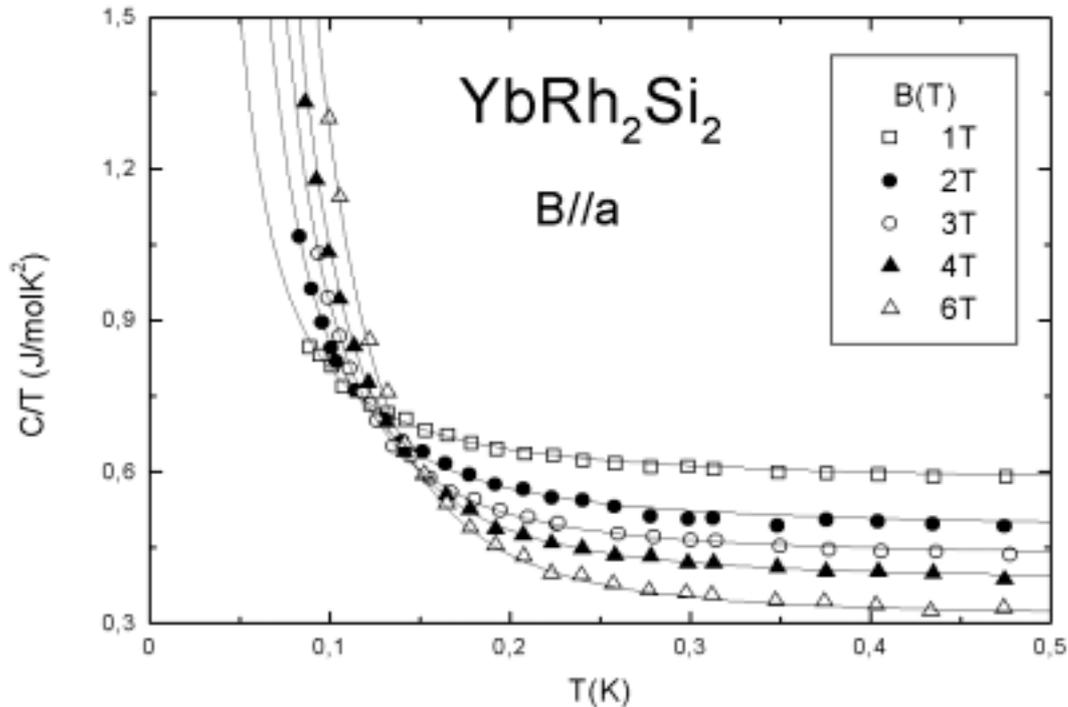


Abb. 6.5: Spezifische Wärme für $B//a$ im Vergleich mit den nach Gl. 6.2 angepassten Kurvenverläufen in einer Auftragung C/T gegen T .

$\alpha_{\text{Yb}} = 0.0758 \mu\text{J/K/molT}^2$ (nach Gl. 3.23) und α_Q als Quadrupolbeitrag (vgl. Abschnitt 6.3). Somit erzeugt das im Magnetfeld B induzierte elektronische magnetische Moment des Yb ein Magnetfeld $B_M = B_{\text{hf}} - B$ am Kernort. Mit der Hyperfeinkopplungskonstanten für Yb $A_{\text{Yb}} = 102\text{T}/\mu_B$ [Bonville 1994] berechnet sich gemäß des Zusammenhangs $B_M = A_{\text{Yb}} \cdot M_C$ die im externen Magnetfeld B erzeugte elektronische Magnetisierung M_C . Zur Unterscheidung von der gemessenen Magnetisierung wird die auf der Basis von Messungen der nuklearen spezifischen Wärme berechnete elektronische Magnetisierung im folgenden als M_C bezeichnet. Die berechnete elektronische Magnetisierung M_C ist in Spalte sechs von Tabelle 6.4 angegeben. Spalte sieben von Tab. 6.3 enthält zum Vergleich die an einer anderen einkristallinen YbRh_2Si_2 Probe bei $T = 0.07\text{K}$ gemessene Magnetisierung [Tayama 2000]. Die Magnetfeldabhängigkeit der gemessenen elektronischen Magnetisierung $M(B)$ wird durch die aus der spezifischen Wärme berechneten Werten $M_C(B)$ sehr gut wiedergegeben. Im Absolutwert treten Abweichungen von ca. $0.1\text{-}0.2\mu_B$ auf. Inwieweit Probenabhängigkeiten in Bezug auf die auftretenden quantitativen Unterschiede eine Rolle spielen, kann auf Grund der begrenzten Anzahl von zur Zeit vorliegenden Meßdaten nicht entschieden werden.

6.4.2 Analysen für $B//c$

Die Analyse der in magnetischen Feldern parallel zur tetragonalen c -Achse gemessenen spezifischen Wärme beginnt wie für $B//a$ mit einer Abschätzung der zu erwartenden Hyperfeinbeiträge. Im Gegensatz zu der für $B//a$ vorliegenden Situation (vgl. 6.4.1) kann für $B//c$ lediglich eine Abschätzung des Hyperfeinbeitrags vorgenommen werden, da durch die Überlagerung verschiedener unbekannter Beiträge keine direkte Bestimmung des nuklearen Beitrags durch Anpassung eines funktionalen Zusammenhangs erfolgen kann. Ein Vergleich der für $B//a$ bzw. $B//c$ aufgenommenen Tieftemperaturmeßdaten (vgl. Abb. 6.3 bzw. Abb. 6.4) der spezifischen Wärme zeigt in Übereinstimmung mit der anisotropen elektronischen Magnetisierung, daß der für $B//c$ auftretende Hyperfeinbeitrag wesentlich kleiner ist als für $B//a$. Die bei $T=2\text{K}$ durchgeführten Magnetisierungsmessungen ergaben bei einem in c -Richtung angelegten externen Magnetfeld von $B=6\text{T}$ eine elektronische Magnetisierung von $M_{B//c}=0.095\mu_B$. Dies entspricht einer Anisotropie der elektronischen Magnetisierung für $B=6\text{T}$ von $M_{B//a}/M_{B//c}=8.1$. Im folgenden wird als Näherung angenommen, daß die für eine Berechnung der nuklearen spezifischen Wärme relevante Magnetisierung für $B//c$, wie für $B//a$ um einen Faktor 1.3 gegenüber der gemessenen Magnetisierung erhöht ist (vgl. Abschnitt 6.4.1). Außerdem wird vermutet, daß die Magnetisierung für $B//c$ bei tiefen Temperaturen ($T=0.1\text{K}$), wie für $T=2\text{K}$ linear zunimmt. Somit ergibt sich die Feldabhängigkeit der elektronischen Magnetisierung für $B//c$ bei tiefen Temperaturen zu $M_{B//c}=c \cdot B_{\text{ext}}$ mit $c=0.021\mu_B/\text{T}$. Gemäß diesem Ausdruck für die Magnetisierung berechnet sich der Hyperfeinbeitrag zur spezifischen Wärme im externen Magnetfeld parallel zur c -Achse zu $C_n=\alpha_{B//c}/T^2$; mit $\alpha_{B//c}=(c \cdot B \cdot A_{\gamma_b}+B)^2 \alpha_{\gamma_b}+\alpha_Q$. Nach Abzug des derart bestimmten Beitrags $C=\alpha_{B//c}/T^2$ ist in allen für $B//c$ aufgenommenen Meßdaten ein „Restanstieg“ der spezifischen Wärme im Grenzfall tiefer Temperaturen zu verzeichnen. Es ist zu vermuten, daß für $B//c$, wie für $B//a$ (vgl. Abschnitt 6.3.1), im untersuchten Magnetfeldbereich noch Anteile des für $B=0$ aufgelösten ungewöhnlichen Tieftemperaturverhaltens der spezifischen Wärme existieren.

6.5 Diskussion

Neben dem für $B=0$ unterhalb von ca. 10 K beobachteten logarithmischen Verhalten der spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 ist vor allem der bei tiefen Temperaturen $T < 0.3\text{-}0.4\text{K}$ einsetzende starke Anstieg der spezifischen Wärme von Interesse. Überlegungen bezüglich möglicher Ursachen dieses Beitrags müssen mit der Identifikation des Teilsystems (vgl. Kapitel 3) beginnen, in welchem ein derartiger Beitrag zur spezifischen Wärme entstehen kann. Die in Abschnitt 6.3 ausgeführte Abschätzung des elektrischen Hyperfein-Quadrupolbeitrags zur spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 für $B=0$ sowie das Ergebnis für den Exponenten $n=1.4\text{-}1.5 < 3$, des mit β/T^n beschriebenen Tieftemperaturverhaltens, zeigen übereinstimmend, daß der für $T < 0.3\text{-}0.4\text{K}$ einsetzende Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme nicht nuklearen Ursprungs sein kann und daher elektronischer Natur sein muß. Das Auftreten dieses ungewöhnlichen elektronischen Tieftemperaturbeitrags zur spezifischen Wärme weist auf die Existenz einer zusätzlichen, zur Beschreibung der Tieftemperatureigenschaften von YbRh_2Si_2 maßgeblichen, Energieskala hin. Wie bereits in Kapitel 5 ausgeführt, existiert eine Vielzahl von Beispielen nicht magnetisch ordnender Schwere-Fermionen-Verbindungen, deren Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme als eine Kombination von NFL-artigem und einem zu tiefsten Temperaturen ansteigenden Verhalten zu beschreiben ist. In Abschnitt 6.3 werden drei verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Meßdaten für $B=0$ verfolgt. Die Ansätze müssen sowohl das logarithmische bzw. quasi-logarithmische Verhalten für $T > 0.3\text{-}0.4\text{K}$ als auch den Tieftemperaturanstieg für $T < 0.3\text{-}0.4\text{K}$ wiedergeben. Abb. 6.6 zeigt in einer schematischen Darstellung, welcher der angenommenen Terme in den beiden relevanten Temperaturbereichen (Bereich I: $T < 0.3\text{-}0.4\text{K}$ bzw. Bereich II: $T > 0.3\text{-}0.4\text{K}$) das jeweils dominante Verhalten beschreibt. Im zweiten Fitansatz, entsprechend Fit #3 in Abschnitt 6.3, wird die spezifische Wärme des gesamten Meßbereichs ($0.07\text{K} < T < 2\text{K}$) mit Gl. 3.13, basierend auf der Lösung des Zwei-Ionen-Kondo-Modells (im folgenden als 2IK-Modell bezeichnet) beschrieben. Der Verwendung des 2IK-Modells zur Beschreibung der spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 liegt die Annahme zu Grunde, daß dieses Modell ohne weiteres auch auf ein Gitter magnetischer Ionen anwendbar ist. Diese Annahme geht in den Fitprozeß ein, indem Gl. 3.13 für die Anpassung an die Meßdaten durch einen variablen Vorfaktor ergänzt wird. Der bei tiefen Temperaturen zu beobachtende Anstieg der

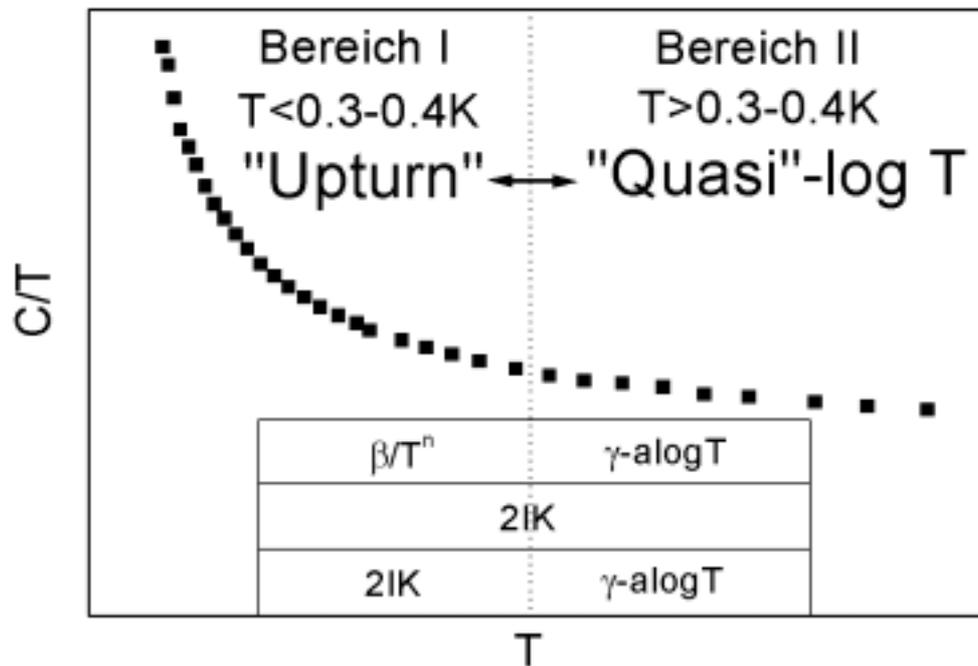


Abb. 6.6: Zusammenfassung der zur Beschreibung der spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 $B=0$ verwendeten Fitansätze in einer schematischen Darstellung (tatsächliche Fitkurven s. Abb. 6.2). Die Auftragung unterscheidet die beiden Temperaturbereiche mit unterschiedlichem Verhalten der spezifischen Wärme und verdeutlicht welche Terme das jeweils dominante Verhalten erfassen. 2IK bezeichnet den Ausdruck für die spezifische Wärme nach Zwei-Ionen-Kondo-Modell nach Gl. 3.13.

spezifischen Wärme wird verursacht durch das Auftreten einer neuen Energieskala T_c (einer der Fitparameter des Modells), bedingt durch ein kritisches Verhältnis (bzw. die Nähe hierzu) der charakteristischen Temperaturen des Kondo-Effekts und der RKKY-Wechselwirkung (vgl. Abschnitt 3.2.4). Die im Hochtemperaturbereich (Bereich II) auftretende Übereinstimmung mit einem logarithmischen Verhalten der spezifischen Wärme wäre im Falle der Gültigkeit dieses Modells für YbRh_2Si_2 eher zufällig. Daher die in Abb. 6. 6 gewählte einschränkende Bezeichnung „quasi-logarithmischer“ Bereich. Es ist festzustellen, daß dieses Modell in der Lage ist, die für YbRh_2Si_2 für $B=0$ vorliegende Situation zumindest qualitativ zu beschreiben. Die in Abschnitt 6.3 dargelegte Anpassung von Gl. 3.13 an die Meßdaten liefert für alle drei freien Parameter, den Vorfaktor V (8.9 J/molK), die im kritischen Parameterbereich auftretende Energieskala T_c (5.5mK) sowie die Kondo-Temperatur T_K (7K), Zahlenwerte plausibler Größenordnungen. Die Möglichkeit der qualitativen Beschreibung des gesamten beobachteten Tieftemperaturverhaltens (Bereich I+II in Abb. 6.6) der

spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 mit dem 2IK-Modell könnte erklären, warum ähnliches Verhalten in vielen vergleichbaren Verbindungen auftritt (vgl. Ausführungen in Kapitel 5). Das 2IK-Modell ist bis heute die einzige Möglichkeit, die Konkurrenz von RKKY-Wechselwirkung und Kondo-Wechselwirkung quantitativ zu erfassen. Trotz der qualitativen Übereinstimmung mit den Meßdaten ist zweifelhaft, ob das 2IK-Modell in seiner relativ „einfachen“ Form auf die in Schwere-Fermionen-Verbindungen vorliegende komplexe Situation direkt anwendbar ist. Die Möglichkeit, den beobachteten Tieftemperaturanstieg mit dem 2IK-Modell zu beschreiben, könnte auf quantenkritische magnetische Fluktuationen als Ursache des Tieftemperaturanstiegs der spezifischen Wärme hinweisen. Völlig unklar in diesem Zusammenhang ist die Diskrepanz zwischen den Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Widerstands und der spezifischen Wärme. Der elektrische Widerstand zeigt keine Änderung der Temperaturabhängigkeit, die zu dem starken Anstieg der spezifischen Wärme im Bereich tiefer Temperaturen korrespondiert.

In einem weiteren Ansatz zur Beschreibung der für $B=0$ gemessenen spezifischen Wärme wird der 2IK-Ausdruck mit einer logarithmischen Temperaturabhängigkeit kombiniert. Eine logarithmische Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme wäre im Einklang mit den Vorhersagen des Mehr-Kanal-Kondo-Effekts (vgl. Abschnitt 3.2.5.1) oder dem Vorhandensein zweidimensionaler kritischer Fluktuationen in der Nähe eines Quantenkritischen Punkts (vgl. Abschnitt 3.2.5.2). Die Anpassung der spezifischen Wärme in Bereich II ist auch in einer „quasi-logarithmischen“ Form $C/T=aT^{-1+\lambda}$ möglich (mit $a=0.521 \text{ J/molK}^{1+\lambda}$ und $\lambda=0.69$), da eine derartige Temperaturabhängigkeit für $\lambda \lesssim 1$ im Rahmen der experimentellen Auflösung grundsätzlich nicht von einer logarithmischen Temperaturabhängigkeit zu unterscheiden ist. Der Ansatz $C/T=aT^{-1+\lambda}$ für die spezifische Wärme des Hochtemperaturverhaltens wird nicht weiter verfolgt. Das diesem Ansatz zu Grunde liegende Konzept der Existenz einer Griffith-Phase (vgl. Abschnitt 3.2.5.3) erscheint für den untersuchten YbRh_2Si_2 -Einkristall wegen des geringen Unordnungsgrads als wenig wahrscheinlich. Die Erhöhung der Anzahl freier Parameter führt erwartungsgemäß zu einer deutlichen Steigerung der Fitqualität. Die größere Anzahl freier Parameter hat allerdings auch zur Folge, daß die Fitparameter stark korreliert sind. Dadurch können „Gewichte“ zwischen den verschiedenen Anteilen des Gesamtfits verschoben werden, ohne daß sich die Gesamtqualität der Anpassung verändert. Dies hat zur Folge, daß die Anpassung in einem gewissen Rahmen keine eindeutigen Ergebnisse für die Fit-

parameter mehr liefern kann. Tendenziell ist festzustellen, daß sich die Kondo-Temperatur, ermittelt aus dem 2IK-Teilansatz, gegenüber der Beschreibung des gesamten Temperaturbereichs mit dem 2IK-Modell ($T_K=7\text{K}$) auf einen Wert von $T_K=20\text{-}30\text{K}$ vergrößert. Dieser Wert entspricht in etwa den zur Zeit vorliegenden Abschätzungen⁴ für T_K . Der Vorfaktor V des 2IK-Ansatzes wird kleiner, da nun nur noch ein Teil der spezifischen Wärme mit diesem Ansatz zu beschreiben ist. Am stärksten variiert der Wert für T_c . Relativ kleine Änderungen der Parameter des logarithmischen Beitrags schlagen sich in einer Änderung von T_c um einen Faktor sieben nieder (vgl. Fit #4 und #5 in Tab. 6.2). Generell ist zu sagen, daß bei diesem Fitansatz der 2IK-Beitrag fast ausschließlich bei der Erfassung des Tieftemperaturanstiegs unterhalb von $0.3\text{-}0.4\text{K}$ zum Tragen kommt. Bei einer Temperatur von 1K macht der 2IK-Beitrag nur noch ca. $7\text{-}8\%$ der gesamten gemessenen spezifischen Wärme aus.

Ansatz #1 entspricht den Fits #1 und #2 aus Abschnitt 6.3. In Bereich II wird bei diesem Ansatz die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme mit $C/T=\gamma-\alpha\log T$ beschrieben. Der Tieftemperaturanstieg in Bereich I (in Abb. 6.6 als „Upturn“ bezeichnet) wird durch ein Potenzgesetz der Form $C=\beta/T^n$ erfaßt. Die in Abschnitt 6.3 beschriebenen Anpassungen liefern einen Wert für n im Bereich von $n=0.5$. Für ein Potenzgesetz dieser Form sind keine direkten Modellvorstellungen bekannt. Ein bei sehr tiefen Temperaturen $T<0.07\text{K}$ auftretender Phasenübergang könnte eine mögliche Ursache dieses Verhaltens darstellen. Messungen des elektrischen Widerstands bis zu einer Temperatur von 0.005K ergaben keinerlei Anzeichen eines Phasenübergangs. Ein Potenzgesetz der Form $C=\beta/T$, d. h. $n=1$, erwartet man für einen Spin-Glas-Übergang weit oberhalb der „Freezing-Temperatur“ [Mydosh 1993]. Nach den in Abschnitt 6.3 ausgeführten Anpassungen ist aber festzustellen, daß der ermittelte Exponent n deutlich kleiner als $n=1$ ist.

Die Entscheidung, welches der dargelegten Szenarien geeignet sein könnte die gemessene spezifische Wärme von YbRh_2Si_2 zu beschreiben ist maßgeblich durch die Frage bestimmt, ob für Temperaturen $T<0.07\text{K}$ ein magnetischer Phasenübergang auftritt. Im Hinblick auf diese Fragestellung wurden im Tieftemperaturbereich $0.02\text{K}\leq T\leq 6\text{K}$ Messungen der AC-Suszeptibilität an einer weiteren einkristallinen

⁴ Eine grobe Abschätzung von T_K ist möglich über den ermittelten Proportionalitätsfaktor γ des linearen Anteils der elektronischen spezifischen Wärme. Genauere Werte für T_K können mittels Experimenten der Neutronenstreuung aus der quasi-elastischen Linienbreite ermittelt werden. Solche experimentellen Daten liegen für YbRh_2Si_2 derzeit noch nicht vor.

YbRh_2Si_2 Probe (Probennummer #37085d) durchgeführt [Gegenwart 2000]. Abb. 6.7 zeigt die für $B=0$ gemessene AC-Suszeptibilität aufgetragen über einer logarithmischen Temperaturachse. Für $T=0.068\text{K}$ ist in Abb. 6.7 sehr deutlich eine Phasenübergangs-artige Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der AC-Suszeptibilität aufzulösen. In Übereinstimmung mit dem im Inset von Abb. 6.7 angegebenen B-T-Phasendiagramm weisen die experimentellen Befunde auf die Existenz einer antiferromagnetisch geordneten Phase bei kleinen Magnetfeldern ($B < 500\text{G}$) und tiefen Temperaturen ($T_N < 0.068\text{K}$) hin. Für Magnetfelder $B > 500\text{G}$, für die kein magnetischer Übergang mehr zu beobachten ist, tritt in der Temperaturabhängigkeit der AC-Suszeptibilität bei $T=T_M$ eine zusätzliche, verbreiterte Anomalie auf, deren Lage im Phasendiagramm durch offene Symbole gekennzeichnet ist. Für Temperaturen $T \ll T_M$ ist die AC-Suszeptibilität im wesentlichen temperaturunabhängig. Die Hinweise auf eine bei tiefen Temperaturen auftretende antiferromagnetische Ordnung

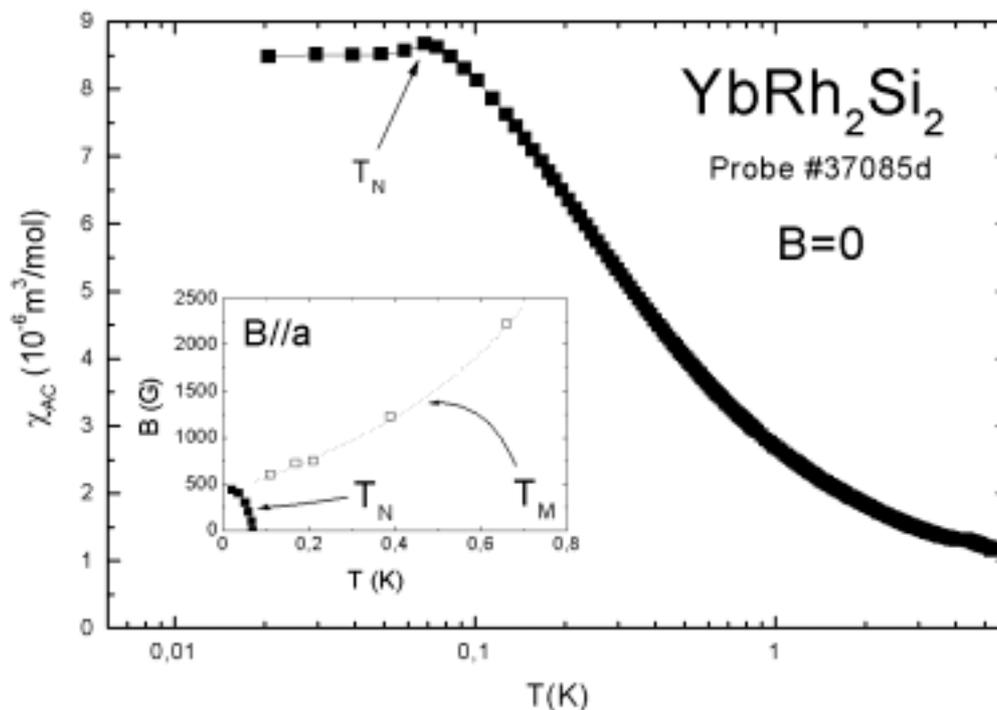


Abb. 6.7: Auftragung der an Probe #37085d gemessenen AC-Suszeptibilität über einer logarithmischen Temperaturachse [Gegenwart 2000]. Für $T_N=0.068\text{K}$ ist eine für antiferromagnetische Übergänge typische Anomalie erkennbar. Das Inset zeigt das mittels χ_{AC} -Messungen bestimmte B-T-Phasendiagramm. Die geschlossenen Symbole markieren die für $B//a$ aufgelösten antiferromagnetischen Übergänge. Für externe Magnetfelder $B > 500\text{G}$ tritt bei $T=T_M$ eine zusätzliche Anomalie auf, deren Positionen im Phasendiagramm durch offene Symbole gekennzeichnet sind.

wurden an einer weiteren Probe bestätigt (Probennummer #37091c), so daß von einer intrinsischen Natur dieses Ordnungsphänomens auszugehen ist⁵. An der gleichen Probe wurde nachgewiesen, daß die magnetische Ordnung nicht in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands aufzulösen ist⁶ [Gegenwart 2000]. Das für $B=0$ ermittelte $T_N \approx 007\text{K}$ (vgl. Abb. 6.7) stimmt jedoch gut mit einer Extrapolation $p \rightarrow 0$ der unter hydrostatischem Druck p in Widerstandsmessungen identifizierten magnetischen Ordnungstemperaturen $T_N(p)$ überein [Trovarelli 2000]. Es stellt sich die Frage, inwieweit die verschiedenen Beiträge zur spezifischen Wärme mit der magnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen zusammenhängen. Da der logarithmische Beitrag zur spezifischen Wärme bereits mehr als zwei Dekaden oberhalb von T_N einsetzt (vgl. Abb. 6.1), ist dieser aller Wahrscheinlichkeit nach nicht direkt durch die bei $T=T_N$ auftretende magnetische Ordnung verursacht. Die Annahme einer intrinsischen Natur der magnetischen Ordnung erlaubt einschränkende Aussagen über die zur Diskussion stehenden Modellbeschreibungen. Eine logarithmische Temperaturabhängigkeit von $\gamma=C/T$ wird für Systeme diskutiert, bei denen dreidimensionale Leitungselektronen am quantenkritischen Punkt an zweidimensionale ferromagnetische Fluktuationen koppeln⁷ [Rosch 1997]. In diesem für $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ entwickelten Modell tritt das logarithmische Verhalten der spezifischen Wärme nur direkt am quantenkritischen Punkt bzw. in eingeschränkten Bereichen auf der unmagnetischen Seite des Phasendiagramms auf. Die Autoren erwarten für Systeme auf der magnetischen Seite des Phasendiagramms keine logarithmische Temperaturabhängigkeit von $\gamma=C/T$. Sobald magnetische Ordnung bei endlichen Temperaturen auftritt, bestimmen die korrespondierenden Fluktuationen die physikalischen Eigenschaften für $T>T_N$ in nicht-universeller Weise (d. h. in einer von der Natur der magnetischen Ordnung abhängigen Weise). Die für $T<1\text{K}$ stark unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme von $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ ($T_N \rightarrow 0$) und $\text{CeCu}_{5.85}\text{Au}_{0.15}$ ($T_N < 0.1\text{K}$) scheinen dies zu bestätigen. Einen weiteren Zugang zu der Frage, ob die thermodynamischen Eigenschaften

⁵ Allerdings ist festzustellen, daß die beiden Proben #37085d und #37091c, welche auf Grund der AC-Suszeptibilitäts Ergebnisse als magnetisch ordnend einzustufen sind, mit $\rho_{300\text{K}}/\rho_0 \approx 18$ über ein reduziertes Restwiderstandsverhältnis verfügen (vgl. Tab. 6.1) [Gegenwart 2000].

⁶ Der Stromfluß erfolgte bei diesem Experiment in der Basalebene. Für die Zukunft sind Messungen mit einem Stromfluß entlang der tetragonalen c-Achse geplant.

⁷ Dieses Modell liefert außerdem eine lineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands, die in der Regel immer mit einer logarithmischen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme einher geht [Steglich 2000].

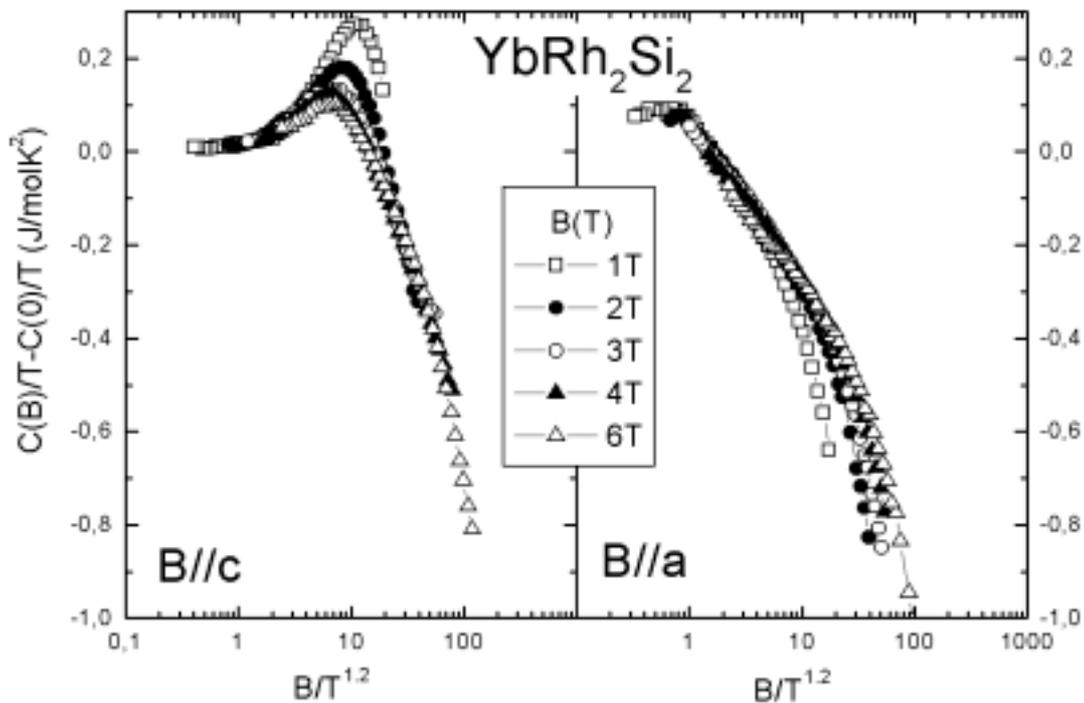


Abb. 6.8: Skalierung der spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 mit dem von Tsvelik und Reizer vorgeschlagenen Verfahren (vgl. Text) in einer logarithmischen Auftragung. Die in den Abschnitten 6.4.1 und 6.4.2 abgeschätzten Hyperfeinbeiträge wurden vor der Skalierung subtrahiert ($C(B=0)/T$ wie in Abb. 6.2).

eines Systems durch die Nähe zu einer $T=0$ Instabilität dominiert werden, bietet das Skalenverhalten der spezifischen Wärme. In der Nähe eines Quantenphasenübergangs ist die Thermodynamik nicht wie im Falle einer Fermi-Flüssigkeit durch Ein-Teilchen-Anregungen fermionischen Charakters bestimmt, sondern durch kollektive Moden, die zu den Ordnungsparameter-Fluktuationen in der Nähe des kritischen Punkts korrespondieren. Tsvelik und Reizer geben für diesen Fall an, daß die Differenz aus der spezifischen Wärme, gemessen im äußeren Magnetfeld B und $B=0$ in der Form $C(B;T)/T - C(T;0)/T$, eine universelle Funktion der Variablen B/T^α sein muß⁸ [Tsvelik 1993]. Abb. 6.9 zeigt die Ergebnisse eines derartigen Skalierungsversuchs für die in Magnetfeldern parallel bzw. senkrecht zur tetragonalen c -Achse gemessene spezifische Wärme von YbRh_2Si_2 . Die beste Übereinstimmung wird unter der Annahme eines Exponenten $\alpha=1.2$ erreicht. Für $B//c$ (linkes Teilbild) treten deutliche Abweichungen von einem universellen Kurvenverlauf vor allem für kleine Magnetfelder $B=1\text{T}$ und $B=2\text{T}$ im Bereich des lokalen Maximums auf. Für $B//a$ ergibt

⁸ In der Literatur wird das auf Tsvelik und Reizer zurückgehende Skalenverhalten oft auch als „hyperscaling“ bezeichnet (vgl. z. B. [Heuser 1998], Koerner 1999).

sich im Bereich hoher Temperaturen ein universelles Verhalten. Das „Auffächern“ der skalierten Kurven für tiefe Temperaturen ist durch den auftretenden Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme verursacht. Für beide Richtungen des angelegten Magnetfelds ist eine zufriedenstellende Skalierung nur für Magnetfelder $B \geq 3T$ möglich. Insgesamt ist festzustellen, daß keine umfassende Skalierung der spezifischen Wärme für alle Magnetfelder im Sinne von Tsvetik und Reizer möglich ist. Die dargelegten Vergleiche zeigen, daß die in YbRh_2Si_2 beobachteten NFL-Eigenschaften neben den auftretenden Ähnlichkeiten mit $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ auch deutliche Abweichungen von den derzeit zur Verfügung stehenden Modellbeschreibungen quantenkritischer „Szenarien“ aufweisen. Die Anwendbarkeit des Mehr-Kanal-Kondo-Modells (vgl. Abschnitt 3.2.5) im Hinblick auf eine Erklärung der für $B=0$ beobachteten logarithmischen Temperaturabhängigkeit von C/T ist durch die bei tiefen Temperaturen auftretende magnetische Ordnung ebenfalls sehr unwahrscheinlich. Eine logarithmische Temperaturabhängigkeit von C/T ist im Rahmen des Mehr-Kanal-Kondo-Modells nur zu erwarten, wenn eine Überkompensation der magnetischen Verunreinigung vorliegt. Im Gegensatz dazu deutet die in YbRh_2Si_2 auftretende magnetische Ordnung auf eine Unterkompensation der magnetischen Momente. NFL-Effekte werden im Rahmen des Mehr-Kanal-Kondo-Modells auch für eine Unterkompensation der magnetischen Momente erwartet, falls eine Anisotropie der Austauschkopplung gegeben ist [Schlottmann 2000]. Allerdings werden für diesen Fall im Gegensatz zu der beobachteten logarithmischen Temperaturabhängigkeit von C/T nicht-universelle (d.h. von der jeweiligen Anisotropie abhängige) Potenzgesetze vorhergesagt. Da Mehr-Kanal-Kondo-Modell und 2IK-Modell sehr verwandt sind, scheint eine Anwendbarkeit des 2IK-Modells zur Beschreibung der spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 ebenfalls zweifelhaft. Der für $T < 0.3\text{K} - 0.4\text{K}$ einsetzende Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme könnte zumindest teilweise durch dem magnetischen Phasenübergang „vorgelagerte“ Nahordnungseffekte verursacht sein⁹. Um den Einfluß der magnetischen Ordnung auf den Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme abschätzen zu können, muß die in magnetischen Feldern gemessene spezifische Wärme berücksichtigt werden. Eine umfassende Interpretation der Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme

⁹ Es existieren zwei weitere Meßpunkte für $B=0$ bei $T=0.067\text{K}$ und $T=0.072\text{K}$ die aus technischen Gründen nicht vollständig auszuwerten waren und daher in Abb. 6.1 nicht gezeigt sind. Obwohl für diese beiden Meßpunkte keine sicheren Absolutwerte angegeben werden können, zeigen diese die Tendenz, daß die bei $T=T_N$ auftretende magnetische Ordnung einen ausgeprägten Sprung in der spezifischen Wärme verursacht.

von YbRh_2Si_2 wird erschwert durch die in Abschnitt 6.4 dargelegte extreme Anisotropie bezüglich der Richtung des angelegten Magnetfelds. Gemäß den Analysen des zu erwartenden Hyperfeinbeitrags (vgl. Abschnitt 6.4.1 und 6.4.2) ist festzustellen, daß für beide Magnetfeldkonfigurationen nach Abzug des nuklearen Beitrags ein Restanstieg der spezifischen Wärme zu verzeichnen ist. Dieser Restanstieg nimmt für in der Basalebene anliegende Magnetfelder wesentlich stärker mit steigendem Magnetfeld ab. Da für beide Feldrichtungen in $B=1\text{T}$ noch ein signifikanter Anteil des Tieftemperaturanstiegs auftritt, und nach den Messungen der AC-Suszeptibilität ein äußeres Feld von $B=1\text{T}$ groß im Vergleich zum kritischen Magnetfeld (vgl. Abb. 6.7) der antiferromagnetischen Ordnung ist¹⁰, läßt sich schließen, daß der in $B=0$ auftretende Tieftemperaturanstieg zumindest nicht ausschließlich durch die auftretende magnetische Ordnung verursacht wird und somit eventuell in einer gewissen Analogie zu der in Cer-Systemen auftretenden Phäno-

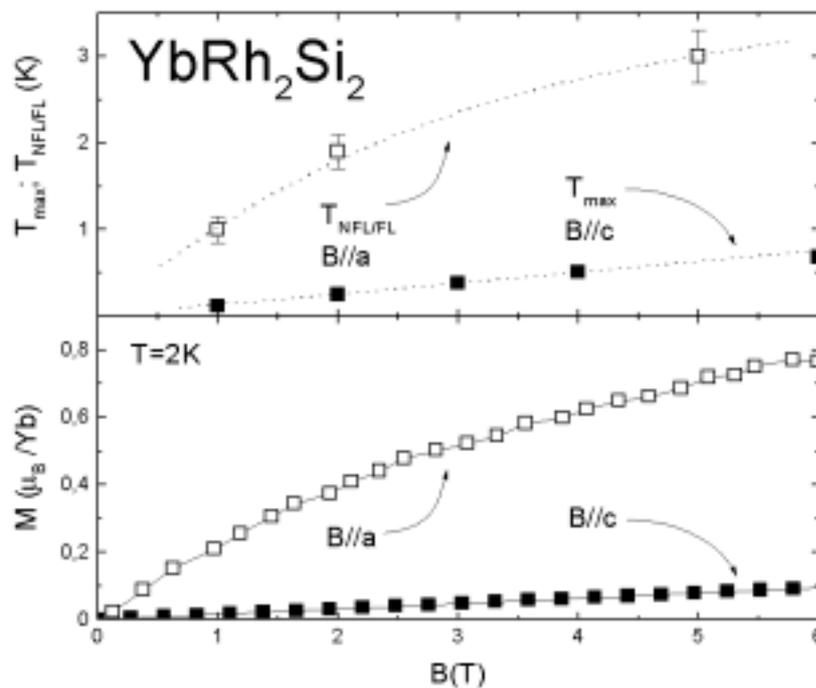


Abb. 6.9: Das obere Teilbild zeigt eine Auftragung der für $B//a$ bzw. $B//c$ auftretenden charakteristischen Temperaturen $T_{\text{NFL/FL}}$ bzw. T_{max} (Definition vgl. Text) als Funktion des angelegten Magnetfelds B . Im unteren Teilbild ist die bei $T=2\text{K}$ aufgenommene Magnetisierung für die beiden unterschiedlichen Orientierungen des Magnetfelds gezeigt (vgl. Text).

¹⁰ Dies gilt nach jetzigem Stand zumindest für $B//a$.

menologie steht (vgl. Ausführungen in Kapitel 4 und Kapitel 5). Dies wird gestützt durch die Beobachtung, daß der für $B=0$ auftretende Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme nicht plötzlich einsetzt, wie für die Hochtemperaturflanke eines Phasenübergangs typisch, sondern sich eher als kontinuierliches Abweichen vom logarithmischen Untergrund äußert (vgl. Abb. 6.1). Für parallel zur tetragonalen c -Achse angelegte Magnetfelder entwickelt sich ein mit steigendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen verschiebendes lokales Maximum der spezifischen Wärme. Es scheint als werden Entropieanteile des unverstandenen Tieftemperaturanstiegs mit steigendem Magnetfeld zunehmend in das Maximum der spezifischen Wärme transferiert. Es hat sich gezeigt, daß die magnetfeldabhängigen Maxima nicht durch die Annahme einer Schottky-Anomalie zu erfassen sind. Das Verschieben eines Maximums in der spezifischen Wärme zu höheren Temperaturen bei zunehmender Verbreiterung mit steigendem Magnetfeld ist für Systeme mit Spin-Glas Verhalten bekannt. Ein Vergleich von Abb. 6.4 mit Daten der spezifischen Wärme des prototypischen metallischen Spin-Glases CuMn [Brodale 1983] zeigt deutliche Ähnlichkeiten. Die spezifische Wärme des isolierenden Spin-Glas-Systems $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$ [Meschede 1980] erscheint ebenfalls verwandt. Für $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$ werden zudem zu tiefsten Temperaturen ansteigende Beiträge zur spezifischen Wärme beobachtet. In YbRh_2Si_2 wäre für $B//c$, anstelle der für $B=0$ festgestellten magnetischen Ordnung, ein Spin-Glas-artiges „Ausfrieren“ der magnetischen Momente denkbar (vgl. z.B. YbPdSb [Bonville 1997] und $\text{Yb}_5\text{Pt}_6\text{In}_{16}\text{Bi}_2$ [Moshopoulou [1999])). Ob ein derartiges Szenario die im Magnetfeld beobachteten Maxima der spezifischen Wärme erklären kann, müssen zukünftige Magnetisierungsmessungen für $B//c$ zeigen. Die für $B//a$ durchgeführten Magnetisierungsmessungen zeigen keinerlei Hinweise auf Spin-Glas-Verhalten¹¹ [Tayama 2000]. Für innerhalb der Basalebene anliegende Magnetfelder ist bei der charakteristischen Temperatur $T_{\text{NFL/FL}}$ ein Übergang von NFL-Verhalten $C/T=\gamma(T)$ zu Fermi-Flüssigkeits-Verhalten mit $C/T=\gamma=\text{const.}$ zu beobachteten. Dieser Übergang äußert sich durch ein „Abknicken“ des Kurvenverlaufs von $\gamma(T)$. Die Ausbildung eines lokalen Maximums wie für $B//c$ wird in dieser Deutlichkeit für $B//a$ nicht beobachtet. Ohne die Kenntnis der für $B//c$ beobachteten Anomalien der spezifischen Wärme wäre die für $B//a$ vorliegende Situation in den Bereich der „üblichen“ magnetfeldabhängigen NFL-Phänomene in

¹¹ Die für Spin-Gläser typischen Unterschiede zwischen „field-cooled“ und „zero-field-cooled“ Messungen treten in YbRh_2Si_2 für $B//a$ nicht auf [Tayama 2000].

Schwere-Fermionen-Systemen einzuordnen (z. B. CeNi_2Ge_2 vgl. Kapitel 5, $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ [v. Löhneysen 1998], $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ [Vollmer 2000] $\text{U}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Pd}_3$ [Andraka 1994]). Es stellt sich die Frage, inwieweit die für $B//a$ bzw. $B//c$ beobachteten charakteristischen Temperaturen $T_{\text{NFL/FL}}$ bzw. T_{max} auf die gleiche physikalische Ursache zurückzuführen sind. Für manche Schwere-Fermionen-Verbindungen, die einen Magnetfeld-induzierten Übergang von NFL-zu FL-Verhalten zeigen, treten, entsprechend der in YbRh_2Si_2 für $B//c$ dokumentierten Phänomenologie, schwach ausgeprägte Maxima in der spezifischen Wärme im NFL/FL-Übergangsbereich auf (vgl. z. B. CeNi_2Ge_2 in Kapitel 5 oder $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ [v. Löhneysen 1998]). Es ist jedoch festzustellen, daß die Temperaturen T_{max} , bei welchen die Maxima in der spezifischen Wärme von YbRh_2Si_2 für $B//c$ auftreten, nicht mit den Temperaturen übereinstimmen, bei welchen für $B//c$ in Messungen des elektrischen Widerstands ein Übergang von $\rho \propto T$ nach $\rho \propto T^2$ gefunden wird [Steglich 1999, Trovarelli 1999a]. Das obere Teilbild von Abb. 6.9 faßt die ermittelten Magnetfeldabhängigkeiten der

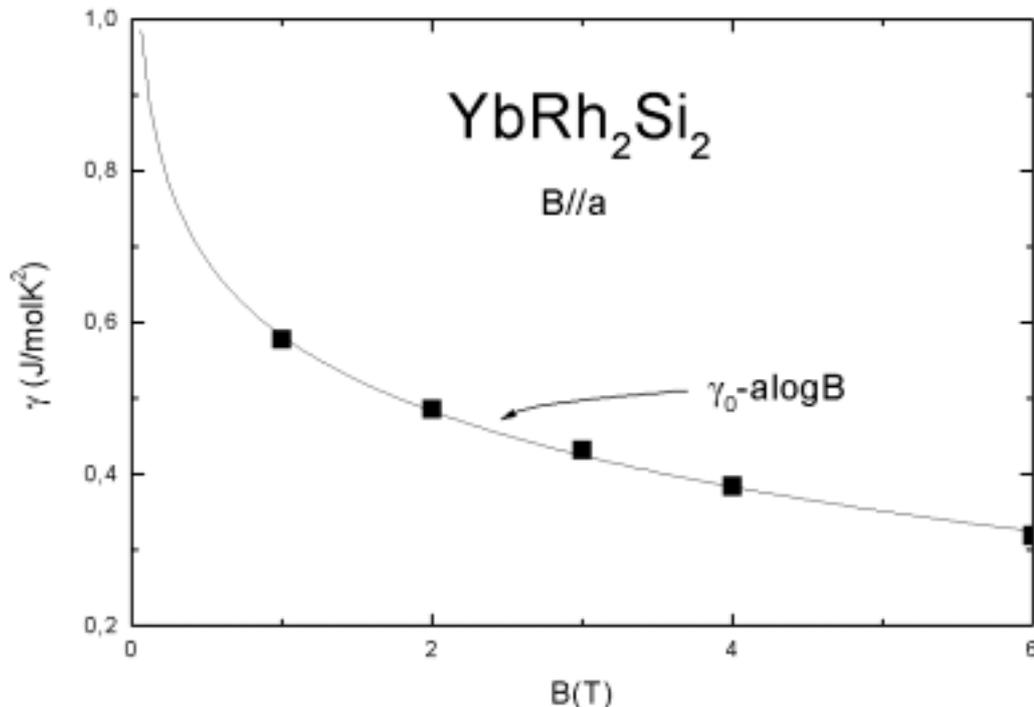


Abb. 6.10: Die für $B//a$ gemäß Gl. 6.2 bestimmten Werte für γ (vgl. Tab. 6.3) in einer Auftragung γ gegen B . Die durchgezogene Linie verdeutlicht, daß γ als Funktion des angelegten Magnetfelds ($B//a$) in Analogie zu der Temperaturabhängigkeit bei $B=0$ logarithmisch beschrieben werden kann.

charakteristischen Temperaturen $T_{FL/NFL}$ bzw. T_{max} zusammen. Im unteren Teilbild sind die bei $T=2K$ aufgenommenen Magnetisierungskurven als Funktion des angelegten Magnetfelds gezeigt. Die Auftragung verdeutlicht die zwischen den anisotropen Kurvenverläufen der charakteristischen Temperaturen und der Magnetisierung bestehenden Analogien. Es scheint eine „einfache“ Äquivalenz von thermischen und magnetischen Energieskalen zu bestehen, was darauf hindeutet, daß die für $B//a$ bzw. $B//c$ in der spezifischen Wärme bei $T=T_{NFL/FL}$ bzw. T_{max} auftretenden Anomalien auf die gleiche physikalische Ursache zurückzuführen sind. Ein für $B//a$ zunehmendes Magnetfeld hat für $T \rightarrow 0$ scheinbar den gleichen Effekt auf $\gamma=C/T$ (vgl. Tab. 6.3) wie die zunehmende Temperatur für $B \rightarrow 0$: Abb. 6.10 verdeutlicht, daß die Magnetfeldabhängigkeit der für $B//a$ gemäß Gl. 6.2 bestimmten γ -Werte (vgl. Tab. 6.3) in Analogie zur Temperaturabhängigkeit für $B=0$ mit einem logarithmischen Zusammenhang beschrieben werden kann.

Neben den zahlreichen Schwere-Fermionen-Verbindungen auf Cer- und Uran-Basis, die Abweichungen vom charakteristischen Verhalten einer Fermi-Flüssigkeit zeigen, steht mit $YbRh_2Si_2$ die erste stöchiometrische Ytterbium-Verbindung zum Studium von NFL-Verhalten zur Verfügung. In $YbRh_2Si_2$ sind ausgeprägte NFL-Eigenschaften oberhalb einer bei sehr tiefen Temperaturen $T_N \approx 0,07K$ auftretenden antiferromagnetischen Ordnung zu beobachten. Nach den bis jetzt vorliegenden Analysen könnte die Größe des geordneten Moments in $YbRh_2Si_2$ im Bereich von bis zu $1\mu_B$ liegen. Das Auftreten von magnetischen Momenten dieser Größenordnung ist wegen der für $YbRh_2Si_2$ zu vermutenden Dominanz der Moment-kompensierenden Kondo-Wechselwirkung ($T_K \gg T_N$) nicht zu verstehen. Dies könnte darauf hinweisen, daß die für Ce- und U-Verbindungen erarbeiteten Modellvorstellungen nur in Teilen auf Yb-Kondo-Gitter zu übertragen sind. Die mit $T_N=0,07K$ und $B_c=0,05T$ als „schwach“ einzustufende magnetische Ordnung scheint die beobachteten NFL-Phänomene nur wenig zu beeinflussen. Für die Zukunft ist geplant, dieses System durch gezielte Zulegierung von beispielsweise Germanium systematisch immer näher an den quantenkritischen Punkt ($T_N \rightarrow 0$) „heranzuführen“.

6.6 Literatur

- Abd-Elmeguid 1999 M. Abd-Elmeguid
persönliche Mitteilung (1999).
- Andraka 1994 B. Andraka
Physica B 199&200, 239 (1994).
- Bonville 1994 siehe Bonville 1994 in Kapitel 3.
- Bonville 1997 P. Bonville, G. LeBras, P. Dalma de Reotier, A. Yauanc, R. Calemczuk, C. Paulsen, M. Kasaya, F. Aliev
Phys. Rev. B 230-232, 266 (1997).
- Brodale 1983 G. Brodale, R. Fisher, W. Fogle, N. Phillips, J. Van Curen
J. Magn. Magn. Mat. 31-34, 1331 (1983).
- Gegenwart 2000 P. Gegenwart, J. Custers
unveröffentlichte Ergebnisse (2000).
- Heuser 1998 K. Heuser, E.-W. Scheidt, T. Schreiner, G. Stewart
Phys. Rev. B 58, R15959 (1998).
- Koerner 1999 siehe Koerner 1999 in Kapitel 5.
- Meschede 1980 D. Meschede, F. Steglich, W. Felsch, H. Maletta, W. Zinn
Phys. Rev. Lett. 44, 102 (1980).
- Moshopoulou 1999 E. Moshopoulou, M. Hundley, R. Moshovich, J. Thompson,
J. Sarrao, Z. Fisk
Phys. Rev. B 60, 4096 (1999).
- Mydosh 1993 J. Mydosh
Spin Glasses
Taylor&Francis (1993)
- Schlottmann 2000 P. Schlottmann
Phys. Rev. Lett. 84, 1559 (2000).
- Steglich 1999 siehe Steglich 1999a in Kapitel 5.
- Steglich 2000 F. Steglich
persönliche Mitteilung (2000).
- Tayama 2000 T. Tayama
unveröffentlichte Ergebnisse (2000).

-
- Thompson 1994 J. Thompson, J. Lawrence
Hanbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths
Vol.19
North-Holland (1994).
- Trovarelli 1999a O. Trovarelli, C. Geibel, C. Langhammer, S. Mederle, P.
Gegenwart, F. Grosche, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich
Proceedings SCES, Nagano 1999, wird veröffentlicht in
Physica B.
- Trovarelli 1999b O. Trovarelli,
unveröffentlichte Ergebnisse (1999).
- Trovarelli 2000 O.Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, M.
Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich
eingereicht bei Phys. Rev. Lett.
- Tsvelik 1993 A. Tsvelik, M. Reizer
Phys. Rev. B 48, 9887 (1998).
- v. Löhneysen 1998 H. v. Löhneysen, S. Mock, A. Neubert, T. Pietrus, A. Rosch,
A. Schröder, O. Stockert, U. Tutsch
J. Magn. Magn. Mat. 177-181, 12 (1998).
- Vollmer 2000 R. Vollmer, T. Pietrus, H. v. Löhneysen, R. Chau, M. Maple
Phys. Rev. B 61, 1218 (2000).



7 Die spezifische Wärme von Sr_2RuO_4

7.1 Einführung

Seit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung in keramischen Verbindungen mit Perowskit-Struktur ist bekannt, daß die supraleitenden Eigenschaften im wesentlichen durch die in allen Verbindungen dieses Typs vorhandenen Schichten aus Kupfer und Sauerstoff bestimmt werden [Bednorz 1986]. Von zentraler Bedeutung war die Frage, ob das Vorhandensein von Kupfer in den planaren Oxid-Netzen eine

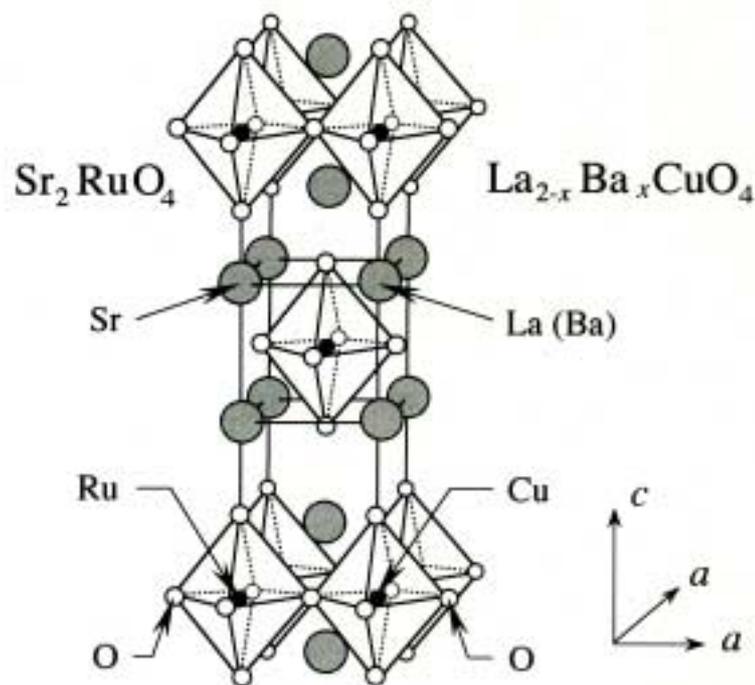


Abb. 7.1: Tetragonale Kristallstruktur von Sr_2RuO_4 bzw. $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. Die Gitterkonstanten für Sr_2RuO_4 sind $a=b=0.387\text{nm}$ und $c=1.274\text{nm}$. Die Abbildung wurde der Veröffentlichung [Maeno 1994] entnommen.

Bedingung für das Auftreten von Supraleitung in Perowskit-Verbindungen darstellt. Die Entdeckung von Supraleitung in der Perowskit-Verbindung Sr_2RuO_4 , bei der die Kupfer-Oxid-Ebenen durch Ruthenium-Oxid-Ebenen ersetzt sind, zeigt, daß Supraleitung prinzipiell auch ohne Kupfer auftreten kann [Maeno 1994]. Die beobachtete Sprungtemperatur von Sr_2RuO_4 liegt in der Größenordnung von 1K. Diese im Ver-

gleich zu den typischen Sprungtemperaturen der Hochtemperatur-Supraleiter deutlich reduzierte Sprungtemperatur weist auf eine spezielle Bedeutung des Kupfers für die Hochtemperatur-Supraleitung hin. Abb. 7.1 zeigt die Kristallstruktur von Sr_2RuO_4 und verdeutlicht, daß diese mit der des „Ur-Hochtemperatur-Supraleiters“ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ identisch ist. Sr_2RuO_4 ist, wie alle Perowskit-Verbindungen, durch eine starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet. Die elektrische Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand ist bei $T=2\text{K}$ innerhalb der Ru-O-Ebenen mehr als 850 mal größer als senkrecht zu den Ebenen [Maeno 1994]. Die Bänder im Bereich der Fermi-Energie basieren auf stark hybridisierten Ru 4d- und O-2p Orbitalen [Oguchi 1995]. Messungen von De Haas-van Alphen-Oszillationen [Mackenzie 1996] zeigen, daß die Fermi-Fläche von Sr_2RuO_4 aus drei, im wesentlichen zylindrischen, Anteilen besteht. Im Normalzustand von Sr_2RuO_4 findet man eine konstante magnetische Suszeptibilität, eine lineare Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme sowie eine quadratische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands [Maeno 1997]. Bandstrukturechnungen und experimentelle Befunde weisen übereinstimmend darauf hin, daß der Normalzustand von Sr_2RuO_4 für hinreichend tiefe Temperaturen als zweidimensionale Fermi-Flüssigkeit zu beschreiben ist.

Neben der Tatsache, daß Sr_2RuO_4 der einzige Kupfer-freie Perowskit-Supraleiter ist, haben vor allem die experimentellen Hinweise auf Spin-Triplett-Paarung zu einem enormen Interesse an dieser Verbindung geführt. In der Regel bilden sich im supraleitenden Zustand Elektronen-Paare mit entgegengesetzter Spin-Einstellung. Der äußerst selten realisierte Spin-Triplett-Zustand ist durch Elektronen-Paare mit gleicher Spin-Einstellung charakterisiert¹ [Sigrist 1991]. Erste Hinweise auf einen komplexeren Paarzustand in Sr_2RuO_4 ergab das Fehlen des Hebel-Slichter-Peaks in der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ unmittelbar unterhalb von T_c , was gegen die Existenz eines einfachen s-Wellen-Paarzustands spricht [Ishida 1997]. Eine Identifizierung von Spin-Triplett-Supraleitung ist mit der aus Knight-Shift Messungen bestimmbaren Cooper-Paar-Spin-Suszeptibilität möglich. Für entgegengesetzte Spin-Einstellung erwartet man unterhalb der Sprungtemperatur T_c einen Abfall des Knight-Shift. Die genaue Form dieses Abfalls hängt von der Symmetrie des Paarzustands ab. Ishida et al. konnten durch ^{17}O -NMR-Messungen² zeigen, daß in

¹ Spin-Triplett-Paarung wird (zumindest in gewissen Bereichen des B-T-Phasendiagramms) ebenfalls für den Supraleiter UPt_3 diskutiert [Tou 1998]. Als bewiesen gilt Spin-Triplett-Paarung nur für ^3He [Vollhardt 1990].

² NMR – magnetische Kernresonanz.

Sr_2RuO_4 keinerlei Änderung des Knight-Shift beim Übergang in den supraleitenden Zustand auftritt [Ishida 1998]. Die Konstanz des Knight-Shift bei T_c wird im allgemeinen als deutlichster Nachweis von Spin-Triplett-Paarung gewertet [Machida 1996]. In μSR -Messungen³ werden nur unterhalb von T_c auftretende interne Magnetfelder der Größenordnung 0.5G beobachtet [Luke 1998]. Die Autoren interpretieren dieses Auftreten von internen Feldern als Folge eines supraleitenden Zustands mit gebrochener Zeitumkehr-Invarianz. Ein Bruch der Zeitumkehr-Invarianz ist ausschließlich für Spin-Triplett-Paar-Zustände möglich [Luke 1998]. Eine systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Sprungtemperatur T_c und Restwiderstand ρ_0 zeigt eine enorme Empfindlichkeit des supraleitenden Zustands gegenüber unmagnetischen Verunreinigungen [Mackenzie 1998], was ebenfalls als Hinweis auf einen komplexen, anisotropen Paarzustand gewertet wird. Messungen der Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms von Pb/ Sr_2RuO_4 /Pb Kontakten haben gezeigt, daß der kritische Strom genau bei der Temperatur stark reduziert wird, bei der die Sr_2RuO_4 -Trennschicht in den supraleitenden Zustand übergeht [Jin 1999]. Die Autoren erklären dieses Verhalten durch den in Sr_2RuO_4 vorliegenden Spin-Triplett-Paarzustand. Danach bildet sich unterhalb von T_c in Sr_2RuO_4 ein p-Wellen-Ordnungsparameter aus, welcher sich mit dem aus den Blei-Kontakten eindringenden s-Wellen-Ordnungsparameter ausschließt und somit zu einer Reduktion des kritischen Stroms führt.

Die ersten Messungen der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustands von Sr_2RuO_4 ($0.3\text{K} < T < 2\text{K}$) ergaben einen großen linearen Beitrag $\gamma_0 T$ für $T \ll T_c$ [Nishizaki 1997]. Der Koeffizient des residuellen elektronischen Beitrags γ_0 war ca. halb so groß wie der Koeffizient der normalleitenden spezifischen Wärme γ_N . Diese Ergebnisse wiesen in Übereinstimmung mit NQR-Messungen [Ishida 1997] auf eine signifikante residuelle Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie für $T < T_c$ hin. Theoretische Ansätze versuchten die auftretenden residuellen γ_0 -Werte durch nicht-unitäre Spin-Triplett-Zustände zu erklären, die $\gamma_0 = \gamma_N/2$ liefern [Machida 1996]. Ein alternativer Ansatz geht von unterschiedlichen Ordnungsparametern für die verschiedenen Anteile der Fermi-Fläche aus [Agterberg 1997]. Beim Übergang in den supraleitenden Zustand öffnet sich in einem der Fermi-Flächen-Anteile eine primäre Energielücke. Der große beobachtete residuelle γ -Wert im supraleitenden Zustand

³ μSR – Myonen-Spin-Rotation.

beruht in diesem Modell auf den thermischen Anregungen über ein sehr kleine, sekundäre Energie-Lücke im Bereich eines anderen Fermi-Flächen-Anteils. Der Einfluß der sekundären Energielücke zeigt sich erst, wenn die Meßtemperatur in den Bereich der sekundären Energielücke fällt. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ wird ein exponentieller Abfall der spezifischen Wärme vorausgesagt. Neueste Untersuchungen haben allerdings gezeigt, daß die Größe des residuellen γ_0 -Werts sehr stark von der Probenqualität abhängt. Im Gegensatz zu den ersten Probengenerationen mit Sprungtemperaturen im Bereich von 1K ist man heute in der Lage, Proben mit Sprungtemperaturen von annähernd 1.5K herzustellen [Maeno 1999]. In diesen neuesten Proben mit $T_c \approx 1.5\text{K}$ liegt das γ_0/γ_N -Verhältnis bereits unterhalb von 0.25 [Maeno 1999]. Das Verhältnis $\gamma_0/\gamma_N=0.5$ ist somit kein Charakteristikum des supraleitenden Zustands von Sr_2RuO_4 , wie zunächst angenommen [Machida 1996].

Die in der Literatur zur Verfügung stehenden Daten der spezifischen Wärme sind auf den Temperaturbereich oberhalb von 100mK beschränkt. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die spezifische Wärme von fünf verschiedenen Sr_2RuO_4 -Proben ab einer Minimal-Temperatur von 60mK zu bestimmen. Es wird gezeigt, daß für tiefe Temperaturen bisher nicht publizierte Beiträge zur spezifischen Wärme auftreten. Die Magnetfeldabhängigkeit dieser Beiträge sowie die Abhängigkeit von der Probenqualität wird detailliert untersucht.

7.2 Probencharakterisierung

Die untersuchten Sr_2RuO_4 -Proben wurden uns von der Gruppe von T. Sasaki an der Tohoku-Universität in Sendai zur Verfügung gestellt. Die Einkristalle wurden mit der „Floating-Zone-Methode“ aus den Ausgangsmaterialien SrCO_3 und RuO_2 sowie ca. 15% „Überschuß-Ru“ in einem Spiegelofen hergestellt [Sasaki 1999a]. Mit diesem Verfahren erhält man ca. 5-7cm lange Stäbchen, die anschließend geschnitten und poliert werden. Die untersuchten Kristalle haben alle die Form flacher Plättchen. Die Auflagefläche der Probe entspricht der tetragonalen Ebene (vgl. Abb. 7.1), so daß in der vorliegenden Meßkonfiguration Magnetfelder immer entlang der c-Richtung, d. h. senkrecht zu den Ru-O-Ebenen anliegen. Die spezifische Wärme wurde an Proben aus drei verschiedenen „Generationen“, bezeichnet als #3, #4 und #6 gemessen. Die „Probengenerationen“ unterscheiden sich im wesentlichen durch die Geschwindigkeit,

mit der die Einkristalle aus der Schmelze gezogen wurden [Sasaki 1999a]. Als Maß für die Probenqualität ist in Tabelle 7.1 das Restwiderstandsverhältnis (RRR – Residual Resistivity Ratio) angegeben [Sasaki 1999b]. Die Widerstandsmessungen wurden nicht an den gleichen zur Messung der spezifischen Wärme verwendeten Teilstücken durchgeführt. Die Proben für Widerstandsmessungen und spezifische Wärme Messungen wurden aber aus dem selben Bereich des bei der Herstellung entstehenden Sr_2RuO_4 -Stäbchens herausgesägt. Die bestimmten Restwiderstandsverhältnisse sollten somit auch in guter Näherung für die zur Messung der spezifischen Wärme benutzten Proben gelten. Bei manchen Proben waren nur kleinere Teilstücke verfügbar. In diesen Fällen wurden zur Messung der spezifischen Wärme mehrere Probenstücke auf der Probenplattform befestigt. Die Anzahl der jeweils gemeinsam gemessenen Teilstücke ist neben der Gesamtprobenmasse in Tab. 7.1 angegeben. Nur eine der fünf Proben wurde nach dem Herstellungsprozess getempert (9 Tage bei 1500°C). Im Gegensatz zu nicht-getemperten Proben zeigt sich für getemperte Proben in der Suszeptibilität ein zu tiefen Temperaturen ansteigendes Curie-Verhalten [Sasaki 1999b]. Zusätzlich wurden bei Widerstandsmessungen für die getemperten Proben schlechte Kontaktwiderstände festgestellt. Dies läßt auf während des Tempervorgangs entstehende Oxidschichten schließen. Da sich beim Temperprozeß Verunreinigungen im allgemeinen an der Probenoberfläche bilden, wurde die Oberfläche nach dem Temperprozeß vollständig abgeschliffen und die Probe anschließend nochmals poliert.

Nr.	Bezeichnung	RRR	Teilstücke	Gesamtmasse (mg)	Temperung
1	#3	12-33	2	31.58	-
2	#4	≈ 100	7	28.64	-
3	#4-1	≈ 100	1	23.17	-
4	#6-5	≈ 200	1	171.47	-
5	#6-6	≈ 200	1	108.63	9 Tage bei 1500°C

Tab. 7.1: Kenndaten der fünf durchgeführten, in Spalte eins numerierten, Messungen der spezifischen Wärme von Sr_2RuO_4 . Spalte zwei gibt die Bezeichnung der Proben an. Spalte drei enthält die Restwiderstandsverhältnisse. In Spalte vier ist angegeben, wieviel Teilstücke bei der jeweiligen Messung auf der Probenplattform befestigt waren. Deren Gesamtmasse ist in Spalte fünf aufgeführt. Spalte sechs enthält die verwendeten Temperbedingungen.

7.3 Ergebnisse für $B=0$

Abschnitt 7.3 beschränkt sich auf den Vergleich von Messungen ohne äußeres Magnetfeld. Abb. 7.2 zeigt die Ergebnisse für die spezifische Wärme der fünf in Tab. 7.1 aufgeführten Messungen an Sr_2RuO_4 . Alle untersuchten Proben zeigen einen Übergang in den supraleitenden Zustand. Die beobachteten Sprungtemperaturen T_c sowie die bei T_c auftretenden Phasenübergangsanomalien weisen starke Unterschiede auf. In der Messung an Probe #3 (Abb. 7.2a) ist neben dem Sprung in der spezifischen Wärme bei $T_c \approx 07\text{K}$ eine weitere Anomalie im Bereich tiefer Temperaturen bei ca. 0.1K zu sehen. Da die Messung von Probe #4-1 (Abb. 7.2b) an insgesamt sieben Teilstücken durchgeführt wurde, läßt die breite Anomalie zwischen 0.7K und 1.4K auf unterschiedliche Sprungtemperaturen der einzelnen Teilstücke schließen. Da Kristalle des Typs #4 bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften offensichtlich inhomogen sind, wurde eine weitere Messung an einem einzigen Teilstück #4-2 durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messung zeigt Abb. 7.2c. In diesem Teilstück ist der supraleitende Übergang nur noch als schwache Schulter im Bereich von $0.3\text{--}0.5\text{K}$ zu erkennen. Probe #4-2 zeigte, im Gegensatz zu den sieben Teilstücken der Messung #4-1, mattgraue „Flecken“ auf der sonst schwarzen Oberfläche. Diese Flecken können als Anzeichen von Verunreinigungs-oxiden gedeutet werden, auf welche der supraleitende Zustand sehr empfindlich reagiert. Beide Kristalle des Typs #4 weisen, wie Kristall #3, ebenfalls eine Tieftemperaturanomalie auf. Das Auftreten der Tieftemperaturanomalie scheint nicht mit den supraleitenden Eigenschaften der Proben gekoppelt zu sein. Dies zeigt eine Vergleich der Ergebnisse von Probe #3 mit Probe #4-2: während sich die supraleitenden Eigenschaften drastisch unterscheiden, erscheint die Tieftemperaturanomalie annähernd unverändert. Eine deutliche Verbesserung der Probenqualität ist für die beiden Kristalle der Generation #6 in den Abb. 7.2d und Abb. 7.2e zu erkennen. Beide Proben zeigen scharfe Übergänge in den supraleitenden Zustand, bei Sprungtemperaturen die deutlich oberhalb von 1K liegen. Die getemperte Probe #6-6 (Abb. 7.2e) weist gegenüber der ungetemperten Probe #6-5 (Abb. 7.2d) ein leicht erhöhtes T_c auf, während der Phasenübergang geringfügig verbreitert ist. Beide Proben zeigen im Tieftemperaturbereich einen ansteigenden Beitrag. Der ansteigende Beitrag ist in der getemperten Probe #6-6 deutlich erhöht. Im Gegensatz zu den Messungen an den Proben des Typs #3 und #4 (Abb. 7.2a-c) bildet sich aber kein Maximum in C/T aus. Für alle in

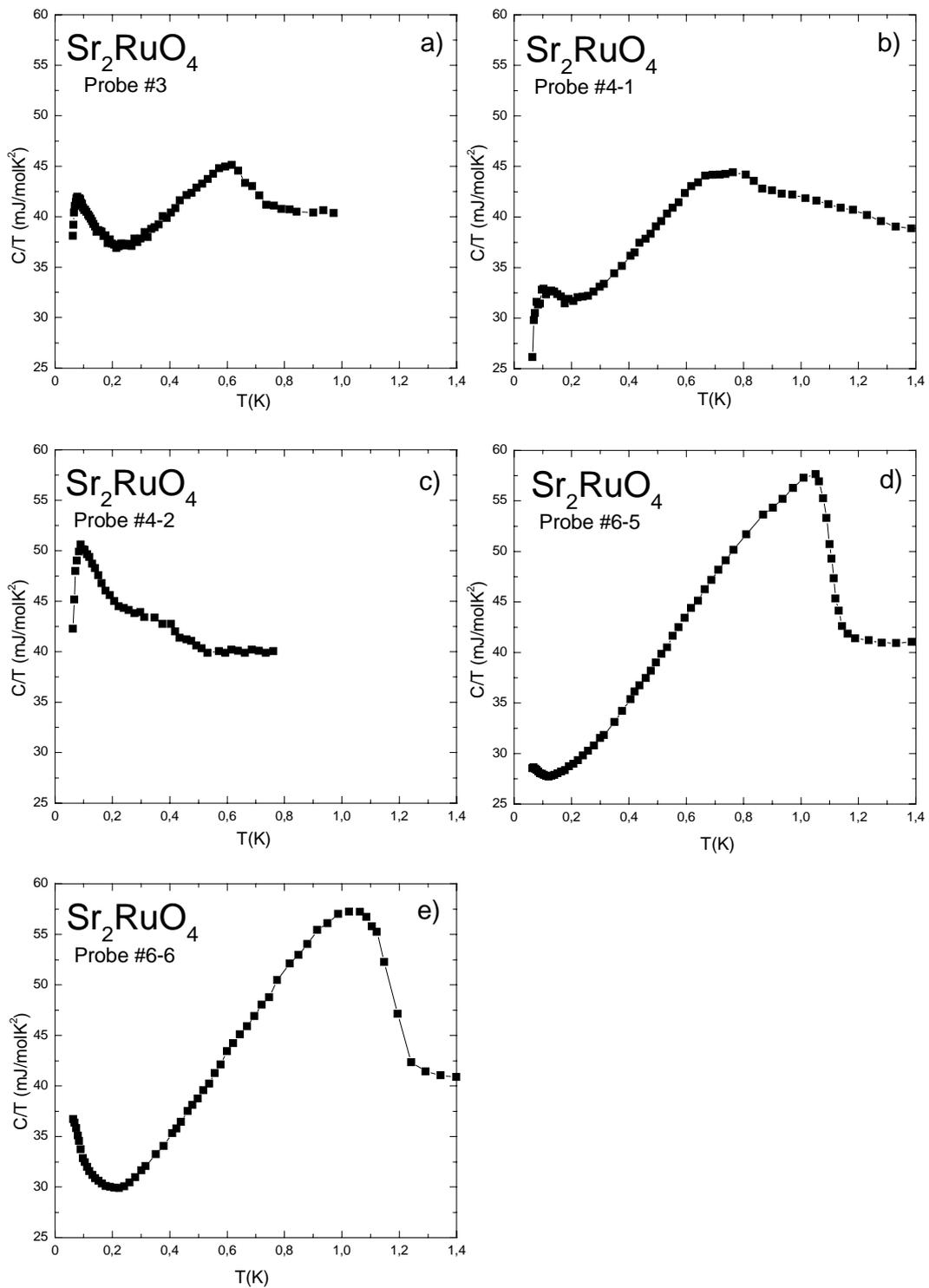


Abb. 7.2: Ergebnisse für die spezifische Wärme von fünf Sr_2RuO_4 -Einkristallen in einer Auftragung C/T gegen T . Die Anzahl der jeweils untersuchten Teilstücke und deren Gesamtmasse ist Tab. 3.1 zu entnehmen. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, sind alle fünf Kurven auf der gleichen Skala gezeigt.

Abb. 7.2 gezeigten Messungen wurde die Sprungtemperatur T_c und die normierte Sprunghöhe $\Delta C/\gamma T_c$ aus einer Ersetzung der Phasenübergangsanomalie bei T_c durch

einen idealisierten Sprung (Zwickel-Abgleich) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tab. 7.2 zusammengefaßt.

Probe	T _c (K)	ΔC/γT _c	γ _N (mJ/molK ²)
#3	0.68±0.04	0.17±0.03	40.4±0.5
#4-1	0.93±0.17	0.35±0.1	39.0±0.5
#4-2	0.43±0.1	0.07±0.03	40.0±0.5
#6-5	1.10±0.02	0.47±0.05	40.9±0.5
#6-6	1.17±0.05	0.52±0.06	41.0±0.5

Tab. 7.2: Ergebnisse für die Sprungtemperatur T_c, normierte Sprunghöhe ΔC/γT_c und den Koeffizient der spezifischen Wärme des normalleitenden Zustands γ_N für die in Abb. 7.2a-e gezeigten Messungen der spezifische Wärme an fünf Sr₂RuO₄-Einkristallen.

Der Koeffizient der normalleitenden spezifischen Wärme γ_N liegt in sehr guter Übereinstimmung mit vorliegenden Literaturwerten im Bereich von 40 mJ/molK² [Nishizaki 1997, Maeno 1997]. Die normierte Sprunghöhe ΔC/γT_c ist im Vergleich zu dem von der BCS-Theorie vorhergesagten Wert 1.43 (vgl. Abschnitt 3.2.9) auch für die besten Proben auffällig klein, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit publizierten Werten [Nishizaki 1997]. Die höchste Sprungtemperatur, gemessen an der getemperten Probe #6-6, liegt ca. 0.3K tiefer als bei den derzeit weltweit besten Proben [Maeno 1999].

Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustands ist durch das Auftreten der beobachteten Tieftemperaturanomalien erschwert. Für die Proben #3, #4-1 und #4-2 ist im Bereich von 0.1K ein Maximum in der Auftragung C/T gegen T zu erkennen. Dieses Maximum wird in der Beschreibung der spezifischen Wärme nach Gl. 7.1 durch die Annahme einer Schottky-Anomalie erfaßt.

$$\frac{C}{T} = \gamma_0 + \delta T + A \frac{\Delta^2}{T^3} \frac{e^{\frac{\Delta}{T}}}{\left\{ e^{\frac{\Delta}{T}} + 1 \right\}^2} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

Zur Vereinfachung wird die Schottky-Anomalie eines Zwei-Niveau-Systems angenommen (vgl. Abschnitt 3.3.1). Die Schottky-Anomalie liefert für die Meßdaten-

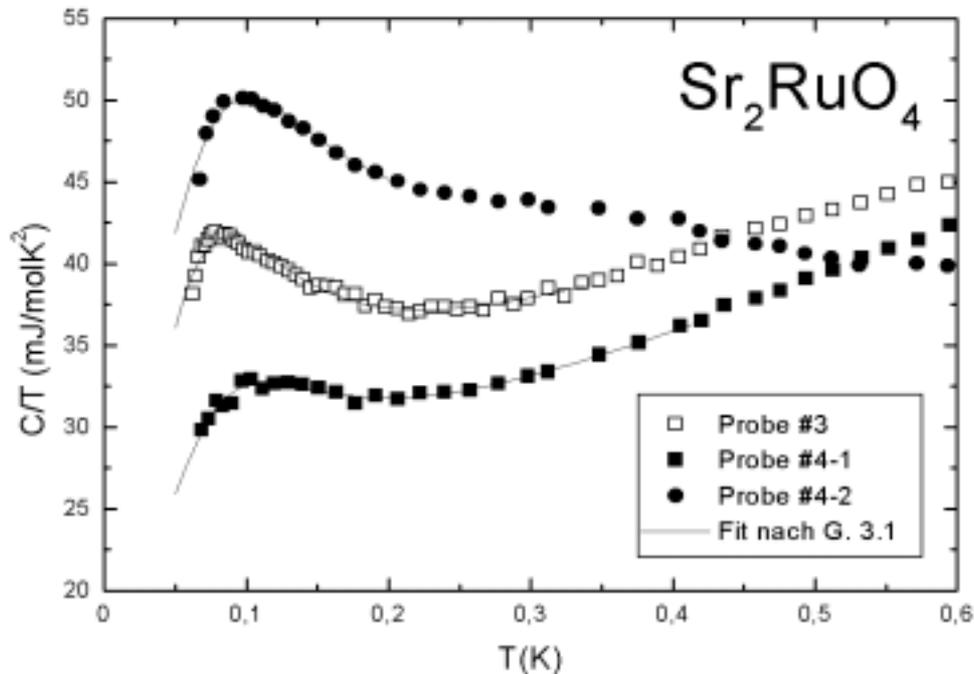


Abb. 7.3: Ergebnisse für die Anpassung der spezifischen Wärme der Proben #3, #4-1 und #4-2 nach Gl. 7.1 in einer Auftragung C/T gegen T .

Anpassung nach Gl. 7.1 zwei freie Parameter. Δ bezeichnet die Energiedifferenz der beiden Energieniveaus in Kelvin. Der Vorfaktor A liefert die Konzentration vorliegender Zwei-Niveau-Systeme. Gemäß den Ergebnissen von Maeno et al. [Maeno 1999] wird die spezifische Wärme des supraleitenden Zustands mit einer quadratischen Temperaturabhängigkeit $C_s = \delta T^2$ beschrieben. Mit der Konstante γ_0 wird der residuelle metallische Beitrag erfaßt. Die Anpassung der Meßdaten nach Gl. 7.1 erfolgt jeweils bis zu einer Obergrenze von etwa $T_c/2$. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind für die Proben #3, #4-1 und #4-2 in Abb. 7.3 gezeigt. Gl. 7.1 liefert eine qualitativ gute Beschreibung der vorliegenden Meßdaten. In Tab. 7.3 sind die gemäß der Anpassung von Gl. 7.1 ermittelten Parameter aufgelistet.

Probe	γ_0 (mJ/molK ²)	δ (mJ/molK ³)	A (mJ/molK)	n_Δ (10^{-4} pro Ru)	Δ (K)
#3	28.8	26.7	2.3	2.8	0.26
#4-1	20,5	36.8	2.2	2.6	0.32
#4-2	36.8	15.4	3.0	3.6	0.32

Tab. 7.3: Nach Anpassung von Gl. 7.1 bestimmte Fitparameter für die Proben #3, #4-1 und #4-2. Die entsprechenden Fitkurven sind in Abb.3.3 eingezeichnet.

Unter der Annahme, daß die mittels der Schottky-Anomalie beschriebenen Zwei-Niveau-Systeme durch Ruthenium Atome gegeben sind, erhält man die in Spalte vier von Tab. 7.3 angegebene Konzentration n_Δ von Zwei-Niveau-Systemen. Da die bestimmten Konzentrationen äußerst klein sind, muß man, falls die Vermutung einer Schottky-Anomalie richtig ist, von einem Verunreinigungseffekt ausgehen. Die Niveau-Aufspaltung Δ von ca. 0.3K gibt keinen Aufschluß über den physikalischen Ursprung der Schottky-Anomalie. Die Korrelationen der Fitparameter mit der Sprungtemperatur T_c werden im Rahmen der Diskussion behandelt.

Für die beiden Proben der Generation #6, welche deutlich verbesserte supraleitende Eigenschaften zeigen (T_c , $\Delta C/\gamma T_c$ vgl. Abb. 7.2), findet man ein im Vergleich mit den Proben #3, #4-1 und #4-2 verändertes Tieftemperaturverhalten. Die gemessene spezifische Wärme der Kristalle #6-5 und #6-6 wird im folgenden unter Berücksichtigung der in externen Magnetfeldern gemessenen spezifischen Wärme analysiert.

7.4 Ergebnisse für $B \geq 0$

In Abb. 7.4 ist die gemessene spezifische Wärme des ungetemperten Einkristalls #6-5 für verschiedene externe Felder bis 500 Gauss gezeigt. Der beim Übergang in den supraleitenden Zustand auftretende Sprung in der spezifischen Wärme wird mit steigendem Magnetfeld erwartungsgemäß verkleinert und zu tiefen Temperaturen verschoben. Für höhere Magnetfelder wird durch das Ausbilden von Maxima im Temperaturbereich 0.1K \leq T \leq 0.2K deutlich, daß auch für die Probe #6-5 im Bereich tiefer Temperaturen ein Schottky-artiger Beitrag auftritt. Für die tiefsten Temperaturen ist in den Meßkurven zusätzlich ein starker Anstieg zu beobachten. Falls in

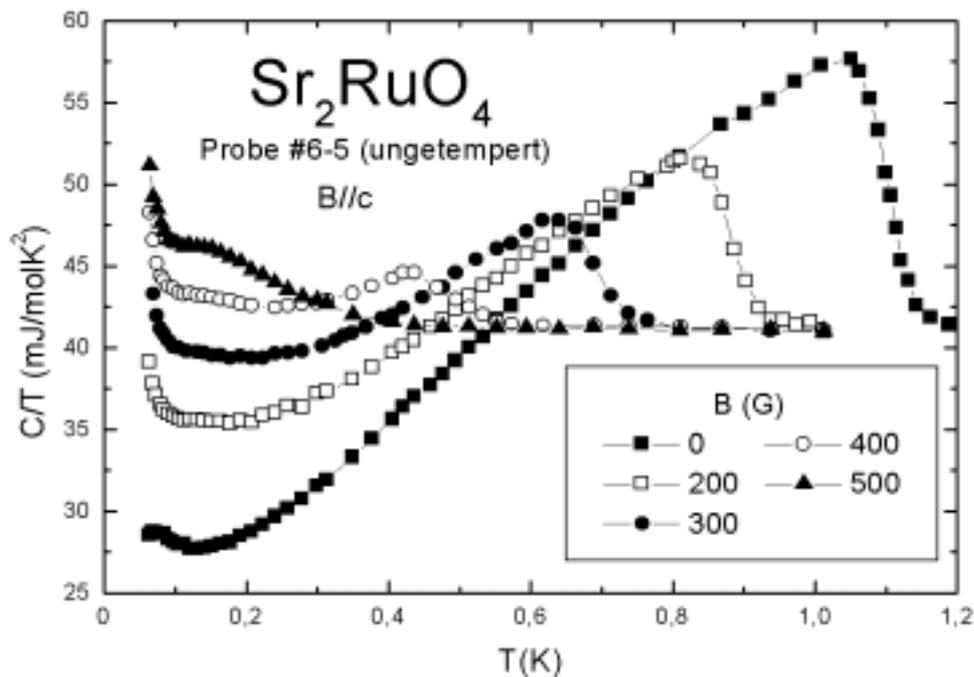


Abb. 7.4: Spezifische Wärme des ungetemperten Einkristalls #6-5 für verschiedene externe Magnetfelder in einer Auftragung C/T gegen T .

der 500G-Kurve noch ein Übergang in den supraleitenden Zustand auftritt, ist dieser nicht mehr aufzulösen, da es zu einer Überlagerung der Schottky-Anomalie mit der durch den Übergang in den supraleitenden Zustand verursachten Anomalie kommt. Die Ergebnisse für die spezifische Wärme des getemperten Einkristalls #6-6 sind qualitativ sehr ähnlich. Abb. 7.5 zeigt, daß neben dem Schottky-artigen Tieftemperaturbeitrag vor allem der Tieftemperaturanstieg in der getemperten Probe #6-6 gegenüber der ungetemperten Probe #6-5 deutlich erhöht erscheint.

Abb. 7.6 zeigt den Vergleich von Ergebnissen für die spezifische Wärme der Einkristalle #3, #6-5 und #6-6 in einem überkritischen Magnetfeld von 1000G. Da sowohl der Schottky-artige Beitrag als auch der Tieftemperaturanstieg (im folgenden als Zusatzbeiträge bezeichnet) in allen untersuchten Proben ebenfalls in Messungen in überkritischen Magnetfeldern $B > B_{c2}$ auftreten, ist eine direkte, einfache Kopplung dieser Beiträge an den supraleitenden Zustand auszuschließen. Abb. 7.6 macht deutlich, daß die Zusatzbeiträge in den Proben #3 und #6-6 annähernd gleich groß sind. Dadurch ist es möglich, eine apparativ bedingte Ursache für die Zusatzbeiträge auszuschließen. Da die Zusatzbeiträge für alle untersuchten Sr_2RuO_4 -Proben auftreten, wäre eine fehlerhafte Kalibrierung der Addendawärmekapazität als Ursache für die Zusatzbeiträge denkbar. In diesem Fall muß aber eine Skalierung

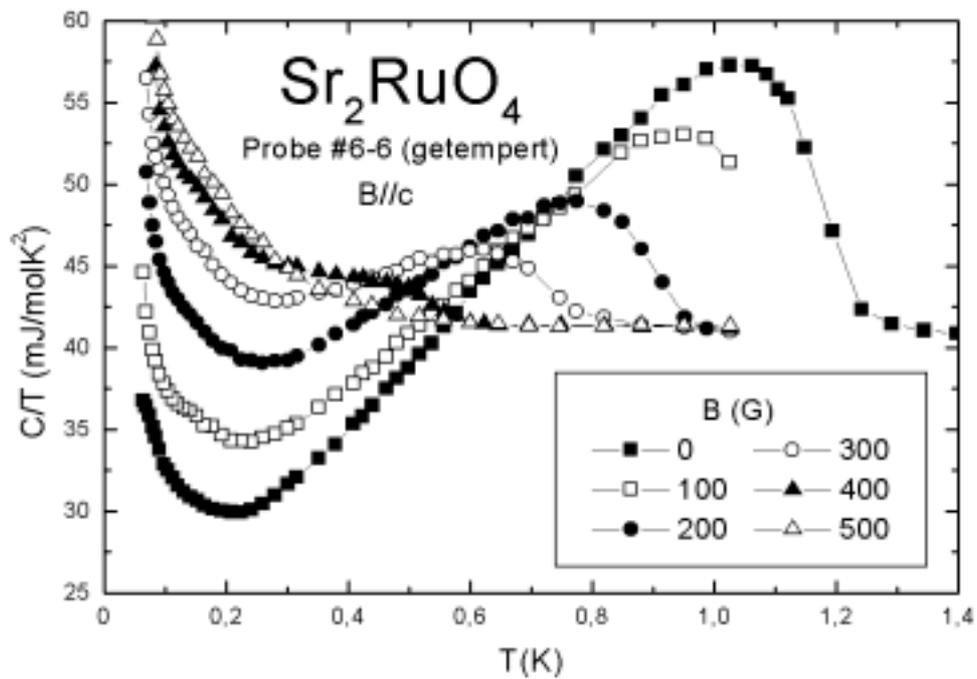


Abb. 7.5: Spezifische Wärme des getemperten Einkristalls #6-6 für verschiedene externe Magnetfelder in einer Auftragung C/T gegen T .

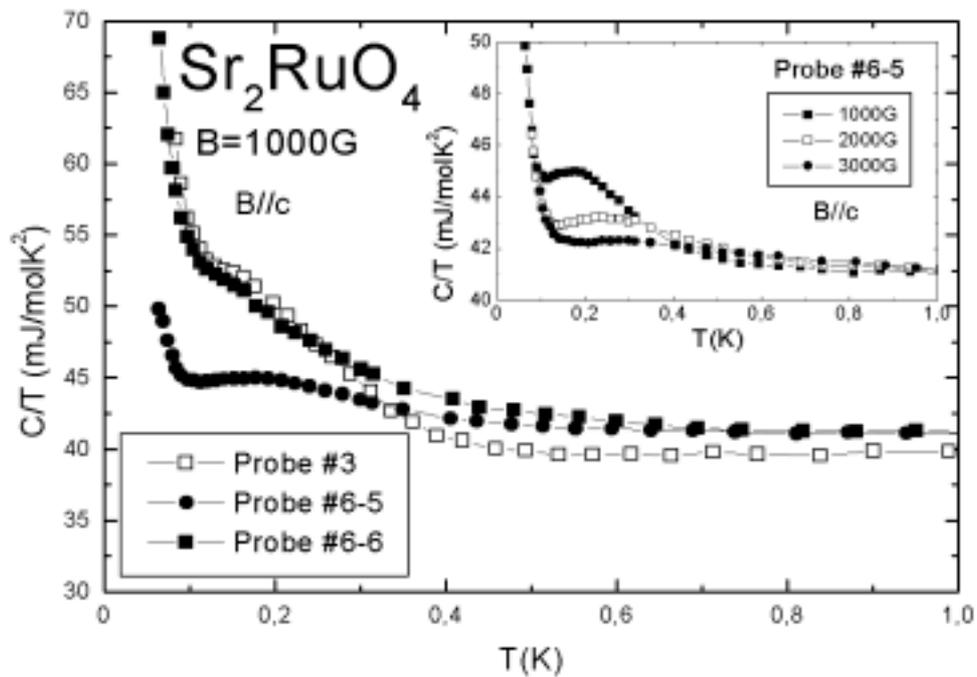


Abb. 7.6: Spezifische Wärme der Sr_2RuO_4 -Einkristalle #3, #6-5 und #6-6 in einem überkritischen ($B > B_{c2}$) externen Magnetfeld von $B=1000\text{G}$ in einer Auftragung C/T gegen T . Im Inset ist die Entwicklung der Anomalie im Magnetfeld für die Probe #6-5 gezeigt.

der Zusatzbeiträge mit der Probenmasse auftreten, da sich die Probenwärmekapazität mit der Probenmasse ändert, die Addendawärmekapazität aber nicht. Die Probenmassen der untersuchten Einkristalle #3 und #6-6 unterscheiden sich um einen Faktor von ca. 3.5 (vgl. Tab. 7.1). Da die spezifischen Wärmen der Proben #3 und #6-6 annähernd gleich sind, können die beobachteten Zusatzbeiträge nicht auf eine fehlerhafte Addendawärmekapazität zurückgeführt werden.

Im folgenden wird versucht die beobachteten Zusatzbeiträge mit einem funktionalen Zusammenhang zu beschreiben, um die an den Proben #6-5 und #6-6 gemessene spezifische Wärme bezüglich der Zusatzbeiträge zu korrigieren. Im Inset von Abb. 7.6 ist die Entwicklung der im Temperaturbereich $0.2\text{K} < T < 0.5\text{K}$ auftretenden Anomalie in Probe #6-5 für verschiedene überkritische Magnetfelder gezeigt. Das Maximum in C/T verbreitert zunehmend und verschiebt zu höheren Temperaturen bei steigendem Magnetfeld. Dieses Verhalten ist für eine Schottky-Anomalie typisch. Diese Struktur wird im folgenden, ähnlich wie für die Proben #3, #4-1 und #4-2 (vgl. Gl. 7.1), unter der Annahme einer Zwei-Niveau-Schottky-Anomalie beschrieben. Aus den Messungen im überkritischen Magnetfeld werden der konstante Vorfaktor A sowie die lineare Magnetfeldabhängigkeit der Aufspaltungsenergie $\Delta(B) = \Delta_0 + cB$ bestimmt⁴. Gemäß dieser Parameter läßt sich der Beitrag der Schottky-Anomalie C_{Sch} für die unterkritischen Magnetfelder berechnen und anschließend von den gemessenen Daten subtrahieren. In Abb. 7.7 ist die bezüglich der Schottky-Anomalie korrigierte spezifische Wärme $C - C_{\text{Sch}}$ der Kristalle #6-5 und #6-6 in einer Auftragung $(C - C_{\text{Sch}})/T$ gegen T gezeigt. Für die spezifische Wärme des supraleitenden Zustands ergibt sich für alle unterkritischen Magnetfelder in guter Näherung für $0.2\text{K} < T \lesssim T_c/2$ eine quadratische Temperaturabhängigkeit. Dies ist im Einklang mit Messungen der spezifischen Wärme an Einkristallen mit deutlich erhöhter Sprungtemperatur $T_c \approx 1.5\text{K}$ [Maeno 1999]. Somit läßt die für tiefe Temperaturen nach dem Abzug der Schottky-Anomalie beobachtete Linearität von C/T auf eine in guter Näherung korrekte Beschreibung des feldabhängigen Schottky-Beitrags schließen. Im Bereich der tiefsten Temperaturen $T \lesssim 150\text{mK}$ wird der Anstieg der spezifischen Wärme nach dem Abzug der Schottky-Anomalie noch deutlicher. Um Tieftemperaturanstiege dieser Form mathematisch zu erfassen, bleibt im allgemeinen nur der Ansatz $C \propto 1/T^2$. Mit diesem Ansatz wird der Tieftemperaturanstieg als Hochtemperaturflanke einer

⁴ Für die beiden Proben #6-5 und #6-6 ergeben sich leicht unterschiedliche Magnetfeldabhängigkeiten der Aufspaltungsenergie.

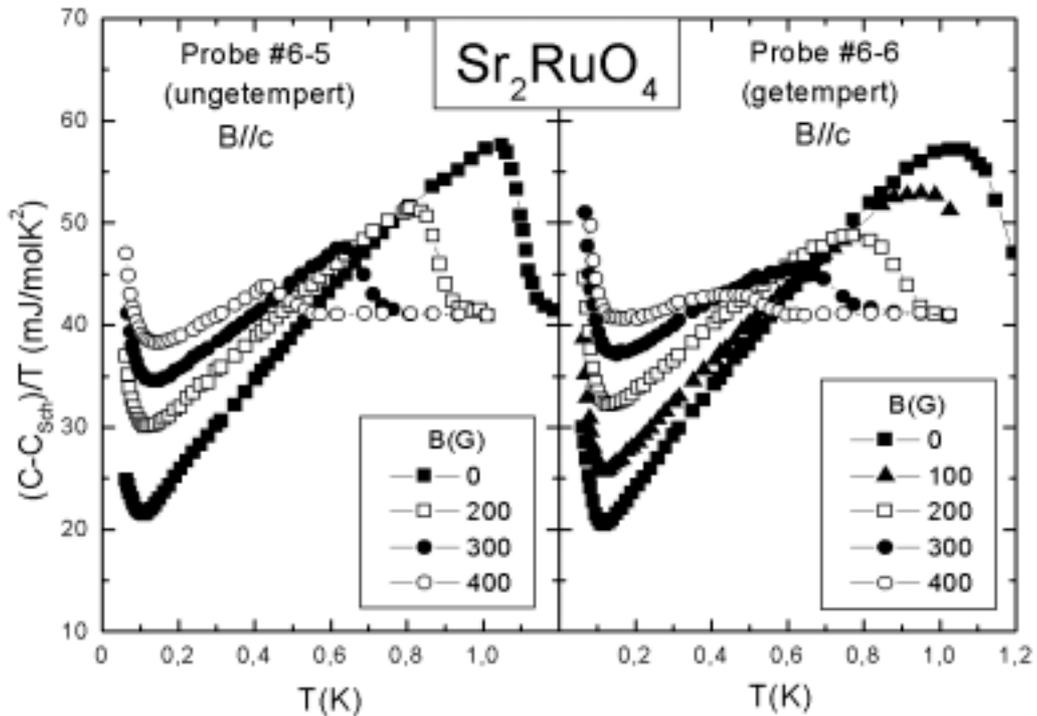


Abb. 7.7: Spezifische Wärme der Sr_2RuO_4 -Einkristalle #6-5 und #6-6 für Magnetfelder $B < B_{c2}$ nach Abzug einer Schottky-Anomalie (Bestimmung der Parameter vgl. Text) in einer Auftragung $(C - C_{\text{Sch}})/T$ gegen T .

Schottky-Anomalie beschrieben. Die diskreten Energieniveaus, deren thermische Besetzung diesen Beitrag zur spezifischen Wärme verursacht, können im allgemeinen (wegen der sehr kleinen Aufspaltungsenergien) nur noch im Kernspin-System vorliegen. An die korrigierten Meßkurven $(C - C_{\text{Sch}})/T$ (vgl. Abb. 7.7) wird im Tieftemperaturbereich der folgende Ansatz angepaßt:

$$\frac{C}{T} = \frac{\alpha}{T^3} + \gamma_0 + \delta T \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Die derart bestimmten Parameter α , γ_0 und δ sind mit den zum Abzug der Schottky-Anomalie C_{Sch} verwendeten Parametern A und Δ , zusammenfassend für die Messungen an den Einkristallen #6-5 und #6-6 in Tab. 7.4 angegeben.

Probe	B (G)	A (mJ/molK)	Δ (K)	α (μ JK/mol)	γ_0 (mJ/molK ²)	δ (mJ/molK ³)
#6-5	0	1.75 ⁵	0.340	1.9	14.6	52.0
#6-5	200	1.75	0.391	2.7	24.1	37.4
#6-5	300	1.75	0.417	3.1	29.4	29.3
#6-5	400	1.75	0.442	3.0	34.2	21.7
#6-6	0	3.18 ⁵	0.340	4.1	11.7	57.7
#6-6	100	3.18	0.354	4.7	17.3	50.5
#6-6	200	3.18	0.368	5.6	24.7	39.3
#6-6	300	3.18	0.381	5.8	31.2	38.8
#6-6	400	3.18	0.395	7.0	35.1	22.0

Tab. 7.4: Fitparameter zur Beschreibung der gemessenen spezifischen Wärme der beiden Sr_2RuO_4 -Einkristalle #6-5 und #6-6. Die Parameter A und Δ charakterisieren die auftretende Schottky-Anomalie. γ_0 und δ bestimmen den residuellen elektronischen Beitrag bzw. den Beitrag des supraleitenden Zustands zur spezifischen Wärme. α ist der Proportionalitätsfaktor des gemäß $1/T^2$ beschriebenen Tieftemperaturanstiegs.

Eine ausführliche Diskussion der in Tab. 7.4 zusammengefaßten Fitergebnisse für die spezifische Wärme der Einkristalle #6-5 und #6-6 erfolgt in Abschnitt 7.5.

Abb. 7.8 zeigt die spezifische Wärme von Einkristall #6-6, gemessen als Funktion des externen Magnetfelds bei konstanter Temperatur $T=0.208\text{K}$ (im folgenden als Feldlauf bezeichnet). Die Ergebnisse des Feldlaufs sind bezüglich der auftretenden Schottky-Anomalie C_{Sch} korrigiert und in $(C-C_{\text{Sch}})/T$ als Funktion von B aufgetragen. Der Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand beim oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} äußert sich nicht als Anomalie in der Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme. Es kommt vielmehr zu einem kontinuierlichen Übergang in den normalen metallischen Zustand, charakterisiert durch einen konstanten Wert für $\gamma=C/T$. Das Magnetfeld, bei dem die Abweichung vom konstanten Wert $\gamma=C/T$ beginnt, wird als oberes kritisches Magnetfeld B_{c2} bei $T=0.208\text{K}$ angenommen. Im Inset von Abb. 7.8 ist die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds B_{c2} , bestimmt aus Feld- und Temperaturläufen, für die Proben #6-5 und #6-6 gezeigt.

⁵ Die Werte für A entsprechen einer Konzentration von 2.1 bzw. 3.8 (in 10^{-4} pro Ru-Atom).

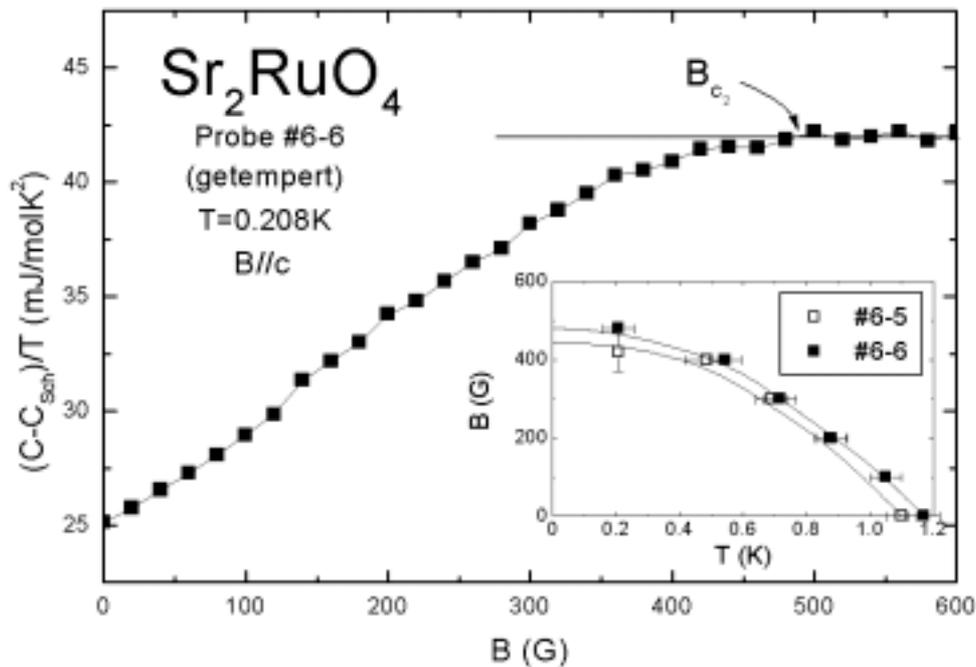


Abb. 7.8: Spezifische Wärme des Sr_2RuO_4 -Einkristalls #6-6 als Funktion des angelegten Magnetfelds bei konstanter Temperatur $T=0.208\text{K}$. Im Inset ist die Temperaturabhängigkeit der oberen kritischen Feldkurven der Kristalle #6-5 und #6-6 gezeigt.

7.5 Diskussion

Im folgenden werden zunächst mögliche Ursachen der beobachteten Zusatzbeiträge zur spezifischen Wärme von Sr_2RuO_4 (Schottky-Anomalie und Tieftemperaturanstieg) diskutiert. Der durch Anpassung an die Meßdaten bestimmte Vorfaktor der Schottky-Anomalie führt auf eine sehr kleine Konzentration n_Δ (in der Größenordnung von 10^{-4} pro Ru-Atom) von Zwei-Niveau-Systemen der Aufspaltungsenergie Δ . Falls die Beschreibung der Anomalie als Schottky-Anomalie korrekt ist, kann es sich daher nicht um einen intrinsischen Effekt handeln. Für die Hoch-Temperatur-Supraleiter ist das Auftreten von Schottky-Anomalien in der spezifischen Wärme im Bereich tiefer Temperaturen seit langem bekannt und eingehend untersucht [Emerson 1999, Moler 1997, Caspary 1993, Phillips 1990]. Nach neuesten Erkenntnissen wird zum Beispiel für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen maßgeblich durch die Überlagerung zweier Schottky-Anomalien [Emerson 1999] bestimmt. Die Schottky-Anomalien in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ werden verursacht durch sogenannte paramagnetische Zentren, einzelne Kupfer-Atome, die entweder Spin 1/2 oder Spin 2 tragen. Die für

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bestimmten Konzentrationen [Emerson 1999] dieser paramagnetischen Zentren liegen in derselben Größenordnung wie die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Konzentrationen n_Δ von Zwei-Niveau-Systemen in den untersuchten Sr_2RuO_4 -Einkristallen. Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ist der Zusammenhang der Konzentration von paramagnetischen Zentren mit dem Sauerstoffgehalt δ bekannt, aber gänzlich unverstanden. Messungen der spezifischen Wärme haben gezeigt, daß überraschenderweise ca. 100 Sauerstoff-Fehlstellen notwendig sind, um ein einziges paramagnetische Zentrum mit Spin 1/2 zu erzeugen [Emerson 1999]. Überträgt man die Interpretation der spezifischen Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf die qualitativ ähnlichen Schottky-Beiträge in Sr_2RuO_4 , würde dies auf die Existenz einzelner magnetischer Ruthenium-Atome in Sr_2RuO_4 führen. Die supraleitende Sprungtemperatur T_c sollte empfindlich auf die Konzentration dieser magnetischen Störstellen reagieren. In Abb. 7.9a ist die Sprungtemperatur T_c als Funktion der ermittelten Konzentration n_Δ (Werte aus den Tabellen 3.3 bzw. 3.4) für die fünf untersuchten Proben aufgetragen. Es ist keine direkte Korrelation der Sprung-

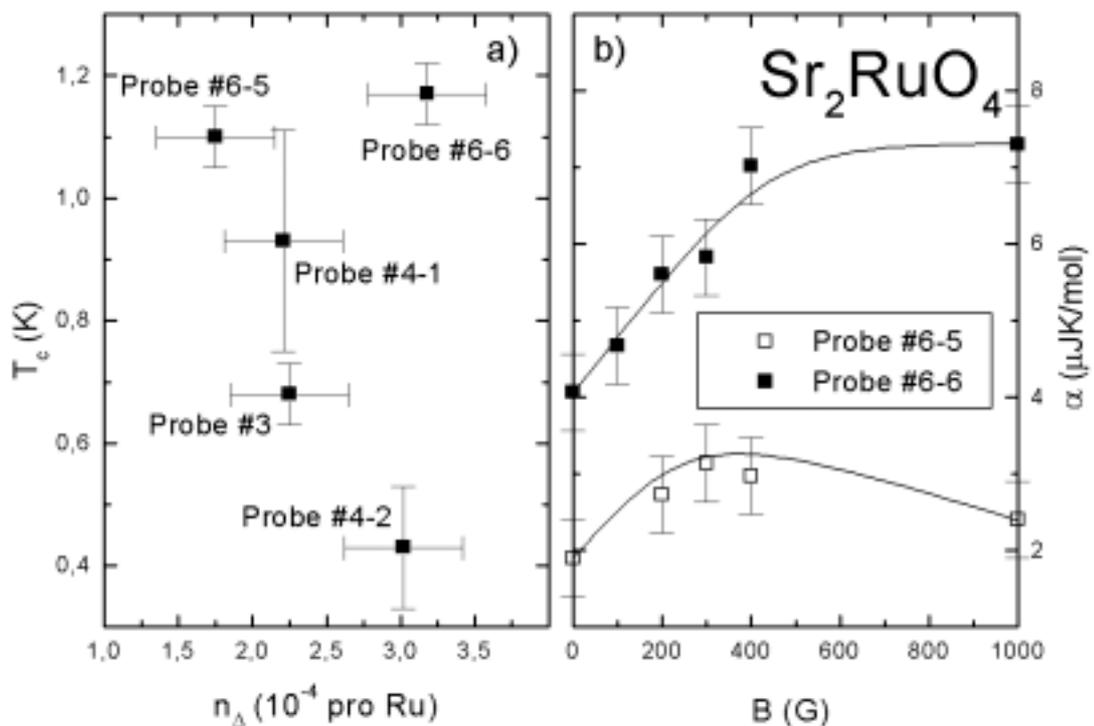


Abb. 7.9: Bild a zeigt eine Auftragung der Sprungtemperatur T_c über den ermittelten Konzentrationen von Zwei-Niveau-Systemen n_Δ für die fünf untersuchten Sr_2RuO_4 -Einkristalle. In Bild b ist der Vorfaktor α , des mit $C=\alpha/T^2$ beschriebenen Tieftemperaturanstiegs für die Proben #6-5 und #6-6 als Funktion des angelegten Magnetfelds aufgetragen.

temperatur T_c mit der Konzentration von Zwei-Niveau-Systemen n_Δ zu erkennen. Dieses Ergebnis erscheint im Vergleich mit den Untersuchungen von Mackenzie et al. zunächst widersprüchlich. Mackenzie et al. haben durch Widerstandsmessungen festgestellt, daß die supraleitende Übergangstemperatur von Sr_2RuO_4 außergewöhnlich stark von der Verunreinigungskonzentration abhängt. Ein Übergang in den supraleitenden Zustand ist nur für Sr_2RuO_4 Proben mit einer Verunreinigungskonzentration unterhalb von ca. 10^{-4} pro Ru-Atom festzustellen [Mackenzie 1996]. Die, gemessen an der Sprungtemperatur, besten Proben ($T_c \geq 1\text{K}$) verfügen über Verunreinigungskonzentrationen kleiner als $3 \cdot 10^{-5}$ pro Ru-Atom. Die von den Autoren angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf unmagnetische Fremdatome (im wesentlichen Aluminium). Da alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einkristalle einen supraleitenden Übergang zeigen, scheint die Konzentration der unmagnetischen Fremdatome deutlich unterhalb von 10^{-4} pro Ru-Atom zu liegen. Die Beobachtung von Verunreinigungen durch paramagnetische Ruthenium-Atome, die das Auftreten der beobachteten Schottky-Anomalien erklären könnten, ist in der von Mackenzie et al. durchgeführten Verunreinigungsanalyse⁶ nicht möglich. Unter der Annahme, daß die bei Messungen der spezifischen Wärme bzw. des elektrischen Widerstands beobachteten Verunreinigungseinflüsse auf verschiedenen Verunreinigungseffekten beruhen, ergibt sich kein Widerspruch der Ergebnisse. Falls die beobachteten Schottky-artigen Beiträge tatsächlich auf die Existenz von paramagnetischen Ruthenium-Atomen zurückzuführen sind, muß erklärt werden, warum deren Einfluß auf den supraleitenden Zustand, im Gegensatz zu dem unmagnetischer Störstellen derart schwach ist.

Gemäß Gl. 7.2 wird versucht, den beobachteten Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme als Hochtemperaturflanke einer Schottky-Anomalie α/T^2 zu beschreiben. Da dieser bei sehr tiefen Temperaturen beobachtete Beitrag α/T^2 einer äußerst kleinen Aufspaltung diskreter Energieniveaus entspricht, kann im allgemeinen nur von einer korrekten Beschreibung des Tieftemperaturanstiegs der spezifischen Wärme ausgegangen werden, wenn sich eine Aufspaltung der Kernspinniveaus als die tatsächliche Ursache dieses Beitrags identifizieren läßt. Abb. 7.9b zeigt die Magnetfeldabhängigkeit von α für die Proben #6-5 und #6-6. Die für α bestimmten

⁶ Mackenzie et al. benutzten zur Bestimmung der Verunreinigungskonzentration die sogenannte electron probe microanalysis (EPMA). Hierbei wird die Probe mit einem Elektronenstrahl „beschossen“ und die dadurch auftretende Element-charakteristische Röntgenstrahlung analysiert [Mackenzie 1996].

Werte liegen in der Größenordnung 2-8 μ JK/mol und erscheinen sehr probenabhängig. Im Gegensatz zu den Messungen an den Proben #3, #4-1 und #4-2 ist für die Proben #6-5 und #6-6 ein Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme bereits ohne äußeres Feld vorhanden. Aus NQR-Messungen ist bekannt, daß eine Aufspaltung der Energieniveaus des Ruthenium Kerns ($I=5/2$), verursacht durch die elektrische Hyperfein-Quadrupol-Wechselwirkung, vorliegt [Ishida 1997]. Aus den gemessenen Resonanzfrequenzen läßt sich der Beitrag zur spezifischen Wärme zu $\alpha_Q=0.055\mu$ JK/mol berechnen. Für den „Quadrupol-Beitrag“ α_Q der Strontium- bzw. Sauerstoffkerne erwartet man einen noch kleineren Beitrag, da beide Elemente nur über Isotope mit Kernspin $I>1/2$ verfügen, deren natürliches Vorkommen äußerst klein ist [Sheffield 1999]. Der Wert von α_Q ist somit zwei Größenordnungen kleiner als die durch Anpassung von Gl. 7.2 an die Meßdaten ermittelten α -Werte und kann daher die in den Proben #6-5 und #6-6 für $B=0$ auftretenden Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme nicht erklären. Der direkte Einfluß des externen Magnetfelds ist gemäß $\alpha=\alpha_{Ru}B^2$ mit $\alpha_{Ru}=0.0678\mu$ JK/T²mol, berechnet nach Gl. 3.23 (sowie für Strontium bzw. Sauerstoff $\alpha_{Sr}=0.0376\mu$ JK/T²mol und $\alpha_O=7.256\cdot 10^{-4}\mu$ JK/T²mol), im untersuchten Magnetfeldbereich $B<1$ T vollständig vernachlässigbar. Eine indirekte Auswirkung des angelegten Magnetfelds über eine Erzeugung eines Hyperfeinfelds durch eine induzierte elektronische Magnetisierung ist ebenfalls auszuschließen. Die Hyperfeinkopplungskonstante A für Ruthenium liegt im Bereich von $A=30$ T/ μ_B [Mukuda 1999]. Da die elektronische Magnetisierung M äußerst klein ist $M(B=1$ T) $\approx 10^{-3}\mu_B$ [Tayama 1999], erhält man über $B_{hf}=A\cdot M$ neben dem angelegten Feld von $B=1$ T nur ein zusätzliches Hyperfeinfeld von 0.03T. Die beobachteten Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme können somit nicht durch intrinsische Hyperfeinprozesse erklärt werden. Ein durch Verunreinigungen verursachter nuklearer Beitrag in der beobachteten Größenordnung ist äußerst unwahrscheinlich. Im Extremfall wäre in diesem Zusammenhang eine in den Proben vorhandene Fremdphase von SrRuO₃ anzunehmen. SrRuO₃ ist ein itineranter Ferromagnet mit einer elektronischen Sättigungsmagnetisierung von $1.1\mu_B$ [Mukuda 1999]. Für SrRuO₃ erwartet man im magnetisch geordneten Zustand für tiefe Temperaturen das Auftreten eines Hyperfeinfelds am Ruthenium-Kern der Größe $B_{hf}=A\cdot M=30$ T/ $\mu_B\cdot 1.1\mu_B=33$ T. Dies führt auf einen nuklearen Beitrag zur spezifischen Wärme von SrRuO₃ der Form α/T^2 mit $\alpha=\alpha_{Ru}B_{hf}^2=73.8\mu$ JK/mol. Ein Vergleich mit den für Sr₂RuO₄ bestimmten Werten der Größenordnung 2-8 μ JK/mol führt auf einen

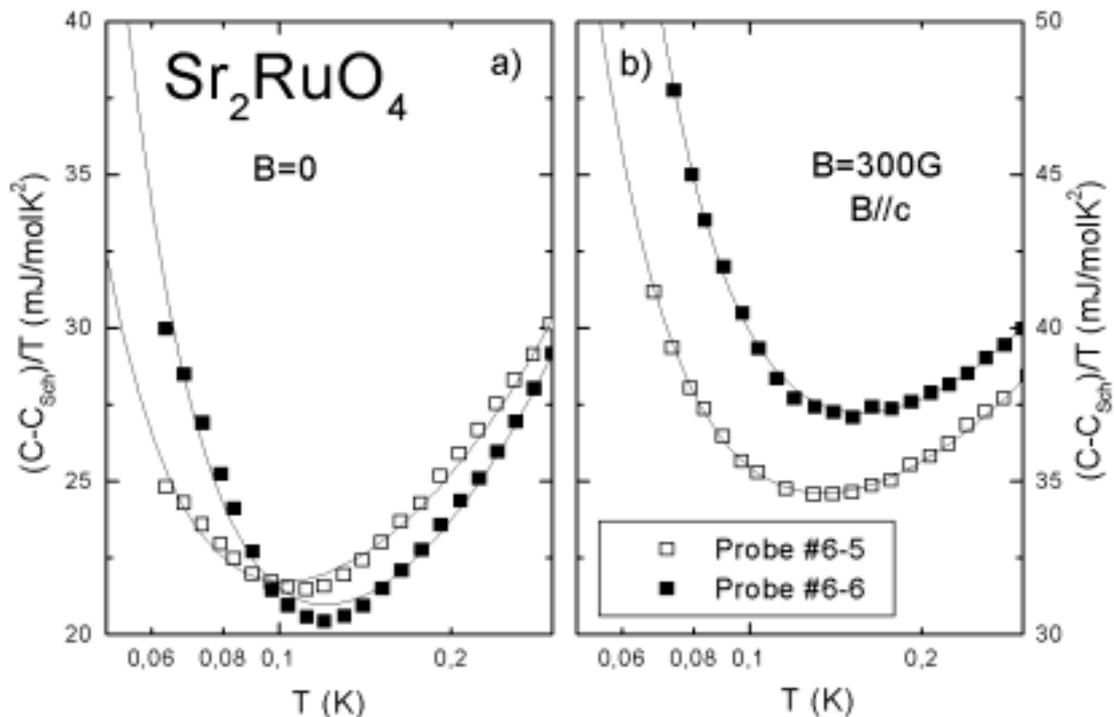


Abb. 7.10: Auftragung des Tieftemperaturbereichs von $(C - C_{\text{Sch}})/T$ (vgl. Text) über einer logarithmischen Temperaturskala für die Proben #6-5 und #6-6. Bild a zeigt eine Vergleich der Ergebnisse für $B=0$, Bild b für $B=300\text{G}$. Die durgezogenen Linien entsprechen den jeweils nach Gl. 7.2 angepaßten Kurvenverläufen.

Fremdphasenanteil von ca. 3-11%. Ferromagnetische Fremdphasenanteile dieser Größenordnung sind in Magnetisierungsmessungen nicht zu beobachten [Tayama 1999] und daher auszuschließen. Ebenso ist eine Erklärung des Tieftemperaturanstiegs durch Hyperfeinfelder, verursacht durch die vermuteten paramagnetischen Zentren nicht möglich, da deren Konzentration n_{Δ} zu klein ist.

Eine Erklärung des in den Proben #6-5 und #6-6 besonders deutlich auftretenden Tieftemperaturanstiegs der spezifischen Wärme als Hyperfeinbeitrag, ist auf Grund der beschriebenen Analysen unwahrscheinlich. Da der Tieftemperaturanstieg für $B=0$ nur in den beiden Proben mit vergleichsweise hoher Sprungtemperatur T_c (#6-5 und #6-6) auftritt, kann dieser Beitrag nicht auf mangelnde Probenqualität zurückgeführt werden. Vergleichbare Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme von Sr_2RuO_4 werden auch von anderen Autoren gefunden [Yoshida 1999, Sigrist 2000], was einen Einfluß von Details bei der Probenherstellung auf das Auftreten des Tieftemperaturanstiegs ausschließt. Der unbekannte Tieftemperaturbeitrag ist nicht direkt an den supraleitenden Zustand gekoppelt da er auch in Magnetfeldern $B > B_{c2}$ zu beobachten ist. Die in Abb. 7.9b gezeigte Magnetfeldabhängigkeit des gemäß Gl. 7.2 angepaßten

Parameters α suggeriert durch eine Änderung der Feldabhängigkeit im Bereich von B_{c2} , einen möglichen Zusammenhang des Tieftemperaturanstiegs mit dem supraleitenden Zustand. Auch wenn die Beschreibung des Tieftemperaturanstiegs als Hochtemperaturflanke einer Schottky-Anomalie nicht korrekt ist, könnte das in Abb. 7.9b gezeigte Ergebnis zumindest auf unterschiedliche Tieftemperaturanstiege im normal-bzw. supraleitenden Zustand hinweisen. Diese Vermutung wird unterstützt durch den in Abb. 7.10 gezeigten Vergleich der Messungen an den Proben #6-5 und #6-6 im Tieftemperaturbereich für $B=0$ und $B=300\text{G}$. In beiden Abbildungen 7.10a und 7.10b sind jeweils die nach Gl. 7.2 angepaßten Kurvenverläufe (mit den in Tab. 7.4 angegebenen Parametern) als durchgezogene Linien eingezeichnet. Für $B=0$ ergeben sich kleine aber deutliche Abweichungen von dem mit $C \propto 1/T^2$ angenommenen Tieftemperaturverlauf. Insbesondere die bei tiefsten Temperaturen auftretende Krümmungsänderung des gemessenen Kurvenverlaufs kann durch den angepaßten funktionalen Zusammenhang nicht erfaßt werden. Bei einem angelegten Magnetfeld von 300G ist die Übereinstimmung von Meßdaten und Fitkurve deutlich besser (vgl. Abb. 7.10b). Diese Diskrepanz könnte auf, am unteren Ende des Meßbereichs vorhandene Beiträge eines weiteren (magnetfeldabhängigen) Phasenübergangs hinweisen. Dies wäre in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Mota et al., die einen Phasenübergang im Bereich von 0.05K, basierend auf Messungen der magnetischen Relaxation vorschlagen [Mota 1999]. An dieser Stelle sei aber nochmals betont, daß lediglich eine Veränderung des Tieftemperaturanstiegs im untersuchten Temperaturbereich für $B \neq 0$ gegenüber $B=0$ festgestellt werden kann. Die Möglichkeit einer rein zufälligen Übereinstimmung des Tieftemperaturanstiegs mit einem $C \propto 1/T^2$ -Verhalten für $B \neq 0$ ist gegeben, solange keine Hyperfeinprozesse identifiziert werden können, die eine derartige Temperaturabhängigkeit eindeutig erklären. Die dargelegten Analysen des Tieftemperaturanstiegs weisen auf eine, wenn auch unverstandene, Magnetfeldabhängigkeit des Tieftemperaturanstiegs hin. Daher ist es nicht zulässig, die im unterkritischen Magnetfeldbereich gemessenen Daten der spezifischen Wärme durch Abzug von in überkritischen Magnetfeldern gemessenen Daten zu korrigieren. Vergleichbare Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme im unter- und überkritischen Magnetfeldbereich sind interessanterweise für die zweite, intensiv in Bezug auf Spin-Triplett-Supraleitung diskutierte Verbindung UPt_3 beobachtet worden [Schuberth 1992]. Für UPt_3 bildet sich im Bereich tiefster Temperaturen $T < 20\text{mK}$ ein Maximum in der spezifischen Wärme aus.

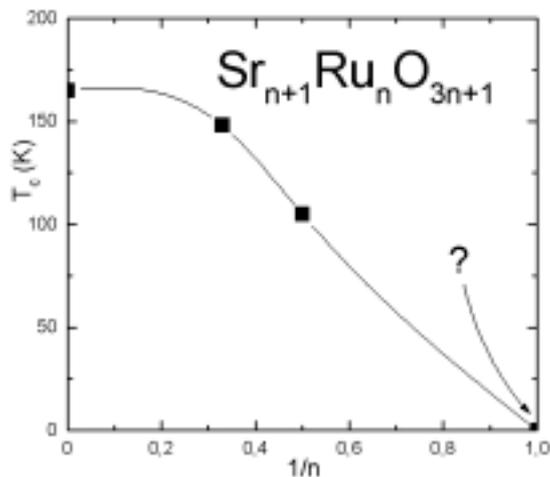


Abb. 7.11: Auftragung der ferromagnetischen Übergangstemperatur T_c über $1/n$ (vgl. Text). Abbildung nach [Cao 1997].

Nach neuesten Erkenntnissen ist dieses Maximum wahrscheinlich durch einen Übergang in einen langreichweitig magnetisch geordneten Zustand bedingt [Schöttl 1999]. Das Magnetismus im Bereich sehr tiefer Temperaturen (oder bei $T=0$) auch für Sr_2RuO_4 eine Rolle spielen könnte, zeigen Untersuchungen an verwandten Systemen der Ruddlesden-Popper-Serie $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ [Cao 1997]. Der Para-

meter n bezeichnet die Anzahl der Ru-O-Ebenen pro Einheitszelle. Die Verbindung SrRuO_3 entspricht einer unendlichen Anzahl von Ru-O-Ebenen ($n=\infty$) und ist somit der dreidimensionale Limes der Ruddlesden-Popper-Serie. Außer Sr_2RuO_4 ($n=1$) ordnen alle bis heute bekannten Mitglieder der Ruddlesden-Popper-Serie ferromagnetisch ($n=\infty$ $T_c=165\text{K}$; $n=3$ $T_c=148\text{K}$; $n=2$ $T_c=105\text{K}$ [Cao 1997]). Abb. 7.11 zeigt eine Auftragung der ferromagnetischen Übergangstemperatur T_c als Funktion der inversen Anzahl von Ru-O-Ebenen pro Einheitszelle $1/n$ für die bisher bekannten Mitglieder der Ruddlesden-Popper-Serie. Eine Extrapolation der ferromagnetischen Übergangstemperaturen nach $n=1$ zeigt, daß magnetische Phänomene für Sr_2RuO_4 im Bereich sehr tiefer Temperaturen durchaus denkbar sind. Eine mögliche Ursache der beobachteten Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme könnte dann eine bei sehr tiefen Temperaturen auftretende magnetische Ordnung sein. Eine zu tieferen Temperaturen erweiterte Untersuchung der spezifischen Wärme von Sr_2RuO_4 ist bezüglich einer Erklärung des unverstandenen Tieftemperaturbeitrags für die Zukunft unerlässlich. Die gemäß Gl. 7.1 für die Proben #3, #4-1 und #4-2 und Gl. 7.2 für die Proben #6-5 und #6-6 bestimmten Werte von γ_0 bzw. δ sind in Abb. 7.12 jeweils als Funktion der Sprungtemperatur T_c aufgetragen. Um einen weiteren Bereich von Sprungtemperaturen abzudecken, sind zwei Literaturergebnisse [Nishizaki 1998, Maeno 1999] mit berücksichtigt. Für beide Größen ergibt sich ein klarer Zusammenhang mit der Sprungtemperatur T_c . Die eingezeichneten gestrichelten Linien dienen jeweils zur Orientierung. Der zu beobachtende residuelle γ_0 -Wert nimmt mit steigendem T_c deutlich ab. Eine Extrapolation der ermittelten

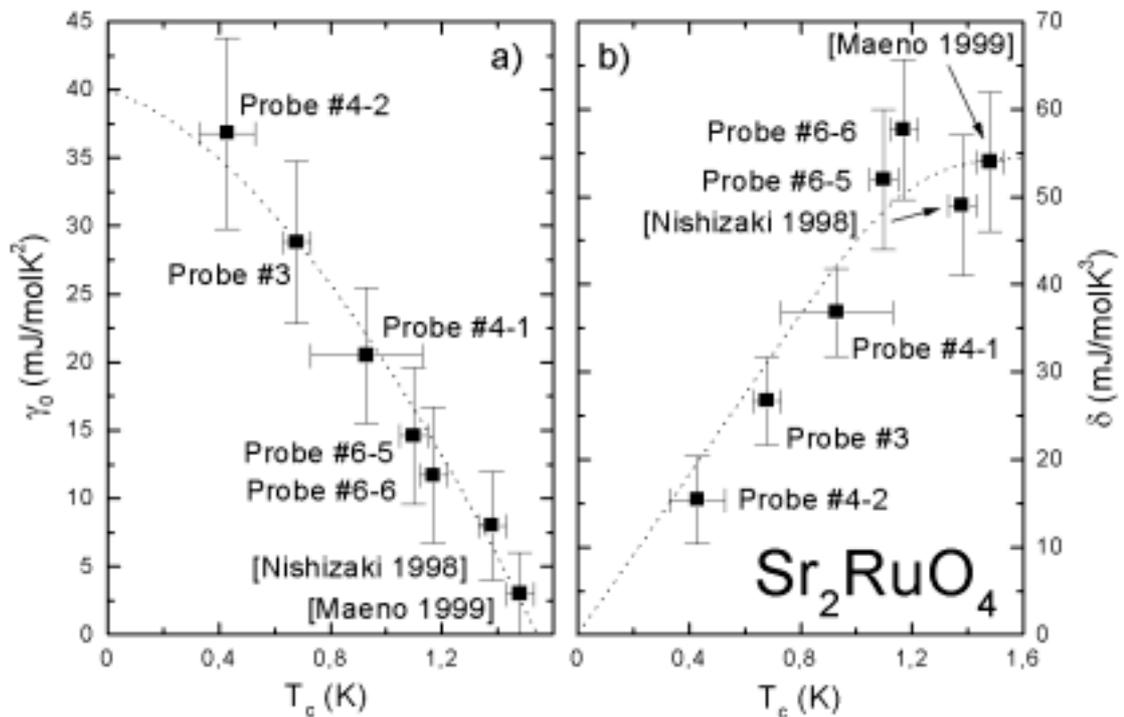


Abb. 7.12: Bild a zeigt eine Auftragung des ermittelten residuellen γ_0 als Funktion der Sprungtemperatur T_c für die fünf untersuchten Sr_2RuO_4 -Einkristalle und zusätzlicher Berücksichtigung von zwei Literaturergebnissen. In Bild b ist der Vorfaktor δ des mit $C=\delta T^2$ beschriebenen Beitrags der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustands über T_c aufgetragen

Werte läßt ein verschwindendes Restgamma ($\gamma_0=0$) als intrinsische Eigenschaft von Sr_2RuO_4 als wahrscheinlich erscheinen [Maeno 1999]. Was dem von Agterberg et al. (vgl. Abschnitt 7.1) vorgeschlagenen Modell von verschiedenen supraleitenden Ordnungsparametern für verschiedene Fermiflächenanteile widerspricht. Die quadratische Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustands beschrieben als δT^2 weist, in Übereinstimmung mit NMR-Ergebnissen [Ishida 1997], auf linienförmige Nullstellen des supraleitenden Ordnungsparameters hin. Für kleine Sprungtemperaturen steigt δ mit wachsendem T_c an. Die T_c -Abhängigkeit von δ scheint oberhalb von 1K bei einem Wert von $\delta=55\pm 8\text{mJ/molK}^3$ zu sättigen. Die Fehlerbalken von δ sind im wesentlichen durch die beschriebenen Zusatzbeiträge zur spezifischen Wärme bestimmt. Für die Hochtemperatursupraleiter wird ebenfalls eine quadratische Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustands beobachtet [Moler 1997]. Im Rahmen der für die Hoch- T_c -Supraleiter diskutierten Ordnungsparameter-Modelle mit d-Wellen-Symmetrie ist der Vorfaktor der quadratischen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme δ

über den Koeffizienten der linearen spezifischen Wärme des normalleitenden Zustands γ_N mit der maximalen Ausdehnung der Energielücke Δ_0 verknüpft: $\Delta_0 = 3.288(\gamma_N/\delta)$ [Momono1996]. Eine „einfache“ Übertragung dieses Modells läßt für Sr_2RuO_4 mit den ermittelten Wert $\delta = 55 \text{ mJ/molK}^3$ und $\gamma_N = 40 \text{ J/molK}^2$ zumindest eine grobe Abschätzung der maximalen Ausdehnung der Energielücke zu: $\Delta_0 \approx 2.4 \text{ K}$.

Die Messungen der spezifischen Wärme an den fünf zur Verfügung stehenden Sr_2RuO_4 -Einkristallen haben klar gezeigt, daß zwei Zusatzbeiträge im Bereich tiefer Temperaturen bei der Interpretation der Meßdaten berücksichtigt werden müssen. Neben einer Schottky-Anomalie zeigt sich in den Meßkurven ein zu tiefsten Temperaturen ansteigender Beitrag zur spezifischen Wärme. Aussagen über die Symmetrie und/oder die Nullstellenstruktur des Ordnungsparameters der Supraleitung, die auf der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustands beruhen, müssen durch das Auftreten der beschriebenen Zusatzbeiträge sorgfältig geprüft werden.

7.6 Literatur

- Agterberg 1997 D. Agterberg, T. Rice, M. Sigrist
Phys. Rev. Lett. 78, 3374 (1997).
- Bednorz 1986 J. G. Bednorz, K. A. Müller
Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- Cao 1997 G. Cao, S. McCall, J. Crow, R. Guertin
Phys. Rev B. 56, R5740 (1997).
- Caspary 1993 R. Caspary
Dissertation, TH Darmstadt (1993), unveröffentlicht.
- Emerson 1999 J. Emerson, D. Wright, B. Woodfield, F. Gordon, R. Fisher,
N. Phillips
Phys. Rev. Lett. 82, 1546 (1999).
- Ishida 1997 K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, S. Ikeda, S. Nishizaki, Y.
Maeno, K. Yoshida, T. Fujita
Phys. Rev. B 56, R505 (1997).
- Ishida 1998 K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Mao, Y.
Mori, Y. Maeno
Nature 396, 658 (1998).

- Jin 1999 R. Jin, Y. Zadorozhny, Y. Liu, D. Schlom, Y. Mori, Y. Maeno
Phys. Rev. B 59, 4433 (1999).
- Luke 1998 G. Luke, Y. Fudamoto, K. Kojima, M. Larkin, J. Merrin, B.
Nachumi, Y. Uemura, Y. Maeno, Z. Mao, Y. Mori, H.
Nakamura, M. Sigrist
Nature 394, 558 (1998).
- Machida 1996 K. Machida, M. Ozaki, T. Ohmi
J. Phys. Soc. Jpn. 65, 3720 (1996).
- Mackenzie 1996 A. Mackenzie, S. Julien, A. Diver, G. McMullen, M. Ray, G.
Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, T. Fujita
Phys. Rev. Lett. 76, 3786 (1996).
- Mackenzie 1998 P. Mackenzie, R. Haselwimmer, A. Tyler, G. Lonzarich, Y.
Mori, S. Nishizaki, Y. Maeno
Phys. Rev. Lett. 80, 161 (1998).
- Maeno 1994 Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, D. Nishizaki, T. Fujita,
J. G. Bednorz, F. Lichtenberg
Nature 372, 532 (1994).
- Maeno 1997 Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S. Ikeda,
M. Nohara, T. Fujita, A. Mackenzie, N. Hussey, J. Bednorz,
F. Lichtenberg
J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1405 (1997).
- Maeno 1999 Y. Maeno, Z. Mao, S. Nishizaki, T. Akima
LT 22 Helsinki
wird veröffentlicht in Physica B.
- Moler 1997 K. Moler, D. Sisson, J. Urbach, M. Beasley, A. Kapitulnik, D.
Baar, R. Liang, W. Hardy
Phys. Rev. B 55, 3954 (1997).
- Momono 1997 N. Momono, N. Ido
Physica C 264, 311 (1996).
- Mota 1999 A. Mota, E. Dumont, A. Amann, Y. Maeno
Physica B 259-261, 934 (1999).
- Mukuda 1999 H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, R. Kanno, M.
Takano.
Phys. Rev. B 60, 12279 (1999).
- Nishizaki 1997 S. Nishizaki, Y. Maeno, S. Farner, S. Ikeda, T. Fujita
Physica C 282-287, 1413 (1997).

- Nishizaki 1998 S. Nishizaki
CREST Workshop, Kyoto Nov. 1998
wird veröffentlicht in J. Phys. Soc. Jpn.
- Oguchi 1995 T. Oguchi
Phys. Rev. B 51, 1385 (1995).
- Phillips 1990 N. Phillips, R. Fisher, J. Goddon, S. Kim, A. Stacy, M. Crawford, E. McCarron
Phys. Rev. Lett. 65, 357 (1990).
- Sasaki 1999a T. Sasaki
persönliche Mitteilung (1999).
- Sasaki 1999b T. Sasaki
unveröffentlichte Ergebnisse (1999).
- Schöttl 1999 S. Schöttl, E. Schuberth, K. Flachbart, J. Kycia, J. Hong, D. Seidmann, W. Haperin, J. Hufnagl, E. Bucher
Phys. Rev. Lett. 82, 2378 (1999).
- Schuberth 1992 E. Schuberth, B. Strickler, K. Andres
Phys. Rev. Lett. 68, 117 (1992).
- Sigrist 1991 M. Sigrist, K. Ueda
Rev. Mod. Phys. 63, 239 (1991).
- Sigrist 2000 M. Sigrist
Persönliche Mitteilung (2000).
- Tayama 1999 T. Tayama
unveröffentlichte Ergebnisse (1999).
- Tou 1998 H. Tou, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, N. Kimura, Y. Onuki, E. Yamamoto, Y. Haga, K. Maezawa
Phys. Rev. Lett. 80, 3129 (1998).
- Vollhardt 1990 D. Vollhardt, P. Wölfle
The Superfluid Phases of ^3He
Taylor&Francis (1990).
- Yoshida 1999 Y. Yoshida, A. Mukai, R. Settai, K. Miyake, Y. Inada, Y. Onuki, K. Betsuyaku, H. Harima, T. Matsuda, Y. Aoki, H. Sato
J. Phys. Soc. Jpn. 68, 3041 (1999).

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit werden die im Bereich tiefer Temperaturen und hoher Magnetfelder an verschiedenen elektronisch hochkorrelierten Verbindungen durchgeführten Messungen der spezifische Wärme vorgestellt und detailliert analysiert. Neben den Erläuterungen der erfolgreich umgesetzten experimentellen Weiterentwicklungen bilden vor allem die kalorimetrischen Untersuchungen der Schwere-Fermionen-Verbindungen CeCu_2Si_2 , CeNi_2Ge_2 und YbRh_2Si_2 den Schwerpunkt der Arbeit. Darüber hinaus werden die an der supraleitenden Perowskit-Verbindung SrRu_2O_4 durchgeführten Messungen eingehend diskutiert. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden im folgenden in einer an die Gliederung angelehnten Form zusammengefaßt.

Eine entscheidende Weiterentwicklung der mit Heizer und Thermometer bestückten Probenplattform, dem „Kernstück“ der thermischen Relaxationsmethode, ist durch die Trennung von thermischer und elektrischer Ankopplung gelungen. Die Ersetzung des Kupferprobenhalters durch einen aus Silber gefertigten Probenhalter hat den Einsatz des Meßaufbaus in hohen Magnetfeldern deutlich verbessert. Die seit mehreren Jahren angestrebte vollständige Automatisierung der Meßapparatur konnte im Rahmen dieser Arbeit abgeschlossen werden.

An einkristallinen CeCu_2Si_2 Proben des Typs A/S wurden erstmals Messungen der spezifischen Wärme in weiten Teilen des B-T-Parameterbereichs ($0 \leq B \leq 10 \text{ T}$; $0.07 \text{ K} \leq T \leq 4 \text{ K}$) für unterschiedliche Orientierungen des externen Magnetfelds im Hinblick auf eine systematische Untersuchung des B-T-Phasendiagramms durchgeführt. Die spezifische Wärme zeigt sowohl als Funktion der Temperatur als auch als Funktion des Magnetfelds deutlich ausgeprägte Anomalien im Bereich aller Phasengrenzlinien. Die in der spezifischen Wärme zu beobachtenden Merkmale des A-Phasenzustands, wie Sprunghöhe bei $T=T_A$ und Temperaturabhängigkeit für $T \ll T_A$, sind mit einem Spin-Dichte-Wellen-Szenario in Einklang zu bringen. Eine Analyse der beobachteten Sprunghöhe am Phasenübergang sowie des residuellen metallischen Beitrags im Grenzfall $T \rightarrow 0$ führt übereinstimmend zu dem Schluß, daß der vermutete Übergang in einen Spin-Dichte-Wellen-Grundzustand ca. 40% der

„schweren“ Anteile der Fermifläche erfaßt. Die experimentellen Ergebnisse weisen darauf hin, daß in der A-Phase die magnetischen Momente entlang der tetragonalen c-Achse orientiert sind.

Alle untersuchten CeNi_2Ge_2 Proben zeigen für $T < 1\text{K}$ eine wurzelförmige Temperaturabhängigkeit des Quotienten aus spezifischer Wärme und Temperatur $C/T = \gamma - \alpha T^{1/2}$. Die realisierten γ -Werte nehmen mit fallendem Restwiderstand und demzufolge mit steigender Probenqualität deutlich zu. Im Bereich tiefster Temperaturen $T < 0.15\text{K}$ ist in manchen Proben ein starker Anstieg der spezifischen Wärme zu beobachten. Der elektrische Widerstand zeigt keine Veränderung der Temperaturabhängigkeit im entsprechenden Temperaturbereich. Es konnte gezeigt werden, daß dieser Anstieg der spezifischen Wärme keinem nuklearen Ursprung zugeordnet werden kann und daher eine elektronische Ursache dieses Beitrags zu vermuten ist. Ausgehend von den in dieser Arbeit dargelegten Analogien bezüglich eines ansteigenden Tieftemperaturverhaltens der spezifischen Wärme von CeNi_2Ge_2 , CeCu_2Si_2 und YbRh_2Si_2 konnte unter der Berücksichtigung von Literaturergebnissen aufgezeigt werden, daß ein derartiges Verhalten in elektronisch hochkorrelierten Materialien mit Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten keine Ausnahme darstellt. In den wenigsten Fällen hält der von den meisten Autoren vermutete nukleare Ursprung dieses Beitrags einem quantitativen Vergleich stand. Die Lösung des Zwei-Ionen-Kondo-Modells wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals zur Beschreibung des gemessenen Tieftemperaturverhaltens der spezifischen Wärme verwendet. Es hat sich gezeigt, daß dieses Modell zumindest qualitativ in der Lage ist die beobachteten Tieftemperaturanstiege der spezifischen Wärme als elektronischen Beitrag zu erfassen. Das Auftreten des Tieftemperaturanstiegs in CeNi_2Ge_2 ist äußerst probenabhängig, kann aber auf der Basis der derzeit zur Verfügung stehenden Daten nicht mit Probenkenngrößen wie beispielsweise dem Restwiderstand korreliert werden, was gegen ein „einfaches“ Verunreinigungsproblem als Ursache dieses Beitrags spricht. Unter dem Einfluß eines externen Magnetfelds wird der zu tiefen Temperaturen ansteigende Beitrag in CeNi_2Ge_2 verstärkt.

Die in YbRh_2Si_2 bei hohen Temperaturen $T > 2\text{K}$ für $B=0$ beobachtete Nicht-Fermi-Flüssigkeits-artige Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme setzt sich zu tiefen Temperaturen hin fort.: bis ca. $0.3\text{-}0.4\text{K}$ ist die Temperaturabhängigkeit von C/T logarithmisch zu beschreiben. Für $T < 0.3\text{-}0.4\text{K}$ setzt ein starker Anstieg der spezifischen Wärme ein. Neben den zahlreichen Schwere-Fermionen-Verbindungen

auf Cer- und Uran-Basis, die Abweichungen vom charakteristischen Verhalten einer Fermi-Flüssigkeit zeigen, steht mit YbRh_2Si_2 die erste stöchiometrische Ytterbium-Verbindung zum Studium von NFL-Verhalten zur Verfügung. In YbRh_2Si_2 sind ausgeprägte NFL-Eigenschaften oberhalb einer bei sehr tiefen Temperaturen $T_N \approx 0.07\text{K}$ auftretenden antiferromagnetischen Ordnung zu beobachten. Die Ordnungstemperatur T_N liegt am unteren Ende des zugänglichen Meßbereichs. Daher konnte der magnetische Phasenübergang in den vorgestellten Messungen der spezifischen Wärme nur ansatzweise erfaßt werden. Dennoch deutet sich an, daß sich der magnetische Phasenübergang durch einen stark ausgeprägten Sprung in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme manifestiert. In welchem Ausmaß der unterhalb von $T < 0.3\text{--}0.4\text{K}$ auftretende Anstieg der spezifischen Wärme durch die magnetische Ordnung bei $T = 0.07\text{K}$ beeinflusst wird, ist derzeit noch unklar. Die für $T < 10\text{K}$ zu beobachtende logarithmische Divergenz von $C(T)/T$ wird nicht direkt durch die bei tiefen Temperaturen auftretende Ordnung verursacht. Die in externen magnetischen Feldern gemessene spezifische Wärme ist durch extreme Anisotropien bezüglich der Richtung des angelegten Magnetfelds geprägt. Liegt das externe Magnetfeld entlang der tetragonalen c-Achse an, so kommt es zur Ausbildung von lokalen Maxima in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Diese Maxima verbreitern mit steigendem Magnetfeld und verschieben zu höheren Temperaturen. Für $B//a$ werden die Nicht-Fermi-Flüssigkeits-artigen Beiträge mit steigendem Magnetfeld bei immer höheren Temperaturen unterdrückt. Der Tieftemperaturbereich ist für $B//a$ durch ein konstantes $\gamma = C/T$ gekennzeichnet, das mit steigendem Magnetfeld annähernd logarithmisch abnimmt.

Die Analyse der spezifischen Wärme von Sr_2RuO_4 wird im Bereich tiefer Temperaturen durch das Auftreten von zwei Zusatzbeiträgen erschwert. Neben einem zu tiefsten Temperaturen ansteigenden Beitrag, welcher auch von anderen Gruppen gefunden wird, ist in dieser Arbeit erstmals das Auftreten eines als Schottky-Anomalie beschreibbaren Beitrags dokumentiert. Der zu tiefen Temperaturen ansteigende Beitrag tritt sowohl im supraleitenden als auch im normalleitenden Zustand auf und kann weder einem nuklearen Ursprung noch einem Verunreinigungseffekt zugeordnet werden. Die in der spezifischen Wärme von Sr_2RuO_4 beobachtete Schottky-Anomalie weist deutliche Analogien zu der an Hochtemperatur-Supraleitern gemessenen spezifischen Wärme auf. Eine Übertragung des für die Hochtemperatur-Supraleitern bestätigten Konzepts der Existenz von paramag-

netischen Verunreinigungen (paramagnetische Zentren) auf die in Sr_2RuO_4 identifizierten Schottky-Anomalien führt auf sehr ähnliche Ergebnisse in Bezug auf die Verunreinigungs-Konzentration. Die im Rahmen dieser Arbeit an verschiedenen Sr_2RuO_4 Proben beobachteten, unterschiedlichen Sprungtemperaturen T_c sind dabei nicht mit der über die Analyse der Schottky-Anomalien ermittelten Verunreinigungs-konzentration korreliert. Die genaue Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustand C_S von Sr_2RuO_4 wird durch die Überlagerung mit den beschriebenen Zusatzbeiträgen äußerst problematisch. Eine quadratische Temperaturabhängigkeit von C_S , wie in der Literatur favorisiert, ist bei einer entsprechenden Berücksichtigung der Zusatzbeiträge mit den Messungen im Einklang. Die vorgestellten Messungen haben aber deutlich gezeigt, daß eine quadratische Temperaturabhängigkeit von C_S sowie die hieraus gefolgerte Existenz von linienförmigen Nullstellen des supraleitenden Ordnungsparameters nicht als bewiesen gelten kann, solange die Zusatzbeiträge zur spezifischen Wärme nicht vollständig vermieden oder umfassend erklärt werden können.

Danksagung

Zum Abschluß ist es mir eine große Freude, mich bei den Menschen zu bedanken, durch deren Hilfe und Unterstützung diese Arbeit entstehen konnte.

Zuerst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frank Steglich. Sein großes Interesse an meiner Arbeit war mir immer eine starke Motivation. Trotz seines engen Terminkalenders war er immer ansprechbar und hat mir im Rahmen vieler Diskussionen in zahlreichen Punkten entscheidende Anregungen gegeben.

Bei Herrn Prof. Dr. Michael Loewenhaupt und Herrn Prof. Dr. Alois Loidl bedanke ich mich für die freundliche Bereitschaft, die Gutachten zu dieser Arbeit zu erstellen.

Ein besonderer Dank geht an PD Dr. Michael Lang. Mit großem Engagement und Interesse hat er alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente und Analysen begleitet. Die Möglichkeit, Messungen an Sr_2RuO_4 durchführen zu können, verdanke ich der von ihm vermittelten Zusammenarbeit mit Prof. Dr. T. Sasaki. Des weiteren bedanke ich mich herzlich für das kritische Lesen des Manuskripts.

Bei Dr. Reiner Helfrich bedanke ich mich für die enge Zusammenarbeit. Er hat mich nicht nur in die Tieftemperaturkalorimetrie eingeführt sondern mir auch viele Elemente des wissenschaftlichen Arbeitens und der Präsentation von Ergebnissen vermittelt

Ein Dank gilt auch meiner Diplomstudentin, Frau Dipl. Phys. Alexandra Bach, für die hervorragende Teamarbeit. Ihr unermüdlicher Einsatz hat das Vorantreiben vieler Projekte möglich gemacht.

Ein herzlicher Dank geht an alle Mitglieder der Projektgruppe „Tiefe Temperaturen“. Für die jahrelange beispielhafte Zusammenarbeit bedanke ich mich vor allem bei Dr. Philipp Gegenwart, Dipl. Phys. Peter Hinze, Dipl. Phys. Frank Kromer, Dipl. Phys. Jens Müller und Dipl. Phys. Niels Oeschler. Die zahllosen Diskussionen fanden häufig ihre Fortsetzung in diversen Biergärten und mündeten des öfteren in einen Gedankenaustausch über die korrekte Behandlung des runden Leders bzw. der Grätsche von hinten.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei der Präparationsgruppe die mir viele interessante Proben zur Verfügung gestellt hat. Vor allem den Herren PD Dr. Christoph Geibel und Dr. Octavio Trovarelli verdanke ich viele wertvolle Diskussionen.

Bei Herrn Dipl. Phys. Roberth Borth bedanke ich mich für die Unterstützung in zahlreichen technischen Fragen, der Versorgung mit ausgewähltem Werkzeug und für einige freie Wochenenden.

Herrn Dr. Peter Thalmeier danke ich für die ausführliche Klärung einiger theoretischer Zusammenhänge.

Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle die Unterstützung durch die Herren Dr. Thomas Lühmann und Dr. Burkhard Schmidt in Sachen Kühl- und

Experimentiertechnik respektive Datenverarbeitung und Computertechnik. Die bei beiden in gleichem Maße anzutreffende Kombination aus Fachkompetenz und selbstloser Hilfsbereitschaft halte ich nach wie vor für einzigartig. Vielen Dank.

I would like to thank Prof. Dr. Norman Phillips, Dr. Kenji Ishida, Dr. Jean-Pascal Brison and Dr. Jean Souletie for lots of fruitful discussions. A very special thank you to our guests Prof. Dr. Takahiko Sasaki, Dr. Takashi Tayama and Dr. Thomas Cichorek for the great collaboration during their stays in Dresden.

Mein Dank gilt allen Mitgliedern der mechanischen und elektronischen Werkstätten der Technischen Universität Darmstadt und des Max-Planck-Instituts für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden. In Darmstadt danke ich den Herren Schork, Freytag und Seeber die tatkräftige Unterstützung. Der zügige Aufbau der Apparatur in Dresden ist vor allem der unkomplizierten Hilfe von Herrn Breitenborn, Herrn Krause, Herrn Zichner, Herrn Thomas und Herrn Schneider zu verdanken. In Bezug auf den Neuaufbau der Apparatur sei an dieser Stelle auch herzlich Herrn Dipl. Phys. Ricardo Viena gedankt.

Bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanke ich mich für die mannigfaltige Unterstützung während meines Studiums und der Promotion.

Zuletzt und dafür um so herzlicher bedanke ich mich bei meiner Freundin Elke Schmitt. Ich bedanke mich dafür, daß sie alle Freuden und Leiden des Experimentierens miterlebt bzw. mitausgebadet hat. Ich danke ihr vor allem auch dafür, daß sie die Mühen eines Umzugs nach Dresden und die damit verbundenen beruflichen Risiken auf sich genommen hat. Außerdem bedanke ich mich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. Frank Steglich und PD Dr. Michael Lang am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden angefertigt. Ich erkenne die Promotionsordnung an.

Christoph Langhammer

